

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI PALLADYUM(II) N-HETEROSİKLİK  
KARBEN KOMPLEKSLERİNİN  
KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM  
MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Aytaç Gürhan GÖKÇE**

**Aralık, 2008  
İZMİR**

**BAZI PALLADYUM(II) N-HETEROSİKLIK  
KARBEN KOMPLEKSLERİNİN  
KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM  
MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Doktora Tezi  
Fizik Anabilim Dalı**

**Aytaç Gürhan GÖKÇE**

**Aralık, 2008  
İZMİR**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

AYTAÇ GÜRHAN GÖKÇE tarafından YRD. DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN yönetiminde hazırlanan “BAZI PALLADYUM(II) N-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

.....  
Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Danışman

.....  
Prof. Dr. Mustafa EROL

.....  
Prof. Dr. Serap ALP

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....  
Prof. Dr. Engin KENDİ

.....  
Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

.....  
Prof. Dr. Cahit HELVACI  
Müdür  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Tez kapsamında yürüttüğüm çalışmalar süresince desteğini esirgemeyen, eleştiri ve önerileri ile beni yönlendiren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e,

Tez çalışması kapsamında incelenen örneklere ait tek kristal X-ışını kırınımı verilerinin toplanması konusundaki yardımlarımdan ötürü Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e ve Prof. Dr. Santiago GARCÍA-GRANDA'ya,

Bu tez çalışmasına konu olan bileşiklere ait tek kristal örneklerini sentezleyen Dr. Rafet KILINÇARSLAN'a ve Dr. Hayati TÜRKMEN'e,

Yakın dostluğunu ve yardımseverliğini her daim hissettiğim Hasan KARABIYIK'a,

Ayrıca desteğini sürekli hissettiğim sevgili eşim Melis GÖKÇE'ye,

teşekkür ederim.

Aytaç Gürhan GÖKÇE

**BAZI PALLADYUM(II) N-HETEROSİKLIK KARBEN  
KOMPLEKSLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM  
MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**ÖZ**

Bu tez çalışması kapsamında, *trans*-[1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden]dikloro(trifenilfosfin- $\kappa$ P)palladyum(II), *trans*-Bis[1,3-bis(2,4-dimetilfenil-imidazolidin-2-iliden)]dikloropalladyum(II) ve *trans*-Bis[1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden]dikloropalladyum(II) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Komplekslerdeki bağlanma durumları kuantum mekaniksel ilkeler çerçevesinde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi temel alınarak Doğal Bağ Orbitalleri ve Kısım Yaklaşımı yardımıyla incelenmiştir. N-Heterosiklik Karben (NHK) ligandlarındaki azot atomlarından karben karbonunun boş  $p_{\pi}$  orbitallerine doğru olan elektron bağışının, komplekslerin kararlılıklarına önemli derecede katkı sağladığı deneysel ve teorik olarak ortaya konmuştur. İncelenen komplekslerdeki NHK ligandlarının  $\sigma$ -bağlanmasına ek olarak,  $\pi$ -bağlanma ve  $\pi^*$ -geri bağlanma süreçlerine de katıldıkları açığa çıkarılmıştır. NHK ligandlarının  $\sigma$ -vericiliklerinin imidazolidin halkasının 4 ve 5 konumlarındaki karbon atomlarına bağlanan hacimli sterik gruplar ile olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür. Ayrıca, Pd(II) metaline *trans* pozisyonunda bağlı olan iki NHK ligandının varlığının komplekslerin  $\sigma$ -vericiliğine olumlu yönde katkı verdiği söylenebilir.

**Anahtar sözcükler:** N-Heterosiklik Karben (NHK), Pd(II), Tek Kristal X-ışını Kırınımı, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT), Doğal Bağ Orbitali (DBO), Kısım Analizi.

**THE CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM MECHANICAL  
ANALYSIS OF SOME PALLADIUM(II)  
N-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES**

**ABSTRACT**

In this thesis, molecular and crystal structures of *trans*-[1,3-Bis(2,4-dimethyl phenyl) - imidazolidin - 2 - ylidene] dichloro (triphenylphosphine- $\kappa$ P) palladium(II), *trans*-Bis[1,3-bis(2,4-dimethylphenyl-imidazolidin-2-ylidene)]dichloropalladium(II) and *trans*-Bis[1,3-bis(methoxyethyl)-4,5-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolidin-2-ylidene)]dichloropalladium(II) were determined by single crystal X-ray diffraction technique. Bonding situations in the complexes are investigated by means of Natural Bond Orbital and Fragment Analysis based on Density Functional Theory in the framework of quantum mechanical principles. It is proved both by theoretically and experimentally that the leading contribution to the stability of complexes is achieved by the donation of electrons from nitrogen atoms to the unoccupied  $p_{\pi}$  orbital of carbene carbon atom in N-Heterocyclic Carbene (NHC) ligands. It is stated that NHC ligands in the complexes under discussion are contributed not only to  $\sigma$ - but also to the  $\pi$ - donation and  $\pi^*$ -back donation processes. The presence of bulky substituents on the carbon atoms at 4 and 5 positions of the imidazolidin ring has adverse effect on the  $\sigma$ -donation ability of NHC ligands. Besides the existence of two *trans*-positioned NHC ligands bonded to Pd(II) metal makes augmentative contribution to the  $\sigma$ -donation of the complexes.

**Keywords:** N-Heterocyclic Carbene (NHC), Pd(II), Single Crystal X-ray Diffraction, Density Functional Theory (DFT), Natural Bond Orbitals (NBO), Fragment Approach.

# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU . . . . .	ii
TEŞEKKÜR . . . . .	iii
ÖZ . . . . .	iv
ABSTRACT . . . . .	v
<b>BÖLÜM BİR - GİRİŞ . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 Karbenler ve Ligand Olarak Kullanımları . . . . .	1
1.2 N-Heterosiklik Karbenlerin Elektronik Yapıları . . . . .	4
1.3 N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulama Alanları . . . . .	5
1.4 Amaç ve Anahatlar . . . . .	6
<b>BÖLÜM İKİ - X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ . . . . .</b>	<b>10</b>
2.1 Giriş . . . . .	10
2.2 Deneysel Yöntemler . . . . .	11
2.2.1 Kristal Seçimi . . . . .	11
2.2.2 Difraktometre . . . . .	12
2.2.2.1 Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi . . . . .	12
2.2.2.2 STOE IPDS II Difraktometresi . . . . .	14
2.2.3 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler ve Veri İndirgeme . . . . .	17
2.2.3.1 Lorentz Çarpanı . . . . .	18
2.2.3.2 Kutuplanma Çarpanı . . . . .	19
2.2.3.3 Soğurma Düzeltmesi . . . . .	20
2.2.3.4 Sönüm Düzeltmesi . . . . .	22
2.3 Yapı Faktörü ve Elektron Yoğunluğu . . . . .	23
2.4 Yapı Çözümü ve Doğrudan Yöntemler . . . . .	25
2.4.1 Giriş . . . . .	25
2.4.2 Tarihsel Gelişimi . . . . .	26
2.4.2.1 Doğrudan Yöntemlerin Başlangıcı . . . . .	26
2.4.2.2 Geleneksel Doğrudan Yöntemler . . . . .	27
2.4.2.3 Modern Doğrudan Yöntemler . . . . .	27
2.4.3 Faz İlişkileri . . . . .	28
2.4.3.1 Eşitsizlik İlişkileri . . . . .	28

2.4.3.2	Yapı Değişmezleri . . . . .	30
2.4.3.3	Fazlar Arasında Triplet İlişkisi . . . . .	31
2.4.3.4	Sayre Denklemi ve Tanjant Eşitliği . . . . .	33
2.4.4	Faz Belirleme Sürecinin Ana Hatları . . . . .	34
2.4.4.1	Figures of Merit . . . . .	35
2.4.4.2	Combined Figures of Merit . . . . .	37
2.4.4.3	Elektron Yoğunluğu Haritası . . . . .	38
2.5	Yapı Arıtımı . . . . .	38
2.5.1	Fark Fourier Sentezi . . . . .	39
2.5.2	En Küçük Kareler Yöntemi . . . . .	41
2.5.2.1	Kısıtlamalar . . . . .	43
2.5.2.2	Sınırlandırmalar . . . . .	44
2.5.3	Yapı Arıtımında Doğruluk Ölçütleri . . . . .	45
<b>BÖLÜM ÜÇ - YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ . . . . .</b>		<b>47</b>
3.1	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Temel İlkeleri . . . . .	48
3.1.1	Hohenberg-Kohn Teoremleri . . . . .	48
3.1.2	Kohn-Sham Enerjisi ve Denklemleri . . . . .	49
3.1.3	Değiş-Tokuş Korelasyon Enerji Fonksiyoneli . . . . .	56
3.1.3.1	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(LDA) . . . . .	56
3.1.3.2	Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı(LSDA) . . . . .	57
3.1.3.3	Gradyent-Düzeltilmeli Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri . . . . .	57
3.1.3.4	Harman Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri .	59
3.2	Baz Setleri . . . . .	60
3.2.1	Etkin Kor Potansiyel . . . . .	62
3.3	Geometri Optimizasyonu . . . . .	64
3.4	Doğal Bağ Orbital Analizi . . . . .	67
3.5	Kısım Yaklaşımı . . . . .	71
<b>BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL AYRINTILAR VE HESAPLAMALAR . .</b>		<b>73</b>
4.1	Kompleks 1 . . . . .	73
4.1.1	X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar . . . . .	73
4.1.2	Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar . . .	75
4.2	Kompleks 2 . . . . .	75
4.2.1	X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar . . . . .	75



4.2.2	Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar . . .	76
4.3	Kompleks 3 . . . . .	78
4.3.1	X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar . . . . .	78
4.3.2	Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar . . .	79
4.4	Doğal Bağ Orbitali ve Moleküler Kısım Analizi Hesaplamaları Ayrıntıları . . . . .	80
<b>BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR VE TARTIŞMA . . . . .</b>		<b>82</b>
5.1	Kompleks 1 . . . . .	82
5.1.1	Moleküler ve Kristal Yapı . . . . .	82
5.1.2	Kuantum Mekaniksel İnceleme . . . . .	85
5.2	Kompleks 2 . . . . .	86
5.2.1	Moleküler ve Kristal Yapı . . . . .	86
5.2.2	Kuantum Mekaniksel İnceleme . . . . .	91
5.3	Kompleks 3 . . . . .	92
5.3.1	Moleküler ve Kristal Yapı . . . . .	92
5.3.2	Kuantum Mekaniksel İnceleme . . . . .	96
5.4	Doğal Bağ Orbitali İncelemesi . . . . .	98
5.5	Moleküler Kısım İncelemesi . . . . .	101
5.5.1	Kompleks 1 . . . . .	103
5.5.2	Kompleks 2 . . . . .	103
5.5.3	Kompleks 3 . . . . .	106
<b>KAYNAKLAR . . . . .</b>		<b>110</b>

# BÖLÜM BİR

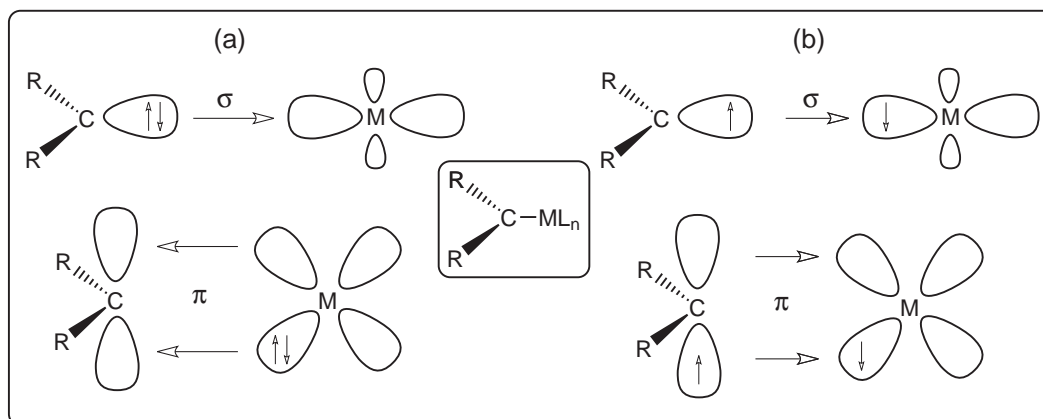
## GİRİŞ

### 1.1 Karbenler ve Ligand Olarak Kullanımları

Karbenler karbon atomu üzerinde bağ yapmamış bir elektron çifti içeren iki değerlikli nötral karbon türleri olarak tanımlanırlar. Elektron verici sübstitüentler (komşu amino) aracılığı ile karben karbonunun elektron gereksinimi karşılanarak karbenlerin kararlılıkları artırılabilir (Wanzlick ve Kleiner, 1961; Wanzlick, 1962). Elektron eksikliği olan serbest karbenler, singlet ve triplet olmak üzere iki farklı elektronik halde bulunurlar. Singlet hal bir tek elektron çiftine ve  $sp^2$  hibriti yapmış doğrusal olmayan karben karbonuna sahipken, triplet hal iki eşleşmemiş elektrona ve  $sp$  hibriti yapmış doğrusal karben karbonuna sahiptir. Metal-karben komplekslerinin türü karben karbonuna bağlı sübstitüentlerin yapısına göre değişim gösterir. Sübstitüentlerin her ikisi veya ikisinden biri heteroatom olduğu zaman kompleks Fischer-tipi (Fischer, 1964), sübstitüentlerin H veya alkil olduğu durum ise Schrock-tipi (Schrock, 1974) karben komplekslerine işaret eder.

Fischer-tipi karben komplekslerinde metal-karbon bağı alıcı-verici bağıdır ve karben karbonundan metale olan  $\sigma$ -bağışı ile metalden karben karbonuna olan  $\pi$ -geri bağlanmanın etkileşimi olarak tanımlanabilir (Şekil 1.1.a). Bunun aksine, Schrock-tipi karben komplekslerinde metal-karbon bağı kovalent olup, triplet haldeki karbenin yine triplet haldeki metal kısımla yaptığı etkileşimin birleşimi olarak söylenebilir (Şekil 1.1.b). Bu bağlanma durumları göz önüne alındığında, Fischer karbenlerinin düşük değerlikli bir metal kısımla ve en az bir  $\pi$ -verici grup içeren bir karbenle, Schrock karbenlerinin ise yüksek oksidasyon durumuna sahip metaller ve alkil sübstitüentleri içeren karben ligandları kullanılarak oluşturulabileceği düşünülebilir.

Karben merkezinde iki  $\pi$ -verici sübstitüente sahip olmaları nedeniyle ilk bakışta

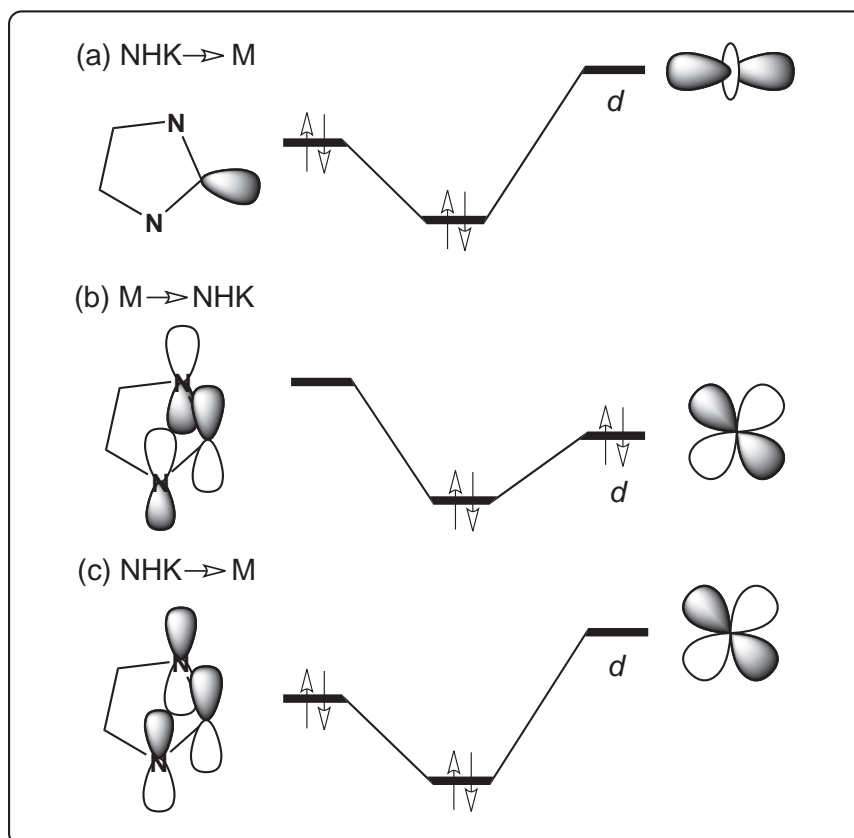


Şekil 1.1 Fischer-tipi (a) ve Schrock-tipi (b) karben komplekslerinde bağlanma mekanizmalarının şematik gösterimi.

Fischer karbenlerine benzeselerde N-Heterosiklik Karbenler yeni bir karben türü olarak ortaya çıkmışlardır (Garrison ve Youngs, 2005). N-Heterosiklik Karbenlerde (NHK) oluşan kompleksin kararlılığı, azot atomlarının  $p$  orbitalinden karben karbonunun boş olan  $p$  orbitaline doğru  $\pi$ -elektronu bağıışı sayesinde dikkate değer biçimde artırılmış olur (Heinemann, Müller, Apeloig ve Schwarz, 1996; Boehme ve Frenking, 1996). Bu sayede NHK'ler ligand olarak kullanımları sırasında mükemmel  $\sigma$ -vericileri gibi davranırlar (Herrmann ve Köcher, 1997; Bourissou, Guerret, François, Gabbai ve Bertrand, 2000). Azot atomlarından, karben karbonunun boş  $p$  orbitaline  $\pi$ -elektron bağıışı NHK'lerin özellikle geçiş metalleriyle kompleks oluşturma yeteneklerini artırır, çünkü bu sayede NHK'den metal iyonuna güçlü bir bağlanma meydana gelir. Azot atomlarının ortaklanmamış elektronlarını kısmen karben karbonuna vermeleri sonucunda metallere kompleks oluşturma mekanizmalarında iyi  $\sigma$ -vericileri ve kötü  $\pi$ -alıcıları olmaları NHK'lerin ayırt edici özellikleridir.

NHK'lerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde, metal ile karben karbonu arasındaki (M-NHK) bağa olan orbital katkıları Şekil 1.2'deki gibi gösterilebilir. M-NHK bağının ayrıntılarını açıklamak üzere, literatürde NHK ligandlarının basit  $\sigma$ -vericileri (Şekil 1.2.a) olduğunu destekleyen pek çok teorik ve deneysel çalışma (Green, Scurr, Arnold ve Cloke, 1997; Boehme ve Frenking, 1998; Niehues ve diğer., 2002; Lee ve Hu, 2004; Saravanakumar, Kindermann, Heinicke ve Köckerling, 2006) olsa da, bu görüş artık yerini metalin  $d$

orbitallerinden karben karbonunun  $\pi$  orbitallerine olan  $\pi^*$ -geri bağıışı (Şekil 1.2.b) ile karben karbonunun  $\pi$  orbitallerinden metalin  $d$  orbitallerine olan  $\pi$ -bağıışının da (Şekil 1.2.c) gözönünde bulundurulması gerektiği fikrine bırakmıştır (Arduengo, Gamper, Calabrese ve Davidson, 1994; Boehme ve Frenking, 1998; Gérard, Clot ve Eisenstein, 1999; Huang ve diğer., 2000; McGuinness, Saendig, Yates ve Cavell, 2001; Jazzar, Macgregor, Mahon, Richards ve Whittlesey, 2002; Deuvel, 2002; Termaten, Schakel, Ehlers, Lutz, Spek ve Lammertsma, 2003; Sübner ve Plenio, 2005). Bu anlamda, NHK komplekslerinde gözlenen  $\pi$  orbitallerinin toplam enerjisinin ( $\pi$ -bağılanma ve  $\pi^*$ -geri bağılanma) tüm orbital etkileşim enerjisine oranı iyi bir göstergedir. Jacobsen, Correa, Costabile ve Cavallo (2006) ve Jacobsen, Correa, Costabile, Poater ve Cavallo (2008), bu oranın metalin  $d$ -elektron sayısındaki artışla ( $d^0$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^8$ ,  $d^{10}$ ) %10 dan başlayarak %20 lere varan değerler alabileceğini, Díez-González ve Nolan (2007) ise bu oranın %30 lara çıkabileceğini rapor etmişlerdir.

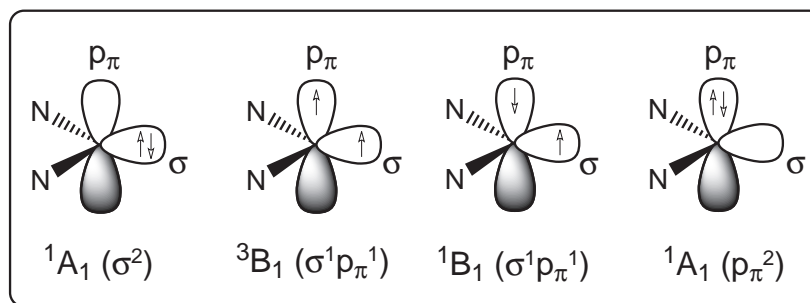


Şekil 1.2 M-NHK bağıına olan bağılanma katkıları: (a)  $\sigma$ -bağıışı (NHK  $\Rightarrow$  M); (b)  $\pi^*$ -geri bağıışı (M  $\Rightarrow$  NHK); (c)  $\pi$ -bağıışı (NHK  $\Rightarrow$  M).

NHK'lerin geçiş metali komplekslerinde ligand olarak kullanımları birbirinden bağımsız olarak Öfele (1968) ve Wanzlick ve Schönherr (1968) tarafından rapor edilmiştir. Lappert'in (Lappert ve Doyle, 1974; Lappert, Doyle, McLaughlin ve McMeeking, 1974; Lappert ve Pye, 1977) geç geçiş metali kompleksleriyle yaptığı çalışmaların haricinde Arduengo, Harlow ve Kline (1991) tarafından ortaya konan serbest karbenin izole edilmesi ve kristallendirilmesi çalışmalarına kadar bu tür kompleksler dikkate değer bulunmamıştır. Arduengo tarafından yapılan çalışmadan itibaren, koordinasyon kimyasında karbenlerin ligand olarak kullanıldığı geçiş metali içeren kompleksler için yeni sentez rotalarının önü açılmıştır (Öfele ve diğer., 1993; Arduengo, Dias, Calabrese ve Davidson, 1993; Kuhn, Kratz, Boese ve Bläser, 1994; Arduengo, Gamper, Calabrese ve Davidson, 1994; Regitz, 1996).

## 1.2 N-Heterosiklik Karbenlerin Elektronik Yapıları

$sp^2$  hibrit orbitaline ( $\sigma$ ) ve bu orbitale dik bir  $p$  orbitaline ( $p_\pi$ ) sahip olan NHK'lerin dört olası elektronik düzenlenimi Şekil 1.3'te gösterilmiştir. NHK'lerin, daha yüksek enerjili  $p_\pi^2$  düzenlenimindeki singlet  $^1A_1$  durumu ile  $\sigma$  ve  $p_\pi$  orbitallerinin tek elektronla doldurulduğu singlet  $^1B_1$  ve triplet  $^3B_1$  durumları yerine  $\sigma^2$  düzenlenimindeki singlet  $^1A_1$  taban durumunu tercih ettikleri görülmüştür. Singlet ve triplet durumları arasındaki fark ( $E_{S-T}$ ) NHK'lerin kararlılığında son derece etkilidir (Heinemann ve Thiel, 1994). Singlet durumun kararlılığını açıklamak üzere öne sürülen ana neden, karben karbonunun  $\sigma$ -orbitalini kararlı kılan azot atomlarına bağlı  $\sigma$ -geri çekici süstitüentlerin indükleyici etkisidir. Böylece,  $\sigma$ -orbitalinin kararlılığı  $E_{T-S}$  değerini artırarak singlet durumunun tercih edilmesini sağlayacaktır (Bourissou, Guerret, François, Gabbai ve Bertrand, 2000). Ayrıca, karben merkezindeki bağ açısının (N1-C2-N3) daha dar olması da kararlılığı arttıracaktır (Su ve Chu, 1999).



Şekil 1.3 NHK'lerin elektronik düzenlenimleri.

### 1.3 N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulama Alanları

N-Heterosiklik karben kompleksleri kararlı oldukları için fosfin komplekslerine alternatif olarak homojen katalizde kullanım alanları son zamanlarda giderek artmıştır (Herrmann ve Köcher, 1997; Weskamp, Böhm ve Herrmann, 2000; Bourissou, Guerret, François, Gabbai ve Bertrand, 2000; Jafarpour ve Nolan, 2000; Cowley, 2001). Ayrıca, NHK'lerin geçiş metallerinde ligand olarak kullanımları olefinlerin metatezi (Scholl, Trnka, Morgan ve Grubbs, 1999; Scholl, Ding, Lee ve Grubbs, 1999; Sanford, Love ve Grubbs, 2001; Seiders, Ward ve Grubbs, 2001; Trnka ve diğer., 2003; Love, Sanford, Day ve Grubbs, 2003) ve Pd'un katalizlediği çiftlenim tepkimeleri (Herrmann, Elison, Fischer, Köcher ve Artus, 1995; Weskamp, Schattenmann, Spiegler ve Herrmann, 1998; Zhang, Huang, Trudell ve Nolan, 1999; Ackermann, Furstner, Weskamp, Kohl ve Herrmann, 1999; Huang, Grasa ve Nolan, 1999; Cheng ve Trudell, 2001; Gstöttmayr, Böhm, Herdtweck, Grosche ve Herrmann, 2002; Herrmann, 2002; Viciu, Kelly III, Stevens, Naud, Studer ve Nolan, 2003; Herrmann, Öfele, Preysing ve Schneider, 2003) başta olmak üzere bir çok önemli katalitik tepkimede dikkate değer gelişmelere neden olmuştur. NHK'ler yukarıda bahsedilenlerin dışında polimerizasyon (Gardiner, Herrmann, Reisinger, Schwarz ve Spiegler, 1999; Zhang, Wang, Wurst ve Buchmeiser, 2005; Jensen, Schaller, Hillmyer ve Tolman, 2005), hidrojenizasyon (Dharmasena, Foucault, dosSantos, Fogg ve Nolan, 2005; Wu, Dioumaev, Szalda, Hanson ve Bullock, 2007; Gnanamgari, Moores, Rajaseelan ve Crabtree, 2007; Chen, Banphavichit, Reibenspies ve Burgess, 2007; Yang, Krüger, Neels ve Albrecht, 2008), hidrosilasyon (Chianese ve Crabtree, 2005;

Faller ve Fontaine, 2006; DeBo, Berthon-Gelloz, Tinant ve Marko, 2006; Jiménez, Pérez-Torrente, Bartolomé, Gierz, Lahoz ve Oro, 2008) hidroborasyon (Grasa ve diğer., 2002) ve hidroformilasyon (Praetorius, Kotyk, Webb, Wang ve Crudden, 2007; Gil, Trzeciak ve Ziółkowski, 2008) gibi bir çok tepkimede görev alırlar.

Metal merkezine bağlı yardımcı NHK ligandı, homojen katalizde kararlılık sağlaması, aktiviteyi kontrol etmesi ve sterik ve elektronik parametreleri değiştirerek seçime izin vermesi gibi önemli özelliklere sahiptir. NHK halkasındaki azot atomlarına bağlı sübstitüentlerin sayısı, konumu ve doğası katalitik aktiviteyi ayarlama da kritik bir rol oynamaktadır. Karben karbonu etrafındaki hacimli sterik grupların ya da imidazol halkasındaki C4-C5 bağının doygunluğuyla katalitik aktivitelerini ilişkilendirmek üzere NHK kompleksleri ile yapılan yapı-reaktivite çalışmaları mevcuttur (Arduengo, Goerlich ve Marshall, 1995; Denk, Thadani, Hatano ve Lough, 1997; Arduengo ve diğer., 1997).

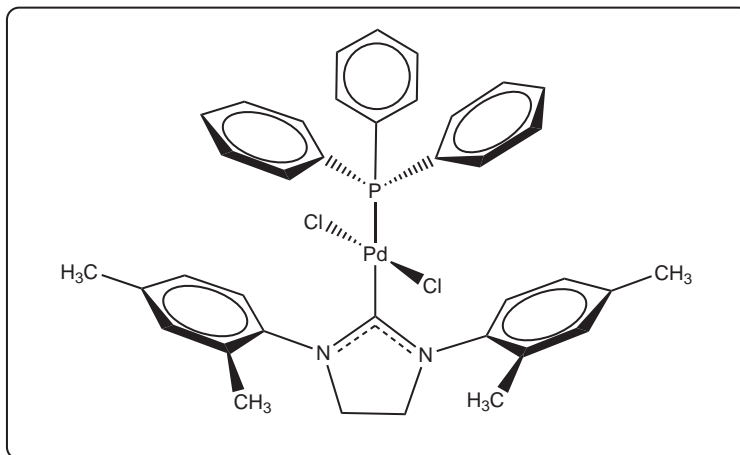
#### 1.4 Amaç ve Anahatlar

Bu tez çalışması kapsamında bazı Palladyum(II) N-Heterosiklik Karben (NHK) komplekslerinin moleküler ve kristal<sup>1</sup> yapıları, tek kristal<sup>2</sup> X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. İncelenen komplekslerin tek kristal X-ışını kırınımı deneyi sonucunda elde edilen yapılarıyla, kuantum mekaniksel modelleme sonucunda elde edilen yapıları karşılaştırılmış ve tercih edilen moleküler konformasyon üzerinde kristallenme süreçlerinden gelen etkiler gözlenmeye çalışılmıştır. Moleküler modelleme sonuçları üzerinde, Doğal Bağ Orbitali (DBO) Analizi ve Moleküler Kısım Analizi (MKA) hesaplamaları gerçekleştirilerek ilgilenilen komplekslerdeki bağlanma mekanizmaları ve moleküler orbital şemaları kuantum mekaniksel ilkeler çerçevesinde aydınlatılmıştır. Tez çalışması kapsamındaki Pd(II) NHK komplekslerinin kimyasal diyagramları ve IUPAC

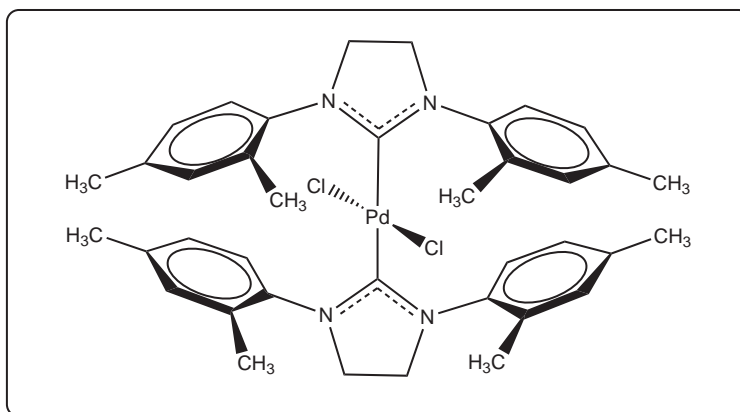
<sup>1</sup>Birbirinden ayrık kırınım deseni üretebilen katı malzemeler kristal olarak adlandırılır (International Union of Crystallography, 1992).

<sup>2</sup>Örneğin tamamına ait kristal örgü düzeninin sürekli ve değişmez olduğu krsitallere tek kristal denir.

adlandırmaları Şekil 1.4, 1.5 ve 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.4 trans-[1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-ilden]dikloro(trifenilfosfin- $\kappa$ P)palladyum(II).

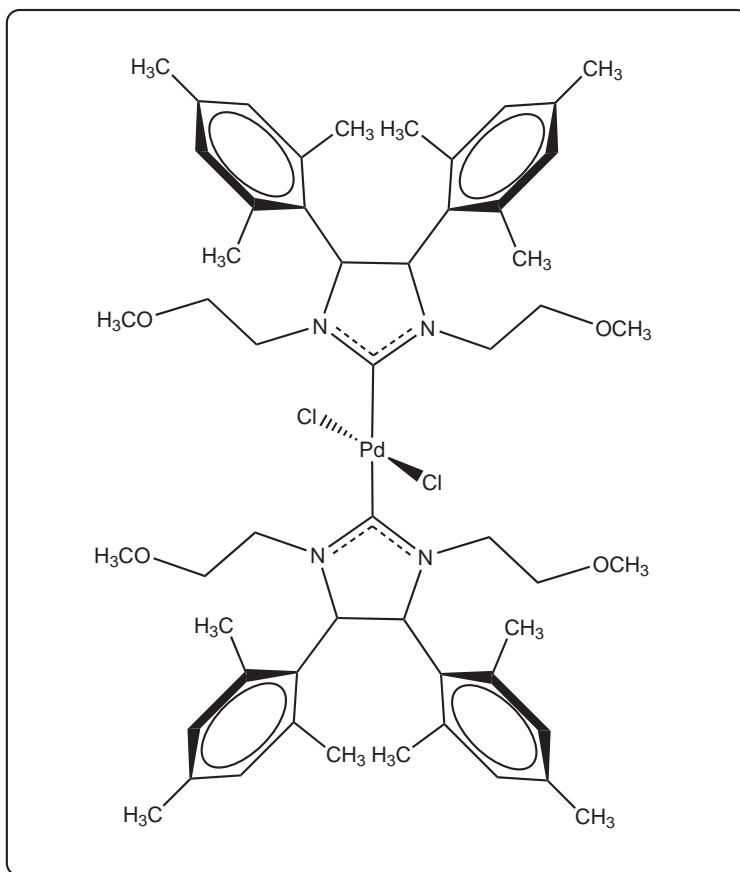


Şekil 1.5 trans-Bis[1,3-bis(2,4-dimetilfenilimidazolidin-2-iliden)]dikloro palladyum(II).

Hem N-sübstitüye hem de C4 ve C5 konumlarında hacimli sterik gruplar içeren doymuş NHK komplekslerinin X-ışını kristalografisi çalışmalarında motivasyonumuzun kaynağı, literatürde karben halkasının C4 ve C5 konumlarında hacimli sterik grupların bağlı olduğu Pd-NHK komplekslerine ilişkin herhangi bir çalışmanın bulunmaması ve homojen kataliz uygulamalarında azot atomlarına bağlı sübstitüentlerin şiddetli derecede önem arz etmesidir.

İkinci bölümde, kristal seçimi ile başlayıp kırınım şiddetlerinin elde edilmesine kadar olan deneysel süreç ile kırınım şiddetlerinin veri indirgeme, yapı çözümü ve arıtımı işlemlerinden geçirilip yorumlanmasıyla ortaya çıkarılan kristal yapının elde edilmesi süreci olarak özetlenebilecek X-ışını kristalografisi ya da tek kristal





Şekil 1.6 trans-Bis[1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(2,4,6-trime-tilfenil)-imidazolidin-2-iliden]dikloropalladyum(II).

x-ışını kırınımı yöntemi ayrıntılarıyla açıklanacaktır. Öncelikle kristal seçimi, veri toplamada kullanılan difraktometrelerin tanıtımı ve veri indirgeme süreci gibi deneysel kısımlara ilişkin bilgilere değinilecek, daha sonra yapı faktörü ile elektron yoğunluğu arasındaki ilişkiden yola çıkılarak yapı çözümü ve arıtımı aşamaları ve bunların altında yatan fiziksel kavram ve ilkeler özet halinde sunulacaktır.

Üçüncü bölümde, moleküler modellemede kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin (YFT) temel yapıtaşlarını oluşturan teoremler, eşitlikler ve bunların altında yatan fiziksel kavram ve ilkeler özetlenmeye çalışılacaktır. Ardından geometri optimizasyonu hakkında bilgiler verilerek, moleküldeki bağlanma durumlarını incelemek için kullanılan doğal bağ orbitallerine dayalı popülasyon analizi ve moleküler kısım analizi yöntemlerinin temel ilkeleri hakkındaki ayrıntılara değinilecektir.

Dördüncü bölümde, tez çalışması kapsamında incelenen komplekslerin tek kristal X-ışını kırınımı deneyi ile kuantum mekaniksel hesaplamalarına ilişkin ayrıntılara yer verilecektir.

Beşinci bölümde, komplekslerin X-ışını kristalografisi ile belirlenen moleküler ve kristal yapıları ve ilgili kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları tartışılacaktır. Daha sonra, komplekslerin sergiledikleri ortak davranışlar hakkında DBO ve moleküler kısım yaklaşımı altında elde edilen inceleme sonuçlarına dayalı bir değerlendirme yapılması hedeflenmektedir.

## BÖLÜM İKİ

### X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ

#### 2.1 Giriş

Geçmişte, doğanın merak uyandıran özelliklere sahip bir ürünü olarak görülen kristalleri konu alan ilk bilimsel araştırmalar 1611’de Johannes Kepler<sup>3</sup> ve 1669’da Nicolaus Steno<sup>4</sup> tarafından yapılmıştır. X-ışınlarının Röntgen (1895; 1896) tarafından keşfine kadar da kristallerin geometrileri üzerine bir çok çalışma ortaya konmuştur. M. von Laue ve P. P. Ewald’ın 1912’de kristallerin x-ışınları için bir kırınım ağı olarak kullanılabileceği düşüncesini ortaya atmalarından hemen sonra aynı yıl M. von Laue kristallerle ilk x-ışını kırınımı deneyini gerçekleştirmiştir (Friedrich, Knipping ve von Laue, 1913). Daha sonra W. L. Bragg, x-ışını kırınımı deneyi sonucunda elde edilen kırınım lekelerinin şiddetlerini ve konumlarını kristal düzlemleri ile ilişkilendirerek kristalin atomik kompozisyonu hakkında ayrıntılı bilgi edinilebileceği gerçeğine ulaşmıştır (Bragg, 1912; 1913; Bragg ve Bragg, 1913; Bragg, 1914). Bu tarihe kadar morfolojik düzeyde kalan x-ışını kristalografisi, ortaya konan bu çalışmalarla çok etkili bir deneysel inceleme aracına dönüşmüştür. Günümüzde güncelliğini hala muhafaza eden kristalografi, fizik, kimya, matematik, biyoloji, mineraloji ve malzeme bilimi alanlarını etkileyen, çalışma konusu moleküler ve kristal yapılar ve ayrıca özellikleri olan bir bilim dalı olarak tanımlanabilir.

---

<sup>3</sup>Johannes Kepler, kar tanesi kristallerinin hegzagonal simetrisinin küresel su taneciklerinin sıralı bir şekilde paketlenmesine bağlı olduğunu ileri sürmüştür (Schneer, 1960).

<sup>4</sup>Deneysel olarak kristal simetrisini ilk defa inceleyen Nicolaus Steno, kristal büyütme süreci boyunca yüzeyler arasındaki açılar değişmediğini gözlemlemiştir (Friedman, 1990).

## 2.2 Deneysel Yöntemler

### 2.2.1 Kristal Seçimi

X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapı belirleme sürecinde ilk aşama uygun tek kristal örneğin seçilmesidir. Bu anlamda, kristalin kalitesi ve boyutları belirleyicidir. Kristalin ideal boyutları, seçilen x-ışınının dalga boyuna ve buna bağlı olarak soğrulmasına göre farklılık göstermektedir. Bununla beraber,  $\mu$  çizgisel soğurma katsayısı olmak üzere, Lambert-Beer yasası<sup>5</sup> yardımıyla kristalin ideal boyutlarının  $\frac{2}{\mu}$  olduğu söylenebilir. Genel olarak, boyutları 0.5 mm den büyük olan kristallerin, x-ışını demetinin değişmez (uniform) bölgesinin bu değerden yüksek olmaması nedeniyle seçilmemesine dikkat edilmelidir.

Bir kutuplayıcı mikroskop yardımıyla seçilecek örneğin tek kristal olup olmadığına karar verilebilir. Optikçe izotropik olan kübik kristaller dışındaki tüm kristaller optikçe anizotropiktir ve bu kristaller kutuplanmış ışığın düzlemini değiştirirler<sup>6</sup>. Başka bir deyişle, seçilmiş olan örnek kutuplayıcı mikroskop altında döndürüldükçe örneğin karardığı, daha sonra tekrar aydınlandığı görülür. Bu sönümlenme  $90^\circ$  de bir gerçekleşiyorsa seçilen örneğin tek kristal olduğu, gerçekleşmiyor veya içerisinde kısmi aydınlıklar içerdiği görülüyorsa tek kristal olmadığı ya da ikiz kristal<sup>7</sup> olabileceği söylenebilir (Massa, 2004). Ayrıca, düzgün iç ve dış morfolojiye sahip, dış yüzeyinde çapaklanma, içinde ise optik kusurlar (hava kabarcığı, çatlak, belirgin bölgecikler, ...) barındırmayan örneklerin seçilmesine özen gösterilmelidir. Büyüklük ve şekil bakımından uygun kristalin mevcut olmaması durumunda seçilen kristal kesilerek istenilen duruma getirilebilir.

<sup>5</sup>Lambert-Beer yasası,  $I_0$  şiddetindeki monokromatik bir x-ışınının,  $d$  kalınlığına ve  $\mu$  çizgisel soğurma katsayısına sahip homojen izotropik bir malzemenin içinden geçtiğinde şiddetinin  $I = I_0 \exp(-\mu d)$  değerine düşeceğini ortaya koyar.

<sup>6</sup>Optikçe tek-eksenli (uniaxial) olan tetragonal, trigonal ve hegzagonal kristaller sadece  $c$ -eksenleri boyunca bakıldıklarında kutuplanmış ışığın düzlemini değiştirmezler.

<sup>7</sup>İkiz kristal, iki ayrı kristalin aynı kristal örgü noktalarının bazılarını simetrik olarak paylaşması ile oluşur.

Uygun kristal seçildikten sonra gonyometre başlığı üzerine takılır. Bu süreç, gelen x-ışınlarının tamamının örnek üzerine düşmesini sağlamak amacıyla yapılan merkezlenme aşaması ile devam eder.

## 2.2.2 Difraktometre

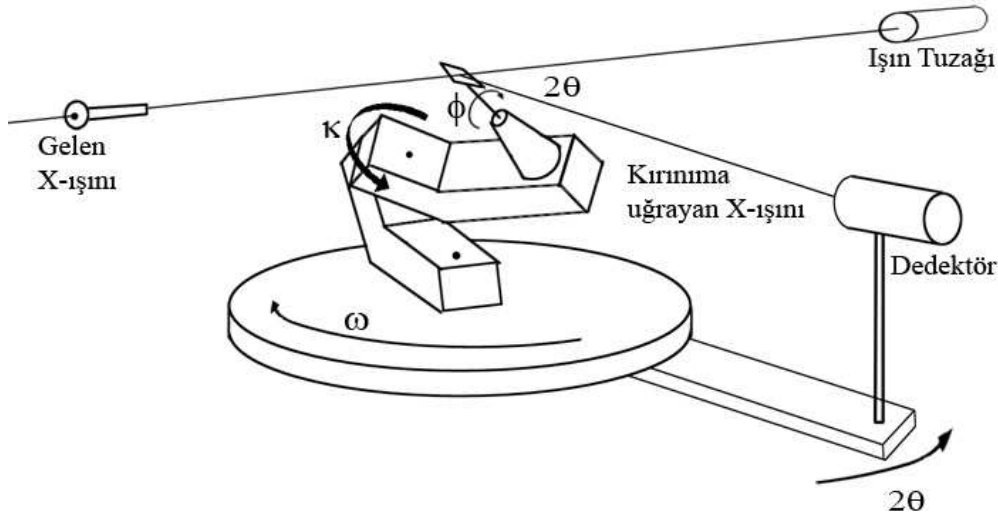
Bu tez çalışmasında incelenen örneklere ait kırınım verileri Enraf-Nonius CAD-4 (Computerized Automatic Diffractometer) ve STOE IPDS II (Imaging Plate Diffraction System) difraktometreleri kullanılarak toplanmıştır.

### 2.2.2.1 Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi  $\kappa$  geometrisine sahip dört eksenli bir difraktometredir (Şekil 2.1).<sup>8</sup> CAD-4 difraktometresi, kristali gelen x-ışını dalga vektörünün istenilen  $hkl$  düzlemine ait Bragg açısını ( $\theta$ ) oluşturacak şekilde yönlendiren ve dedektörü saçılan x-ışınını dedekte edebilecek konuma getiren mekanik bir sisteme sahiptir. Her bir yansıma için bu işlemin tekrar edilmesi veri toplama hızını düşürse de belli bir eşik değerin tanımlanarak toplanacak yansımaların seçilebilmesine olanak sağlamaktadır.

X-ışını kaynağı, kristal ve dedektör kırınım düzlemi olarak tanımlanan düzlemi oluşturmaktadır. Ayrıca, kristalin bulunduğu noktadan geçen ve kırınım düzlemine dik olan eksen difraktometrenin temel eksenini olarak tanımlanmaktadır. Deney süresince temel eksen difraktometrenin yerleştirildiği tablaya dik olacaktır. Bu nedenle, kırınım düzlemi yatay düzlem olarak kalmakta, dedektör ise sadece temel eksen etrafında dönebilmektedir.  $2\theta$  gelen ve kırınımına uğrayan x-ışınları arasındaki açı olmak üzere, kaynak ve dedektör arasındaki açı  $180 - 2\theta$  kadardır ve bu açının açı ortayı kırınım vektörünün doğrultusunu

<sup>8</sup>Euler geometrisine sahip dört eksenli difraktometrelerde  $\kappa$ -ekseninin yerini farklı bir geometriye sahip  $\chi$ -ekseni almıştır.



Şekil 2.1 Enraf Nonius CAD-4 difraktometresinin şematik gösterimi.

tanımlanmaktadır. Dedektör, sabit yarıçaplı bir çember üzerinde  $2\theta$ -ekseni etrafında dönerken kristalin yönelimi değişmemektedir.

- $\omega$ -ekseni. Difraktometrenin alt plakası tarafından taşınan  $\omega$ -bloğunun dönme eksenini olan  $\omega$ -ekseni kristalin merkezinden geçer ve kırınım düzlemine diktir.  $\omega$ -bloğuna bağlı olan  $\omega$ -,  $\phi$ - ve  $\kappa$ -eksenlerini döndürmekteyken dedektörün konumuna etki etmemektedir.
- $\kappa$ -ekseni. Gonyometre başlığının bulunduğu  $\kappa$ -bloğu,  $\omega$ -bloğu tarafından taşınmakta ve  $\kappa$ -ekseni etrafında dönebilmektedir.  $\omega$ - ve  $\kappa$ -eksenleri arasındaki açı  $50^\circ$ dir.
- $\phi$ -ekseni. Gonyometre başlığı  $\kappa$ -bloğu tarafından taşınan  $\phi$ -ekseni üzerine yerleştirilmiştir.  $\phi$ - ve  $\kappa$ -eksenleri arasındaki açı  $50^\circ$ dir.

Kristalin yönelim matrisinin<sup>9</sup> ve birim hücrenin belirlenmesinde kullanılacak olan yansımalar (en fazla 25 yansıma) şiddetli, birbirinden bağımsız

<sup>9</sup>Yönelim matrisi, gonyometrenin eksensel geometrisinde ters örgü eksenlerinin bileşenlerini veren  $3 \times 3$  boyutunda bir matristir. Bu yüzden, ters örgünün birim hücrenin ve uzaydaki yöneliminin tanımlanmasında kullanılan temel bilgiyi içerir. Yönelim matrisinin bilinmesi, ters örgü noktası konumunun kolayca hesaplanabilmesi anlamına gelmektedir.

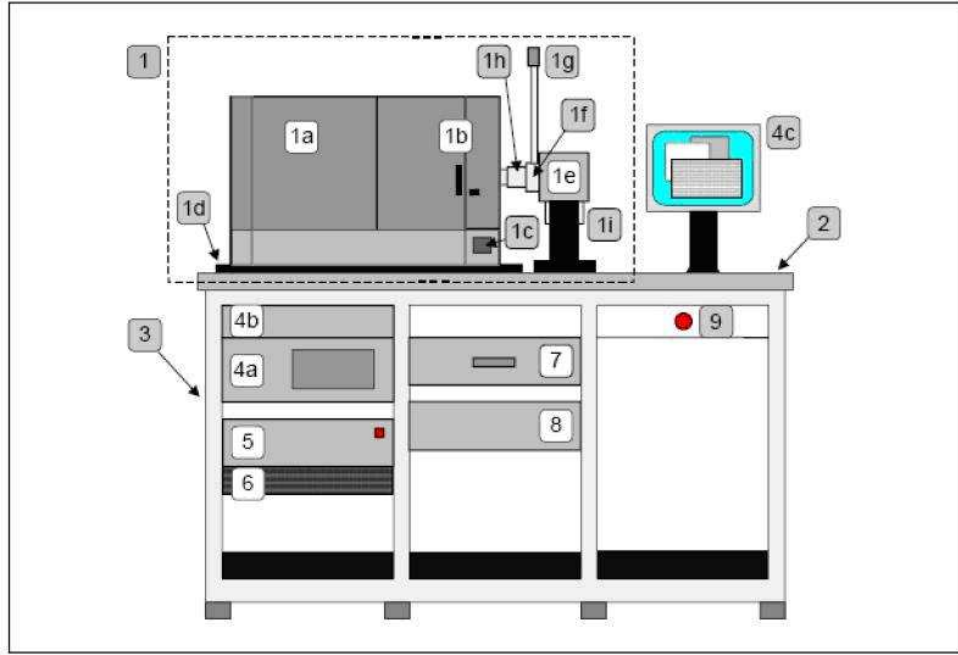
ve farklı bölgelere ait olmalarına dikkat edilerek toplanır. Daha sonra, toplam kaç yansımanın hangi  $\theta$  aralığında toplanacağı saptanarak veri toplama sürecine başlanır. Kristalin gonyometre başlığı üzerinde sabit kaldığını kontrol etmek amacıyla periyodik olarak şiddetli üç yansıma seçilerek bu yansıma şiddetlerinde önemli bir değişim olup olmadığına bakılır.

### 2.2.2.2 STOE IPDS II Difraktometresi

STOE IPDS II difraktometresinin ana bölümleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Gonyometre başlığında bulunan kristal örnek,  $0-180^\circ$  aralığında dönebilen düşey  $\omega$ -ekseni ve bu eksene göre  $45^\circ$  lik açı ile eğik olarak konumlandırılmış,  $0-360^\circ$  aralığında değişen değerler alabilen  $\phi$ -ekseni etrafında dönebilmektedir. Difraktometrenin iki eksene sahip olması nedeniyle toplanacak yansımalar birbirinden istenilen ölçüde bağımsız olmamaktadır. Bu nedenle üç ya da dört eksenli difraktometreler ile karşılaştırıldığında toplanacak yansıma sayısı daha fazla olacaktır. Bununla birlikte 34 cm çapında gelişmiş bir görüntüleme plakasına sahip olması, saatte 2000 yansıma toplayabilmesine ve bu özelliği ile de veri toplama süresini makul bir düzeye indirmesine olanak sağlamaktadır.

İç kısmının ayrıntıları Şekil 2.3'de verilen STOE IPDS II difraktometresinin elemanları ve çalışma ilkesi aşağıda açıklanmıştır:

*Görüntüleme Plakası (GP)*. Fotoğrafik filmlere benzer bir niteliğe sahip olmasına karşın tamamen farklı prensipte çalışan bir alan dedektörü olan görüntüleme plakası, x-ışınlarının iki boyutta konuma duyarlı olarak saptanmasını sağlar. GP, polimer film üzerine desteklenmiş organik bağlayıcı içinde dağılmış depolama fosforundan oluşur. Ayrıca 340 mm çapındaki plakanın içine lüminesans yayımlanması elde etmek amacı ile depolama fosforu olarak kalınlığı 0.3 mm olan  $\text{Eu}^{+2}$  safsızlıkları katkılanmış  $\text{BaFBr}$  (baryumfloridbromid) ile kaplanmıştır. Elektronlar,  $\text{BaFBr}$  kristallerinin hazırlanması sırasında F veya Br noktalarında



Şekil 2.2 Stoe IPDS II difraktometresinin şematik gösterimi: (1) IPDS II cihazı: (1a) Gonyometre ve tarayıcıyı içeren radyasyon koruma yuvası, (1b) Güvenli Bölme, (1c) Örnek aydınlatma kadranı, (1d) Hizalama için alt plaka, (1e) X-ışını tüpü ve yuvası, (1f) X-ışını panjuru, (1g) Panjur ışığı, (1h) Monokromatör, (1i) Güvenlik devresi, (2) Tezgâh, (3) Sistem rafları, (4) Kırınım kontrolü için bilgisayar ve ana şalter, (4a) Bilgisayar, (4b) Tuş takımı ve fare, (4c) Monitör, (5) Ara birim ve şalter, (6) Toz filtreleri ve fanlar, (7) Çekmece, (8) Jeneratör, (9) Acil durum kapatma düğmesi.

oluşturulan boşluklarda tuzaklanarak geçici renk merkezleri<sup>10</sup> oluştururlar (Zimmermann, Kolb, Hesse, Schlapp, Schmechel ve von Seggern, 2004). Böylece GP, saçılan x-ışınının düştüğü bölgelerde renk değiştirir. X-ışınlarının plaka üzerine düşmesi işlemi bittiğinde kırınım deseni geçici olarak GP üzerine kaydedilir. Daha önce F ya da Br boşluklarında tuzaklanmış elektronlar 633 nm dalgaboyunda ışık yayımlayan He-Ne lazeri ile taranarak valans bandına dönmeleri sağlanır. Valans bandına dönen elektronlar  $\text{Eu}^{+3}$  iyonları ile birleşerek  $\text{Eu}^{+2}$  iyonlarını oluştururlar. Bu geçişi dalgaboyu 390 nm olan mavi ışığın yayımlanmasına yol açan enerji salınımı takip eder. Bu olaya ışık-uyarımli lüminesans denir. Fotoçoğaltıcı tüp ile ölçülen lüminesans şiddeti renk merkezlerinin oluşumuna

<sup>10</sup>Renk merkezi bir ya da daha fazla elektron ile doldurulan kristaldeki iyonik olmayan boşluklara denir ve genellikle F-merkezi olarak adlandırılır. F-merkezi, iyonik olmayan boşluğun kristaldeki eksik iyonun yüküne bağlı olarak bir veya daha çok elektron ile doldurulduğu kristal kusuru tipidir. Bu tip bir boşluktaki elektronlar görünür bölgede ışık yayma eğilimindedirler ve böylece saydam olan madde renkli hale gelir.



neden olan x-ışınlarının şiddeti ile orantılıdır. Kırınım lekelerinin koordinatları ve lüminesans şiddeti ölçüm anında bilgisayara kaydedilir ve gerekli veri seti elde edilmiş olur. Tarama işlemi tamamlandığında GP, görünür ışığa maruz bırakılarak renk merkezlerinin eğer varsa kalan izleride silinerek kullanıma uygun hale getirilir.

*Görüntüleme Plakası Taşıyıcısı.* Okuyucu kafa, silici halojen lamba gibi tarayıcının tüm aksamını taşıyan parçadır. Basamak motor yardımıyla örnek ile GP arasındaki mesafe yüksek duyarlılıkla ayarlanabilmektedir.



Şekil 2.3 IPDS II cihazının iç kısmının ayrıntıları: (1) Görüntüleme plakası (GP), (2) Okuyucu kafa, (3) Ana ışın tutucusu, (4) Silici ışıklar, (5a) ve (5b) Örnek aydınlatma lambaları, (6) Video kamera, (6a) Kameraları hareket ettiren tutucu, (6b) Optik kısım, (7a) Eksenleştirici, (7b) Eksenleştirici tutucusu, (7c) Ek sabitleme vidası, (7d) Güvenlik düğmesi, (8) Omega dönü eksen, (9) Phi eksen-örneği döndüren eğik eksen, (10) Gonyometre başlığı, (11) Görüntüleme plakası taşıyıcısı.

*Kolimatör:* 0.5 ve 0.8 mm çapında ince metal bir tüptür ve monokromatik x-ışını demetinin iraksamasını azaltarak demeti bir ışın haline getirir.

*Gonyometre.*  $-360^\circ$  ile  $360^\circ$  menzile sahip ve  $\phi$ -ekseni üzerine yerleştirilmiş gonyometre başlığına takılan tek kristal örneğin bir basamak motoru yardımıyla  $\omega$ - ve  $\phi$ -eksenleri etrafında dönmesini sağlar.

*Okuyucu Kafa.* Bir foto-çoğaltıcıya bağlı olan ve bünyesinde bir He-Ne lazeri barındıran okuyucu kafa GP üzerinde depolanan kırınım lekelerinin koordinatları ve lüminesans şiddeti bilgilerini okuyan opto-elektronik bir cihazdır.

*Silici ışıklar.* Halojen lambalar içeren bu kısım her bir kırınım desenine ait şiddetler okunup kaydedildikten sonra GP üzerinde kırınım lekelerine ait bilginin silinmesi işlevini üstlenir.

*Video Kamera.* Kristal örneğin istenildiği gibi yönlendirilmesi ve numunenin merkezlenmesi işlemini kolaylaştırır. Ölçeklendirilmiş olan kamera örneğin boyut tayininde ve soğurma düzeltmesinde kullanılan örnek yüzeylerinin indekslenmesinde kolaylık sağlar.

### 2.2.3 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler ve Veri İndirgeme

Önceki bölümde ayrıntılarına değinilen bir x-ışını kırınımı deneyi sonucunda, kristale ait birim hücre parametreleri  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ , uzay grubu (veya olası uzay grubu seçenekleri) ve belirli  $\theta$  açılarında kırınıma uğratılan x-ışınlarının şiddet verileri elde edilir. Kristal yapı analizinde amaç, deney sonucunda elde edilen bu verileri kullanarak, en basit anlamda, birim hücre içerisinde atomların konumlarını belirlemektir.  $\theta$  açıları, kristal örgü noktalarına yerleşmiş atomları içeren birbirine paralel düzlemler arasındaki uzaklığa ve kullanılan x-ışınının dalga boyuna bağlıdır (Bragg, 1912; 1913; Bragg ve Bragg, 1913; Bragg, 1914). Ölçülen bu kırınım şiddetleri, yapı çözümü ve arıtımı işlemlerinde kritik bir rol oynayan yapı faktörü<sup>11</sup> ( $F(hkl)$ ) genliklerinin karesiyle orantılıdır (Bragg, 1929). Kristal

<sup>11</sup>Yapı faktörü, bir  $(hkl)$  düzleminden kırınıma uğrayan bir dalganın genlik ve fazını tanımlayan bir niceliktir. Kristalin birim hücresindeki atomik düzenlenime bağlı olan kristal yapı faktörü, yansıma şiddetinin ölçülme yönteminden bağımsızdır.

yapı faktörünün genliği ( $|F(hkl)|$ ), kristalin birim hücresindeki tüm elektronlar tarafından saçılan x-ışını genliğinin, bir tek elektronun saçtığı x-ışını genliğine oranıdır.

Gelen x-ışınının şiddeti  $I_0$  olmak üzere kristalin  $(hkl)$  düzleminden kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddeti ( $I(hkl)$ ) ile  $|F(hkl)|$  arasında

$$I(hkl) = k_1 k_2 I_0 L P A E |F(hkl)|^2 \quad (2.2.1)$$

ilişkisi vardır. Burada,  $k_1$  evrensel sabitler cinsinden  $k_1 = \frac{e^4}{m^2 c^4}$ ,  $k_2$  ise  $\Omega$  ve  $V$ , kristalin ve birim hücrenin hacmi olmak üzere  $k_2 = \frac{\lambda^3 \Omega}{V^2}$  ile verilir.  $L$ ,  $P$ ,  $A$  ve  $E$ , sırasıyla, Lorentz, kutuplanma, soğurma ve sönüm çarpanlarını temsil etmektedir. Aşağıda ayrıntılarıyla açıklanacak olan şiddet düzeltmelerinin uygulanmasıyla her bir  $(hkl)$  düzlemine karşılık gelen  $|F(hkl)|$  değerleri elde edilebilir.

### 2.2.3.1 Lorentz Çarpanı

Bragg kırınım şartını sağlayan karşıt örgü noktaları Ewald küresi<sup>12</sup> yüzeyi üzerinde bulunurlar. Kırınım deneyi gerçekleştirilirken, her bir karşıt örgü noktasının farklı çizgisel hızlara sahip olması, bu noktalardan toplanan yansıma şiddetlerinin farklı olmasına yol açacaktır. Lorentz düzeltmesi ( $L$ ) bu etkiyi göz önüne alan geometrik bir düzeltme çarpanıdır.

Kristalin, dolayısıyla karşıt örgü noktasının,  $\omega$  sabit açısal hızı ile döndüğü kabul edilirse,  $V_n$  karşıt örgü noktasının çizgisel hız bileşeni olmak üzere,

$$L = \frac{\omega}{V_n \lambda} \quad (2.2.2)$$

yazılabilir. (2.2.2) bağıntısı Lorentz faktörü için en genel ifadedir. Lorentz faktörü, karşıt örgü vektörünün ekvatorial düzlem ile  $\varphi$  açısını yaptığı alan

<sup>12</sup>Ewald (1913) tarafından ortaya konan Ewald küresi ya da bir başka adıyla yansıma küresi, karşıt örgünün merkezinden geçen ve yarıçapı  $\frac{1}{\lambda}$  olan küredir.

dedektörlü difraktometrelerde,

$$L = (\sin \theta)^{-1} (\cos^2 \varphi - \sin^2 \theta)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.2.3)$$

ile verilirken karşıt örgü noktalarının ekvatorial düzlemde olduğu ( $\varphi = 0$ ) dört eksenli difraktometrelerde

$$L = (\sin 2\theta)^{-1} \quad (2.2.4)$$

şeklinde yazılabilir (Lipson, Langford ve Hu, 2004).

### 2.2.3.2 Kutuplanma Çarpanı

Örneğin üzerine gönderilen kutuplanmamış x-ışınının kırınımına uğradıktan sonra kutuplanması nedeniyle kırınım şiddetlerinin kutuplanma faktörü ( $P$ ) adı verilen bir çarpan ile düzeltilmesi gerekir. Difraktometrenin geometrisine göre değişim göstermeyen kutuplanma çarpanı gelen x-ışınının kutuplanma durumuna ve kırınımına uğrayan x-ışınının saçılma açısına bağlıdır.  $g = \cos^2 2\theta_M$  ve  $\theta_M$  veri toplama sırasında kullanılan monokromatörün Bragg açısı olmak üzere, kutuplanma faktörü en genel ifadeyle

$$P = \frac{1 + g \cos^2 2\theta}{1 + g} \quad (2.2.5)$$

şeklinde verilir (Lipson, Langford ve Hu, 2004). Veri toplama sürecinde monokromatörün kullanılmadığı durumlarda (2.2.5) bağıntısında  $g = 1$  alınarak kutuplanma faktörü için

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.2.6)$$

ifadesi elde edilir. Veri indirgeme süreci boyunca, kutuplanma ve Lorentz düzeltmeleri genellikle birleştirilerek LP düzeltmesi adı altında tek bir düzeltme olarak ele alınırlar.

### 2.2.3.3 Soğurma Düzeltmesi

Lambert-Beer yasasına göre, bir malzeme içinde yol alan x-ışını demetinin şiddeti aldığı yolun uzunluğuna ve malzemenin cinsine bağlı olarak azalır. Bu nedenle elde edilen kırınım şiddetlerine soğurma düzeltmesi ( $A$ ) uygulanır. Yapılacak olan soğurma düzeltmesinin türü, çizgisel soğurma katsayısının büyüklüğüne, kristalin şekline ve boyutuna bakılarak belirlenebilir (Massa, 2004).

Bu tez kapsamında incelenen kristallerden elde edilen kırınım şiddetlerine iki farklı yöntem kullanılarak soğurma düzeltmesi uygulanmıştır: STOE IPDS II difraktometresi için X-RED32 (Stoe ve Cie, 2002) yazılımı kullanılarak Gaussiyen integrasyonu ve ENRAF NONIUS CAD-4 difraktometresi için REFLEX (García-Granda, Aguirre-Pérez ve Gutiérrez-Rodríguez, 1999; Lehman ve Larsen, 1974; Grant ve Gabe, 1978) yazılımı kullanılarak  $\psi$ -tarama (North, Phillips ve Mathews, 1997) yöntemi.

- *Gaussiyen integrasyonu.*

Sayısal bir soğurma düzeltmesi olan Gaussiyen integrasyonu yönteminde, gelen ve yansıyan ışınların örnek içinde aldıkları yollar her bir yansıma için hesaplanır. Bu hesaplamanın yüzey indeksleri yardımıyla yapılabilmesi için kristal, birim hücre eksenlerinin yönelimleri dikkate alınarak seçilen eş-boyutlu (izometrik) olmayan küçük hacimli hücrelere bölünür. Kristali temsil etmek üzere tanımlanan bu hücrelere Gaussiyen sabitleri (Abramowitz ve Stegun, 1972) kullanılarak ağırlık ataması yapılır ve soğurma düzeltmesi tüm hücreler üzerinden yapılan integrasyondan sonlu bir toplama indirgenerek geçirgenlik faktörleri üzerinden hesaplanabilir:

$$A = \frac{1}{V} \sum_{i,j,k} w_i w_j w_k \exp(-\mu T_{ijk}) \quad (2.2.7)$$

Burada,  $T_{ijk}$  gelen ve kırınıma uğrayan ışınların örnek içerisinde aldıkları yolların toplamıdır.  $P_n$ ,  $n$ . Legendre polinomunu,  $X_i$ ,  $X_j$  ve  $X_k$  ise

Gaussiyen ağırlık sabitlerini göstermek üzere  $w_{i,j,k}$  ağırlık faktörleri

$$w_{i,j,k} = \frac{2}{1 - X_{i,j,k}^2} [P'_n(X_{i,j,k})]^2 \quad (2.2.8)$$

şeklinde tanımlanır (Maslen, 2004).

- $\psi$ -tarama.

Kristallerin düzgün yüzeye sahip olmadığı veya yüzeylerinin indekslenemediği durumlarda kullanılan deneysel soğurma düzeltmelerinden biri  $\psi$ -tarama yöntemidir. Kırınım konumunda olan bir noktanın karşıt örgü vektörü kadar döndürülmesiyle yine kırınım konumunda kalacağı ve şiddetteki değişimlerin sadece soğurma etkisinden kaynaklanacağı söylenebilir.  $\psi$ -tarama yönteminde, difraktometre geometrisinde bazı açı değerleri

değiştirilerek azimutal  $\psi$  açısı, difraktometrenin  $\phi$  açısı ile eşdeğer yapılır ve farklı  $\phi$  açılara karşılık gelen şiddet değerleri bulunur. Daha sonra, verilen bir  $\phi$  açısı için bağıl geçirgenlik katsayısı

$$T = \frac{I(\phi)}{I_{mak}(\phi)} \quad (2.2.9)$$

bağıntısıyla hesaplanarak kristalin soğurma profili elde edilir. Burada,  $I_{mak}(\phi)$  şiddet profilinde bulunan en büyük değerdir (Monaco ve Artioli, 2002). Bu soğurma profili kullanılarak herhangi bir  $(hkl)$  düzlemi için geçirgenlik katsayıları

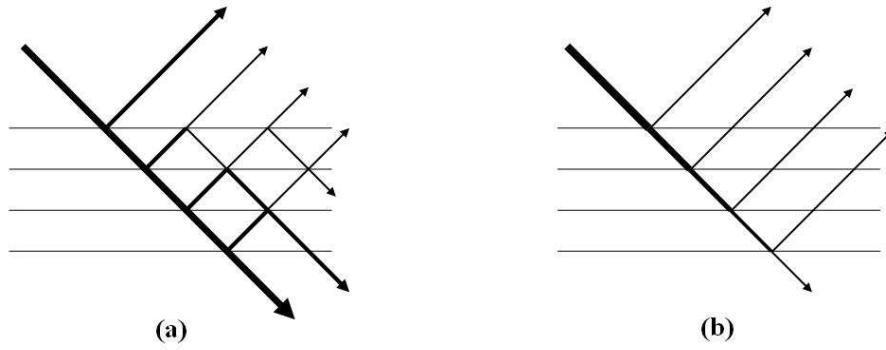
$$T(hkl) = \frac{1}{2} [T(\phi_{gel}) + T(\phi_{yan})] \quad (2.2.10)$$

ile bulunur.  $\phi_{gel}$  ve  $\phi_{yan}$ , sırasıyla gelen ve yansıyan ışınların azimutal açılarıdır (North, Phillips ve Mathews, 1997).

### 2.2.3.4 Sönüm Düzeltmesi

Birincil ve ikincil sönümlenme olmak üzere iki bileşene sahip olan sönüm düzeltmesi ( $E$ ) kristalin iç düzlemlerinden yansıyarak kırınıma uğrayan ışınların şiddetlerinde meydana gelen azalmayı düzeltmek amacıyla uygulanır. Kristaller genellikle *mozaik kristal bloklardan*<sup>13</sup> oluşmuşlardır. Birincil sönümlenmede, her bir mozaik bloğun içindeki dinamik etkiler nedeniyle oluşan kırınım şiddetindeki azalma göz önünde bulundurulur (Şekil 2.4.a). Dinamik etki olarak sözü edilen, Bragg açısında her gelen dalganın farklı örgü düzlemlerinden çoklu yansımalara sebep olması durumudur.

Kristal örneğin dış yüzeyine gelen x-ışınlarının önemli bir kısmı birinci örgü düzlemi tarafından yansıtılacaktır. Böylece daha derinlerde yer alan örgü düzlemleri daha az radyasyona maruz kalacaklardır. Daha derinlerdeki düzlemlerden alınan kırınım şiddetlerinde azalmaya neden olan bu durum ikincil sönümlenme olarak tanımlanır (Şekil 2.4.b) ve küçük saçılma açısına sahip şiddetli yansımalar içeren ideal kristallerde gözlenir (Giacovazzo, 2002).



Şekil 2.4 Birincil (a) ve ikincil (b) sönümlenme.

<sup>13</sup>Darwin (1914; 1922), gerçek kristaller için geliştirdiği modelde, kristallerin yaklaşık olarak  $10^{-5}$  cm boyutlarında mozaik kristal bloklardan oluştuğunu ve her bloğun diğer bloklarla  $0.1 - 0.2^\circ$  lik açılar yapacak şekilde kırık, çatlak ve yarıklarla birbirinden ayrıldığını ileri sürmüştür. Kristal ideale ne kadar yakın ise mozaik blokların açısal ayrışmaları o kadar küçük olacaktır.

### 2.3 Yapı Faktörü ve Elektron Yoğunluğu

Yapı faktörleri ( $F(\mathbf{h})$ ), birim hücredeki elektron yoğunluğunun ( $\rho(\mathbf{r})$ ) Fourier dönüşümü olarak yazılabilir:

$$F(\mathbf{h}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) dV \quad (2.3.1)$$

Burada  $\mathbf{h}$  ( $hkl$ ) düzleminin Miller indisleri,  $\mathbf{r}$  birim hücre içindeki konum,  $V$  ise birim hücrenin hacmidir. Her ne kadar amaç elektron yoğunluğu dağılımını bulmak olsa da yapı faktörünü atomların konumları ve türleri cinsinden elde etmek gerekmektedir. Bu bakımdan,  $j$ . atomun konumu ve atomik saçılma faktörü<sup>14</sup>, sırasıyla,  $\mathbf{r}_j$  ve  $f_j(\mathbf{h})$  olmak üzere yapı faktörü

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{h}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.3.2)$$

şeklinde yazılabilir.

Şiddet verilerinden (2.2.1) bağıntısı yardımıyla elde edilen ve (2.3.2) bağıntısından hesaplanan  $|F(\mathbf{h})|$  değerlerini aynı skalaya getirmek için

$$|F(\mathbf{h})|^2 = K |F^0(\mathbf{h})|^2 \exp\left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.3.3)$$

eşitliği tanımlanmıştır. Burada, hesaplanan yapı faktörü genliklerinin gözlenenlere oranı olan  $K$ , skala faktörünü,  $|F^0(\mathbf{h})|$  ise mutlak sıfır sıcaklığında yapı faktörü genliğini temsil etmektedir.  $U$  atomun denge konumundan ayrılma miktarının karesinin ortalaması<sup>15</sup> olmak üzere, atomların sıcaklığın etkisiyle örgü noktaları etrafında yaptıkları titreşim hareketini betimleyen  $B$  ise atomik sıcaklık faktörüdür ve  $B = 8\pi^2 U$  ifadesi ile verilir. Wilson (1942),  $K$  ve  $B$  değerlerini elde

<sup>14</sup>Kullanılan radyasyonun dalgaboyunun ve Bragg saçılma açısının bir fonksiyonu olan atomik saçılma faktörü, yalıtılmış bir atomun saçma gücünün bir ölçüsüdür.  $f_j^0$ ,  $j$ . atomun mutlak sıfır sıcaklığındaki atomik saçılma faktörü olmak üzere  $f_j = f_j^0 \exp\left[-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$  eşitliği ile verilir.

<sup>15</sup> $U$ , sırasıyla, izotropik ve anizotropik olarak ele alınarak atomun ısısal hareketi küresel ve elipsoidal simetriye sahip bir formda düzenlenebilir.



etmek üzere kırınım şiddetlerinin istatistiksel analiz sonuçlarını kullanmıştır. Bu yöntemle, *normalize yapı faktörleri*<sup>16</sup> ( $E(\mathbf{h})$ )

$$|E(\mathbf{h})| = \left[ \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{K \exp\left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \epsilon \sum_{j=1}^N (f_j^0)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.3.4)$$

ilişkisi yardımıyla hesaplanabilmektedir.  $\epsilon$ , eşitliğe simetri elemanı etkisini dâhil eden bir istatistiksel ağırlık parametresidir.

(2.3.1) bağıntısının ters Fourier dönüşümü alınarak ( $F(\mathbf{h})$ ) ile ( $\rho(\mathbf{r})$ ) arasında

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.3.5)$$

ilişkisi yazılabilir. Ayrıca,  $F(\mathbf{h})$ , genlik ve faz bileşenleri cinsinden

$$F(\mathbf{h}) = |F(\mathbf{h})| \exp[i\phi(\mathbf{h})] \quad (2.3.6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Genlik bilgisi elektron yoğunluğunun Bragg düzlemlerine paralel düzlemlerde ne ölçüde yoğunlaştığını gösterirken, faz bilgisi Bragg düzlemlerine göre daha yüksek elektron yoğunluğuna sahip düzlemlerin konumunu gösterir.

(2.3.5) ve (2.3.6) bağıntıları göz önüne alındığında,  $\rho(\mathbf{r})$  elektron yoğunluğunun hesaplanabilmesi için kırınım deneyinden elde edilen  $|F(\mathbf{h})|$  değerlerinin yanı sıra yapı faktörü fazlarının da ( $\phi(\mathbf{h})$ ) bilinmesine ihtiyaç duyulacağı açıktır. Faz açılarının deneysel yoldan elde edilememesi kristalografide faz sorunu olarak nitelendirilir.

<sup>16</sup>Normalize yapı faktörü (Hauptman ve Karle, 1953), yapı faktörünün içeriğinin değiştirilmeden bütün yansıma sınıflarının normalizasyonuna izin vererek, saçılma açısına olan bağımlılığın ortadan kaldırılmasını sağlar ve  $|E(\mathbf{h})|^2 = \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle}$  ile tanımlanır.

## 2.4 Yapı Çözümü ve Doğrudan Yöntemler

### 2.4.1 Giriş

Faz sorununun çözümüne yönelik yöntemler yapı çözümü yöntemleri olarak bilinir. Fazların doğrudan belirlenebilmesine yönelik bir yaklaşım olan yapının tahmin edilmesi, saçılan atomların konum bilgisi yardımıyla bir başlangıç modelinin oluşturularak deneysel olarak gözlenen sonuçlarla karşılaştırılması esasına dayanır. Atom çiftleri arasındaki vektörlerin piklerini gösteren Patterson haritasının yorumlanması temeline dayanan *Patterson yöntemi* ile basit bir molekül için faz sorununun çözülmesi, daha sonra bu yöntemin yerini büyük ölçüde *Doğrudan Yöntemler'e* (DY) bırakması ile devam etmiştir. Günümüzde, DY'in dışında *çoklu eş-biçimli değiştirme* (multiple isomorphous replacement) ve *anormal saçılma* (anomalous dispersion) gibi deneysel faz belirleme teknikleri de kullanılmaktadır.

Yapı çözümüne yönelik ilk sistematik yaklaşım, ölçülen şiddetlerin Fourier dönüşümü olan bir harita (Patterson haritası) tanımlayan Patterson (1934; 1935a;b) tarafından ortaya konmuştur. Fazlara ihtiyaç duymaksızın şiddetleri Fourier katsayıları olarak içeren Patterson fonksiyonu ( $P(\mathbf{r})$ ) ise, Friedel yasası<sup>17</sup> (Friedel, 1913) kullanılarak

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h |F(\mathbf{h})|^2 \cos(2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.4.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Patterson haritası elektron yoğunluğu haritasının harmanlamasıyla oluşturulur:

$$P(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{r} - \mathbf{u})d\mathbf{u} \quad (2.4.2)$$

Burada, ( $\mathbf{u}$ ) sabit bir vektörü,  $\rho(\mathbf{u})$  ve  $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{u})$ , sırasıyla, ( $\mathbf{u}$ ) ve ( $\mathbf{r} - \mathbf{u}$ )

<sup>17</sup>Friedel yasası, ( $hkl$ ) ve ( $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ) düzlemlerinden alınan yansıma şiddetlerinin eşit olduğunu ifade eder. Bu durum Patterson fonksiyonu için  $P(\mathbf{r}) = P(-\mathbf{r})$  olacaktır.

noktalarındaki elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. Bu noktada, elektron yoğunluğu fonksiyonunun nokta uzayında bir noktanın konum vektörünü gösterdiğini, Patterson fonksiyonunun ise vektör uzayının bir elemanı (iki konum vektörü arasındaki fark) olduğunu belirtmek yerinde olacaktır<sup>18</sup>. Birim hücrede  $N$  tane atom bulunan bir yapı için Patterson haritası,  $N(N - 1)$  sayıda pik içerir ve bu pikler doğrudan atomlar arası uzaklıkla ilişkilidir. Bu nedenle, Patterson haritasında ağır atomlara ait pikler daha belirgin olacak ve böylece, ağır atomların konumları rahatlıkla belirlenebilecektir.

## 2.4.2 Tarihsel Gelişimi

### 2.4.2.1 Doğrudan Yöntemlerin Başlangıcı

Genlik bilgisinin kullanılarak fazların belirlenmesi temeline dayanan DY, ilk olarak Harker ve Kasper (1948) tarafından ortaya konmuştur. Harker ve Kasper, çok basit *sentrik*<sup>19</sup> yapılar için bazı güçlü yapı faktörlerinin işaretlerinin eşitsizlik ilişkileri ile açıkça belirlenebileceği önerisini getirmişlerdir. Bu genel ilkeyi daha büyük moleküllere genişletmek amacıyla olası işaretlerin işaret ilişkilerinden saptanacağı düşüncesine dayanan çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan ilki, benzer atomlardan oluşan yapıların yapı faktörleri için kesin bir denklem (Sayre denklemi) geliştiren Sayre (1952), ikincisi ise elektron yoğunluğunun atom merkezleri etrafında yoğunlaştığı fiziksel gerçeğinden hareketle işaret ilişkilerini matematiksel olarak türeten Cochran (1952) tarafından gerçekleştirilmiştir. Son olarak, Zachariasen (1952) bilinmeyen fazların sembollerle temsil edilebileceği düşüncesini ileri sürmüştür.

<sup>18</sup>Bu nedenle, Patterson vektörünün nokta uzayında orijin seçiminden bağımsız olduğu söylenebilir.

<sup>19</sup>Sentrik ya da bir başka adıyla sentrosimetrik bir yapı, simetri elemanlarından birinin inversiyon merkezi olduğu bir uzay grubuna sahiptir.

### 2.4.2.2 Geleneksel Doğrudan Yöntemler

Bilgisayar programı EDSAC'ın (Cochran ve Douglas, 1955) yapısı bilinen salisilik asit için işaret ilişkilerini çözmesinin ardından, Cochran (1955) triplet ilişkisini tanımlayarak DY'i *asentrik*<sup>20</sup> yapılara genişletmiştir. Cochran, güçlü üç yapı faktörüne ait fazların toplamının olasılık dağılımının sıfırda yoğunlaştığını ve bir kez temel faz bilgisinin elde edilmesiyle triplet ilişkisinin bilinmeyen fazların tahmin edilmesinde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Karle ve Hauptman (1956), daha sonra faz genişletmesi ve arıtımı için güçlü bir araç olduğu ispat edilen tanjant eşitliğini geliştirmişlerdir. Sonraki aşamalarda, sembolik ekleme yönteminin (Karle ve Karle, 1963) tanıtılması ve bu yöntemin asentrik yapıların çözümüne uygulanması (Karle ve Karle, 1964), bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak bir çok yapı çözümü programının inşa edilmesine kaynak teşkil etmiştir (Germain ve Woolfson, 1968; Sheldrick, 1975; Yao, 1981; Debaerdemaeker, Tate ve Woolfson, 1985; Debaerdemaeker ve Woolfson, 1989; Bhat, 1990; Woolfson ve Yao, 1990). Bu gelişmelerin ışığında küçük moleküler yapılar (asimetrik biriminde hidrojen dışında 100 atom bulunan) için faz sorunu 1980'lerin sonunda çözülmüştür.

### 2.4.2.3 Modern Doğrudan Yöntemler

Geleneksel yöntemlerden farklı olan Shake-and-Bake yaklaşımı (Miller, DeTitta, Jones, Langs, Weeks ve Hauptman, 1993; Weeks, DeTitta, Hauptman, Thuman ve Miller, 1994; DeTitta, Weeks, Thuman, Miller ve Hauptman, 1994; Hauptman, 1995) DY'e yeni bir katkı sağlamıştır. Shake-and-Bake yaklaşımında, Fourier haritasından büyük pikler seçilerek şartlara bağlı olmaksızın karşıt uzay faz arıtımının (shake) ardından gerçek uzay filtrelemesi (bake) yapılır. Gerçek uzayda bazı kimyasal zorlamaların uygulanmasıyla bu süreç tekrar edilir.

<sup>20</sup>Sentrik yapıların tersine, asentrik (sentrosimetrik olmayan) yapıların uzay grupları inversiyon merkezi içermezler. Asentrik uzay grupları polar ve kiral olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

### 2.4.3 Faz İlişkileri

#### 2.4.3.1 Eşitsizlik İlişkileri

Harker ve Kasper (1948) tarafından tanımlanmasının ardından eşitsizlik ilişkilerinin farklı formları elde edilmiştir (Gillis, 1948; Goedkoop, 1950; Okaya ve Nitta, 1952; de Wolff ve Bouman, 1954; Bouman, 1956; Oda, Naya ve Taguchi, 1961). Birimsel saçılma faktörü  $n_j = \frac{f_j}{\sum_{i=1}^N f_i}$  ile verilmek üzere, *birimsel yapı faktörü*<sup>21</sup>

$$U(\mathbf{h}) = \frac{F(\mathbf{h})}{\sum_{j=1}^N f_j} = \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.4.3)$$

ile verilir. Burada, birimsel saçılma faktörü  $\sum_{j=1}^N n_j = 1$  eşitliğini sağlamaktadır. Sentrik bir yapı için (2.4.3) bağıntısı

$$U(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N n_j \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.4.4)$$

şeklini alır. Cauchy eşitsizliği<sup>22</sup> yardımıyla

$$|U(\mathbf{h})|^2 \leq \frac{1}{2} [1 + U(2\mathbf{h})] \quad (2.4.5)$$

eşitsizliği elde edilir.  $|U(\mathbf{h})|$  ve  $|U(2\mathbf{h})|$  değerleri yeterince büyükse  $U(2\mathbf{h})$  nin işaretinin pozitif olduğu sonucuna varılabilir. Bu eşitsizlikler genişletilerek

<sup>21</sup>DY'in başlangıç dönemlerinde, kristal yapının özdeş atomlardan oluştuğu kabul edilmiş, fakat bunun gerçekte doğru olmadığını hesaplamalara dâhil edilmesiyle yapı faktörü ifadelerinin karmaşık hale geldiği görülmüştür. Hesaplamaların kolaylaştırılması amacıyla birimsel yapı faktörü ( $U$ ) tanımlanmıştır.

<sup>22</sup>Cauchy eşitsizliği  $\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left( \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right)$  ile verilir.

işaretlerde bağıntılara dâhil edilebilir:

$$\begin{aligned} [|U(\mathbf{h})| + |U(\mathbf{k})|]^2 &\leq \frac{1}{2} [1 + s(\mathbf{h})s(\mathbf{k})s(\mathbf{h} + \mathbf{k}) |U(\mathbf{h} + \mathbf{k})|] \\ &\quad \times [1 + s(\mathbf{h})s(\mathbf{k})s(\mathbf{h} - \mathbf{k}) |U(\mathbf{h} - \mathbf{k})|] \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

Burada  $s(\mathbf{h})$ ,  $U(\mathbf{h})$  nin işaretini göstermektedir. (2.4.6) bağıntısında tüm  $U$  terimlerinin yeterince büyük olduğu düşünülürse

$$\begin{aligned} s(\mathbf{h})s(\mathbf{k})s(\mathbf{h} + \mathbf{k}) &= 1 \\ s(\mathbf{h})s(\mathbf{k})s(\mathbf{h} - \mathbf{k}) &= 1 \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

faz ilişkilerine ulaşılır. Harker-Kasper eşitsizlikleri bu eşitsizliklerde kullanılacak olan birimsel yapı faktörlerinin büyük genliğe sahip olma şartı yüzünden pratikte pek kullanışlı değildir. Gerçekte bu şartı sağlayan çok az sayıda birimsel yapı faktörü vardır. Ancak, Karle ve Hauptman (1950) tarafından daha kullanışlı olan bir determinant eşitsizliği türetilmiştir:

$$\begin{vmatrix} 1 & U(\mathbf{h}_1) & U(\mathbf{h}_2) & \dots & U(\mathbf{h}_n) \\ U(-\mathbf{h}_1) & 1 & U(\mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_1) & \dots & U(\mathbf{h}_n - \mathbf{h}_1) \\ U(-\mathbf{h}_2) & U(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2) & 1 & \dots & U(\mathbf{h}_n - \mathbf{h}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U(-\mathbf{h}_n) & U(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_n) & U(\mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_n) & \dots & 1 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (2.4.8)$$

Determinantın derecesine bakılmaksızın eşitsizlik her zaman doğrudur. Sentrik bir yapı için  $n = 2$  ve  $\mathbf{h}_2 = 2\mathbf{h}_1$  değerleri yerine yazılarak (2.4.8) eşitsizliğinin (2.4.5) eşitsizliğine dönüşeceği kolayca görülebilir. Sentrik bir yapı için bu kez  $n = 2$  ve  $\mathbf{h}_2 \neq \mathbf{h}_1$  durumu ele alınırsa determinant

$$U(\mathbf{h}_1)U(\mathbf{h}_2)U(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2) \geq \frac{1}{2} [|U(\mathbf{h}_1)|^2 + |U(\mathbf{h}_2)|^2 + |U(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2)|^2 - 1] \quad (2.4.9)$$

eşitsizliğine basitleştirilir. Asentrik bir yapı için ise bu eşitsizlik

$$\cos [\phi(\mathbf{h}_1) - \phi(\mathbf{h}_2) - \phi(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2)] \geq \frac{|U(\mathbf{h}_1)|^2 + |U(\mathbf{h}_2)|^2 + |U(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2)|^2 - 1}{2|U(\mathbf{h}_1)U(\mathbf{h}_2)U(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2)|} \quad (2.4.10)$$

şeklini alır. (2.4.10) bağıntısı üç fazın kombinasyonunun üzerinde bir sınırlama olduğunu gösterir.

### 2.4.3.2 Yapı Değişmezleri

Yapı değişmezlerini tanımlamadan önce orijin belirleme konusuna değinmek yararlı olacaktır. Birim hücrede aynı çevreye sahip birden fazla orijin belirlemek mümkündür. Orijin simetri merkezinde ise yapı faktörü fazlarının tamamı 0 ya da  $\pi$  değerlerini alacaktır. Fazlar bu değerlere sınırlanarak orijinin, simetri merkezlerinden birinde olması sağlanabilir. Orijin konumunun, bir simetri merkezinden diğerine kaydırılmasıyla yapı faktörü fazları değişecektir. Keyfi orijin değişiminden etkilenmeyen fazlara ve bu fazların doğrusal kombinasyonlarına *yapı değişmezleri*, sadece izinli orijin değişimlerinden etkilenmeyen fazlara ve bu fazların doğrusal kombinasyonlarına ise *yapı yarı değişmezleri* denir.

Orijininin  $\mathbf{R}$  kadar ötelenmesi ile yeni yapı faktörü genlikleri ( $|F'(\mathbf{h})|$ ) ve fazları ( $\phi'(\mathbf{h})$ )

$$\begin{aligned} |F'(\mathbf{h})| &= |F(\mathbf{h})| \\ \phi'(\mathbf{h}) &= \phi(\mathbf{h}) - 2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{R} \end{aligned} \quad (2.4.11)$$

ile verilir.  $|F(\mathbf{h})|$  nin bir yapı değişmezi olduğu,  $\phi(\mathbf{h})$  nin ise ancak  $\mathbf{h} = 0$  özel durumu için bir yapı değişmezi olabileceği görülmektedir. Yapı faktörlerinin çarpımına bakılırsa, orijininin aynı şekilde  $\mathbf{R}$  kadar ötelenmesi ile yeni yapı faktörleri için

$$F'(\mathbf{h}_1)F'(\mathbf{h}_2) \dots F'(\mathbf{h}_n) = F(\mathbf{h}_1)F(\mathbf{h}_2) \dots F(\mathbf{h}_n) \exp[-2\pi i (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \dots + \mathbf{h}_n) \cdot \mathbf{R}] \quad (2.4.12)$$

eşitliği yazılabilir. (2.4.12) bağıntısından görüldüğü üzere

$$\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \dots + \mathbf{h}_n = 0 \quad (2.4.13)$$

şartının sağlanması durumunda yapı faktörlerinin çarpımı da bir yapı değişmezidir. Aşağıda yapı değişmezlerine bir kaç örnek verilmiştir:

1.  $n = 1$  için  $F_{000}$
2.  $n = 2$  için  $\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 = 0$  olması durumunda  $[F(\mathbf{h})]^2$
3.  $n = 3$  için  $\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 = 0$  olması durumunda  $F(\mathbf{h}_1)F(\mathbf{h}_2)F(-\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2) = |F(\mathbf{h}_1)F(\mathbf{h}_2)F(-\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2)| \exp \{i [\phi(\mathbf{h}_1) + \phi(\mathbf{h}_2) - \phi(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)]\}$   
(triplet değişmezi)
4.  $n = 4$  için  $\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 + \mathbf{h}_4 = 0$  olması durumunda kuartet değişmezi

#### 2.4.3.3 Fazlar Arasında Triplet İlişkisi

(2.4.13) bağıntısında,  $n = 1$  ya da  $n = 2$  için değişmez nicelikler gerçektir. (2.4.10) bağıntısı triplet değişmezi değerinin dar bir aralık içinde dağıldığını göstermektedir. Bu nedenle üç birimsel yapı faktörü değerinin 1'e çok yakın olması durumunda triplet değişmezi değerinin sıfıra çok yakın olacağı söylenebilir:

$$\phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{k}) - \phi(\mathbf{h} + \mathbf{k}) \approx 0 \quad (\text{modül } 2\pi) \quad (2.4.14)$$

Bu, yapı faktörlerinin yeterince büyük olmasıyla triplet değişmezinin de gerçek olacağı anlamına gelmektedir.

$$\phi(\mathbf{h} + \mathbf{k}) \approx \phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{k}) \quad (2.4.15)$$

Triplet değişmezi değerleri için olasılık dağılımı ifadesi

$$P(\phi_3) = \frac{1}{2\pi I_0(K(\mathbf{h}, \mathbf{k}))} \exp [K(\mathbf{h}, \mathbf{k}) \cos(\phi_3)] \quad (2.4.16)$$

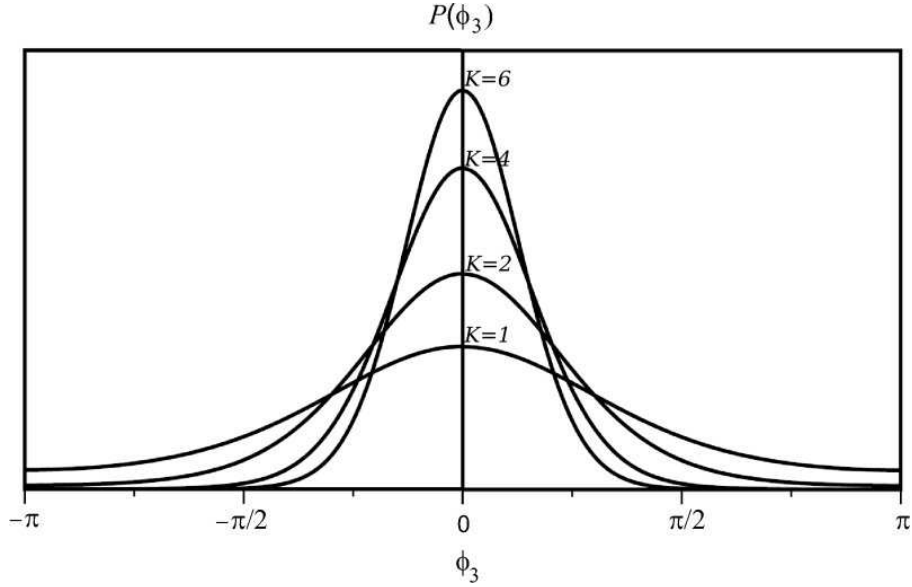
şeklinde verilebilir (Cochran, 1955). Burada,  $\phi_3 = \phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{k}) - \phi(\mathbf{h} + \mathbf{k})$  ile verilir ve  $I_0$  sıfıncı dereceden modifiye Bessel fonksiyonudur.  $P(\phi_3)$ ,  $\phi_3 = 0$  için maksimum değerini alır ve bu maksimum civarında simetriktir.  $E(\mathbf{h})$  normalize



yapı faktörü olmak üzere, bu maksimumun yüksekliği

$$K(\mathbf{h}, \mathbf{k}) = \frac{2}{\sqrt{N}} |E(\mathbf{h})E(\mathbf{k})(\mathbf{h} + \mathbf{k})| \quad (2.4.17)$$

bağıntısıyla verilen  $K(\mathbf{h}, \mathbf{k})$  ile değişmektedir.  $N$  nin azalmasıyla normalize yapı faktörü genliklerinin değeri artacak, böylece  $P(\phi_3)$  ün maksimumu artarak daha iyi bir yaklaşım elde edilmiş olacaktır. Olasılık dağılımının farklı  $K$  değerlerine göre değişimini gösteren Şekil 2.5'ten, büyük  $K$  değerlerinde dağılımın tam olarak keskinleştiği görülebilir. Cochran dağılımı, her ne kadar DY ile faz belirleme sürecinin başlangıç dönemlerinde kritik bir rol oynasa da, dağılımın  $N$  ye bağımlı olması atom sayısı fazla olan yapılar için iyi bir yaklaşım elde edilememesine neden olmaktadır. Sonraki aşamalarda, Shmueli, Rabinovich ve Weiss (1989) tarafından triplet değişmezi için herhangi bir kabule ya da yaklaşıma gereksinim duyulmayan kesin bir olasılık dağılımı elde edilmiştir.



Şekil 2.5  $\phi_3$  triplet değişmezinin farklı  $K(\mathbf{h}, \mathbf{k})$  değerleri için (2.4.16) bağıntısından hesaplanan olasılık yoğunluğu fonksiyonu  $[P(\phi_3)]$  ile değişimi.

#### 2.4.3.4 Sayre Denklemi ve Tanjant Eşitliği

Sayre (1952), "the squaring method" adını verdiği ve daha sonra bir çok önemli gelişmeye kaynak teşkil eden farklı bir yaklaşım öne sürmüştür. Sayre, kristal yapının eşit izotropik yerdeğiştirme parametrelerine sahip özdeş küresel simetrik atomlardan oluştuğunu ve  $\rho = \rho^2$  olduğunu varsayarak elektron yoğunluğu haritasında gözlenen maksimumların şiddetleriyle değil yalnızca konumlarının belirlenmesine odaklanmıştır.  $f(\mathbf{h})$  ve  $g(\mathbf{h})$ , sırasıyla,  $\rho(\mathbf{r})$  ve  $\rho^2(\mathbf{r})$  elektron yoğunluklarına karşılık gelen saçılma faktörleri olmak üzere, Sayre denklemi

$$F(\mathbf{h}) = \frac{f(\mathbf{h})}{g(\mathbf{h})V} \sum_k F(\mathbf{h})F(\mathbf{h} - \mathbf{k}) \quad (2.4.18)$$

ile verilir. Biçim faktörü olarak adlandırılan  $\frac{f(\mathbf{h})}{g(\mathbf{h})}$ , pozitif gerçel bir nicelik olduğuna göre,  $F(\mathbf{h})$  nin fazının (2.4.18) bağıntısının sağ tarafındaki toplamın fazı ile aynı olduğu açıkça görülmektedir.

Yapı faktörünün genlikler ve fazlar cinsinden yazılarak Sayre denkleminin (2.4.18) gerçel ve sanal kısımlarına oranlanması

$$\tan [\phi(\mathbf{h})] = \frac{\sum_k |F(\mathbf{k})F(\mathbf{h} - \mathbf{k})| \sin [\phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{k})]}{\sum_k |F(\mathbf{k})F(\mathbf{h} - \mathbf{k})| \cos [\phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{k})]} \quad (2.4.19)$$

eşitliğini ortaya çıkarır. (2.4.19) eşitliğinde  $F$  terimlerinin  $E$  ile değiştirilmesiyle,

$$\tan [\phi(\mathbf{h})] = \frac{\sum_k |E(\mathbf{k})E(\mathbf{h} - \mathbf{k})| \sin [\phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{k})]}{\sum_k |E(\mathbf{k})E(\mathbf{h} - \mathbf{k})| \cos [\phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{k})]} \quad (2.4.20)$$

eşitliği elde edilir. (2.4.20) eşitliği, asentrik kristallere ait kırınım şiddetlerinin fazlarını belirlemede kullanılan tanjant eşitliğidir (Karle ve Hauptman, 1956).

#### 2.4.4 Faz Belirleme Sürecinin Ana Hatları

##### *i. Normalize Yapı Faktörlerinin Hesaplanması*

(2.3) kısmında anlatılan yöntem yardımıyla ve (2.3.4) eşitliği kullanılarak normalize yapı faktörü değerleri hesaplanır.

##### *ii. Yapı Yarı Değişmezlerinin Olası Tahmini*

Sentrik yansımalar için elde edilen olasılık dağılımlarına göre fazlara işaretler atanır. Bu işlem yapılırken her faz bir güvenilirlik faktörü ile ilişkilendirilir.

##### *iii. Tripletlerin Araştırılması*

Her bir  $\mathbf{h}$  yansıması için büyük  $|E|$  değerlerine sahip tüm  $\mathbf{k}$  ve  $\mathbf{h} - \mathbf{k}$  yansıma çiftleri araştırılır. Bu yolla elde edilen faz ilişkilerinin tümüne  $\Sigma_2$  listelemesi adı verilir. Ayrıca, her bir triplet için  $K(\mathbf{h}, \mathbf{k})$  niceliği hesaplanarak güvenilirliği kontrol edilir.

##### *iv. Orijinin Tanımlanması*

Orijinin belirlenmesinde kullanılacak olan yansımaların şiddetli olmasına dikkat edilir. Faz belirleme işleminin başlangıcında, orijinin tanımlanması için seçilen fazlar, (ii.) kısımda tahmin edilen yapı yarı değişmezleri ve (v.) kısımda bahsedilecek olan sembolik fazlar bilinir. Bu faz setleri başlangıç seti olarak adlandırılır.

##### *v. Sembolik Fazların Atanması*

Bu aşamada, iki bilinen faz içeren şiddetli tripletler yardımıyla bilinmeyen üçüncü fazın elde edilmesine çalışılır, fakat, bu süreç nadiren başarılı olur. Bunun yerine,  $|E(\mathbf{h})|$  değerlerine semboller atanır. Bu semboller, sentrik durumlar için  $+$  ve  $-$  işaretleri, asentrik durumlar için  $\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}$  gibi sayısal değerlerdir. Böylece, sonraki faz belirleme aşamalarına kaynak teşkil edecek başlangıç seti tanımlanmış olur.

*vi. Tanjant Eşitliğinin Kullanılması*

Tanjant eşitliğinin sadece hesaplamada kullanılan fazlar için doğru olduğu göz önünde bulundurulursa eşitliğin bazı ağırlık terimleri ile düzeltilmesi gerektiği ortaya çıkar. Bu bağlamda, ağırlıklı tanjant eşitliğinin türetilmesine yönelik bir çok çalışma yapılmıştır (Germain, Main ve Woolfson, 1971; Hull ve Irwin, 1978; Debaerdemaeker, Tate ve Woolfson, 1985). Giacobozzo (1979) tarafından türetilen ağırlıklı tanjant eşitliği

$$\tan [\phi(\mathbf{h})] \simeq \frac{\sum_k \beta(\mathbf{k}) \sin [\phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{k})]}{\sum_k \beta(\mathbf{k}) \cos [\phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{k})]} \quad (2.4.21)$$

ile ifade edilir. Burada,  $\alpha(\mathbf{h})$

$$\alpha^2(\mathbf{h}) = \left[ \sum_k K(\mathbf{h}, \mathbf{k}) \cos [\phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{k})] \right]^2 + \left[ \sum_k K(\mathbf{h}, \mathbf{k}) \sin [\phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{k})] \right]^2, \quad (2.4.22)$$

$I_0$  ve  $I_1$ , sırasıyla, sıfırncı ve birinci dereceden modifiye Bessel fonksiyonları olmak üzere,  $\beta(\mathbf{k})$

$$\frac{I_1(\beta(\mathbf{k}))}{I_0(\beta(\mathbf{k}))} = \frac{I_1(K(\mathbf{h}, \mathbf{k}))}{I_0(K(\mathbf{h}, \mathbf{k}))} \frac{I_1(\alpha(\mathbf{k}))}{I_0(\alpha(\mathbf{k}))} \frac{I_1(\alpha(\mathbf{h} - \mathbf{k}))}{I_0(\alpha(\mathbf{h} - \mathbf{k}))} \quad (2.4.23)$$

denkleminin çözümüdür.

*2.4.4.1 Figures of Merit*

Faz belirleme işleminin sonucunda birden fazla çözümün üretileceği açıktır. Sonuçta elde edilen faz setlerinin her biri için ilgili elektron yoğunluğu haritalarını ayrı ayrı hesaplayıp yorumlayarak hangisinin doğru yapıyı verdiğini tespit etmek oldukça zahmetli ve zaman alıcı bir işlemdir. Bunu yerine, her faz setinin doğruluğu hakkında bir tahmin yürütülmesine izin veren bazı uygun fonksiyonların hesaplanması daha kolay olacaktır. Figures of merit (FOM) adıyla bilinen bu fonksiyonların doğru bir faz seti için maksimum ya da minimum değerini alması beklenir.

$\psi_0$  *Fonksiyonu.* Cochran ve Douglas (1957) tarafından tanımlanan  $\psi_0$  fonksiyonu

$$\psi_0 = \frac{\sum_h \left| \sum_k E(\mathbf{k})E(\mathbf{h} - \mathbf{k}) \right|}{\sum_h \left[ \sum_k |E(\mathbf{k})E(\mathbf{h} - \mathbf{k})|^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.4.24)$$

eşitliği ile verilir. Burada, Sayre denklemindeki (2.4.18) toplam ile aynı değerde olan  $k$  üzerinden alınan toplamlar fazları belirlenen şiddetli yansımaları,  $h$  üzerinden alınan toplamlar ise küçük  $E(\mathbf{h})$  değerlerine sahip kullanılmayan zayıf yansımaları içermektedir. İdeal durumda, tanjant eşitliğinden hesaplanan  $E(\mathbf{k})$  ve  $E(\mathbf{h} - \mathbf{k})$  nin fazları doğru ise  $k$  küçük değerler almaya eğilimli olacaktır. Böylece,  $\psi_0$  in fazların doğru bir seti için küçük değerler alması beklenir.

$MABS$  *Fonksiyonu.* Tahmin edilen triplet ilişkilerinin arasındaki tutarlılığı temsil eden MABS fonksiyonu

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha(\mathbf{h})}{\sum_h \langle \alpha(\mathbf{h}) \rangle} \quad (2.4.25)$$

ile tanımlanır (Germain, Main ve Woolfson, 1970). Burada,  $\alpha(\mathbf{h})$

$$\alpha(\mathbf{h}) = \frac{2}{\sqrt{N}} |E(\mathbf{h})| \sum_k E(\mathbf{k})E(\mathbf{h} - \mathbf{k}) \quad (2.4.26)$$

eşitliği ile tanımlanır. Doğru bir faz seti için  $MABS \approx 1$  olması beklenir. Uygulamada ise MABS için 0.9 – 1.3 arasında değerler faz setinin doğru olduğunu işaret eder (Viterbo, 2002).

$R_\alpha$  *Fonksiyonu.*  $R_\alpha$  fonksiyonu her bir tripletin beklenen istatistiksel davranışından ne kadar saptığını belirler ve

$$R_\alpha = \frac{\sum_h |\alpha(\mathbf{h}) - \langle \alpha(\mathbf{h}) \rangle|}{\sum_h \langle \alpha(\mathbf{h}) \rangle} \quad (2.4.27)$$

ile tanımlanır (Roberts, Petterson, Sheldrick, Isaacs ve Kennard, 1973). Doğru bir faz seti için  $R_\alpha$  değerinin minimum olması beklenir.

*NQUAL Fonksiyonu.*  $\eta(\mathbf{h})$ ,

$$\eta(\mathbf{h}) = \frac{1}{N} |E(\mathbf{h})| \sum_{k,l} E(\mathbf{k}) E(\mathbf{l}) E(\mathbf{h} - \mathbf{k} - \mathbf{l}) \quad (2.4.28)$$

ile verilmek üzere, diğer bir FOM fonksiyonu, NQUAL,

$$NQUAL = \frac{\sum_h |\alpha(\mathbf{h}) \eta(\mathbf{h})|}{\sum_h |\alpha(\mathbf{h})| |\eta(\mathbf{h})|} \quad (2.4.29)$$

ifadesi ile tanımlanır. NQUAL fonksiyonunun -1'e yakın değerler alması faz setinin doğru olduğunu işaret eder (Clegg, 2001).

#### 2.4.4.2 Combined Figures of Merit

Doğru faz setini elde etmek için, her bir faz seti için hesaplanan FOM fonksiyonlarını değerlendirmek yerine, çeşitli ağırlık katsayılarının atılarak bu fonksiyonların harmanlanması ile elde edilen CFOM (combined figures of merit) fonksiyonlarının tanımlanması daha kullanışlı olacaktır.

Açıklanan son iki FOM fonksiyonunun harmanlanması ile bu tez çalışması sırasında kullanılan SHELX yazılımının göz önüne aldığı CFOM

$$CFOM = \left\{ \begin{array}{ll} R_\alpha & , Q > NQUAL \\ R_\alpha + (NQUAL - Q)^2 & , Q \leq NQUAL \end{array} \right\} \quad (2.4.30)$$

şeklinde elde edilir (Sheldrick, 1990). Burada,  $Q$  parametresi genelde beklenen NQUAL değerinden 0.1 daha negatif olacak şekilde seçilir.

### 2.4.4.3 Elektron Yoğunluğu Haritası

Elektron yoğunluğu haritaları, FOM fonksiyonlarının en uygun değerlerine sahip olan en iyi faz setleri kullanılarak hesaplanırlar. Bu aşamada, kolay elde edilebilecek olmaları ve daha keskin pikler vereceği gerçeği nedeniyle bu haritalar, yapı faktörleri ( $F$ ) yerine normalize yapı faktörleri ( $E$ ) kullanılarak elde edilir. Normalize yapı faktörleri kullanılarak hesaplanan bu haritalar *E-haritaları* (E-maps) olarak adlandırılır. Sonuçta, haritada ortaya çıkan pikler atomik konumlara karşılık gelirler. Bu konumların hangi atom türlerine ait olduğu belirlenerek, ilgili atomik yarıçapların hesaplanmasıyla pikler arasındaki bağ uzunlukları ve açıları elde edilebilir.

## 2.5 Yapı Arıtımı

Kristal yapı için bir modele ulaşılma sürecinin iki farklı aşamadan oluştuğu düşünülebilir. *Yapı çözümü* olarak adlandırılan ilk aşama, DY'i, Patterson yöntemini, Fourier analizini ve her atomun yakın komşuları ile ilgili bilgiyi, kimyasal kompozisyonu, uzay grubunu ve birim hücre boyutlarını içeren yapı için yaklaşık bir modelin elde edilmesinde kullanılan diğer teknikleri kapsamaktadır. Atomlar arası uzaklıklar, bağ açıları, ısıl hareket, elektron dağılımı gibi atomik parametreler hakkında bilgi edinmek amacıyla hizmet eden ve *yapı arıtımı* olarak adlandırılan ikinci aşama ise hesaplanan ve gözlenen veriler arasındaki uyumu en iyi verecek olan modelde atomik parametrelerin değerlerinin bulunması ile ilgilenir.

Yapı arıtımında kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan ilki Fourier tekniklerine, diğeri ise doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemine dayanır.

### 2.5.1 Fark Fourier Sentezi

Gerçekleştirilen Fourier sentezinde, katsayıları (2.3.2) eşitliğinden hesaplanan yapı faktörleri  $[F^{\text{hes}}(\mathbf{h})]$  ve kırınım deneyinden elde edilen yapı faktörleri  $[F^{\text{ölç}}(\mathbf{h})]$  olan

$$\begin{aligned}\rho^{\text{hes}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_h F^{\text{hes}}(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \\ \rho^{\text{ölç}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_h F^{\text{ölç}}(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.5.1)$$

Fourier serileri elde edilir. Model yapı ile gerçek yapı arasındaki uyumu görmek amacıyla serilerin farkı alınır

$$\begin{aligned}\Delta\rho(\mathbf{r}) &= \rho^{\text{ölç}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{hes}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_h [F^{\text{ölç}}(\mathbf{h}) - F^{\text{hes}}(\mathbf{h})] \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.5.2)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkı göstermektedir. Ayrıca, ölçülen Fourier sentezinde kullanılan fazların ( $\varphi^{\text{hes}}(\mathbf{h})$ ) hesaplanana eşit olduğu varsayımı ile

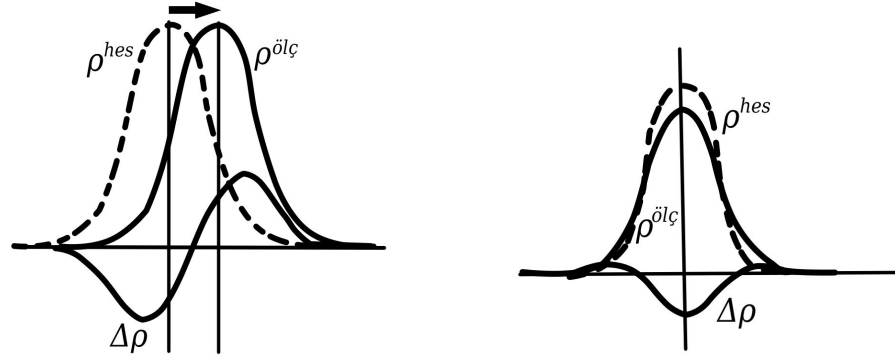
$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h [|F^{\text{ölç}}(\mathbf{h})| - |F^{\text{hes}}(\mathbf{h})|] \exp[-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} + i\varphi^{\text{hes}}(\mathbf{h})] \quad (2.5.3)$$

eşitliği elde edilir. (2.5.3) bağıntısından  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  değerleri hesaplanarak fark Fourier sentezi gerçekleştirilir. Sentez sonucunda elde edilen elektron yoğunluğu haritası ( $\Delta\rho$ -haritası) incelenerek modeldeki bazı eksiklikler ya da hatalar telafi edilebilir.

*Eksik atom.* Bu eksikliklerden biri gerçek yapıda varolan fakat, model yapıda bulunmayan atomlardır. Bu durumda, ilgili konumda  $\rho^{\text{hes}}(\mathbf{r})$  değeri sıfır olurken  $\rho^{\text{ölç}}(\mathbf{r})$  maksimum değere sahip olacaktır. Aynı konumda fark Fourier sentezi sonucunda elde edilen elektron yoğunluğu haritasında bir pik gözlenecektir. Modelde bir atomun doğru yerleştirilmesi durumunda ise  $\rho^{\text{ölç}}(\mathbf{r}) \approx \rho^{\text{hes}}(\mathbf{r})$ , dolayısıyla  $\Delta\rho(\mathbf{r}) \approx 0$  olacak ve  $\Delta\rho$ -haritasında ilgili atomun konumunda herhangi bir pik gözlenmeyecektir.

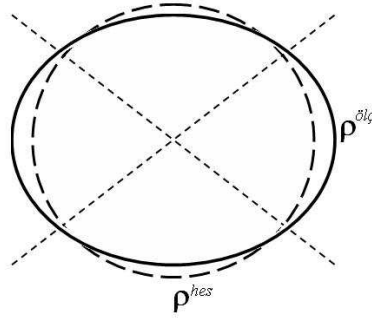


*Konum hatası.* Herhangi bir atomun hatalı konumlandırılması; doğru konum  $\rho^{\text{ölç}}$ , hatalı konum ise  $\rho^{\text{hes}}$  ile temsil edilmek üzere,  $\Delta\rho$ -haritasında  $\rho^{\text{hes}}$  nin negatif minimumuna,  $\rho^{\text{ölç}}$  nin ise hemen yakınında bir pozitif maksimuma sahip olacağı sonucunu doğuracaktır (Şekil 2.6(a)). Bu nedenle, oluşan elektron yoğunluğu gradiyentinin küçültülmesi amacıyla atomik konum, gradiyentin pozitif olduğu bölgeye doğru kaydırılır.



(a) Atomik konumlardaki hatalar.

(b) Yerdeğiştirme parametresinin değerindeki hatalar.



(c) Yerdeğiştirme parametresinin türündeki hatalar.

Şekil 2.6 Model yapıda ortaya çıkan eksiklik ya da hataların fark Fourier haritalarındaki etkileri.

*Hatalı yerdeğiştirme parametresi.* Şekil 2.6(b) model yapıda bir atomun titreşim hareketinin ihmal edildiği ya da tam olarak betimlenemediği durumu göstermektedir. Bu durumda,  $\rho^{\text{ölç}}$  yoğunluğu  $\rho^{\text{hes}}$  a göre daha küçük ve geniş bir pikle temsil edilecek ve  $\Delta\rho$ -haritasında negatif bir çıkıntı ortaya çıkacaktır. Model yapıda bir atomun titreşim hareketinin çok büyük bir değerle gösterildiği durumda ise  $\Delta\rho$  küçük bir pozitif maksimum gösterecektir. Bunlardan ayrıca, bir atomun titreşim hareketinin model yapıda izotropik, fakat gerçek hareketinin anizotropik olması durumunda,  $\Delta\rho$  iki pozitif maksimum ve iki negatif minimuma

sahip olacaktır (Şekil 2.6(c)).

### 2.5.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Doğrusal olmayan en küçük kareler problemi,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  bilinen değerleri cinsinden  $x$ ,  $y$  ve  $z$  parametreler kümesine doğrusal olarak bağımlı  $Q$  ölçülebilir fiziksel niceliğine uygulanabilir:

$$Q_N = A_N x + B_N y + C_N z \quad (2.5.4)$$

Ölçüm sayısı ( $N$ ) parametre sayısından büyükse parametreler ölçüm sonuçlarından yararlanılarak elde edilir. Her bir ölçümün ideal değerinin ( $Q_N^{\text{hes}}$ ) ölçüm değerinden  $\Delta_N$  kadar saptığı düşünülürse

$$\begin{aligned} Q_N^{\text{hes}} &= Q_{N(0)} + \Delta_N = A_N x + B_N y + C_N z \\ \Delta_N &= A_N x + B_N y + C_N z - Q_{N(0)} \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

eşitlikleri elde edilir.  $N$  tane veri için  $\Delta_N^2$  ifadesini en küçük yapan  $x$ ,  $y$  ve  $z$  parametreleri en iyi değerler olup, en küçük kareler probleminin çözümü olacaklardır. Bu durum matematiksel olarak  $Q$  ların her bir parametreye göre kısmi türevlerinin sıfıra eşit olması olarak ifade edilir:

$$\sum_N \Delta_N \frac{\partial Q_N^{\text{hes}}}{\partial x} = \sum_N \Delta_N \frac{\partial Q_N^{\text{hes}}}{\partial y} = \sum_N \Delta_N \frac{\partial Q_N^{\text{hes}}}{\partial z} = 0 \quad (2.5.6)$$

Yapı arıtımı açısından bakıldığında, doğrusal olmayan en küçük kareler problemi, kırımım deneyinden elde edilen  $m$  tane yapı faktörü ( $F_i^{\text{ölç}}$ ) değeri ile hesaplanan  $F_i^{\text{hes}}$  değerlerinin birbirine uyumlu hale getirilmesi olarak tanımlanabilir:

$$\Delta F_i = F_i^{\text{hes}}(x_1, x_2, \dots, x_n) - F_i^{\text{ölç}}; \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad m > n \quad (2.5.7)$$

Burada, arıtımda kullanılan bağımsız yansımaların sayısı ( $m$ ) arıtılan parametre sayısından ( $n$ ) büyük olmalıdır. Sözü edilen parametrelerin sayısı anizotropik atomlar için dokuz<sup>23</sup>, izotropik atomlar için ise dördttür. Minimize edilecek fonksiyon ise

$$G = \sum_{i=1}^m \omega_i (\Delta F_i)^2 \quad (2.5.8)$$

ifadesi ile verilir.  $a$  ve  $b$ , kırınım açısı ve şiddetinin farklı aralıklarındaki yansımalar için değişimdeki farklılıkları minimize edecek şekilde seçilen uygun parametreleri,  $\sigma_i$  ise standart sapmayı göstermek üzere, ağırlık fonksiyonu

$$\omega_i = \left[ \sigma_i^2 \left( F_i^{\text{ölç}} \right)^2 + (aP_i)^2 + bP_i \right]^{-1} \quad (2.5.9)$$

şeklinde yazılabilir.  $P_i$  ise  $\frac{1}{3} \left[ \left( F_i^{\text{ölç}} \right)^2 + 2 \left( F_i^{\text{hes}} \right)^2 \right]$  ile verilir. Ağırlık fonksiyonu veri kümesini oluşturan çeşitli yansımaların aynı doğrulukla ölçülememesinden kaynaklanan hatayı gidermek amacıyla kullanılır.

İkinci ve daha yüksek mertebeli terimlerin ihmal edilmesi koşuluyla  $\Delta F_i$  ifadesinin Taylor serisine açılması ile

$$\Delta F_i \approx [F_i^{\text{hes}}]_{x=x_0} - F_i^{\text{ölç}} + \sum_{r=1}^n \left[ \frac{\Delta F_i^{\text{hes}}}{\Delta x_r} \right]_{x=x_0} \Delta x_r \quad (2.5.10)$$

denklemleri elde edilir. Burada,  $x_0$  arıtılan parametrelerin başlangıç değerlerini göstermektedir. Minimize edilecek  $G$  fonksiyonu tekrar yazılırsa

$$G = \sum_{i=1}^m \omega_i \left\{ [F_i^{\text{hes}}]_{x=x_0} - F_i^{\text{ölç}} + \sum_{r=1}^n \left[ \frac{\Delta F_i^{\text{hes}}}{\Delta x_r} \right]_{x=x_0} \Delta x_r \right\}^2 \quad (2.5.11)$$

eşitliği elde edilir.  $G$  fonksiyonunun minimum olması için  $\Delta x_r$  lere göre birinci

---

<sup>23</sup>Her bir atom için bu parametrelerden üç tanesi kesirsel atomik koordinatlar, diğerleri ise anizotropik sıcaklık parametre tensörünün köşegen ve çapraz elemanları veya izotropik sıcaklık parametresidir. Bunun dışında sönüm katsayısı, ölçek faktörü gibi bazı parametrelerde arıtıma dâhil edilir.

türevinin sıfır olması gerekir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \Delta x_r} = 0 &= 2 \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^m \omega_i \left[ \frac{\partial F_i^{\text{hes}}}{\partial x_r} \right]_{x=x_0} \left[ \frac{\partial F_i^{\text{hes}}}{\partial x_k} \right]_{x=x_0} \Delta x_k \\ &+ 2 \sum_{i=1}^m \omega_i \left[ F_i^{\text{hes}} - F_i^{\text{ölç}} \right]_{x=x_0} \left[ \frac{\partial F_i^{\text{hes}}}{\partial x_r} \right]_{x=x_0} \end{aligned} \quad (2.5.12)$$

Sonuçta elde edilen  $n$  tane denklem doğrusaldır ve (2.5.12) eşitliği matris formunda

$$\mathbf{A} \Delta \mathbf{x} - \mathbf{B} = 0 \quad (2.5.13)$$

biçiminde ifade edilir. Burada  $\mathbf{A} = \mathbf{M}^T \mathbf{M}$  ve  $\mathbf{B} = \mathbf{M}^T \mathbf{C}$  olmak üzere  $m \times n$  boyutlu  $\mathbf{M}$  ve  $m \times 1$  boyutlu  $\mathbf{C}$  matrislerinin elemanları

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{ir} &= \sqrt{\omega_i} \left[ \frac{\partial F_i^{\text{hes}}}{\partial x_r} \right]_{x=x_0} \\ \mathbf{C}_{ir} &= \sqrt{\omega_i} \left[ F_i^{\text{hes}} - F_i^{\text{ölç}} \right]_{x=x_0} \end{aligned} \quad (2.5.14)$$

ile verilir. (2.5.13) doğrusal denklemler sistemi  $\Delta x_r$  ler için çözümlenerek değerleri bulunabilir.  $\Delta x_r$  değerlerinin oluşturduğu  $\Delta \mathbf{x}$  vektörü, başlangıçtaki  $x_0$  vektörüne eklenerek yeni  $\mathbf{x}$  vektörü elde edilir. Bu vektör tekrar başlangıç vektörü olarak ele alınarak denklemler iteratif olarak çözülür ve  $\Delta \mathbf{x} \approx 0$  olana dek bu iteratif süreç devam eder. Bu iteratif sürecin sonlanmasında kullanılan ölçütler (2.5.3) kısmında ayrıntılı olarak incelenecektir.

### 2.5.2.1 Kısıtlamalar

Kristal yapı, geometrileri tam olarak bilinen atom gruplarından (fenil halkası gibi) oluşuyorsa bu atom gruplarının bağ uzunlukları ve açı değerleri sabitlenerek katı (*rigid*) gruplar olarak arıtıma dâhil edilir. Bunun sayesinde, arıtılan parametreler üzerinde gerekli görülen kısıtlamalar (*constraint*) yapılarak en küçük kareler denklemlerine eklenebilir. Her bir atom için üç konumsal parametrenin arıtılması yerine, atom grubu içerisinde bir merkez atom (pivot atom) seçilerek bu atomun üç konumsal parametresinin ve atom grubunun eksensel

doğrultularda dönmesini tanımlayan üç yönelim parametresinin artırılması parametre sayısında önemli bir azalmaya neden olacaktır<sup>24</sup> (Massa, 2004). Kısıtlamaların sayısının ( $j$ ) artırılan parametre sayısından ( $n$ ) küçük olması koşuluyla, bu kısıtlamalar (2.5.7) denklemindeki ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) parametrelerine kapalı olarak  $x_i = x_i(v_1, v_2, \dots, v_j)$  şeklinde bağlıdır.  $v_j$  parametreleri ile temsil edilen kısıtlamalar bu şekilde arıtım sürecine dâhil edilerek en küçük kareler denklemleri çözülür.

Kısıtlamalar yaygın olarak hidrojen atomlarının konumlarının ve yerdeğiştirme parametrelerinin kararlaştırılmasında kullanılırlar. Elektron yoğunluğu haritasında konumlarının belirlenmesi çok zor olduğu için hidrojen atomları genellikle bağlı olacakları atoma uygun uzaklıklara ve bağlı buldukları atomlardan hesaplanacak olan izotropik yerdeğiştirme parametrelerine sahip olacak şekilde kısıtlanarak artırılırlar.

### 2.5.2.2 Sınırlandırmalar

Sınırlandırmalar (*restraint*) kullanılarak gerçekleştirilen arıtıma, beklenen (olası) bağ uzunluğu ve bazen bağ açısı değerleri (uygun ağırlıkların atanması ile) ek bir veri olarak dâhil edilir. Bu, hesaplanan ve ölçülen atomlar arası uzaklıklar arasındaki farkın (2.5.8) eşitliğindeki yapı faktörleri gibi en küçük kareler denklemlerindeki toplamlara katılacağı anlamına gelmektedir. Böylelikle, artırılan parametre sayısında bir azalma meydana gelmeyecek, fakat, ölçülen niceliklerin sayısı artmış olacaktır. Kısıtlamaların aksine, sınırlandırmalara atanan ağırlıkların değeri değiştirilerek ya da sınırlandırma değerinin değişeceği aralık bir standart sapma yardımıyla belirlenerek sınırlandırmaların arıtıma katılma oranları değiştirilebilir.

---

<sup>24</sup>Bu avantaj özellikle, kırınım şiddetlerinin zayıf, önemli yansımaların sayısının az ya da asimetric biriminde atom sayısının çok fazla olduğu yapılarda ön plana çıkmaktadır.

### 2.5.3 Yapı Arıtımında Doğruluk Ölçütleri

Çeşitli parametreler yardımıyla model yapı ile gerçek yapının birbiriyle ne kadar uyumlu olduğuna karar verilebilir. Bu parametreler artık (*residual*) faktörler olarak adlandırılır<sup>25</sup>. (2.5.2) kısmında anlatılan iteratif sürecin sonlandırılabilmesi için bu faktörlerin yapı arıtımı işlemi boyunca optimum değerlerine ulaşması gerekir (Müller, 2006). Yaygın olarak kullanılan üç artık faktör vardır:  $R$ ,  $\omega R$  ve  $S$ .

Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörlerinin birbirlerine göre ortalama sapmasını veren  $R$ -faktörü

$$R = \frac{\sum_h ||F^{\text{ölç}}(\mathbf{h})| - |F^{\text{hes}}(\mathbf{h})||}{\sum_h |F^{\text{ölç}}(\mathbf{h})|} \quad (2.5.15)$$

şeklinde verilir.  $R$ -değeri model yapının uygunluğuna ve toplanan verinin kalitesine bağlıdır. En küçük kareler yönteminde yapı faktörleri arasındaki farka atfedilen ağırlık değerlerinin (Bkz. (2.5.8)) dikkate alınmasıyla,

$$\omega R = \sqrt{\frac{\sum_h \omega [|F^{\text{ölç}}(\mathbf{h})|^2 - |F^{\text{hes}}(\mathbf{h})|^2]^2}{\sum_h \omega [|F^{\text{ölç}}(\mathbf{h})|^2]^2}} \quad (2.5.16)$$

eşitliği ile verilen  $\omega R$  faktörü tanımlanabilir. Ağırlıklı  $R$ -faktörü olarak ta bilinen bu faktör en küçük kareler yönteminde minimize edilen nicelikle doğrudan ilişkilidir. İyi veri setine sahip bir yapıda  $R$  değerinin 0.06 dan,  $\omega R$  değerinin ise 0.15 ten küçük olması beklenir. Arıtım sürecinin kalitesini belirtmede kullanılan diğer bir faktör ise  $S$  dir<sup>26</sup> ve

$$S = \sqrt{\frac{\sum_h \omega [|F^{\text{ölç}}(\mathbf{h})|^2 - |F^{\text{hes}}(\mathbf{h})|^2]^2}{(m - n)}} \quad (2.5.17)$$

ifadesi ile verilir. Burada,  $m$  ve  $n$ , sırasıyla, bağımsız yansımaların ve arıtılan

<sup>25</sup>Artık faktörler, literatürde  $R$ -faktörleri ya da kristalografik  $R$ - değerleri olarak ta bilinir.

<sup>26</sup>Aynı zamanda, *Goof*, *GoF*, *Goff* (*goodness of fit*) isimleriyle de bilinir.

parametrelerin sayısını göstermektedir. Arıtım sürecinde uygun bir ağırlık şemasının seçimiyle,  $S$  değerinin yaklaşık olarak 1'e eşit olacağı öngörülür.

## BÖLÜM ÜÇ

### YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Moleküler modellemede kullanılan kuantum mekaniksel yöntemler *ab initio*<sup>27</sup> yöntemler, yarı-deneysel yöntemler ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'dir (YFT). Bunlar, temelde çok parçacıklı sistemler için yazılan zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde yaklaşık çözümler getirmeyi hedeflemektedirler. Ab initio hesaplamalarında deneysel hiçbir parametre kullanılmazken, yarı-deneysel yöntemlerde deneysel parametreler ilave edilerek ab initio hesaplamalarında karşılaşılan matematiksel zorluklardan kaçınılmaya çalışılır. Her iki yöntemde de yapılan hesaplamalar dalga fonksiyonu temellidir (dalga fonksiyonu yöntemleri olarakta bilinirler). Ancak dalga fonksiyonu gözlenebilir bir fiziksel nicelik değildir.

YFT hesaplamaları dalga fonksiyonu yerine deneysel olarak gözlenebilir bir nicelik olan elektron yoğunluğu kullanılarak yapılmaktadır<sup>28</sup> ve YFT, taban durumu elektronik enerjisinin taban durumu elektron yoğunluğu ( $\rho$ ) ile tam olarak belirlenebileceği düşüncesine dayanır. Bir sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir karşılık gelme ilişkisi vardır. Bu ilişkinin önemi, dalga fonksiyonu yöntemleri ile karşılaştırılarak basitçe açıklanabilir.  $n$ -elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu  $4n$  (her elektron için üç uzaysal ve bir spin koordinatı) değişkenin fonksiyonu iken elektron yoğunluğu sadece üç uzaysal koordinatın fonksiyonudur. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken, elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsızdır. Özetle, 3-boyutlu elektron yoğunluğu,  $4n$ -boyutlu dalga fonksiyonuna göre daha kolay ele alınabilir. Buradaki tek problem, elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendiren fonksiyonellerin elde edilmesidir. YFT yöntemlerinin amacı, sözü edilen fonksiyonelleri aramaktır.

---

<sup>27</sup>Latince *ab initio* terimi, en baştan ya da başlangıçtan itibaren anlamına gelmektedir. *Ab initio*, herhangi bir deneysel veri kullanılmadan sadece teorik ilkelerle doğrudan türetilen hesaplamalara verilen isimdir.

<sup>28</sup>Elektron yoğunluğu sadece YFT'nin değil aynı zamanda "Atoms In Molecules (AIM)", x-ışını ve elektron kırınımı gibi birçok çalışma alanının temelini oluşturur.



### 3.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Temel İlkeleri

Atomik ve moleküler özelliklerin elektron yoğunluğundan hesaplanmasına ilişkin ilk fikir 1920'lerde birbirlerinden bağımsız olarak Enrico Fermi ve P. A. M. Dirac tarafından ideal elektron gazı üzerine yaptıkları çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Fermi (1927) ve Thomas (1927) atomları homojen elektron gazı<sup>29</sup> içerisindeki pozitif potansiyel bölgelerinin varlığı ile belirlenecek şekilde modellemiştir (Thomas-Fermi modeli). Thomas-Fermi modeli ve bu modelin Dirac (1930) tarafından geliştirilmesiyle ortaya çıkan Thomas-Fermi-Dirac modeli şaşırtıcı biçimde atomlar için iyi sonuçlar vermiş, fakat, moleküller için başarısız olmuştur. Daha sonra 1951'de Slater (1951) tarafından Hartree-Fock (HF) yaklaşımının basitleştirilmesi amacıyla geliştirilen ilk kullanışlı YFT yöntemi olan  $X_\alpha$  yöntemi ise yukarıda bahsedilen modellerden daha iyi sonuçlar vermiştir (Slater, 1975). Atomlar ve katılar için geliştirilen  $X_\alpha$  yöntemi moleküller için de kullanılmıştır, fakat, yerini daha doğru sonuçlar veren Kohn-Sham (KS) tipi YFT yöntemlerine bırakmıştır.

#### 3.1.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Son yıllarda YFT hesaplamaları KS yaklaşımı esas alınarak yapılmaktadır. Bu yaklaşımın temelleri, 1964'te Hohenberg ve Kohn (1964)'un yayınladıkları iki teorem ile atılmıştır. İlk teorem, taban elektronik durumundaki bir molekülün tüm özelliklerinin taban durumu elektron yoğunluğu fonksiyonu ( $\rho_0(x, y, z)$ ) ile belirlenebileceğini söyler. Başka bir deyişle, bir molekülün taban durumu özellikleri (enerjisi gibi) taban durumu elektron yoğunluğunun fonksiyoneliidir.

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (3.1.1)$$

Bu teorem yalnızca bir varlık teoremidir:  $F$  fonksiyonelinin var olduğunu söyler, fakat, nasıl bulunabileceği sorusunu cevaplamaz ki bu da YFT nin temel

<sup>29</sup>Verilen kaynakta homojen elektron gazı ayrıntılı olarak incelenmiştir (Martin, 2004).

problemidir. Bu teoremin önemi, moleküler özelliklerin elektron yoğunluğundan yararlanarak hesaplanabilmesinin mümkün olduğunu göstermesidir. Böylece, yaklaşık fonksiyonellerin yaklaşık sonuçları verebileceği anlamı çıkarılabilir.

Hohenberg-Kohn'un ikinci teoremi, herhangi bir deneme elektron yoğunluğunun gerçek taban durumu enerjisinden daha yüksek (veya gerçek elektron yoğunluğuna eşit ise eşit) bir enerji değeri vereceğini söylemektedir. YFT moleküler hesaplamalarında bir deneme elektron yoğunluğundan elde edilen elektronik enerji atomik çekirdeğin potansiyeli altında hareket eden elektronların enerjisidir. Bu çekirdek potansiyeli dış (external) potansiyel ( $v(\mathbf{r})$ ) olarak adlandırılır ve elektronik enerji  $E_v = E_v[\rho]$  ile gösterilir. Bu teorem,  $\rho_t$  deneme elektron yoğunluğu,  $E_0[\rho_0]$  ise  $\rho_0$  gerçek elektron yoğunluğuna karşılık gelen gerçek taban durumu enerjisi olmak üzere

$$E_v[\rho_t] \geq E_0[\rho_0] \quad (3.1.2)$$

ile ifade edilebilir.

### 3.1.2 Kohn-Sham Enerjisi ve Denklemleri

Hohenberg-Kohn'un ikinci teoremi moleküler YFT hesaplamalarının temelini oluşturan KS (Kohn ve Sham, 1965) Öz-Uyumlu Alan (ÖUA) denklemlerinin türetilmesini olanaklı kılar. KS yaklaşımının arkasındaki iki temel düşünce:

1. Moleküler enerji, terimlerin toplamı olarak ifade edilir. Bu terimlerden sadece bir tanesi diğerlerine göre küçük olup, bilinmeyen fonksiyoneli içerir. Böylece bu terimdeki büyük hatalar toplam enerjiye büyük hatalar getirmeyecektir.
2. KS orbitallerinin ilk tahmini değerini hesaplamak için KS denkleminde elektron yoğunluğu  $\rho$  nun ilk tahmini değeri kullanılır. Daha sonra bu tahmini ilk değer HF-ÖUA yöntemine benzer şekilde bu orbitalleri arıtmak

için kullanılır. Sonuçtaki KS orbitalleri enerjisi hesaplamak için kullanılan elektron yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır.

Buradaki strateji molekülün enerjisini daha sonra kesin olarak hesaplanabilen ideal enerjiden sapma ile ilişkilendirmektir. Göreceli olarak küçük olan farklılıklar bilinmeyen fonksiyoneli içerir. İdeal sistemin (etkileşimsiz referans sistemi) enerjisi, elektronların etkileşmediği ve  $\rho_r$  taban durumu elektron yoğunluğunun gerçek taban durumu sistemi ile aynı olduğu durum olarak tanımlanır:  $\rho_r = \rho_0$ . Burada molekülün elektronik enerjisinden bahsedilmektedir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı (Born ve Oppenheimer, 1927) altında, gerçek molekülün taban durumu elektronik enerjisi, herbiri taban durumu elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan elektron kinetik enerjileri, çekirdek-elektron etkileşim potansiyel enerjileri ve elektron-elektron itme potansiyel enerjilerinin toplamıdır:

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (3.1.3)$$

Çekirdek-elektron etkileşim potansiyel enerjisi bir elektronun A ile etiketlenen çekirdekler ile etkileşerek oluşturduğu potansiyelin tüm  $2n$  elektronları (çift sayıda elektronu olan kapalı kabuk modeli için) üzerinden toplamıdır:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \sum_{i=1}^{2n} \sum_A -\frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^{2n} v(\mathbf{r}_i) \quad (3.1.4)$$

Bu bölüm boyunca tüm denklemler  $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$  atomik birimleri kullanılarak verilecektir.  $\rho$  yoğunluk fonksiyonu  $\langle V_{Ne} \rangle$  içinde şöyle tanımlanabilir:

$$\int \Psi \sum_{i=1}^{2n} f(\mathbf{r}_i) \Psi dt = \int \rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1.5)$$

Burada  $f(\mathbf{r}_i)$  sistemdeki  $2n$  elektronun koordinatlarının bir fonksiyonu ve  $\Psi$  toplam dalga fonksiyonudur. (3.1.5) ve (3.1.4) denklemlerinden beklenen değer

kavramı ele alınıp,  $\langle V_{Ne} \rangle = \langle \Psi | \widehat{V}_{Ne} | \Psi \rangle$  göz önünde bulundurularak

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1.6)$$

ifadesi elde edilir. Bu durumda (3.1.3) denklemi

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (3.1.7)$$

şeklini alır. Bu denklem  $\langle T[\rho_0] \rangle$  ve  $\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$  daki fonksiyoneller bilinmediği sürece kullanılamayacağı için, Kohn ve Sham etkileşimsiz elektronlardan oluşan bir referans sistemi tanımlamıştır. Referans sistemi ile gerçek sistemin kinetik enerjileri farkı olan  $\Delta \langle T[\rho_0] \rangle$  niceliği

$$\Delta \langle T[\rho_0] \rangle \equiv \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T_r[\rho_0] \rangle \quad (3.1.8)$$

ile tanımlanır. Benzer şekilde, gerçek elektron-elektron itme enerjisi ile klasik yük-bulut Coulomb itme enerjisi arasındaki fark olan  $\Delta \langle V_{ee} \rangle$  niceliği tanımlanabilir. Bu klasik elektrostatik itme enerjisi,  $r_{12}$  uzaklığı ile ayrılmış sonsuz küçük  $\rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$  ve  $\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$  hacim elemanları için itme enerjilerinin toplamıdır. Bu durumda  $\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$  için

$$\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1) \rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.1.9)$$

ifadesi yazılabilir. Klasik yük-bulut itme etkileşimi elektron bulutunun kendi iç etkileşimini göz önüne almadığından fiziksel olarak sistemi eksik ele alır. Bu nedenle uygun bir değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneli ile telafi edilmesi gerekmektedir.

(3.1.8) ve (3.1.9) denklemleri kullanılarak, (3.1.7) denklemi tekrar yazılırsa

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1) \rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (3.1.10)$$

ifadesi elde edilir. Kinetik enerjinin referans sistemden sapması ( $\Delta \langle T[\rho_0] \rangle$ ) ile elektron-elektron itme enerjisinin klasik sistemden sapmasının ( $\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ ) toplamı değiş-tokuş-korelasyon enerji fonksiyoneli ( $E_{XC}[\rho_0]$ ) olarak adlandırılır:

$$E_{XC}[\rho_0] \equiv \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (3.1.11)$$

$\Delta \langle T \rangle$  terimi elektronların kinetik korelasyon enerjisini,  $\Delta \langle V_{ee} \rangle$  terimi ise potansiyel korelasyon ve değiş-tokuş enerjilerini göstermektedir. Son olarak moleküler enerji için

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1) \rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (3.1.12)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadedeki terimler incelenecek olursa:

- İlk terim

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \left[ \rho_0(\mathbf{r}_1) \sum_A -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right] d\mathbf{r}_1 = -\sum_A Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 \quad (3.1.13)$$

ile verilir. Bu ifade,  $\rho_0$  bilinirse integraller alınıp çekirdekler üzerinden toplanarak hesaplanabilir.

- Etkileşimsiz elektronlardan oluşan referans sisteminin elektronik kinetik enerjisini ifade eden ikinci terim, tek-elektron kinetik enerjilerinin, referans sisteminin çok-elektron taban durumu dalga fonksiyonu üzerinden toplamının beklenen değerine eşittir:

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = \left\langle \Psi_r \left| \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_r \right\rangle \quad (3.1.14)$$

Varsayılan elektronların etkileşmedikleri kabul edildiğinden, bir kapalı kabuk sistemi için  $\Psi_r$  doldurulmuş spin moleküler orbitallerinden (MO) oluşan Slater determinantı şeklinde kesin olarak yazılabilir.  $n$  elektronlu bir sistem

için,

$$\Psi_r = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_1^{KS}(1)\beta(1) & \dots & \psi_n^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_n^{KS}(1)\beta(1) \\ \psi_1^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_1^{KS}(2)\beta(2) & \dots & \psi_n^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_n^{KS}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(n)\alpha(n) & \psi_1^{KS}(n)\beta(n) & \dots & \psi_n^{KS}(n)\alpha(n) & \psi_n^{KS}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (3.1.15)$$

şeklindedir. Determinanttaki  $n^2$  spin orbitali referans sistemin KS spin orbitalleridir: her biri  $\psi_i^{KS}$  KS uzaysal orbitali ile  $\alpha$  veya  $\beta$  spin fonksiyonunun çarpımı şeklindedir. (3.1.14) denklemini Slater determinantı içeren integralleri basitleştirmek için ortaya konan Slater-Condon kuralları (Levine, 2000) kullanılarak KS orbitalleri cinsinden yazılabilir:

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle \quad (3.1.16)$$

YFT prensipte dalga fonksiyonu kavramına dayanmamaktadır. Ancak uygulamada durum bundan farklıdır. İleride değineleceği gibi, KS yaklaşımı orbitalleri elektron yoğunluğunu ve etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisini hesaplamak için kullanılmaktadır.

- Üçüncü terim, klasik elektrostatik itme enerjisi,  $\rho_0$  biliniirse kolayca hesaplanabilir.
- Değiş-tokuş-korelasyon enerji fonksiyoneli olan son terim için bazı hesaplama yöntemlerinin tasarlanması gerekmektedir. Enerji terimini elektron yoğunluğundan hesaplamak için doğru değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonelleri tasarlamak birçok kez değinildiği gibi YFT nin temel problemidir.

(3.1.12) denklemi daha etraflıca yazılacak olursa,

$$E_0 = -\sum_A Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1) \rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (3.1.17)$$

şeklini alır. Hatalara en çok maruz kalan terim daha küçük olan  $E_{XC}[\rho_0]$  terimidir ve bilinmeyen fonksiyoneli içerir.

KS denklemleri varyasyon ilkesinden yararlanılarak elde edilmiştir. Gerçek sistem ile aynı olan referans sisteminin elektron yoğunluğu

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2 \quad (3.1.18)$$

ile verilir. Bu ifade (3.1.17) enerji ifadesinde yerine yazılarak KS denklemleri elde edilir:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(1) \right] \psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1) \quad (3.1.19)$$

Burada,  $\epsilon_i^{KS}$  ler KS enerji seviyelerini ve  $v_{XC}(1)$  değiş-tokuş korelasyon potansiyelini (1 numaralı elektron için) göstermektedir. KS denklemleri,  $i$  1'den  $n$ 'ye kadar giden tek-elektron denklemlerinin bir kümesi olduğu için sistemdeki  $2n$  elektron üzerinden ayrı ayrı ifade edilir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli  $\rho(\mathbf{r})$  ye bağlı olan  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  nin fonksiyonel türevi olarak tanımlanır:

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.1.20)$$

(3.1.17) enerji denkleminde değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneline, (3.1.19) KS denklemlerinde ise  $v_{XC}$  ye ihtiyaç duyulmaktadır.

(3.1.19) denklemi yeniden

$$\widehat{h}^{KS}(1)\psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(1) \quad (3.1.21)$$

şeklinde yazılabilir. KS Hamiltoniyeni  $(\widehat{h}^{KS})$  (3.1.19) denkleminde tanımlanmıştır. YFT'nde orbitaller ve dalga fonksiyonları yoktur: bu nicelikler Kohn-Sham tarafından (3.1.7) denklemini yararlı bir hesapsal araca dönüştürmek için ortaya konmuştur.

Enerjinin orbitallere bağlı minimizasyonu sonrasında enerji denkleminden türetilen (3.1.17) KS enerji denklemi kesindir: yoğunluk fonksiyonunun  $\rho_0(\mathbf{r})$  ve değiş-tokuş-korelasyon enerji fonksiyonelinin  $E_{XC}[\rho_0]$  bilinmesi tam olarak doğru enerjiyi üretecektir. HF yaklaşımında sonuçlar elektron korelasyonu için pertürbasyon ve konfigürasyon etkileşimi kullanılarak geliştirilebilir, fakat YFT'nde hala değiş-tokuş-korelasyon enerji fonksiyonelinin geliştirilmesinin sistematik bir yolu yoktur. HF teorisi yaklaşık betimlenen sistemin kesin çözümlerini bulmaya yönelik iken, KS denklemleri kesin betimlenen sistemin yaklaşık çözümlerini bulmaya yöneliktir (Merrill, Gronert ve Kass, 1997).

KS özdeğer denklemlerini çözmek için standart yolu KS orbitallerini  $\phi_i$  baz fonksiyonları cinsinden genişletmektir:

$$\psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m c_{si}\phi_s, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (3.1.22)$$

(3.1.22) denklemi (3.1.19) KS denkleminde yerine yazılarak tek bir matris denkleme dönüştürülebilir ve her kümenin  $m$  tane denklemden oluştuğu  $m$  tane denklem takımı elde edilir. YFT hesaplaması,  $\widehat{h}^{KS}$  KS Hamiltoniyeni (3.1.19, 3.1.20, 3.1.21) için açık bir ifade elde etmeye ihtiyaç duyduğundan  $\rho(\mathbf{r})$  nin tahmin edilmesi ile başlar. Bu tahmin genellikle, moleküldeki her bir atomun elektron yoğunluklarının toplamı ile elde edilen moleküler geometride atomların etkileşmediği bir tahmindir. (3.1.22) baz seti ifadesindeki  $c$  değerlerinin ilk tahminini vermesi için KS matris elemanları  $(h_{rs} = \langle \phi_r | \widehat{h}^{KS} | \phi_s \rangle)$  hesaplanarak, KS matrisi ortogonalleştirilir ve köşegenleştirilir. Elde edilen  $c$  değerleri (3.1.19)



denkleminde daha iyi bir yoğunluk fonksiyonu hesaplamak için kullanılır. Yeni yoğunluk fonksiyonu yeni matris elemanlarının ( $h_{rs}$ ) hesaplanması için kullanılır. Bu işlemi yeni  $c$  değerlerinin ve yeni yoğunluk fonksiyonunun hesaplanması takip eder. Bu iteratif süreç ardışık döngülerdeki elektron yoğunlukları arasındaki fark neredeyse sifira yakınsayana başka deyişle öz-uyum sağlanana dek sürer. Elde edilen son yoğunluk değeri ve KS orbitalleri (3.1.17) denkleminde enerjinin hesaplanması için kullanılır.

### 3.1.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Enerji Fonksiyoneli

Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli kesin olarak biliniyorse herhangi bir yaklaşıma gerek kalmadan sistemin kesin taban durumu enerjisi de bulunabilir. Fakat  $E_{XC}[\rho_0]$  fonksiyoneli açık olarak bilinmediği için ancak yaklaşık olarak temsil edilebilir.  $E_{XC}$  ancak çok parçacıklı sistemin Schrödinger denklemi kesin olarak çözülebilirse elde edileceğinden prensipte bilinmesi imkansızdır ve bu nedenle uygulamada  $E_{XC}$  yerine ilgilenilen sisteme ilişkin makul sonuçlar üreten fonksiyonel önerilerinden yararlanır.

#### 3.1.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  için en basit yaklaşım Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'dır (LDA). Bu yaklaşım homojen elektron gazı (ya da  $\rho(\mathbf{r})$  nin sadece konumla çok yavaş değiştiği sistemler) için geliştirilmiştir. Herhangi bir nokta için sadece bu noktadaki koşullar göz önüne alındığı için yerel terimi kullanılmaktadır. Daha sonra açıklanacak "yerel olmayan" deyişle nitelenen yöntemlerde ise her noktada elektron yoğunluğunun gradiyenti de hesaplamaya dahil edilir. LDA için değiş-tokuş-korelasyon enerji fonksiyoneli ( $E_{XC}^{LDA}$ ) ve bunun türevi ( $v_{XC}^{LDA}$ ) doğrulukla hesaplanabilir (Parr ve Yang, 1989). KS yaklaşımından önce Slater tarafından geliştirilen  $X_\alpha$  yöntemi LDA'nın özel bir durumudur. Bu yöntemde, değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonelinin daha küçük olan korelasyon kısmı ihmal edilmiştir ve

kullanılan değiş-tokuş fonksiyoneli

$$E_{XC}^{X\alpha} = E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \alpha \int [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (3.1.23)$$

ile verilir.  $\alpha$  deneysel bir parametre olup, 1'den  $\frac{2}{3}$ 'e kadar olan değerler atomlar için makul sonuçlar vermektedir. İlk LDA hesaplamaları Tong ve Sham tarafından gerçekleştirilmiştir (Tong ve Sham, 1966).

### 3.1.3.2 Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA)

Homojen elektron gazındaki  $\alpha$  ve  $\beta$  spinli elektronların farklı uzaysal  $\psi_{\alpha}^{KS}$  ve  $\psi_{\beta}^{KS}$  KS orbitallerini doldurdukları düşünülürse farklı  $\rho^{\alpha}$  ve  $\rho^{\beta}$  elektron yoğunlukları bulunur. LDA yönteminin spin farklılıklarını da göz önüne alan biçimi yerel spin yoğunluğu yaklaşımı (LSDA) olarak adlandırılır. Bir ya da daha fazla çiftlenmemiş elektronlu sistemlere (radikaller gibi) uygulanabilirliği ve sıradan moleküllerde bile kesin olmayan  $E_{XC}$  fonksiyoneli kullanıldığından dolayı LSDA yöntemi tercih edilmektedir. İlk LSDA hesaplamaları Gunnarsson, Lundqvist ve Wilkens tarafından gerçekleştirilmiş (Gunnarsson, Lundqvist ve Wilkens, 1974) ve bu yöntemin verimliliği Gunnarsson ve Lundqvist tarafından gösterilmiştir (Gunnarsson ve Lundqvist, 1976). LSDA moleküler sistemlerin denge geometrileri, frekansları ve elektron-dağılımı özellikleri hakkında iyi sonuçlar verme eğilimindedir, fakat iki atomlu moleküllerin ayrışma enerjilerini betimlede yetersiz olduğu için, yerini sadece elektron yoğunluğunu değil, aynı zamanda onun gradyentini içeren yaklaşımlara bırakmak zorunda kalmıştır.

### 3.1.3.3 Gradyent-Düzeltemeli Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Atom ya da moleküldeki elektron yoğunluğu konumsal olarak büyük değişim gösterir. Bundan dolayı homojen elektron gazı modelinin bazı ciddi

yetersizliklere sahip olması şaşırtıcı değildir. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri ( $E_{XC}$ ) sadece elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda bunun gradiente (konuma bağlı olan ilk türevlere) bağlı olması düşüncesine dayanan Gradyent-Düzeltilmeli veya Genelleştirilmiş-Gradyent Yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılan bu fonksiyoneller aynı zamanda yerel olmayan fonksiyoneller adıyla da bilinir. Yerel olmayan terimi, bir noktadaki  $\rho(\mathbf{r})$  nin gradiente hesaplamak ile  $r$  koordinatlarındaki yerel noktanın sonsuz küçük uzaklığındaki  $\rho$  değerlerini örneklemenin aynı anlama gelmesinden kaynaklanmaktadır ki gradiente,  $\rho$  nun sonsuz küçük uzaklıktaki değişiminin bir ölçüsüdür.

Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri, değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ve korelasyon enerji fonksiyonelinin toplamı olarak yazılabilir (Filippi, Umrigar ve Gonze, 1996):

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (3.1.24)$$

Her ikisi de negatif olmak üzere,  $|E_X|$ ,  $|E_C|$  den daha büyüktür. Pratik YFT hesaplamalarındaki en büyük gelişim Becke88 (Becke, 1988) fonksiyonelinin ortaya çıkışı ile olmuştur. Gradyent düzeltilmeli değiş-tokuş enerji fonksiyoneline bir başka örnek ise Gill 1996 (G96) fonksiyoneli (Gill, 1996). Gradyent düzeltilmeli korelasyon enerji fonksiyonellerinin örnekleri Lee-Yang-Parr (LYP) (Lee, Yang ve Parr, 1988) ve Perdew 1986 (P86) (Perdew, 1986) fonksiyonelleridir. Bu fonksiyonellerin tümü genel olarak KS orbitallerinin ((3.1.22) denklemi) temsili için Gaussian-tipi baz fonksiyonları ile birlikte kullanılırlar. Standart Gaussian baz setlerini oluşturan analitik fonksiyonların yerine sayısal baz setleri de kullanılabilir. Sayısal baz fonksiyonları, atomik orbital dalga fonksiyonlarının çekirdeğin etrafındaki çeşitli noktalardaki değerlerinin o noktalardan geçmesi için ayarlanmış deneysel fonksiyonları içeren tablolardan oluşur. Hesaplamalarda Gaussian-tipi fonksiyonlar yerine deneysel fonksiyonlar kullanan bu baz setine bir örnek DN\*'dır (Delley ve Ellis, 1982).

### 3.1.3.4 Harman Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Harman fonksiyonelleri değiş-tokuş korelasyon enerjisini HF teorisinden hesaplanan bir terim ile artırır. HF teorisinde,  $n$  tane doldurulmuş uzaysal orbitalin elektronik enerjisi, elektronların kinetik enerjileri, elektron-çekirdek çekimi enerjisi, Coulomb potansiyel enerjisi ( $K$  Coulomb integrallerini içeren) ve değiş-tokuş enerjisinin ( $J$  değiş-tokuş integrallerini içeren) toplamıdır. KS orbitallerine bağlı bir HF değiş-tokuş enerjisi ( $E_X^{HF}$ ) türetilir. KS teorisinde kullanılan Slater determinantı, etkileşimsiz elektronlardan oluşan referans sisteminin dalga fonksiyonunun kesin çözümü olduğundan,  $E_X^{HF}$ , elektron yoğunluğu gerçek sistem ile aynı olan ve etkileşimsiz elektronlardan oluşan sistemin kesin değiş-tokuş enerjisidir<sup>30</sup>. Oysa ilgilenilen fiziksel sistemlerdeki elektronlar gerçekte etkileşmektedirler ve 3.1.11 denklemi ile tanımlanan değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli sistemin etkileşimli temsiline aittir. Bu noktada değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli oluşturulan  $E_X$  ve  $E_C$  terimlerinin  $E_{XC}$  üzerindeki ağırlıklarını betimleye yardımcı olan adyabatik bağlantı eşitliğini (Harris, 1984) (Adiabatic Connection Formula-ACF) açıklamak faydalı olacaktır. 0 ile 1 arasında reel değerler alabilen  $\lambda$  parametresi değiştirilerek, sistemin  $\lambda = 0$  iken etkileşimsiz,  $\lambda = 1$  iken tam etkileşimli gerçek temsili arasındaki durumları incelenir. Adyabatik bağlantı eşitliği  $E_{XC}[\rho]$  fonksiyoneli çeşitli terimlerin ağırlıklandırılmış toplamı biçiminde ifade edilmesi düşüncesine dayanan ve günümüzde yaygın olarak kullanılan harman değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerinin ortaya çıkışında büyük bir öneme sahiptir. Moleküler sistemler söz konusu olduğunda, en çok kullanılan harman değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli, 1988'de değiş-tokuş terimi için Becke tarafından ve korelasyon fonksiyoneli için de Lee-Yang-Parr tarafından geliştirilen (LYP) fonksiyonellerini kullanan Becke3LYP ya da B3LYP (Stephens, Devlin, Chablowski ve Frisch, 1994) adıyla bilinen üç parametrelili fonksiyoneldir:

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_X^{HF} + (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_X \Delta E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \quad (3.1.25)$$

<sup>30</sup>Bu noktada kullanılan baz setinin moleküler orbitallerin (MO) ve böylece  $E_X^{HF}$  nin doğruluğu üzerinde etkisi olduğunu unutmamak gerekmektedir.

İfadedeki terimleri tanımlarsak:

$E_X^{LSDA}$ : (3.1.3.2) bölümünde bahsedilen gradiyent düzeltmeli olmayan LSDA değiş-tokuş fonksiyoneli.

$E_X^{HF}$ : KS orbital temelli HF değiş-tokuş enerji fonksiyoneli.

$E_X^{B88}$ : Becke 88 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli.

$E_C^{VWN}$ : LDA ve LSDA yaklaşımlarındaki homojen elektron gazı için bulunan doğru fonksiyonelin bir kısmını oluşturan Vosko, Wilk, Nusair (Vosko, Wilk ve Nusair, 1980) (VWN ya da Slater VWN (SVWN)) fonksiyonudur.

$E_C^{LYP}$ : LYP korelasyon fonksiyoneli.

$a_0, a_X, a_C$ : Moleküler atomizasyon enerjileri için hesaplanan değere en uyumlu enerjiyi veren parametreler olup, değerleri  $a_0 = 0.20$ ,  $a_X = 0.72$  ve  $a_C = 0.81$  dir.

### 3.2 Baz Setleri

Baz seti atomik orbitalleri temsil etmek üzere oluşturulan bir fonksiyonlar (atomik orbitaller) kümesidir. Bunların doğrusal bileşimleri MO'lerin inşasında kullanılır. Elektronik yapı hesaplamalarında sıklıkla kullanılan iki tip baz fonksiyonu vardır: Slater Tipi Orbitaller ve Gaussian Tipi Orbitaller.

Slater Tipi Orbitaller (STO), aşağıda verilen fonksiyonel formdadır:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (3.2.1)$$

Burada,  $N$  ilgili normalizasyon sabitini,  $Y_{l,m}$  küresel harmonikleri ve  $r$  ise elektron ile çekirdek arasındaki uzaklığı göstermektedir. STO'in üstel bir ifadeye bağlı olması fonksiyon sayısının artması ile oldukça hızlı bir yakınsama sağlar.

STO aslında oldukça hassas ve doğru sonuçlar gerektiren atomik ve iki atomlu sistemlerde ve bazı yarı-deneysel yöntemlerde kullanılmaktadır.

Gaussian Tipi Orbitaller (GTO), polar veya kartezyen koordinatlar cinsinden

$$\begin{aligned}\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} \exp(-\zeta r^2) \\ \chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) &= Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z} \exp(-\zeta r^2)\end{aligned}\quad (3.2.2)$$

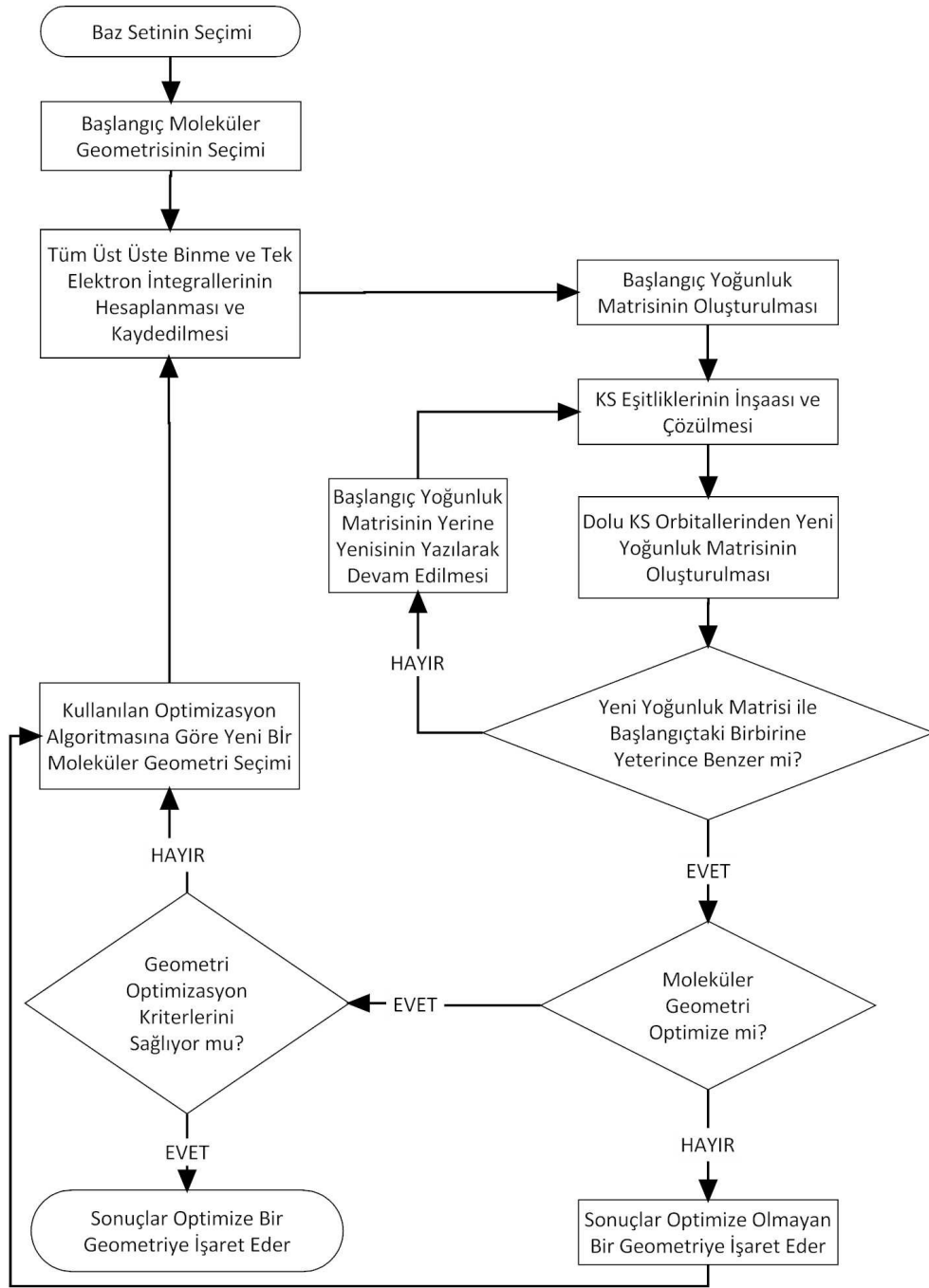
şeklinde ifade edilebilir.  $l_x$ ,  $l_y$  ve  $l_z$  nin toplamı orbitalin tipini belirlemektedir. Hesapsal maliyet açısından bakıldığında GTO'in STO'den üstün olduğu söylenebilir.

Hangi fonksiyon tipinin (GTO/STO) kullanılacağına karar verildikten sonra kaç tane fonksiyonun kullanılacağı sorusu hesaplama süresi üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Nötral atomların tüm elektronlarının mümkün olan en az sayıdaki fonksiyonla temsil edilmesiyle oluşturulan baz seti minimum baz seti olarak adlandırılır. Minimum baz setinin içerdiği fonksiyonların iki katını içeren "Double Zeta" (DZ)<sup>31</sup> tipi bazlar elde edilmiştir<sup>32</sup>. DZ bazı farklı yönlerdeki farklı bağlanmaların temsil edilmesine izin verir. Şimdiye kadar tartışılan baz fonksiyonları periyodik tablonun ilk iki satırındaki atomların  $s$ - ve  $p$ -fonksiyonları ile sınırlandırılmaktadır. Daha büyük açısal momentum fonksiyonlarının önemli olduğu elektron korelasyonunu içeren hesaplamalarda polarizasyon fonksiyonları kullanılmalıdır. Polarizasyon fonksiyonlarının bir setinin DZ bazına eklenmesiyle "Double Zeta Plus Polarizasyon" (DZP) tipi baz setleri oluşur<sup>33</sup>. Bunlara ek olarak, bir sistem için birden fazla baz seti aynı anda kullanılabilir. Molekülün ilgilenilen kısımları daha yüksek kalitedeki baz setleri ile diğer atomlar ise minimum baz setleri kullanılarak hesap yapılabilir, bu da hesapsal maliyeti düşürür.

<sup>31</sup>Burada sözü edilen zeta ( $\zeta$ ) (3.2.2) denklemindeki üstel terimde yer almaktadır.

<sup>32</sup>Minimum baz setinin içerdiği fonksiyonlar daha da artırılmış ve "Triple Zeta" (TZ), "Quadruple Zeta" (QZ), ... tipi bazlar elde edilmiştir.

<sup>33</sup>Örnek olarak, polarizasyon fonksiyonlarının iki setinin TZ'ya eklenmesiyle TZ2P tipi bazı elde edilir.



Şekil 3.1 KS-ÖUA yöntemiyle gerçekleştirilen bir moleküler geometri optimizasyonuna ait akış çizelgesi.

### 3.2.1 Etkin Kor Potansiyel

Bu kavramın ortaya çıkışında iki husus motivasyon kaynağı olmuştur:

- Atom numarası 36'dan büyük olan elementler için görelî etkilerin göz önünde bulundurulması zorunluluğudur.
- İç tabaka elektronları kimyasal açıdan önemli değîldirler. Fakat kimyasal açıdan önem arz eden değîrlîk elektronlarını tam olarak betimleyebilmek için ilgili MO'lerin çok fazla sayıda baz seti fonksiyonu kullanılarak elde edilmesi gerekmektedir <sup>34</sup>.

Bu yöntemde sadece değîrlîk elektronları ele alınıp iç tabaka elektronları Etkin Kor Potansiyel<sup>35</sup> (EKP) olarak adlandırılan bir fonksiyon yardımıyla modellenir. Tüm elektronların teker teker ele alınmayarak hesapsal maliyetin azaltılması ve tam anlamıyla görelî bir hesap yapmak yerine görelî etkilerin kısmen göz önüne alındığı bir hesaplama olanağı sunması EKP'in başlıca üstünlükleri arasında sayılabilir.

Başlangıçta ağır atomlar için HF prosedürü takip edilerek atomdaki tüm elektronları temsil eden dalga fonksiyonları elde edilir. Atomlardaki değîrlîk orbitalleri çok sayıda radyal kök içeren fonksiyonel formlara sahip oldukları için değîrlîk elektronlarını temsil edecek sanki-orbitallerin (pseudo-orbitals) iki özelliğe sahip olması gerekmektedir: dış tabakalarda HF dalga fonksiyonları ile aynı davranışa sahip olmaları ve iç tabakalarda da radyal kök içermeyecek olmaları. Sonuçta kullanılan sayısal potansiyelimsi genel olarak

$$U_{EKP}(r) = \sum_k d_k r^{n_k} \exp(-\zeta_k r^2) \quad (3.2.3)$$

ile verilen Gaussiyen formdaki bir fonksiyon setine fit edilir.  $d_k$ ,  $n_k$  ve  $\zeta_k$  parametreleri kor orbitallerinin açısâl momentumuna ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ ) bağılı olarak belirlenir. Hay ve Wadt (1985) tarafından bu parametrelerin geçiş metali atomları için olan değîrleri belirlenmiştir.

<sup>34</sup>Aksi takdirde elektronlar arasındaki etkileşme zayıf bir biçimde temsil edilecek ve değîrlîk elektronları gerektiği gibi temsil edilemeyecektir.

<sup>35</sup>Etkin Kor Potansiyel, potansiyelimsi (pseudopotential) olarakta bilinir.



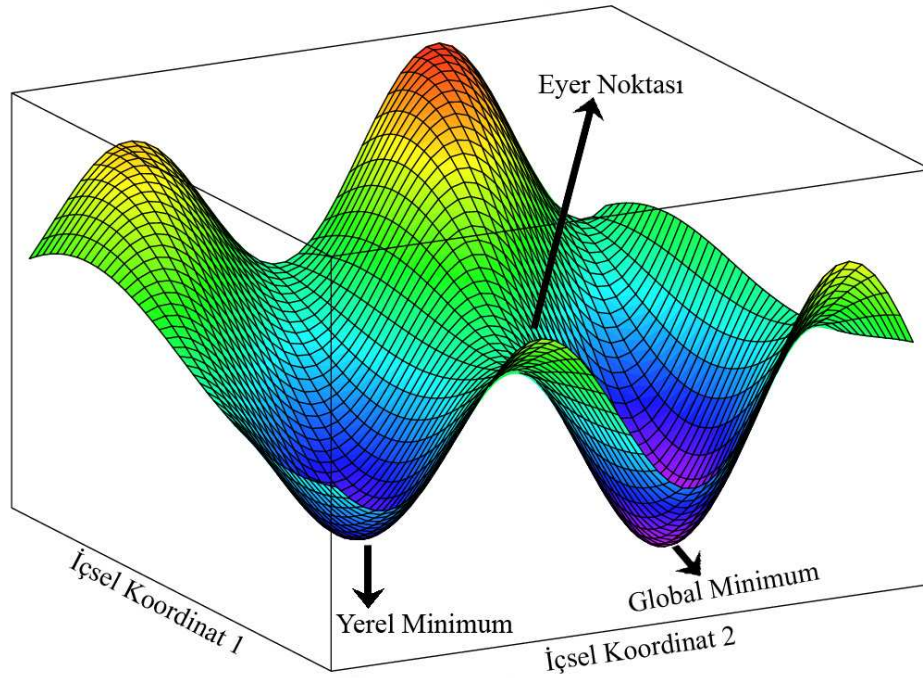
Bu tez çalışmasında incelenen komplekslerde palladyum atomu için değerlik orbitalleri  $5s-$  ve  $4d-$   $[(n + 1)s-$  ve  $(n)d-]$  orbitalleridir. İki farklı tür değerlik elektronuna sahip Pd elementi, baz fonksiyonlarının radyal kısımlarında iki tane farklı üstel ( $\zeta$ ) kullanılarak betimlenebilir. Bu tez çalışmasında yukarıda sözü edilen nedenlerden ötürü Los Alamos National Laboratory’de geliştirilen LANL2DZ etkin kor potansiyeli ve DZ baz seti kullanılmıştır.

### 3.3 Geometri Optimizasyonu

Molekülün yapısal parametrelerindeki (bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları gibi) değişiklikler genellikle onun enerjisinde ve diğer özelliklerinde de farklılıklar yaratır. Bir moleküler sistemin üzerindeki küçük yapısal değişikliklerin bu sistemin enerjisi üzerindeki etkisi potansiyel enerji yüzeyi (PEY) üzerinde takip edilebilir. Bu anlamda PEY’nin, moleküler yapı ile onun enerjisi arasında kurulan matematiksel ilişki olduğu söylenebilir. İki atomlu bir molekül için, eksenleri çekirdekler arası uzaklık ve bu bağ uzunluğundaki enerji olmak üzere iki boyutlu bir grafiktir. Daha büyük sistemler için, grafiğin boyutu molekülün serbestlik derecesi kadardır.  $n$ -tane atom içeren bir moleküler sistem için PEY  $(3n - 6)$  boyutludur (Cramer, 2004).

Şekil3.2’te bir PEY örneği görülmektedir. PEY birçok farklı minimum noktası içerir, fakat bunlardan ancak biri en düşük enerjili nokta olan global minimumdur ve denge yapısına karşılık gelir. Diğer yerel minimum noktaları, tek molekül için farklı konformasyonları ve yapısal izomerleri, birden fazla bileşene sahip sistemler için reaksiyondaki giren ve ürün moleküllerini işaret eder. Şekilde görülen eyer noktası (saddle point) ise iki denge yapısını birleştiren geçiş yapısına karşılık gelir.

Geometri optimizasyonları PEY’deki minimumları araştırırken temel olarak gradiyent ve *Hessian* matrisi niceliklerini kullanmaktadır. Sözü edilen gradiyent, elemanları toplam enerjinin içsel koordinatlara göre birinci türevi olan  $(3n - 6) \times 1$  boyutlu bir sütun matrisidir. *Hessian* matrisi, elemanları toplam enerjinin içsel



Şekil 3.2 Eyer noktasını ve minimum noktalarını gösteren bir potansiyel enerji yüzeyi örneği.

koordinatlara göre ikinci türevleri olan  $(3n - 6) \times (3n - 6)$  boyutlu bir kare matris olarak ifade edilebilir.

Gradyentin sıfır ve *Hessian* matrisinin tüm özdeğerlerinin pozitif olduğu nokta yerel minimum noktasına karşılık gelir. Özdeğerlerden birinin negatif olması ise eyer noktasını işaret eder.

Tatmin edici bir yerel minimum noktasının belirlenebilmesi için optimizasyon sırasında moleküler geometrideki değişimin üzerinde bazı sınırlamalar getirilmesi gerekmektedir. Başka bir deyişle, optimizasyon işleminin sonlanması için bazı yakınsama kriterleri tanımlanmalıdır. Bu kriterler optimizasyon algoritmasının türüne göre farklılıklar göstermektedir. Bilinen en basit optimizasyon algoritması Basamaklı İniş (Steepest Descent)'tir (Goldstein, 1965). Bunun dışında Özvektör Takibi de (Eigenvector Following) (Baker, 1986; Simons ve Nichols, 1990) basit optimizasyon algoritmaları arasında sayılabilir. Günümüzde çok

parçacıklı sistemlerin kuantum mekaniksel geometri optimizasyonlarında kullanılan algoritmalar Newton-Raphson (Sherman, 1978) algoritmasının değiştirilerek hızlandırılması esasına dayanır. Sıkça kullanılan Newton-Raphson yöntemine dayalı optimizasyon algoritmaları Eşlenik Gradyent (Conjugate Gradients) (Fletcher ve Reeves, 1964) algoritmaları [Fletcher-Reeves (FR), Polak-Ribière (PR) ve Hestenes-Stiefel (HS) (Schlick, 1998)] ve Berny (Schlegel, 1982) algoritmasıdır.

Bu tez çalışması kapsamında, geometri optimizasyonları Berny algoritması kullanılarak aşağıdaki kriterlere göre gerçekleştirilmiştir:

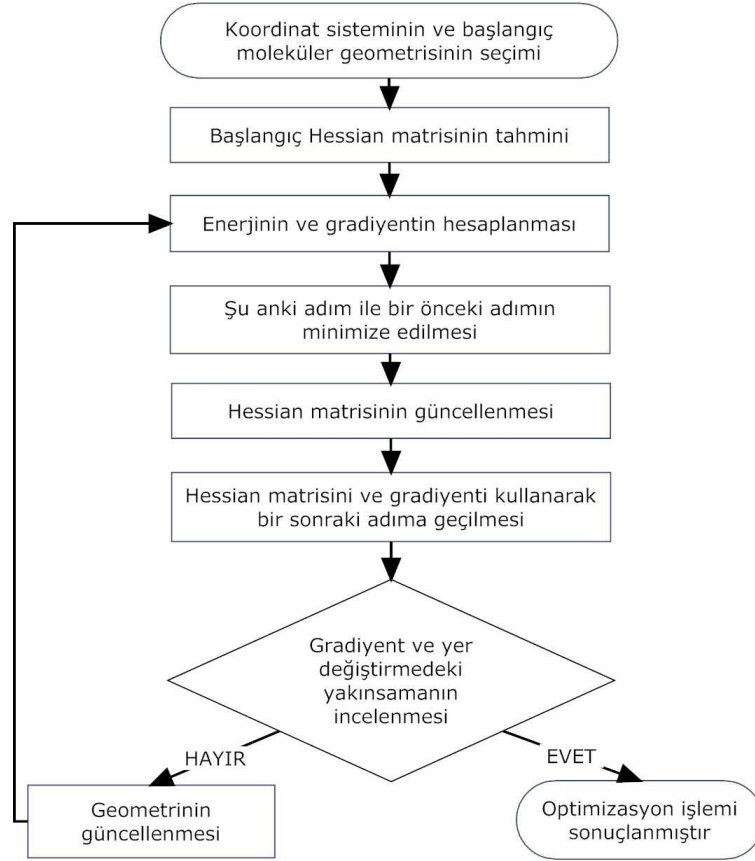
Maksimum kuvvet: Gradyentin en büyük bileşenidir ve değeri 0.00045 olmalıdır.

RMS kuvvet: Ardışık iki döngüde hesaplanan gradyent sütun vektörlerinin elemanlarının farklarının karelerinin ortalamasının kareköküdür ve değeri 0.0003 olmalıdır.

Maksimum yerdeğiştirme: Ardışık iki döngüde hesaplanan atomik konumlar arasındaki en büyük farktır ve değeri 0.0018 olmalıdır.

RMS yerdeğiştirme: Bu ardışık geometrilere ait atomik konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının kareköküdür ve değeri 0.0012 olmalıdır.

- *Berny Optimizasyon Algoritması.* *Hessian* matrisinin açık bir şekilde hesaplanması oldukça zahmetli bir işlemdir. Bu sebeple, Berny algoritması optimizasyon işleminin başlangıcında basit bir değerlik kuvvet alanı (Schlegel, 1984) kullanarak yaklaşık bir *Hessian* matrisi oluşturur ve optimizasyonun her adımında hesaplanan enerjiler ve türevleri kullanılarak analitik bir matrise ulaşıncaya dek bu yaklaşık *Hessian* matrisi güncellenir. Bu algoritmada, optimizasyon adımları tekrarlanırken doğru sonuçlara hızlı bir şekilde ulaşılabilmesi için fazladan bir koordinat takımı tanımlanarak içsel koordinatların doğrusal bağımlılığı azaltılır ve bu sayede, rasyonel fonksiyon optimizasyonu ile doğrusal arama adımları hızlandırılmış olur. Bu algoritmaya ait akış çizelgesi Şekil3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3 Berny optimizasyon algoritması için akış çizelgesi.

### 3.4 Doğal Bağ Orbital Analizi

Elektronların atomik ve MO'lere yerleştirilerek moleküldeki bağlar ve atomlar üzerinde popülasyon incelemesi amacını taşıyan Doğal Atomik Orbital (DAO) ve Doğal Bağ Orbital (DBO) analizi Weinhold önderliğindeki araştırma grubu tarafından geliştirilmiştir (Foster ve Weinhold, 1980; Reed ve Weinhold, 1983; Reed, Weinstock ve Weinhold, 1985; Reed ve Weinhold, 1985; Reed, Curtiss ve Weinhold, 1988). DBO analizi yönteminde moleküler düzenlenimdeki atomik orbitallerin yapısı (şekli) tek-elektron yoğunluk matrisi ile tanımlanarak moleküler bağlar atomlar arasındaki elektron yoğunluğundan türetilir.

DBO'leri atomik orbitallerden başlayarak MO'lere doğru giden bir serinin arasında bulunan doğal lokalize orbitallerdir. Sırasıyla, Atomik (AO), Doğal Atomik (DAO), Doğal Hibrit (DHO), Doğal Bağ (DBO), Doğal Lokalize Moleküler

(DLMO) ve son olarak MO'ler oluşturulur. Bu doğal lokalize orbitaller dalga fonksiyonunun tüm özelliklerini tam ve kesin olarak taşırlar.

Tüm orbitallerin sırayla önce A merkezinde, sonra B merkezinde, ... şeklinde yerleştiği kabul edilirse;

$$\chi_1^A, \chi_2^A, \chi_3^A, \dots, \chi_k^B, \chi_{k+1}^B, \chi_{k+2}^B, \dots, \chi_n^C, \chi_{n+1}^C, \chi_{n+2}^C, \dots \quad (3.4.1)$$

yoğunluk matrisi bir merkeze ait baz fonksiyonlarının blokları cinsinden yazılabilir.

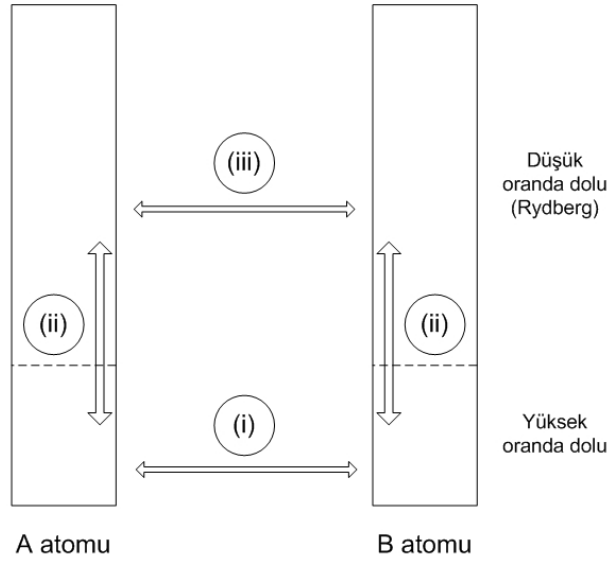
$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^{AA} & \mathbf{D}^{AB} & \mathbf{D}^{AC} & \vdots \\ \mathbf{D}^{AB} & \mathbf{D}^{BB} & \mathbf{D}^{BC} & \vdots \\ \mathbf{D}^{AC} & \mathbf{D}^{BC} & \mathbf{D}^{CC} & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.4.2)$$

$\mathbf{D}^{AA}$  bloğunu köşegenleştiren değerler, moleküler düzenlenimde A atomunun doğal atomik orbitalleridir. Benzer şekilde  $\mathbf{D}^{BB}$ ,  $\mathbf{D}^{CC}$ , ... blokları için söylenebilir. DAO'ler ortogonal değildir. Bu orbitalleri kullanarak yapılan popülasyon analizinde, orbital doluluk sayıları toplam elektron sayısına eşit olmayacaktır. Bu nedenle, orbitaller ortogonal hale getirilmelidir.

DAO'ler, izole bir atomun dolu atomik orbitallerine karşılık gelen "doğal minimum baz" (natural minimal basis) ve doluluk sayısına bağlı olan doğal Rydberg orbitalleri olmak üzere ikiye ayrılabilir. Doğal minimum baz olarak nitelendirilen DAO'ler güçlü bir şekilde doldurulmuş iken Rydberg DAO'lerinin doluluk oranı sifıra yakındır. DAO'lerin ortogonalizasyon işleminin basamakları aşağıda sıralanmıştır:

1. Yoğunluk matrisindeki her atomik blok ön-DAO'ler olarak adlandırılan ortogonal olmayan DAO'lerin bir kümesini oluşturmak üzere köşegenleştirilir.
2. Her bir merkez için yüksek oranda dolu olan ön-DAO'ler doluluk-ağırlıklı yöntem yardımıyla diğer merkezdekilerle ortogonal hale getirilir.

3. Her bir merkez için düşük oranda dolu olan ön-DAO'ler aynı merkezdeki yüksek oranda dolu olan DAO'ler ile Gram-Schmidt ortogonalizasyon yöntemi kullanılarak ortogonal hale getirilir.
4. Düşük oranda dolu olan DAO'ler doluluk-ağırlıklı yöntem kullanılarak diğer merkezlerdeki tüm düşük oranda dolu olan DAO'ler ile ortogonal hale getirilir.



Şekil 3.4 DAO analizinde ortogonalizasyon işlemi basamaklarının gösterimi.

Sonuçta elde edilen ortogonal DAO'lerden oluşan yoğunluk matrisinin köşegen elemanları orbital popülasyonlarını, bir merkeze ait orbitallerden gelen katkıların toplamı ise atomik yükleri verecektir. DAO'ler yoğunluk matrisinde tanımlandığı için orbitallerdeki elektron sayılarının 0 ile 2 arasında olacağı kesindir. Büyük baz setlerinin seçilmesiyle daha gerçekçi sonuçların elde edilmesine olanak sağlaması açısından DAO'lerin kullanılması bir avantajdır.

Bu analiz "correlated" dalga fonksiyonları için gerçekleştirilebilir, fakat elde edilen sonuçlar gerçekçi olmayacaktır. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir: bir atom için türetilen DAO'ler atomdan çok uzakta olabilir ve bu DAO'ler diğer çekirdeğe ait elektron yoğunluğunu temsil ederler, fakat bu elektron yoğunluğu hangi atom için türetiliyse o atomun elektron yoğunluğunu temsil edeceği fikriyle hesap yapılır. Bu yüzden, bu analiz hatalı sonuçlar verecektir.

Yoğunluk matrisi DAO'ler cinsinden yazıldıktan sonra atomlar arasındaki bağlar köşegen-dışı elemanlardan bulunabilir. Bu işlemin basamakları şöyledir:

1. Yoğunluk matrisinde bir atomik bloğun doluluk oranı 2'ye çok yakın ( $> 1.999$ ) olan DAO'leri kor orbitaller olarak adlandırılır ve bu orbitallerin yoğunluk matrisine olan katkıları çıkarılır. Çünkü, kor elektronlarının ve ortaklanmış elektron çiftlerinin yerleştiği bu orbitaller kimyasal bağlanmaya katkı vermezler.
2. Yoğunluk matrisinde bir atomik bloğun doluluk oranı 2'ye yakın ( $> 1.90$ ) olan DAO'leri ortaklanmamış elektron çiftlerini barındıran orbitaller olarak adlandırılır ve moleküldeki kimyasal bağlanmaları elde etmek için bu orbitallerin yoğunluk matrisine olan katkıları çıkarılır.
3. Bu basamakta atom çiftleri (AB, AC, BC, ...) göz önüne alınır. Kor ve ortaklanmamış elektron çiftlerini barındıran orbitallerin katkıları çıkarılmış olan yoğunluk matrisinde ikili alt-bloklar köşegenleştirilir. Elde edilen özvektörler DBO'leridir ve bunlara karşılık gelen özdeğerler de elektron popülasyonunun sayısal değerleridir.
4. Kor, ortaklanmamış elektron çiftlerini barındıran ve bağ orbitallerinin doluluk sayılarının toplamı elektron sayısından küçükse bağa katılan elektronların sayıca daha fazlasını elde etmek üzere bir önceki basamak tekrar edilerek yeni DBO'leri oluşturulur.

DBO'leri elde edildikten sonra DAO'lerin doğrusal bileşimi olarak yazılıp hangi atomik orbitallerin bağa katıldığı belirlenebilir. DBO'lerinin oluşturduğu bir bağ,  $\sigma_{AB}$ , A ve B atomlarının değerlik hibritlerinin ya da DHO'lerinin ( $h_A$  ve  $h_B$ ) cinsinden

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (3.4.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,  $c_A$  ve  $c_B$ , sırasıyla, A ve B atomlarının kutuplanma katsayıları olup,  $|c_A|^2 + |c_B|^2 = 1$  koşulunu sağlarlar.  $c_A = c_B$  durumu kovalent,  $c_A \gg c_B$  durumu ise iyonik bağı betimlemektedir. (3.4.3) eşitliğine

benzer şekilde anti-bağlanma için

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (3.4.4)$$

yazılabilir.  $h_A$  ve  $h_B$  hibritleri, klasik Pauling hibritleşme şemasına uygun olarak, A ve B atomlarının DAO'lerinden inşa edilirler, fakat, DHO'lerin hibritleşmeleri ve kutuplanmaları elektron yoğunluğunun mümkün olan en iyi betimlemesini verecek şekilde nümerik olarak optimize edilir.

### 3.5 Kısım Yaklaşımı

Moleküler kısım analizinin ortaya çıkışındaki temel düşünce, molekülün kısımlara (fragment) ayrılarak, molekülün moleküler orbitallerinin kısımların orbitalleri cinsinden ifade edilebilmesidir. Molekülü oluşturan kısımlar tek bir atom ya da büyük moleküler parçalar olabileceği gibi ligandlar, fonksiyonel gruplar ve alıcı-verici komplekslerindeki moleküllerin tamamı olabilir. Moleküler orbitallerin kısım orbitallerinin (KO) etkileşimleri cinsinden ele alınması molekülün bağlanma durumlarının incelenmesini kolaylaştıracaktır. Uygulamada, her bir kısım için yapılan hesaplamalardan elde edilen KO'leri, sistemin tümü için yapılacak yeni hesaplamalarda baz fonksiyonları olarak kullanılırlar. Kısımların simetriye sahip olmaları durumunda, KO'lerinin simetri kombinasyonları sonucu oluşturulan simetrik KO'leri (SKO) baz fonksiyonları olarak kullanılırlar. Hesaplamalarda SKO'lerinin ele alınmasıyla molekülün indirgenemez gösterimleri cinsinden ifade edilebilen sonuçlar elde edilmesi sağlanır (te Velde ve diğer., 2001).

KS YFT hesaplamaları kapsamında kısım orbitalleri elde edilirken, molekülün bir bütün olarak hesaplanan enerjisi ( $E[\rho]$ ) ve molekülü oluşturan kısımların enerjileri toplamı dikkate alınır  $\left( E_F[\rho] = \sum_F \varepsilon_F[\rho, \mathbf{r}] \right)$ . Bahsedilen iki enerji arasındaki fark ( $\Delta E[\rho]$ ) en küçük olana dek öz uyumlu hesaplamalar devam eder



(Guerra, Snijders, te Velde ve Baerends, 1998).

$$\Delta E[\rho] = E[\rho] - E_F[\rho] = \int \left( \varepsilon[\rho, \mathbf{r}] - \sum_F \varepsilon_F[\rho, \mathbf{r}] \right) d\mathbf{r} \quad (3.5.1)$$

## BÖLÜM DÖRT

### DENEYSEL AYRINTILAR VE HESAPLAMALAR

#### 4.1 Kompleks 1

##### 4.1.1 X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar

X-ışını kırınımı deneyi için trans-[1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden] dikloro(trifenilfosfin- $\kappa$ P)palladyum(II) bileşiğine ait  $0.40 \times 0.21 \times 0.09 \text{ mm}^3$  boyutlarında uygun bir kristal örnek seçilerek, difraktometrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Kırınım şiddeti verileri oda sıcaklığında (293 K) MoK $_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073$ ) radyasyonu kullanılarak STOE IPDS II difraktometresi ile toplanmıştır. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde kompleksin monoklinik  $P2_1/n$  uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri  $[1.85^\circ < \theta < 29.23^\circ]$  kırınım aralığında toplanan 26499 yansıma kullanılarak X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) yazılımı yardımıyla belirlenmiştir. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla  $[1.85^\circ < \theta < 29.79^\circ]$  aralığında 9467 bağımsız yansıma  $-19 < h < 17$ ,  $-20 < k < 20$ ,  $-22 < l < 23$  değerlerinde toplanmıştır. Toplanan veriler üzerindeki Lorentz-polarizasyon ve soğurma düzeltmeleri X-RED yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Yapı doğrudan yöntemler kullanılarak WinGX (Farrugia, 1999) programı içinde kontrol edilebilen SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) yazılımı aracılığıyla çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve anizotropik ısı yer değiştirme parametrelerini içeren 392 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm hidrojen atomları, C-H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93, metil grupları için 0.96 ve metilen grupları için 0.97 Å olacak şekilde uygun binici (riding) modeller kullanılarak konumlandırılmıştır.

Bileşiğe ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar Tablo 4.1'de listelenmiştir.

Tablo 4.1 Kompleks 1'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kristalografik Veriler	
Kapalı Formül	[PdCl <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P)]
Renk/Şekil	Sarı-Plaka
Formül Ağırlığı	717.96
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Birim Hücre Parametreleri	<i>a</i> = 13.9423(6)Å <i>b</i> = 14.7120(8)Å <i>c</i> = 17.2894(7)Å <i>β</i> = 105.446(3)°
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	3418.3(3)
Z	4
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.395
Veri Toplama	
Difraktometre	Stoe IPDS II
Ölçüm Yöntemi	<i>ω</i> -tarama
<i>T</i> <sub>min</sub> – <i>T</i> <sub>mak</sub>	0.823-0.933
<i>F</i> (000)	1472
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Soğurma katsayısı ( <i>μ</i> ) (mm <sup>-1</sup> )	0.77
Arıtım	
Arıtım yöntemi	Tam matris en küçük kareler ( <i>F</i> <sup>2</sup> )
Bağımsız yansıma sayısı	9467
Gözlenen yansıma sayısı	5018
Veri / parametre	9467 / 392
S ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.83
R indisleri [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> = 0.046, <i>ωR</i> = 0.0809
R indisleri (tüm veriler)	<i>R</i> = 0.105, <i>ωR</i> = 0.0937
Ağırlık Çarpanı	$\omega = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0266P)^2]^{-1}$ , $P = \frac{1}{3}[F_o^2 + 2F_c^2]$
$\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{mak}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-1.03, 0.78
$\Delta/\sigma_{mak}$	0.001

### 4.1.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar

Optimizasyon süreci, trans-[1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden] dikloro(trifenilfosfin- $\kappa$ P)palladyum(II) bileşiğinin kristalografik geometrisi başlangıç geometrisi kabul edilerek Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak Gaussian03W (Gaussian Inc., 2004) yazılımı içine gömülü yarı-görelî (quasi-relativistic) LanL2DZ (Effective core pseudo-potential plus double zeta) baz seti yardımıyla gerçekleştirilmiştir. YFT hesaplamalarında Becke'nin üç parametrelî hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP kullanılmıştır. Kapalı ve açık tabakalar sırasıyla sınırlı (restricted) ve sınırsız (unrestricted) Kohn-Sham öz-uyumlu alan eşitlikleriyle ele alınmıştır. Moleküldeki 368 elektron 1209'u primitif ve 473'ü kartezyen Gaussian baz fonksiyonlarıyla temsil edilirken, 58 iç tabaka elektronu Etkin Kor Potansiyel'e dahil edilmiştir. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri şu değerlerin aşığısındaki değerlere sahip durağanımsı bir noktaya yakınsamıştır: maksimum kuvvet için  $5.9 \times 10^{-5}$  hartree/bohr, RMS kuvvet için  $1.1 \times 10^{-5}$  hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için  $4.5 \times 10^{-4}$  Å ve RMS yer değiştirme için  $9.5 \times 10^{-5}$  Å.

## 4.2 Kompleks 2

### 4.2.1 X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar

X-ışını kırınımı deneyi için trans-Bis[1,3-bis(2,4-dimetilfenilimidazolidin-2-iliden)]dikloropalladyum(II) bileşiğine ait  $0.20 \times 0.12 \times 0.01$  mm<sup>3</sup> boyutlarında uygun bir kristal örnek seçilerek, difraktometrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Kırınım şiddeti verileri oda sıcaklığında (293 K) MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ ) radyasyonu kullanılarak STOE IPDS II difraktometresi ile toplanmıştır. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi değerlendirildiğinde kompleksin monoklinik  $P2_1/n$  uzay grubunda kristallendiği görölmüştür. Birim hücre parametreleri [ $1.47^\circ < \theta < 24.22^\circ$ ] kırınım aralığında toplanan 14856

yansıma kullanılarak X-AREA yazılımı yardımıyla belirlenmiştir. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla  $[1.70^\circ < \theta < 27.50^\circ]$  aralığında 8314 bağımsız yansıma  $-18 < h < 18$ ,  $-15 < k < 15$ ,  $-27 < l < 27$  değerlerinde toplanmıştır. Toplanan veriler üzerindeki Lorentz-polarizasyon ve soğurma düzeltmeleri X-RED yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Yapı doğrudan yöntemler kullanılarak WinGX programı içinde kontrol edilebilen SHELXS-97 yazılımı aracılığıyla çözülmüştür. Yapı artımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve anizotropik ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 384 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm hidrojen atomları, C-H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93, metil grupları için 0.96 ve metilen grupları için 0.97 Å olacak şekilde uygun binici (riding) modeller kullanılarak konumlandırılmıştır. Ayrıca, moleküler yapıdaki tüm metil grupları dönü düzensizliği gösterdiği için bu gruplara bağlı hidrojen atomları iki alternatif konuma yerleştirilmiştir.

Bileşiğe ait kristalografik veriler, veri toplama ve artım sürecine ilişkin ayrıntılar Tablo 4.2'de verilmiştir.

#### **4.2.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar**

Optimizasyon süreci, trans-Bis[1,3-bis(2,4-dimetilfenilimidazolidin-2-iliden)] dikloropalladyum(II) bileşiğinin kristalografik geometrisi başlangıç geometrisi kabul edilerek Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak Gaussian03W yazılımı içine gömülü yarı-görelî (quasi-relativistic) LanL2DZ (Effective core pseudo-potential plus double zeta) baz seti yardımıyla gerçekleştirilmiştir. YFT hesaplamalarında Becke'nin üç parametrelî hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP kullanılmıştır. Kapalı ve açık tabakalar sırasıyla sınırlı (restricted) ve sınırsız (unrestricted) Kohn-Sham öz-uyumlu alan eşitlikleriyle ele alınmıştır. Moleküldeki 380 elektron 1300'ü primitif ve 506'sı kartezyen Gaussian baz fonksiyonlarıyla temsil edilirken, 48 iç tabaka elektronu Etkin Kor Potansiyel'e dahil edilmiştir. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri şu değerlerin aşığısındaki değerlere

Tablo 4.2 Kompleks 2'ye ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kristalografik Veriler	
Kapalı Formül	[PdCl <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
Renk/Şekil	Sarı-Plaka
Formül Ağırlığı	734.07
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Birim Hücre Parametreleri	<i>a</i> = 13.8713(9)Å <i>b</i> = 12.1365(6)Å <i>c</i> = 21.5499(15)Å <i>β</i> = 93.187(5)°
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	3622.3(4)
Z	4
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.346
Veri Toplama	
Difraktometre	Stoe IPDS II
Ölçüm Yöntemi	<i>ω</i> -tarama
<i>T</i> <sub>min</sub> – <i>T</i> <sub>mak</sub>	0.874-0.993
<i>F</i> (000)	1520
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Soğurma katsayısı ( <i>μ</i> ) (mm <sup>-1</sup> )	0.691
Arıtım	
Arıtım yöntemi	Tam matris en küçük kareler ( <i>F</i> <sup>2</sup> )
Bağımsız yansıma sayısı	8314
Gözlenen yansıma sayısı	3824
Veri / parametre	8314 / 384
S ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.814
R indisleri [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> = 0.0515, <i>ωR</i> = 0.0978
R indisleri (tüm veriler)	<i>R</i> = 0.1339, <i>ωR</i> = 0.1153
Ağırlık Çarpanı	$\omega = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0428P)^2]^{-1}$ , $P = \frac{1}{3}[F_o^2 + 2F_c^2]$
$\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{mak}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.954, 0.939
$\Delta/\sigma_{mak}$	<0.001

sahip durağanmsı bir noktaya yakınsamıştır: maksimum kuvvet için  $0.5 \times 10^{-5}$  hartree/bohr, RMS kuvvet için  $1.0 \times 10^{-7}$  hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için  $12.52 \times 10^{-4}$  Å ve RMS yer değiştirme için  $1.59 \times 10^{-4}$  Å.

### 4.3 Kompleks 3

#### 4.3.1 X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar

X-ışını kırınımı deneyi için trans-Bis[1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(2,4,6-trimetil fenil)-imidazolidin-2-iliden]dikloropalladyum(II) bileşine ait  $0.20 \times 0.20 \times 0.10$  mm<sup>3</sup> boyutlarında uygun bir kristal örnek seçilerek, difraktometrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Kırınım şiddeti verileri oda sıcaklığında (293 K) MoK<sub>α</sub> ( $\lambda = 0.71073$ ) radyasyonu kullanılarak Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi ile toplanmıştır. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi değerlendirildiğinde kompleksin monoklinik  $P2_1/c$  uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri 25 yansıma kullanılarak CRYSDA yazılımı yardımıyla belirlenmiştir. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla  $[1.30^\circ < \theta < 25.97^\circ]$  aralığında 5290 bağımsız yansıma  $0 < h < 19$ ,  $0 < k < 10$ ,  $-25 < l < 24$  değerlerinde toplanmıştır. Toplanan veriler üzerindeki Lorentz-polarizasyon ve soğurma düzeltmeleri X-RED yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Yapı doğrudan yöntemler kullanılarak WinGX programı içinde kontrol edilebilen SHELXS-97 yazılımı aracılığıyla çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve anizotropik ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 290 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm hidrojen atomları, C-H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93, metil grupları için 0.96 ve metilen grupları için 0.97 Å olacak şekilde uygun binici (riding) modeller kullanılarak konumlandırılmıştır. Ayrıca, moleküler yapıdaki tüm metil grupları dönü düzensizliği gösterdiği için bu gruplara bağlı hidrojen atomları iki alternatif konuma yerleştirilmiştir.

Bileşiğe ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Kompleks 3'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kristalografik Veriler	
Kapalı Formül	[PdCl <sub>2</sub> (C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
Renk/Şekil	Sarı-Prizmatik
Formül Ağırlığı	1022.49
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Birim Hücre Parametreleri	<i>a</i> = 15.927(2)Å <i>b</i> = 8.489(2)Å <i>c</i> = 20.309(5)Å <i>β</i> = 99.213(2)°
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	2710.4(10)
Z	2
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.253
Veri Toplama	
Difraktometre	Enraf-Nonius CAD-4
Ölçüm Yöntemi	$\omega - 2\theta$ tarama
$T_{min} - T_{mak}$	0.909-0.953
<i>F</i> (000)	1080
Soğurma düzeltmesi	Çoklu tarama
Soğurma katsayısı ( $\mu$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.486
Arıtım	
Arıtım yöntemi	Tam matris en küçük kareler ( <i>F</i> <sup>2</sup> )
Bağımsız yansıma sayısı	5290
Gözlenen yansıma sayısı	3057
Veri / parametre	5290 / 290
S ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.040
R indisleri [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> = 0.0563, $\omega R$ = 0.1299
R indisleri (tüm veriler)	<i>R</i> = 0.1411, $\omega R$ = 0.1654
Ağırlık Çarpanı	$\omega = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0619P)^2 + 3.9647P]^{-1}$ , $P = \frac{1}{3} [F_o^2 + 2F_c^2]$
$\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{mak}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.532, 0.656
$\Delta/\sigma_{mak}$	<0.001

### 4.3.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar

Optimizasyon süreci, trans-Bis[1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden]dikloropalladyum(II) bileşiğinin kristalografik geometrisi



başlangıç geometrisi kabul edilerek Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak Gaussian03W yazılımı içine gömülü yarı-görelî (quasi-relativistic) LanL2DZ (Effective core pseudo-potential plus double zeta) baz seti yardımıyla gerçekleştirilmiştir. YFT hesaplamalarında Becke'nin üç parametrelî hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP kullanılmıştır. Kapalı ve açık tabakalar sırasıyla sınırlı (restricted) ve sınırsız (unrestricted) Kohn-Sham öz-uyumlu alan eşitlikleriyle ele alınmıştır. Moleküldeki 540 elektron 1928'i primitif ve 750'si kartezyen Gaussian baz fonksiyonlarıyla temsil edilirken, 48 iç tabaka elektronu Etkin Kor Potansiyel'e dahil edilmiştir. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri şu değerlerin aşığısındaki değerlere sahip durağanımsı bir noktaya yakınsamıştır: maksimum kuvvet için  $2.8 \times 10^{-5}$  hartree/bohr, RMS kuvvet için  $0.5 \times 10^{-5}$  hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için  $1.28 \times 10^{-4}$  Å ve RMS yer değiştirme için  $2.5 \times 10^{-5}$  Å.

#### 4.4 Doğal Bağ Orbitali ve Moleküler Kısım Analizi Hesaplamaları Ayrıntıları

Tez kapsamında ele alınan komplekslerin DBO analizleri, MP2 pertürbasyon teorisi kullanılarak Gaussian03W programı içine gömülü NBO 3.1 (Carpenter ve Weinhold, 1988) yazılımında gerçekleştirilmiştir.

Moleküler kısım analizi hesaplamaları gerçekleştirilirken, tez kapsamında ele alınan komplekslerin, NHK ve molekölün kalan diğer parçası olmak üzere iki temel kısımdan oluştukları düşünölmüştür. Buna göre, KY altında, komplekslerin moleküler orbitalleri bu iki kısma ait kısım orbitalleri cinsinden ifade edilmiştir. Böylece, her bir kısmın moleküler orbitallerinin kompleksin tamamına ait moleküler orbitallerin oluştumlarına verdikleri katkılar hesaplanabilmektedir. Sonuçta, kompleksin NHK ve diğer parçasına ait sonuçlar kullanılarak moleküler orbital etkileşim diyagramı oluşturulmuştur.

Moleküler kısım analizi hesaplamaları ADF (Scientific Computing and Modelling NV, 2008) (Amsterdam Density Functional) yazılımı kullanılarak,

Morokuma (Morokuma, 1971; Kitaura ve Morokuma, 1976) ve Ziegler-Rauk-tipi (Ziegler ve Rauk, 1977; 1979) enerji ayrışım şemaları uyarınca hesaplanmıştır. Ayrıca, hesaplamaların tamamında görelî baz seti ZORA/DZ ve B3LYP hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kullanılmıştır.

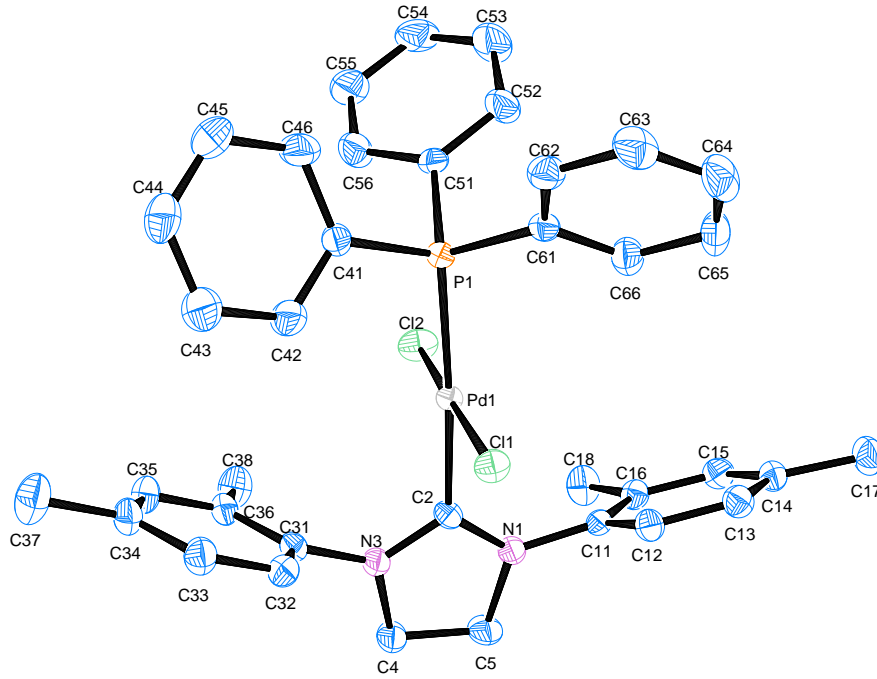
Tablo 4.4 Kompleksleri oluşturan temel kısımlar.

Kompleks	Kısım 1 NHK	Kısım 2
1	1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden	$\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ [PCP]
2	1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden	$\text{PdCl}_2\text{NHK}$ [PCN]
3	1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden	$\text{PdCl}_2\text{NHK}$ [PCN]

## BÖLÜM BEŞ SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1 Kompleks 1

#### 5.1.1 Moleküler ve Kristal Yapı



Şekil 5.1 Kompleks 1'in %25 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü (Farrugia, 1997). Hidrojen atomları ihmal edilmiştir.

trans-[1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden]dikloro(trifenilfosfin- $\kappa$ P)palladyum(II) bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir. Kompleks 1, kare düzlemsel geometriden hafifçe sapmış bir koordinasyona sahip olup, palladyum(II) metal merkezine NHK halkası ile trifenilfosfin grubu ve iki Cl atomu *trans* düzenleniminde yerleşmişlerdir. 1 ve 3 konumlarına 2,4-dimetilfenil gruplarının bağlı olduğu bileşikte Cl1, Cl2, P1 ve C2 atomlarının Pd1 atomu ile birlikte oluşturdukları koordinasyon düzleminden sapmaları sırasıyla, -0.054(1), -0.057(1), 0.052(1) ve 0.064(1) Å dır.

Tablo 5.1'den de görüldüğü üzere, Pd atomunun *trans* çiftlerini içeren bağ açıları C2-Pd1-P1 için  $176.23(11)^\circ$  ve Cl1-Pd1-Cl2 için  $175.94(4)^\circ$  olmak üzere ideal değerleri olan  $180^\circ$  den sapmışlardır. NHK halkasındaki C-N bağ uzunlukları incelendiğinde tek C-N bağı olması beklenen N1-C2 ve N3-C2 bağ uzunluklarının N1-C5 ve N3-C4 bağ uzunluklarından önemli derecede kısa olduğu görülmektedir. Bu durum azot atomlarından karben karbonunun normalde boş olması gereken  $p_\pi$  orbitallerine elektron bağıışı sonucunda NHK halkasındaki N-C-N birimi üzerinde meydana gelen kısmi delokalizasyon etkisiyle açıklanmaktadır.

Tablo 5.1 Kompleks 1 için, x-ışını kırınımı ve YFT yöntemlerinden elde edilen geometrik parametrelerin ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) karşılaştırılması.

	X-Işını Kırınımı	YFT		X-Işını Kırınımı	YFT
<b>Bağ Uzunlukları</b>					
Pd1-C2	2.008(3)	2.0083	Pd1-P1	2.3318(9)	2.4966
Pd1-Cl1	2.3242(9)	2.4427	Pd1-Cl2	2.2847(10)	2.4245
C2-N1	1.326(5)	1.3553	C2-N3	1.334(4)	1.3540
N1-C5	1.479(4)	1.4972	N3-C4	1.473(5)	1.4973
N1-C11	1.427(4)	1.4456	N3-C31	1.436(5)	1.4455
C4-C5	1.508(6)	1.5525	P1-C41	1.821(4)	1.8866
P1-C51	1.830(4)	1.8824	P1-C61	1.815(4)	1.8803
<b>Bağ Açılıarı</b>					
C2-Pd1-Cl2	84.80(10)	86.56	C2-Pd1-Cl1	92.09(10)	87.13
Cl2-Pd1-P1	93.57(4)	95.13	Cl1-Pd1-P1	89.69(3)	91.20
Cl2-Pd1-Cl1	175.94(4)	173.65	C2-Pd1-P1	176.23(11)	177.87
Pd1-C2-N1	127.9(3)	124.69	Pd1-C2-N3	122.7(3)	125.65
C2-N1-C5	112.4(3)	112.37	C2-N3-C4	112.6(3)	112.35
C2-N1-C11	125.0(3)	126.64	C2-N3-C31	123.8(3)	126.70
N1-C2-N3	109.2(3)	109.67	Pd1-P1-C41	112.48(12)	114.68
Pd1-P1-C51	117.38(12)	118.28	Pd1-P1-C61	111.67(13)	111.18
<b>Torsiyon Açılıarı</b>					
N1-C2-Pd1-P1	149.2(14)	-51.51	N3-C2-Pd1-P1	-24.6(18)	127.83
N1-C2-Pd1-Cl1	-92.4(3)	-89.79	N3-C2-Pd1-Cl1	93.7(3)	89.54
N1-C2-Pd1-Cl2	85.0(3)	90.88	N3-C2-Pd1-Cl2	-88.9(3)	-89.78
Pd1-C2-N1-C5	-177.3(3)	177.80	Pd1-C2-N3-C4	175.7(3)	-176.83
Pd1-C2-N1-C11	11.0(5)	2.03	Pd1-C2-N3-C31	-11.3(5)	-2.20
N1-C2-N3-C31	173.8(3)	177.22	N3-C2-N1-C11	-174.5(3)	-177.40

Kompleks 1'in, ayrıntıları Tablo 5.2'de verilen molekül içi etkileşimleri içerdiği görülmüştür.

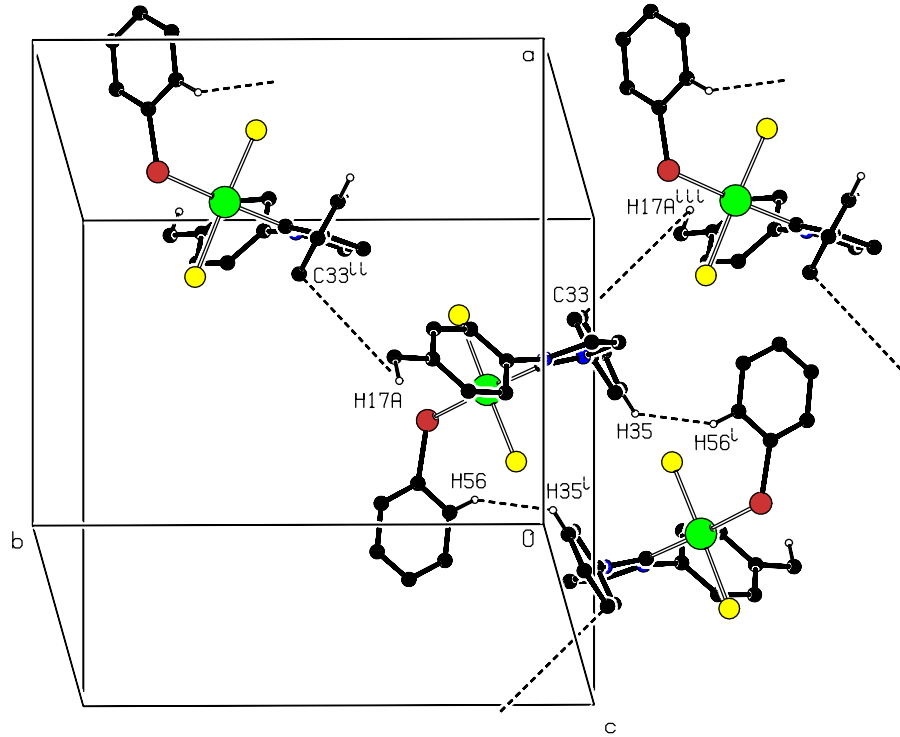
Tablo 5.2 Kompleks 1'e ait molekül içi etkileşmeler.

	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	$\angle$ D-H...A °
C12-H12...C11	0.93	2.82	3.538(3)	135
C18-H18A...N1	0.96	2.45	2.922(6)	110
C38-H38A...N3	0.96	2.46	2.930(5)	110

Moleküler yapı incelendiğinde, atomlar arasındaki uzaklığın atomların kovalent olmayan van der Waals yarıçapları (Bondi, 1964) toplamından küçük olduğu etkileşimler Tablo 5.3'te listelenmiştir.

Tablo 5.3 Kompleks 1'e ait moleküller arası etkileşmeler.

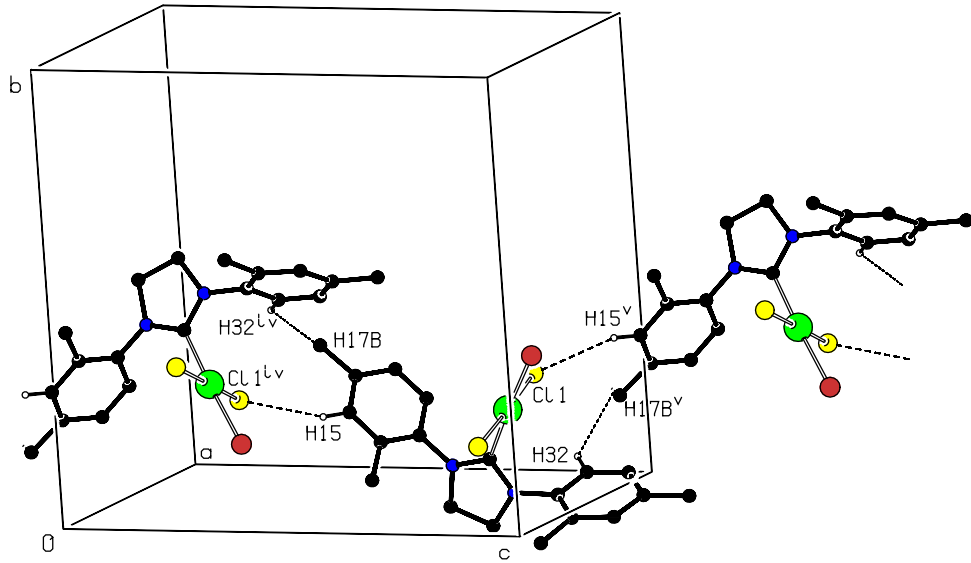
	Uzaklık (Å)	Yarıçaplar toplamı (Å)	Simetri işlemi
H56...H35 <sup>i</sup>	2.27	2.40	<i>i</i> : $1 - x, -y, 2 - z$
H17A...C33 <sup>ii</sup>	2.86	2.90	<i>ii</i> : $3/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$
H17B...H32 <sup>iv</sup>	2.20	2.40	<i>iv</i> : $-1/2 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$
C11...H15 <sup>v</sup>	2.89	2.90	<i>v</i> : $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$



Şekil 5.2 Kompleks 1 için H56...H35 ve H17A...C33 etkileşimleri sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü (Spek, 1990). Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları, fenil halkaları ve metil grupları gösterilmemiştir. Simetri işlemi: [*iii*:  $3/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$ ].

Şekil 5.2'de gösterilen H17A...C33 etkileşimi ile moleküller *b*-ekseni

doğrultusunda istiflenirken, H56···H35 etkileşiminin katılmasıyla moleküller (101) düzlemine paralel olarak yönelmiş tabakalar oluşturmaktadırlar. Benzer biçimde, moleküllerin (101) düzlemine paralel olarak yönelmiş tabakalar oluşturduğu H17B···H32 ve Cl1···H15 etkileşimleri ise Şekil 5.3'te verilmiştir. Moleküler yapının yukarıda ayrıntıları verilen H···H, C···H ve Cl···H etkileşimlerinin önemli katkısıyla sağlanan paketlenme düzeni ile kararlı durumda olduğu söylenebilir.



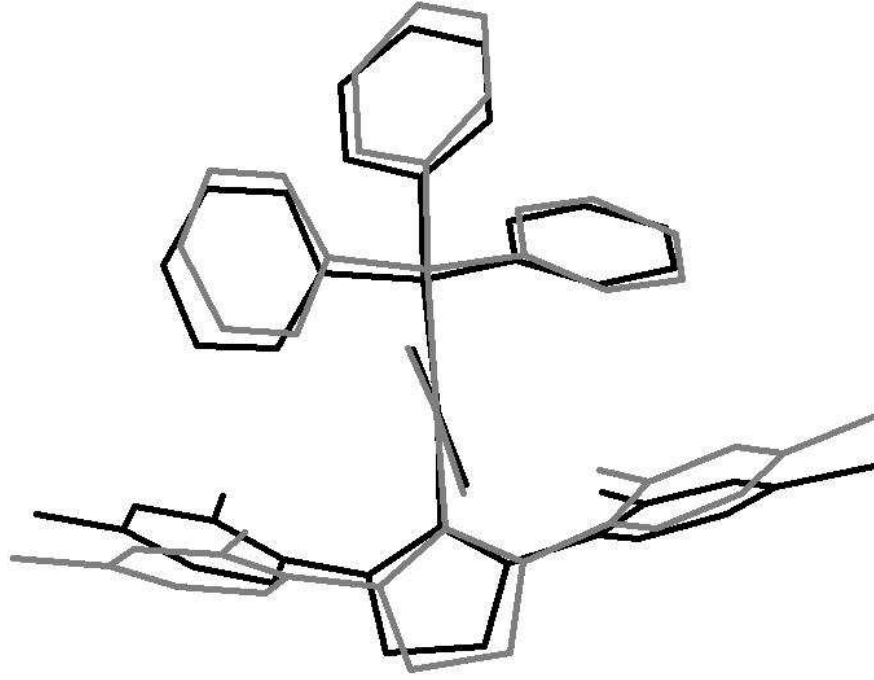
Şekil 5.3 Kompleks 1 için H17B···H32 ve Cl1···H15 etkileşimleri sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü. Etkileşimlere dahil olmayan hidrojen atomları ve fenil halkaları gösterilmemiştir.

### 5.1.2 Kuantum Mekaniksel İnceleme

Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisi karşılaştırılarak tercih edilen moleküler geometri üzerindeki paketlenme etkileri anlaşılabilir. Benzer NHK komplekslerinde de gözlendiği üzere, koordinasyon düzleminin (Pd/C2/Cl1/P1/Cl2) NHK halkası düzlemi ile yaptığı dihedral açı kristalografik olarak gözlenen yapıda olması beklenen  $90^\circ$  değerinden saparak  $89.35(12)^\circ$  değerini alırken optimize yapıda bu açı değeri  $89.97^\circ$  dir. Ayrıca, dimetilfenil halkalarının ortalama halka düzlemleri arasındaki dihedral

açı kristal ve optimize yapıda sırasıyla 33.17(33) ve 30.05° dir.

Kristalografik inceleme sonucunda elde edilen moleküler geometri ile bileşiğin optimize edilmiş geometrisi birbirlerine fit edildiğinde atomik konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (r.m.s.) 0.1426 Å olarak elde edilmiştir.

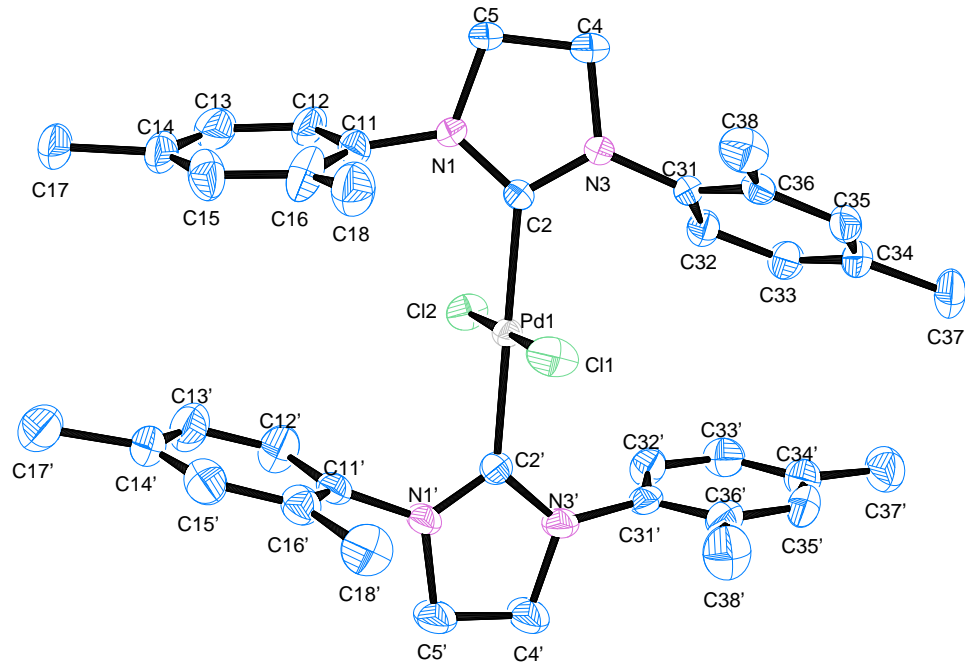


Şekil 5.4 Kompleks 1'in optimize (gri) ve kristalografik (siyah) yapılarının geometrilerinin süper pozisyonları. Şekilde hidrojen atomları gösterilmemiştir.

## 5.2 Kompleks 2

### 5.2.1 Moleküler ve Kristal Yapı

*trans*-Bis[1,3-bis(2,4-dimetilfenilimidazolidin-2-iliden)]dikloropalladyum(II) bileşiğinde, Pd(II) metal merkezi, iki NHK halkası ve iki Cl atomuna *trans* düzenleniminde kare düzlemsel geometriden hafifçe sapmış bir koordinasyon ile bağlanmıştır. 1 ve 3 konumlarında 2,4-dimetilfenil gruplarını içeren bileşiğin moleküler yapısı Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5 Kompleks 2'nin %25 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir.

Pd atomunun *trans* çiftlerini içeren bağ açıları C2-Pd1-C2' için  $179.1(2)^\circ$  ve Cl1-Pd1-Cl2 için  $179.54(6)^\circ$  iken *cis* çiftlerini içeren bağ açıları, ideal değerleri olan  $90^\circ$  den maksimum  $0.72^\circ$  lik bir sapma göstermişlerdir (Bkz. Tablo 5.4). Cl atomlarının  $0.005(2)$  Å ile maksimum sapmaya sahip olduğu koordinasyon düzlemi (Pd1/C2/Cl1/C2'/Cl2) hemen hemen düzlemseldir.

N1/C2/N3/C4/C5 atomlarından oluşan, ağırlıklı ortalama halka bağ uzunluğu  $1.4241$  Å ve buruşma parametreleri  $q_2 = 0.100(6)$  Å ve  $\phi_2 = 305(3)^\circ$  olarak elde edilen NHK halkası, C4-C5 bağı üzerinde bükülmüş yarım-sandalye konformasyonuna sahiptir. N1'/C2'/N3'/C4'/C5' atomlarından oluşan, ağırlıklı ortalama halka bağ uzunluğu  $1.4249$  Å ve buruşma parametreleri  $q_2 = 0.073(6)$  Å ve  $\phi_2 = 100(5)^\circ$  olarak elde edilen NHK halkası, C4' atomu üzerine kurulu zarf konformasyonuna sahiptir. NHK halkalarındaki C-N bağ uzunlukları incelendiğinde tek C-N bağı olması beklenen N1-C2, N3-C2, N1'-C2' ve N3'-C2' bağ uzunluklarının N1-C5, N3-C4, N1'-C5' ve N3'-C4' bağ uzunluklarından önemli derecede kısa olduğu görülmektedir. Bu durum azot atomlarından karben karbonunun normalde boş olması gereken  $p_\pi$  orbitallerine elektron bağıışı



Tablo 5.4 Kompleks 2 için, x-ışını kırınımı ve YFT yöntemlerinden elde edilen geometrik parametrelerin (Å, °) karşılaştırılması.

	X-Işını Kırınımı	YFT		X-Işını Kırınımı	YFT
Bağ Uzunlukları					
Pd1-C2	2.023(5)	2.050	Pd1-C2'	2.008(5)	2.050
Pd1-Cl1	2.3048(15)	2.4461	Pd1-Cl2	2.3177(14)	2.4476
C2-N1	1.335(6)	1.3586	C2'-N1'	1.317(6)	1.3602
C2-N3	1.333(6)	1.3602	C2'-N3'	1.350(6)	1.3586
N1-C5	1.480(6)	1.4973	N1'-C5'	1.476(6)	1.4967
N3-C4	1.475(6)	1.4967	N3'-C4'	1.466(7)	1.4973
N1-C11	1.420(7)	1.4439	N1'-C11'	1.433(7)	1.4423
N3-C31	1.436(6)	1.4423	N3'-C31'	1.431(7)	1.4439
C4-C5	1.499(8)	1.5474	C4'-C5'	1.517(9)	1.5474
Bağ Açılıarı					
Cl1-Pd-C2	89.5(2)	89.866	Cl1-Pd-C2'	89.6(1)	89.868
Cl2-Pd-C2	90.2(2)	90.134	Cl2-Pd-C2'	90.7(1)	90.133
C2-Pd-C2'	179.1(2)	179.734	Cl1-Pd-Cl2	179.54(6)	179.999
Pd1-C2-N1	128.0(4)	126.81	Pd1-C2-N3	124.1(3)	124.79
Pd1-C2'-N1'	125.5(4)	124.79	Pd1-C2'-N3'	126.7(4)	126.81
C2-N1-C5	112.2(4)	113.07	C2-N3-C4	113.5(4)	113.07
C2'-N1'-C5'	114.3(5)	113.07	C2'-N3'-C4'	112.7(5)	113.07
C2-N1-C11	127.2(4)	128.48	C2-N3-C31	128.8(4)	127.07
C2'-N1'-C11'	127.9(4)	127.07	C2'-N3'-C31'	125.2(4)	128.48
N1-C2-N3	108.0(4)	108.40	N1'-C2'-N3'	107.7(4)	108.40
Torsiyon Açılıarı					
N1-C2-Pd1-C2'	-104.2(2)	-101.07	N3-C2-Pd1-C2'	75.0(2)	78.74
N1'-C2'-Pd1-C2	77.7(2)	78.55	N3'-C2'-Pd1-C2	-99.3(2)	-101.26
N1-C2-Pd1-Cl1	-109.9(4)	-101.16	N3-C2-Pd1-Cl1	69.3(4)	78.64
N1'-C2'-Pd1-Cl1	83.4(4)	78.65	N3'-C2'-Pd1-Cl1	-93.6(5)	-101.16
N1-C2-Pd1-Cl2	70.4(4)	78.84	N3-C2-Pd1-Cl2	-110.4(4)	-101.36
N1'-C2'-Pd1-Cl2	-97.0(4)	-101.35	N3'-C2'-Pd1-Cl2	86.1(4)	78.84
Pd1-C2-N1-C5	175.9(4)	-179.14	Pd1-C2-N3-C4	176.9(4)	177.01
Pd1-C2'-N1'-C5'	-179.0(4)	177.01	Pd1-C2'-N3'-C4'	-176.3(4)	-179.14
Pd1-C2-N1-C11	8.4(8)	-1.66	Pd1-C2-N3-C31	13.2(7)	5.21
Pd1-C2'-N1'-C11'	7.6(8)	5.21	Pd1-C2'-N3'-C31'	-5.7(8)	-1.65
N1-C2-N3-C31	-167.5(4)	-174.95	N3-C2-N1-C11	-170.9(5)	178.51
N1'-C2'-N3'-C31'	176.9(5)	178.51	N3'-C2'-N1'-C11'	-175.0(5)	-174.95

sonucunda NHK halkasındaki N-C-N birimi üzerinde meydana gelen kısmi delokalizasyon etkisiyle açıklanmaktadır. Kompleks 2'nin ayrıntıları Tablo 5.5'te verilen molekül içi etkileşimleri içerdiği görülmüştür.

Tablo 5.5 Kompleks 2'ye ait molekül içi etkileşmeler.

	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠D-H...A (°)
C18-H18C...Cl1	0.96	2.64	3.5891	172
C18-H18D...N1	0.96	2.40	2.8700	110
C18'-H18G...N1'	0.96	2.40	2.8762	110
C18'-H18K...Cl1	0.96	2.79	3.6963	158
C38-H38D...N3	0.96	2.44	2.9045	109
C38'-H38M...N3'	0.96	2.43	2.8920	109

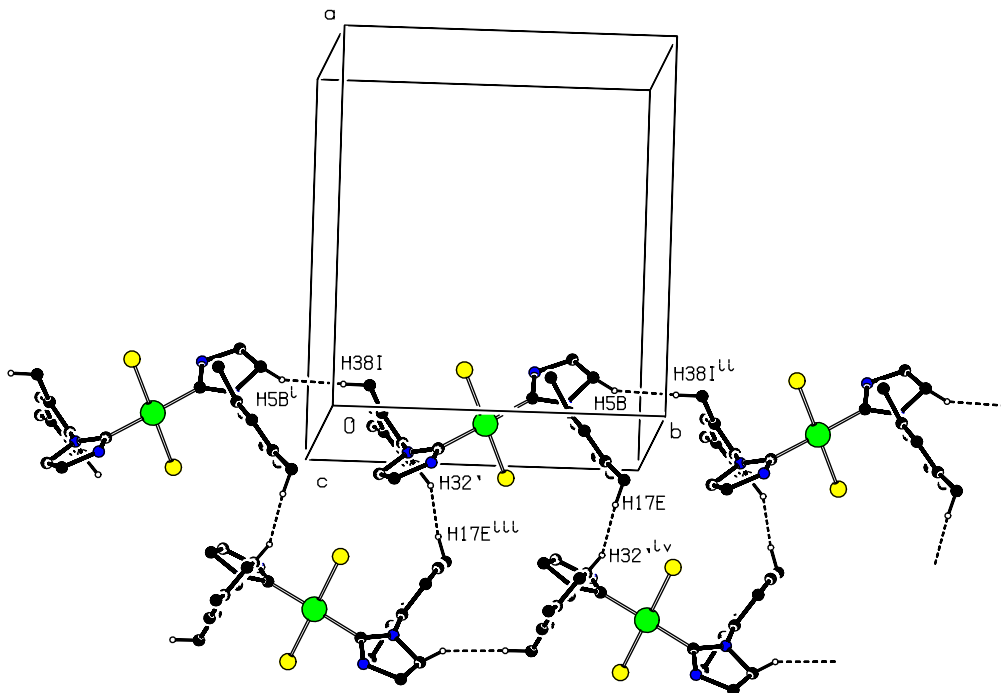
Tablo 5.6 Kompleks 2'ye ait moleküller arası etkileşmeler.

	Uzaklık (Å)	Yarıçaplar toplamı (Å)	Simetri işlemi
H38I...H5B <sup>i</sup>	2.29	2.40	<i>i</i> : $x, -1 + y, z$
H32'...H17E <sup>iii</sup>	2.16	2.40	<i>iii</i> : $-1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$
H37A...C16 <sup>v</sup>	2.88	2.90	<i>v</i> : $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$
C15'...H37E <sup>vi</sup>	2.87	2.90	<i>vi</i> : $-1/2 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$
H4B...Cl1 <sup>viii</sup>	2.91	2.95	<i>viii</i> : $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$

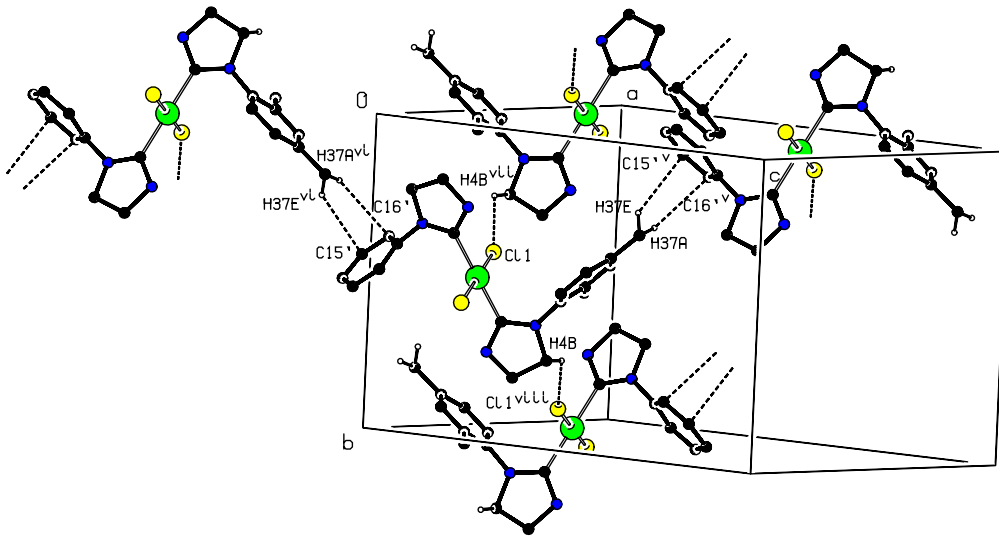
Moleküler yapı incelendiğinde, atomlar arasındaki uzaklığın atomların kovalent olmayan van der Waals yarıçapları (Bondi, 1964) toplamından küçük olduğu etkileşimler Tablo 5.6'da listelenmiştir.

Şekil 5.6(a)'da gösterilen H38I...H5B ve H32'...H17E etkileşimleri ile moleküller (010) düzlemine paralel doğrultuda istiflenmişlerdir. Moleküllerin *b*-ekseni doğrultusunda istiflendiği H4B...Cl1 etkileşimine, moleküllerin (102) düzlemine paralel olarak istiflendiği H37A...C16' ve C15'...H37E etkileşimlerinin katılması sonucu, moleküllerin paketlenme düzeni içerisinde ( $\bar{1}01$ ) düzlemine paralel olarak yönelmiş tabakalar oluşmaktadır (Şekil 5.6(b)).

NHK halkalarında ( $x, y, z$ ) konumundaki C5 ve C5' atomları, sırasıyla, H5A ve H5'A atomları aracılığıyla, ( $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ ) konumundaki Cl1 ve ( $-1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$ ) konumundaki Cl2 atomlarına zayıf hidrojen bağı vericileri olarak davranmaktadırlar. Moleküller arası C5-H5A...Cl1 [H5A...Cl1: 2.64 Å, C5...Cl1: 3.5891 Å, ∠C5-H5A...Cl1: 172°] ve C5'-H5'A...Cl2 [H5'A...Cl2: 2.40 Å, C5'...Cl2: 2.8700 Å, ∠C5'-H5'A...Cl2: 110°] etkileşmeleri sonucu moleküllerin paketlenme düzeni içerisinde (001) düzlemine paralel olarak yönelmiş tabakaların oluşumu Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Moleküler yapının yukarıda



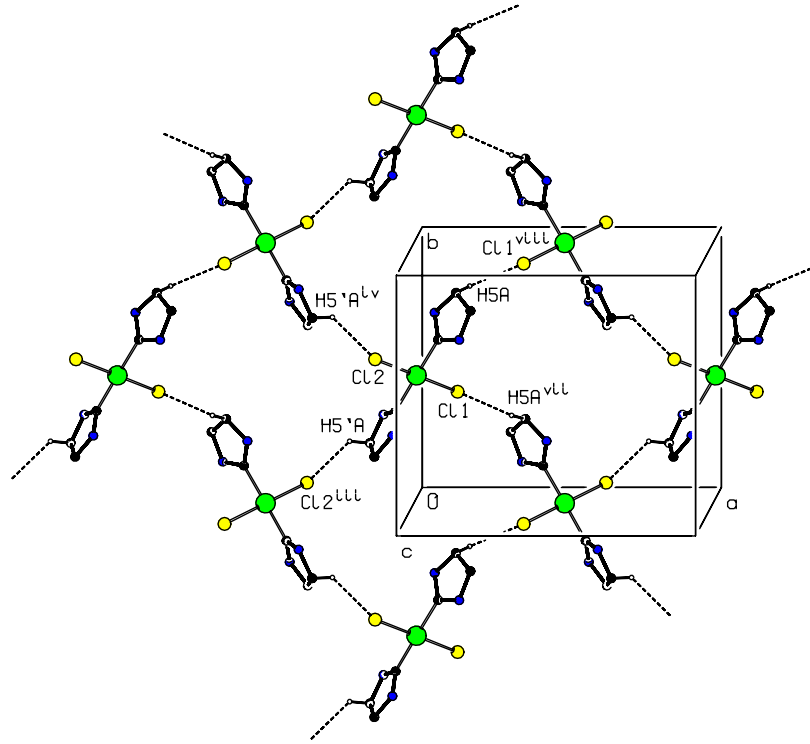
(a)



(b)

Şekil 5.6 Kompleks 2 için, (a) H38I...H5B ve H32'...H17E (b) H37A...C16', C15'...H37E ve H4B...Cl1 etkileşimleri sonucu oluşan moleküler paketlenme düzenlerinin görünümü. Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları ve 2,4-dimetilfenil halkaları gösterilmemiştir. Simetri işlemleri: [*ii*:  $x, 1 + y, z$ , *iv*:  $-1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ , *vii*:  $1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$ ].

ayrıntıları verilen H...H, C...H, Cl...H ve C-H...Cl etkileşimlerinin önemli katkısıyla sağlanan paketlenme düzeni ile kararlı durumda olduğu söylenebilir.



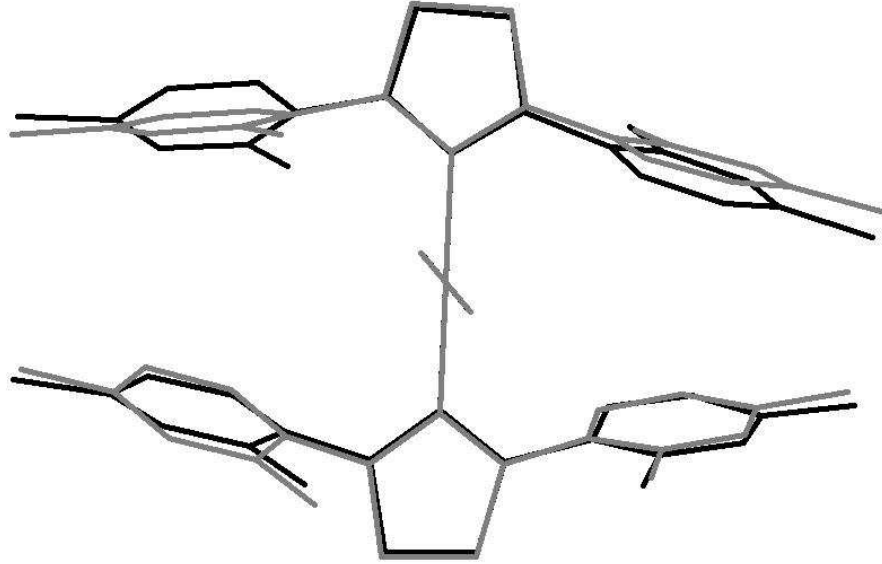
Şekil 5.7 Kompleks 2 için C5-H5A...Cl1 ve C5'-H5'A...Cl2 etkileşimleri sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü. Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları ve 2,4-dimetilfenil halkaları gösterilmemiştir.

### 5.2.2 Kuantum Mekaniksel İnceleme

Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisi karşılaştırılarak tercih edilen moleküler geometri üzerindeki paketlenme etkileri anlaşılabilir. Koordinasyon düzleminin NHK halkalarının oluşturduğu düzlemler ile yaptığı dihedral açılar kristalografik olarak gözlenen yapıda  $83.3(3)$  ve  $72.0(3)^\circ$  iken optimize yapıda bu değer  $79.39^\circ$  dir. N1/C2/N3/C4/C5 ve N1'/C2'/N3'/C4'/C5' atomlarından oluşan NHK halkalarına 1 ve 3 konumlarından bağlı olan 2,4-dimetilfenil halkalarının oluşturdukları düzlemler arasındaki dihedral açı kristalografik yapıda sırasıyla  $40.2(3)$  ve  $15.5(3)^\circ$  dir. Optimize yapıda ise bu değerler her ikisi için de  $22.93^\circ$  olarak elde edilmiştir.

Kristalografik inceleme sonucunda elde edilen moleküler geometri ile bileşiğin

optimize edilmiş geometrisi birbirlerine fit edildiğinde atomik konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (r.m.s.) 0.0892 Å olarak elde edilmiştir.

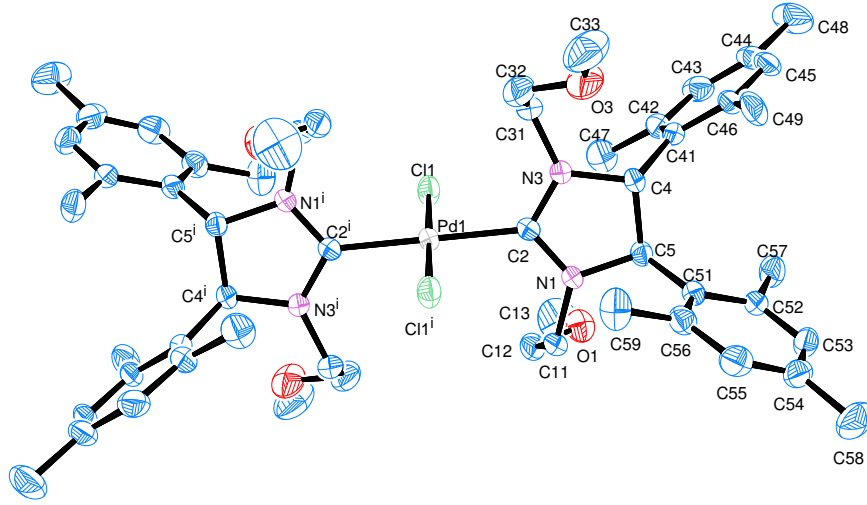


Şekil 5.8 Kompleks 2'nin optimize (gri) ve kristalografik (siyah) yapılarının geometrilerinin süper pozisyonları. Şekilde hidrojen atomları gösterilmemiştir.

### 5.3 Kompleks 3

#### 5.3.1 Moleküler ve Kristal Yapı

Asimetrik birimde kimyasal olarak öngörülen moleküler yapının yarısı bulunan trans-Bis[1,3 -bis(metoksietil)-4,5 -bis(2,4,6 -trimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden] dikloropalladyum(II) bileşiğinde, inversiyon merkezine sahip olan Pd(II) metal merkezi, iki NHK halkası ve iki Cl atomuna *trans* düzenleniminde kare düzlemsel-koordinasyon ile bağlanmıştır. Pd atomları özel olarak monoklinik birim hücrenin köşelerine ve *bc* yüz-merkezlerine yerleşmiştir. 1 ve 3 konumlarında metoksietil gruplarını, 4 ve 5 konumlarında ise 2,4,6-trimetilfenil gruplarını içeren bileşiğin moleküler yapısı Şekil 5.9'da görüldüğü gibi  $[(i): -x, -y, -z]$  simetri işlemiyle tamamlanmaktadır. Pd atomu ile etrafındaki *cis* konumunda bulunan atomların bağ açıları, C2-Pd-Cl için  $90.33(15)^\circ$  ve C2-Pd-Cl<sup>i</sup> için  $89.67(15)^\circ$  dir



Şekil 5.9 Kompleks 3'ün %25 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir.

(Tablo 5.7).

Ağırlıklı ortalama halka bağ uzunluğu  $1.436\text{\AA}$  olan NHK halkası C4-C5 bağı üzerinde bükülmüş konformasyona sahiptir ve buruşma parametreleri  $q_2 = 0.123(6)\text{\AA}$  ve  $\phi_2 = 310(3)^\circ$  olarak elde edilmiştir. C4 atomunun NHK halkasının ortalama halka düzleminde maksimum sapma miktarı  $0.072(6)\text{\AA}$  dır. NHK halkasındaki C-N bağ uzunlukları incelendiğinde tek C-N bağı olması beklenen N1-C2 ve N3-C2 bağ uzunluklarının N1-C5 ve N3-C4 bağ uzunluklarından önemli derecede kısa olduğu görülmektedir. Bu durum azot atomlarından karben karbonunun normalde boş olması gereken  $p_\pi$  orbitallerine elektron bağıışı sonucunda NHK halkasındaki N-C-N birimi üzerinde meydana gelen kısmi delokalizasyon etkisiyle açıklanmaktadır. Fenil halkaları, maksimum sapma miktarları C54 ve C45 atomları için, sırasıyla,  $-0.023(7)$  ve  $0.009(7)\text{\AA}$  olmak üzere düzlemseldir.

Kompleks 3'ün ayrıntıları Tablo 5.8'de verilen molekül içi etkileşimleri içerdiği görülmüştür.

Moleküler yapı incelendiğinde, atomlar arasındaki uzaklığın atomların

Tablo 5.7 Kompleks 3 için, x-ışını kırınımı ve YFT yöntemlerinden elde edilen geometrik parametrelerin ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) karşılaştırılması.

	X-Işını Kırınımı	YFT		X-Işını Kırınımı	YFT
<b>Bağ Uzunlukları</b>					
Pd-C2	2.026(5)	2.0699	Pd-Cl	2.3560(15)	2.4362
		2.0703			2.4364
C2-N1	1.333(7)	1.3527	C2-N3	1.331(7)	1.3527
		1.3527			1.3527
N1-C5	1.483(6)	1.5073	N3-C4	1.484(6)	1.5073
		1.5070			1.5073
N1-C11	1.454(7)	1.4648	N3-C31	1.467(6)	1.4647
		1.4645			1.4646
C4-C5	1.548(7)	1.5727			
		1.5731			
<b>Bağ Açıları</b>					
C2-Pd-Cl	90.33(15)	90.02	C2 <sup>i</sup> -Pd-Cl	89.67(15)	90.00
C2-Pd-Cl <sup>i</sup>	89.67(15)	90.00	C2 <sup>i</sup> -Pd-Cl <sup>i</sup>	90.33(15)	89.98
C2 <sup>i</sup> -Pd-C2	180.0(3)	179.97	Cl <sup>i</sup> -Pd-Cl	180.00(7)	179.97
Pd-C2-N1	125.2(4)	125.40	Pd-C2-N3	126.1(4)	125.42
		125.43			125.41
C2-N1-C5	113.4(4)	113.18	C2-N3-C4	113.1(4)	113.18
		113.16			113.15
C2-N1-C11	124.7(5)	124.55	C2-N3-C31	124.3(5)	124.54
		124.52			124.53
N1-C2-N3	108.7(5)	109.19			
		109.16			
<b>Torsiyon Açıları</b>					
N1-C2-Pd-Cl	73.7(5)	84.16	N3-C2-Pd-Cl	-107.4(5)	-95.81
N1-C2-Pd-Cl <sup>i</sup>	-106.3(5)	-95.87	N3-C2-Pd-Cl <sup>i</sup>	72.6(5)	84.16
Pd-C2-N1-C5	175.5(4)	177.47	Pd-C2-N3-C4	175.5(4)	177.40
Pd-C2-N1-C11	4.2(8)	5.99	Pd-C2-N3-C31	9.1(7)	5.92
N1-C2-N3-C31	-171.9(5)	-174.05	N3-C2-N1-C11	-174.8(5)	-174.03
C11-C12-O2-C13	-172.7(7)	-176.96	C31-C32-O3-C33	167.9(8)	-176.96

kovalent olmayan van der Waals yarıçapları (Bondi, 1964) toplamından küçük olduğu etkileşimler Tablo 5.9'da listelenmiştir.

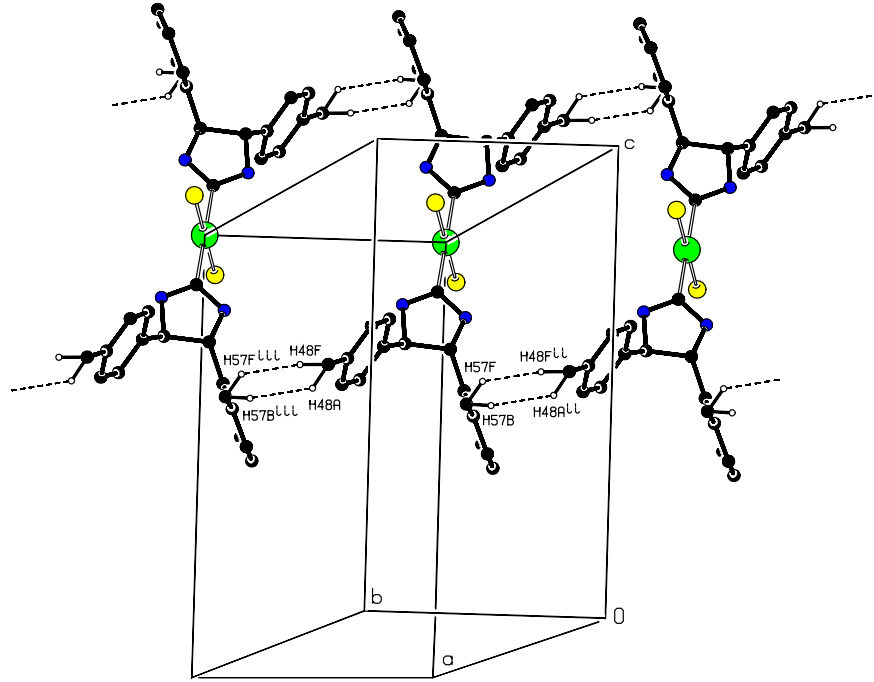
Şekil 5.10'da gösterilen H57F...H48F ve H48A...H57B etkileşimleri ve Şekil 5.11'de gösterilen H59F...H33E ve H48F...H57B etkileşimleri ile moleküller (010) düzlemine paralel doğrultuda istiflenmişlerdir. Benzer biçimde, moleküllerin (100) düzlemine paralel olarak istiflendiği H33F...C58 ve H59E

Tablo 5.8 Kompleks 3'e ait molekül içi etkileşmeler.

	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	$\angle$ D-H...A °
C4-H4...O3	0.98	2.58	3.1012	114
C47-H47B...N3	0.96	2.56	3.0252	110
C47-H47D...N3	0.96	2.30	3.0252	132
C59-H59B...N1	0.96	2.41	2.9093	112
C59-H59D...N1	0.96	2.19	2.9093	131

Tablo 5.9 Kompleks 3'e ait moleküller arası etkileşmeler.

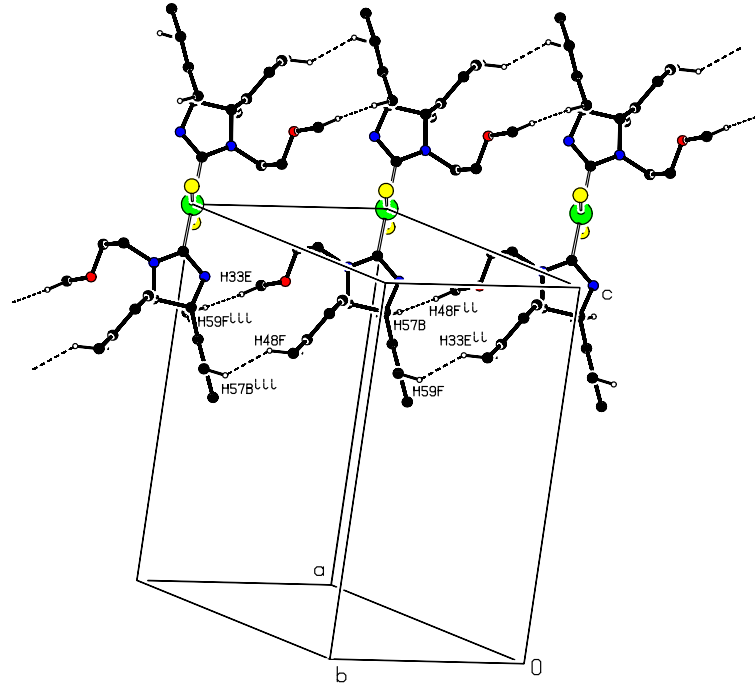
	Uzaklık (Å)	Yarıçaplar toplamı (Å)	Simetri işlemi
H57F...H48F <sup>ii</sup>	2.00	2.40	<i>ii</i> : $x, -1 + y, z$
H48A...H57B <sup>iii</sup>	2.14	2.40	<i>iii</i> : $x, 1 + y, z$
H59F...H33E <sup>ii</sup>	2.26	2.40	
H48F...H57B <sup>iii</sup>	2.04	2.40	
H33F...C58 <sup>iv</sup>	2.83	2.90	<i>iv</i> : $1 - x, -y, -z$
H59E...C58 <sup>iv</sup>	2.89	2.90	



Şekil 5.10 Kompleks 3 için H57F...H48F ve H48A...H57B etkileşimleri sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü. Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları, metil grupları ve metoksietil grupları gösterilmemiştir.



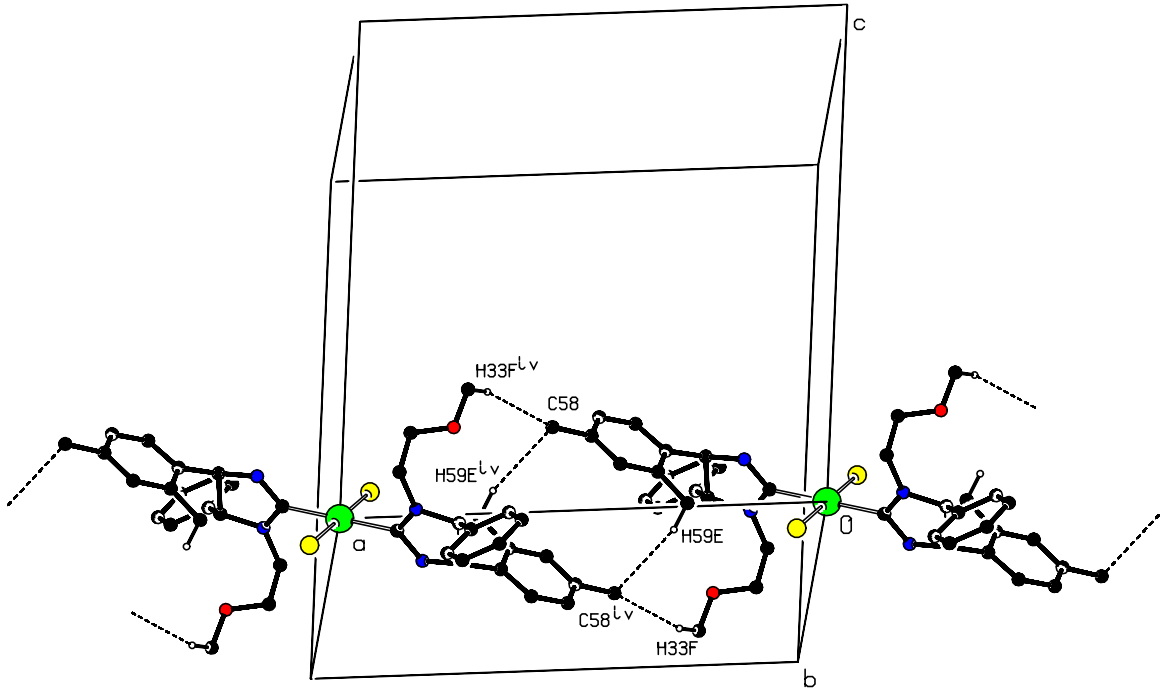
...C58 etkileşimleri ise Şekil 5.12’de verilmiştir. Moleküler yapının yukarıda ayrıntıları verilen H...H ve C...H etkileşimlerinin önemli katkısıyla sağlanan paketlenme düzeni ile kararlı durumda olduğu söylenebilir.



Şekil 5.11 Kompleks 3 için H59F...H33E ve H48F...H57B etkileşimleri sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü. Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları, metil grupları ve metoksietil grupları gösterilmemiştir.

### 5.3.2 Kuantum Mekaniksel İnceleme

Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisi karşılaştırılarak tercih edilen moleküler geometri üzerindeki paketlenme etkileri anlaşılabilir. Kristal yapıda, koordinasyon düzlemi (Pd/C2/Cl/C2<sup>i</sup>/Cl<sup>i</sup>) NHK halkasının oluşturduğu düzlem ile 75.8(3)° lik dihedral açı yaparken bu açı değeri optimize yapıda iki ayrı NHK halkası için 85.69 ve 79.80° dir. 2,4,6-trimetilfenil halka düzlemleri arasındaki dihedral açı kristalografik olarak gözlenen yapıda 56.0(3)° iken optimize yapıda bu değer 69.52 ve 70.05° olarak

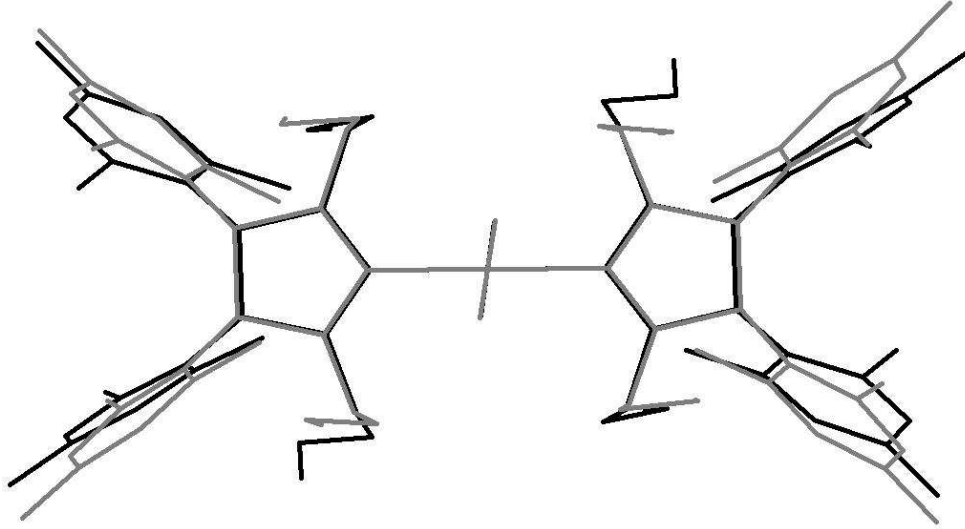


Şekil 5.12 Kompleks 3 için H33F...C58 ve H59E...C58 etkileşimleri sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü. Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları, metil grupları ve metoksietil grupları gösterilmemiştir.

elde edilmiştir.

Kristal ve optimize yapıda, asimetric C4 ve C5 atomları  $R$ , C4<sup>i</sup> ve C5<sup>i</sup> atomları ise  $S$  kiral konfigürasyonlarına sahiptir. 1 ve 3 konumlarında bulunan metoksietil gruplarının C-C-O-C torsiyon açıları sırasıyla kristalografik olarak gözlenen yapıda (-) ve (+) Anti-Periplanar (*ap*) konformasyona, optimize yapıda ise her iki torsiyon açısı da (-) Anti-Periplanar (*ap*) konformasyona uyum sağlamışlardır.

Kristalografik inceleme sonucunda elde edilen moleküler geometri ile bileşiğin optimize edilmiş geometrisi birbirlerine fit edildiğinde atomik konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (r.m.s.) 0.0581 Å olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.13 Kompleks 3'ün optimize (gri) ve kristalografik (siyah) yapılarının geometrilerinin süper pozisyonları. Şekilde hidrojen atomları gösterilmemiştir.

#### 5.4 Doğal Bağ Orbitali İncelemesi

Bu kısımda, tez kapsamında incelenen komplekslerin bağlanma durumlarını incelemek üzere yapılan Doğal Bağ Orbitali (DBO) Analizi sonuçları verilecektir. Komplekslerin X-ışını kırınımı yöntemiyle deneysel olarak belirlenen moleküler yapılarının ayrıntılarına değinirken imidazolidin halkalarının N-C-N birimlerindeki N-C<sub>karben</sub> bağ uzunluklarında meydana gelen hissedilir kısalma, N-C-N birimindeki azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin bir kısmını C<sub>karben</sub> atomuna bağışlamalarına dayandırılmıştı. Sözü edilen bu elektron bağışını, komplekslerin Doğal Bağ Orbitalerine dayanarak nicel biçimde tartışmak mümkündür.

N-C-N birimindeki azot atomları üzerinde bağ yapmamış halde bulunan elektronların yerleştikleri orbitallerin (LP) populasyonları yaklaşık 1.65 mertebesinde bulunmuştur (Tablo 5.10). Normalde 2'ye yakın olması gereken bu değerler azot atomlarının LP orbitallerinden yapılan elektron bağışını açıkça ortaya koymaktadır. Bu elektron bağışının komplekslerdeki bağlanma durumlarına olan etkilerinin üzerinde durmak gerekmektedir. Sözü edilen bu elektron bağışının yapıldığı C<sub>karben</sub> atomunun boş p<sub>π</sub> orbitalleri azot atomlarından gelen elektronların yerleşebilecekleri en uygun orbitaldir. Tablo 5.10'da verilen

Tablo 5.10 Komplekslerin imidazolidin halkarındaki N-C-N birimindeki C2 ve N1-N3 atomlarının ortalama sp hibritleşme değerleri ile N1/N3 atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin (LP-lone pair) ve C2 atomlarının boş olması gereken  $p_\pi$  doğal atomik orbitallerinin elektronik populâsyonları.

Kompleks	1	2	3
C2 <sup>a</sup>	2.020	2.095/1.845	2.120/1.980
N1-N3	1.810	1.785/1.785	1.790/1.790
C2 $p_\pi$ populâsyonu	0.69877	0.67037/0.67036	0.69293/0.69310
N1-N3 LP-populâsyonu	1.65318	1.660675/1.660675	1.644165/1.64417

<sup>a</sup> Tüm komplekslerde her bir N-C-N birimindeki N1 ve N3 atomlarının elektronik düzenlenimleri çok farklılık göstermediği için ortalamaları ele alınmıştır. Ayrıca, kompleks 2 ve 3'te iki ayrı N-C-N biriminin varlığı nedeniyle iki ayrı sonuç değeri verilmiştir.

değerlere bakıldığında  $C_{\text{karben}}$  atomunun boş olması gereken  $p_\pi$  orbitallerinde yaklaşık 0.68'lik bir elektron populasyonunun varlığı görülmektedir. Bu bağış sayesinde N-C-N biriminde kısmi bir elektron delokalizasyonunun gerçekleştiği söylenebilir. Ayrıca, N-C-N birimindeki azot ve  $C_{\text{karben}}$  atomlarının Doğal Hibrit Orbitallerinin hibritleşme türlerine bakılarak bu sonuç doğrulanabilir. Kısmi delokalizasyonun gerçekleştiği atomik merkezler aromatik sistemlerde yer alan atomların hibritleşme türü olan  $sp^2$  ye yaklaşmaktadır. Buna karşın, N ve  $C_{\text{karben}}$  atomlarının hibritleşme türleri birbirlerinden farklılaşmıştır. Bunun nedeni,  $C_{\text{karben}}$  atomunun normalde boş olması gereken  $p_\pi$  orbitallerindeki elektron populasyonudur.

Metal ve N-C-N birimindeki atomların doğal atomik orbitallerinin populasyonları Tablo 5.11'de verilmiştir. Kısmi delokalizasyondan kaynaklı aromatisasyon etkilerini Tablo 5.11'de görülen azot atomlarının  $p_z$  populasyonlarına bakarak gözlemek mümkündür. Aromatikliğe katılan atomların  $p_z$  populasyonlarında beklenen olağandışı populasyon artışı kompleks 1 ve 2'de kendini belli ederken, Kompleks 3'te sınırlı bir düzeyde kalmaktadır.

Tablo 5.12'de verilen Doğal Hibrit Orbitallerinin kutuplanma katsayılarının kareleri bağ yapan atomik merkezlerde elektron bulutunun hangi olasılıklarda bulunduğunu belirtmektedir. Bu elektron bağışına rağmen N-C-N birimindeki C-N bağlarının kutuplanma durumları göz önüne alındığında, C-N bağlarının azot merkezleri yakınında kutuplandığı söylenebilir. N-C-N birimindeki azot

Tablo 5.11 Metalin ve N-C-N birimindeki atomların Doğal Atomik Orbital'lerine ait elektronik popülasyonları.

Kompleks 1				
Pd	5s : 0.37465	4d <sub>xy</sub> : 1.76823	4d <sub>xz</sub> : 1.97807	4d <sub>yz</sub> : 1.95884
	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> : 1.95098	4d <sub>z<sup>2</sup></sub> : 1.44066		
C2	2s : 1.02079	2p <sub>x</sub> : 0.85445	2p <sub>y</sub> : 1.00233	2p <sub>z</sub> : 0.69912
N1	2s : 1.22287	2p <sub>x</sub> : 1.30557	2p <sub>y</sub> : 1.31087	2p <sub>z</sub> : 1.64950
N3	2s : 1.22287	2p <sub>x</sub> : 1.32824	2p <sub>y</sub> : 1.28969	2p <sub>z</sub> : 1.64674
Kompleks 2				
Pd	5s : 0.35692	4d <sub>xy</sub> : 1.96626	4d <sub>xz</sub> : 1.99738	4d <sub>yz</sub> : 1.93581
	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> : 1.69530	4d <sub>z<sup>2</sup></sub> : 1.44281		
C2	2s : 1.06327	2p <sub>x</sub> : 0.70116	2p <sub>y</sub> : 1.18960	2p <sub>z</sub> : 0.66867
C2'	2s : 1.06327	2p <sub>x</sub> : 0.70116	2p <sub>y</sub> : 1.18960	2p <sub>z</sub> : 0.66867
N1	2s : 1.22421	2p <sub>x</sub> : 1.34593	2p <sub>y</sub> : 1.27635	2p <sub>z</sub> : 1.64619
N3	2s : 1.22559	2p <sub>x</sub> : 1.33750	2p <sub>y</sub> : 1.27901	2p <sub>z</sub> : 1.64998
N1'	2s : 1.22559	2p <sub>x</sub> : 1.33750	2p <sub>y</sub> : 1.27900	2p <sub>z</sub> : 1.64998
N3'	2s : 1.22421	2p <sub>x</sub> : 1.34593	2p <sub>y</sub> : 1.27635	2p <sub>z</sub> : 1.64619
Kompleks 3				
Pd	5s : 0.37640	4d <sub>xy</sub> : 1.96503	4d <sub>xz</sub> : 1.95584	4d <sub>yz</sub> : 1.81965
	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> : 1.47933	4d <sub>z<sup>2</sup></sub> : 1.84876		
C2	2s : 1.01814	2p <sub>x</sub> : 1.17900	2p <sub>y</sub> : 0.70225	2p <sub>z</sub> : 0.70955
C2'	2s : 1.01784	2p <sub>x</sub> : 1.17900	2p <sub>y</sub> : 0.70629	2p <sub>z</sub> : 0.70647
N1	2s : 1.22836	2p <sub>x</sub> : 1.29364	2p <sub>y</sub> : 1.47079	2p <sub>z</sub> : 1.48478
N3	2s : 1.22833	2p <sub>x</sub> : 1.29363	2p <sub>y</sub> : 1.47072	2p <sub>z</sub> : 1.48485
N1'	2s : 1.22840	2p <sub>x</sub> : 1.29335	2p <sub>y</sub> : 1.43732	2p <sub>z</sub> : 1.51796
N3'	2s : 1.22845	2p <sub>x</sub> : 1.29336	2p <sub>y</sub> : 1.43713	2p <sub>z</sub> : 1.51813

atomlarının p<sub>z</sub> popülasyonlarındaki farklılık, bu bağların kutuplanma durumlarında bir farklılığa neden olmamaktadır. Öte yandan, Pd-C<sub>karben</sub> bağlarının kutuplanma durumu bu bağların büyük ölçüde C<sub>karben</sub> atomu üzerinde kutuplandığını ortaya koymaktadır. C<sub>karben</sub> atomu Pd-C<sub>karben</sub> bağına kompleks 1'de yaklaşık %61, kompleks 2'de yaklaşık %68 ve kompleks 3'te yaklaşık %66'lık katkı sağlamaktadır. Bu sonuçlara dayanarak komplekslerin  $\sigma$ -vericiliklerinin  $2 > 3 > 1$  sırasına uyduğu söylenebilir. Bunların dışında, yukarıda açıklanan elektron transferinin incelenen komplekslerin kararlılıklarına büyük bir katkı verdiği de DBO analizinden elde edilen bir diğer önemli sonuçtur. Azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerini barındıran LP orbitallerinden bir kısmını, C<sub>karben</sub> atomunun p <sub>$\pi$</sub>  karşıt bağ orbitallerine bağışlamaları için gerekli enerji miktarları sırasıyla kompleks 1 için 131.64 kcal/mol, kompleks 2'deki NHK kısımları için 121.18 ve 122.32 kcal/mol ve son olarak kompleks 3'teki NHK

kısımları için 131.46 ve 131.26 kcal/mol olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.12 Metal-karben ve N-C-N birimindeki C-N  $\sigma$ -bağlarının kutuplanma durumları.

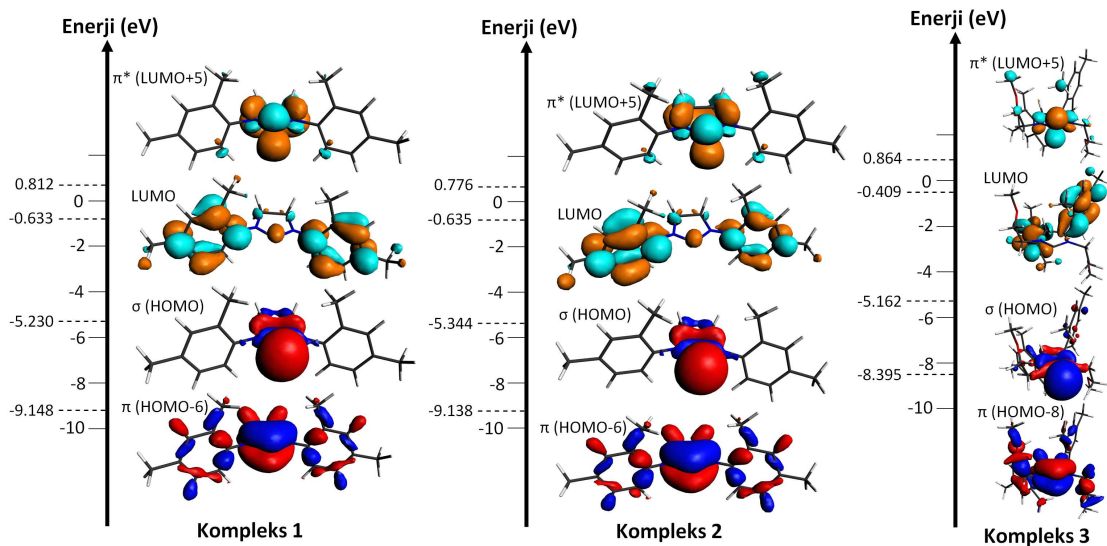
Bağ	Hibrit Orbitali
Kompleks 1	
C2-N1	$0.5928(sp^{2.03})_C + 0.8053(sp^{1.81})_N$
C2-N3	$0.5930(sp^{2.01})_C + 0.8052(sp^{1.81})_N$
Pd-C2	$0.7873(sp^{1.95})_C + 0.6166(sd^{11.21})_{Pd}$
Kompleks 2	
C2-N1	$0.5906(sp^{2.08})_C + 0.8070(sp^{1.77})_N$
C2-N3	$0.5906(sp^{2.11})_C + 0.8069(sp^{1.80})_N$
C2'-N1'	$0.5912(sp^{1.89})_C + 0.8065(sp^{1.80})_N$
C2'-N3'	$0.5912(sp^{1.87})_C + 0.8065(sp^{1.77})_N$
Pd-C2	$0.8252(sp^{1.81})_C + 0.5649(sd^{9.32})_{Pd}$
Kompleks 3	
C2-N1	$0.5953(sp^{2.12})_C + 0.8035(sp^{1.79})_N$
C2-N3	$0.5953(sp^{2.12})_C + 0.8035(sp^{1.79})_N$
C2'-N1'	$0.5956(sp^{1.98})_C + 0.8033(sp^{1.79})_N$
C2'-N3'	$0.5956(sp^{1.98})_C + 0.8033(sp^{1.79})_N$
Pd-C2	$0.8120(sp^{1.78})_C + 0.5836(sp^{0.55}d^{9.45})_{Pd}$

Yukarıda sözü edilen  $C_{\text{karben}}$  atomlarının  $p_\pi$  orbitallerinde gözlenen bu popülasyonu tamamıyla azot atomlarından gelen elektron bağışına dayandırmak komplekslerde gerçekleşen elektron transferi süreçlerinde rol oynayan diğer mekanizmalarının anlaşılmasında yeterli değildir. NHK komplekslerinin geçiş metalleriyle yaptıkları komplekslerde göz ardı edilemeyecek bir mekanizma  $\pi$ -geri bağlanmasıdır.

## 5.5 Moleküler Kısım İncelemesi

Bu başlık altında, ayrıntıları §3.5'te verilen kısım yaklaşımının (KY) tez kapsamında incelenen komplekslere uygulanmasıyla komplekslerin bağlanma durumlarına ve kısımlar arasındaki etkileşmelere dair elde edilen sonuçlar incelenecek ve ayrıntılarıyla tartışılacaktır.

Komplekslere ait MO diyagramlarının açıklanmasından önce komplekslerin NHK kısımları için elde edilen KY sonuçlarının incelenmesi yararlı olacaktır. Şekil 5.14'te verilen NHK kısımlarına ait orbital enerji diyagramları incelendiğinde, her üç kompleks için, en yüksek doldurulmuş moleküler orbital (HOMO) NHK( $\sigma$ ) olduğu ve bu orbitalin büyük ölçüde karben karbonu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftini (LP) içerdiği görülmektedir.  $\sigma$ -simetrisine sahip NHK( $\sigma$ ) orbitali, enerjistik olarak kolay ulaşılabilir olması nedeniyle NHK ligandının metaller ile kompleks oluşturması sırasında mükemmel  $\sigma$ -vericisi gibi davranmasına olanak sağlar (Hu, Castro-Rodriguez, Olsen ve Meyer, 2004). HOMO yakınlarında birçok  $\pi$ -tipi orbitalin bulunmasına karşın metal kısmının MO'leri ile etkileşebilecek olan, bu  $\pi$ -tipi orbitallerden bazılarıdır. Bunlar; kompleks 1 ve 2 için, NHK( $\pi$ ) (HOMO-6) ve NHK( $\pi^*$ ) (LUMO+5), kompleks 3 için ise NHK( $\pi$ ) (HOMO-8) ve NHK( $\pi^*$ ) (LUMO+5) orbitalleridir. NHK( $\pi$ ) gibi dolu orbitaller kendi başlarına metalin dolu  $d_\pi$  orbitalleri ile net bir bağlanma durumu oluşturmazken dolu olmayan NHK( $\pi^*$ ) orbitali gibi karşıtları ile karışarak dengeli katkılarla sonuçlanan metalin tam dolu  $d_\pi$  orbitalleri ile etkileşirler. Özel olarak, kompleks 2 ve kompleks 1'in aynı NHK kısımlarına sahip olduğu görülür, fakat, NHK kısımlarının farklı geometrilere sahip olması (bağ uzunlukları, bağ açıları, ...), kısımların MO diyagram yapılarında bir değişiklik yaratmazken, MO enerjilerinde farklılaşma meydana getirmiştir.



Şekil 5.14 İncelenen komplekslerin NHK kısımlarına ait bazı moleküler orbitaller.

### 5.5.1 Kompleks 1

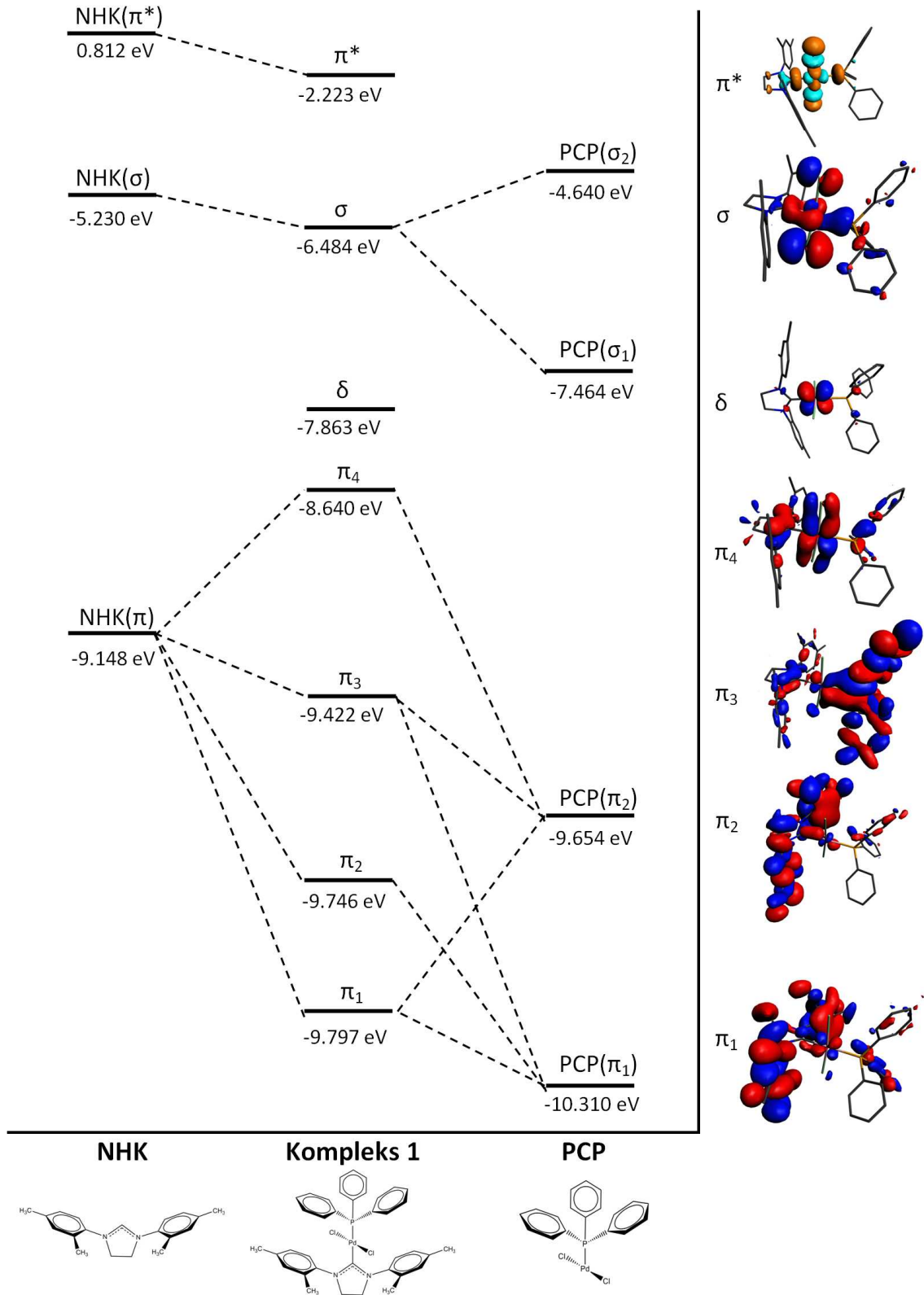
Kısım incelemesi için kompleks 1, NHK [1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden] ve  $\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$  [PCP] kısımlarına ayrılmış ve sonuçta kompleksin NHK ve PCP kısımlarından inşa edilmiş moleküler orbital etkileşim diyagramı elde edilmiştir (5.15).

Diyagramda metal ve NHK kısımları arasındaki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlanma durumları görülmektedir. Pd ile NHK arasındaki  $\sigma$ -bağlanma durumunu temsil eden  $\sigma$  (HOMO-2) orbitali, NHK kısmının NHK( $\sigma$ ) orbitali ile metal kısmının  $d_{z^2}+s$  hibritini içeren boş PCP( $\sigma_2$ ) ve dolu PCP( $\sigma_1$ ) orbitallerinin etkileşimi sonucu oluşmuştur. NHK kısmının  $\sigma$  orbitallerinin karben karbonunun LP'lerinden kaynaklandığı hatırlanacak olursa, bu modeldeki  $\sigma$  bağlanması NHK'lerin güçlü Lewis bazı olma özellikleri ile uyum içindedir. Pd'un  $d_\pi$  ( $d_{xz}/d_{yz}$ ) orbitallerini içeren PCP( $\pi_2$ ) ve PCP( $\pi_1$ ) MO'leri NHK ligandının hem  $\pi$  (NHK( $\pi$ )) hem de  $\pi^*$  (NHK( $\pi^*$ )) orbitali ile etkileşerek kompleksteki  $\pi$ -tipi bağlanma durumlarını ( $\pi_4$ ,  $\pi_3$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_1$ ) oluştururlar. Pd'un tam dolu  $d_{xz}/d_{yz}$  orbitalleri ile karben karbonunun  $p_\pi$  orbitallerinin oluşturduğu NHK'in kısmen boş  $\pi/\pi^*$  orbitallerinin üst üste binmesi Pd ile NHK ligandı arasındaki  $\pi$ -geri bağlanma etkileşiminin varlığına işaret etmektedir. Kompleksin HOMO'ine en büyük katkı, PCP kısmında Cl  $p_\pi$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ) orbitallerini içeren MO ile Pd'un  $d_\pi$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) orbitallerinin etkileşimi sonucu oluşmuştur. Ayrıca, Pd'un bağ yapmayan  $d_{x^2-y^2}$  orbitali komplekste  $\delta$  MO'i ile temsil edilmektedir.

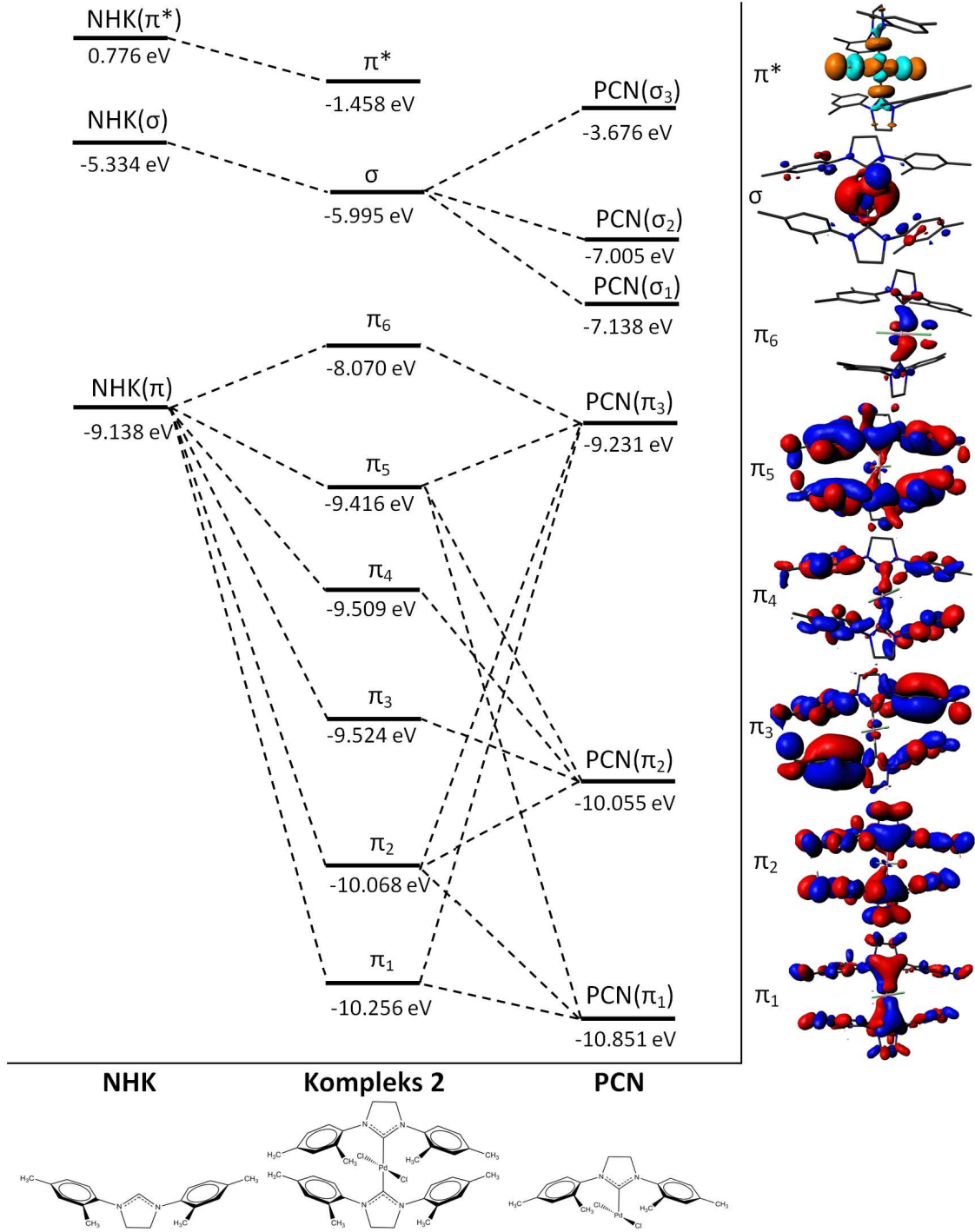
### 5.5.2 Kompleks 2

KY kompleks 2'ye uygulanırken NHK [1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden] ve  $\text{PdCl}_2\text{NHK}$  [PCN] kısımlarına ayrılmış ve sonuçta elde edilen moleküler orbital etkileşim diyagramı kompleksin NHK ve PCN kısımlarından inşa edilmiştir (Şekil 5.16).





Şekil 5.15 Kompleks 1'in moleküler orbital etkileşim diyagramı (sol) ve kompleks 1'e ait moleküler orbitallerin gösterimi (sağ). Çizim ölçeklendirilmemiştir.



Şekil 5.16 Kompleks 2'nin moleküler orbital etkileşim diyagramı (sol) ve kompleks 2'ye ait moleküler orbitallerin gösterimi (sağ). Çizim ölçeklendirilmemiştir.

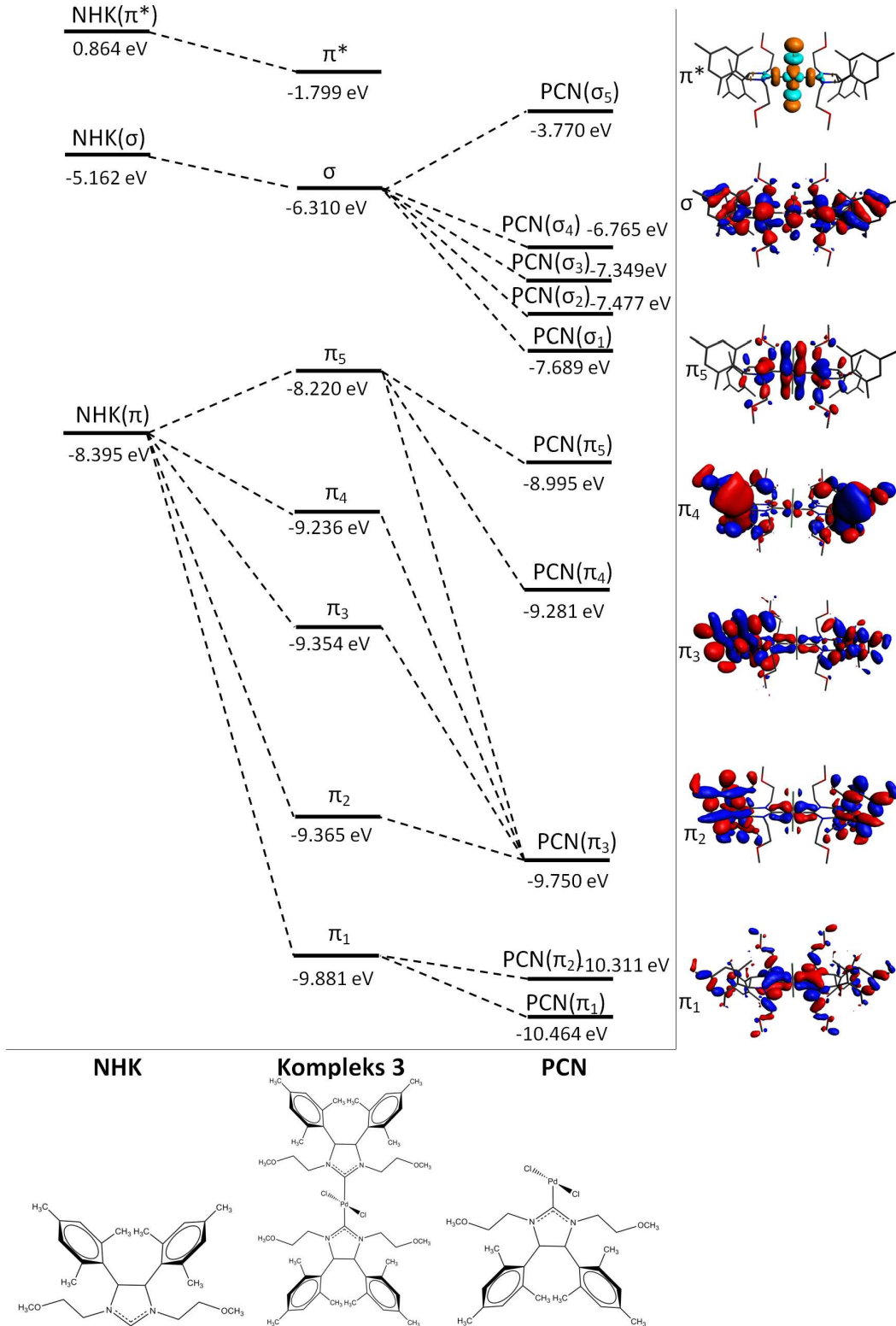
Diyagramda metal ve NHK kısımları arasındaki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlanma durumları görülmektedir. NHK kısmının NHK( $\sigma$ ) orbitali ile metal kısmının  $d_{z^2}+s$  hibritini içeren boş PCN( $\sigma_3$ ) ile dolu PCN( $\sigma_2$ ) ve PCN( $\sigma_1$ ) orbitallerinin etkileşimi sonucunda, Pd ile NHK arasındaki  $\sigma$ -bağlanma durumunu temsil eden  $\sigma$  (HOMO-

2) orbitali oluşmuştur. Kompleks 2'de, kompleks 1'de de olduğu gibi, NHK kısmının  $\sigma$  orbitalleri karben karbonunun LP'lerinden kaynaklandığı için, bu modeldeki  $\sigma$  bağlanması da NHK'lerin güçlü Lewis bazı olma özellikleri ile uyum içindedir. PCN kısmında Pd'un  $d_\pi$  ( $d_{xz}/d_{yz}$ ) orbitallerini içeren PCN( $\pi_3$ ), PCN( $\pi_2$ ) ve PCN( $\pi_1$ ) MO'leri NHK ligandının hem  $\pi$  (NHK( $\pi$ )) hem de  $\pi^*$  (NHK( $\pi^*$ )) orbitali ile etkileşerek kompleksteki  $\pi$ -tipi bağlanma durumlarını ( $\pi_6, \pi_5, \pi_4, \pi_3, \pi_2, \pi_1$ ) oluştururlar. Pd'un tam dolu  $d_{xz}/d_{yz}$  orbitalleri ile karben karbonunun  $p_\pi$  orbitallerinin oluşturduğu NHK'in kısmen boş  $\pi/\pi^*$  orbitallerinin üst üste binmesi Pd ile NHK ligandı arasındaki  $\pi$ -geri bağlanma etkileşiminin varlığına işaret etmektedir. Ayrıca, PCN kısmında Cl  $p_x$  orbitallerini içeren MO ile Pd'un  $d_{xz}$  orbitalinin etkileşimi kompleksin HOMO'ine en büyük katkıyı vermiştir.

### 5.5.3 Kompleks 3

Kısım incelemesi için kompleks 3, NHK [1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolidin-2-iliden] ve PdCl<sub>2</sub>NHK [PCN] kısımlarına ayrılmış ve sonuçta elde edilen moleküler orbital etkileşim diyagramı kompleksin NHK ve PCN kısımlarından inşa edilmiştir (Şekil 5.17).

Diyagramda metal ve NHK kısımları arasındaki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlanma durumları görülmektedir. Pd ile NHK arasındaki  $\sigma$ -bağlanma durumunu temsil eden  $\sigma$  (HOMO-2) orbitali, NHK kısmının NHK( $\sigma$ ) orbitali ile metal kısmının  $d_{z^2}+s$  hibritini içeren boş PCN( $\sigma_5$ ) ile dolu PCN( $\sigma_4$ ), PCN( $\sigma_3$ ), PCN( $\sigma_2$ ) ve PCN( $\sigma_1$ ) orbitallerinin etkileşimi sonucu oluşmuştur. Aynı şekilde, kompleks 3 için oluşturulan bu modeldeki  $\sigma$  bağlanması da NHK'lerin güçlü Lewis bazı olma özellikleri ile uyum içindedir. Pd'un  $d_\pi$  ( $d_{xz}/d_{yz}$ ) orbitallerini içeren PCN( $\pi_5$ ), PCN( $\pi_4$ ), PCN( $\pi_3$ ), PCN( $\pi_2$ ) ve PCN( $\pi_1$ ) MO'leri NHK ligandının hem  $\pi$  (NHK( $\pi$ )) hem de  $\pi^*$  (NHK( $\pi^*$ )) orbitali ile etkileşerek kompleksteki  $\pi$ -tipi bağlanma durumlarını ( $\pi_5, \pi_4, \pi_3, \pi_2, \pi_1$ ) oluştururlar. Pd'un tam dolu  $d_{xz}/d_{yz}$  orbitalleri ile karben karbonunun  $p_\pi$  orbitallerinin oluşturduğu NHK'in kısmen boş  $\pi/\pi^*$  orbitallerinin üst üste binmesi Pd ile NHK ligandı arasındaki  $\pi$ -geri



Şekil 5.17 Kompleks 3'ün moleküler orbital etkileşim diyagramı (sol) ve kompleks 3'e ait moleküler orbitallerin gösterimi (sağ). Çizim ölçeklendirilmemiştir.

bağlanma etkileşiminin varlığına işaret etmektedir.

Tüm komplekslere ait moleküler orbital etkileşim şemalarının açıklanmasının ardından, bu noktada, komplekslerin bağlanma durumları için karşılaştırmalı bir tartışma yürütülmesi yerinde olacaktır. DBO analizi sonuçları, azot atomlarından C<sub>karben</sub> atomuna ve oradan da metalin değerlik orbitallerine bağışlanan elektronlar aracılığıyla  $\sigma$ -bağlarının gerçekleştiğini işaret etmişti. Komplekslerin  $\sigma$ -verici olma özellikleri,  $\sigma$  orbitallerinin enerjilerine ve DBO analizinden elde edilen Pd-C<sub>karben</sub> bağının kutuplanma katsayılarına (Tablo 5.12) bakılarak belirlenebilir. Komplekslerin  $\sigma$ -vericiliklerinin, numaralarına göre, DBO analizinden (§5.4) ve moleküler orbital etkileşim diyagramlarından elde edilen sonuçlardan  $2 > 3 > 1$  şeklinde sıralandığı görülür. Her iki yöntemle elde edilen verilerden kompleksler arasında en kötü  $\sigma$ -vericinin kompleks 1 olduğu belirlenebilir. Bu bağlamda, 4 ve 5 konumlarına bağlanan hacimli sterik grupların NHK ligandlarının  $\sigma$ -vericiliklerini olumsuz etkilediği düşünülebilir. Ayrıca, kompleks 2 ve 3'ün Pd(II) metaline *trans* pozisyonunda bağlı olan iki NHK ligandına sahip olmasının, komplekslerin  $\sigma$ -vericiliğine olumlu yönde katkı verdiği söylenebilir.

$\pi$ -tipi orbitallerin oluşturduğu mekanizma iki kısımdan oluşur: metalin  $d_{yz}$  ve  $d_{xz}$  orbitallerinin, NHK ligandlarının  $\pi$  ve  $\pi^*$  orbitalleriyle etkileşmeleri sonucunda metalden liganda  $\pi$ -elektron bağı (  $\pi$ -bağı) ile NHK ligandından metale aktarılan elektronların tekrar metalden liganda moleküler  $\pi$  orbitalleri vasıtasıyla geri kazandırılmasıdır (  $\pi^*$ -geri bağı). Kompleks oluştuktan sonra başlayacak olan  $\pi^*$ -geri bağından kompleksin en düşük enerjili  $\pi^*$  orbitali sorumludur. İncelenen kompleksler arasında  $\pi^*$  orbital enerjisi en düşük olan ve dolayısıyla  $\pi^*$ -geri bağlanma yeteneği en fazla olanı kompleks 2'dir. Başka bir deyişle, elektronlar  $\sigma$  orbitalinden  $\pi^*$  orbitaline kompleks 2'de diğerlerine oranla daha kolay geçebilirler. Fakat, bu noktada  $\pi^*$ -geri bağının açıklanabilmesi için  $\pi^*$ -geri bağı yeteneğinin değil,  $\pi^*$ -geri bağı için gerekli enerji engelini göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Sözü edilen enerji engeli  $\sigma$  ile  $\pi^*$  moleküler orbitalleri arasındaki farktır ve kompleks 1 için 4.261, 2 için 4.537, 3 için 4.511 eV'tur.  $\pi^*$ -geri bağı için gerekli enerji engeli en büyük olan kompleks 2'nin,

kompleksler arasında en düşük  $C_{\text{karben}}$   $2p_z$  populâsyonuna sahip olması da bu sonuçla açıklanabilir.  $\pi^*$ -geri bağışının kompleks 1'de, kompleks 2 ve 3'e göre daha fazla gerçekleştiği düşünülebilir. Bunun nedeni, kompleks 2 ve 3'te metalden bağışlanacak olan elektronların iki  $C_{\text{karben}}$  merkezi tarafından paylaşılması nedeniyle elektron bağışının istenilen ölçüde gerçekleşmediği söylenebilir.

**KAYNAKLAR**

- Abramowitz, M. ve Stegun, I. A. (1972). *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables*. Washington: Publication of National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series 55.
- Ackermann, L., Furstner, A., Weskamp, T., Kohl, F. J. ve Herrmann, W. A. (1999). Ruthenium carbene complexes with imidazolin-2-ylidene ligands allow the formation of tetrasubstituted cycloalkenes by RCM. *Tetrahedron Letters*, 40 (26), 4787-4790.
- Arduengo III, A. J., Harlow, R. L. ve Kline, M. A. (1991). A Stable Crystalline Carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 113 (1), 361-363.
- Arduengo III, A. J., Dias, H. V. R., Calabrese, J. C. ve Davidson, F. (1993). Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes. *Organometallics*, 12 (9), 3405-3409.
- Arduengo III, A. J., Gamper, S. G., Calabrese, J. C. ve Davidson, F. (1994). Low-Coordinate Carbene Complexes of Nickel(0) and Platinum(0). *Journal of the American Chemical Society*, 116 (10), 4391-4394.
- Arduengo, A. J., Goerlich, J. R. ve Marshall, W. J. (1995). A Stable Diaminocarbene. *Journal of the American Chemical Society*, 117 (44), 11027-11028.
- Arduengo, A. J., Davidson, F., Dias, H. V. R., Goerlich, J. R., Khasnis, D., Marshall, W. J. ve Prakasha, T. K. (1997). An Air Stable Carbene and Mixed Carbene "Dimers". *Journal of the American Chemical Society*, 119 (52), 12742-12749.
- Boehme, C. ve Frenking, G. (1998). Electronic structure of stable carbenes, silylenes, and germylenes. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (8), 2039-2046.

- Boehme, C. ve Frenking, G. (1998). N-Heterocyclic Carbene, Silylene, and Germylene Complexes of MCl (M=Cu, Ag, Au). A Theoretical Study. *Organometallics*, 17 (26), 5801-5809.
- Baker, J. (1986). An algorithm for the location of transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 7 (4), 385-395.
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38 (6), 3098-3100.
- Bhat, T. N. (1990). A Metropolis-like algorithm to improve phases: some preliminary results. *Acta Crystallographica A*, 46 (9), 735-742.
- Bondi, A. (1964). van der Waals volumes and radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1), 441-451.
- Born, M. ve Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 389 (20), 457-484.
- Bouman, J. (1956). A general theory of inequalities. *Acta Crystallographica*, 9 (10), 777-780.
- Bourissou, D., Guerret, O., François, P., Gabbai, F. P. ve Bertrand, G. (2000). Stable Carbenes. *Chemical Reviews*, 100 (1), 39-92.
- Bragg, W. L. (1912). The specular reflection of X-rays. *Nature*, 90 (2250), 410-411.
- Bragg, W. L. (1913). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, 43-57.
- Bragg, W. H. ve Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 88 (605), 428-438.
- Bragg, W. L. (1914). The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 89 (613), 468-489.
- Bragg, W. L. (1929). The determination of parameters in crystal structures by means of Fourier series. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 123 (792), 537-559.



- Carpenter, J. E. ve Weinhold, F. (1988). Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spins" natural bond orbital procedure. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 169 (), 41-62.
- Chen, D., Banphavichit, V., Reibenspies, J. ve Burgess, K. (2007). New Optically Active N-Heterocyclic Carbene Complexes for Hydrogenation: A Tale with an Atropisomeric Twist. *Organometallics*, 26 (4), 855-859.
- Cheng, J. ve Trudell, M. L. (2001). Synthesis of N-Heteroaryl-7-azabicyclo[2.2.1]heptane Derivatives via Palladium-Bisimidazol-2-ylidene Complex Catalyzed Amination Reactions. *Organic Letters*, 3 (9), 1371-1374.
- Chianese, A. R. ve Crabtree, R. H. (2005). Axially Chiral Bidentate N-Heterocyclic Carbene Ligands Derived from BINAM: Rhodium and Iridium Complexes in Asymmetric Ketone Hydrosilylation. *Organometallics*, 24 (18), 4432-4436.
- Clegg, W. (Ed.). (2001). *Crystal structure analysis: Principles and practice*. Oxford: Oxford University Press.
- Cochran, W. (1952). A relation between the signs of structure factors. *Acta Crystallographica*, 5 (1), 65-67.
- Cochran, W. (1955). Relations between the phases of structure factors. *Acta Crystallographica*, 8 (8), 473-478.
- Cochran, W. ve Douglas, A. S. (1955). The use of a high-speed digital computer for the direct determination of crystal structures. I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 227 (1171), 486-500.
- Cochran, W. ve Douglas, A. S. (1957). The use of a high-speed digital computer for the direct determination of crystal structures. II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 243 (1233), 281-288.
- Cowley, A. H. (2001). Some Aspects of the Lewis Base and Ligand Behavior of N-Heterocyclic Carbenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618, 105-109.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational chemistry: Theories and models* (2. baskı). Chichester: John Wiley & Sons.

- Darwin, C. G. (1914). The theory of X-ray reflexion. *Philosophical Magazine*, 27, 315-333.
- Darwin, C. G. (1922). The reflexion of X-rays from imperfect crystals. *Philosophical Magazine*, 43, 800-829.
- Debaerdemaeker, T., Tate, C. ve Woolfson, M. M. (1985). On the application of phase relationships to complex structures. XXIV. The Sayre tangent formula. *Acta Crystallographica A*, 41 (3), 286-290.
- Debaerdemaeker, T. ve Woolfson, M. M. (1989). On the application of phase relationships to complex structures. XXVIII. XMY as a random approach to the phase problem. *Acta Crystallographica A*, 45 (6), 349-353.
- DeBo, G., Berthon-Gelloz, G., Tinant, B. ve Marko, I. E. (2006). Hydrosilylation of Alkynes Mediated by N-Heterocyclic Carbene Platinum(0) Complexes. *Organometallics*, 25 (8), 1881-1890.
- Delley, B. ve Ellis, D. E. (1982). Efficient and accurate expansion methods for molecules in local density models. *Journal of Chemical Physics*, 76 (4), 1949-1960.
- Denk, M. K., Thadani, A., Hatano, K. ve Lough, A. J. (1997). Steric Stabilization of Nucleophilic Carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 36 (23), 2607-2609.
- DeTitta, G. T., Weeks, C. M., Thuman, P., Miller, R. ve Hauptman, H. A. (1994). Structure solution by minimal-function phase refinement and Fourier filtering. I. Theoretical basis. *Acta Crystallographica A*, 50 (2), 203-210.
- Deuvel, D. V. (2002). Unified View of the Interaction of Tetrakis(carboxylato)dirhodium(II) with Axial Donor-Acceptor Ligands. *Organometallics*, 21 (21), 4303-4305.
- Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 376-385.

- Dharmasena, U. L., Foucault, H. M., dosSantos, E. N., Fogg, D. E. ve Nolan, S. P. (2005). N-Heterocyclic Carbenes as Activating Ligands for Hydrogenation and Isomerization of Unactivated Olefins. *Organometallics*, 24 (6), 1056-1058.
- Díez-González, S.ve Nolan, S. P. (2007). Stereoelectronic Parameters Associated with N-heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: A Quest for Understanding. *Coordination Chemistry Reviews*, 251 (5-6), 874-883.
- Ewald, P. P. (1913). Zur theorie der interferenzen der Röntgenstrahlen in kristallen. *Physik. Z.*, 14, 465-472.
- Faller, J. W. ve Fontaine, P. P. (2006). Stereodynamics and Asymmetric Hydrosilylation with Chiral Rhodium Complexes Containing a Monodentate N-Heterocyclic Carbene. *Organometallics*, 25 (25), 5887-5893.
- Farrugia, L. J. (1997). Ortep-3 for windows-a version of ortep-III with a graphical user interface (gui) by J. Farrugia. *Journal of Applied Crystallography*, 30 (1), 568.
- Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32 (4), 837-838.
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche E Naturali*, 6, 602-607.
- Filippi, C., Umrigar, C. J. ve Gonze, X. (1996). Separation of the exchange-correlation potential into exchange plus correlation: An optimized effective potential approach. *Physical Review A*, 54 (6), 4810-4814.
- Fischer, E. O. (1964). On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 3 (8), 580-581.
- Fletcher, R. ve Reeves, C. M. (1964). Function minimization by conjugate gradients. *The Computer Journal*, 7 (2), 149-154.
- Foster, J. P. ve Weinhold, F. (1980). Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102 (24), 7211-7218.

- Friedel, G. (1913). Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 157, 1533-1536.
- Friedman, G. M. (1990). De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus: Uber Gesteine, Minerale und Kristalle, Fossilien, Schichten und Berge by Nicolaus Steno; Karl Mieleitner; Eginhard Fabian. *ISIS*, 81 (4), 775-776.
- Friedrich, W., Knipping, P. ve von Laue, M. (1913). Interferenzerscheinungen bei Röntgen strahlen. *Annalen der Physik*, 346 (10), 971-988.
- García-Granda, S., Aguirre-Pérez, A. ve Gutiérrez-Rodríguez, A. (1999). THE REFLEX. Internal Report. X-ray Laboratory, University of Oviedo. Spain.
- Gardiner, M. G., Herrmann, W. A., Reisinger, C.-P., Schwarz, J. ve Spiegler, M. (1999). Dicationic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium: new catalysts for the copolymerisation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CO. *Journal of Organometallic Chemistry*, 572 (2), 239-247.
- Garrison, J. C. ve Youngs, W. J. (2005). Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application. *Chemical Reviews*, 105 (11), 3978-4008.
- Gaussian Inc., Gaussian 03-Revision C.02. (2004). Wallingford CT, USA.
- Gérard, H., Clot, E. ve Eisenstein, O. (1999). 18-Electron Os(X)(CHR)(Cl)(CO)L<sub>2</sub> (X=H, Cl): not octahedral and metastable?. *New Journal of Chemistry*, 23 (5), 495-498.
- Germain, G., Main, P. ve Woolfson, M. M. (1970). On the application of phase relationships to complex structures. II. Getting a good start. *Acta Crystallographica B*, 26 (3), 274-285.
- Germain, G., Main, P. ve Woolfson, M. M. (1971). On the application of phase relationships to complex structures. III. The optimum use of phase relationships. *Acta Crystallographica B*, 24 (1), 91-96.
- Germain, G. ve Woolfson, M. M. (1968). On the application of phase relationships to complex structures. *Acta Crystallographica A*, 27 (4), 368-376.

- Giacovazzo, C. (1979). A theoretical weighting scheme for tangent formula development and refinement and Fourier synthesis. *Acta Crystallographica A*, 35 (5), 757-764.
- Giacovazzo, C. (2002). The diffraction of X-rays by crystals. C. Giacovazzo, (Ed.), *Fundamentals of crystallography* (2. Baskı) içinde (153-225). Oxford: Oxford University Press.
- Gil, W., Trzeciak, A. M. ve Ziólkowski, J. J. (2008). Rhodium(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes as Highly Selective Catalysts for 1-Hexene Hydroformylation. *Organometallics*, 27 (16), 4131-4138.
- Gill, P. M. W. (1996). A new gradient-corrected exchange functional. *Molecular Physics*, 89 (2), 433-445.
- Gillis, J. (1948). Structure factor relations and phase determination. *Acta Crystallographica*, 1 (2), 76-80.
- Goedkoop, J. A. (1950). Remarks on the theory of phase limiting inequalities and equalities. *Acta Crystallographica*, 3 (5), 374-378.
- Goldstein, A. A. (1965). On steepest descent. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. Series A: Control*, 3 (1), 147-151.
- Gnanamgari, D., Moores, A., Rajaseelan, E. ve Crabtree, R. H. (2007). Transfer Hydrogenation of Imines and Alkenes and Direct Reductive Amination of Aldehydes Catalyzed by Triazole-Derived Iridium(I) Carbene Complexes. *Organometallics*, 26 (5), 1226-1230.
- Grant, D. F. ve Gabe, E. J. (1978). The analysis of single-crystal Bragg reflections from profile measurements. *Journal of Applied Crystallography*, 11 (2), 114-120.
- Grasa, G. A., Moore, Z., Martin, K. L., Stevens, E. D., Nolan, S. P., Paquet, ve V. Helene Lebel, H. (2002). Structural characterization and catalytic activity of the rhodium-carbene complex  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{IMes})\text{Cl}$  (IMes=bis(1,3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene)). *Journal of Organometallic Chemistry*, 658 (1-2), 126-131.

- Green, J. C., Scurr, R. G., Arnold, P.L. ve Cloke, F. G. N. (1997). An Experimental and Theoretical Investigation of the Electronic Structure of Pd and Pt bis(carbene) Complexes. *Chemical Communications*, (20), 1963-1964.
- Gstöttmayr, C. W. K., Böhm, V. P. W., Herdtweck, E., Grosche, M., ve Herrmann, W. A. (2002). A Defined N-Heterocyclic Carbene Complex for the Palladium-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling of Aryl Chlorides at Ambient Temperatures. *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (8), 1363-1365.
- Guerra, C. F., Snijders, J. G., te Velde, G., Baerends, E. J. (1998). Towards an order-N DFT method, *Theoretica Chimica Acta*, 99 (6), 391-403.
- Gunnarsson, O. ve Lundqvist, B. I. (1976). Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B*, 13 (10), 4274-4298.
- Gunnarsson, O., Lundqvist, B. I., ve Wilkens, J. W. (1974). Contribution to the cohesive energy of simple metals: spin-dependent effect. *Physical Review B*, 10 (4), 1319-1327.
- Harker, D. ve Kasper, J. S. (1948). Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica*, 1 (2), 70-75.
- Harris, J. (1984). Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory. *Physical Review A*, 29 (4), 1648-1659.
- Hauptman, H. ve Karle, J. (1953). *Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal*. American Crystallographic Association Monograph No. 3. Ohio: Polycrystal Book Service.
- Hauptman, H. (1995). Looking ahead. *Acta Crystallographica B*, 51 (4), 416-422.
- Hay, P. J. ve Wadt, W. R. (1985). Ab Initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *Journal of Chemical Physics*, 82 (1), 270-283.
- Heinemann, C. ve Thiel, W. (1994). Ab initio study on the stability of diaminocarbenes. *Chemical Physics Letters*, 217 (1-2), 11-16.

- Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y. ve Schwarz, H. (1996). On the question of stability, conjugation, and "Aromaticity" in imidazol-2-ylidenes and their silicon analogs. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (8), 2023-2038.
- Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C. ve Artus, G. R. J. (1995). Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes—A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 34 (21), 2371-2374.
- Herrmann, W. A. ve Köcher, C. (1997). N-Heterocyclic Carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 36 (20), 2162-2187.
- Herrmann, W. A. (2002). N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (8), 1290-1309.
- Herrmann, W. A., Öfele, K., Preysing, D. v. ve Schneider, S. K. (2003). Phosphapalladacycles and N-heterocyclic carbene palladium complexes: efficient catalysts for CC-coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 687 (2), 229-248.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 (3B), B864-B871.
- Huang, J., Grasa, G. ve Nolan, S. P. (1999). General and Efficient Catalytic Amination of Aryl Chlorides Using a Palladium/Bulky Nucleophilic Carbene System. *Organic Letters*, 1 (8), 1307-1309.
- Hu, X., Castro-Rodriguez, I., Olsen, K. ve Meyer, K. (2004). Group 11 metal complexes of N-Heterocyclic Carbene ligands: Nature of the metal-carbene bond. *Organometallics*, 23 (4), 755-764.
- Huang, J., Schanz, H. -J., Stevens, E. D., Nolan, S. P., Capps, K. B., Bauer, A. ve Hoff, C. D. (2000). Structural and Solution Calorimetric Studies of Sulfur Binding to Nucleophilic Carbenes. *Inorganic Chemistry*, 39 (5), 1042-1045.

- Hull, S. E. ve Irwin, M. J. (1978). On the application of phase relationships to complex structures. XIV. The additional use of statistical information in tangent-formula refinement. *Acta Crystallographica A*, 34 (6), 863-870.
- International Union of Crystallography (1992). Report of the Executive Committee for 1991. *Acta Crystallographica A*, 48 (6), 922-946.
- Jacobsen, H., Correa, A., Costabile, C. ve Cavallo, L. (2006).  $\pi$ -Acidity and  $\pi$ -basicity of N-heterocyclic carbene ligands. A computational assessment. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (21), 4350-4358.
- Jacobsen, H., Correa, A., Poater, A., Costabile, C. ve Cavallo, L. (2008). Understanding the M-(NHC) (NHC=N-heterocyclic carbene) bond. *Coordination Chemistry Reviews, Baskıda*, doi:10.1016/j.ccr.2008.06.006.
- Jafarpour, L. ve Nolan, S. P. (2000). Transition-Metal Systems Bearing a Nucleophilic Carbene Ancillary Ligand: from Thermochemistry to Catalysis. *Adv. Organomet. Chem.*, 46, 181-222.
- Jazzar, R. F. R., Macgregor, S. A., Mahon, M. F., Richards, S. P. ve Whittlesey, M. K. (2002). C-C and C-H Bond Activation Reactions in N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (18), 4944-4945.
- Jensen, T. R., Schaller, C. P., Hillmyer, M. A. ve Tolman, W. B. (2005). Zinc N-heterocyclic carbene complexes and their polymerization of D,L-lactide. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (24-25), 5881-5891.
- Jiménez, M. V., Pérez-Torrente, J. J., Bartolomé, M. I., Gierz, V., Lahoz, F. J. ve Oro, L. A. (2008). Rhodium(I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Alkyne Hydrosilylation Catalysts. *Organometallics*, 27 (2), 224-234.
- Karle, J. ve Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallographica*, 3 (3), 181-187.



- Karle, J. ve Hauptman, H. A. (1956). A theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups  $1P222$ ,  $2P22$ ,  $3P_12$ ,  $3P_22$ . *Acta Crystallographica*, *9* (8), 635-651.
- Karle, J. ve Karle, I. L. (1963). An application of a new phase determination procedure to the structure of cyclo(hexaglycyl)demihydrate. *Acta Crystallographica*, *16* (10), 969-975.
- Karle, J. ve Karle, I. L. (1964). An application of the symbolic addition method to the structure of L-arginine dihydrate. *Acta Crystallographica*, *17* (7), 835-841.
- Kitaura, K. ve Morokuma, K. (1976). A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*, *10* (2), 325-340.
- Kohn, W. ve Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, *140* (4A), A1133-A1138.
- Kuhn, N., Kratz, T., Boese, R. ve Bläser, R. (1994). Heterozyklen als liganden: XX. Spektroskopische und strukturelle charakterisierung von pentacarbonylmetall-komplexen der imidazol-2-ylidene. *Journal of Organometallic Chemistry*, *470* (1-2), C8-C11.
- Lappert, M.F. ve Doyle, M.J. (1974). Activation parameters for rotation about an M-C<sub>carb</sub> bond from temperature dependent <sup>1</sup>H n.m.r. spectra of Rh1 carbene complexes. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, (17), 679-680.
- Lappert, M. F., Doyle, M. J., McLaughlin, G. M. ve McMeeking, J. (1974). Alkylideneamino-derivatives of metals and metalloids. Part VI. The synthesis alkylideneamino(carbene)rhodium(I)complexes and related chemistry; the crystal and molecular structure of trans-Rh[N:C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][C(NMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, (14), 1494-1501.
- Lappert, M. F. ve Pye, P. L. (1977). Carbene complexes. Part 12. Electron-rich olefin-derived neutral mono- and bis-(carbene) complexes of low-oxidation-state manganese, iron, cobalt, nickel, and ruthenium. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, (21), 2172-2180.

- Lee, M.-T. ve Hu, C.-H. (2004). Density Functional Study of N-Heterocyclic and Diamino Carbene Complexes: Comparison with Phosphines. *Organometallics*, 23 (5), 976-983.
- Lee, C., Yang, W. ve 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.
- Lehman, M. S. ve Larsen, F. K. (1974). A method for location of the peaks in step-scan measured Bragg reflexions. *Acta Crystallographica A*, 30 (4), 580-584.
- Levine, I. N. (2000). Many-Electron Atoms. *Quantum chemistry* (5. baskı) içinde (339-346). New Jersey: Prentice Hall.
- Lipson, H., Langford, J. I. ve Hu, H.-C. (2004) Trigonometric intensity factors. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (596-599). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Love, J. A., Sanford, M. S., Day, M. W. ve Grubbs, R. H. (2003). Synthesis, Structure, and Activity of Enhanced Initiators for Olefin Metathesis. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (33), 10103-10109.
- Martin, R. M. (2004). Uniform electron gas and simple metals. *Electronic structure: Basic theory and practical methods* içinde (100-118). Cambridge: Cambridge University Press.
- Maslen, E. N. (2004). X-ray absorption. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (599-608). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Massa, W. (2004). *Crystal structure determination* (2. Baskı). Heidelberg: Springer-Verlag.
- McGuinness, D. S., Saendig, N., Yates, B. F. ve Cavell, K. J. (2001). Kinetic and Density Functional Studies on Alkyl-Carbene Elimination from Pd(II) Heterocyclic Carbene Complexes: A New Type of Reductive Elimination with Clear

- Implications for Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, *123* (17), 4029-4040.
- Merrill, G. N., Gronert, S. ve Kass, S. R. (1997). Systematic study of the potential energy surface for the base-induced elimination reaction of fluoride ion with ethyl fluoride using Density Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry A*, *101* (2), 208-218.
- Miller, R., DeTitta, G. T., Jones, R. Langs, D. A., Weeks, C. M. ve Hauptman, H. A. (1993). On the application of the minimal principle to solve unknown structures. *Science*, *259* (5100), 1430-1433.
- Monaco, H. L. ve Artioli, G. (2002). Experimental methods in X-ray and neutron crystallography. C. Giacovazzo, (Ed.), *Fundamentals of crystallography* (2. Baskı) içinde (295-411). Oxford: Oxford University Press.
- Morokuma, K. (1971). Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. C=O... H-O Hydrogen Bond in H<sub>2</sub>CO... H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>CO... 2H<sub>2</sub>O. *Journal of Chemical Physics*, *55* (3), 1236-1244.
- Müller, P. (Ed.). (2006). *Crystal structure refinement: A crystallographer's guide*. Oxford: Oxford University Press.
- Niehues, M., Erker, G., Kehr, G., Schwab, P., Fröhlich, R., Blacque, O. ve Berke, H. (2002). Synthesis and Structural Features of Arduengo Carbene Complexes of Group 4 Metallocene Cations. *Organometallics*, *21* (14), 2905-2911.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. ve Mathews, F. S. (1968). A semi-empirical method of absorption correction. *Acta Crystallographica A*, *24* (3), 351-359.
- Oda, T., Naya, S. ve Taguchi, I. (1961). Matrix theoretical derivation of inequalities. II. *Acta Crystallographica*, *14* (5), 456-458.
- Okaya, J. ve Nitta, I. (1952). Linear structure factor inequalities and the application to the structure determination of tetragonal ethylenediamine sulphate. *Acta Crystallographica*, *5* (5), 564-570.

- Öfele, K. (1968). 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein Neuer Übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12 (3), P42-P43.
- Öfele, K., Herrmann, W. A., Mihalios, D., Elison, M., Herdweck, E., Scherer, W. ve Mink, J. (1993). Mehrfachbindungen zwischen hauptgruppenelementen und übergangsmetallen: CXXVI. Heterocyclen-carbene als phosphananalogue liganden in metallkomplexen. *Journal of Organometallic Chemistry*, 459 (1-2), 177-184.
- Parr, R. G. ve Yang, W. (1989). The Kohn-Sham method: Basic principles. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* içinde (156-157). Oxford: Oxford University Press.
- Patterson, A. L. (1934). A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Physical Review*, 46 (5), 372-376.
- Patterson, A. L. (1935a). A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Zeitschrift für Kristallographie*, 90 (6), 517-542.
- Patterson, A. L. (1935b). Tabulated data for the seventeen plane groups. *Zeitschrift für Kristallographie*, 90 (6), 543-554.
- Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 53 (4), 1367-1400.
- Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33 (12), 8822-8824.
- Praetorius, J. M., Kotyk, M. W., Webb, J. D., Wang, R. ve Crudden, C. M. (2007). Rhodium N-Heterocyclic Carbene Carboxylato Complexes: Synthesis, Structure Determination, and Catalytic Activity in the Hydroformylation of Alkenes. *Organometallics*, 26 (4), 1057-1061.

- Reed, A. E., Curtiss, L. A. ve Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88 (6), 899-926.
- Reed, A. E. ve Weinhold, F. (1985). Natural localized molecular orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 83 (4), 1736-1740.
- Reed, A. E. ve Weinhold, F. (1983). Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer. *Journal of Chemical Physics*, 78 (6), 4066-4073.
- Reed, A. E., Weinstock, R. B. ve Weinhold, F. (1985). Natural population analysis. *Journal of Chemical Physics*, 83 (2), 735-746.
- Regitz, M. (1996). Nucleophilic Carbenes: An Incredible Renaissance. *Angewandte Chemie International Edition*, 35 (7), 725-728.
- Roberts, P. J., Petterson, R. C., Sheldrick, G. M., Isaacs, N. W. ve Kennard, O. (1973). Crystal and molecular structure of 17 $\beta$ -hydroxyandrost-4-en-3-one (testosterone). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (14), 1978-1984.
- Röntgen, W. C. (1895). Über eine neue Art von Strahlen (Vorläufige Mitteilung). *Sitzungsberichte der Würzburger Physikalischen - Medicinischen Gesellschaft*, 1, 132-141.
- Röntgen, W. C. (1896). Über eine neue Art von Strahlen (2. Mitteilung). *Sitzungsberichte der Würzburger Physikalischen - Medicinischen Gesellschaft*, 2, 11-17.
- Sanford, M.S., Love, J.A. ve Grubbs, R.H. (2001). Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 123 (27), 6543-6554.
- Saravanakumar, S., Kindermann, M. K., Heinicke, J. ve M. Köckerling (2006). Influence of Anellation in N-heterocyclic Carbenes: Novel Quinoxaline-anellated NHCs Trapped as Transition Metal Complexes. *Chemical Communications*, (6), 640-642.
- Sayre, D. (1952). The Squaring Method: a new method for phase determination. *Acta Crystallographica*, 5 (1), 60-65.

- Schlegel, H. B. (1984). Estimating the Hessian for gradient-type geometry optimizations. *Theoretica Chimica Acta*, 66 (5), 333-340.
- Schlegel, H. B. (1982). Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *Journal of Computational Chemistry*, 3 (2), 214-218.
- Schlick, T. (1998). Geometry Optimization: 2. P. von Ragué Schleyer, (Ed.), *Encyclopedia of Computational Chemistry (vol.2)* içinde (1142-1156). New York: John Wiley & Sons.
- Schneer, C. (1960). Kepler's New Year's Gift of a Snowflake. *ISIS*, 51 (4), 531-545.
- Schrock, R. R. (1974). Alkylcarbene Complex of Tantalum by Intramolecular  $\alpha$ -Hydrogen Abstraction. *Journal of the American Chemical Society*, 96 (21), 6796-6797.
- Scholl, M., Trnka, T. M., Morgan, J. P. ve Grubbs, R. H. (1999). Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene ligands. *Tetrahedron Letters*, 40 (12), 2247-2250.
- Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W. ve Grubbs, R.H. (1999). Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Organic Letters*, 1 (6), 953-956.
- Scientific Computing and Modelling NV, ADF2008.01. (2008). Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands.
- Scuseria, G. E. ve Staroverov, V. N. (2005). Progress in the development of exchange-correlation functionals. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim ve G. E. Scuseria, (Ed.), *Theory and applications of computational chemistry: The first forty years* içinde (669-724). Amsterdam: Elsevier.
- Seiders, T. J., Ward, D. W. ve Grubbs, R. H. (2001). Enantioselective Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis. *Organic Letters*, 3 (20), 3225-3228.
- Sheldrick, G. M. (1975). SHELX: Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge.

- Sheldrick, G. M. (1990). Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica A*, 46 (6), 467-473.
- Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica A*, 64 (1), 112-122.
- Sherman, A. H. (1978). On Newton-iterative methods for the solution of systems of nonlinear equations. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 15 (4), 755-771.
- Shmueli, U., Rabinovich, S. ve Weiss, G. H. (1989). Exact conditional distribution of a three-phase invariant in the space group P1. I. Derivation and simplification of the Fourier series. *Acta Crystallographica A*, 45 (6), 361-367.
- Simons, J. ve Nichols, J. (1990). Strategies for walking on potential energy surfaces using local quadratic approximations. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*, 24 (1), 263-277.
- Slater, J. C. (1975). Comparison of TFD and  $X_\alpha$  methods for molecules and solids. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*, 9, 7-21.
- Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, 81 (3), 385-390.
- Spek, A. L. (1990). PLATON, An integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination. *Acta Crystallographica A*, 46, C34.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chablowski, C. F. ve Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using Density Functional force fields. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (45), 11623-11627.
- Stoe ve Cie (2002). X-AREA (Version 1.18) ve X-RED32 (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Su, M.-D. ve Chu, S.-Y. (1999). The geometrical effect on the chemical reactivity of nucleophilic carbenes. A theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 308 (3-4), 283-288.

- Sübner, M. ve Plenio, H. (2005).  $\pi$ -Face Donor Properties of N-heterocyclic Carbenes. *Chemical Communications*, (43), 5417-5419.
- Termaten, A. T., Schakel, M., Ehlers, A. W., Lutz, M., Spek, A. L. ve Lamertsmas, K. (2003). N-Heterocyclic Carbene Functionalized Iridium Phosphinidene Complex  $[\text{Cp}^*\text{NHC}]\text{Ir}=\text{PMes}^*$ : Comparison of Phosphinidene, Imido, and Carbene Complexes. *Chemistry-A European Journal*, 9 (15), 3577-3582.
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542-548.
- Tong, B. Y. ve Sham, L. J. (1966). Application to a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms. *Physical Review*, 144 (1), 1-4.
- Trnka, T. M., Morgan, J. P., Sanford, M. S., Wilhelm, T. E., Scholl, M., Choi, T.-L., Ding, S., Day, M. W. ve Grubbs, R. H. (2003). Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (9), 2546-2558.
- te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Guerra, C. F., Van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G. ve Ziegler, T. (2001). Chemistry with ADF, *Journal of Computational Chemistry*, 22 (9), 931-967.
- Viciu, M. S., Kelly III, R. A., Stevens, E. D., Naud, F., Studer, M. ve Nolan, S. P. (2003). Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladacycle Complexes. *Organic Letters*, 5 (9), 1479-1482.
- Viterbo, D. (2002). Solution and refinement of crystal structures. C. Giacovazzo, (Ed.), *Fundamentals of crystallography* (2. Baskı) içinde (413-501). Oxford: Oxford University Press.
- Vosko, S. J., Wilk, L. ve Nusair, M. (1980). Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58 (8), 1200-1211.



- Wanzlick, H. W. ve Kleiner, H. J. (1961). Nucleophile Carben-Chemie Darstellung des bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)]. *Angewandte Chemie*, 73 (14), 493.
- Wanzlick, H. W. (1962). Nucleophile Carben-Chemie. *Angewandte Chemie*, 74 (4), 129-134.
- Wanzlick, H. W. ve Schönherr, H. -J. (1968). Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 7 (2), 141-142.
- Weeks, C. M., DeTitta, G. T., Hauptman, H. A., Thuman, P. ve Miller, R. (1994). Structure solution by minimal-function phase refinement and Fourier filtering. II. Implementation and applications.. *Acta Crystallographica A*, 50 (2), 210-220.
- Weskamp, T., Schattenmann, W. C., Spiegler, M. ve Herrmann, W. A. (1998). A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 37 (18), 2490-2493.
- Weskamp, T., Böhm, V. P. W. ve Herrmann, W. A. (2000). N-Heterocyclic Carbenes: State of the Art in Transition-Metal-Complex Synthesis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 600 (1-2), 12-22.
- Wilson, A. J. C. (1942). Determination of absolute from relative x-ray intensity data. *Nature*, 150 (3796), 152-152.
- Wolff, P. M. de ve Bouman, J. (1954). A fundamental set of structure factor inequalities. *Acta Crystallographica*, 7 (4), 328-333.
- Woolfson, M. M. ve Yao, J.-X. (1990). On the application of phase relationships to complex structures. XXX. Ab initio solution of a small protein by SAYTAN. *Acta Crystallographica A*, 46 (5), 409-413.
- Wu, F., Dioumaev, V. K., Szalda, D. J., Hanson, J. ve Bullock, R. M. (2007). A Tungsten Complex with a Bidentate, Hemilabile N-Heterocyclic Carbene Ligand, Facile Displacement of the Weakly Bound W-(C=C) Bond, and the Vulnerability of the NHC Ligand toward Catalyst Deactivation during Ketone Hydrogenation. *Organometallics*, 26 (20), 5079-5090.

- Yang, L., Krüger, A., Neels, A. ve Albrecht, M. (2008). Rhodium(III) Complexes Containing C4-Bound N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Coordination Chemistry, and Catalytic Activity in Transfer Hydrogenation. *Organometallics*, 27 (13), 3161-3171.
- Yao, J.-X. (1981). On the application of phase relationships to complex structures. XVIII. RANTAN-random MULTAN. *Acta Crystallographica A*, 37 (5), 642-644.
- Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallographica*, 5 (1), 68-73.
- Zhang, C., Huang, J., Trudell, M. L. ve Nolan, S. P. (1999). Palladium-Imidazol-2-ylidene Complexes as Catalysts for Facile and Efficient Suzuki Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides with Arylboronic Acids. *Journal of Organic Chemistry*, 64 (11), 3804-3805.
- Zhang, Y., Wang, D., Wurst, K. ve Buchmeiser, M. R. (2005). Polymerization of phenylacetylene by novel Rh(I)-, Ir(I)- and Ru(IV) 1,3-R<sub>2</sub>-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes (R=mesityl, 2-propyl): Influence of structure on activity and polymer structure. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (24-25), 5728-5735.
- Ziegler, T. ve Rauk, A. (1977). On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theoretica Chimica Acta*, 46 (1), 1-10.
- Ziegler, T. ve Rauk, A. (1979). A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorganic Chemistry*, 18 (6), 1558-1565.
- Zimmermann, J., Kolb, R., Hesse, S., Schlapp, M., Schmechel, R. ve von Seggern, H. (2004). Preparation-induced F-centre transformation in BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (17), 2352-2357.