

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**BROM İÇEREN BAZI SHİFF BAZI MOLEKÜLLERİNİN KRİSTAL VE  
MOLEKÜLER YAPILARININ DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Can ALAŞALVAR**

**HAZİRAN 2013**  
**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**BROM İÇEREN BAZI SHİFF BAZI MOLEKÜLLERİNİN KRİSTAL VE**  
**MOLEKÜLER YAPILARININ DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE**  
**İNCELENMESİ**

**Can ALAŞALVAR**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**  
**"DOKTOR (FİZİK)"**  
**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23.05.2013**  
**Tezin Savunma Tarihi : 28.06.2013**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Gökhan APAYDIN**  
**İkinci Danışman : Doç. Dr. M. Serkan SOYLU**

**Trabzon 2013**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Fizik Ana Bilim Dalında**  
**Can ALAŞALVAR Tarafından Hazırlanan**

**BROM İÇEREN BAZI SHİFF BAZI MOLEKÜLLERİNİN KRİSTAL VE**  
**MOLEKÜLER YAPILARININ DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE**  
**İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 28/05/2013 ve 1507 sayılı kararıyla**  
**oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZİ**  
**olarak kabul edilmiştir**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Hüseyin ÜNVER** .....

**Üye : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU** .....

**Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN** .....

**Üye : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK** .....

**Üye : Doç. Dr. Gökhan APAYDIN** .....

**Prof. Dr. Saadettin KORKMAZ**  
**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bazı Schiff bazı moleküllerin X – ışınları, IR spektroskopisi ve kuramsal metotlarla yapı aydınlatılmasını amaçlayan bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak hazırlandı.

Doktora tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bilimsel manada bana bir çok şey katan, karşılaştığım zorlukların aşılmasında bana yol gösteren, her türlü destek ve imkânı sağlayan değerli danışman hocalarım, Doç. Dr. M. Serkan SOYLU ve Doç. Dr. Gökhan APAYDIN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmamdaki kristalleri sentezleyen Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Çiğdem ALBAYRAK'a, yine çalıştığım kristallerin X ışını verilerini toplayan Aksaray Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Nefise Dilek hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca sahip oldukları her türlü bilgiyi, kaynağı ve tecrübelerini benimle paylaşan, aynı zamanda lisans hayatım boyunca ve sonrasında dostluğumuzu devam ettirdiğimiz sevgili sınıf arkadaşlarım Yelda ve Gökhan Alpaslan çiftine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni okutup bu günlere getiren ve desteğini her zaman arkamda hissettiğim sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Varlığı ile hayatıma renk katan, çalışmalarım esnasında ilgi ve desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşime ve bizim yaşama sevincimizi ikiye katlayan çocuklarıma ailemize getirdiği mutluluk için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Can ALAŞALVAR

Trabzon 2013

## TEZ BEYANNAMESİ

KTÜ Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum “Brom İçeren Bazı Schiff Bazı Moleküllerinin Kristal ve Moleküler Yapılarının Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi” başlıklı bu doktora tez çalışmasını baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Gökhan APAYDIN ve ikinci danışmanım Doç. Dr. M. Serkan SOYLU’nun sorumluluğunda tamamladığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 24/05/2013.

Can ALAŞALVAR

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
ŞEKİLLER TABLOSU .....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XIII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Schiff Bazları .....	2
1.1.2. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri .....	3
1.1.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri ve Kullanım Alanları.....	4
1.2. Tek Kristal X-Işını Kırınımı Yöntemi .....	4
1.2.1. X-Işınları Kırınımı ve Bragg Kanunu .....	4
1.2.2. X-Işınlarının Birim Hücrede Saçılması.....	6
1.2.3. Bragg Yansıma Şiddetleri .....	8
1.2.3.1. Skala Faktörü .....	9
1.2.3.2. Lorentz Faktörü.....	9
1.2.3.3. Kutuplanma Faktörü .....	10
1.2.3.4. Debye – Waller Sıcaklık Faktörü.....	10
1.2.3.5. Soğurma Düzeltmesi Faktörü.....	11
1.2.3.6. Sönüm Çarpanı Düzeltmesi .....	11
1.3. Kristal Yapı Çözümü .....	12
1.3.1. Direkt Yöntemler .....	13
1.4. Kristal Yapı Arıtımı .....	14
1.4.1. Fark Forier Sentezi.....	14
1.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi.....	15
1.4.3. Yapının Doğruluk Kriterleri.....	17
1.5. Kıızıl Ötesi Spektroskopisi .....	18
1.5.1. Kıızıl Ötesi Işınlarda Soğurulması.....	18

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	22
2.1.	Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Moleküler Modelleme .....	22
2.1.1.	Kuantum Mekaniksel Hareket Denklemi: Schrödinger Denklemi .....	22
2.1.2.	Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	26
2.1.3.	Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	27
2.1.3.1.	Hartree Yaklaşımı .....	27
2.1.3.2.	Hartree Fock Yaklaşımı .....	28
2.1.3.3.	Hartree-Fock-Roothann Yaklaşımı .....	31
2.1.3.3.1.	Öz Uyumlu Alan Yöntemi .....	33
2.1.4.	Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı.....	34
2.1.5.	Enerjiden Hesaplanan Özellikler .....	38
2.1.5.1.	Potansiyel Enerji Yüzeyi.....	38
2.1.5.2.	Geometri Optimizasyonu .....	39
2.1.5.2.1.	Geometri Optimizasyonu İçin Kullanılan Baz Setleri .....	40
2.1.5.3.	Tek Nokta Enerjisi .....	42
2.1.5.4.	Moleküler Elektrostatik Potansiyel .....	42
2.1.5.5.	Öncü Moleküler Orbitaller.....	43
3.	MATERYALLER VE YÖNTEMLER.....	44
3.1.	Kristallerin Sentezlenmesi .....	44
3.2.	Ölçüm Sistemleri.....	44
3.2.1.	Bruker Smart Brezee Kırınımmetresi .....	44
3.3.	X-Işını Kırınım Sistemleri ve Yapı Çözümleme Yöntemleri .....	44
3.4.	IR Ölçümleri .....	45
3.5.	Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Yöntemler .....	45
3.5.1.	Gaussian 03 Programı .....	45
3.6.	Çalışılan Moleküllerin Teorik Hesaplamaları.....	46
4.	BULGULAR .....	47
4.1.	( <i>E</i> )-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) Kristalinin Sentezi .....	47
4.1.1.	( <i>E</i> )-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) Kristalinin X ışını Kırınımı Çalışmaları .....	47
4.1.2.	( <i>E</i> )-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) Kristalinin HF ve YFK Çalışmaları.....	53
4.1.3.	( <i>E</i> )-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) Kristalinin IR Çalışmaları .....	56

4.2.	( <i>E</i> )-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) Kristalinin Sentezi .....	58
4.2.1.	( <i>E</i> )-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) Kristalinin X ışını Kırınımı Çalışmaları .....	59
4.2.2.	( <i>E</i> )-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) Kristalinin HF ve YFK çalışmaları .....	63
4.2.3.	( <i>E</i> )-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) Molekülünün IR Çalışmaları .....	66
4.3.	( <i>E</i> )-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (III) Kristalinin Sentezi .....	68
4.3.1.	( <i>E</i> )-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (III) Kristalinin X ışını Kırınımı Çalışmaları .....	68
4.3.2.	( <i>E</i> )-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (III) Kristalinin HF ve YFK çalışmaları .....	71
4.3.3.	( <i>E</i> )-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (III) Molekülünün IR Çalışmaları .....	74
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	76
5.1.	X-Işını Kırınımı Çalışmaları .....	76
5.2.	IR Çalışmaları .....	77
5.3.	Kuramsal Hesaplamalar .....	78
6.	ÖNERİLER .....	81
7.	KAYNAKLAR .....	82
ÖZGEÇMİŞ		



Doktora Tezi

ÖZET

BROM İÇEREN BAZI SHİFF BAZI MOLEKÜLLERİNİN KRİSTAL VE  
MOLEKÜLER YAPILARININ DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ

Can ALAŞALVAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Gökhan APAYDIN  
2013, 88 Sayfa

Bu doktora tez çalışmasında, Schiff bazı içeren bazı organik bileşiklerin kristal ve moleküler yapıları; X-ışını tek kristal yapıları tekniği, IR spektroskopisi ve kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

İncelenen  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I),  $C_{16}H_{15}N_1O_2Br_2$  (II) ve  $C_{16}H_{15}N_1O_2Br_2$  (III) Schiff bazı organik bileşikleri Sinop Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiştir. Belirtilen kristaller için kırınım verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS difraktometresi ile toplanmış olup kristallerin yapıları OLEX 2 paket programı kullanılarak SHELXS-97 ve SHELXL-97 kristal yapı çözüm ve arıtım programları yardımı ile belirlenmiştir. Yapı çözümleri sonucunda kristallerin geometrik parametreleri ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri hakkında bilgi edinilmiştir.

Deneysel olarak elde edilen sonuçların desteklenmesi amacı ile teorik hesaplamalar Gaussian 03W paket programı kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle moleküllere, Yoğunluk Fonksiyoneli kuramı ve Hartree Fock kuramı ile geometri optimizasyonu yapılmış ve optimize geometri üzerinden moleküllerin titreşim frekansları hesaplanmıştır. Yoğunluk Fonksiyoneli kuramı kullanılarak moleküllerin elektrostatik potansiyel haritaları ve öncü moleküler orbitalleri incelenmiştir. Kuramsal olarak elde edilen parametreler deneysel olarak elde edilen parametrelerle karşılaştırılmıştır. Teorik olarak elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyumun olduğu görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, Hartree Fock Kuramı, X – ışını kırınımı

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF SOME  
SHIFF BASE MOLECULES CONTAINING BROM BY EXPERIMENTAL AND  
THEORETICAL METHODS

Can ALAŞALVAR

Karadeniz Technical University The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Physics Graduate Program

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Gökhan APAYDIN

2013, 88 Pages

In this PhD study, the crystal and molecular structures of some Schiff base including compounds were studied by the help of X-Ray diffraction techniques, IR spectroscopy and Quantum mechanical calculation methods.

$C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I),  $C_{16}H_{15}N_1O_2Br_2$  (II) ve  $C_{16}H_{15}N_1O_2Br_2$  (III) Schiff base organic compounds have been synthesized in the Chemistry Laboratory of Chemistry Department, Sinop University. For the presented single crystals, diffraction data were collected on a Bruker AXS diffractometer in the Aksaray University Scientific and Technological Research and Application Center. The crystal structures of the molecules were solved by SHELXS-97 and SHELXL-97 crystal structure determination and refinement programs incorporated in the Olex 2 package program. The consequence of structure solutions, geometric parameters, intramolecular and intermolecular interactions of crystals were interpreted.

In order to support the experimental results, theoretical calculations have been obtained using Gaussian 03W software package program. First, in order to determine most stable geometries for each molecules, the geometry optimization was performed with both Hartree Fock methods and Density Functional Theory and vibrational frequencies of the optimized geometries were calculated. The electrostatic potential maps and a frontier molecular orbitals of the molecules were studied by using Density Functional Theory. Theoretically obtained parameters are compared with the parameters obtained experimentally. When the experimental and theoretical results were compared, it was seen that there has been a good agreement between them.

**KeyWords:** Schiff base, Density Functional Theory, Hartree Fock Theory, X-Ray Diffraction.

## ŞEKİLLER TABLOSU

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Schiff bazı tepkimesi .....	2
Şekil 2. o-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik durumları .....	3
Şekil 3. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansımaları.....	6
Şekil 4. Temel titreşim türleri .....	20
Şekil 5. ÖUAY için iş-akış şeması .....	34
Şekil 6. Potansiyel enerji yüzeyi .....	39
Şekil 7. (E)-4,6-dibromo-3-methoxy-2-[(3-methoxyphenylimino)methyl]phenol bileşiğinin şematik gösterimi .....	47
Şekil 8. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı ( Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı temsil etmektedir).....	49
Şekil 9. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) kristalinin moleküller arası hidrojen bağı geometrisi (\$:x, -y+3/2, z+1/2).....	50
Şekil 10. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) kristalinin halojen - halojen etkileşimleri diyagramı. a) Tip I \$: -x, 1-y, -z. b) Tip II #: x, 1/2-y, 1/2+z. ....	52
Şekil 11. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) molekülünün MEP haritası.....	55
Şekil 12. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) molekülünün HOMO – LUMO diyagramı .....	56
Şekil 13. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (I) kristalinin IR spektrumu .....	57
Şekil 14. (E)-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol bileşiğinin şematik gösterimi .....	58
Şekil 15. C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı.....	60
Şekil 16. C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) molekülünün C16–H16A···O1# hidrojen bağı etkileşimi #: 1/2+x, y, 1/2-z. ....	61
Şekil 17. C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) molekülünün C16–H16C···O1\$ hidrojen bağı etkileşimi \$: 1-x, -1/2+y, 1/2-z. ....	62
Şekil 18. C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) molekülünün MEP haritası .....	65
Şekil 19. C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) molekülünün HOMO – LUMO diyagramı .....	66
Şekil 20. C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (II) molekülünün IR spektrumu .....	66
Şekil 21. (E)-4,6-dibromo-2-[(2,6-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol Bileşiğinin kimyasal gösterimi .....	68
Şekil 22. C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (III) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı.....	70
Şekil 23. C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (III) molekülünün MEP haritası .....	73

Şekil 24.	$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) molekülünün HOMO – LUMO diyagramı .....	74
Şekil 25.	$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) kristalinin IR spektrumu .....	74

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. HFR seküler eşitliği ve içeriği .....	32
Tablo 2. $C_{15}H_{13}Br_2NO_3$ (I) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri.....	48
Tablo 3. $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$ (I) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) .....	51
Tablo 4. $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$ (I) bileşiğine ait halojen – halojen etkileşimlerine ait ayrıntılar ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) .....	51
Tablo 5. $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$ (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ).....	53
Tablo 6. $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$ (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları ( $^\circ$ ).....	54
Tablo 7. $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$ (I) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) .....	58
Tablo 8. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (II) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri .....	62
Tablo 9. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (II) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) .....	63
Tablo 10. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ).....	64
Tablo 11. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları ( $^\circ$ ).....	64
Tablo 12. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (II) molekülünün bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) .....	67
Tablo 13. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri.....	70
Tablo 14. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) .....	71
Tablo 15. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ).....	72
Tablo 16. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları ( $^\circ$ ).....	72
Tablo 17. $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) molekülünün bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) .....	75
Tablo 18. (I) ve (III) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları .....	76
Tablo 19. (II) molekülüne ait bazı bağ uzunlukları .....	77
Tablo 20. Moleküllerin bazı titreşim frekansları .....	78
Tablo 21. Moleküllere ait parametrelerin KOK değerleri.....	79
Tablo 22. Moleküllerin moleküler öncü orbital enerji ve sertlik değerleri (eV).....	80

## SEMBOLLER DİZİNİ

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	: Birim hücre parametreleri
$V$	: Birim hücre hacmi ( $\text{\AA}^3$ )
$\rho(xyz)$	: Birim hacimdeki elektron sayısı veya herhangi bir $x, y, z$ noktasındaki elektron yoğunluğu
$Z$	: Birim hücredeki asimetric birimdeki molekül sayısı
$\theta$	: X-ışınları Bragg gelme ve yansıma açısı
$h, k, l$	: Miller indisleri
$\phi$	: Yapı faktörünün fazı
$A$	: Soğurma faktörü
$K$	: Skala faktörü
$L$	: Lorentz faktörü
$P$	: Kutuplanma faktörü
$T$	: Sıcaklık faktörü
$E$	: Sönüm faktörü
$T_{\min, \max}$	: Minimum veya maksimum geçirgenlik
$\mu$	: Çizgisel soğurma katsayısı ( $\text{mm}^{-1}$ )
$f$	: Atomik saçılma faktörü
$F(hkl)$	: Yapı faktörü
$B, U$	: Atomik yer değiştirme (sıcaklık) parametresi
$R$	: Güvenirlilik faktörü
$wR$	: Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
$S$	: Yerleştirme faktörü
$R_{int}$	: Toplanan verilerin kalitesini gösteren bir indis
$\Psi$	: Dalga fonksiyonu
$\hat{H}$	: Hamiltonian işlemcisi
$E$	: Hamiltonian işlemcisi özdeğeri
$\hat{J}$	: Coulomb işlemcisi
$\hat{K}$	: Değiş tokuş işlemcisi
$\hat{F}$	: Fock işlemcisi
HF	: Hartree Fock

HF-ÖUA	: Hartree Fock-Öz uyumlu alan
STO	: Slater tipi yörüngemsiler
GTO	: Gaussian tip yörüngemsiler
YFK	: Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
YSYY	: Yerel spin yoğunluk yaklaşımı
GGY	: Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı
PEY	: Potansiyel enerji yüzeyi
KOK	: Kare ortalama karekök

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

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

X-ışınları kırınımı yöntemi kristal yapı analizi için kullanılan en etkili ve belirleyici yöntemlerden biridir. Bu yöntemle moleküldeki atomların bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, düzlemler arası açıları, atomlar arası uzaklıkları, atomların konumları gibi bir çok geometrik parametreler belirlenebilmektedir. Diğer taraftan moleküllerin başka özelliklerini belirlemek için yine farklı spektroskopik teknikler (IR, UV, NMR gibi) kullanılmaktadır. Son yıllarda bu spektroskopik yöntemlerin desteklenmesi ve moleküllere ait farklı özelliklerin belirlenmesi için kuantum mekaniksel yöntemlerden faydalanılması araştırmacıların ilgilendikleri konular arasında yer almaktadır. Bilindiği üzere kuantum mekaniği atomlara ve moleküllere uygulanmaktadır. Son zamanlarda çok kullanışlı bilgisayar programlarının geliştirilmesiyle birlikte çok elektronlu atomların ve moleküllerin enerji ve konformasyonlarının hesaplanmasıyla ilgili sorunlar minimize edilmiştir.

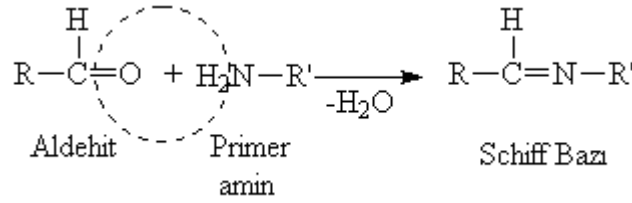
Bu doktora tez çalışmasında,  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I),  $C_{16}H_{15}N_1O_2Br_2$  (II) ve  $C_{16}H_{15}N_1O_2Br_2$  (III) Schiff bazı organik bileşikler deneysel ve kuramsal olarak incelendi. Deneysel olarak tek kristal X – ışını kırınım tekniği ve IR spektroskopisi kullanıldı. Tek kristal X – ışını kırınım tekniği ile moleküllerin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları) ve molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri belirlendi. IR spektroskopisi kullanılarak moleküllere ait bazı karakteristik titreşim frekansları belirlendi. Deneysel olarak elde ettiğimiz bilgilere ek olarak, moleküllerin moleküler enerjilerinin minimum olduğu optimize geometriler Gaussian03 paket programı kullanılarak YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle elde edildi. Bu yöntemler için 6-31G(d,p) baz seti kullanıldı. Moleküllerin optimize geometrilerinden elde edilen parametreler X – ışınları kırınımından elde edilen geometrik parametrelerle karşılaştırıldı. Moleküllerin



titreşim frekansları optimize geometri üzerinden YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle hesaplandı ve deneysel olarak elde edilen titreşim frekanslarıyla karşılaştırıldı. Hesaplanan titreşim frekansları YFK/6-31G(d,p) yöntemi için 0.9627 ile ve HF/6-31G(d,p) yöntemi için 0.8992 çarpanları ile skala edildi. Bu hesaplamalara ek olarak moleküllerin molekler elektrostatik potansiyel haritaları ve öncü moleküler orbitalleri (HOMO – LUMO) incelendi.

### 1.1.1. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk kez Alman kimyager Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir. Schiff bazlarının genel formülü  $RCH=NR'$  şeklinde olup aldehit ve ketonların primer aminlerle ( $R-NH_2$ ) kondenzasyonları sonucunda oluşmaktadır (Park vd, 1998). Bu reaksiyon Şekil 1'de verilmiştir.

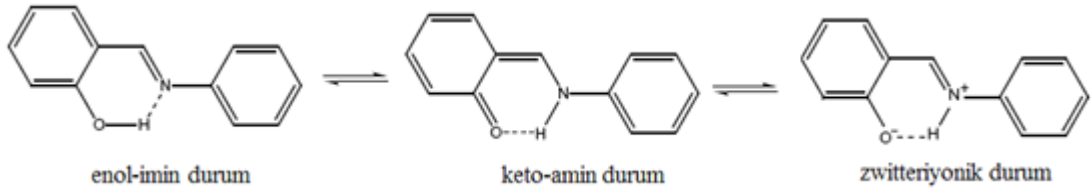


Şekil 1. Schiff bazı tepkimesi

Schiff bazları sahip oldukları biyolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekicidir. Birçok Schiff bazı antibakteriyel, antikanser ve antioksidan özelliğe sahiptir ve bunlardan dolayı birçok önemli ilaç maddesinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır (Layer, 1963; Willams, 1972). Ayrıca Schiff bazlarının metal bağlama yeteneğinden dolayı koordinasyon kimyasında ligand olarak oldukça geniş bir kullanım alanı vardır (Calligaris ve Randaccio, 1987).

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

iki farklı durumda bulunabilir (Şekil 2). Bu iki yapının birbirlerine göre farkı yalnızca çift bağın ve hidrojeninin yerleridir (Krygowski, 1993). Gaz fazında NH durumu daha kararsızken, kristal yapıda moleküller arası etkileşimler ve hidrojen bağları ile NH durumunun kararlılığı sağlanır. o-Hidroksi Schiff bazlarının çoğu, kristallerde OH durumunda bulunurlar ve NH durumuna göre daha kararlı oldukları kabul edilir (Ogawa ve Harada, 2003). Zwitteriyonik durumda bulunan o-hidroksi Schiff bazları molekül içi iyonik bir hidrojen bağına sahiptirler ( $N^+-H...O^-$ ) ve doğal keto-amin durumundan,  $N^+-H$  bağı uzunluğuna bakılarak kolayca ayırt edilebilirler.  $N^+-H$  bağı uzunluğu, doğal keto-amin durumunda ki  $N-H$  bağı uzunluğundan (0,87 Å) daha uzundur (Wojciechowski ve ark., 2003; Petek ve ark., 2007; Temel ve ark., 2006).



Şekil 2. o-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik durumları

### 1.1.2. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

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

Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir (Cohen vd, 1964; Hadjoudis vd, 1987; Hadjoudis, 1995). Termokromik türler cis-keto durum ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto durumla oluşmaktadır. Cis-trans dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün değil iken fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanmaktadır. Bir Schiff bazının fotokromik özellik gösterebilmesi için iki

molekül arasındaki uzaklığın en az 3.5 Å olması gerekir ve bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlamaktadır (Hadjoudis vd, 1987; Hadjoudis ve Mavridis, 2004).

### **1.1.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri ve Kullanım Alanları**

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktiviteleri aminoasit sentezindeki rolleridir.  $\alpha$ -Amino asitlerin ( $RCH(NH_2)COOH$ ) sentezinde önemli ara bileşiklerdir.  $\alpha$ -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır (Fessenden ve ark., 2001). Ayrıca Schiff bazlarının fotokromik özelliğe sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır (Garnovskii vd, 1993).

Schiff bazları genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilirler (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca mantar öldürücü ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilirler (Garnovskii vd, 1993). Schiff bazları birçok önemli bileşiğin hazırlanmasında ara üründür (Ferri, 1978). Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar.

Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bilinmektedir (Othmer, 2007).

## **1.2. Tek Kristal X-Işını Kırınımı Yöntemi**

### **1.2.1. X-Işınları Kırınımı ve Bragg Kanunu**

X-ışınlarının kristalin atomları ile etkileşmesinde, ışın atomun elektronlarını etkiler ve onların bir tür titreşim hareketi yapmasına neden olur. Bilindiği gibi, herhangi bir yük titreşince elektromanyetik ışınım yaymaya başlar. Böylece ortaya çıkan ışınım, gelen yani kendisinin kaynağını oluşturan ışınım ile aynı frekansa sahiptir ve uyumlu özellik gösterir, dolayısıyla uyumlu olmayan özelliğe sahip olacak şekilde Compton saçılımı ile ortaya çıkan ışınım bir araya gelir ve bir noktadan çıkıyormuş gibi kabul

edilebilecek bir ışınım oluştururlar. Bu olay pek çok atom için düşünülürse her bir atomdan çıkan ışınlar üst üste binerek kırınım olayını gerçekleştirirler. Kristalin X-ışınlarını kırınımına uğrattığının bulunması ile kırınım doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, kırınımdan sorumlu kristal yapı aydınlatılabilir. Kristal yapıya ait birim hücre parametreleri, atomların konumları, bağ uzunlukları gibi bilgilerin yanı sıra kristalde ortaya çıkan zorlanmaları, kristal içerisinde bulunabilecek safsızlık atomları v.b. pek çok ayrıntı da incelenebilmektedir.

Kristal yapı tayininde kullanılan önemli ışın türleri genelde X-ışınlarıdır. Bir X-ışını fotonunun enerjisi, onun dalga boyuna,  $E = h\nu = hc/\lambda$  eşitliği ile bağlıdır. Burada;  $h$  Planck sabiti,  $c$  ise ışık hızıdır. 10-50 keV arasındaki enerjilere sahip X-ışınları fotonları, 1Å basamağında dalga boylarına sahip olduklarından, bu basamaktaki örgü sabitli kristallerin yapısının tayininde kullanılır.

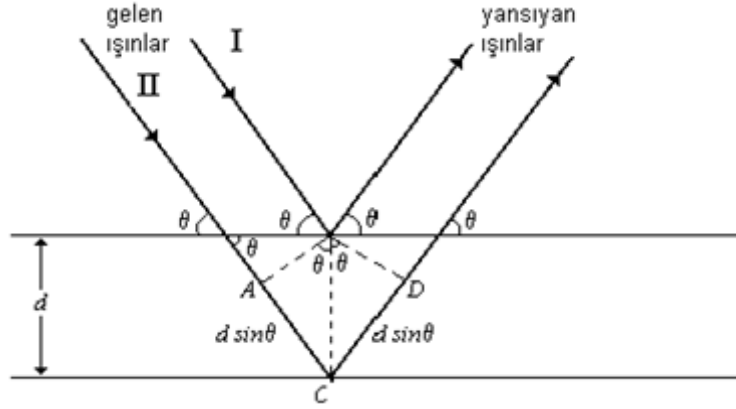
Bir X-ışını demetinin kırınımına uğrama koşulu Bragg kanunu ile verilir. Bragg kanununda önemli iki geometrik nokta vardır: Bunlardan birincisi, gelen demet, yansıtıcı düzlemin normali ve kırınım demeti daima aynı düzlemedir. İkincisi, kırınım demeti ve geçen demet arasındaki açı daima  $2\theta$ 'dir ve bu açığa kırınım açısı denir. Tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem, X-ışının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur (Omar, 1975).

Şekil 3'de görüldüğü gibi farklı atomik düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı,

$$\text{Yol farkı} = |AC| + |CD| = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (1)$$

olarak elde edilir. Yapıcı girişim oluşabilmesi için yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Buradan Bragg yasası elde edilir.

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



Şekil 3. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması

Burada  $n$  yansımanın mertebesini gösteren  $0,1,2,3,\dots$  gibi tamsayı,  $d$  kristal düzlemleri arasındaki uzaklık,  $\lambda$ 'da ışının dalga boyu ve  $\theta$  yansıma açısıdır. Bragg bağıntısından görüleceği gibi  $\sin\theta \leq 1$  olacağı için  $n\lambda/2d \leq 1$  olmalıdır ve  $\lambda \leq 2d$  kırınım şartıdır.

Bragg kanunu, kristal örgüde ortaya çıkan periyodik bir yapılanmanın sonucudur. Burada örgü noktalarına karşılık gelen atomik düzen önemli değildir. Bu düzen sadece ortaya çıkacak yansımanın şiddeti üzerinde etkilidir.

### 1.2.2. X-ışınlarının Birim Hücreden Saçılması

Kristalin birim hücresi tarafından saçılan dalga, birim hücre içinde bulunan atomların saçtığı dalgalardan oluşur. X-ışınlarının kesirsel koordinatları  $x_j$ ,  $y_j$  ve  $z_j$  ( $j=1,2,3,\dots,N$ ) olan  $N$  atomdan Bragg yansımasını gerçekleştirerek oluşturdukları dalgaların üst üste binmesi sonucunda elde edilen toplam dalga, denklem (3) gibi olacaktır. Yapı faktörü ifadesi genlik ve faz bileşenleri cinsinden ise denklem (4) ile verilmektedir.

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} \dots f_N e^{i\phi_N} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (3)$$

$$F = |F| e^{i\phi} \quad (4)$$

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

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (5)$$

şeklinde yazılır. Burada;

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (6)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (7)$$

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

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

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (8)$$

şeklinde elde edilir (Ladd ve Palmer, 1985). Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\phi_j = (2\pi / \lambda)\delta_j \quad (9)$$

ya da,

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (10)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre yapı faktörü ;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (11)$$

bağıntısı ile gösterilir.

Yapı faktörü, birim hücredeki tüm atomlardan saçılan dalga genliğinin bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. Bu ifadede ki  $f_j$  ise atomik saçılma faktörüdür ve birim hücredeki  $j$ . atomun saçılma gücüdür. Bu faktör atomun

cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun sıcaklık titreşimine ve X-ışının dalga boyuna bağlıdır.

N atomlu bir birim hücrede, bu atomların her biri ve dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur.  $\rho(x,y,z)$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $z$  noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere, yapı faktörü denklem (12) ile ifade edilir (Stout ve Jensen, 1989).

$$F(hkl) = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (12)$$

### 1.2.3. Bragg Yansıma Şiddetleri

X-ışını kırınımı ile yapı çözümlemesinde çok sayıdaki Bragg yansımasının şiddet ölçümleri dikkate alınır. Deney sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddetleri birçok parametreyi içerir. Bu şiddet verileri, kristalin boyutlarına, kristalin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlıdır.

Bir kristalden saçılan dalgaların şiddeti ile kristal yapı faktörünün genliğinin karesi arasında  $I(hkl) \approx |F(hkl)|^2$  biçiminde bir doğru orantı söz konusudur (James, 1965). Bazı geometrik ve fiziksel düzenlemelerle bu orantı,

$$I(hkl) = K.L.P.T.A.E |F(hkl)|^2 \quad (13)$$

biçiminde eşitliğe dönüştürülür (Giacovazzo, 2002). Bu ifade, N atomlu bir birim hücrenin, hkl düzleminden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddet ifadesidir. Burada,

K: Skala faktörü

L: Lorentz faktörü

P: Kutuplanma (Polarizasyon) faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma faktörü

E: Sönüm faktörü

olarak tanımlanır. Denklem (13)'te L ile gösterilen Lorentz düzeltme faktörü, geometrik düzeltme faktörü iken; A, P, T, K ve E ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

### 1.2.3.1. Skala Faktörü

Ölçülen şiddetler bağıl skaladadır. Halbuki hesaplanan şiddetler mutlaklardır. Bu nedenle deneysel olarak ölçülen bağıl yansıma şiddeti ile hesaplanan mutlak şiddetin karşılaştırılabilmesi için bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi gerekir. Yani ölçülen yapı faktörü genlikleri bir skala faktörü ile çarpılarak, hesaplanan yapı faktörü genliklerine uydurulur. Buna göre;

$$|F_c(hkl)|^2 = K |F_0(hkl)|^2 \quad (14)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $F_0$  gözlenen,  $F_c$  hesaplanan yapı faktörleridir.

### 1.2.3.2. Lorentz Faktörü

Bir kristalin yansıma verebilmesi için, Bragg yasasını sağlaması gerekir. Bir diğer ifade ile;  $\lambda$  kullanılan X-ışınlarının dalgaboyu olmak üzere, kristalin ters örgü noktaları, ewald küresi olarak da  $(1/\lambda)$  yarıçaplı yansıma küresini kesmelidir. Bu koşulu sağlamak için kristal eksenini etrafında döndürülür. Dönme esnasında yansıma küresini  $(1/\lambda)$  'da kesen pek çok ters örgü noktası belli açılarda Bragg yasasını sağlar ve kristal söz konusu açılarda yansıma şiddetleri verir.

Dönme eksenine daha uzak mesafedeki ters örgü noktaları daha yakın olanlara kıyasla daha hızlı dönerler. Bu, uzak mesafedeki ters örgü noktalarının yansıma noktasından daha hızlı geçmesi anlamına gelir ve verdikleri şiddet değerleri, yakın noktakilere kıyasla daha zayıf olur. Bu deneysel ölçüm yönteminden kaynaklanan bir hatadır ve Lorentz faktörü ile düzeltilir (Mckie ve Mckie, 1986). Lorentz faktörü, kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır (Stout ve Jensen, 1972). Kırınım metre ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (15)$$

olarak tanımlanır. Burada  $\theta_{hkl}$ , ölçülen kristale ait Bragg yansıma açısıdır.



### 1.2.3.3. Kutuplanma Faktörü

X-ışınları tüpünden kristale gelen demet kutuplanmamış elektromanyetik dalgadır. Buna karşı X-ışınları, kristal düzlemi tarafından yansıtıldığında, yansıma açısına bağlı olarak kutuplanır. Bu durum Bragg yansıma şiddetlerini etkileyecek ve kırınımına uğrayan X-ışınları şiddetinde bir azalma oluşturacaktır. Şiddetteki bu azalma kutuplanma faktörü ile düzeltilir (Azaroff, 1968). Yansıma düzlemine paralel olarak titreşen dalganın bileşeni yansırken, düzleme dik bileşen soğurulur ve şiddet denklem (16)'da da görüldüğü gibi,  $\cos^2 2\theta$  ile orantılı olarak azalır (Monaco ve Artioli, 2002).

$$P = \frac{1}{2} [1 + \cos^2 2\theta] \quad (16)$$

### 1.2.3.4. Debye – Waller Sıcaklık Faktörü

Fiziksel düzeltme faktörlerinden Debye-Waller sıcaklık faktörü, kristali oluşturan atomların sıcaklık nedeniyle ortalamak konumları etrafında titreşim hareketi yapmalarından dolayı sürekli dikkate alınması gerekir. Isısal titreşim hareketleri x, y, z koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşmektedir. Üç doğrultuda farklı miktarda titreşim hareketi olduğunda, atom elipsoid şeklinde gözlenir. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Isısal titreşim hareketinin şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir. İzotropik termal titreşimlerde atomik saçılma faktörü;

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (17)$$

şeklinde olup B sıcaklık faktörü ;

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (18)$$

şeklinde yazılır (Alpaslan, 2012). Burada u; atomların denge konumlarından yansıma düzlemine dik yer değiştirmesidir.

### 1.2.3.5. Soğurma Düzeltmesi Faktörü

X-ışınları bir kristal numuneden geçerken kristal tarafından bir kısmı soğurulur. Soğurulan miktar ışının kristal içinde aldığı yola ( $x$ ) ve çizgisel soğurma katsayısına  $\mu$  bağlı olup (Buerger, 1942), Lambert-Beer yasası ile verilir.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (19)$$

Burada  $I_0$  kristale gelen,  $I$  ise geçen ışınların şiddetidir. Soğurma kristalin kalınlığı  $x$  ile doğru orantılı olduğundan, yansıyan ışınların şiddeti kalınlık azaldıkça azalır. Kalınlık arttıkça yansıtıcı düzlem de artacağından yansıma da artar. Bu yüzden maksimum bir yansıma elde etmek için optimum kalınlıkta bir kristal seçilmelidir (Cullity, 1972).

$$\chi_{opt} = 2 / \mu \quad (20)$$

Kırınım sonucunda toplanan her yansıma için yapılması gereken soğurma düzeltmesi, çizgisel soğurma katsayısını hesaplamakla başlar. Bu katsayının değerine göre Bragg yansıma şiddetlerine, Bruker APEX 2 kırınım metresinde SADAPS V2012/1 yazılımı ile bir soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmayacağına karar verilir.

### 1.2.3.6. Sönüm Çarpanı Düzeltmesi

Sönüm düzeltme çarpanı kristalin yapısına bağlıdır. Sönüm etkisi birincil ve ikincil sönüm olmak üzere iki bileşenlidir. Birincil sönüm, düzenli örgü düzlem bölgeleri içerisinde meydana gelen bir girişimden kaynaklanmaktadır. Diğer ise blokların birbirine paralel olmasından ileri gelir. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucu, ilk şiddetin önemsiz bir kısmı yansır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların çok az bir kısmı düşer.

### 1.3. Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı çözümünde temel amaç, birim hücre içerisindeki atomların konumlarını tayin etmektir. Bu durumda karşılaşılan en büyük sorun ise faz sorunu olarak bilinen, deneysel olarak saçılan X-ışınları arasındaki faz farkının ölçülememesidir (Ladd ve Palmer, 1985).

Periyodik bir fonksiyon, Fourier serisi ile gösterilebileceğinden bir kristal içindeki üç boyutlu periyodik elektron yoğunluğu da, üç boyutlu bir Fourier serisi ile gösterilebilir (Mellor, 1955). Birim hacimdeki elektron sayısı veya herhangi bir (x, y, z) noktasındaki elektron yoğunluğu denklem (21) ile verilir.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (21)$$

Burada V, birim hücrenin hacmi, F(hkl) ise h,k,l indislerine ait yapı faktörüdür. Denklem (21)'de ki yapı faktörü ifadesi, denklem (22)'de verildiği gibi genlik ve faz cinsinden yazılırsa, elektron yoğunluğu ifadesi denklem (23)'de ki gibi olur.

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi(hkl)} \quad (22)$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{i\phi(hkl)} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (23)$$

Bu denklemdeki üstel fonksiyon, sinüs ve kosinüs terimleri cinsinden yazılır (Churchill, 1963) Friedel kanunu göz önüne alınırsa ( $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ ) sinüs terimleri birbirini götürür ve böylece denklem (24) elde edilir (Stout ve Jensen, 1972). Denklem (24), eğer bir kristale ait yapı faktörü genliği  $|F(hkl)|$  ve faz açısı  $|\phi(hkl)|$  bilirse elektron yoğunluğunun hesaplanabileceğini ve üç boyutlu bir elektron yoğunluğu haritasının elde edilebileceğini gösterir. Atomların bu haritanın piklerinde bulunduğu düşünülerek tüm yapı çözülebilir. Bununla birlikte  $I(hkl) \approx |F(hkl)|^2$  gereğince, deney verilerinden ancak  $|F(hkl)|$  yapı genlikleri elde edilir fakat fazlar şiddetlerden elde edilemez.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos 2\pi i(kx + hy + lz - \phi(hkl)) \quad (24)$$

Faz sorununu çözmek için, kristal yapı çözümünde genel olarak direkt yöntemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte Patterson yöntemi de sık kullanılan yöntemlerden birisidir. Bunun dışında ağır atom yöntemi ve izomorf yer değiştirme yöntemleri de kullanılmaktadır.

### 1.3.1. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, yapısında ağır atom bulunmayan kristallerde faz sorunun çözmek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Atomların konumları bulunurken elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerden faydalanılır. Ölçülen kırınım şiddetlerinden sadece yapı çarpanlarının genlikleri hesaplanabildiğinden üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için fazların da bilinmesi gerekmektedir. Direkt yöntemler, faz probleminin çözümünde yapı faktörlerinin fazını, gözlenen yapı faktörleri genliklerinden matematiksel bağıntılar yolu ile doğrudan bulmaya çalışan yöntemlerdir. Bu yöntemle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonun şu iki özelliği dikkate alınmalıdır (Giacovazzo, 2002).

- Elektron yoğunluğu fonksiyonu her zaman pozitifdir, sıfır olabilir ama negatif olamaz ( $\rho \geq 0$ ) .
- Elektron yoğunluğu haritalarında atomlar bulunduğu konumlarda birbirinden ayrı küresel ve simetrik pikler verir, atomların olmadığı yerlerde ise pikler gözlenmez.

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

Faz problemini çözmeye karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijini tam olarak belirlemektir. Orijinin

keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez, fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orijinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Hücre orijinlerin keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz bileşimleri vardır ve bunlar “*yapı değişmezleri*” olarak adlandırılır. Ayrıca aynı simetri karakteristiklerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz bileşimleri vardır ve bunlar da “*yapı yarı değişmezleri*” olarak adlandırılırlar . Yapı yarı değişmezlerinin en büyük özelliği bir ya da daha çok eşdeğer simetrikli faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüşebilmesidir (Giacovazzo, 2002).

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

#### **1.4. Kristal Yapı Arıtımı**

Kristal yapı çözüldükten sonra, öngörülen yapının, kırınım verilerini ne doğrulukta yansıttığını belirlemek için kristal yapı arıtımı gerçekleştirilir.

Kristal yapının atomik koordinatları kabaca belirlenerek örnek yapı oluşturulur. Burada önemli olan nokta, üzerinde çalışılan numune ile elde edilen örnek yapının gerçek yapıya uygun olmasıdır. Ölçülen şiddetlerden elde edilen yapı faktörleri ile atom koordinatlarından hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın minimum tutulması ile atomik parametrelerin en iyi değerleri bulunabilir. Bunun sağlanabilmesi için, atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Yapının doğruluk derecesinin artırılması için yapılan bu işleme arıtım denir.

Kristal yapı çözüm prosedürü bir çok parametreye sahiptir. Dolayısıyla arıtımın sonlandırılması için, pek çok ardışık arıtım işlemine gerek vardır. Arıtımın sonlandırılması için, iki ardışık arıtım parametresi arasındaki değişim, beklenen deneysel hatalardan çok daha küçük olmalıdır. Genel olarak yapı arıtım işleminde en küçük kareler yöntemi ve Fourier sentezi kullanılır.

##### **1.4.1. Fark Forier Sentezi**

Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen piklerden oluşur. Bu piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar bir kristal modeli meydana getirir.

Modelde atom doğru yerde değilse, elektron yoğunluğu haritasında buna karşı gelen pik normalden daha düşük olacaktır. Yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok olması sebebiyle, büyük atom numaralı ağır atomlara karşılık gelir. Diğer taraftan atom doğru konumda değil ancak yakınında ise, karşı gelen pik doğru konuma kaydırılabilir.

Fark Fourier sentezinde, yapı arıtımında ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Ölçülen yapı faktörleri ile yapılan Fourier sentezinde elektron yoğunluğu denklem (25) ile tanımlanırken,

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{ölç}(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (25)$$

hesaplanan yapı faktörü ile yapılan Fourier sentezinde elektron yoğunluğu denklem (26) ile tanımlanır.

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes}(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (26)$$

Bu iki elektron yoğunluğu arasındaki fark ise denklem (27) şeklinde yazılabilir.

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç}) - (\rho_{hes}) = \left[ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right] \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (27)$$

Yapı çözümü sonunda örnek yapıda eksik kalan her hangi bir atom var ise, hesaplanan elektron yoğunluğu haritasında o atomun konumuna karşılık gelen yoğunluk sıfır olurken, ölçülen elektron yoğunluğundan dolayı elde edilen fark Fourier haritasında o konumda belirgin bir pik gözlenecektir. Fark Fourier sentezi ile yapıda bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametreler de arıtılarak çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır (Glusker ve Trueblood, 1972).

#### 1.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemi ölçülen kırınım şiddetlerinin, hesaplanan kırınım şiddetlerine uydurulmasını kapsar. Bu yöntem kullanılarak, atomların konumlarını ve

sıcaklık titreşim tensörlerini daha duyarlı ölçmek mümkündür. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$Q = \sum_{hkl} \left[ \left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| KF_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (28)$$

fonksiyonun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verileri toplanırken bütün yansımalar aynı şiddette olmadığı için eşit duyarlılıkta ölçülemeyecektir. Bu sebeple ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre  $w(hkl)$  ile gösterilen ağırlık faktörü ile çarpılır (Viterbo, 2002).  $w(hkl)$  ağırlık faktörünün her Bragg yansıması için alacağı değer farklıdır. Bu değerler kullanılarak toplama işlemi bütün yansımalar üzerinden yapılır ve denklem (1.29)'da ki gibi ifade edilebilir (Müller, 2006).

$$Q = \sum_{hkl} w(hkl) \left[ \left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| KF_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (29)$$

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

$$Q = \sum_{hkl} w(hkl) \left[ \left| F_{ölç}^2(hkl) \right| - \left| KF_{hes}^2(hkl) \right| \right]^2 \quad (30)$$

Burada K skala faktörüdür. Denklem (30) minimize edilerek yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur.

### 1.4.3. Yapının Doğruluk Kriterleri

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

Deneysel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren faktör, güvenilirlik faktörüdür (R; (reliability)). Doğru bir model yapı için R'nin minimum değer alması beklenir. R değeri ne kadar küçükse, yapı o kadar doğru çözülmüş demektir. Arıtım başlangıcında yüksek değerlerde olan R, arıtım sonunda 0.06'dan küçük olmalıdır. Eğer arıtım sonunda R değeri büyük çıkıyorsa, bu yapıda bir uyumsuzluk olması veya veri kalitesinin kötü olması ile ilgilidir. Güvenirlik faktörü R, SHELXL yazılımında R<sub>1</sub> terimi ile temsil edilir ve denklem (31) ile tanımlanır.

$$R = \frac{\sum \| |F_{ölç}| - |F_{hes}| \|}{\sum |F_{ölç}|} \quad (31)$$

Yapıların arıtım aşamasında doğruluğunu test etmek için bir de ağırlıklı güvenilirlik faktörü tanımlanır. W<sub>hkl</sub> ağırlık fonksiyonu olup, W<sub>hkl</sub>=1 için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü, güvenilirlik faktöründen daha büyük değerler alabilir fakat doğru bir model yapı için güvenilirlik faktörünün iki katından büyük olmamalıdır. Ağırlıklı R-faktörü, SHELXL yazılımında wR<sub>2</sub> terimi ile temsil edilir ve denklem (32) ile tanımlanır.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum w(|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2)^2}{\sum (w|F_{ölç}|^2)^2}} \quad (32)$$

Doğruluk derecesini belirlemede kullanılan bir diğer kriter ise yerleştirme faktörüdür ve S ile gösterilir. n arıtımda kullanılan yansıma sayısı, p arıtılan toplam parametre sayısı olmak üzere, (n-p) serbestlik derecesini ifade eder. Yerleştirme faktörü, SHELXL yazılımında GOOF ve S ile gösterilir ve denklem (33) ile tanımlanır. Eğer yapıda herhangi bir uyumsuzluk yoksa S değeri 1 veya 1'e yakın olmalıdır (Giacovazzo, 2002).



$$S = \sqrt{\frac{\sum (|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2)}{(n - p)}} \quad (33)$$

### 1.5. Kıızıl Ötesi Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışınması (IR), elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasında yer alır. Bu bölgede yer alan ışınlar dalga boyu 0.8-500  $\mu\text{m}$ , dalga sayısı birimiyle ifade edildiğinde ise 12500-20  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunan ışınlardır. 0.8-2.5  $\mu\text{m}$  bölgesine yakın IR, 2.5-25  $\mu\text{m}$  bölgesine orta IR ve 25-500  $\mu\text{m}$  bölgesine ise uzak IR bölgesi denir. Organik maddelerin IR ile yapı analizlerinde uzak ve yakın IR bölgeleri çok fazla bilgi elde edilemediğinden tercih edilmezler. Bilimsel araştırmalarda daha çok 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığı kullanılır. IR spektroskopisi fonksiyonel gruplar hakkında en fazla bilgi edinilebilen spektroskopi olması nedeniyle “fonksiyonel grup spektroskopisi” olarak da isimlendirilir. Moleküllerde, her fonksiyonel grup belli bir titreşime değerine sahiptir. IR spektrumlarında karakteristik absorpsiyonların gözlendiği 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine *fonksiyonel grup bölgesi* denir.

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

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

#### 1.5.1. Kıızıl Ötesi Işınlarda Soğurulması

Bir molekülün  $\nu$  frekanslı bir IR ışınını soğurabilmesi için dipol momentinin değişmesi gerekir. Bir molekül üzerine düşen ışının elektrik alan bileşeninin frekansı,

molekülde var olan bir titreşim hareketinin frekansına eşit olursa ışın soğurular. Soğurulan ışın enerjisini moleküle verir ve titreşimin genliği büyür. Bu durum molekülün dipol momentinin değişmesini sağlar. IR ışınını soğuran moleküllere *IR aktif moleküller* denir. Titreşim hareketi esnasında net dipol momentinde bir değişme olmayan N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi moleküller IR absorpsiyonu yapamazlar. Bunlara *IR aktif olmayan moleküller* denir. Böyle moleküllerin sayısı sınırlıdır.

Bir molekülün IR aktif olabilmesi için gerekli şart,

$$\bar{\mu}_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \neq 0 \quad (34)$$

eşitliğinin sağlanmasıdır. Burada  $\bar{\mu}_{mn}$  geçiş momenti,  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  üst ve alt titreşim dalga fonksiyonları ve  $\hat{\mu}$  dipol moment işlemcisidir. Basit harmonik yaklaşımda, moleküllerin elektriksel dipol moment,  $Q_i$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur.

Dipol moment, molekülün denge konumu yakınında Taylor serisine açılırsa,

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{d\mu}{dQ_i} \right)_0 Q_i + \dots \quad (35)$$

şeklinde elde edilir. Denklem 35 denklem 34'de yerine yazılırsa

$$\bar{\mu}_{mn} = \mu_0 \int \psi_m^* \psi_n d\tau + \int \psi_m^* \left( \frac{d\mu}{dQ_i} \right)_0 Q_i \psi_n d\tau + \dots \quad (36)$$

şeklinde geçiş momenti ile ifade edilebilir. Burada ilk integral terimi,  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  dalga fonksiyonlarının ortogonal olmaları sebebiyle sıfırdır. Diğer terimler ise sıfırdan farklıdır. Taban enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Bu nedenle IR spektroskopisinde molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için titreşim sırasında molekülün dipol moment değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir (Tanak, 2010).

IR ışınları, molekülde bağları kırmaya ya da elektronik uyardırmaya yetecek kadar enerjiye sahip olmadıklarından ancak moleküllerin titreşim ve dönme enerji düzeylerini uyarabilirler. Moleküllerde IR ışınları soğurularak titreşim ve dönme enerji düzeylerinin

uyarılması, molekülün geometrisine, bağda bulunan atomların kütlelerine ve bağların kuvvetine göre farklılık gösterir.

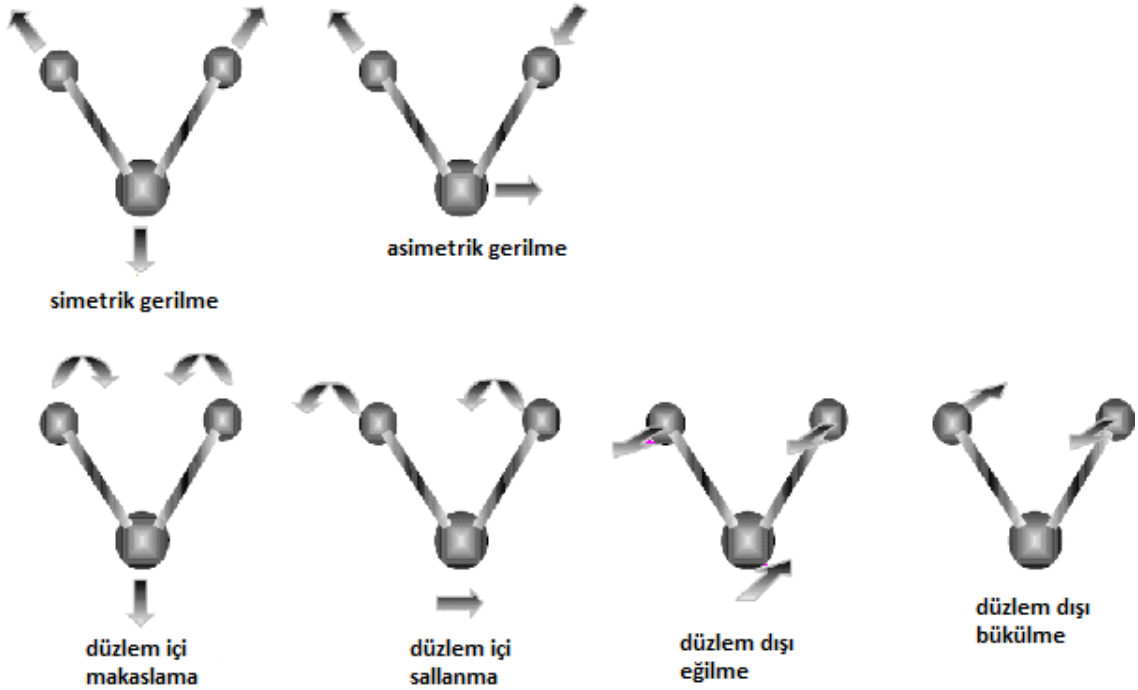
Moleküllerde titreşimi açıklamak için üç atomlu basit bir sistemi göz önüne alalım (Şekil 4.). Titreşme hareketi iki türdür:

- i. Gerilme titreşimi
- ii. Bükülme titreşimi

Gerilme titreşimi ile bağ eksenini doğrultusunda uzama ve kısılma hareketi anlaşılır. Eğer bağlar eş zamanlı olarak uzuyor veya kısalmıyorsa simetrik gerilme, bağların bir veya bir kaçı uzarken diğerleri kısalmıyorsa asimetrik gerilme titreşimi olarak adlandırılır. Bükülme titreşimi ise bağ açılarındaki değişim ve atom gruplarının molekül içindeki hareketlerinden oluşur. Bükülme hareketleri,

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

olmak üzere iki grupta toplanabilir. Düzlem içi bükülmeleri makaslama ve sallanma, düzlem dışı bükülmeleri ise dalgalanma ve kıvrılma titreşimleridir (Şekil 4).



Şekil 4. Temel titreşim türleri

Molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal modlar denir. N atomlu bir molekül

için  $3N$  serbestlik derecesinden bahsedilir. Lineer olmayan bir molekülün 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönü serbestlik dereceleri vardır. Bu molekülün titreşim serbestlik dereceleri sayısı ise  $3N-6$ 'dır. Molekülün lineer olması halinde ise titreşim serbestlik dereceleri sayısı  $3N-5$ 'dir (Tanak, 2010).

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Moleküler Modelleme

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

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

Yarı deneysel yöntemlerde *ab initio* yöntemi gibidir fakat bazı hesaplamalarda belirli matematiksel ifadeler ihmal edilir ve hesaplamalarda deneysel verilerden elde edilmiş parametreler kullanılır. Bu sebeple hesaplamalar, *ab initio* yöntemine göre daha hızlı gerçekleşmektedir (Lewars, 2003).

#### 2.1.1. Kuantum Mekaniksel Hareket Denklemi: Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinin gelişimiyle birlikte bilim dünyası yeni bir çağ atlamıştır. Kuantum mekaniği kullanılarak, moleküle ait enerji ve diğer parametreler, Schrödinger denkleminin yaklaşıklıklar kullanılarak çözülmesiyle elde edilir (Dewar vd, 1985).

Kuantum kuramının doğduğu 1926 yılında karşılaşılan en büyük zorluk iki elektron integrallerinin hesaplanmasındaki güçlüklerdi. Bu güçlükler ancak yıllar sonra bilgisayarlardaki gelişme ve hesaplamalarda üstel (exponansiyel) yörüngemsilerin (ETOs) kullanılmasıyla aşıldı. Bu nedenle 1926 - 1965 yılları arasında birçok kabullenme ve basitleştirme kullanılmıştır (Hinchliffe, 1987).

Kuantum mekaniksel yöntemler moleküler yörüngemsileri, atomik yörüngemsilerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederler ve çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlar çözülerek dalga fonksiyonları belirlenir (Atkins, 1998).

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda ilk önce sistemin Hamiltoniyen işlemcisi yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur. Kuantum mekaniğinde çoğu yaklaşımın amacı,  $V$  potansiyeli etkisinde,  $t$  anında  $r$  konumundaki  $m$  kütleli parçacığın hareketini tanımlayan zamana bağlı veya zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmektir. Eğer potansiyel enerji, yalnızca konumun bir fonksiyonu ise, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, denklem (37) ile verilir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (37)$$

Burada  $\psi$ , parçacığı temsil eden bir dalga fonksiyonudur ve hiçbir fiziksel anlamı yoktur. Dalga fonksiyonu, sistemleri tanımlar ve sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı bir fonksiyondur (Levine, 1991). Schrödinger denklemi, koordinata göre ikinci dereceden, zamana göre ise birinci dereceden türevi içermektedir. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinde, dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Potansiyel enerjinin zamandan bağımsız olduğu durumlarda, genel dalga fonksiyonu denklem (38) ile verildiği gibidir.

$$\psi_{genel} = \psi(r, \theta, \phi) e^{\frac{i}{\hbar} Ht} \quad (38)$$

Hesaplamalarda asıl önemli olan nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir (Foresman ve Frisch, 1996). Schrödinger denkleminin en genel hali denklem (39) ile verilmektedir.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (39)$$

Burada  $\hat{H}$ , Hamiltonian işlemcisi olarak adlandırılır ve sistemin toplam enerji işlemcisidir.  $E$ , sabit bir değer olup Hamiltonian işlemcisinin özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamiltonian işlemcisinin öz fonksiyonudur (Hanna, 1981).

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} = \hat{T} + \hat{V} \quad (40)$$

Burada  $\hat{T}$  toplam kinetik enerji işlemcisini ve  $\hat{V}$  ise sistemin toplam potansiyel enerjisini ifade eder. Moleküler sistemin Hamiltonian işlemcisi, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji işlemcileri, molekülde yer alan bütün yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve yörüngemsi hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bununla birlikte, moleküler yörüngemsi hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamiltonian işlemcisinin tamamı kullanılmaz. Daha sonra açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji işlemcileri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Molekülün enerjisine karşılık gelen Hamiltonian işlemcisi, dış alanların yokluğunda, atomik birimler cinsinden denklem (41) ile verilir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ik}} + \sum_{j=1}^M \sum_{p>j}^M \frac{Z_j Z_p}{r_{jp}} \quad (41)$$

Bu denklemde  $i$  ve  $k$  indisleri  $N$  elektron için,  $j$  ve  $p$  ise çekirdeğin kütlesi  $M$  için kullanılmıştır. İlk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, üçüncü terim elektronlar ve çekirdekler arası Coulomb çekim enerjisini, dördüncü terim elektronlar arasındaki itme enerjisini ve son terim ise çekirdekler arası Coulomb itme enerjisini ifade etmektedir. Durgun haldeki protonun kütlesi, durgun haldeki elektronun kütlesinden çok çok büyük olduğu için, pozitif yüklü çekirdek elektronların hareketlerine kıyasla durgun kabul edilir (Lowe, 1993). Bu kabul nedeniyle, Schrödinger denklemini daha sadeleştirmemizi sağlayan Born-Oppenheimer yaklaşımını ortaya çıkarmıştır. Born- Oppenheimer yaklaşımına göre; çekirdeklerin kinetik enerjisini temsil eden ifade sıfıra, çekirdekler arasındaki potansiyeli temsil eden terim ise çekirdekler arası mesafe değişmez kabul edildiğinden bir sabite eşit olacaktır. Çekirdeklerin kinetik enerjisi Denklem (42) ve çekirdekler arasındaki itme enerjisi Denklem (43), denklem (41)'de ihmal edilmiştir.

$$\hat{T}_{\text{çekirdek}} = -\sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 \quad (42)$$

$$V_M = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{\mu=i+1}^M \frac{Z_i Z_\mu}{r_{i\mu}} \quad (43)$$

Denklem (42)'de ki  $M_i$ , çekirdeklerin kütesini, denklem (43)'de  $V_M$ , çekirdek-çekirdek itme enerjisini,  $Z$  çekirdeklerin atom numarasını ve  $r$  çekirdekler arası uzaklığı ifade etmektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı  $M$  dir ve  $i, \mu$  indisleri çekirdekleri saymak için kullanılmıştır.

Schrödinger denklemi uygun sınır koşulları dikkate alınarak çözülmelidir (Parr ve Yang, 1989). Dalga fonksiyonu  $\psi$  her yerde iyi-davranışlı bir fonksiyon olmalıdır, örneğin atom ve moleküllerde sonsuzda sıfıra gider veya bir katıda periyodik sınır koşullarını sağlar. Elektronlar Fermiyon olduklarından  $\psi$  dalga fonksiyonu, herhangi iki elektronun koordinatlarının (hem uzaysal hem de spin) yer değiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır.

Belirli bir sistem için denklem (39) ifadesinin, sınır koşullarına uyan bağımsız birçok çözümü vardır.  $E_k$  enerji özdeğerlerine karşılık gelen  $\psi_k$  özfonksiyonları bir tam küme oluşturur ve daima ortonormalizasyon koşuluna uyacak şekilde (Denklem 14) Hilbert uzayından seçilebilir (Merzbacher, 1970).

$$\int \psi_k^* \psi_l d\vec{x}^N = \delta_{kl} \quad (44)$$

Burada  $\int d\vec{x}^N$ ,  $3N$  koordinatlar üzerinden integral ( $d\vec{r}^N = d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N$ ) ve  $N$  tane spin koordinatı ( $s_1, s_2, \dots, s_N$ ) üzerinden toplam alınacağını göstermektedir.

Kuantum mekaniğinde bir  $A$  gözlenebilirine ait Hermitik doğrusal işlemci  $\hat{A}$  olmak üzere,  $\hat{A}$ 'nın beklenen değeri, Dirac notasyonunda ve normalize  $\psi$  için denklem (45) şeklinde tanımlanır.

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (45)$$

Burada  $\hat{A}$  niceliği, birçok ölçüm sonucu ulaşılan ortalama değerdir.  $A$  üzerinde yapılan belirli ölçümler,  $\hat{A}$ 'nın belirli özdeğerlerini verir. Kinetik enerji için beklenen değer



denklem (46)'da ki gibidir. Burada köşeli parantezler  $T$ 'nin,  $\psi$  'nin “fonksiyoneli olduğunu söyleriz.

$$T \psi = \langle \hat{T} \rangle = \int \psi^* \hat{T} \psi d\vec{x} \quad (46)$$

### 2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği kullanılarak moleküllerin yapısı açıklanmaya çalışılırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır ve daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark bağ enerji değeridir. Fakat en basit molekül için bile Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur ve bu nedenle moleküler denklemlerin yazılışında Born-Oppenheimer ve başka yaklaşımlar kullanılır (Levine, 1991).

Born-Oppenheimer yaklaşıma göre; elektronik ve çekirdek hareketler birbirinden ayrılmıştır. Bu şekilde ayrı ayrı değerlendirme, iki hareket üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı sağlayacağından çözümü kolaylaştırır (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu yaklaşımın temelinde, elektronun kütlesi çekirdek kütlesinden çok küçük olması sebebi ile çekirdek hareketi elektron hareketi yanında ihmal edilir ve toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olarak verilir (Roothaan, 1951). Bir moleküle ait toplam dalga fonksiyonu;

$$\psi = \psi_N \psi_e \quad (47)$$

şeklinindedir.  $\psi_N$  , çekirdek;  $\psi_e$  ise elektronik dalga fonksiyonudur. Çekirdeğin hareketinin elektronların hareketi yanında ihmal edilmesinden dolayı, toplam dalga fonksiyonunu sadece elektronlardan kaynaklanan dalga fonksiyonu olarak alınmasında herhangi bir sakınca yoktur (Roothaan, 1951). Schrödinger denklemi,

$$(H_e + V_{NN})\psi_e(r, R) = E_e \psi_e(r, R) \quad (48)$$

ile verilir. Bu ifadede;  $V_{NN}$  verilen bir çekirdek düzeni için sabit çekirdek potansiyeli,  $r$  elektronik konum,  $R$  çekirdek konumu ve  $\psi_e$  elektronik dalga fonksiyonudur.  $V_{NN}$  'nin sabit kabul edilmesi nedeniyle, Schrödinger denklemine  $V_{NN}$  dahil edilmeksizin çözüm yapılabilir. Bu durumda elde edilecek olan özdeğer, elektronlar ve onların birbirleriyle ve

çekirdekle olan etkileşiminden kaynaklı olması sebebi ile elektronik enerji elde edilir ve daha sonra da  $V_{NN}$ 'nin buna eklenmesi ile birlikte moleküle ait toplam enerji bulunabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı birçok sistem için doğru sonuçlar vermektedir ve bir yaklaşım olmasından ötürü küçük hatalar getirmekte ama bu hatalar kabul edilebilir sınırlar içinde kalmaktadır (Leach, 2001).

### 2.1.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

#### 2.1.3.1. Hartree Yaklaşımı

Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır (Hartree, 1928; Slater, 1930). Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (49)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $i$ . elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (50)$$

denklemleri ile verilir. Burada ifade edilen potansiyel, iyon ve Hartree potansiyellerinin toplamıdır. Sözü edilen iyon potansiyeli, denklem (51) ile, Hartree potansiyeli ise denklem (52) ile verilmektedir.

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (51)$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (52)$$

$i$ . elektrona etki eden Hartree potansiyelindeki yoğunluk denklem (53) ile verilir.

$$\rho(\vec{r}') = \sum_i \sum_{i \neq j} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (53)$$

Sistemin Hamiltonian işlemcisinin beklenen değerini en küçük yapan tek-elektron dalga fonksiyonları Hartree eşitliği ile verilir (Hartree, 1928).

$$\left\{ \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_i(\vec{r}) \right] + \sum_{i \neq j} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{r}) \quad (54)$$

Denklem (54), yörüngemsiler için öz uyumlu çözüldüğünde sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığından, günümüzde az kullanılmaktadır.

### 2.1.3.2. Hartree Fock Yaklaşımı

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

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

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

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}} \quad (55)$$

ile verilir. Burada  $\psi$  keyfi seçilen deneme dalga fonksiyonudur. Buna göre, kullanılan deneme fonksiyonlarından oluşan enerji fonksiyonlarının değeri, sistemin taban durumuna ait enerjisinden ( $E_0$ ) küçük olamaz ( $E \geq E_0$  olmalı). Bu yüzden sistemin taban durum dalga fonksiyonlarını bulmak için enerji minimize edilmelidir. Bunu yapmak için denklem (56) ile verilen değişim yöntemi eşitliğini çözmek gerekir.

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\tau = 0 \quad (56)$$

HF kuramının en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur. Elektron korelasyonu, elektronların birbiriyle etkileşmesinden gelen enerji katkıları olarak tanımlanır. HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. Öz uyumlu alan yönteminde (ÖUAY) elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabul edilir ve bir elektronun anlık konumu bir komşu elektronun varlığından etkilenmez. Gerçekte HF enerjisi, en düşük enerji ya da en doğru enerji değildir. Diğer bir ifadeyle HF yaklaşımı etkileşmeyen elektron yörüngemsilerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır (Hartree, 1928). Sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesine göre, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında,

$$\psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (57)$$

antisimetrik olmalıdır. Bu şartı sağlayan dalga fonksiyonu Slater determinanı ile verilir (Slater, 1930). HF yöntemine göre, Slater determinanı kapalı kabuklu ve N elektronlu bir sistemi tanımlayan dalga fonksiyonudur (Roothaan, 1960). Slater determinanı denklem (58) ile tanımlanır.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (58)$$

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

Born-Openheimer yaklaşımı sonucunda, çok elektronlu moleküller için Hamiltonian işlemcisi denklem (59), bir ve iki-elektronlu terimler cinsinden denklem (60) ile tanımlanır.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (59)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (60)$$

M çekirdek sayısı ve  $Z_\mu$  çekirdek yükü olmak üzere, denklem (59)'da ilk terim, elektronun kinetik ve çekirdekle etkileşim enerji işlemcilerinin toplamı, son terim ise elektronların karşılıklı etkileşim enerji işlemcilerini temsil eder (Atkins ve Friedman, 2005). Denklem (55) ile verilen varyasyon yaklaşıklık yöntemine göre, sistemin enerjisi;

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n 2J_{ij} - K_{ij} \quad (61)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $n=N/2$  olup, moleküler yörüngemsi sayısını gösterir. Bu ifade üç tür integral içermektedir. Bunlardan birincisi denklem (62) ile verilen tek-elektronlu integraldir. Tek elektronlu  $h_i$  işlemcisi daha açık olarak denklem (63)'de verilmektedir.

$$h_i = \int \phi_i^*(1) \hat{h}_i \phi_i(1) d\vec{r}_1 \quad (62)$$

$$h_i = \int \phi_i^*(1) \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_\mu}{r_{i\mu}} \right) \phi_i(1) d\vec{r}_1 \int \sigma_1^* \sigma_1 d\vec{\sigma} \quad (63)$$

Denklem (61)'de verilen ikinci integral ise iki-elektronlu Coulomb integrali olarak adlandırılır ve denklem (64)'de verilmektedir. Daha açık ifadesi denklem (65)'de ki gibidir. Bu integral iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşimini ifade eder ve elektronların spin durumlarından bağımsızdır (Levine, 1991).

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_i(1) \phi_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (64)$$

$$J_{ij} = \int d\vec{r}_1 \phi_i^*(1) \left[ \int d\vec{r}_2 \phi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_i(1) \phi_j(2) \right] \int d\vec{\sigma}_1^* \sigma_1 \int d\vec{\sigma}_2^* \sigma_2 \quad (65)$$

Denklem (65)'teki son integral ise, denklem (66) ile tanımlanan iki-elektronlu değiş-tokuş integralidir ve daha açık hali denklem (67) ile verilmektedir.

$$K_{ij} = \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_j(1) \phi_i(2) d\vec{\tau}_1 d\vec{\tau}_2 \quad (66)$$

$$K_{ij} = \int d\vec{r}_1 \phi_i^*(1) \left[ \int d\vec{r}_2 \phi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_j(1) \phi_i(2) \right] \int d\vec{\sigma}_1 \sigma_1^* \int d\vec{\sigma}_2 \sigma_2^* \sigma_2 \quad (67)$$

Bu integral, elektronların özdeşliği ve anti simetrik dalga fonksiyonları ile ifade edilmeleri sonucu ortaya çıkmıştır (Levine, 1991). Değiş tokuş integralinin varlığı elektronların spin durumlarının aynı olmasına bağlıdır. Buna göre denklem (55) ile ifade edilen varyasyon yöntem eşitliği çözüldüğünde, HF eşitliği denklem (68)'de ki gibi elde edilir.

$$\hat{F} \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (68)$$

Burada  $\varepsilon_i$ , i. moleküler yörüngesindeki elektronların enerjisi,  $\hat{F}$  ise Fock işlemcisidir ve denklem (69) ile tanımlanmaktadır.

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^n [J_j(1) - K_j(1)] \quad (69)$$

Burada  $\hat{J}_j(1)$  coulomb ve  $\hat{K}_j(1)$  değiş tokuş işlemcilerini temsil eder. Bu işlemciler, Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinin tek-elektronlu değişkenler cinsinden ifade edilmelerini sağlarlar.

HF yaklaşımın avantajı, tek-elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı, değişim ilkesini toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır (Slater, 1931). Fakat HF yöntemi elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaz. Ayrıca değiş-tokuş terimi yerel olmadığından HF eşitliğinin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyonel kuramına göre oldukça uzundur.

### 2.1.3.3. Hartree-Fock-Roothann Yaklaşımı

HF yöntemi kullanılarak atomların yapılarını incelemek mümkün olmuştur. Fakat problem çözümü sırasında çok sayıda diferansiyel denklem ile karşılaşıldığından, bir

moleküler yapının incelenmesinde HF yöntemi yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle HF'eşitliğinin 1960 yılında Roothaan, tarafından geliştirilen Hartree-Fock-Roothaan (HFR) formundan yararlanır. HFR, moleküler yörüngemsilerinin, atomik yörüngemsilerin doğrusal bileşimi (Linear Combinations of Atomic Orbitals; LCAO) şeklinde yazılabileceğini önermiştir (Roothaan, 1951).

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (70)$$

Burada  $C_{\mu i}$  doğrusal bileşim katsayısını,  $\chi_{\mu}$  bir elektronlu atomik baz fonksiyonunu ve  $L$  atomik baz fonksiyonlarının sayısını göstermektedir. HFR yönteminde değişkenler, doğrusal bileşim katsayılarıdır. Eğer moleküler dalga fonksiyonu, denklem (70) ile verilen denklemdeki atomik yörüngemsilerden oluşan bir determinant şeklinde yazılır ve doğrusal bileşim katsayılarına göre değişim denklemi çözülürse, kapalı kabuklu sistemler için HFR denklemi, denklem (71) ile tanımlanır.

$$\sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad i, \nu = 1, 2, 3 \dots L \quad (71)$$

Burada  $S_{\mu\nu}; \chi_{\mu}$  ve  $\chi_{\nu}$  atomik baz fonksiyonları arasında örtme integralidir ve atomik yörüngelerin üst üste gelen kısmını verir.  $F_{\mu\nu}$  ise Fock işlemcisidir. Denklem (71)'de ki ifadelerin açık halleri Tablo 1'de verilmektedir.

Seküler denklemin (Hem integral, hem diferansiyel içeren eşitlik anlamındadır) çözümleri her bir moleküler yörüngemsinin enerjisini verecektir. Seküler eşitlik integrodiferansiyel bir eşitliktir ve analitik olarak çözülemez. Bu eşitliği sayısal olarak çözümenin yolu öz uyumlu alan yöntemiyle mümkündür.

Tablo 1. HFR seküler eşitliği ve içeriği

$\sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$	Seküler eşitlik
$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\kappa=1}^L \sum_{\lambda=1}^L P_{\kappa\lambda} \left[ \begin{array}{cc} \mu\nu   \kappa\lambda & -\frac{1}{2} \mu\lambda   \kappa\lambda \end{array} \right]$	Fock matrisi
$h_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{1I}} \right\} \chi_{\nu}(1)$	Bir elektron integrali

Tablo 1'in devamı

$\langle 1 \rangle = S_{\mu\nu} = \int dr_1 \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1)$	Örtme integrali
$\mu\nu   \kappa\lambda = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \chi_\mu^*(1) \chi_\nu^*(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\kappa(2) \chi_\lambda(2)$	İki elektron integrali
$P_{\kappa\lambda} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} C_{\kappa i}^* C_{\lambda i}$	Yoğunluk matrisi

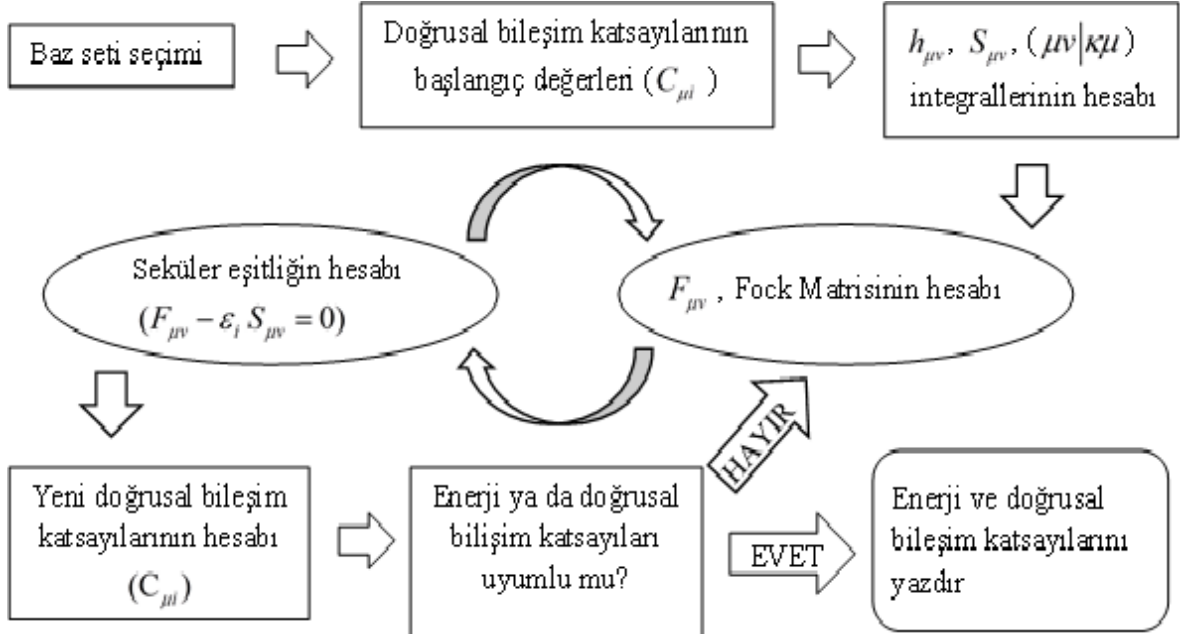
### 2.1.3.3.1. Öz Uyumlu Alan Yöntemi

Öz Uyumlu Alan Yöntemi (ÖUAY), atom ve moleküllerin elektron yapısının belirlenmesinde temel yöntemlerden biridir. Daha sonra bu yöntem, elektron değiş-tokuşunun etkisini de kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir. ÖUAY içerisinde yapılması gereken yaklaşımlardan en fazla kullanılanı ise HFR yaklaşımıdır. Fock ve Slater'ın yöntemi ile elde edilen yörüngemsiler, Hartree-Fock öz uyumlu alan atom yörüngemsileri olarak adlandırılır.

Bu yaklaşım diğer tüm elektronların ortalama potansiyellerinin hesaplanabilmesi için baz fonksiyonlarının bilindiği kabul edilir. Daha sonra ilgilenilen elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve bulunan dalga fonksiyonu diğer elektronlardan biri tarafından görülen potansiyelin hesaplanmasında kullanılır. Bu işlem atomdaki tüm elektronlar için tekrar edilir ve ilk elektron tarafından görülen potansiyel yeniden hesaplanabilir. Genellikle bu potansiyel gerçek alan ifadesinden farklı olabilir. İşlemin her aşamasında sistemin enerjisi hesaplanır ve enerjiyi minimum yapacak şekilde hareket edilir. Yani ÖUAY parametreleri değiştirilen bir baz setine varyasyon yaklaşıklık yöntemi uygulayarak, sistemin enerjisi minimum değeri alınca kadar tekrarlama ve karşılaştırma işlemini devam ettirmek ve parametrelerin uyumunu aramak anlamına gelir (Messiah, 1968). Şekil 5'de ÖUAY için iş-açık şeması verilmektedir.

Bu şekile göre önce, sistemi tanımlayan bir baz seti seçilir ve doğrusal bileşim katsayılarının başlangıç değerleri belirlenir. Bir ve iki-elektron integralleri hesaplanarak, Fock matrisi oluşturulur. Fock matrisi yardımıyla seküler eşitlik kurulur. Yörüngemsi enerjileri ve yeni doğrusal bileşim katsayıları elde edilir. Sonra ki adımda elde edilen yeni doğrusal bileşim katsayılarıyla başlangıçta tahmin ettiğimiz doğrusal bileşim katsayıları arasında bir uyum aranır. Eğer uyum var ise elde edilen doğrusal bileşim katsayılarıyla moleküler yörüngemsiler oluşturulur. Uyum yok ise uyum sağlanıncaya kadar işlem devam eder.





Şekil 5. ÖUAY için iş-akış şeması

#### 2.1.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

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

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

Enerji için bir yoğunluk fonksiyonel fikri eski bir fikir olmasına rağmen, Thomas-Fermi yöntemi ve Hartree-Fock-Slater veya  $X_\alpha$  yöntemi gibi kullanışlı yaklaşımlara dayanmaktaydı. Bununla birlikte, 1964 yılına kadar taban durum enerjisini ve diğer taban

durum elektronik özelliklerini tam olarak elektron yoğunluğu ile tanımlayan bir formül yoktur. Genel durum 1964 yılında P. Hohenberg ve W. Kohn tarafından tanımlanmıştır (Hohenberg ve Kohn, 1964). Ne yazık ki, Hohenberg-Kohn kuramı enerjinin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığının formunu bize söylemez, sadece böyle bir fonksiyonunun varlığını gösterir. YFK'nın gelişmesindeki bir sonraki büyük adım, elektron yoğunluğundan elektron denklemlerinin bir setinin türetilmesi ile olmuştur (Kohn ve Sham, 1965). W. Kohn ve L.J. Sham,  $n$  elektronlu bir sistemde  $E$  taban durum elektronik enerjisi, denklem (72) şeklinde yazabiliriz.

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{1I}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (72)$$

Burada  $\psi_i (i=1,2,\dots,n)$  tek elektron uzaysal orbitalleridir ve Kohn-Sham orbitalleri olarak bilinir. Taban durum elektron yoğunluğu, denklem (73) ile verilir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (73)$$

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

Denklem (72)'nin sağ tarafındaki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim ise elektron-çekirdek çekimini temsil etmektedir ve toplam,  $I$  indisli ve  $Z_I$  atom numaralı  $N$  tane çekirdek üzerinden alınmaktadır. Üçüncü terim  $r_1$  ve  $r_2$ 'deki toplam yük dağılımı (toplam tüm KS orbitalleri üzerinden alınmaktadır) arasındaki Coulomb etkileşimidir. Son terim ise, sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Aynı zamanda yoğunluğun fonksiyonelidir ve tüm klasik olmayan elektron-elektron etkileşimlerini hesaba katar. Son terim  $E_{XC}$  bu dört terim içerisinde nasıl elde edileceği bilinmeyen tek terimdir. Hohenberg-Kohn kuramı,  $E$ 'nin dolayısıyla  $E_{XC}$ 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olduğunu söylemektedir. Ancak  $E_{XC}$ 'nin tam analitik biçimi bilinmemektedir ve bu nedenle  $E_{XC}$  için yaklaşık ifadeler kullanılır. KS orbitalleri, Kohn-Sham denklemlerinin çözümüyle elde edilir. Kohn-Sham denklemleri, denklem (72)'de verilen yük yoğunluğu ile  $E[\rho]$  elektronik enerjisine varyasyon ilkesi uygulanarak türetilmektedir. Tek-elektron orbitalleri için KS denklemleri denklem (74) şeklindedir.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{1I}} + \int \frac{\rho r_2}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (74)$$

Bu denklemde,  $\varepsilon_i$ , KS orbital enerjileridir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli  $V_{XC}$  ise değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir (Denk. 75).

$$V_{XC}\rho = \frac{\delta E_{XC}\rho}{\delta \rho} \quad (75)$$

Eğer  $E_{XC}$  bilinirse,  $V_{XC}$  de elde edilebilir. KS orbitallerinin önemi,  $\rho$  yoğunluğunun denklem (73)'den hesaplanmasına olanak sağlamasıdır. KS denklemleri bir öz-uyum şeklinde çözülür. İlk olarak atomik yoğunlukların üst üste binmesi kullanılarak  $\rho$  elektron yoğunluğu tahmin edilir.  $E_{XC}\rho$  fonksiyoneli için bazı yaklaşım formlarını (bütün iterasyonlar sırasında sabit tutulur) kullanarak, bir sonraki durumda  $r$ 'nin bir fonksiyonu olarak  $V_{XC}$ 'yi hesaplarız. Daha sonra KS denklemleri seti, KS orbitallerinin başlangıç setini elde edilmesi için çözülür. Bu orbitaller seti, denklem (73)'den geliştirilmiş yoğunluğu elde etmek için kullanılır ve bu işlem yoğunluk ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi için yakınsama kriteri sağlanıncaya kadar devam ettirilir. Daha sonra ise, elektronik enerji denklem (72) kullanılarak hesaplanır.

KS orbitalleri sayısal olarak hesaplanabilir veya baz fonksiyonların bir seti biçiminde ifade edilebilirler. Sonraki durumda çözülmüş KS denklemleri baz seti açılımından bulunmuş katsayılar toplamıdır. HF yöntemlerindeki gibi baz seti fonksiyonlarının çeşitliliği kullanılabilir (Gaussian tipi ve Slater tipi) ve HF hesaplamalarından elde edilen bilgiler, YFK baz seti seçiminin daha kullanışlı olduğunu göstermiştir. Bir YFK hesaplaması için gerekli hesaplama zamanı baz seti fonksiyonlarının üçüncü kuvveti mertebesinde. Bunun sonucunda YFK hesaplamaları, HF hesaplamalarından daha etkilidir (Velde ve ark., 2001).

Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli için çok sayıda yaklaşım geliştirilmesine rağmen daha doğru fonksiyonellerin elde edilmesi halen araştırılmakta olan bir konudur. YFK'da ki sorunun ana kaynağı  $E$ 'nin yaklaşık doğasından kaynaklanmaktadır. Bu fonksiyonel sıklıkla değiş-tokuş fonksiyonu (değiş-tokuş enerjisini temsilen) ve korelasyon fonksiyoneli (dinamik korelasyon enerjisini temsilen) olarak ikiye ayrılır. Yerel yoğunluk yaklaşımında (YYY), değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli denklem (76) ile verilir.

$$E_{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} \rho(r) dr \quad (76)$$

Burada  $\varepsilon_{XC} \rho(r)$  sabit yoğunluklu homojen bir elektron gazında elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Varsayıma dayanan homojen elektron gazında sonsuz sayıda elektron elektriksel nötrlüğü sağlamak için düzgün ve sürekli pozitif yük dağılımının olduğu sonsuz bir hacme sahip uzayda hareket ettiği düşünülür (Parr ve Yang, 1989). Denklem (77) açık bir şekilde yaklaşım olmasına rağmen (çünkü ne pozitif ne de elektronik yük gerçek moleküllerde düzgün dağılmış değildir) yerel yoğunluk yaklaşımı özellikle yapısal özelliklerin tahmininde doğru sonuçlar vermektedir. Sistemin değişen elektron yoğunluğuyla birlikte doğruluk azalmaktadır. YYY' de bağlanma enerjileri değerleri deneysel değerlerden dikkate değer olarak büyük olarak bulunmaktadır. Elektron yoğunluğunun homojen olmama durumunu hesaba katarak denklem (76)'de verilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi  $\rho$ 'nun yerel olmayan gradyentini içeren bir düzeltme terimi ilave edilir. Pek çok sayıda farklı granyent düzeltmeli fonksiyoneller bulunur. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) olarak da bilinen gradyent düzeltmeli (YYY), taban durum bağ uzunluklarını  $0.03a_0$  ve bağlanma enerjilerini  $20 \text{ kJmol}^{-1}$  mertebesinde doğrulukla hesaplayabilmektedir. GGY-YFK yöntemi d-metal komplekslerini içeren işlemlerde doğru ve etkili bir yöntemdir.

Yoğunluk fonksiyonel kuramı açık-kabuk içeren atom ve moleküllerin incelenmesinde de kullanılmaktadır. YYY'nın açık-kabuk sistemlerine genişletilmesi yerel spin-yoğunluk yaklaşımını (YYSY) verir. Spin yoğunluğu yukarı spin durumundaki elektron yoğunluğu ile aşağı spin durumundaki elektron yoğunluğu arasındaki farkı ifade etmektedir. YYSY'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi toplam elektron yoğunluğunun yanı sıra spin yoğunluğuna da bağlıdır. YYSY'da metallerin ve alaşımların manyetik yapılarının YFK incelemelerinde kullanılmaktadır (Atkins ve Friedman, 2005).

YFK hesaplamalarında kullanılmak üzere çok çeşitli değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri (mPWPW91, B3LYP, MPW1K, PBE1PBE, BLYP, BP91 ve PBE gibi) geliştirilmiştir. Bu fonksiyonellerin isimleri bir değiş-tokuş fonksiyoneli ile bir korelasyon fonksiyonelinin belirli bir birleşimini temsil etmektedir. Örneğin, popüler olarak kullanılan BLYP fonksiyoneli, Becke (Becke, 1988) tarafından geliştirilen gradyent-düzeltilmeli değiş-tokuş fonksiyoneli ile C. Lee, W. Yang ve R.G. Parr (Lee vd, 1988) tarafından geliştirilen gradyent-düzeltilmeli korelasyon fonksiyonelinin birleşimini ifade etmektedir.

B3LYP gibi hibrit fonksiyoneller ise korelasyon ve değiş-tokuş fonksiyonelleri ile birlikte HF düzeltmelerini de içeren YFK hesaplamalarını temsil etmektedir.

Bu tez çalışmasında, YFK hesaplamalarında B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Bu hibrit fonksiyonel, 1993 yılında Becke tarafından geliştirilen değiş-tokuş kısmını ve 1994’de Stephens ve arkadaşlarının LYP (1988)’in giriş kısmında yaptığı değişlikleri içermektedir. B3LYP fonksiyoneli, denklem (77) ile ifade edilir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{YSYY} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad (77)$$

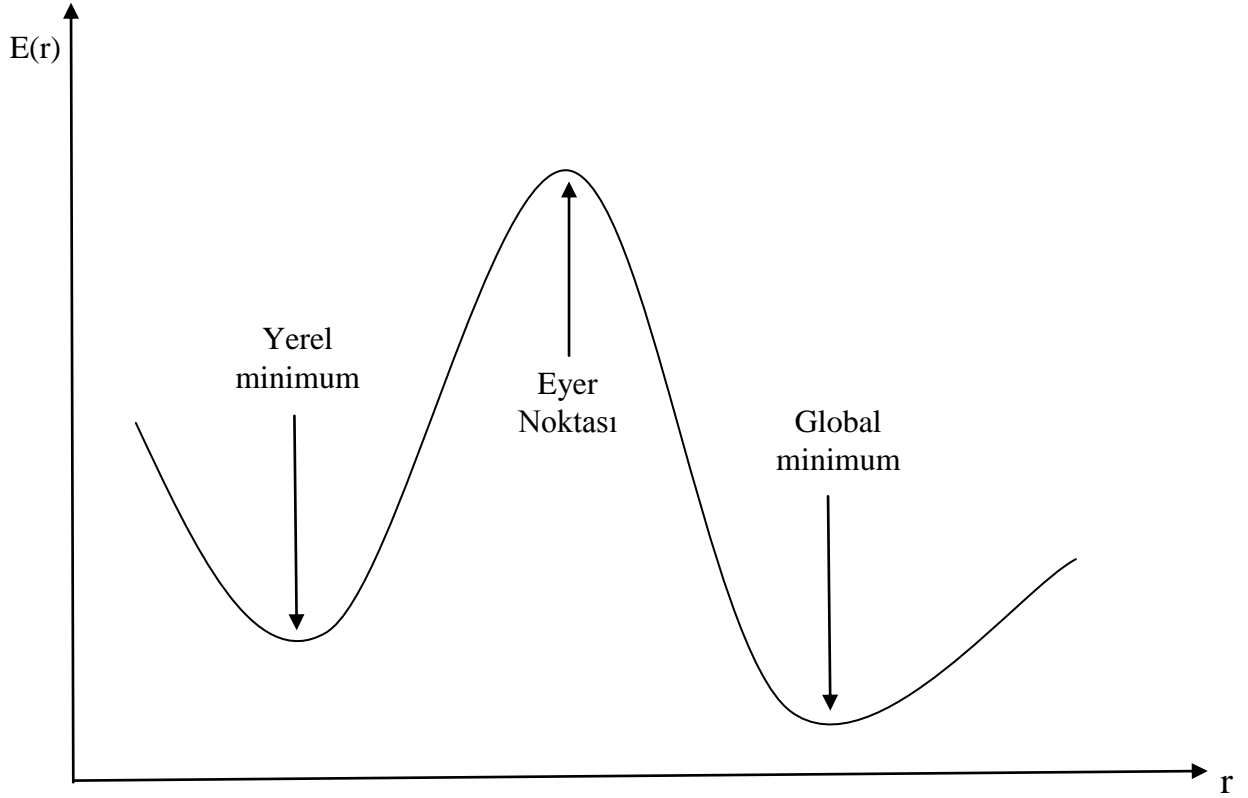
Bu ifadedeki ilk terim yerel spin yoğunluğu yaklaşımına ait değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, ikinci terim KS orbitallerini temel alan HF değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,  $E_X^{B88}$ , Becke 88 değiş-tokuş enerjisi fonksiyoneli,  $E_C^{VWN}$ , Vosko, Wilk ve Nusair fonksiyoneli ve son terim  $E_C^{LYP}$  ise Lee, Yang ve Parr tarafından geliştirilen korelasyon enerji fonksiyoneli. Enerjilerin önündeki  $a_0$ ,  $a_x$  ve  $a_c$  deneysel parametreleri ise sırasıyla 0,20, 0,72 ve 0,80 değerlerine sahiptir (Stephens vd, 1994).

## 2.1.5. Enerjiden Hesaplanan Özellikler

### 2.1.5.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Bir molekülün enerjisi, moleküldeki bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları gibi serbestlik derecelerinin bir fonksiyonudur. Moleküle ait bu parametrelerin değiştirilmesi ile molekülün farklı şekillenimleri elde edilebilir. Bu parametrelere göre molekülün enerjisinin değişimini veren yüzeye Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY) denir. Başka bir deyişle, PEY, bütün mümkün atomik düzenlenişler üzerinden atomların potansiyel enerjisi yoluyla belirlenen çok boyutlu bir yüzeydir (Cramer, 2004).

Bir molekül için PEY bilinirse, denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktalar bulunabilir. Bir molekülün PEY,  $3N-6$  boyuta sahiptir. PEY çok sayıda minimum ve maksimum içerir. Bu minimumlara “yerel minimum” denir. Yerel minimumların en düşük enerjili olanına ise “global minimum” adı verilir (Şekil 6). Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı şekillenimlere veya izomerlere karşılık gelir. İki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerjili nokta “eyer noktası” olarak isimlendirilir ve eyer noktası kararlı iki yapı arasındaki geçiş durumuyla ilgilidir (Jensen, 2007).



Şekil 6. Potansiyel enerji yüzeyi

### 2.1.5.2. Geometri Optimizasyonu

Bir fonksiyonun kararlı noktalarını bulma işlemine optimizasyon denir. PEY üzerindeki minimum enerjili noktayı ve moleküler koordinatları bulma işlemine ise geometri optimizasyonu denir. Geometri optimizasyonu başlangıç geometrisinden başlayarak optimizasyon süresi boyunca PEY'i tarar ve bir minimum bulmaya çalışır. Bunun için her bir noktada, denklem (78) ile verilen gradiyent vektörü hesaplanır.

$$g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial x_n} \right) \quad (78)$$

Burada  $E$ , sistemin başlangıç enerjisi ve  $x_1, x_2, \dots, x_n$  atomik koordinatlarıdır. Sonraki adımda gradiyent vektörünü sıfır yapan noktalar elde edilir. Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar ( $g=0,0,\dots,0$ ) minimum enerjili duruma karşılık gelir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar

veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bu bir sonraki aşamanın belirlenmesinde yardımcı olur. Optimizasyon kuvvetin sıfır olduğu noktaya yakınsandığında süreç tamamlanmış olur (Jensen, 2007).

### 2.1.5.2.1. Geometri Optimizasyonu İçin Kullanılan Baz Setleri

Baz setleri, atomik orbitalleri matematiksel ifadelerle tanımlamayı sağlayan fonksiyonlardır. Spin orbitallerini tam olarak temsil edebilmek için baz fonksiyonlarından oluşan tam bir set kullanmak gerekir. Ancak baz fonksiyonlarının sonsuz sayıda kullanımı varyasyon ifadesinde verilen HF enerji denklemiyle sonuçlanır. Bu limit enerjiye HF limiti denir. HF limiti molekülün taban durum enerjisi değildir. Çünkü elektron korelasyon etkisi ihmal edilmiştir. Bununla birlikte sonsuz sayıda baz seti kullanıldığında hesaplama mümkün olmadığından her zaman sonlu sayıda baz seti kullanılır. Baz setinin yetersizliğinden dolayı oluşan hataya baz-set kesme hatası denir. Bu hatanın ölçüsü, HF-ÖUA yöntemi hesabından elde edilen en düşük enerji ile HF limiti arasındaki farktır. Bu nedenle hesaplama yaparken dikkat edilmesi gereken noktalar baz seti seçiminde minimum baz-seti kesme hatası yapmak hem de minimum sayıda baz fonksiyonu kullanmak (hesaplanacak iki-elektron integrallerinin sayısını düşürmek için) önemlidir (Atkins ve Friedman, 2005).

Baz fonksiyonları Slater tip ve Gaussian tip orbitaller olmak üzere ikiye ayrılabilir. Slater tip orbitaller (STO) denklem (79) ile verilir.

$$\varphi(r, \theta, \phi; \zeta, n, l, m) = \frac{2\zeta^{n+1/2}}{2n!^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (79)$$

Burada  $n$ , baş kuantum sayısı,  $l$  orbital açısal momentum kuantum sayısı,  $m$  orbital manyetik kuantum sayısı ve  $\zeta$ , atom numarasına bağlı Slater tarafından verilen perdeleme sabitidir (Slater, 1930).  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , küresel harmonik fonksiyonlardır ve orbitallerin şeklini belirler. STO'lar genel olarak orbitalleri iyi bir şekilde tanımlamasına karşın çok atomlu moleküllerde, iki elektron integrallerinin hesaplanmasını güçleştirdiğinden dolayı kullanımı zordur. Bu problemin çözümü için 1950 yılında S.F. Boys tarafından Gaussian tipi orbitaller (GTO) geliştirilmiştir (Boys, 1950). GTO'lar, denklem (80) şeklinde tanımlanır.

$$\varphi(x, y, z; \zeta, i, j, k) = \left( \frac{2\zeta}{\pi} \right)^{3/4} \left[ \frac{8\zeta^{i+j+k} i! j! k!}{2i! 2j! 2k!} \right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \quad (80)$$

Burada  $r$ , kartezyen koordinatları gösterir. Eğer  $i+j+k=0$  ise kullanılan Gauss fonksiyonu s-tipi,  $i+j+k=1$  ise p-tipi,  $i+j+k=2$  ise d-tipi ve  $i+j+k=3$  ise f-tipi Gauss orbitali olarak adlandırılır. GTO'ların en büyük avantajı, farklı merkezlenmiş iki Gaussian'ın çarpımının, iki merkez arasındaki bir noktada bulunan tek bir Gaussian vermesidir. Bu nedenle, üç ve dört farklı atomik merkez üzerinden hesaplanan iki-elektron integralleri, iki merkez üzerinden alınan integrallere indirgenebilir. Bu durum ise hesaplamada avantaj sağlamaktadır ve *ab initio* hesaplamalarının bilgisayar ile yapılabilmesinde etkili olmaktadır. GTO'lar her ne kadar hesaplamalarda başarılı olsa da üstel kısımda bulunan  $r^2$  teriminin varlığı onları çekirdeğin hemen uzağında çabuk bir şekilde sıfıra yaklaştırır. Bu nedenle orbitalleri yeterince iyi tanımlayamazlar.

Bir GTO, atomik çekirdeklerde orbitalleri daha zayıf temsil ettiği için STO'lardan elde edilenlerle karşılaştırılabilir doğruluğa erişmek için daha geniş baz setleri oluşturulmuştur. Bu baz setleri; minimal baz setleri, bölünmüş değerlik (split valans) baz setleri, polarize baz setleri ve yaygın (diffuse) baz setleri olarak tanımlanabilir.

Minimal baz setleri, STO-nG ile gösterilir. Minimal baz setleri bir atomun iç kabuk ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda baz fonksiyonunu içermektedir. Minimal bir baz seti, H ve He için, bir (1s-orbitali için); Li ve Ne için beş baz fonksiyonu içermektedir (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali için). Örneğin, H<sub>2</sub>O için minimal baz seti yedi fonksiyondan oluşur. İki H1s orbitalini temsil eden iki baz fonksiyonu ve oksijenin 1s, 2s, 2px, 2py ve 2pz orbitallerinin her biri için bir baz fonksiyonu içerir. En yaygın olanları STO-3G ve STO-6G'dir. STO-3G baz seti, bir Slater orbitalinin 3 Gaussian fonksiyonunun çizgisel birleşiminden oluştuğunu gösterir.

Bölünmüş değerlik (split valans) baz seti  $k-nlmG$  şeklinde gösterilir. Burada  $k$  iç kabuk orbitallerini temsil etmek için kaç tane Gaussian kullanıldığını gösterir.  $nlm$  değerlik kabuğundaki orbitallerinin kaç fonksiyonla temsil edildiğini ve bu fonksiyonlar için kaç tane Gaussian kullanıldığını gösterir.  $nl$  ikili bölünmüş değerlik,  $nlm$  ise üçlü bölünmüş değerlik olarak isimlendirilir. En çok kullanılanları 3-21G, 6-31G ve 6-311G'dir. Örneğin 6-31G baz setinde; 6 rakamı, iç kabuk orbitallerinin 6 tane GTO'dan, 3 rakamı, değerlik orbitallerinin iç kısmının 3 tane GTO'dan, dış kısmının ise tek bir GTO'dan oluştuğunu göstermektedir.



Polarize baz setleri, moleküllerdeki atomik orbitallerin yük dağılımının komşu atomlardaki yük dağılımı sebebiyle kutuplanmasını dikkate alır. Polarize setler bu etkiyi tanımlamak için orbitallere fazladan açısal momentum ekleyerek onların şeklini değiştirir. Örneğin 6-31G(d) setinde; H dışındaki atomlar için d fonksiyonları da hesaba katılır. Eğer baz seti 6-31G(d,p) şeklinde ise, d; hidrojen dışındaki atomlar için d fonksiyonu eklendiğini, ikinci p ise, hidrojen atomlarına p fonksiyonunun eklendiğini belirtir. Bu tez çalışmasında 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır.

Yaygın (diffuse) baz setleri, (+) işareti ile gösterilir ve s ile p fonksiyonlarının daha büyük boyutlu türleridir. Anyon ya da ortaklanmamış elektron çifti içeren moleküllerde çekirdekten çok uzakta elektron yoğunluğunu bulunmasından dolayı yaygın baz setleri kullanılmalıdır. Baz setinde görülen ilk + işareti, moleküldeki hidrojen dışındaki ağır atomlara yaygın (diffuse) fonksiyonunun eklendiğini, ikinci + işareti ise hidrojen atomlarına da yaygın (diffuse) fonksiyonlarının eklendiğini belirtmektedir (Cramer, 2004; Atkins ve Friedman, 2005).

### 2.1.5.3. Tek Nokta Enerjisi

Bir molekülün herhangi bir şekillenimdeki enerjisine tek nokta enerjisi denir. Bu enerji moleküler yapının elektronik ve nükleer itme enerjisinin toplamlarından oluşur. Tek nokta enerjisi, bir molekül hakkında bilgi toplamak ve optimize bir geometride molekülün dipol moment, yük dağılımı, elektrostatik potansiyel gibi özelliklerini hesaplamak için kullanılır (Foresman ve Frich, 1996).

### 2.1.5.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)  $V(r)$ , birim pozitif yük ile sistemin moleküler yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisini tanımlar. Bir molekül için MEP fonksiyonu, sadece elektronik dağılımı gösteren elektron yoğunluğu fonksiyonunun aksine hem çekirdek hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamından oluşur ve denklem (81) ile ifade edilir.

$$V(r) = \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (81)$$

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

Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, moleküller arası etkileşimlerin ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir katkıya sahiptir (Poltzer ve ark., 2002).

Kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküle ait elektrostatik potansiyel haritasını elde ederiz. Bu harita molekülün yüzeyine dağılmış ve renklerle kodlanmıştır. Haritada elektron yoğunluğunun en fazla olduğu bölge kırmızı ile elektron yoğunluğunu en az olduğu bölge mavi renk ile temsil edilir.

### 2.1.5.5. Öncü Moleküler Orbitaller

Moleküllerin kimyasal reaksiyonlarını anlamak için öncü orbitallerinin önemli bir rolü vardır. Öncü orbitalleri, işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ve işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) olmak üzere iki tanedir. Bir moleküle elektron eklendiğinde LUMO'ya eklenir ve elektron söküldüğünde ise HOMO'dan sökülür. Dolayısıyla bir moleküle elektron eklemek veya çıkarmak için gerekli enerjiyi belirlemede öncü orbitaller kullanılır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ise molekülün uyarılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Enerji farkı ne kadar küçükse molekül o kadar kolay uyarılabilir. (Pearson, 1986).

Sınır yörüngemleri, elementlerin birbirleriyle yaptıkları bağların uygunluğunu tanımlayan mutlak sertlik derecesini hesaplamakta da kullanılır. Sertlik, denklem (81)'de gösterildiği gibi iki sınır yörüngemsi arasındaki farkın yarısına eşittir (Pearson, 1986).

$$\eta = \frac{E_{HOMO} - E_{LUMO}}{2} \quad (82)$$

### 3. MATERYALLER VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Kristallerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında incelenen  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (1),  $C_{16}H_{15}N_1O_2Br_2$  (2),  $C_{16}H_{15}N_1O_2Br_2$  (3) Schiff bazı kristalleri Doç. Dr. Çiğdem ALBAYRAK tarafından Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.

#### 3.2. Ölçüm Sistemleri

##### 3.2.1. Bruker Smart Brezee Kırınım Metresi

Bu sistem, rutin ve araştırma çalışmalarında sentezlenen veya doğal tek kristal yapısındaki maddelerin yapı aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Difraktometremiz 3 çember kırınım metresidir.  $\phi$  eksenini  $360^\circ$ , gonyometresi xyz yönlerinde hareket edebilmektedir. 16 Megapixellik CCD dedektörle kristale ait yansıma verileri toplanmaktadır. Renkli video CCD mikroskop ile kristalin canlı video görüntüsü izlenebilmekte ve kaydedilebilmektedir. Kullanılan X-ışını kaynağı Mo olup dalga boyu ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )'dur. (Bruker,2012)

##### 3.3. X-Işını Kırınım Sistemleri ve Yapı Çözümleme Yöntemleri

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin x ışını kırınımı verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS difraktometresi ile  $MoK_\alpha$  ışını kullanılarak toplanmıştır. Birim hücre parametreleri APEX 2 (Bruker, 2012) yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Toplanan şiddetlere, SADAPS V2012/1 (Bruker, 2012) yazılımıyla multi - scan yöntemi kullanılarak soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Kristal yapı çözümü ve arıtımı işlemleri için Olex 1.2 (Dolomanov, 2009) paket programı içerisinde bulunan SHELXS 97 (Sheldrick, 1997) programı ile SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programları kullanılmıştır. Yapı arıtım işlemi bittikten sonra,

moleküler çizimler ve analizler için OLEX 2 (Dolomanov, 2009), PLATON (Spek, 2003) ve WinGX (Farrugia, 1999) programları kullanılmıştır.

### 3.4. IR Ölçümleri

Kristallerin IR ölçümleri Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin-Elmer FT-IR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen katı formdaki kristaller toz halinde KBr ile disk haline getirilerek 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FT-IR spektrumları kaydedildi.

### 3.5. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Yöntemler

#### 3.5.1. Gaussian 03 Programı

Gaussian 03 (Frisch vd, 2004) paket programı, bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, IR şiddetleri gibi değerleri kuantum mekaniksel olarak hesaplamaya yarayan bir programdır. Gaussian 03W programı ile yarı-deneysel ve *ab initio* hesaplamaları yapılır.

Gaussian 03 programına dahil edilmiş olan GaussView 4.1.2 (Dennington vd., 2007) programı ise, bir molekülün üç-boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasını ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesini sağlayan bir grafik ara yüzdür. GaussView 4.1.2, hesaplamaları yapılacak olan molekülün giriş dosyasını oluşturur. Molekülün hesaplamalarının yapılması için Gaussian 03 programına gönderir ve çıkış verilerini grafiksel olarak verir. Moleküler yörüngemlerinin şekli, elektron yoğunluk yüzeylerini, elektrostatik potansiyel yüzeylerini ve titreşim frekanslarına karşılık gelen infrared spektrumlarını verir (Foresman ve Frisch, 1996).

Program kullanılırken öncelikle bir kuram düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 03 programında pek çok kuram düzeyi bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları; Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Kuramı, Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır), MP2 (2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Kuramı), MP4 (4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Kuramı), QCISD(T) (2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü) yöntemlerdir. Bir sonraki adım ise bir baz kümesini (temel set) belirlemektir (Frisch vd, 1998).

### 3.6. Çalışılan Moleküllerin Teorik Hesaplamaları

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan YFK hesaplamalarında Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin birleşimi olan ve yaygın olarak kullanılan B3LYP (Stephens ve ark., 1994) karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamaların başlangıcında bazı baz setleri kullanılarak sisteme ait geometrik parametreler ve enerji değerleri elde edildi. 6-31G(d,p) baz setinden elde edilen geometrinin deneysel geometriyle iyi bir uyuma sahip olması sebebiyle hesaplamalarda 6-31G(d,p) baz setinin kullanımına karar verildi.

Kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanıldı. Moleküllere ait geometri optimizasyonları ve IR spektrumları HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edildi. Moleküllere ait moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve öncü orbitalleri (HOMO ve LUMO) ise YFK yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

Kuramsal yöntemler kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları genelde bir skala faktörü ile çarpılır. Bu işlemle birlikte hesaplanan değerlerin deneysel değerlere daha fazla yaklaştırılması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için kullanılan skala değerleri HF/6 31G(d,p) için 0.8992 ve B3LYP/6-31G(d,p) için ise 0.9627 olarak alınmıştır (Scoot ve Radom, 1996).

## 4. BULGULAR

### 4.1. (*E*)-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) Kristalinin Sentezi

Şekil 7. (*E*)-4,6-dibromo-3-methoxy-2-[(3methoxyphenylimino)methyl]phenol bileşiğinin şematik gösterimi

0.5 g ( $1,65 \times 10^{-3}$  mol) 3,5-dibrom-2-hidroksi-6-metoksibenzaldehit bileşiği 20 ml etil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine 0,203 g ( $1,65 \times 10^{-3}$  mol) 20 ml etil alkolde çözülmüş olan *m*-anisidin ilave edildi. Karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon bittikten sonra karışıma su ilave edildi. Oluşan ürün eter ile ekstrakte edildi eter su banyosunda uçuruldu ve kurutuldu. (*E*)-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol etil alkolde çözüldü ve x-ışınları için uygun tek kristaller etil alkolün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim= %81, e.n= 130-132 °C).

#### 4.1.1. (*E*)-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) Kristalinin X ışını Kırınımı Çalışmaları

0.67 mm x 0.28 mm x 0.08 mm boyutlu, turuncu renkli C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) bileşiğinin X-ışını kırınımı verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS difraktometresi ile  $MoK_{\alpha}$  ışını kullanılarak oda sıcaklığında toplanmıştır. Ölçülen şiddet verilerine göre, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> bileşiğinin kristal sisteminin monoklinik uzay grubunun da P2<sub>1</sub>/c olduğu belirlendi. 2.1° -

28.5° aralığında 17944 yansıma toplandı ve bunların 3847 tanesinin bağımsız olduğu gözlemlendi.  $I > 2\sigma(I)$  şartını sağlayan 2646 yansıma gözlemlendi. Birim hücre parametreleri APEX 2 yazılımı kullanılarak belirlendi. Toplanan şiddetlere, SADAPS V2012/1 yazılımıyla multi - scan yöntemi kullanılarak soğurma düzeltmesi yapıldı. SHELXS 97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak, hidrojen atomları dışındaki atomların konumları bulunup, yapının çözümü sağlandı. Daha sonra SHELXL 97 programı ile yapı arıtımı gerçekleştirildi. Atomların konumlarının gerçek yapı modeline yaklaştırılması ve eksik atom varsa konumlarının belirlenmesi için arıtımın ilk aşaması izotropik olarak yapıldı. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görüldü ve anizotropik arıtım yapıldı. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları fark Fourier sentezinden elde edildi ve izotropik olarak arıtıldı. Arıtımda kullanılan 2646 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 193'dür. Arıtım sonucunda  $R=0.056$  olarak bulunmuştur.

Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilirken C-H bağ uzunlukları 0.93Å, metil C-H<sub>3</sub> bağ uzunlukları 0.96Å olarak sabitlenmiştir.

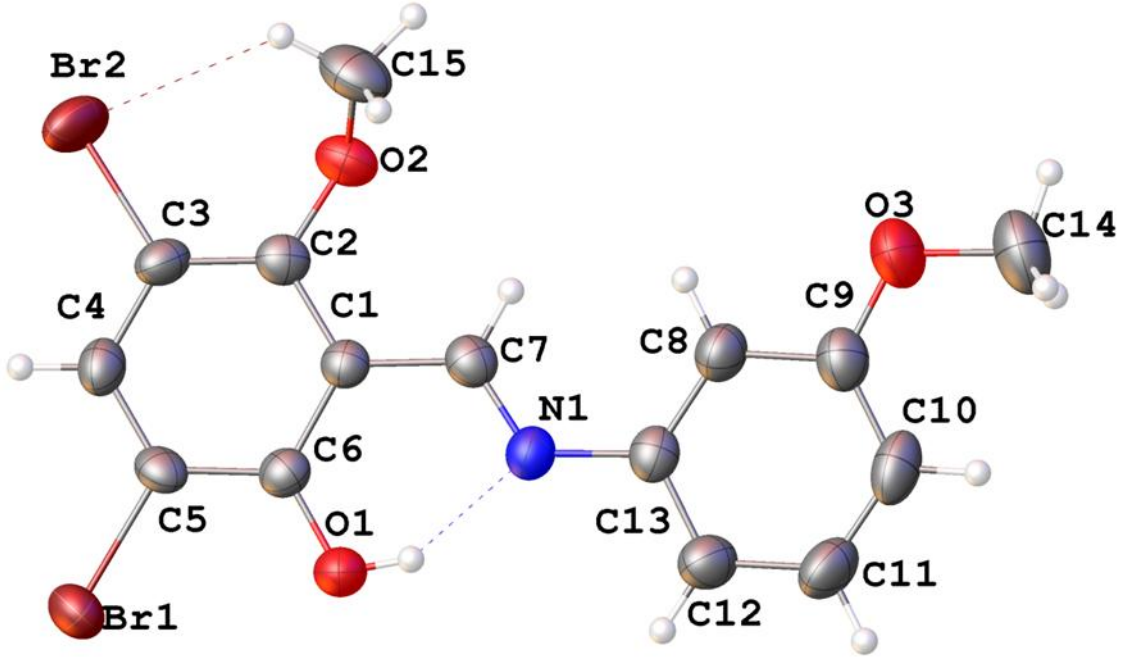
C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı Şekil 8'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9'da, moleküle ait halojen – halojen etkileşimleri diyagramı Şekil 10'da, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 2'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Tablo 3'de, halojen – halojen etkileşimlerine ait geometrik parametreler Tablo 4'de, verilmiştir.

Tablo 2. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (I) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri

Kristal Data	
Kimyasal Formül	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
Formül Ağırlığı (g/mol)	415.08
Renk / Şekil	turuncu / prizma
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> /c
Birim hücre parametreleri [a,b,c (Å) ; $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)]	a=7.5095 (2), b=16.4069(5), c=12.4479 (3) Å ; $\alpha$ = 90.00 , $\beta$ = 91.89 , $\gamma$ = 90.00
Birim hücrenin hacmi (Å <sup>3</sup> )	V=1532.85 (7)
Birim hücredeki molekül sayısı	Z=4
Hesaplanan yoğunluk (mgmm <sup>-3</sup> )	D <sub>x</sub> =1.799
F <sub>000</sub>	816.0

Tablo 2'nin devamı

Soğurma Katsayısı ( $\text{mm}^{-1}$ )	5.3
Kristal boyutları ( $\text{mm}^3$ )	0.090x0.321x0.635
Data Toplama	
Kırınım metre	Burker APEX 2 CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi - scan
Kırınım toplama yöntemi	w ve f taraması
Toplam yansıma sayısı	17944
Bağımsız yansıma sayısı	3847
Gözlenen yansıma sayısı ( $I > 2\sigma(I)$ )	2646
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ aralığı ( $^{\circ}$ )	2.1–28.5 $^{\circ}$
$T_{\min} / T_{\max}$	0.134 / 0.647
$R_{\text{int}}$	0.051
Arıtım	193
$\omega R$	0.122
S	1.06
R	0.056

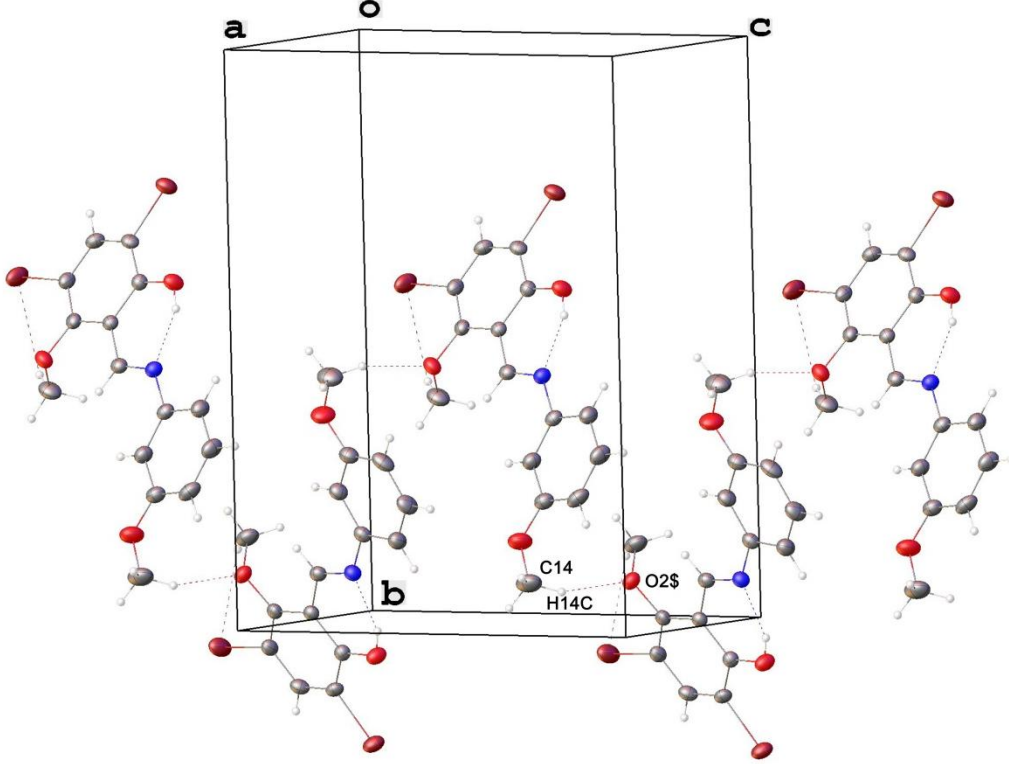


Şekil 8.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_1\text{O}_3\text{Br}_2$  (I) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı ( Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir)

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_1\text{O}_3\text{Br}_2$  (I) molekülü  $P2_1/c$  uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Molekül hemen hemen düzlemsel olup moleküldeki iki halka arasındaki dihedral açı  $6.714(19)^{\circ}$  olarak elde edilmiştir. Molekül  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  tipi güçlü molekül içi



hidrojen bağının yanı sıra zayıf C–H...O<sup>i</sup> (Şekil 9) tipi moleküller arası hidrojen bağı ve tip 1 ve tip 2 halojen halojen etkileşimleriyle (Şekil 10) kararlı halde bulunmaktadır. C–H...O<sup>i</sup> moleküller arası hidrojen bağı C(11) zincirini oluşturmaktadır ve Şekil 9’da gösterilmiştir.



Şekil 9.  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I) kristalinin moleküller arası hidrojen bağ geometrisi ( $\$ :x, -y+3/2, z+1/2$ ).

Halojen – halojen etkileşimleri ( $C - X_1 \dots X_2 - C$ ); ( $X = Cl, Br, I, F$ ),  $\theta_1 = C - X_1 \dots X_2$ ,  $\theta_2 = X_1 \dots X_2 - C$  açıları ve  $d = X_1 \dots X_2$  mesafeleri göz önüne alınarak tip 1 ve tip 2 olarak iki şekilde sınıflandırılır.  $\theta_1 \cong \theta_2$  ise tip 1 ile  $\theta_1 \cong 180$  ve  $\theta_2 \cong 90$  olduğunda tip 2 ile ilişkilendirilir (Hathwar, 2010). İncelenen moleküle ait halojen - halojen etkileşimlerini gösteren diyagram Şekil 10’da ve etkileşim değerleri de Tablo 4’de gösterilmiştir. Kristal paketlenmesi incelendiğinde, Br2...Br2 atomları arasındaki tip 1 etkileşiminin dimer formunda (Şekil 10 (a)) ve Br1...Br2 atomları arasındaki tip 2 etkileşiminin ise zincir düzeni formunda olduğu belirlendi (Şekil 10 (b)). Moleküle ait seçilmiş bağ uzunlukları Tablo 5’de verilmiştir. Tablo 5’de görüldüğü gibi, C6 – O1 ve C7 – N1 bağı sırasıyla [1.311 (4) Å] ve [1.280 (5) Å] olarak verilmiştir. Bu bağlar molekül içi proton transferinden en çok etkilenen bağlardır. X ışını sonuçlarından elde edilen bu bağ

uzunluklarının değerlerine bakıldığında C6 – O1 tek bağ ve C7 = N1 çift bağ karakterine sahiptir. Bu değerler molekül yapısının enol – imin formunda olduğunu göstermektedir. Bu yapıdaki C – O bağ uzunluğu, Literatürdeki benzer enol imin olarak gösterilen yapılarla karşılaştırıldığında biraz kısa olsa da [ 1.3542 (16) Å (Albayrak ve Frank, 2010); 1.3509 (15) Å (Kosar ve Albayrak, 2010)] C – N bağ uzunluğu literatürle [ 1.293 (17) Å (Albayrak ve Frank , 2010); 1.2757 (15) Å (Kosar ve Albayrak, 2010)] uyum içerisindedir.

Tablo 3. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å, °)

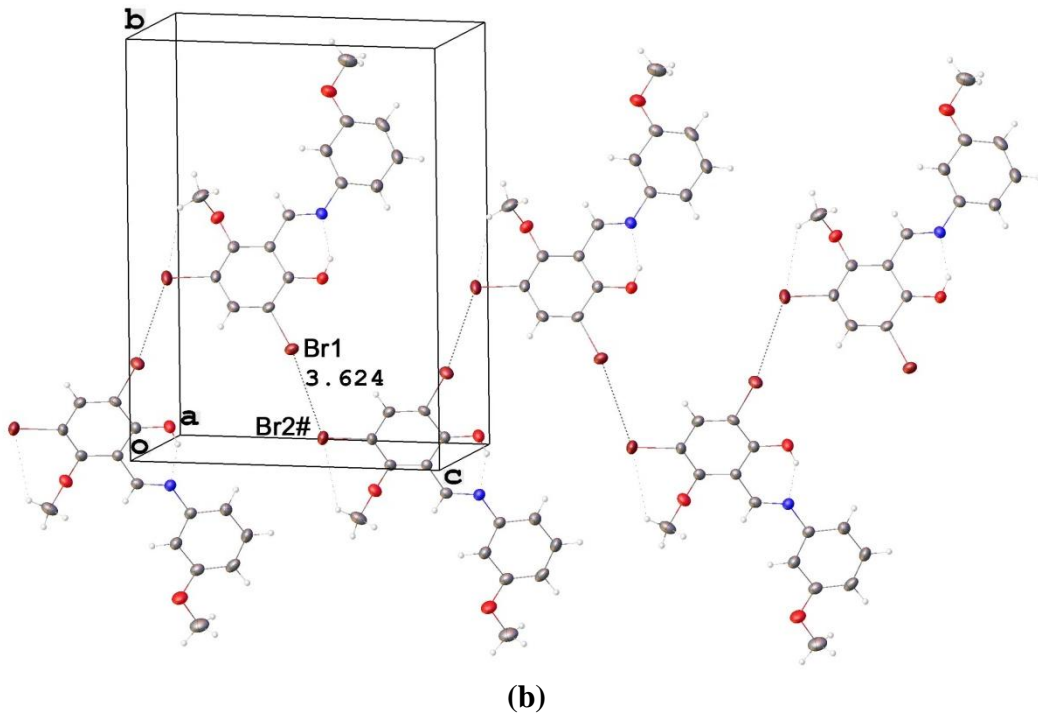
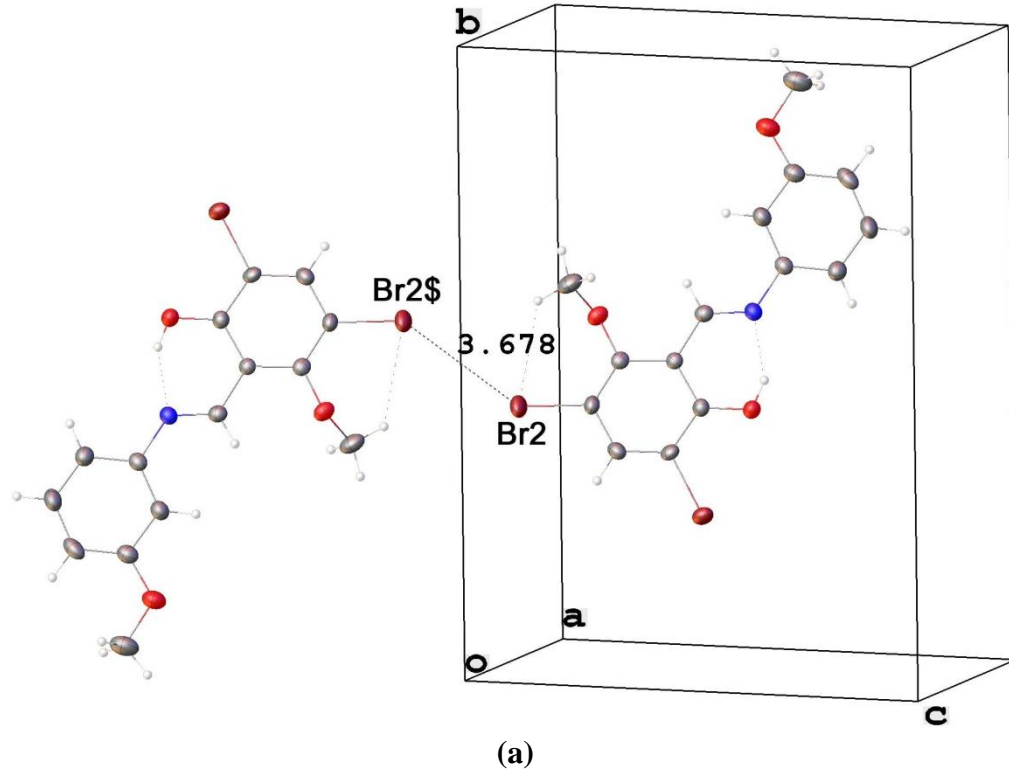
D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A °
O1–H1...N1	0.82	1.82	2.553 (4)	148
C14–H14C...O2 <sup>i</sup>	0.96	2.51	3.309(6)	141
C15–H15A...Br2	0.96	2.83	3.431(5)	121

Simetri kodu(i): x, -y+3/2, z+1/2

Tablo 4. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) bileşiğine ait halojen – halojen etkileşimlerine ait ayrıntılar (Å, °)

C – X <sub>1</sub> ...X <sub>2</sub> – C	X <sub>1</sub> ...X <sub>2</sub> (Å)	θ <sub>1</sub> (C – X <sub>1</sub> ...X <sub>2</sub> °)	θ <sub>2</sub> (X <sub>1</sub> – X <sub>2</sub> ...C °)	Etkileşim türü
C <sub>5</sub> ...Br <sub>1</sub> ...Br <sub>2</sub> # – C <sub>3</sub>	3.624	165.3	110.7	Tip 2
C <sub>3</sub> – Br <sub>2</sub> ...Br <sub>2</sub> \$ – C <sub>3</sub>	3.678	142.27	142.27	Tip 1

\$: -x, 1-y, -z , #: x, 1/2-y, 1/2+z



Şekil 10.  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I) kristalinin halojen - halojen etkileşimleri diyagramı. a) Tip I  
 $\$$ :  $-x, 1-y, -z$ . b) Tip II #:  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ .

**4.1.2. (E)-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol  
C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) Kristalinin HF ve YFK Çalışmaları**

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) molekülü için teorik hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen koordinatlar kullanıldı. Moleküle ait geometri optimizasyonları HF ve YFK/B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d,p) baz setinde gerçekleştirildi. Molekül için hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları) sırasıyla tablo 5 ve tablo 6'da deneysel değerleriyle birlikte verildi. Ayrıca C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) molekülü için hem N – H hem de O – H formda YFK metodu ile moleküler geometri optimizasyonu yapılmıştır. YFK metodu sonucu elde edilen enerji değerleri incelendiğinde, O – H formunun 1.815kcal/mol daha kararlı olduğu görülmüştür ve bu sonuç yapının X – ışını sonuçlarını desteklemektedir. Hesaplanan geometrik parametrelerin X-ışını sonuçlarıyla uyumunu karşılaştırmak için kare ortalama karekökü (KOK) değerleri bulundu. Bu değerler göz önüne alındığında, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri 0.013 Å HF yöntemi ile bağ açıları için en düşük KOK değeri 0.861° DFT yöntemi ile elde edildi. Tablo 5 ve Tablo 6'da görüldüğü gibi deneysel ve teorik değerler arasında küçük sapmalar mevcuttur. Bunun sebebi hesaplamaların tek bir molekül üzerinden ve gaz fazında yapılırken, deneysel sonuçların katı ve moleküller arası etkileşimlerin varlığında alınmasından kaynaklanmaktadır.

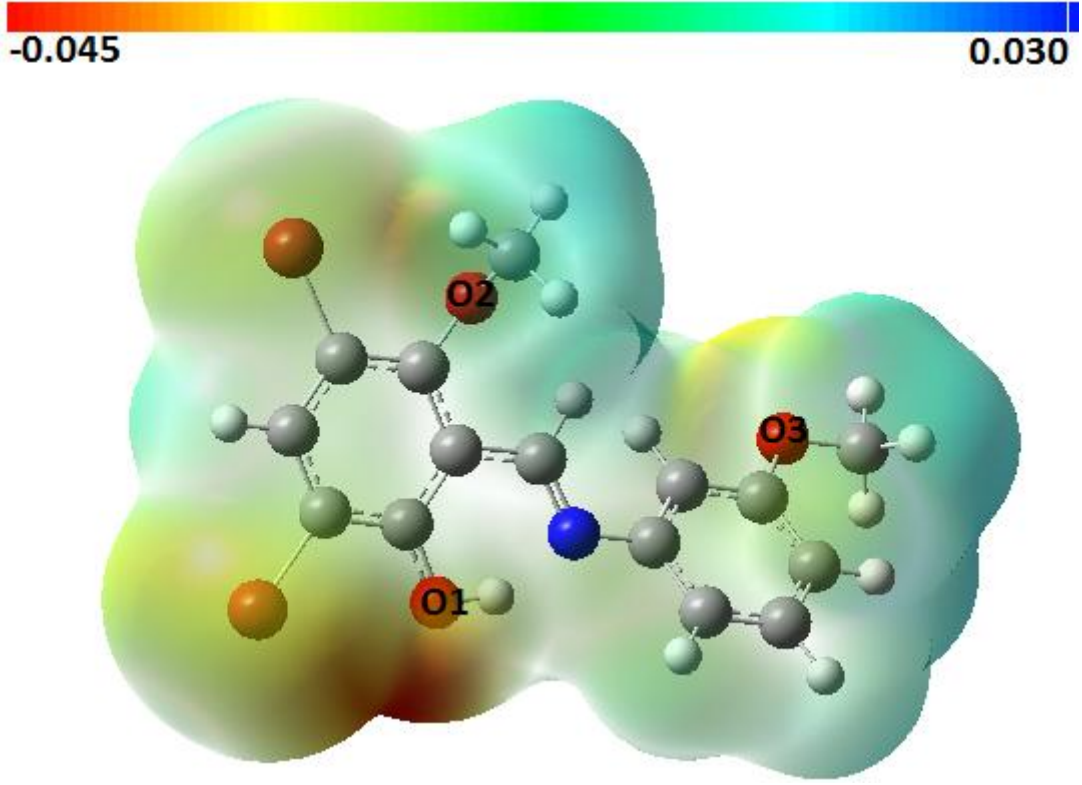
Tablo 5. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ uzunlukları	X-ışını (Å)	HF (Å)	YFK (Å)
C1–C7	1.438 (5)	1.470	1.452
C7–N1	1.280 (5)	1.261	1.292
N1 – C13	1.420 (5)	1.410	1.410
C13–C8	1.381 (5)	1.382	1.398
C9–O3	1.361 (5)	1.347	1.364
O3–C14	1.414 (5)	1.400	1.418
C2–O2	1.369 (4)	1.350	1.370
O2–C15	1.427 (5)	1.417	1.436
C6–O1	1.311 (4)	1.317	1.329
C5–Br1	1.886 (3)	1.888	1.900
C3–Br2	1.893 (4)	1.892	1.906
KOK		0.013 Å	0.014 Å

Tablo 6. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) bileşığının deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

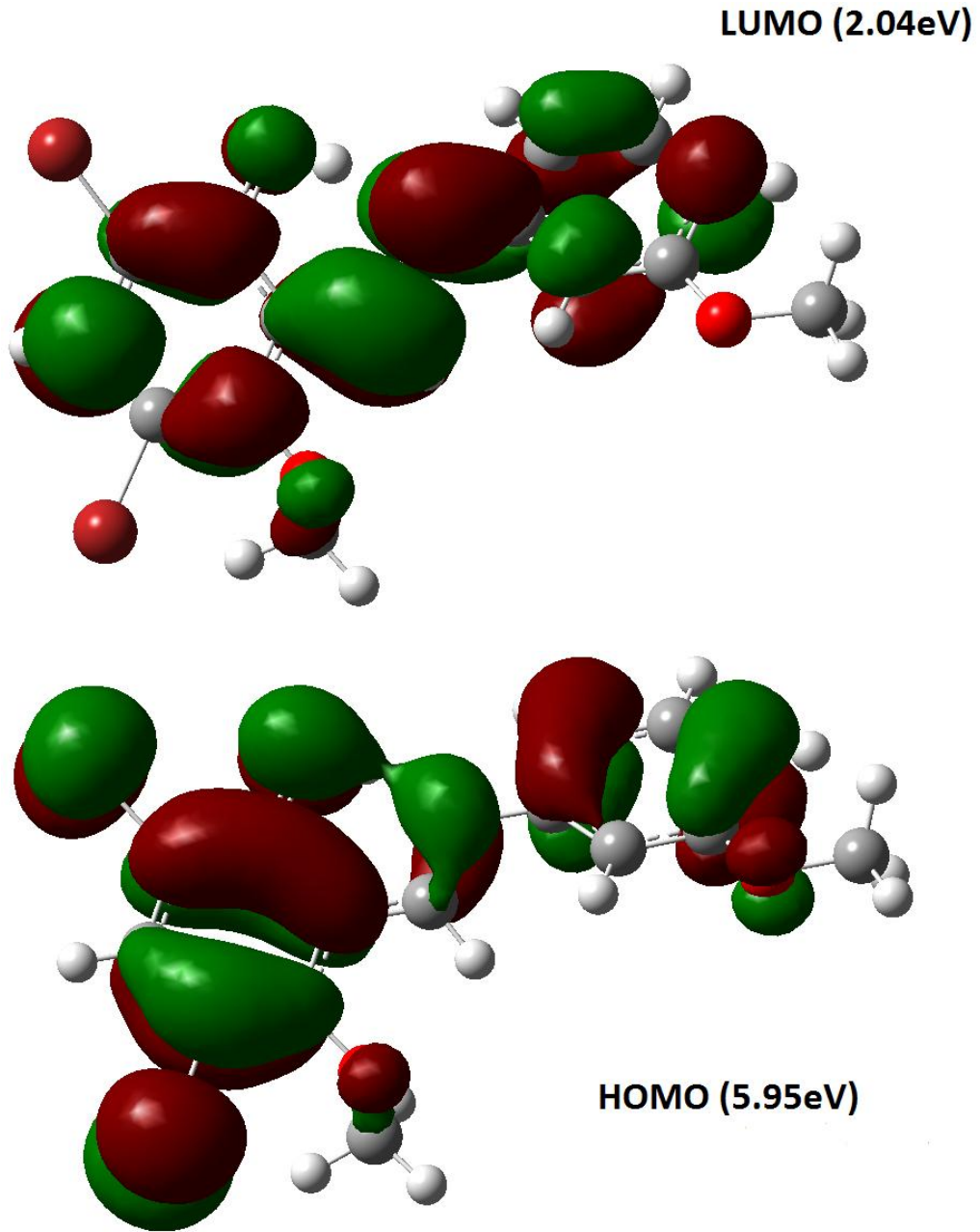
Bağ ve burulma açıları	X-ışını (°)	HF (°)	YFK (°)
C1-C7-N1	121.6 (3)	120.1	121.0
C7-N1-C13	123.9 (3)	122.6	121.8
C1-C6-O1	122.3 (3)	119.1	119.3
C2-O2-C15	117.1 (3)	120.6	120.1
C9-O3-C14	118.0 (4)	121.6	122.0
C2-C1-C7	119.9 (3)	117.2	117.6
N1-C13-C8	122.7 (4)	120.8	121.1
C1-C2-O2	117.7(3)	123.9	122.0
C7-C1-C6	119.5 (3)	120.8	121.5
KOK		1.199°	0.861°
C1-C7-N1 -C13	-176.8 (3)	-179.40	177.09
C7-C1-C2 -O2	7.2(4)	-0.92	0.84
C7-C1-C6 -O1	-1.9 (5)	1.97	1.40
C7-N1-C13 -C8	7.8 (5)	44.4	-33.38
N1-C13-C8 -C9	-178.7 (3)	179.34	-179.63
C1-C2-O2 -C15	-105.3 (4)	-98.53	-103.06

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (I) molekülü için YFK/6-31G(d,p) hesaplamaları sonucu elde edilen optimize geometri üzerinden çizilen MEP haritası Şekil 11 de verildi. Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin, pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. Gaussian programı, MEP haritalarını oluştururken hayali bir pozitif yükü, molekül etrafında hareket ettirerek, molekül üzerindeki itme ve çekme durumlarını renklerle tanımlar. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi tanımlar. Şekil 11 incelendiğinde moleküldeki negatif bölgeler O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> atomları üzerinde olup MEP değerleri sırasıyla 0.045 a.b. , 0.030 a.b. ve 0.020 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en negatif bölge olan O<sub>1</sub> atomu elektrofilik reaksiyona girme bakımından en uygun bölgedir. Diğer taraftan moleküldeki en pozitif bölgeler O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> atomlarına bağlı metil grupları üzerindedir ve MEP değerleri 0.027 a.b. olarak hesaplanmıştır.



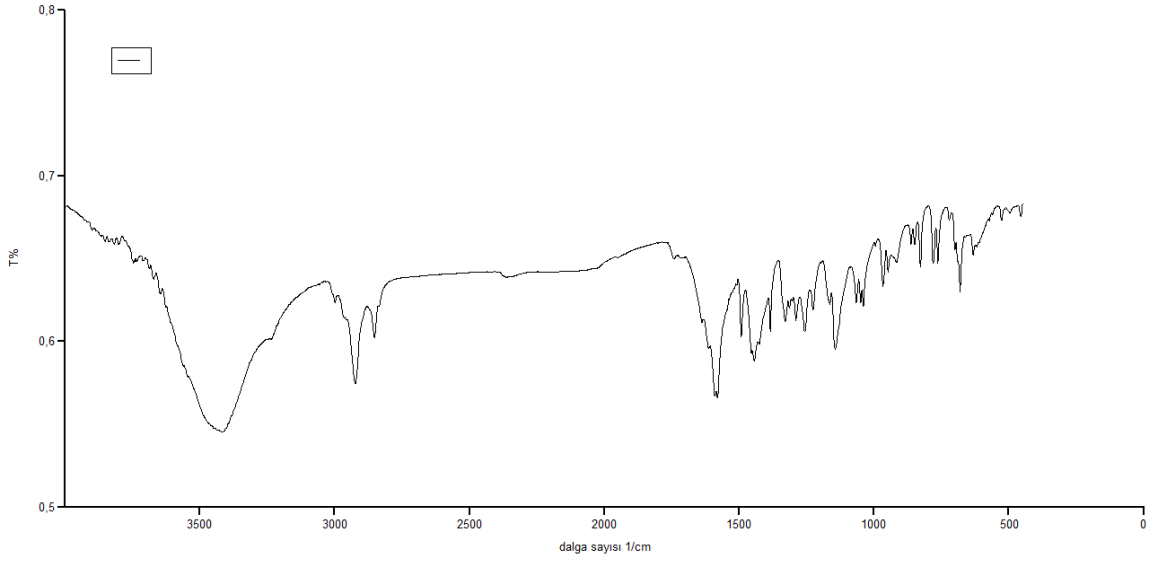
Şekil 11.  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (1) molekülünün MEP haritası

Moleküle ait öncü orbitaller YFK/6-31G(d,p) yöntemi ile elde edilen optimize geometri üzerinden hesaplanmış olup Şekil 12’de enerji değerleriyle birlikte verilmiştir. Şekil 12’de görüldüğü gibi HOMO genel olarak bütün molekül üzerinde yoğunlaşmıştır. Diğer taraftan LUMO ise Br atomları ve metil grubu hariç molekül üzerinde yerleşmiş bulunmaktadır. HOMO ve LUMO sırasıyla 5.95 eV ve 2.04 eV enerjilere sahiptir. HOMO – LUMO enerjileri arasındaki fark 3.91 eV’ dur. Bu enerjiler kullanılarak molekülün sertliği, 1.955 eV olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, çalışılan bu molekül için yumuşak bir moleküldür tanımını yapabiliriz.



Şekil 12.  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I) molekülünün HOMO – LUMO diyagramı

**4.1.3. (E)-4,6-dibrom-3-metoksi-2-[(3-metoksifenilimino)metil]fenol  
 $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I) Kristalinin IR Çalışmaları**



Şekil 13.  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I) kristalinin IR spektrumu

$C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I) kristalinin IR spektrumu şekil 13’de ve bazı seçilmiş titreşim frekans değerleri teorik değerleriyle birlikte Tablo 7’de verilmiştir. Moleküle ait IR spektrumu incelendiğinde O – H titreşim modu  $3420\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. Bu mod YFK yöntemi ile  $2876\text{ cm}^{-1}$ ’de HF yönteminde ise  $3438\text{ cm}^{-1}$ ’de hesaplanmıştır. Literatürde benzer moleküller için O – H titreşim modu  $3417\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiş ve sırasıyla  $3576\text{ cm}^{-1}$  ve  $3121\text{ cm}^{-1}$  HF ve YFK yöntemleriyle hesaplanmıştır (Tanak, 2012). Aromatik halkalardaki C – H simetrik gerilme titreşimi  $2998\text{ cm}^{-1}$ ’de,  $CH_3$  asimetrik titreşimi  $2923\text{ cm}^{-1}$ ’de ve  $CH_3$  simetrik titreşimi  $2852\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. C = N ve aromatik halka C = C titreşim gerilmeleri çakışık olarak  $1580 - 1590\text{ cm}^{-1}$ ’de C – O titreşim gerilmesi  $1256, 1143\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. C – O, C = N ve O – H titreşim modları yapının hangi formda olduğunu belirlemede kolaylık sağlayabilir. Literatürde benzer enol imin formdaki bileşikler için titreşim modları [ C – N= $1622\text{ cm}^{-1}$ , O – H = $3401\text{ cm}^{-1}$ , C – O = $1325\text{ cm}^{-1}$  (Yıldız vd, 2006); C – N= $1624\text{ cm}^{-1}$ , O – H = $3347 - 3478\text{ cm}^{-1}$ , C – O = $1216\text{ cm}^{-1}$  (Alpaslan vd, 2011)] olarak belirtilmiştir. Bu yapıdaki C – O, O – H ve C = N titreşim modlarının literatür değerleriyle uyumu yapının enol imin formda olduğunu desteklemektedir.



Tablo 7.  $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$  (I) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel ( $cm^{-1}$ )	HF ( $cm^{-1}$ )	YFK ( $cm^{-1}$ )
$\nu(O-H)$	3420	3438	2876
$\nu_{aromatik}(C-H)_s$	2998	3052	3109
$\nu(C-H_3)_{as}$	2923	2922	2965
$\nu(C-H_3)_s$	2852	2862	2904
$\nu(C=N) + \nu(C=C)$	1590	1694	1612
$\nu(C=C) + \nu(C=N)$	1580	1624	1582
$\nu(C-O)$	1256	1302	1292

$\nu$  : gerilme, as: asimetrik, s: simetrik

#### 4.2. (E)-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (II) Kristalinin Sentezi

Şekil 14. (E)-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol bileşiğinin şematik gösterimi

0.5 g ( $1,65 \times 10^{-3}$  mol) 3,5-dibrom-2-hidroksi-6-metoksibenzaldehit bileşiği 20 ml etil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine 0,2 g ( $1,65 \times 10^{-3}$  mol) 20 ml etil alkolde çözülmüş olan 3,5-dimetilanilin ilave edildi. Karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon bittikten sonra karışıma su ilave edildi. Oluşan ürün eter ile ekstrakte edildi eter su banyosunda uçuruldu ve kurutuldu. (E)-4,6-dibrom-2-[(3,5-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol asetonitrilde çözüldü ve x-ışınları için uygun tek kristaller asetonitrilin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim= %75, e.n= 183-186 °C).

#### 4.2.1. (E)-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) Kristalinin X ışını Kırınımı Çalışmaları

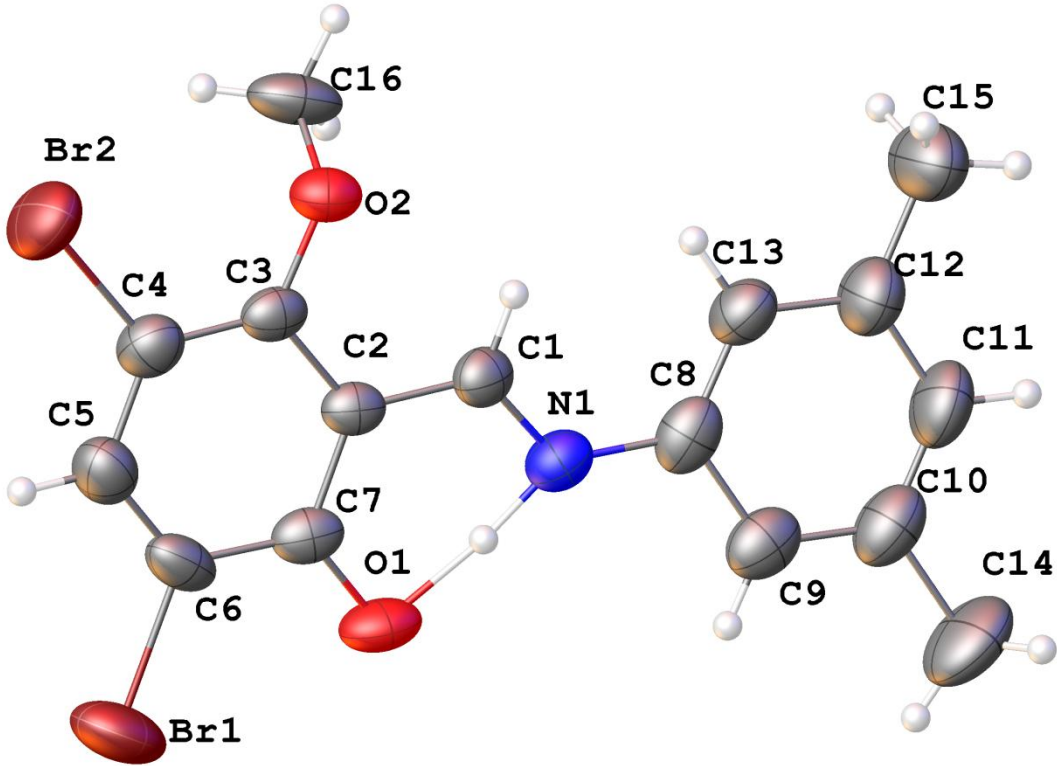
0.91 mm x 0.43 mm x 0.25 mm boyutlu, turuncu renkli C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) bileşiğinin x ışını kırınımı verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS difraktometresi ile  $MoK_{\alpha}$  ışını kullanılarak oda sıcaklığında toplanmıştır. Ölçülen şiddet verilerine göre, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) bileşiğinin kristal sisteminin ortorombik uzay grubunun da Pbcu olduğu belirlendi. 1.5° < 26° aralığında 29616 yansıma toplandı ve bunların 3161 tanesinin bağımsız olduğu gözlemlendi.  $I > 2\sigma(I)$  şartını sağlayan 1808 yansıma gözlemlendi. Birim hücre parametreleri APEX 2 yazılımı kullanılarak belirlendi. Toplanan şiddetlere, SADAPS V2012/1 yazılımıyla multi - scan yöntemi kullanılarak soğurma düzeltmesi yapıldı. SHELXS 97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak, hidrojen atomları dışındaki atomların konumları bulunup, yapının kabaca çözümü sağlandı. Daha sonra SHELXL 97 programı ile yapı arıtımı gerçekleştirildi. Atomların konumlarının gerçek yapı modeline yaklaştırılması ve eksik atom varsa konumlarının belirlenmesi için arıtımın ilk aşaması izotropik olarak yapıldı. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görüldü ve anizotropik arıtım yapıldı. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları fark Fourier sentezinden elde edildi ve izotropik olarak arıtıldı. Arıtımda kullanılan 3161 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 194'dür. Arıtım sonucunda R=0.071 olarak bulunmuştur.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (2) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı Şekil 15'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 16 ve Şekil 17'de, molekülün hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler tablo 9'da, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri tablo 8'de verilmiştir.

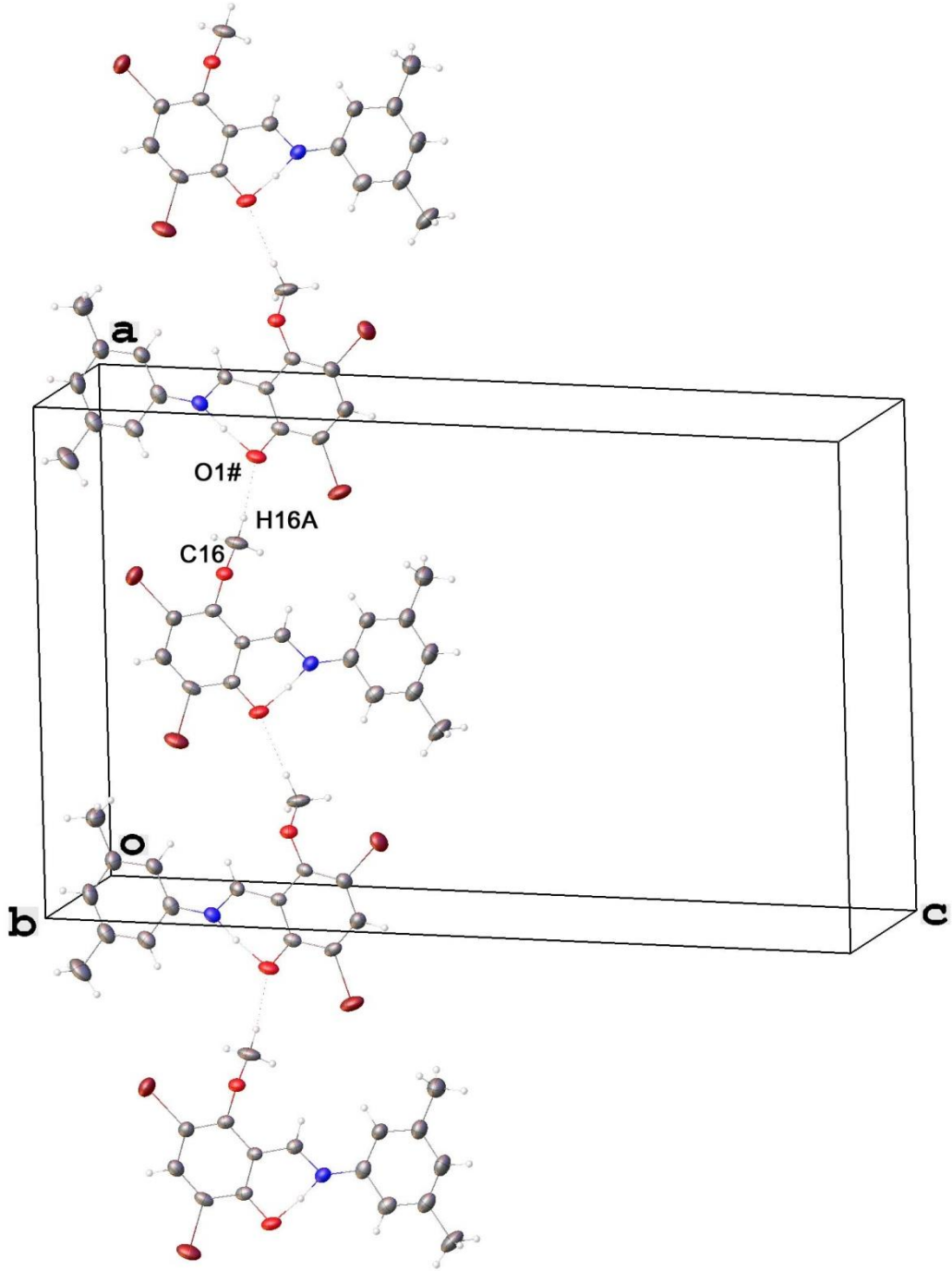
C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (2) molekülü Pbcu uzay gurubunda ortorombik sistemde kristalleşmiştir. Molekül hemen hemen düzlemsel olup moleküldeki iki halka arasındaki dihedral açı 8.353(6)° olarak elde edilmiştir. Molekül N-H...O tipi güçlü molekül içi hidrojen bağının yanı sıra zayıf C16 - H16A...O<sup>i</sup>1 (Şekil 16) ve C16 - H16C...O<sup>i</sup>1 (Şekil 17) hidrojen bağlarıyla kararlı halde bulunmaktadır.

Shiff bazları genelde enol - imin ve keto - amin olmak üzere iki tautomerik formda bulunmaktadır. Ancak nadiren görülen bir form daha vardır bu form zwitteriyonik form olarak adlandırılır (Krygowski ve ark., 1997).

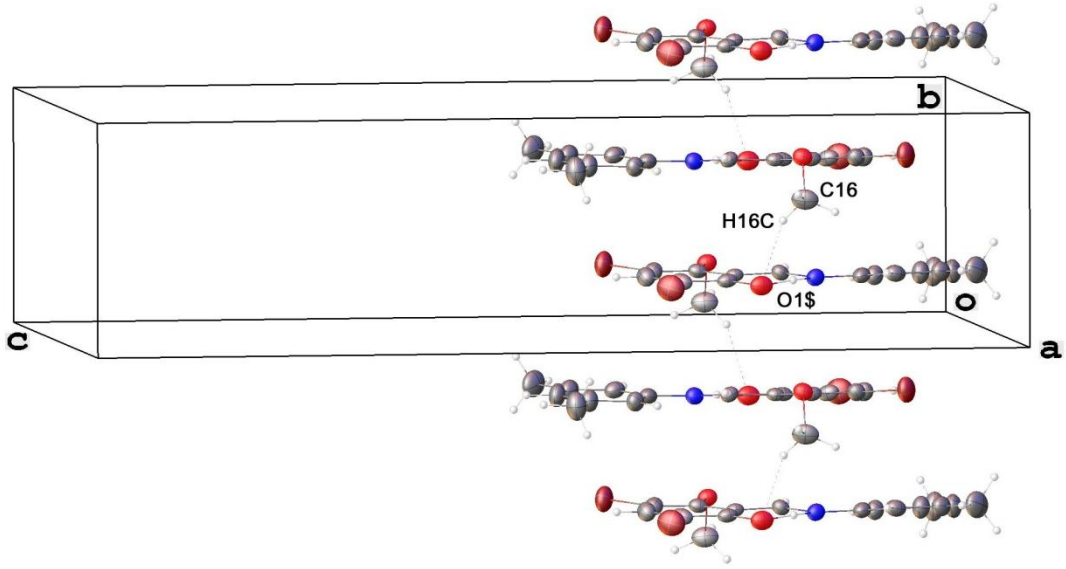
Zwitteriyonik form keto – amin formun değişik bir çeşidi olup  $N^+ - H$  (0.87 Å) bağ uzunluğuna bakılarak kolaylıkla ayırt edilebilir. Zwitteriyonik formdaki shiff bazları iyonik molekül içi hidrojen bağına sahiptir ve bu bağ uzunluğu normal  $N^+ - H$  (0.87 Å) bağ uzunluğundan daha uzundur (Ogawa ve Harada, 2003).  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (2) molekülü  $N^+ - H \dots O^-$  hidrojen bağına sahip olması sebebiyle Zwitteriyonik formda olduğu görülmüştür.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (2) molekülü için  $N - H$ ,  $C1 - N1$  ve  $C7 - O1$  bağ uzunlukları sırasıyla 1.13 (14) Å, 1.296 (8) Å ve 1.319 (7) Å olarak belirlenmiştir. Verilen bağ uzunlukları literatürdeki benzer zwitteriyonik formdaki shiff bazlarıyla uyum içerisindedir ve bu uyum yapının zwitteriyonik formda olduğunu desteklemektedir [ $N1 - H1 = 1.16(5)$  Å;  $C - O = 1.304(4)$  Å;  $C - N = 1.300(4)$  (Alpaslan vd, 2011)], [ $N1 - H1 = 1.18(3)$  Å ;  $C - O = 1.296(2)$  Å;  $C - N = 1.287(2)$  (Petek vd, 2007)].



Şekil 15.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı



Şekil 16. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) molekülünün C16–H16A···O1# hidrojen bağı etkileşimi  
#:  $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$ .



Şekil 17.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) molekülünün  $C16-H16C \cdots O1\$$  hidrojen bağı etkileşimi  
 $\$ : 1-x, -1/2+y, 1/2-z$ .

Tablo 8.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) bileşiğine ait kırınım ve yapı artım verileri

Kristal Data	
Kimyasal Formül	$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$
Formül Ağırlığı (akb)	413.11
Renk / Şekil	turuncu / prizma
Kristal sistemi	ortorombik
Uzay Grubu	pbca
Birim hücre parametreleri [a,b,c (Å) ; $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)]	a=16.987 (13), b=6.884(6), c=27.533 (2) Å ; $\alpha = 90.00$ , $\beta = 90.00$ , $\gamma = 90.00$ °
Birim hücrenin hacmi (Å <sup>3</sup> )	3220 (3)
Birim hücredeki molekül sayısı	Z=8
Hesaplanan yoğunluk (mgmm <sup>-3</sup> )	1.704
F <sub>000</sub>	1632
Soğurma Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	5.04
Kristal boyutları (mm)	0.91x0.43x0.25
Data Toplama	
Kırınım metre	Burker APEX 2 CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi - scan
Kırınım toplama yöntemi	w ve f taraması
Toplam yansıma sayısı	29616
Bağımsız yansıma sayısı	3161
Gözlenen yansıma sayısı $I > 2\sigma(I)$	1808

Tablo 8'in devamı

$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ aralığı (°)	1.5-26.0°
$T_{\min} / T_{\max}$	0.09/0.37
$R_{\text{int}}$	0.090
Aritim	
$\omega R$	0.243
S	1.18
R	0.071

Tablo 9.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å,°)

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C16 – H16A...O <sup>i</sup> 1	0.96	2.38	3.336 (7)	176
C16 – H16C...O <sup>ii</sup> 1	0.96	2.51	3.394 (9)	152
N1–H1A...O1	1.13 (14)	1.39 (14)	2.522 (8)	174 (10)

İ:  $\frac{1}{2}+x$ ,  $y$ ,  $\frac{1}{2}-z$ , İİ:  $1-x$ ,  $-1/2+y$ ,  $\frac{1}{2}-z$ .

#### 4.2.2. (E)-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (II) Kristalinin HF ve YFK çalışmaları

$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) molekülü için teorik hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen koordinatlar kullanıldı. Moleküle ait geometri optimizasyonları HF ve YFK/B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d,p) baz setinde gerçekleştirildi. Molekül için hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları) sırasıyla Tablo 10 ve Tablo 11'de deneysel değerleriyle birlikte verildi. Ayrıca  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) molekülü için hem N – H hem de O – H formda YFK metodu ile moleküler geometri optimizasyonu yapılmıştır. YFK metodu sonucu elde edilen enerji değerleri incelendiğinde, O – H formunun 1.687 kcal/mol daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu sonuç X ışınları sonuçlarıyla uyuşmamaktadır. Hesaplamaların moleküller arası etkileşimi (C16 – H16A...O<sup>i</sup>1 ve C16 – H16C...O<sup>ii</sup>1 etkileşimi) hesaba katmadığı düşünülürse bu sonuç normaldir. Hesaplanan geometrik parametrelerin X-ışını sonuçlarıyla uyumunu karşılaştırmak için kare ortalama karekökü (KOK) değerleri bulundu. Bu değerler göz önüne alındığında, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri 0.0278 Å YFK yöntemi ile bağ açıları için en düşük KOK değeri 1.22° YFK yöntemi ile elde edildi.

Tablo 10. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) bileşğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

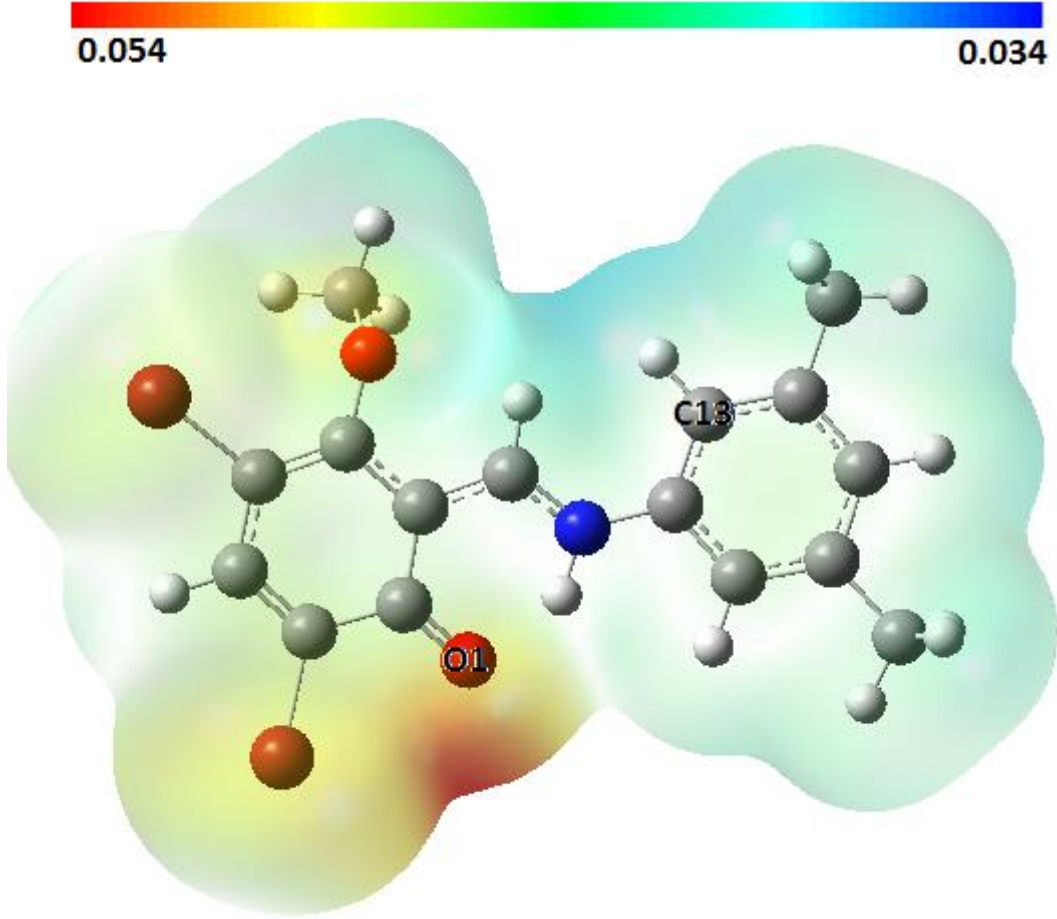
Bağ uzunlukları	X-ışını (Å)	HF (Å)	YFK (Å)
C1-C2	1.428 (9)	1.386	1.403
C1-N1	1.296 (8)	1.313	1.326
C7-O1	1.319 (7)	1.219	1.258
C8-N1	1.419 (9)	1.412	1.408
C12-C15	1.517 (11)	1.510	1.510
C10-C14	1.508 (10)	1.510	1.510
O2-C16	1.431 (8)	1.417	1.436
C4-Br2	1.882 (7)	1.893	1.906
C6-Br1	1.887 (6)	1.888	1.900
N1-H1A	1.13 (14)		
O1-H1A	1.39 (14)		
KOK		0.0337	0.0278

Tablo 11. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) bileşğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

Bağ ve burulma açıları	X-ışını(°)	HF(°)	YFK(°)
C2-C1-N1	121.8 (6)	125.3	122.30
C1-N1-C8	124.4 (6)	126.12	128.25
N1-C8-C13	123.8 (7)	122	123
N1-C8-C9	116.1 (7)	117.51	116.9
C1-C2-C3	119.7 (6)	118.61	119
C2-C7-O1	121.4 (6)	122.45	122
C2-C3-O2	118.2 (6)	117.31	117.61
C3-O2-C16	115.4 (5)	116.28	115.36
C1-C2-C7	119.7 (6)	120	119.45
C13-C12-C15	118.7 (7)	119.76	119.98
C9-C10-C14	118.9 (9)	121	120.91
C5-C4-Br2	120.1 (5)	117.87	118.22
C5-C6-Br1	120.3 (6)	120.60	120.44
KOK		1.35°	1.22°
C2-C1-N1-C8	180.0 (5)	-179.32	-179.51
C1-C2-C3-O2	-2.0 (8)	3.03	0.39
C1-C2-C7-O1	-3.1 (8)	-3.11	-1.77
C1-N1-C8-C13	-10.7 (10)	-30.17	-8.54
N1-C8-C13-C12	179.2 (6)	179.69	-179.84
C2-C3-O2-C16	99.8 (7)	101.11	105.39
C8-C13-C12-C15	-179.2 (7)	-179.12	-179.88

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) molekülü için YFK/6-31G(d,p) hesaplamaları sonucu elde edilen optimize geometri üzerinden çizilen MEP haritası şekil 18'de verildi. Şekil 18

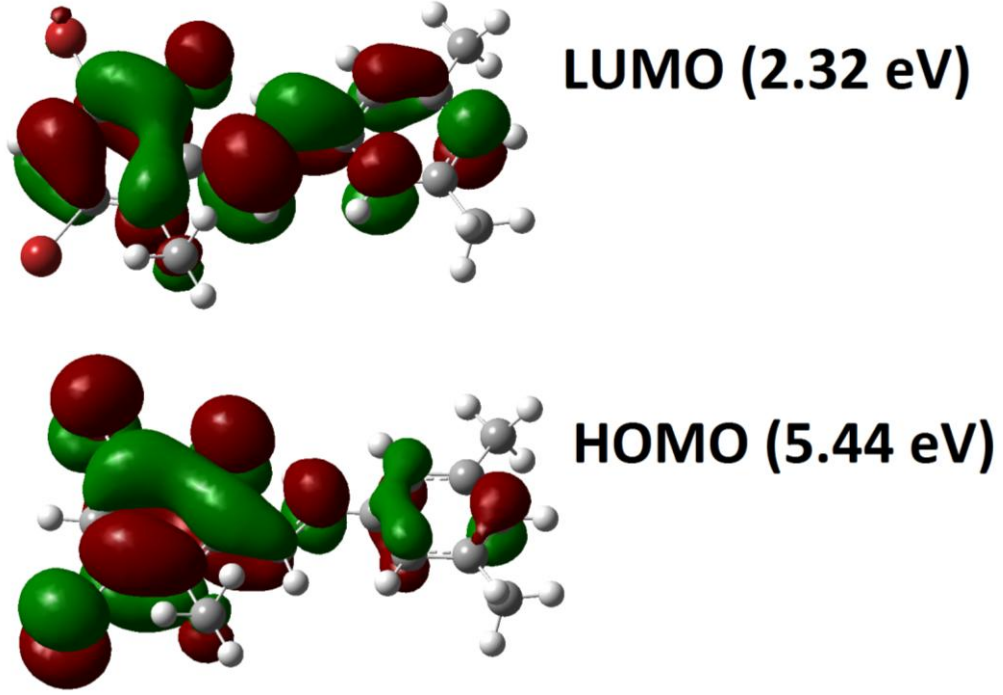
İncelendiğinde moleküldeki en negatif bölge O<sub>1</sub> atomu üzerinde olup MEP değeri 0.054 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en negatif bölge olan O<sub>1</sub> atomu elektrofilik reaksiyona girme bakımından en uygun bölgedir. Diğer taraftan moleküldeki en pozitif bölge C13 atomuna bağlı hidrojen atomu üzerindedir ve MEP değerleri 0.034 a.b. olarak hesaplanmıştır.



Şekil 18. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) molekülünün MEP haritası

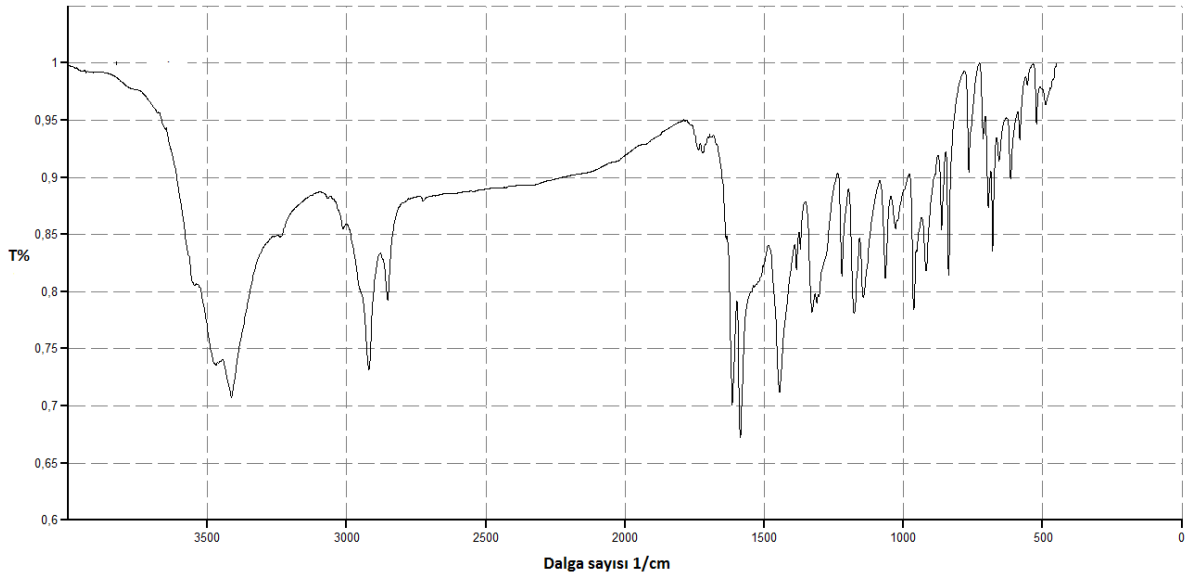
Moleküle ait öncü orbitaller YFK/6-31G(d,p) yöntemi ile elde edilen optimize geometri üzerinden hesaplanmış olup şekil 19’da enerji değerleriyle birlikte verilmiştir. Şekil 19’da görüldüğü gibi HOMO genel olarak metil grupları hariç bütün molekül üzerinde yoğunlaşmıştır. Diğer taraftan LUMO ise Br<sub>1</sub> atomu ve metil grubu hariç molekül üzerinde yerleşmiş bulunmaktadır. HOMO ve LUMO sırasıyla 5.44 eV ve 2.32 eV enerjilere sahiptir. HOMO – LUMO enerjileri arasındaki fark 3.11 eV’ dur. Bu enerjiler kullanılarak molekülün sertliği, 1.55 eV olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, çalışılan bu molekül için yumuşak bir moleküldür tanımını yapabiliriz.





Şekil 19.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) molekülünün HOMO – LUMO diyagramı

#### 4.2.3. (*E*)-4,6-dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (II) Molekülünün IR Çalışmaları



Şekil 20.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) molekülünün IR spektrumu

$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (II) kristalinin IR spektrumu Şekil 20’de ve bazı seçilmiş titreşim frekans değerleri teorik değerleriyle birlikte Tablo 12’de verilmiştir. Moleküle ait IR

spektrumu incelendiğinde N – H titreşim modu  $3414\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu mod YFK yöntemi ile  $2911\text{ cm}^{-1}$ 'de HF yönteminde ise  $3321\text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır. Literatürde benzer zwitteriyonik shiff bazı moleküller için N – H titreşim modu [ $3191 - 3371\text{ cm}^{-1}$  (Alpaslan vd, 2010);  $3420\text{ cm}^{-1}$  (Alpaslan vd, 2011)] olarak gözlemlenmiştir. Moleküldeki C – H ve  $\text{CH}_3$  titreşim modları  $2852 - 3013\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenmiştir. C - N ve C = C ve C – O titreşim gerilmeleri sırasıyla  $1615\text{ cm}^{-1}$ ,  $1586\text{ cm}^{-1}$  ve  $1311$ ,  $1177\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. C – O, C - N ve N – H titreşim modları yapının hangi formda olduğunu belirlemede kolaylık sağlayabilir. Literatürde benzer zwitteriyonik formdaki bileşikler için titreşim frekansları [ C – N= $1610\text{ cm}^{-1}$ , C – O = $1388\text{ cm}^{-1}$  (Alpaslan vd, 2010); C – N= $1624\text{ cm}^{-1}$ , C – O = $1240\text{ cm}^{-1}$  (Alpaslan vd, 2011)] olarak belirtilmiştir. Bu yapıdaki C – O, O – H ve C = N titreşim frekansları yapının zwitteriyonik formda olduğunu desteklemektedir.

Tablo 12.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NO}_2$  (II) molekülünün bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel ( $\text{cm}^{-1}$ )	HF( $\text{cm}^{-1}$ )	YFK( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3414	3321	2911
$\nu_{\text{aromatik}}(\text{C}-\text{H})_s$	3013	3002	3057
$\nu(\text{C}-\text{H}_3)_{as}$	2920	2955	2999
$\nu(\text{C}-\text{H}_3)_s$	2852	2876	2918
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1615	1640	1628
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1586	1605	1583
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1311	1678	1606

$\nu$  : gerilme, as: asimetrik, s: simetrik

**4.3. (E)-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol  
C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (III) Kristalinin Sentezi**

Şekil 21. (E)-4,6-dibromo-2-[(2,6-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol Bileşiğinin kimyasal gösterimi

0.5 g ( $1,65 \times 10^{-3}$  mol) 3,5-dibrom-2-hidroksi-6-metoksibenzaldehit (3,5-dibromo-2-hydroxy-6-methoxybenzaldehyde) bileşiği 20 ml etil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine 0,2 g ( $1,65 \times 10^{-3}$  mol) 20 ml etil alkolde çözünmüş olan 2,6-dimetilanilin ilave edildi. Karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon bittikten sonra karışıma su ilave edildi. Oluşan ürün eter ile ekstrakte edildi eter su banyosunda uçuruldu ve kurutuldu. (E)-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol etil alkolde çözüldü ve x-ışınları için uygun tek kristaller etil alkolün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim= %69, e.n= 85-87 °C).

**4.3.1. (E)-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol  
C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (III) Kristalinin X ışını Kırınımı Çalışmaları**

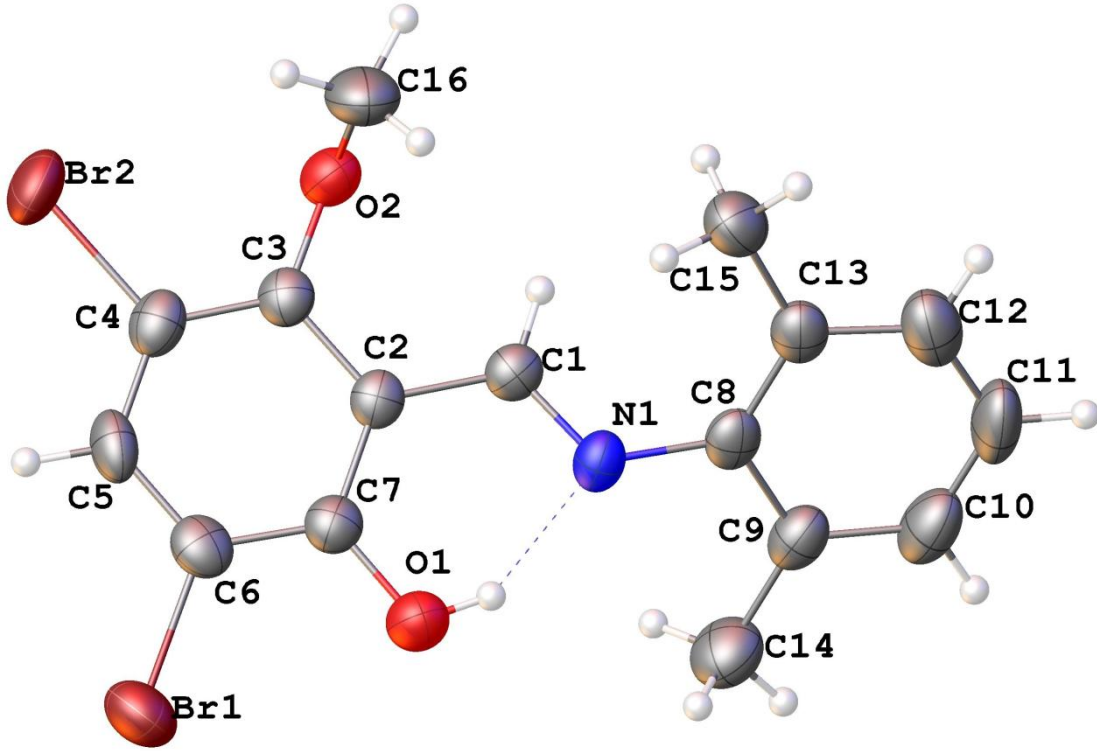
0.87 mm x 0.72 mm x 0.20 mm boyutlu, turuncu renkli C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (III) bileşiğinin x ışını kırınımı verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS difraktometresi ile MoK<sub>α</sub> ışını kullanılarak oda sıcaklığında toplanmıştır. Ölçülen şiddet verilerine göre, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (III) bileşiğinin kristal sisteminin ortorombik uzay grubunun da Pnna olduğu belirlendi. 1.7° < 28.5° aralığında 31510 yansıma toplandı ve bunların 4055 tanesinin bağımsız olduğu gözlemlendi.  $I > 2\sigma(I)$  şartını sağlayan 2589 yansıma gözlemlendi. Birim hücre parametreleri APEX 2 yazılımı kullanılarak belirlendi. Toplanan şiddetlere, SADAPS V2012/1 yazılımıyla multi - scan yöntemi kullanılarak soğurma düzeltilmesi yapıldı.

SHELXS 97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak, hidrojen atomları dışındaki atomların konumları bulunup, yapının kabaca çözümü sağlandı. Daha sonra SHELXL 97 programı ile yapı arıtımı gerçekleştirildi. Atomların konumlarının gerçek yapı modeline yakınlaştırılması ve eksik atom varsa konumlarının belirlenmesi için arıtımın ilk aşaması izotropik olarak yapıldı. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görüldü ve anizotropik arıtım yapıldı. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları fark Fourier sentezinden elde edildi ve izotropik olarak arıtıldı. Arıtımda kullanılan 4055 yansımaya karşılık saptanan parametre sayısı 194'dür. Arıtım sonucunda R=0.081 olarak bulunmuştur.

$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı Şekil 22'de, molekülün hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Tablo 14'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 13'de verilmiştir.

$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) molekülü Pnna uzay gurubunda ortorombik sistemde kristalleşmiştir. Moleküldeki iki halka arasındaki dihedral açı  $42.5389 (18)^\circ$  olup molekülün düzlemsel olmadığı görülmüştür. Molekül O–H...N tipi güçlü molekül içi hidrojen bağına sahiptir ve S(6) motifi oluşturmaktadır (Bernstein ve ark., 1995). Molekülün sahip olduğu O–H...N tipi hidrojen bağı molekülün enol imin formunu benimsediğini göstermektedir.

$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (3) molekülü için C1 – N1 ve C7 – O1 bağ uzunlukları sırasıyla  $1.285 (6) \text{ \AA}$  ve  $1.336 (6) \text{ \AA}$  olarak belirlenmiştir. Bu bağ uzunlukları literatürdeki benzer enol imin formdaki shiff bazlarıyla uyum içerisindedir ve bu uyum yapının enol imin formda olduğunu desteklemektedir [C – O =  $1.331(5) \text{ \AA}$ ; C – N =  $1.285(5)$  (Ünver ve Durlu, 2003)], [C – O =  $1.351(3) \text{ \AA}$ ; C – N =  $1.271(3)$  (Alpaslan vd, 2011)].



Şekil 22.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı

Tablo 13.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri

Kristal Data	
Kimyasal Formül	$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$
Formül Ağırlığı (g/mol)	413.11
Renk / Şekil	turuncu / prizma
Kristal sistemi	ortorombik
Uzay Grubu	Pnna
Birim hücre parametreleri [a,b,c (Å) ; $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)]	a=8.6731 (3), b=15.3199(5), c=24.1525 (7) Å ; $\alpha = 90.00$ , $\beta = 90.00$ , $\gamma = 90.00$ °
Birim hücrenin hacmi (Å <sup>3</sup> )	3209.17 (18)
Birim hücredeki molekül sayısı	Z=8
Hesaplanan yoğunluk (mgmm <sup>-3</sup> )	1.710
F000	1632
Soğurma Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	5.06
Kristal boyutları (mm) <sup>3</sup>	0.87x0.72x0.20
Data Toplama	
Kırınım metre	Buruker APEX 2 CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi - scan
Kırınım toplama yöntemi	w ve f taraması
Toplam yansıma sayısı	31510
Bağımsız yansıma sayısı	4055

Tablo 13'ün devamı

Gözlenen yansıma sayısı $I > 2\sigma(I)$	2589
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ aralığı (°)	1.7-28.50°
$T_{\min} / T_{\max}$	0.097/0.431
$R_{\text{int}}$	0.081
Aritim	
$\omega R$	0.147
S	1.19
R	0.077

Tablo 14.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å, °)

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1-H1A...N1	0.82	1.82	2.555 (6)	148

#### 4.3.2. (E)-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) Kristalinin HF ve YFK çalışmaları

$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) molekülü için teorik hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen koordinatlar kullanıldı. Moleküle ait geometri optimizasyonları HF ve YFK/B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d,p) baz setinde gerçekleştirildi. Molekül için hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları) sırasıyla Tablo 15 ve Tablo 16'da deneysel değerleriyle birlikte verildi. Ayrıca  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) molekülü için hem N – H hem de O – H formda YFK metodu ile moleküler geometri optimizasyonu yapılmıştır. YFK metodu sonucu elde edilen enerji değerleri incelendiğinde, O – H formunun 2.064 kcal/mol daha kararlı olduğu görülmüştür ve bu sonuç yapının X – ışını sonuçlarını desteklemektedir. Hesaplanan geometrik parametrelerin X-ışını sonuçlarıyla uyumunu karşılaştırmak için kare ortalama karekökü (KOK) değerleri bulundu. Bu değerler göz önüne alındığında, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri 0.014 Å YFK yöntemi ile bağ açıları için en düşük KOK değeri 0.793° DFT yöntemi ile elde edildi. Tablo 15 ve Tablo 16'da görüldüğü gibi deneysel ve teorik değerler arasında küçük sapmalar mevcuttur. Bunun sebebi hesaplamaların tek bir molekül üzerinden ve gaz fazında yapılırken, deneysel sonuçların katı ve moleküller arası etkileşimlerin varlığında alınmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 15. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (III) bileşiminin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

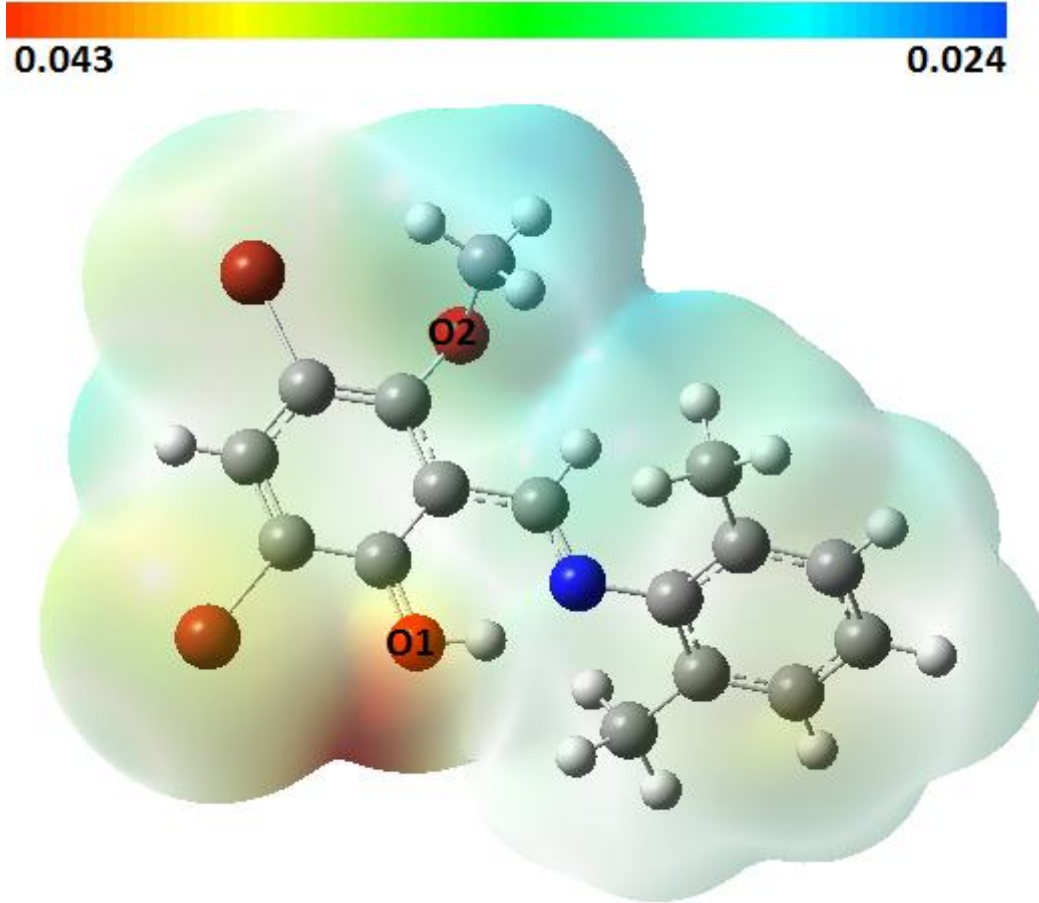
Bağ uzunlukları	X-ışını (Å)	HF (Å)	YFK (Å)
C1-C2	1.451 (7)	1.472	1.455
C1-N1	1.285 (6)	1.259	1.289
C7 - O1	1.336 (6)	1.317	1.330
C8-N1	1.417 (6)	1.421	1.418
C13-C15	1.508 (8)	1.510	1.512
C9-C14	1.504 (8)	1.510	1.508
O2-C16	1.430 (7)	1.417	1.436
C4-Br2	1.895 (5)	1.892	1.905
C6-Br1	1.880 (6)	1.888	1.900
KOK		0.032	0.014

Tablo 16. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (III) bileşiminin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

Bağ ve burulma açıları	X-ışını(°)	HF(°)	YFK(°)
C2-C1-N1	120.6 (5)	122.69	121.43
C1-N1-C8	121.9 (4)	119.53	121.35
N1-C8-C13	123.1 (5)	120.17	121.54
N1-C8-C9	115.5 (5)	118.25	117
C1-C2-C3	119.0 (4)	118.83	119.67
C2-C7-O1	120.7 (5)	122.4	121.67
C2-C3-O2	118.6 (4)	118.76	118.46
C3-O2-C16	114.0 (4)	116.35	115.42
C1-C2-C7	121.3 (4)	121.34	120.21
C12-C13-C15	118.7 (6)	120.22	119.59
C10-C9-C14	120.2 (6)	120.78	120.97
C5-C4-Br2	119.5 (4)	119	119
C5-C6-Br1	119.5 (4)	119.41	119.84
KOK		1.352°	0.793°
C2-C1-N1 -C8	178.2 (4)	179.05	-179.56
C1-C2-C3 -O2	0.0 (7)	-0.77	0.68
C1-C2-C7 -O1	2.4 (7)	1.96	1.41
C1-N1-C8 -C13	49.5 (7)	-78.79	62.95
N1-C8-C13 -C12	174.2 (5)	-178.03	177.21
C2-C3-O2 -C16	-89.5 (6)	-98.5	-103.17
N1-C8-C13 -C15	-4.0 (8)	0.89	-0.66
N1-C8-C9 -C14	4.8 (7)	-1.84	3.04

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (III) molekülü için YFK/6-31G(d,p) hesaplamaları sonucu elde edilen optimize geometri üzerinden çizilen MEP haritası Şekil 23'te verildi. Şekil 23

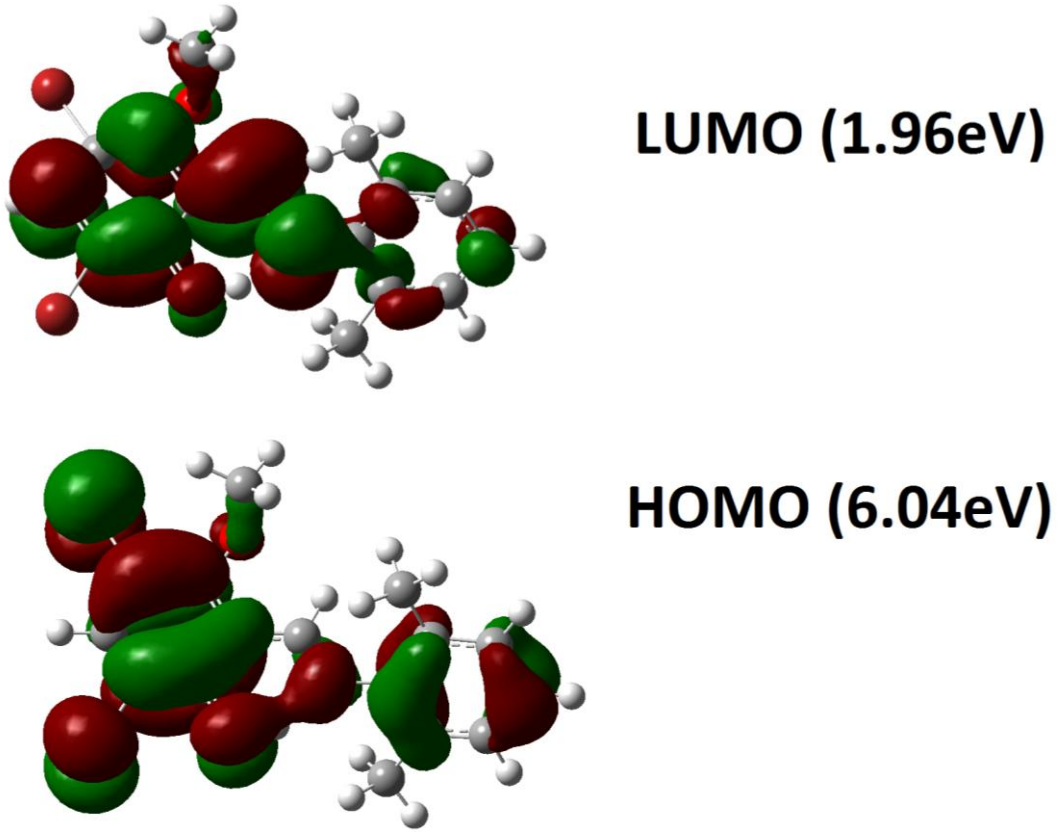
incelendiğinde moleküldeki en negatif bölge O<sub>1</sub> atomu üzerinde olup MEP değeri 0.043 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en negatif bölge olan O<sub>1</sub> atomu elektrofilik reaksiyona girme bakımından en uygun bölgedir. Diğer taraftan moleküldeki en pozitif bölge O<sub>2</sub> atomuna bağlı metil grubu üzerindedir ve MEP değeri 0.024 a.b. olarak hesaplanmıştır.



Şekil 23. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (III) molekülünün MEP haritası

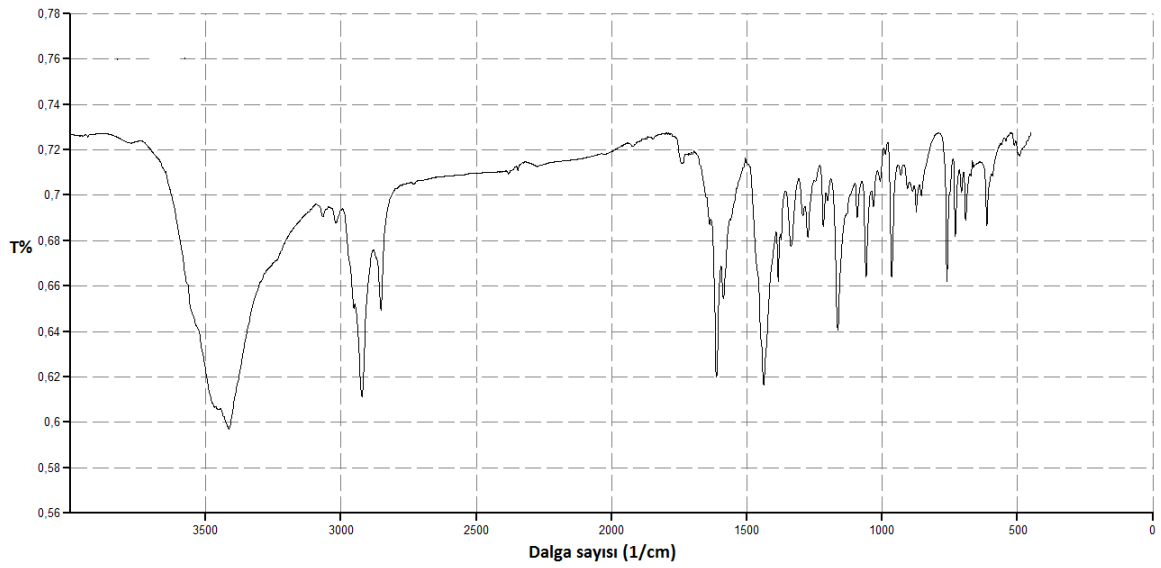
Moleküle ait öncü orbitaller YFK/6-31G(d,p) yöntemi ile elde edilen optimize geometri üzerinden hesaplanmış olup Şekil 24'de enerji değerleriyle birlikte verilmiştir. Şekil 24'de görüldüğü gibi HOMO genel olarak CH<sub>3</sub> grupları hariç bütün molekül üzerinde yoğunlaşmıştır. Diğer taraftan LUMO ise Br atomları ve metil grupları hariç molekül üzerinde yerleşmiş bulunmaktadır. HOMO ve LUMO sırasıyla 6.04 eV ve 1.96 eV enerjilere sahiptir. HOMO – LUMO enerjileri arasındaki fark 4.08 eV' dur. Bu enerjiler kullanılarak molekülün sertliği, 2.04 eV olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, çalışılan bu molekül için yumuşak bir moleküldür tanımını yapabiliriz.





Şekil 24.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) molekülünün HOMO – LUMO diyagramı

#### 4.3.3. (*E*)-4,6-dibrom-2-[(2,6-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ (III) Molekülünün IR Çalışmaları



Şekil 25.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) kristalinin IR spektrumu

$C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) kristalinin IR spektrumu Şekil 25’de ve bazı seçilmiş titreşim frekans değerleri teorik değerleriyle birlikte Tablo 17’de verilmiştir. Moleküle ait IR spektrumu incelendiğinde O – H titreşim modu  $3414\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. Bu mod YFK yöntemi ile  $2858\text{ cm}^{-1}$ ’de HF yönteminde ise  $3430\text{ cm}^{-1}$ ’de hesaplanmıştır. Literatürde benzer enol imin formdaki shiff bazı moleküller için O – H titreşim modu [ $3414\text{ cm}^{-1}$  (Ünver vd, 2009);  $3401\text{ cm}^{-1}$  (Yıldız vd, 2006)] olarak gözlemlenmiştir. Moleküldeki C – H ve  $CH_3$  titreşim modları  $2852 – 3062\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenmiştir. C = N , C = C ve C – O titreşim gerilmeleri sırasıyla  $1612\text{ cm}^{-1}$ ,  $1587\text{ cm}^{-1}$  ve  $1337$ ,  $1164\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. C – O, C = N ve O – H titreşim modları yapının hangi formda olduğunu belirlemede kolaylık sağlayabilir. Literatürde benzer enol imin formdaki bileşikler için titreşim modları [ C – N= $1635\text{ cm}^{-1}$ , C – O = $1336$ ,  $1082\text{ cm}^{-1}$  (Ünver vd, 2009); C – N= $1622$ ,  $1604\text{ cm}^{-1}$ , C – O = $1325$ ,  $1180\text{ cm}^{-1}$  (Yıldız vd, 2006)] olarak belirtilmiştir. Bu yapıdaki C – O, O – H ve C = N titreşim modları yapının enol imin formda olduğunu desteklemektedir.

Tablo 17.  $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$  (III) molekülünün bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel ( $\text{cm}^{-1}$ )	HF ( $\text{cm}^{-1}$ )	YFK ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(O-H)$	3420	3430	2858
$\nu_{aromatik}(C-H)_s$	2998	2999	3083
$\nu(C-H_3)_{as}$	2923	2952	3014
$\nu(C-H_3)_s$	2852	2875	2917
$\nu(C=N)$	1612	1704	1618
$\nu(C=C)$	1590	1606	1579
$\nu(C-O)$	1337	1417	1421

$\nu$  : gerilme, as: asimetrik, s: simetrik

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

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

### 5.1. X–Işını Kırınımı Çalışmaları

Bu tez çalışmasında incelenen üç molekülden (I) P21/c uzay grubunda monoklinik sistemde, (II) Pbcu uzay grubu ortorombik sistemde ve son olarak (III) Pnna uzay grubu ortorombik sistemde kristallenmiştir.

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

(I) ve (III) bileşiği enol – imin formunu benimsemiş olup her iki bileşik de O – H ...N molekül içi hidrojen bağını meydana getirmiştir. Enol – imin formu gösteren bu yapılarda C – N çift bağ karakteri gösterirken C – O tek bağ karakteri göstermektedir. (I) ve (III) bileşikleri için bu bağ uzunlukları karşılaştırılmalı olarak Tablo 18’de gösterilmiştir.

Tablo 18. (I) ve (III) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları

Bağ uzunluğu (Å)	Molekül (I)	Molekül (III)
C – O	1.311(4)	1.336 (6)
C = N	1.280 (5)	1.285 (6)

(II) molekülü (I) ve (III) molekülden farklı olarak zwitteriyonik forma sahiptir ve N –H...O molekül içi hidrojen bağıyla kararlı hale gelmiştir. X – ışınları kırınımı yönteminden bu formu belirlerken N – H , O – H, C – O ve C - N bağ uzunluklarına bakılmıştır. (II) molekülü için bu bağ uzunlukları Tablo 19’da verilmiştir.

Tablo 19. (II) molekülüne ait bazı bağ uzunlukları

Bağ uzunluğu (Å)	Molekül (II)
C – O	1.319 (7)
C –N	1.296 (8)
N – H	1.13 (14)
O – H	1.39 (14)

Schiff baz bileşikleri ısı ve ışık etkisinde tautomerizmde yer alan O ve N atomları arasında proton (hidrojen) transferiyle de sınıflandırılırlar. Bu bileşikler ısı veya ışık ile etkileştiklerinde, molekül içersinde  $\pi$  elektron düzenlenimi değişerek fenolik oksijene bağlı proton imin grubuna bağlı azot atomuna transfer olur (Ünver ve Durlu, 2003). Bu olay tersinir olup aynı zamanda bileşiğin renginin de değişmesine neden olur. Proton aktarımı ısı ile gerçekleşirse termokromik, ışık ile gerçekleşirse fotokromik olarak adlandırılırlar. Fotokromik ve termokromik bileşiklerin bu özellikleri, teknolojiye radyasyon şiddeti ölçümünde, optik bilgisayarlar ve görüntü sistemlerinin geliştirilmesinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bunlara ek olarak termokromik ve fotokromik Schiff bazları üzerine yapılan bazı araştırmalar; termokromik özellik gösteren moleküllerin düzlemsel, fotokromik özellik gösterenlerin ise düzlemsel olmadıklarını göstermiştir (Dürr, 1989)

Çalışılan üç molekülün düzlemselliği incelendiğinde, (I) ve (II) bileşiğinin aromatik halkaları arasındaki dihedral açı sırasıyla  $6.714(19)^\circ$  ve  $8.353(6)^\circ$  olarak belirlenmiş olup hemen hemen düzlemseldir. Molekül (III) için aromatik halkalar arasındaki açı ise  $42.5389(18)^\circ$  olup molekül düzlemsel değildir. Bu sonuçlara göre (I) ve (II) molekülü termokromik özellik gösterirken, (III) molekülü fotokromik özellik göstermektedir.

## 5.2. IR Çalışmaları

Kristal yapısı incelenen Schiff bazı moleküllerinin IR spektrumları deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiş ve elde edilen veriler karşılaştırılmıştır.

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

Moleküllerin IR spektrumları incelendiğinde, dört karakteristik pik (O – H, N – H, C – O ve C = N) göze çarpmaktadır ve her molekül için bu frekans değerleri Tablo 20’de verilmiştir. (I) ve (III) molekülünde O – H, C – O ve C = N titreşim modlarının varlığı molekülün enol – imin formda olduğunu gösterirken, (II) molekülünde N – H , C – O ve C – N titreşim modlarının varlığı yapının zwitteriyonik formda olduğunu göstermektedir.

Tablo 20. Moleküllerin bazı titreşim frekansları

Molekül	O – H (cm <sup>-1</sup> )	N – H (cm <sup>-1</sup> )	C – O (cm <sup>-1</sup> )	C – N (cm <sup>-1</sup> )	C =N(cm <sup>-1</sup> )
I	3420	-	1256	-	1590
II	-	3414	1311	1615	-
III	3420	-	1337	-	1612

### 5.3. Kuramsal Hesaplamalar

Moleküllerin kuramsal hesaplarına başlarken, X – ışını sonuçlarından elde edilen koordinatlar kullanıldı. Baz seti seçilirken birkaç baz setiyle hesaplamalar yapıldı fakat en uyumlu baz setinin 6-31G(d,P) olduğu görüldüğü için hesaplamalarda bu baz seti kullanıldı. ilk olarak çalışılan moleküller için YFK/B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonu yapıldı. Her iki yöntem için elde edilen geometrilerin bağ uzunlukları ve bağ açıları KOK (Kare ortalamalarının karekökü) yöntemi kullanılarak X – ışını verileriyle karşılaştırıldı. Bu geometrik parametrelerin KOK değerleri Tablo 21’de verildi.

Tablo 21. Moleküllere ait parametrelerin KOK değerleri

Bağ uzunlukları	YFK	HF
I	0.014(Å)	0.013(Å)
II	0.0278(Å)	0.0337(Å)
III	0.014(Å)	0.032(Å)
Bağ açıları		
I	0.0861°	1.199°
II	1.22°	1.35°
III	0.793°	1.352°

KOK değerlerine bakıldığında (I) bileşiğinin bağ uzunlukları hariç diğer bütün parametrelerde YFK yönteminin daha etkili olduğu görülmektedir.

Çalışılan bütün moleküler hem keto hem de enol formda YFK yöntemi ile ayrıca optimize edilmiştir. Buradan elde edilen moleküler enerji değerlerine göre her üç molekülde enol yapıda daha karardır. YFK hesaplamaları (I) ve (III) molekülü için X – ışını sonuçlarını desteklemektedir. Fakat (II) molekülü deneysel sonuçlara göre farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebebi (II) molekülünün sahip olduğu moleküler arası etkileşimler olabilir.

Bütün moleküller için tepkime mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için moleküle ait yük dağılımını tanımlayan moleküler elektrostatik potansiyel haritası incelenmiştir. Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin, pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi betimler. MEP haritasındaki bu yerleşimler molekülün moleküler arası ve metalik bağlanmalara hangi bölgelerden sahip olabileceğini belirtmektedir. MEP haritası molekülün molekül içi ve moleküler arası etkileşimlerini iyi bir şekilde tanımlar (Poltzer ve ark., 2002). İncelenen moleküllerin moleküler elektrostatik haritalarında en negatif bölgeler oksijen atomları ve en pozitif bölgeler hidrojen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu tez çalışmasında son olarak, bileşiklerin öncü moleküler orbitalleri incelenmiştir. Elde edilen HOMO - LUMO enerjileri, HOMO – LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkları ve moleküllerin mutlak sertlik değerleri Tablo 22’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Öncü moleküler orbitaller, bir atomdan elektron eksiltmek veya atoma elektron eklemek için gerekli enerjiyi belirlemede oldukça önemlidir. Enerji diyagramında HOMO ve LUMO arasındaki bölge band aralığı olarak bilinir ve bu aralıktaki enerji farkı, molekülün uyarılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Moleküllerin öncü moleküler orbitalleri

arasındaki enerji farkları incelendiğinde, değerlerin 3.11 - 4.08 eV arasında değiştiği görülmektedir.

Tablo 22. Moleküllerin moleküler öncü orbital enerji ve sertlik değerleri (eV)

Molekül	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	$\eta = \frac{\Delta E}{2}$ (eV)
I	5.95	2.04	3.91	1.96
II	5.44	2.32	3.11	1.55
III	6.04	1.96	4.08	2.04

Mutlak sertlik derecesi ise, çeşitli elementlerin birbirleri ile yaptıkları bağların uygunluğunu tanımlar (Pearson, 1986). Bir atomun sertliği, komşu atomlardan kaynaklanan alanlara karşı nasıl davranacağını belirler. Sert atomlar zor, yumuşak atomlar ise kolay kutuplanır. Moleküllerimizin sertlik değerlerine bakarsak 1.55 - 2.04 eV aralığındadır ve yumuşak molekül oldukları söylenebilir.

## 6. ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasında Brom içeren bazı Schiff bazı moleküller X – ışınları kırınımı yöntemi, IR spektroskopisi ve kuramsal yöntemlerle incelenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak bu moleküllerin NMR, UV, Raman spektrumları kullanılarak incelenebilir. Ayrıca bu spektroskopik yöntemler kuramsal metotlarla desteklenebilir. Bunlara ek olarak moleküllerin termodinamik özellikleri, Muliken atomik yükleri ve optik özellikleri incelenebilir.

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



## 7. KAYNAKLAR

- Albayrak, Ç. ve Frank, R., Spectroscopic, molecular structure characterizations and quantum chemical computational studies of (E)-5-(diethylamino)-2-[(2-fluorophenylimino)methyl]phenol, Journal of Molecular Structure, 984 (2010) 214-220
- Alpaslan, B.Y., Alpaslan, G., Ađar, A.A., İskeleli, O.N., Öztekin, E., Experimental and density functional theory studies on (E)-2-[(2-(hydroxymethyl)phenylimino)methyl]benzene-1,4-diol, Journal of Molecular Structure, 995 (2011) 58 – 65
- Alpaslan, G., Tanak, H., Açar, A.A., Erdönmez, A., Işık, Ş., Experimental and computational studies on zwitterionic (E)-2-(1-(2-(4-methylphenylsulfonamido)ethyliminio)ethyl) phenolate, Structural Chemistry, 21 (2010) 1027 – 1036
- Alpaslan, G., Macit, M., Erdönmez, A., Büyükgüngör, O., Experimental and computational studies on zwitterionic (E)-1-((4-phenoxyphenyliminio)methyl)naphthalen-2-olate, Journal of Molecular Structure, 997 (2011) 70 – 77
- Alpaslan, B.Y., Bazı Moleküllerin Fiziksel Özelliklerinin Klasik ve Kuantum Mekaniksel Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2012.
- Atkins, P.W., 1998. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 6. Baskı, 1139s, New York.
- Atkins, P.W., Friedman, R.S., 2005. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., 588 s, New York.
- Azaroff, L.V., 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill Inc., 610s, USA.
- Becke, A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3100.
- Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L., Chang, N.-L., Patterns in hydrogen bonding-functionality and graph set analysis in crystals. Angewandte Chemieinternational Edition in English, 34(15) (1995) 1555-1573.
- Bruker, APEX2, SAINT, SADABS and SHELXTL Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2012.
- Buerger, M.J., *X-Ray Crystallography*, John Willey, 554s, New York, 1942

- Born M., Oppenheimer R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*. 389(20), 457-484.
- Boys, S.F., 1950. Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 200(1063), 542-554.
- Calligaris, M., Randaccio, L., 1987. *Comprehensive Coordination Chemistry*. 2. Cilt, (Editör: G. Wilkinson), 715-738 s, Pergamon, London.
- Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J., Flavian, S., 1964. Topochemistry. Part VI. Experiments on Photochromy and Thermochromy of Crystalline Anils of Salicylaldehydes. *Journal of Chemical Society*, 2041-2051.
- Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Pub. Com., 2. Baskı, 555s, USA, 1972
- Churchill R. V., 1963. *Fourier Series and Boundry Value Problems*. McGraw-Hill Inc., 2.Baskı, 248s, New York.
- Cramer, C. J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, 2. Baskı, 596 s, London.
- Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- Dewar, M.J.S., Zoebisch, E., Healy, E.F., Stewart, J.J.P., 1985. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3902–3909.
- Dürr, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 28 (1989) 413.
- Dolomanov , O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. ve Puschmann H., "OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program". *J. Appl. Cryst.* 2009, 42, 339-341.
- Frisch, M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Rob M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M.,Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Lui G.,Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill PMW B.,

- Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., 2004. GAUSSIAN 03, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Foresman, J. B., Frisch, E., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 305 s, USA.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., 1998. Scuseria, G. E., Robb, M.A., Cheesemann,; "Revision A.9 ed." ; *Gaussian, Inc: Pittsburgh, PA*, 356-362.
- Ferri, C., 1978. *Reaktionen der organischen Synthese*. (Editör: G. Thieme), 974s, Verlag, Stuttgart.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. Coordination Chemistry Reviews, 126,(1993) 1-69.
- Giacovazzo, C., 2002. The diffraction of X-rays by crystals. *Fundamentals of Crystallography*. (Editör: C. Giacovazzo), Oxford University Press, 153- 225 s, New York.
- Glusker, J.P., Trueblood, K. N., 1972. *Crystal Structure Analysis*. A Primer, Oxford University Press, 192s, New York.
- Roothaan C.C.J., New developments in molecular orbital theory. Reviews of Modern Physics, 23(2) (1951) 69-89.
- Roothaan, C.C.J., Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. Reviews of Modern Physics, 32(2) (1960) 179-185.
- Hadjoudis, E., Photochromic and thermochromic anils., Mol. Eng., 5(4) (1995) 301-337.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, I., Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses. Tetrahedron, 43 (1987) 1345-1360.
- Hadjoudis, E., M. Mavridis, I., Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. Chemical Society Reviews, 33(9) (2004) 579-588.
- Hanna, M. W., 1981. *Quantum Mechanics in Chemistry*. Benjamin/Cummings Pub. Co., 3. Baskı, 151s-155s, Massachusetts.
- Hartree D. R., The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: Theory and methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24(1) (1928) 89-110.
- Hathwar, V.R., Roopan, S.M., Subashini., R., Khan F.N., Row T.N.G., J. Chem. Sci. 122 (2010) 677-685.

- Hinchliffe, A., 1987. *Ab initio Determination of Molecular Properties*, Adam Hilger.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871.
- James, R. W., 1965. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. Cornell University Press, Ithaca, 44, 664s, New York.
- Jensen, F., 2007. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley and Sons, 2. Baskı, 599 s, London.
- Kaştas, G., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Frank, R., Single stranded helical chains of  $C-H\cdots\pi$  interactions further connected by halogen-halogen interactions of type I to construct supramolecular structure of (E)-5-(diethylamino)-2-[(4-iodophenylimino)methyl]phenol compound, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 94(2012) 200-204
- Kosar, B. ve Albayrak, Ç., Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78 (2011) 160-167
- Krygowski, T.M., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejcki, W., Grech, E., Szady, A., 1997. Through-resonance assisted ionic hydrogen bonding in 5-nitro-N-salicylideneethylamine. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(49), 9399-9404.
- Kohn, W., Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) (1965) A1133-A1138.
- Layer, R.W., The Chemistry of Imines, *Chemical Reviews*, 63(5) (1963) 489-510.
- Ladd, M. F. C., Palmer, R. A., 1985. *Structure Determination by X-Ray Crystallography*. Plenum Press, 586s, New York.
- Lewars, E., 2003. *Computational Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, 471s, Dordrecht.
- Levine, I. N., 1991. *Quantum Chemistry*. Allyn and Bacon, 739s, Boston, MA.
- Lowe, J. P., 1993. *Quantum Chemistry*. Academic Press, 2. Baskı, 711s, USA.
- Leach, A.R., 2001. *Molecular Modelling Principles and Applications*. Pearson Education Limited, 2. Baskı, 744s, Harlow-England.

- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B, 37(2) (1988) 785-789.
- Mckie, D., Mckie, C., 1986. *Essentials of Crystallography*. Blackwell Scientific Pub., 437s, Oxford, England.
- Monaco, H.L., Artioli, G., 2002. *Experimental Methods in X-ray and Neutron Crystallography. Fundamentals of crystallography*. (Editör: C. Giacovazzo), Oxford University Press, 2. Baskı, 295-411 s, New York.
- Mellor, J. W., 1955. *Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics*. Dover Pub., 641 s, New York.
- Müller, P., 2006. *Crystal structure refinement*. (Editör: P. Müller), Oxford University Press, 7-25s, New York.
- Merzbacher, E., 1970. *Quantum Mechanics*. John Wiley, 2. Baskı, 621s, New York.
- Messiah, A., 1968. *Quantum Mechanics*. (Editör: G.M. Temmer), North-Holland Pub., 1136s, Amsterdam.
- Ogawa, K., Harada, J., Aggregation controlled proton tautomerization in a salicylideneanilines. Journal of Molecular Structure, 647(1-3) (2003) 211-216.
- Omar, M. A., 1975. *Elementary Solid State Physics, Principles and Applications*. Adison and Wesley, 670 s, Lowell.
- Othmer, K., 1938. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience Pub., 5. Baskı, 2007, 1084s, New York.
- Pearson, R. G., Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 83(22) (1986) 8440-8441.
- Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C., The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. International Journal of Quantum Chemistry, 88(1) (2002) 19-27.
- Parr, R.G. and Yang, W., Density functional approach to the frontier electron theory chemical reactivity, Journal of the American Society, 106 (1989) 4049-4050.
- Petek, H., Albayrak, Ç., Odabağoğlu, M., genel, Ğ., Büyükgüngör, O., The proton transfer process observed in the structure analysis and DFT calculations of (*E*)-2-ethoxy-6-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol, Structural Chemistry, 21(4) (2010) 681-690.

- Park, S., Mathur, V.K., Planalp, R.P., Synthesis, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt (II) Schiff Base Complexes, Polyhedron, 17(2-3) (1998) 325-330.
- Petek, H., Albayrak, Ç., İskeleli, N.O., Açar, E. Ve Şenel, İ., Crystallographic and conformational analyses of zwitterionic form of (*E*)-2-methoxy-6- [(2-morpholinoethylimino)methyl]phenolate, Journal of Chemical Crystallography, 37,4 (2007) 285 – 290.
- Scott, A.P. ve Radom, L., Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, Journal of Physical Chemistry, 100 (1996) 16502-16513
- Sheldrick, G.M., 1997. SHELXS 97 and SHELXL 97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, University of Göttingen: Germany.
- Spek, A. L., Single-crystal structure validation with the program platon, Journal of Applied Crystallography, 36(1) (2003) 7-13.
- Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J., *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. Journal of Physical Chemistry, 98(45) (1994) 11623-11627.
- Stout, G. H., Jensen, L. H., 1989. *X-Ray Structure Determination*. John Wiley and Sons Inc., 453s, New York.
- Stout, G. H., Jensen, L. H., 1972. *X-Ray Structure Determination*. The McMillan Company, 466s, New York.
- Slater J.C., Note on Hartree's Method. Physical Review, 35 (1930) 210-211.
- Slater, J.C., Molecular energy levels and valence bonds. Physical Review, 38(6) (1931)1109-1144.
- Tanak, H., Schiff bazı ve nitril içeren bazı moleküllerin enerjilerinin, yapılarının ve elektriksel özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2010
- Tanak, H., Açar, A.A., Büyükgüngör, O., Quantum-chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies of (*E*)-2-[(2-Bromophenyl)iminomethyl]-4-trifluoromethoxyphenol, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 87 (2012) 15-24
- Temel, E., Albayrak, Ç., Odabağoğlu, M., Büyükgüngör, O., Zwitterionic (*E*)-2-hydroxy-6-[(*o*-tolyliminio)methyl]phenolate 0.07-hydrate, Acta Crystallographica Section E, 62(10) (2006) o4484-o4486.

- Ünver, H., Yıldız, M., Özay, H., Durlu, N.T., Spectroscopic study and structure of (E)-2-[(2-chlorobenzylimino)methyl]methoxyphenol, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 74 (2009) 10095 - 1099
- Ünver, H., Durlu, N.T., Crystal structure and conformational analysis of 1-[N-(2-bromophenyl)]naphthalidimine, Journal of Molecular Structure, 655 (2003) 369-374
- Viterbo, D., 2002. Solution and refinement of crystal structures. *Fundamentals of crystallography*. (Editör: C. Giacovazzo), Oxford University Press, 2. Baskı, 413-502 s, New York.
- Velde, G. Te., Bickelhaupt, F.M., Baerends, E.J., Guerra, C.F., van Gisbergen, S.J.A., Snijders, J.G., Ziegler, T., Chemistry with ADF. Journal of Computational Chemistry, 22(9) (2001) 931-967.
- Williams, D.R.,. Metals, Ligands and Cancer. Chemical Reviews, 72(3) (1972) 203-213.
- Wojciechowski, G., Ratajczak-Sitarz, M., Katrusiak, A., Schilf, W., Przybylski, P., Brzezinski, B., Crystal structure of Schiff base derivative of 2,2y-dihydroxybiphenyl-3-carbaldehyde with *n*-butylamine. Journal of Molecular Structure, 650(1-3) (2003) 191-199.
- Yıldız, M., Ünver, H., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, N.T., Tautomeric properties and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]2,5-dichloroaniline, Crystal Research and Technology, 41,6 (2006) 600-606

## **ÖZGEÇMİŞ**

1980 yılında Giresunda doğdu. İlk, Orta ve lise öğrenimini Giresunda tamamladı. 2003 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Programına kabul edildi ve 2006 yılında mezun oldu. 2007 yılında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Programına kabul edildi. Halen Giresun Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak istihdam eden Can ALAŞALVAR evli ve iki çocuk babasıdır.