



GİRESUN  
ÜNİVERSİTESİ



# FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METOKSİ GRUBU İÇEREN SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF  
BAZLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-İŞINI  
KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**FİZİK  
ANA BİLİM DALI  
Yüksek Lisans Tezi  
Gökhan KÜLÜNK  
20142101003  
Nisan 2018**

GİRESUN

**T.C.  
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METOKSİ GRUBU İÇEREN SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF  
BAZLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-IŞINI  
KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Gökhan KÜLÜNK**

**Enstitü Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı**

**: FİZİK  
: Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM**

**Nisan 2018**

**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METOKSİ GRUBU İÇEREN SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF  
BAZLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-İŞİNİ  
KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Gökhan KÜLÜNK**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

Bu tez 20/04/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Doç. Dr. Arzu ÖZEK  
YILDIRIM  
Jüri Başkanı

  
Doç. Dr. Serkan DEMİR  
Üye

  
Dr. Öğr. Üyesi Serpil  
ERYILMAZ  
Üye

Doç. Dr. Bahadır KOZ  
Enstitü Müdürü

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Gökhan KÜLÜNK  
20/04/2018

## TEŐEKKÖRLER

Lisansüstü çalıőmalarım süresince her türlü yardım ve desteğini benden esirgemeyen, her an bilgi ve tecrübelerinden yararlanabildiğim, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum ve duyacağım çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM'a,

Tezimin her aşamasında fikir ve önerileri ile yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman yardımcı olan saygıdeğer hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi M. Hakkı YILDIRIM'a,

Bana her zaman güvenen ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli anneme ve babama en içten dileklerle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜRLER .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	VIII
TABLolar LİSTESİ .....	X
ÖZET .....	XI
SUMMARY .....	XII
BÖLÜM 1. GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	3
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	4
3.1. Schiff Bazları .....	4
3.1.1. Proton Transferi .....	5
3.2. X-Işınları .....	6
3.2.1. Genel Özellikleri .....	6
3.2.2. Sürekli ve Karakteristik X-Işınları .....	8
3.3. X-Işını Kırınımı Tekniği .....	11
3.3.1. Bragg Kırınımı .....	11
3.3.2. Kristal Yapı Faktörü .....	12
3.3.3. Kırınım Şiddetini Etkileyen Durumlar .....	16
3.3.4. Kullanılan Difraktometre .....	19
3.4. Kristal Yapının Analizi .....	20
3.4.1. Yapı Çözümü .....	21
3.4.1.1. Faz Sorunu ve Elektron Yoğunluğu .....	21
3.4.1.2. Direkt Yöntemler .....	23

3.4.2. Yapı Arıtımı .....	25
3.4.2.1. Fark Fourier Yöntemi.....	25
3.4.2.2. En Küçük Kareler Yöntemi.....	26
3.4.3. Doğruluk Kriterleri.....	26
3.4.3.1. Güvenirlik Faktörü .....	26
3.4.3.2. Ağırlıklı R Faktörü .....	27
3.4.3.3. Yerleştirme Faktörü .....	27
3.4.3.4. Fark Fourier Haritası .....	28
3.4.3.5. Tahmini Standart Sapmalar.....	28
3.5. Moleküler Modelleme.....	28
3.5.1. Kuantum Mekaniksel Yöntemler .....	28
3.5.1.1. Moleküler Orbital Yöntemler.....	29
3.5.1.2. Öz Uyumlu Alan Yöntemi .....	29
3.5.1.3. Yarı Deneysel Yöntemler.....	30
3.5.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	30
3.5.2.1. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi Fonksiyonu .....	31
3.5.3. Geometri Optimizasyonu .....	32
3.5.4. Harmonik Osilatör Modeli ile Aromatiklik.....	34
<b>BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>36</b>
4.1. Genel Açıklama.....	36
4.2. (E)-2-[(4-etilfenilimino)metil]-4-metoksifenol (I) Bileşiği .....	37
4.2.1. Elde Edilmesi .....	37
4.2.2. Kristal Yapısı ve Genel Özellikleri .....	38
4.2.1. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi .....	42
4.3. (E)-4,6-dikloro-2-[(3,4-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol (II) Bileşiği .....	51

4.3.1. Elde Edilmesi .....	51
4.3.2. Kristal Yapısı ve Genel Özellikleri .....	52
4.3.3. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi .....	57
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	66
KAYNAKLAR .....	75
ÖZGEÇMİŞ .....	83



## SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

$a, b, c$	Birim Hücre Boyutları
$\gamma$ -ışını	Gama Işını
$V$	Hızlandırıcı Potansiyel
$E$	Enerji
$e$	Elektron Yükü
$c$	Işık Hızı Sabiti
$\lambda$	Dalga Boyu
$\lambda_{\min}$	Minimum Dalga Boyu
$\nu$	Frekans
$\nu_{\max}$	Maksimum Frekans
$K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}, K_{\delta}$	Karakteristik X-Işınları Pik Serisi
$d_{hkl}$	Örgü Aralığı Mesafesi
$\theta$	Kırınım Açısı
$h$	Planck Sabiti
$n$	Yansıma Mertebesi Katsayısı
$f$	Atomik Saçılma Faktörü
$E_a$	Atomun Saçtığı Dalga Genliği
$E_e$	Elektronun Saçtığı Dalga Genliği
$F_{hkl}$	Kristal Yapı Faktörü
$ F_{hkl} $	Yapı Faktörü Genliği
$I$	Işın Şiddeti

$A_{hkl}$	Gerçel Kısım
$B_{hkl}$	Sanal Kısım
$\phi_{hkl}$	Toplam Dalganın Fazı
$\rho(r)$	Elektron Yoğunluğu
$I_{hkl}$	Ölçülen Düzeltilmemiş Şiddet
$L$	Lorentz Faktörü
$P$	Polarizasyon Faktörü
$A$	Soğurma Faktörü
$E$	Sönüm Faktörü
$T$	Sıcaklık Faktörü
$K$	Skala Faktörü
$I_{hes}$	Hesaplanan Şiddet
$I_{ölç}$	Ölçülen Şiddet
$ F_{hes} $	Hesaplanan Yapı Faktörü Genliği
$ F_{ölç} $	Ölçülen Yapı Faktörü Genliği
$h, k, l$	Miller İndisleri
$\mu$	Çizgisel Soğurma Katsayısı
$R$	Güvenirlilik Faktörü
$R_{\omega}$	Ağırlıklı Güvenirlilik Faktörü
$S$	Yerleştirme Faktörü
$\Phi$	Slater Determinantı
SCF	Öz Uyumlu Alan
HF	Hartree Fock

YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
TF	Thomas Fermi
HOMA	Harmonik Osilatör Modeli ile Aromatiklik
B3LYP	Becke'nin Üç Parametrelili Karma Modeli
LYP	Lee, Yang, Parr
VWN	Vosko, Wilk, Nusair
$E_X^{LDA}$	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı Değiş-Tokuş Enerjisi
$E_X^{B88}$	Becke88 Değiş-Tokuş Enerjisi
$E_{XC}^{B3LYP}$	B3LYP Değiş-Tokuş İlgili Enerjisi
$E_C^{LYP}$	LYP İlgili Enerjisi
$E_{XC}^{B3}$	Becke3 Değiş-Tokuş İlgili Enerjisi
$E_X^{HF}$	Hartree Fock Değiş-Tokuş Enerjisi
$E_C^{GGA}$	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı İlgili Enerjisi
$E_C^{LDA}$	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı İlgili Enerjisi
$E_C^{VWN}$	VWN İlgili Enerjisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
PEY	Potansiyel Enerji Yüzeyi
RMSE	Kare Ortalama Karekök Hatası
$\epsilon$	Dielektrik Sabiti

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Schiff bazının genel yapısı.....	4
Şekil 3.2. Aldehit ve ketonlar ile Schiff bazının oluşumu. ....	4
Şekil 3.3. Keto ve enol tautomerizmi [23]. ....	5
Şekil 3.4. Elektromanyetik spektrum [1]. ....	6
Şekil 3.5. X-ışını tüpü şeması [26]. ....	7
Şekil 3.6. Sürekli X-ışını oluşum modeli. ....	8
Şekil 3.7. Karakteristik X-ışını oluşum modeli. ....	9
Şekil 3.8. Molibdenin X-ışını spektrum çizgileri (35 kV) [28]. ....	10
Şekil 3.9. X-ışınlarının atomik düzlemlerden Bragg şartına uygun yansımaları. ....	11
Şekil 3.10. Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı [33]. ....	13
Şekil 3.11. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansımaları [37]. ....	18
Şekil 3.12. Gonyometre sisteminin üstten görünümü. ....	19
Şekil 3.13. Gonyometre sisteminin yandan görünümü. ....	20
Şekil 3.14. Düzlemsel bir bileşiğin elektron yoğunluğu haritasının bir kesiti. ....	21
Şekil 3.15. İki boyutlu PEY grafiği örneği. ....	33
Şekil 3.16. Üç boyutlu PEY grafiği örneği. ....	33
Şekil 4.1. (I) bileşiğinin kimyasal diyagramı. ....	37
Şekil 4.2. (I) bileşiğinin, %30 olasılıklı termal elipsoidlerle çizilmiş moleküler yapısı (Kesikli çizgi molekül içi hidrojen bağınyı temsil etmektedir). ....	38
Şekil 4.3. (I) bileşiğinin kristal paketlenmesinde etkili olan $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri. [Simetri kodları: (i) x, 1+y, z (ii) x, -1+y, z]. ....	40
Şekil 4.4. (I) bileşiğinin C7-H7A $\cdots$ O2 <sup>i</sup> tipi moleküler arası hidrojen bağı etkileşimleri [Simetri kodu: (i) -x, -1/2+y, 1/2-z]. ....	41
Şekil 4.5. (I) bileşiğinin, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen (kırmızı) ve B3LYP/6-31++G(d,p) ile optimize edilen (mavi) geometrilerin üst üste örtüşmesi. ....	44
Şekil 4.6. (I) bileşiğinin gaz fazındaki PEY taraması. ....	45
Şekil 4.7. (I) bileşiğinin benzen çözücüsündeki PEY taraması. ....	46
Şekil 4.8. (I) bileşiğinin kloroform çözücüsündeki PEY taraması. ....	47
Şekil 4.9. (I) bileşiğinin etanol çözücüsündeki PEY taraması. ....	48
Şekil 4.10. (I) bileşiğinin DMSO çözücüsündeki PEY taraması. ....	49

Şekil 4.11. (I) molekülünün C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkalarının HOMA endekslerinin protonun oksijenden azota doğru göçü sırasındaki değişim grafiği. ...	50
Şekil 4.12. (II) bileşiğinin kimyasal diyagramı.....	51
Şekil 4.13. (II) bileşiğinin, %30 olasılıklı termal elipsoitlerle çizilmiş moleküler yapısı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir). .....	52
Şekil 4.14. (II) bileşiğinin kristal paketlenmesinde etkili olan $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri [Simetri kodları, (i): -x, 1-y, 1-z (ii): 1-x,1-y,1-z].....	54
Şekil 4.15. (II) bileşiğinin kristal paketlenmesinde etkili olan C7-H7A $\cdots$ C12 <sup>ii</sup> tipi moleküler arası hidrojen bağı etkileşimleri [Simetri kodu: (ii) -x+1, -y+1, -z+1].....	56
Şekil 4.16. (II) bileşiğinin, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen (kırmızı) ve B3LYP/6-31++G(d,p) ile optimize edilen (mavi) geometrilerin üst üste örtüşmesi. ...	59
Şekil 4.17. (II) bileşiğinin gaz fazındaki PEY taraması.....	60
Şekil 4.18. (II) bileşiğinin benzen çözücüsündeki PEY taraması. ....	61
Şekil 4.19. (II) bileşiğinin kloroform çözücüsündeki PEY taraması. ....	62
Şekil 4.20. (II) bileşiğinin etanol çözücüsündeki PEY taraması.....	63
Şekil 4.21. (II) bileşiğinin DMSO çözücüsündeki PEY taraması.....	64
Şekil 4.22. (II) molekülünün C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkalarının HOMA endekslerinin protonun oksijenden azota doğru göçü sırasındaki değişim grafiği. ...	65
Şekil 5.1. (I) bileşiğinin benzen, kloroform, DMSO, etanol çözücülerinde ve gaz fazındaki göreceli enerjilerinin karşılaştırması. ....	68
Şekil 5.2. (I) bileşiğinin proton transferi için gerekli olan enerji bariyeri ile çözücü dielektrik sabiti arasındaki korelasyon grafiği. ....	69
Şekil 5.3. (I) bileşiğinin enol-imin/keto-amin formları arasındaki enerji farkı ile çözücü dielektrik sabiti arasındaki korelasyon grafiği. ....	70
Şekil 5.4. (II) bileşiğinin benzen, kloroform, DMSO, etanol çözücülerinde ve gaz fazındaki göreceli enerjilerinin karşılaştırması. ....	71
Şekil 5.5. (II) bileşiğinin proton transferi için gerekli olan enerji bariyeri ile çözücü dielektrik sabiti arasındaki korelasyon grafiği. ....	72
Şekil 5.6. (II) bileşiğinin enol-imin/keto-amin formları arasındaki enerji farkı ile çözücü dielektrik sabiti arasındaki korelasyon grafiği. ....	73

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. (I) bileşğinin kristalografik veri ve yapı arıtım bilgileri.....	39
Tablo 4.2. (I) bileşğinin $\pi \cdots \pi$ etkileşim geometri parametreleri. ....	41
Tablo 4.3. (I) bileşğinin hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler [ $\text{Å},^\circ$ ].....	42
Tablo 4.4. (I) bileşğinin X-ışını ve DFT/B3LYP ile elde edilen bazı geometrik parametreleri ve RMSE değerleri.....	43
Tablo 4.5. (II) bileşğinin kristalografik veri ve yapı arıtım bilgileri.....	53
Tablo 4.6. (II) bileşğinin $\pi \cdots \pi$ etkileşim geometri parametreleri. ....	55
Tablo 4.7. (II) bileşğinin hidrojen bağlarına ait geometri parametreleri [ $\text{Å},^\circ$ ]. ....	57
Tablo 4.8. (II) bileşğinin X-ışını ve YFT/B3LYP ile elde edilen bazı geometrik parametreleri ve RMSE değerleri.....	58
Tablo 5.1. (I) ve (II) bileşiklerine ait bazı bağ uzunluklarının karşılaştırılması ( $\text{Å}$ )..	66

**METOKSİ GRUBU İÇEREN SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF  
BAZLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-IŞINI  
KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**ÖZET**

Bu tez çalışması kapsamında, (E)-2-[(4-etilfenilimino)metil]-4-metoksifenol (I) ve (E)-4,6-dikloro-2-[(3,4-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol (II) bileşiklerinin molekül ve kristal yapıları deneysel ve teorik yöntemlerle belirlenmiştir. Bileşiklerin tek kristal X-ışını kırınımı çalışmalarında, yapı çözümü işleminde direkt yöntemler, yapı arıtımı işleminde en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Gaussian 09W paketinde yer alan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak moleküllerin enerjiye göre optimize edilmiş geometrileri, X-ışınları ile hesaplanan geometriler arasındaki kare ortalama karekök değerleri, proton transferi sırasında toplam enerji ve aromatikliğin harmonik salıncı modeline (HOMA) göre aromatiklik değerlerindeki değişimler bulunmuştur. Katı fazda her iki bileşik de enol-imin formunu yüksek oranda tercih ederken, çözücüler içinde yapılan hesaplamalardan: (II) bileşiğinin çözücünün dielektrik sabitinin artmasına bağlı olarak keto-amin formunu daha çok benimsediği bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), Tek Kristal X-ışını Kırınımı, Schiff Bazı, Proton Transferi.

# THE EXPERIMENTAL X-RAY DIFFRACTION AND THEORETICAL INVESTIGATIONS OF STRUCTURE OF SOME SALICYLALDEHYDE DERIVATIVE SCHIFF BASES INCLUDING METHOXY GROUP

## SUMMARY

Within the scope of the thesis, molecular and crystal structures of (E)-2-[(4-ethylphenylimino)methyl]-4-methoxyphenol (I) and (E)-4,6-dichloro-2-[(3,4-dimethylphenylimino)methyl]-3-methoxyphenol (II) compounds were determined. In the single crystal X-ray diffraction studies of compounds, direct methods were used in the structure solving when least squares methods were used in structure refinements. By using density functional methods in Gaussian 09W software package, the geometry optimizations with respect to the total energy of the molecules and the root mean square error values between the X-ray and the calculated geometries were obtained. The total energy changing and the aromaticity values by means of harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA) were found during the proton transfer process by using a potential energy surface scan calculation for each molecule. In the solid state both compounds prefer highly enol-imine form while in the solvent media compound (II) prefers keto-amine more than the enol-imine form depending on the solvent dielectric constant.

**Keywords:** Density Functional Theory (DFT), Single Crystal X-ray Diffraction, Schiff Base, Proton Transfer.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Maddelerin yapısı ve özellikleri insanoğlunun baştan beri ilgisini çekmektedir. Bu nedenle insanoğlu ilk günden bugüne maddelerin yapısını araştırmaya koyulmuştur. Bu alanda yapılan deneysel çalışmalar zamanla bilgi birikimini sağlamış ve maddelerin yapılarını inceleyen bilim dalı olan kristalografi bilim dalını ortaya çıkarmıştır. Kristalografi kelimesi, yunanca “donmuş damla” anlamına gelen “crystallon” sözcüğünden türetilmiştir.

1895 yılında, Würzburg Üniversitesi öğretim üyesi olan W. C. Röntgen, vakumlu tüpler üzerinde çalışmalar yaparken tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçtiği sırada kenarda durmakta olan baryum platin siyanür kristallerinde parlama olduğunu fark etti [1]. Kristali tüpe doğru yaklaştığında parlamanın azaldığını kristalle tüp arasına başka maddeler koyduğunda parlamaların şiddetinin değiştiğini, elini koyduğunda ise parmak kemiklerinin gölgesinin oluştuğunu keşfetti. Röntgen, bu tür olaylara neden olan ışınlara o zamana kadar rastlanmamasından dolayı “X-ışını” adını vermiştir [2].

Belirli bir düzlemde bir araya gelen atomların, ortaya koydukları yerleşim düzeninin kendini üç boyutlu uzayda tekrarlaması ile oluşan periyodik yapılara kristal denilmektedir [3]. Kristal yapıların anlaşılması Walter Friedrich, Paul Knipping ve Max Von Laue ’nin 1912 yılında, X-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına uğratıldıklarını keşfetmeleri sonucu gerçekleşmiştir [4]. 1913 yılına gelindiğinde, S. L. Bragg ilk kez, X-ışınlarından yararlanarak kaya tuzu kristalinin yapısını incelemiş ve kristalin atomik yapısı ile ilgili önemli bilgiler elde etmeyi başarmıştır [5]. Böylece, kristalin en küçük birimi olan birim hücrenin uzayda yayılarak ne şekilde kristali oluşturduğu anlaşılmıştır. X-ışınları kırınım yöntemi kristalografide kullanılarak, kristal yapıların a, b, c gibi birim hücre parametreleri ve birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğu tespit edilebilir. Bunların dışında atomların

konumları, bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal yüzlerin indislenmesi ve kristalin mükemmelliği de tespit edilebilir.

İlk defa 1864 yılında Hugo Schiff tarafından [6] bir aldehit ve bir aminin reaksiyonu ile elde edilen imin gruplu bileşiklere daha sonra bulan kişinin onuruna Schiff bazı adı verilmiştir. Genel formülleri  $RCH=NR'$  şeklinde olan Schiff bazları, türetildikleri aldehitlere veya aldıkları takılara göre gruplandırılmaktadırlar. Aldıkları takılar Schiff bazlarının özelliklerini değiştirerek onlara çok yaygın uygulama alanı sağlar. Bir molekülün veya bileşiğin, ışık etkisiyle renk değiştirmesi olayı fotokromizm, ısı etkisiyle renk değiştirmesi olayı termokromizm olarak tanımlanır. Hadjoudis E. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda, keto-enol formundaki Schiff bazlarının ışığa (fotokromik) ve ısıya (termokromik) duyarlı olmaları nedeniyle renk değiştirebildikleri belirtilmiştir [7]. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm özelliklerini göstermesinde sadece proton transferi sürecinin etkisi geçerli değil, kristal moleküllerinin düzlemsel yapısı ve istiflenme biçimlerinin de etkisi bulunmaktadır [8].

Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri ilaç yapımında, boyar maddelerin üretiminde, plastik ve elektronik sanayisinde, tarım alanlarında, kozmetik ve polimer üretiminde, analitik kimya ve kristal teknolojisi gibi birçok alanlarda kullanılmaktadır [9]. Bunlardan başka, Schiff bazlarının kanserle mücadelede de reaktif olarak kullanılabilirliğini gösteren çalışmalar mevcuttur [10].

Bu tez çalışması kapsamında, (E)-2-[(4-etilfenilimino)metil]-4-metoksifenol (I) ve (E)-4,6-dikloro-2-[(3,4-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol (II) Schiff bazı bileşiklerinin kristal ve moleküler yapıları aydınlatılmıştır. Çalışmanın materyal ve yöntem bölümünde, kullanılan deneysel ve hesaplamalı yöntemler hakkında bilgiler verilmiştir. Araştırma bulguları bölümünde, üzerine çalışılan bileşiklerin nasıl sentezlendiğinin yanı sıra deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle elde edilen moleküler yapıları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapıdaki etkileşim bulguları verilmiştir. Ayrıca moleküllerin geometri parametreleri hesaplanmış ve kristal halde tercih edilen geometrilerle karşılaştırılarak paketlenmenin moleküler geometri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın son bölümünde ise elde edilen sonuçlar ortaya konmuştur.

## BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Petek, siyano grubu içeren üç veya dört aromatik halkalı ve 1,2,4-triazol türevi bileşiklerinin moleküler ve kristal yapılarını, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle çözmüştür [11].

Tefil, skuarik asit ve orotik asit ligantlarını içeren metal komplekslerinin molekül yapıları ve bu moleküllerin istiflenme biçimlerini X-ışını kırınımı tekniği ile ortaya çıkarmıştır [12].

Karabıyık, bazı radyum(II) N-Heterosiklik karben kompleks bileşiklerinin bağlanma durumlarını kuantum mekaniksel ilkeler çerçevesinde YFT yöntemiyle doğal bağ yörengensileri ve kısım yaklaşımı yardımıyla incelemiştir [13].

Tanak, altı adet Schiff baz ve bir adet ftalonitril bileşimini sentezleyerek kristal yapılarını X-ışını kırınımı tekniği ile spektroskopik özellikleri IR ve UV-VIS yöntemleri kullanarak aydınlatmıştır [14].

Kaştaş, Histamin içeren karmaşık ligantlı metal bileşikleri sentezleyip, yapısal ve manyetik özelliklerini, IR ve EPR spektroskopisi, X-ışını kırınımı, Hartree-Fock (HF) ve YFT gibi deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle incelemiştir [15].

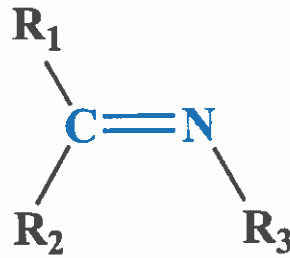
İçbudak, bazı trietanolamin-metal komplekslerinin sentezini yaparak, UV/VIS, IR ve NMR teknikleriyle spektroskopik özelliklerini açığa çıkarmıştır. Komplekslerin manyetik duyarlık ölçümlerinden spin manyetik momentlerini hesaplamış ve bütün komplekslerin yüksek spinli olduğunu rapor etmiştir [16].

Arslan, Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol Schiff bazını sentezleyip elde edilen Schiff bazının bazı lantanit nitrat tuzlarıyla yaptığı kompleks yapıları deneysel ve teorik olarak incelemiş ve spektroskopik olarak aydınlatmıştır [17].

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

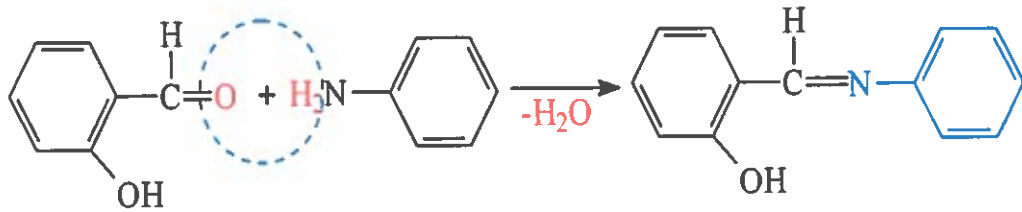
### 3.1. Schiff Bazları

Karbonil grubun (keton veya aldehit) ve primer aminin reaksiyonuyla oluşan karbonil aminin, dehidrasyonu sonucu ortaya çıkan bileşiklerdir [18]. İlk kez Schiff bazlarının ligand olarak kullanımı ise Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir [19].



Şekil 3.1. Schiff bazının genel yapısı.

İyi bir azot donör ligandı olan (-C=N-) Schiff bazları, koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti verir. Schiff bazları 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilirler [20]. Literatürde ise yapısındaki keton veya aldehit grubunun oluşturduğu bağa göre azometin, aldimin, imin, ketimin isimleriyle de anılabilmektedir [21].

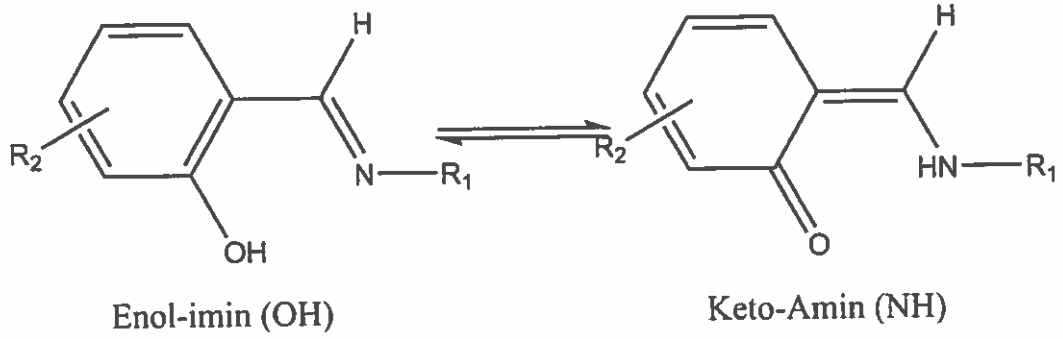


Şekil 3.2. Aldehit ve ketonlar ile Schiff bazının oluşumu.

### 3.1.1. Proton Transferi

Proton transfer tepkimeleri, asit ve bazın nötrleşme tepkimeleridir. Bu tür tepkimelerde asidin protonu, bazın ortaklaşmamış elektronu tarafından transfer edilir. Böylece oluşan (+) ve (-) yüklerin bir araya gelerek oluşturdukları tuzlara proton transfer tuzları denir [22].

Proton transferinde, protonun molekülün bir ucundan ayrılıp hızla başka bir ucundaki atoma baēlanması söz konusudur. Karbonil bileşiklerindeki protonun, molekülün bir ucundan ayrılıp hızla başka bir ucundaki atoma baēlanması olayına "Keto-enol tautomerizmi" denir.



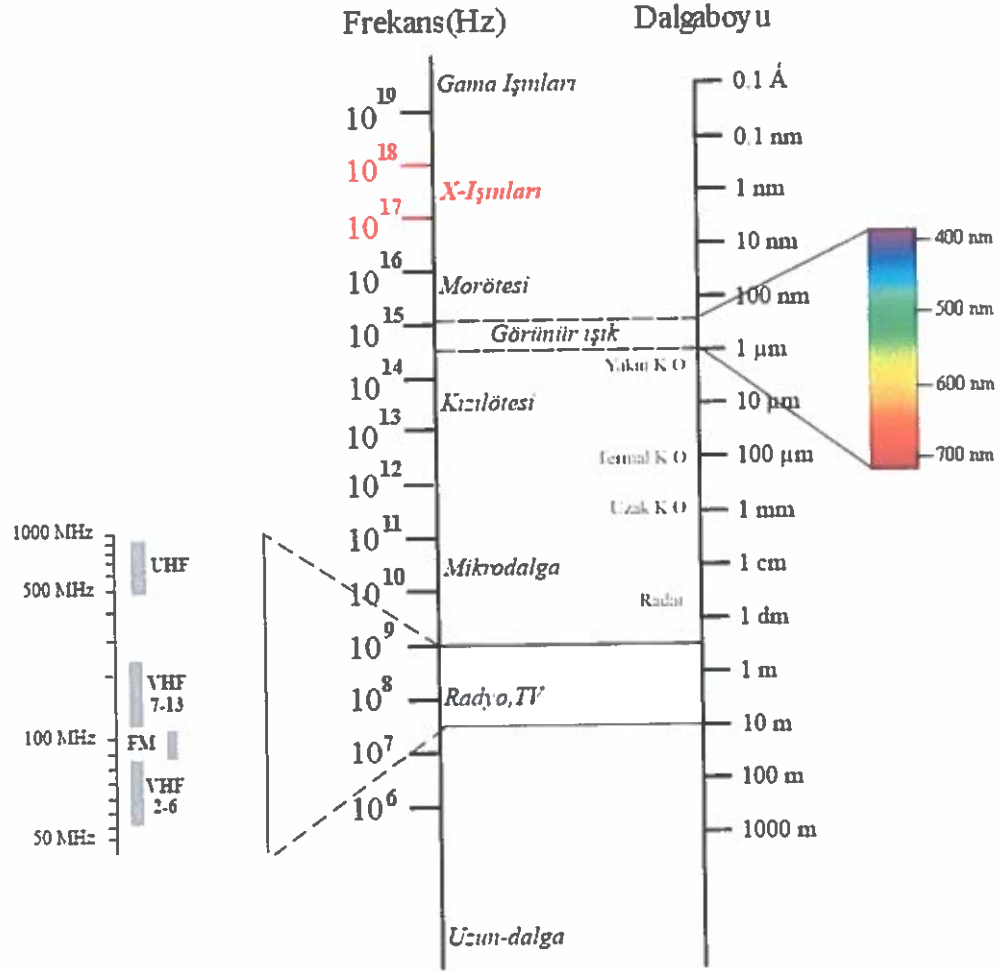
şekil 3.3. Keto ve enol tautomerizmi [23].

Proton tautomerizmi sadece karbonil bileşiklerine özgü bir olgu deēildir. Karboksilik asitlerin ve türevlerinin de keto-enol tautomerizmi göstermeleri söz konusudur.

Son zamanlarda proton transfer reaksiyonlarının farklı yaklaşımları incelenmeye başlanmıştır [24]. Molekül içi H-baēlı asitlerden ve azottan oksijene veya azottan azota proton transfer reaksiyonları bunlara örnek olarak verilebilir [25].

## 3.2. X-Işınları

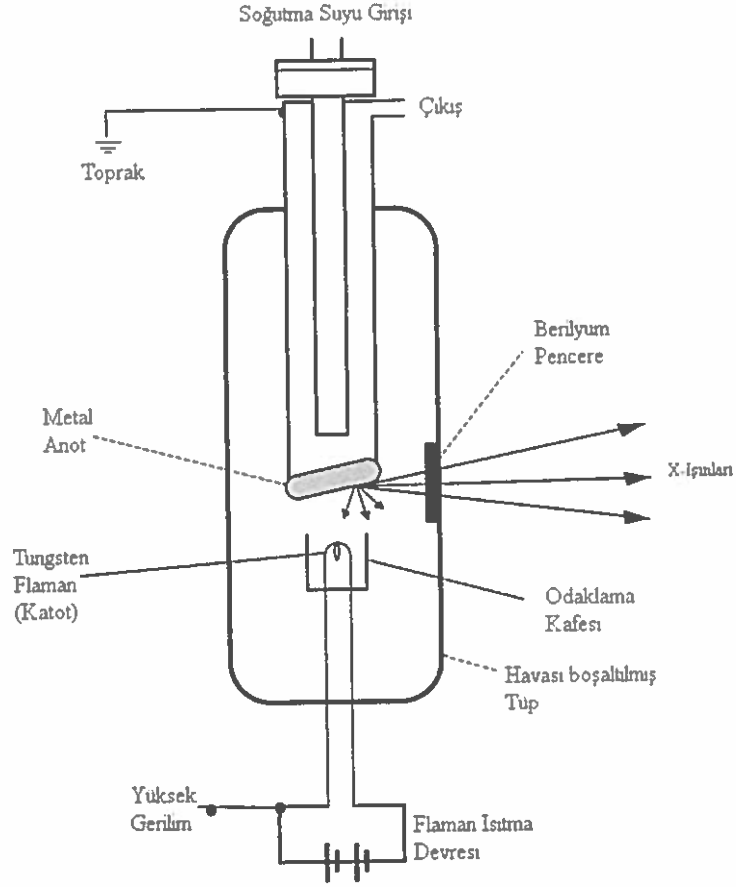
### 3.2.1. Genel Özellikleri



Şekil 3.4. Elektromanyetik spektrum [1].

X-ışınları,  $0,1$  Å ile  $100$  Å arasında dalga boyuna (Şekil 3.4'te kırmızı renkle belirtilmiş olan  $10^{17}$ – $10^{18}$  Hz frekans aralığına) sahip elektromanyetik dalgalarıdır. Elektromanyetik spektrumda (tayfa) birbirleriyle kesin olarak ayrılmayan  $\gamma$ -ışını ile ultraviyole (morötesi) ışını bölgeleri arasında bulunmaktadır. X-ışınları dalga boyu değerine göre, yumuşak (küçük dalgaboylu) ve sert (büyük dalgaboylu) X-ışınları olarak iki gruba ayrılabilir [1]. Kristalografide, dalgaboyu  $0,5$  Å ile  $2,5$  Å aralığında olan X-ışınları kullanılmaktadır.

X-ışınlarını oluşturmak için X-ışınları tüpü (katot ışınları tüpü) denen bir düzenek kullanılmaktadır. X-ışınları tüpü, içinde tungsten flmalı bir katot ve buna 0,5-1,0 cm uzaklıkta olan metal anodun yerleştirildiği, Şekil 3.5'teki gibi vakumlu bir cam tüptür.



Şekil 3.5. X-ışını tüpü şeması [26].

Anot katot arasında 100-100.000 volt arası gerilim uygulandığında, katottan çıkan ışınlar metal anoda giderler. Böylece, X-ışınları ortaya çıkar [26]. Anoda çarpan elektronlar, enerjilerinin %98 kadarını ısı enerjisine %2 kadarını da X-ışınlarına dönüştürürler. Bu nedenle X-ışını tüplerinin anotları su ile soğutulur (Şekil 3.5, "Soğutma Suyu Girişi"). Ortaya çıkan bu X-ışınları, tüpün berilyum florürlü penceresinden geçirilerek istenen madde üzerine düşürülebilir.

Bir X-ışını tüpünde meydana getirilen X-ışınları, farklı tayflarda gözlemlenebilir. Bu tayflar, sürekli ve kesikli (karakteristik) X-ışınlarıdır. X-ışınları, küçük atom numaralı

elementlerden doğrudan geçebilirlerken, ağır atom numaralı elementlerden soğurulduklarından dolayı doğrudan geçemezler.

### 3.2.2. Sürekli ve Karakteristik X-Işınları

Katot metalden kinetik enerji kazandırılarak çok yüksek hızlarda anoda doğru gönderilen elektronlar birdenbire anot hedefe vurduklarından ivmeli bir şekilde hızlarını kaybederler. İvmeli yükler elektromanyetik dalga üreteceğinden böylece her enerji düzeyinde X-ışınları ortaya çıkabilir ve böyle ortaya çıkan X-ışınlarına “sürekli X-ışınları” denir. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjileri denklem 3.1 ve minimum dalga boyları Å cinsinden denklem 3.2’deki gibi olacaktır.

$$E = eV = hu \quad (3.1)$$

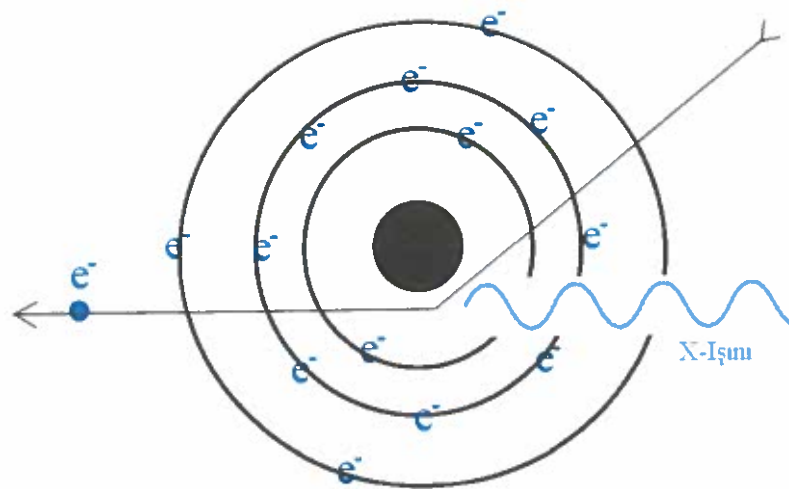
E=Enerji,  $e$ = Elektron yükü,  $V$ =Hızlandırıcı potansiyel,

$h$ =Planck sabiti,  $u$ =Frekans

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (3.2)$$

$\lambda_{\min}$ = Minimum dalga boyu,  $c$ = Işık hızı sabiti,  $\nu_{\max}$ = Maksimum frekans

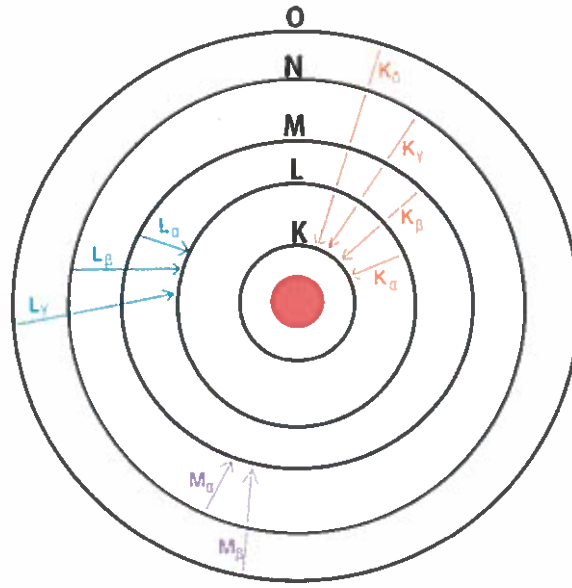
Şekil 3.6’da ise sürekli X-ışınlarının oluşumu görselleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Sürekli X-ışını oluşum modeli.

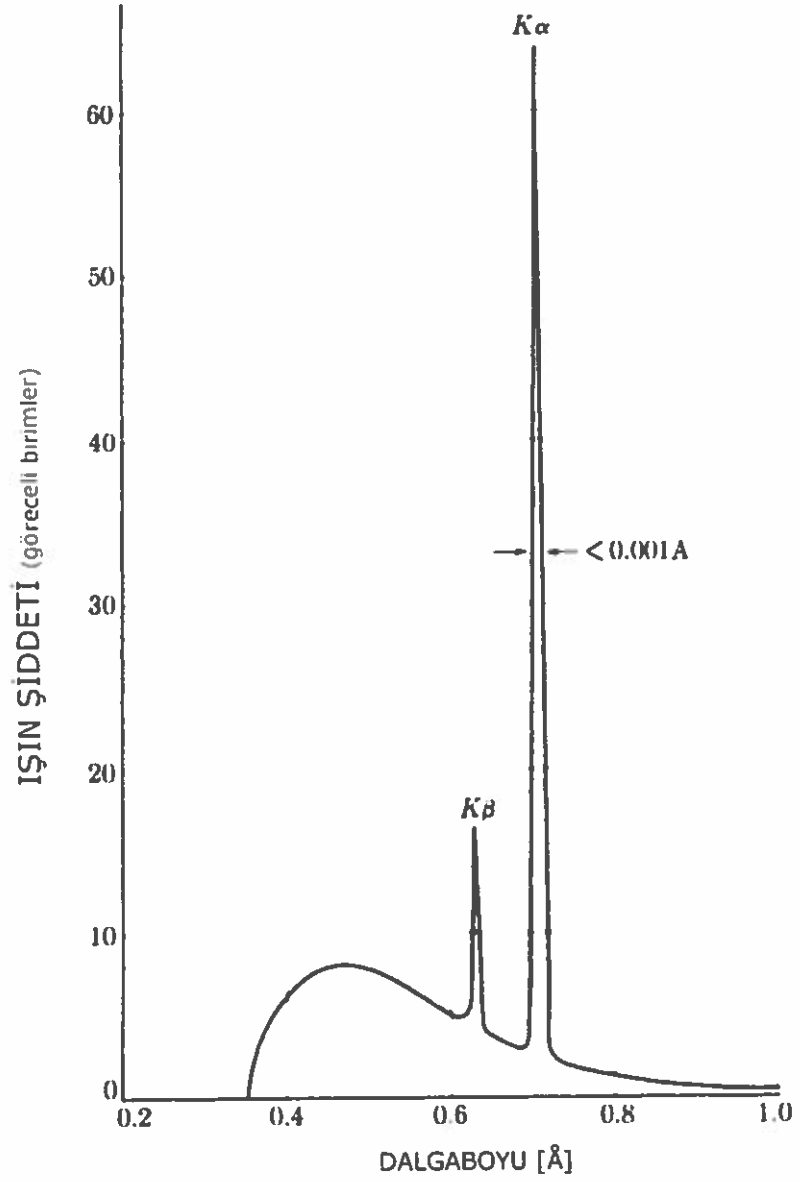


Hedefe gönderilen elektron yeteri kadar kinetik enerjiye sahip ise hedef atomun K kabuğundaki (yörüngesindeki) bir elektronu uyararak, bulunduğu yörüngeden dışarı çıkarır ve oluşan boşluk L yörüngesinden ya da M yörüngesinden gelen başka bir elektron tarafından doldurulur. Bir atomun yörüngesinde bulunan bir elektronun daha alt bir yörüngeye geçmesiyle X-ışınları ortaya çıkar. Bir kabuktan başka bir kabuğa geçiş, farklı enerji seviyelerinde olduğundan (her enerji düzeyinde olmadığından) böyle ortaya çıkan X-ışınlarına “kesikli (karakteristik) X-ışınları” denir. Şekil 3.7’de karakteristik X-ışınlarının oluşum modeli gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Karakteristik X-ışını oluşum modeli.

Bir atomdan yayılan X-ışınında hem sürekli hem de karakteristik X-ışınları bulunabilmektedir. Karakteristik X-ışınları, spektrumda ayrı ayrı çizgiler olarak gözlenir ve yayıldığı atomlar hakkında bilgiler taşır [27]. Şekil 3.8’de 3,5 kV gerilim altında, molibdenin X-ışını spektrum çizgileri görülmektedir.



Şekil 3.8. Molibdenin X-ışını spektrum çizgileri (35 kV) [28].

Karakteristik X-ışınlarının oluşabilmesi için en içteki kabukta elektron boşluklarının olması önemlidir. Şekildeki  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  çizgileri, molibden atomunun karakteristik X-ışınları çizgileri, geriye kalan çizgiler ise sürekli X-ışınları spektrumu çizgileridir. Karakteristik X-ışınları, şiddetiyle orantılı olarak  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $K_{\gamma}$ ,  $K_{\delta}$ , ... gibi isimlerle adlandırılırlar [28].

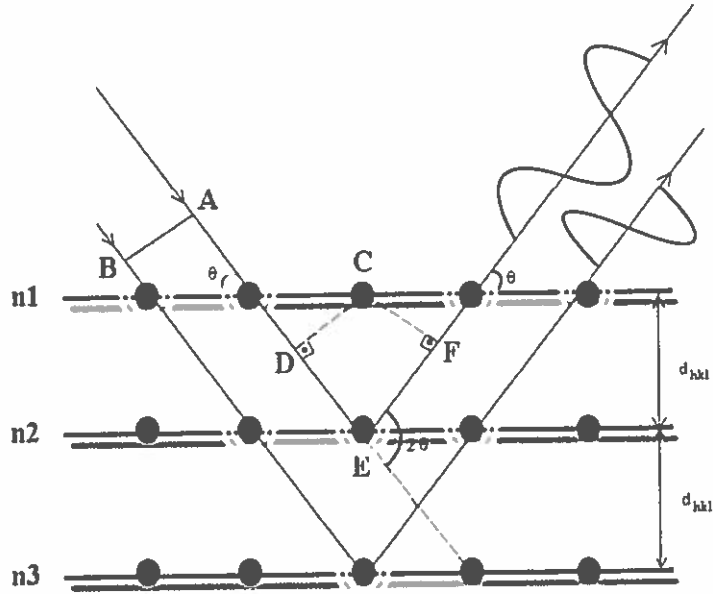
### 3.3. X-Işını Kırınımı Tekniği

Kristalin yapısını incelerken, kristalin boyutuna ve manyetik özelliklerine bağlı olarak X-ışınları, nötronlar veya elektronlar kullanılabilir. Bunlardan X-ışını kırınımı tekniği, kristal yapıların analizinde kullanılan en etkili yöntemlerden biridir.

Kristallerin, X-ışını kırınımı yönteminde kullanılması W. L. Bragg tarafından geliştirildiği için Bragg Kırınımı olarak da isimlendirilmektedir. Bu yöntem X-ışınlarının tanımlanmasında önemli olduğu kadar kristal yapıların incelenmesinde de önemli bir yere sahiptir [29].

#### 3.3.1. Bragg Kırınımı

Kristal yüzeyine düşürülen X-ışınları demeti, kristal atomlarının paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Ancak kristal düzlemleri, üzerine gelen her X-ışını demetini geri yansıtırmazlar, gelme açısı uygun değerler alan X-ışınlarını geri yansıtırlar. Bu değer, X-ışını dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlı bir değerdir. Kristal atomlarının paralel düzlemlerinden yansıyan X-ışınları, birbirini kuvvetlendirecek biçimde üst üste gelerek kırınımı oluştururlar [30].



Şekil 3.9. X-ışınlarının atomik düzlemlerden Bragg şartına uygun yansımaları.

Şekil 3.9'da gösterildiği gibi kristalin paralel atomik düzlemlerine (n1, n2, n3, ...) gelen X-ışınları, her bir düzlem tarafından yansıtılır. Yansıyan bu X-ışınları arasındaki yol farkı, X-ışınının dalga boyunun tam katları olduğunda kuvvetlendirici girişim meydana getirerek yapıcı kırınımı oluşturur. Bu olay Bragg Kırınımı Kanunu olarak tanımlanır ve matematiksel olarak denklem 3.3 eşitliği ile ifade edilebilir [31].

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.3)$$

n= Yansıma mertebesi katsayısı,  $\lambda$ = Dalga boyu,  $d_{hkl}$ = Örgü aralığı

Yansıyan X-ışınının düzlem mertebesi büyüdükçe şiddeti kısmen azalacağından daha çok birinci mertebeye yansımaları kullanılır. Bu eşitlikte  $\lambda$ , kullanılan X-ışınları difraktometresine bağlı bir değer olup, deneyde değişen  $\theta$  değerine karşılık gözlenen şiddet piklerinin d konumları hesaplanmaya çalışılır.  $\lambda$  dalga boyu ile d örgü aralıkları arasında  $\lambda \leq 2d$  eşitsizliği bulunur ki bu eşitsizlik bize Şekil 3.4'deki gibi herhangi bir elektromanyetik dalga ile kristal yapı analizi yapılamayacağını açıklamaktadır [32].

### 3.3.2. Kristal Yapı Faktörü

Kristale gelen X-ışınları, kristalin birim hücre içerisinde bulunan atomların elektronları tarafından Bragg yansıma şartını sağlayacak şekilde saçılırlar. Bir atomun X-ışınını belli bir yöne doğru saçma yeteneğine "atomik saçılma faktörü" denir. Atomik saçılma faktörü, atomun saçtığı dalga genliğinin, elektronun saçtığı dalga genliğine oranı ile bulunur. Bu durum matematiksel olarak denklem 3.4'de ifade edilmiştir.

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (3.4)$$

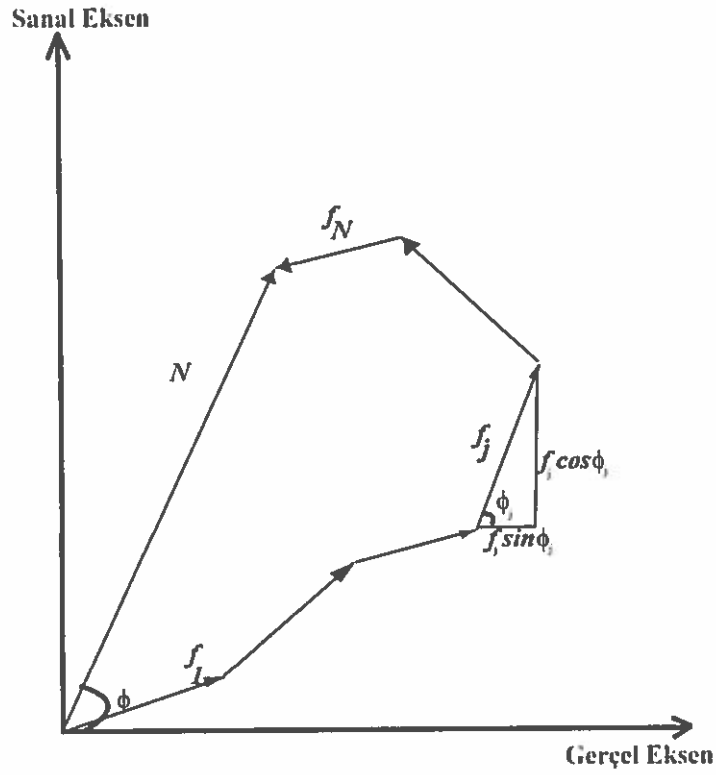
f= Atomik saçılma faktörü,  $E_a$  = Atomun saçtığı dalga genliği,

$E_e$ = Elektronun saçtığı dalga genliği

Atomik saçılma faktörü, kullanılan X-ışınının dalga boyuna, atomun termal titreşimine, atomun cinsine ve X-ışınının saçılma doğrultusuna bağlı bir değişkendir.

Kristal yapı faktörü, birim hücre içerisindeki her bir atomun saçtığı X-ışınlarının genlikleri toplamının sadece bir elektron tarafından saçılan X-ışını genliğine oranı olarak ifade edilebilir. Kristal yapı faktörü, elektron yoğunluk fonksiyonu çözümünde kullanılan yansıyan dalgaların, genlik ve faz bilgilerini taşımaktadır.

Birim hücre atomlarından saçılan X-ışınlarının bileşke şiddeti, birim hücredeki her bir atomdan saçılan dalgaların şiddetlerinin toplamına eşit olduğundan her bir saçılan dalga, kompleks üstel bir fonksiyonla ifade edilebilir. Bu bileşke şiddetin, vektörel faz diyagramı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı [33].

Bu durumda kristal yapı faktörü, denklem 3.5 ile ifade edilebilir.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\phi_{hkl}} \quad (3.5)$$

$F_{hkl}$  = Kristal yapı faktörü,  $|F_{hkl}|$  = Saçılan dalga genliği

Birim hücrenin bütün atomlarının Bragg yansıma şartını sağladığı doğrultuda kırınımına uğrattığı ışın demeti şiddeti, birim hücre içerisindeki her bir atomdan saçılan dalgaların genlikleri toplamının karesi ile orantılıdır ve denklem 3.6'da ifade edilmiştir.

$$I \approx |F_{hkl}|^2 \quad (3.6)$$

I= Şiddet

Kompleks bir nicelik olan kristal yapı faktörü, saçılan dalgaların genlik ve fazları toplamıdır. Bu durumda kristal yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot (\cos \phi_{hkl} + i \cdot \sin \phi_{hkl}) \quad (3.7)$$

eşitliği ile ifade edilir. Denklem 3.7'deki kristal yapı faktörü, saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın genliğini verir.

$$|F_{hkl}| = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

$A_{hkl}$  = Gerçel kısım,  $B_{hkl}$  = Sanal kısım

Denklem 3.8'deki gerçel ve sanal kısımlar ise denklem 3.9 ve denklem 3.10 eşitlikleri ile ifade edilebilir.

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \cos \phi_{hkl} \quad (3.9)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \sin \phi_{hkl} \quad (3.10)$$

$\phi_{hkl}$  = Toplam dalganın fazı

Birim hücre N tane atomdan oluşuyor ise kristal yapı faktörü denklem 3.11'deki gibi tanımlanabilir.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (3.11)$$

Bu durumda, j. atom için toplam yol farkı denklem 3.12'deki gibi olur ve bu yol farkından kaynaklanan toplam faz farkı ise denklem 3.13 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$\delta_j = \lambda \cdot (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.12)$$

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \delta_j = 2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.13)$$

Denklem 3.8 yeniden düzenlenirse, denklem 3.14 eşitliğine dönüşür.

$$|F_{hkl}| = \left\{ \left[ \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[ \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (3.14)$$

Buradan toplam dalganın fazı denklem 3.15, yapı faktörü ise denklem 3.16 şeklinde yazılabilir.

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}{\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.15)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3.16)$$

Burada  $hkl \rightarrow 000$  olduğunda yapı faktörü, denklem 3.17'deki gibi olur.

$$F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (3.17)$$

Bu ifade, birim hücredeki elektron sayısına eşittir [33]. N atomlu birim hücredeki atomların çevresindeki elektron bulutunu birer saçıcı merkezleri gibi düşünürsek ve x, y, z koordinatlarındaki elektron yoğunluğunu  $\rho(x,y,z)$  ile ifade edersek kristal yapı faktörü denklem 3.18 eşitliği halini almış olur [34].

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \cdot dV \quad (3.18)$$

### 3.3.3. Kırınım Şiddetini Etkileyen Durumlar

Saçılan dalgaların şiddetleri, kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır. Bu orantıyı denklem 3.19'daki gibi ifade edebiliriz.

$$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2 \quad (3.19)$$

Bu orantıyı eşitsizlik haline dönüştürmek istersek, fiziksel ve geometrik düzeltmeler uygulanabilir. Bu durumda, hkl düzlemlerinden yansıyan dalgaların şiddeti denklem 3.20 eşitliğine dönüşür.

$$I_{hkl} = L. P. A. E. T. K. |F_{hkl}|^2 \quad (3.20)$$

$I_{hkl}$ = Ölçülen düzeltilmemiş şiddet, L= Lorentz,

P= Polarizasyon, A= Soğurma, E= Sönüm,

T= Debye-Waller sıcaklık, K= Skala,  $|F_{hkl}|$ = Yapı faktörü genliği

Bu parametrelerden fiziksel düzeltme olarak tanımlananlar; E, A, T, K ve P parametreleri olup, geometrik düzeltme olarak tanımlanan ise L parametresidir. Bu parametrelerden başka anormal saçılma faktörü isminde katsayı özelliği niteliğinde olmayan bir parametre daha vardır. Kristalden saçılan X-ışınları dalgalarının şiddetleri yapı analizinde kullanılırken, bu düzeltme parametreleri uygulanarak kristal yapı faktörü değeri bulunabilir.

Kırınıma uğrayan X-ışınlarının, hesaplanan ve ölçülen yapı faktörü genlikleri birbirine eşit değildir. Bu durum, skala faktörü düzeltmesi ile denklem 3.22'deki gibi giderilebilir. Bu tez çalışmasında kullanılan program SHELXL97, Wilson istatistiği yöntemini kullanarak skala faktörü düzeltmesi hesaplamasını yapmaktadır. Daha sonra en küçük kareler yöntemi sırasında değişken bir parametre olarak işlem görmektedir.

$$I_{hes.} = K. I_{ölç.} \quad (3.21)$$

$I_{hes}$ = Hesaplanan şiddet,  $I_{ölç}$ = Ölçülen şiddet

$$|F_{hes.}|^2 = K. |F_{ölç.}|^2 \quad (3.22)$$



$|F_{hes}|$ = Hesaplanan yapı faktörü genliği,  $|F_{ölç}|$ = Ölçülen yapı faktörü genliği

Yansıma küresi (<sup>1</sup>Ewald Küresi) üzerinde bulunan herhangi bir ters örgü noktası Bragg yansıma şartını sağlamaktadır. Ters örgüdeki yansıma şartını sağlayan her bir noktanın yansıma konumunda kalma süresi birbirinden farklıdır. h, k, l düzleminin yansıma konumunda kalma süresi  $2\theta_{hkl}$ 'nin bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir. Bu durumda Lorentz faktörü düzeltilmesi,  $\omega-2\theta$  ya da  $\omega$  taramalı nokta detektörü sistemleri için denklem 3.23'deki gibi tanımlanabilir [34].

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta_{hkl})} \quad (3.23)$$

Polarize olmayan (kutuplaşmamış) X-ışınları, yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde manyetik ve elektrik alan vektörlerine sahiptirler. Bu ışınlar kristalden difraksiyona uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra şiddetlerini azaltarak polarize olurlar. Bu durumda polarizasyon faktörü düzeltilmesi denklem 3.24'deki gibi tanımlanabilir [35].

$$P = \frac{1}{2} \cdot (1 + \cos^2 2\theta) \quad (3.24)$$

Kristal içindeki atomlar sıcaklık etkisiyle titreşim hareketi yapmaktadırlar. Ancak yapı faktörü hesaplanırken birim hücre içerisindeki atomlar durgun kabul edilir. Atomun termal titreşim genliği arttıkça, elektron bulutunun daha geniş hacme yayılmasına neden olur ve atomik saçılma faktörlerinde doğrusal olmayan bir azalma meydana gelir. Kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetleri, kristal yapı faktörü genliğini etkilediğinden denklem 3.25 eşitliğindeki gibi Debye-Waller sıcaklık faktörü düzeltilmesi uygulanır [36].

$$T = \exp\left(-B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2\right) \quad (3.25)$$

$$B = 8 \cdot \pi^2 u^{-2} \quad (3.26)$$

---

<sup>1</sup> 1912 yılında Paul Peter Ewald tarafından ortaya atılan Ewald küresi, karşıt örgünün merkezinden geçen ve yarıçapı  $1/\lambda$  olan küredir [1].

B= İzotropik sıcaklık faktörü

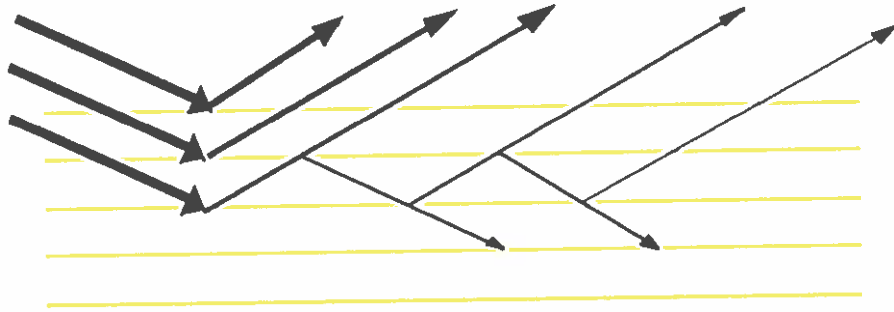
Kalınlığı  $x$  olan bir kristalden geçen X-ışını demetlerinin soğurma ve saçılmaldan dolayı şiddetinde azalmalar meydana gelir. Elektromanyetik enerji, soğurma sırasında termal enerjiye dönüşür. Kristalden geçen X-ışınlarının şiddeti ise denklem 3.27 eşitliğindeki Lambert Beer yasasıyla hesaplanabilir.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot x) \quad (3.27)$$

$I_0$ = Gelen X-ışını şiddeti,  $I$ = Geçen X-ışını şiddeti,

$\mu$ = Çizgisel soğurma katsayısı

Çizgisel (lineer) soğurma katsayısı  $10 \text{ cm}^{-1}$ 'den küçük olan ağır atomlu yapılarda, soğurma faktörü düzeltilmesi uygulanmayabilir [37]. Şekil 3.11'deki gibi kristalin paralel düzlemlerine gelen X-ışınları ilk düzlemden itibaren her alt düzlemlere geçerken şiddetlerinde azalmalar meydana gelir. Sönüm katsayısı ile bu şiddet azalmaları düzeltilebilir [38].



Şekil 3.11. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansımaları [37].

Çekirdeğin çevresinde, doğal frekanslarında titreşen ve belirli kuantum durumlarında bulunan elektronlar vardır. Eğer X-ışınları, elektronların doğal frekanslarına yakın frekanslarda gelirse, rezonans oluşabilir ve anormal saçılmalar meydana gelebilir. Bu durumda saçılma faktörünü denklem 3.28'deki gibi ifade edilebiliriz [26].

$$f = f_a + \Delta f' + i\Delta f'' = f' + if'' \quad (3.28)$$

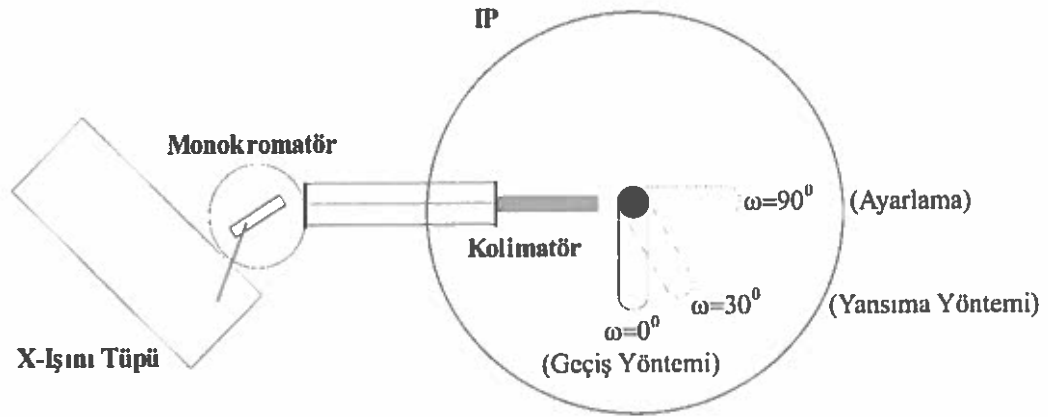
$f_a$  = Atomik saçılma,

$\Delta f'$  = Reel düzeltme,

$f''$  = Sanal düzeltme

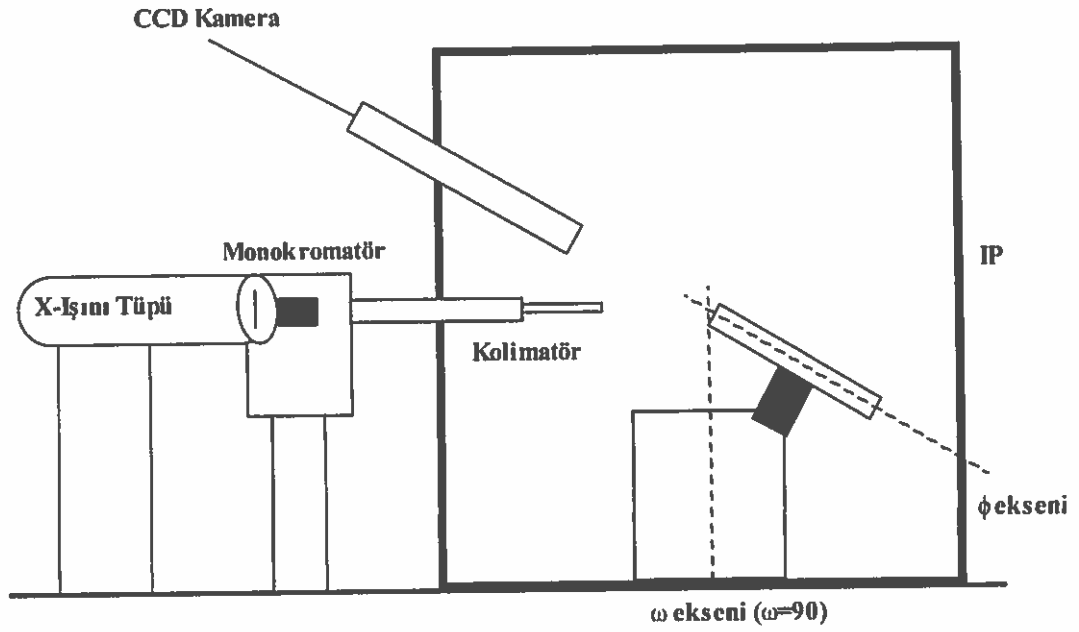
### 3.3.4. Kullanılan Difraktometre

Bu tez çalışmasında incelenen bileşiklerin kırınım verileri Stoe IPDS II difraktometre sisteminde,  $MoK_{\alpha}$  radyasyonu kullanılarak, oda sıcaklığında toplanmıştır. IPDS (Imaging Plate Diffraction System) Görüntüleme Tabakalı Difraksiyon Sistemi'nin kısaltmasıdır. Bu difraktometre sisteminde iki eksenli gonyometre bulunmaktadır. Gonyometre, verilerin toplanması amacıyla difraktometreye monte edilmiş olan kristalin farklı açılarda dönmesini sağlayan bir sistemdir.



Şekil 3.12. Gonyometre sisteminin üstten görünümü.

Monokromatize edilmiş X-ışınlarının sapmalarını azaltmak için Şekil 3.12'de görüldüğü gibi 0,5 mm veya 0,8 mm çapına sahip kolimatör kullanılır. Kristal için sağlıklı verilerin alınabilmesi için kristal boyutlarının kolimatör çapından küçük olması gerekir. En ideal kristal boyutu ise 0,2 mm civarındır.



Şekil 3.13. Gonyometre sisteminin yandan görünümü.

Kristal, gonyometre başlığına yerleştirilir ve alet içindeki yerine takılarak kolimatörün  $\phi$  ve  $\omega$  eksenlerinin çakışma noktasına gelecek biçimde ayarlanır. Şekil 3.13’de görüldüğü gibi,  $\omega$  çemberinin üzerinde ve  $\omega$  çemberine göre  $45^\circ$  eğimli  $\phi$  eksenini bulunmaktadır.  $\phi$  açısı sabit tutularak  $\omega$  açısı  $0^\circ-180^\circ$  arasında değiştirilir. Lazer ile görüntü tabakasındaki kırınım deseni okunur ve kayıt edilir [11].

### 3.4. Kristal Yapının Analizi

Kristal yapı analizi, yapının çözülmesi ve çözülen bu yapının arıtılması olmak üzere iki basamakta gerçekleşen bir süreçtir. Bu süreçler, kristal yapı analizi için geliştirilmiş özel yazılımlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

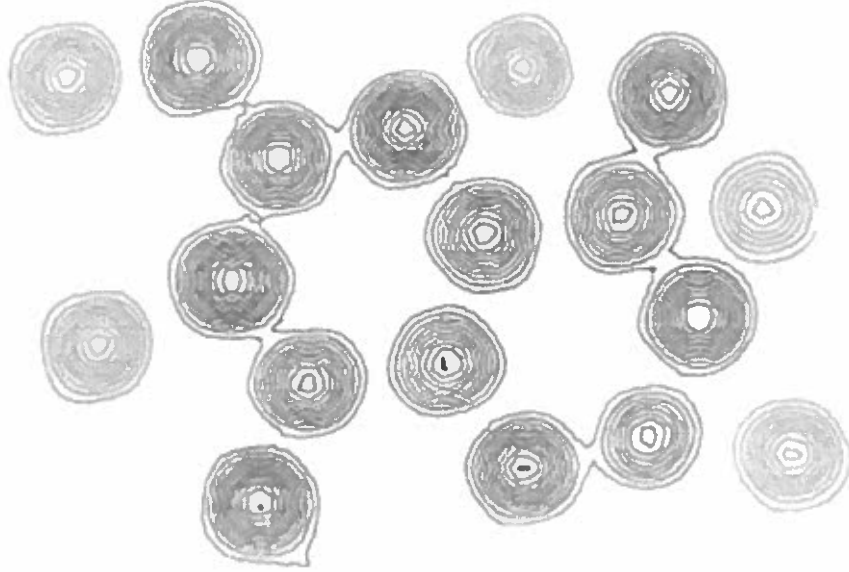
Kristaldeki atomlar yüksek elektron yoğunluğuna sahip durumdadırlar. Kristal yapının çözülmesi bize birim hücre içerisindeki elektron yoğunluğu dağılımını verir. Elektron yoğunluğu dağılımı ile incelenen kristal yapının birim hücresindeki atomların konumları belirlenir. Arıtım işlemiyle de kristal yapının çözülmesi sırasında bulunamayan hidrojen hariç atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenir. Şimdi bu basamakların nasıl yapıldığını açıklayalım.

### 3.4.1. Yapı Çözümü

#### 3.4.1.1. Faz Sorunu ve Elektron Yoğunluğu

Kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz verilerinden yola çıkarak, birim hücredeki atomların etrafında bulunan elektronların dağılımı olan elektron yoğunluğu dağılımının Fourier dönüşümü ile üç boyutlu haritasının çıkarılması kristalografinin dayanağını oluşturur.

Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonlarının Fourier dönüşümleri, yapı faktörleri olduğundan üç boyutlu periyodik yapıdaki elektron yoğunluğu fonksiyonu yapı faktörü ifadesiyle elde edilebilir.



Şekil 3.14. Düzlemsel bir bileşiğin elektron yoğunluğu haritasının bir kesiti.

Elektron yoğunluğu fonksiyonunun üç boyutlu Fourier serisi, denklem 3.29 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \cdot \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) \quad (3.29)$$

$V$  = Birim hücre hacmi,  $\vec{r}$  = Gerçek örgü vektörü,  $\vec{s}$  = Ters örgü vektörü

Eşitlikteki gerçek ve ters örgü vektörlerinin açılımları denklem 3.30 ve denklem 3.31'deki gibidir.

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (3.30)$$

$$\vec{s} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (3.31)$$

Kristal yapı faktörünü ise denklem 3.32 eşitliği ile ifade edebiliriz.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (3.32)$$

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \cos 2\pi\vec{r}_j\vec{s} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.33)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \sin 2\pi\vec{r}_j\vec{s} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.34)$$

Herhangi bir kristal yapı faktörünün faz açısını denklem 3.35'deki gibi ifade edebiliriz.

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (3.35)$$

Denklem 3.35 eşitliğini  $A_{hkl}$  ve  $B_{hkl}$ 'yi  $\phi_{hkl}$  cinsinden yazarsak,

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \cos \phi_{hkl} \quad (3.36)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \sin \phi_{hkl} \quad (3.37)$$

elde edilir. Bu durumda kristal yapı faktörü denklem 3.38 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot (\cos \phi_{hkl} + i \cdot \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\phi_{hkl}) \quad (3.38)$$

Böylece  $\phi_{hkl}$  cinsinden elektron yoğunluğu denklem 3.39'daki gibi yazılabilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \cdot \exp(-i[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}]) \quad (3.39)$$

Bragg kırınımındaki genlik ve fazların bilinmesi ile elektron yoğunluğu hesaplanabilir. Kristal yapı faktörü genlikleri deneysel olarak elde edilebilmektedir. Ancak yapı faktörü fazlarının deneysel olarak doğrudan ölçülmesi mümkün değildir. Bu durum, literatürde faz sorunu olarak ifade edilmektedir. Faz sorununu aşmak için kristal yapının bir modeli oluşturulur. Modellenen yapı ile deneysel yapı verileri örtüşür ise modelin doğru olduğu kabul edilir [39].

Faz sorununun çözümünde ilk olarak adından da anlaşılacağı gibi ağır atomlar içeren yapıların çözülmesi için bir yöntem olan “Patterson Ağır Atom Yöntemi” kullanılmıştır. 1960 yılından sonra, hafif atomlar içeren organik bileşiklerin yapısının çözülmesi için geliştirilmiş olan “Direkt Yöntemler” kullanılmaya başlanmıştır.

#### 3.4.1.2. Direkt Yöntemler

Kristal yapı çözümü yöntemlerinde, elektron yoğunluğu haritası elde edilirken genelde faz bilgisi dikkate alınmadan sonuca gidilir. Direkt yöntemlerde ise faz bilgisi ile kristal yapı faktörleri arasındaki ilişkiden yola çıkılarak doğrudan kristal yapı faktörlerinden faz bilgisinin türetilbileceği gerçeği dikkate alınır.

Direkt yöntemler ilk olarak, Harker ve Kasper tarafından [40] ortaya konulmuştur. Yöntemde, çeşitli faz bağıntıları yardımı ile deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden bilinmeyen fazlar, matematiksel olarak hesaplanmaya çalışılır. Faz sorununu çözmeyi amaçlayan doğrudan yöntemlerin dayandığı iki önemli koşul söz konusudur. Bu koşullar;

- 1) Elektron yoğunluğu, negatif değer alamaz.
- 2) Atom etrafında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren elektron yoğunluğu, pikler şeklinde olup diğer konumlarda sıfıra yakın değerler alır [37].

Birinci koşulda, birim hücrenin elektron yoğunluğunun pozitif tanımlı olması gerektiği söylenmektedir. Elektron yoğunluğu sıfır olabilir ancak negatif olamaz ( $\rho \geq 0$ ). Bu koşul, Fourier dönüşümünün birim hücre içerisinde tanımlanabilmesini sağlamaktadır. Çünkü, elektron yoğunluğu ile yapı faktörleri Fourier dönüşümleri ile

birbirinden elde edilebilen büyüklüklerdir. Fourier dönüşümleri üzerine yapılan incelemeler sonucunda bu düşünce temeli ortaya atılmıştır [41].

İkincil koşul ise atomiklik olarak isimlendirilir. Çünkü, kristal yapıdaki atomlar birbirinden ayırık küresel nesnelere olarak tanımlanmıştır. Birim hücredeki elektron yoğunluğu haritasında gözlenen maksimumların konumlarının belirlenmesi atomiklik kavramı ile açıklanır. Buradan yola çıkan Sayre [42], kendi adıyla anılan denklemi ortaya koymuştur. Daha sonra Cochran [43], atom merkezleri etrafındaki elektron yoğunluğundan hareketle matematiksel denklemler türetmiştir. Son olarak Zachariasen bilinmeyen fazların sembollerle temsil edilebileceği fikrini ileri sürmüştür [44].

$\rho(r)$  ve  $\rho^2(r)$  için  $F_h$  ve  $G_h$  yapı faktörleri,  $f_h$  ve  $g_h$  ise atomik saçılma faktörleri olarak denklem 3.41'deki gibi ele alındığında,

$$F_h = \frac{f_h}{g_h} \cdot \frac{1}{V} \sum_k F_k \cdot F_{h-k} \quad (3.41)$$

Tüm atomların aynı olduğu durumlar için yapı faktörleri arasındaki ilişkiyi gösteren Sayre denklemi yazılabilir ve bu denklem simetri merkezinin olup olmamasından bağımsızdır. Simetri elemanlarından birinin inversiyon (terslenme) simetrisi olan uzay grubuna sahip yapılara simetri merkezli yapılar denir. Bu yapılarda faz belirleme süreci, simetri merkezi olmayanlardan daha kolaydır. Yapı faktörünün faz açısı  $0^\circ$  veya  $180^\circ$  değerini alan simetri merkezli yapılarda faz değeri yapı faktörünün genliğini değiştirmeyecektir. Simetri merkezli olmayan yapıların ise faz açıları tüm değerleri alabilir. Sayre denkleminin gerçel ve sanal kısımları birbirine oranlanırsa denklem 3.42 eşitliği elde edilir.

$$\tan(\Phi_h) = \frac{\sum_k |F_k F_{h-k}| \cdot \sin(\Phi_h + \Phi_{h-k})}{\sum_k |F_k F_{h-k}| \cdot \cos(\Phi_h + \Phi_{h-k})} \quad (3.42)$$

Bu eşitlikte,  $F_h$  yapı faktörü yerine  $E_h$  normalize yapı faktörü cinsinden tekrar yazılacak olursa simetri merkezi olmayan kristallerin fazlarının belirlenmesinde kullanılan tanjant denklemi, denklem 3.43'deki gibi elde edilir.



$$\tan(\Phi_h) = \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cdot \sin(\Phi_h + \Phi_{h-k})}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cdot \cos(\Phi_h + \Phi_{h-k})} \quad (3.43)$$

Tanjant denklemi kullanılarak, fazı bilinen yansımalarla yola çıkılarak faz bilgisi bulunmayan yansımaların fazları elde edilebilir [45].

### 3.4.2. Yapı Arıtımı

Bir kristal yapının analizinde ilk olarak, atomlarının konumları kısmen belirli olan bir model yapı oluşturulur. Daha sonrasında oluşturulan bu model yapının, gerçek yapıya tam olarak uyuşması sağlanır. Bu aşamada kristal yapının arıtımı işlemi gerçekleştirilir. Arıtım sırasında, modeldeki elektron yoğunluklarından, deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelenleri bulunur. Karşılık gelen elektron yoğunlukları bulunurken atomik parametreler sistematik olarak değiştirilerek yorumlanır.

Arıtım işleminde, yapı çözümü sırasında ortaya çıkarılmayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenir. Bu işlemler sırasında “Fark Fourier” ve “En Küçük Kareler” yöntemleri kullanılır.

#### 3.4.2.1. Fark Fourier Yöntemi

Bu yöntemde, deneysel elektron yoğunluğu ile hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki farklar incelenir. Deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölç.}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{ölç.} \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.44)$$

ve hesaplanan elektron yoğunluğu Fourier sentezi yardımıyla,

$$\rho_{hes.}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes.} \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.45)$$

eşitliğiyle yazılabilir. Bu elektron yoğunlukları arasındaki fark,

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç.} - \rho_{hes.}) \quad (3.46)$$

denklem 3.46 eşitliğindeki gibi tanımlanırsa ve denklem 3.44 ile denklem 3.45 eşitliklerini denklem 3.46'da yerlerine yazarsak, denklem 3.47 eşitliği elde edilmiş olur.

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{h,k,l} [F_{\text{ölç.}} - F_{\text{hes.}}] \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.47)$$

Eğer, hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları birbirine eşit ise  $\Delta\rho(r)$  değeri sıfır çıkacak ve Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmeyecektir. Yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar, hidrojen atomları ve bu atomların atomik konum ve titreşimleri gibi parametreleri de Fark Fourier yöntemiyle bulunabilir [34].

### 3.4.2.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Birçok sayıda ölçümü yapılmış bir fiziksel büyüklüğün ölçümlerinde sadece tesadüfi hatalar içeriyor ise ölçülen büyüklüklerin hatalarının kareleri toplamını minimum yapan değer bulunarak hatalar en aza indirilebilir. Kristal yapı arıtımı işlemlerinde en küçük kareler yöntemi kullanılarak, ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi sağlanır. Hesaplanan ve deneysel yapı faktörü değerleri arasındaki fark bu yöntem ile en aza indirilebilir. Taylor serisi yardımıyla en küçük kareler yöntemi denklem 3.48 eşitliği ile ifade edilebilir. Denklemdaki  $w$ , toplam yansımalar üzerinden alınır ve her yansıma için belirlenir [46].

$$D = \sum_{hkl} w \cdot (|F_{\text{ölç.}}(hkl)| - |F_{\text{hes.}}(hkl)|)^2 \quad (3.48)$$

$w$ = Ağırlık çarpanı

### 3.4.3. Doğruluk Kriterleri

#### 3.4.3.1. Güvenirlik Faktörü

Güvenirlik faktörü, hesaplanan model ile deneysel modelin birbirine ne kadar iyi uyduğunu belirler. Güvenirlik faktörü denklem 3.49'da tanımlanmıştır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (||F_{ölç.}(hkl)| - |F_{hes.}(hkl)||)}{\sum_{hkl} (|F_{ölç.}(hkl)|)} \quad (3.49)$$

R'nin sayısal değeri sıfıra ne kadar yakın ise güvenilirlik o kadar fazladır. Kristal yapı arıtımı başlangıcında R, genellikle 0,4 değerinden büyüktür ancak arıtım sonunda bu değer 0,06 değerine kadar düşebilmektedir.

### 3.4.3.2. Ağırlıklı R Faktörü

Yapı analizinin arıtım aşamasındaki bir diğer faktörü ise bazı büyük yanlış yansımaları en iyi gerçek yapıya yaklaştıran ağırlıklı R faktörüdür. Ağırlıklı R faktörü ( $R_\omega$ ) denklem 3.50'de tanımlanmıştır.

$$R_\omega = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega \cdot (||F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2|)^2}{\sum_{hkl} \omega \cdot (|F_{ölç.}(hkl)|)^2}} \quad (3.50)$$

Burada  $\omega$  ağırlık fonksiyonudur.  $\omega=1$  için bütün yansımalar eşit ağırlıktadır.  $R_\omega$  ve R birbirine yakın değerlere sahiptirler [47].

### 3.4.3.3. Yerleştirme Faktörü

Arıtım işleminde en küçük kareler yöntemiyle elde edilen diğer bir faktör ise yerleştirme faktörüdür. Yerleştirme faktörü S ile gösterilir ve Goodness of Fit ismiyle bilinir. GooF, GoF, Goff gibi kısaltmalarla da ifade edilebilir. Hesaplanan yapı faktörü ile deneysel yapı faktörü arasındaki farkın bir ölçütüdür ve bir birimde gözlenen standart sapma olarak da adlandırılır. GooF değerinin 1'e yakın olması istenir [34]. Yerleştirme faktörü denklem 3.51 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_{ölç.}^2(hkl) - F_{hes.}^2(hkl))^2}{n - m}} \quad (3.51)$$

$n$ = Yansıma sayısı,  $m$ = Toplam parametre sayısı

#### 3.4.3.4. Fark Fourier Haritası

Artılmış modelin deneysel modele ne kadar iyi uyum gösterdiğini kontrol etmek için karşıt uzay ölçümü olan R faktörü tanımlanır. Bu değerin  $1 e/\text{Å}^3$  ten küçük olması beklenir.

#### 3.4.3.5. Tahmini Standart Sapmalar

Yapı çözümü işlemi bittikten sonra atomik parametrelerin hassaslığına bakmamız gerekir. Yapının hassas çözümü için bağ uzunluğunun 0,01 Å, koordinatları 0,001 ve açıları ise  $1^\circ$  değerlerinden küçük, standart sapmalarda olmalıdır [36].

### 3.5. Moleküler Modelleme

Bir molekülün konformasyonu, molekülün kovalent yapısında bir değişiklik yapmadan molekülün içerdiği tek bağlar çevresindeki dönmelerle değiştirilerek elde edilir. Moleküler modelleme sayesinde moleküllerin en düşük enerjili konformasyonlarını, enerjilerini ve moleküler sistemlerin davranışlarını analiz edebiliriz. Bunların yanında yapısal parametreler de hesaplanabilir [48].

Moleküler modelleme ile molekülün enerji ifadesini elde etmek için iki farklı yöntem kullanılabilir. Bunlar moleküler mekanik yöntemler ve kuantum mekaniksel yöntemler olarak adlandırılmaktadırlar. Kuantum mekaniksel yöntemler yarı deneysel, ab-initio, öz uyumlu alan (SCF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) gibi yöntemleri içermektedir. Moleküler mekanik yöntemler ise kuvvet alanları ve parametrelerine göre sınıflandırılabilir [49]. Moleküler mekanik hesaplamalarında moleküldeki atomlar topa, atomlar arası bağlar ise yaya benzetilir. Böylece Newton'un ikinci hareket yasası ve klasik mekanik yasaları kullanılabilir [26].

#### 3.5.1. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Kuantum mekaniksel yöntemler, kuantum mekaniğin ilkelerini kullanarak kristal moleküle ait enerji ve diğer parametreleri bulmak için Schrödinger denklemlerini çözer. Moleküler mekanik yöntemlerinden tamamen farklı bir yaklaşıma sahiptir. Moleküler mekanik yöntemlerinden en belirgin farkı ise atomlardaki kovalent bağlarını açıklayabilmesidir. Ayrıca kuantum mekaniksel yöntemler, molekülün

birçok elektronik ve geometrik özelliklerini açıklarken atomik orbitallerin doğrusal bileşimi sonucu elde edilen moleküler orbital kavramlarını kullanır.

### 3.5.1.1. Moleküler Orbital Yöntemler

Moleküler orbital (Ab-initio) yöntemleri, yarı deneysel ve moleküler mekanik metotların tersine, molekül içi temel fiziksel sabitler (Planck sabiti, ışık hızı, elektron kütlesi gibi) haricinde deneysel değerlerle ilgilemeden tek elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemlerini çözebilmektedir. Ancak çok elektronlu sistemlere ait Schrödinger denklemlerin çözümü teorik olarak da çok zor olduğundan, çözerken yoğunluk fonksiyon teorisi ve öz uyumlu alan gibi farklı matematiksel yaklaşımlardan yararlanmaktadır [50].

Ab-initio hesaplamalarının avantajları deneysel sonuçlardan bağımsız olması, geniş aralıklı sistemler için pratik olması ve uyarılmış ya da bozulmuş durumlar için hesaplamalar yapabilmesi şeklinde sıralanabilir. Dezavantajları ise yüksek değerlerde bilgisayar hafızasına gereksinim duyması, maliyeti büyük (pahalı) yöntemler olması ve hesaplama süresinin molekül veya moleküler sistemlerin elektron sayılarına bağlı olması söylenebilir [51].

Moleküler orbital yönteminin son yıllarda popüler olmasının nedeni, hesaplamalar yaparken deneysel verilerden bağımsız olarak kullanılabilmesidir.

### 3.5.1.2. Öz Uyumlu Alan Yöntemi

Hartree Fock (HF) veya öz uyumlu alan yaklaşımı (Self Consistent Field / SCF), karmaşık moleküller için kullanılan bir yaklaşım yöntemidir [52]. Moleküler orbital hesaplamalar bu yönteme dayanmaktadır.

Zamandan bağımsız parçacık modelini ve Pauli dışarlama ilkesini temel alan SCF yöntemi, ilk olarak Hartree tarafından formüle edilmiştir. Bu modele göre, her elektron sabit çekirdek potansiyelinde ve etkin potansiyelde hareket etmektedir. Elektronlar, çok elektronlu sistemlerde kendilerine ait dalga fonksiyonuna sahiptir.

Fock ve Slater, Hartree yönteminin genelleştirmesini yapmışlardır. N elektronlu dalga fonksiyonunun bir  $\Phi$  Slater determinantı ya da bireysel elektron spin

yörüngesilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. Daha sonra Slater determinantı varyasyonlu yöntemler kullanılarak en iyi bireysel elektron spin yörüngesileri elde edilir. Hartree Fock (HF) yöntemi atomlara uygulanabildiği gibi molekül ve katı elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilir.

SCF yönteminin en önemli dezavantajı, anlık elektron-elektron etkileşimlerini dikkate almamasıdır. Bu nedenle SCF yöntemi, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu durum ab-initio yöntemlerinde elektron korelasyon etkisi biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesi ile çözülmeye çalışılır.

### 3.5.1.3. Yarı Deneysel Yöntemler

Ab-initio yöntemlerinde hesaplamalar uzun sürdüğü için sınırlı bir uygulanabilirliği vardır. Baz fonksiyonları sayısının atom sayısının 4. kuvvetiyle orantılı olması Hartree-Fock yönteminin sınırlılığıdır. Yarı deneysel yöntemler bu sınırlılığı, bazı deneysel sonuçlardan yararlanarak iki elektron integrallerini kısıtlamasıyla, baz fonksiyonları sayısının atom sayısının 3. kuvvetiyle orantılı hale getirmiştir. Böylece ab-initio yöntemlerine göre hata payı artırılmış ancak hesaplama süresi azalmış ve uygulanabilirliği yükselmiştir [53].

Hartree-Fock yönteminin iyileştirilmiş hali, yarı-deneysel yöntemlerdir. İyileştirmeler Fock matrisinin oluşturulması sırasında yapılır. Önce Fock matrisi oluşturulur sonra iteratif olarak çözümü yapılır.

Yarı deneysel yöntemlerin diğer bir önemli özelliği sadece değerlik elektronlarını dikkate almasıdır. Kor-kor itme fonksiyonundaki kor elektronlarının, nükleer itme enerjisi ile birlikte ele alınmasını öngörmektedir [54].

### 3.5.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Literatürde yoğunluk fonksiyonel teorisi, YFT kısaltmasıyla veya İngilizce karşılığı olan Density Functional Theory kısaltması olan DFT ile karşımıza çıkabilmektedir. Hesaplamalarında dalga fonksiyonu yerine deneysel olarak gözlenebilen elektron yoğunluğunu kullanır. Elektronik enerjinin taban durumu, elektron yoğunluğu ile tam olarak belirlenebilmektedir.

Enrico Fermi ve P.A.M. Dirac'ın 1920 yıllarında birbirlerinden bağımsız olarak ideal bir elektron gazı üzerine yaptıkları çalışmalar sonucunda atomik ve moleküler özelliklerin elektron yoğunluğu üzerinden hesaplanabileceği fikri ile ortaya çıkmıştır. Thomas ve Fermi, atomları serbest elektron gazı içindeki pozitif merkezler modeli olarak ele aldılar ve bu model Thomas-Fermi (TF) modeli olarak anıldı. Daha sonra Dirac tarafından TF modeli değiş-tokuş etkisini içerecek şekilde geliştirildi ve Thomas-Fermi-Dirac modeli olarak literatüre girdi. Ancak bu model atomlar için deneysel sonuçlarla uyumlu olsa da moleküller için başarısız oldu [55].

### 3.5.2.1. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi Fonksiyonu

Çok parçacıklı bir sistemin toplam enerjisini veren değiş-tokuş korelasyon potansiyelindeki  $\vartheta_{XC}$  açık olarak bilinmediği için YFT yönteminde bazı yaklaşımlar kullanılarak potansiyel önerilerinde bulunulabilir. Bu yaklaşımlar aşağıda açıklanmaktadır.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approach / LDA): Elektronik yoğunluğu  $\rho$ 'nun çok yavaş değiştiği sistemler için geliştirilmiş bir yaklaşımdır. 'Yerel' ifadesi, elektronik yoğunluğun sadece konuma bağlı olarak hesaplanmasındandır. YFT 'nden önce Slater tarafından bulunan  $X_\alpha$  yaklaşımı, LDA'nın indirgenmiş halidir [56].

Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı: Yerel yoğunluk yaklaşımından farkı  $\vartheta_{XC}$  potansiyeli ele alınırken parçacıkların spinleri de göz önüne alınır. Yukarı ve aşağı spine sahip  $\Psi_\alpha^{KS}$  ve  $\Psi_\beta^{KS}$  Kohn – Sham orbitallerin farklı uzaysal orbitallermiş gibi ele alınır ve  $\rho_\alpha$  ile  $\rho_\beta$  elektron yoğunlukları bulunur [57]. Bir ya da daha fazla çiftlenmemiş elektronlu sistemlere uygulanabilirliği ve sıradan moleküllerde bile kesin olmayan  $E_{XC}$  fonksiyoneli kullanıldığından yerel spin yoğunluk yaklaşımı yöntemi tercih edilir.

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approach / GGA): Atom veya moleküldeki elektron yoğunluğu, konuma bağlı olarak değişir. Konuma bağlılığın nasıl olduğu noktasal değerlerin yanında, ele alınan nokta komşuluğunda da yoğunluğun nasıl değiştiğinin bilinmesi ile mümkündür. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında elektronik yoğunluğu hesaplarken, ilgili noktadaki değer ile o noktadaki gradyent de ele alınır [58].

Hibrid (Harman) Fonksiyoneller: Farklı yaklaşımlarla tanımlanmış değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonellerinin, belirli ağırlık faktörleriyle çarpılarak bütünleşik halde kullanan fonksiyonellerdir. 1993 yılından sonra HF değiş-tokuş teriminin fonksiyonellere dahil edilmesiyle kullanılmaya başlanmıştır. Literatürde en çok ele alınan hibrid fonksiyonel B3LYP fonksiyoneldir. Becke'nin üç parametrelili B3 fonksiyoneli türetilmiştir. Becke'nin üç parametrelili değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli denklem 3.52 ile ifade edilebilir.

$$E_{XC}^{B3} = a. E_X^{HF} + (1 - a). E_X^{LDA} + b. \Delta E_X^{B88} + c. E_C^{GGA} + (1 - c). E_C^{LDA} \quad (3.52)$$

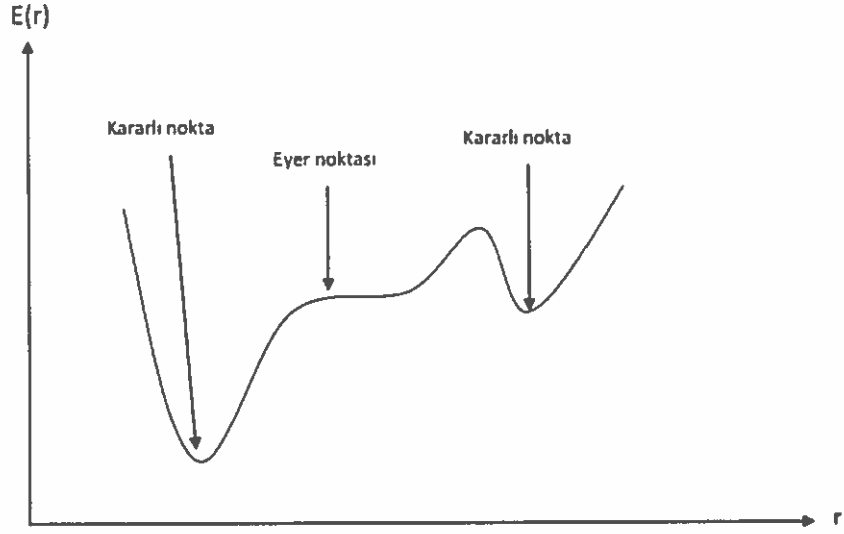
a, b ve c moleküler atomizasyon enerjileri için hesaplanan değerlerle uyumlu deneysel parametrelerdir. LYP (Lee, Yang, Parr) ve VWN (Vosko, Wilk, Nusair) korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak B3LYP harman fonksiyoneli oluşturulmuştur. Bu tez çalışmasının teorik hesaplamalarında denklem 3.53'de ifade edildiği gibi B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır [59].

$$E_{XC}^{B3LYP} = (0,20). E_X^{HF} + (0,80). E_X^{LDA} + (0,72)\Delta E_X^{B88} + (0,81). E_C^{LYP} + (0,19). E_C^{VWN} \quad (3.53)$$

### 3.5.3. Geometri Optimizasyonu

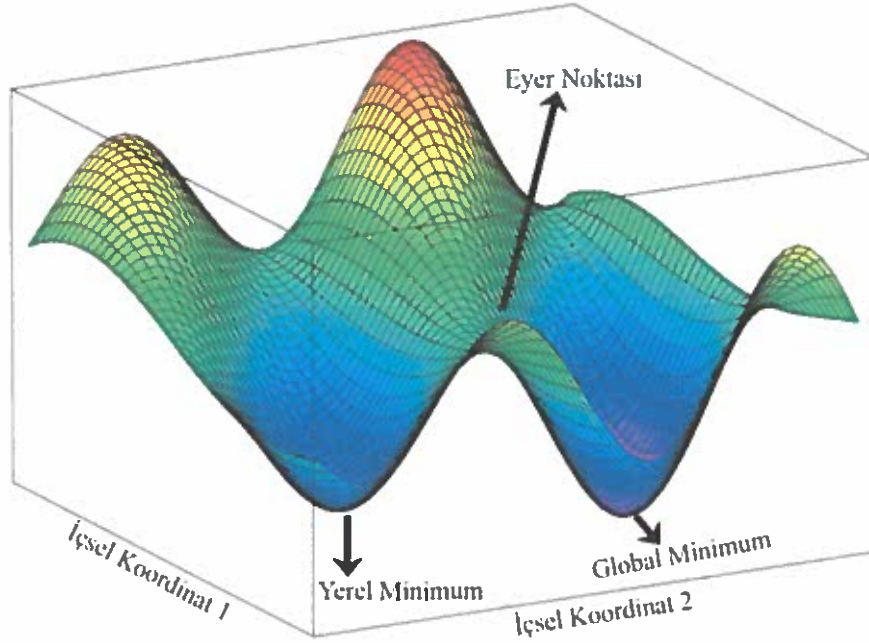
Moleküler enerjisinin ve diğer özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında, molekülün geometrisinin önemi büyüktür. Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Bu nedenle molekül enerjisinin hesaplanmasında molekül geometrisinin önemi büyüktür. Molekül geometrisindeki küçük değişiklikler bile, molekülün enerjisini etkiler. Geometri optimizasyonunun amacı molekülün en kararlı olduğu durumları belirlemektir. Moleküllerin en kararlı olduğu durumlar da enerjilerinin minimum olduğu atomik dizilişlere karşılık gelir [60].





Şekil 3.15. İki boyutlu PEY grafiği örneği.

Farklı molekül geometrilerinin molekül enerjisi üzerindeki etkisi, moleküle ait potansiyel enerji yüzeylerinin incelenmesi ile görülür. Bir molekülün enerjisi, çekirdeklerinin konumlarının bir fonksiyonudur. Böyle bir fonksiyon molekül içindeki atomların bütün olası dizilişlerine karşılık gelen Şekil 3.15 (iki boyutlu) veya Şekil 3.16'daki (3 boyutlu) gibi bir potansiyel enerji yüzeyi (PEY) tanımlar.



Şekil 3.16. Üç boyutlu PEY grafiği örneği.

PEY molekülün geometrisi ile enerjisi arasında matematiksel bir ilişki kurmaktadır. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki her bir nokta, farklı bir geometri tanımlar. Genel olarak geometri optimizasyonu, PEY 'deki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder [61].

Geometri optimizasyonu, tanımlanan giriş geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşarak devam eder. Dolaştığı noktadaki enerji ve gradyenti hesap ederek hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verilir. Minimumlarında ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. PEY 'de gradyent vektörü  $g$ 'nin sıfır olduğu noktalara kararlı noktalar denilir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle Hessian Matrisi kullanılarak kuvvet sabitleri ve bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise optimizasyon tamamlanmış olur [62].

Geometri optimizasyonu işlemi, optimizasyonun yapıldığı bilgisayarın işlemci hızına ve çekirdek sayısına göre zaman almaktadır. Bu tez çalışması için kullanılan bilgisayar, Intel(R) Core(TM) i5-3210M CPU 2.50 GHz işlemcisine ve 8,00 GB RAM birimine sahiptir. Çalışmada incelenen bileşiklerin optimizasyon süresi ise (I) bileşiği için 19 saat, (II) bileşiği için 22 saat sürmüştür.

#### **3.5.4. Harmonik Osilatör Modeli ile Aromatiklik**

Bir molekülün geometrisindeki değişim molekülün aromatikliği hakkında önemli bir bilgi kaynağıdır. Literatürde en çok kullanılan geometrik indekslerden biri Harmonik Osilatör Modeli ile Aromatiklik (HOMA)'dir. HOMA modeli, 1993 yılında Krygowski tarafından öne sürülmüştür. HOMA, halkalı hidrokarbon sistemlerinde C-C bağ uzunluğundaki değişimin sebep olduğu enerji değişimlerinin tahminiyle başlar. Enerji değişimleri, harmonik osilatör modeli ile tanımlanır [63]. Aromatik bileşiklerin HOMA değeri 1'e yakındır. HOMA indeksi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{N} \cdot \sum_1^n (d_{\text{opt.}} - d_i)^2 \quad (3.54)$$

N= C–C bağlarının sayısı,

$\alpha$ = Deneysel sabit (C–C bağları için 257,7 Å<sup>-2</sup> değerindedir),

$d_{\text{opt.}}$ = Optimize edilmiş bağ uzunluğu (C–C bağları için 1,388 Å değerindedir),

$d_i$ = Bağ uzunluğu

## BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Genel Açıklama

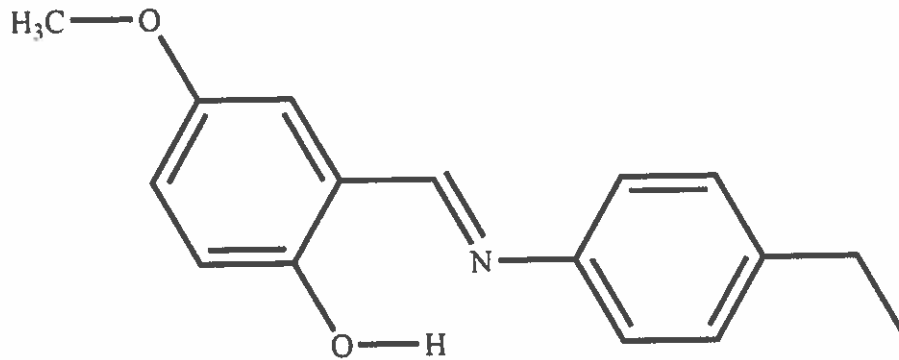
Bu tez çalışmasında kullanılan  $C_{16}H_{17}NO_2$  (I) ve  $C_{16}H_{15}Cl_2NO_2$  (II) bileşikleri, Sinop Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir. Yapı çözümünde kullanılan X-ışını kırınım verileri ise Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarında bulunan Stoe IPDS II difraktometresi ile  $MoK\alpha$  ışınları kullanılarak toplanmıştır.

X-ışını kırınım verilerinin bilgisayar ortamındaki dosyaları (.ins), WinGX v2014.1 [64] programı ile (File→Project→) okutulmuştur ve molekülün kristal yapısı (kristalin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  açısı değerleri verilerine bakılarak anlaşılabilen) (Model→PRELIM→Assign SpaceGroup→) monoclinic olarak seçilmiştir. Kristallerin yapı çözümü, WinGX v2014.1 arayüzündeki (Solve→) Sir-92 paket programı kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra WinGX v2014.1 arayüzündeki SXGRAPH paket programı kullanılarak, ağır atomlara karşılık gelen şiddet piklerinin konumları saptanmıştır ve tüm atomlar için yeniden isimlendirme yapılarak molekülün bir başlangıç modeli oluşturulmuştur. Çözüm işlemi bittikten sonra kristal yapı arıtımı işlemine WinGX v2014.1 programı arayüzündeki (Refine→) SHELXL paket programı [65] kullanılarak başlanmıştır. İki molekülde de yapı arıtımı işleminde en küçük kareler yöntemi uygulanmıştır. Arıtım aşamasında ilk olarak atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve bir önceki yapı çözümü işleminde bulunamayan atomların (hidrojen atomları hariç) belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Daha sonra WinGX v2014.1 arayüzündeki SXGRAPH paket programından .ins dosyasına ANIS komutu eklenip Refine with SHELXL butonu ile anizotropik arıtıma başlanmıştır. Aromatik hidrojen bağları ve diğer hidrojen bağları eklenerek eksik hidrojen atomları bulunmuştur. Bu aşamadan sonra yapı doğrulama yapılmıştır. Arıtım sonucunda (ins uzantılı dosyaya ACTA komutu yazılarak oluşturulan) cif uzantılı dosya, IUCR'nin checkcif servisi (<http://journals.iucr.org/services/cif/checkcif.html> adresi) ile kontrol edilmiş ve Encifer [66] programı ile eksiklikler giderilmiştir. Daha sonra molekülün

yapısındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ve  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri, ORTEP III [67] ve PLATON [68] yazılımları kullanılarak görselleştirilmiştir. Gaussian 09W [69] ve GaussView 5.0.9 yazılımları ile geometri optimizasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir ve moleküllerin serbest haldeki kararlı durumları ortaya çıkarılmıştır. Optimizasyon hesaplamasında YFT yöntemlerinden yararlanılmıştır. Hesaplamalar B3LYP modelinin 6-31++G(d,p) baz seti ile yapılmıştır. Optimizasyon sonuçları kullanılarak OriginPro 8 yazılımı [70] ile HOMA endeksleri, göreceli enerjileri ve PEY grafikleri çizilmiştir. Chem3D 16.0 programı ile molekülün, deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen geometrilerinin üst üste binmesi çizilerek arasındaki uyum belirlenmiştir.

## 4.2. (E)-2-[(4-etilfenilimino)metil]-4-metoksifenol (I) Bileşiği

### 4.2.1. Elde Edilmesi

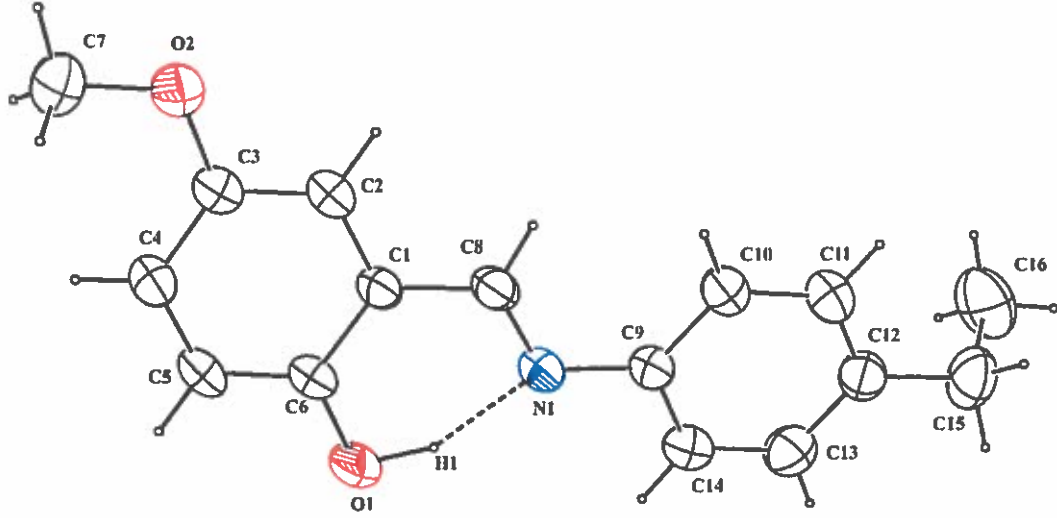


Şekil 4.1. (I) bileşiğinin kimyasal diyagramı.

(I) bileşiği 0,5 g (3,3 mmol) 5-metoksisalisilaldehit 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0,40 g (3,3 mmol) 4-etilanilin ilave edilerek geri soğutucu altında<sup>2</sup> bir saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etilalkolün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim %68; erime noktası 338-340 K).

<sup>2</sup> Bir çözücü içerisinde saatlerce veya günlerce ısıtılması gereken kimyasal karışımların, bir cam balona alınıp üzerine çözücü ve kaynama taşı konulduktan sonra, balona bir geri soğutucu takılarak ısıtma yapılır. Böylece kaynama devam ederken, çözücünün de buharlaşması engellenmiş olur [72].

#### 4.2.2. Kristal Yapısı ve Genel Özellikleri



Şekil 4.2. (I) bileşiğinin, %30 olasılıklı termal elipsoitlerle çizilmiş moleküler yapısı (Kesikli çizgi molekül içi hidrojen bağı temsil etmektedir).

(I) bileşiğinin, %30 olasılıklı termal elipsoitlerle çizilmiş moleküler yapısı Şekil 4.2’de verilmiştir. Bileşiğin yapısında kesikli çizgilerle gösterilmiş, O1–H1···N1 molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Termokromik Schiff bazlarının moleküler yapıları (aromatik halkaları arasındaki açılar) genelde düzlemsel iken fotokromik Schiff bazlarının aromatik halkaları arasındaki açılar ise genelde düzlemsel değildir. (I) bileşiğinin iki aromatik halkası olan C1/C6 ve C9/C14 arasındaki dihedral açı değeri  $8,925(1)^\circ$  olup yaklaşık olarak düzlemseldir. C6–O1 atomları arası bağ uzunluğu  $1,356 \text{ \AA}$  kadardır ve tek bağ özellik göstermektedir. C8–N1 atomları arası bağ uzunluğu ise  $1,279 \text{ \AA}$  kadardır ve çift bağ özellik göstermektedir. Bileşiğin C–O atomları arasının tek, C–N atomları arasının çift bağ özellik göstermesi, enol-imin formda olduğunu gösterir. (I) bileşiğine ait kristalografik veri ve yapı arıtım bilgileri Tablo 4.1’de verilmiştir.

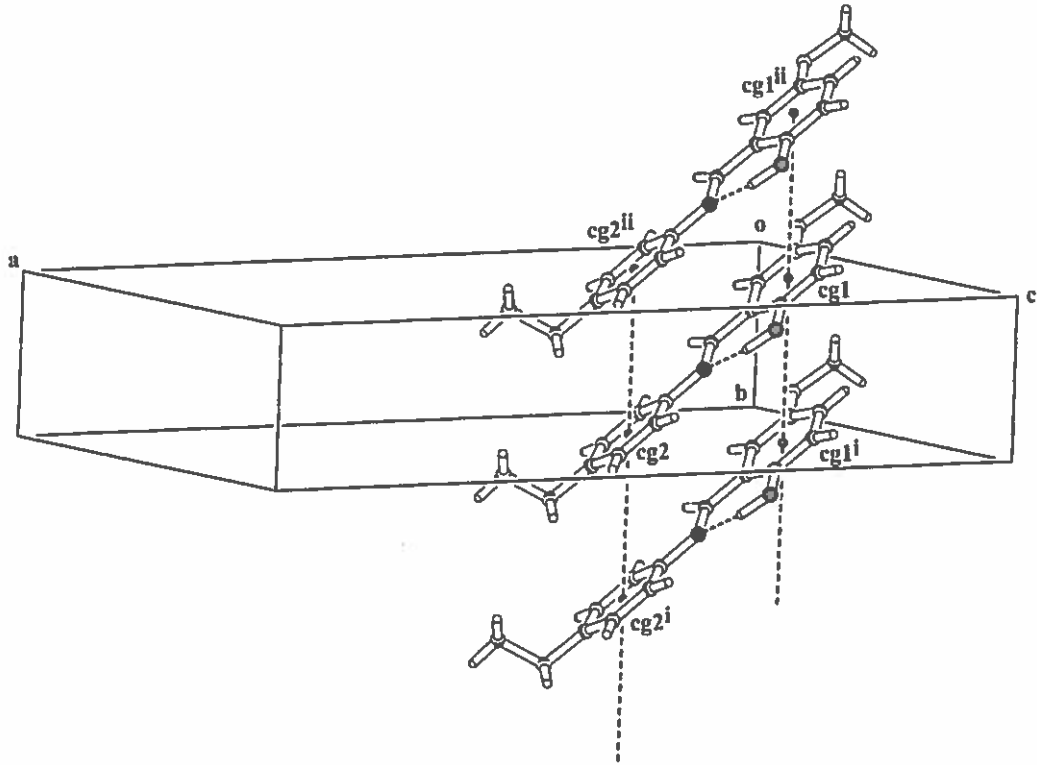
Tablo 4.1. (I) bileşiminin kristalografik veri ve yapı arıtım bilgileri.

Kimyasal Formül	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
Kristal Rengi ve Biçimi	Kahverengi, Prizma
Formül Ağırlığı [a.k.b.]	255,30
Kırınım Toplanılan Cihaz	Steo IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	$\omega$ scan
X-Işını ve Dalga Boyu [Å]	MoK $\alpha$ , $\lambda=0,71073$
Veri Toplama Sıcaklığı [K]	296
Kristal Sistemi	Monoklinik <sup>1</sup>
Uzay Grubu	P 2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	24,0800(30)
b [Å]	4,7036(4)
c [Å]	12,3121(15)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90,000; 97,378(90); 90,000
Birim Hücre Hacmi [Å <sup>3</sup> ] (V)	1382,96(163)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk [g.cm <sup>-3</sup> ] (d)	1,228
F <sub>000</sub>	544,0
Ölçülen Yansıma Sayısı	10669
Bağımsız Yansıma Sayısı	2617
Çizgisel Soğurma Katsayısı [mm <sup>-1</sup> ] ( $\mu$ )	0,081
h, k, l aralığı	-29→29, -5 → 5, -14→14
Kullanılan Programlar	SIR-92, ORTEP, SHELXL, WINGX
Yapı Çözülmesi	Direk Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Parametre Sayısı	180
GooF = S	0,9520
$\Delta\rho_{\max}$ ; $\Delta\rho_{\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0,108; 0,160
R <sub>int</sub>	0,1099
R[F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0,032
wR(F <sup>2</sup> )	0,1273

(1): Taban Merkezli Kristal Yapı

(I) bileşiği, P 2<sub>1</sub>/c uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücrenin a, b, c kenarları birbirine eşit olmayıp,  $\alpha$  ve  $\gamma$  açılarının 90° iken  $\beta$  açısının farklı olması, kristal yapısının monoklinik bir yapıda olduğunu gösterir. R<sub>int</sub> değerinin 0,1099 olması difraktometreden elde edilen kristal veri kalitesinin kötü olduğunu gösterir. S (yerleştirme faktörü) değerinin 0,9520 çıkması yapı çözümünün iyi gerçekleştiğini, wR(F<sup>2</sup>) < 0,25 olması yapının tamamen çözüldüğünü göstermektedir.

(I) bileşiğinin kristal paketlenmesinde etkili olan  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri de bulunmaktadır ve Şekil 4.3'te çizilmiştir.



Şekil 4.3. (I) bileşiğinin kristal paketlenmesinde etkili olan  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri. [Simetri kodları: (i) x, 1+y, z (ii) x, -1+y, z].

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi C1/C6 halkasının merkezi cg1, C9/C14 halkasının merkezi cg2 ile gösterilmiştir. Bunlar arasındaki etkileşimler kesikli çizgilerle belirtilmiştir. Ayrıca, Tablo 4.2'de bileşiğin  $\pi \cdots \pi$  etkileşim geometri parametreleri verilmiştir.

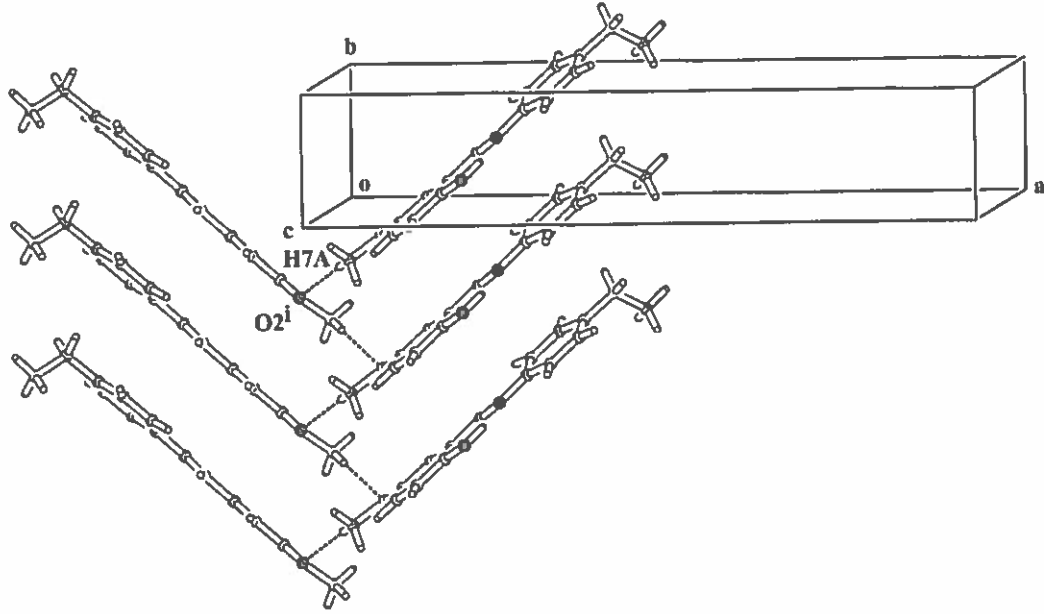


Tablo 4.2. (I) bileşiğinin  $\pi \cdots \pi$  etkileşim geometri parametreleri.

*Cg(I)···Cg(J)	$\alpha$ [°]	d(Cg(I)···Cg(J)) [Å]	Kayma [Å]
cg1···cg1 <sup>i</sup>	0,02(14)	4,7035(17)	3,118
cg2···cg2 <sup>ii</sup>	0,00(15)	4,7036(18)	3,078

\*Center of Gravity (cg): Aromatik halkanın ağırlık merkezi. (i): x, 1+y, z. (ii): x, -1+y, z.

Tablo 4.2’de,  $\alpha$  değeri halkaların düzlemleri arasındaki açıyı, d(Cg···Cg) değeri halka merkezleri arasındaki mesafeyi, kayma değeri ise cg(2)’nin 1 halkası üzerindeki izdüşümü ile cg(1) arasındaki mesafeyi göstermektedir. (I) bileşiğinin kristal paketlenmesinde etkili olan ve Şekil 4.4’te çizilmiş moleküler arası hidrojen bağları da mevcuttur.



Şekil 4.4. (I) bileşiğinin C7-H7A···O2<sup>i</sup> tipi moleküler arası hidrojen bağı etkileşimleri [Simetri kodu: (i) -x, -1/2+y, 1/2-z].

Şekilde, birim hücrenin a, b, c eksenleri belirtilmiştir. Bileşiğin moleküler arası hidrojen bağı C7-H7A···O2 atomları arasında oluşmaktadır. (I)’in yapısında bulunan hidrojen bağlarının geometrik parametreleri Tablo 4.3’te verilmiştir.

Tablo 4.3. (I) bileşiminin hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler [Å,°].

D-H...A	D-H [Å]	H... [Å]	D... [Å]	D-H...A [°]
O1-H1...N1	1,01(4)	1,68(4)	2,611(3)	152(3)
C7-H7A...O2 <sup>i</sup>	0,96	2,57	3,504(4)	163

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

#### 4.2.1. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi

(I) bileşiminin moleküler yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) yönteminin B3LYP fonksiyoneline ait 6-31++G(d,p) baz seti seçilerek gaz fazında optimize edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda bileşimin geometrik parametreleri olan bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon (veya dihedral) açıları elde edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan bu sonuçlar ile daha önceden X-ışını kırınımı yöntemiyle deneysel olarak elde edilen veriler karşılaştırılmış ve aralarındaki RMSE değerleri hesaplanmıştır. Karşılaştırılan veriler ve aralarındaki RMSE değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

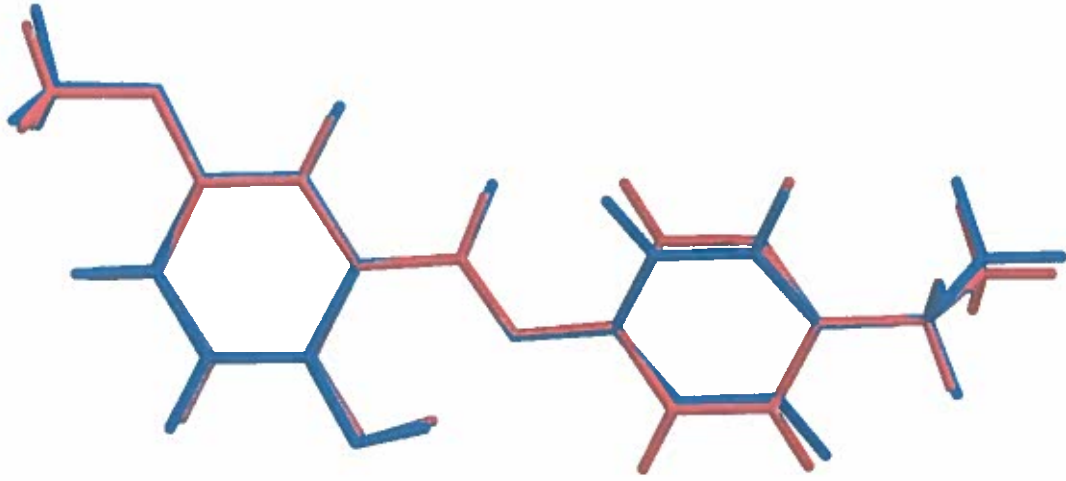
Tablo 4.4. (I) bileşiminin X-ışını ve DFT/B3LYP ile elde edilen bazı geometrik parametreleri ve RMSE değerleri.

	X-ışını	YFT/B3LYP
<b>Bağ Uzunlukları [Å]</b>		
H1 – O1	1,011(4)	0,990
C3 – O2	1,377(3)	1,374
C7 – O2	1,428(4)	1,420
C6 – O1	1,356(4)	1,350
C9 – N1	1,422(4)	1,409
C8 – N1	1,279(4)	1,292
RMSE*	0,0979	
<b>Bağ Açılımları [°]</b>		
C7 – O2 – C3	117,732	118,306
C6 – O1 – H1	104,491	107,477
C8 – N1 – C9	120,712	121,290
RMSE	1,0551	
<b>Torsiyon Açılımları [°]</b>		
C8 – N1 – C9 – C10	11,980	35,546
RMSE	5,3681	

(\*): Kare Ortalama Karekök Hatası (Root Mean Square Error/RMSE)

Tablo 4.4'te (I)'in, X-ışını ve YFT/B3LYP ile elde edilen geometri parametrelerinin birbirlerine yakın değerlerde yani uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca molekülün hesaplama sonucunda C8–N1 ve C6–O1 bağ uzunluklarının deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile uyum içinde olması bileşimin açıkça enol-imin formunda olduğunu göstermektedir.

(I) bileşiminin, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen moleküler modeli ile B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen moleküler geometrisi arasındaki benzerlik üst üste örtüşme yöntemi kullanılarak Şekil 4.5'teki gibi çizilmiştir.



Şekil 4.5. (I) bileşiğinin, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen (kırmızı) ve B3LYP/6-31++G(d,p) ile optimize edilen (mavi) geometrilerin üst üste örtüşmesi.

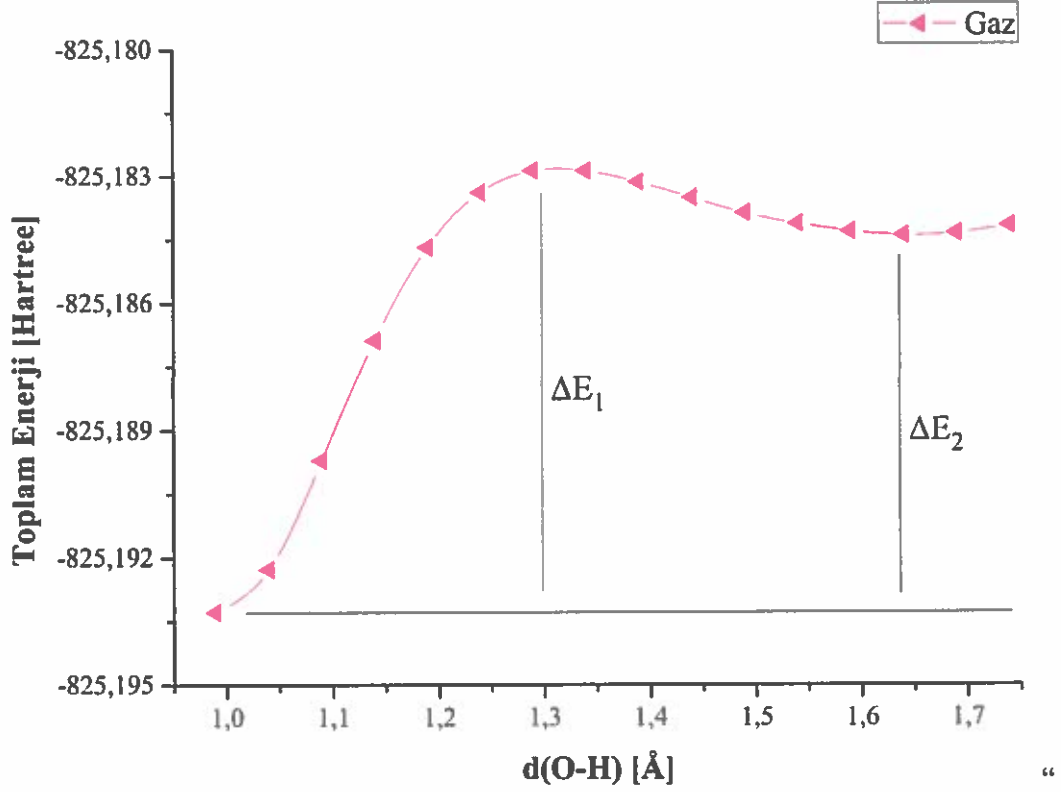
Deneysel ve teorik yöntemlerin atomik konumları arasında 0,260 kadarlık RMSE hatası ortaya çıkmıştır. Moleküldeki en büyük sapma ise C9/C14 aromatik halkaları arasında gerçekleşmiştir.

Molekül içi fenolik proton transferi sırasında karşılaşılabilecek olan potansiyel engelini betimleyebilmek için molekülün enol-imin formuna ait optimize geometrisi üzerinden B3LYP/6-31++G(d,p) düzeyinde benzen, kloroform, dimetil sülfoksit (DMSO), etanol çözücülerinde ve gaz fazında ayrı ayrı PEY taramaları yapılmıştır. PEY taraması, fazladan koordinat (redundant coordinate) olarak seçilen O1-H1 mesafesinin 0,95 Å ile 1,75 Å arasında 0,05 Å artışlarla değiştirilerek 18 adımda gerçekleştirilmiştir. Bu tarama işleminin her adımında O1-H1 bağı hariç diğer koordinatlar optimize edilmiştir.

(I) molekülünün, Şekil 4.6'da gaz fazındaki PEY taraması, Şekil 4.7'de benzen çözücüsündeki ( $\epsilon=2,2706$ ) PEY taraması, Şekil 4.8'de kloroform çözücüsündeki ( $\epsilon=4,7113$ ) PEY taraması, Şekil 4.9'da etanol çözücüsündeki ( $\epsilon=24,852$ ) PEY taraması ve Şekil 4.10'da ise DMSO çözücüsündeki ( $\epsilon=46,836$ ) PEY taraması grafiği verilmiştir. Grafiklerde toplam enerji birimi <sup>3</sup>Hartree cinsinden verilmektedir. PEY

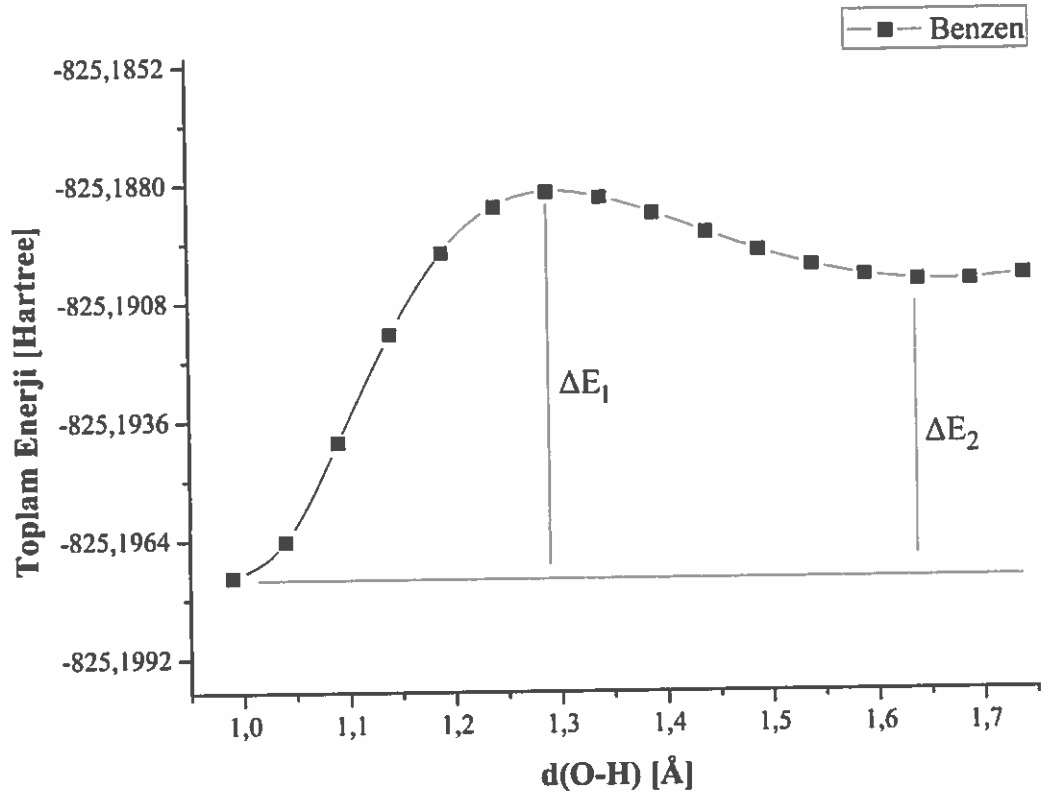
<sup>3</sup> 1 Hartree = 627,509 kcal/mol

taramasındaki son bağ uzunluğu koordinatları, molekülün tamamen enol-imin formuna geçtiği durumu temsil etmektedir.



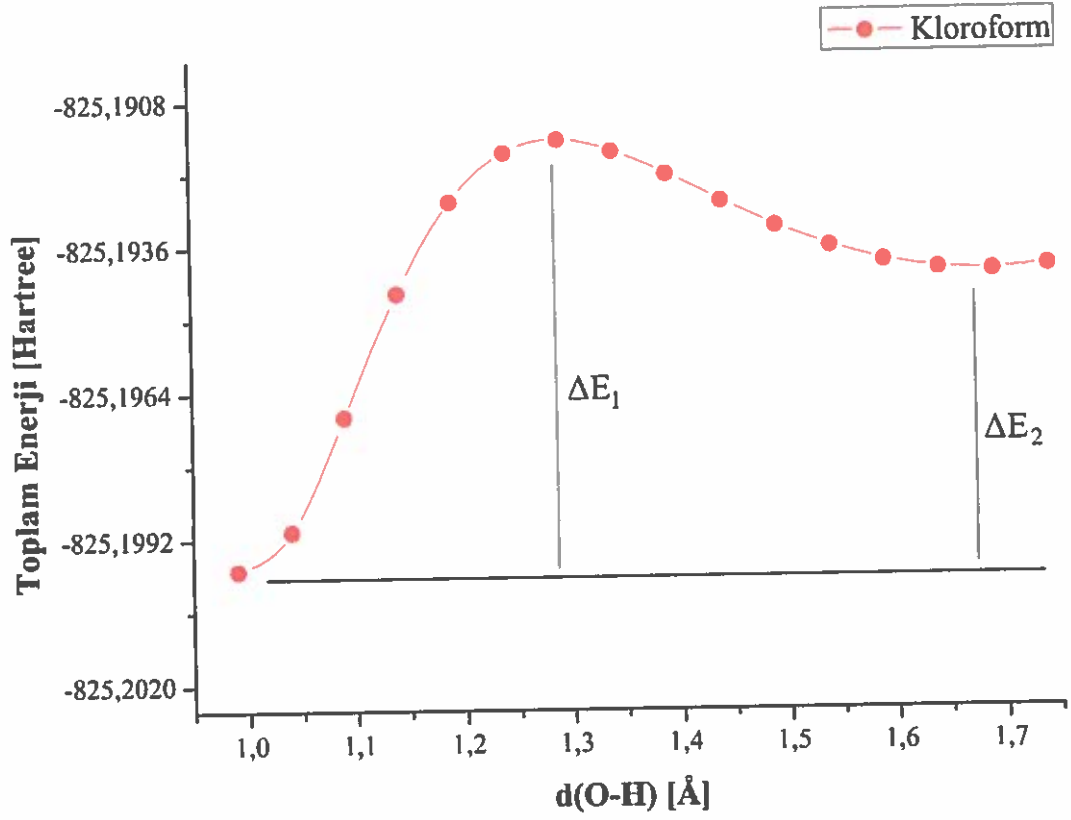
Şekil 4.6. (I) bileşiğinin gaz fazındaki PEY taraması.

Şekil 4.6'dan, (I) bileşiğinin gaz fazındaki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 6,51 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 5,55 kcal/mol olduğu görölmektedir.



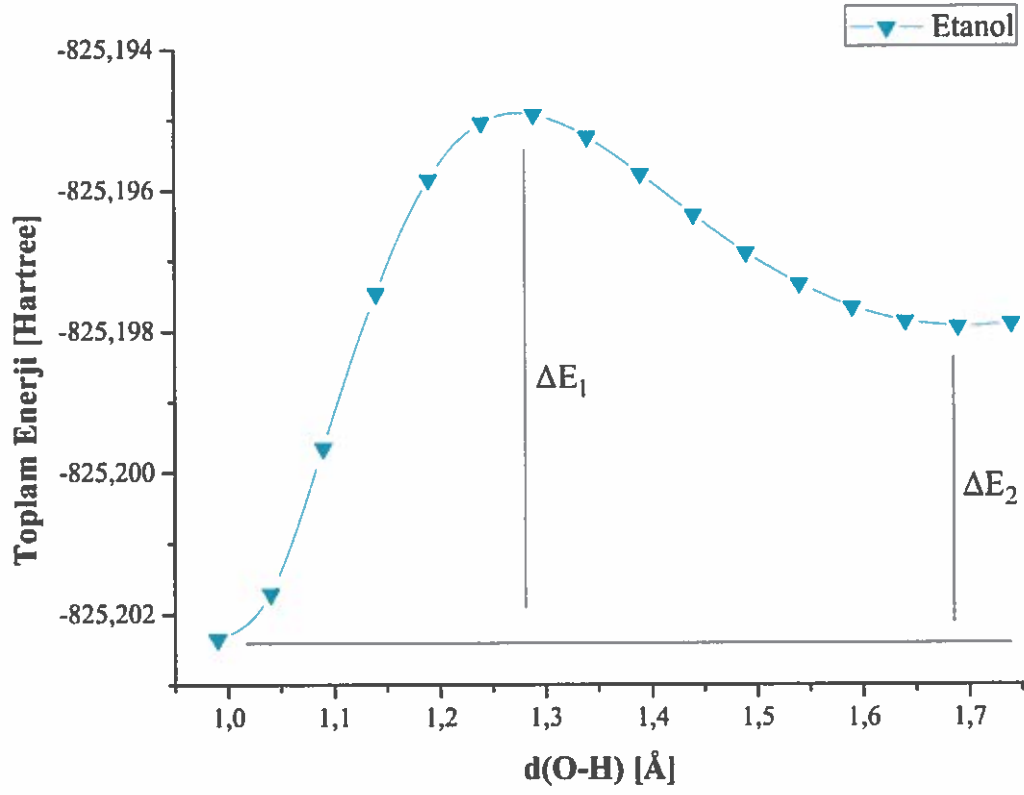
Şekil 4.7. (I) bileşiğinin benzen çözücüsündeki PEY taraması.

Şekil 4.7'den, (I) bileşiğinin benzen çözücüsündeki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 5,68 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 4,35 kcal/mol olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. (I) bileşiğinin kloroform çözücüsündeki PEY taraması.

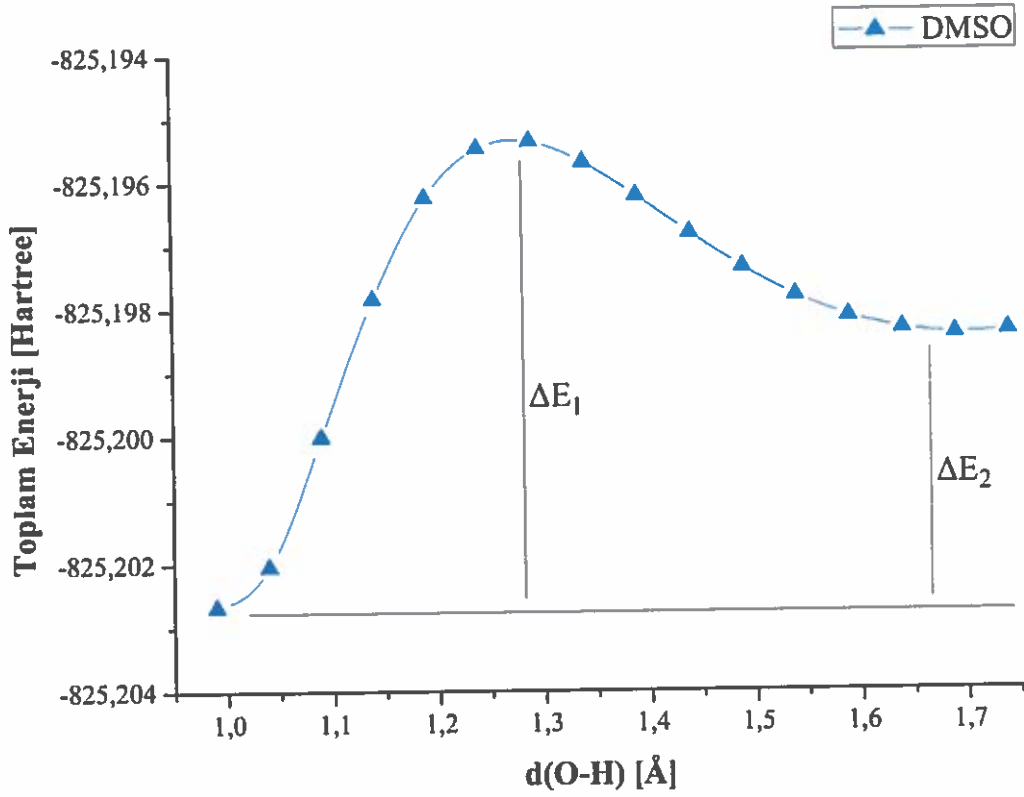
Şekil 4.8'den, (I) bileşiğinin kloroform çözücüsündeki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 5,17 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 3,56 kcal/mol olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. (I) bileşiğinin etanol çözücüsündeki PEY taraması.

Şekil 4.9'dan, (I) bileşiğinin etanol çözücüsündeki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 4,65 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 2,77 kcal/mol olduğu görülmektedir.

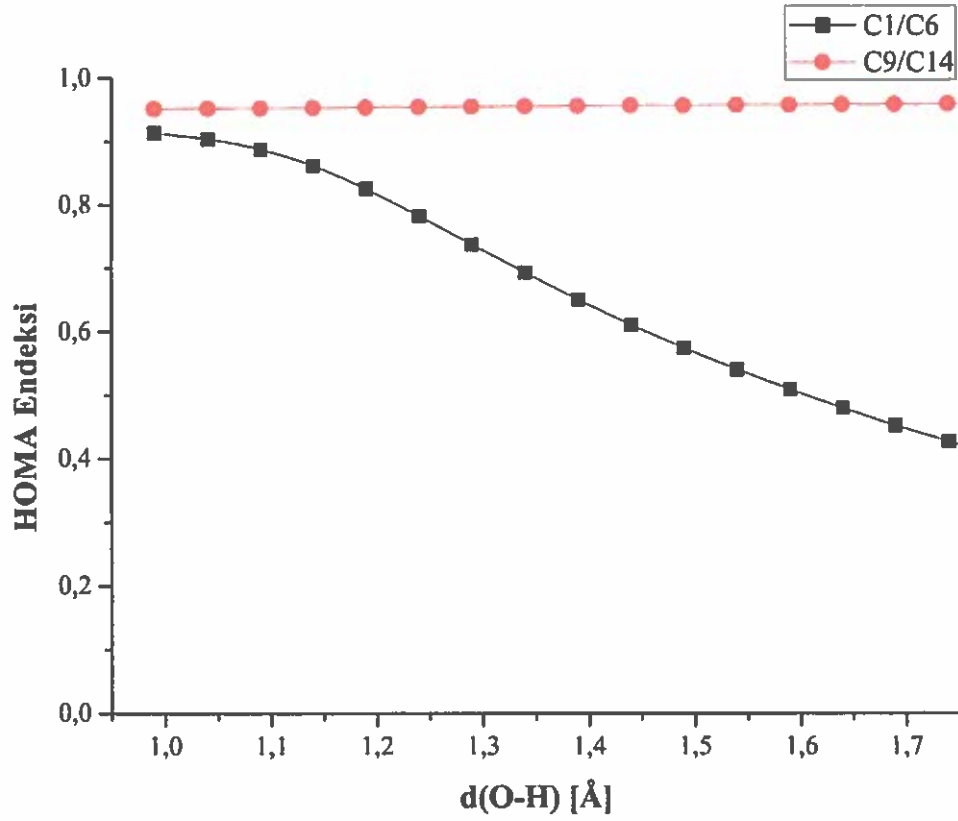




Şekil 4.10. (I) bileşiğinin DMSO çözücüsündeki PEY taraması.

Şekil 4.10'dan, (I) bileşiğinin DMSO çözücüsündeki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 4,59 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 2,67 kcal/mol olduğu görülmektedir.

(I) molekülünün, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkalarına ait HOMA endekslerinin protonun oksijenden azota doğru göçü sırasındaki değişim grafiği Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

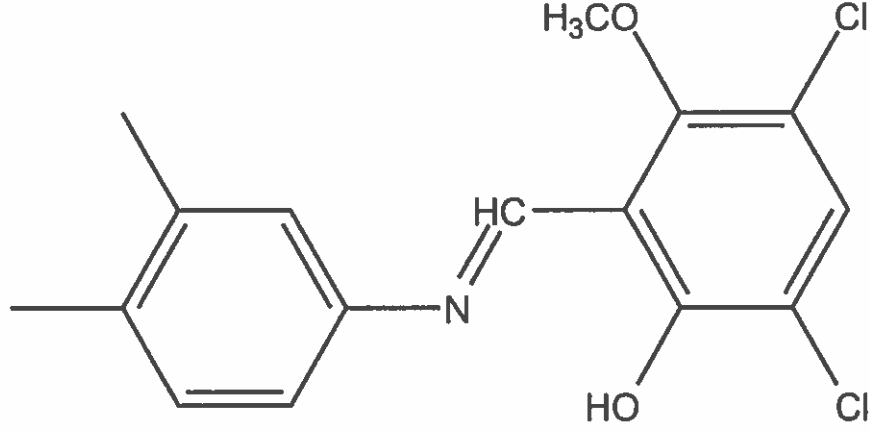


Şekil 4.11. (I) molekülünün C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkalarının HOMA endekslerinin protonun oksijenden azota doğru göçü sırasındaki değişim grafiği.

C1/C6 halkasının aromatikliği 0,95 Å 'dan 1,7 Å 'a doğru gidildikçe azalmaktadır. C9/C14 aromatik halkasının aromatikliği ise hemen hemen sabittir ve aritmetik ortalaması 0,956 değerindedir. Bu sonuç proton transferinin, C1/C6 halkasındaki elektron delokalizasyonunu azalttığını ve diğer aromatik halkanın bu işlemde etkilenmediğini göstermiştir.

### 4.3. (E)-4,6-dikloro-2-[(3,4-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol (II) Bileşiği

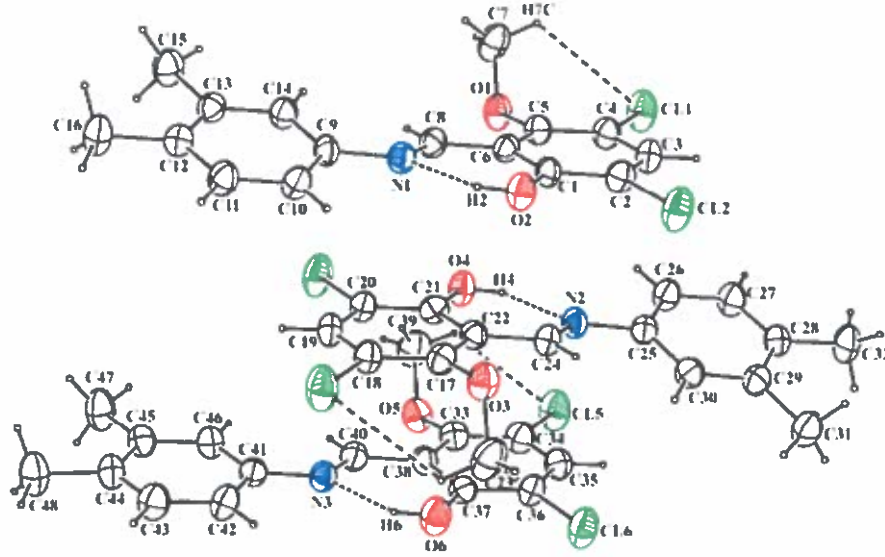
#### 4.3.1. Elde Edilmesi



Şekil 4.12. (II) bileşiğinin kimyasal diyagramı.

(II) bileşiği 0,23 g (1,05 mmol) 3,5-dikloro-2-hidroksi-6-metoksibenzaldehid 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0,13 g (1,05 mmol) 3,4-dimetilanilin ilave edilerek geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözeltili soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etilalkolün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim %88; erime noktası 391-393 K).

#### 4.3.2. Kristal Yapısı ve Genel Özellikleri



Şekil 4.13. (II) bileşiğinin, %30 olasılıklı termal elipsoitlerle çizilmiş moleküler yapısı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağını temsil etmektedir).

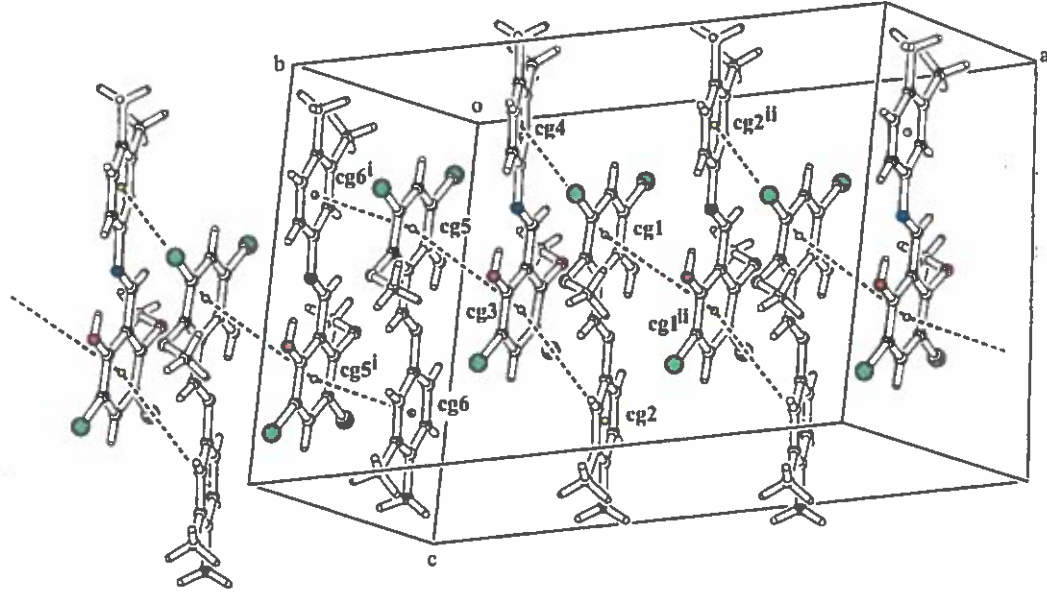
(II) bileşiğinin, %30 olasılıklı termal elipsoitlerle çizilmiş moleküler yapısı Şekil 4.13'te verilmiştir ve bileşik asimetrik birimde 3 molekül içerir. Bileşiğin yapısında kesikli çizgilerle gösterilmiş; C7-H7...C11, C23-H23A...C13, C39-H39C...C15, O2-H2...N1, O4-H4...N2 ve O6-H6...N3 molekül içi hidrojen bağları bulunmaktadır. Termokromik Schiff bazlarının aromatik halkaları arasındaki açılar genelde düzlemsel iken fotokromik Schiff bazlarının aromatik halkaları arasındaki açılar ise genelde düzlemsel değildir. (II) bileşiğine ait aromatik halkaların dihedral açı değerleri C1/C6 ile C9/C14 için  $13,431(1)^\circ$ , C17/C22 ile C25/C30 için  $18,411(1)^\circ$  olarak bulunmuştur ve düzlemsel değildir. Ayrıca, C33/C38 ile C41/C46 için  $4,036(1)^\circ$  olarak bulunmuştur ve yaklaşık olarak düzlemseldir. C1-O2, C21-O4 ve C37-O6 atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1,326 Å, 1,327 Å, 1,315 Å kadardır ve tek bağ özellik göstermektedirler. C8-N1, C24-N2 ve C40-N3 atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1,299 Å, 1,289 Å, 1,280 Å kadardır ve çift bağ özellik göstermektedirler. Bileşiğin, C-O atomları arasının tek, C-N atomları arasının çift bağ özellik göstermesi, enol-imin formda olduğunu gösterir. (II) bileşiğine ait kristalografik veri ve yapı arıtım bilgileri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. (II) bileşiminin kristalografik veri ve yapı arıtım bilgileri.

Kimyasal Formül	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_2$
Kristal Rengi ve Biçimi	Kırmızı, Prizma
Formül Ağırlığı [a.k.b.]	324,20
Kırınım Toplanılan Cihaz	Steo IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	$\omega$ scan
X-Işını ve Dalga Boyu [Å]	MoK $\alpha$ , $\lambda=0,71073$
Veri Toplama Sıcaklığı [K]	391
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	21,5353(8)
b [Å]	15,3971(4)
c [Å]	13,9614(5)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90; 99,023(3); 90
Birim Hücre Hacmi [Å <sup>3</sup> ] (V)	4572,1(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	12
Hesaplanan Yoğunluk [g.cm <sup>-3</sup> ] (d)	1,413
F <sub>000</sub>	2016
Ölçülen Yansıma Sayısı	97524
Bağımsız Yansıma Sayısı	9980
Çizgisel Soğurma Katsayısı [mm <sup>-1</sup> ] ( $\mu$ )	0,429
h, k, l aralığı	-27→27, -19→19, -17→17
Kullanılan Programlar	SIR-97, ORTEP-III, SHELXL
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Parametre Sayısı	577
Goof = S	0,8780
$\Delta\rho_{\max}$ ; $\Delta\rho_{\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0,346; 0,177
R <sub>int</sub>	0,1637
R[F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0,058
wR(F <sup>2</sup> )	0,1360

(II) bileşiği,  $P 2_1/c$  uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücrenin a, b, c kenarları birbirine eşit olmayıp,  $\alpha$  ve  $\gamma$  açılarının  $90^\circ$  iken  $\beta$  açısının farklı olması, kristal yapısının monoklinik bir yapıda olduğunu gösterir.  $R_{int}$  değerinin 0,1637 olması difraktometreden elde edilen kristal veri kalitesinin kötü olduğunu gösterir. S değerinin 0,8780 çıkması yapı çözümünün iyi gerçekleştiğini ve  $wR(F^2) < 0,25$  eşitsizliğinin sağlanması yapının tamamen çözüldüğünü göstermektedir.

Bileşiğin kristal paketlenmesinde etkili olan  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri de bulunmaktadır ve Şekil 4.14'te çizilmiştir.



Şekil 4.14. (II) bileşiğinin kristal paketlenmesinde etkili olan  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri [Simetri kodları, (i):  $-x, 1-y, 1-z$  (ii):  $1-x, 1-y, 1-z$ ].

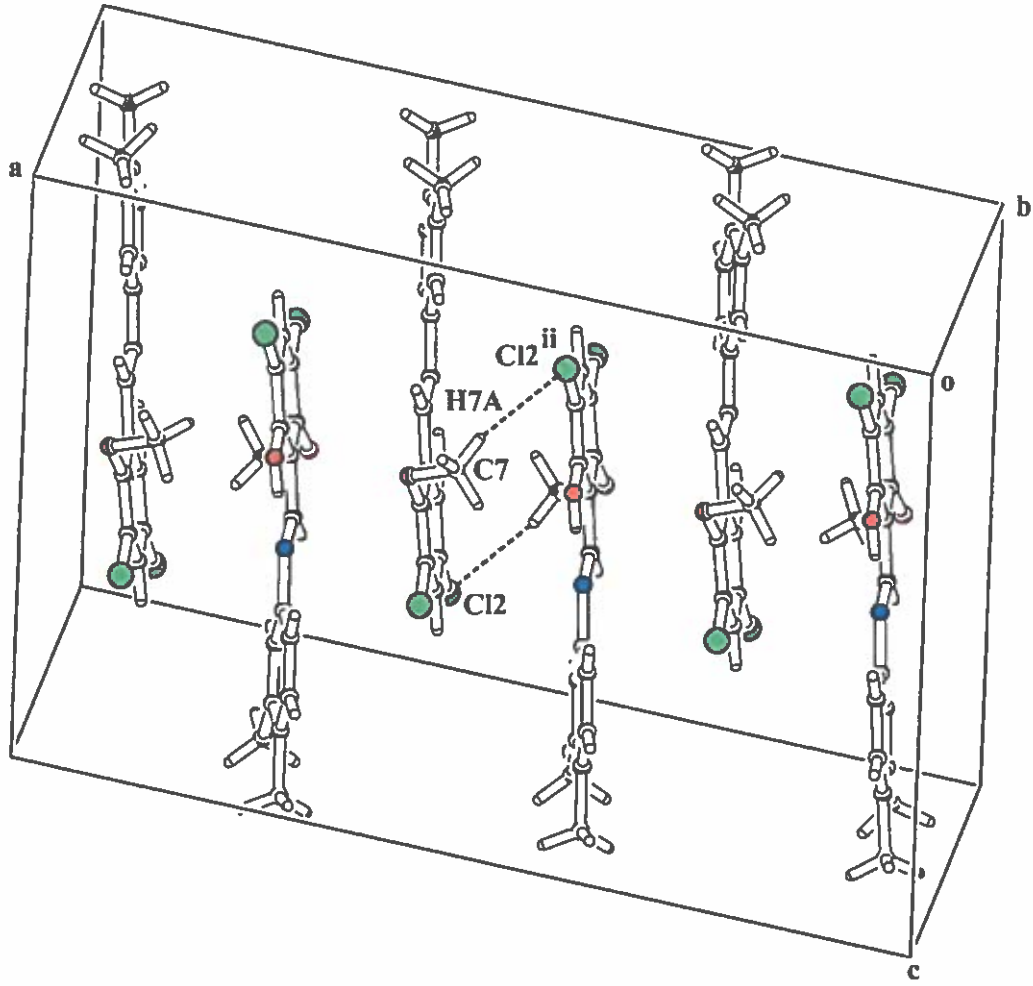
Şekil 4.14'te görüldüğü gibi C1/C6 halkasının merkezi cg1, C9/C14 halkasının merkezi cg2, C17/C22 halkasının merkezi cg3, C25/C30 halkasının merkezi cg4, C33/C38 halkasının merkezi cg5 ve C41/C46 halkasının merkezi cg6 ile gösterilmiştir. Bunlar arasındaki etkileşimler kesikli çizgilerle belirtilmiştir. Ayrıca, Tablo 4.6'da bileşiğin,  $\pi \cdots \pi$  etkileşim geometri parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.6. (II) bileşiminin  $\pi \cdots \pi$  etkileşim geometri parametreleri.

*Cg(I) $\cdots$ Cg(J)	$\alpha$ [°]	d(Cg(I) $\cdots$ Cg(J)) [Å]	Kayma [Å]
cg1 $\cdots$ cg1 <sup>ii</sup>	0,00(17)	4,4306(19)	2,660
cg6 $\cdots$ cg5 <sup>i</sup>	4,04(19)	3,592(2)	0,696
cg5 $\cdots$ cg6 <sup>i</sup>	4,04(19)	3,592(2)	0,679

\*Center of Gravity (cg): Aromatik halkanın ağırlık merkezi. (i): -x, 1-y, 1-z (ii): 1-x, 1-y, 1-z

Tablo 4.6’da,  $\alpha$  değeri halkaların düzlemleri arasındaki açıyı, d(Cg  $\cdots$  Cg) değeri halka merkezleri arasındaki mesafeyi, kayma değeri ise cg(2)’nin 1 halkası üzerindeki izdüşümü ile cg(1) arasındaki mesafeyi göstermektedir. (II) bileşiminin kristal paketlenmesinde etkili olan ve Şekil 4.15’te çizilmiş moleküler arası hidrojen bağları da mevcuttur.



Şekil 4.15. (II) bileşiğinin kristal paketlenmesinde etkili olan  $C7-H7A \cdots Cl2^{ii}$  tipi moleküler arası hidrojen bağı etkileşimleri [Simetri kodu: (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ].

Şekil 4.15’de görüldüğü gibi birim hücre içerisindeki bileşiğin moleküler arası hidrojen bağı,  $C7-H7A \cdots Cl2$  tipi atomları arasında oluşmaktadır. (II)’in yapısında bulunan hidrojen bağlarının geometri parametreleri ise Tablo 4.7’de verilmiştir.



Tablo 4.7. (II) bileşiminin hidrojen bağlarına ait geometri parametreleri [Å,°].

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
O2-H2...N1	0,82	1,80	2,531(3)	148
O4-H4...N2	0,82	1,80	2,533(3)	148
O6-H6...N3	0,82	1,79	2,528(3)	149
C7-H7C...C11	0,96	2,80	3,333(4)	116
C8-H8...O1	0,93	2,48	2,788(4)	100
C23-H23A...C13	0,96	2,77	3,340(4)	119
C24-H24...O3	0,93	2,47	2,780(4)	100
C39-H39C...C15	0,96	2,72	3,316(4)	120
C40-H40...O5	0,93	2,47	2,788(4)	100

#### 4.3.3. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi

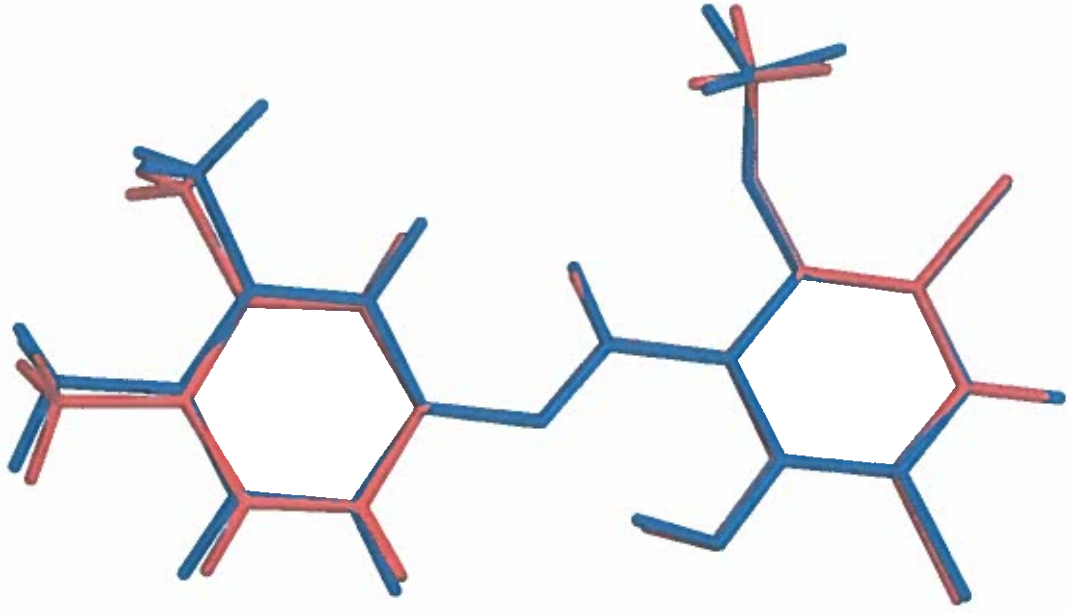
(II) bileşiminin moleküler yapısı yoğunluk fonksiyonel teori (YFT) yönteminin B3LYP karma fonksiyoneline ait 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak gaz fazında optimize edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda bileşimin geometrik parametreleri olan bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon (veya dihedral) açıları elde edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan bu sonuçlar ile daha önceden X-ışını kırınımı yöntemiyle deneysel olarak elde edilen veriler karşılaştırılmış ve aralarındaki RMSE değerleri hesaplanmıştır. Karşılaştırılan veriler ve aralarındaki RMSE değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. (II) bileşiminin X-ışını ve YFT/B3LYP ile elde edilen bazı geometrik parametreleri ve RMSE değerleri.

	X-ışını	YFT/B3LYP
<b>Bağ Uzunlukları [Å]</b>		
C2 – C12	1,738(3)	1,747
C4 – C11	1,742(3)	1,754
O2 – H2	0,820(3)	1,002
O2 – C1	1,326(4)	1,334
O1 – C7	1,425(5)	1,438
O1 – C5	1,370(4)	1,371
C8 – N1	1,299(4)	1,293
C9 – N1	1,425(4)	1,410
RMSE	0,0937	
<b>Bağ Açıları [°]</b>		
C1 – O2 – H2	109,471	107,176
C5 – O1 – C7	115,279	115,765
C9 – N1 – C8	123,073	121,778
RMSE	1,3973	
<b>Torsiyon Açıları [°]</b>		
C8 – N1 – C9 – C10	167,371	150,032
RMSE	4,9925	

Tablo 4.8’de, X-ışını ve YFT/B3LYP ile elde edilen geometri parametrelerine ait verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca hesaplama sonucunda C8–N1, C1–O2, C24–N2, C21–O4, C40–N3 ve C37–O6 bağ uzunluklarının deneysel yöntemden elde edilen ile uyum içinde olması bileşiğin açıkça enol-imin formunda olduğunu göstermektedir.

(II) bileşiminin, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen moleküler modeli ile B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen moleküler geometrisi arasındaki benzerlik üst üste örtüşme yöntemi kullanılarak Şekil 4.16’daki gibi çizilmiştir.



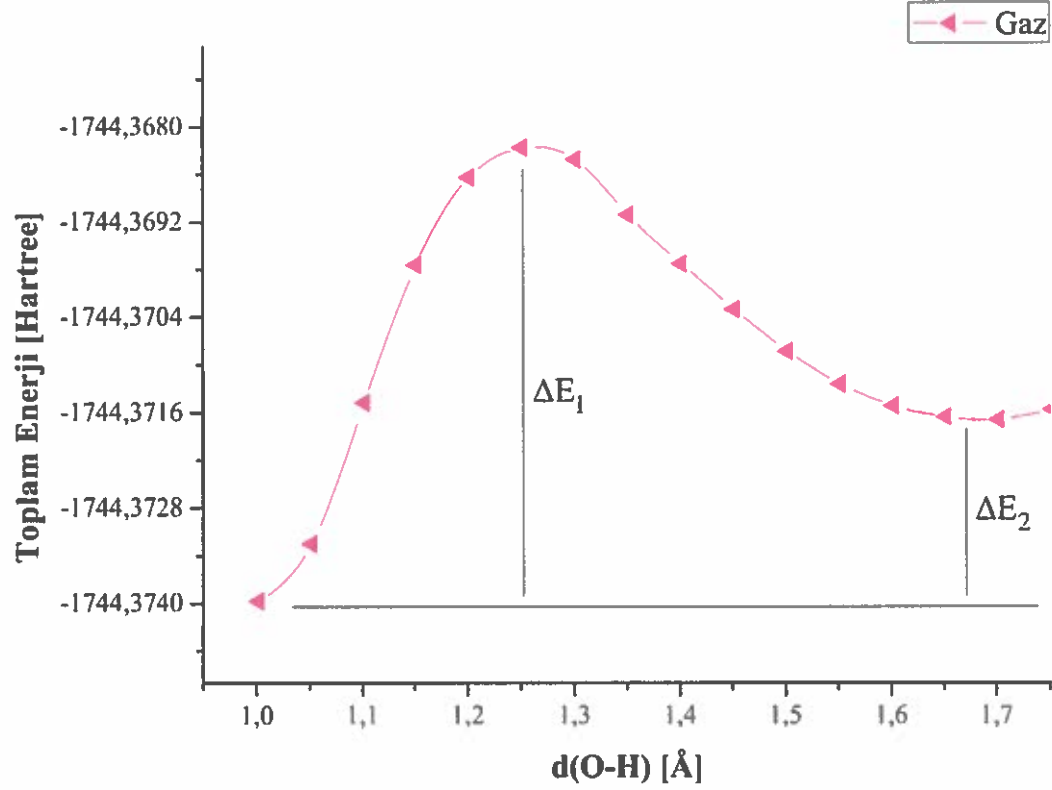
Şekil 4.16. (II) bileşiğinin, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen (kırmızı) ve B3LYP/6-31++G(d,p) ile optimize edilen (mavi) geometrilerin üst üste örtüşmesi.

Deneysel ve teorik yöntemlerin atomik konumları arasında 0,243 kadarlık RMSE hatası ortaya çıkmıştır. Moleküldeki en büyük sapma ise C14/C21 aromatik halkaları arasında gerçekleşmiştir.

Molekül içi fenolik proton transferi sırasında karşılaşılabilecek olan potansiyel engelini betimleyebilmek için molekülün enol-imin formuna ait optimize geometrisi üzerinden B3LYP/6-31++G(d,p) düzeyinde benzen, kloroform, dimetil sülfoksit (DMSO), etanol çözücülerinde ve gaz fazında ayrı ayrı PEY taramaları yapılmıştır. PEY taraması, fazladan koordinat (redundant coordinate) olarak seçilen O1-H1 mesafesinin 0,95 Å ile 1,75 Å arasında 0,05 Å artışlarla değiştirilerek 18 adımda gerçekleştirilmiştir. Bu tarama işleminin her adımında O1-H1 bağı hariç diğer koordinatlar optimize edilmiştir.

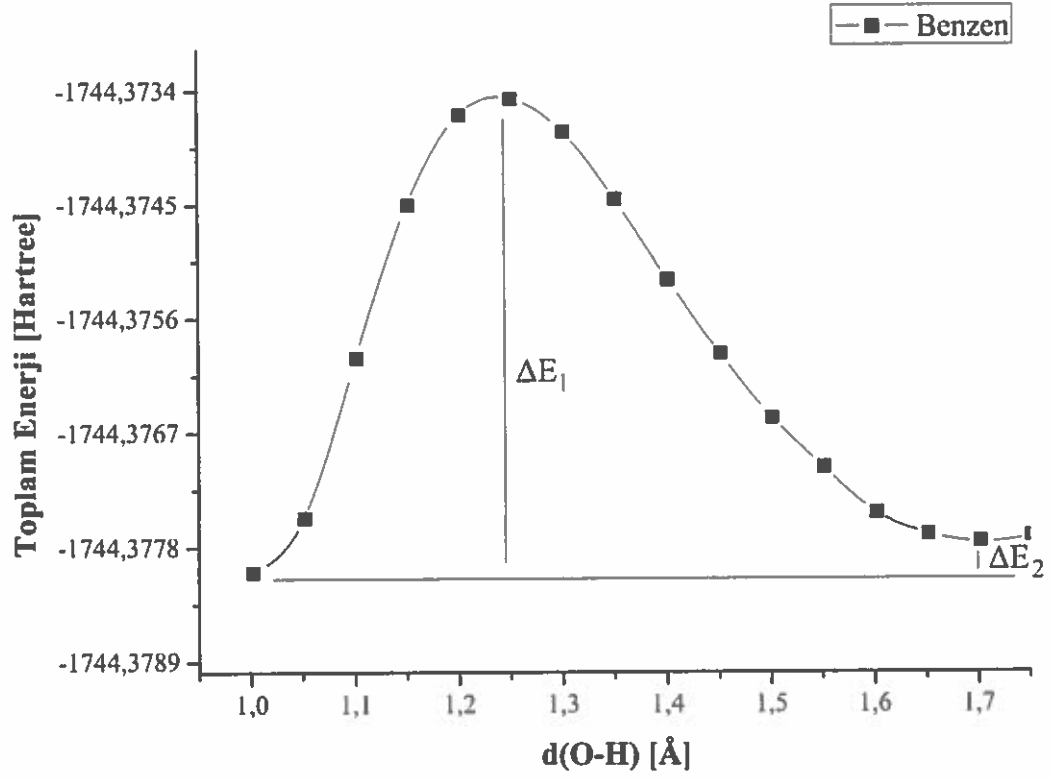
Şekil 4.17’de molekülün gaz fazındaki PEY taraması, Şekil 4.18’de molekülün benzen çözücüsündeki ( $\epsilon=2,2706$ ) PEY taraması, Şekil 4.19’da molekülün kloroform çözücüsündeki ( $\epsilon=4,7113$ ) PEY taraması, Şekil 4.20’de molekülün etanol çözücüsündeki ( $\epsilon=24,852$ ) PEY taraması ve Şekil 4.21’de molekülün DMSO çözücüsündeki ( $\epsilon=46,836$ ) PEY taraması grafiği verilmiştir. PEY taramasındaki son

bağ uzunluğu koordinatları, molekülün tamamen enol-imin formuna geçtiği durumu temsil etmektedir.



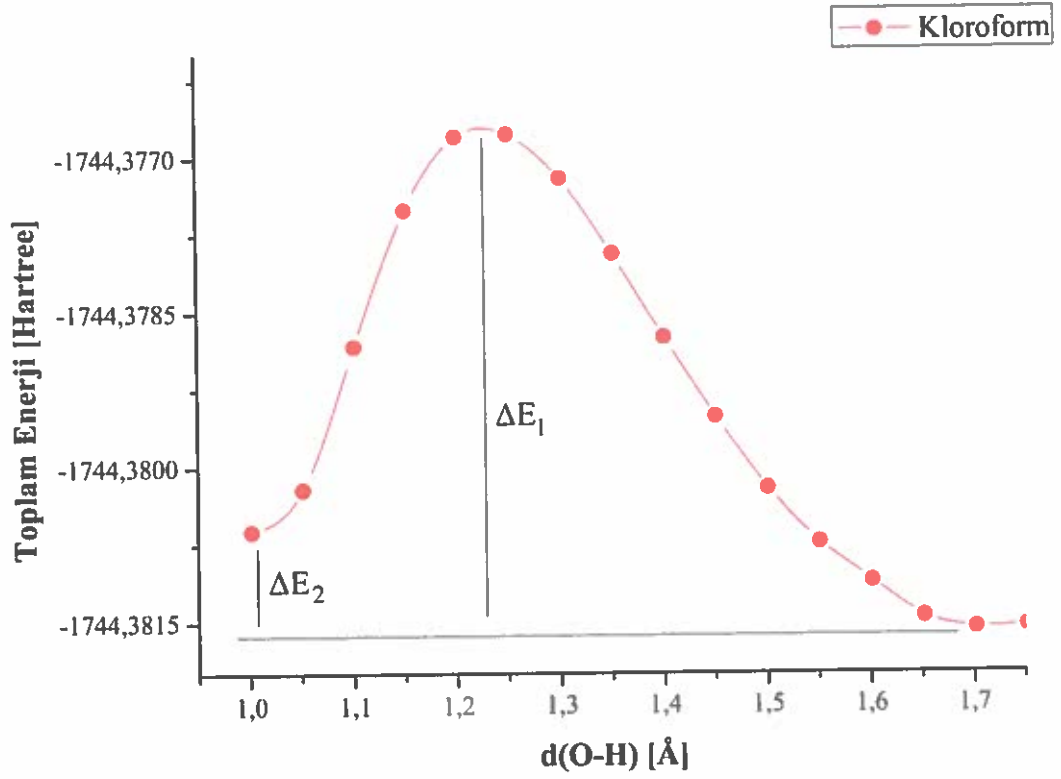
Şekil 4.17. (II) bileşiğinin gaz fazındaki PEY taraması.

Şekil 4.17'deki grafikten, (II) bileşiğinin gaz fazındaki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 3,58 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 1,43 kcal/mol olduğu görülmektedir.



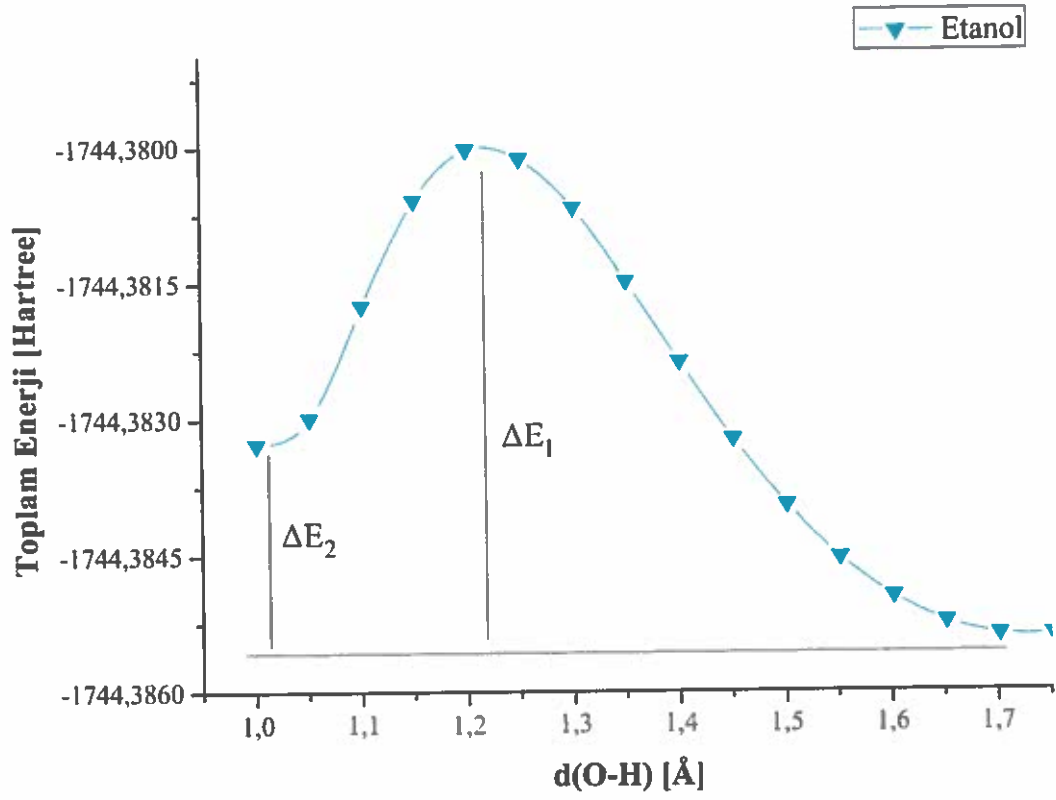
Şekil 4.18. (II) bileşiğinin benzen çözücüsündeki PEY taraması.

Şekil 4.18'deki grafikten, (II) bileşiğinin benzen çözücüsündeki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 2,85 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 0,18 kcal/mol olduğu görülmektedir.



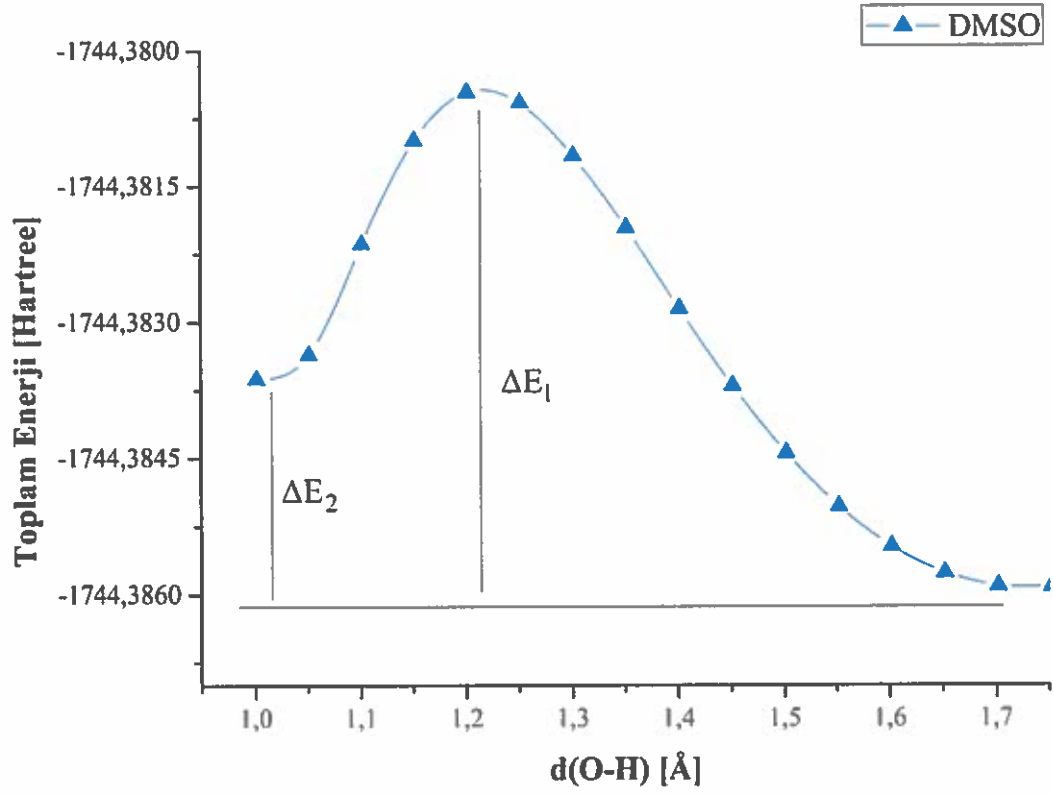
Şekil 4.19. (II) bileşiğinin kloroform çözücüsündeki PEY taraması.

Şekil 4.19'daki grafikten, (II) bileşiğinin kloroform çözücüsündeki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 3,01 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 0,59 kcal/mol olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. (II) bileşiğinin etanol çözücüsündeki PEY taraması.

Şekil 4.20'deki grafikten, (II) bileşiğinin etanol çözücüsündeki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 3,36 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 1,32 kcal/mol olduğu görülmektedir.

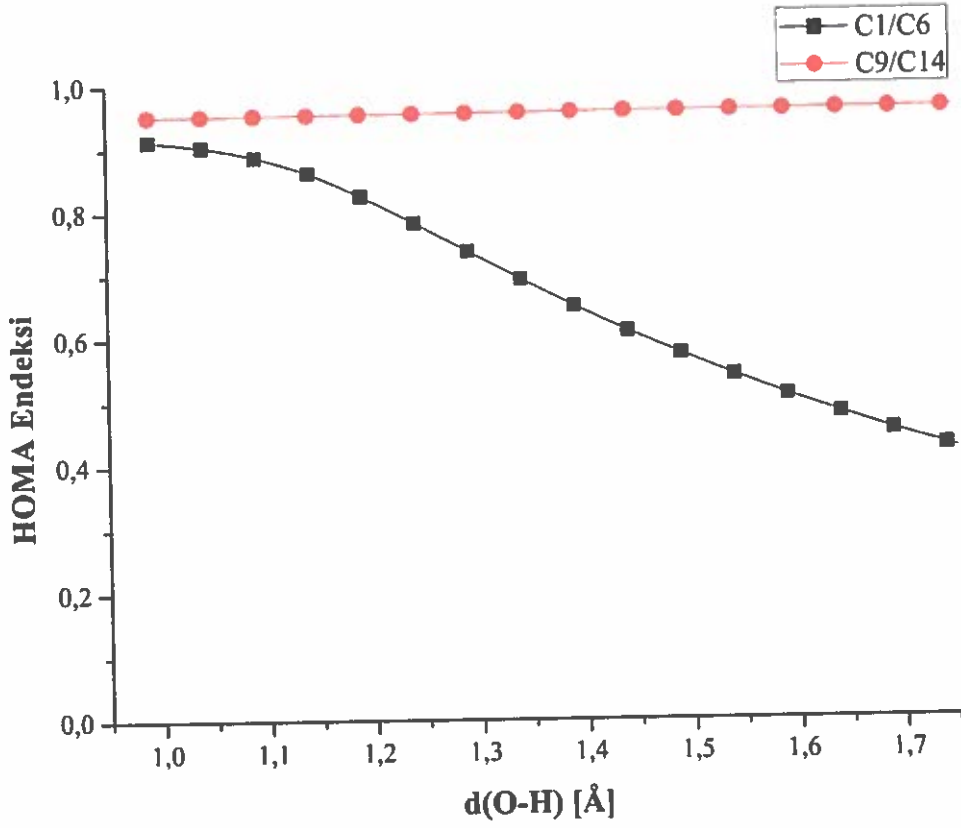


Şekil 4.21. (II) bileşiğinin DMSO çözücüsündeki PEY taraması.

Şekil 4.21'deki grafikten, (II) bileşiğinin DMSO çözücüsündeki proton transferi için gereken enerji bariyerinin ( $\Delta E_1$ ) 3,42 kcal/mol olduğu, enol-imin ile keto-amin formu arasındaki enerji farkının ( $\Delta E_2$ ) ise 1,43 kcal/mol olduğu görülmektedir.

(II) molekülünün Şekil 4.22'de C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkalarına ait HOMA endeksi grafiği görülmektedir.





Şekil 4.22. (II) molekülünün C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkalarının HOMA endekslerinin protonun oksijenden azota doğru geçişi sırasındaki değişim grafiği.

C1/C6 halkasının aromatikliği 0,95 Å 'dan 1,7 Å'a doğru gidildikçe azalmaktadır. C9/C14 aromatik halkasının aromatikliği ise hemen hemen sabittir ve aritmetik ortalaması 0,936 değerindedir. Bu sonuç proton transferinin C1/C6 halkasındaki elektron delokalizasyonu azalttığını ve diğer aromatik halkanın bu işlemde etkilenmediğini göstermiştir.

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında incelenen, (E)-2-[(4-etilfenilimino)metil]-4-metoksifenol (I) ve (E)-4,6-dikloro-2-[(3,4-dimetilfenilimino)metil]-3-metoksifenol (II) Schiff bazı bileşiklerinin yapı ve özelliklerinin deneysel kısmı X-ışını kırınımı yöntemiyle, teorik kısmı yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) yöntemiyle elde edildi. İncelenen her iki Schiff bazı bileşiğinde, o-hidroksi Schiff bazlarında yaygın olarak görülen enol-imin formda olduğu gözlemlendi. (I) ve (II) bileşiklerinin, molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun (protonun) konumuna (O-H...N), bazı önemli bağ uzunluklarına (C-O, C-N) ve göreceli enerji grafiklerine bakarak enol-imin formda olduğu sonucuna varıldı. (I) ve (II) bileşiklerine ait bazı bağ uzunluklarının karşılaştırılması Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. (I) ve (II) bileşiklerine ait bazı bağ uzunluklarının karşılaştırılması (Å).

Atomlar	(I)	(II)
O...N	2,611	2,531
C-O	1,356	1,326
C=N	1,279	1,299
C-N	1,422	1,425

Tablo 5.1'de görüldüğü gibi bu bağ uzunlukları benzer enol-imin form gösteren yapılardaki bağ uzunlukları ile de uyum içerisindedir (C-O= 1,338(3) Å ve C-N= 1,279(4) Å) [71].

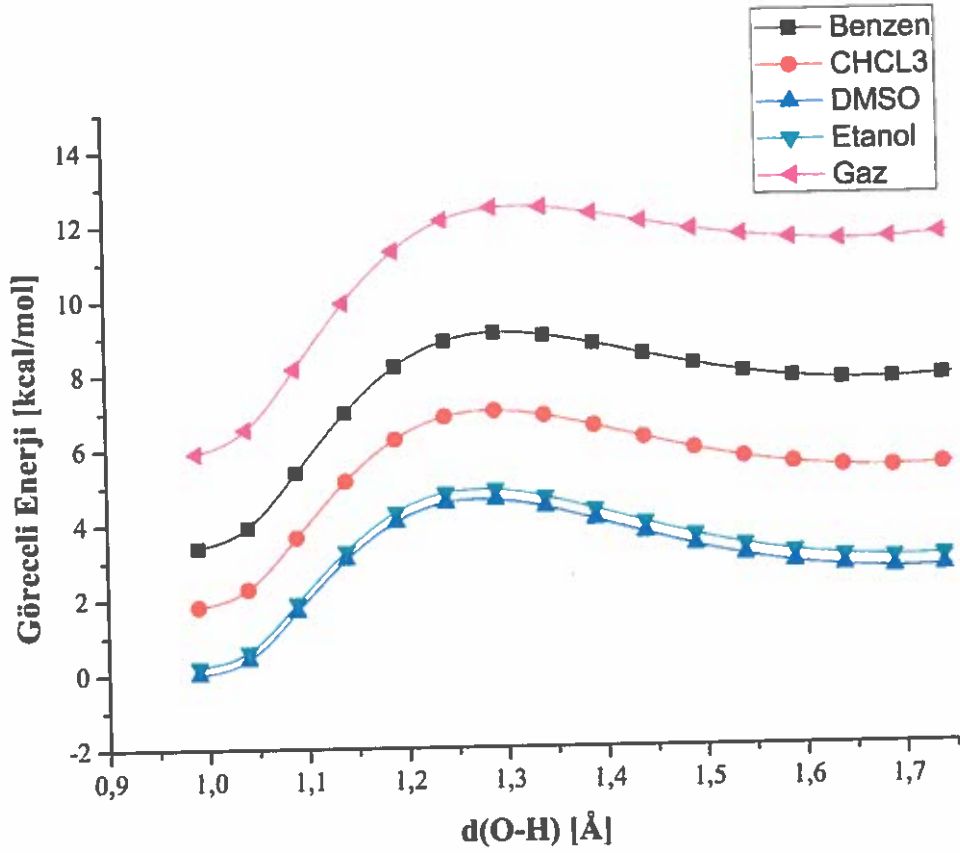
Schiff bazlarının termokromik veya fotokromik özellikleri düzlemsellikleri ile ilişkili olup düzlemsel olanların termokromik, olmayanların fotokromik özellik gösterebileceği bilinmektedir [7]. Yapılan X-ışını kırınımı çalışmalarından (I) ve (II) bileşiklerinin dihedral açıları sırasıyla 8,925(1)° ve 13,431(1)° olarak bulunmuştur ve (I) bileşiği termokromik (II) bileşiği fotokromik özellik göstermektedir.

Schiff bazlarındaki proton transferiyle, aromatik halkalardaki  $\pi$  elektron transferi arasındaki ilişki HOMA indisi yardımı ile de gözlenebilir. Proton transferi sırasında orto konumunda hidroksi grubu bulunan halkanın HOMA indisinde önemli bir düşme görülür. (I) ve (II) o-hidroksi Schiff bazlarının hidroksi grubu taşıyan aromatik halkalarında bu ilişki açıkça gözlenmiştir. HOMA indisi bu halkalar için enol-imin formundan keto-amin formuna doğru gidildikçe azalmıştır.

İncelenen (I) ve (II) bileşiklerinde gözlenen O-H...N ve C-H...Cl molekül içi hidrojen bağlarına ek olarak zayıf moleküller arası C-H...O bağları da gözlenmiştir. Bileşiğin kristal paketlenmesinde bu etkileşimlere ek olarak  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleri de önemli rol oynamıştır. Teorik ve deneysel olarak hesaplanan geometriler birbirleri ile oldukça iyi uyum sergilemişlerdir. (I) molekülünün RMSE değerleri, bağ uzunlukları için 0,0979 Å, bağ açıları için 1,0551°, torsiyon açıları 5,3681° olarak hesaplanmıştır. (II) molekülünün RMSE değerleri, bağ uzunlukları için 0,0937 Å, bağ açıları için 1,3973°, torsiyon açıları 4,9925° olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, en büyük RMSE değerleri bağ uzunlukları için (I), bağ açıları için (II) ve torsiyon açıları için (I) molekülünde gerçekleşmiştir.

(I) bileşiğinin en kararlı (minimum enerjili) geometri yapısını bulabilmek için B3LYP/6-31++G(d,p) fonksiyoneli ile benzen, kloroform, DMSO, etanol çözücülerinde ve gaz fazında optimizasyonları yapıldığında, molekülün tautomerik hidrojen atomunun oksijenden azota göçü sırasında, benzen çözücüsünde 5,68 kcal/mol, kloroform çözücüsünde 5,17 kcal/mol, DMSO çözücüsünde 4,59 kcal/mol, etanol çözücüsünde 4,65 kcal/mol ve gaz fazında 6,51 kcal/mol proton transferi için gerekli enerji bariyerleriyle karşılaşacaktır.

(I) bileşiğinin iki tautomerik yapısının toplam enerjileri karşılaştırıldığında enol-imin formun keto-amin formdan benzen çözücüsünde 4,35 kcal/mol, kloroform çözücüsünde 3,56 kcal/mol, DMSO çözücüsünde 2,67 kcal/mol, etanol çözücüsünde 2,77 kcal/mol ve gaz fazında 5,55 kcal/mol daha düşük enerjili olduğu ortaya çıkmaktadır. (I) bileşiğinin benzen, kloroform, DMSO, etanol çözücülerinde ve gaz fazındaki göreceli enerjilerinin karşılaştırması grafikleri Şekil 5.1'de verilmiştir.



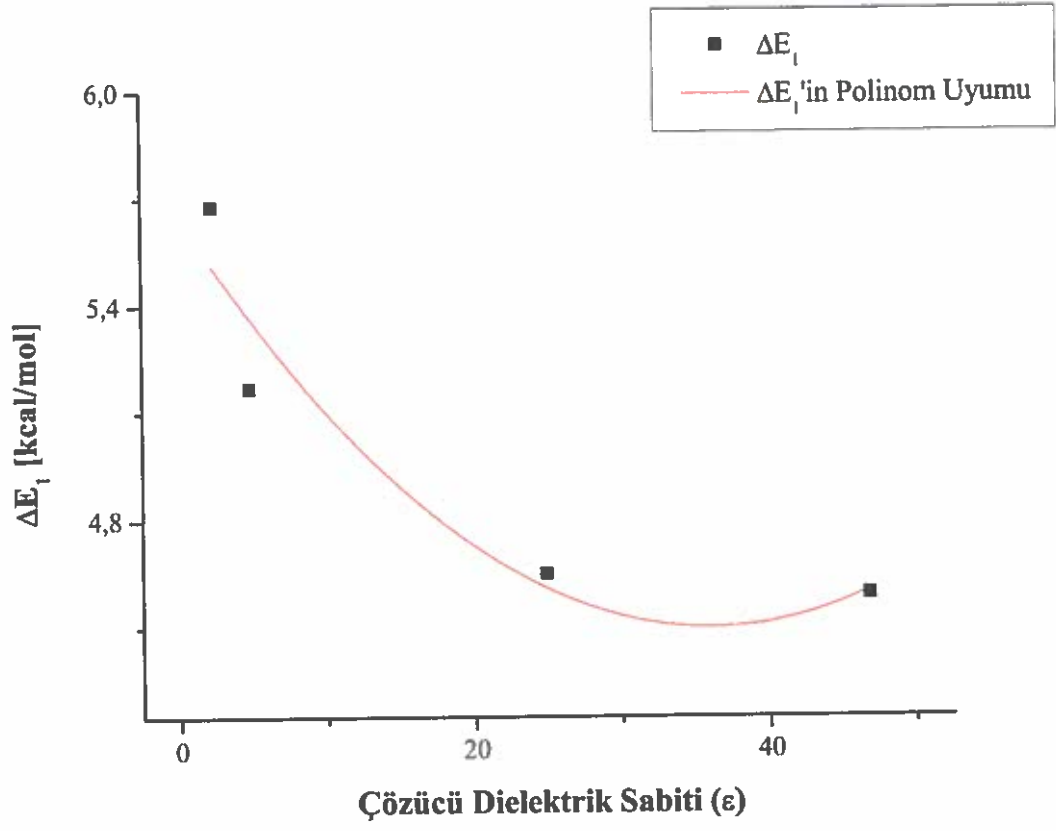
Şekil 5.1. (I) bileşiğinin benzen, kloroform, DMSO, etanol çözücülerinde ve gaz fazındaki göreceli enerjilerinin karşılaştırması.

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi (I) bileşiğinin tüm çözücülerde ve gaz fazında enol-imin formda keto-amin formundan daha kararlı olduğu görülmektedir. Proton transferi için gerekli olan enerji bariyeri ( $\Delta E_1$ ) ve enol-imin/keto-amin formları arasındaki enerji farkı ( $\Delta E_2$ ) ile çözücünün dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) arasındaki ilişkinin bulunması amacı ile korelasyon denklemleri aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

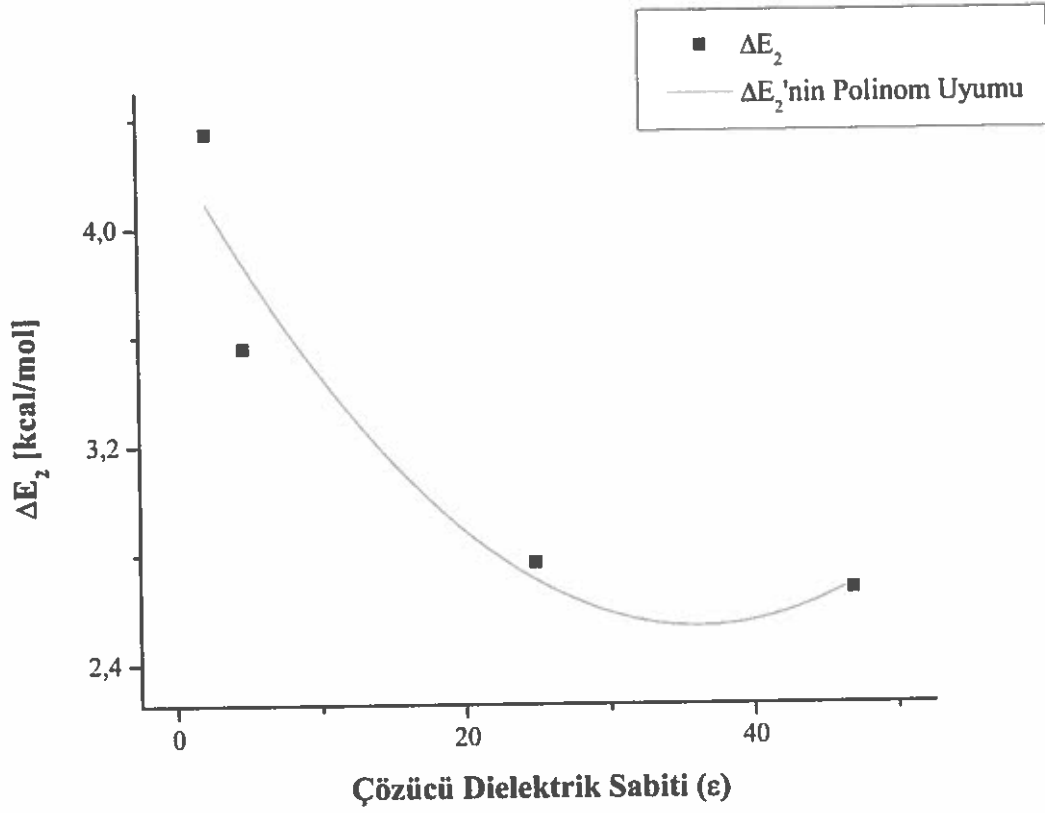
$$\Delta E_1 = -0,06407 \cdot \epsilon + 8,88363 \cdot 10^{-4} \cdot \epsilon^2 + 5,65222 \quad R^2 = 0,72957$$

$$\Delta E_2 = -0,09789 \cdot \epsilon + 0,00135 \cdot \epsilon^2 + 4,30267 \quad R^2 = 0,72249$$

Korelasyon grafikleri ise Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’te verilmiştir.



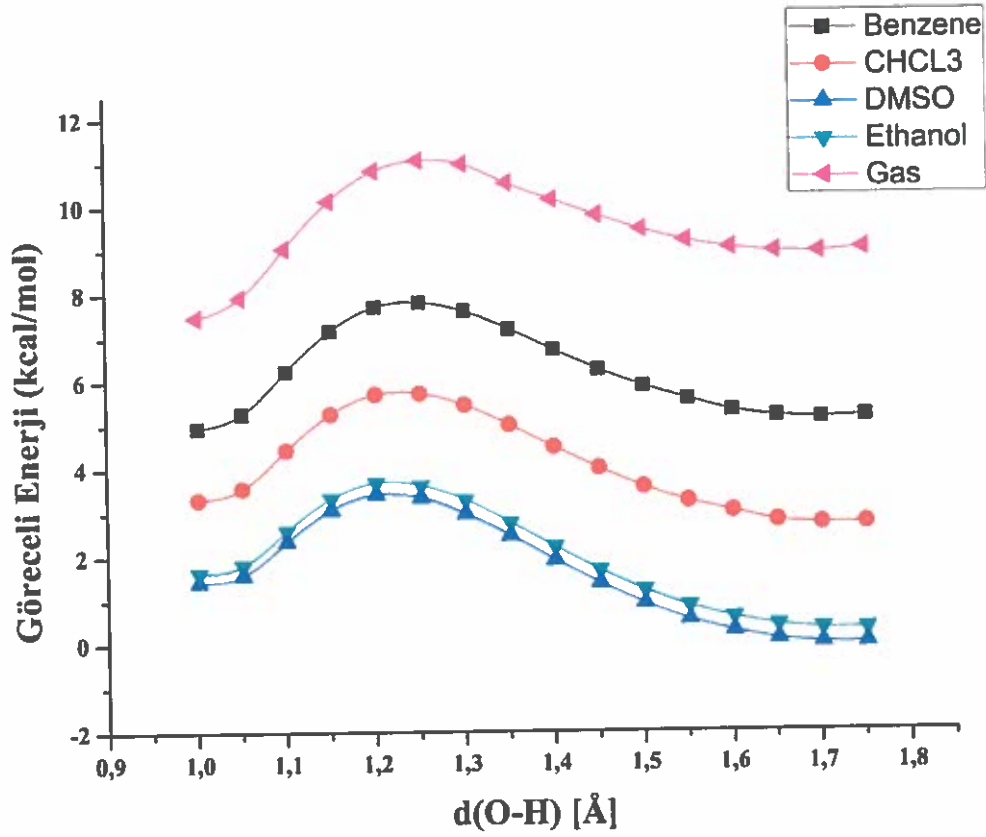
Şekil 5.2. (I) bileşiğinin proton transferi için gerekli olan enerji bariyeri ile çözücü dielektrik sabiti arasındaki korelasyon grafiği.



Şekil 5.3. (I) bileşiğinin enol-imin/keto-amin formları arasındaki enerji farkı ile çözücü dielektrik sabiti arasındaki korelasyon grafiği.

(II) bileşiğinin en kararlı geometri yapısını bulabilmek için B3LYP/6-31++G(d,p) fonksiyoneli ile benzen, kloroform, DMSO, etanol çözücülerinde ve gaz fazında optimizasyonları yapıldığında tautomerik hidrojen atomunun oksijenden azota göçü sırasında, benzen çözücüsünde 2,85 kcal/mol, kloroform çözücüsünde 3,01 kcal/mol, DMSO çözücüsünde 3,42 kcal/mol, etanol çözücüsünde 3,36 kcal/mol ve gaz fazında 3,58 kcal/mol 'lük potansiyel enerji engeli ile karşılaşacaktır.

(II) bileşiğinin iki tautomerik yapısının toplam enerjileri karşılaştırıldığında enol-imin formun keto-amin formdan benzen için 0,18 kcal/mol, kloroform için 0,59 kcal/mol, DMSO için 1,43 kcal/mol, etanol için 1,32 kcal/mol ve gaz için 1,43 kcal/mol daha düşük enerjili olduğu ortaya çıkmaktadır. (II) bileşiğinin benzen, kloroform, DMSO, etanol çözücülerinde ve gaz fazındaki göreceli enerjilerinin karşılaştırması grafikleri Şekil 5.4'de verilmiştir.



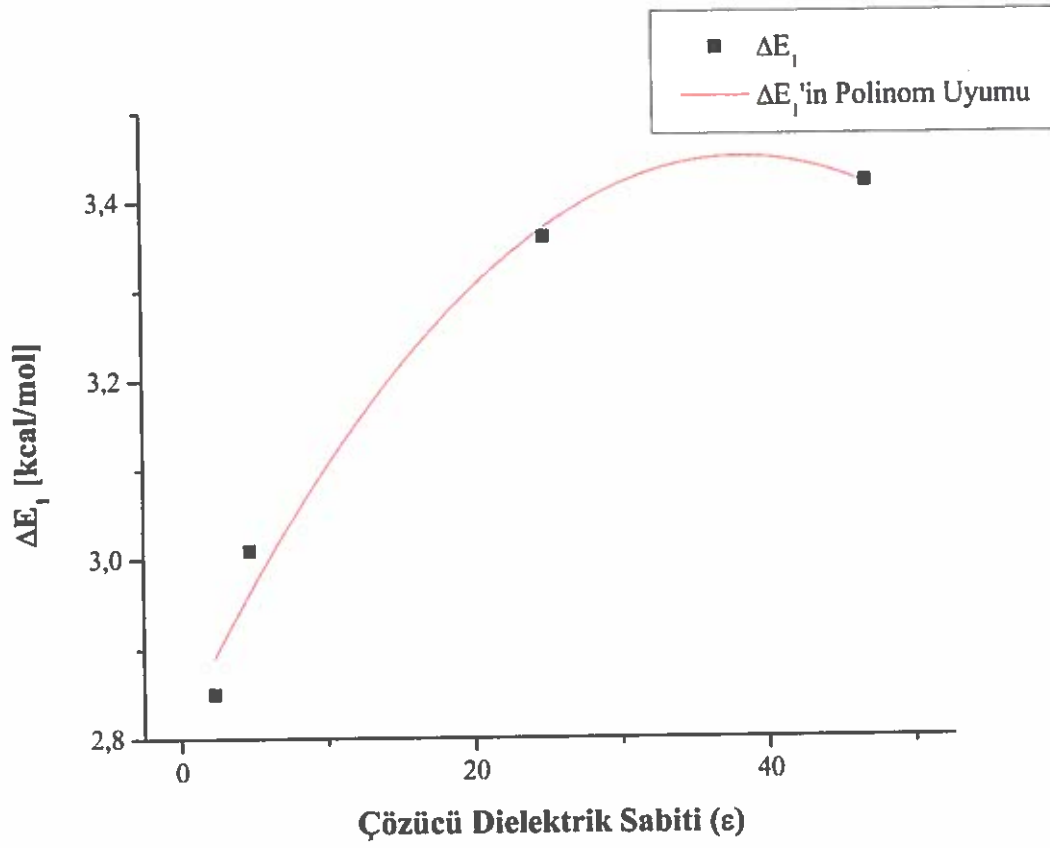
Şekil 5.4. (II) bileşiğinin benzen, kloroform, DMSO, etanol çözücülerinde ve gaz fazındaki göreceli enerjilerinin karşılaştırması.

Şekil 5.1'den farklı olarak Şekil 5.4'de çözücüler içinde keto-amin formunun daha düşük enerjide olduğu görülmüştür. ( $\Delta E_1$ ) ve ( $\Delta E_2$ ) ile çözücünün dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) arasındaki korelasyon denklemleri aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$\Delta E_1 = 0,03287 \cdot \epsilon - 4,28171 \cdot 10^{-4} \cdot \epsilon^2 + 2,81741 \quad R^2 = 0,94801$$

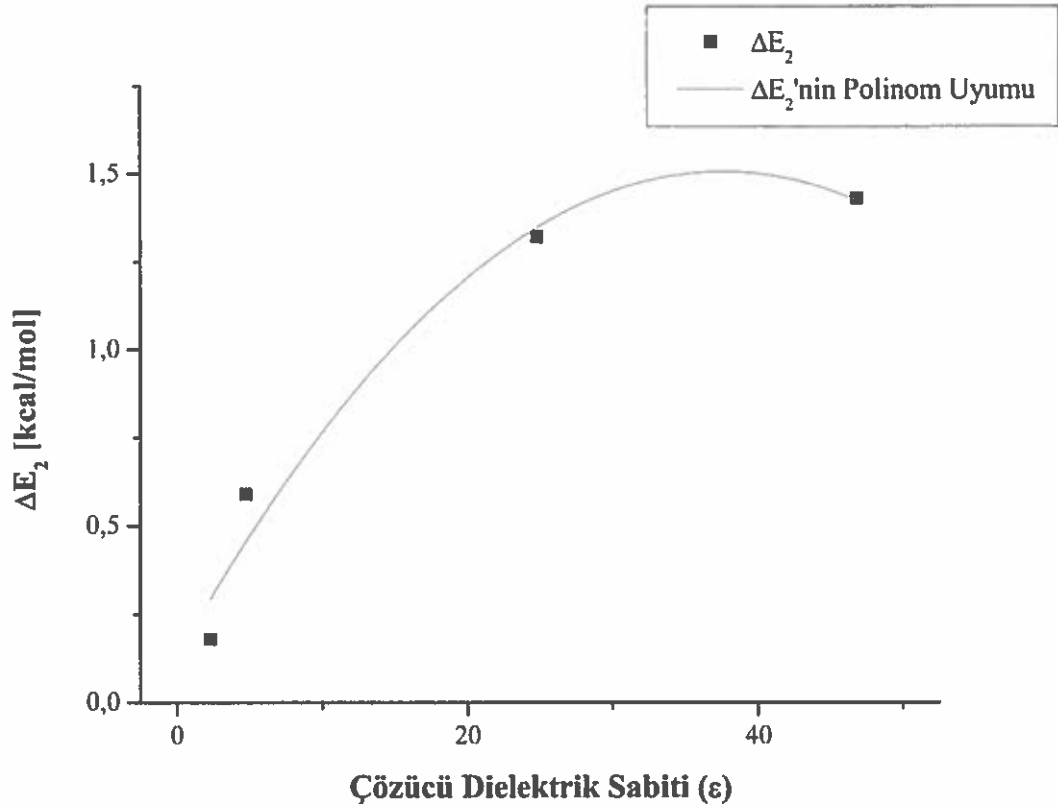
$$\Delta E_2 = 0,07144 \cdot \epsilon - 9,4647 \cdot 10^{-4} \cdot \epsilon^2 + 0,15412 \quad R^2 = 0,92586$$

Korelasyon grafikleri ise Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.5. (II) bileşiğinin proton transferi için gerekli olan enerji bariyeri ile çözücü dielektrik sabiti arasındaki korelasyon grafiği.





Şekil 5.6. (II) bileşiğinin enol-imin/keto-amin formları arasındaki enerji farkı ile çözücü dielektrik sabiti arasındaki korelasyon grafiği.

Proton transferinin moleküler geometri üzerindeki etkilerini araştırmak üzere (I) bileşiği için O1–H1 bağ uzunluğunun değişimi sırasında C1–C8, C6–O1 ve C8=N1 bağ uzunluklarının değişimleri incelenmiştir bu süreç içinde C8=N1 bağındaki çift bağ karakteri azalırken, C1–C8 bağının kısaldığı gözlenmiştir. Ayrıca protonun O1'den N1 doğru gitmesi ile oksijenin aromatik halka ile yaptığı bağın karakterinin çift bağa dönüşmekte olduğu görülmüştür. Ayrıca (I) ve (II) bileşikleri için YFT yöntemiyle teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları, deneysel X-ışını kırınımından elde edilen geometrik parametrelerle karşılaştırıldı. Bu sonuçlardan YFT yönteminin bağ uzunlukları ve bağ açılarını hesaplamada oldukça başarılı olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak bileşiklerin X-ışını yardımı ile moleküler ve paketlenme yapıları aydınlatılmıştır. (I) bileşiği düzlemsel olup termokromik özellik gösterdiği, (II) bileşiği düzlemsel olmayıp fotokromik özellik gösterdiği söylenebilir. Potansiyel enerji yüzeyi hesaplamalarından, (I) bileşiğinin, çözücülerin dielektrik sabitinin

artmasına bağlı olarak enol-imin formunu daha çok benimsediği gözlenmiştir. (II) bileşinin ise tam tersine artan çözücü dielektrik sabitine bağlı olarak keto-amin formunu benimsediği bulunmuştur. Yani zc içinde, (I) bileşini enol-imin formunda ve (II) bileşini ise keto-amin formunda bulunması daha muhtemeldir.

Bu çalışmadaki bileşiklerin kristalografik bilgi dosyalarına <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> adresinden (I: 1833797, II: 1457126) ulaşılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kabak, M., X-Işınları Kristalografisi. 1. Baskı, Bıçaklar Kitabevi, Ankara, 136-141, 2004.
- [2] Holler, R., Gizemli X-Işınları. Final Kültür Sanat Yayınları, 85-110, 2016.
- [3] Cullity, B. D., & Stock, S. R., Elements of X-ray Diffraction. Third Edition. USA: Prentice-Hall, 2001.
- [4] Glusker, J. P., Lewis, M., & Rossi, M., Crystal Structure Analysis For Chemists and Biologists. New York, 1994.
- [5] Bragg, W. H., & Bragg, W. L., The Reflection of X-rays By Crystals. 1913.
- [6] Schiff, H., Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. European J. Org. Chem., vol. 131, no. 1, pp. 118–119, 1864.
- [7] Hadjoudis, E., Rontoyianni, A., Ambroziak, K., Dziembowska, T., & Mavridis, M., Photochromism and thermochromism of solid trans-N,N'-bis-(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamines and trans-N,N'-bis-(2-hydroxynaphylidene)-1,2-cyclohexanediamine, J. Photochem. Photobiol. A, p. 521, 2004.
- [8] Bouas-Laurent, H., Dürr, H., Organic photochromism (IUPAC technical report). Pure Appl. Chem., vol. 73, no. 4, pp. 639–665, 2001.
- [9] Birbiçer N., Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1998.
- [10] West, D. X., Pannell, L. K., Transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridineN-oxide. II. The<sup>4</sup>N-dimethyl derivative, Transit. Met. Chem., vol. 14, no. 6, pp. 457–462, 1989.

- [11] Petek, H., X-Işınları Kırınımı ile  $C_{23}H_{13}N_2O$ ,  $C_{21}H_{14}N_2O$ ,  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  ve  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  Organik Moleküllerin Yapı Analizleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2004.
- [12] Çiğdem, T., [(Triaqua Orotato) Çinko(II)] ve [bis(1,3propanediamin) Nitrokobalt(III)] Skuarathidrat Komplekslerinin X-Işını Kırınım Tekniği ile İncelenmesi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [13] Karabıyık, H., Bazı Rodyum(I) N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2008.
- [14] Tanak, H., Schiff Bazı ve Nitril İçeren Bazı Moleküllerin Enerjilerinin Yapılarını ve Elektriksel Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2010.
- [15] Kaştaş, G., Histamin İçeren Karışık Ligantlı Metal Bileşiklerin Spektroskopik, Yapısal ve Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2010.
- [16] İçbudak, H., Bazı Trietanolamin-Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1996.
- [17] Arslan, T., Schiff Bazları ve Schiff Bazlarının Lantanit Kompleksleri Üzerinde Deneysel ve Teorik Çalışmalar, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2005.
- [18] Tüzün, C., Organik Kimya, 7. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 1996.
- [19] Yılmaz, V. T., Ölmez, H., Anorganik Kimya Temel Kavramlar. 5. Baskı, MKM Yayıncılık, 2010.
- [20] Sarıoğlu, A. O., Ceylan, Ü., Yalçın, Ş. P., Sönmez, M., Ceyhan, G., & Aygün,

- M., Synthesis of a new ONNO donor tetradentate Schiff base ligand and binuclear Cu(II) complex: Quantum chemical, spectroscopic and photoluminescence investigations, *J. Lumin.*, p. 201, 2016.
- [21] Calligaris, M., Randaccio, L., *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkins., vol. 2. London: Pergamon, 1987.
- [22] Aghabozorg, H., Sadr-khanlou, E., Shokrollahi, A., Ghaedi, M., & Shamsipur, M., Synthesis characterization crystal structures and solution studies of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes obtained from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline, *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 6, no. 1, pp. 55–70, Mar. 2009.
- [23] Pis-Diez, R., Echeverría, G. A., Piro, O. E., Jios, J. L., & Parajón-Costa, B. S., A structural, spectroscopic and theoretical study of an o-vanillin Schiff base derivative involved in enol-imine and keto-amine tautomerism, *New J. Chem.*, vol. 40, no. 3, pp. 2730–2740, 2016.
- [24] Wiley, J., & Sons, *Organic Chemistry*, Sixth Edit. USA, 1996.
- [25] Kresge A. J., & Powell, M. F., The mechanism of proton transfer from intramolecularly hydrogen-bonded acids. Differences between nitrogen-to-oxygen and nitrogen-to-nitrogen proton transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 4, pp. 972–973, 1981.
- [26] Sevinçek, R., Bazı Azlakton Türevlerinin Biçimlenimsel ve Kristalografik İncelemeleri, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [27] Cullity, B. D., *Elements Of X-Ray Diffraction*. USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [28] Kolsuz, N., *Atom ve Molekül Fiziği Ders Notları*. Denizli, 2004.
- [29] Yazıcı, F. D., PT(SCN)<sub>4</sub> ve PD(SCN)<sub>4</sub>'ün Kristal Mühendisliğinde Kullanımı, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.

- [30] Alakuş, F. Ç., Üç Dişli Schiff Bazı Ligandları Kullanılarak Sentezlenen Nikel Komplekslerinin Kristal Yapılarının İncelenmesi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [31] Sümer, A., X-Işınlarının Difraksiyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 1966.
- [32] Hook J. R., & Hall, H. E., Katıhal Fiziği. John Willey & Sons. Inc., 1999.
- [33] Omar, M. A., Elementary Solid State Physics. Massachusetts: Addison-Wesley Press., 1975.
- [34] Stout, H. G., & Jensen, L. H., X-Ray Structure Determination. New York: John Wiley, 1989.
- [35] Wilson, A. J. C., The Probability Distribution of X-Ray Intensities. Acta Crystallographica, 1949.
- [36] Aygün, M., Tek Kristal X-Işını Kırınımı Yöntemiyle  $C_{12}H_{10}N_4O_4S$ ,  $C_{16}H_{18}ClO_2PS$  ve  $C_{17}H_{15}ClO_3$  Moleküllerinin Kristal Yapı Çözümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1997.
- [37] Şen, B., Bazı Organik Moleküllerin Yapısal ve Biçimlenimsel Analizi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [38] Köktaş, S., Bazı Organik Bileşiklerin Kristalografik ve Biçimlenimsel İncelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [39] Karabıyık, H., Conformational Study and Crystal Structure of  $C_{29}H_{25}N_3O_3$ , Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [40] Harker, D., & Kasper, J. S., Phases of fourier coefficients directly from crystal diffraction data, Acta Crystallogr., vol. 1, no. 2, pp. 70–75, 1948.
- [41] Bricogne, G., Fourier transforms in crystallography: Theory, algorithms and applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.

- [42] Sayre, D., The squaring method: a new method for phase determination, *Acta Crystallogr.*, vol. 5, no. 1, pp. 60–65, 1952.
- [43] Cochran, W., Relations between the phases of structure factors, *Acta Crystallogr.*, vol. 8, no. 8, pp. 473–478, 1955.
- [44] Sands & Donald, E., Introduction to Crystallography, *J. Chem. Educ.*, vol. 72, no. 2, p. A42, Feb. 1995.
- [45] Şen, B., Bazı Tiyazoltiyon ve Siklobütan Türevlerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Yapısal Karakterizasyonu, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2015.
- [46] Yahşi, Y., Onno ve Ono Tipi Schiff Baz Ligandları Kullanılarak Elde Edilen Bazı Yeni Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezlenmesi, Kristal Yapılarının ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2010.
- [47] Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*. 2nd Editio. New York: Oxford University Press, 2002.
- [48] Leach, A., *Molecular Modelling Principles and Applications*. Harlow-Eng. 2001.
- [49] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, 1982.
- [50] Chivian, D., Robertson, T., Bonneau, R., & Baker, D., Ab initio methods. *Struct. Bioinformatics*, Vol. 44, pp. 547–557, 2003.
- [51] Marx, D., & Hutter, J., *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [52] Roothaan, C. C. J., Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 32, no. 2, p. 179, 1960.
- [53] Bredow, T., Semi-empirical methods. *Comput. Med. Chem. drug Discov.*, pp.

29–55, 2004.

- [54] Besler, B. H., Merz, K. M., & Kollman, P. A., Atomic charges derived from semiempirical methods. *J. Comput. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 431–439, 1990.
- [55] Jones, R. O., & Gunnarsson, O., The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, no. 3, p. 689, 1989.
- [56] Jackson, K., & Pederson, M. R., Accurate forces in a local-orbital approach to the local-density approximation. *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 6, p. 3276, 1990.
- [57] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [58] Perdew, J. P., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, p. 6671, 1992.
- [59] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G., Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988.
- [60] Hartke, B., Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms. *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 39, pp. 9973–9976, 1993.
- [61] Hammer, B., Scheffler, M., Jacobsen, K. W., & Nørskov, J. K., Multidimensional potential energy surface for H<sub>2</sub> dissociation over Cu (111). *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 10, p. 1400, 1994.
- [62] Schlegel, H. B., Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J. Comput. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 214–218, 1982.
- [63] Krygowski, T. H., Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of  $\pi$ -electron systems. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 70–78, Jan. 1993.



- [64] Farrugia, L. J., WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849-854.
- [65] Sheldrick, G. M., A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 64 (2007) 112-122.
- [66] Allen, F.H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R., Towler, M., *J. Applied Cryst.*, 37, 335-338, 2004.
- [67] Farrugia, L. J., ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI), *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [68] Spek, A. L., Single-crystal structure validation with the program PLATON, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7-1.3
- [69] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., 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., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [70] Moberly, J. G., Bernardis, M. T., & Waynant, K. V., Key features and updates for Origin 2018. *J. Cheminform.*, vol. 10, p. 5, Feb. 2018.
- [71] Zhang, X., 2-Bromo-4-chloro-6-[(E)-(2-chloro-phen-yl)imino-meth-yl]phenol.

Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online, vol. 65, no. Pt 4, pp. o667–o667, Apr. 2009.

- [72] akmak, O., Organik Kimya Laboratuvarı alışma Prensipleri, Laboratuvar Güvenliği, Deneyler. 1. Baskı, FEYZA Yayıncılık.

## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretimi İstanbul'da ortaöğretimi Ordu'da tamamladı. 2008 yılında girdiği Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl AÖF Maliye Bölümünde Lisans eğitimine başladı. 2013 yılında Karabük Üniversitesi Bilgisayar Mühendisliği Bölümüne başladı. 2014 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2016 yılında Kumru Anadolu İmam Hatip Lisesi'nde Fizik Öğretmenliğine atandı.