



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BAZI 3- ETOKSİ 5- BROM SALİSİLİDEN TÜREVİ BİLEŞİKLERİN YAPI  
VE ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE  
BELİRLENMESİ**

**MURAT GÜLSU**

**TEMMUZ 2016**

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI 3- ETOKSİ 5- BROM SALİSİLİDEN TÜREVİ BİLEŞİKLERİN YAPI VE  
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE  
BELİRLENMESİ

MURAT GÜLSU

TEMMUZ 2016

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Doç. Dr. M. Serkan SOYLU

.../.../.....

\_\_\_\_\_  
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. M. Hakkı YILDIRIM

Yrd. Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM

\_\_\_\_\_  
Ortak Danışman

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. Aytaç GÜDER

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. M. Hakkı YILDIRIM

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. Nuri ÖZTÜRK

\_\_\_\_\_

## ÖZET

BAZI 3- ETOKSİ 5- BROM SALİSİLİDEN TÜREVİ BİLEŞİKLERİN YAPI VE  
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE  
BELİRLENMESİ

GÜLSU, Murat

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM

Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Hakkı YILDIRIM

TEMMUZ 2016, 81 Sayfa

Bu tez çalışmasında (E)-4-bromo-2-((3-klorofenilimino)metil)-6-etoksifenol, (E)-4-bromo-2-etoksi-6-((2-metoksifenilimino)metil)fenol ve (E)-4-bromo-2-[(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ylimino) metil]-6-etoksifenol bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri tek kristal X-ışını kırınımı ve hesaplamalı yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Bileşiklerin moleküler ve kristal yapıları, katı halde moleküller arası etkileşimler XRD ile elde edilmiştir. Moleküllerin, taban durum geometri optimizasyonları, kare ortalama karekök hesaplamaları, Aromatikliğin Harmonik Osilatör Modeli (HOMA) hesaplamaları, HOMO-LUMO ve moleküler elektrostatik potansiyel harita analizleri Gaussian 09W paketinde yer alan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: X ışınları kırınımı, Schiff bazı, YFT

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF STRUCTURES AND PROPERTIES OF SOME 3-ETHOXY 5- BROM SALISILIDEN COMPOUNDS BY EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

GÜLSU, Murat

Giresun University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Arzu ÖZEK YILDIRIM

Co-Supervisor: Asst. Prof. M. Hakkı YILDIRIM

JULY 2016, 81 pages

In this study, structural and electronic properties of (E)-4-bromo-2-((3-chlorophenylimino)methyl)-6-ethoxyphenol, (E)-4-bromo-2-ethoxy-6-((2-methoxyphenylimino)methyl)phenol and (E)-4-bromo-2-[(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-ylimino) methyl]-6-ethoxyphenol compounds have been determined by using the single crystal X-ray diffraction techniques and computational methods. Molecular and crystal structures of the compounds and intermolecular interactions in the solid state have been obtained by XRD. Ground state geometry optimizations, root mean square error calculations, Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA) calculations, HOMO-LUMO and molecular electrostatic potential map analysis of molecules were performed by using Density Functional Theory in Gaussian 09W package.

Key words: X ray diffraction, Schiff bases, DFT

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tüm aşamalarında her türlü bilimsel desteği sağlayan, bilgi birikimleri, değerli görüşleri, iyi niyetleriyle bana yol gösterip cesaret veren değerli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Hakkı YILDIRIM'a, tez çalışmamdaki bileşikleri sentezleyen Sayın Doç. Dr. Çiğdem ALBAYRAK KAŞTAŞ'a, X ışını kırınım verilerini toplayan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam sırasında her türlü maddi ve manevi destekleri için aileme ve yakın arkadaşlarıma teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
TABLOLAR DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1. KRİSTAL YAPI .....	3
1.1.1. Kristal Örgü ve Birim Hücre.....	3
1.1.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....	4
1.1.3. Bravais Örgüleri .....	5
1.1.4. Kristalde Simetri .....	8
1.1.5. Nokta Grupları Ve Uzay Grupları.....	8
1.2. X IŞINLARI KIRINIMI .....	9
1.2.1. X Işınlının Üretimi .....	9
1.2.2. X Işının Madde İle Etkileşimi Ve Bragg Yasası.....	10
1.2.3. X Işınlının Birim Hücreden Saçılması Ve Yapı Faktörü .....	11
1.3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ .....	13
1.3.1. Elektron Yoğunluğu fonksiyonu Ve Faz Problemi.....	13
1.3.2. Patterson Yöntemi.....	14
1.3.3. Direkt Yöntemler .....	15
1.4. KRİSTAL YAPI ARITIMI.....	16
1.4.1. Fark Fourier Yöntemi.....	16

1. 4. 2. En Küçük Kareler Yöntemi.....	17
1. 4. 3. Arıtımda Doğruluk Kriterleri .....	17
1. 4. 4. Arıtımda Karşılaşılan Zorluklar .....	19
1. 5. HESAPLAMALI YÖNTEMLER.....	21
1. 5. 1. Hartree-Fock Yöntemi .....	22
1. 5. 2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) .....	23
1. 5. 3. Geometri Optimizasyonu .....	25
1. 5. 4. Potansiyel Enerji Yüzeyi.....	25
1. 5. 5. Aromatikliğin Harmonik Osilatör Modeli (HOMA).....	27
1. 5. 6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası ve Dipol Moment .	27
1. 5. 7. Sınır Orbitaler .....	28
2. MATERYAL METOD .....	30
2.1. KRİSTALLERİN SENTEZLENMESİ.....	30
2. 1. 1. (E)-4-bromo-2-((3-klorofenilimino)metil)-6-etoksifenol, C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) Kristalinin Sentezlenmesi .....	30
2. 1. 2. (E)-4-bromo-2-etoksi-6-((2-metoksifenilimino)metil)fenol, C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) Kristalinin Sentezlenmesi .....	30
2. 1. 3. (E)-4-bromo-2-[(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2- ylimino)metil] -6-etoksifenol, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) Kristalinin Sentezlenmesi ...	31
2. 2. TEK KRİSTAL X IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİ .....	31
2. 3. HESAPLAMALI YÖNTEMLER.....	32
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	33
3. 1. (E)-4-bromo-2-((3-klorofenilimino)metil)-6-etoksifenol, C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) .....	33
3. 1. 1. Molekül ve Kristal Yapısı .....	33
3. 1. 2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi .....	37
3. 2. (E)-4-bromo-2-etoksi-6-((2-metoksifenilimino)metil)fenol, C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) .....	46



3. 2. 1. Molekül Ve Kristal Yapısı .....	46
3. 2. 2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi .....	52
3. 3. (E)-4-bromo-2-[(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ylimino)metil]- 6- etoksifenol, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) .....	58
3. 3. 1 Molekül Ve Kristal Yapısı .....	58
3. 3. 2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi .....	64
4. SONUÇ .....	71
KAYNAKLAR .....	75
ÖZGEÇMİŞ .....	81



## TABLolar DİZİNİ

### TABLO

1. 1. Kristal Sistemleri.....	6
3. 1. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) bileşiğinin hidrojen bağlanma geometrisi.....	35
3. 2. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) bileşiğinin $\pi \cdots \pi$ etkileşim geometrisi.....	36
3. 3. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	36
3. 4. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) Molekülüne ait X ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması ve RMSE değerleri.....	38
3. 5. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) bileşiğinin hidrojen bağlanma geometrisi.....	50
3. 6. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) bileşiğinin C-H $\cdots\pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşim geometrisi.....	50
3. 7. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	51
3. 8. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) Molekülüne ait X ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması ve RMSE değerleri.....	53
3. 9. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) bileşiğinin hidrojen bağlanma geometrisi.....	61
3. 10. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) bileşiğinin C-H $\cdots\pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşim geometrisi.....	62
3. 11. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	63
3. 12. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) Molekülüne ait X ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması ve RMSE değerleri.....	65
4. 1. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) ve C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunluklarının karşılaştırılması (Å).....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİL

1. 1. Schiff bazlı bileşiklerin oluşum reaksiyonu.....	1
1. 2. Enol-imin(a), keto-amin(b) ve zwitter iyonik(c) Schiff bazı tautomerleri.....	2
1. 3. Birim Hücre.....	3
1. 4. Düzlem gösterimlerine örnekler.....	5
1. 5. Bravais Örgüleri.....	7
1. 6. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X ışınlarının yansıması.....	11
1. 7. Yapı Arıtımındaki Başlıca Kristal Kusurları.....	19
1. 8. Potansiyel Enerji Yüzeyi Profili.....	26
2. 1. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) Molekülünün Kimyasal Diyagramı.....	30
2. 2. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) Molekülünün Kimyasal Diyagramı.....	31
2. 3. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) Molekülünün Kimyasal Diyagramı .....	31
3. 1. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı.....	33
3. 2. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) molekülünün kristal paketlenmesinde etkili olan C–H···O ve C–H···Br tipi etkileşimler.....	34
3. 3. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) molekülünün kristal paketlenmesinde etkili olan π-π etkileşimleri.....	35
3. 4. X ışınları (mavi) ve YFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi.....	38
3. 5. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) molekülünün O1–H1 koordinatlarındaki PEY taraması.....	42
3. 6. O1-H1 bağ uzunluğunun değişimi sırasında C1-C9, C2-O1 ve C9=N1 bağ uzunluklarının ve enerjilerinin değişim grafiği.....	43

3. 7. C1/C6 ve C10/C15 halkalarının bağ uzunlukları ve enerjilerinin karşılaştırılması.....	44
3. 8. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası.....	45
3. 9. C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr (I) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi.....	46
3. 10. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı.....	47
3. 11. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) molekülünün kristal paketlenmesinde etkili olan C–H···O ve C–H···Br tipi etkileşimler.....	48
3. 12. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) molekülünün paketlenmesinde etkili olan $\pi$ - $\pi$ ve C–H··· $\pi$ etkileşimleri.....	49
3. 13. X ışınları (mavi) ve YFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi.....	52
3. 14. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası.....	57
3. 15. C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II) molekülünün sırasıyla HOMO ve LUMO şekillenimi.....	58
3. 16. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) molekülünün PLUTON diyagramı.....	59
3. 17. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) molekülünün a-ekseni boyunca paketlenme görüntüsü ve kristal paketlenmesinde etkili olan C–H···O tipi etkileşimler.....	60
3. 18. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) molekülünün paketlenmesinde etkili olan $\pi$ - $\pi$ ve C–H··· $\pi$ etkileşimleri.....	61
3. 19. X ışınları (mavi) ve YFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi.....	65
3. 20. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası.....	69
3. 21. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> Br (III) molekülünün sırasıyla HOMO ve LUMO şekillenimi.....	70

## SİMGELER DİZİNİ

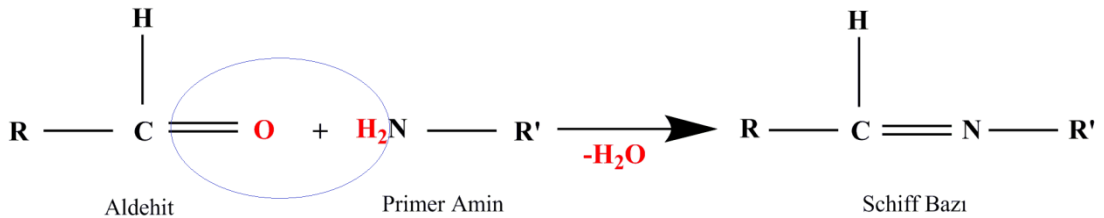
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \alpha, \beta, \theta$	Birim hücre parametreleri
Å	Angstrom
B3LYP	Becke'nin Üç Parametrelili Karma Modeli
c	Işık hızı
d	Kristalin atomik düzlemleri arası mesafe
eV	Elektronvolt
GooF = S	Yerleştirme çarpanı
h	Planck sabiti
H	Hamiltonyen
$\gamma$	Frekans
LYP	Lee, Yang, Parr korelasyon fonksiyoneli
MEP	Molecular Electrostatic Potential (Moleküler Elektrostatik Potansiyel)
Post-HF	Hartree-Fock'a dayalı yeni yöntemler
R	Güvenirlilik indisi
$R_w$	Ağırlıklı güvenirlilik indisi
$\Delta\rho_{mak}$	Maksimum artık pik yoğunluğu
$\Delta\rho_{min}$	Minimum artık pik yoğunluğu
$\theta$	Kırınım açısı
$\lambda$	Işının dalga boyu
$\rho$	Elektron yoğunluğu
$\Psi$	Dalga fonksiyonu

# 1. GİRİŞ

X ışınları, Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfinin ardından maddenin analitik, fiziksel, kimyasal, biyolojik ve yapısal özelliklerinin incelenmesinde etkili bir araç olmuştur. X ışınları kristalografisi, temel olarak X ışınlarının madde ile etkileşimleri sonucunda oluşan kırınım olayına dayanır. X ışınlarının kristallerden kırınımı ile maddenin kristal yapısını belirleme üzerinde ilk çalışmalara imza atan Max von Laue olmuştur. Bu çalışmalardan atomların kristaller içinde periyodik olarak yerleştiği ve bu atomların X ışınları için birer saçıcı merkez rolü oynadığı anlaşılmıştır. Atomlar arası mesafe mertebesindeki dalga boyuna sahip olan X Işınları kristaller tarafından kırınıma uğratılmaktadır ve kırınım deseninden yararlanılarak madde hakkında bilgi edinilmektedir. Sonraları W. H. Bragg, kırınım için örgüdeki düzlemlerden yansımada olduğu gibi basit bir bağıntı elde etmiştir. X Işınları Kristalografisi, kristal halindeki madde atomlarının konumlarını, titreşim parametrelerini, elektron yoğunluğu dağılımını, bağ uzunluklarını ve madde içindeki diziliş geometrisini belirlemek amacıyla kullanılan bir yöntemdir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında,  $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$  (I),  $C_{16}H_{16}NO_3Br$  (II) ve  $C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) Schiff bazlarının yapısal özellikleri, deneysel X ışını kırınımı ve hesaplamalı yöntemler kullanılarak aydınlatılması amaçlandı.

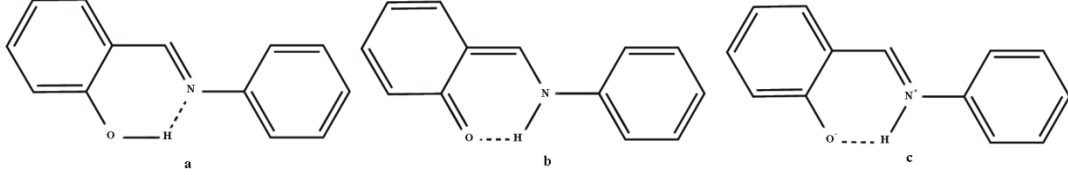
İmin ( $>C=N-$ ) grubu taşıyan bileşikler olan Schiff bazları, aldehit veya ketonların primer aminler ( $R-NH_2$ ) ile kondenzasyonları sonucunda oluşmaktadırlar. Kondenzasyon reaksiyonu, aralarından su ve amonyak gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla, iki molekülün birleşmesi olarak tanımlanabilir.



**Şekil 1. 1.** Schiff bazlı bileşiklerin oluşum reaksiyonu

Schiff bazları; biyokimyasal tepkimelerde özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında ve daha pek çok organik

bileşğin sentezinde ara ürün olarak kullanılır. Schiff bazları, biyolojik aktivitelerinden dolayı kimya ve biyokimyanın çeşitli alanlarında da büyük bir öneme sahiptir. Schiff bazı bileşikleri çoğu kez, metal bağlanma yeteneğinden dolayı koordinasyon kimyasında ligantlar olarak kullanılırlar (1,2). Birçok Schiff bazı ise antibakteriyel, antikanser ve antitoksik özelliğe sahiptir (3).



**Şekil 1. 2.** Enol-imin(a), keto-amin(b) ve zwitter iyonik(c) Schiff bazı tautomerleri

Schiff bazlarında genel olarak iki farklı tautomerik yapı gözlenir. Bu iki olası tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre belirlenir. Bunlar keto-amin yani NH (kinoid) yapı ve enol-imin yani OH (benzenoid) yapıdır (4). Enol-imin tautomerinde  $O-H \cdots N$ , keto-amin tautomerinde ise  $N-H \cdots O$  tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir (5). Schiff bazlı bileşiklerin bir diğer formu zwitter iyonik formdur. Katı halde nadiren görülen ve iyonik molekül içi hidrojen bağına ( $N^+-H \cdots O^-$ ) sahip olan Schiff bazlı zwitteriyonlar keto-amin (NH) yapının bir türü olarak tanımlanabilir ancak sahip oldukları iyonik  $N^+-H$  bağ uzunluğu ile keto-amin yapıları bileşiklerden kolayca ayırt edilebilirler. Bu yapılarıdaki  $N^+-H$  bağ uzunluğu nötral  $N-H$  (0.87 Å) bağ uzunluğundan daha uzun bir değere sahiptir (6).

Çalışmanın başlangıcında, (E)-4-bromo-2-((3-klorofenilimino)metil)-6-etoksifenol,  $C_{15}H_{13}N_1O_2Cl_1Br_1$  (I); (E)-4-bromo-2-etoksi-6-((2-metoksifenilimino)metil)fenol,  $C_{16}H_{16}N_1O_3Br_1$  (II); (E)-4-bromo-2-[(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ylimino)metil] -6-etoksifenol,  $C_{18}H_{24}N_2O_{10}Br_2$  (III) kristallerinin molekül yapıları, X ışınları kırınımı yöntemi ile incelendi. X ışını kırınımı verilerinden moleküler yapı ile ilgili atomların koordinatları, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları, molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri gibi geometrik bilgiler elde edildi.

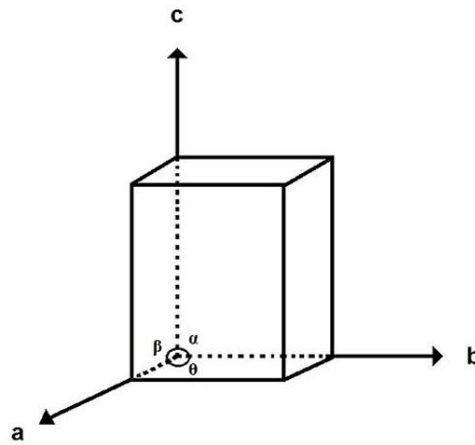
Çalışmanın son kısmında, yapısı deneysel olarak belirlenmiş olan üç molekül, yoğunluk fonksiyonel teori (YFT) ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak, kuramsal

olarak incelendi. Kuramsal çalışmada; moleküllerin geometrik optimizasyonu, şekillenim analizleri, elektrostatik özellikleri, sınır orbitalleri ve geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları) hesaplandı.

## 1.1. KRİSTAL YAPI

### 1.1.1. Kristal Örgü ve Birim Hücre

Kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutta kendisini periyodik şekilde tekrar ederek meydana getirdikleri, doğal olarak biçimlenmiş, düzgün yüzlerle çevrili homojen bir yapıdır. Kendini tekrarlayan bu atom yada atom gruplarına baz denir. Kristallerde süren periyodiklik, tekrarlanan bazın özellikleri yerine tekrarlama geometrisinin düşünülmesi ile daha rahat anlaşılabilir. Eğer baz, paralel olmayan üç doğrultu boyunca uzanan  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörlerinin ulaştığı noktalarda periyodik olarak tekrarlanıyorsa, tekrarlama geometrisi  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , ve  $\vec{c}$  vektörlerinin uçlarında bulunan noktalar takımı ile tanımlanabilir ve bu noktalar takımına “örgü” adı verilir. Kristalin tüm özelliklerini taşıyan en küçük yapı taşına “birim hücre” denir. Bir birim hücrenin şekli ve büyüklüğü, orijin olarak alınan köşeden çizilen  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , ve  $\vec{c}$  vektörleri ile belirtilir. Bu vektörler hücreyi temsil eder ve hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılır. Bu vektörler ve bu vektörlerin arasındaki açılar ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ ) birim hücre parametreleri olarak adlandırılır.



Şekil 1. 3. Birim Hücre



Koordinat başlangıcı olarak herhangi bir örgü noktası seçildiğinde, örgüdeki başka bir noktanın koordinat başlangıcına göre konumu,

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1. 1)$$

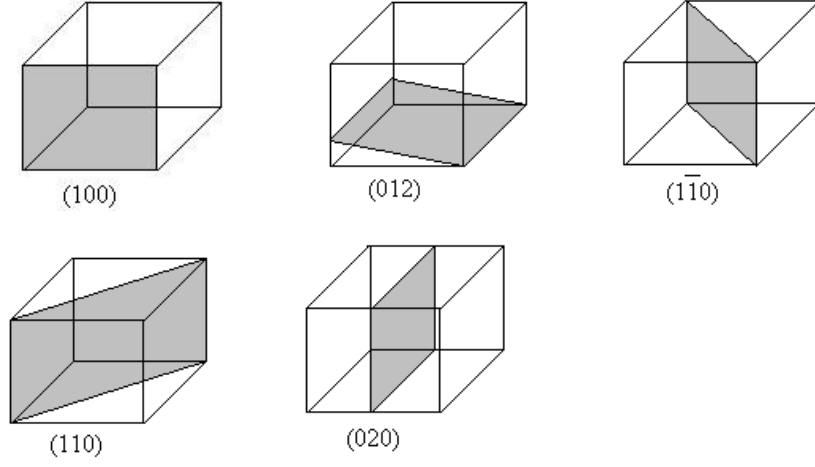
yer vektörü ile verilir. Burada u, v, w pozitif ya da negatif tamsayılar  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , ve  $\vec{c}$  ise birim hücrenin temel vektörleridir. Bir kristale kristal örgü dışında eşlik eden bir diğer örgü ise ters örgüdür.

Kristaldeki düzlem takımları incelendiğinde iki boyutlu düzlemler yerine bunların tek boyuttaki normallerini düşünmek daha kolaydır. Ancak ters örgüde normal doğrultuları ile birlikte düzlemler arası  $d_{hkl}$  uzaklıklarını da belirlemek gerekir. Bir (hkl) düzleminin normali üzerinde  $d_{hkl}$ 'nin tersi ile orantılı uzunlukta bir nokta elde edilirse bu nokta düz örgüdeki (hkl) düzleminin ters örgüdeki temsilcisi olur yani her yansıma düzlemi bir ters örgü noktası olarak belirtilir.

### 1.1.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristallerde doğrultuları ve düzlemleri göstermek üzere kolaylık için bazı özel gösterimler vardır. Başlangıçtan herhangi bir uvw noktasına uzanan doğrultuyu ifade etmek için, [ ] şeklinde bir köşeli parantez ve içerisindeki [uvw] rakamları kullanılır ve bu uvw doğrultusunu gösterir. Böyle bir gösterimde, doğrultuyu belirlemeye yettiği için en küçük tam sayılar kullanılır. Eksi indisler ise sayının üzerine çizilecek bir çizgi ile belirlenir. Kristaldeki simetri dolayısıyla kristal içerisindeki pek çok doğrultu birbirine özdeştir. Bu şekildeki özdeş doğrultuların takımı da  $\langle uvw \rangle$  şeklinde bir parantez ile gösterilir.

Bir kristal içerisinde yüzeyleri veya düzlemleri belirlerken, herhangi bir başlangıç noktası vermeden bunları belirleyecek bir gösterim şekli de kullanılabilir. Bunun kolay bir yolu Miller tarafından bulunmuştur ve bu yüzden bu gösterim için kullanılan indislere Miller indisleri denir. Bir düzlemin Miller indislerinin bulunabilmesi için, öncelikle düzlemin birim hücre eksenleri ile kesiştiği noktalar bulunur. Daha sonra bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranı bulunur ve bu oranın tersi alınır, bulunan sayıların hepsi en küçük mümkün tam sayılar olacak şekilde ortak bir sayı ile çarpılır. Sonuçta bulunan sayılar ortak parantez içerisinde verilir (7).



**Şekil 1. 4.** Düzlem gösterimlerine örnekler

### 1.1.3. Bravais Örgüleri

Birim hücre parametrelerinin sıra gözetmeksizin farklı seçimleriyle çeşitli biçimlerde birim hücreler elde edilebilir ancak tüm olası örgü noktalarını içeren sadece yedi farklı birim hücre ortaya çıkar ve pratik olarak bunlardan başka birim hücre elde edilemez. Bunlara kristal sistemleri denir. Birim hücre yalnızca köşelerinde birer örgü noktası bulunan hacim olabileceği gibi birim hücrenin hacim veya yüzlerinin merkezinde de bulunabilir. Yalnızca köşelerde örgü noktalarının bulunduğu birim hücreler basit hücre olarak tanımlanırlar. Bütün kristaller, Tablo 1. 1. 'de gösterilen bu yedi farklı sistemde sınıflandırılır.

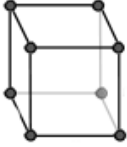


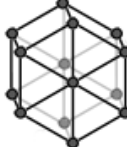
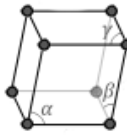

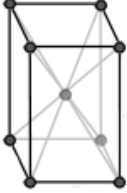





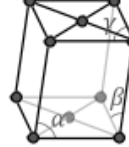

**Tablo 1. 1.** Kristal Sistemleri

SİSTEM	Eksen Uzunluk ve Açıları	Bravais Örgüsü	Örgü Sembolü
Kübik	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit Cisim Merkezli Yüz Merkezli	P I F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit Cisim Merkezli	P I
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit Cisim Merkezli Taban Merkezli Yüz Merkezli	P I C F
Rombohedral	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
Hegzagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Basit Taban Merkezli	P C
Triklinik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P

1848’de Fransız Kristalograf Bravais, yedi kristal sisteminin birim hücrelerinin çeşitli simetri işlemleri kullanılarak elde edilen örgülerin mümkün on dört nokta örgüden ibaret olduğunu ve daha fazla olamayacağını ispatlamıştır. Bravais örgüleri birim hücrenin kenar uzunlukları, bu kenarlar arasındaki açılar ve birim hücre içinde atomların konumlanmalarına (basit(P), cisim merkezli(I), yüz merkezli(F), taban merkezli(C)) göre çeşitlenir. On dört çeşit Bravais örgü Şekil 1. 5.’de gösterilmiştir.

## 7 Kafes Sistemi

## 14 Bravais Kafes Yapı

	Temel yapılar	Hacim merkezli yapılar	Yüzey merkezli yapılar	Taban merkezli yapılar
Kübik				
Hegzagonal (altıgen)				
Rombohedral				
Tetragonal				
Ortorombik				
Monoklinik				
Triklinik				

Şekil 1. 5. Bravais Örgüleri

#### 1.1.4. Kristalde Simetri

Bravais örgüleri ve bu örgülerle oluşturulan gerçek kristaller, çeşitli simetiriler gösterirler. Kristal yapının bir özelliği olarak bütün örgü noktaları  $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  örgü öteleme vektörü ile tanımlanan öteleme simetrisine sahiptir. Ancak bu öteleme simetrisi dışında kristallerde aşağıda verilen simetiriler de bulunabilir. Fakat verilen bu simetirilerin kristalde bulunup bulunmadığı sonucuna gidilen noktaya R ötelenmesi ile gidilebiliyorsa karar verilir. Bu işlemlere de simetri işlemleri denir (8). Bu simetirileri şu şekilde sıralayabiliriz.

- **Dönme Simetrisi:** Eğer bir cisim bir eksen etrafında  $360^\circ/n$  kadarlık döndürüldüğünde cisim yine kendisi ile çakışiyorsa bu cismin n-katlı dönme simetrisi vardır denir. Genel olarak döndürme eksenleri  $n=1, 2, 3, 4$  veya  $6$  dönümlü olur.  $n = 5$  ve  $n > 6$  olma durumunda bu simetrilere sahip olan birim hücrelerin uzayı boşluklar bırakmadan doldurması mümkün değildir.
- **Yansıma Simetrisi:** Bu simetri ile kristali oluşturan moleküller, sanal olarak varsayılan ve “m” ile gösterilen ayna yansıması ile kendilerini tekrar edebilirler.
- **Terslenme Simetrisi:** Cisimlerin bir simetri merkezine göre simetrisinin alınması ile gerçekleşen simetri işlemidir.
- **Kayma Düzlemi Simetrisi:** Bu simetri işlemi, yansıma ve aynaya paralel  $5$  kadarlık öteleme olmak üzere iki adımdan oluşur. Bu adımlarda işlem sırası değişebilir. Bu simetri işlemi  $m\bar{5}$  ile temsil edilir.
- **Vida Simetrisi:** Bu simetri işlemi bir vidanın adımları boyunca ilerlemeye benzer. Bu simetri işlemi de iki adımlıdır ve  $C_n, \bar{n}$  ile temsil edilir. Cismin bir eksen etrafında önce dönme sonra eksene paralel olarak  $5$  ötelenmesi ile oluşan simetri işlemidir (8).

#### 1.1.5. Nokta Grupları Ve Uzay Grupları

İki şekil herhangi bir işlemle birbiri üzerine çakışiyorsa bu şekillere simetrik şekiller denir. Bu şekilde en az bir noktayı kendisi ile çakıştıran simetri işlemleri grubuna Nokta Grubu denir. Özdeşlik, dönme, yansıma ve terslenme olmak üzere dört temel simetri nokta grubu simetrisini oluşturur.

Uzay Grubu, kristal uzayında bir atom ya da molekölü simetri işlemleri ile eşlenik noktalara götüren simetri elemanlarının oluşturduğu gruptur. Öteleme dışındaki simetri elemanlarının bileşimi nokta gruplarını verir. Bu durumda nokta grupları ile ötelemelerin bileşimleri de uzay gruplarını verecektir. Fakat nokta grupları ve öteleme işlemlerinin birleşimiyle elde edilemeyen uzay grupları da vardır. Böyle gruplar; vıda eksenleri ve kayma düzlemleri gibi simetri elemanlarını içerirler. Bütün bu işlemlerle toplam 230 farklı uzay grubu elde edilir.

## 1.2. X IŞINLARI KIRINIMI

### 1.2.1. X Işınlarının Üretimi

X ışınları, Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından laboratuvarında Crookes tüpünde katot ışınları üzerinde çalışırken bir rastlantı sonucu keşfedilmiştir (9).

- **Sürekli Spektrum:** Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi ile ivmelenererek yüksek hızlara ulaşırlar ve bu yüksek hızları ile metalik hedef anoda çarptıklarında, anot hedef X ışını kaynağı haline gelir ve bu sırada sürekli spektruma sahip X ışınları yayılır. Bu esnada oluşan X ışınının frekansı, enerjisinin korunumu ilkesinden hareketle

$$eV = h\gamma \quad (1.2)$$

Denklem 1.2' deki gibi yazılabilir.

Çarpan elektronların enerjisinin yalnızca yüzde ikisi kadarı X ışınlarına dönüşürken geriye kalan enerji ise hedefte ısıya dönüşür. Bu şekilde oluşan sürekli spektruma sahip X ışınının enerjisi uygulanan voltajla doğru orantılıdır. Sürekli spektrumun limit dalga boyu Angstrom (Å) olarak

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\gamma_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (1.3)$$

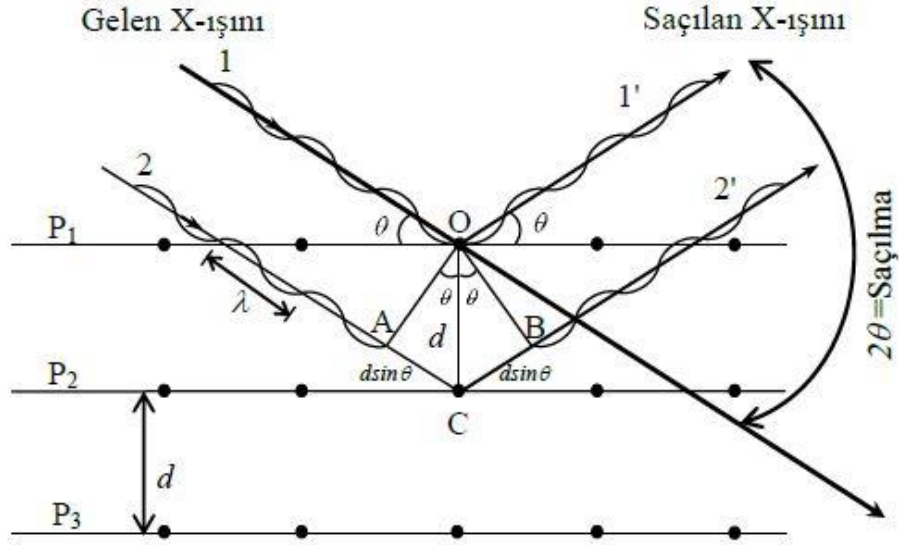
denklem 1.3'deki gibi ifade edilir (10,11).

- **Karakteristik Spektrum:** Hedefi bombardıman eden elektronlara yeteri kadar yüksek gerilim sağlanıp hızlandırıldığında bu hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını uyarırlar ve bu uyarılmış elektronlar daha sonra eski durumlarına dönerken keskin çizgili X ışınları salarlar. Böylece karakteristik X ışınları elde edilir ve enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden dolayı her biri için spektrumda ayrı bir çizgi gözlenir. Elde edilen bu keskin çizgi ya da sürekli spektrumdaki pikler K, L, M serileri olarak isimlendirilir. Şiddetli K çizgileri genellikle X ışını kırınımında kullanılırlar. Molibden kaynaktan salınan K çizgilerinin dalga boyu  $0.7 \text{ \AA}$ , civarında, L çizgilerinin dalga boyu  $5 \text{ \AA}$  ve M çizgilerinin ki ise daha uzun dalga boyludur. X ışını kırınımında istenmeyen X ışınları yani  $K_{\alpha}$  çizgisi dışındakiler için bir filtre ya da monokromatör kullanılır (10,12).

### 1. 2. 2. X Işının Madde İle Etkileşimi Ve Bragg Yasası

Katılardaki atomlar arası mesafe ile X ışınlarının dalga boyu kıyaslanabilir büyüklüktedir. Bu durum X ışınları için kristalin üç boyutlu kırınım ağı gibi davranabileceği anlamına gelir. Kırınım ağı üzerindeki çizgilerin mesafesini, optiksel bir kırınım deneyinde kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçümünden elde etmek mümkündür. Ağ üzerindeki çizgilerin yapısı hakkında bilgi, farklı mertebelerdeki maksimumların bağlı şiddetleri ölçülerek elde edilebilir. Tamamen buna benzer bir yolla, X ışını kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü belirlememize olanak verir ve kırınımına uğramış demetlerin şiddetlerinden de hücre içindeki atomların düzenlenmesi hakkında bilgi elde edilebilir (13).

W.L. Bragg bu durumu şöyle açıklamıştır; “Tek renkli bir X ışını demeti bir kristalin üzerine düştüğünde; kristalin paralel düzlemlerindeki atomlar tarafından saçılır”. Her düzlem X ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma ancak ışının gelme açısı uygun değerler aldığı anda oluşur. Bu değerler kristalin örgü sabitine ve ışının dalga boyuna bağlıdır. Kristalin paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim oluşturacak şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım gerçekleşir (14).



**Şekil 1. 6.** Bir kristalin atomik düzlemlerinden X ışınlarının yansıması

Kuvvetlendirici bir girişim için yol farkı dalga boyunun tam katları olmalıdır. Buna göre Şekil 1. 6.'daki 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı;

$$\text{Yol farkı} = AC + CB = 2d \sin \theta \quad (1.4)$$

şeklindedir ve bu da dalga boyunun tam katı olmalıdır.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (1.5)$$

Burada n yansımanın mertebesidir ve bu mertebe büyüdükçe yansıyan ışının şiddeti azalır. Bragg yansımasının oluşması için  $\lambda \leq 2d$  şartı söz konusudur (14).

### 1. 2. 3. X Işınlarının Birim Hücreden Saçılması Ve Yapı Faktörü

Atomların üç boyutlu düzeninden oluşan kristaller bu düzen sayesinde X ışınlarının belirli doğrultularda saçılmasına neden olurlar. Kristal örgünün en küçük yapı taşı olan birim hücre de kristal örgüyü tanımladığı için birim hücredeki saçılma bütün kristal için geçerli olacaktır. Saçılan ışınlar arasında belirli faz ifadeleri vardır ve bu fazlar saçılan demeti meydana getirirler. Bragg yasasını sağlayarak saçılan X ışını şiddeti, genliğin karesiyle orantılı olduğundan fazların özel bir kombinasyonuna sahip olup *Yapı Faktörü* ile tanımlanır ve  $F_{hkl}$  ile gösterilir. X ışınlarının N atomlu bir



yapıda kırınımına uğradığını düşünülürken, saçılan bu dalgaların üst üste binmesi sonucunda

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + f_3 e^{i\phi_3} + \dots + f_n e^{i\phi_n} \quad (1.6)$$

ya da

$$F = \sum_{j=1}^N F_j e^{i\phi_j} \quad (1.7)$$

ifadeleriyle gösterilen dalga formu elde edilebilir. Bu ifadenin vektörel faz diyagramında belirtilen toplam dalga ifadesi;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi(hkl)} \quad (1.8)$$

şeklindedir. Yapı faktörü olarak bilinen bu ifade de dalganın genliği; A ve B sırasıyla gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere,

$$|F_{hkl}| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (1.9)$$

şeklinde yazılabilir. A ve B ifadeleri ise;

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (1.10)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (1.11)$$

şeklinde verilir.  $\phi$  ise net dalganın fazıdır ve

$$\tan \phi = \frac{B}{A} \quad (1.12)$$

ile verilir.

N tane atomdan oluşmuş bir birim hücre için yapı faktörü (1.7) ifadesi ile verilmektedir. Buradan j. atomdan saçılan dalgaların yol farkı;

$$\delta_j = \lambda (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.13)$$

olur ve bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.14)$$

ifadesi ile verilebilir ve  $|F_{hkl}|$  ifadesi yeniden düzenlenirse;

$$|F_{hkl}| = \{ [\sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j]^2 + [\sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j]^2 \}^{1/2} \quad (1.15)$$

ifadesi elde edilir. Toplam dalganın fazı;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}{\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1.16)$$

olacaktır. Bu durumda yapı faktörü;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1.17)$$

bağıntısı ile verilir,  $hkl \rightarrow 000$ ' da yapı faktörünün değeri;

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (1.18)$$

olmak üzere birim hücredeki elektron sayısına eşit olur (15,16).

### 1. 3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

#### 1. 3. 1. Elektron Yoğunluğu fonksiyonu Ve Faz Problemi

Kristal yapıda  $(x_j, y_j, z_j)$  noktalarındaki atomların elektronları, birim hücre içinde devamlı olarak değişen elektron yoğunluğu  $\rho(x, y, z)$  olarak düşünülebilir. Yani elektronların atomların etrafındaki dağılımı elektron yoğunluğu fonksiyonu ile tanımlanabilir. Bu durumda yansıyan dalgaların genliği, çeşitli atomlar üzerinden toplama yerine birim hücre boyunca alınan bir integralle temsil edilebilir.

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.19)$$

Atomlar kristal içinde üç boyutlu periyodik bir düzene sahip olduğundan, kristal içinde herhangi bir  $x, y, z$  noktasındaki  $\rho(x,y,z)$  elektron yoğunluğu, ters Fourier dönüşümü yapılarak üç boyutlu bir Fourier serisi ile gösterilebilir.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (1.20)$$

Burada  $V$  birim hücrenin hacmi,  $F_{hkl}$  ise yapı faktörüdür. Kırınım desenlerinin simetri merkezli olduğunu ortaya koyan Friedel yasası,

$$F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \text{ veya } \phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = -\phi_{hkl}$$

şeklinde yazılıp (1. 8) ve (1. 19) eşitlikleri birleştirildiğinde elektron yoğunluğu fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi(hkl)]} \quad (1.21)$$

olarak elde edilir. Üstel kısım trigonometrik fonksiyon cinsinden yazılıp Friedel yasası uygulandığında elektron yoğunluk fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}] \quad (1.22)$$

olarak elde edilir. Eşitliğe göre  $F_{hkl}$  kristal yapı faktörleri bilinirse elektron yoğunlukları hesaplanabilir. Atomların konumlarını saptamak için elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerin yerleri kullanılır. Deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetleri, kristal yapı faktörlerinin sadece genliklerini verdiği için, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasının çıkartılabilmesi için  $\phi_{hkl}$  fazlarının da bulunması gerekir. (1. 19) ve (1. 22) eşitlikleri karşılaştırıldığında, gerçek uzaydaki elektron yoğunluğunun ters örgü uzayındaki yapı faktörüne karşılık geldiği görülmektedir (17).

### 1. 3. 2. Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için kristal yapı faktörü fazlarının bilinmesi gerekir ancak bu fazlar doğrudan ölçülemez. Bu sorunu çözmek için Patterson kendi adı ile anılan, bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntem, bir kristal yapıda direkt olarak atom koordinatlarını vermemekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan doğruya vermektedir. Tek boyutlu uzayda Patterson fonksiyonu

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (1.23)$$

şeklinde yazılabilir, burada  $\rho(x)$  ve  $\rho(x+u)$  sırasıyla  $(x)$  ve  $(x+u)$  noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki  $\rho$  değerinin de küçük olması durumunda  $P(u)$ 'nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olması ise her iki  $\rho$  değerinin büyük olması durumunda mümkündür.

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları  $F(hkl)$  yerine  $F(hkl)^2$  olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden

hesaplanabilmesi için faz bağıntısı  $\phi$ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda  $\rho(x, y, z)$  ve  $\rho(x+u, y+v, z+w)$  sırasıyla  $(x, y, z)$  ve  $(x+u, y+v, z+w)$  noktalarındaki elektron yoğunluklarını gösterebilir, bu durumda Denklem 1.23'ün birim hücre hacmi üzerinden integrali alınır, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (1.24)$$

$u = x_1 - x_2$ ,  $v = y_1 - y_2$ ,  $w = z_1 - z_2$  olmak üzere Patterson uzayında  $(u, v, w)$  noktasında bir tepenin olması, birim hücre içinde  $(x_1, y_1, z_1)$  ve  $(x_2, y_2, z_2)$  noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede  $N$  tane atom içeren bir kristal için Patterson sentezinde  $N^2$  tane vektör elde edilir. Patterson uzayında,  $n$  tane atomun kendi üzerine çizilen  $N$  tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orijinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, birim hücrede  $N^2-N$  tane Patterson tepesi mevcuttur (16).

### 1. 3. 3. Direkt Yöntemler

Ağır atom yöntemi ile birlikte birçok yöntemde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin incelenerek sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler. Faz bilgisini direk olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir. Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden (veya yansıma şiddetlerinden) direkt olarak bulunurken şu iki fiziksel gerçekten yararlanılır:

- Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz.
- Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0 veya 180 derece olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü,  $F_h = |F_h| \cos\phi$  ile verildiğinden,  $F_h$  ya  $|F_h|$  ya da  $-|F_h|$  değerine sahip

olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı  $2^N$  tane olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır, çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur(17).

#### 1. 4. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Kristali oluşturan atomların birim hücredeki konumları belirlenerek yapı çözümünün tamamlanmasından sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanarak, hataların en aza indirilmesi işlemlerine arıtım denir (17). Ölçülen şiddetlerden elde edilen yapı faktörleri ile atom koordinatlarından hesaplanan yapı faktörlerinin uyuşması, yani aradaki farkın minimum olması gerekir. Arıtım işlemiyle yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılır; yapı çözümü sırasında bulunmayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenir. Arıtım işleminde yaygın olarak en çok kullanılan yöntemler “*Fark Fourier Yöntemi*” ve “*En Küçük Kareler Yöntemi*”dir.

##### 1. 4. 1. Fark Fourier Yöntemi

Kristal yapı Fourier sentezi ile incelenirken, bazı olumsuz durumlarla karşılaşılabilir. Bu olumsuz durumlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır;

1. Hatalı konumdaki pikler, yapıya ait atomların konumları olarak yorumlanabilir.
2. Atom numaraları birbirine yakın atomlar birbirleriyle karıştırılabilir ve bu durumda sıcaklık parametreleri hatalı hesaplanabilir.
3. Kesirli koordinatlarda küçük değişimler Fourier haritasında açıkça görülemeyebilir.

Bu olumsuzlukları giderebilmek için Fark Fourier sentezi kullanılır (15).

Bir yapıda, birim hücre içinde bir (x, y, z) noktasında gözlenen elektron yoğunluğu;

$$\rho_{den}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{den} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.25)$$

eşitliği ile verilir. Buna karşın kristal yapı modelinden hesaplanan elektron yoğunluğu ise;

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hes} e^{(-2\pi i(hx+ky+lz))} \quad (1.26)$$

eşitliği ile verilmektedir. Fark Fourier sentezi bu iki eşitlik arasındaki farka bakar ve;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} [F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl)] e^{(-2\pi i(hx+ky+lz))} \quad (1.27)$$

eşitliğine ulaşır. Burada  $F_{den}$  ve  $F_{hes}$  Fourier serilerinin katsayıları ve  $V$  birim hücrenin hesaplanan hacmidir.

Fark Fourier sentezinde özetle, hatalı yerleşen atomlar yüksek elektron yoğunluklu  $\rho_{hes}$  ve düşük elektron yoğunluklu  $\rho_{den}$  konumlarında bulunurlar bu nedenle  $\Delta\rho(x, y, z)$  bu bölgelerde negatiftir. İyi bir  $\Delta\rho(x, y, z)$  sentezi ile hidrojen gibi çok hafif atomların konumları dahi belirlenebilir. Bu atomların konumları yardımı ile eksik faz bilgileri giderilerek en küçük kareler yöntemi ile arıtıma geçilebilir (18).

#### 1. 4. 2. En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yönteminde, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesi hesaplanarak bu değer minimum yapılmaya çalışılır. Bu değere hata değeri denilir. Hata değeri  $D$ ,

$$D = \sum_{hkl} [ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| ]^2 \quad (1.28)$$

olarak verilir. Hata değerinin sıfıra yakın olması yapı parametrelerinin en iyi değerlerini verir. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler,  $w(hkl)$  ağırlık çarpanı ile çarpılır. Böylece hata değeri,

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) [ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| ]^2 \quad (1.29)$$

şeklinde ifade edilir (17).

#### 1. 4. 3. Arıtımda Doğruluk Kriterleri

Arıtım sürecinden sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğunu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır:

*R indisi*: Deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren güvenilirlik çarpanıdır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (1.30)$$

Bu eşitlikte deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcında 0.4-0.5 gibi oldukça küçük bir değer alan  $R$  çarpanının, arıtımında sonunda 0.06'dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir.

*Ağırlıklı Güvenirlik Çarpanı*: Arıtma işlemine geçtikten sonra yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka kriter ise ağırlıklı güvenlik çarpanıdır. Ağırlıklı güvenlik çarpanı

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 \right)}} \quad (1.31)$$

şeklinde verilir. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. (1.31) eşitliğinde görülen  $w$  ağırlık fonksiyonudur.  $w=1$  değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı  $R_w$ , güvenilirlik çarpanı  $R$  den biraz daha büyük değerler alabilir.

*Yerleştirme Çarpanı*: Yapının doğruluğu için diğer bir ölçüt, yerleştirme çarpanı olarak bilinen ifadedir:

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{n-p}} \quad (1.32)$$

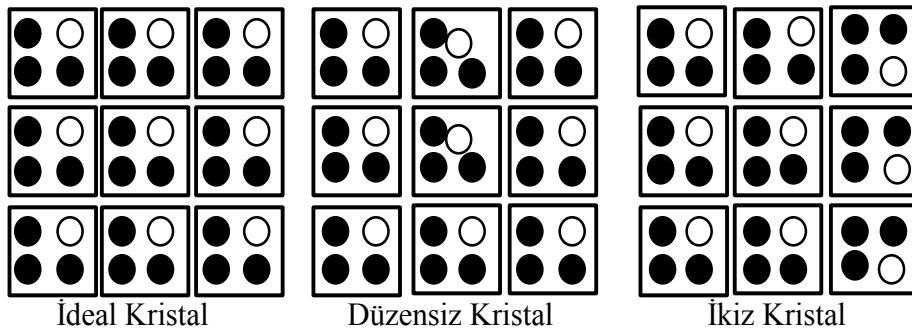
Bu ifadede  $n$  arıtımdaki bağımsız parametre sayısı,  $p$  toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda  $S$  değerinin 1 civarında olması istenir.

$\Delta\rho_{mak}$ ,  $\Delta\rho_{min}$ : Yapı çözümü sonunda Fark-Fourier haritasında, deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkın yani artık yükün  $1 \frac{e}{\text{\AA}^3}$  den küçük olması istenir.

Elektron yoğunluğu haritasındaki atomik konumlara karşılık gelen piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar oluşturulacak molekül taslağını teşkil eder. X ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok olan yani atom numarası büyük olan atomlara karşılık gelir. Koordinatlarda 0.001, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir. Çözülen yapının geçerliliği atomların konum parametreleri ( $x_j, y_j, z_j$ ), sıcaklık parametreleri ( $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$ ) ve K skala faktörü olmak üzere toplam  $9N+1$  ( $N$  atom sayısı) parametrenin artırılması sonucu kontrol edilir. Sıcaklık parametrelerinden ilk üçü birbirine dik üç elipsoit eksenini boyunca titreşim miktarını gösterirken son üç parametre elipsoit ekseninin kristal eksenine göre sapma miktarını gösterir (17).

#### 1. 4. 4. Arıtımda Karşılaşılan Zorluklar

İdeal kristaller bilindiği gibi üç boyutta periyodik olarak kendini tekrar eden birim hücrelerden oluşmaktadır. Ancak gerçekte çoğu kristalde birçok örgü kusuru ya da safsızlık bulunmaktadır ve bu nedenle kristal yapı arıtımı sırasında, kristal yapıdaki kusurlardan dolayı belirli sorunlarla karşılaşmaktadır. *Düzensizlik* (disorder) ve *ikizlenme* (twinning) yapı arıtımı sırasında sıkça karşılaşılan sorunların başında gelmektedir.



Şekil 1. 7. Yapı Arıtımındaki Başlıca Kristal Kusurları

##### 1. 4. 4. 1. Düzensizlik

Düzensizlik en sade tanımıyla farklı birim hücrelerdeki bazı atomların rastgele yönelmeleri durumudur. Kırınım verileri yardımıyla belirlenen yapı tüm kristal üzerinden alınan uzaysal ortalama olarak düşünülebilir. Bu nedenle veri toplama sürecinde kristaldeki olası bir düzensizliği fark etmek mümkün



olmamaktadır. Düzensizlik, *yer değiştirme* (substitutional), *dağınık* (mess) ve *konumsal* düzensizlik olmak üzere üç şekilde gözlenmektedir.

Yer değiştirme genel olarak minerallerde ve tuzumsu kristallerde gözlenen bir düzensizlik türü olup, iki birim hücre içerisindeki aynı yerin farklı türde atomlar tarafından işgal edilmesi durumudur.

Dağınık düzensizlikte ise kristal yapıdaki nispeten büyük boşluk ya da oyuklar rasgele yönelimli çözücü moleküllerle dolmaktadır. Bu tür düzensizlik en çok protein kristallerinde görülmektedir (19).

Konumsal düzensizlik bir atomun birden fazla yer işgal etmesi durumudur. *Dinamik* ve *statik* düzensizlik olmak üzere iki türde gözlenmektedir. Dinamik düzensizlik, denge konumları etrafında titreşim hareketi yapan atomların ısı titreşim parametrelerinin büyük değerler alması sonucu oluşur. Bu durumda söz konusu atoma ait elektron yoğunluğu beklenenden büyük bir hacme yayılacaktır. Bu düzensizliği ortadan kaldırabilmek için elektron yoğunluğu farklı atomik konumlar arasında paylaştırılır. Başka bir deyişle, düzensiz atoma toplam olasılık bire eşit olacak şekilde birden fazla konumda bulunma olasılığı verilir. Statik düzensizlik bir kristalin farklı birim hücrelerinde eşdeğer konumlarda yer alması beklenen atomların birbirlerinden az da olsa farklı konumlanmaları durumudur. Dinamik ve statik düzensizlik arıtım sürecinde aynı şekilde ele alınır. Dinamik düzensizlik kırımın verilerinin düşük sıcaklıkta elde edilmesiyle önlenebilir ya da azaltılabilir ancak sıcaklığa bağlı olmaması nedeniyle statik düzensizlik bu şekilde ortadan kaldırılamaz (19).

#### **1. 4. 4. 2. İkizlenme**

Kristal numuneler mozaik bloklardan oluşur. İkiz kristallerde bu mozaik blokların içerdikleri atomik kompozisyon tamamen aynı olmakla birlikte yönelimleri birbirlerinden farklıdır ve farklı yönetime sahip bu mozaik blok topluluklarının her birine ikiz bileşeni adı verilmektedir. Bu nedenle kusursuz bir kristal örgüden elde edilecek kırımın deseniyle aynı molekülün ikiz kristal örneğinden elde edilecek kırımın desenleri birbirinin tamamen aynısı değildir. İkizlenmede bileşenlerden elde edilen ters örgü vektörleri arasındaki ilişki “ikiz yasası” olarak bilinir ve bir matrisle temsil edilir. Kırımın deseninin taşıdığı özelliklere göre ikiz kristaller üç sınıfa

ayrılır. Bunlar merohedral, merohedral-olmayan ve sanki-merohedral ikizlenme olarak adlandırılmıştır.

Merohedral ikizlenmede ikiz bileşenlerinden kaynaklanan kırınım deseni lekeleri tamamen örtüşürken, merohedral olmayan ikizlenmede ikiz bileşenlerinden elde edilen kırınım lekeleri kısmen örtüşür. Sanki-merohedral ikizlenmede ise birim hücre parametreleri üzerinden tanımlanan yüksek mertebeli simetri işlemlerinin varlığından söz edilebilir. Merohedral olmayan ikizlenmede ikiz yasasındaki serbesti ters örgü vektörlerinin tamamının örtüşmesini engeller ve yansımaların büyük bir kısmı ikizlenmeden etkilenmeden kalırken, kısmen örtüşen az bir kısmı ikizlenmeden etkilenir. Kırınım deseni yardımıyla merohedral olmayan ikizlenmenin belirlenmesi mümkünken, merohedral ikizlenme sadece kristal örneğine ait kırınım şiddetlerinin istatistiklerine bakılarak anlaşılabilir (20).

## 1. 5. HESAPLAMALI YÖNTEMLER

Bir molekülün yapısı ve dinamik özelliklerini belirleyen hesaplama yöntemleri Moleküler mekanik ve Kuantum mekanik olmak üzere iki geniş gruba ayrılır. Moleküler mekanik yöntemler, molekülün yapı ve özelliklerini yorumlamada klasik fizik yasalarını kullanır (21). Bu yöntemlerde, molekülün birbirlerine yaylarla bağlı kürelerin toplamı şeklinde olduğu öngörülür. Kuantum mekanik yöntemlerde atom ve moleküllerin özelliklerini belirlemenin başlangıç noktası Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır ancak tam olarak çözebildiğimiz tek atomik sistem Hidrojen atomudur. Çok elektronlu bir atom veya molekül için Schrödinger denklemi yaklaşık yöntemler kullanılarak çözülebilir. Bu yöntemlerde molekül sistemi için hesaplamalar yapılırken gerçek dalga fonksiyonunun yerine yaklaşık dalga fonksiyonu kullanılır.

Kuantum mekanik yöntemler kendi içinde deneysel parametre seti içeren “*Yarı-Deneysel*” ve içermeyen “*Ab-initio*” (Latince başlangıçtan itibaren anlamına gelir) yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Ab-initio yöntemlerde Schrödinger denklemini çözmek için dalga fonksiyonunun bulunmasını amaçlayan “*Hartree-Fock*” yöntemler ve elektron yoğunluğu fonksiyonunun bulunmasını amaçlayan “*Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi*” olarak ikiye ayrılır (22).

### 1. 5. 1. Hartree-Fock Yöntemi

Hartree-Fock yönteminde, atomdaki elektronların birbirinden bağımsız olarak hareket ettiği fakat her elektronun diğer elektronların ortalama alanı ile etkileştiği varsayılır. Bu yaklaşım “Merkezcil Alan Yaklaşımı” olarak adlandırılır ve bu tam olarak doğru değildir. Çünkü Coulomb etkileşmesinden dolayı elektronların hareketleri aslında birbirine bağlıdır. Ayrıca, bu fonksiyon parçacık indislerinin değiş-tokuşunda antisimetrik özelliğine sahip değildir. Halbuki çok elektron dalga fonksiyonu, komşu indislerin değiş-tokuşuna göre Pauli dışarlama ilkesine göre antisimetrik olmalıdır. Bu yüzden bu metod sadece tek elektronlu atomlarda çok kullanışlıdır (23).

Bu metoda 1930 yılında Fock ve Slater tarafından, bu kez sistemin dalga fonksiyonuna antisimetrik özelliği de sağlayacak şekilde bir değişiklik önerilmiştir (24).

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_{1(1)} & \phi_{2(1)} & \dots & \phi_{N(1)} \\ \phi_{1(2)} & \phi_{2(2)} & \dots & \phi_{N(2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{1(N)} & \phi_{2(N)} & \dots & \phi_{N(N)} \end{bmatrix} \quad (1. 33)$$

Bu yaklaşımın avantajı da tek elektron dalga fonksiyonu içeren Denklem 1. 33’deki gibi bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Hartree-Fock yöntemi elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almamaktadır (25). Büyük temel setlerde bile elektron korelasyonunun tam olarak tanımlanamaması Hartree-Fock yönteminin en büyük zafıdır. Bu yüzden yıllardan beri elektron sistemlerinin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır. Bu açığı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT, Density Functional Theory) kapatmıştır.

### 1. 5. 2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Çok atomlu moleküller için hem elektron korelasyonunu açıklayabilen hem de hesap maliyeti düşük yöntem arayışına 1964 yılında Hohenberg ve Kohn (26) ve 1965 yılında Kohn ve Sham'ın yaptığı çalışmalarla (27) temeli atılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, YFT) cevap vermiştir. YFT birbiri ile etkileşen çok elektronlu bir sistemin taban durum özelliklerini, taban durum elektron yoğunluğu fonksiyonu  $\rho(\vec{r})$ 'ye bağlı olarak belirlemeye dayanmaktadır. Konumun skaler bir fonksiyonu olan  $\rho(\vec{r})$  prensip olarak çok parçacık dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içerdiğinden n elektronlu bir sistem için, 3 serbestlik derecesine sahip olan elektron yoğunluğu fonksiyonunu kullanmak  $3n$  serbestlik derecesine sahip dalga fonksiyonu kullanmaktan daha avantajlı bir durumdur (28).

Bu yaklaşım diğer (ab-initio yöntemlerine) yaklaşımlara göre daha kısa sürede hesaplama yapması nedeniyle çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir (29,30). Ayrıca değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini hesaba kattığı için Hartree-Fock yöntemine göre daha doğru sonuçlar verir.

W. Kohn ve L.J. Sham,  $n$  elektronlu bir sistemde taban durum elektronik enerjisinin

$$E[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Psi_i^* \left( \vec{r}_1 \right) \nabla_1^2 \Psi_i \left( \vec{r}_1 \right) d_{\vec{r}_1} - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho \left( \vec{r}_1 \right) d_{\vec{r}_1} + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d_{\vec{r}_1} d_{\vec{r}_2} + E_{XC}[\rho] \quad (1.34)$$

şeklinde yazılabileceğini göstermişlerdir. Bu ifadede  $\Psi_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) tek-elektron uzaysal orbitalleridir ve Kohn-Sham orbitalleri olarak bilinir. Taban durum elektron yoğunluğu,

$$\rho \left( \vec{r} \right) = \sum_{i=1}^n \left| \Psi_i \left( \vec{r} \right) \right|^2 \quad (1.35)$$

ile verilir. Bu eşitlikte toplam ifadesi tüm dolu Kohn-Sham (KS) orbitalleri üzerinden alınmaktadır. Orbitaller hesaplandıktan sonra  $\rho$  bulunabilir. (1.34) eşitliğinin sağ tarafındaki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim ise elektron-çekirdek çekimini temsil etmektedir ve toplam  $I$  indisli,  $Z_I$  atom numaralı  $N$  tane çekirdek

üzerinden alınmaktadır. Üçüncü terim  $\rightarrow_{r_1}$  ve  $\rightarrow_{r_2}$  deki toplam yük dağılımı (toplam tüm KS orbitallerin üzerinden alınmaktadır) arasındaki Coulomb etkileşimidir. Son terim, sistemin *değiş tokuş-korelasyon* enerjisidir ve yoğunluğun fonksiyoneldir. Tüm klasik-olmayan elektron-elektron etkileşimlerini içermektedir. Bu dört terim içerisinde  $E_{XC}$  nasıl elde edileceği bilinmeyen tek terimdir. *Hohenberg-Kohn teoremi*,  $E$ 'nin dolayısıyla  $E_{XC}$ 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olduğunu söylemektedir. Ancak,  $E_{XC}$ 'nin tam analitik biçimi bilinmemektedir. Bu nedenle,  $E_{XC}$  için yaklaşık ifadeler kullanılır.

KS orbitalleri *Kohn-Sham eşitlikleri* çözülerek elde edilir. Kohn-Sham eşitlikleri, (1. 35) eşitliğinde verilen yük yoğunluğu ile  $[E_\rho]$  elektronik enerjisine varyasyon ilkesi uygulanarak türetilmektedir.  $\Psi_i(\rightarrow_{r_1})$  tek-elektron orbitalleri için KS eşitlikleri,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\rightarrow_{r_2})}{r_{12}} d\rightarrow_2 + V_{XC}(\rightarrow_{r_1}) \right\} \Psi_i(\rightarrow_{r_1}) = \varepsilon_i \Psi_i(\rightarrow_{r_1}) \quad (1.36)$$

biçimindedir. Eşitlikte  $\varepsilon_i$ , KS orbital enerjileridir ve *değiş tokuş-korelasyon potansiyeli*  $V_{XC}$ , değiş tokuş-korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir:

$$E_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (1.37)$$

$E_{XC}$  bilindiği takdirde  $V_{XC}$  de elde edilebilir. KS orbitalleri,  $\rho$  yoğunluğunun (1. 35) eşitliğinden hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. KS eşitlikleri, öz-uyum yöntemiyle çözülür. Başlangıçta, atomik yoğunlukların üst üste binmesi kullanılarak  $\rho$  elektron yoğunluğu tahmin edilir.  $E_{XC}[\rho]$  fonksiyoneli için bir yaklaşım kullanılır ve  $\rightarrow_r$ 'nin fonksiyonu olarak  $V_{XC}$  hesaplanır. Daha sonra, KS eşitlikleri, KS orbitallerinin başlangıç setini elde etmek için çözülür. Bu orbitaller seti, (1. 35) eşitliğinden gelişmiş yoğunluğu elde etmek için kullanılır. İşlem, yoğunluk ve değiş tokuş-korelasyon enerjisi için yakınsama kriteri sağlanıncaya kadar devam ettirilir. Daha sonra, (1. 34) eşitliği kullanılarak elektronik enerji hesaplanır (31).

Değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli için çok sayıda yaklaşım geliştirilmesine karşın daha doğru fonksiyonellerin elde edilmesi halen çalışılmakta

olan bir konudur. YFT'deki hatanın temel kaynağı  $E_{XC}$ 'nin yaklaşık yapısından kaynaklanmaktadır (31).

### 1. 5. 3. Geometri Optimizasyonu

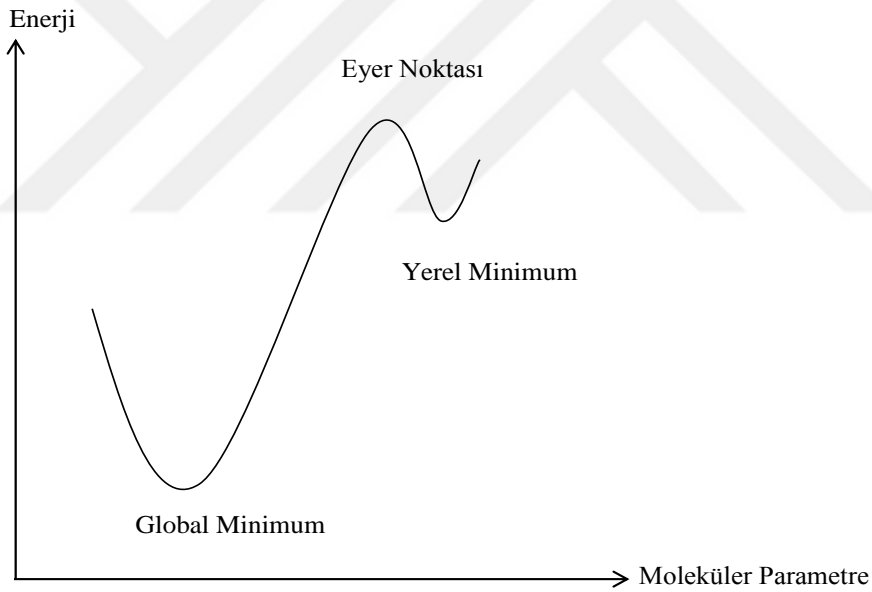
Optimizasyon bir fonksiyonun kararlı noktalarını bulmak için yapılan işlemlere verilen genel isimdir. Bir fonksiyonun kararlı noktaları birinci türevinin sıfır olduğu noktalardır. Geometri optimizasyonu, molekülün minimum enerji konformasyonunu bulma sürecidir ve enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi alınarak yapılır. Süreç, bir başlangıç geometrisinde enerjiyi hesaplar ve en düşük enerjili yeni bir geometri bulana kadar iterasyon sürer. Sonunda minimum enerjili geometride her atoma etkiyen kuvvet sıfırdır. Kullanılan yöntemler en düşük enerjili geometriye hızlı bir yakınsamayı amaçlar (32).

### 1. 5. 4. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Geometri optimizasyonu süreci içsel koordinatlarını değiştirerek molekülün en düşük enerjili geometrisinin elde edilmesini hedefler. Molekülün en kararlı halinin bilinmesi her zaman ihtiyaç duyulan bir bilgidir. Ancak kimi durumlarda Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY) üzerinde bunun ötesinde bir takım ileri incelemelerin yapılması gerekebilir. Molekül içi proton transferi sonucunda ortaya çıkan tautomerizasyon süreci bu duruma bir örnek oluşturmaktadır. Tautomerizasyon ya da basit izomerizasyon süreçleri gibi belirli mekanizmalarda molekülün içsel koordinat takımı tamamen değişir. Süreç içinde molekülün kovalent yapısındaki değişimleri, konumu değişen atomun yer aldığı herhangi bir içsel koordinattaki değişimlere bağlı olarak ifade etme ihtiyacı karşında, BERNY optimizasyon algoritmasında fazladan (*redundant*) koordinatlar tanımlanmıştır (33). Bu sayede, moleküldeki herhangi bir içsel koordinatın öngörülen bir aralıkta ve adım sayısında değiştirilerek molekülün geri kalan içsel koordinatları üzerinde sıradan optimizasyon işleminin sürdürülmesi mümkün hale gelmiştir. BERNY algoritmasında herhangi bir bağ uzunluğu, bağ açısı, burulma açısı, dihedral açı ya da düzlem dışı bükülme açısı fazladan koordinat olarak tanımlanabilir (33). Seçilen fazladan koordinat, belirlenen aralıkta değiştirilirken her adımda yürütülen optimizasyon süreçlerinin ortaya çıkaracağı enerji profili oluşturulur. Bu şekilde, incelenen sürecin gaz fazında gerçekleşmesi durumunda molekülün karşılaşacağı potansiyel engeli hesaplanabilir.

Tez kapsamında incelenen bileşikte gerçekleşmesi beklenen molekül içi proton transferi, bileşiklerin enol ve keto formları arasındaki tautomerizasyonla sonuçlanmaktadır. Daha kararlı olan enol formundan keto formuna geçiş sırasında karşılaşılabilecek olan potansiyel engeli yukarıda açıklanan fazladan koordinatlar yardımıyla ortaya çıkarılmıştır. Bu amaçla, *o*-hidroksi halkasındaki O-H bağ uzunluğu fazladan koordinat olarak seçilmiş ve tautomerik hidrojen atomunu azot atomuna bağlı hale getirecek bir aralıkta değiştirilmiştir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir bu minimumlara “yerel minimum” denir, yerel minimumların en düşük enerjili olanına “global minimum” adı verilir (Şekil 1. 8).



**Şekil 1. 8.** Potansiyel Enerji Yüzeyi Profili

Potansiyel enerji yüzeyindeki farklı minimumlar farklı şekillenimlere veya izomerlere karşılık gelir.

İki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerjili nokta “eyer noktası (saddle point)” olarak adlandırılır. Eyer noktası iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

### **1. 5. 5. Aromatikliğin Harmonik Osilatör Modeli (HOMA)**

Proton transferi sürecine katılan halkanın aromatikliğinin, moleküldeki kovalent bağ yapısının tamamında ve özellikle hetero-atomlar arasındaki bağlarda meydana gelecek değişimlerden etkilenmesi beklenir. Aromatiklik üzerine yapılmış kesin bir tanım olmamakla birlikte, bazı deneysel gözlemlere dayanılarak pek çok aromatik bileşiğin sağladığı ortak ölçütler tespit edilmiş ve aromatiklik kavramı bu özellikler aracılığıyla açıklığa kavuşturulmuştur. Aromatiklik deneysel olarak doğrudan ölçülebilen bir nicelik olmadığı için, aromatik özelliğin nicel olarak belirlenebilmesi için enerjik, geometrik ve manyetik ölçütlere dayanan pek çok kuramsal çalışma ortaya konulmuştur (34-38).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan aromatiklik indislerinden biri de HOMA (Aromatikliğin Harmonik Osilatör Modeli) indisidir (34). Bu yaygın kullanımın başlıca nedeni HOMA indisinin kristalografik çalışmalardan elde edilen bağ uzunlukları yardımıyla kolayca hesaplanabilmesi, başka bir deyişle kolay erişilebilir olmasıdır. HOMA indisi sayesinde moleküller arası etkileşimlerin, halkalara bağlı bulunan grupların veya halkaların düzlemsellikten sapmasının aromatiklik üzerindeki etkileri anlaşılabilir. Öte yandan, kuantum mekaniksel hesaplamalarla elde edilen bağ uzunlukları da HOMA indisi hesaplamalarında kullanılabilir. Bu sayede, molekül içi proton transferi sonucu meydana gelebilecek tautomerizasyon ve bazı basit izomerizasyon tepkimeleri sırasında belirli moleküler kısımların aromatikliğindeki değişim hakkında ayrıntılı bilgi elde edilebilir (39).

### **1. 5. 6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası ve Dipol Moment**

Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları moleküler sistemlerin çevreleri ile etkileşimlerini açıklamak için 1970'lerden bu yana kullanılan yöntemlerden biridir. Moleküler reaktivite ve net atomik yüklerin belirlenmesi başta olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılır (40).

Hesaplamalı yöntemlerde bir moleküle ait MEP haritası oluşturulurken pozitif bir deneme yükü molekülün Van der Waals yüzeyi üzerinde gezdirilir ve her bir noktada elektrostatik potansiyelin büyüklüğü hesaplanır. Potansiyelin pozitif veya negatif olmasına göre, molekül üzerinde itme ve çekmeleri tahmin ederek bölgeleri renklerle kodlarlar. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu



(kısmi negatif) bölgeyi ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu (kısmi pozitif) bölgeyi belirlemeye yardımcı olur. Bu haritalarda kırmızı ve sarı ile belirtilen bölgeler elektrostatik potansiyele ait negatif bölgeyi temsil ederken aynı zamanda molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi de temsil eder. Potansiyel yüzeyi üzerindeki mavi bölgeler ise kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgelerdir (41).

Dipol moment ( $\mu$ ), elektrikçe kutuplu olan moleküllerin kutupları arasındaki elektrik yükünü ifade etmek için kullanılan bir terimdir ve birimi Debye (D)'dir. Yük büyüklüğü ( $q$ ) ile yükler arasındaki mesafenin ( $r$ ) çarpımı ile elde edilir;

$$\mu = q \cdot r \quad (1.56)$$

Vektörel bir büyüklük olan dipol moment, moleküler yük dağılımının simetrikliğini gösteren bir ölçüdür. “qr” ifadesi bağ momenti olarak da bilinir. Böylece dipol moment, bir moleküldeki bağ momentlerinin vektörel toplamı şeklinde de ifade edilir. Vektörel toplam, bağ momentlerinin doğrultu ve büyüklükleri göz önüne alınarak hesaplandığından dipol momenti bir bütün olarak molekül kutupluluğunun bir ölçüsüdür (42).

### 1. 5. 7. Sınır Orbitaler

Sınır (frontier) Moleküler Orbital (FMO) teorisi kimyasal reaksiyonun tanımı için 1950'li yıllarda Kenichi Fukui tarafından geliştirilen önemli bir modeldir. Sınır orbitalerinin önemli bir özelliği, dolu olan en yüksek enerjili orbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ve boş olan en düşük enerjili orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) üzerine odaklanmasıdır. Bir molekülden elektron eksiltmek veya moleküle elektron eklemek için gereken enerjiyi belirlemek açısından sınır orbitaler oldukça önemlidir. Bir moleküle elektron eklendiğinde ilk LUMO'ya eklenir ve elektron eksiltildiğinde ilk HOMO'dan eksiltilir. HOMO ve LUMO'nun enerji değerleri birbirine ne kadar uzaksa oluşan bileşik o kadar kararlıdır (43). Molekül üzerindeki elektron dağılımı, iyonlaşma enerjisi (IE) ve elektron ilgisi (EI) açısından oldukça önemlidir. Yani molekülden koparılacak olan elektronun hangi orbitalden geleceği, bu orbitalerin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu gibi. Kopman teoremine göre, iyonlaşma enerjisi HOMO enerjisinin negatif değerine eşit yani bir atomun veya molekülün iyonlaşma enerjisi elektronun

çıkacağı orbitalin enerjisidir. Bu teorem aynı zamanda da elektron ilgisinin de LUMO ya eşit olduğunu da ifade etmektedir. [İyonlaşma enerjisi= -HOMO ve elektron ilgisi= -LUMO] (41,43).

Nötral bir atom ile onun anyonunun iyonlaşma enerjisi (IE) arasındaki fark elementin sertliğinin bir ölçüsüdür ve “ $\eta$ ” ile gösterilen bu sertlik iki sınır orbital arasındaki uzaklığın yarısıdır.

$$\eta = \frac{IE - EI}{2} \quad (1.57)$$

Sınır orbitallerin enerjisi çok farklı olduğunda sertlik artar. İki düzeyin enerjisi birbirine yakınsa sertlik az yani atom yumuşak olur. Buradaki sertlik ve yumuşaklık terimleri, çeşitli elementlerin bağ yapmak için uygunluğunu ifade etmektedir.

En sert atomlar yüksek iyonlaşma enerjisine ve düşük elektron ilgisine sahip atomlardır. Eğer iyonlaşma enerjisi elektron ilgisinden çok daha büyükse sertlik, yüksek iyonlaşma enerjisi ile ilişkilidir. Bu nedenle en sert atomlar ve iyonlar Flor’a yakın küçük atom ve iyonlardır. En yumuşak atom ve iyonlar ise düşük iyonlaşma enerjili ve düşük elektron ilgili olanlardır. Bunlar daha ağır alkali metaller ve daha ağır halojen atom ve iyonlardır (43).

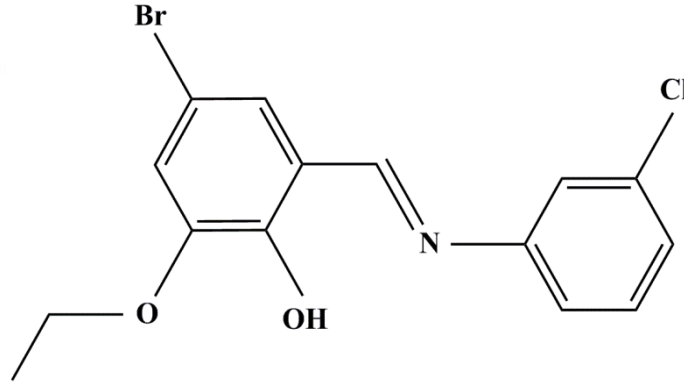
## 2. MATERYAL METOD

### 2.1. KRİSTALLERİN SENTEZLENMESİ

Bu tez çalışmasında kullanılan kristallerin tümü Sinop Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya laboratuvarında Doç. Dr. Çiğdem ALBAYRAK KAŞTAŞ tarafından sentezlendi ve kristallendirildi.

#### 2. 1. 1. (E)-4-bromo-2-((3-klorofenilimino)metil)-6-etoksifenol, $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$ (I) Kristalinin Sentezlenmesi

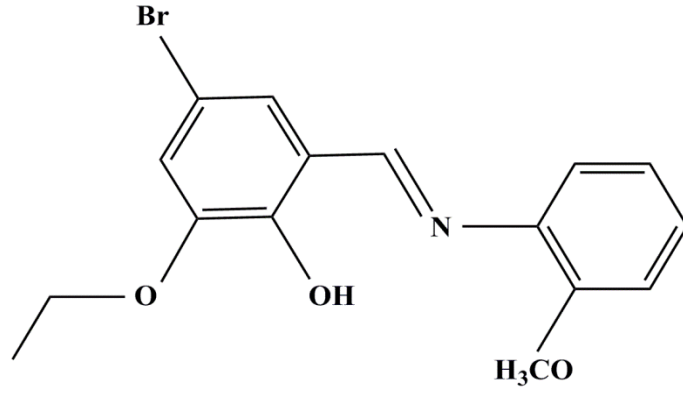
0.5 g (2 mmol) 5-bromo-3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 20 ml etilalkolde çözüldü. Üzerine 20 ml etilalkolde çözülmüş 0.26 g (2 mmol) 3-kloranilin ilave edilerek geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X ışınları için uygun tek kristaller etilalkolünün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim = %72, erime noktası = 112-114 °C).



Şekil 2. 1.  $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$  (I) Molekülünün Kimyasal Diyagramı

#### 2. 1. 2. (E)-4-bromo-2-etoksi-6-((2-metoksifenilimino)metil)fenol, $C_{16}H_{16}NO_3Br$ (II) Kristalinin Sentezlenmesi

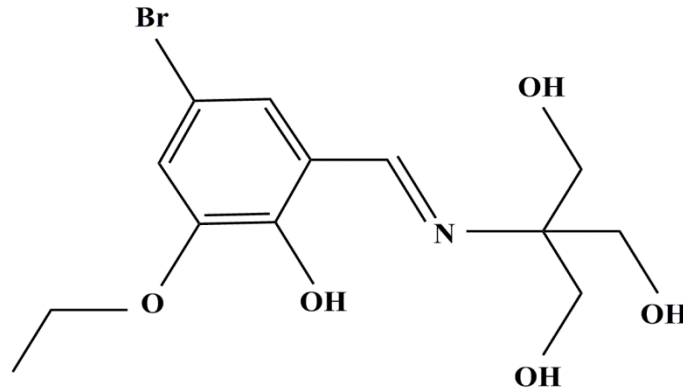
0.5 g (2 mmol) 5-bromo-3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 20 ml etilalkolde çözüldü. Üzerine 20 ml etilalkolde çözülmüş 0.25 g (2 mmol) 2-metoksianilin ilave edilerek geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X ışınları için uygun tek kristaller etilalkolünün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim = %70).



Şekil 2. 2.  $C_{16}H_{16}NO_3Br$  (II) Molekülünün Kimyasal Diyagramı

### 2. 1. 3. (E)-4-bromo-2-[(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ylimino)metil]-6-etoksifenol, $C_{13}H_{18}NO_5Br$ (III) Kristalinin Sentezlenmesi

0.5 g (2 mmol) 5-bromo-3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 20 ml etilalkolde çözüldü. Üzerine 20 ml etilalkolde çözülmüş 0.24 g (2 mmol) tris(hidroksimetil)aminometan ilave edilerek geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X ışınları için uygun tek kristaller etilalkolünün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim = %68).



Şekil 2. 3.  $C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) Molekülünün Kimyasal Diyagramı

## 2. 2. TEK KRİSTAL X IŞINLARI KİRİNİMİ YÖNTEMİ

Bu tez çalışmasında yapı çözümünde kullanılan X ışını kırınım verileri Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, X ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS II difraktometresi ile  $MoK_{\alpha}$  ışınları kullanılarak toplanmıştır.

Kristallerin yapı çözümü SHELXS-2014 (44) programıyla doğrudan yöntemlerin uygulanmasıyla çözülmüştür. Çözüm aşamasında hidrojen dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra arıtım safhasına geçilmiş ve bu amaçla SHELXL-2014 (44) programı kullanılmıştır. Arıtımın ilk safhasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen dışında eksik atomların olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında hidrojen atomları saptanmıştır. Hidrojen atomları izotropik olarak diğer atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. Çözümlenen yapıların moleküler grafiklerinin elde edilmesinde ORTEP-3 (45), MERCURY (46) ve PLUTON (47) programları kullanılmıştır.

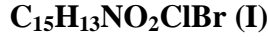
### **2. 3. HESAPLAMALI YÖNTEMLER**

Çalışmanın hesaplamalı yöntemler kısmında moleküllerin serbest haldeki kararlı durumlarının hesaplanmasında GAUSSIAN 09W (48) paket programı içinde yer alan YFT yöntemi ve B3LYP hibrit fonksiyoneli, 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılmıştır. Hesaplamalarda başlangıç geometrisi, deneysel olarak yapısı bulunmuş kristallerin atom koordinatları kullanılarak oluşturulmuştur.

Tüm hesaplamalar, Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (49) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinden (50) oluşan B3LYP teori seviyesinde olmak üzere 6-311++G(d,p) baz seti ile yapılmıştır. Hesaplamalı yöntemlerle elde edilen sonuçların modellenmesinde Gauss View 5.0 (51) programı kullanılmıştır.

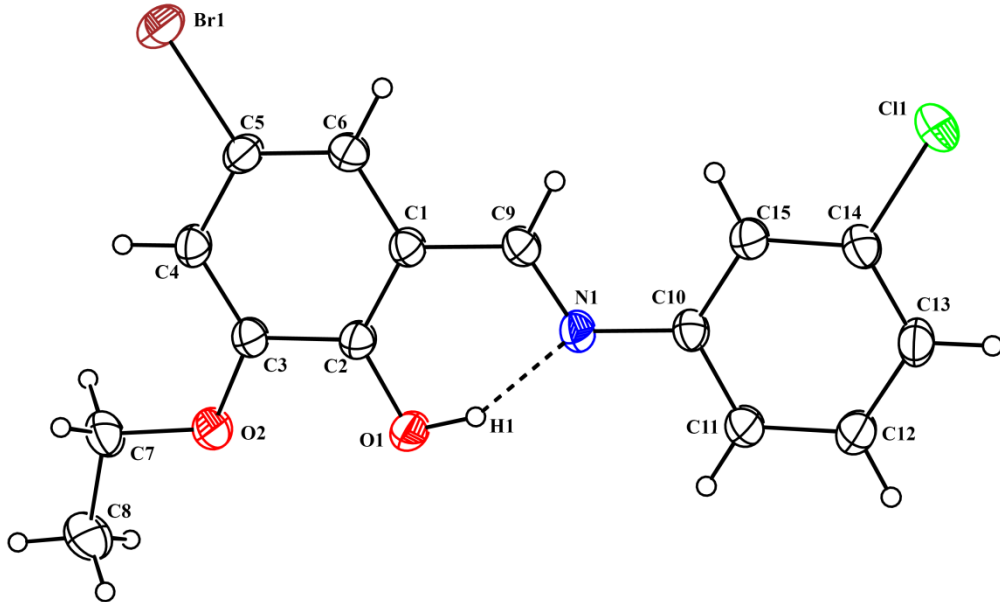
### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3. 1. (E)-4-bromo-2-((3-klorofenilimino)metil)-6-etoksifenol,



##### 3. 1. 1. Molekül ve Kristal Yapısı

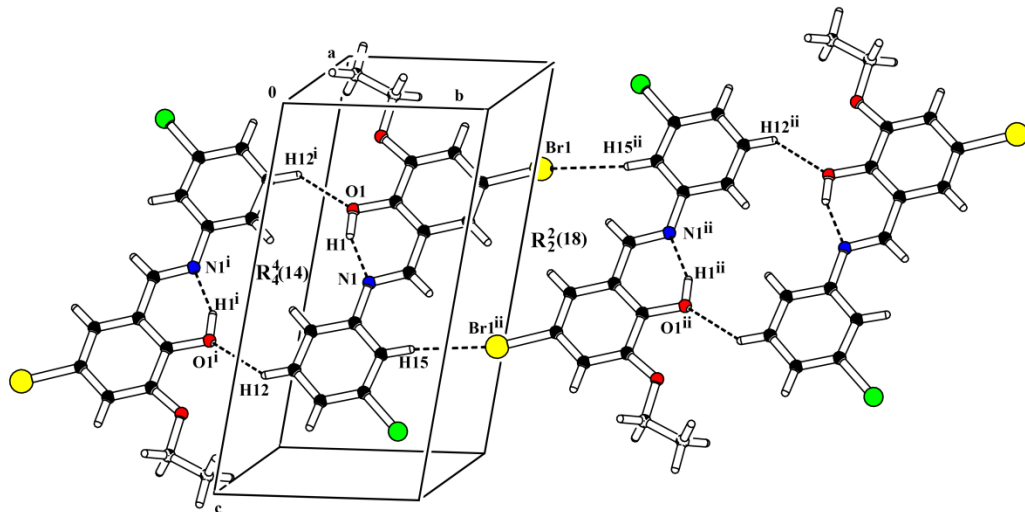
Tek kristal X ışınları analizi  $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$  (I) bileşiğinin Triklinik, P-1 uzay grubunda kristallendiğini göstermektedir. *O-hidroksi Schiff* bazları genellikle iki mümkün tautomerik formda gözlenirler. Bu iki olası tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. *Enol-imin* yani OH (benzenoid) tautomerinde  $O-H\cdots N$ , *keto-amin* yani NH (kinoid) tautomerinde ise  $N-H\cdots O$  tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir. OH tautomerisinde C2–O1 bağı tek bağ karakteri gösterirken, C9–N1 bağı çift bağ karakteri gösterir. NH tautomerisinde ise C2–O1 bağı çift bağ karakteri gösterirken, C9–N1 bağı tek bağ karakteri gösterir. Molekülün içerdiği molekül içi hidrojen bağındaki ( $O-H\cdots N$ ) hidrojen atomunun konumundan ve bazı önemli bağ uzunluklarından (C2–O1, C9–N1, C1–C9 ve C1–C2) dolayı molekül enol-imin tautomerik form göstermektedir.



**Şekil 3. 1.**  $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$  (I) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağını temsil etmektedir.

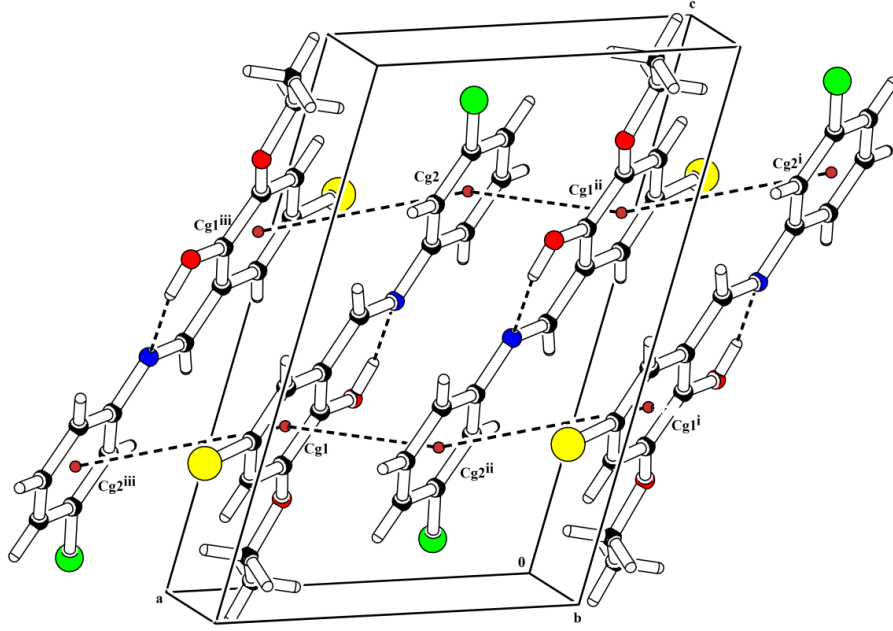
I numaralı bileşiği oluşturan ve Şekil 3. 1.'de 1 numaralı (C1–C9/O1/O2/Br1) ve 2 numaralı (N1/C10–C15/Cl) düzlemler olarak adlandırılan, salisilaldimin ve anilin kısımlarının yaklaşık olarak düzlemsel oldukları X ışınları çalışmasıyla anlaşılmıştır ve molekülün iki aromatik halkası A(C1-C6) ve B(C10-C15) arasındaki açı  $0.70(19)^\circ$  olarak elde edilmiştir. Schiff bazlarının termokromik veya fotokromik özellikler göstermesi ile molekülün geometrisi arasında oldukça ilginç bir ilişki vardır. Termokromik Schiff bazlarının molekül yapıları genellikle düzlemsel iken fotokromik Schiff bazlarının moleküler yapıları ise düzlemsel değildir (52,53). Yukarıda belirtildiği gibi bu tez çalışmasında incelenen Schiff bazı için bulunan  $0.70(19)^\circ$  lik açı değeri, molekülün yaklaşık düzlemsel olduğunu ve termokromik özellik gösterebileceğini işaret eder.

Schiff bazlarında, O ve N atomları arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağları vardır. Beklenildiği gibi, I numaralı bileşiğin yapısında O1...N1 [2.597 Å] arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağı vardır ve O1-H1...N1 hidrojen bağıyla S(6) halka motifi oluşturmaktadır (39) (Şekil 3. 1). Yapıda molekül içi hidrojen bağlarına ek olarak iki tane de zayıf moleküller arası C–H...O ve C–H...Br hidrojen bağları belirlenmiştir (Şekil 3. 2.). Şekil 3. 2.'den görüldüğü gibi C–H...O ve C–H...Br bağları sırasıyla  $R_4^4(14)$  ve  $R_2^2(18)$  halka motifleri oluşturmaktadır. Ayrıca C–H...O hidrojen bağları b eksenine boyunca ilerleyen C(12) zincirleri oluşturmaktadırlar (54,55).



**Şekil 3. 2.** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>ClBr (I) molekülünün kristal paketlenmesinde etkili olan C–H...O ve C–H...Br tipi etkileşimler. Simetri kodları:(i): 2-x, 2-y, 1-z; (ii):1-x, -y, 1-z

Molekülün kristal paketlenmesinde bu etkileşimlere ek olarak ayrıca,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi önemli rol oynamıştır (Şekil 3. 3.).



**Şekil 3. 3.**  $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$  (I) molekülünün kristal paketlenmesinde etkili olan  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri. Simetri kodları: (i):  $-1+x, y, z$ ; (ii):  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii):  $2-x, 1-y, 1-z$

Bu yapıya ait hidrojen bağı uzunlukları ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri Tablo 3. 1. ve Tablo 3. 2.'de verilmiştir.

**Tablo 3. 1.**  $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$  (I) bileşiğinin hidrojen bağlanma geometrisi

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1-H1...N1	0.89(5)	1.77(5)	2.598(4)	153(5)
C12-H12...O1 <sup>i</sup>	0.93	2.58	3.252(4)	129.5
C15-H15...Br1 <sup>ii</sup>	0.93	2.96	3.844(3)	158.9

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



**Tablo 3. 2.** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>ClBr (I) bileşiğinin  $\pi \cdots \pi$  etkileşim geometrisi

Bileşik	Cg $\cdots$ Cg	d <sub>merkez</sub>	d <sub>dikey</sub>
I	Cg1-Cg2 <sup>ii</sup>	3.485(1)	3.465(1)
I	Cg2-Cg1 <sup>ii</sup>	3.466(1)	3.485(1)

*Simetri Kodu (ii): 1-x, 1-y, 1-z*

Cg1:(C1/C6), Cg2: (C10/C15) halka merkezleridir.

Bu yapıya ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları Tablo 3. 3.'te verilmiştir.

**Tablo 3. 3.** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>ClBr (I) Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

Kimyasal Formül	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ClBr
Kristal Rengi ve Biçimi	Kahverengi, Prizma
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	354.62
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II kırınım metre sistemi
Kırınım Toplama Metodu	$\omega$ scan
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK $\alpha$ , $\lambda=0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a (Å)	8.2875(8)
b (Å)	8.5807(7)
c (Å)	12.4032(11)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	92.520(7), 107.844(7), 117.180(6)
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	729.05(12)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Hesaplanan Yoğunluk (g.cm <sup>-3</sup> )	1.615
F <sub>000</sub>	356
Ölçülen Yansıma Sayısı	13437
Bağımsız Yansıma Sayısı	3352
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	3.002
h, k, l aralığı	-10 $\rightarrow$ 10, -11 $\rightarrow$ 11, -16 $\rightarrow$ 16
Kullanılan Programlar	SHELXS2014, SHELXL2014, WINGX
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Parametre Sayısı	185
S	1.097

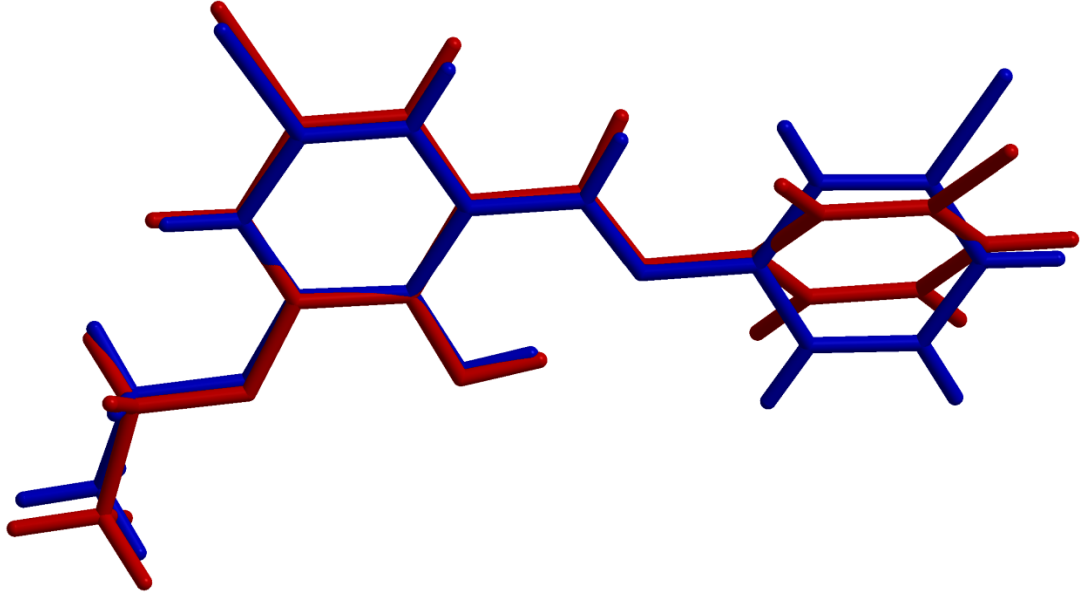
$\Delta\rho_{\text{mak.}}, \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}/\text{\AA}^3)$	0.58, -0.59
$R_{\text{int}}$	0.062
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.039
$wR(F^2)$	0.113

### 3. 1. 2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{ClBr}$  (I) bileşiğinin kuramsal yöntemlerle incelenmesi kısmında hesaplamalar, Gaussian 09W (48) paket programı içerisinde yer alan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) yöntemi ile B3LYP karma fonksiyoneli kullanılarak 6-311++G(d,p) baz seti ile yapıldı. Hesaplamalarda şekillenim analizi, molekülün enerjisi, dipol momentleri ve sınır orbitalleri gibi molekülün önemli özelliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

İlk olarak molekülün minimum enerjili en kararlı şekillenimini bulmak amacıyla incelenen moleküle geometrik optimizasyon yapıldı. Vakum ortamında enol-imin ya da keto-amin formlarından hangisinin tercih edilebileceğini anlamak üzere, I numaralı bileşiğin X ışınlarından elde edilen geometrisi başlangıç geometrisi seçilerek, kuantum mekanik hesaplamaları yapıldı.

Bu hesaplamalar doğrultusunda moleküler yapının bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açı değerleri olan geometrik parametreleri YFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti ile teorik olarak elde edildi. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş X ışını verileriyle karşılaştırılmalı olarak Tablo 3. 4'te verildi. X ışınları kırınımı yöntemiyle elde edilen şekillenim ile YFT/B3LYP yöntemiyle optimize edilmiş olan geometri arasındaki benzerlik “üst üste örtüşme (overlay)” yöntemi kullanılarak elde edildi. Atomik konumlar arasındaki sapmaların “*Kare Ortalama Karekök Hatası*” (Root Mean Square Error, RMSE) değeri hesaplatıldı (Şekil 3. 4.).



**Sekil 3. 4.** X ışınları (mavi) ve YFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi

DeneySEL ve hesaplamalı yöntemlerin atomik konumları arasındaki RMSE hatasının 0.497 kadar olduğu görüldü. Şekil 3. 4. 'den görüleceği üzere en büyük sapma C9/C14 halkaları arasında gerçekleşti. Daha detaylı analiz yapabilmek için bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları arasındaki RMSE hataları ayrı ayrı hesaplandı ve Tablo 3. 4'e eklendi.

**Tablo 3. 4.** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>ClBr (I) Molekülüne ait X ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması ve RMSE değerleri.

	X-Işını Kristalografisi	YFT/B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1 C2	1.394	1.411
C1 C6	1.401	1.413
C1 C9	1.452	1.450
C2 O1	1.339	1.336
C2 C3	1.411	1.419
C3 O2	1.362	1.353
C3 C4	1.375	1.390
C4 C5	1.392	1.402
C5 C6	1.36	1.374

C5 Br1	1.896	1.919
C7 O2	1.423	1.431
C7 C8	1.506	1.515
C9 N1	1.272	1.288
C10 C11	1.385	1.401
C10 C15	1.387	1.402
C10 N1	1.425	1.407
C11 C12	1.384	1.389
C12 C13	1.38	1.394
C13 C14	1.368	1.390
C14 C15	1.377	1.389
C14 C11	1.738	1.760
RMSE		0.0141
Bağ Açılı(°)		
C2 C1 C6	119.8	120.2
C2 C1 C9	120.8	120.9
C6 C1 C9	119.4	118.8
O1 C2 C1	122.3	122.7
O1 C2 C3	118.1	118.1
C1 C2 C3	119.5	119.1
O2 C3 C4	125.2	124.8
O2 C3 C2	114.9	115.3
C4 C3 C2	119.8	119.7
C3 C4 C5	119.5	120
C6 C5 C4	121.8	121.4
C6 C5 Br1	120.2	119.9
C4 C5 Br1	118	118.6
C5 C6 C1	119.5	119.3
O2 C7 C8	107	107.5
N1 C9 C1	122.1	122.5
C11 C10 C15	119.4	119.4
C11 C10 N1	116.7	118.1
C15 C10 N1	123.9	122.3

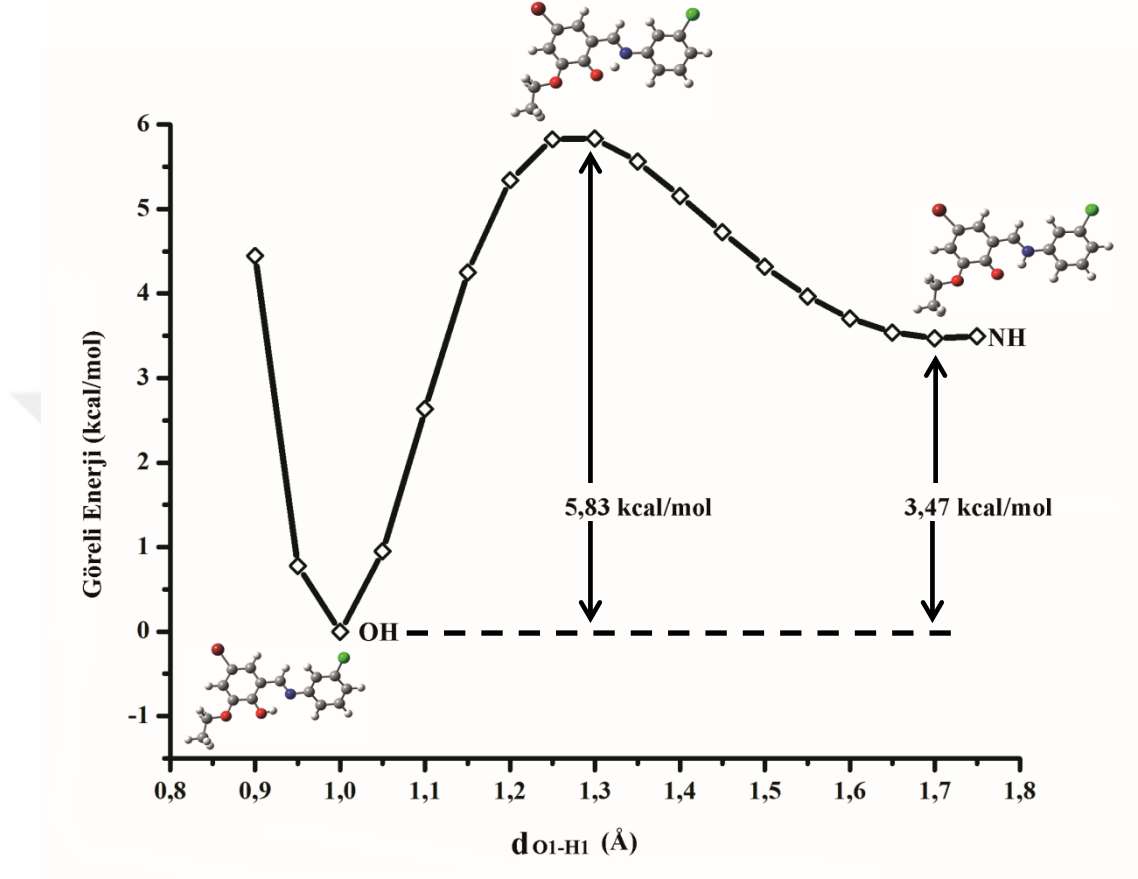
C12 C11 C10	120.4	120
C13 C12 C11	120.4	120.8
C14 C13 C12	118.4	118.5
C13 C14 C15	122.5	121.7
C13 C14 C11	119.3	119.3
C15 C14 C11	118.2	118.9
C14 C15 C10	118.9	119.2
C9 N1 C10	121.8	121.2
C3 O2 C7	118.1	119
RMSE		0.5894
Burulma Açılımları(°)		
C6 C1 C2 O1	179.5	179.793
C9 C1 C2 O1	0.3	-0.122
C6 C1 C2 C3	0.3	-0.122
C9 C1 C2 C3	-178.9	179.962
O1 C2 C3 O2	-1.8	0.03
C1 C2 C3 O2	177.4	179.949
O1 C2 C3 C4	178.6	-179.968
C1 C2 C3 C4	-2.2	-0.049
O2 C3 C4 C5	-177.4	-179.862
C2 C3 C4 C5	2.1	0.136
C3 C4 C5 C6	0	-0.051
C3 C4 C5 Br1	179.6	179.965
C4 C5 C6 C1	-1.9	-0.12
Br1 C5 C6 C1	178.5	179.864
C2 C1 C6 C5	1.7	0.206
C9 C1 C6 C5	-179.1	-179.877
C2 C1 C9 N1	-4.2	0.416
C6 C1 C9 N1	176.7	-179.501
C15 C10 C11 C12	-0.3	-2.061
N1 C10 C11 C12	179.5	-179.873
C10 C11 C12 C13	0.1	1.277
C11 C12 C13 C14	-0.1	0.078

C12 C13 C14 C15	0.3	-0.546
C12 C13 C14 C11	-179.3	178.839
C13 C14 C15 C10	-0.5	-0.295
C11 C14 C15 C10	179.1	-179.682
C11 C10 C15 C14	0.5	1.594
N1 C10 C15 C14	-179.3	179.309
C1 C9 N1 C10	179.8	-177.399
C11 C10 N1 C9	-175.8	-144.559
C15 C10 N1 C9	4	37.696
C4 C3 O2 C7	-5	0.036
C2 C3 O2 C7	175.4	-179.962
C8 C7 O2 C3	176.1	179.938
RMSE		8.1192

Tablo 3. 4'ten görüldüğü üzere YFT yöntemi ile gaz fazında yapılan hesaplardan elde edilen geometrik parametreler ile kristal yapıdan elde edilen geometrik parametrelerin uyum içerisinde olduğu görülür. Ayrıca hesaplama sonucunda C9-N1 ve C2-O1 bağ uzunluklarının deneysel yöntemden elde edilen ile uyum içinde olması bileşiğin açıkça enol-imin formunda olduğunu göstermektedir.

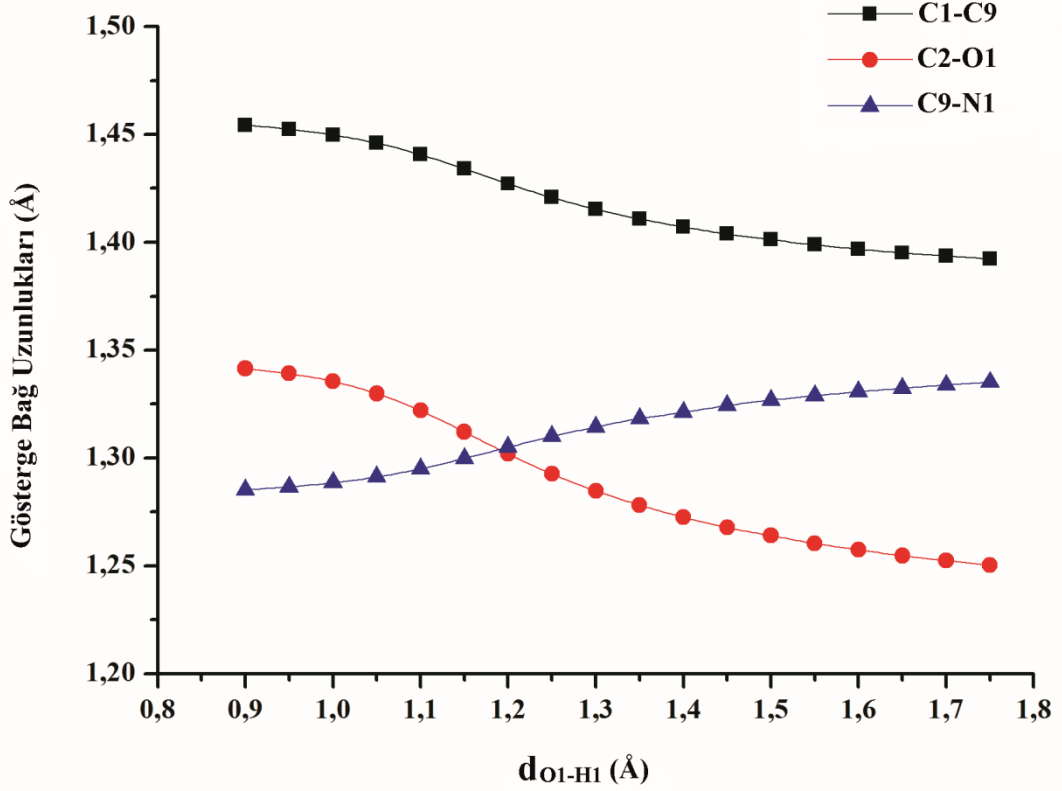
Molekül içi fenolik proton transferi sırasında karşılaşılabilecek olan potansiyel engelini betimleyebilmek için molekülün OH formuna ait optimize geometrisi üzerinden 6-311++G(d,p)/B3LYP düzeyinde Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY) taraması yapılmıştır. PEY taraması, fazlardan koordinat olarak seçilen O1-H1 mesafesinin 0.9 Å'dan başlayarak 1.75 Å'a kadar 0.05 Å'luk artışlarla değiştirilerek 18 adımda gerçekleştirilmiştir. Bu tarama işleminin her adımında O1-H1 bağı hariç diğer koordinatlar optimize edilmiştir ve PEY tarama sonucu Şekil 3. 5.'de gösterilmiştir. Bu grafikte göreceli enerji, en düşük enerjili enol forma göre hesaplanmıştır. Şekil 3. 5.'de verilen enerji profilinden görüldüğü gibi, kararlı formu temsil eden iki minimum ve geçiş durumunu (transition state) temsil eden bir eyer noktası vardır. Keto-amin form yerel minimuma karşılık gelirken, enol-imin form ise global minimuma karşılık gelmektedir. İki tautomer yapının toplam enerjileri karşılaştırıldığında enol form keto formdan 3.47 kcal/mol daha düşük enerjilidir. Bu sonuç gaz fazında yapılan hesaplamalar ile elde edildiğinden molekülün enol

formunun gaz fazında daha kararlı olduğu söylenebilir. Ayrıca iki tautomerik form arasında proton transferi için gerekli olan enerji bariyerinin büyüklüğü 5.83 kcal/mol olarak bulunmuştur (39).



**Şekil 3. 5.** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>ClBr (I) molekülünün O1–H1 koordinatlarındaki PEY taraması

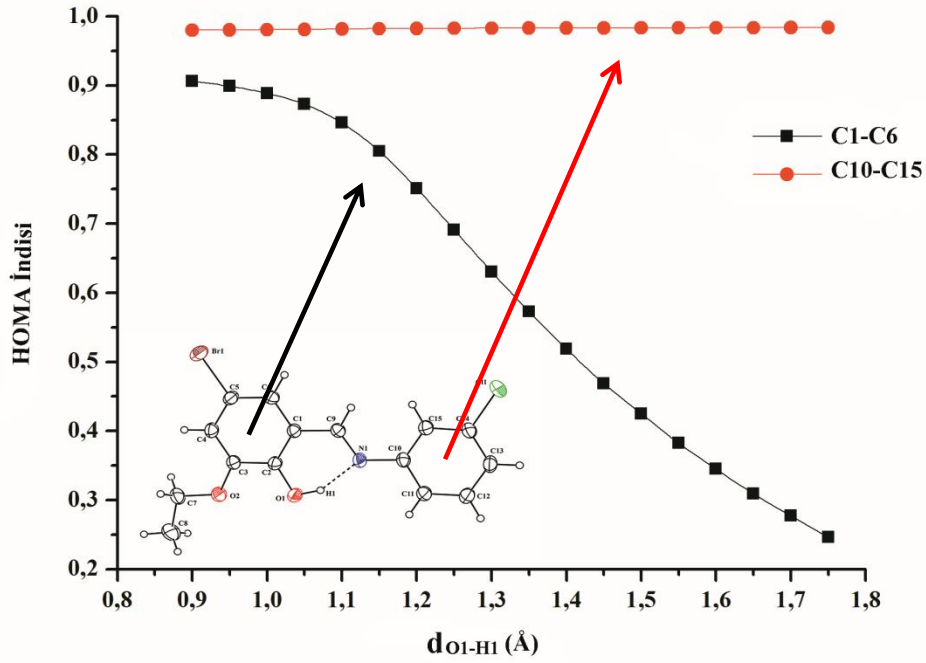
Proton transferinin moleküler geometri üzerindeki etkilerini araştırmak üzere O1-H1 bağ uzunluğunun değişimi sırasında C1-C9, C2-O1 ve C9=N1 bağ uzunluklarının değişim grafiği Şekil 3. 6.'daki gibi çizdirilmiştir.



**Şekil 3. 6.** O1-H1 bağ uzunluğunun değişimi sırasında C1-C9, C2-O1 ve C9=N1 bağ uzunluklarının ve enerjilerinin değişim grafiği.

Molekül enol-imin formunda iken gösterge bağları olarak isimlendirilen bağları C2-O1 (1.341 Å), C1-C9 (1.454 Å) ve C9=N1 (1.285 Å) değerlerindedir. Tarama işleminin 18. adımında bu bağların sırasıyla 1.250 Å, 1.392 Å ve 1.335 Å değerlerini aldığı ve bu değerlerin keto amin tautomer yapılarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu süreç içinde C9=N1 bağındaki çift bağ karakteri azalırken C1-C9 bağının kısaldığı gözlenmiştir. Ayrıca protonun O1'den N1'e doğru gitmesi ile oksijenin aromatik halka ile yaptığı bağın karakterinin çift bağa dönüşmekte olduğu görülmüştür. Ayrıca tarama sırasında C1/C6 ve C10/C15 halkalarının HOMA indislerinin nasıl değiştiğini gözlemek için her adımda bu halkalar için HOMA değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler yardımı ile Şekil 3. 7.'de görüldüğü gibi HOMA değerlerinin değişim grafikleri çıkarılmıştır.

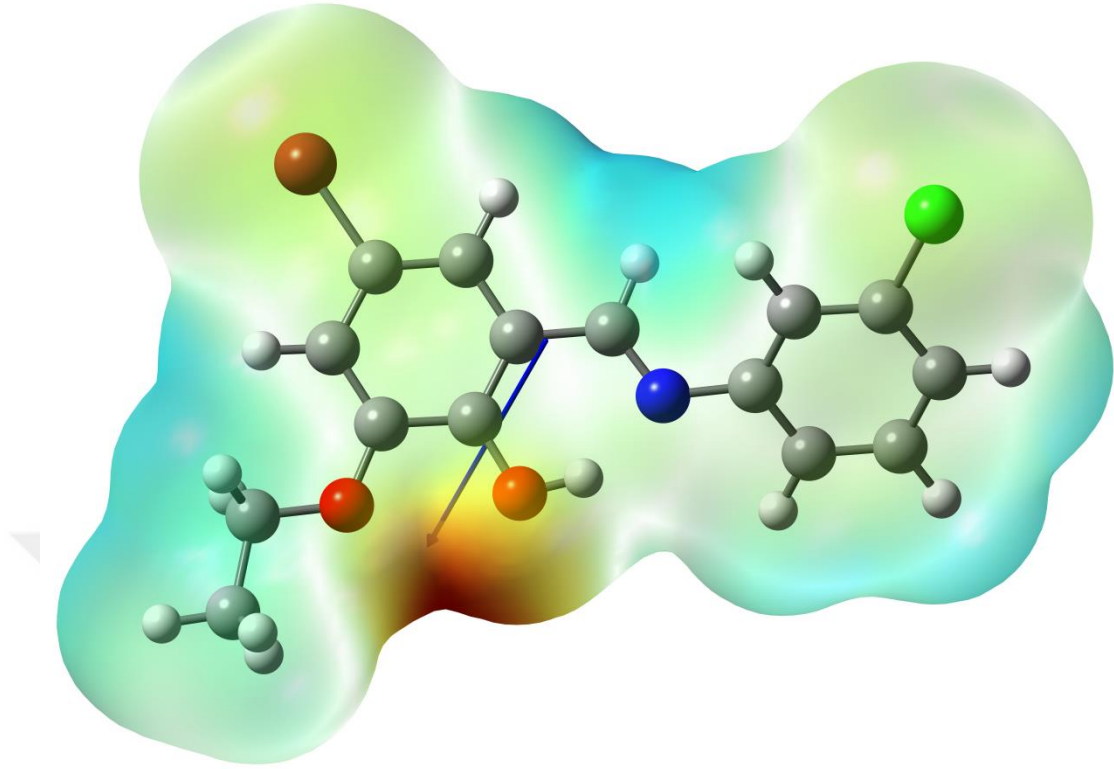




**Şekil 3. 7.** C1/C6 ve C10/C15 halkalarının bağ uzunlukları ve enerjilerinin karşılaştırılması.

C1/C6 halkasının aromatikliği 0.9 Å'dan 1.75 Å'a doğru gidildikçe azalmaktadır. C10/C15 aromatik halkasının aromatikliği ise hemen hemen sabittir ve 0.983 değerindedir. Bu sonuç proton transferinin C1/C6 halkasındaki elektron delokalizasyonunu azalttığını ve diğer aromatik halkanın bu işleminden etkilenmediğini göstermiştir.

Moleküle ait diğer önemli özelliklerden biri de dipol momentlerdir. Molekül içerisinde elektronegatiflikleri farklı olan atomlardan daha elektronegatif olan atomlar elektronları kendilerine çekerek molekül içerisinde kutuplanmaya neden olurlar. Dipol moment, bir molekülün kutupluluğunun bir ölçüsüdür. I numaralı bileşiğin YFT yöntemi kullanılarak hesaplanan toplam dipol momentini 1.67 Debye olarak elde edilmiştir. Şekil 3. 8.'de dipol moment vektörü, molekülün elektronik yük merkezi başlangıç noktası alınarak verilmiştir.

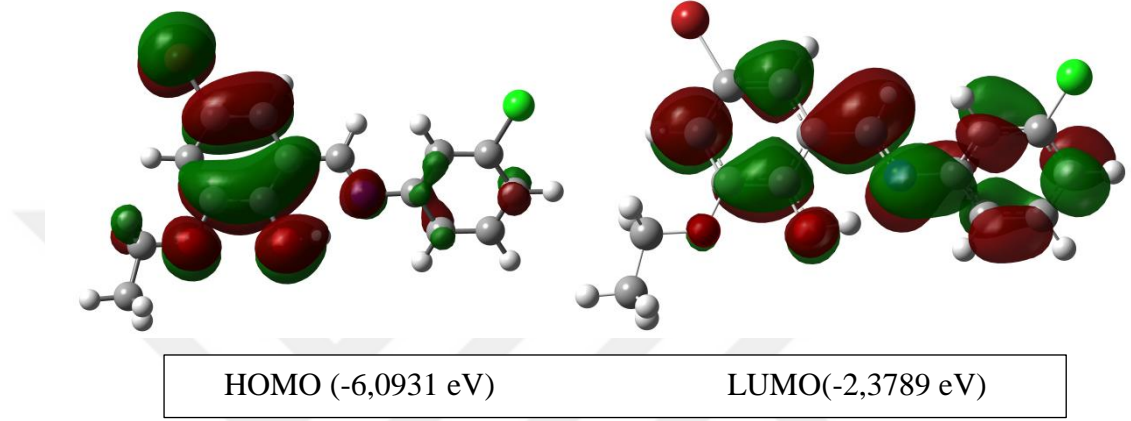


**Şekil 3. 8.**  $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$  (I) molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası.

Bir molekülün MEP haritası, molekülün atomları üzerine dağılmış olan yüklerin pozitif bir nokta yükü etkileşimini tanımlamaktadır (56). MEP haritaları oluşturulurken pozitif test yükünün etkisiyle molekül üzerindeki itme ve çekmeler sonucunda oluşan bölgeler renklerle kodlanır. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi (kısmi negatif) ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi (kısmi pozitif) bölgeyi belirlemeye yardımcı olur. Bu haritalardaki kırmızı bölgeler elektrostatik potansiyele ait negatif bölgeyi gösterir ayrıca molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu ve kimyasal reaksiyona yatkın bölgeyi temsil eder. Mavi bölgeler ise kısmi pozitif yüklerin bulunduğu ve reaksiyona girme açısından kararsız bölgeleri gösterir. Söz konusu olan kristalin yapısında özellikle kırmızı bölgeler oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır ve molekül içerisinde oksijen atomlarının elektronegatifliğinin diğer atomlara göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Mavi

ile gösterilen bölgelerde karbon atomlarına bağlı pozitif yüklü hidrojen atomları mevcuttur.

Çalışmanın kuramsal yöntemlerle incelenmesi kısmında son olarak I numaralı bileşiğin sınır orbitalleri YFT yöntemi kullanılarak belirlendi (Şekil 3. 9.).



**Şekil 3. 9.** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>ClBr (I) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi.

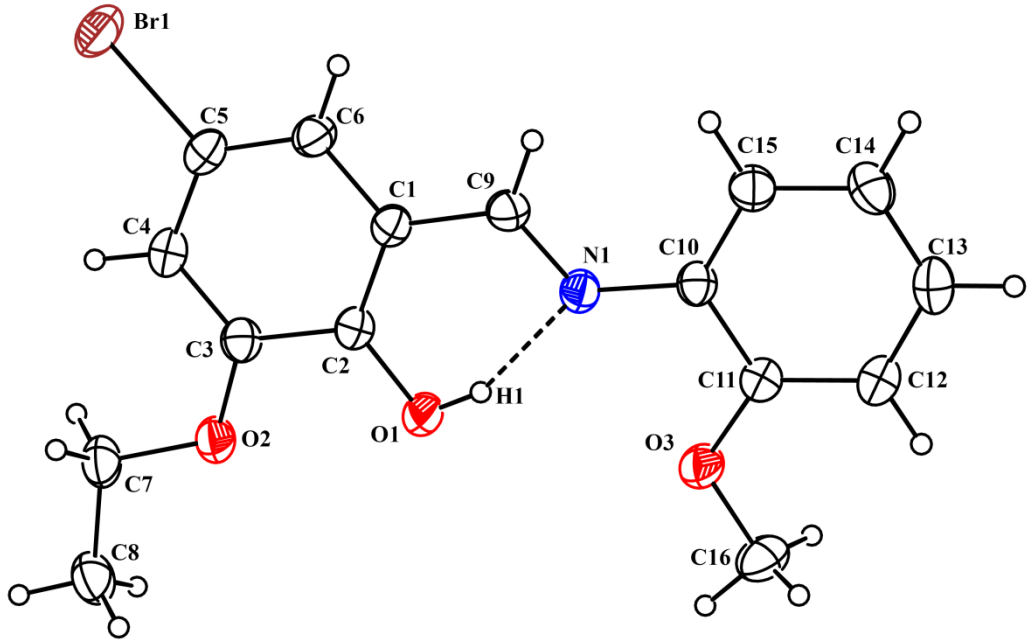
Şekil 3. 9.'da I numaralı bileşiğin YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen minimum enerji şekillenimindeki sınır orbitalleri incelendiğinde dolu olan en yüksek enerjili orbital (HOMO) ve boş olan en düşük enerjili orbital (LUMO) değerlerinin birbirine uzak değerlerde olduğu görülmektedir. Buradan hareketle bileşiğin kararlı olduğu söylenebilir (57). I numaralı bileşiğin HOMO orbitali salisilaldimin üzerine yoğunlaşmış iken, LUMO orbitali hem salisilaldimin hem de anilin üzerine yoğunlaşmış durumdadır.

### **3. 2. (E)-4-bromo-2-etoksi-6-((2-metoksifenilimino)metil)fenol, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II)**

#### **3. 2. 1. Molekül Ve Kristal Yapısı**

Tek kristal X ışınları analizi C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) bileşiğinin Monoklinik, P 21/c uzay grubunda kristallendiğini göstermektedir. *O-hidroksi Schiff* bazları genellikle iki mümkün tautomerik formda gözlenirler. Bu iki olası tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. *Enol-imin* yani OH (benzenoid) tautomerinde O–

$H\cdots N$ , *keto-amin* yani NH (kinoid) tautomerinde ise  $N-H\cdots O$  tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir. OH tautomerisinde C2–O1 bağı tek bağ karakteri gösterirken, C9–N1 bağı çift bağ karakteri gösterir. NH tautomerisinde ise C2–O1 bağı çift bağ karakteri gösterirken, C9–N1 bağı tek bağ karakteri gösterir. Molekülün içerdiği molekül içi hidrojen bağındaki ( $O-H\cdots N$ ) hidrojen atomunun konumundan ve bazı önemli bağ uzunluklarından (C2–O1, C9–N1, C1–C9 ve C1–C2) dolayı molekül enol-imin tautomerik form göstermektedir.

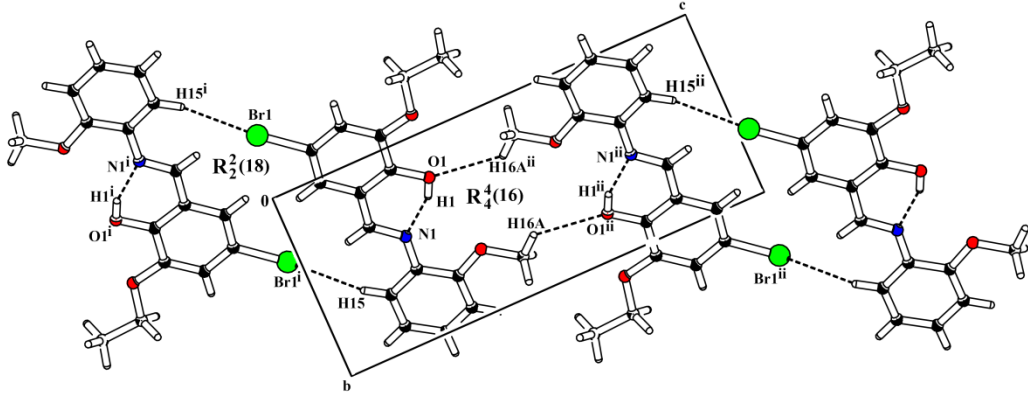


**Şekil 3. 10.**  $C_{16}H_{16}NO_3Br$  (II) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağını temsil etmektedir.

II numaralı bileşiği oluşturan ve Şekil 3.10.'da 1 numaralı (C1–C9/O1/O2/Br1) ve 2 numaralı (N1/C10–C15/O3/C16) düzlemler olarak adlandırılan, salisilaldimin ve anilin kısımlarının yaklaşık olarak düzlemsel oldukları X ışınları çalışmasıyla anlaşılmıştır ve molekülün iki aromatik halkası A(C1–C6) ve B(C10–C15) arasındaki açı  $2.2(2)^\circ$  olarak elde edilmiştir. Schiff bazlarının termokromik veya fotokromik özellikler göstermesi ile molekülün geometrisi arasında oldukça ilginç bir ilişki vardır. Termokromik Schiff bazlarının molekül yapıları genellikle düzlemsel iken fotokromik Schiff bazlarının moleküler yapıları ise düzlemsel değildir (52,53). Yukarıda belirtildiği gibi bu tez çalışmasında incelenen Schiff bazı

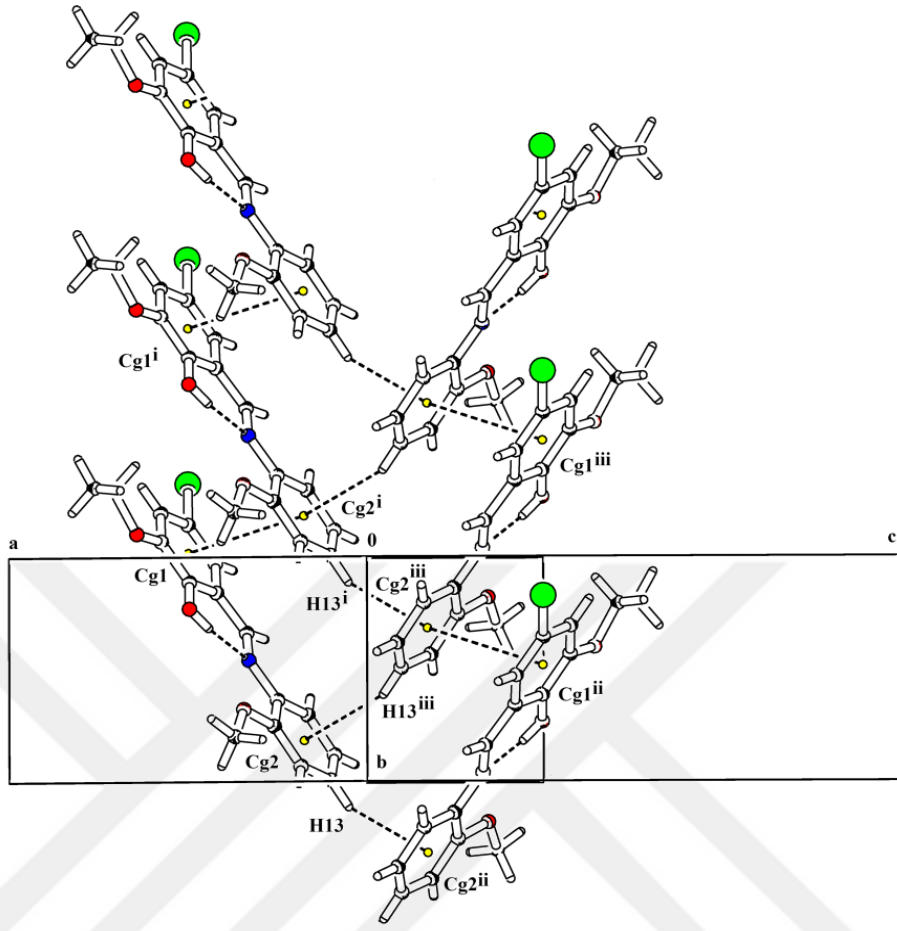
için bulunan  $2.2(2)^\circ$  lik açı değeri, molekülün yaklaşık düzlemsel olduğunu ve termokromik özellik gösterebileceğini işaret eder.

Schiff bazlarında, O ve N atomları arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağları vardır. Beklenildiği gibi, II numaralı bileşiğin yapısında  $O1 \cdots N1$  [2.566 Å] arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağı vardır ve  $O1-H1 \cdots N1$  hidrojen bağıyla S(6) halka motifi oluşturmaktadır (Şekil 3. 10). Yapıda molekül içi hidrojen bağlarına ek olarak iki tane de zayıf moleküller arası  $C-H \cdots O$  ve  $C-H \cdots Br$  hidrojen bağları belirlenmiştir (Şekil 3. 11.). Şekil 3. 11.'den görüldüğü gibi  $C-H \cdots O$  ve  $C-H \cdots Br$  bağları sırasıyla  $R_4^4(16)$  ve  $R_2^2(18)$  halka motifleri oluşturmaktadırlar. Ayrıca  $C-H \cdots O$  hidrojen bağları C(13) zincirleri oluşturmaktadırlar (54,55).



**Şekil 3. 11.** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) molekülünün kristal paketlenmesinde etkili olan C-H...O ve C-H...Br tipi etkileşimler. Simetri kodları: (i): 1-x, -y, -z; (ii): 2-x, 1-y, 1-z

Molekülün kristal paketlenmesinde bu etkileşimlere ek olarak ayrıca π-π ve C-H...π etkileşimleri önemli rol oynamıştır (Şekil 3. 12.).



**Şekil 3. 12.**  $C_{16}H_{16}NO_3Br$  (II) molekülünün paketlenmesinde etkili olan  $\pi$ - $\pi$  ve C-H $\cdots$  $\pi$  etkileşimleri. Simetri kodları: (i):  $x, -1+y, z$ ; (ii):  $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (iii):  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ .

Bu yapıya ait hidrojen bağı uzunlukları,  $\pi$ - $\pi$  ve C-H $\cdots\pi$  etkileşimleri Tablo 3. 5. ve Tablo 3. 6.'te verilmiştir.

**Tablo 3. 5.** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) bileşiğinin hidrojen bağlanma geometrisi

D-H $\cdots$ A	D-H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	D-H $\cdots$ A (°)
O1-H1 $\cdots$ N1	0.81(6)	1.80(6)	2.566(3)	157(5)
C15-H15 $\cdots$ Br1 <sup>i</sup>	0.93	2.99	3.815(3)	149.4
C16-H16A $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.98	2.61(4)	3.294(4)	127(3)

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

**Tablo 3. 6.** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) bileşiğinin C-H $\cdots\pi$  ve  $\pi$  $\cdots\pi$  etkileşim geometrisi

X-H $\cdots\pi$	Cg	H $\cdots\pi$ (Å)	X-H $\cdots\pi$ (°)	X $\cdots\pi$ (Å)
C13-H13	Cg2 <sup>ii</sup>	2.79	151	3.631(4)
Bileşik	Cg $\cdots$ Cg	d <sub>merkez</sub>	d <sub>dikey</sub>	
II	Cg1-Cg2 <sup>i</sup>	3.466(1)	3.499(1)	

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

Cg1:(C1/C6), Cg2: (C10/C15) halka merkezleridir.

Bu yapıya ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları Tablo 3. 7.'ye verilmiştir.

**Tablo 3. 7.** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

Kimyasal Formül	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Br (II)
Kristal Rengi ve Biçimi	Kırmızı, Prizma
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	350.21
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II kırınım metre sistemi
Kırınım Toplama Metodu	$\omega$ scan
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK $\alpha$ , $\lambda=0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/c
a (Å)	15.3405(8)
b (Å)	6.5203 (16)
c (Å)	19.9969(9)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	90, 130.597(3), 90
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	1518.7 (4)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (g.cm <sup>-3</sup> )	1.532
F <sub>000</sub>	712
Ölçülen Yansıma Sayısı	18173
Bağımsız Yansıma Sayısı	3500
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	2.716
h, k, l aralığı	-19→19, -8→8, -25→25
Kullanılan Programlar	SHELXS2014, SHELXL2014, WINGX
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Parametre Sayısı	206
S	1.061
$\Delta\rho_{\text{mak.}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.28, -0.39
R <sub>int</sub>	0.042
R[F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.0254
wR(F <sup>2</sup> )	0.0910

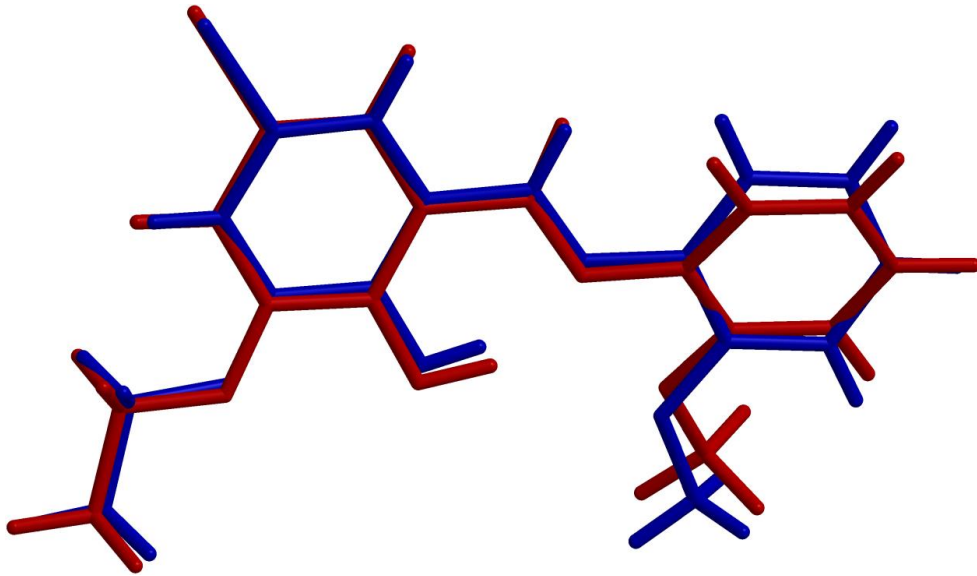


### 3. 2. 2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi

$C_{16}H_{16}NO_3Br$  (II) bileşiğinin kuramsal yöntemlerle incelenmesi kısmında hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) yöntemi ile yapıldı. Hesaplamalarda şekillenim analizi, molekülün enerjisi, dipol moment ve sınır orbitalleri gibi molekülün önemli özelliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

İlk olarak molekülün minimum enerjili en kararlı şekillenimini bulmak amacıyla incelenen moleküle geometrik optimizasyon yapıldı. Vakum ortamında enol-imin ya da keto-amin formlarından hangisinin tercih edilebileceğini anlamak üzere, II numaralı bileşiğin X ışınlarından elde edilen geometrisi başlangıç geometrisi seçilerek, kuantum mekanik hesaplamaları yapıldı.

Bu hesaplamalar doğrultusunda moleküler yapının bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açısı değerleri olan geometrik parametreleri YFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti ile teorik olarak elde edildi. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş X ışını verileriyle karşılaştırılmalı olarak Tablo 3. 8’de verildi. X ışınları kırınımı yöntemiyle elde edilen şekillenim ile YFT/B3LYP yöntemiyle optimize edilmiş olan geometri arasındaki benzerlik “üst üste örtüşme (overlay)” yöntemi kullanılarak elde edildi. Atomik konumlar arasındaki sapmaların “*Kare Ortalama Karekök Hatası*” (Root Mean Square Error, RMSE) değeri hesaplatıldı (Şekil 3. 13.).



Şekil 3. 13. X ışınları (mavi) ve YFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi

Deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin atomik konumları arasındaki RMSE hatasının 0.428 kadar olduğu görüldü. Şekilden görüleceği üzere en büyük sapma C10/C15 halkaları arasında gerçekleşti. Daha detaylı analiz yapabilmek için bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları arasındaki RMSE hataları ayrı ayrı hesaplandı ve Tablo 3. 8'e eklendi.

**Tablo 3. 8.** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) Molekülüne ait X ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması ve RMSE değerleri.

	X-Işını Kristalografisi	YFT/B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1 C2	1.403	1.411
C1 C6	1.405	1.412
C1 C9	1.444	1.451
C2 O1	1.332	1.334
C2 C3	1.421	1.419
C3 O2	1.354	1.355
C3 C4	1.381	1.390
C4 C5	1.389	1.401
C5 C6	1.356	1.374
C5 Br1	1.905	1.920
C7 O2	1.438	1.430
C7 C8	1.501	1.516
C9 N1	1.281	1.286
C10 C15	1.387	1.398
C10 C11	1.399	1.416
C10 N1	1.412	1.401
C11 O3	1.360	1.358
C11 C12	1.392	1.395
C12 C13	1.379	1.396
C13 C14	1.373	1.390
C14 C15	1.386	1.393
C16 O3	1.424	1.422
RMSE	0.0105	

Bağ Açıları(°)		
C2 C1 C6	120.0	120.2
C2 C1 C9	120.7	120.7
C6 C1 C9	119.3	119.0
O1 C2 C1	122.4	122.7
O1 C2 C3	118.5	118.1
C1 C2 C3	119.0	119.0
O2 C3 C4	125.4	124.7
O2 C3 C2	114.8	115.3
C4 C3 C2	119.8	119.9
C3 C4 C5	119.3	119.9
C6 C5 C4	122.6	121.4
C6 C5 Br1	119.2	119.9
C4 C5 Br1	118.2	118.6
C5 C6 C1	119.2	119.3
O2 C7 C8	107.5	107.5
N1 C9 C1	120.9	121.9
C15 C10 C11	119.0	118.8
C15 C10 N1	125.3	123.3
C11 C10 N1	115.8	117.7
O3 C11 C12	125.0	124.4
O3 C11 C10	115.3	115.8
C12 C11 C10	119.7	119.7
C13 C12 C11	120.1	120.2
C14 C13 C12	120.8	120.4
C13 C14 C15	119.4	119.4
C14 C15 C10	121.0	121.2
C9 N1 C10	124.4	121.8
C2 O1 H1	102	107.3
C3 O2 C7	117.3	119.0
C11 O3 C16	117.9	118.8
RMSE		1.3116
Burulma Açıları(°)		
C6 C1 C2 O1	-179.4	179.4

---

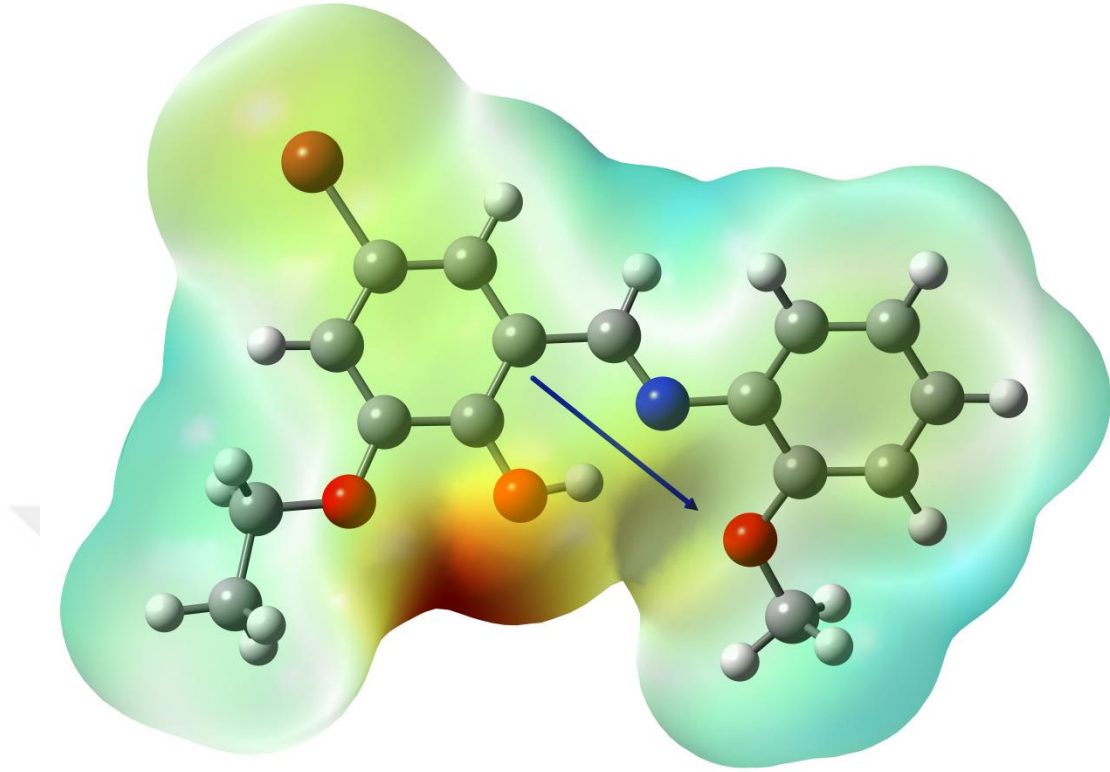
C9 C1 C2 O1	-0.7	-0.172
C6 C1 C2 C3	-0.7	-0.310
C9 C1 C2 C3	177.9	-179.8
O1 C2 C3 O2	-0.3	0.298
C1 C2 C3 O2	-179.0	-179.9
O1 C2 C3 C4	179.5	-179.7
C1 C2 C3 C4	0.8	0.018
O2 C3 C4 C5	179.0	-179.8
C2 C3 C4 C5	-0.9	0.167
C3 C4 C5 C6	0.8	-0.059
C3 C4 C5 Br1	-178.1	179.9
C4 C5 C6 C1	-0.7	-0.233
Br1 C5 C6 C1	178.2	179.8
C2 C1 C6 C5	0.7	0.418
C9 C1 C6 C5	-178.0	-180.0
C2 C1 C9 N1	0.6	-2.092
C6 C1 C9 N1	179.2	178.3
C15 C10 C11 O3	-179.9	179.3
N1 C10 C11 O3	-0.2	2.522
C15 C10 C11 C12	0.1	-1.478
N1 C10 C11 C12	179.7	-178.3
O3 C11 C12 C13	180.0	179.8
C10 C11 C12 C13	0.1	0.757
C11 C12 C13 C14	-0.1	0.211
C12 C13 C14 C15	0.0	-0.439
C13 C14 C15 C10	0.2	-0.314
C11 C10 C15 C14	-0.2	1.267
N1 C10 C15 C14	-179.8	177.9
C1 C9 N1 C10	-179.8	-177.1
C15 C10 N1 C9	1.3	36.0
C11 C10 N1 C9	-178.3	-147.2
C4 C3 O2 C7	-8.4	-0.147
C2 C3 O2 C7	171.4	179.8
C8 C7 O2 C3	-172.8	-179.8

---

C12 C11 O3 C16	-6.2	2.667
C10 C11 O3 C16	173.8	-178.2
RMSE		8.1099

Tablo 3. 8.'den görüldüğü üzere YFT yöntemi ile gaz fazında yapılan hesaplardan elde edilen geometrik parametreler ile kristal yapıdan elde edilen geometrik parametrelerin uyum içerisine olduğu görülür. Ayrıca hesaplama sonucunda C9-N1 ve C10-N1 bağ uzunluklarının deneysel yöntemden elde edilen ile uyum içinde olması bileşiğin açıkça enol-imin formunda olduğunu göstermektedir.

Moleküle ait diğer önemli özelliklerden biri de dipol momentlerdir. Molekül içerisinde elektronegatiflikleri farklı olan atomlardan daha elektronegatif olan atomlar elektronları kendilerine çekerek molekül içerisinde kutuplanmaya neden olurlar. Dipol moment, bir molekülün kutupluluğunun bir ölçüsüdür. II numaralı bileşiğin YFT yöntemi kullanılarak hesaplanan toplam dipol momentini 2.25 Debye olarak elde edilmiştir. Şekil 3. 14.'te dipol moment vektörü, molekülün elektronik yük merkezi başlangıç noktası alınarak verilmiştir.

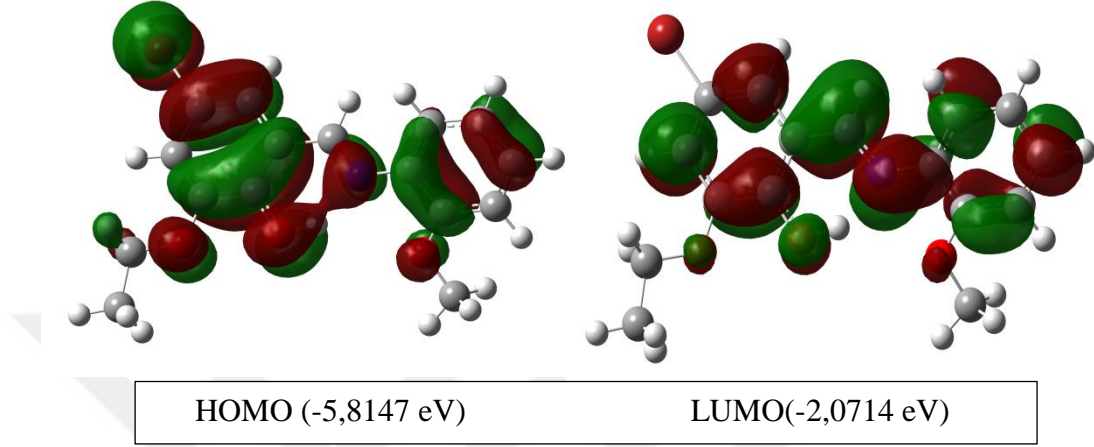


**Şekil 3. 14.** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası.

Bir molekülün MEP haritası, molekülün atomları üzerine dağılmış olan yüklerin pozitif bir nokta yükü etkileşimini tanımlamaktadır (56). MEP haritaları oluşturulurken pozitif test yükünün etkisiyle molekül üzerindeki itme ve çekmeler sonucunda oluşan bölgeler renklerle kodlanır. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi (kısmi negatif) ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi (kısmi pozitif) bölgeyi belirlemeye yardımcı olur. Bu haritalardaki kırmızı bölgeler elektrostatik potansiyele ait negatif bölgeyi gösterir ayrıca molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu ve kimyasal reaksiyona yatkın bölgeyi temsil eder. Mavi bölgeler ise kısmi pozitif yüklerin bulunduğu ve reaksiyona girme açısından kararsız bölgeleri gösterir. Söz konusu olan kristalin yapısında özellikle kırmızı bölgeler oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır ve molekül içerisinde oksijen atomlarının elektronegatifliğinin diğer atomlara göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Mavi

ile gösterilen bölgelerde karbon atomlarına bağlı pozitif yüklü hidrojen atomları mevcuttur.

Çalışmanın kuramsal yöntemlerle incelenmesi kısmında son olarak II numaralı bileşiğin sınır orbitalleri YFT yöntemi kullanılarak belirlendi (Şekil 3. 15.).



**Şekil 3. 15.** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) molekülünün sırasıyla HOMO ve LUMO şekillenimi.

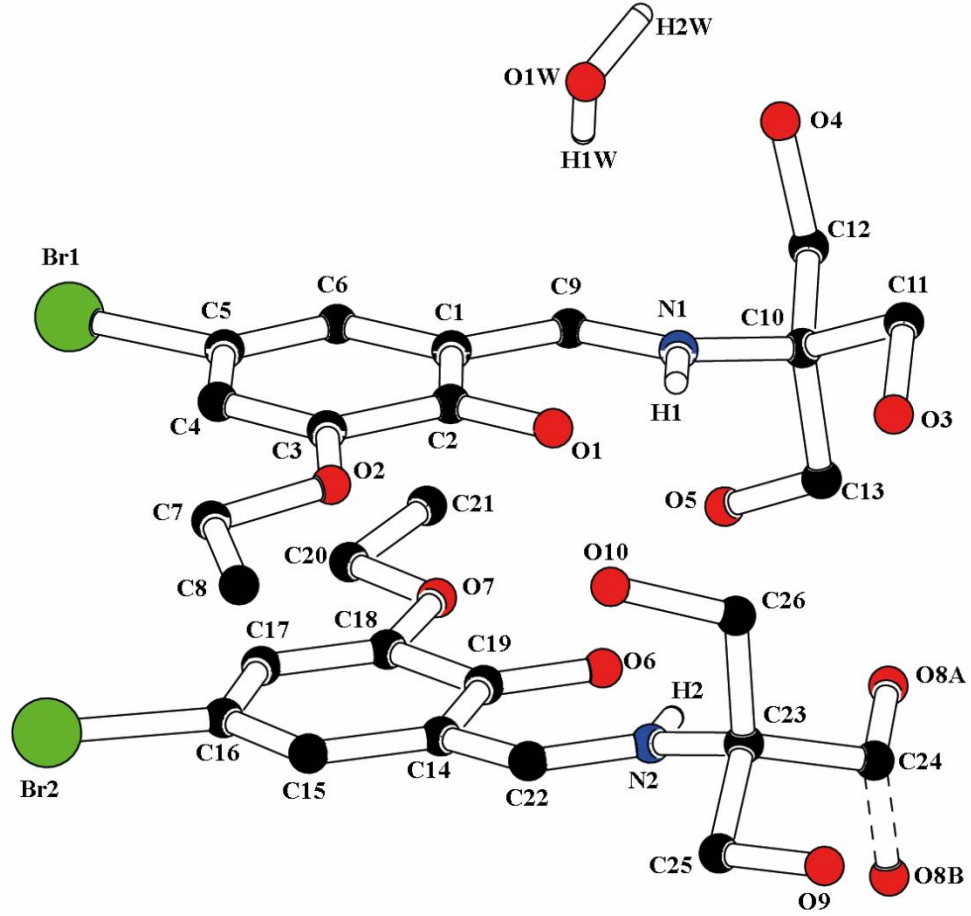
Şekil 3. 15.'te II numaralı bileşiğin YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen minimum enerji şekillenimindeki sınır orbitalleri incelendiğinde dolu olan en yüksek enerjili orbital (HOMO) ve boş olan en düşük enerjili orbital (LUMO) değerlerinin birbirine uzak değerlerde olduğu görülmektedir. Buradan hareketle bileşiğin kararlı olduğu söylenebilir (57). II numaralı bileşiğin HOMO orbitali salisilaldimin üzerine yoğunlaşmış iken, LUMO orbitali hem salisilaldimin hem de anilin üzerine yoğunlaşmış durumdadır.

### 3. 3. (E)-4-bromo-2-[(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ylimino)metil]-6-etoksifenol, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>5</sub>Br (III)

#### 3. 3. 1 Molekül Ve Kristal Yapısı

Tek kristal X ışınları analizi C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>5</sub>Br (III) numaralı bileşiğin Ortorombik, P<sub>bca</sub> uzay grubunda kristallendiğini göstermektedir. *O*-hidroksi Schiff bazları genellikle iki mümkün tautomerik formda gözlenirler. Bu iki olası tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. *Enol-imin* yani OH (benzenoid) tautomerinde O–H···N, *keto-amin* yani NH (kinoid) tautomerinde ise N–H···O tipi

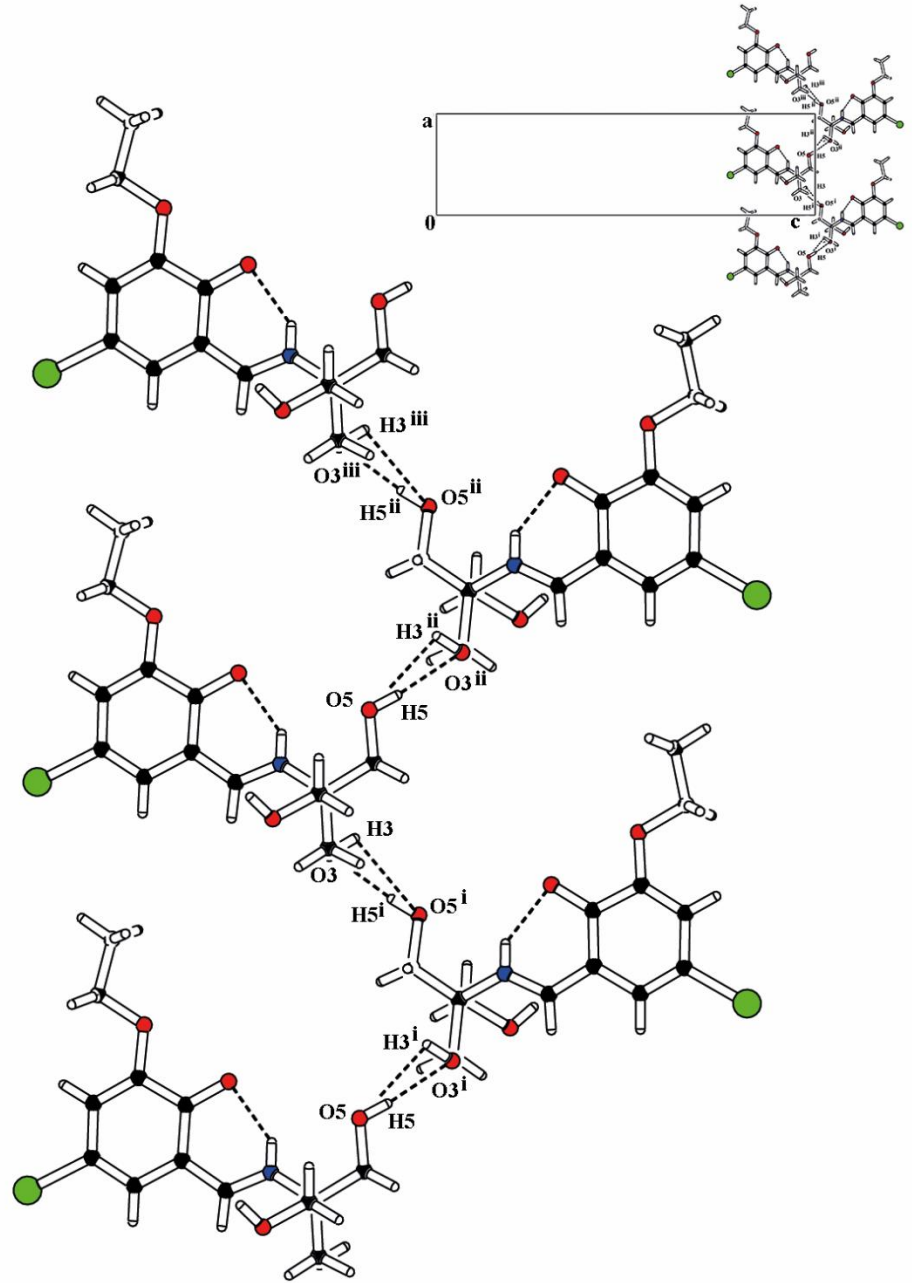
molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir. OH tautomerisinde C2–O1 bağı tek bağ karakteri gösterirken, C9–N1 bağı çift bağ karakteri gösterir. NH tautomerisinde ise C2–O1 bağı çift bağ karakteri gösterirken, C9–N1 bağı tek bağ karakteri gösterir. Molekülün içerdiği molekül içi hidrojen bağındaki (N–H···O) hidrojen atomunun konumundan ve bazı önemli bağ uzunluklarından (C2–O1, C9–N1, C1–C9 ve C1–C2) dolayı molekül keto-amin tautomerik form göstermektedir.



**Şekil 3. 16.** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>5</sub>Br (III) molekülünün PLUTON diyagramı.

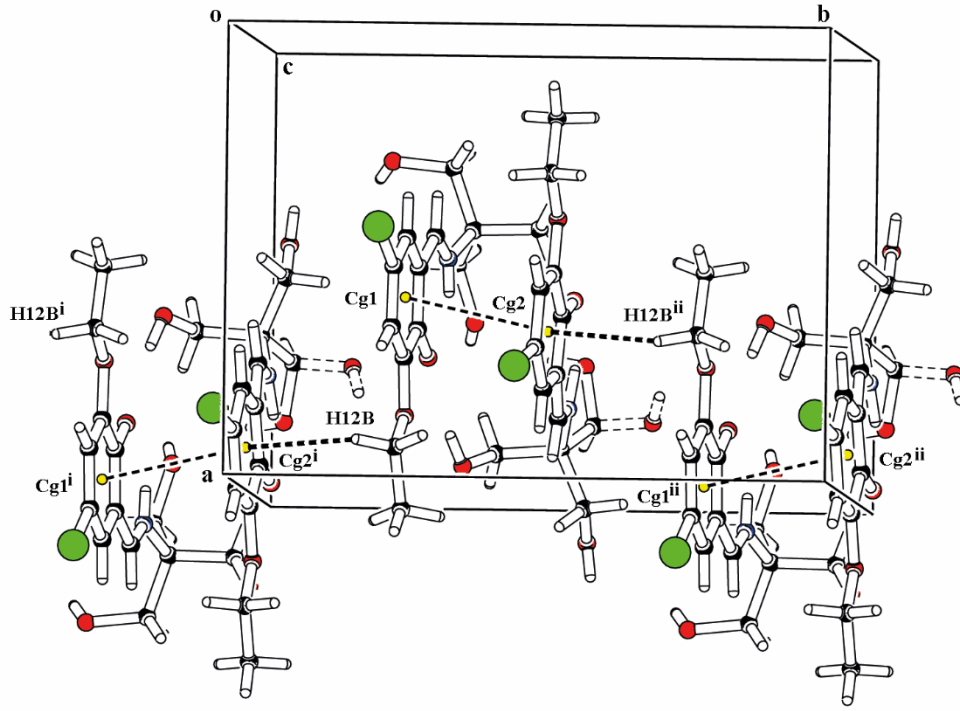
Schiff bazlarında, O ve N atomları arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağları vardır. Beklenildiği gibi, III numaralı bileşiğin yapısında O1···N1 [2.616 Å] arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağı vardır ve N1-H1···O1 hidrojen bağıyla S(6) halka motifi oluşturmaktadır (Şekil 3. 16). Yapıda molekül içi hidrojen bağlarına ek olarak iki tane de zayıf moleküller arası C–H···O hidrojen bağı belirlenmiştir (Şekil 3. 17). C–H···O hidrojen bağları Şekil 3. 17.’den de görüldüğü gibi a eksenini boyunca ilerleyen C(5) zincirleri oluşturmaktadırlar (54,55).





**Şekil 3. 17.**  $C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) molekülünün a-ekseni boyunca paketlenme görüntüsü ve kristal paketlenmesinde etkili olan C–H···O tipi etkileşimler. Simetri kodları: (i):  $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 2-z$ ; (ii):  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 2-z$ ; (iii):  $1+x, y, z$

Molekülün kristal paketlenmesinde bu etkileşimlere ek olarak ayrıca  $\pi$ - $\pi$  ve C–H··· $\pi$  etkileşimleri önemli rol oynamıştır (Şekil 3. 18.).



**Şekil 3. 18.**  $C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) molekülünün paketlenmesinde etkili olan  $\pi$ - $\pi$  ve C-H $\cdots$  $\pi$  etkileşimleri. Simetri kodları: (i):  $3/2-x, -1/2+y, z$ ; (ii):  $3/2-x, 1/2+y, z$

Bu yapıya ait hidrojen bağı uzunlukları,  $\pi$ - $\pi$  ve C-H $\cdots$  $\pi$  etkileşimleri Tablo 3. 9. ve Tablo 3. 10.'de verilmiştir.

**Tablo 3. 9.**  $C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) bileşiğinin hidrojen bağlanma geometrisi

D-H $\cdots$ A	D-H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	D-H $\cdots$ A (°)
N1-H1 $\cdots$ O1	0.78(4)	1.97(4)	2.615(5)	140(4)
O3-H3 $\cdots$ O5 <sup>i</sup>	0.82	2.59	2.851(5)	100
O5-H5 $\cdots$ O3 <sup>ii</sup>	0.82	2.03	2.851(5)	174

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

**Tablo 3. 10.** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>5</sub>Br (III) bileşığının C-H···π ve π···π etkileşim geometrisi

X-H···π	Cg	H···π (Å)	X-H···π (°)	X···π (Å)
C12-H12B	Cg2 <sup>i</sup>	2.75	137	3.517(5)
Bileşik	Cg···Cg	d <sub>merkez</sub>	d <sub>dikey</sub>	
III	Cg1-Cg2	3.411(1)	3.414(1)	

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

Cg1:(C1/C6), Cg2: (C14/C19) halka merkezleridir.

Bu yapıya ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları Tablo 3. 11.'de verilmiştir.

**Tablo 3. 11.** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>5</sub>Br (III) Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

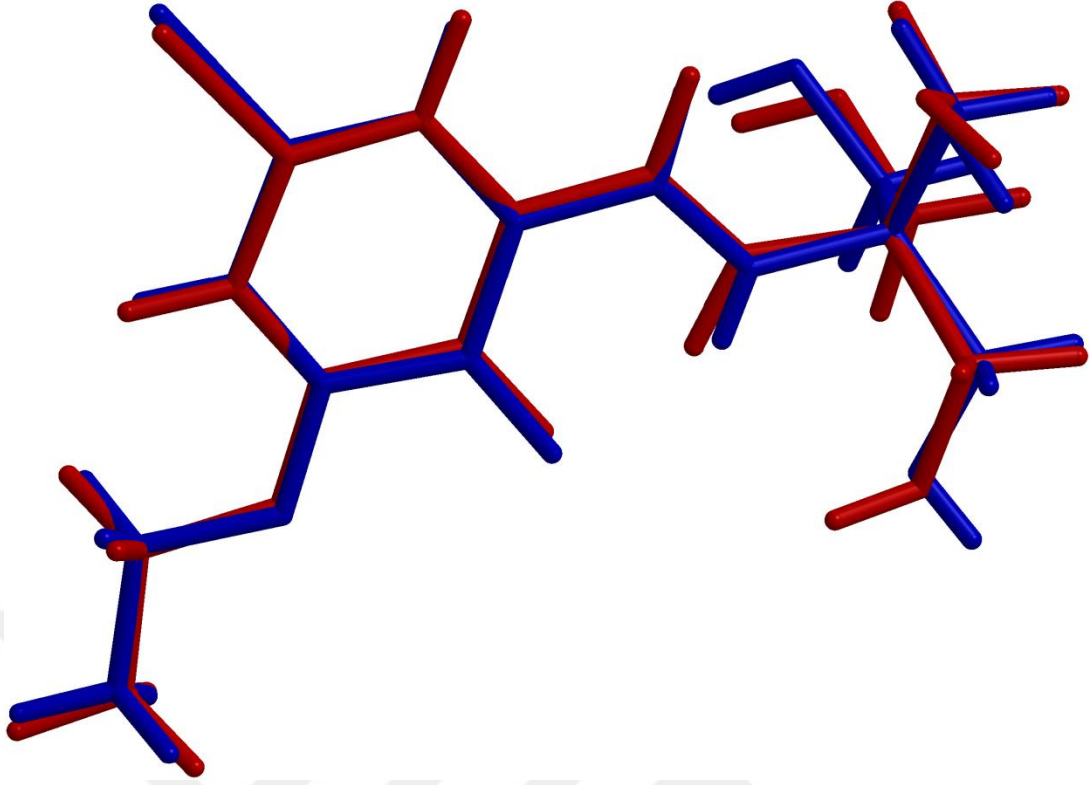
Kimyasal Formül	2(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>1</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>1</sub> ), H <sub>2</sub> O
Kristal Rengi ve Biçimi	Sarı, Levha
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	713.39
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II kırınım metre sistemi
Kırınım Toplama Metodu	$\omega$ scan
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK $\alpha$ , $\lambda=0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P b c a
a (Å)	10.5445(3)
b (Å)	14.0047 (3)
c (Å)	41.2669(7)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	90, 90, 90
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	6094.0 (2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	8
Hesaplanan Yoğunluk (g.cm <sup>-3</sup> )	1.555
F <sub>000</sub>	2920
Ölçülen Yansıma Sayısı	45860
Bağımsız Yansıma Sayısı	5129
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	2.720
h, k, l aralığı	-12→12, -16→16, -48→48
Kullanılan Programlar	SHELXS2014, SHELXL2014, WINGX
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Parametre Sayısı	406
S	1.085
$\Delta\rho_{\text{mak.}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.52, -0.48
R <sub>int</sub>	0.0594
R[F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.0263
wR(F <sup>2</sup> )	0.1171

### 3. 3. 2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi

$C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) bileşiğinin kuramsal yöntemlerle incelenmesi kısmında hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) yöntemi ile yapıldı. Hesaplamalarda şekillenim analizi, molekülün enerjisi, dipol momenti ve sınır orbitalleri gibi molekülün önemli özelliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

İlk olarak molekülün minimum enerjili en kararlı şekillenimini bulmak amacıyla incelenen moleküle geometrik optimizasyon yapıldı. Vakum ortamında enol-imin ya da keto-amin formlarından hangisinin tercih edilebileceğini anlamak üzere, III numaralı bileşiğin X ışınlarından elde edilen geometrisi başlangıç geometrisi seçilerek, kuantum mekanik hesaplamaları yapıldı.

Bu hesaplamalar doğrultusunda moleküler yapının bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açısı değerleri olan geometrik parametreleri YFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti ile teorik olarak elde edildi. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş X ışını verileriyle karşılaştırılmalı olarak Tablo 3. 12’de verildi. X ışınları kırınımı yöntemiyle elde edilen şekillenim ile YFT/B3LYP yöntemiyle optimize edilmiş olan geometri arasındaki benzerlik “üst üste örtüşme (overlay)” yöntemi kullanılarak elde edildi. Atomik konumlar arasındaki sapmaların “*Kare Ortalama Karekök Hatası*” (Root Mean Square Error, RMSE) değeri hesaplatıldı (Şekil 3. 19.).



**Şekil 3. 19.** X ışınları (mavi) ve YFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi

Deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin atomik konumları arasındaki RMSE hatasının 0.316 kadar olduğu görüldü. Daha detaylı analiz yapabilmek için bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları arasındaki RMSE hataları ayrı ayrı hesaplandı ve Tablo 3. 12'ye eklendi.

**Tablo 3. 12.**  $C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) Molekülüne ait X ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması ve RMSE değerleri.

	X-Işını Kristalografisi	YFT/B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1 C2	1.429	1.453
C2 C3	1.439	1.461
C3 C4	1.371	1.373
C4 C5	1.401	1.423
C5 C6	1.345	1.358
C1 C6	1.415	1.430

C1 C9	1.422	1.404
C2 O1	1.281	1.261
C3 O2	1.364	1.352
C7 O2	1.436	1.429
C7 C8	1.488	1.516
C5 Br1	1.895	1.922
C9 N1	1.283	1.323
C10 N1	1.473	1.464
C10 C11	1.521	1.539
C11 O3	1.422	1.424
C10 C12	1.535	1.550
C12 O4	1.412	1.420
C10 C13	1.525	1.548
C13 O5	1.424	1.418
RMSE		0.0190
Bağ Açılımları (°)		
C1 C2 C3	116.0	115.9
C1 C2 O1	122.2	122.6
O1 C2 C3	121.8	121.3
C2 C3 C4	121.1	120.9
C2 C3 O2	113.8	113.8
O2 C3 C4	125.1	125.1
O2 C7 C8	107.7	107.7
C3 C4 C5	120.4	120.7
C3 O2 C7	116.3	118.7
C4 C5 Br1	118.0	117.8
C4 C5 C6	123.3	121.8
Br1 C5 C6	120.7	120.3
C5 C6 C1	119.8	119.1
C6 C1 C2	121.3	121.4
C6 C1 C9	118.5	119.1
C9 C1 C2	120.2	119.3
C9 N1 C10	126.9	129.3
C9 N1 H1	114.0	110.9

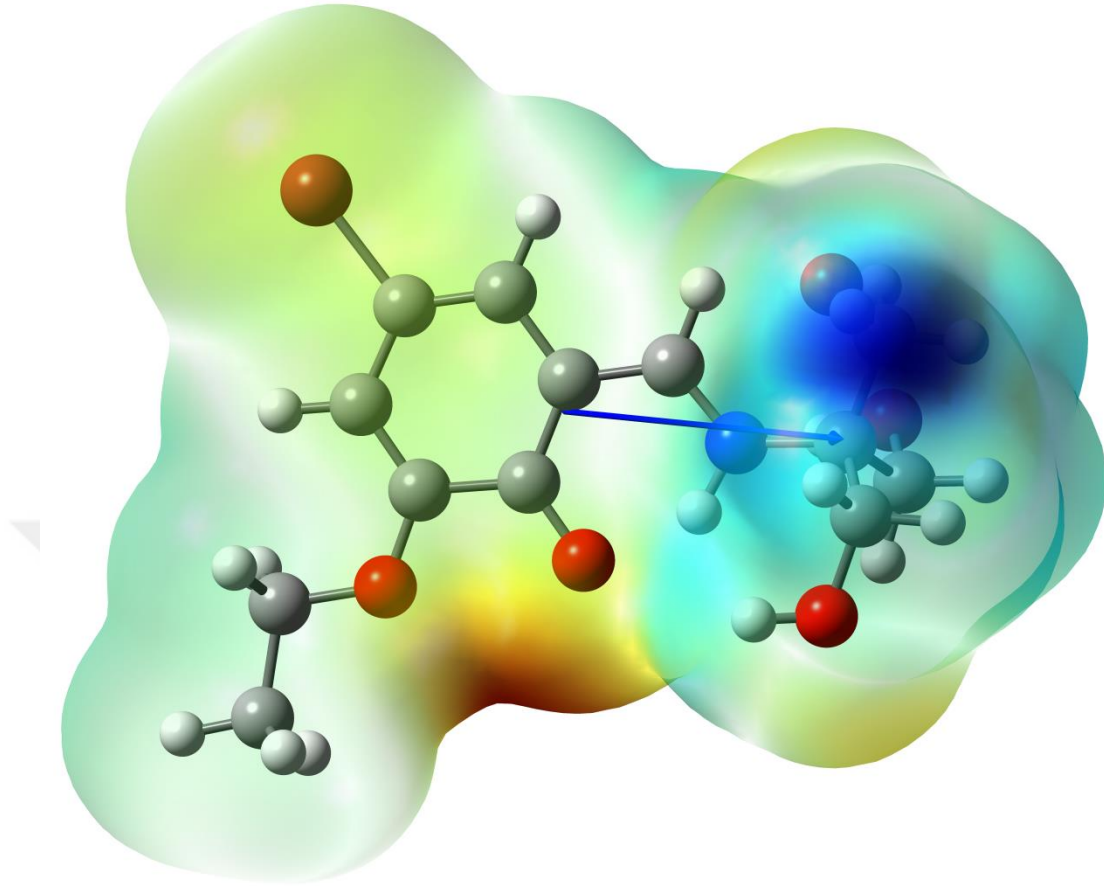
C10 N1 H1	117.0	119.6
N1 C9 C1	124.0	122.2
N1 C10 C11	112.6	112.8
N1 C10 C12	107.6	108.2
N1 C10 C13	107.2	107.4
C11 C10 C12	108.1	108.4
C11 C10 C13	110.1	110.6
C12 C10 C13	111.2	109.1
O3 C11 C10	115.0	115.0
O4 C12 C10	111.7	112.7
O5 C13 C10	109.4	113.3
RMSE		1.4044
Burulma Açılıarı (°)		
C1 C2 C3 C4	-1.7	0.3
C1 C2 C3 O2	178.2	-179.7
C2 C1 C6 C5	0.1	-0.2
C2 C3 C4 C5	1.9	-0.3
C3 C4 C5 C6	-0.9	0.07
C4 C5 C6 C1	-0.1	0.23
O2 C3 C4 C5	-178.0	179.8
Br1 C5 C4 C3	178.3	-179.8
C1 C6 C5 Br1	-179.3	-179.8
O1 C2 C3 C4	178.9	-179.7
O1 C2 C1 C6	-179.9	-179.9
O2 C3 C2 O1	-1.2	0.02
C7 O2 C3 C4	3.5	0.02
C7 O2 C3 C2	-176.4	-179.7
C8 C7 O2 C3	176.4	-179.9
C3 C2 C1 C6	0.7	-0.08
C1 C9 N1 C10	170.2	-178.1
O1 C2 C1 C9	3.4	-1.08
C3 C2 C1 C9	-176.0	178.7
C9 C1 C6 C5	176.9	-179.0
C6 C1 C9 N1	-179.2	-179.1



C2 C1 C9 N1	-2.3	2.03
N1 C10 C11 O3	55.5	54.9
N1 C10 C12 O4	59.9	61.2
N1 C10 C13 O5	55.0	56.6
C11 C10 C12 O4	-61.9	-61.4
C11 C10 C13 O5	177.8	-179.7
C11 C10 N1 C9	34.8	6.28
C12 C10 C13 O5	-62.4	-60.4
C12 C10 C11 O3	174.2	174.8
C12 C10 N1 C9	-84.2	-113.7
C13 C10 C11 O3	-64.1	-65.4
C13 C10 C12 O4	177.0	177.9
C13 C10 N1 C9	156.1	128.5
RMSE		8.7299

Tablo 3. 12'den görüldüğü üzere YFT yöntemi ile gaz fazında yapılan hesaplardan elde edilen geometrik parametreler ile kristal yapıdan elde edilen geometrik parametrelerin uyum içerisinde olduğu görülür. Ayrıca hesaplama sonucunda C9-N1 ve C10-N1 bağ uzunluklarının deneysel yöntemden elde edilen ile uyum içinde olması bileşiğin açıkça keto-amin formunda olduğunu göstermektedir.

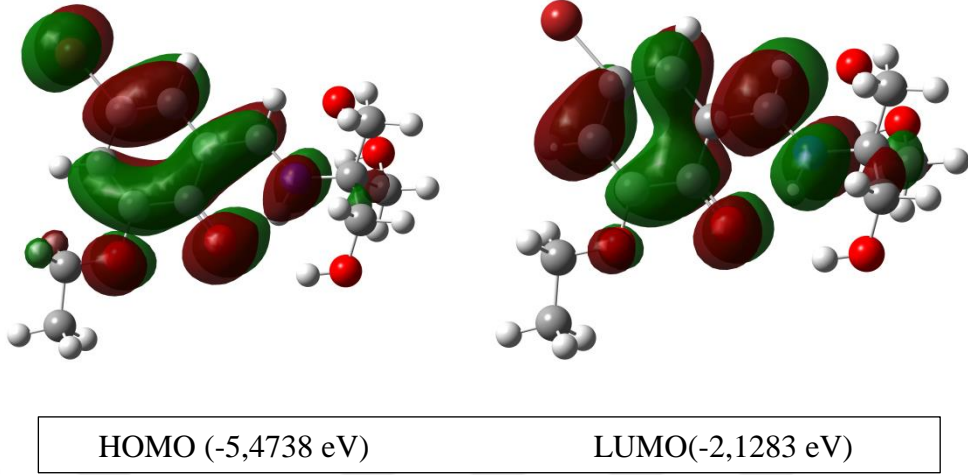
Moleküle ait diğer önemli özelliklerden biri de dipol momentlerdir. Molekül içerisinde elektronegatiflikleri farklı olan atomlardan daha elektronegatif olan atomlar elektronları kendilerine çekerek molekül içerisinde kutuplanmaya neden olurlar. Dipol moment, bir molekülün kutupluluğunun bir ölçüsüdür. III numaralı bileşiğin YFT yöntemi kullanılarak hesaplanan toplam dipol momentini 2.97 Debye olarak elde edilmiştir. Şekil 3. 20.'de dipol moment vektörü, molekülün elektronik yük merkezi başlangıç noktası alınarak verilmiştir.



**Şekil 3. 20.**  $C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası.

Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin pozitif bir nokta yüküyle etkileşimini tanımlamaktadır (56). Bu haritalarda kırmızı ile belirtilen bölgeler elektrostatik potansiyele ait negatif bölgeyi temsil ederken aynı zamanda molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu, kimyasal reaksiyona yatkın bölgeyi de temsil eder. Potansiyel yüzeyi üzerindeki mavi bölgeler ise kısmi pozitif yüklerin bulunduğu ve reaksiyona girme açısından kararsız bölgelerdir. Söz konusu kristal yapısında, özellikle kırmızı bölgeler oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır ve molekül içerisinde oksijen atomlarının elektronegatifliğinin diğer atomlara göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Mavi ile gösterilen kısımlarda karbon atomlarına bağlı pozitif yüklü hidrojen atomları mevcuttur.

Çalışmanın kuramsal yöntemlerle incelenmesi kısmında son olarak III numaralı bileşiğin sınır orbitalleri YFT yöntemi kullanılarak belirlendi (Şekil 3. 21.).



**Şekil 3. 21.**  $C_{13}H_{18}NO_5Br$  (III) molekülünün sırasıyla HOMO ve LUMO şekillenimi.

Şekil 3. 21.'de III numaralı bileşiğin YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen minimum enerji şekillenimindeki sınır orbitalleri incelendiğinde dolu olan en yüksek enerjili orbital (HOMO) ve boş olan en düşük enerjili orbital (LUMO) değerlerinin birbirine uzak değerlerde olduğu görülmektedir. Böylece bileşiğin kararlı olduğu söylenebilir (57). III numaralı bileşiğin HOMO orbitali salisilaldimin üzerine yoğunlaşmış iken, LUMO orbitali hem salisilaldimin hem de anilin üzerine yoğunlaşmış durumdadır.

## 4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında (*E*)-4-bromo-2-((3-klorofenilimino)metil)-6-etoksifenol (I), (*E*)-4-bromo-2-etoksi-6-((2-metoksifenilimino)metil)fenol (II), (*E*)-4-bromo-2-[(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ylimino)metil]-6-etoksifenol (III) bileşiklerinin yapı ve özellikleri deneysel olarak X ışını kırınımı yöntemi ile ve teorik olarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) aracılığıyla incelenmiştir. Schiff bazlarının yapısını ayrıntılı bir şekilde açıklamak için çok sayıda spektroskopik ve kristalografik çalışma yapılmıştır. Özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı tautomerik yapılara sahip olabilen o-hidroksi Schiff bazları ilgi çekmektedir. Genel olarak, Schiff bazlarında iki farklı tautomerik yapı gözlenir. Bu iki olası tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. Bunlar keto-amin yani NH (kinoid) yapı ve enol-imin yani OH (benzenoid) yapıdır (4). Enol-imin tautomerinde O-H···N, keto-amin tautomerinde ise N-H···O tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir (5).

Bu tez çalışmasında incelenen üç Schiff baz bileşiğinin ilk ikisinde (I, II) o-hidroksi Schiff bazlarında yaygın olarak görülen enol-imin tautomerik form gözlemlendi. Moleküllerin göstermiş olduğu bu enol-imin tautomerik form sonucuna; moleküllerin içerdiği molekül içi hidrojen bağındaki (O-H···N) hidrojen atomunun konumundan ve bazı önemli bağ uzunluklarından (C2-O1, C9-N1, C1-C9 ve C1-C2) varıldı. 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, 58). Enol-imin form gösteren bu yapılarda C2-O1 bağ uzunluğu tek bağ karakter özellik gösterirken C9-N1 bağ uzunluğu çift bağ karakter özellik göstermektedir. Enol-imin yani OH (benzenoid) tautomerinde, O-H···N tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir. Beklenildiği gibi, I ve II moleküllerin yapısında O1···N1 [2.597 Å, 2.566 Å] arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağı vardır ve O1-H1···N1 hidrojen bağıyla S(6) halka motifi oluşturmaktadır. Tablo 4. 1.'de ilk iki molekül için, bazı önemli bağ uzunluklarının karşılaştırılması verildi. Tablo 4. 1. den görüldüğü gibi bu iki molekül birbirleriyle uyum içerisindedir.

**Tablo 4. 1.** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>ClBr (I) ve C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>Br (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunluklarının karşılaştırılması (Å).

	I	II
O···N	2.597	2.566
O-C	1.336	1.334
C=N	1.288	1.286
C-N	1.410	1.411

Çalışılan son molekülde (III), diğer incelenen moleküllerden farklı olarak keto-amin tautomerik form gözlemlendi. Keto-amin tautomerik form sonucuna, moleküllerin içerdiği molekül içi hidrojen bağındaki (N-H···O) hidrojen atomunun konumundan ve bazı önemli bağ uzunluklarından (C2-O1, C9-N1, C1-C9 ve C1-C2) varıldı. Keto-amin yani NH (kinoid) tautomerinde N-H···O tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir. Beklenildiği gibi bu son molekülün (III) yapısında N1···O1 [2.616 Å] arasında güçlü molekül içi hidrojen bağı vardır ve (N-H···O) hidrojen bağları S(6) halka motifi oluşturmaktadır.

Schiff bazlarının termokromik veya fotokromik özellikleri düzlemsellikleri ile ilişkili olup, düzlemsel olanların termokromik, olmayanların fotokromik özellik gösterebileceği bilinmektedir (5). X ışınları çalışmalarından I ve II bileşiklerinin aromatik halkaları arasındaki açı değerleri sırasıyla 0.70 (19)° ve 2.2 (2)° olarak bulunmuştur ve düzlemsel oldukları görülmüştür. Buna göre I ve II numaralı bileşiklerin yaklaşık düzlemsel olup termokromik özellik gösterebileceği söylenebilir.

İncelenen üç molekülde gözlenen molekül içi hidrojen bağına (I, II için O-H···N, III için N-H···O) ek olarak tüm moleküllerde zayıf moleküller arası C-H···O bağları gözlenmiştir. Ayrıca I ve II molekülünde C-H···Br hidrojen bağları da belirlenmiştir. Molekülün kristal paketlenmesinde bu etkileşimlere ek olarak ayrıca tüm moleküllerde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ve II ve III molekülü için C-H··· $\pi$  etkileşimi de önemli rol oynamaktadır. Hesaplanan geometriler ile X Işınlardan elde edilen geometriler arasında oldukça iyi uyum olup en büyük RMSE sapması 0.497 ile I numaralı bileşikte gerçekleşmiştir.

Çalışmanın kuramsal hesaplamalar kısmında, Gaussian 09W (48) paket programı içerisinde yer alan yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanıldı.

İlk olarak molekülün minimum enerjili en kararlı şekillenimini bulmak amacıyla, incelenen moleküle geometrik optimizasyon yapıldı ve I numaralı bileşikte proton transferi için gerekli enerji bariyerleri hesaplatıldı. Bileşikte tautomerik hidrojen atomunun oksijenden azota göçü sırasında 5.83 kcal/mol' lük bir potansiyel enerji engeliyle karşılaşılacağı bulunmuştur ayrıca iki tautomer yapının toplam enerjileri karşılaştırıldığında enol formun keto formdan 3.47 kcal/mol daha düşük enerjili olduğu görülmüştür. Bu sonuç gaz fazında yapılan hesaplamalar ile elde edildiğinden molekülün enol formunun gaz fazında daha kararlı olduğunu söylenebilir. Proton transferinin moleküler geometri üzerindeki etkilerini araştırmak üzere O1-H1 bağ uzunluğunun değişimi sırasında C1-C9, C2-O1 ve C9=N1 bağ uzunluklarının değişimleri incelenmiştir bu süreç içinde C9=N1 bağındaki çift bağ karakteri azalırken, C1-C9 bağının kısaldığı gözlenmiştir. Ayrıca protonun O1'den N1 doğru gitmesi ile oksijenin aromatik halka ile yaptığı bağın karakterinin çift bağa dönüşmekte olduğu görülmüştür. Ayrıca tarama sırasında C1/C6 ve C10/C15 halkalarının HOMA indekslerinin nasıl değiştiğini gözlemek için her adımda bu halkalar için HOMA değerleri hesaplanmıştır. C1/C6 halkasının aromatikliği 0.9 Å'dan 1.75 Å'a doğru gidildikçe azalmaktadır. C10/C15 aromatik halkasının aromatikliği ise hemen hemen sabittir ve 0.983 değerindedir. Bu sonuç proton transferinin C1/C6 halkasındaki elektron delokalizasyonunu azalttığını ve diğer aromatik halkanın bu işlemde etkilenmediğini göstermiştir.

Çalışmanın kuramsal kısmında ikinci olarak tüm moleküller için YFT yöntemiyle teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açı değerleri, deneysel X ışını kırınımından elde edilen geometrik parametrelerle karşılaştırıldı. Bu sonuçlardan YFT yönteminin bağ uzunlukları ve bağ açılarını hesaplamada oldukça başarılı olduğu anlaşıldı. Kuramsal hesaplamalar kısmında ayrıca moleküllerin dipol momentleri ve elektron yoğunluğuna bağlı elektrostatik potansiyel haritaları oluşturuldu. Elde edilen bu haritalardan oksijen atomlarının molekül içerisinde diğer atomlara göre daha elektronegatif olduğu görüldü.

Çalışmanın kuramsal hesaplamalar kısmında son olarak tüm moleküllerin sınır orbitalleri incelendi. İncelenen moleküllerin tümünde, HOMO salisilaldimin

üzerine yoğunlaşmış iken, LUMO hem salisilaldimin hem de anilin üzerine yoğunlaşmış durumdadır ve her iki orbital de P orbitallerinden şekillenmiştir. Ayrıca moleküllerin HOMO ve LUMO değerlerinin birbirine uzak olmasından yapıların kararlı olduğu sonucuna varıldı (57).

Bu tez çalışması kapsamında incelenen I numaralı yapının moleküler ve kristal yapıları ile ilgili olarak aşağıda belirtilen yayın yapılmıştır:

Journal of Molecular Structure 1103 (2016) 311-318,  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.09.029>.



## KAYNAKLAR

- [1]. Lozier, R. H., Bogomolni, R. A., Stoeckenius, W., 1975. Bacteriorhodopsin: a lightdriven proton pump in Halobacterium halobium. *Biophys. J.*, 15(9), 955-962.
- [2]. Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., 1993. Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. *Coord. Chem. Rev.*, 126(1-2), 1-69.
- [3]. Williams, D.R., Metals, Ligands and Cancer. *Chemical Reviews*, 72(3) (1972) 203-213.
- [4]. Calligaris, M. , Nardin, G. & Randaccio, L. , 1972. *Coord. Chem. Rev.* 7, 385–403.
- [5]. Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Maviridis, I. M., 1987. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*, 43, 1345-1360.
- [6]. Ogawa, K. & Harada, J. , 2003. *J. Mol. Struc.*, 647, 211.
- [7]. Buerger, M. J., 1971, *Introduction to Crystal Geometry*, McGraw-Hill, New York.
- [8]. Woolfson, M. M., 1979, *An Introduction to X-Ray Crystallography*, Cambridge University Pres, Cambridge.
- [9]. Omar, M. A., 1975, *Elementary Solid State Physics : Principles and Applications*, Adison & Wesley, Lowell.
- [10]. Guinier, A., 1994, *X-Ray Diffraction in Crystals, İmperfect Crystals and Amorphous Bodies/ Newyork Pover Pub.*
- [11]. Özdoğan, T., Kara, M., Gümüş, S & Orbay, M., 2005, *Modern Fizik*, Pegem A Yayıncılık, Ankara.
- [12]. Cullity, B.D. 1956. *X-Ray Diffraction Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Pub.com, USA



- [13]. Sümer, A., 1966. X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üni. Matbaası. 539s.
- [14]. Cesur, A.F., 2004. *X-Işınları Kristalografisi*, (editör: M. Kabak), Bıçaklar Kitabevi, 235s., Ankara / Türkiye.
- [15]. Ladd, M.F.C., Palmer, R.A., 1986. Structure Determination by X-Ray Crystallography.
- [16]. Stout, H. G., Jensen, L. H., 1989, X-Ray Structure Determination, John Wiley & Sons, New York.
- [17]. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford University Press.
- [18]. Ladd, M. F. & Palmer, R. A. 1985. *Structures Determination By X-Ray Crystallography*. New York: Planum Press.
- [19]. Müller, P., 2006. Disorder. Crystal structure refinement. (Editör: P. Müller), Oxford University Press, 56-96s , New York.
- [20]. Viterbo, D., 2002. Solution and refinement of crystal structures. *Fundamentals of crystallography*. (Editör: C. Giacovazzo), Oxford University Press, 2. Baskı, 413-502 s, New York.
- [21]. Dykstra, C. E. 1994. *Introduction to Quantum Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 301s.
- [22]. Levine, I.N., 2000. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 739s.
- [23]. Yüksektepe, Ç. 2009. Bazı İmidazol, Tiyazol ve Schiff Bazlı Bileşiklerin Kristal Yapılarının X Işını Ve Hesaplamalı Yöntemlerle Belirlenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. pp 165, Samsun
- [24]. Fock, V., 1930, Näherungsmethode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme, *Z. Phys.*, 61, 126-148.
- [25]. Koch, W., ve Holthausen, M. C., 2000. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 313s.

- [26]. Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 (3B), B864-B871
- [27]. Kohn, W. ve Sham, L.J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138.
- [28]. Levine, I. N., 1995. *Physical Chemistry*. 4th ed., International Editions, Inc., pp. 363-368, Mc Graw-Hill.
- [29]. Foresman, J. B. ve Frisch, A. M., 1996. *Exploring chemistry with electronic structure methods.*, Gaussian Inc., Pittsburgh, 302s.
- [30]. Frisch, M.J., Pople, J.A., Binkley, J.S., 1984. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian Basis Sets. *J. Chem.Phys.*, 80, 3265- 3269.
- [31]. Kaştaş, Gökhan. 2010. Histamin İçeren Karışık Liganlı Metal Bileşiklerin Spektroskopik, Yapısal Ve Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. pp171,Samsun.
- [32]. Jensen, F., 2007. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, England, 599s.
- [33]. Peng, C., Ayala, P.Y., Schlegel, H.B., Frisch, M.J., 1996. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 17(1), 49-56.
- [34]. Krygowski, T. M., 1993. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of  $\pi$  -electron systems. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 33(1), 70-78.
- [35]. Schleyer, P. v. R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H., Hommes, N. J. R. v. E., 1996. Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(26), 6317-6318.
- [36]. Schaad, L. J., Hess, B. A., Jr., 2001. Dewar resonance energy. *Chem. Rev.*, 101(5), 1465-1476.
- [37]. Cyrański, M. K., Krygowski, T. M., Katritzky, A. R., Schleyer, P. v. R., 2002. To what extent can aromaticity be defined uniquely?. *J. Org. Chem.*, 67(4), 1333-1338.

- [38]. Chen, Z., Wannere, C. S., Corminboeuf, C., Puchta, R., Schleyer, P. v. R., 2005. Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion.. *Chem. Rev.*, 105(10), 3842-3888.
- [39]. Yıldırım, AÖ., Kaştaş, ÇA., Gülsu, M. 2016. Synthesis, structural characterization and computational studies of (E)-4-bromo-2-((3-chlorophenylimino)methyl)-6-ethoxyphenol. *Journal of Molecular Structure* 1103 (2016) 311-318.
- [40]. Johnson, B.G., Gill, P.M.V., Pople, J.A., Fox, D.J., 1993. Computing molecular electrostatic potentials with the PRISM algorithm. *Chemical Physics Letters*, 206, s 239-246
- [41]. Cramer, C.J., 2004. *Essentials of computational chemistry*. John Wiley and Sons, London, 596 s.
- [42]. Fessenden, R. J., ve Fessenden, J. S., 1990. *Fundamentals of Organic Chemistry*. Longman, California, 1168s.
- [43]. Shriver, D. ve Atkins, P., 1999. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, North Carolina, 800s.
- [44]. Sheldrick, G. M., 2014. A short history of SHELX. *Acta Cryst.*, A64, 112-122.
- [45]. Farrugia, L. J., 1997. ORTEP-3 for Windows. *J. Appl. Cryst.*, 30, 565-565.
- [46]. Macrae, C.F., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M., Van De Streek, J., 2006. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457.
- [47]. Spek, A. L., 2008. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Cryst. D.*, 65, 148–155.
- [48]. Gaussian 09, 2009, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O.

Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 09W, Revision E.01. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009.

[49]. Becke, A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3100.

[50]. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, s.785–789.

[51]. Dennington, R., Keith, T., Millam, J., 2009. Gauss View, Version 5, Semichem, Inc. Shawnee Mission, KS.

[52]. Hadjoudis, E., 1995. Photochromic and thermochromic anils. *Mol. Eng.*, 5(4), 301-337.

[53]. Hadjoudis, E. ve M. Mavridis, I., 2004. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. *Chem. Soc. Rev.*, 33(9), 579-588.

[54]. Etter, C.M., 1990. Encoding and Decoding Hydrogen-Bond Patterns of Organic Compounds. *Accounts of Chemical Research*, 23, 120-126.

[55]. Bernstein, J., Davis, R.E., Shimon, L., Chang, N.-L., 1995. Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 1555-1573.

[56]. Luque, F.J., Lopez J.M., Orozco, M., 2000. Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects”. *Theor. Chem. Acc.*, 103, 343-345.

[57]. Roohi, H., Noruozi, A. R., Salemi, S., Sharaki, J., 2008. Theoretical study of solvent effects on the conformational preference in CH<sub>2</sub>FWH (W=O, S) using PCM and IPCM methods. *Journal of Molecular Liquids*, 143, 119-124.

[58]. Zhang, X., 2009. 2-Bromo-4-chloro-6-[(E)-(2-chlorophenyl) iminomethyl] phenol. *Acta Cryst.*, E65, o667-667.



## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Giresun'da doğdu. İlköğretim ve ortaöğretimi Giresun'da tamamladı. 2008 yılında girdiği Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden Haziran 2012' de bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Aynı yıl girdiği Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programında öğrenimine devam etmektedir.

