



T.C.

AMASYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI 2-HİDROKSİ SHİFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ
TEK KRİSTAL X-İŞİNİ KİRİNİMİ VE KURAMSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melek KOCA

TEMMUZ

**BAZI 2-HİDROKSİ SHİFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TEK
KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

Melek KOCA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman

Prof. Dr. Hasan TANAK

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2018

Melek KOCA tarafından hazırlanan “BAZI 2-HİDROKSİ SHİFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TEK KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” başlıklı tez çalışması aşağıda verilen jüri üyeleri tarafından OY BİRLİĞİ ile Amasya Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalında, YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hasan TANAK

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan :

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye :

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: .../.../...

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu tez çalışmasının Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Doç. Dr. Meryem EVECEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Anneme...

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez yazım kurallarına göre hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunmuş olduğum bilgileri, verileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tez çalışmasının tamamen özgün olduğunu,

bildirir, aksi takdirde aleyhimde doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Melek KOCA

BAZI 2-HİDROKSİ SHİFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TEK KRİSTAL X-
IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Melek KOCA

AMASYA
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2018

ÖZET

Bu tez çalışmasında, (*E*)-4-bromo-5-metoksi-2-((*p*-tolilimino)metil)fenol (I) ve (*E*)-4-bromo-5-floro-2-((*p*-tolilimino)metil)fenol (II) 2-hidroksi Schiff baz bileşikleri sentezlenmiş ve moleküler yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle incelenmiştir. Ayrıca Gaussian 09W paket programı kullanılarak moleküllere ait kuramsal hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Kuramsal çalışmalarda, Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı yöntemleri ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Moleküllerin geometrik parametreleri, enerjileri, atomik yükleri, toplam dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır orbitalleri kuramsal hesaplamalar ile elde edilmiştir. Ayrıca X-ışınları kırınımı yoluyla elde edilen geometrik parametreler kuramsal sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Schiff baz, X-ışınları, HF, YFK
Sayfa Adedi : 55
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Hasan TANAK

INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURES OF SOME 2-HIDROXY SCHIFF
BASE COMPOUNDS BY X-RAY DIFRACTION AND THEORETICAL METHODS

(M.Sc.Thesis)

Melek KOCA

AMASYA
UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE

July 2018

ABSTRACT

In this thesis study, (*E*)-4-bromo-5-methoxy-2-((*p*-tolylimino)methyl)phenol (I) and (*E*)-4-bromo-5-fluoro-2-((*p*-tolylimino)methyl)phenol (II) 2-hydroxy Schiff base compounds have been synthesized and characterized by x-ray diffraction method. Besides, in the theoretical studies of the molecular structures, Gaussian 09W software package was used. The theoretical calculations of the molecules were performed using the Density Functional Theory and Hartree-Fock methods with the 6-311++G(d,p) basis set. The molecular geometric parameters, energies, atomic charges, dipole moments, molecular electrostatic potentials and the frontier orbitals were obtained by theoretical calculations. Also, we make comparisons between x-ray experiments and theoretical results.

Key Words : Schiff base, X-ray, HF, DFT.

Page number : 55

Adviser : Prof.Dr. Hasan TANAK

ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmam esnasında beni yönlendiren ve bana emek harcayan danışmanım Sayın Prof. Dr. Hasan TANAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tez çalışmam boyunca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevgili aileme teşekkür ederim. Bu tez çalışması FMB-BAP 17-0252 Proje No'su ile Amasya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLERDİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. X-ışınları.....	3
2.2. X-ışınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Bragg Kanunu.....	4
2.3. X-ışınları Kırınımı ile Kristal Yapıların Tayini.....	6
2.4. Bragg Yansıma Şiddetine Etki Eden Faktörler.....	6
2.5. Kristal Yapı Çözümü.....	8
2.6. Molekül Modelleme.....	11
2.6.1. Schrödinger denklemi.....	12
2.6.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	13
2.6.3. Hartree-Fock yöntemi.....	13
2.6.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı.....	15
2.7. Baz Setleri.....	17
2.7.1. Slater tip orbitaller.....	17
2.7.2. Gaussian tip orbitalleri.....	18
2.7.3. Minimal baz setleri.....	18
2.7.4. Bölünmüş değerlik baz setleri.....	18
2.7.5. Kutuplanmış baz setleri.....	18
2.7.6. Yaygın baz setleri.....	19
2.8. Elektronik Özellikler.....	19
2.8.1. Potansiyel enerji yüzeyi.....	19

	Sayfa
2.8.2. Geometri optimizasyonu.....	20
2.8.3. Dipol moment.....	21
2.8.4. Moleküler elektrostatik potansiyel.....	22
2.8.5. Mulliken yük dağılımı.....	22
2.8.6. Sınır orbitalleri.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	24
3.1. Kristal Sentezi.....	24
3.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri.....	24
3.3. Ölçüm Sistemleri.....	25
3.3.1. X-ışını kırınım sistemi ve yapı çözümlene yöntemi.....	25
3.4. Kuramsal Hesaplamalar.....	26
3.4.1. Gaussian 09W programı.....	26
3.4.2. GaussView 5.0 programı.....	26
3.4.3. Kuramsal hesaplama yöntemleri.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1. (E)- 4-bromo-5-metoksi-2-((p-tolilimino)metil)fenol (I) (C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₂) Molekülü.....	27
4.1.1. (I) Kristalinin elde edilişi.....	27
4.1.2. (I) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi.....	27
4.1.3.(I) Molekülünün elektronik özellikleri.....	34
4.2. (E)-4-bromo-5-floro-2-((p-tolilimino)metil)fenol (II) (C ₁₄ H ₁₁ BrFNO) Molekülü.....	38
4.2.1.(II) Kristalinin elde edilişi.....	38
4.2.2. (II) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi.....	38
4.2.3.(II) Molekülünün elektronik özellikleri.....	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	48
5.1. Sonuçlar.....	48
5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri.....	48
5.1.2. Elektronik özellikler.....	49

	Sayfa
5.2. Öneriler.....	49
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	55



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı atomlara ait kutuplanmış baz setleri.....	19
Çizelge 2.2. Enerjinin birinci ve ikinci türevinin karakterizasyonu.....	21
Çizelge 4.1. (I) molekülünün hidrojen bağı geometrisi.....	28
Çizelge 4.2. (I) kristalinin veri toplama ve arıtım bilgileri.....	29
Çizelge 4.3. (I) kristalinin ağır atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{e\varphi}$ (\AA^2) değerleri.....	30
Çizelge 4.4. (I) molekülünün geometrik parametreleri.....	32
Çizelge 4.5. (I) molekülünün Mulliken yükleri (e)	35
Çizelge 4.6. (II) kristalinin hidrojen bağı geometrisi.....	39
Çizelge 4.7. (II) kristalina ait veri toplama ve arıtım bilgileri.....	40
Çizelge 4.8. (II) kristalinin ağır atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{e\varphi}$ (\AA^2) değerleri.....	41
Çizelge 4.9. (II) molekülünün geometrik parametreleri.....	42
Çizelge 4.10. (II) molekülünün Mulliken yükleri.....	46
Çizelge 5.1. (I) ve (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları.....	48

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir X-ışını tüpünün görüntüsü.....	3
Şekil 2.2. X-ışınlarının madde ile etkileşimi.....	5
Şekil 2.3. X-ışınlarının kristalden saçılması	5
Şekil 2.4. Potansiyel enerji yüzeyi.....	20
Şekil 2.5. Sınır orbitalleri.....	22
Şekil 3.1. Aldehit ve primer aminlerden Schiff bazı elde edilmesi.....	24
Şekil 3.2. 2-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik formları.....	25
Şekil 4.1. (I) kristalinin kimyasal diyagramı.....	27
Şekil 4.2. (I) molekülünün ORTEP-3 diyagramı.....	28
Şekil 4.3. (I) molekülünün paketlenme görünümü	29
Şekil 4.4. (I) molekülünün optimize geometrileri.....	31
Şekil 4.5. (I) molekülünün korelasyon grafikleri.....	33
Şekil 4.6. (I) molekülüne ait MEP görünümü.....	36
Şekil 4.7. (I) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü.....	37
Şekil 4.8. (II) molekülünün kimyasal diyagramı.....	38
Şekil 4.9. (II) molekülünün ORTEP-3 diyagramı.....	39
Şekil 4.10. (II) molekülünün paketlenme görünümü.....	40
Şekil 4.11. (II) molekülünün optimize geometrileri	42
Şekil 4.12. (II) molekülünün korelasyon grafikleri.....	45
Şekil 4.13. (II) molekülüne ait MEP görünümü.....	47
Şekil 4.14. (II) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simge ve kısaltmalar aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
d	İki düzlem arası uzaklık
λ	Dalga boyu
θ	Açı
ψ	Dalga fonksiyonu
$Y_{l,m}(\theta, \phi)$	Küresel harmonik
P_{ab}	Yoğunluk matrisi
S_{ab}	Örtüşme matrisi
$>C=N-$	İmin grubu
Kısaltmalar	Açıklama
MM	Moleküler Mekanik
KM	Kuantum Mekanik
HF	Hartree-Fock
YFK	Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
STO	Slater Tip Orbitaller
GTO	Gaussian Tip Orbitaller
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
B3LYP	Lee Yang Parr kolerasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli

1. GİRİŞ

Moleküllerin yapısını aydınlatmak, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyebilmek çok fazla zaman ve maliyet gerektirir. Günümüzde, moleküllerin yapısını aydınlatmak ve özelliklerini belirleyebilmek için birçok deneysel ve kuramsal yöntem kullanılmaktadır. Bir molekülün yapısını aydınlatmada kullanılan en geçerli deneysel yöntemlerden biri X-ışınları kristalografisi yöntemidir. Kristalografi bilimi, atomik düzeyde moleküllerin yapısının araştırılmasıyla ilgilenir. X-ışınları kırınımı yöntemiyle, moleküllerin üç boyutlu şekillenimleri ve bağ parametreleri yüksek hassasiyetle belirlenebilmektedir. Fakat bir molekülün başka özelliklerini de belirlemek istersek, o zaman başka bir deneysel yöntem kullanmak gerekmektedir.

Gelişmekte olan teknoloji ile moleküllerin yapı ve özelliklerinin araştırılması paket programlar kullanılarak bilgisayar ekranına taşınmıştır. Böylelikle, yüksek maliyet ve zaman gerektiren birçok işlem basite indirgenmiştir. Bilgisayarlar vasıtasıyla moleküllerin fiziksel ve kimyasal birçok özelliği deney yapmadan belirlenebilmektedir. Moleküller sistemlerin bilgisayar ekranında tasarlanarak yapı ve özelliklerinin kuramsal yöntemlerle araştırılmasına "Moleküler Modelleme" denir. Donanım ve yazılımların geliştirilmesiyle beraber birçok biyolojik, elektronik, optik ve veri depolama malzemelerinin özellikleri moleküler modelleme yoluyla araştırılabilmektedir.

Günümüzde, moleküler modelleme çalışmaları için bir çok paket program geliştirilmiştir. Modelleme çalışmalarında en yaygın kullanılan Gaussian 09 paket programıdır [1]. Gaussian programı kullanılarak, molekülün en kararlı geometrisi, toplam enerjisi, atomik yükleri, moleküler orbitalleri, dipol momenti, FT-IR, NMR, UV-Vis spektrumları, elektrostatik potansiyel haritası, reaksiyona girme yolları gibi birçok özellik elde edilebilmektedir [2]. Gaussian 09 programı, moleküllerin özelliklerini matematiksel hesap yoluyla belirler. Programın kullandığı yöntemlerin esası fizik yasalarına dayanır. Bu programda kullanılan yöntemler genel olarak iki başlık altında toplanabilir. Bunlar; moleküler mekanik (MM) ve kuantum mekanik (KM) yöntemlerdir [2].

İlk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından keşfedilen Schiff baz bileşikleri bir amin ve bir aldehitin reaksiyonu ile elde edilerek adını kendisini sentezleyen bilim insanı Alman

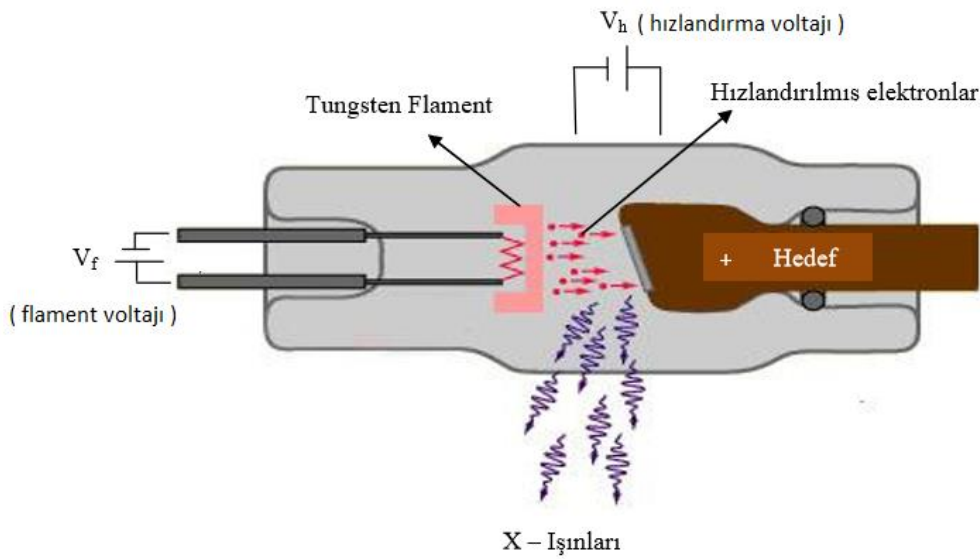
kimyager H. Schiff'den almıştır. Schiff baz bileşikleri, biyolojik etkileri nedeniyle kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından oldukça önemlidir. Schiff bazları ve metal kompleksleri, antibakteriyel, antikanser ve antioksidan özelliklerine sahip olup tıp alanındaki hastalıkların tedavisinde ve ilaç üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [3-8]. Bunlar arasında, 2-Hidroksi Schiff bazları oldukça ilgi çekmektedir. 2-hidroksi Schiff bazları molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve bu bağlara bağlı olarak farklı tautomerik yapılara sahip olabilen moleküllerdir. 2-hidroksi Schiff bazlarının genel olarak iki farklı tautomerik formu bulunur. Bunlar enol-imin (O-H) ve keto-amin (N-H) formlardır. Bu bileşiklerde, hidoksi O atomu ile imin N atomu arasında molekül içi O-H...N hidrojen bağı var ise enol-imin formu ve N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağı varsa keto-amin formu olduğunu gösterir [9]. 2-hidroksi Schiff baz bileşikleri hidoksi O ve imin N atomu arasında proton transferiyle fotokromik veya termokromik özellik gösterirler [10]. Fotokromizm olayı, molekülün ışık etkisiyle renk değiştirmesi ve yapısının değişmesi olayıdır. Termokromizm de ise molekülün ısı etkisinde renk değiştirerek yapısının değişmesi gözlemlenir. Her iki durum da tersinirdir. 2-hidroksi Schiff baz bileşiklerinin hangi durumda termokromik ve fotokromik özellik gösterecekleri molekülün geometrik yapısına bakılarak anlaşılabilir. Molekül eğer düzlemselliğe yakın ise termokromik, düzlemsel değil ise fotokromik özellik gösterebilmektedir. Fotokromik maddeler, optik veri depolama aletleri, radyasyon şiddetini ölçme ve kontrol etme gibi sistemlerde yaygın olarak kullanılabilir. Bu nedenle, Schiff bazlarının yapısını ayrıntılı bir şekilde açıklamak ve araştırmak için birçok deneysel ve kuramsal çalışma yapılmıştır [11-15].

Bu çalışmada, 2-hidroksi Schiff baz bileşikleri olan (E)-4-bromo-5-metoksi-2-((p-tolilimino)metil)fenol (I) ve (E)-4-bromo-5-floro-2-((p-tolilimino)metil)fenol (II) molekülleri sentezlenerek moleküler yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar literatürde var olan benzer moleküllerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Moleküllere ait kuramsal hesaplamalar için Gaussian 09W [1] paket programı kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) yöntemleriyle beraber 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Moleküllerin toplam enerjileri, Mulliken yük dağılımları, toplam dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır orbitalleri kuramsal olarak belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. X-ışınları

X-ışınlarının genel özellikleri ilk kez 1896 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Yüksek enerjiye sahip elektronların yavaşlatılması veya atomların iç kabuklarındaki elektron geçişleri ile oluşan X-ışınları, yaklaşık 0,1-100 Å arasındaki dalga boylarıyla elektromanyetik spektumda gama ile UV ışınları arasındaki bölgede bulunurlar. Yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronlar, metal bir hedefe çarparak enerjilerinin tamamını veya bir kısmını çarptıkları metal atomlarına aktarır ve girinliği yüksek, küçük dalga boylu elektromanyetik dalgaların açığa çıkmasına neden olurlar. X-ışınlarının oluşumunu gösteren bir vakum tüpü Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Bir X-ışını tüpünün görüntüsü.

Şekil 2.1. incelendiğinde, tungstenden yapılan bir flaman ısıtılarak elektron salınımı gerçekleşir. Serbest elektronlar, anot-katot arasına uygulanan yüksek gerilim etkisiyle hızlandırılarak anoda çarptırılır. Hedef metal yani anot krom, bakır, radyum, molibden, gümüş, demir ve kobalt gibi metallere seçilebilir. Anota çarpan elektronlar metalin atomları tarafından frenlenerek yavaşlatılır. Yavaşlayan elektronlar, enerjilerinin bir

kısmını kaybeder ve yön değiştirirler. Bu frenlenme enerjisi dışarıya X-ışını olarak çıkar. X-ışınları sürekli ve karakteristik olmak üzere iki şekilde gözlemlenebilir.

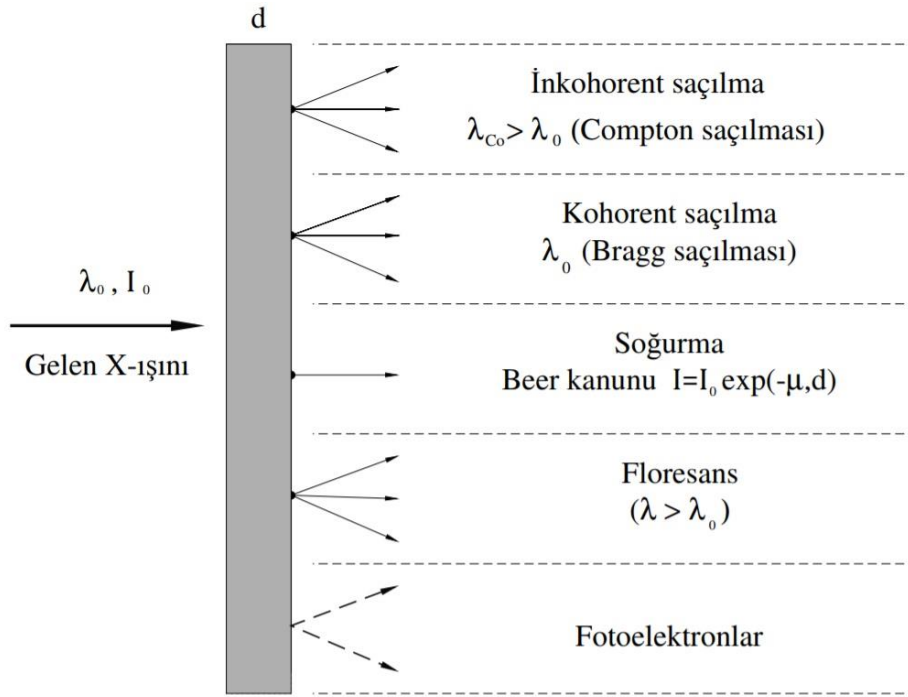
Sürekli X-ışınları: Hızlandırılmış elektronlar, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alan etkisi altında kalarak yavaşlar. Bu ivmeli hareketin sonucunda da elektromanyetik ışımaya oluşur. Hedef metalin elektronlarla bombardıman edilmesiyle oluşan ışımaya “Bremstrahlung” ışınması, “beyaz ışımaya” veya “frenleme ışınımı (frenleme radyasyonu)” denir [16].

Karakteristik X-ışınları: Anot-katot uçları arasındaki elektronların enerjisi yeterince yüksek hıza çıkarılarak hedef metalin iç yörünge elektronlarını uyaracak büyük olduğun da iç yörünge elektronlarını üst enerji seviyelerine uyarırlar. Uyarılmış durumdaki elektronların oluşturduğu boşluk, üst yörüngede bulunan diğer elektronlar tarafından doldurulduğunda iki enerji seviyesi arasındaki fark kadar foton salınır. Salınan bu fotonlara karakteristik X-ışınları denir.

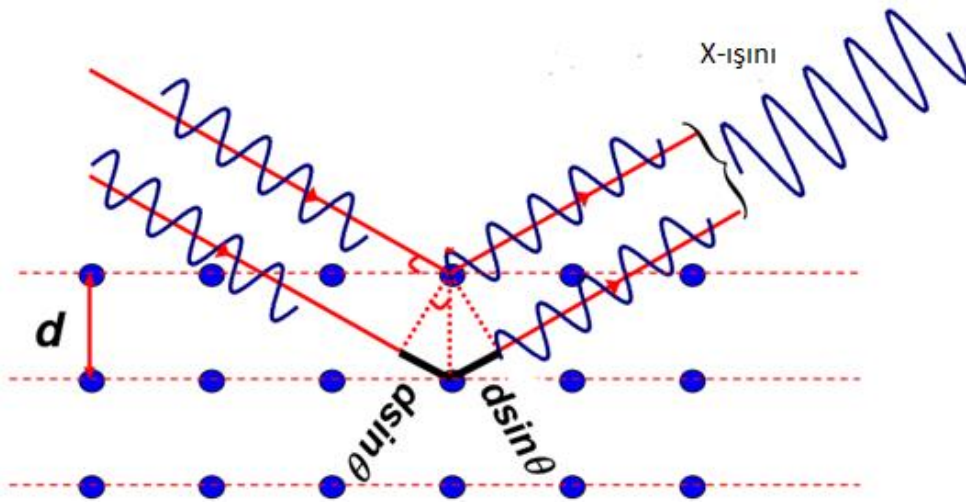
2.2. X-ışınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Bragg Kanunu

1912 yılında Laue X-ışınlarının kristallerden kırınımını keşfetti ve maddenin yapısını belirlemek için yeni bir yöntem belirlemiş oldu. Madde üzerine X-ışını demeti düşürüldüğü zaman Şekil 2.2.'de görülen etkileşimler meydana gelir. Kristallerin yapısını analiz etmek için karakteristik X-ışınları kullanılır [15]. Bunun nedeni, kristalin atomları arasındaki mesafenin gelen ışının dalga boyuyla ilişkili olmasıdır [17,18].

X-ışınları bir kristal üzerine düşürüldüğünde kristalin elektronları tarafından soğrulurak elektronlar salınmaya başlar. Salınan elektronlar bir X-ışının kaynağı gibi davranır ve X-ışını fotonları salarlar. Kırınım olayında, kristal yüzeylerinden saçılan bu fotonların şiddetleri ölçülür. Kırınım olayı “Bragg Kanunu” ile açıklanabilir. Şekil 2.3.'de kristal yüzeyinden temsili X-ışını kırınımı verilmiştir.



Şekil 2.2. X-ışınlarının madde ile etkileşimi [19].



Şekil 2.3. X-ışınlarının kristalden saçılması

Bir kristalde kırınım olayını geometrik açıklaması ilk kez Bragg tarafından kanıtlanmıştır. Bragg Şekil 2.3.'de görüleceği gibi, bir kristal üzerine gelen koherent monokromatik X-ışınları demetini kullanmıştır. Bragg, ardışık saçılma merkezlerinin X-ışınlarını yansıtan

veya kırın paralel düzlem takımları ile temsil edilebileceğini göstermiştir. Bragg yasasına göre, bir kristalin paralel düzlemlerine gelen X-ışınları,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

şartını sağlayarak yansımaya uğradığında kırınım olayı gözlenir. Burada n yansımanın mertebesini gösteren 1,2,3,... gibi tamsayı, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, λ gelen ışının dalga boyudur. Bragg bağıntısından görüleceği gibi $\sin\theta$, 1'den büyük olamaz ve dolayısıyla kırınım deneyinde kullanılacak X-ışınları dalga boyu $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır.

2.3. X-ışınları Kırınımı ile Kristal Yapıların Tayini

X-ışını kırınımı, elektron ve nötron kırınımı teknikleri ile kristaller için birçok bilgi edinilebilir. Bunlardan bazıları şunlardır: kristalin yapısı hakkında bilgi edinebilme, kristalin mükemmelliği veya içerdiği fazın saflığını belirleme, kristalin doğrultularını belirleme, kristalin örgü sabitleri hakkında bilgi edinebilmedir. Kristal yapı analizinde kristale ait a , b , c ve α , β , γ birim hücre parametreleri, birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğu kolaylıkla bulunabilir. Kristal yapı analizinin amacı, atomik boyutta kristal yapının ayrıntılı görüntüsünün elde edilmesidir. Atomik konumların belirlenmesi ile bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları hesaplanabilir [18]. Kristallerin yapılarını analiz etmede birçok spektroskopik yöntem kullanılır, fakat kristalin atomik düzeyde yapısını belirleyen en mükemmel yöntem X-ışınları kırınımı yöntemidir.

2.4. Bragg Yansıma Şiddetine Etki Eden Faktörler

Kristallerin sahip olduğu üç boyutlu periyodik yapı sebebiyle kristal üzerine gelen X-ışınları belirli doğrultularda saçılırlar. Kristal örgünün en küçük yapı taşına birim hücre denir, kristal yapı birim hücrenin tekrarlanmasından oluşur. Dolayısıyla birim hücreden saçılma demek tüm kristalden saçılma demektir. Kristal yapı analizinde, saçılan ışınların şiddetleri belirlenir. Bragg yansımasına uğrayan ışınların şiddeti, kristalin paralel düzlemlerinden yansımaya uğrayan tüm yansımaların şiddetleri toplamı olarak değerlendirilir. Kristal yapı analizinde, yansımaya maruz kalmış ışınların şiddetleri $I(hkl)$ ile yapı faktörü F_{hkl} arasındaki ilişkinin belirlenmesi önemlidir [17]. Bir kristalden saçılan dalgaların şiddeti ile kristal yapı faktörünün genliğinin karesi arasında

$I(hkl) \approx F(hkl)^2$ biçiminde bir doğru orantı söz konusudur. Bazı geometrik ve fiziksel düzenlemelerle bu orantı,

$$I(hkl) = A.T.P.L.K. |F_{hkl}|^2 \quad (2.2)$$

şeklinde denkleme dönüştürülür. Bu ifade N atom sayısına sahip bir birim hücrenin (hkl) düzleminde kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetidir. Burada,

A: Soğurma düzeltmesi ile ilgili katsayı

T: Debye-Waller sıcaklık düzeltme katsayısı

P: Kutuplanma düzeltme katsayısı

L: Lorentz düzeltme katsayısı

K: Skala düzeltme katsayısı

F_{hkl} ise yapı faktörü olarak verilmiştir.

L Lorentz düzeltme katsayısı, geometrik düzeltme bir düzeltme iken, K, P, T, A katsayıları fiziksel düzeltmeyle ilgilidir.

K skala düzeltmesi, deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan sonuçları belli bir skalaya getirmek için uygulanır. L Lorentz düzeltmesi ise ters örgü noktalarının yansıma kürelerinden geçiş süreleriyle ilgili bir düzeltme katsayısıdır. X-ışınlarına maruz kalan kristalde, kristal düzlemlerinin yansıma konumlarında farklı sürelerde kalması, saçılan X-ışınları şiddetlerinin gerçek değerinden farklı şekilde ölçülmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle ölçülen şiddetlere ölçüm tekniğine bağlı olarak, Lorentz düzeltmesi uygulanır.

Kristal üzerine gönderilen X-ışını kutuplanmamış iken, saçılan X-ışını kutuplanmıştır. Bu olay X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğradıktan sonra yansıma açısına bağlı olarak kutuplanmasından kaynaklanır. Bundan dolayı şiddette bir azalma meydana gelir. Bu azalmayı gidermek için P kutuplanma düzeltmesi uygulanır.

X-ışını kırınım şiddetini etkileyen bir diğer etki ise ısıl hareketlerin sebep olduğu etkidir. Kristaldeki atomlar buldukları konumda sürekli titreşirler. Titreşim hareketi ile elektron bulutu daha büyük hacime ulaşır. Bu sebeple gerçek atomun saçılma gücü daha hızlı bir şekilde azalır. Isıl titreşimlerin şiddet üzerine etkileri sıcaklık düzeltmesi yapılarak düzeltilir [17].

X-ışınları bir kristalden geçtiğinde kristal tarafından bir kısmı soğurulurken bir kısmı da kristal ile etkileşime girmeden çıkar. X-ışınlarının şiddeti kristal içinde aldığı yolun uzunluğuna ve kristalin soğurma katsayısına bağlı olarak eksilir. Kristale gelen X-ışınları şiddetinin, kristalden çıkan X-ışınları şiddetine oranı soğurma faktörü düzeltmesi olarak adlandırılır [17].

2.5. Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı çözümü, birim hücre parametrelerinin, atomik koordinatların, bağ uzunluk ve açılarının ve titreşim parametrelerinin belirlenmesi sürecini kapsamaktadır. Bu özelliklerin elde edilebilmesi için birim hücre içindeki atomların elektron yoğunluğu haritalarını oluşturmak gerekir [18]. Kristal, atomların belli bir düzende tekrarından oluşur. Dolayısıyla atomların elektron yoğunlukları Fourier serisi ile ifade edilebilmektedir. Elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz+\phi_{hkl})} \quad (2.3)$$

ile ifade edilir. Burada x, y, z kesirsel koordinatlar, V birim hücrenin hacmi ve elektron yoğunluğu, ϕ_{hkl} faz bilgisi olup buna bağlıdır. (2.3) eşitliğinde verilen elektron yoğunluğu bilgisinin elde edilebilmesi için Bragg kırınımındaki faz ve genliklerin bilinmesi gereklidir. Fakat deneysel olarak yalnızca genlikler bilinir. X-ışını kırınımı deneylerinde fazların doğrudan ölçülmesi olanaksızdır. Bu durum kristalografide faz sorunu olarak adlandırılır. Bir kristalden kırınıma uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgisi bilindiği takdirde kristal örgünün en küçük yapı taşı olan birim hücreye ait elektron yoğunluğu kolayca elde edilebilir. Bundan dolayı bu problemin aşılması bir takım kuramsal çalışmalar yardımı ile başarılabilmektedir.

Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makalede; kristalin sahip olduğu yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında mutlak bir ilişkinin var olduğundan bahsetmişlerdir ve Kristal yapı faktörlerinden de faz bilgisi türetilebileceğini göstermişlerdir [17]. Kristal yapının çözülmesinde çok büyük önem taşıyan bu buluştan sonra başka bir yöntem

geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem ise kristalin yapı faktörlerinden elde edilen faz bilgilerini direkt olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik bir çalışmadır. İşte bu yönteme direkt yöntemleri adı verilmiştir. Kristal yapı çarpanlarından doğrudan bulunan faz bilgileri iki gerçekten faydalanır. Bunlar;

- Elektron yoğunluğu her zaman pozitifdir. Kristal içinde elektron yoğunluğunun pozitif ve sürekli olması beklenmektedir [$\rho(r) \geq 0$]
- Atomlara ait konumlarda, elektron yoğunluğu simetrik ve küresel pikler halinde olup diğer bölgelerde yaklaşık olarak sıfırdır.

Kristali meydana getiren atomların konumunu belirleme yöntemi olan yapı analizinden sonra kristali oluşturan atomların birim hücreler içinde yerini belirleme ve sıcaklıklarını belirleme işleminin en aza indirilmesi işlemine "arıtma" denir. Bu analizle bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının yerleri belirlenebilmektedir. Arıtım işleminde yaygın olarak kullanılan yöntemler Fark Fourier ve En küçük kareler yöntemleridir.

Fark Fourier yöntemi, elektron yoğunluğunun ölçülen ve hesaplanan değerleri arasındaki farkı inceler. Hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}^{hes}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.4)$$

ile verilir.

Ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölçülen}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}^{ölçülen}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.5)$$

şeklindedir. Bunlar arasındaki fark,

$$\Delta\rho = \rho_{hes} - \rho_{göz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}^{hes} - F_{hkl}^{gözlenen}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.6)$$

ile bulunur. Buna fark Fourier sentezi denir. Hesaplanan ve ölçülen değerler eşitse kristal modelinin gerçek yapıya uygun olması anlamına gelir. En küçük kareler yönteminde ise ölçülen birçok değer arasındaki farklar toplanarak minimize edilir. Molekül yapısındaki tüm atomların konumları belirlendikten sonra

$$D = \sum_{hkl} [|F_{hkl}^{\text{ölçülen}}| - |F_{hkl}^{\text{hes}}|]^2 \quad (2.7)$$

fonksiyonu minimum yapılmaya çalışılır. Yapı çözümünün başarılı olması için arıtım işlemi sürekli tekrarlanır. Ölçülen veriler ve hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren faktör, R güvenilirlik faktörüdür. R, deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir;

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_{hkl}^{\text{ölç}}| - |F_{hkl}^{\text{hes}}||}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{\text{ölç}}|} \quad (2.8)$$

ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{hkl}^{\text{ölç}}|^2 - |F_{hkl}^{\text{hes}}|^2)}{\sum_{hkl} (|F_{hkl}^{\text{ölç}}|^2)}} \quad (2.9)$$

şeklinde belirlenir. Kristal yapıya yaklaşmak için ağırlıklı güvenilirlik faktörü hesaplanır ve bunun değerinin R den biraz büyük çıkması gerekir. Diğer bir faktör ise yerleştirme faktörüdür. Bu faktör,

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{hkl}^{\text{ölç}}|^2 - |F_{hkl}^{\text{hes}}|^2)}{(n - v)}} \quad (2.10)$$

ile hesaplanır. Burada n ; bağımsız yansıma sayısı, ν ; arıtılan parametre sayısı ve $(n-\nu)$ ise serbestlik derecesidir. Eğer arıtım işlemi sonucunda, doğru ağırlık fonksiyonu kullanılmış ve çözüm tam olarak yapılmış ise S 'nin değeri 1 ya da 1'e yakın olmalıdır.

2.6. Molekül Modelleme

Moleküler modelleme çalışmaları kullanılan paket programlarla ve geliştirilen matematiksel yöntemlerle oldukça etkili bir hal almıştır. Modelleme çalışmalarında kullanılan yöntemleri iki ana başlık altında toplayabiliriz. Bunlar; moleküler mekanik (MM) ve kuantum mekanik (KM) yöntemleridir.

MM yöntemler, moleküllerin yapı ve özelliklerini belirlemede klasik fizik yasalarını kullanır. Molekülün sanki yaylarla birbirlerine bağlanmış atomlardan oluştuğunu düşünür. MM, çok büyük moleküllerde hiçbir sınırlama olmadan uygulanabilir. Fakat bazı kimyasal özellikleri örneğin uyarılmış elektronik durumlarla ilgili hesaplamaları yapmada başarısız olur.

KM yöntemler, molekülün yapısını ve özelliklerini belirlemek için kuantum mekaniği yasalarını kullanır. Bu yöntem, moleküler sistemin elektronlarını hesaba katarak Schrödinger denklemini çözmek için standart matematiksel yaklaşımları kullanır. KM yöntemler, iki grupta incelenir. Bunlar yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemlerdir. Yarı-deneysel yöntemler, Schrödinger denklemini çözerken bazı deneysel parametreleri kullanır ve bazı integralleri hesaplamaz. *ab-initio* yöntemlere göre hızlıdır fakat daha az güvenilir [20]. *ab-initio* yöntemler ise içerdikleri yaklaşımlara göre ikiye ayrılır. Bunlar; yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) ve Hartree-Fock (HF) öz uyumlu alan yöntemleridir. Bu yöntemler, Schrödinger denkleminin çözümünde diğer yöntemlere göre daha az ihmal ve kabul yaparak çözüme ulaşır. Bu yöntemlerde integraller üzerinde ihmal olmadığından hesaplamalar uzun zaman alır. HF yöntemi korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. YFK yöntemi, hesaplamalarda enerjiyi elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak dikkate alır. Ayrıca YFK, elektron korelasyonlarını dikkate alarak daha doğru sonuçlar verir [20].

2.6.1. Schrödinger denklemi

Atom veya moleküllerin enerjisini ve diğer özelliklerini belirleyebilmek için o sistemi temsil eden Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.11)$$

ile verilir. Burada, ψ dalga fonksiyonu, H hamiltonyen işlemcisi E özdeğerdir.

Bir molekül için hamiltonyen ifadesi

$$\hat{H} = \hat{T}_\zeta + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\zeta e} + \hat{V}_{\zeta\zeta} \quad (2.12)$$

şeklinde terimlerin toplamı olarak ifade edilir.

Burada;

\hat{T}_ζ = çekirdeklere ait kinetik enerji işlemcisi

\hat{T}_e = elektronlara ait kinetik enerji işlemcisi

$\hat{V}_{\zeta e}$ = çekirdek-elektron çekim potansiyel enerji işlemcisi

\hat{V}_{ee} = elektron-elektron itme potansiyel enerji işlemcisi

$\hat{V}_{\zeta\zeta}$ = çekirdek-çekirdek arası itme potansiyel enerji işlemcisi

ifadeleridir.

Hamiltonyen ifadesi açık olarak,

$$\hat{H} = - \sum_{I=1}^K \frac{\nabla_I^2}{2m_k} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{I=1}^K \sum_{J=1}^K \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (2.13)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada; N elektron sayısını ve K moleküldeki çekirdek sayısını temsil etmektedir.

2.6.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Hidrojen atomu ve benzeri atomlar için Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilir iken çok elektronlu sistemlerde bu denklem tam olarak çözülemez. Bu durumda çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini çözebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmuştur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdeğin kütesinin elektronların kütlelesinden çok büyük (yaklaşık 1836 kat) olmasından dolayı, çekirdeklerin hareketi elektronların yanında ihmal edilebilir ve toplam dalga fonksiyonu yalnızca elektronik dalga fonksiyonu ile verilebilir [21]. Bu durumda eşitlik 2.13 ile verilen hamiltonyen ifadesi

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir.

2.6.3. Hartree-Fock yöntemi

Çok elektronlu atomların enerjilerini ve elektron dağılımlarını tespit etmek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen yaklaşık yöntemlerden biri Hartree tarafından bulunmuş olup, elektron değiş-tokuşunu da kapsayarak Fock ve Slater tarafından geliştirilen Hartree-Fock yaklaşımıdır. Çok elektronlu sistemlerde dalga fonksiyonu yerine Slater determinanı kullanılır. N elektronlu bir sistem için Slater determinanı

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_1(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_1(N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir. Determinant içerisindeki φ_i elemanlarına spin orbitali denir. Bu spin orbitali uzay ve spin fonksiyonlarının çarpımından oluşur. Slater determinanı, antisimetriklik dalga fonksiyonu özelliğini ve Pauli prensibini sağlar.

Hartree-Fock yönteminin temeli varyasyon yöntemine dayanır. Varyasyon yöntemine göre enerjinin beklenen değeri,

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir. N elektronlu sistemin Hamiltonyen ve dalga fonksiyonu varyasyon denkleminde yazıldığında Eşitlik 2.17 ifadesi elde edilir.

$$E[\psi] = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

Bu eşitlik üç çeşit integral içermektedir. Bunlardan birincisi,

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(1) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}} \right) \varphi_i(1) d\tau \quad (2.18)$$

ifadesi olup bir elektron integrali olarak isimlendirilir. İkincisi,

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau \quad (2.19)$$

ifadesidir ve Coulomb integrali olarak isimlendirilir. Coulomb integrali iki elektronun karşılıklı yük dağılımlarının etkileşmesini ifade eder ve elektronların spin durumlarından bağımsızdır. Üçüncü ve son integral ise

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\tau \quad (2.20)$$

şeklinde. Bu integral değiş-tokuş integrali olarak isimlendirilir. Bu integral elektronların özdeşliği ve antisimetrik dalga fonksiyonları nedeniyle ortaya çıkar. Sonraki aşama (2.17) eşitliğini değişken parametrelere göre minimize etmektir. Minimizasyon $\delta E[\psi] = 0$ şeklinde ifade edilir. Minimizasyon sonucunda,

$$\hat{F}\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad (2.22)$$

şeklinde Fock eşitliği elde edilir. Bu ifade bir özdeğer denklemidir ve her elektron için öz uyumlu alan yöntemiyle çözülebilir. Burada \hat{F} Fock işlemcisi, ε_i orbitale karşılık gelen minimum enerjidir.

2.6.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı

YFK yöntemi, moleküler bir sistemin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlayan yaklaşık bir yöntemdir. YFK, elektron yoğunluğuna bağlı olarak bir varyasyonel denklemin çözümlenmesi sürecini içerir. YFK yöntemi, sisteme ait olan tüm elektronların karşılıklı etkileşimlerini dikkate alarak değiş-tokuş ve kolerasyon etkileşimlerini hesaba katar [22]. YFK yöntemi, düşüncelerini Hohenberg-Kohn kuramından alır. Birinci Hohenberg-Kohn kuramı, moleküler özelliklerin elektron yoğunluğundan hesaplanmanın bir yolu olduğunu söyler. İkinci Hohenberg-Kohn kuramına göre, enerji ve elektron yoğunluğunun bir varyasyonel yaklaşımla hesaplanabileceğini ifade eder. Bu durumda elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.22)$$

ile ifade edilir. YFK'nın geliştirilmesi sırasında Kohn ve Sham [23], elektron yoğunluğuna bağlı olarak bir varyasyonel yaklaşım olduğunu keşfetmişlerdir. Kohn ve Sham çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini ifade etmişlerdir. Elektronik enerji ifadesi,

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (2.23)$$

şeklinde birkaç terimin toplamı şeklinde ifade edilmiştir. Eş. (2.23)'deki terimler sırasıyla,

E_T : Elektronların kinetik enerjileri,

E_V : Çekirdekler ve çekirdek-elektronlar arasındaki potansiyel enerji terimi,

E_J : Elektron-elektron Coulomb enerjileri,

E_{XC} : Değiş-tokuş korelasyon terimi ve geriye kalan elektron-elektron etkileşmelerini içerir.

Eş. (2.23)'deki terimler elektron yoğunluğunun birer fonksiyonudur. Elektron-elektron itme terimi yoğunluğun bir fonksiyonu olarak,

$$E_J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.24)$$

ile ifade edilir. E_T, E_V ve E_J terimleri yük dağılımının klasik enerji terimlerine karşılık gelmekte iken E^{XC} terimi bunların dışında kalan enerji terimidir. Değiş-tokuş enerji terimi dalga fonksiyonunun antisimetrik olması nedeniyle ortaya çıkar. E^{XC} spin yoğunluğu ve spin gradyentlerini içeren terimler ile

$$E_{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \vec{\nabla}_{\rho_\alpha}(\vec{r}), \vec{\nabla}_{\rho_\beta}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilebilir. (2.25)'de $\rho_\alpha; \alpha$ spin yoğunluğu, $\rho_\beta; \beta$ spin yoğunluğu ve ρ toplam elektron yoğunluğunu ifade eder. YFK hesaplamalarında E_{XC} bilinmeyen terimdir. Modern YFK hesaplamalarında E_{XC} için yeni bazı yaklaşımlar yapılarak fonksiyoneller türetilmiştir. Bu türetilen fonksiyonellerden en yaygın kullanılanı B3LYP hibrit fonksiyoneldir. Bu fonksiyonel,

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a_0 - a_x) E_{VSYY}^X + a_0 E_{HF}^X + a_x E_{B88}^X + (1 - a_c) E_{VWN}^C + a_c E_{LYP}^C \quad (2.26)$$

ile ifade edilir [24, 25]. Burada E_{LYP}^C Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli, E_{VWN}^C Vosco, Wilk ve Nusair fonksiyoneli, E_{B88}^X Becke88 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, E_{HF}^X Khon-Sham orbitallerine dayanan HF değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ve E_{VSYY}^X gradyent

düzeltilmeli olmayan YFK değiş-tokuş fonksiyonelidir. Burada a_0 , a_x ve a_c terimleri parametrelerdir.

2.7. Baz Setleri

Baz setleri atomik orbitallerin matematiksel olarak tanımlanmasıdır. Moleküler orbitaller, baz fonksiyonlarının doğrusal birleşimi şeklinde ifade edilirler. Moleküler yapı hesaplamalarının doğruluğu ve güvenilirliği büyük ölçüde seçilen baz setine bağlıdır [26]. Bilinen bir çok baz seti fonksiyonu vardır. Kullanılan yöntemin önemi kadar seçilen baz setinde önemi de bir o kadar fazladır. Elektronik yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan baz setleri, Gaussian tip orbitaller (GTO) ve Slater tip orbitallerdir (STO).

STO, KM hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan ve iyi sonuç veren bir baz setidir. Fakat hesaplamalarda karşılaşılan integrallerin çözümü oldukça zor ve karmaşıktır. GTO ile yapılan hesaplamalarda ise integral hesaplamaları kolay olurken elde edilen sonuçlar doğruluktan sapmaktadır. Bu nedenle GTO'lar gibi hesaplamaları kolaylaştıran ve STO'lar gibi iyi sonuç veren baz setleri geliştirilmeye devam edilmektedir. KM yöntemlerin başarısı sistemi iyi temsil eden baz fonksiyonlarına bağlıdır.

2.7.1. Slater tip orbitaller

STO, küresel koordinatlar cinsinden

$$\psi(\alpha, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.27)$$

ile tanımlanır. Burada N katsayı, n baş kuantum sayısı, l orbital açısal momentum kuantum sayısı, m manyetik orbital kuantum sayısı, α perdeleme sabiti ve $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ise küresel harmoniklerdir. STO fonksiyonları ile yapılan hesaplamalar iyi sonuçlar vermesine rağmen moleküler integral hesaplamaları zor ve zaman alıcıdır.

2.7.2. Gaussian tip orbitaller

GTO kartezyen koordinatlarda

$$\psi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.28)$$

ile ifade edilirler. Burada $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ dir. i, j, k ise pozitif tamsayılarıdır. Burada $i+j+k = 0$ olduğunda Gauss fonksiyonunun S-tipi, $i+j+k = 1$ olduğunda P-tipi, $i+j+k = 2$ olduğunda D-tipi ve $i+j+k = 3$ olduğundaise F-tipi olduğunu ifade eder.

2.7.3. Minimal baz setleri

Minimal baz setleri, GTO'ların doğrusal birleşimini alarak STO tipi fonksiyonlar elde etmeyle oluşurlar. Genel olarak STO-NG ile temsil edilirler. STO-NG'de N tane GTO'nun lineer birleşiminden bir tane STO elde edilmiştir (Eş. 2.29).

$$\psi^{STO} = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i^{GTO} \quad (2.29)$$

En yaygın bilinenleri STO-3G ve STO-6G'dir.

2.7.4. Bölünmüş değerlik baz setleri

Bölünmüş değerlik baz setleri, iç kabuk ve değerlik elektronlarını ayrı ayrı tanımlayarak oluşturulur. Yaygın olarak kullanılan baz seti 6-31G'dir. Burada 6 rakamı, iç kabuk elektronlarının 6 adet GTO'nun lineer birleşiminden oluştuğunu, 3 ve 1 rakamları ise değerlik elektronlarının 3 adet GTO ve 1 adet GTO'nun lineer birleşiminden oluştuğunu ifade eder.

2.7.5. Kutuplanmış baz setleri

Moleküler bir sistemde elektronlar diğer elektronlardan etkilenecek orbitallerin kutuplanmasına neden olurlar. Bu şekildeki kutuplanma etkilerini dikkate almak için geliştirilen bu baz setleri, bölünmüş değerlik orbitallerine açılmal momentum kuantum sayısı büyük olan GTO fonksiyonları ilave edilerek oluşturulmuştur. Bazı atomlara ait kutuplanmış baz seti gösterimi Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı atomlara ait kutuplanmış baz setleri

Element	Düzenlenim	Kutuplanmış Fonksiyon
H	1s (L=0)	p (L=1)
Li-F	1s,2s,2p _x ,2p _y ,2p _z (L=1)	d (L=2)

En çok karşılaşılanları 6-31G(d) ve 6-31G(d,p)'dir. Kutuplanmış baz setleri, karbon atomlarına d fonksiyonlarını, geçiş metallerine f fonksiyonlarını ve bazıları da hidrojen atomlarına p fonksiyonlarını ekleyerek oluşturulur.

2.7.6. Yaygın baz setleri

Yaygın baz setleri elektronları çekirdekte uzak olan moleküller ve çiftlenmemiş elektronu bulunan moleküller için geliştirilmiştir. Bu baz seti S ve P orbitallerinin hacimlerini daha büyük olarak düşünür. Yaygın kullanılanları 6-31++G ve 6-31+G'dir. Baz setinin sonuna (+) var ise bütün ağır atomlara, (++) var ise hidrojen atomlarına da bu fonksiyonun eklendiği anlaşılır [27].

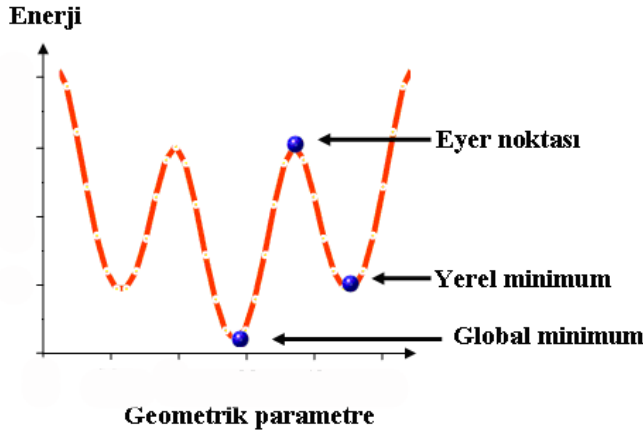
2.8. Elektronik Özellikler

2.8.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyi (PEY), bir moleküler sistemin geometrisine bağlı olarak enerjisini atomik koordinatların bir fonksiyonu olarak ifade eden yüzeydir [27]. Bir molekülün geometrik yönelimini veya üç boyutlu yapısını ifade etmede genellikle 'şekillenim' sözcüğü kullanılır. PEY üzerindeki her bir nokta incelenen molekülün farklı bir şekillenimini tanımlar. Molekülün farklı şekillenimlerde bulunması için genellikle bağ uzunluğu, bağ açısı veya burulma açısı değiştirilir [28, 29].

Bir molekülün karalı durumu yani şekillenimi PEY üzerinde bir minimuma karşılık gelir. Enerjinin değişken bir parametreye bağlı olarak elde edildiği temsili bir PEY Şekil 2.4'de verilmiştir. Şekil 2.4'de bakılacak olursa, PEY yüzeyinde maksimum ve minimum bölgeler olduğu görülür. PEY üzerinde belirli bir bölge için en düşük enerjili duruma *yemel*

minimum, tüm PEY üzerindeki en düşük enerjili bölgeye *global minimum* ve iki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerji bölgesine *eyer noktası* denir [29].



Şekil 2.4. Potansiyel enerji yüzeyi [29]

2.8.2. Geometri optimizasyonu

Geometri optimizasyonu, PEY üzerindeki minimum noktaları ve moleküle ait koordinatları belirleyebilmek amacıyla yapılır. PEY üzerindeki minimumlar molekülün kararlı olduğu durumları gösterir. Geometri optimizasyonu, sistemin enerjisini koordinatlara bağlı olarak değiştirerek bir minimum bulmaya çalışır. Geometri optimizasyonunda,

$$\vec{g} = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial x_n} \right) \quad (2.30)$$

gradyent vektörü hesaplanarak gradyent vektörünü sıfır yapan noktalar bulunur. Burada E , molekülün başlangıç enerjisi ve (x_1, x_2, \dots, x_n) atomik koordinatlardır. PEY üzerinde gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalara kararlı noktalar denir. Gradyent vektörü bir minimum ya da eyer noktasında sıfır olur [28].

$$\vec{g} = (0, 0, \dots, 0) \quad (2.31)$$

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi, kuvvet sabitlerini verir ve bu sabitler bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki adımın belirlenmesine yardımcı olur. Geometri optimizasyonunda enerjinin ikinci türevi daima sıfırdan büyük olmalıdır.

Enerjinin birinci ve ikinci türevlerine göre PEY üzerindeki noktaların tanımları Çizelge 2.2.'de verilmiştir [2].

Çizelge 2.2. Enerjinin birinci ve ikinci türevinin karakterizasyonu

Noktalar	1. Türev	2. Türev
Minimum	Sıfır	Pozitif
Maksimum	Sıfır	Negatif
Eyer noktası	Sıfır	Negatif

2.8.3. Dipol moment

Moleküler bir sistem atom ve elektronlardan oluşmuştur. Atom çekirdekleri ve elektronlar yüklü olmaları nedeniyle molekülde bir yük dağılımı oluştururlar. Bu yük dağılımı kutuplanmaya neden olabilmektedir. Kutupluluğun ölçüsü elektrik momenti ile ifade edilir. En basit elektrik momenti dipol moment olarak bilinir. Dolayısı ile bir molekülün dipol momenti çekirdek ve elektrondan gelen katkı ile

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{elektron} + \vec{\mu}_{çekirdek} \quad (2.32)$$

$$\vec{\mu} = \int \psi^* (\sum_{i=1}^N (-\vec{r}_i)) \psi d\vec{r} + \sum_{I=1}^K Z_I \vec{R}_I \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilir [28].

2.8.4. Moleküler elektrostatik potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), $V(\vec{r})$, bir molekül üzerindeki yük dağılımlarını ifade eder. MEP, elektron ve çekirdek katkılarını içerir ve

$$V(\vec{r}) = \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.34)$$

şeklinde tanımlanır. MEP, hidrojen bağlarının ve olası kimyasal reaksiyonların anlaşılmasında rol oynar [30].

2.8.5. Mulliken yük dağılımı

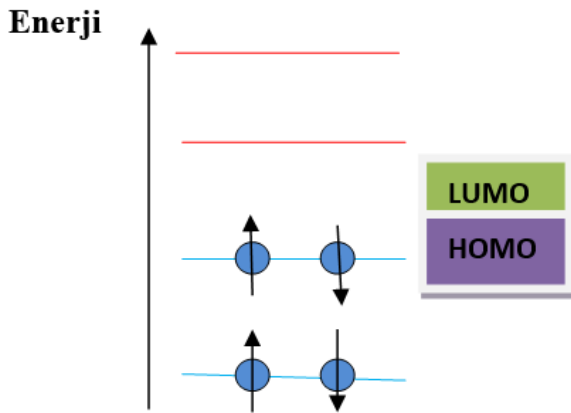
Bir molekülün her bir atomu üzerindeki yük dağılımını belirlemek için kullanılan yöntemlerden biri Mulliken yük analizidir [31]. Molekül içersindeki herhangi bir X atomu için Mulliken elektron dağılımı,

$$N_X = \sum_{a=1}^K P_{aa} + \sum_{a=1}^K \sum_{b=a+1}^K P_{ab} S_{ab} \quad (2.35)$$

ile verilir. Burada K orbital sayısı, P_{ab} yoğunluk matrisi ve S_{ab} örtüşme matrisidir. X atomunun yükü $Q_X = Z_x - N_X$ olarak ifade edilir. Z_x , X atomunun çekirdek yüküdür.

2.8.6. Sınır orbitalleri

Bir molekülde, elektronlar orbitallere taban enerji düzeyinden başlayarak yerleşirler. Elektronik yerleşimde dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbitale HOMO ve boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO denir. HOMO ve LUMO orbitalleri sınır orbitalleri olarak adlandırılırlar [32]. Sınır orbital gösterimi Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Sınır orbitalleri

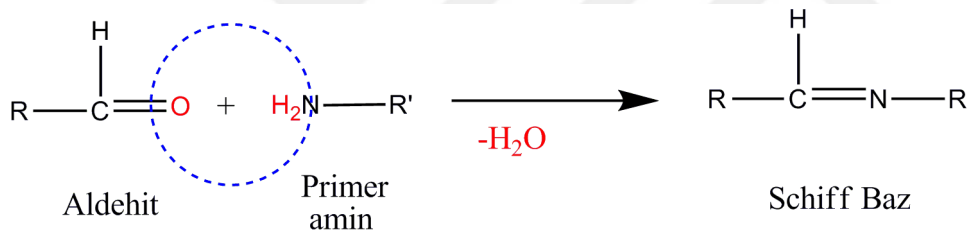
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Kristal Sentezi

Bu çalışmada incelenen $C_{15}H_{14}BrNO_2$ (I) ve $C_{14}H_{11}BrFNO$ (II) Schiff baz kristalleri Prof. Dr. Erbil AĞAR tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında Prof. Dr. Erbil AĞAR ve Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR tarafından sentezlenmiştir.

3.2. Schiff Baz Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Schiff bazları, primer amin ($R'-NH_2$) grubu içeren bileşiklerin aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonları sonucunda oluşurlar (Şekil 3.1.).

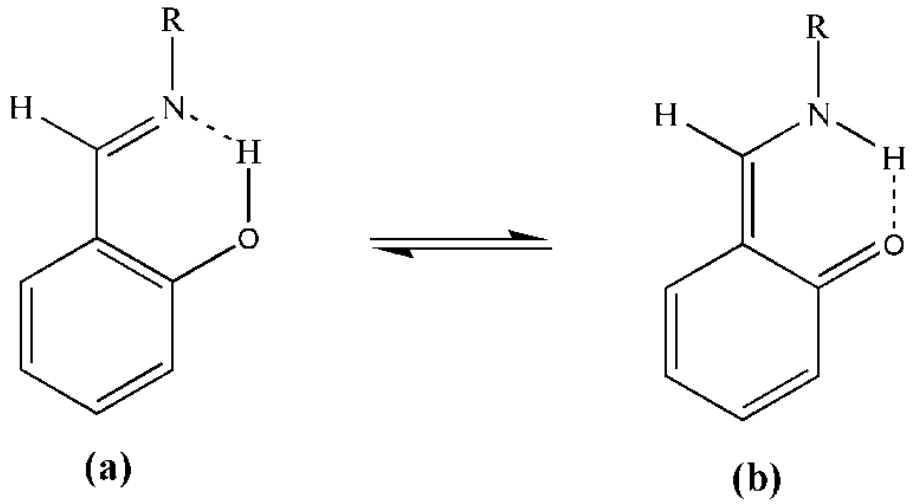


Şekil 3.1. Aldehit ve primer aminlerden Schiff bazı elde edilmesi

İmin ($>C=N-$) grubu içeren bileşikler olan Schiff bazları $RCH=NR'$ şeklinde gösterilebilirler. Burada R ve R' aromatik veya alifatik bir grup olabilir. ($>C=N-$) çift bağı, aromatik halkalar ile rezonansa girerek alifatik gruba göre daha kararlı hale gelmektedir. Schiff baz bileşiklerinin yapısını ayrıntılı bir şekilde açıklayabilmek için bir çok spektroskopik ve kristalografik çalışma yapılmıştır [9-15].

Molekül içi hidrojen bağına sahip olan ve farklı tautomerik yapılarda olabilen 2-hidroksi Schiff bazları oldukça ilgi çekmektedir (Şekil 3.2.). Şekil 3.2.'den görüleceği üzere tautomerik formlar, oksijen ve azot atomları arasında oluşan molekül içi hidrojen bağına göre sınıflanmaktadır. Eğer molekülde O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı var ise molekülün enol-imin tautomerik formda olduğu, N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağı var ise keto-amin tautomerik formda olduğu söylenir. Bu iki formun farkı, hidrojen bağına

yer alan hidrojen atomunun yeri ve hidrojen bağında görev alan atomların bağlandıkları atomlarla yaptıkları C-N ve C-O bağ uzunluklarıdır. Enol-imin formunda, C-Obağ uzunluğu tek bağ karakterine sahipken C=N bağı çift bağıdır. Keto- amin formunda ise durum tam tersidir. Yani C=O çift bağ iken C-N tek bağ karakterindedir [33].



Şekil 3.2. 2-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik formları (a) enol-imin (b) keto-amin

3.3. Ölçüm Sistemleri

3.3.1. X-ışını kırınım sistemi ve yapı çözümü yöntemi

Bu tezde araştırılan kristallerin X-ışını kırınım verileri Sinop Üniversitesi, bilimsel ve teknolojik araştırmalar uygulama ve araştırma merkezinde tek kristal difraktometresi ile MoK_α ışını kullanılarak toplanmıştır. Kristallerin yapı çözümü, *SHELXS-97* [34] programı ve direkt yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Yapı çözümünde tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan *SHELXL-97* [35] programı ile arıtım işlemi yapılmıştır. Moleküllere ait görsel çizimler için *ORTEP-3* [36], *PLATON* [37] ve *WinGX* [38] programları kullanılmıştır.

3.4. Kuramsal Hesaplamalar

3.4.1. Gaussian 09W programı

Bu çalışmada, kuramsal hesaplamalar için *Gaussian 09* molekül modelleme programı kullanılmıştır [1]. *Gaussian 09* programı, moleküllerin yapı ve özelliklerini kuramsal hesaplamalar yaparak belirleyebilen bir moleküler modelleme programıdır. Bu programda bulunan moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemleri ile moleküllere ait birçok fiziksel ve kimyasal özellik çalışılabilmektedir.

3.4.2. GaussView 5.0 programı

Bu tez çalışmasında, kuramsal hesaplamaların yapılabilmesi için giriş dosyalarının hazırlanması ve hesaplamalardan elde edilen sonuçların görselleştirilmesinde *GaussView 5.0* [39] programı kullanılmıştır. *GaussView 5.0* programı, *Gaussian 09* paket programında molekülleri görsel hale getirebilen ya da yeni bir molekül çizmede kullanılan bir programdır.

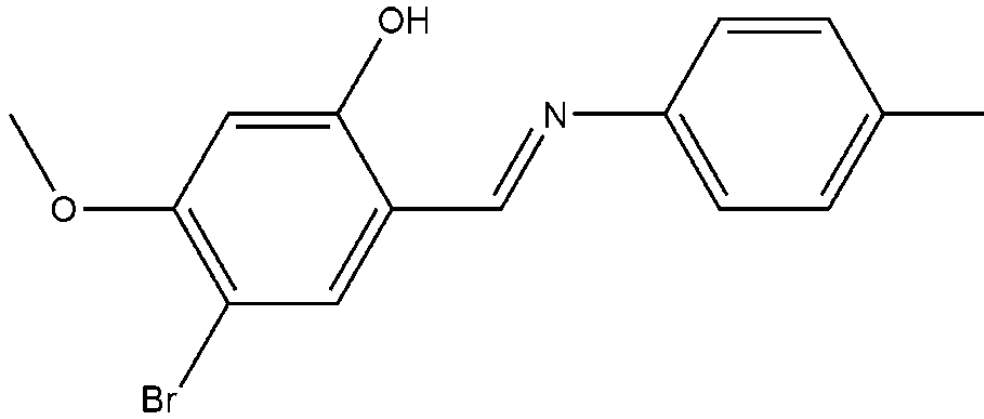
3.4.3. Kuramsal hesaplama yöntemleri

Bu tez çalışmasında, (I) ve (II) moleküllerine ait kuramsal çalışmalarda HF ve YFK yöntemleri kullanılmıştır. YFK hesaplamaları için B3LYP (Becke üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin birleşimi) karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamalar 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalara başlamak için X-ışını kırınım verilerinden elde edilen atomik koordinatlar kullanılmıştır. Hesaplamalarda ilk olarak geometri optimizasyonları yapılmıştır. En kararlı yapıya karşılık gelen geometri üzerinden hareket ederek Mulliken yük dağılımları, dipol momentler, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır orbitalleri kuramsal hesaplamalar ile elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. (E)-4-bromo-5-metoksi-2-((p-tolilimino)metil)fenol (I) (C₁₅H₁₄BrNO₂) Molekülü

4.1.1. (I) Kristalinin elde edilişi

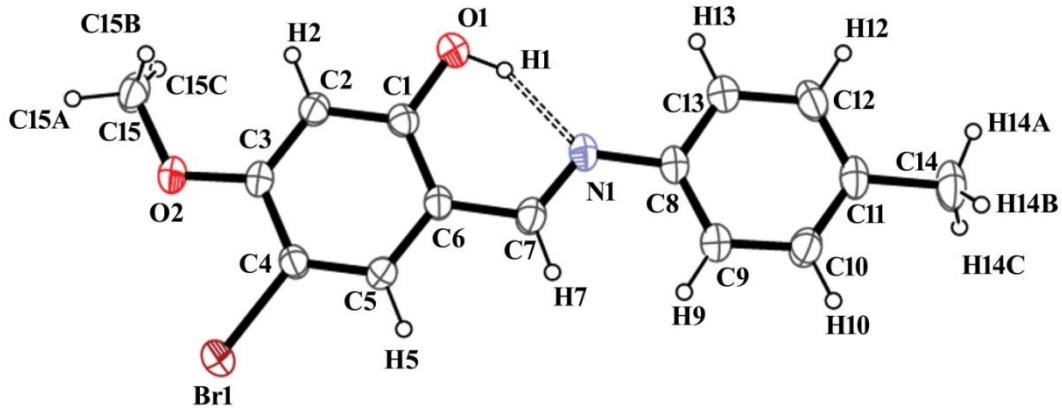


Şekil 4.1. (I) kristalinin kimyasal diyagramı

0,0154 g (0,066 mmol) 5-bromo-2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit 20 ml etanol de çözülerek çözelti üzerine 20 ml etanol de çözülmüş 0,0071 g (0,066 mmol) 4-metilanilin ilave edildi. Karışım 1 saat kaynatıldı. Etil alkol çözeltisinin yavaş bir şekilde buharlaşmasıyla X-ışınları için uygun tek kristalleri edildi. (Verim % 67; E.N. 402-404 K). (I) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1.'de verilmiştir.

4.1.2. (I) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi

(I) molekülüne ait %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.2.'de, birim hücre içersinde molekülün paket diyagramı Şekil 4.3.'de, hidrojen bağ parametreleri Çizelge 4.1.'de, kristal yapı analizine ait veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.2.'de ve ağır atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. (I) molekülünün ORTEP-3 diyagramı

(I) molekülü monoklinik yapıda olup P21/n uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik birimde yalnızca bir molekül vardır. Moleküler yapı hemen hemen düzlemsel olup C1/C6 ve C8/C13 halkaları arasındaki dihedral açı $5,92(15)^\circ$ olarak elde edilmiştir. O1 ve N1 atomları arasında yer alan H1 atomu O1 atomuyla bağ yaparak O1-H1...N1 formunu benimsemiştir. Bu durum (I) molekülünün enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. Ayrıca (I) molekülünün C1-O1 bağı $1,348(3)$ Å olup tek bağ ve imin C7=N1 bağ uzunluğu $1,279(4)$ Å olup çift bağ karakterine sahiptir. Molekülde C4-Br1 bağ uzunluğu $1,889(3)$ Å olarak elde edilmiştir. Bahsedilen bu bağ uzunlukları normal değerlerde olup literatürde var olan benzer moleküllerdeki değerlerle uyum içindedir [40-41].

(I) molekülünün kristal yapısında, molekül içi O1-H1...N1 bağı gözlenmiş olup S(6) halka motifi oluşturmaktadır [42]. Ayrıca moleküllerarası C15-H15B...Cg1 (π - halka) hidrojen bağı gözlenmiştir. Burada Cg, sentroid olup C8/C13 fenil halkasını temsil etmektedir. Hidrojen bağ geometrisi Çizelde 4.1.'de ve paket diyagramı Şekil 4.3.'de verilmiştir.

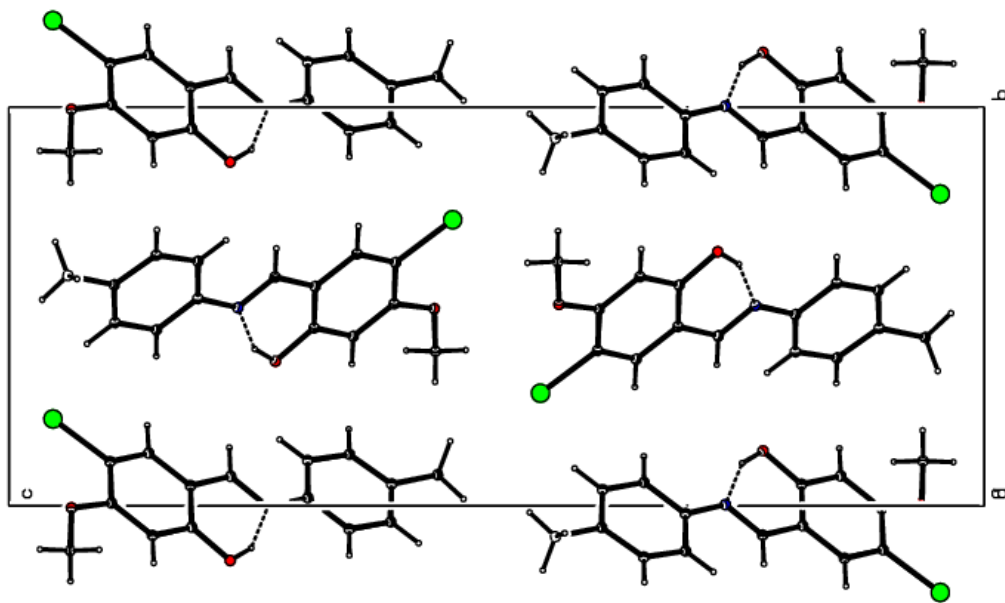
Çizelde 4.1. (I) molekülünün hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0,86 (4)	1,80(5)	2,598(3)	153(4)
C15-H15B...Cg1 ^a	0,9600	2,77	3.595(4)	145

^aSimetri kodu: $1+x, y, z$ Cg1 :C8/C13

Çizelge 4.2. (I) kristalinin veri toplama ve arıtım bilgileri

Molekül Formülü	C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₂
Formül Ağırlığı	320,18 akb
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
a; b; c (Å)	5,0930 (8); 10,5432 (19); 25,914 (5)
α; β; γ (°)	90; 94,835 (5); 90
V (Å³)	1386,5 (4)
Yoğunluk (D_x) (Mg m⁻³)	1,534
Soğurma Katsayısı (μ) (mm⁻¹)	2,96
θ_{maks}; θ_{min} (°)	26,0; 3,1
Ölçülen Yansım	23085
Bağımsız Yansım	2715
Gözlenen Yansım [I > 2σ(I)]	1997
Parametre Sayısı	176
R	0,043
wR	0,093
S	1,06



Şekil 4.3. (I) molekülünün paketlenme görünümü

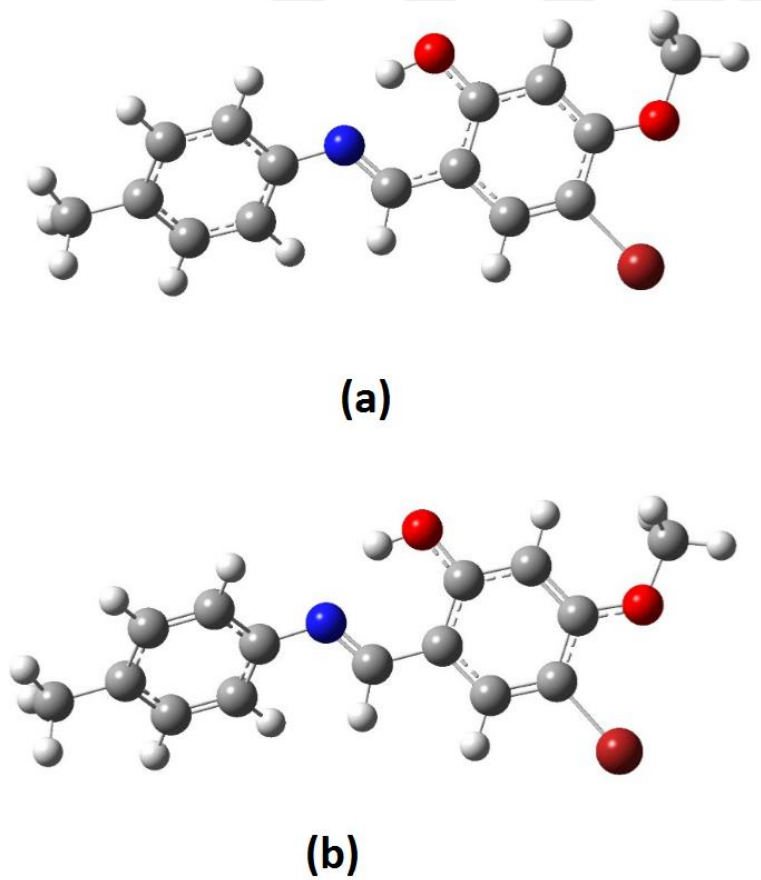
Çizelge 4.3. (I) kristalinin ağır atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{eş}$ (Å^2) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{eş}$
Br1	0,04182 (8)	0,71766 (4)	0,54500 (13)	0,06583 (16)
O2	-0,2857 (4)	0,4945 (2)	0,56400 (8)	0,0525 (5)
O1	0,1346 (5)	0,3627 (2)	0,72677 (9)	0,0557 (6)
N1	0,5308 (5)	0,4973 (2)	0,76539 (9)	0,0456 (6)
C3	-0,1049 (5)	0,5068 (3)	0,60508 (10)	0,0408 (7)
C6	0,2855 (5)	0,5505 (3)	0,68606 (10)	0,0404 (6)
C1	0,1149 (6)	0,4462 (3)	0,68723 (11)	0,0418 (7)
C8	0,7277 (6)	0,5200 (3)	0,80637 (11)	0,0435 (7)
C4	0,0670 (6)	0,6104 (3)	0,60360 (11)	0,0429 (7)
C7	0,4902 (6)	0,5737 (3)	0,72723 (11)	0,0478 (7)
C2	-0,0792 (6)	0,4254 (3)	0,64707 (11)	0,0444 (7)
C5	0,2560 (6)	0,6319 (3)	0,64320 (11)	0,0468 (7)
C11	1,0938 (6)	0,5546 (3)	0,89229 (12)	0,0518 (8)
C9	0,9181 (6)	0,6137 (3)	0,80629 (12)	0,0541 (8)
C15	-0,4584 (6)	0,3876 (4)	0,56269 (13)	0,0602 (9)
C10	1,0970 (7)	0,6289 (3)	0,84904 (13)	0,0580 (9)
C13	0,7279 (7)	0,4415 (3)	0,84886 (13)	0,0584 (9)
C12	0,9082 (7)	0,4596 (4)	0,89138 (13)	0,0625 (9)
C14	1,2844 (8)	0,5777 (4)	0,93963 (14)	0,0743 (11)

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \quad a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanı}$$

(I) molekülünün kuramsal hesaplamalarında, başlangıç geometrisi olarak X-ışınları kırınımından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. İlk olarak en kararlı durumdaki yapıyı elde edebilmek için HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak geometri optimizasyonları yapılmıştır. Hesaplamalarda baz seti olarak 6-311++G(d,p) baz seti seçilmiştir. Geometri optimizasyonundan elde edilen geometriler Şekil 4.4.'de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları X-ışını kırınımından elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. incelendiğinde, bağ uzunluk ve açıları ile deneysel değerler arasında ufak farklılıklar olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kuramsal geometrinin izole yani tek bir molekül olarak düşünülmesidir. Katı fazda yani deneyde moleküller izole değildir. Katı fazda moleküller, birbirlerine hidrojen bağları ile bağlı olup bu etkileşmeler moleküler parametrelerin değerlerini etkilemektedirler [43]. Şekil 4.5.'de hesaplanan ve deneysel veriler arasındaki uyumu gösteren korelasyon grafikleri verilmiştir. Korelasyon grafikleri, iki farklı parametreyi karşılaştırmakta kullanılır. Bu grafikler sonucunda elde edilen çizgisel korelasyon uyum değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yakın olursa karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersindedir [44]. Korelasyon grafikleri incelendiğinde, bağ uzunluklarında uyum değeri YFK için 0,98993 iken HF için bu değer 0,98876 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre YFK yöntemi bağ uzunluklarını elde etmede HF'den daha iyi sonuç vermiştir. Bağ açıları için uyum değerleri YFK için 0,93094 ve HF için 0,71973 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak YFK yöntemi hem bağ uzunlukları ve hem de bağ açılarını hesaplamada HF'ye göre daha yakın sonuçlar vermiştir.



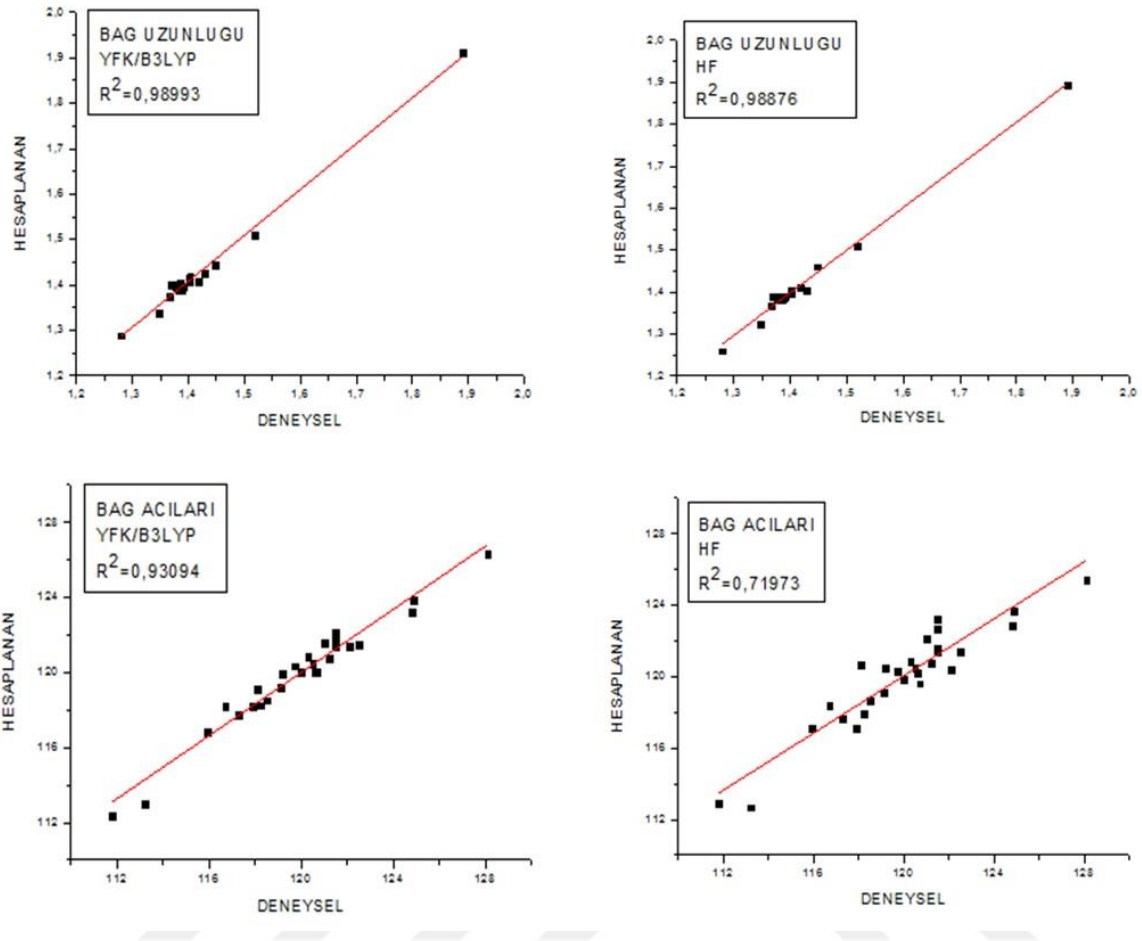
Şekil 4.4. (I) molekülünün optimize geometrileri (a=YFK; b=HF)

Çizelge 4.4. (I) molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
Br1-C4	1,889 (3)	1,911	1,895
O2-C15	1,429 (4)	1,425	1,404
O1-C1	1,348 (3)	1,338	1,324
N1-C7	1,279 (4)	1,289	1,260
N1-C8	1,418 (4)	1,408	1,411
C3-C2	1,384 (4)	1,393	1,383
C3-C4	1,402 (4)	1,414	1,404
C6-C5	1,401 (4)	1,407	1,397
C6-C1	1,403 (4)	1,418	1,399
C6-C7	1,448 (4)	1,445	1,461
C1-C2	1,391 (4)	1,397	1,390
C8-C13	1,377 (4)	1,399	1,386
C8-C9	1,384 (4)	1,403	1,390
C4-C5	1,366 (4)	1,376	1,367
C11-C10	1,369 (5)	1,400	1,390
C11-C12	1,376 (5)	1,398	1,388
C11-C14	1,519 (4)	1,509	1,510
C9-C10	1,383 (4)	1,389	1,383
C13-C12	1,387 (4)	1,391	1,384
Bağ açıları (°)			
C3-O2-C15	118,1 (2)	119,15	120,71
C7-N1-C8	122,1 (3)	121,43	120,39
O2-C3-C2	124,9 (3)	123,88	123,71
O2-C3-C4	115,9 (3)	116,87	117,11
C4-C3-C2	113,2 (4)	113,04	112,68
C3-C4-C5	128,1 (4)	126,33	125,45
C3-C4-Br1	111,8 (3)	112,36	112,88
C2-C3-C4	119,1 (3)	119,23	119,16
C5-C6-C1	118,2 (3)	118,26	117,97

Çizelge 4.4. (Devam) (I) molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
C10-C11-C12	117,3 (3)	117,72	117,67
C10-C11-C14	121,2 (3)	120,79	120,74
C12-C11-C14	121,5 (3)	121,48	121,57
C10-C9-C8	119,7 (3)	120,35	120,32
O1-C1-C2	117,9 (3)	118,22	117,09
O1-C1-C6	121,5 (3)	121,74	122,70
C2-C1-C6	120,6 (3)	120,02	120,20
C13-C8-C9	118,5 (3)	118,53	118,69
C13-C8-N1	116,7 (3)	118,17	118,40
C9-C8-N1	124,8 (3)	123,25	122,85
C5-C4-C3	120,7 (3)	120,04	119,62
C5-C4-Br1	120,0 (2)	120,03	119,86
C3-C4-Br1	119,2 (2)	119,92	120,51
N1-C7-C6	121,5 (3)	122,14	123,23
C3-C2-C1	120,3 (3)	120,84	120,89
C4-C5-C6	121,0 (3)	121,58	122,12
C11-C10-C9	122,5 (3)	121,46	121,43
C8-C13-C12	120,5 (3)	120,53	120,46
C11-C12-C13	121,5 (3)	121,36	121,36
Burulma açıları (°)			
O1-C1-C2-C3	-178,8 (3)	179,83	179,94
Br1-C4-C5-C6	-177,3 (2)	-179,93	-179,95
C7-C6-C5-C4	178,9 (3)	-179,97	179,89
N1-C8-C9-C10	178,5 (3)	-179,30	-179,28
C14-C11-C10-C9	-177,0 (3)	-179,94	-179,98
N1-C8-C13-C12	-177,9 (3)	179,96	179,78
C14-C11-C12-C13	177,6 (3)	-179,50	-179,61



Şekil 4.5. (I) molekülünün korelasyon grafikleri

4.1.3. (I) Molekülünün elektronik özellikleri

Çalışmanın bu kısmında, (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası, dipol momentini ve toplam elektronik enerjileri araştırılmıştır. Moleküle ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. ile verilen yük dağılımları incelendiğinde, HF ve YFK yöntemlerinin farklı sonuçlar verdiği görülebilir. Bu tarz hesaplamalarda kullanılan yöntem ve baz seti farklı sonuçlar çıkmasında etkili olmaktadır. Bu çizelgeden görülebileceği üzere oksijen atomları ve brom atomu negatif elektrik yüklü iken tüm hidrojen atomları pozitif yüklü olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. (I) molekülünün Mulliken yükleri (e)

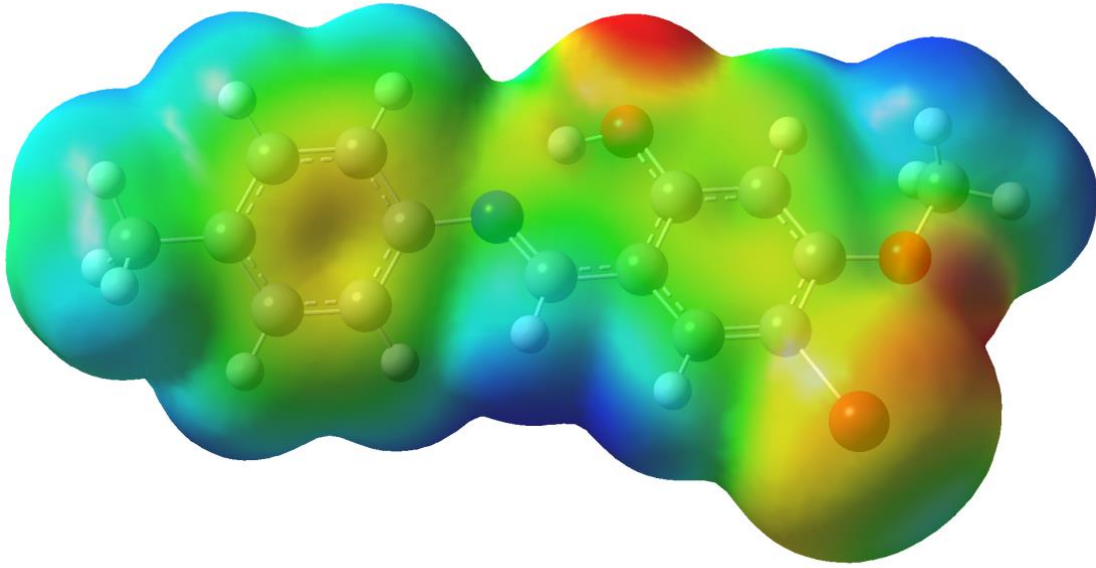
Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
C1	-0,076	0,048	H5	0,213	0,283
C2	-0,108	-0,282	H7	0,127	0,177
C3	-0,418	-0,423	H9	0,142	0,184
C4	-0,263	-0,022	H10	0,181	0,219
C5	-0,920	-1,053	H12	0,146	0,188
C6	0,964	0,916	H13	0,159	0,205
C7	0,107	0,171	H14A	0,151	0,151
C8	-0,309	-0,659	H14B	0,157	0,154
C9	-0,164	-0,124	H14C	0,158	0,155
C10	0,120	0,292	H15A	0,191	0,155
C11	0,454	0,432	H15B	0,163	0,155
C12	-0,862	-0,985	H15C	0,158	0,195
C13	0,223	0,365	O1	-0,309	-0,401
C14	-0,557	-0,602	O2	-0,092	-0,169
C15	-0,316	-0,290	N1	0,052	0,065
H1	0,460	0,472	Br1	-0,130	-0,212
H2	0,192	0,240			

Moleküller üzerindeki yük dağılımlarını görselleştirmenin bir diğer yolu moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasıdır. (I) molekülüne ait MEP haritası, YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.6.'da verilmiştir.

Bir molekülün MEP haritası elektron yoğunluğuna bağlı olarak elde edilebilir. MEP yüzeyi üzerindeki kırmızı ve sarı bölgeler elektronca zengin bölgeleri ifade ederken mavi bölgeler ise pozitif yükün fazla olduğu bölgeleri temsil ederler. MEP yüzeyindeki kırmızı ve mavi bölgeler, molekül üzerindeki hidrojen bağlarını tahmin etmenin yanı sıra elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonların gerçekleşebileceği bölgeleri de anlamakta yol gösterirler [45].

Şekil 4.6. incelendiğinde, negatif yüklü kısımların oksijen atomları ve brom atomu üzerinde olduğu görülebilir. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 atomu üzerindedir ve MEP değeri (atomik birimler cinsinden) -0,043 a.b.'dir. O2 atomunun MEP değeri -0,038 a.b. ve Br1 atomunun MEP değeri -0,024 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre,

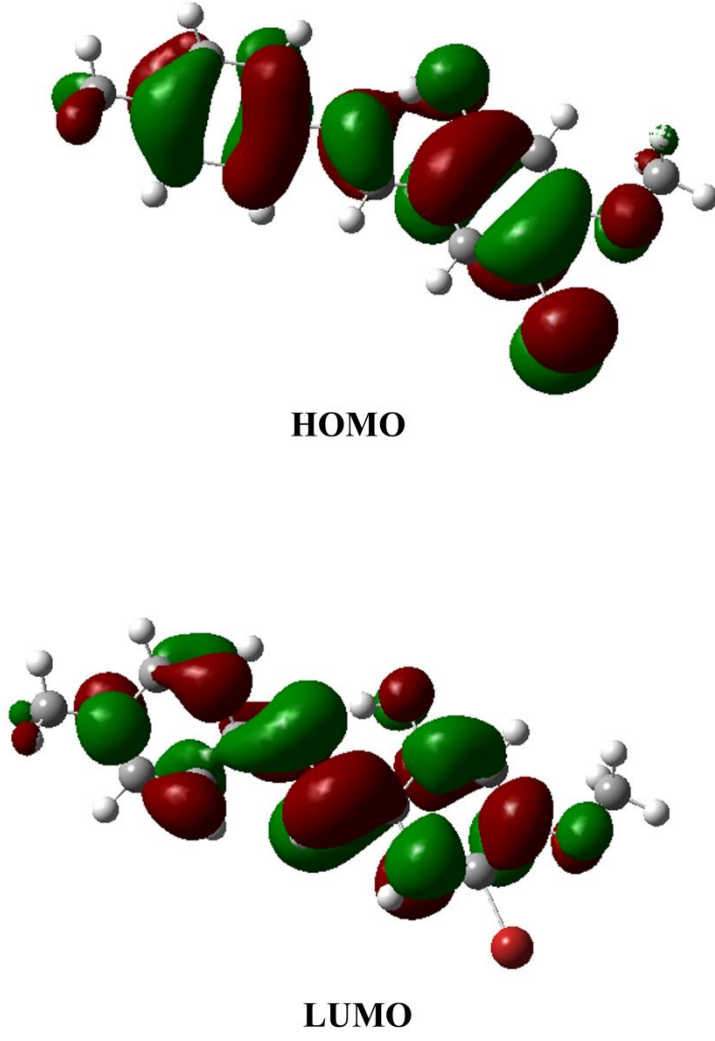
O1 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise H5 ve H7 atomları arasındaki bölgede görülmüştür ve MEP değeri +0.026 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu bölge ise nükleofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir [45].



Şekil 4.6. (I) molekülüne ait MEP görünümü

(I) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) YFK/B3LYP yönteminden elde edilmiştir ve Şekil 4.7.'de verilmiştir. HOMO, en yüksek enerjili işgal edilmiş dolu orbital olarak adlandırılır. LUMO ise en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital olarak adlandırılır. Şekil 4.7. incelendiğinde, HOMO ve LUMO orbitalleri tüm molekül üzerine dağılmıştır. HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -5,583 eV ve -1,641 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ise 3,942 eV olarak elde edilmiştir.

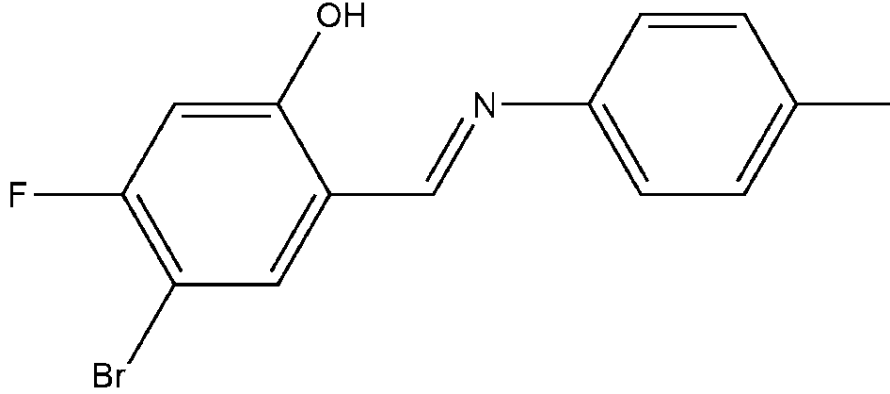
(I) molekülünün toplam elektronik enerjisi ve dipol momentini sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak -4068,139243 Hartree ve 6,935 Debye ve HF yöntemi kullanılarak -4059,7494373 Hartree ve 7,138 Debye olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.7. (I) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü

4.2. (*E*)-4-bromo-5-floro-2-((*p*-tolilimino)metil)fenol (II) (C₁₄H₁₁BrFNO) Molekülü

4.2.1. (II) Kristalinin elde edilişi



Şekil 4.8. (II) molekülünün kimyasal diyagramı

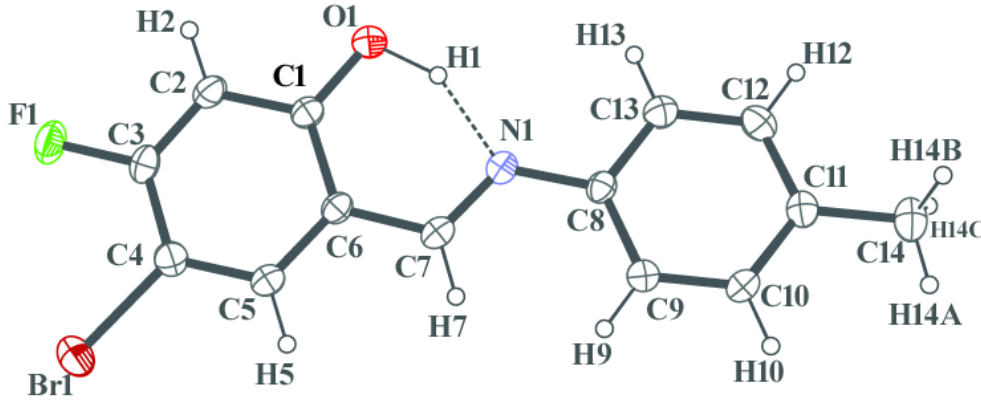
13,8 mg (0,099 mmol) 5-bromo-4-floro-2-hidroksibenzaldehit 20 ml etanolde çözülerek çözelti üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 16,2 mg (0,099 mmol) *p*-toluidinilave edildi ve geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Sonrasında çözelti soğumaya bırakılarak çöken kısım alındı. Etil alkol çözeltisinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla X-ışınları için uygun tek kristaller elde edildi. (Verim = %67, Erime Noktası (EN) = 405-407 K). (II) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.8.'de verilmiştir.

4.2.2. (II) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi

(II) molekülün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.9.'da, birim hücre içerisindeki bağlanma şekillerini gösteren paket diyagramı Şekil 4.10.'da, hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.6.'da, kristal yapı analizine ait veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.7.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

(II) molekülü monoklinik yapıda olup P21/n uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül yapısı hemen hemen düzlemsel olup C1/C6 ve C8/C13 fenil halkaları arasındaki dihedral açı 9,13(14)° olarak elde edilmiştir. C1-O1 bağı uzunluğu 1,334(3) Å olup tek bağı karakteri

gösterirken C5=N2 bağ uzunluğu 1,264(2) Å elde edilmiş olup çift bağ karakterine sahiptir. H1 atomu, O1 atomuna bağlanmıştır. Dolayısı ile molekül enol-imin tautomerik yapısını benimsemiştir. C-Br bağ uzunluğu 1.886 (3) Å olarak elde edilmiştir. (II) molekülüne ait diğer bağ parametreleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Elde edilen bağ uzunlukları literatürdeki benzer moleküldeki değerlerle uyum içersindedir [9].



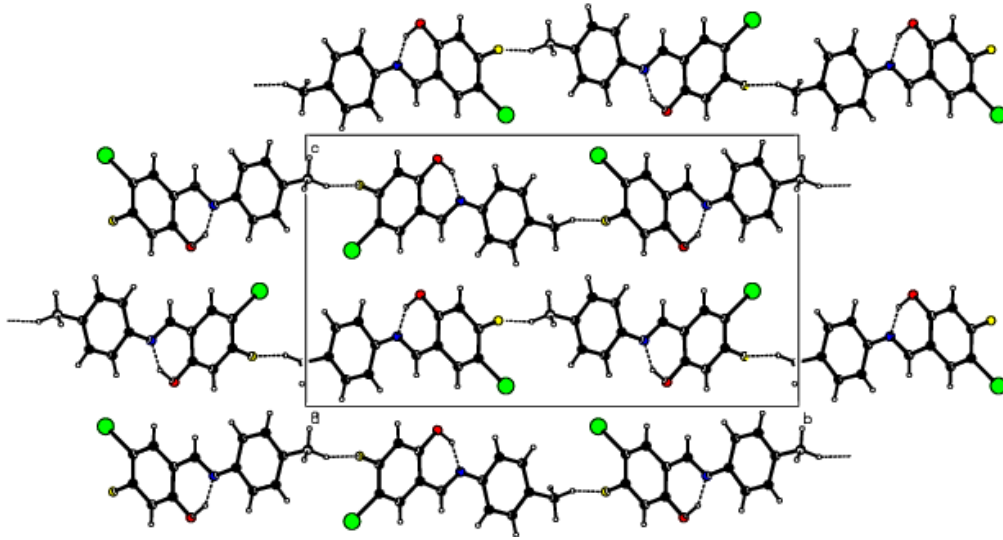
Şekil 4.9. (II) molekülünün ORTEP-3 diyagramı. Hidrojen bağı kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

(II) molekülünün kristal yapısında, molekül içi ve moleküller arası O-H...N and C-H...F hidrojen bağları gözlenmiştir. O1-H1...N1 (Şekil 4.9.) hidrojen bağı S(6) halka motifi oluşturmaktadır. (II) molekülünün kristal yapısında, moleküller arası C14-H14B...F1 hidrojen bağları b eksenine doğrultusunda C(13) zincir yapısı oluşturacak şekilde molekülleri birbirine bağlamaktadır [42]. Ayrıca moleküllerarası C14-H14C...Cg2 (π - halka) hidrojen bağı gözlenmiştir. Burada Cg2, sentroid olup C8/C13 fenil halkasını temsil etmektedir. Hidrojen bağ geometrisi Çizelge 4.6.'da ve paket diyagramı Şekil 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. (II) krsitalinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	1,08 (6)	1,59 (6)	2,583 (3)	151 (5)
C14-H14...F1 ⁱ	0,96	2,40	3,242 (4)	147
C14-H14C...Cg2 ⁱⁱ	0,96	2,81	3,584 (4)	138

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



Şekil 4.10. (II) molekülünün paketlenme görünümü

Çizelge 4.7. (II) kristalina ait veri toplama ve arıtım bilgileri

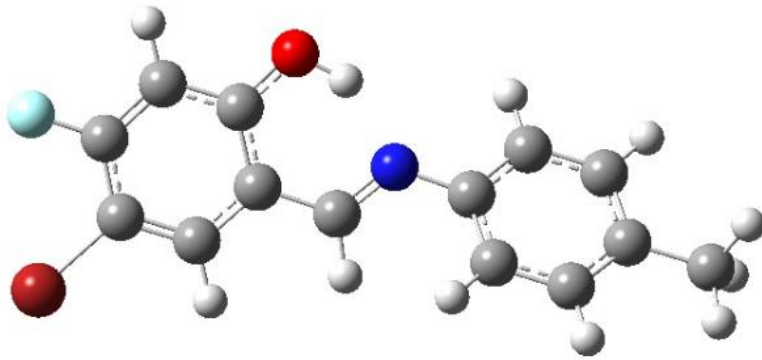
Moleküler Formül	C ₁₄ H ₁₁ BrFNO
Formül Ağırlığı	308,15 akb
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
a; b; c (Å)	4,6593 (9); 22,100 (5); 12,170 (3)
α; β; γ (°)	90; 95,305 (6); 90
V (Å³)	1247,8 (4)
Yoğunluk (D_x) (Mg m⁻³)	1,640
Soğurma Katsayısı (μ) (mm⁻¹)	3,29
θ_{maks}; θ_{min} (°)	26,0; 3,2
Ölçülen Yansımalar	31691
Bağımsız Yansımalar	2449
Gözlenen Yansımalar [I > 2σ(I)]	2007
Parametre Sayısı	167
R	0,049
wR	0,103
S	1,06

Çizelge 4.8. (II) kristalinin ağır atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{eş}$ (Å^2) değerleri

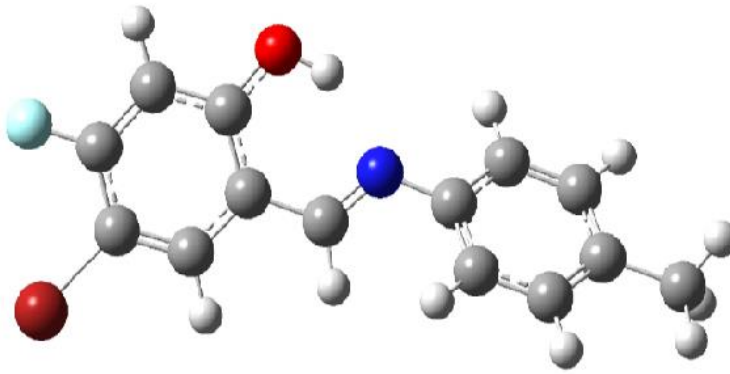
Atom	x	y	z	$U_{eş}$
Br1	1,188 (9)	0,093 (18)	0,574 (3)	0,062 (17)
F1	1,391 (4)	0,109 (9)	0,815 (16)	0,053 (5)
O1	0,791 (5)	0,267 (11)	0,911 (17)	0,049 (6)
N1	0,441 (5)	0,313 (11)	0,757 (19)	0,035 (5)
C1	0,876 (6)	0,229 (13)	0,834 (2)	0,034 (6)
C6	0,751 (6)	0,231 (12)	0,723 (2)	0,031 (6)
C8	0,231 (5)	0,358 (12)	0,726 (2)	0,031 (6)
C3	1,179 (6)	0,149 (13)	0,785 (3)	0,037 (6)
C5	0,846 (6)	0,191 (13)	0,646 (2)	0,036 (6)
C4	1,060 (6)	0,149 (13)	0,677 (2)	0,037 (6)
C11	-0,170 (6)	0,453 (13)	0,683 (3)	0,036 (6)
C7	0,528 (6)	0,275 (13)	0,688 (2)	0,035 (6)
C2	1,093 (6)	0,187 (14)	0,863 (2)	0,038 (7)
C9	0,121 (6)	0,372 (14)	0,618 (2)	0,040 (7)
C10	-0,075 (7)	0,418 (14)	0,598 (3)	0,041 (7)
C12	-0,061 (7)	0,439 (15)	0,789 (3)	0,045 (7)
C13	0,134 (7)	0,392 (14)	0,812 (3)	0,043 (7)
C14	-0,380 (7)	0,504 (15)	0,660 (3)	0,050 (8)

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \quad a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanı}$$

(II) molekülünün kuramsal hesaplamalarında, başlangıç geometrisi olarak X-ışınları kırınımından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. İlk olarak en kararlı durumdaki yapıyı elde edebilmek için HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak geometri optimizasyonları yapılmıştır. Hesaplamalarda baz seti olarak 6-311++G(d,p) baz seti seçilmiştir. Geometri optimizasyonundan elde edilen geometriler Şekil 4.11.'de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları X-ışını kırınımından elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.9.'da verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.11. (II) molekülünün optimize geometrileri (a=YFK; b=HF)

Çizelge 4.9. (II) molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
Br1-C4	1,886 (3)	1,905	1,889
F1-C3	1,350 (3)	1,342	1,313
O1-C1	1,334 (3)	1,336	1,322
N1-C7	1,286 (4)	1,287	1,258
N1-C8	1,421 (4)	1,409	1,412
C1-C2	1,397 (4)	1,397	1,388
C1-C6	1,417 (4)	1,421	1,404

Çizelge 4.9. (Devam) (II) molekülünün geometrik parametreleri

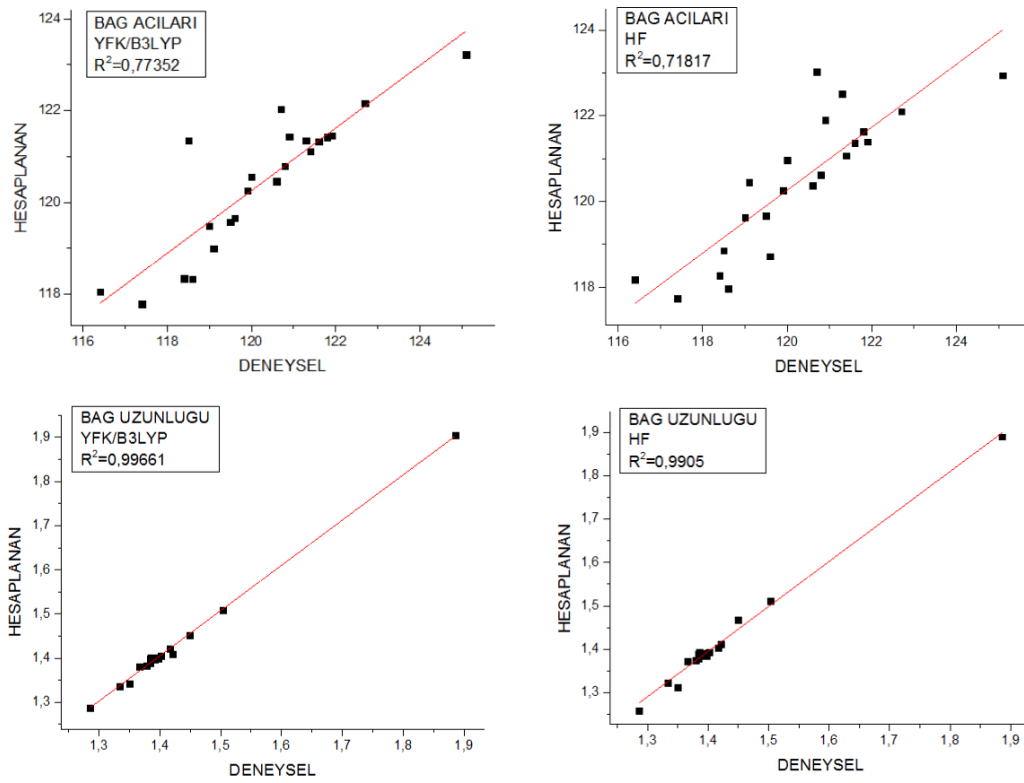
Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
C6-C5	1,402 (4)	1,404	1,392
C6-C7	1,449 (4)	1,450	1,466
C8-C13	1,390 (4)	1,401	1,391
C8-C9	1,397 (4)	1,400	1,385
C3-C2	1,366 (4)	1,381	1,371
C3-C4	1,384 (4)	1,398	1,386
C5-C4	1,379 (4)	1,383	1,375
C11-C12	1,385 (4)	1,401	1,393
C11-C10	1,392 (4)	1,397	1,384
C11-C14	1,503 (4)	1,509	1,510
C9-C10	1,384 (4)	1,392	1,388
C12-C13	1,384 (5)	1,388	1,379
Bağ açıları (°)			
C7-N1-C8	123,1 (2)	121,37	120,45
O1-C1-C2	119,0 (3)	118,57	117,53
O1-C1-C6	121,8 (3)	121,93	122,85
C2-C1-C6	119,2 (3)	119,49	119,60
C5-C6-C1	119,1 (2)	118,99	118,77
C5-C6-C7	119,6 (2)	119,65	118,71
C1-C6-C7	121,3 (3)	121,34	122,51
C13-C8-C9	118,5 (3)	121,34	118,84
C13-C8-N1	116,4 (3)	118,05	118,17
C9-C8-N1	125,1 (3)	123,22	122,93
F1-C3-C2	118,4 (3)	118,34	118,27
F1-C3-C4	119,0 (3)	119,49	119,62
C2-C3-C4	122,7 (3)	122,16	122,09
C4-C5-C6	120,9 (3)	121,43	121,89
C5-C4-C3	118,6 (3)	118,33	117,96
C5-C4-Br1	121,4 (2)	121,11	121,06

Çizelge 4.9. (Devam) (II) molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
C12-C11-C14	120,8 (3)	120,79	120,62
C10-C11-C14	121,8 (3)	121,41	121,63
N1-C7-C6	120,7 (3)	122,03	123,01
C3-C2-C1	119,5 (3)	119,57	119,66
C10-C9-C8	119,9 (3)	120,25	120,26
C9-C10-C11	121,9 (3)	121,45	121,39
C13-C12-C11	121,6 (3)	121,32	121,36
C12-C13-C8	120,6 (3)	120,46	120,36
Burulma açıları (°)			
O1-C1-C6-C7	1,1 (4)	0,09	0,13
C2-C1-C6-C7	-179,0 (3)	-179,98	-179,89
C7-N1-C8-C13	173,1 (3)	146,20	138,03
C7-N1-C8-C9	-8,5 (4)	-36,03	-44,31
C7-C6-C5-C4	179,5 (3)	179,99	179,90
C6-C5-C4-Br1	179,4 (2)	-179,95	-179,97
F1-C3-C4-C5	-178,9 (3)	179,98	-179,99
F1-C3-C4-Br1	1,4 (4)	0,02	0,00
C2-C3-C4-Br1	-179,4 (2)	-179,96	-179,99
C8-N1-C7-C6	177,6 (2)	177,34	178,46
C5-C6-C7-N1	-178,8 (3)	179,25	179,08
C1-C6-C7-N1	0,9 (4)	-0,57	-0,94
F1-C3-C2-C1	179,4 (3)	-179,97	-179,99
O1-C1-C2-C3	179,2 (3)	179,82	179,93
N1-C8-C9-C10	-177,6 (3)	-179,37	-179,26
C14-C11-C10-C9	179,0 (3)	179,96	179,94
C14-C11-C12-C13	-179,0 (3)	-179,34	-179,50
N1-C8-C13-C12	177,7 (3)	-179,88	179,82

Çizelge 4.9. incelendiğinde deneysel ve kuramsal sonuçların uyum içinde olduğu görülebilir. Hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içinde olduğunu anlamak için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur ve bu grafikler Şekil 4.12.'de

verilmiştir. Korelasyon grafikleri incelendiğinde, bağ uzunluklarında uyum değeri YFK için 0,99661 iken HF için bu değer 0,9905 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre YFK yöntemi bağ uzunluklarını elde etmede HF'den daha iyi sonuç vermiştir. Bağ açıları için uyum değerleri YFK için 0,77352 ve HF için 0,71817 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak YFK yöntemi hem bağ uzunlukları ve hem de bağ açılarını hesaplamada HF'ye göre daha yakın sonuçlar vermiştir.



Sekil 4.12. (II) molekülünün korelasyon grafikleri

4.2.3. (II) Molekülünün elektronik özellikleri

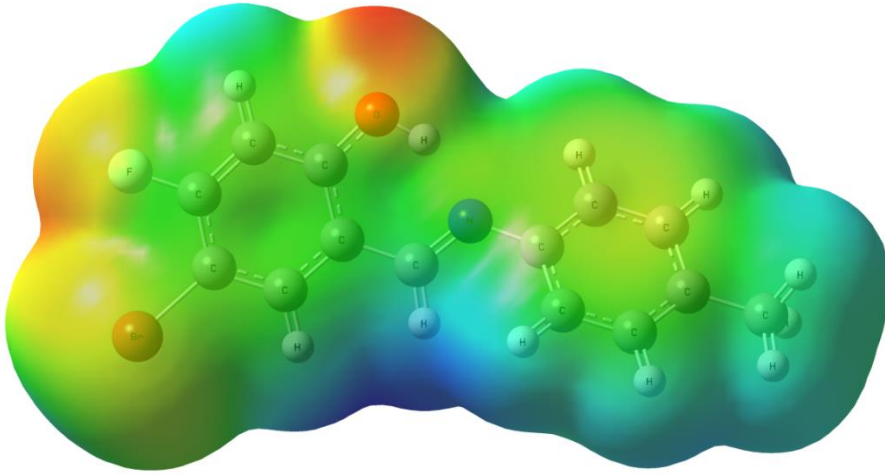
(II) molekülünün her bir atom üzerindeki Mulliken yük dağılımı, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası ve dipol momentini araştırılmıştır. Moleküle ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. (II) molekülünün Mulliken yükleri (e)

Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
F1	-0,134	-0,170	C12	0,051	0,127
Br1	-0,125	-0,210	C13	0,033	0,236
O1	-0,288	-0,383	C14	0,530	-0,565
N1	0,065	0,076	H1	0,456	0,467
C1	-0,872	-1,138	H2	0,220	0,270
C2	0,475	0,589	H5	0,229	0,296
C3	-0,816	-1,023	H7	0,120	0,170
C4	0,568	0,826	H9	0,158	0,198
C5	-1,184	-1,114	H10	0,148	0,192
C6	1,158	1,208	H12	0,187	0,222
C7	0,126	0,152	H13	0,149	0,195
C8	-0,197	-0,548	H14A	0,150	0,153
C9	-0,233	-0,221	H14B	0,159	0,156
C10	-0,493	-0,554	H14C	0,159	0,156
C11	0,260	0,238			

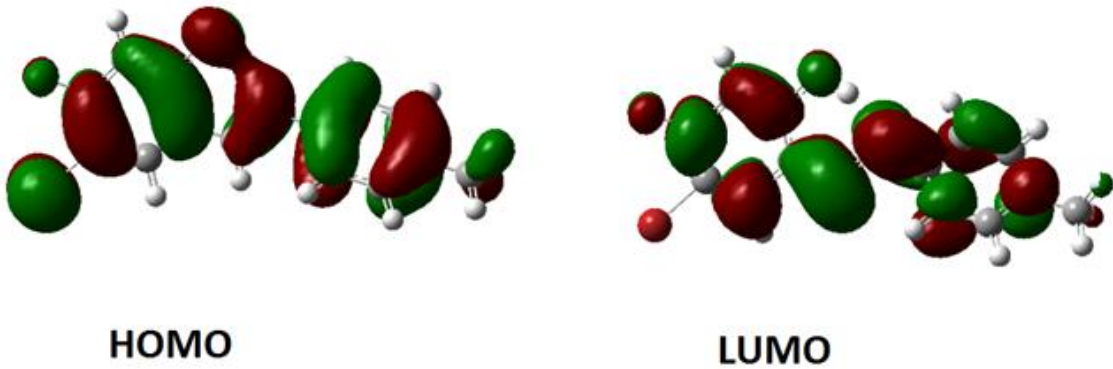
Çizelge 4.10. ile verilen yük dağılımları incelendiğinde, elektronegatif flor, brom ve oksijen atomlarının negatif yükle yüklü olduğu tespit edilmiştir. Hidrojen atomları ise pozitif yüklüdür. C1 atomu en negatif yüke sahiptir.

(II) molekülünün MEP haritası, YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.13.'de verilmiştir. Şekil 4.13. incelendiğinde, negatif elektrostatik potansiyel bölgeleri flor, brom ve oksijen atomları üzerinde olduğu görülebilir. MEP haritası üzerinde en negatif MEP O1 atomu üzerinde gözlenmiştir. Diğer negatif MEP değerleri Br1 ise F1 atomları etrafındaki bölge üzerinde gözlenmiştir. O1 atomu üzerindeki MEP değeri -0,033 a.b. ve F1 atomu üzerindeki MEP değeri -0,027 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre, O1 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise H7 ve H5 atomları arasındaki bölgede görülmüştür ve MEP değeri +0.032 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu bölge ise nükleofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir.



Şekil 4.13. (II) molekülüne ait MEP görünümü

(II) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) YFK/B3LYP yönteminden elde edilmiştir ve Şekil 4.14.'de verilmiştir. HOMO, en yüksek enerjili işgal edilmiş dolu orbital olarak adlandırılır. LUMO ise en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital olarak adlandırılır. HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla $-6,323$ eV ve $-2,294$ eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ise $4,029$ eV olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.14. (II) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü

(II) molekülünün toplam elektronik enerjisi ve dipol momentini sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak $-1157,4686717$ Hartree ve $6,658$ Debye ve HF yöntemi kullanılarak $-1152,2616259$ Hartree ve $6,517$ Debye olarak elde edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, (*E*)-4-bromo-5-metoksi-2-((*p*-tolilimino)metil)fenol (I) ve (*E*)-4-bromo-5-floro-2-((*p*-tolilimino)metil)fenol (II) 2-hidroksi Schiff baz bileşiklerinin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. HF ve YFK yöntemleri kullanılarak moleküller üzerinde kuramsal hesaplamalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca, moleküllerin Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri, MEP haritaları ve dipol momentleri kuramsal hesaplama yoluyla belirlenmiştir.

5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri

Bu tez çalışmasında iki adet 2-hidroksi Schiff baz bileşiğinin yapısı X-ışınları kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır. (I) ve (II) moleküllerinin tautomerik formları, bağ parametreleri, birim hücre içindeki şekillenimleri deneysel olarak elde edilmiştir.

(I) ve (II) moleküllerinin kristal yapısında O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı gözlenmiştir. Ayrıca moleküllerde fenolik C-O bağ uzunlukları tek bağ karakteri gösterirken imin C=N bağ uzunlukları çift bağ karakteri göstermektedir. Bu durum (I) ve (II) moleküllerinin enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. (I) ve (II) moleküllerinin bu bağ uzunluk karşılaştırmaları Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Ayrıca her iki molekülde de ortak olan C-Br bağ uzunlukları da Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

(I) molekülünün kristal yapısında, molekül içi O1-H1...N1 bağı gözlenmiş olup S(6) halka motifi oluşturmaktadır. Ayrıca moleküllerarası C15-H15B...Cg1 (π -halka) hidrojen bağı gözlenmiştir. Burada Cg, sentroid olup C8/C13 fenil halkasını temsil etmektedir. (II) molekülünün kristal yapısında, molekül içi ve moleküller arası O-H...N and C-H...F hidrojen bağları gözlenmiştir. O1-H1...N1 hidrojen bağı S(6) halka motifi oluşturmaktadır. (II) molekülünün kristal yapısında, moleküller arası C14-H14B...F1 hidrojen bağları b eksenini doğrultusunda C(13) zincir yapısı oluşturacak şekilde molekülleri birbirine bağlamaktadır. Ayrıca moleküllerarası C14-H14C...Cg2 (π -halka) hidrojen bağı gözlenmiştir. Burada Cg2, sentroid olup C8/C13 fenil halkasını temsil etmektedir.

Çizelge 5.1. (I) ve (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ uzunluğu	Deneysel	Hesaplanan		Deneysel	Hesaplanan	
	Molekül (I)	YFK	HF	Molekül (II)	YFK	HF
C1-O1	1,348 (3)	1,338	1,324	1,334 (3)	1,336	1,322
C7=N1	1,279 (4)	1,289	1,260	1,286 (4)	1,287	1,258
C4-Br1	1,889 (3)	1,911	1,895	1,886 (3)	1,905	1,889

(I) ve (II) moleküllerinin aromatik halkaları arasındaki dihedral açı değerleri sırasıyla $5,92(15)^\circ$ ve $9,13(14)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu açı değerlerinde moleküller hemen hemen düzlemsel olup termokromik özellik gösterdikleri söylenebilir [10].

(I) ve (II) moleküllerinin kuramsal hesaplamalar ile elde edilen geometrileri karşılaştırıldığında her iki molekül içinde YFK yönteminin bağ uzunluk ve bağ açı değerlerini elde etmede HF yönteminden daha başarılı olduğu görülmüştür. Çizelge 5.1. incelenecek olursa hesaplanan sonuçların deneysel değerlerden biraz farklı olduğu görülebilir. Bunun nedeni olarak kuramsal hesaplamaların gaz fazında ve deneysel verilerin katı fazda olduğu düşünülebilir. Farklılıklara rağmen hem YFK ve hem de HF yöntemi moleküler parametreleri elde etmede tatminkar sonuçlar sunmaktadır.

5.1.2. Elektronik özellikler

(I) ve (II) moleküllerine ait Mulliken yük dağılımları ve MEP haritalarına göre, negatif yüklerin ve negatif potansiyellerin elektronegatif atomlar üzerinde olduğu gözlenmiştir. Moleküller üzerindeki en negatif potansiyel bölgesinin her iki molekülde de fenolik O1 atomu üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre (I) ve (II) molekülleri kullanılarak bir metal kompleksi oluşturulmak istendiğinde O1 atomunun bulunduğu bölge reaksiyon için en uygun bölge olacaktır. Buna karşın pozitif potansiyel bölgeleri hidrojen atomları etrafında gözlenmiştir. Bu bölgeler nükleofilik reaksiyon mekanizmasının olabileceği bölgeleri işaret ederler.

HOMO-LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkı molekülün kararlı olup olmadığını belirlemede yol gösterir. Eğer HOMO-LUMO arası enerji farkı büyük ise

molekül kararlı ve daha az reaktiftir [45]. (I) molekülünün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 3,942 eV iken (II) molekülde bu değer 4,029 eV olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, (II) molekülü (I) molekülünden daha kararlı ve daha az reaktiftir.

(I) molekülünün dipol momenti sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak 6,935 Debye ve HF yöntemi kullanılarak 7,138 Debye ve (II) molekülü için sırasıyla YFK yöntemi ile 6.658 Debye ve HF yöntemi ile 6.517 Debye olarak elde edilmiştir. olarak elde edilmiştir. (I) molekülünün dipol momenti (II) molekülünün dipol momentinden daha büyüktür. Bu nedenle (I) molekülünün kutuplanabilirliği (II)'den daha fazladır.

5.2. Öneriler

Araştırılan moleküllerin bundan sonraki çalışmalarında IR, UV, NMR ve Raman spektrumları ele alınabilir. Kuramsal hesaplamalar diğer korelasyon yöntemleri kullanılarak tekrar ele alınabilir.

KAYNAKLAR

1. Frisch, M.J. et al., (2011). *Gaussian 09, revision C.01*. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
2. Foresman, J.B., Frisch, A.M. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Gaussian Inc., Pittsburgh.
3. Singh R.V. and Biyala M.K. (2006). Structural Studies with Antimicrobial and Antifertility Activity of a Monofunctional Bidentate Ligand with its Boron(III), Palladium(II), and Platinum(II) Complexes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181, 1477-1491.
4. Chohan, Z.H., Arif, M., Shafiq, Z., Yaqub, M. and Supuran, C.T. (2006). *In vitro* antibacterial, antifungal & cytotoxic activity of some isonicotinoylhydrazide Schiff's bases and their cobalt (II), copper (II), nickel (II) and zinc (II) complexes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21, 95-103.
5. Parekh, H.M., Panchal, P.K. and Patel, M.N. (2006). *In vitro* fungitoxic activity of some Schiff bases and their oxovanadium(IV) complexes. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 88, 579-586.
6. Adsule, S., Barve, V., Chen, D., Ahmed, F., Dou, Q.P., Padhye, S., and Sarkar, F.H. (2006). Novel Schiff Base Copper Complexes of Quinoline-2 Carboxaldehyde as Proteasome Inhibitors in Human Prostate Cancer Cells. *Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 7242-7246.
7. Zhong, X., Yi, J., Sun, J., Wei, H.L., Liu, W.S. and Yu, K.B. (2006). Synthesis and crystal structure of some transition metal complexes with a novel bis-Schiff base ligand and their antitumor activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41, 1090-1092.
8. Garcia-Friaza, G., Fernandez-Botello, A., Perez, J.M., Prieto, M.J. and Moreno, V. (2006). Synthesis and characterization of palladium(II) and platinum(II) complexes with Schiff bases derivatives of 2-pyridincarboxyaldehyde. Study of their interaction with DNA. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1368-1377.
9. Tanak, H., Ağar, A. and Büyükgüngör, O. (2012). Quantum-chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies of (E)-2-[(2-Bromophenyl)iminomethyl]-4-trifluoromethoxyphenol. *Spectrochimica Acta Part A*, 87, 15-24.

10. Hadjoudis, E. and Mavridis, I. M. (2004). Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. *Chemical Society Reviews*, 33, 579-588.
11. Alarcon, S.H., Pagani, D., Bacigalupo, J. and Olivieri, A.C. (1999). Spectroscopic and semiempirical MO study of substituent effects on the intramolecular proton transfer in anils of 2-hydroxy benzaldehyde. *Journal of Molecular Structure*, 475, 233-240.
12. Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N. and Ülkü, D. (2000). Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidene methylamine. *Journal of Molecular Structure*, 524, 241-250.
13. Ogawa, K. and Harada, J. (2003). Aggregation controlled proton tautomerization in Salicylidene anilines. *Journal of Molecular Structure*, 647, 211-216.
14. Tanak, H., Agar, A.A. and Büyükgüngör, O.(2013). Combined experimental and DFT computational studies on (E)-1-(5-nitrothiophen-2-yl)-N-[4-(trifluoromethyl)phenyl] methanimine. *Journal of Molecular Structure*, 1048, 41-50.
15. Tanak, H., Agar, A.A. and Büyükgüngör, O.(2014). Experimental (XRD, FT-IR and UV-Vis) and theoretical modeling studies of Schiff base (E)-N'-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-2-phenoxyaniline. *Spectrochimica Acta Part A*, 118, 672-682.
16. Aydoğan, Ş. (2014). *Katihal Fiziği*. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara,5.
17. Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. And Catti M. (1992). *Fundamentals of Crystallography*. New York: Oxford University Press.
18. Cullity, B.D. and Stock, S.R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction* (3rd Edition). New Jersey: Prentice Hall.
19. Özdemir, N. (2010). Bazı piridin-2,6-diimin metal komplekslerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi, Yayımlanmamış Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
20. Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley Sons Ltd., 26-38.
21. Born, M. and Oppenheimer, J.R. (1927). Zur Quanten theorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84, 457-484.
22. Baerends, E.J. and Gritsenko, O.V. (1997). A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 5383-5403.
23. Kohn, W. and Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review A*, 140,1133-1138.

24. Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation energy Formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789.
25. Stevens, P.J., Devlin, F.J., Chablowski, C.F. and Frisch, M.J. (1994). Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 11623-11627.
26. Hinchliffe, A. (1987). *Ab-initio Determination of Molecular Properties*. Bristol:UK, 164.
27. Leach, R.A. (2001). *Molecular Modeling: Principles and Applications* (2nd Edition), England: Pearson Education Limited.
28. Lewars, E. (2003). *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 471.
29. Tanak, H. (2010). Schiff bazı ve nitril içeren bazı moleküllerin enerjilerinin, yapılarının ve elektriksel özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi, Yayımlanmamış Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
30. Hussein, W., Walker, C.G., Peralta-Inga, Z. and Murray, J.S. (2001). Computed electrostatic Potentials and average local ionization energies on the molecular surfaces of some tetracyclines. *International Journal of Quantum Chemistry*, 82, 160-169.
31. Mulliken, R.S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. *Journal of Chemical Physics*, 23, 1833-1840.
32. Fleming, I. (1976). *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. London: Wiley.
33. Allen, F.H., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen, A.G. and Taylor, R. (2004). *Typical interatomic distances: organic compounds. International Tables for Crystallography*, Vol. C, (Editör: E. Prince), 3. baskı, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 790-811.
34. Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, Germany.
35. Sheldrick, G.M. (1997). *SHELXL97, Program for crystal structure refinement*. University of Göttingen, Germany.
36. Farrugia, L.J. (1997). ORTEP-3 for Windows a version of ORTEP-3 with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565.

37. Spek, A.L. (2008). *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*. Utrecht University, Utrecht, NL.
38. Farrugia, L.J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
39. Dennington II, R., Keith, T. and Millam, J. (2009). *GaussView Version 5.0*. Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
40. Yıldırım, A.O., Gülsu, M. and Albayrak, Ç. (2018). Synthesis, crystal structure and computational studies of a new Schiff base compound: (E)-4-bromo-2-ethoxy-6-[(2-methoxyphenyl)-imino]methyl}phenol. *Acta Crystallographica E*, 74, 319–322.
41. Ha, K. (2011). 4-Bromo-2-[(pyridin-3-ylmethyl)imino]-methyl}phenol. *Acta Crystallographica E*, 67, o518.
42. Bernstein, J., Davies, R. E., Shimoni, L., Chang, N.L. (1995). Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angewandte Chemie*, 34, 1555-1573.
43. Tanak, H. (2010). Quantum chemical computational studies on 2-methyl-6-[2-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]phenol. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 950, 5-12.
44. Bolboaca, S.D. and Jantschi, L. (2008). Modelling the property of compounds from structure: statistical methods for models validation. *Environmental Chemistry Letters*, 6, 175-181.
45. Tanak, H. (2014). Molecular structure, spectroscopic (FT-IR and UV-Vis) and DFT quantum-chemical studies on 2-[(2,4-Dimethylphenyl)iminomethyl]-6-methylphenol. *Molecular Physics*, 112, 1553-1565.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı : Melek KOCA
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum tarihi ve yeri : 14.02.1992- İzmir
Medeni hali : Bekar
e-posta : melekka92@gmail.com



Eğitim Derecesi

Okul/Program

Mezuniyet Yılı

Lisans

Amasya Üniversitesi

2015

Yabancı Dili

İngilizce

Bilimsel Faaliyetler(Yayımlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

1. Experimental and Computational Studies of 4-Bromo-5-methoxy-2((p-tolylimino)methyl)phenol, (2018)