



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

**BAZI ORGANİK SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜLER  
YAPILARININ DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLER İLE  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İlhan BOZKURT**

**AĞUSTOS**

**BAZI ORGANİK SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜLER  
YAPILARININ DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLER İLE  
İNCELENMESİ**

**İlhan BOZKURT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Danışman**

**Doç. Dr. Meryem EVECEN**

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2019**

İlhan BOZKURT tarafından hazırlanan .....  
.....” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ/OY  
ÇOKLUĞU ile Amasya Üniversitesi ..... Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Meryem EEEECEN

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 EEEECEN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Aileme...

## 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 bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İlhan BOZKURT

.... /.../2019

BAZI ORGANİK SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ  
DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

İlhan BOZKURT

AMASYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2019

ÖZET

Bu tez çalışmasında, ilk defa sentezlenmiş organik Schiff baz (Z)-4-brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol ve (Z)-4-brom-2-(((2,4-dimetoksifenil)imino)metil)-5-florofenol bileşiklerinin yapısal ve titreşimsel özellikleri deneysel ve kuantum mekaniksel metodlarla incelenmiştir. Bu bileşiklerin kristal yapıları SHELXS-97 çözüm ve SHELXL-97 arıtım programı kullanılarak elde edilmiştir. Yapı çözümlenmeleri ile her iki kristalin geometrik parametreleri, molekül içi ve moleküllerin birbirleriyle etkileşimleri incelenmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplamalar ise Gaussian 09W paket programı ile yapılmış GausView 5.0 ara yüzü ile görselleştirilmiştir. Tüm kuramsal hesaplamalar B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Moleküllerin enerjileri, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyelleri, mulliken yük dağılımları ve termodinamik özellikleri kuramsal hesaplamalarla elde edilmiştir. Ayrıca doğrusal olmayan optik özellikler incelenmiş ve teorik olarak yorumlanmıştır. Her iki molekülün optik özellik gösterdiği görülmüştür. Deneysel ve kuantum mekaniksel sonuçların birbiriyle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Sayfa Adedi : 73  
Anahtar Kelimeler : Schiff baz, kristal, titreşim, YFK  
Danışman : Doç. Dr. Meryem EVECEN

INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURES OF SOME ORGANIC SCHIFF  
BASE COMPOUNDS BY EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

(M.Sc.Thesis)

İlhan BOZKURT

AMASYA UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2019

ABSTRACT

In this thesis study, the structural and vibrational properties of Schiff bases (*Z*)-4-bromo-5-floro-2-((3-nitrophenilamino)methyl)phenol and (*Z*)-4-bromo-2-(((2,4-dimethoxyphenyl)imino)methyl)-5-fluorophenol compounds, which were synthesized for the first time, were investigated by experimental and quantum mechanical methods. The crystal structures of these compounds were obtained by using SHELXS-97 analysis and SHELXL-97 refinement software. The geometric parameters, intramolecular and intermolecular interactions for both crystals were investigated by structural analysis. Quantum mechanical calculations were made by a package program, Gaussian 09W, and visualized by Gaus View 5.0 interface. All computational calculations were carried out by using B3LYP/6311++G(d,p) basis set. The energies of molecules, boundary orbitals, molecular electrostatic potentials, mulliken charge distributions and thermodynamic properties were obtained by computational calculations. Besides, non-linear optical properties were also calculated and interpreted theoretically. Both molecules have an exceptionally good non-linear optical behavior. It's seen experimental and quantum mechanic results were agreement each other.

Page number : 73  
Key Words : Schiff base, crystal, vibrational, DFT  
Supervisor : Assoc. Prof. Meryem EVECEN

## ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bana gösterdiği katkı ve desteklerinden dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Meryem EVECEN'e, çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Metin ORBAY'a, Sayın Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN'a, Sayın Prof. Dr. Hasan TANAK'a, Sayın Doç. Dr. Emine ALDIRMAZ'a teşekkür ederim.

Bu süreçte hep yanımda olan başta Aydın KESGİN olmak üzere, Naciye KOCA'ya, tüm dostlarıma ve aileme, teşekkür ederim.





## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. X-Işınları.....	4
2.2. X-Işını Madde Etkileşimi ve Bragg Kanunu.....	6
2.3. X-Işını Kırınımı ile Kristal Yapı Tayini.....	7
2.4. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi.....	11
2.5. Moleküler Titreşim Çeşitleri.....	11
2.6. Moleküler Modelleme ve Kuantum Mekaniksel Yöntemler.....	14
2.6.1. Schrödinger denklemi.....	14
2.6.2. Hartree-Fock yöntemi.....	15
2.6.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı .....	18
2.6.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK).....	19
2.6.5. B3LYP fonksiyoneli .....	20
2.7. Baz Setleri.....	21
2.7.1. Slater tipi orbitaller.....	22
2.7.2. Gaussian tipi orbitaller.....	22
2.7.3. Minimal baz setleri.....	22
2.7.4. Çift zeta, üçlü zeta baz setleri .....	23
2.7.5. Bölünmüş değerlikli baz seti.....	23

	<b>Sayfa</b>
2.7.6. Kutuplanmış baz setleri.....	23
2.7.7. Yaygın baz setleri.....	24
2.8. Spektroskopik Özellikler.....	24
2.9. Elektronik Özellikler.....	25
2.9.1. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) .....	25
2.9.2. Atomik yük dağılımı .....	25
2.9.3. Doğrusal olmayan optik özellikler.....	26
2.9.4. Sınır değer orbital.....	27
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....</b>	<b>28</b>
3.1. Kristal Sentezi.....	28
3.2. Ölçüm Sistemleri.....	28
3.2.1. X-ışını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi.....	28
3.2.2. FT-IR ölçümleri.....	28
3.3. Kuramsal Hesaplamalar.....	28
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>30</b>
4.1. (Z)-4-Brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol (BFNP) Molekülünün Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi.....	30
4.1.1. BFNP kristalinin elde edilişi .....	30
4.1.2. BFNP kristalinin optimize edilmiş geometrisi.....	30
4.1.3. BFNP kristalinin IR çalışmaları .....	37
4.1.4. BFNP kristalinin sınır değer orbital analizi .....	39
4.1.5. BFNP kristalinin moleküler elektrostatik potansiyeli.....	40
4.1.6. BFNP kristalinin atomik yük dağılımı .....	41
4.1.7. BFNP kristalinin doğrusal olmayan optik özellikleri.....	42
4.1.8. BFNP kristalinin termodinamik özellikleri.....	43
4.2. (Z)-4-Brom-2-(((2,4-dimetoksifenil)imino)metil)-5-florofenol (BDMF) Molekülünün Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi.....	45
4.2.1. BDMF kristalinin elde edilişi .....	45
4.2.2. BDMF kristalinin optimize edilmiş geometrisi.....	45

	<b>Sayfa</b>
4.2.3. BDMF kristalinin IR çalışmaları .....	52
4.2.4. BDMF kristalinin sınır değer orbital analizi .....	54
4.2.5. BDMF kristalinin moleküler elektrostatik potansiyeli.....	55
4.2.6. BDMF kristalinin atomik yük dağılımı .....	56
4.2.7. BDMF kristalinin doğrusal olmayan optik özellikleri.....	57
4.2.8. BDMF kristalinin termodinamik özellikleri .....	58
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>60</b>
5.1. Sonuçlar .....	60
5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri .....	60
5.1.2. IR çalışmaları.....	62
5.1.3. Elektronik özellikler.....	63
5.2. Öneriler.....	64
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>66</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>73</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.1. BFNP molekülünün kristal veri ve yapı arıtma parametreleri .....	32
Çizelge 4.2. BFNP molekülünün hidrojen bağı geometrisi .....	33
Çizelge 4.3. BFNP molekülünün seçilmiş bağ uzunlukları .....	34
Çizelge 4.4. BFNP molekülünün seçilmiş bağ açıları .....	35
Çizelge 4.5. BFNP molekülünün seçilmiş burulma açıları .....	36
Çizelge 4.6. BFNP molekülünün bazı deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları.....	38
Çizelge 4.7. BFNP molekülünün $\mu$ , $\alpha$ ve $\beta$ değerleri .....	43
Çizelge 4.8. BFNP molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri.....	44
Çizelge 4.9. BDMF molekülünün kristal veri ve yapı arıtma parametreleri .....	47
Çizelge 4.10. BDMF molekülünün hidrojen bağı geometrisi .....	48
Çizelge 4.11. BDMF molekülünün seçilmiş moleküler bağ uzunlukları .....	49
Çizelge 4.12. BDMF molekülünün seçilmiş bağ açıları .....	50
Çizelge 4.13. BDMF molekülünün seçilmiş burulma açıları .....	51
Çizelge 4.14. BDMF molekülünün bazı deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları.....	53
Çizelge 4.15. BDMF molekülünün $\mu$ , $\alpha$ ve $\beta$ değerleri .....	58
Çizelge 4.16. BDMF molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri.....	59
Çizelge 4.17. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı bazı parametreleri .....	61
Çizelge 4.18. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı titreşim modları.....	62
Çizelge 4.19. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı sınır değer orbital değerleri..	63
Çizelge 4.20. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı NLO değerleri .....	64
Çizelge 4.21. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı termodinamik $R^2$ değerleri ..	64

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. X-ışını tüpü.....	5
Şekil 2.2. Bragg yasasının temsili gösterimi.....	7
Şekil 2.3. Gerilme titreşimleri: Simetrik gerilme (a), asimetrik gerilme (b) .....	12
Şekil 2.4. Açık bükülmesi titreşimleri.....	13
Şekil 2.5. Düzlem dışı açı bükülmesi titreşimi örneği.....	14
Şekil 2.6. Sınır orbitalleri .....	27
Şekil 4.1. BFNP molekülünün kimyasal diyagramı .....	30
Şekil 4.2. BFNP molekülünün ORTEP-III diyagram (a) ve teorik geometrik yapısı (b).....	31
Şekil 4.3. BFNP molekülünün enol-imin veya keto-amin grubunu gösteren diyagramı .....	32
Şekil 4.4. BFNP molekülünün hidrojen bağları paket diyagramı .....	33
Şekil 4.5. BFNP molekülünün bağ uzunluğu ve bağ açılarının deneysel ve teorik değişim grafiği.....	36
Şekil 4.6. BFNP molekülünün IR spektrumu deneysel grafiği .....	39
Şekil 4.7. BFNP molekülünün hesaplanan HOMO-1 ve LUMO+1 için enerji değerleri	40
Şekil 4.8. BFNP molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey görseli .....	41
Şekil 4.9. BFNP molekülünün Mulliken atomik yük grafiği .....	42
Şekil 4.10. BFNP molekülünün termodinamik fonksiyon ve sıcaklık değişim grafiği .....	44
Şekil 4.11. BDMF molekülünün kimyasal diyagramı.....	45
Şekil 4.12. BDMF molekülünün ORTEP-III diyagram (a) ve teorik geometrik yapısı (b)...	46
Şekil 4.13. BDMF molekülünün enol-imin veya keto-amin grubunu gösteren diyagramı ...	47
Şekil 4.14. BDMF molekülünün hidrojen bağları paket diyagramı.....	48
Şekil 4.15. BDMF molekülünün bağ uzunluğu ve bağ açılarının deneysel ve teorik değişim grafiği .....	51
Şekil 4.16. BDMF molekülünün IR spektrumu deneysel grafiği .....	54
Şekil 4.17. BDMF molekülü için hesaplanan HOMO-1 ve LUMO+1 için enerji değerleri	55
Şekil 4.18. BDMF molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey görseli .....	56
Şekil 4.19. BDMF molekülünün Mulliken atomik yük grafiği .....	57
Şekil 4.20. BDMF molekülünün termodinamik fonksiyon ve sıcaklık değişim grafiği.....	59

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

$d$	İki düzlem arası uzaklık
$\lambda$	Dalgaboyu
$\theta$	Açı
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
$v_s$	Simetrik gerilme
$v_{as}$	Asimetrik gerilme
$\gamma$	Sallanma
$\omega$	Dalgalanma
$\beta$	Bükülme
$\tau$	Burulma
$\alpha$	Makaslama
$\delta$	Kıvrılma

### Kısaltmalar

### Açıklama

<b>MM</b>	Moleküler Mekanik
<b>KM</b>	Kuantum Mekanik
<b>MO</b>	Moleküler Orbital
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>YFK</b>	Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
<b>STO</b>	Slater Tipi Orbitaller
<b>GTO</b>	Gaussian Tipi Orbitaller
<b>MEP</b>	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
<b>NLO</b>	Doğrusal Olmayan Optik
<b>HOMO</b>	Dolu En Yüksek Enerjili Moleküler Orbital
<b>LUMO</b>	Boş En Düşük Enerjili Moleküler Orbital
<b>B3LYP</b>	Lee Yang Parr kolerasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli
<b>BFNP</b>	(Z)-4-Brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol
<b>BDMF</b>	(Z)-4-Brom-2-(((2,4-dimetoksifenil)imino)metil)-5-florofenol
<b>IR</b>	Kırmızı altı
<b>FT-IR</b>	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
<b>NMR</b>	Nükleer Manyetik Rezonans
<b>UV-Vis</b>	Ultraviyole - Görünür Işık

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda çok sayıda bilim insanı atom ve molekül yapılarının çözümlenmesi ile ilgilenmektedir. Bu doğrultuda çok sayıda kuramsal ve deneysel yöntemler geliştirmek için çalışmaktadırlar. Atom ve moleküllerin özelliklerini, kimyasal tepkimeleri ve bunlarla ilgili işlemleri yapabilmek amacıyla, bilgisayar ortamında molekül oluşturarak bu moleküllerin en kararlı durumuna karşılık gelen fiziksel büyüklükleri hesaplayabilmek için sayısal çözümlene yöntemlerini tercih etmektedirler. Bu hesaplamalar için ilk yapılması gereken, molekülün bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve burulma açılarının belirlenmesidir.

Kristalografi, spektroskopik yöntemler kullanılarak kristal yapı hakkında bir çok bilgi elde edilmesine imkan sağlar. Her spektroskopik yöntem elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerindeki ve farklı frekanslardaki dalgaları kullanmaktadır. X-ışınları da frekansın yüksek olduğu bölgededir ve yapıların incelenmesinde kullanılan en güvenilir ve en iyi sonuç veren elektromanyetik dalgalardır. Bir molekülün üç boyutlu görselleri, bağ yapıları, ayrıntılı ve hassas olarak X-ışını kırınım yöntemiyle atomik düzeyde hesaplanabilmektedir.

Bir molekülün başka özelliklerini de belirlemek için, daha farklı deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılmaktadır. Çok zaman ve maliyet gerektiren deneysel çalışmalar, bilgisayarların ve monitörlerin gelişmesi ile en aza indirilmiştir. Moleküler yazılım programları ile molekülün kimyasal ve fiziksel birçok özelliği hesaplanabilmektedir. Molekülün bu özelliklerinin kuramsal olarak incelenmesine "Moleküler Modelleme" denir. Günümüzde moleküler modelleme ile tıbbi, optik, elektronik, endüstriyel ve tarım alanında birçok ilaç ve malzeme üretilebilmektedir.

*Ab-initio* ve Moleküler Orbital (MO) yöntemleri ile yapılan hesaplamalarda molekülün büyüklüğü arttıkça işlem süresi ve hafıza ihtiyacı da artmıştır. Hesaplamanın doğruluğu ve güvenilirliği bilgisayarın yazılım ve donanımına ve aynı zamanda kullanılan programın da özelliğine göre değişiklik göstermektedir. Bu sebepten dolayı araştırmacılar Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) metodlarını kullanmışlar ve günümüzde de kullanmaya ve daha da geliştirmeye devam etmektedirler. YFK yöntemi, moleküler bir sistemin enerjisini hesaplarken enerjiyi elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ele alır. Moleküler özellikleri hesaplamada gayet başarılıdır. Bunun nedeni elektron korelasyonlarını da

dikkate alınmasıdır [1]. Moleküler orbitaller *ab-initio* hesaplamalarında baz fonksiyonları türünden yazılabilirler. Bu baz fonksiyonları Slater ve Gaussian tipi olarak iki çeşittir. Slater tipi baz setleri integral hesaplamalarında başarılı değildir bu nedenle daha çok Gaussian tipi baz setleri kullanılmaktadır. Moleküler modelleme yöntemleri için bu baz setlerini kullanan paket programlar üretilmiştir. Bu programlardan en çok kullanılan ve iyi sonuçlar veren Gaussian paket programıdır. Bu program Moleküler Mekanik (MM) ve Kuantum Mekaniksel (KM) yöntemleri kullanır ve fizik yasalarını kullanarak moleküler özellikleri matematiksel olarak hesaplar. Gaussian programı ile bir molekülün, yapısı, moleküler orbitalleri, bağ enerjileri, bağ uzunlukları, geometrisi, elektronik enerjisi, dipol momenti, elektrostatik potansiyel yüzeyleri, spektroskopik özellikleri, geçiş enerjileri, atomik yükleri, titreşim frekansları, moleküler elektrostatik potansiyeli, termal özellikleri gibi birçok özelliğini belirleyebiliriz [2, 3].

Bu çalışmada araştırdığımız bileşikler Schiff baz özelliğindedirler. Schiff bazı bileşiklerin molekül içinde veya moleküllerin birbirleriyle hidrojen bağı oluşturma özelliği yüksektir. Bu yapıların çözümlenmesi ve tam anlaşılır olması için kuantum mekaniksel olarak moleküler modelleme yöntemi kullanılmalıdır. Schiff bazlarını ilk olarak 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff sentezlemiştir [4]. 1933 yılında Pfeiffer ligand olarak kullanmıştır. Schiff bazı bileşikler ligand olarak kullanılmaya başlandıktan sonra kullanım alanları artmıştır. Schiff bazları, aldehitlerin veya ketonların primer amin grupları ile reaksiyonu sonucunda su, hidroklorik asit gibi küçük moleküllerin açığa çıkması sonucu oluşan ürünlerdir. Schiff bazları (C=N) çift bağı içeren geniş biyolojik aktivite spektrumuna sahip bileşiklerdir [5, 6]. Schiff bazı bileşikler ve metal kompleksleri, antifungal, antitümör, antiinflamatuvar [7] özelliklere sahip olup; tıpta, ilaç üretiminde, tekstil boyamada, uçak ve uzay endüstrisinde, elektronik endüstrisinde, plastik endüstrisinde, tarımda, bitki büyütülmesinde, kozmetik ve polimer üretiminde ve birçok alanda kullanılmaktadır [8].

Bu çalışmada, (Z)-4-Brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol (BFNP) ve (Z)-4-Brom-2-(((2,4-dimetoksifenil)imino)metil)-5-florofenol (BDMF) Schiff bazı molekülleri deneysel ve kuramsal olarak incelenmiştir. X-ışını tek kristal kırınım yöntemi kullanılarak yapı çözümlenmeleri yapılmıştır. Moleküllerin bazı geometrik parametreleri hesaplanmıştır. Moleküllere ait kuramsal veriler Gaussian 09W paket programı ile elde edilmiştir [9]. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) [10], Lee-Yang-Parr üç parametrelili Becke modeli



(B3LYP) yöntemi ile birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır [11]. Yapı çözümü için SHELX-97 [12] ve görsellerin elde edilmesinde Gauss View 5.0 [13] ve ORTEP-III yazılımı kullanılmıştır [14].

Kuramsal olarak ayrıca moleküler titreşim frekansları, toplam enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) enerji yüzeyleri, Mulliken yük dağılımı, sınır orbitalleri, doğrusal olmayan optik özellikleri ve termodinamik özellikleri incelenmiştir.

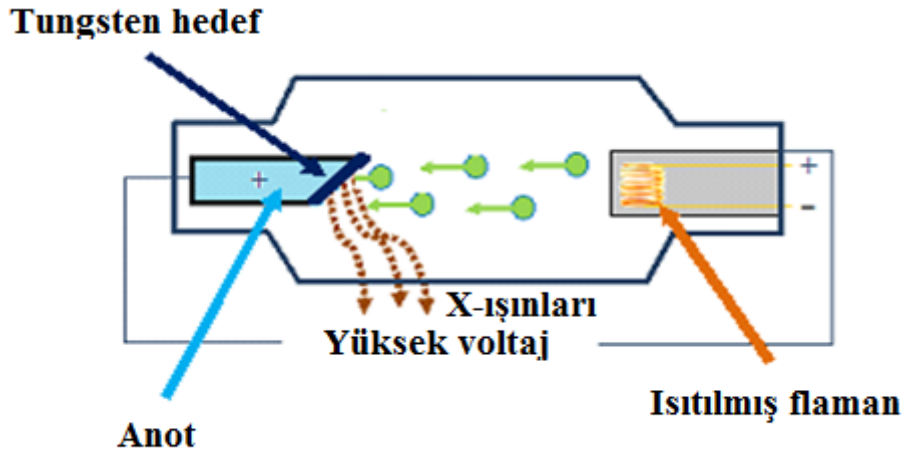


## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. X-Işınları

Günümüzde görüntüleme sistemlerinde temel olarak kullanılan X-ışınlarını Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen 1895'te bulmuştur [15]. W.C. Röntgen normal seviyedeki elektrik gerilimini bobinden geçirip yükseltmiştir ve bu akımı bir Crooks tüpünden geçirerek, tüpten yeteri kadar uzak mesafedeki cam bir kaptaki, içinde baryum bulunan platinsiyenür kristallerine gönderdiğinde kapta ışıdamaların meydana geldiğini gözlemlemiştir. Bu ışıklara hiç bilinmeyen, yeni bir parılda şekli olduğu için "X-ışını" demiştir. Bu yüksek gerilimle oluşan ışıkların farklı cisimlere uygulandığında cisimleri farklı ölçülerde geçebildiğini, fakat kurşun levhaları geçemediğini, bu ışınların kurşun levhalar tarafından soğurulduğunu gözlemlemiştir [16].

X-ışınlarının oluşumunda, X-ışını tüpü kullanılır. X-ışını tüpü başlıca metal koruyucu, havası alınmış cam ya da metal tüp, katot ve anot olarak dört parçaya ayrılabilir. X-ışınının oluşumu, havası boşaltılmış bir tüpte yüksek voltaj ile katottan çıkan elektronların anottaki metale çarpmaları ve madde içerisinde ivme kazanmalarıyla sağlanır. X-ışını tüpü 15 cm genişliğinde ve 35 ile 250 cm uzunluklar arasında olup vakumludur. Tüpün vakumlu olması uzun ömürlü olmasını ve daha verimli ışık elde edilmesini sağlar. Tüp ısıya dayanıklı pyrex camından veya metalden yapılabilir [17]. Akım geçirilen bir iletken tel zamanla ısınır ve bu da katodu ısıtır, katot ısınma sonucunda termoiyonik saçılma şeklinde elektronları bırakır. Metal kısım ve katot arasında kalan kısma yüksek gerilim uygulanarak elektronlar metale doğru hızlandırılır. Anot çubuğun ucundaki metal yüzeyin yaydığı elektronların tüpün dışına çıkabilmesi için yüzeyin elektron demetiyle belirli bir açıda olması gerekmektedir. Burada elektronların hızının azalmadan, karşı kısma varabilmelerini sağlayan havası tamamen boşaltılmış tüptür. İlk durumda elektronların hızı ne kadar büyükse meydana gelen X-ışınları da o kadar şiddetli ve etkili olup, daha kolay ilerleyebilirler. Elektronun enerjisi ve etkileşmesi ne kadar çok olursa frenleme ışınımı da o derece artar. Burada oluşan elektromanyetik ışınımın dalga boyları 0,01 nm ile 10 nm arasında ise bunlar, X-ışını olarak kabul edilir. Elektronların enerjilerinin yaklaşık % 99'u ısı enerjisine % 1 ile % 2 arasında bir enerjide X-ışınlarına dönüşür [18].



Şekil 2.1. X-ışını tüpünün görüntüsü

Bu sınırlar belirlense de elektromanyetik spektrum çizelgesinde alt ve üst sınırlar çokta belirgin değildir ve esneklik gösterebilir. X-ışınlarının bir tarafı gama ışınları ile karışır, bir tarafı da morötesi ışınlarla karışır [19].

**Doğal X-ışınları:** Doğal X-ışını atom çekirdeğinin K enerji kabuğunda elektron tutulması, alfa bozunması, beta bozunması ve iç dönüşüm durumlarının gerçekleşmesiyle oluşur. Enerjisi yüksek olan elektronlar değişik şekillerde dışarıdan atoma gelebilir ya da özel olarak atoma gönderilebilir. Bu elektronlar atomun düşük enerji seviyelerinden, (alt seviyelerden) elektron koparırlar. Karakteristik X-ışınlarının oluşabilmesi için, en iç kabukta elektronlar için boşluk bulunması gereklidir. Yüksek enerji seviyelerinden gelen elektronlar, kopan elektronların yerine geçerler. Bu durumda oluşan enerji fazlalığı X-ışını olarak ortaya çıkar. Karakteristik X-ışınları  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  şeklinde de adlandırılırlar [20].

**Yapay X-ışınları:** Maddeler elektronlarla etkileşebilirler. Protonlarla etkileşebilir ya da iyonlar gibi çok hızlı parçacıklarla etkileşebilirler. Madde bu şekilde, fotonlarla etkileştiğinde çizgi şeklinde olan dalga boyları birbirinden çok farklı olan karakteristik X-ışınları oluşur. Bu ışınlara beyaz X-ışınları da denir [21]. Madde eğer yüklü parçacıklarla etkileşirse de hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları dediğimiz yapay X-ışınları oluşur [22].

## 2.2. X-Işını Madde Etkileşimi ve Bragg Kanunu

Bir kristal üzerine X-ışını göndererek ilk kez kristalde gerçekleşen olayları gözlemleyen Alman Fizikçi Max van Laue olmuştur. Max van Laue, X-ışını önüne koyulan bir kristalin arkasındaki bir filmde karanlık noktalar oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu noktaların nasıl oluştuğu ise İngiliz Fizikçi Sir Lawrence Bragg tarafından keşfedilmiştir. Bragg, kristali oluşturan atomlarla kristalin atom düzlemleri arası uzaklık ile X-ışınlarının düzlemlere geliş açıları arasında ilişki olduğunu ortaya koymuştur [23, 24]. Gelen ışınların yansıması dalga boyuna ve kristalin örgü sabitiyle ilgili değerlere bağlıdır. Işınlar üst üste gelip birbirini kuvvetlendirecek girişim oluştururlarsa kırınım olayı gerçekleşir

1913 yılında da W. L. Bragg X-ışını kırınım noktalarını matematiksel olarak ifade etmiştir. Monokromatik bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düşürülür. O kristaldeki paralel düzlemdeki atomlar tarafından saçılmaya uğrarlar. Her düzlem X-ışınlarının sadece az bir miktarını yansıtır ve yansıma ancak gelme açısı uygun değerler alındığında meydana gelir. Bu değerler ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemlerinden yansıtılan ışınlar girişimi kuvvetlendirecek şekilde üst üste geldiklerinde kırınım oluştururlar [25, 26].

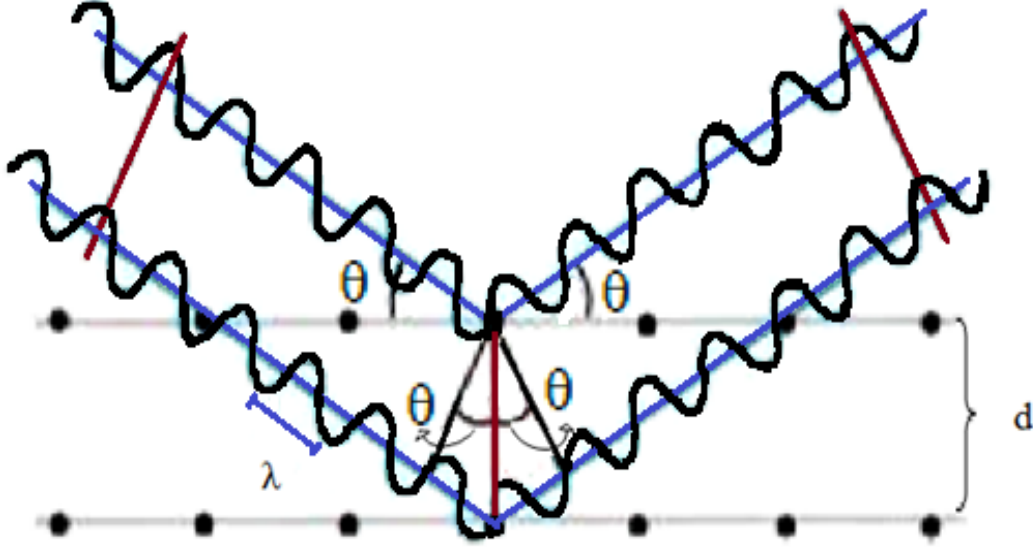
Şekil 2.2’de gösterilen  $d$  aralıklı paralel örgü düzlemleri üzerine  $\theta$  açısıyla düşürülen dalga demeti esnek yansıma yapar. İki komşu düzlemden yansıyan ışınların aralarındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur ve yapıcı girişim olayının oluşması bu yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olmasıyla mümkündür. Şekil 2.2’de bu durum gösterilmiştir

Kendi adıyla belirtilen yasa ile Bragg, kristallerdeki atom düzlemleri arası mesafenin X-ışınlarını en şiddetli biçimde yansıyabilmeleri için geliş açılarının belirli bir değerde olması gerektiğini ortaya koymuştur. Bragg, kristaldeki atomların elektronlar tarafından saçıldığını belirlemiştir [27].

Bragg kırınım şartı;

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

şeklinde yazılabilir.  $\lambda$ , ışının dalga boyudur;  $n$ , yansıma derecesi ve  $d$ , düzlemlerin arasındaki mesafedir.  $\theta$  ise Bragg saçılma açısıdır.  $\sin\theta \leq 1$  olmalıdır. Bragg yasası, sadece  $\lambda \leq 2d$  olması durumunda gerçekleşir [28].



Şekil 2.2. Bragg yansımasının temsili gösterimi

### 2.3. X-Işını Kırınımı ile Kristal Yapı Tayini

Kırınım yöntemlerinden X-ışını, elektron ve nötron kırınımını kullanarak kristaller hakkında istediğimiz bir bilgiye ulaşabiliriz. Kristalin yapısını, saflığını, doğrultularını ve örgü sabitlerini belirleyebiliriz. Birim hücre parametreleri  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  değerlerini, birim hücre başına kaç atom veya molekül düştüğünü hesaplayabiliriz. X-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapı analizindeki asıl amaç ise kristalin yapısının ayrıntılı bir şekilde resminin atomik düzeyde oluşturulmasıdır. Konumları belirlenen atomların birbirlerine uzaklıkları, bağ açıları, burulma açıları, titreşim durumlarını, moleküle ait diğer tüm özellikler belirlenebilir [29]. Kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetleri, atomların elektron sayılarına ve bir atomun birim hücre içindeki konumuna bağlıdır. Kristallerin yapı analizi için değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bir kristalin atomik düzeydeki yapısını belirleyen en iyi ve başarılı yöntem X-ışını kırınım yöntemidir.

Bir kristal örgüyü oluşturan en küçük yapı birim hücredir. Birim hücrelerin üç boyutlu bir

periyodiklik altında birleşmesiyle kristal örgü oluşur. Bu periyodiklik, kristale gelen X-ışını demetinin belli doğrultularda yansımaları sağlar. Üç boyutlu periyodiklikten dolayı, bir birim hücreden saçılan ışın demeti tüm kristal için düşünülebilir. Kristal yapı analizinde, saçılan ışın demetleri hesaba katılır. Elde edilen ışın demetleri Bragg yansıma şartını sağlamaktadırlar. Bu ışın demetinin şiddeti ( $I_{hkl}$ ) ve bileşke demetin genliğinin karesi  $|F_{hkl}|^2$  arasında doğru orantı vardır ve bu orantı;

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir [30].  $F_{hkl}$  yapı faktörü olup tüm atomlardan saçılan bileşke genliğin tek elektrondan saçılan dalganın genliğine oranı şeklinde bilinmektedir [31]. Bragg yansıması ışın demeti sonuçları kristalin büyüklüğüne, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, kullanılan deneysel yöntemlere bağlı olarak birçok parametreye sahiptir. Bu sebepten tüm parametreler için şiddetlerde bazı düzeltmelerin yapılması gerekmektedir. Bazı geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapılarak bu orantı;

$$I_{hkl} = k \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot E \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.3)$$

şeklinde bir denklem haline gelir.

k: Skala düzeltme katsayısı

L: Lorentz çarpanı düzeltmesi

P: Kutuplanma düzeltmesi

T: Sıcaklık düzeltmesi

A: Soğurma düzeltmesi

E: Sönüm düzeltmesi

$I_{hkl}$ : Kristalin herhangi bir (h, k, l) indisli düzleminden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti

$F_{hkl}$ : Kristal yapı faktörü'nü belirtmektedir. Burada L geometrik düzeltme faktörü iken, k, P, T, A, E fiziksel düzeltme faktörleridir.

Skala düzeltme katsayısı (k): Skala faktörü düzeltmesi ölçülen değerler ile hesaplanan değerleri aynı skalaya getirmek için uygulanır.

Lorentz çarpanı düzeltmesi (L): Bir ters örgü noktasının Bragg yansımını gerçekleştirme için yansıma küresinin üzerinde bir nokta olması gerekir. Bu ters örgü noktalarının kristalin dönmesi sırasında yansıma durumunda kalma süreleri farklı olmaktadır. Bu farklılıklar Lorentz düzeltmesi ile giderilir.

X-ışını kırınımında atomların yerleşimleri elektron yoğunluğundan yararlanılarak belirlenir. Denklem;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+iz)} \quad (2.4)$$

şeklindedir. Bu denklemde;

x, y, z: atomların oransal koordinatlarıdır.

$F_{hkl}$ : yapı çarpanıdır.

V: birim hücre hacmidir.

Yapı çarpanı kompleks bir fonksiyon olduğu için ;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|^2 e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir.  $\phi_{hkl}$  kırınımına uğramış X-ışınları arasındaki faz farkıdır. Sonuç olarak elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+iz)+i\phi_{hkl}} \quad (2.6)$$

şeklinde olur.

Elektronlar katı maddelerde tekrar eden üç boyutlu yapıda olduklarından elektron yoğunluğu fonksiyonu Fourier serileri ile gösterilir. Bunun için  $F_{hkl}$  ve  $\phi_{hkl}$  değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak elde edilen verilerle, örnek elektron yoğunluğu hesaplanabilir. X-ışını kırınımı yöntemi ile sadece deneysel olarak  $I_{hkl}$  şiddet değerleri ve bunlarda  $F_{hkl}$  değerleri bulunur. Elektron yoğunluğunun hesaplanabilmesi için faz bilgisi gerekmektedir. Deneysel yöntemlerle ölçülemeyen faz değerlerinin, başka yollardan türetilmesi

gerekmektedir. Kristalografide bu durum, faz sorunu olarak bilinmektedir. Eğer yapı çarpanlarının fazları da genlikleri gibi deneysel olarak bulunabilseydi, yapı çok karmaşık olsa da kristal yapı analizini yapmak çok basit olacaktı.

Bu faz sorununu aşmak için Patterson, ağır atom modeli ve direkt yöntemler şeklinde yöntemler mevcuttur. En çok kullanılan yöntem direkt yöntemlerdir. Direkt yöntemler, elektron yoğunluğunun birbirinden ayrı küresel şekle sahip atomlardan oluştuğunu varsayar ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman eksi olamayacağı gerçeğine dayanır.

Kristal incelenirken atomların yerleri kabaca belirlenerek örnek yapı elde edilir. Yapının doğruluğundan emin olmak için de arıtım işlemi yapılır. En iyi parametre değerleri için, ölçülen şiddetlerden hesaplanan yapısal faktörler ve atomik koordinatlardan elde edilen yapısal faktörler arasındaki fark en küçük değere indirilmelidir. Bu hesaplama da Fark-Fourier yöntemi ile yapılır. Yapı çözümlendiğinde elde edilen elektron yoğunluğu haritasında o atomun yoğunluğu sıfır iken, Fourier haritasında pik gözlenir. Böylece yapıda bulunmayan atomlar ve parametreler arıtılıp işlemin daha hassas olması sağlanır.

Yapı çözümünde doğrudan bulunamayan, hidrojen atomları gibi hafif atomların konumlarını belirlemede  $\Delta F$ , Fark Fourier Sentezi oldukça etkin bir yöntemdir. Bu yöntemde gerçek yapı ile örnek yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir. En küçük kareler yönteminde ise hesaplanan atomik değerlerin daha hassas olması için yapı faktörlerinin ölçülen ve hesaplanan değerleri arasındaki fark en küçük değere indirgenir. Bu yöntem kullanılarak, atomların konumlarını ve sıcaklık titreşim tensörlerini daha duyarlı ölçmek mümkündür.

Arıtımda gerçek yapı ile örnek yapının uyumunu belirleyen faktörler bulunmaktadır: Güvenirlilik faktörü (R); deney ve hesaplanan yapı faktörlerinin uyumunu göstermektedir. R ne kadar küçük olursa kristal yapı o ölçüde iyidir. Bir diğer yapısal faktör ağırlıklı güvenirlilik faktörüdür ve (wR) değeri R den biraz fazladır. Fakat doğru bir model yapı için güvenirlilik faktörünün iki katından büyük olmamalıdır.  $W = 1$  için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Bir diğeri de yerleştirme faktörüdür (S). Yapıda uyumsuzluk yoksa S nin değerinin 1'e eşit, ya da yakın bir değerde olması gerekir [33].



## 2.4. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki bölge kırmızı altı (IR) ışımalarının olduğu bölgedir. Yakın, orta ve uzak IR bölgeleri olarak üç bölgeye ayrılır. Yakın IR bölgesi içindeki ışınlar 700-1500 nm dalga boylu ışınlardır. Dalga sayısı ile ifade edersek  $12800-4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında, frekans olarak  $3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  aralığındadır. Bu bölgede moleküllerin harmonik titreşimleri, üst tonlar ile bileşim ve fark bantları incelenebilir. Orta IR bölgesi içindeki ışınlar 1500-7000 nm dalga boylu ışınlardır. Dalga sayısı olarak  $4000-200 \text{ cm}^{-1}$  aralığında, frekans olarak  $1,2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$  aralığındadır. Bu bölgede moleküllerin titreşimleri ve küçük olan moleküllerin dönü titreşimleri incelenebilir. Uzak IR bölgesindeki ışınlar da 7000-1000000 nm dalga boylu ışınlarıdır. Dalga sayısı olarak  $200-10 \text{ cm}^{-1}$  aralığında, frekans olarak  $6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$  aralığındadır. Bu bölgede örgü titreşimleri, ağır atom titreşimleri, bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için de dönü titreşimleri incelenebilir.

IR spektroskopisi titreşim spektroskopisi olarak belirtilir. Moleküllerin IR ışımalarını soğurup IR spektrumu verebilmeleri için dipol moment değişimlerinin sıfırdan farklı olması gerekir. Yapı analizinde kullanılırken çoğunlukla diğer spektroskopik yöntemlerle beraber kullanılır [34]. IR spektroskopisi ile yapıların birçok özelliği elde edilebilir. IR spektroskopisi ile soğurma bantları incelenebilir ve molekülün yapısındaki fonksiyonel grupların olup olmadığı tespit edilebilir. Moleküller karşılaştırılabilir. Özellikle dalga sayısının  $1500-400 \text{ cm}^{-1}$  olduğu bölge karşılaştırılır. Eğer soğurma bantları aynı özellikte ise, moleküller aynı moleküldür.

## 2.5. Moleküler Titreşim Çeşitleri

Moleküllerde titreşim çeşitleri genel olarak bağ gerilmeleri ve açı bükülmeleri şeklinde ikiye ayrılır. N tane atomdan oluşan bir molekülün titreşim hareketlerinin sayılarını, çizgisel moleküller için  $3N-5$  adet, çizgisel olmayan moleküller için  $3N-6$  adettir. Burada titreşim hareketlerinden N-1 adedi bağ gerilmelerinden oluşur. Diğer titreşimler de açı bükülmeleridir.

Bağ titreşimlerinin frekanslarını genel olarak;

$$\tau_{\text{burulma}} < \delta_{\text{kıvrılma}} < \omega_{\text{dalgalanma}} < \alpha_{\text{makaslama}} < \gamma_{\text{sallanma}} < \nu_{\text{simetrik}} < \nu_{\text{asimetrik}}$$

şeklinde sıralanır [35].

Titreşimler genel olarak üç gruba ayrılabilir;

- Gerilme Titreşimleri ( $\nu$ ): Simetrik ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır;

Simetrik gerilme ( $\nu_s$ ); moleküldeki bağların bağ eksenini boyunca periyodik olarak uzaması veya kısılması hareketidir.

Asimetrik gerilme ( $\nu_{as}$ ); moleküldeki bağlardan biri uzarken diğerinin kısılması durumudur.



Şekil 2.3. Gerilme titreşimleri: Simetrik gerilme (a), asimetrik gerilme (b)

- Düzlem içi açı bükülme titreşimleri:

Makaslama ( $\alpha$ ); iki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi sonucunda periyodik bir şekilde değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri ile bağ doğrultuları arasındaki açı doksan derecedir ve yönleri birbirine zıttır.

Sallanma ( $\gamma$ ); yer değiştirme vektörlerinin yönleri birbirini izler. Bağlar arasındaki açılarda yada atom grupları arasındaki açılarda değişmesidir. Bu titreşim hareketinde bağın uzunluğu ve bağ arasındaki açı değişmemektedir.

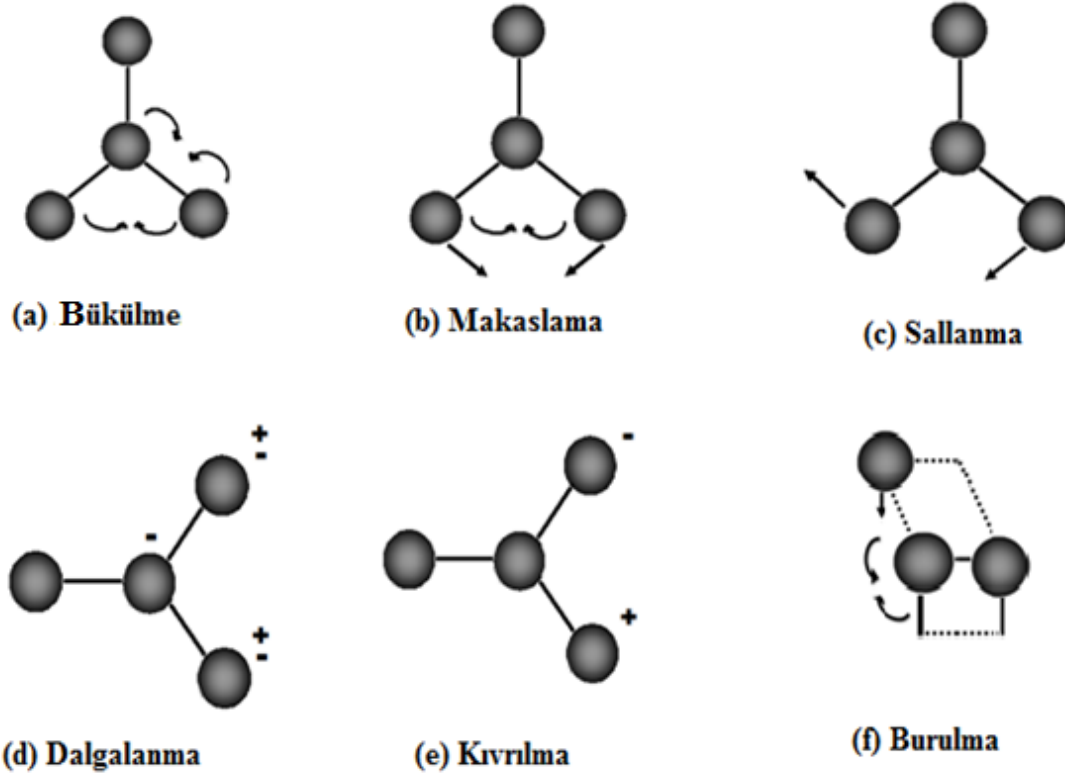
Bükülme ( $\beta$ ); iki bağ arasındaki açının periyodik bir şekilde değişmesidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına diktir. Atomların hareket etmesiyle simetri düzleminin yok edilmesi hareketi şeklinde ifade edilir.

- Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri

Dalgalanma ( $\omega$ ); iki bağ ile tanımlanan bir düzlem ile bir bağ arasındaki açının değişmesinden kaynaklanan titreşim hareketidir. Denge durumunda tüm atomlar aynı düzlemde bulunurlar. Atomlardan bir tanesi bu düzleme dik hareket ediyorsa dalgalanma titreşimi olur.

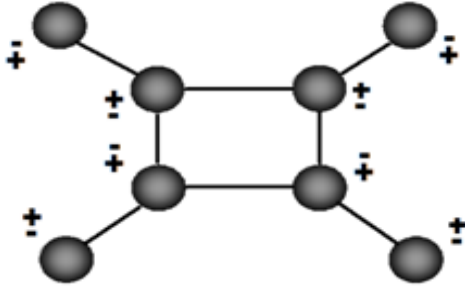
Kıvrılma ( $\delta$ ); doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde atomların bağları bükmesi durumudur. Bir düzlem ile bir bağ arasındaki açının değişmesidir. Yer değiştirme vektörü ile bağ doğrultusu arasındaki açı doksan derecedir.

Burulma ( $\tau$ ); iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozup, periyodik bir şekilde yaptığı titreşim hareketidir.



Şekil 2.4. Açı bükülmesi titreşimleri

Ayrıca kapalı halka oluşturmuş moleküllerde şemsiye titreşimi olarak bilinen düzlem dışı açı bükülmesi görülmektedir. Atomların hareket etmesiyle bir düzlem yok edilir [36].



**(a) Düzlem dışı açı bükülmesi**

Şekil 2.5. Düzlem dışı açı bükülmesi titreşimi örneği

## 2.6. Moleküler Modelleme ve Kuantum Mekaniksel Yöntemler

### 2.6.1. Schrödinger denklemi

Atom ya da moleküler bir sistem Schrödinger denklemi ile temsil edilmektedir. Sistemin tüm özelliklerinin belirlenebilmesi için Schrödinger denklemini çözmek gerekmektedir. Schrödinger denklemi çözülerek sisteme ait toplam enerji ifadesi elde edilir [37].  $\hat{H}$  hamiltoniyen işlemcisini,  $\Psi$  dalga fonksiyonunu,  $E$  enerji öz değerini temsil etmek üzere Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir.

Hamiltoniyen işlemcisi sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamından oluşmaktadır.

$$\hat{H} = E + V \quad (2.8)$$

Bir molekülün elektronlarının ve çekirdeklerin sahip olduğu tüm enerjileri belirtecek şekilde hamiltoniyen için aşağıdaki denklemi yazabiliriz.

$$\hat{H} = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta-e} + V_{e-e} + V_{\zeta-\zeta} \quad (2.9)$$

Bu denklemde;

$T_{\zeta}$  : Çekirdeklerin toplam kinetik enerjisini,

$T_e$  : Elektronların toplam kinetik enerjisini,

$V_{\zeta-e}$  : Çekirdek elektron etkileşiminden kaynaklanan potansiyel enerjileri,

$V_{e-e}$  : Elektronların etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerjileri,

$V_{\zeta-\zeta}$  : Çekirdeklerin etkileşmelerinden kaynaklanan potansiyel enerjileri, gösterir.

Bir molekül için hamiltoniyen ifadesi atomik birimler (a.u) cinsinden;

$$\hat{H} = - \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2m_I} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Denklemde çekirdek sayısı M ile, elektron sayısı N ile ve çekirdeklerin yükleri de Z ile ifade edilmiştir.

Tek elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini tam olarak çözmek mümkün iken çok elektronlu sistemlerde tam olarak çözmek mümkün değildir. Çözümün yapılamamasının sebebi Heisenberg belirsizlik ilkesine göre iki elektron arasındaki uzaklığın tam olarak hesaplanamamasıdır. Çözüm için kullanılan yöntemler Hartree-Fock (HF) özuyumlu alan teorisi ve Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [38]. Bu yaklaşım yöntemleriyle Schrödinger denkleminde çözüme gidilebilir

### 2.6.2. Hartree-Fock yöntemi

Hartree-Fock yaklaşılığının dayandığı temel prensip varyasyon yöntemidir. Sistemin en kararlı durumundaki en küçük enerji değerini hesaplamayı amaçlamaktadır [39].

Varyasyon yöntemine göre bir sistemin enerjisi;

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dr}{\int \Psi^* \Psi dr} \quad (2.11)$$

şeklinde verilmektedir. Bu denklemde  $\hat{H}$  sistemin hamiltoniyen işlemcisidir,  $\Psi$  isteğe bağlı bağımsız olarak seçilen dalga fonksiyonudur. Bu durumda seçilen deneme fonksiyonlarından elde ettiğimiz enerji değeri ( $E$ ), sistemin taban durumu enerji değerinden ( $E_0$ ) küçük olamaz [40].

$$E \geq E_0$$

şartını sağlamalıdır. Bu nedenle sistemde gerçek durum fonksiyonlarının bulunabilmesi için yukarıdaki durumun  $E \geq E_0$  en küçük değerini hesaplamamız gerekir. Bunu elde etmemiz için;

$$\delta \int \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi dr = 0 \quad (2.12)$$

şeklinde verilen varyasyon denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Hartree-Fock yaklaşıklığı zıt spinli elektronlar için korelasyon durumlarını tam olarak çözemez. Elektronların etkileşmelerinden kaynaklanan enerjiler korelasyon olarak ifade edilir. Çok elektronlu sistemlerin enerjisi ve elektron dağılımları ancak Schrödinger denkleminin çözülmesiyle belirlenebilir. Çözüm Hartree tarafından ortaya konmuş ve daha sonraları Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir. Dalga fonksiyonu yerine Slater determinanı kullanılmaktadır. Elektron sayısı  $N$  olan bir sistem için Slater determinanı [41].

$$\Psi(1,2,3,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

şeklinde belirtilir. Determinanttaki  $\psi_i(X_i)$  değerlerinin her biri uzay ve spin orbitallerinin çarpımından oluşur. Yapılan işlemler her elektron için ayrıdır [42]. Dalga fonksiyonunun

antisimetrikliğini sağlar ve Pauli dışarlama ilkesine de uygundur. Çok elektronu bulunan moleküller için Born-Oppenheimer yaklaşıklığı sonucunda hamiltoniyen işlemcisi için denklem;

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.14)$$

şeklindedir [43]. Burada çekirdek sayısı M ile, çekirdek yükü  $Z_{\mu}$  ile gösterilmektedir. Burada ilk ifade elektronun kinetik enerji işlemcileri ve çekirdekle etkileşiminin toplamını, ikinci ifade ise elektronların birbirleriyle etkileşim işlemcilerini göstermektedir. Denklem tek ve iki elektronlu sistemler için ise

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. N elektronlu bir sistem için yaklaşıklık yöntemine göre;

$$E(\psi) = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.16)$$

enerji denklemi yazılır.

Bu denklemde üç çeşit integral bulunmaktadır. Birinci integral;

$$h_i = \int \psi_i^*(1) \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\mu=1}^K \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}} \right) \psi_i(1) dr \quad (2.17)$$

şeklinde olur ve bu denklem bir elektron integrali olarak belirtilir. İkinci integral;

$$J_{ij} = \int \int \psi^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) dr \quad (2.18)$$

şeklinde olur ve bu integral Coulomb integrali olarak belirtilir. Bu integral elektronların spin durumlarından bağımsızdır ve iki elektronun yük dağılımlarının birbirleriyle etkileşmesini gösterir. Üçüncü ve son integral;

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) dr \quad (2.19)$$

şeklinde olur. Bu integral elektronların tüm özelliklerinin aynı olması ve simetrik olmayan dalga fonksiyonları ile ifade edilmeleri sonucunda elde edilmiştir. Bu integralin oluşabilmesi için elektronların spin durumlarının aynı olması gerekir. Elde edilen bu integral değiş-tokuş integrali olarak tanımlanır. (2.16) Denklemini değişik parametreler uygulanarak en küçük enerji durumu elde edilebilirse, sistemi temsil eden en küçük enerji belirlenebilir. Bu durumda  $\delta E(\psi) = 0$  şeklinde ifade edilir. En küçük enerji değerinin elde edilmesi sonucunda;

$$F\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad (2.20)$$

Fock eşitliği elde edilir. Denklem özdeğer denklemi olup her elektron için ayrı ayrı öz uyumlu alan yöntemi ile çözülebilir. Burada F, Fock işlemcisidir,  $\varepsilon_i$  orbital için en küçük enerji değeridir.

### 2.6.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Schrödinger denklemi elektronu çok olan sistemlerde tam olarak çözülemez. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı Schrödinger denklemini çözebilmek için kuantum mekaniğinde kullanılan temel yaklaşımlardandır. Bu yaklaşıklık molekülün nükleer hareketleri ile elektronik hareketlerini ayrı ayrı hesaplayarak çözümü sağlamaya yarar [44].

Born-Oppenheimer yaklaşıklığı dayandığı ana unsur çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok çok fazla olmasıdır. Yaklaşık 1836 kat daha büyük olduğu için çekirdek hareket etmiyor gibi düşünülür, çekirdek hareketsiz kabul edildiğinden çekirdekler arası



uzaklık değişmez ve çekirdek etkileşimlerinden kaynaklanan enerjide sabit kalır. Böylece hamiltoniyen yalnızca elektronik hamiltoniyenden oluşur ve;

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Bu dalga denklemini çözülerek elektronik dalga fonksiyonları elde edilir [45].

#### 2.6.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK)

YFK yöntemi, Hartree-Fock yöntemlerine göre çok atomlu moleküllerdeki hesaplamalar ve bu hesaplamaları daha kısa zamanda yapmak için bir alternatiftir.

Yoğunluk fonksiyonel kuramının temelinde bir varyasyon denkleminin sistemin elektron yoğunluğuna bağlı olarak çözülmesi vardır. YFK sistemdeki tüm elektronların değiş-tokuş ve korelasyon etkileşmelerini göz önüne alarak hesaplamalarını yapar [46]. Bu yöntemi bir kuram olarak ilk ortaya koyan Hohenberg ve Kohn'dur. Hohenberg ve Kohn birinci kuram olarak sistemin moleküler özelliklerinin hesaplanmasında elektron yoğunluğundan yararlanabileceğini belirtmişlerdir. İkinci kuram olarak ise; bir sistemin enerjisinin ve elektron yoğunluğunun varyasyonel bir yaklaşım kullanılarak hesaplanabileceğini belirtmişlerdir. Bir sistemin elektron yoğunluğu;

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

ile ifade edilir. Daha sonraları Kohn ve Sham sistemin elektron yoğunluğuna bağlı bir yaklaşıklık tanımlanabileceğini bulmuşlardır. Elektron yoğunluğunun bazı fonksiyonların optimize edilebilen terimleri ile ifade edilebileceğini göstermişlerdir [47]. Kohn ve Sham yapmış oldukları çalışmalarında sistemin elektronik enerjisinin birkaç kısımda yazılabileceğini göstermişlerdir. Sistemin elektronik enerjisini;

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

şeklinde belirli kısımlara ayırarak vermişlerdir. Denklemdaki kısaltmalar;

$E_T$ : Elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,

$E_V$ : İkili çekirdek gruplarının itmeden ve çekirdeklerle elektronların birbirlerine uyguladıkları çekimden kaynaklanan potansiyel enerji terimi,

$E_J$ : Elektronların elektronları itmesinden kaynaklanan enerji terimi,

$E_{XC}$ : Aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim (değiş-tokuş) enerjisi ve geride kalan elektronların elektron-elektron etkileşimlerinden kaynaklanan enerjilerinin terimidir.

Burada (2.18) deki tüm terimler elektron yoğunluğu ifadesi olan  $\rho$ 'nun fonksiyonlarıdır.

Yoğunluğa bağlı bir fonksiyon olarak elektron-elektron itme ifadesi;

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

şeklinde ifade edilmektedir. Burada  $E_T + E_V + E_J$  toplamı yüklerin dağılımının bilindik enerji değerlerini ifade ederken,  $E_{XC}$  ifadesi de bunların dışındaki enerji değerlerini göstermektedir. Dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından dolayı da değiş-tokuş enerji ifadesi oluşur.  $E_{XC}$  terimi sistemde spin eğimlerini ve spin yoğunluğunu belirten integralleri barındıran ifadelerle;

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

şeklinde yazılabilir. Burada  $\rho$  toplam elektron yoğunluğunu,  $\rho_\alpha$ ;  $\alpha$  spin yoğunluğunu,  $\rho_\beta$ ;  $\beta$  spin yoğunluğunu göstermektedir. Hesaplamalarda bilinmeyen kısım ise  $E_{XC}$  ile gösterilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel kuramı hesaplamaları yapılırken  $E_{XC}$  için yaklaşımlar yapılarak fonksiyoneller oluşturulmuştur. Bu fonksiyonellerden en sık kullanılanı ve iyi sonuç verenlerinden biri Becke'nin geliştirdiği değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon enerjisi için oluşturdukları BLYP dir. Fakat en iyi ve en başarılı hibrit fonksiyoneli Becke'nin üç parametrelili karma modeli olan B3LYP'dir.

### 2.6.5. B3LYP fonksiyoneli

HF teorisinin temeli dalga mekaniğine dayanır. HF yöntemi değiş-tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisini tam hesaplayamaz. Fakat kinetik enerjinin hesaplanmasında çok başarılıdır. YFK değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini iyi hesaplar fakat tek başına HF veya YFK yerine her ikisinin birden kullanılması toplam elektronik enerji hesaplanmasında

daha iyi sonuç verir. Becke'in BLYP ve B3LYP şeklinde iki tane karma modeli vardır. Bu modellerden en iyi ve en başarılı olanı ise Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli olan B3LYP'dir. Bu fonksiyonel;

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a_0 - a_X)E_{VSY}^X + a_0E_{HF}^X + a_XE_{B88}^X + (1 - a_C)E_{VWN}^C + a_CE_{LYP}^C \quad (2.26)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $E_{VSY}^X$  gradyent düzeltmeli olmayan yoğunluk fonksiyonel kuramı değiş-tokuş fonksiyoneli,  $E_{HF}^X$  Khon-Sham orbitallerine bağlı HF değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,  $E_{B88}^X$  Becke88 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,  $E_{VWN}^C$  Vosco, Wilk ve Nusair fonksiyoneli,  $E_{LYP}^C$  Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli.  $a_0$ ,  $a_X$  ve  $a_C$  terimleri parametrelerdir [48, 49]. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için karma model olarak;

$$E_{B3LYP}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.27)$$

oluşturulmuştur. Bu denklemde C'ler sabitlerdir. Karma modellerle enerji ifadeleri bir araya getirilerek yeni bir enerji ifadesi oluşturulabilir [50-52]. Karma modellerle bağ uzunluğu, toplam enerjileri ve sisteme ait tüm özellikler daha iyi hesaplanmaktadır.

## 2.7. Baz Setleri

Moleküler orbitaller baz fonksiyonları şeklinde ifade edilebilmektedir. Bu şekilde fonksiyon bir orbitali temsil ederse baz fonksiyonu, atomun tüm orbitallerini temsil ederse de baz seti adını alır. Baz seti; Schrödinger denklemini çözmeye yardımcı olmak için kullanılan matematiksel fonksiyonların bir dizisidir. Bu şekilde molekülün birçok özelliğini öğrenebiliriz. Atomik orbitaller için en çok kullanılan baz fonksiyonları iki grupta toplanabilir. Bunları Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitaller (GTO) dir. Moleküler hesaplamalar bu baz fonksiyonları kullanılarak yapılır. Hesaplamaların güvenilirliği için iyi baz fonksiyonunun seçimi önemlidir [53].

İyi bir baz seti bir orbitali iyi tanımlamalı ve hesaplamaları kolaylaştırmalıdır. STO küçük moleküller için ve atomlar için büyük bir oranda kullanılmaktadır. Moleküller biraz büyüdükçe integral hesaplamaların da üstel kuvvet derecesi dörde çıkmaktadır. Yapılan hesaplamalarda sonuçlar çok iyi olmasına rağmen buradaki integral hesaplamalar çok zor ve çok zaman almaktadır. Bu sorunu da S.F. Boys GTO geliştirerek çözmüştür [54].

GTO'lar integral hesaplamalarında çok başarılıdırlar fakat moleküler orbitalleri çok iyi tanımlayamazlar. Bu nedenle de çok iyi sonuç veren STO lar gibi ve integral hesaplamaların da çok başarılı olan GTO'ların doğrusal bileşimlerini kullanan baz setleri geliştirilmiştir [55]. Bu baz setlerinin başlıca kullanılanları minimal baz setleri, çiftli zeta, üçlü zeta baz setleri, bölünmüş değerlik baz setleri, kutuplanmış baz setleri ve yaygın baz setleridir.

### 2.7.1. Slater tipi orbitaller

Küresel koordinatlar cinsinden Slater tipi orbitalleri;

$$\psi(a, n, l, m; r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-ar} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.28)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki ifadede, normalizasyon katsayısı; N, baş kuantum sayısı; n, orbital açısal momentum kuantum sayısını; l, orbital manyetik kuantum sayısı; m ve perdeleme sabiti de  $\alpha$  ile gösterilmektedir.  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  ifadesi de küresel harmonikleri temsil eder. STO ile başarılı sonuçlar vermiş olsa da özellikle sistem boyutları düşünüldüğünde integral hesaplamaları yapmak zordur.

### 2.7.2. Gaussian tipi orbitaller

GTO ile çok merkezli integral hesaplamaları daha kolay olur ve iyi sonuçlar verir. GTO, kartezyen koordinatları cinsinden;

$$\Psi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadede  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  ye eşittir. i, j, k pozitif tamsayılardır. İfadede i, j, k toplamı sıfır olursa kullanılan Gaus fonksiyonu s-tipi, bir ise p-tipi, iki ise d-tipi, üç ise f-tipi Gaussian orbitali olarak belirtilir.

### 2.7.3. Minimal baz setleri

Minimal baz setleri, bir atom için gerektiği sayıda baz fonksiyon bulundurur. Kullanılan her fonksiyon sadece nötr atomların (çekirdek ve değerlik elektronları) elektronlarını içerir.

Her atomik orbital (AO) başına bir fonksiyon düşer. Minimal baz setlerinde STO tipi orbitallerin oluşturulması için GTO'nun doğrusal birleşimleri kullanılır. Genel olarak gösterilme şekli STO-NG dir. STO slater tipi fonksiyonu GTO gaussian tipi fonksiyonu ifade eder. N ise kullanılan GTO sayısını ifade eder. N tane GTO fonksiyonun bir araya gelmesinden STO elde edilmiş olur. En çok kullanılanları STO-3G, STO-6G dir.

#### 2.7.4. Çift zeta, üçlü zeta baz setleri

Bu baz setlerinde tüm baz fonksiyonların iki katı alınır. 1s fonksiyonu varsa hem 1s ve hemde 1s<sup>1</sup> olarak iki fonksiyon olur. 1s iç fonksiyon olarak 1s<sup>1</sup> de dış fonksiyon olarak alınır. Farklı zetalara sahip STO'ların doğrusal birleşimleriyle ifade edilen bir atomik orbital GTO'larla temsil edilir. Eğer orbital farklı iki zetaya sahip STO'nun doğrusal birleşimi ile belirtiliyorsa iki zetalı, farklı üç zeta değerine sahip STO'nun doğrusal birleşimi ile ifade ediliyorsa da üç zetalı baz seti vb. olur. Bu baz setleri yük dağılımını esneterek daha iyi bir tanımlama sağlar. Birden fazla slater tipi fonksiyon kullanarak farklı tepkime durumlarını daha iyi temsil eder.

#### 2.7.5. Bölünmüş değerlikli baz seti

Bu şekildeki baz setinde GTO'ların doğrusal birleşimleri kullanılarak iç kabuktaki elektronları ve değerlik elektronları birbirinden ayrı olarak ifade edilir. Genel olarak gösterimi M-ij...G veya M-ijk...G şeklindedir. Burada M iç kabuk elektronlarının kaç tane GTO'nun birleşiminden oluştuğunu, ij ise i tane GTO ve j tane GTO'nun doğrusal birleşimi kullanıldığını göstermektedir. Bu setler orbitalin şeklinde değişiklik yapmadan büyüklüğünü değiştirmektedirler. Genelde kullanılanı 6-31G'dir.

#### 2.7.6. Kutuplanmış baz setleri

Diğer baz setleri hassas sonuçlar vermekle birlikte yine de bazı durumları göz ardı etmektedir. Diğer setlerde orbitaller s, p, d, f şeklinde birbirinden ayrı ayrı düşünülüyordu fakat atomlar ve orbitaller tam olarak birbirinden bağımsız değildirler. Atomlar arası uzaklık azaldıkça yük dağılımı değişmekte ve kutuplanmalara sebep olmaktadır. Bu baz setleri hesaplamalara bu durumları da ekler ve sonuçların daha hassas olmasını sağlar. Bu durum artı ve eksi yük dağılımının farklı bölgelerde artmasına sebep olmaktadır. Bu

durumda orbitalin şeklide değişir. Şekli değişen orbitallerin şeklinin değişmesi s orbitali p, p orbitali de d orbitaline doğru kayar. Orbitallerin mevcut şekillerinin değişmesi hafif atomlarda d tipi, geçiş metallere f tipi ve hidrojen atomunda p tipi fonksiyonlar eklenerek gerçekleştirilir. Genel olarak en çok kullanılanları 6-31G(d) 6-31G\* ve 6-31G(d,p) veya 6-31G\*\* şeklindedir [56].

### 2.7.7. Yaygın baz setleri

Bu baz setleri elektronları eşlenmemiş moleküllerde ve elektronlarla çekirdek arası uzaklığın büyük olduğu moleküllerde başarılı sonuçlar vermektedir. Bu temel sette boyutları büyük olan s ve p orbitalleri belirlenir. Bu fonksiyonların üsleri küçüktür, çekirdeğe olan mesafeleri artarken dalga fonksiyonunu temsil eden enerjiler küçük miktarlarda azalmaktadır. Değerlik elektronları baz setine yaygın fonksiyonlarla eklendiğinde M-ij+G veya M-ij++G şeklinde gösterilir. Baz setinde bu fonksiyon ağır atomlara eklenmiş ise bir adet (+), hafif atom olan Hidrojen ve Helyum da eklenmişse (++) eklenerek belirtilir. En çok kullanılan yaygın baz setleri 6-31+G ve G-31++G dir. Anyonlardaki hesaplamalarda, moleküllerdeki zayıf bağların açıklanmasında, hidrojen bağlarının tanımlanmasında, dipol moment ve kutuplanmaların hesaplandığı durumlarda önemlidirler.

### 2.8. Spektroskopik Özellikler

Bir madde üzerine düşürülen elektromanyetik ışımının saçılması, yansınması, soğurulması veya salınması durumlarını inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopi yapı çözümlemede kullanılan, örnek maddeyi hiç bozmayan ya da çok küçük miktarda bozan bir yöntemdir. Spektroskopide madde üzerine gönderilen ışının dalga boyu değiştirilerek maddenin soğurduğu ışın miktarı ölçülerek spektrumları oluşturulur ve incelenir [57]. Spektroskopik analiz yönteminde madde üzerine ışın gönderilerek bu ışına karşı elektronun, nötronun, protonun, atom veya molekülün davranışı ölçülür. Bu yöntemde maddenin genelde elektromanyetik radyasyonla etkileşimi incelenir. Spektroskopide elektromanyetik dalganın dalga boyuna göre NMR, ESR, moleküler dönme, moleküler titreşim, elektronik geçişler ve nükleer geçişlerden yararlanılır [58].

## 2.9. Elektronik Özellikler

### 2.9.1. Moleküler elektrostatik potansiyel

Birim pozitif yük ile moleküldeki yük dağılımlarının etkileşmelerinin enerji ifadesine moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) denir. MEP; molekülün yükü, elektronegatifliği, kimyasal reaktifliği ile ilgilidir. Elektron yoğunluğu yüksek bölgeler protonları çekiyorsa elektrostatik potansiyel negatif olur. Elektron yoğunluğunun az olduğu bölgelerde perdeleme zayıf olduğu için atom çekirdeklerinin protonları arasında oluşan itici etkileşmeler ise pozitif elektrostatik potansiyel oluşturur. MEP'in şekli de potansiyel enerji yüzeyi gibi üç boyutludur.

Elektron dağılımı fonksiyonu sadece elektron dağılımını göstermektedir. Ancak MEP fonksiyonu, hem çekirdekten hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamından oluşmaktadır. MEP fonksiyonu;

$$V(\vec{r}) = \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{|\vec{r} - R_A|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.30)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifadede  $R_A$  çekirdeğin konumunu,  $Z_A$  çekirdeğin yükünü ilk terim çekirdeklerden gelen katkıyı, ikinci terim elektronlardan gelen katkıyı göstermektedir. MEP moleküllerin etkileşimleri, kimyasal tepkimeler, hidrojen bağları gibi özelliklerin belirlenmesinde önemlidir [59].

MEP haritasında renkli kodlamalar kullanılmaktadır. Haritadaki kırmızı renkli yerler en negatif bölgeleri, mavi renkli yerler en pozitif bölgeleri, diğer renkler de ara değerlerdeki bölgeleri göstermektedir [60].

### 2.9.2. Atomik yük dağılımı

Mulliken yük analizi bir atomun yük dağılımını belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden bir tanesidir. Herhangi bir atomun elektron sayısı atomik orbitallerin toplam katkılarıyla belirlenir. Mulliken yük analizinde orbitallerin sağladığı katkılar iki atomun

herbirine eşit olarak dağıtılır.

Moleküldeki herhangi bir X atomu için Mulliken elektron dağılımı;

$$N_x = \sum_{a=1}^K P_{aa} + \sum_{a=1}^K \sum_{b=a+1}^K P_{ab} S_{ab} \quad (2.31)$$

şeklindedir. K orbitallerin sayısı,  $P_{ab}$  yoğunluk matrisi,  $S_{ab}$  örtüşme matrisidir. Çekirdeğin katkısı ve elektronik katkılar cinsinden bir X atomunun yükü ifadesi,  $Z_X$ ; X atomunun çekirdek yükü olmak üzere;

$$Q_X = Z_X - N_X \quad (2.32)$$

şeklinde verilir.

### 2.9.3. Doğrusal olmayan optik özellikler

Doğrusal olmayan optik (NLO) olaylardan yararlanılarak birçok optik aletler yapılabilir. Doğrusal olmayan optik özellik maddenin atomik ve moleküler yapısına, elektronik yapısına, maddedeki simetri ve geometrik düzenlemeye bağlıdır. Bu nedenle de bu özellikteki malzemelerin çok geniş bir uygulama alanı vardır. Optik özellikler kutuplanabilirlikle belirlenebilir. Bir atomun veya molekülün kutuplanabilirliği çekirdek veya atomların kararlı hallerinden ne kadar kolay uzaklaşabileceğinin bir ölçüsüdür. En kolay yer değiştirebilen elektronlar değerlik elektronlarıdır ve kutuplanmada katkıları çoktur.

Kutuplanabilirlik, bir molekülün kırılma davranışı ve çizgisel soğurma hesabı, molekülün elektrik alan ile çizgisel etkileşimlerini açıklamaktadır. Zayıf elektrik alanlar için çizgisel kutuplanabilirlik özelliği moleküler materyalleri ayırt etmeye yarar. Alan büyük ise doğrusal olmayan etkiler önemli olur ve materyaller doğrusal olmayan özelliklerle ayırt edilir.  $\beta$  gibi yüksek değerli terimlerle yapılan hesaplamalar, mikroskopik doğrusal olmayan optiksel etkileşimleri ve molekülün elektronik özelliklerini hassas ve net bir şekilde açıklayabilir.



#### 2.9.4. Sınır değer orbital

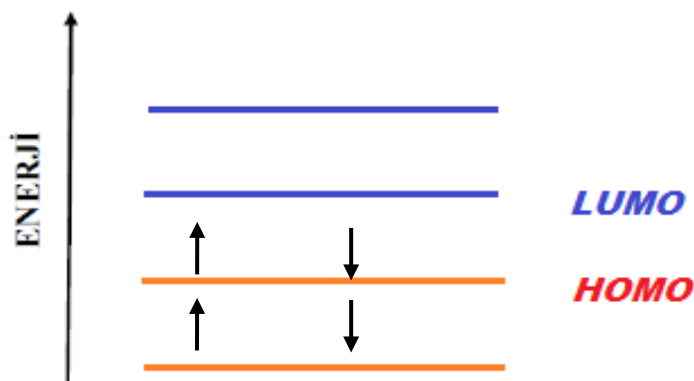
1950'li yıllarda Kenichi Fukui tarafından sınır değer orbital teorisi geliştirilmiştir. Sınır değer orbital teorisi, dolu ve en yüksek enerjiye sahip orbital olan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ile boş ve en düşük enerjiye sahip olan LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitallerine odaklanmıştır. Sınır orbitalleri bir molekülden elektronun uzaklaştırılması ya da molekülün bir elektron kazanması için ne kadar enerji gerektiğini belirlemesi açısından önemlidir. Elektron alan bir molekül ilk önce LUMO'yu doldurur. Elektron veriyorsa bu elektron HOMO'dan alınır. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark ne kadar küçük olursa bileşik o derece kararlıdır [61]. Sınır orbitalleri bir elementin sertlik ve yumuşaklığını belirlemek için de kullanılır [62, 63]. Sertlik derecesi;

$$\eta = \frac{E_{homo} - E_{lumo}}{2} \quad (2.33)$$

ile hesaplanır. Yumuşaklık derecesi ise;

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (2.34)$$

ile hesaplanır. Sınır değer orbitallerinin gösterimi Şekil 2.6'de verilmiştir.



Şekil 2.6. Sınır orbitalleri

### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Kristal Sentezi

Bu çalışmada (Z)-4-brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol (BFNP) ile (Z)-4-brom-2-(((2,4-dimetoksifenil)imino)metil)-5-florofenol (BDMF), kristalleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarlarında sentezlenmiştir.

#### 3.2. Ölçüm Sistemleri

##### 3.2.1. X-ışını kırınım sistemi ve yapı çözümü yöntemi

Kırınım verilerini toplamak (Bragg şiddetleri) için kullanılan cihazlardan birisi tek kristal difraktometresidir. Bu tez çalışmasında incelenen kristallere ait X-ışını kırınım verileri Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan tek kristal difraktometresi ile  $MoK\alpha$  ışını kullanılarak elde edilmiştir. Kristallerin yapı çözümlemesinde SHELXS-97 programı ve direkt yöntemler kullanılmıştır [64]. Kristalin arıtım işlemi de yine SHELXL-97 programı ile yapılmıştır [65]. Molekülün görsellerinin elde edilmesinde ORTEP-III [66], PLATON [67] ve WinGX [68] programları kullanılmıştır.

##### 3.2.2. FT-IR ölçümleri

Kristallerin FT-IR ölçümleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde, KBr peletler kullanılarak Shimadzu FT-IR-8900 spektrofotometresi ile elde edilerek  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir.

#### 3.3. Kuramsal Hesaplamalar

Kuramsal hesaplamalar için Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Moleküler modelleme programı olarak kullanılan bu program, moleküllerin yapı ve özelliklerini kuramsal olarak hesaplayabilen en iyi ve kapsamlı programdır. Bu program ile kuantum

mekaniksel, moleküler mekanik, yarı deneysel ve *ab-initio* yöntemler kullanılarak molekülün fiziksel ve kimyasal çok sayıda özellikleri öğrenilebilmektedir.

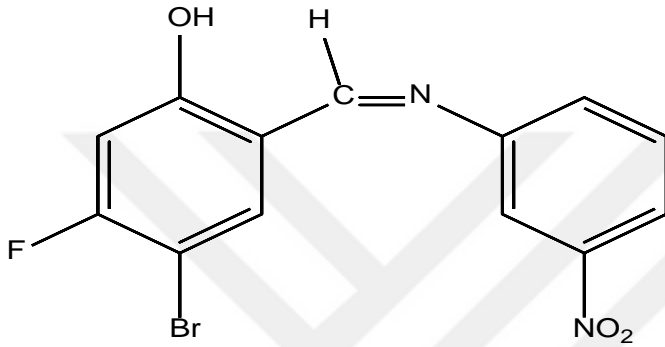
Görsel arayüz için GaussView 5.0 programı kullanılmıştır. GaussView 5.0 programı, kuramsal olarak Gaussian 09W programıyla yapılacak hesaplamalar için gerekli olan giriş dosyalarını hazır hale getirmek ve aynı zamanda çıkan sonuçların görselleştirilmesi için kullanılabilir. GaussView 5.0 programı ile moleküller görselleştirilebilir ve yeni bir molekülün şekli çizilebilir.

Bu tezde; incelediğimiz moleküllerin kuramsal hesaplamalarında B3LYP (Lee-Yang-Parr değiş-tokuş enerjili üç parametrelili Becke karma modeli) yöntemi kullanılmıştır. Hesaplamalar için baz seti olarak 6-311++G(d,p) kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalara X-ışını kırınımı sonuçlarından alınan atomik koordinatlar kullanılarak başlanmıştır. Geometri optimizasyonları, Mulliken yükleri, dipol momentler, IR spektrumları da B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak yapılmış ve düzeltme skalası olarak 0,96 değeri kullanılmıştır [69]. Moleküllerin termodinamik özellikleri, doğrusal olmayan optik özellikleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır orbitalleri elde edilmiştir. Kuramsal değerlerin deneysel sonuçlarla daha uyumlu olması için skala çarpanı kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. (Z)-4-Brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol Molekülünün Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi

#### 4.1.1. BFNP kristalinin elde edilişi



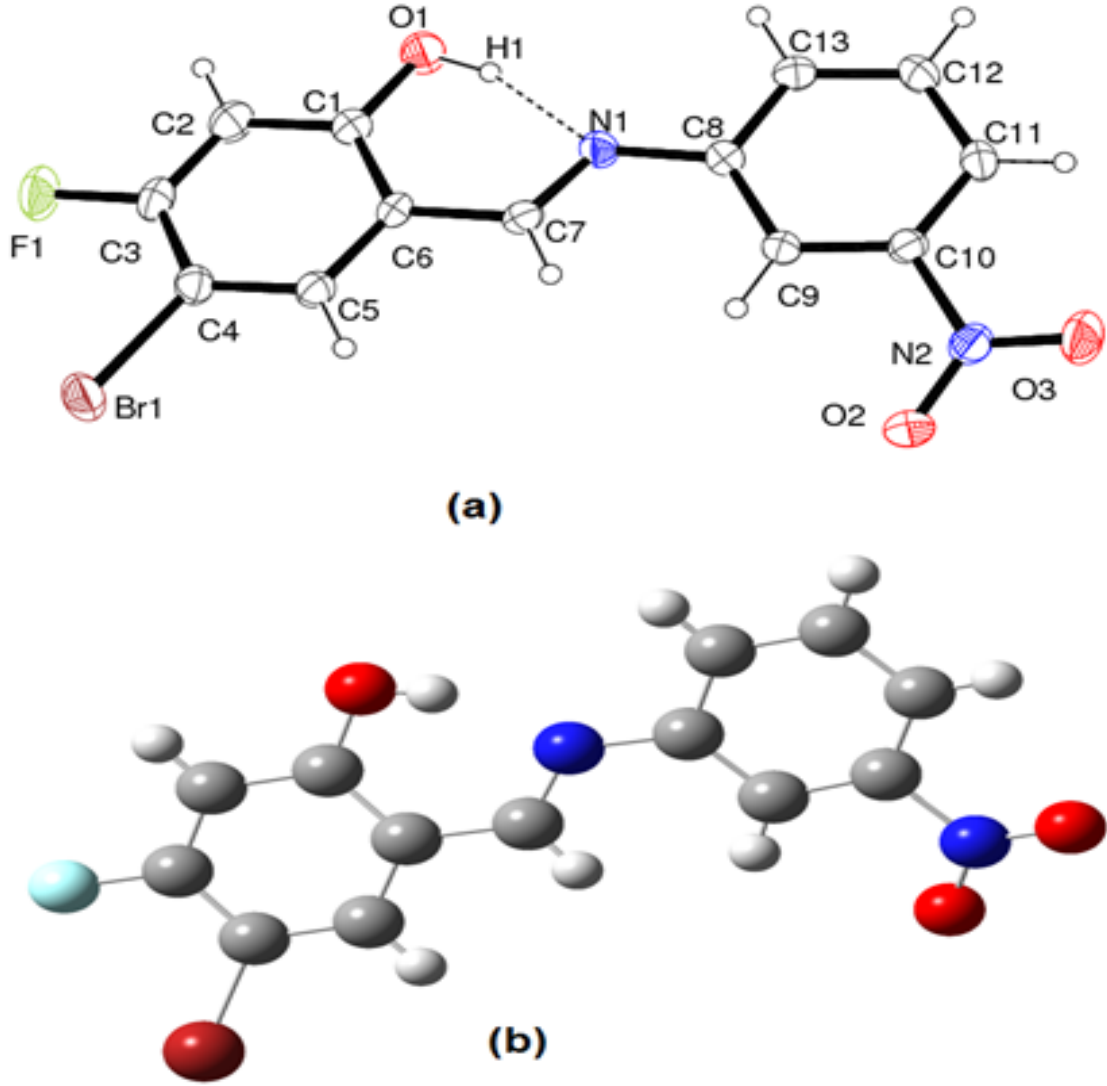
Şekil 4.1. BFNP molekülünün kimyasal diyagramı

(Z)-4-brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol (BFNP) molekülü 0,219 g (1 mmol) 5-brom-4-flor-2-hidroksibenzaldehit 20 ml etanolde çözüldü. Çözelti üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0,138 g (1 mmol) 2-metil-3-nitroanilin ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Etil alkol çözeltisinin yavaş bir şekilde buharlaşmasıyla X-ışınları için uygun BFNP tek kristali elde edildi (Verim % 68; Erime Noktası (EN)=193-195 K). Sonrasında yeni Schiff baz bileşiği sentezlendi (OMÜ, Kimya Lab.). FT-IR ve X ışınları tek kristali ile karakterize edildi. BFNP ( $C_{13}H_8BrFN_2O_3$ ) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1’de verilmiştir.

#### 4.1.2. BFNP kristalinin optimize edilmiş geometrisi

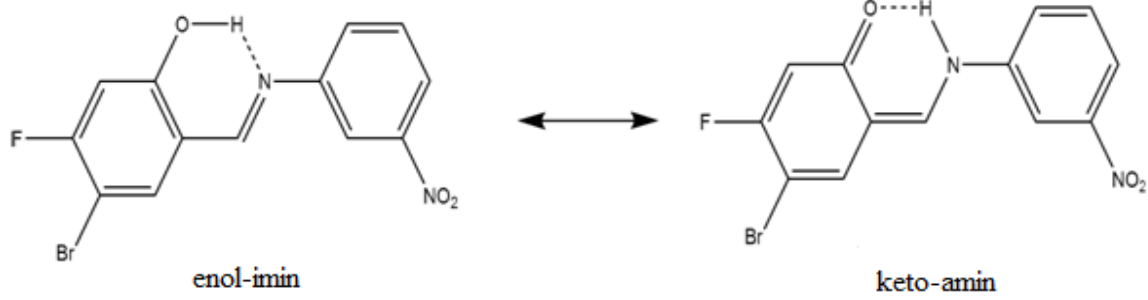
BFNP ( $C_{13}H_8BrFN_2O_3$ ) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-III diyagramı Şekil 4.2’de, verilmiştir. BFNP molekülü, SHELXS-97 programı kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözüldü ve X-ışını tayininde WinGX yazılımında uygulanan

SHELXL-97 kullanılarak tam matrisli en küçük kareler yöntemiyle rafine edildi. Moleküler grafikler için PLATON ve Ortep-III programından yararlanıldı.



Şekil 4.2. BFNP molekülünün Ortep-III diyagram (a) ve teorik geometrik yapısı (b)

Veri toplama koşullarının detayları ve arıtma işleminin parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bileşik triklinik yapıda olup uzay grubu P-1 dir. X-ışını kırınımı deney sonuçlarından elde edilen verilere göre molekülde O-H...N bağları olduğu görülmektedir. Bileşik bu bağlar ile daha kararlı bir yapı göstermektedir. Bileşiğin bu sonuçlara göre enol-imin formunda olduğu söylenebilir.

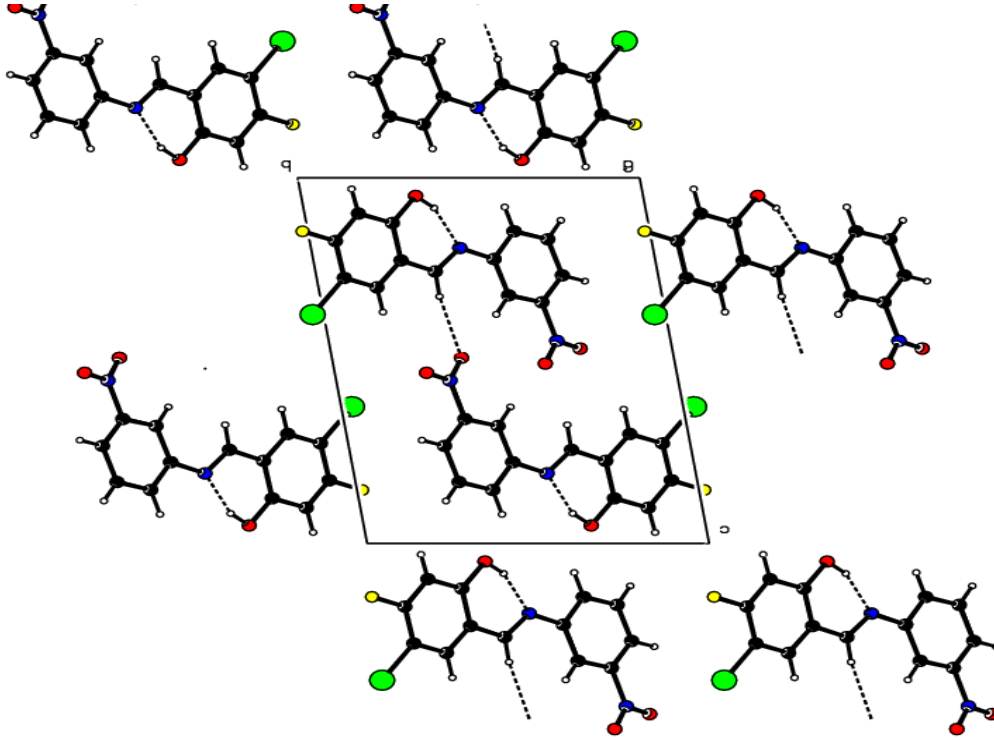


Şekil 4.3. BFNP molekülünün enol-imin veya keto-amin grubunu gösteren diyagram

Çizelge 4.1. BFNP molekülünün kristal veri ve yapı arıtma parametreleri

Kimyasal formül	$C_{13}H_8BrFN_2O_3$
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Molekül ağırlığı (a.k.b.)	84,78
Sıcaklık (K)	293
a, b, c (Å)	4,8066(16); 9,987(4); 90,680(5)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	98,523(13); 97,798(12); 90,680(13)
V (Å <sup>3</sup> )	636,2(4)
Z	8
Radyasyon tipi	MoK $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,04
Kırınım	BRUKER APEX II
Ölçülen yansımalar	21835
Bağımsız yansımalar	2427
Gözlemlenen yansımalar	1947
Veri toplama için $\theta$ aralığı (°)	$3,1 \leq \theta \leq 26,0$
$R_{int}$	0,067
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , S	0,052; 0,111; 1,20
Parametreler	185

BFNP molekülünün birim hücre içindeki bağlanmalarını gösteren hidrojen paket diyagramı Şekil 4.4’de verilmiştir. Simetri kodu: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; olarak ifade edilir Çizelge 4.2’de molekül içi  $O1-H1\cdots N1$  ve moleküller arası  $C7-H7\cdots O2$  olmak üzere iki hidrojen bağı görülmektedir.



Şekil 4.4. BFNP molekülünün hidrojen bağları paket diyagramı

Çizelge 4.2. BFNP molekülünün hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0,84(7)	1,81(7)	2,61(6)	158(7)
C7-H7...O2 <sup>i</sup>	0,93	2,56	3,349(6)	143

Simetri kodu: (i)  $-x, 1-y, 1-z$

Bileşiğin bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açılarının yapısal parametreleri deneysel ve teorik olarak hesaplandı. Deney sonuçları ve hesaplanan yapısal parametreleri karşılaştırılarak aralarındaki uyuma bakıldı. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, optimize edilmiş teorik bağ uzunluklarının genel de birbiriyle uyumlu olduğu görüldü. Deneysel bağ uzunlukları ise teorik sonuçlardan biraz daha kısadır. Bağ uzunluklarının daha küçük

olduğu gözlenirken, bu durum bağ açıları ve burulma açılarında da gözlendi. Korelasyon grafiklerinden hesaplanan bağ uzunluklarının ve bağ açılarının genel de uyumlu olduğu görüldü [70].

Bağ uzunlukları ile ilgili seçilmiş bazı parametreleri karşılaştırdığımızda, Schiff bazının en önemli göstergesi olan azometin N1=C7 bağının uzunluğunun (deneysel 1,282 ve teorik 1,289 Å), N1 – C8 bağ mesafesinin (deneysel 1,422 Å, teorik 1,406 Å) literatürdeki aralıklarla tutarlı olduğu görülmüştür [39]. Bu değerler aynı zamanda Emiroğlu'nun benzer bileşik için yaptığı çalışmalarla uyum içindedir [71]. Nitekim C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BrFNO<sub>2</sub> molekülü için N5 = C15 bağ uzunluğu deneysel 1,286 Å teorik 1,293 Å, N5-C10 deneysel 1,418 Å, teorik 1,406 Å olarak bulmuştur. Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi Br1–C4 için (deneysel 1,889 Å, teorik 1,903 Å), C4–C3 için (deneysel 1,378 Å, teorik 1,400 Å), olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. BFNP molekülünün seçilmiş bağ uzunlukları

Parametreler Bağ uzunlukları (Å)	Deneysel	B3LYP 6-311++G(d,p)
Br1—C4	1,889 (5)	1,903
F1—C3	1,361 (5)	1,340
O2—N2	1,224 (5)	1,224
O1—C1	1,341 (6)	1,336
N1—C7	1,282 (6)	1,289
N1—C8	1,422 (6)	1,406
O3—N2	1,218 (5)	1,223
N2—C10	1,476 (6)	1,482
C10—C9	1,377 (6)	1,389
C10—C11	1,379 (6)	1,389
C4—C3	1,378 (7)	1,400
C8—C13	1,391 (6)	1,403
C6—C7	1,455 (6)	1,447
C1—C2	1,397 (7)	1,397



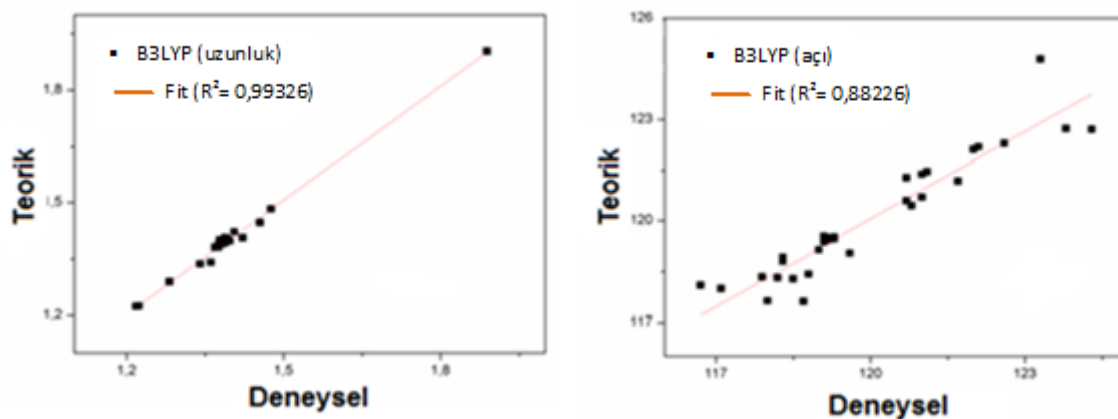
Hesaplanan değerleri deneysel değerlerle karşılaştırdığımızda bağ uzunluklarının çoğunun deneysel değerlerden biraz daha fazla olduğu dikkat çekmektedir. Deneysel ve hesaplanmış bağ uzunlukları arasındaki en büyük farkın F1–C3 (deneysel 1,361 Å, teorik 1,340 Å), ve C4–C3 (deneysel 1,378 Å, teorik 1,400 Å) bağlarında olduğu ve yaklaşık 0,02 Å olduğu görüldü.

Korelasyon grafiklerine ek olarak hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyumlu olup olmadığını karşılaştırmak için Kare Ortalama Karekök (KOK) hata hesabı yapılmıştır. Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla 0,004 Å ve 0,667° olarak bulunmuştur. KOK değeri ne kadar düşük ise deney sonuçları ile hesaplanan değerlerin o kadar uyumlu olduğu anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.4. BFNP molekülünün seçilmiş bağ açıları.

Parametreler Bağ açıları (°)	Deneysel	B3LYP 6-311++G(d,p)
C7—N1—C8	121,7 (4)	121,175
O3—N2—O2	123,3 (4)	124,769
O3—N2—C10	118,7 (4)	117,608
O2—N2—C10	118,0 (4)	117,621
C5—C4—C3	118,5 (4)	118,284
C5—C4—Br1	120,7 (4)	121,276
C3—C4—Br1	120,8 (4)	120,440
C10—C9—C8	118,3 (4)	118,814
C13—C8—C9	119,0 (4)	119,160
C13—C8—N1	116,7 (4)	118,091
C9—C8—N1	124,3 (4)	122,702
C4—C5—C6	121,0 (4)	121,382
O1—C1—C2	118,8 (4)	118,425
C2—C1—C6	119,2 (4)	119,473
C10—C11—C12	117,1 (4)	117,993
N1—C7—C6	122,1 (4)	122,173
C13—C12—C11	120,7 (4)	120,586
F1—C3—C2	118,2 (5)	118,318
F1—C3—C4	119,1 (5)	119,397

Bağ açıları için en büyük farkların O3–N2–O2 (deneysel 123,3°, teorik 124,7691°), C13 – C8–N1, (deneysel 116,7°, teorik 118,0915°), C9–C8–N1 (deneysel 124,3°, teorik 122,702°) bağ açılarında ve yaklaşık 2° olduğu görüldü.



Şekil 4.5. BFNP molekülünün bağ uzunluğu ve bağ açılarının deneysel ve teorik değişim grafiği

Çizelge 4.5. BFNP molekülünün seçilmiş burulma açıları

Parametreler Burulma açıları (°)	Deneysel	B3LYP 6-311++G(d,p)
O3—N2—C10—C9	-167,6 (5)	179,560
O3—N2—C10—C11	13,0 (7)	0,221
O2—N2—C10—C11	-166,6 (5)	179,992
C11—C10—C9—C8	-1,3 (7)	-0,394
N2—C10—C9—C8	179,3 (4)	179,706
C10—C9—C8—N1	-179,7 (4)	179,035
C7—N1—C8—C13	-171,5 (5)	145,088
C7—N1—C8—C9	9,7 (7)	37,409
C3—C4—C5—C6	-1,1 (7)	0,015
Br1—C4—C5—C6	178,4 (4)	179,975
N2—C10—C11—C12	179,8 (5)	178,910
C8—N1—C7—C6	-178,5 (4)	-177,322
C5—C6—C7—N1	177,3 (5)	179,126
C5—C4—C3—F1	-178,9 (5)	180,000
Br1—C4—C3—F1	1,5 (7)	0,009
Br1—C4—C3—C2	-178,0 (4)	179,968
F1—C3—C2—C1	-179,6 (5)	179,984
O1—C1—C2—C3	178,6 (5)	179,851

Burulma açılarının çoğu, deneysel olanlardan biraz farklıdır. En büyük farklar C7–N1–C8–C13 (deneysel  $-171,5^\circ$ , teorik  $-145,088^\circ$ ), C7–N1–C8–C9 (deneysel  $9,7^\circ$ , teorik  $37,409^\circ$ ) atomları arasındadır ve yaklaşık  $26^\circ$  dir. Parametrelerdeki gözlemlenen farklılıklar ise deneysel ölçümlerde komşu moleküllerle ve moleküller arası etkileşimlerin gaz fazında bulunmaması ve kristal yapı içindeki moleküllerin birbirleriyle etkileşmesi durumuyla açıklanabilir.

#### 4.1.3. BFNP kristalinin FT-IR çalışmaları

BFNP kristalinin titreşim frekansları hem deneysel hem de teorik olarak incelenmiştir. Teorik titreşim bantları GaussView 5.0 ara yüz programı ile görüntülenmiştir. IR spektrumunun deneysel grafiği Şekil 4.6’da verilmiştir. Ayrıca deneysel değerlerle birlikte bazı seçilmiş teorik titreşim frekans değerleri Çizelge 4.6’ da verilmiştir.  $C_{13}H_8BrFN_2O_3$  bileşiği 28 atom içerir ve bu nedenle toplam 78 titreşim moduna sahiptir. Bu titreşimlerin 51 tanesi düzlem içi, 27 tanesi düzlem dışıdır. IR spektrumunda, F–C, Br–C, O–C, O–H, C–N, C–H, C=N, C=C, C–C, karakteristik titreşimler gözlenmiştir.

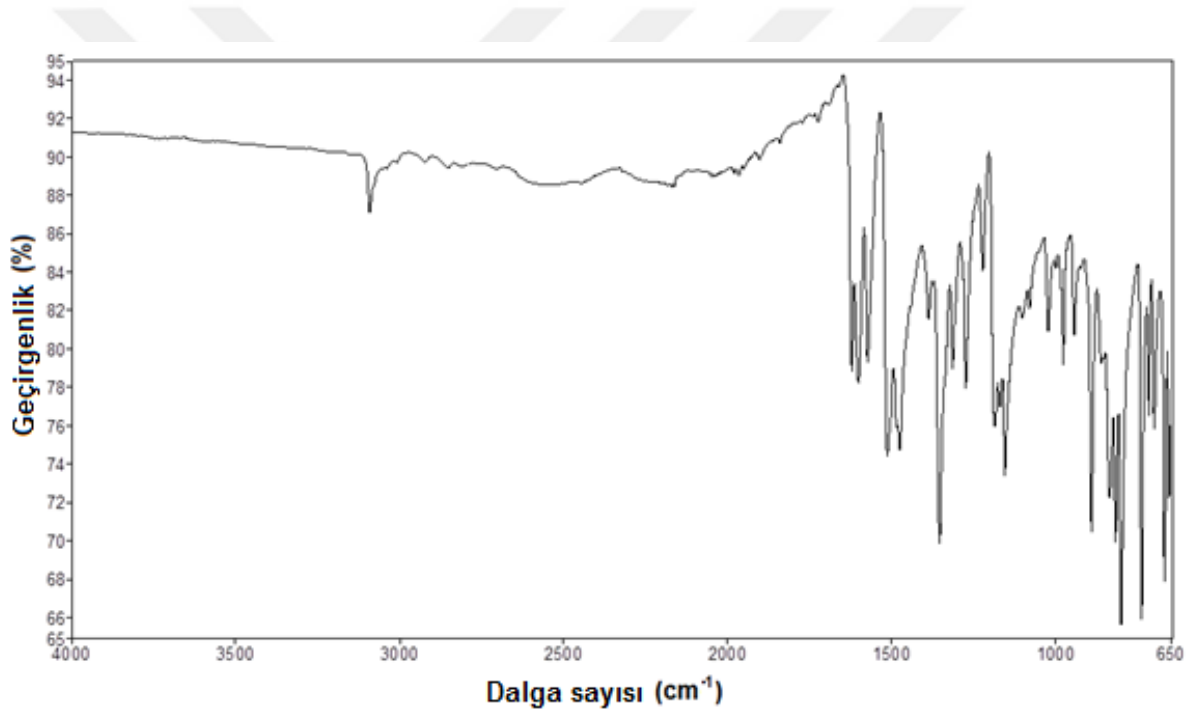
O-H gerilme titreşimi  $3091\text{ cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir ve bu titreşim O1-H1...N1 molekül içi hidrojen bağına sebep olmaktadır. Bu bağın kuantum mekaniksel olarak karşılığı  $3091\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. O-H sallanma titreşimleri ise deneysel olarak  $1387$  ve  $1601\text{ cm}^{-1}$  de teorik olarak da  $1411$  ve  $1591\text{ cm}^{-1}$  işaretlenmiştir. Düzlem dışı titreşim olan O-H dalgalanma titreşimleri de deneysel olarak  $818\text{ cm}^{-1}$  (teorik  $808\text{ cm}^{-1}$ ) bantında gözlenmiştir. Aromatik C–H gerilim titreşimleri deneysel olarak  $3091\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken teorik olarak  $3057 - 3099\text{ cm}^{-1}$  aralığında görüldü. İmin C–H gerilme titreşimi ise teorik olarak  $2924\text{ cm}^{-1}$  gözlenmiştir. C–H diğer düzlem içi titreşimleri deneysel olarak  $1354\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken teorik de  $1138$  ve  $1339\text{ cm}^{-1}$  bandında hesaplanmıştır. Diğer C–H düzlem dışı titreşimleri ise Çizelge 4.6. da görülmektedir. Azometin grubunun C=N titreşimleri deneysel  $1573$  ve  $1621\text{ cm}^{-1}$ , teorik  $1579$  ve  $1601\text{ cm}^{-1}$  bandında hesaplandı. Schiff bazı özelliğinin göstergesi olan azometin grubu (C=N) germe titreşimleri sonuçlarının literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür [72-78]. Benzer şekilde C=C titreşimleri deneysel olarak  $1387$  ve  $1573\text{ cm}^{-1}$  bantlarında gözlenirken, teorik olarak  $1411$  ve  $1579\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. BFNP molekülünün bazı deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Titreşimler <sup>a</sup>	Deneysel IR ve KBr	6-311++G(d,p) Skalalı
v (C–H) s aro	-	3099,3092
v (O–H) s	3091	3092
v (C–H) as	-	3057
v (C–H) A	2169	2924
v (C=N) s	1621	1601
γ ( O–H )	1601	1591
v (NO <sub>2</sub> ) as + v (C=C)R+ v (N=C)+ v (C–O)	1573	1579
v (NO <sub>2</sub> ) as	1513	1522
v (C–F)	1475	1457
v (C=C) + v (C–O)+ γ ( O–H)	1387	1411
γ(C–H)	1354	1339
v (NO <sub>2</sub> ) s	1314	1315
v (C–C) R1,R2	1274	1292
β R1 + v(C–F) F	1222	1243
v (C–N)	1186	1203
v (C–C) + v (C–N)	1155	1163
α (C–H)R	-	1138
v (C–OH)+ v (C–F)	-	1134
v (C–NO <sub>2</sub> )	1022	1058
v (Br–C)	977	994
ω (C–H)	944	964
v (C–N)	890	922
δ (C–H)R+ al.	835	862
ω (C–H)R1 + ω (O–H)	818	808
α (NO <sub>2</sub> )+ v (C–N)	800	800
ω (C–H)R2	738	782
β R1	716	723
τ (C–N–O)	700	708
β R	668	682
ω (C–H) R2	654	659
τ (BrCCF)	-	647

<sup>a</sup> v, gerilme; α, makaslama; γ, sallanma; ω, dalgalanma; δ, kıvrılma; β, bükülme; τ, burulma; s, simetrik; as, asimetrik; A, alifatik.. Kısaltmalar: R1, C1-C6; R2, C8-C16; R, R1 ve R2 halkalar

Aromatik nitro bileşiklerde, NO<sub>2</sub> asimetrik ve simetrik titreşimleri genellikle 1485-1570 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde ortaya çıkmaktadır [79, 80]. Costillo ve arkadaşları bu modları 1359 ve 1520 cm<sup>-1</sup> de güçlü IR bandı olarak işaretlemiştir [81]. Bu çalışmada NO<sub>2</sub> grubunun güçlü asimetrik ve simetrik titreşimleri ayrı ayrı olarak FT-IR bandında 1314 ve 1573 cm<sup>-1</sup> görülmüştür. NO<sub>2</sub> dalgalanma ve deformasyon modları ayrı ayrı olarak 775 cm<sup>-1</sup> (güçlü) ve 845 cm<sup>-1</sup> (zayıf) olarak işaretlenmiştir [81]. Bu çalışmada ise NO<sub>2</sub> makaslama titreşimi hem deneysel hem de teorik olarak 800 cm<sup>-1</sup> bandında gözlenmiştir. C-F gerilme titreşimi ise şiddetli olarak FT-IR bandında 1222 cm<sup>-1</sup> işaretlenmiştir. Diğer titreşim frekansları Çizelge 4.6 da verilmiştir. Buradan O-H ve C=N gerilme titreşimleri ile BFNP molekülünün katı fazda enol-imin yapısında olduğu anlaşılmaktadır.

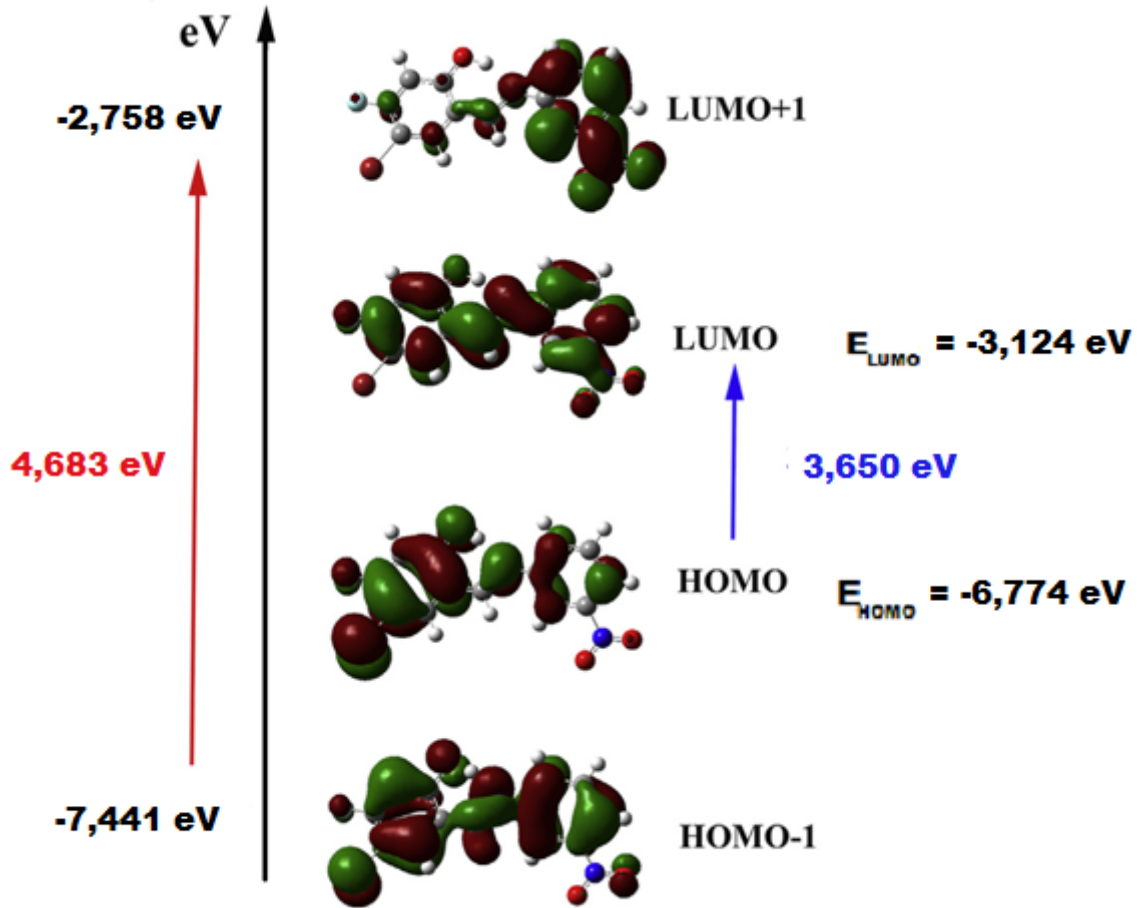


Şekil 4.6. BFNP molekülünün IR spektrumu deneysel grafiği

#### 4.1.4. BFNP kristalinin sınır değer orbital analizi

BFNP molekülünün sınır değer orbital analizi B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile yapıldı. HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1 görselleri ve enerji değerleri Şekil 4.7. de verilmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla -6,774 eV, -7.441 eV, -3,124 eV, ve 2,758 eV olarak belirlendi. Bu sonuçlardan HOMO, LUMO farkı 3,650 eV ve HOMO-1, LUMO+1 farkı da 4,683 eV olarak hesaplandı. Elde edilen bu verilerden molekülün kimyasal sertliği

1,825 eV, kimyasal yumuşaklığı  $0,273 \text{ eV}^{-1}$  olarak hesaplandı. Bir molekülün reaktivitesi [82, 83] için kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri önem arz etmektedir. Eğer molekül yüksek enerji aralığına sahip ise sert, düşük ise yumuşak molekül olarak nitelendirilir. Yumuşak moleküller daha reaktif olarak bilinir.

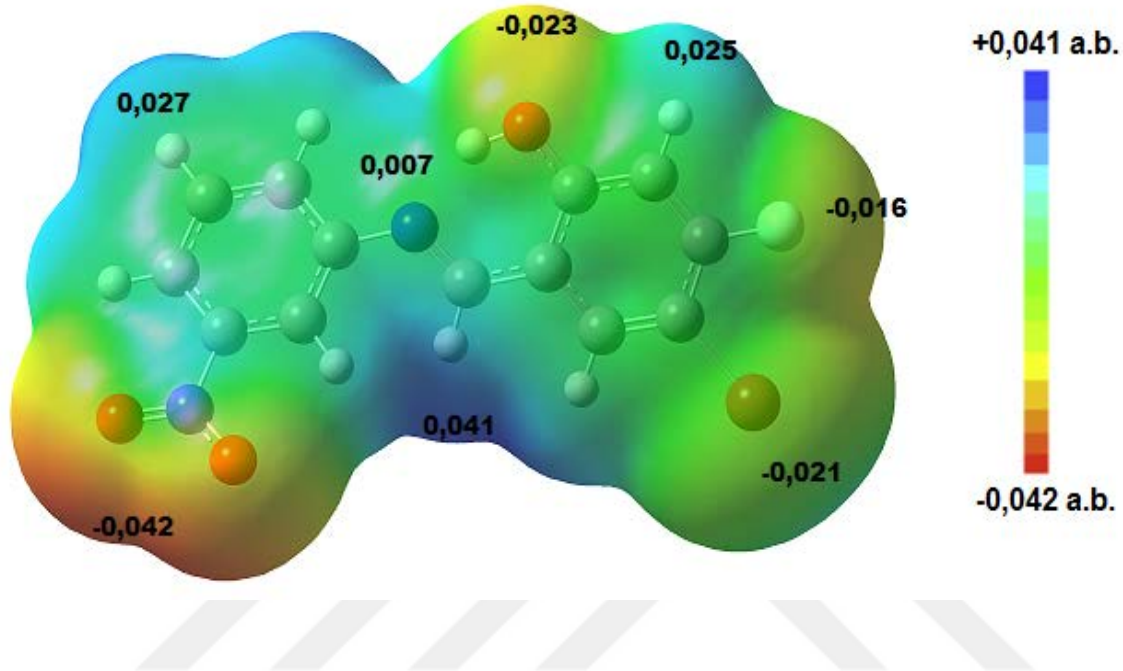


Şekil 4.7. BFNP molekülünün hesaplanan HOMO-1 ve LUMO+1 için enerji değerleri

#### 4.1.5. BFNP kristalinin moleküler elektrostatik potansiyeli

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi ile elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlar için uygun olan bölgeler ve hidrojenlerin bağlanabileceği yerler tahmin edilebilir [84]. MEP görüntüsü optimize edilmiş geometriden hesaplanmıştır. MEP haritasında kırmızı bölgeler, elektron bakımından zengin (elektrofilik reaksiyonlar) negatif olan bölgeleri, mavi bölgeler ise elektron bakımından az olan pozitif bölgeleri (nükleofilik reaksiyonlarla) göstermektedir. MEP görüntüsü Şekil 4.8'de verilmiştir. Elektron bakımından zengin

bölgelerin O atomları etrafında, pozitif bölgelerin de H atomları etrafında olduğu görülmektedir.  $V(r)$  potansiyelinin en büyük negatif değeri O3 atomu için  $-0,042$  a.b. ve pozitif değeri ise H7 atomu için  $0,041$  a.b. olarak bulunmuştur.



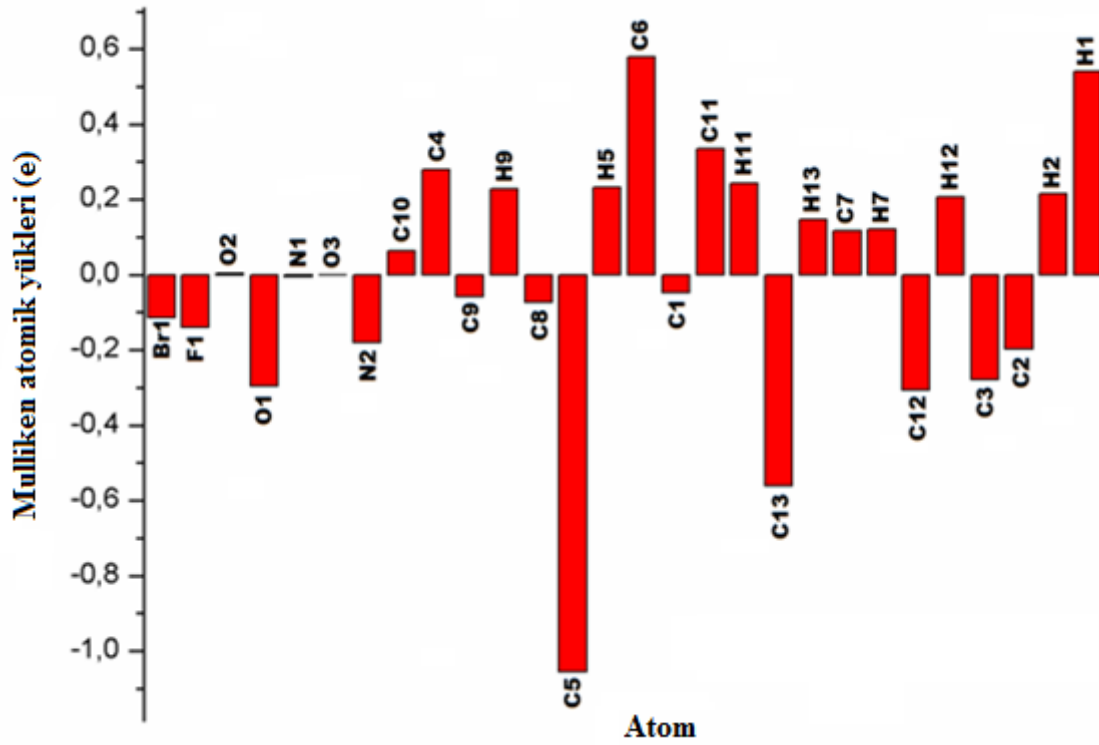
Şekil 4.8. BFNP molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey görseli

#### 4.1.6. BFNP kristalinin atomik yük dağılımı

Mulliken yük analizi, bir atomun yük dağılımını belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Mulliken yükleri, her bir atomun elektron popülasyonunu belirlemek için hesaplanır. Mulliken yük analizi, yük farklılıklarını açıklamak için iyi bir yoldur [85]. Ayrıca molekül içindeki atomların elektronegativitelerinde ve genellikle de MEP'i desteklemek için kullanılır.

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, Br1, F1, O1, N2 ve bazı C atomlarının Mulliken yükleri negatifken, H atomlarının pozitif olduğu görülmektedir. En negatif olan C5 atomu iken en az negatiflik C1 atomunda ve en pozitif değer C6 atomu en az pozitif olan atomların O2, N1, O3 atomları olduğu gözlemlendi.

Sonuçların MEP ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 4.9. BFNP molekülünün Mulliken atomik yük grafiği

#### 4.1.7. BFNP kristalinin doğrusal olmayan optik özellikleri

Doğrusal olmayan optik özellikler (NLO)'in incelenmesi maddenin atomik, moleküler ve elektronik yapısı, maddenin simetri ve geometrik düzenin anlaşılmasında önemlidir. Çizelge 4.7'de,  $\mu$  molekülün taban durumu dipol momenti,  $\alpha_{ij}$  kutuplanabilirlik tensörü,  $\beta_{ijk}$  ikinci dereceden kutuplanabilirliği veya birinci dereceden hiperpolarizebilite değerleri gösterilmiştir. Dipol momentin en yüksek değeri  $\mu_y$  bileşeninde gözlenmiştir. Toplam dipol moment değeri 3,4077 Debye'dir, Bu yüksek dipol moment değeri bileşiğin iyonik yapısını ortaya koyar. Hesaplanan kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ) ve birinci dereceden hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri ise  $33,85172 \text{ \AA}^3$  ve  $1,4839 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^5/\text{esu}$  olarak bulunmuştur. Bu değerler üre molekülü değerleriyle ( $\alpha=3,8312 \cdot 10^{-24} \text{ \AA}^3$  ve  $\beta=0,77 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ ) karşılaştırıldığında daha büyük olarak bulunmuştur. Üre NLO çalışmalarında kullanılan referans bir moleküldür. Bu çalışmada  $\beta$  değeri üre değerinden yaklaşık 19,20 kat daha büyüktür. Böylece BFNP molekülünün NLO özelliklerine sahip olduğu görülmektedir.



Çizelge 4.7. BFNP molekülünün  $\mu$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$  değerleri

Dipol moment (Debye)		Birinci dereceden hiperpolarizebilite ( $\text{cm}^5/\text{esu}$ )	
$\mu_x$	-0,4372	$\beta_{xxx}$	-1330,9967106
$\mu_y$	2,7254	$\beta_{xxy}$	-339,8651427
$\mu_z$	-1,9985	$\beta_{xyy}$	-201,8055465
$\mu_T$	<b>3,4077</b>	$\beta_{yyy}$	-277,1761155
Kutuplanabilirlik ( $\text{\AA}^3$ )		$\beta_{xxz}$	-221,0067242
$\alpha_{xx}$	362,1435697	$\beta_{xyz}$	88,5783117
$\alpha_{xy}$	-8,6619342	$\beta_{vyz}$	102,2195239
$\alpha_{yy}$	209,7171139	$\beta_{xzz}$	-48,3174135
$\alpha_{xz}$	13,8873998	$\beta_{vzz}$	-23,9776523
$\alpha_{yz}$	-4,7735528	$\beta_{zzz}$	-77,0069408
$\alpha_{zz}$	114,1565547	$\beta_T$	<b>1,483910<sup>-29</sup></b>
$\alpha_T$	<b>33,85172</b>		

#### 4.1.8. BFNP kristalinin termodinamik özellikleri

Entropi, ısı kapasitesi, entalpi gibi termodinamik parametreler kimyasal süreçleri anlamada önemlidir. Çizelge 4.8'de termodinamik fonksiyonların farklı sıcaklıklardaki değerleri verilmiştir. Termodinamik fonksiyonların belirlenmesinde 0,96 değerinde bir skala değeri kullanılmıştır. Molekülün termodinamik özelliklerini açıklayabilmek için ısı kapasitesi, entropi ve entalpi değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak sıcaklığa bağlı olarak (100 - 1000 K) incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça moleküllerin titreşim yoğunlukları arttığı [86] için bu değerlerin de arttığı görülmüştür. Ayrıca termodinamik fonksiyonlar ve sıcaklıklar arasındaki ilişki grafik halinde Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu grafiklerden korelasyon denklemleri ve elde edilen  $R^2$  değerleri aşağıda verilmiştir;

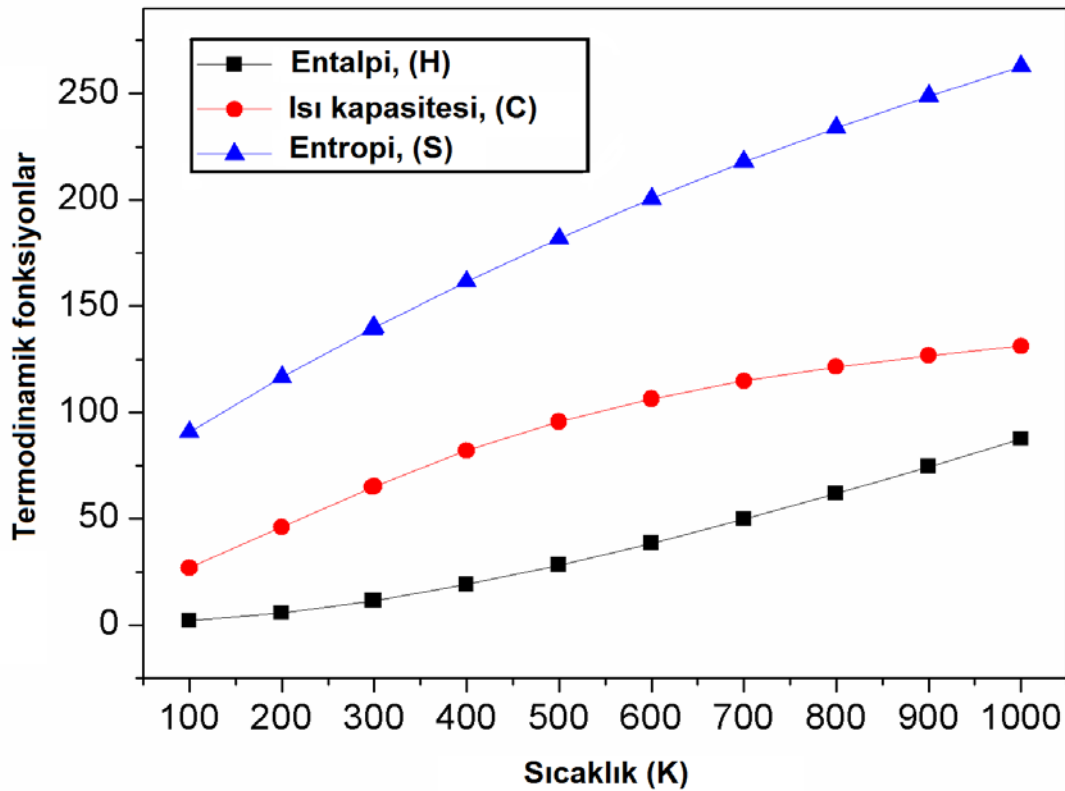
$$H = -3,32972 + 0,03486 T + 5,69951 \times 10^{-5} T^2 ; (R^2 = 0,99922) \quad (1)$$

$$C = 4,39114 + 0,23572 T - 1,10082 \times 10^{-4} T^2 ; (R^2 = 0,99935) \quad (2)$$

$$S = 65,17372 + 0,2694T - 7,24342 \times 10^{-5} T^2 ; (R^2 = 0,99994) \quad (3)$$

Çizelge 4.8. BFNP molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikler

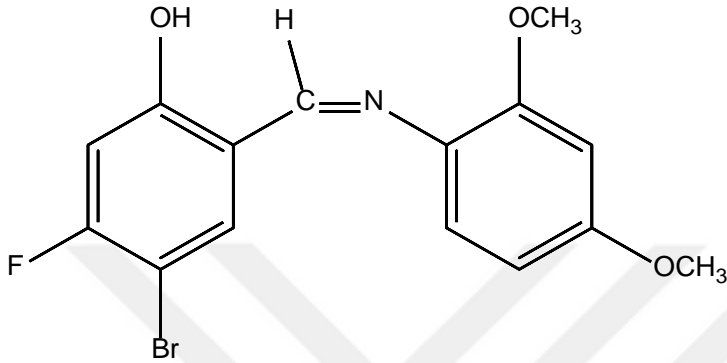
$T$ (K)	$H_m^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}^0$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$S_m^0$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
100	1,879	26,902	90,670
200	5,730	46,212	116,597
300	11,514	65,265	139,785
400	19,104	82,072	161,506
500	28,217	95,678	181,784
600	38,539	106,343	200,574
700	49,807	114,713	217,920
800	61,822	121,376	233,961
900	74,437	126,767	248,813
1000	87,541	131,189	262,615



Şekil 4.10. BFNP molekülünün termodinamik fonksiyon ve sıcaklık değişim grafiği

## 4.2. (Z)-4-Brom-2-(((2,4-dimetoksifenil)imino)metil)-5-florofenol Molekülünün Deneysel ve Kuramsal İncelemesi

### 4.2.1. BDMF kristalinin elde edilişi

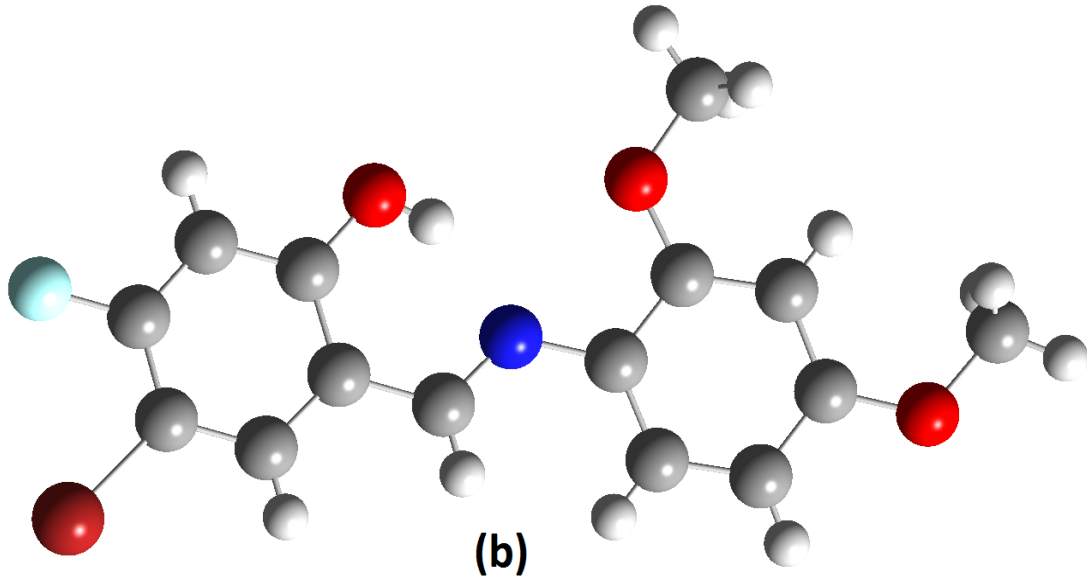
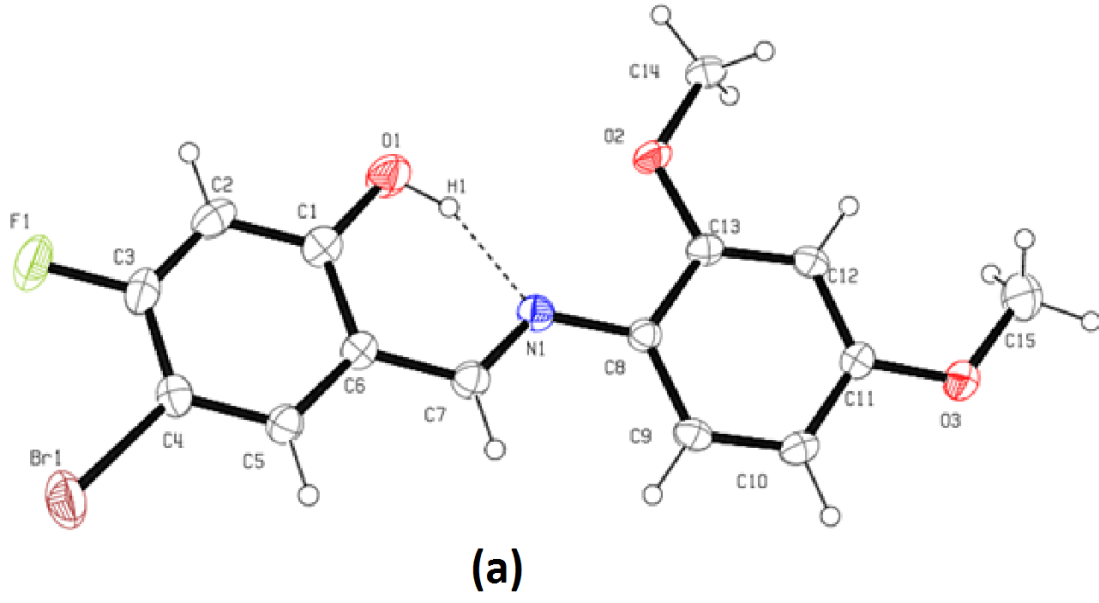


Şekil 4.11. BDMF kristalinin kimyasal diyagramı

0,219 g (1 mmol) 5-brom-4-flor-2-hidroksibenzaldehit 20 ml etanol de çözüldü ve bu çözelti üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0,153 g (1 mmol) 2,4-dimetoksianilin ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Etil alkol çözeltisinin yavaş bir şekilde buharlaşmasıyla X-ışınları için uygun BDMF tek kristali elde edildi. (Verim % 65; Erime Noktası (EN)=145-147 K). Sonra yeni Schiff baz bileşiği sentezlendi (OMÜ, Kimya Lab.). FT-IR ve X-ışınları tek kristali ile karakterize edildi. BDMF ( $C_{15}H_{13}BrFNO_3$ ) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.11’de verilmiştir.

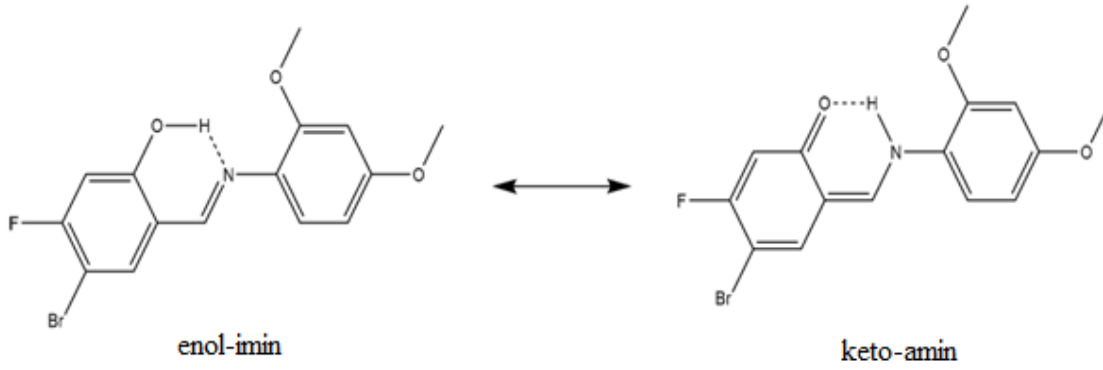
### 4.2.2. BDMF kristalinin optimize edilmiş geometrisi

BDMF ( $C_{15}H_{13}BrFNO_3$ ) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-III diyagramı Şekil 4.12’de verilmiştir. Molekül, SHELXS-97 programı kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözüldü ve X-ışını tayininde WinGX yazılımında uygulanan SHELXL-97 kullanılarak tam matrisli en küçük kareler yöntemiyle rafine edildi. Moleküler grafikler için PLATON için ORTEP-III programından yararlanıldı.



Şekil 4.12. BDMF molekülünün ORTEP-III diyagram (a) ve teorik geometrik yapısı (b)

Veri toplama koşullarının detayları ve arıtma işleminin parametreleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bileşik ortorombik yapıda olup uzay grubu  $Pbca$ 'dır. X-ışını kırınımı sonuçlarından elde edilen verilere göre molekülde  $O-H \cdots N$  bağları görülmektedir. Bileşiğin bu sonuçlara göre enol-imin formunda olduğu söylenebilir.

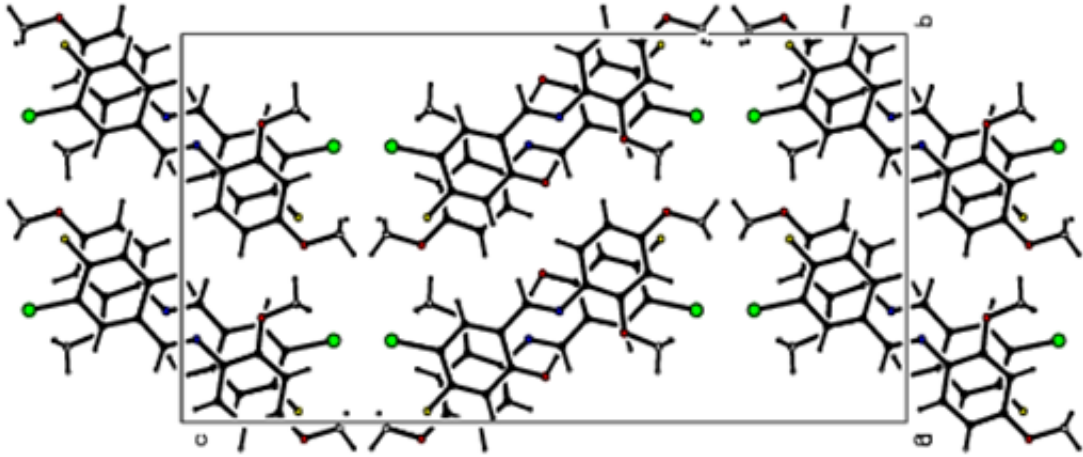


Şekil 4.13. BDMF molekülünün enol-imin veya keto-amin grubunu gösteren diyagramı

Çizelge 4.9. BDMF molekülünün kristal veri ve yapı arıtma parametreleri

Kimyasal formül	$C_{15}H_{13}BrFNO_3$
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	Pbca
Molekül ağırlığı (a.k.b.)	88,54
Sıcaklık (K)	293
a, b, c (Å)	7,0418 (6); 14,7670 (17); 27,64 (3)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 90, 90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2874,7(5)
Z	32
Radyasyon tipi	MoK $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2,88
Kırınım	BRUKER APEX II
Ölçülen yansımalar	33887
Bağımsız yansımalar	2819
Gözlemlenen yansımalar	2023
Veri toplama için $\theta$ aralığı (°)	$3,0 \leq \theta \leq 26,0$
$R_{int}$	0,075
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,059; 0,124; 1,15
Parametreler	191

Molekül için birim hücrede oluşan bağlanmaların hidrojen paket diyagram görseli Şekil 4.14’de verilmiştir. Moleküller içi O1-H1...N1 hidrojen bağı görülmektedir. Hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.10’da verilmiştir. Bileşik O-H...N bağlarına sahip olduğundan daha kararlı yapıdadır ve enol-imin formundadır denilebilir.



Şekil 4.14. BDMF molekülünün hidrojen bağları paket diyagramı

Çizelge 4.10. BDMF için hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0,82	1,81	2,549(4)	148

Bileşiğin optimize edilmiş parametreleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları deneysel ve kuramsal olarak hesaplandı. Deneysel sonuçları ile teorik sonuçlar karşılaştırıldı. Sonuçlara bakıldığında kuramsal değerlerin deneysel değerlerle genellikle uyumlu olduğu görüldü. Bazı bağ uzunluklarının kuramsal değerlerden küçük olduğu görüldü. Bu durum bazı atomlar arasındaki bağ açıları ve burulma açılarında da gözlemlendi.

Deneysel verilerle teorik hesaplamalar KOK hata hesabı yapılarak karşılaştırılabilir. KOK değerleri bağ uzunlukları ve bağ açıları için hesaplandığında sırasıyla 0,016 Å ve 0,579° bulunmuştur. KOK değerinin düşük olması deneysel sonuçlarla teorik hesaplanan sonuçların büyük ölçüde uyumlu olduğunu göstermektedir. Bağ uzunluklarının seçilmiş bazı parametreleri Çizelge 4.11’de korelasyon grafiği de Şekil 4.15’de verilmiştir.

Bağ uzunlukları ile ilgili seçilmiş bazı parametreleri karşılaştırdığımızda, Schiff bazının en önemli göstergesi olan azometin N1=C7 çift bağının uzunluğu 1,284 Å (deneysel) ve 1,287 Å (teorik.), N1-C8 bağ mesafesi 1,420 Å (deneysel), 1,398Å (teorik) olarak bulunmuştur. C13-O2 bağ uzunluğu (deneysel 1,372 Å ve teorik 1,357 Å), hesaplanmış olup bu değerler literatürdeki benzer bileşiklerle karşılaştırıldığında C-N bağ uzunluğu 1,286 [70]; 1,293 Å [87], C-O bağ uzunluğu 1,359 Å [70], 1,350 Å [88], değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir. Br1-C4 için (deneysel 1,898 Å, teorik 1,906 Å), F1-C3 için (deneysel 1,362 Å, teorik 1,344 Å) hesaplanmıştır.

Bağ uzunluklarının hesaplanan değerlerinin genelde deneysel değerlerden biraz farklı olduğu görülmektedir. Molekül için deneysel ve hesaplanmış bağ uzunlukları karşılaştırıldığında, ~ 0,05 Å kadar bir fark olduğu belirlendi. En fazla farkın C6-C5 bağında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.11. BDMF molekülünün seçilmiş bağ uzunlukları

Parametreler Bağ uzunlukları (Å)	Deneysel	B3LYP 6-311++G(d,p)
Br1—C4	1,898 (4)	1,906
F1—C3	1,362 (5)	1,344
O1—C1	1,340 (5)	1,335
O2—C14	1,425 (5)	1,421
N1—C7	1,284 (5)	1,287
N1—C8	1,420 (5)	1,398
C6—C7	1,437 (6)	1,451
C6—C5	1,400 (6)	1,451
C9—C10	1,379 (6)	1,385
C5—C4	1,374 (6)	1,383
C4—C3	1,380 (6)	1,397
C2—C3	1,362 (7)	1,381
C2—C1	1,392 (6)	1,398

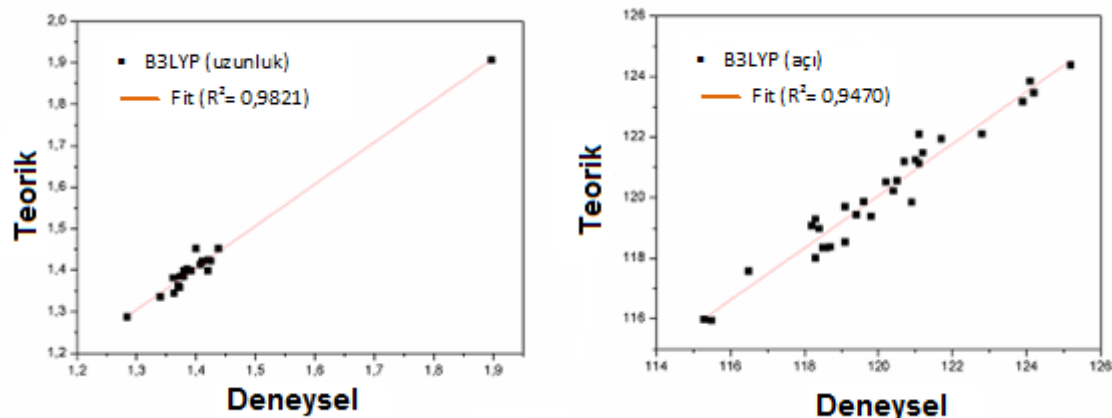
Bağ açılarının seçilmiş bazı parametreleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. Bağ açıları için en büyük farkların O2–C13–C12 (deneysel 124,2°, teorik 123,463°), C13–C8–N1 (deneysel 116,5°, teorik 117,560°), C9–C8–N1 (deneysel 125,2°, teorik 124,381°) bağ açılarında olduğu görülmüştür. Bu fark yaklaşık 1° olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.12. BDMF molekülünün seçilmiş bağ açıları.

Parametreler Bağ açıları (°)	Deneysel	B3LYP 6-311++G(d,p)
C13—O2—C14	118,2 (3)	119,281
C7—N1—C8	123,9 (4)	123,160
C9—C8—N1	125,2 (4)	124,381
C13—C8—N1	116,5 (4)	117,560
C13—C12—C11	119,7 (4)	119,850
O3—C11—C12	124,1 (4)	123,844
C10—C11—C12	120,4 (4)	120,213
C5—C4—Br1	121,1 (3)	121,124
C3—C4—Br1	120,2 (3)	120,514
O2—C13—C12	124,2 (4)	123,463
O2—C13—C8	115,2 (4)	115,979
C12—C13—C8	120,5 (4)	120,552
C3—C2—C1	119,1 (4)	119,703
C2—C3—F1	118,5 (4)	118,339
F1—C3—C4	118,7 (4)	118,339
O1—C1—C6	121,1 (4)	122,091

Bağ uzunlukları ve bağ açıları için elde edilen korelasyon grafiği de Şekil 4.15’de verilmiştir.





Şekil 4.15. BDMF molekülünün bağ uzunluğu ve bağ açılarının deneysel ve teorik değişim grafiği

Burulma açılarının seçilmiş bazı parametreleri Çizelge 4.13’de verilmiştir. Burulma açı değerleri deneysel sonuçlarla farklılıklar göstermektedir. Farkın en büyük olduğu değer C7–N1–C8–C9 atomları arasındaki burulma açısıdır ve fark (deneysel 10,5°, teorik 27,522°) yaklaşık 27° kadardır.

Çizelge 4.13. BDMF molekülünün seçilmiş burulma açıları

Parametreler Burulma açıları (°)	Deneysel	B3LYP 6-311++G(d,p)
C7—N1—C8—C9	10,5 (7)	27,522
C7—N1—C8—C13	-170,0 (4)	-155,371
C15—O3—C11—C12	-1,6 (7)	-0,692
C13—C12—C11—O3	-178,8 (4)	179,65
C13—C8—C9—C10	2,6 (7)	1,298
N1—C8—C9—C10	-177,9 (4)	178,393
C1—C6—C5—C4	0,9 (7)	0,384
O3—C11—C10—C9	177,8 (4)	179,876
C6—C5—C4—Br1	-179,7 (3)	179,895
C9—C8—C13—C12	-3,6 (6)	-1,710
N1—C8—C13—C12	176,8 (4)	-179,005
C1—C2—C3—F1	-180,0 (4)	179,986
Br1—C4—C3—C2	179,4 (4)	179,861
Br1—C4—C3—F1	-0,9 (6)	-0,034
C7—C6—C1—O1	-0,3 (7)	-0,413
C1—C6—C7—N1	0,4 (7)	-1,678

### 4.2.3. BDMF kristalinin IR çalışmaları

BDMF ( $C_{15}H_{13}BrFN_2O_3$ ) kristali  $N=31$  atom içerir ve  $3N-6$  formülüne bağlı olarak toplam 87 titreşim moduna sahiptir. Bu titreşimlerin 57 tanesi düzlem içi, 30 tanesi ise düzlem dışıdır. FT-IR spektrumu, C-H,  $CH_3$ , C-O, C=C, C-C, Br-C, C-F ve C=N gruplarının bazı karakteristik bantlarını içermektedir. Burada hesaplanan titreşim frekansları belirlenerek deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçların bazısı Çizelge 4.14'de gösterilmiştir. Elde edilen deneysel spektrumun görseli Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.14 incelendiğinde, simetrik C-H titreşimleri genellikle  $3006-3026\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunmaktadır. Bu değerler teorik olarak  $3051-3107\text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplandı. C-H sallanma titreşimleri  $930$  ve  $1161\text{ cm}^{-1}$  bantlarında görülürken, teorik olarak  $911$  ve  $1160\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı. C-H düzlem dışı bükülme titreşimi olan dalgalanma  $817\text{ cm}^{-1}$  bandında görülürken, bu titreşimin teorik değeri  $798\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı. Simetrik O-H gerilme titreşimi  $2986\text{ cm}^{-1}$  bandında ölçülürken teorik değeri  $2974\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı. Simetrik  $CH_3$  gerilme titreşimi  $2849\text{ cm}^{-1}$  ölçülürken, teorik değeri  $2885\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı.  $CH_3$  sallanma titreşimi  $1132\text{ cm}^{-1}$  ölçülürken, teorik değeri  $1120-1091\text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplandı.  $CH_3$  düzlem dışı titreşim olan dalgalanma hareketi  $1400\text{ cm}^{-1}$  bandında görülürken, bu titreşimin teorik değeri  $1414\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı. Simetrik C-O gerilme titreşimi  $1357\text{ cm}^{-1}$  bandında ölçülürken teorik değeri  $1370\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı. Azometin grubunun C=N titreşimleri deneysel  $1568$  ve  $1608\text{ cm}^{-1}$ , teorik  $1586$  ve  $1595\text{ cm}^{-1}$  bandında hesaplandı. Simetrik C=C gerilme titreşimleri  $1282,-, 1568\text{ cm}^{-1}$ , teorik değeri  $1290, 1538, 1545\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı. C-N gerilme titreşimi  $1499\text{ cm}^{-1}$  teorik değer  $1473\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı. Simetrik F-C-C simetrik gerilme titreşimi  $1456\text{ cm}^{-1}$ , teorik olarak  $1456\text{ cm}^{-1}$  hesaplandı.

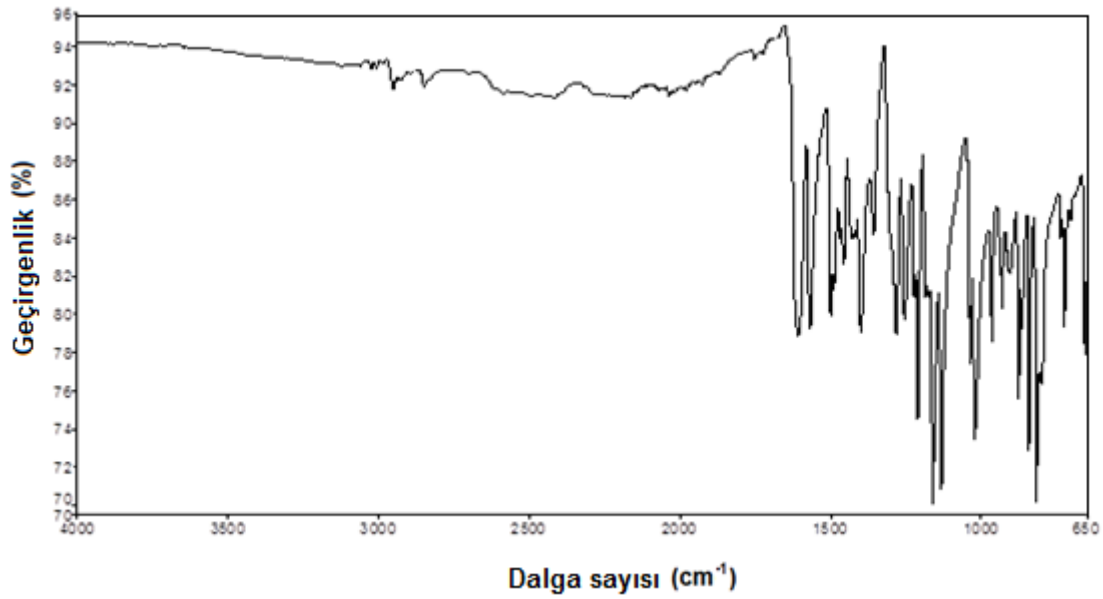
Literatürdeki enol-imin formdaki benzer bileşikler için titreşim modları C=N= $1622\text{ cm}^{-1}$ , O-H= $3401\text{ cm}^{-1}$ , C-O= $1325\text{ cm}^{-1}$  [77], C=N= $1624\text{ cm}^{-1}$  [78] hesaplanmıştır. Bu yapıdaki C-O, O-H ve C=N titreşim modları literatürdeki diğer çalışmaların değerleriyle uyumludur [77, 78].

Çizelge 4.14. BDMF molekülünün bazı deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Titreşimler	Deneysel IR ve KBr	6-311++G(d,p) Skalalı
$\nu$ (C-H) s	3026-3006	3107-3051
$\nu$ (O-H) s	2986	2974
$\nu$ (O-C-H <sub>3</sub> ) as	2951	2943
$\nu$ (OH+CH) s	2924	2914
$\nu$ (CH <sub>3</sub> ) s	2849	2885
$\nu$ (C=N) s	1608	1595
$\nu$ (C=C + C=N-C) as+O-H	1568	1586
$\nu$ (C=C)	-	1545-1538
$\nu$ (C-N)	1499	1473
$\nu$ (F-C-C)	1456	1456
$\alpha$ (C-H <sub>3</sub> )	-	1444-1440
$\omega$ (C-H <sub>3</sub> )	1400	1414
$\nu$ (C-O)	1357	1370
$\nu$ (C=C) + $\nu$ C-O)	1282	1290
$\gamma$ (C-O-CH <sub>3</sub> ) as	1255	1259
$\gamma$ (C-H)	1161	1160
$\gamma$ (C-H <sub>3</sub> )	1132	1120-1091
$\nu$ (O-CH <sub>3</sub> )	1021	1020
$\nu$ (Br-C)	965	988
$\gamma$ (C-H)	930	911
$\omega$ (C-H) R	817	798
$\tau$ (CCC)	656	641

<sup>a</sup>  $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , makaslama;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma;  $\delta$ , kıvrılma;  $\beta$ , bükülme;  $\tau$ , burulma; s, simetrik; as, asimetrik, A; alifatik. Kısaltmalar: R1, C1-C6; R2, C8-C16; R, R1 ve R2 halkalar

C=N titreşimi deneysel  $1608 \text{ cm}^{-1}$  ölçülürken, teorik değeri  $1595 \text{ cm}^{-1}$  hesaplandı. Ayrıca BDMF molekülünün C=N germe titreşimleri değerlerinin, literatürdeki bazı benzer çalışmalarda yer alan; deneysel  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , teorik  $1639 \text{ cm}^{-1}$  [72], deneysel  $1617 \text{ cm}^{-1}$ , teorik  $1602 \text{ cm}^{-1}$  [73], deneysel  $1624 \text{ cm}^{-1}$ , teorik  $1630 \text{ cm}^{-1}$  [74], deneysel  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , teorik  $1573 \text{ cm}^{-1}$  [75], deneysel  $1608 \text{ cm}^{-1}$ , teorik  $1610 \text{ cm}^{-1}$  [76] değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

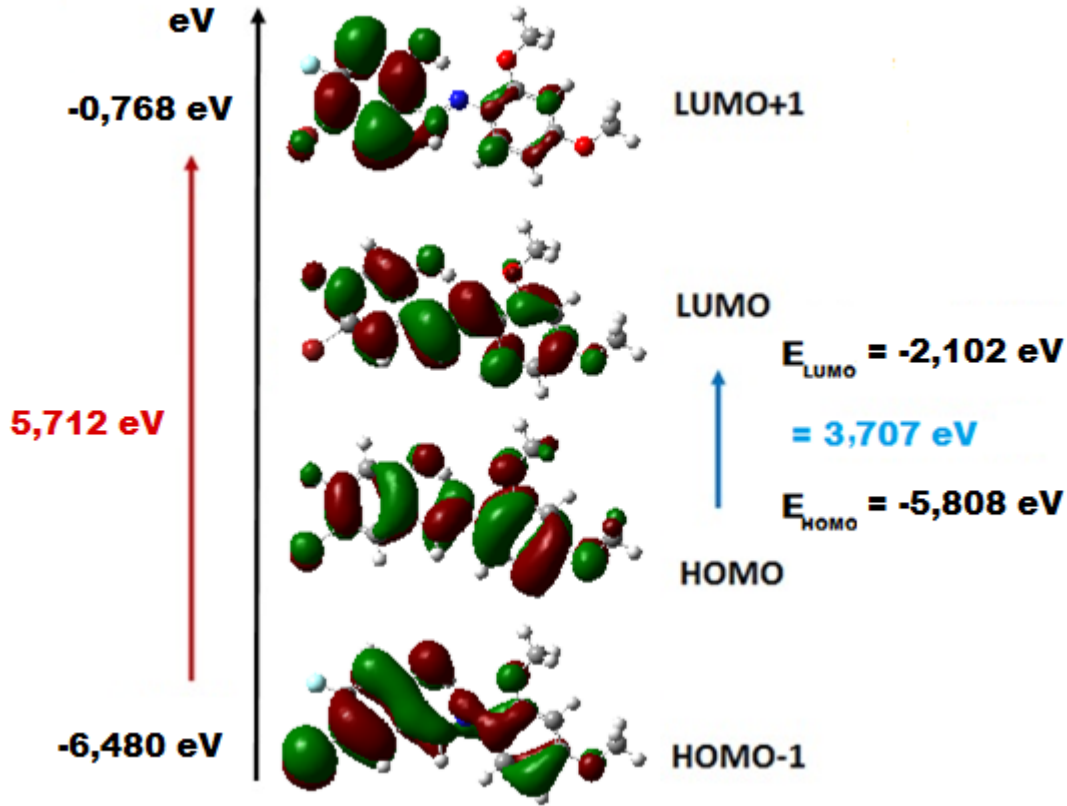


Şekil 4.16. BDMF molekülünün FT-IR spektrumu deneysel grafiği

#### 4.2.4. BDMF kristalinin sınır değer orbital analizi

Sınır değer orbital analizi elektrik ve elektronik özelliklerin belirlenmesinde enaz kimyasal tepkimeler kadar önemlidir. BDMF molekülünün sınır değer orbital analizi B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak yapıldı. HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1 orbitallerinin görselleri ve enerji diyagramları Şekil 4.17’de verilmiştir. Bu enerjiler; -5,808 eV, -6,480 eV, -2,102 eV, ve -0,768 eV olarak belirlendi. Bu değerlerden HOMO, LUMO farkı 3,707 eV ve HOMO-1, LUMO+1 farkı da 5,712 eV olarak bulundu. Elde edilen bu sonuçlardan da molekülün kimyasal sertliği 1,853 eV, kimyasal yumuşaklığı  $0,269 \text{ eV}^{-1}$  olarak hesaplandı. Bir molekülün reaktivitesi için kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri önemlidir. Molekülün HOMO-LUMO enerji farkı değeri yüksek ise sert, düşük ise yumuşak molekül olarak nitelendirilir. Yumuşak moleküller daha reaktif

olarak bilinmektedir.

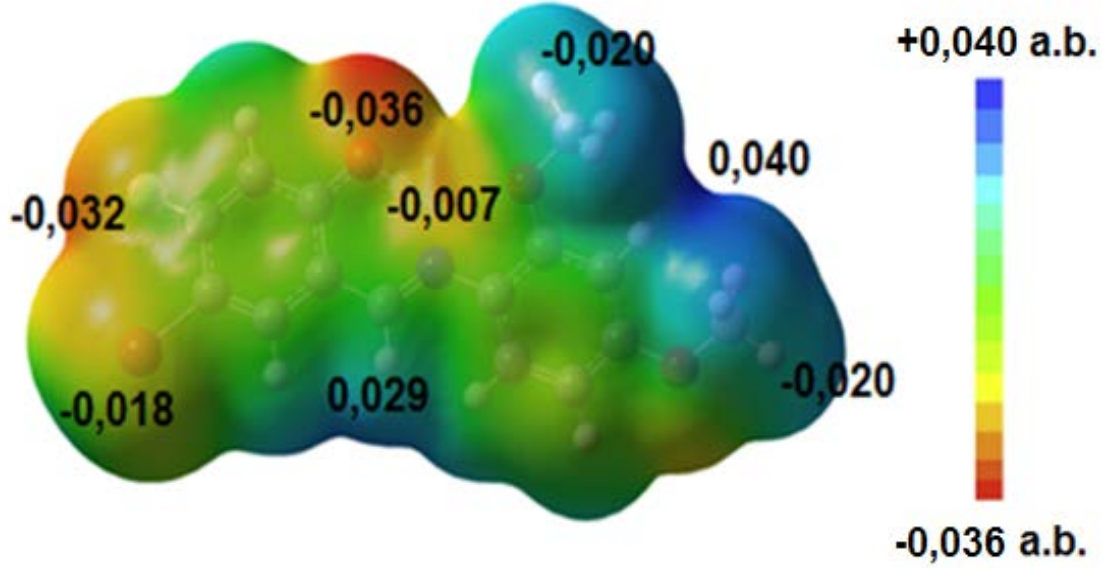


Şekil 4.17. BDMF molekülü için hesaplanan HOMO-1 ve LUMO+1 için enerji değerleri

#### 4.2.5. BDMF kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP); moleküler yük dağılımları, molekülün kutupsallığı, bağ yapma çeşitleri, elektronegatifliği, elektron eğilimi yüksek (elektrofil) ya da çekirdek eğilimi yüksek (nükleofil) bölgelerin belirlenmesi [89] ve hidrojen bağlarının açıklanması için kullanılmaktadır [90, 91]. MEP görüntüsü ile yük dağılımları görsel olarak gözlenebilmektedir. Bu nedenle de moleküler analiz için etkili bir yöntemdir. Görseldeki renkler elektronca zengin bölgelerden fakir bölgelere doğru kırmızı, sarı, yeşil, turkuaz ve mavi olarak sıralanmıştır. Sarı bölgeler nötr bölgelerdir. Molekülün tümü için çekirdeğe kıyasla elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeler en negatif bölgelerdir ve görselde daha çok bu bölgelerin O atomları çevresinde olduğu gözlenmektedir. Pozitif potansiyeller ise daha çok H atomları çevresindedir. MEP görüntüsü (B3LYP/6-311++G(d,p)) optimize edilmiş geometride hesaplanmıştır. MEP görseli Şekil 4.18'de verilmiştir. Bununla birlikte, pozitif elektrostatik potansiyel bölgeleri C-H atomları

üzerinde belirli düzeylerde. En yüksek negatif ve pozitif  $V(r)$  değerleri O1 atomu için  $-0,036$  a.b. ve H12 atomu için  $0,040$  a.b. olarak belirlenmiştir.



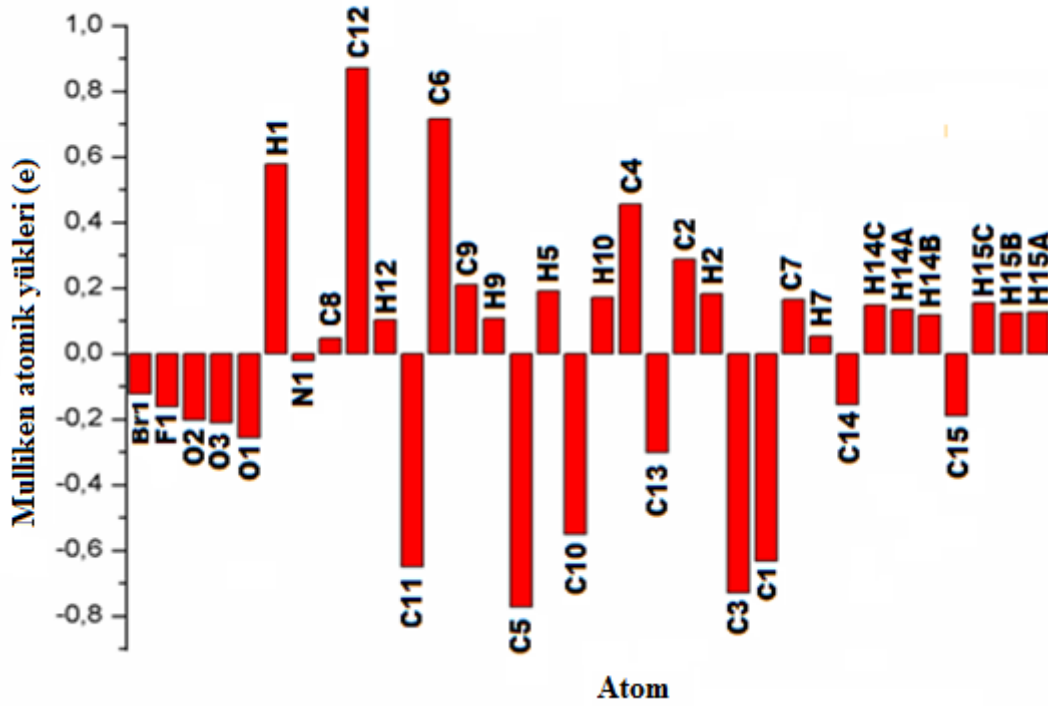
Şekil 4.18. BDMF için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey görseli

#### 4.2.6. BDMF kristalinin atomik yük dağılımı

Mulliken yük analizi moleküldeki tüm atomların ayrı ayrı yük dağılımını belirlemek için kullanılan en iyi yöntemlerden bir tanesidir [92]. Mulliken yük hesabı kuantum kimyasal hesaplamalar için önemli bir yer tutar. Moleküldeki atomik orbitallerin katkılarının toplamıyla belirlenir. Ayrıca molekül içindeki atomların karakterlerinin belirlenmesinde ve genellikle de MEP'i desteklemek için kullanılır. Atomik yük dağılımları B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi Br1, F1, O atomları ve bazı C atomlarının Mulliken yükleri negatifken, H atomlarının pozitif olduğu görülmektedir. Pozitif en yüksek değer C12 atomunda en az pozitiflik C8 atomunda ve negatif en yüksek değer C5 atomunda ve en küçük negatifliğin N1 atomunda olduğu görülmektedir.

Sonuçlar MEP ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. BDMF için Mulliken atomik yük grafiği

#### 4.2.7. BDMF kristalinin doğrusal olmayan optik özellikleri

Çizelge 4.15’de,  $\mu$  molekülün taban durumu dipol momentini,  $\alpha_{ij}$  kutuplanabilirlik tensörünü,  $\beta_{ijk}$  ikinci dereceden kutuplanabilirliği veya birinci dereceden hiperpolarizebilite tensörünü göstermektedir. Burada  $\beta$  ikinci dereceden doğrusal olmayan optik etkileşmelerin moleküler kaynağını oluşturmaktadır. BDMF molekülü için dipol momentin  $\mu_y$  bileşeninde en yüksek değerde gözlenmiştir. Toplam dipol moment değeri 6,6180 Debye’dir. Bu yüksek dipol moment değerinin yüksek olması bileşiğin iyonik yapısını açıklar. Hesaplanan kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ) ve birinci dereceden hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri ise  $38,58501157 \text{ \AA}^3$  ve  $-2,61896 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^5/\text{esu}$  olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ürenin değerleriyle ( $\alpha=3,8312 \cdot 10^{-24} \text{ \AA}^3$  ve  $\beta=0,77 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ ) karşılaştırıldığında daha büyük olarak bulunmuştur. Üre NLO çalışmalarında referans molekül olarak kullanılmaktadır [93]. Bu çalışmada  $\beta$  değeri yaklaşık 34 kat üre değerinden daha büyüktür. Bu sonuçlara göre BDMF molekülü NLO özelliklerinin ileride çalışılması için uygun özelliktedir.

Çizelge 4.15. BDMF molekülünün  $\mu$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$  değerleri

Dipol moment (Debye)		Birinci dereceden hiperpolarizebilite ( $\text{cm}^5/\text{esu}$ )	
$\mu_x$	6,5511	$\beta_{xxx}$	-3184,0107591
$\mu_y$	-0,1563	$\beta_{xxy}$	154,9285
$\mu_z$	0,9259	$\beta_{xyy}$	96,445857
$\mu_T$	<b>6,6180</b>	$\beta_{yyy}$	-245,6402546
Kutuplanabilirlik ( $\text{\AA}^3$ )		$\beta_{xxz}$	93,6201542
$\alpha_{xx}$	432,4869548	$\beta_{xyz}$	17,2800106
$\alpha_{xy}$	-7,7141184	$\beta_{yyz}$	-40,5271598
$\alpha_{yy}$	224,7710642	$\beta_{xzz}$	60,6306217
$\alpha_{xz}$	0,8205282	$\beta_{vzz}$	-30,7198649
$\alpha_{yz}$	1,0401286	$\beta_{zzz}$	41,5973686
$\alpha_{zz}$	124,680979	$\beta_T$	<b>2,61896.10<sup>-29</sup></b>
$\alpha_T$	<b>38,58501157</b>		

#### 4.2.8. BDMF kristalinin termodinamik özellikleri

Termodinamik fonksiyonlar entropi, ısı kapasitesi ve entalpi bileşiğin titreşim analizlerini yapmak ve termodinamik özelliklerin açıklanabilmesi için önemlidir. Termodinamik hesaplamaların yapılmasında yine B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ve 0,96 değerinde bir skala değeri kullanılmıştır. Termodinamik fonksiyonlar 100 ile 1000 K sıcaklık değerleri arasında incelendi; sıcaklık arttıkça moleküllerin titreşim yoğunlukları da arttığı için bu değerlerin de arttığı görüldü. Termodinamik fonksiyonlar ve sıcaklıklar arasındaki ilişkiler Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Elde edilen değerler ve korelasyon denklemleri aşağıdaki gibidir. Bu termodinamik veriler, molekülümüzün daha ileri çalışmaları için kullanılabilir.

$$H = -3,66101 + 0,03886T + 6,79134 \times 10^{-5}T^2 ; (R^2 = 0,99937) \quad (1)$$

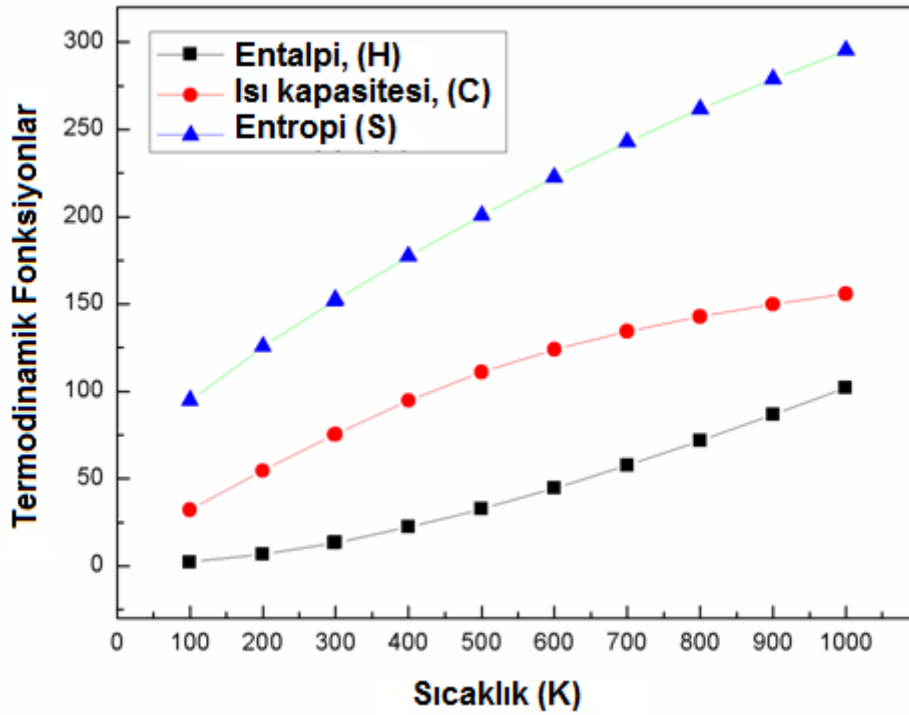
$$C = 6,61997 + 0,26525T - 1,17192 \times 10^{-4}T^2 ; (R^2 = 0,99967) \quad (2)$$

$$S = 65,76739 + 0,31134T - 8,25877 \times 10^{-5}T^2 ; (R^2 = 0,99988) \quad (3)$$



Çizelge 4.16. BDMF molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikler

$T$ (K)	$H_m^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}^0$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$S_m^0$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
100	2,097	32,044	94,845
200	6,641	54,425	125,453
300	13,344	75,500	152,342
400	22,078	94,741	177,335
500	32,584	110,862	200,712
600	44,543	123,857	222,480
700	57,668	134,311	242,691
800	71,738	142,818	261,466
900	86,579	149,830	278,940
1000	102,061	155,672	295,225



Şekil 4.20. BDMF molekülünün termodinamik fonksiyon ve sıcaklık değişim grafiği

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Tez çalışmamızda (Z)-4-brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol, (BFNP), (Z)-4-brom-2-(((2,4-dimetoksifenil)imino)metil)-5-florofenol, (BDMF), Schiff bazı moleküller sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapılarının çözümlenmesi için X-ışınları kırınımı yöntemi ve IR spektroskopik yöntemler, moleküllerin yapılarını kuramsal olarak incelemek için YFK, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılmıştır. Molekülün geometrik yapısını oluşturan özellikler; bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları, enerjisi ve birçok özellikleri kuramsal olarak incelenerek elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Çalışmada elde edilen bulgular alt başlıklar halinde özetlenmiş ve önemli parametrelerle karşılaştırılarak tablolar halinde sunulmuştur.

#### 5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerden BFNP molekülü triklinik yapıda olup uzay grubu P-1, BDMF molekülü ortorombik yapıda olup uzay grubu Pbc'a'dır. BFNP ve BDMF Schiff bazı iki molekülün yapısı X-ışını kırınım yöntemi ile incelenerek deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Schiff bazları keto-enol ya da enol-imin formunda olmaktadır. Bu durumlar N, C, O atomlarının yaptıkları bağlar ve buldukları konumlar incelenerek belirlenmiştir. Moleküllerde molekül içi ve moleküller arası etkileşimler görülmüştür. BFNP molekülünün kristal yapısında molekül içi O1-H1...N1, moleküller arası C7-H7...O2 hidrojen bağları gözlenirken, BDMF molekülünün kristal yapısında molekül içi O1-H1...N1 atomlarında hidrojen bağı gözlenmiştir. Moleküllerde C=N çift bağ özelliği gösterirken O-H tek bağ özelliği göstermesi yapının enol-imin formunda olduğunu göstermektedir. BFNP molekülü için N1=C7 çift bağın uzunluğu deneysel 1,282 (Å), kuramsal 1,289 (Å), BDMF molekülü için N1=C7 çift bağ uzunluğu deneysel 1,284 (Å), kuramsal 1,287(Å), olduğu görülmüştür. BFNP molekülünde O1-C1 tek bağın uzunluğu deneysel 1,341 (Å), kuramsal 1,336 (Å), BDMF molekülü için O1-C1 tek bağın uzunluğu 1,340 (Å), kuramsal 1,335 (Å) olduğu görülmüştür. BFNP molekülünde Br1- C4 tek bağın uzunluğu deneysel 1,889 (Å), kuramsal 1,903 (Å), BDMF molekülü için 1,898 (Å), kuramsal 1,906 (Å) olduğu görülmüştür. BFNP molekülünde F1- C3 tek bağın

uzunluğu deneysel 1,361 (Å), kuramsal 1,340 (Å), BDMF molekülü için 1,362 (Å), kuramsal 1,344 (Å) olduğu görülmüştür. Bağ uzunluklarında en büyük fark; BFNP molekülünde C4–C3 (deneysel 1,378 Å, teorik 1,400 Å) atomları arasında yaklaşık 0,02 Å, BDMF molekülü için C6–C5 (deneysel 1,400 (Å), teorik 1,451 Å) atomları arasında yaklaşık 0,05 Å kadar olduğu görülmüştür.

BFNP molekülü için bağ açıları için en büyük farklar O3–N2–C10 (deneysel 123,3°, teorik 124,769°), C13–C8–N1, (deneysel 116,7°, teorik 118,091°), C9–C8–N1 (deneysel 124,3°, teorik 122,702°) bağ açılarında ve yaklaşık 2° olduğu görüldü. BDMF molekülü için ise bağ açıları arasındaki en büyük farkların O2–C13–C12 (deneysel 124,2° teorik 123,463°), C13–C8–N1 (deneysel 116,5° teorik 117,560°), C9–C8–N1 (deneysel 125,2°- 124,381° ) bağ açılarında ve yaklaşık 1° olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.17. Moleküllerin karşılaştırmalı bazı parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)	BFNP / BDMF Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p) Teorik
N1= C7	1,282 (6) / 1,284(3)	1,289 / 1,287
O1– C1	1,341 (6) / 1,340 (5)	1,336 / 1,335
Br1– C4	1,898 (4) / 1,889 (5)	1,906 / 1,903
F1– C3	1,361 (5) / 1,362 (5)	1,340 / 1,344
C4 – C3 / C6 – C5	1,378 (7) / 1,400 (6)	1,400 / 1,451
Bağ Açıları (°)	BFNP / BDMF Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p) Teorik
C7—N1—C8	123,9 (4) / 121,7 (4)	123,160 / 121,175
C9—C8—N1	125,2 (4) / 124,3 (4)	124,381 / 122,702
C10—C11—C12	120,4 (4) / 117,1 (4)	120,213 / 117,993
C5—C4—Br1	121,1 (3) / 120,7 (4)	121,124 / 121,276
F1—C3—C4	118,7 (4) / 119,1 (5)	118,339 / 119,397
Burulma Açıları (°)	BFNP / BDMF Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p) Teorik
C7—N1—C8—C9	10,5 (7) / 9,7 (7)	27,522 / 37,409
N1—C8—C9—C10	-177,9 (4) / -179,7 (4)	178,393 / 179,035
Br1—C4—C3—C2	179,4 (4) / -178,0 (4)	179,861 / 179,968
Br1—C4—C3—F1	-0,9 (6) / 1,5 (7)	-0,034 / 0,009

BFNP için burulma açılarının kuramsal değerleri deneysel olanlardan biraz farklı olup en büyük farklar C7–N1–C8–C13 (deneysel  $-171,5^\circ$ , teorik  $-145,088^\circ$ ), C7–N1–C8–C9 (deneysel  $9,7^\circ$ , teorik  $37,409^\circ$ ) atomları arasında olup yaklaşık  $26^\circ$  dir. BDMF için burulma açılarının kuramsal değerleri ile deneysel sonuçlar arasındaki en büyük fark O2–N2–C12–C11 (deneysel  $22^\circ$ , teorik  $35,750^\circ$ ) arasında olup yaklaşık  $13^\circ$  kadardır. Değerlerin genel olarak uyumlu olduğu görülmektedir.

Tez çalışmamızda incelenen moleküllerin bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açılarına ait bazı değerler karşılaştırmalı biçimde Çizelge 4.17’de verilmiştir. Hesaplanan değerler ile deneysel verilerin genelde birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

### 5.1.2. IR çalışmaları

Bu tez çalışmasında kristal yapısı incelenen BFNP ve BDMF molekülünün IR spektrumları bazı fonksiyonel gruplar için deneysel olarak ve teorik olarak elde edilmiş ve karşılaştırılmıştır. İncelenen iki molekülünde enol-imin tautomerik formunda olduğu görülmüştür. Kuramsal olarak elde edilen IR değerleri ile X-ışını kırınımından elde edilen değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı titreşim modları

Titreşimler	Deneysel BFNP / BDMF	Teorik BFNP / BDMF
v (C–H) s	3091 / 3026,3006	3099,3092/ 3107,3051
v (O–H) s	3091 / 2986	3092 / 2974
v (C=N) s	1621 / 1608	1601 / 1595
v (C=C)	1387 / 1568	1411,1372 /1586
v (C–N)	1186 / 1499	1203 / 1473
$\gamma$ (C–H)	1354 / 1161	1339 / 1160
v (Br–C)	977 / 965	994 / 988
v (F–C)	1475 / 1456	1457 / 1456

Her iki molekülünde FT-IR spektrumlarını incelediğimizde bazı özel grupların olduğu görülmüştür. Bu gruplar O-H, C-H, C=C, C–C, Br–C, C–F, C=N, titreşim modlarıdır.

Bu modların olması moleküllerin enol-imin formda olduğunu göstermektedir. Bazı titreşim modları iki molekül için deneysel ve teorik olarak Çizelge 4.18’de verilmiştir.

### 5.1.3. Elektronik özellikler

BFNP ve BDMF molekülleri için Mulliken yük dağılımı ve moleküler elektrostatik potansiyel görüntüsü elde edilmiştir. Negatif yük ve potansiyelin her iki molekülde de F, Br ve O atomları çevresinde olduğu gözlemlendi. Pozitif elektrostatik potansiyeller ise daha çok H atomları çevresindedir. Negatif bölgeler metal iyonlarıyla reaksiyona girebilecek bölgeleri gösterirken, pozitif bölgeler nükleofilik reaksiyon olabilecek yerleri göstermektedir. Negatif ve pozitif bölgelere hidrojen bağı oluşturabilecek yerleri de göstermede önemlidir. Kristal yapıda her iki molekülde de O-H...N ve C-H...O tipi moleküller arası hidrojen bağları görülmektedir.

Çalışmamızdaki iki molekülünde HOMO ve LUMO enerjileri hesaplandı. Bu enerji değerleriyle molekülün kimyasal sertliği, kimyasal yumuşaklığı, elektronegatifliği, elektronik yapısı belirlenebilmektedir. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark molekülün kararlılığı için bir ölçüdür. Enerji farkı ne kadar büyükse molekül o kadar kararlı ve daha az reaktiftir. BFNP molekülünün enerji farkı 3,650 eV, BDMF molekülü için ise 3,707 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre BDMF ve BFNP moleküllerinin kararlılıkları birbirine yakındır. İki molekül içinde yumuşak moleküller diyebiliriz.

Çizelge 4.19. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı sınır değer orbitalleri

	BFNP	BDMF
$E_{\text{HOMO}}$	-6,774 eV	-5,808 eV
$E_{\text{LUMO}}$	-3,124 eV	-2,102 eV
$E_{\text{gap}}$	3,650 eV	3,707 eV
$\eta$	1,825 eV	1,8535 eV
S	0,273 eV <sup>-1</sup>	0,269 eV <sup>-1</sup>

BFNP molekülünün kimyasal sertliği 1,825 eV, kimyasal yumuşaklığı 0,273 eV<sup>-1</sup> hesaplanırken, BDMF molekülünün kimyasal sertliği 1,8535 eV, kimyasal yumuşaklığı 0,269 eV<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Bu sonuçlar Çizelge 4.19'da birlikte verilmiştir.

BFNP ve BDMF moleküllerinin dipol moment ( $\mu$ ), kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ), birinci dereceden hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri teorik olarak hesaplandı. BFNP molekülü için  $\mu = 3,4077$

Debye,  $\alpha = 33,85172 \text{ \AA}^3$  ve  $\beta = 1,4839 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^5/\text{esu}$  olarak, BDMF molekülü için  $\mu = 6,6180$  debye,  $\alpha = 38,58501157 \text{ \AA}^3$  ve  $\beta = -8,08972 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^5/\text{esu}$  olarak hesaplandı. Sonuçlara bakıldığında BDMF molekülünün dipol momentini BFNP molekülünden büyüktür dolayısı ile birinci dereceden hiperpolarizebilite değerinin de büyük olduğu görülmüştür. Değerler karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı NLO değerleri

	BFNP	BDMF
Dipol moment ( $\mu$ )	3,4077 Debye	6,6180 Debye
Kutuplanabilirlik ( $\alpha$ )	33,85172 $\text{\AA}^3$	38,58501157 $\text{\AA}^3$
Birinci dereceden hiperpolarizebilite ( $\beta$ )	$1,4839 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^5/\text{esu}$	$-8,08972 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^5/\text{esu}$

Moleküllerin termodinamik özellikleri;  $C_{p,m}^O(T)$  ısı kapasitesi,  $S_m^O(T)$  entropi ve  $H_m^O(T)$  entalpi değerleri B3LYP / 6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplandı. 100 ile 1000 K arası incelendiğinde sıcaklık arttıkça moleküllerin titreşim yoğunluklarının arttığı ve bu değerlerin de arttığı görülmüştür. Moleküllerin entropi, entalpi ve ısı kapasitesi  $R^2$  değerleri Çizelge 4.21’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.21. BFNP ve BDMF moleküllerinin karşılaştırmalı termodinamik  $R^2$  değerleri

	BFNP	BDMF
Entalpi	$R^2 = 0,99922$	$R^2 = 0,99937$
Isı kapasitesi	$R^2 = 0,99935$	$R^2 = 0,99967$
Entropi	$R^2 = 0,99994$	$R^2 = 0,99988$

## 5.2. Öneriler

Bu çalışmada (Z)-4-Brom-5-flor-2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol, ( $C_{13}H_8BrFN_2O_3$ ), (BFNP), (Z)-4-Brom-2-(((2,4-dimetoksifenil)imino)metil)-5-florofenol, ( $C_{15}H_{13}BrFNO_3$ ), (BDMF) X-ışınları kırınımı yöntemi, IR spektroskopisi ve kuramsal yöntemlerle detaylı olarak incelenmiştir. Yapısal, spektroskopik, elektronik ve termodinamik özelliklerine ek olarak bu moleküllerin NMR, UV, Raman spektrumları da incelenebilir. İlaveten her iki

molekül NLO optik özellik gösteren malzemeler için başka çalışmalarda kullanılabilir. Bu moleküllerin değişik çözeltilerdeki davranışları incelenebilir. Moleküllerdeki elektronegatif bölgeler hidrojen bağı yapmak için uygundur ve molekül bu bölgelerden bağ yapabilir, moleküle yeni gruplar eklenerek yeni moleküller elde edilebilir. Ayrıca bu spektroskopik yöntemler farklı baz setleri kullanılarak ve farklı kuramsal metotlarla desteklenebilir.



## KAYNAKLAR

1. Lewars, E. (2003). *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, 471.
2. Lewars, E. (2004). *Computational Chemistry*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 664
3. Foresman, J. B. and Frisch, A. M. (1996). *Exploring Chemistry with electronic structure Methods*, Pittsburg, USA. 2nd Edition, Gaussian Inc.
4. Schiff, H. H. (1864). The syntheses and characterization of Schiff base, *Ann. Chem.Suppl* 3, 343-349.
5. Xavier, A. and Srividhya, N. (2014). *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7(11), 06-15.
6. Panneerselvam, P. Nair, R. R., Vijayalakshmi, G., Subramanian, E. H. and Sridhar, S.K. (2005). Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agents. *European. Journal of Medicinal. Chemistry*. 40(2), 225-229.
7. Karthikeyan, M. S., Prasad, D. J., Poojary, B., Bhat, K. S., Holla, B. S. and Kumari, N. S. (2006). Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2, 4-dichloro-5-fluorophenyl moiety. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 14(22), 7482-7489.
8. Sinha, D., Tiwari, A. K., Singh, S., Shukla, G., Mishra, P., Chandra, H. And Mishra, A. K. (2008). Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. *European journal of medicinal chemistry*, 43(1), 160-165.
9. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J. And Fox, D.J. (2009). Gaussian 09 (Revision A. 02). *Wallingford, CT*.



10. Casida, M. E., Jamorski, C., Casida, K. C. and Salahub, D. R. (1998). Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *The Journal of chemical physics*, 108(11), 4439-4449.
11. Runge, E. and Gross, E. K. U. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12), 997.
12. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL-97, Program for Crystal Structures Refinement, Germany: University of Gottingen, Gottingen.
13. Dennington, R. D., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K., Hovell, W. L., and Gilliland, R. (2008). 2008 GaussView, Version 5.0 Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
14. Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows a version of ORTEP-3 with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
15. Uyanık, C. (2011). X Işınları Klitorogafisi. Edirne: Trakya Üniversitesi.
16. Cullity, B. D. (1966). *X-Işınlının Difraksiyonu*, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
17. Gündüz, E. (1989). *Modern Fiziğe Giriş* (Birinci Baskı) İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, Kitaplar Serisi.
18. Durlu, T. N. (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ankara: Zirve Ofset, 311.
19. Cesur, A. F. ( Editör; M. Kabak). (2004). *X-Işınları Kristalografisi*, Ankara: Bıçaklar Kitabevi, 235.
20. Kolsuz, N. (2004). *Atom Molekül Fiziği Ders Notları. Denizli: Pamukkale Üniversitesi.*
21. Kuzucu, V. (2004). *Katıhal Fiziği Ders Notları. Denizli: Pamukkale Üniversitesi.*
22. Aygün, E. ve Zengin, M. (1998). *Atom ve molekül fiziği*. Bilim Yayınları.
23. Ladd, M. F. C. and Palmer, R. A. (1985). *Structure determination by X-ray crystallography* (p. 71). New York: Plenum Press.
24. Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley Sons Ltd. 26-38.
25. Dikici, M. (1993). *Katıhal Fiziğine Giriş*, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları.
26. Hook, J. R. and Hall, H. E. (1999). *Katıhal Fiziği*. Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL, Prof. Dr. Mustafa Altunbaş, Prof. Dr. Muharrem Dinçer, Yrd. Doç. Dr. Engin Başaran (Çev), İstanbul, Literatür Yayınları.

27. Bragg, W. H. (1913). The Reflection of X-rays by Crystals.(II). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 89(610), 246-248.
28. Cline, J. P. (1992). *NIST XRD Standart Reference Materials: Their Characterization and Uses*. NIST Special Publication 846, 68-74.
29. Glusker, J. P., Trueblood, K. N. (1972). *Crystal Structure Analysis: A Primer*, New York: Oxford University Press, 276.
30. Shmueli U (2007). *Theories and techniques of crystal structure determination* (1st ed.). North Carolina: Oxford University Press, 119,
31. Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn., translated by Y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita,(Maruzen, Tokyo, 1986) , 124-129.
32. Glusker, J. P. and Trueblood, K. N. (1972). *Crystal Structure Analysis. A Primer*, New York: Oxford University Press, 192.
33. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. (Vol. 7). C. Giacovazzo (Ed.). Great Britain,Oxford: Oxford University Press.
34. Gündüz, T. (2002). *İnstrümental Analiz*. Ankara, Gazi Büro Kitapevi.
35. Kaya, C., ve Karakaş, D., (2010). *Moleküler Simetri*. Ankara:Palme Yayıncılık, 334
36. Bilkan, M. T. (2016). *İlaç Dizaynında Kullanılan Bazı Ligand Bileşiklerinin Yapılarının Ve Fiziksel Özelliklerinin Moleküler Titreşim Spektroskopisi ile Deneysel Ve Teorik İncelenmesi*. Doktora Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
37. Dewar, M. J. S., Zoebisch, E., Healy, E. F. and Stewart, J. J. P. (1985). AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3902–3909.
38. Atkins, P. W. and Friedman, R. (1983). *Molecular quantum mechanics* (4th ed.). New York, Oxford University Press, 515.
39. 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.
40. Lowe, J. P. (1978). *Quantum Chemistry*, London: Academic Press.
41. Roothaan, C. C. J. (1960). Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 32(2), 179-185.
42. Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210.

43. Helgaker, T., Jorgensen, P. and Olsen, J. (2000). *Molecular Electronic Structure Theory*. New York: John Wiley and Sons Ltd.
44. Born, M., and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484.
45. Pople, J. A. and Beveridge, D. L. (1970). *Approximate molecular orbital theory*, New York.
46. Baerends, E.J. and Gritsenko, O.V. (1997). A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(30), 5383-5403.
47. Kohn,W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.
48. 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(2), 785.
49. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. N., and Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45), 11623-11627.
50. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Physical review*, 136(3B), B864.
51. Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372-1377.
52. Becke, A., D. (1993). Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 104(3), 1040-1046.
53. Hehre, W. J. (1976). Ab initio molecular orbital theory. *Accounts of Chemical Research*, 9(11), 399-406.
54. Boys, S. F. (1950). Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063), 542-554.
55. Hinchliffe, A. (1987). *Ab-initio determination of molecular properties*. Bristol, Adam Hilger.
56. Leach, R. A. (2001). *Molecular Modeling:Principles and Applications*, England Pearson Education Limited.
57. Wartewig, S. (2003). *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing (Spectroscopic Techniques: An Interactive Course)*.

58. Üstün, Ö. ve Erçağ, M. (2002). *A.4-Alkil Anilimler Ve İstatin'den Türeyen Yeni Schiff Bazlarının Sentezi ve Cu(II), Ni(II) Komplekslerinin İncelenmesi*. XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya.
59. Cramer, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry*. (2.Baskı ). London: John Wiley and Sons, 596 .
60. Politzer, P. and Murray, J.S. (2002). Concha, M.C., The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88(1) 19-27.
61. Shriver, D. and Atkins, P. (1999). *Inorganic Chemistry*, North Carolina: Oxford University Press, 800.
62. Poater, A., Saliner, A. G., Carbo-Dorca, R., Poater, J., Sola, M., Cavallo, L. and Worth, A. P. (2009). Modeling the structure-property relationships of nanoneedles: a journey toward nanomedicine. *Journal of Computational Chemistry*, 30(2), 275-284.
63. Poater, A., Saliner, A. G., Sola, M., Cavallo, L. and Worth, A. P., (2010). Computational methods to predict the reactivity of nanoparticles through structure-property relationships. *Expert opinion on drug delivery*, 7(3), 295-305.
64. Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97, Program for the solution of crystal structures*, University of Göttingen, Germany.
65. Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL-97, Program for Crystal Structures Refinement*, University of Göttingen, Göttingen.
66. Farrugia, L. J.(1997). ORTEP-3 for windows-a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
67. Spek, A. L., (2008). "PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool", The Netherlands, *Utrecht University*.
68. Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
69. Stratmann, R. E., Scuseria, G. E. and Frisch, M. J. (1998). An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 109(19), 8218-8224.
70. Jian, F. F., Zhao, P. S., Bai, Z. S. and Zhang, L. (2005). Quantum chemical calculation studies on 4-phenyl-1-(propan-2-ylidene) thiosemicarbazide. *Structural Chemistry*, 16(6), 635-639.
71. Emiroğlu, Ç. (2014). *4-Metoksifenol Grubu İçeren Schiff Bazı Bileşiklerinin Kristal Yapı Ve Moleküler Özelliklerinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.

72. Tanak, H., Agar, A. A. ve Buyukgungor, O. (2012). Quantum-chemical, spectroscopic and Xray diffraction studies of (E)-2-[(2-Bromophenyl) iminomethyl]-4-trifluoromethoxyphenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 87, 15-24.
73. Tanak, H. (2011). Crystal structure, spectroscopy, and quantum chemical studies of (E)-2-[(2-Chlorophenyl) iminomethyl]-4-trifluoromethoxyphenol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(47), 13865-13876.
74. Alaşalvar, C., Güder, A., Gokçe, H., Kaştaş, Ç. A. ve Çelik, R. Ç. (2017). Theoretical, spectroscopic and antioxidant activity studies on (E)-2-[(2-fluorophenylimino)methyl]-4-hydroxyphenol and (E)-2-[(3-fluorophenylimino) methyl]-4-hydroxyphenol compounds. *Journal of Molecular Structure*, 1133, 37-48.
75. Tarı, G. O., Ceylan, Ü., Agar, E. ve Eserci, H. (2016). Crystal structure, spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of 5-(diethylamino)-2-((3-nitrophenylimino) methyl) phenol. *Journal of Molecular Structure*, 1126, 83-93.
76. Tanak, H., Ağar, A., ve Yavuz, M. (2010). Experimental and quantum chemical calculational studies on 2-[(4-Fluorophenylimino)methyl]-3,5-dimethoxyphenol. *Journal of Molecular Modeling*, 16(3), 577-587
77. Yıldız, M., Ünver, H., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, N.T. (2006). Tautomeric properties and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]2,5-dichloroaniline. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 41(6), 600-606.
78. Alpaslan, B. Y., Alpaslan, G., Ağar, A. A., İskeleli, O. N. ve Öztekin, E. (2011). Experimental and density functional theory studies on (E)-2-[(2-(hydroxymethyl) phenylimino)methyl] benzene-1,4-diol. *Journal of Molecular Structure*, 995(1-3), 58-65.
79. Sathyanarayana, D. N. (1996). *Vibrational Spectroscopy Theory and Application*, New Delhi: New Age International Publishers.
80. Silverstein, R. M. and Webster, F. X. (1963). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, New York: sixth ed., Jon Wiley Sons Inc.
81. Castillo, M. V., Rudyk, R. A., Davies, L. and Brandan, S. A. (2017). Analysis of the structure and the FT-IR and Raman spectra of 2-(4-nitrophenyl)-4H-3, 1-benzoxazin-4-one. Comparisons with the chlorinated and methylated derivatives, *Journal of Molecular Structure* 1140 2-11.
82. Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.
83. Parr, R. G. and Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26), 7512-7516.

84. Ladd, M. F. C. and Palmer, R. A. (1985). *Structure Determination by X-ray Crystallography*, New York: Plenum Press.
85. Mulliken, R. S. (1955). Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1833-1840
86. Boerio, J.B. and Goates, J.(2000). *Calculations from Statistical Thermodynamics*, New York, Academic Press.
87. Albayrak, Ç. and Frank, R. (2010). Spectroscopic, molecular structure characterizations and quantum chemical computational studies of (E)-5-(diethylamino)-2-[(2-fluorophenylimino) methyl]phenol. *Journal of Molecular Structure*, 984(1-3), 214-220.
88. Kosar, B. and Albayrak, Ç. (2011). Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(1), 160-167.
89. Okulik, N. and Jubert, A. H. (2005). Theoretical analysis of the reactive sites of non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 4(1), 17-30.
90. Scrocco, E., and Tomasi, J. (1978). Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials. *In Advances in Quantum Chemistry* 11, 115-193.
91. Luque, F. J., López, J. M., and 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. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103(3-4), 343-345.
92. Mulliken, R. S. (1955). Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1841-1846.
93. Al-Abdullah, E. S., Mary, Y. S., Panicker, C. Y., El-Brollosy, N. R., El-Emam, A. A., Alsenoy, C. V. and Al-Saadi, A.A., (2014). Theoretical investigations on the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO analyses and NBO study of 1-[(Cyclopropylmethoxy)methyl]-5-ethyl-6-(4-methylbenzyl)-1, 2, 3, 4-Tetrahydropyrimidine 2, 4-dione. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 639-650.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı : İlhan BOZKURT  
 Uyuğu : Türkiye Cumhuriyeti  
 Doğum tarihi ve yeri : 25.03.1973-Ayancık  
 Medeni hali : Bekar  
 e-posta : ilhanbozkurt@hotmail.com



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Lisan	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği	1995
Yabancı Dili		
İngilizce		
İş deneyimi/Yıl	Çalıştığı Yer	Görevi
1995 -	Sinop Atatürk Anadolu Lisesi	Öğretmen

### Bilimsel Faaliyetler ( Yayınlar, bildiriler, katıldığı projeler )

1. **Bozkurt, İ.**, Evecen, M., Tanak, H., and Açar, E. (2019). Structural, spectroscopic and electronic properties of 4-bromo-5-fluoro-2-((3-nitrophenylimino) methyl)phenol Schiff-base molecule: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure* 1197, 9-18.
2. Evecen, M., **Bozkurt, İ.**, Tanak, H., (2018, 5-9 Eylül). Structural, Spectroscopic and Elektronik Properties of 4-bromo -5-fluora-2-((2-methyl-3-nitrophenylimino)methyl)phenol Schiff-Base Molecule: Experimental and Theoretical Investigation. Turkish Physical Society 34<sup>th</sup> International Physics Congress, Bodrum.
3. Evecen, M., **Bozkurt, İ.**, Tanak, H., (2018,5-9 Eylül). Structural characterization and frequencies analysis of (E)-4-bromo-2-((2,4-dimethoxyphenylimino)methyl)-5-fluorophenol Schiff-Base Molecule: Experimental and Theoretical Investigation, Turkish Physical Society 34<sup>th</sup> International Physics Congress, Bodrum.
4. Evecen, M., **Bozkurt, İ.**, Tanak, H., (2018, 26-28, Ekim). Theoretical Investigation of the Structural and Thermodynamic Properties of 4-Bromo-5-fluora-2 - ((3-nitrophenylimino) methyl) phenol molecule. International Computational Science Congress, Amasya.