



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

**BAZI SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜLER
YAPILARININ, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHMET BÜLBÜL

TEMMUZ

AHMET BÜLBÜL

FİZİK ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2024

**BAZI SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ,
FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Ahmet BÜLBÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman

Prof. Dr. Hasan TANAK

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2024

Yüksek Lisans Tezi Kabul ve Onay Sayfası

Ahmet BÜLBÜL tarafından hazırlanan “Bazı Schiff Baz Bileşiklerinin Moleküler Yapılarının, Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hasan TANAK

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

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

Üye : Prof. Dr. Yavuz KÖYSAL

Fizik Anabilim Dalı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi

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

Üye : Doç. Dr. Selçuk DEMİREZEN

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 16/07/2024

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

.....

Doç. Dr. Ümit YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ahmet BÜLBÜL

16.07.2024

BAZI SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ, FİZİKSEL VE
KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Ahmet BÜLBÜL

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2024

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Schiff bazlarından türetilmiş $C_{13}H_8Br_2FNO$ (I) ve $C_{14}H_{11}BrFNO_2$ (II) organik moleküllerinin, tek kristal X-ışını yapı çözümlemeleri ve teorik hesaplama yöntemi ile elde edilen çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. X-ışını kırınımı analizi, kristallerin geometrik parametrelerini ve bu parametrelerin moleküller arası ve molekül içi etkileşimlere nasıl yansıdığını ayrıntılı olarak ortaya koymuştur. Bu analizler, kristal yapılarının üç boyutlu düzenini ve bu düzenin kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini anlamamıza olanak tanımıştır. Teorik çalışmalar, Gaussian 09W ve Crystal Explorer 21.5 paket programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu programlar aracılığıyla, incelenen moleküllerin en kararlı geometrilerini belirlemek amacıyla yoğunluk fonksiyonel teorisi ve Hartree-Fock yöntemlerine dayanan geometri optimizasyonları yapılmıştır. Ayrıca, moleküllerin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, en yüksek dolu moleküler orbital ve en düşük boş moleküler orbital analizleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, Hirshfeld yüzey analizleri ile moleküller arası etkileşimlerin doğası ve gücü incelenmiştir.

Sayfa Adedi	: 60
Anahtar Kelimeler	: XRD, YFT, HF, MEP, HOMO-LUMO, Hirshfeld yüzey analizi.
Danışman	: Prof. Dr. Hasan TANAK

INVESTIGATION OF THE MOLECULAR STRUCTURES, PHYSICAL AND
CHEMICAL PROPERTIES OF SOME SCHIFF BASE COMPOUNDS USING
EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

(M. Sc. Thesis)

Ahmet BÜLBÜL

AMASYA UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2024

ABSTRACT

In this thesis study, various physical and chemical properties of $C_{13}H_8Br_2FNO$ (I) ve $C_{14}H_{11}BrFNO_2$ (II) organic molecules derived from Schiff bases, obtained by single crystal X-ray structure analysis and theoretical calculation method, were examined in detail. X-ray diffraction analysis has revealed in detail the geometric parameters of the crystals and how these parameters are reflected in intermolecular and intramolecular interactions. These analyzes have allowed us to understand the three-dimensional arrangement of crystal structures and the effects of this arrangement on their chemical and physical properties. Theoretical studies were carried out using Gaussian 09W and CrystalExplorer21.5 package programs. Through these programs, geometry optimizations based on the density functional theory and Hartree-Fock methods were made in order to determine the most stable geometries of the molecules examined. Additionally, molecular electrostatic potential surfaces, highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital analyzes of the molecules were carried out. These analyzes allowed us to understand the reactivity and stability properties of the molecules in detail. Additionally, the nature and strength of intermolecular interactions were examined by Hirshfeld surface analysis.

Number of pages : 60

Keywords : XRD, DFT, HF, MEP, HOMO-LUMO, Hirshfeld surface analyzes.

Supervisor : Prof. Dr. Hasan TANAK

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince, her türlü yardım ve desteğini benden esirgemeyen, bilimsel bilgi ve engin tecrübelerinden her daim faydalanma imkanı bulduğum, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hasan TANAK'a en derin ve samimi duygularımla teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte bana yol gösteren, her sorunumda çözüm üreten ve akademik gelişimime büyük katkılar sağlayan hocama olan minnettarlığım sonsuzdur.

Ayrıca, desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, sınırsız sabır ve özveri ile her zaman yanımda olan sevgili eşim Özgül BÜLBÜL'e, hayatımın neşesi kızım Buse BÜLBÜL'e ve oğlum Emir Kemal BÜLBÜL'e gönülden teşekkür ederim. Onların varlığı, bu zorlu akademik yolculuğumda en büyük motivasyon kaynağım olmuştur. Özellikle, ailemin desteği ve anlayışı olmadan bu başarıyı elde etmem mümkün olmazdı.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği benden esirgemeyen, varlıklarıyla bana güç veren ve her daim yanımda olan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım. Onların sevgisi, desteği ve inancı, bana her zaman ilham kaynağı olmuş ve zorlukların üstesinden gelmemde en büyük dayanağım olmuştur. Bu başarı, onların fedakarlıkları ve sevgisi sayesinde mümkün olmuştur.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Schiff Bazları	3
2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	5
2.3. Spektroskopi ve Elektromanyetik Spektrum	6
2.4. X-ışınları ve Elde Edilmesi.....	9
2.4.1. Sürekli X-ışınları	10
2.4.2. Karakteristik X-ışınları	12
2.4.3. X-ışını tüpü	14
2.5. Bragg Yasası	15
2.6. Hidrojen Bağları	17
2.7. Hirshfeld Yüzey Analizi	19
2.8. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Kristalların Sentezlenmesi	23
3.2. Ölçüm Sistemleri	23
3.2.1. STOE IPDS (II) görüntü plakası dedektörü.....	23

	Sayfa
3.2.2. Yapı çözümleme	24
3.2.3. Teorik hesaplamalar.....	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1. (E)-4-bromo-2-(((4-bromophenyl)imino)methyl)-5-fluorophenol Kristaline Ait Çalışmalar	27
4.1.1. (E)-4-bromo-2-(((4-bromophenyl)imino)methyl)-5-fluorophenol (I) kristalinin sentezi	27
4.1.2. (I) Kristalinin yapı tayini	27
4.1.3. (I) Kristalinin Hirshfeld yüzey analizi	36
4.1.4. (I) Kristalinin frontier moleküler orbital ve moleküler elektrostatik potansiyel çalışmaları	39
4.2. (E)-4-bromo-5-fluoro-2-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol Kristaline Ait Çalışmalar	41
4.2.1. (E)-4-bromo-5-fluoro-2-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol (II) kristalinin sentezi	41
4.2.2. (II) Kristalinin yapı tayini	42
4.2.3. (II) Kristalinin Hirshfeld yüzey analizi.....	50
4.2.4. (II) Kristalinin frontier moleküler orbital ve moleküler elektrostatik potansiyel çalışmaları	53
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	55
5.1 Sonuçlar	55
5.2 Öneriler	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Jeffrey (1997) 'nin sınıflandırılmasından sonra güçlü, orta ve zayıf hidrojen bağları.....	18
Çizelge 4.1. (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^{\circ}$).....	28
Çizelge 4.2. (I) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	29
Çizelge 4.3. (I) kristalinin bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , $U_{eş}$ ($\text{\AA}^2$) değerleri	30
Çizelge 4.4. (I) molekülüne ait yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)	31
Çizelge 4.5. (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	32
Çizelge 4.6. (II) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	43
Çizelge 4.7. (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	43
Çizelge 4.8. (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , $U_{eş}$ ($\text{\AA}^2$) değerleri.....	45
Çizelge 4.9. (II) molekülüne ait yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)	46
Çizelge 4.10. (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Schiff bazı için enol-imin (a) ve keto-amin (b) formları.	5
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum.....	7
Şekil 2.3. X-ışını spektrumu	11
Şekil 2.4. Bir atomdaki elektronik geçişler.....	14
Şekil 2.5. X-ışını tüpünün içyapısı.....	15
Şekil 2.6. Bragg Yansımaları	17
Şekil 4.1. (I) molekülünün ORTEP-3 diyagramı.	27
Şekil 4.2. (I) molekülüne ait paket diyagramı.....	28
Şekil 4.3. (I) (I) molekülünün üst üste örtüşmesi. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir (Siyah XRD, Kırmızı YFT ve Mavi HF).	36
Şekil 4.4. (I) molekülünün ait d_{norm} , d_e ve d_i Hirshfeld yüzeyleri.....	37
Şekil 4.5. (I) molekülünün toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	39
Şekil 4.6. (I) molekülünün parmak izi gösterimi	39
Şekil 4.7. (I) molekülüne ait MEP haritası.	40
Şekil 4.8. (I) molekülüne ait frontier moleküler orbital enerji seviyeleri	41
Şekil 4.9. (II) molekülüne ait ORTEP-3 diyagramı.	42
Şekil 4.10. (II) molekülüne ait paket diyagramı.	43
Şekil 4.11. (II) molekülünün üst üste örtüşmesi. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir.	50
Şekil 4.12. (II) molekülüne ait d_{norm} , d_e ve d_i Hirshfeld yüzeyi	51
Şekil 4.13. (II) molekülünün toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler.....	52
Şekil 4.14. (II) kristalinin parmak izi gösterimi.....	53
Şekil 4.15. (II) molekülüne ait MEP haritası.	54
Şekil 4.16. (II) molekülüne ait frontier moleküler orbital enerji seviyeleri.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, yanda açıklamaları verilmek üzere aşağıda listelenmiştir.

Simgeler	Açıklama
a, b, c, α , β , γ	Birim hücre parametreleri
V	Birim hücre hacmi ($\text{\AA}^3$)
Z	Birim hücredeki asimetrik birimdeki molekül sayısı
Θ	X-ışınları Bragg gelme ve yansıma açısı
T _{min,max}	Minimum veya maksimum geçirgenlik
μ	Çizgisel soğurma katsayısı (mm^{-1})
F(hkl)	Yapı faktörü
R	Güvenirlilik faktörü
wR	Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
S	Yerleştirme faktörü
R _{int}	Toplanan verilerin kalitesini gösteren bir indis
HF	Hartree Fock
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
B3LYP	LYP kolerasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli
KOK	Kare ortalama karekök
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital

1. GİRİŞ

Bu tez çalışması kapsamında, öncelikle daha önce üzerinde çalışılmamış olan (E)-4-bromo-2-(((4-bromofenil)imino)methyl)-5-fluorofenol (I) ve (E)-4-bromo-5-fluoro-2-(((4-metoksifenil)imino)methyl)fenol (II) kristalleri sentezlenmiştir. İkinci aşamada, bu sentezlenen moleküllerin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınım (XRD) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu metodun sonucunda elde edilen kristal verileri, her bir kristal için veri toplama ve arıtım değerleri ile birlikte çizelgeler halinde verilmiştir. Sentezlenen bu iki kristal için deneysel çalışmalar neticesinde birim hücre paket diyagramları, hidrojen bağı geometrileri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları detaylı bir şekilde belirlenmiştir. Kristallerin birim hücre paket diyagramları, kristalin iç yapısının ve simetrik düzeninin anlaşılmasına olanak sağlamıştır. Hidrojen bağı geometrileri, moleküller arasındaki zayıf etkileşimleri ve bu etkileşimlerin kristal yapıyı nasıl stabilize ettiğini ortaya koymuştur.

Ayrıca, bağ uzunlukları ve bağ açıları, kristaldeki atomların konumlarını ve birbirleriyle olan bağlantılarını net bir şekilde göstermiştir. Torsiyon açıları ise, molekül içi dönme hareketlerini ve bu hareketlerin molekülün üç boyutlu yapısına olan etkilerini açıklamıştır. Bu veriler, kristallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin derinlemesine anlaşılmasına katkı sağlamıştır ve teorik modellerle karşılaştırıldığında deneysel sonuçların doğrulanmasına yardımcı olmuştur.

Üçüncü aşamada, Gaussian 09 paket programındaki Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) yöntemi kullanılarak teorik olarak belirlenen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarıyla ilgili detaylı bir analiz gerçekleştirilmiştir. YFT hesaplamalarında, Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1993) ile Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee ve diğerleri, 1988) içeren B3LYP karma fonksiyoneli özenle seçilmiştir. Bu seçim, YFT hesaplamalarında doğruluk ve güvenilirlik açısından yaygın olarak kabul gören bir yöntemdir (Cramer ve Truhlar, 1999).

B3LYP fonksiyoneli, sistemin enerjisini ve elektron yoğunluk dağılımını en iyi şekilde modellemek amacıyla kullanılır. Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli, elektronik değiş-tokuş etkilerini daha hassas bir şekilde hesaba katarak doğru sonuçlar elde

edilmesini sağlar. Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli ise, elektronlar arasındaki korelasyon etkilerini dikkate alarak, sistemin enerji hesaplamalarında yüksek doğruluk sağlar. Seçilen baz seti olarak, 6-311G++(d,p) baz seti tercih edilmiştir. Bu baz seti, hem geometrik optimizasyonlarda başarılı bir performans sergileyerek iyi geometri sonuçları sağlar. Hem de enerji değerleri açısından anlamlı sonuçlar üretir. Bu sebeplerle, yapısal özellikleri doğru bir şekilde belirlemede güvenilir bir temel oluşturur. Daha sonra, X-ışını kırınım verilerinden türetilen değerler ile YFT ve HF hesaplamalarından elde edilen teorik değerler titizlikle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma süreci, komplekslerin yapısal özelliklerini ayrıntılı bir şekilde anlamak, teorik hesaplamaların deneysel verilerle olan uyumunu değerlendirmek ve moleküler düzeyde kesin bir anlayış sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Dördüncü aşamada, sentezlenen bu iki kristalin ayrı ayrı Hirshfeld yüzey analizi çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen bu kristaller için Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik moleküler arası hidrojen bağı geometrileri ile X-ışını kırınımından elde edilen deneysel hidrojen bağı geometrileri karşılaştırılmıştır.

Beşinci aşamada, sentezlenen kristallerin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitallerinin elde edilmesi açıklanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Schiff bazları, ligand olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir ve özellikle biyolojik aktiviteleri nedeniyle kimyanın çeşitli alanlarında ve biyokimya açısından büyük önem taşımaktadırlar. Bu sebepten bu tez çalışmasında Schiff bazları tercih edilmiştir.

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, ilk kez 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından tanımlanan ve karbonil bileşikleri ile primer aminlerin reaksiyonu sonucu oluşan organik bileşiklerdir. Genellikle bir imine veya azometin grubu ($-C=N-$) içerirler. Schiff bazları, organik sentez, kataliz, tıp ve malzeme bilimi gibi çeşitli alanlarda önemli roller oynar. Bu yazıda, Schiff bazlarının kimyasal özellikleri, sentez yöntemleri ve çeşitli uygulamaları hakkında detaylı bilgi verilecektir. Schiff bazlarının ligand olarak kullanılmasına ilk olarak 1930'larda Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir (Pfeiffer ve diğerleri, 1933).

Kimyada Schiff bazları, ligand olarak geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur ve özellikle biyolojik aktiviteleri nedeniyle kimyanın çeşitli alanlarında ve biyokimya açısından büyük öneme sahiptirler (Calligaris, 1972). Schiff bazlarının çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Bunlar: Organik Sentezlerde; Schiff bazları, organik sentezde önemli ara ürünler ve reaktifler olarak kullanılır. Özellikle, yeni organik bileşiklerin sentezinde yapı taşları olarak hizmet ederler. Katalizör olarak; Schiff bazları, metal kompleksleri ile birleşerek etkili katalizörler oluşturabilir. Bu kompleksler, hidrojenasyon, oksidasyon ve polimerizasyon gibi reaksiyonlarda kullanılır. Biyomedikal Uygulamalarda; Schiff bazları ve türevleri, antimikrobiyal, antikanser, antiinflamatuvar ve antiviral aktiviteleri nedeniyle ilaç tasarımında büyük önem taşır. Özellikle, metal kompleksleri ile biyolojik aktiviteleri artabilir. Malzeme Biliminde; Schiff bazları, çeşitli polimerlerin sentezinde ve modifikasyonunda kullanılır. Ayrıca, sensörler ve manyetik malzemeler gibi ileri teknoloji uygulamalarında da yer alır. Ayrıca, radyasyon şiddeti kontrolü, ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi farklı alanlarda kullanılmaktadırlar (Roothan, 1951).

Son yıllarda yapılan araştırmalar, Schiff bazlarının farklı uygulama alanlarında büyük potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Örneğin, bazı Schiff bazları, metal iyonları ile kompleksleşerek kanser hücrelerini hedefleyen yeni ilaç molekülleri olarak tasarlanmıştır. Bu kompleksler, hücrelerdeki metal homeostazını bozarak apoptozu tetikleyebilir.

Başka bir örnekte, Schiff bazları, çevre dostu katalizörler olarak kullanılmıştır. Çeşitli organik reaksiyonlarda yüksek verimlilik ve seçicilik sağlayan bu katalizörler, endüstriyel ölçekli üretim süreçlerinde önemli rol oynar ve bu nedenle birçok önemli ilaç maddesinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadırlar (Layer, 1963; Williams, 1972).

Schiff bazları üzerine yapılan çalışmalar, özellikle molekül içi hidrojen bağları oluşturan ve farklı tautomerik yapıların var olabileceği o-hidroksi Schiff bazlarına yoğunlaşmaktadır. Bu tür bazlar, genellikle iki farklı tautomerik formda bulunabilir. Birinci form, enol-imin yapısında (OH), molekül içi $O-H \cdots N$ hidrojen bağı ile karakterize edilirken; ikinci form, keto-amin yapısında (NH), $N-H \cdots O$ hidrojen bağına sahiptir. Bu iki form arasındaki yapısal farklılıkları belirlemek için, tautomerizmden en çok etkilenen C-O ve C-N bağ uzunlukları dikkatle incelenir (Arod ve diğerleri, 2007).

Enol-imin formunda, hidroksil grubu (OH) nitrojen atomuna hidrojen bağı yapar ve bu durum, molekülün stabilitesini arttıran bir iç hidrojen bağı oluşturur. Öte yandan, keto-amin formunda, amin grubu (NH) oksijen atomuna hidrojen bağı yapar, bu da farklı bir stabilite düzeni sağlar. Bu iki tautomerik form arasında geçişler, moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir.

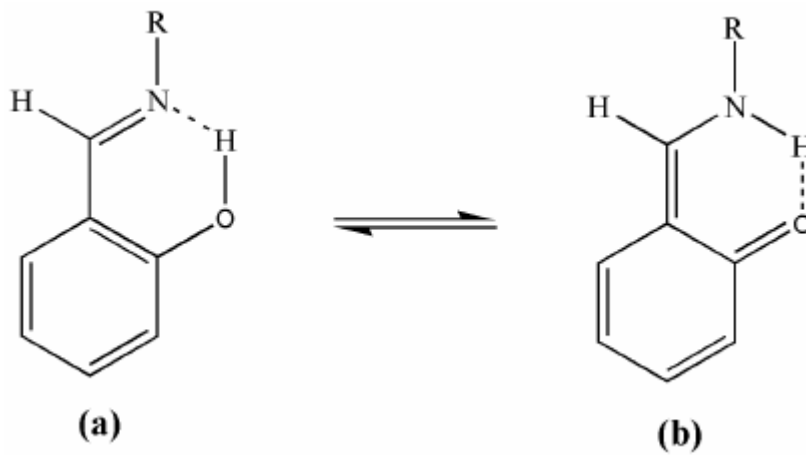
Bu tür tautomerik geçişler, Schiff bazlarının kimyasal davranışlarını ve biyolojik aktivitelerini de etkileyebilir. Örneğin, enol-imin formunun daha baskın olduğu bir ortamda, molekül içi hidrojen bağlarının varlığı, molekülün çözünürlüğünü ve reaktivitesini değiştirebilir. Aynı şekilde, keto-amin formunun baskın olduğu bir durumda, farklı hidrojen bağı etkileşimleri moleküler yapı üzerinde belirgin etkiler yaratabilir. Schiff bazları, kimyasal yapıları ve reaktiviteleri nedeniyle geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Sentez yöntemleri basit ve verimli olup, çeşitli çözücüler ve katalizörler kullanılarak optimize edilebilir. Kimyasal özellikleri, onları hem temel bilimlerde hem de uygulamalı araştırmalarda vazgeçilmez kılar. Gelecekte, Schiff bazlarının biyomedikal uygulamalar ve malzeme

bilimindeki potansiyeli daha da genişleyebilir, bu da yeni ve yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesi açısından büyük bir öneme sahiptir.

2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları, genel formülü $RCH=NR$ olan ve yapılarında imin ($C=N$) grubu bulunduran organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, aldehit veya ketonların primer aminlerle ($R-NH_2$) reaksiyonu sonucu meydana gelirler (Park ve diğerleri, 1998). Schiff bazlarının yapısal özelliklerini anlamak amacıyla birçok spektroskopik ve kristalografik çalışma gerçekleştirilmiştir (Kownacki ve diğerleri, 1994; Kamounah ve diğerleri, 1998; Nagy ve Herzfeld, 1998; Ogawa ve Harada, 2003; Bayrakçeken ve Sevinç, 2006; Arod ve diğerleri, 2007).

Özellikle, molekül içi hidrojen bağları oluşturabilen ve farklı tautomerik formlara sahip olabilen o-hidroksi Schiff bazları, bilim insanlarının büyük ilgisini çekmektedir. Bu tür Schiff bazları, genellikle iki farklı tautomerik formda bulunurlar. Bu yapılar, moleküler düzeydeki dinamik değişimlerin ve kimyasal özelliklerin anlaşılması açısından büyük bir öneme sahiptir. Yapılan araştırmalar, bu tautomerik formların ve aralarındaki geçişlerin anlaşılmasına önemli katkılar sağlamaktadır.



Şekil 2.1. Schiff bazı için enol-imin (a) ve keto-amin (b) formları

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, iki tautomerik form, O ve N atomları arasındaki molekül içi hidrojen bağının özelliklerine bağlı olarak tanımlanır. Enol-imin formunda, molekül içi O-H...N hidrojen bağı bulunurken, keto-amin formunda N-H...O hidrojen bağı yer alır. Bu iki form arasındaki farklılıklar, hidrojen bağında yer alan hidrojen atomunun konumu ve bu bağda yer alan atomların C-N ve C-O bağ uzunlukları ile belirlenir.

Enol-imin formuna sahip bir molekülde, oksijen ve karbon arasındaki bağ tek bağ (C-O; 1,362 Å) iken, imin grubuna ait azot ve karbon arasındaki bağ çift bağdır (C=N; 1,279 Å). Diğer yandan, keto-amin formunda azot ve karbon arasındaki bağ tek bağ (C-N; 1,339 Å) olup, oksijen ve karbon arasındaki bağ çift bağdır (C=O; 1,222 Å) (Allen ve diğerleri, 2004).

Schiff bazları, hidroksi oksijen atomundan imin nitrojen atomuna hidrojen aktarımı yoluyla fotokromik ve termokromik özellikler gösterebilirler (Cohen ve Schmidt, 1962). Fotokromizm, bir molekülün UV veya görünür ışık etkisiyle renk değiştirme yeteneğidir. Termokromizm ise bir bileşiğin sıcaklık değişikliklerine bağlı olarak renk değiştirmesini ifade eder (Moustakali-Mavridis ve diğerleri, 1978).

Fotokromik maddeler, optik veri depolama cihazları ve görüntüleme sistemlerinde kullanımla potansiyelleri nedeniyle son yıllarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Bu çalışmalar, moleküler düzeydeki özelliklerin daha iyi anlaşılması ve uygulama alanlarının genişletilmesi açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, Schiff bazları üzerine yapılan araştırmalar, hem teorik hem de pratik açıdan önemli bilgiler sunmaktadır.

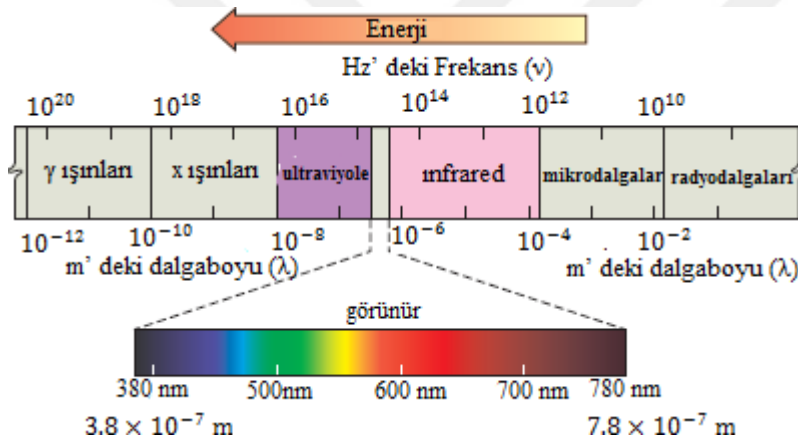
2.3. Spektroskopi ve Elektromanyetik Spektrum

Spektroskopi, maddenin elektromanyetik radyasyon ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Bu teknik, çeşitli maddelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için kullanılır. Elektromanyetik spektrum ise elektromanyetik radyasyonun tüm dalga boylarını ve frekanslarını kapsayan bir spektrumdur. Görünür ışık, X-ışınları, mikrodalgalar, radyo dalgaları gibi birçok farklı türde elektromanyetik radyasyon içerir. Şekil 2.2'de gösterilen geniş elektromanyetik spektrum, farklı dalga boylarına sahip bölgelere ayrılmıştır ve bu bölgelerin her biri benzersiz özelliklere sahiptir. Görünür bölge, elektromanyetik spektrumun

sadece küçük bir kesimini oluşturur ve dalga boyu $3,8 \times 10^{-7}$ ila $7,8 \times 10^{-7}$ m arasındadır. Bu bölge, insan gözü tarafından algılanabilen renkleri içerir.

Görünür bölge, infrared ve ultraviyole bölgelerle çevrilidir. Infrared bölgesi, görünür ışık ile mikrodalga arasındaki bir aralığı kapsar ve sıklıkla ısınma amaçlarıyla kullanılır. Öte yandan, ultraviyole bölgesi görünür ışık ile X-ışınları arasında yer alır ve morötesi ışınlar içerir.

Bu elektromanyetik spektrumun farklı bölgeleri, çeşitli uygulamalara olanak tanır ve bilim insanları tarafından detaylı bir şekilde incelenir. Bu incelemeler, materyallerin özelliklerini anlamamıza ve birçok önemli bilimsel gelişmenin temelini atmamıza yardımcı olur (McMurry, 2011).



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum (McMurry, 2011)

Elektromanyetik radyasyon genellikle ikili bir davranışa sahip olduğuna inanılır. Bir yandan foton adı verilen parçacığın özelliklerine sahiptir; öte yandan enerji dalgası gibi davranır. Elektromanyetik radyasyon, tıpkı diğer dalgalar gibi bir frekans, dalga boyu ve genlikle tanımlanır.

Dalga boyu, λ (Yunanca lambda), bir dalga üzerindeki iki maksimum arasındaki mesafedir. Frekans, ν (Yunanca nu), birim zamanda geçen dalga sayısını temsil eder ve genellikle saniyenin tersi (s^{-1}) veya Hertz, Hz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$) cinsinden ifade edilir. Genlik, bir dalganın orta noktasından tepeye olan yüksekliği olarak tanımlanır. Radyant enerji şiddeti, bir dalganın genliğinin karesiyle orantılıdır ve bu, dalganın zayıf bir parlaltı mı yoksa kör edici bir parlama

mı olduğunu belirler. Bir dalga boyunun uzunluğu (m) ile frekansın saniyenin tersindeki (s^{-1}) çarpımı, metre başına saniyedeki hızı (m/s) verir. Elektromanyetik radyasyonun bir boşluktaki sabit hızı, ışık hızı olarak bilinir ve genellikle c olarak kısaltılır. Bu sabit değer tam olarak 299.792.458 m/s olarak tanımlanır, ancak genellikle $3,00 \times 10^8$ m/s'ye yuvarlanır.

$$\text{Dalga boyu} \times \text{Frekans} = \text{Hız} \quad (2.1)$$

$$\lambda \text{ (m)} \times \nu \text{ (s}^{-1}\text{)} = c \text{ (m/s)} \quad (2.2)$$

$$\lambda = c/\nu \text{ veya } \nu = c/\lambda \quad (2.3)$$

Maddenin yalnızca atom adını taşıyan ayrık birimlerde var olduğu gibi, elektromanyetik enerji de yalnızca kuantum olarak bilinen ayrık miktarlarda iletilir. Bu, enerjinin belirli bir frekansa sahip olduğunda, enerji miktarının 1 kuantum enerjisi veya 1 fotonun enerjisi olarak adlandırılan ϵ ile ifade edildiği Planck denklemi tarafından açıklanır.

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.4)$$

Burada h = Planck sabiti [$6,62 \times 10^{-34}$ (J. s) = $1,58 \times 10^{-34}$ (cal. s)], c = Işık hızı ($3,00 \times 10^8$ m/s) λ = Dalgaboyunu ifade eder.

Planck denklemi, belirli bir fotonun enerjisinin frekansa doğru orantılı olduğunu, ancak dalga boyu ile ters orantılı olduğunu vurgular. Yani, frekans arttıkça enerji de artar, ancak dalga boyu azalır. Yüksek frekanslar ve kısa dalga boyları, örneğin gama ışınları gibi yüksek enerjili radyasyona işaret ederken; düşük frekanslar ve uzun dalga boyları, örneğin radyo dalgaları gibi daha düşük enerjili radyasyona karşılık gelir. ϵ ile Avogadro sayısı N_A 'nın çarpımı, bu denklemi daha yaygın olarak bilinen birimlerle ifade eder. Burada E , dalga boyu fotonlarının λ 'nın (bir mol içindeki) Avogadro sayısının enerjisini temsil eder.

$$\frac{N_A hc}{\lambda} = \frac{1.20 \times 10^{-4} \text{ kJ/mol}}{\lambda \text{ (m)}} \text{ veya } \frac{2.86 \times 10^{-5} \text{ kcal/mol}}{\lambda \text{ (m)}} E \quad (2.5)$$

Organik bir bileşik, elektromanyetik radyasyona maruz kaldığında, belirli dalga boylarındaki enerjiyi absorbe eder, ancak diğer dalga boylarındaki enerjiyi geçirir veya iletir. Eğer bir organik bileşiği farklı dalga boylarındaki enerjiyle aydınlatırsak ve hangi enerjilerin absorbe

edildiğini, hangilerinin geçirildiğini belirleyebilirsek, bileşiğin soğurma spektrumunu belirleyebiliriz. Bu elde edilen veriler, geçirilen radyasyon miktarına karşı dalga boyu grafiğinde görsel bir temsil ile ortaya konur (McMurry, 2011).

2.4. X-ışınları ve Elde Edilmesi

X ışınları, elektromanyetik spektrumun yüksek enerjiye ve kısa dalga boyuna sahip bir türüdür. Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895 yılında keşfedilen bu ışınlar, bilim ve tıp alanında devrim niteliğinde gelişmelere yol açmıştır. X ışınları, genellikle maddenin derinliklerine nüfuz edebilme yetenekleri ve atomik ve moleküler yapıyı ortaya çıkarma kapasiteleri nedeniyle geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. (Cullity, 1978).

X ışınları, elektromanyetik spektrumda ultraviyole (UV) ışınlarının ötesinde yer alır ve tipik olarak 0,01 ile 10 nanometre (nm) dalga boyuna sahiptir. Bu dalga boyları, enerjisi 100 elektron volt (eV) ile 100 kilo elektron volt (keV) arasında değişen fotonlara karşılık gelir. X ışınlarının bazı temel özellikleri şunlardır:

Yüksek Enerji ve Nüfuz Etme Yeteneği; X ışınlarının yüksek enerjileri, onların maddelerin içinden geçebilme yeteneğini sağlar. Bu özellik, tıbbi görüntüleme ve malzeme analizi için kritik öneme sahiptir. **Kısa Dalga Boyu;** Kısa dalga boyları, X ışınlarının atomik ve moleküler düzeyde yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmesini sağlar. Floresans ve Difraksiyon; X ışınları, maddelerle etkileştiğinde karakteristik floresans yayabilir ve kristal yapılarında difraksiyona uğrayabilir. Bu özellikler, kimyasal analiz ve yapısal belirlemeler için kullanılır. X-ışınlarının bu özellikleri, maddenin yapısını aydınlatmak için kullanılmalarına olanak tanımaktadır (Cullity, 1978).

Radyografi, başlı başına önemli bir araç ve geniş bir uygulama alanına sahip olmasına rağmen, iç yapıları 10^{-1} cm düzeyinde çözebilme yeteneği ile sınırlıdır. Öte yandan, kırınım, 10^{-8} cm düzeyindeki iç yapıları dolaylı olarak detaylı bir şekilde ortaya çıkarabilir (Cullity, 1978).

X ışınları, birçok alanda geniş uygulama yelpazesine sahiptir. Bu uygulamalar, temel bilimsel araştırmalardan tıbbi teşhislere kadar uzanır. Tıbbi Görüntüleme; X ışınları, tıbbi görüntülemede en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Röntgen filmleri, iç organların, kemiklerin ve diğer yapısal anormalliklerin görüntülenmesini sağlar. Ayrıca, bilgisayarlı tomografi (CT) taramaları, vücut içindeki kesitsel görüntüleri elde ederek daha ayrıntılı teşhisler yapmaya imkan tanır. Kristalografi ve Malzeme Bilimi; X ışınları kristalografisi, kristal yapıların atomik düzeyde belirlenmesinde kullanılır. Bu teknik, biyolojik makromoleküllerin, minerallerin ve yeni malzemelerin yapısal analizinde kritik öneme sahiptir. Kristaller üzerine yönlendirilen X ışınları, kırınıma uğrayarak dedektörler üzerinde desenler oluşturur ve bu desenler, yapının atomik düzeni hakkında bilgi verir. Kimyasal Analiz; X ışınları, kimyasal bileşiklerin ve elementlerin analizi için kullanılır. X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi, örneklerin elemental bileşimini belirlemek için kullanılır. Bu teknik, özellikle jeokimya, metalurji ve arkeoloji alanlarında yaygındır. Endüstriyel Uygulamalar; X ışınları, endüstride kalite kontrol ve malzeme denetimi için kullanılır. Kaynak dikişleri, metal parçalar ve kompozit malzemeler gibi yapıların iç kusurlarını tespit etmek için endüstriyel radyografi kullanılır. Bu, üretim süreçlerinde kritik öneme sahiptir. Astronomi; X ışınları astronomisi, uzaydaki yüksek enerjili olayların ve nesnelerin incelenmesini sağlar. X-ışını teleskopları, kara delikler, nötron yıldızları ve süpernova kalıntıları gibi kozmik fenomenleri gözlemlemek için kullanılır. Bu gözlemler, evrenin yapısı ve evrimi hakkında önemli bilgiler sağlar (Cullity, 1978).

2.4.1. Sürekli X-ışınları

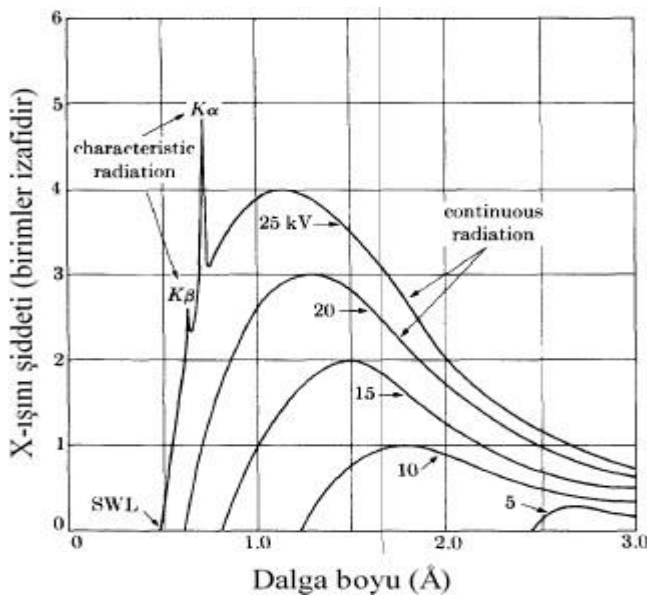
Sürekli X ışınları, Almanca "frenleme radyasyonu" anlamına gelen Bremsstrahlung terimiyle de bilinir. Bu tür X ışınları, yüksek enerjili elektronların bir hedef malzemeye çarpması sonucu oluşur. Sürekli X ışınlarının oluşum süreci şu şekilde özetlenebilir:

Elektron Hızlandırma; Bir X-ışını tüpünde katot, termoiyonik emisyon yoluyla elektron yayar. Bu elektronlar, yüksek voltaj altında anot (genellikle tungsten veya molibden) üzerine hızlandırılır. Frenleme Radyasyonu; Hızlandırılmış elektronlar anota çarptığında, çekirdeklerin elektrik alanları tarafından ani bir şekilde yavaşlatılır. Bu yavaşlama, elektronların kinetik enerjisinin bir kısmının X-ışını fotonları olarak yayılmasına neden olur.

Sürekli X ışınlarının enerji spektrumu geniş bir aralığı kapsar ve belirli bir maksimum enerjiye (genellikle hızlandırıcı voltaj ile belirlenir) kadar uzanır. Bu maksimum enerji, elektronların başlangıçtaki kinetik enerjisine karşılık gelir. Sürekli X ışınlarının bazı temel özellikleri şunlardır:

- **Geniş Enerji Spektrumu:** Sürekli X ışınları, geniş bir enerji dağılımına sahiptir. Enerji spektrumu, düşük enerjilerden başlayarak maksimum enerjiye kadar uzanır.
- **Spektrum Yoğunluğu:** Sürekli X ışınlarının yoğunluğu, enerji arttıkça genellikle azalır. Bu, spektrumda düşük enerjili fotonların sayısının daha fazla olduğu anlamına gelir.
- **Frenleme Etkisi:** Sürekli X ışınlarının spektrum yoğunluğu ve dağılımı, hedef malzemenin atom numarasına bağlıdır. Yüksek atom numarasına sahip malzemeler, daha yüksek enerjili X ışınları üretir.

X-ışınları üretimindeki temel mekanizmayı oluştururken, aynı zamanda elektronların hedefe çarpmasıyla ortaya çıkan ısı enerjisinin X-ışınlarına dönüşümündeki sınırlamaları da içermektedir. X-ışınları, elektronların çarptığı noktada ortaya çıkan enerji değişimlerinden kaynaklanan saçılma olaylarıyla etkileşime girmekte ve bu özellikleri, tıp alanında ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmadan önce dikkate alınması gereken önemli faktörlerdir.



Şekil 2.3. X-ışını spektrumu (Cullity, 1978)

Hedeften yayılan ışınlar, çeşitli dalga boylarının bir karışımını oluşturur ve bu dalga boyları ile şiddet arasındaki ilişki, tüp voltajının bir fonksiyonu olarak görülmektedir. Belirli bir dalga boyunda şiddetin sıfır olduğu nokta, kısa dalga boyu limiti olarak tanımlanmaktadır (λ_{SWL}). Şiddet, bu kısa dalga boyu limitinden itibaren hızla artarak maksimum değerine ulaşır ve daha sonra azalmaya başlar. Uzun dalga boylarında ise, şiddetin belirgin bir sınırı bulunmadığı gözlemlenmektedir (Şekil 2.3). Bu tür radyasyon, geniş bir dalga boyu spektrumunu kapsadığı için heterokromatik, sürekli veya beyaz radyasyon olarak adlandırılmaktadır (Cullity, 1978).

Şiddetin kısa dalga boyu limitinden itibaren hızla yükselmesi, radyasyonun enerji yoğunluğunun belirli bir noktada en yüksek seviyeye ulaştığını ve sonrasında bu enerjinin dalga boyu arttıkça azaldığını ifade eder. Bu özellik, X-ışınlarının doğasında bulunan enerji dağılımının temel bir özelliğidir. Şiddetin uzun dalga boylarında belirgin bir sınırının olmaması, bu spektrumun geniş bir frekans aralığını kapsadığını ve enerjinin daha geniş bir yelpazede yayıldığını gösterir.

Heterokromatik veya sürekli radyasyon terimi, bu geniş dalga boyu aralığını tanımlamak için kullanılırken, beyaz radyasyon ifadesi de bu radyasyonun birçok farklı frekans bileşenine sahip olduğunu vurgulamaktadır. Bu tür radyasyonun özellikleri, çeşitli uygulamalarda, özellikle X-ışını spektroskopisi ve kristalografi gibi alanlarda büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, bu radyasyonun spektral özelliklerinin anlaşılması, ilgili bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kritik bir rol oynamaktadır.

2.4.2. Karakteristik X-ışınları

Karakteristik X ışınları, belirli enerji seviyelerinde oluşan X-ışını fotonlarıdır ve atomların iç enerji seviyelerindeki elektron geçişleri sonucu meydana gelir. Karakteristik X ışınlarının oluşum süreci şu şekildedir:

İç Elektron Uyarılması; Yüksek enerjili elektronlar, hedef atomun iç kabuk elektronlarını (genellikle K veya L kabukları) yerinden çıkarabilir. Bu işlem, atomun uyarılmasına ve

elektron boşluğunun oluşmasına neden olur. Elektron Geçişleri; Boşalan iç kabuğa daha yüksek enerjili bir kabuktan elektron düşer. Bu geçiş sırasında, enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak yayımlanır.

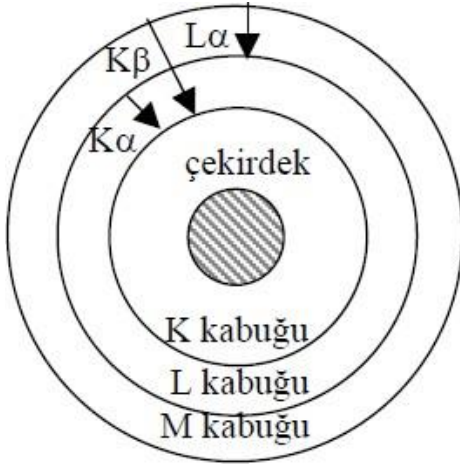
Karakteristik X ışınları, belirli ve keskin enerji değerlerine sahiptir. Bu enerji değerleri, hedef atomun kimyasal elementine ve elektron kabukları arasındaki enerji farkına bağlıdır. Karakteristik X ışınlarının bazı temel özellikleri şunlardır:

- Keskin Enerji Pikleri: Karakteristik X ışınları, belirli enerji seviyelerinde keskin pikler oluşturur. Bu pikler, atomun enerji seviyeleri arasındaki geçişleri temsil eder.
- Element Spesifik: Karakteristik X ışınlarının enerji değerleri, elementin atom numarasına özgüdür. Bu özellik, elementlerin kimyasal analizinde kullanılmasını sağlar.
- Enerji Seviyeleri: Karakteristik X ışınlarının enerjileri, atomun iç kabukları (K, L, M vb.) arasındaki geçişlere karşılık gelir. Örneğin, $K\alpha$ ve $K\beta$ hatları, K kabuğuna yapılan geçişleri ifade eder.

Sürekli spektrum üzerinde ölçülen herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti şu formülle ifade edilir;

$$I_K \text{ çizgisi} = B_i(V - V_K)^n \quad (2.6)$$

Bu ifadede, B_i orantı sabiti, V_K K uyarılma gerilimi ve n , yaklaşık değeri 1.5 olan bir sabittir (n gerçekte sabit değildir, V 'ye bağlıdır ve 1 ile 2 arasında bir değer alır (Cullity, 1956). Bu oran sabiti, V_K K uyarılma gerilimi ile ilişkilidir ve genellikle 1,5 olarak kabul edilir (Ancak, n değeri, V 'ye bağlı olarak değişebilir ve 1 ile 2 arasında farklı değerler alabilir). Bu bağlamda, elektronların enerji seviyeleri ve çekirdek ile etkileşimi, atomun spektral özelliklerini belirler ve bu özellikler, X-ışını spektroskopisinin temelini oluşturur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Bir atomdaki elektronik geçişler (Cullity, 1978)

Bu olay sonucunda yayımlanan enerji, karakteristik K radyasyonuna karşılık gelen dalga boyuna sahiptir. Bu süreç, atomların içsel dinamiklerini anlamamızı sağlar ve bu enerji değişimleri, atom altı dünyanın incelenmesinde bize önemli bilgiler sağlar (Cullity, 1978).

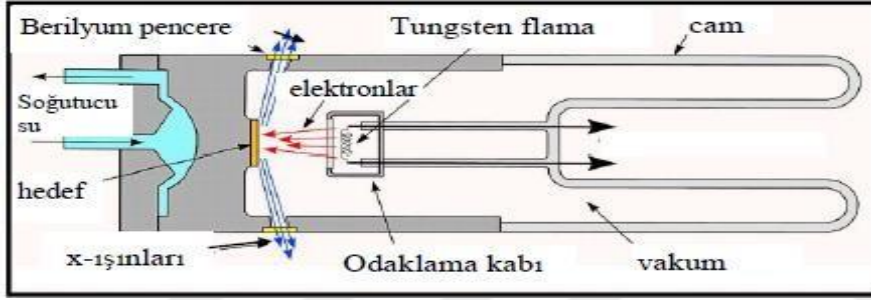
2.4.3. X-ışını tüpü

X-ışını tüpleri, X ışınlarını üreten ve yönlendiren cihazlardır. Genellikle tıbbi görüntüleme, malzeme analizi, endüstriyel kontrol ve bilimsel araştırmalarda kullanılırlar. X-ışını tüpleri, genellikle vakum altında çalışan bir anot ve bir katot elektrodundan oluşur. X-ışını tüpünün içinde bulunan, genellikle termiyonik bir emisyon kaynağı olan katottur. Katot, yüksek gerilim uygulandığında elektronları serbest bırakır. Elektronlar, katotun ısıtılmasıyla termiyonik emisyon yoluyla serbest bırakılır ve anota doğru hızla ivmelenir. Anot, katottan çıkan elektronları hızlandırır ve yoğunlaştırır. Bu elektronlar anotla çarpıştığında, yüksek enerjili fotonlar olarak adlandırılan X ışınları oluşur. Anot, genellikle tungsten gibi yüksek erime noktasına sahip bir metaldir ve yüksek sıcaklık ve yüksek gerilime dayanıklıdır.

X-ışını tüpleri, içindeki atmosferi boşaltılmış bir vakum odası içinde çalışır. Bu, elektron demetinin serbestçe hareket etmesini ve hedefi ışınlar üretmek için etkili bir şekilde hızlandırmasını sağlar. Ayrıca, elektron demetinin anot ile temas etmeden önce başka bir gaz molekülü ile çarpışmasını önler, böylece istenmeyen emisyonları engeller. X-ışını tüpleri aşırı ısınmayı önlemek için etkili bir soğutma sistemine sahiptir. Bu sistem genellikle tüpün dış yüzeyine monte edilmiş bir fan veya su soğutma sistemi olabilir.

X-ışını tüpleri, çeşitli enerjilerde X ışınları üretebilir ve farklı uygulamalara uygun olarak tasarlanabilir. Örneğin, tıbbi görüntüleme için kullanılan X-ışını tüpleri, yüksek çözünürlüklü ve düşük dozda radyasyon sağlayacak şekilde tasarlanmış olabilirken, endüstriyel kullanım için tasarlanmış olanlar daha yüksek güç ve penetrasyon sağlamak üzere optimize edilmiştir (Cullity, 1978).

Bu tasarım, X-ışını üretimi için temel bir mekanizmayı açıklarken, aynı zamanda elektronların hedefle etkileşiminden kaynaklanan ısıнын kontrolü ve yayınlanan X-ışınlarının karakteristikleri üzerindeki etkilerini de vurgular. Bu sayede, X-ışını tüpleri, birçok bilimsel ve tıbbi uygulamada başarıyla kullanılabilen önemli araçlardır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. X-ışını tüpünün iç yapısı (İnternet, 2024)

2.5. Bragg Yasası

Bragg yasası, X-ışını kristalografisinin temel taşlarından biridir ve kristallerin atomik yapısının anlaşılmasında önemli bir rol oynar. İlk kez 1913 yılında William Henry Bragg ve oğlu William Lawrence Bragg tarafından formüle edilmiştir. Bu yasa, X-ışınlarının kristal yapılarında nasıl kırıldığını açıklar ve kristallerin iç yapısını çözmek için kullanılan ana yöntemlerden biridir.

Bragg yasası, X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğradığında belirli koşullar altında maksimum yoğunluğa sahip kırınım desenleri oluşturduğunu belirtir. Kristaller, düzenli ve periyodik bir şekilde düzenlenmiş atomlardan oluşur. X-ışınları, bu atom düzlemleriyle etkileştiğinde kırınım desenleri oluşturur. Bragg yasasının temel prensipleri şunlardır:

X-ışını ve Kristal Etkileşimi; X-ışınları, dalga boyu atomik boyutlarla karşılaştırılabilir olduğu için, kristal yapılarıyla etkileştiğinde kırınımına uğrar. Yapıcı Girişim; Kırınım desenlerinin belirli açılarda maksimum yoğunluğa sahip olabilmesi için, X-ışını dalgalarının atom düzlemleri arasındaki mesafeyle uyumlu olacak şekilde girişim yapması gerekir. Bu girişim yapıcı (konstrüktif) olmalıdır. Yansıma Düzlemleri; X-ışınları kristal içindeki paralel düzlemlerden yansıdığında, bu yansımalar arasındaki yol farkı belirli bir tam sayı katı olmalıdır ki yapıcı girişim meydana gelsin.

Bragg yasası matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir:

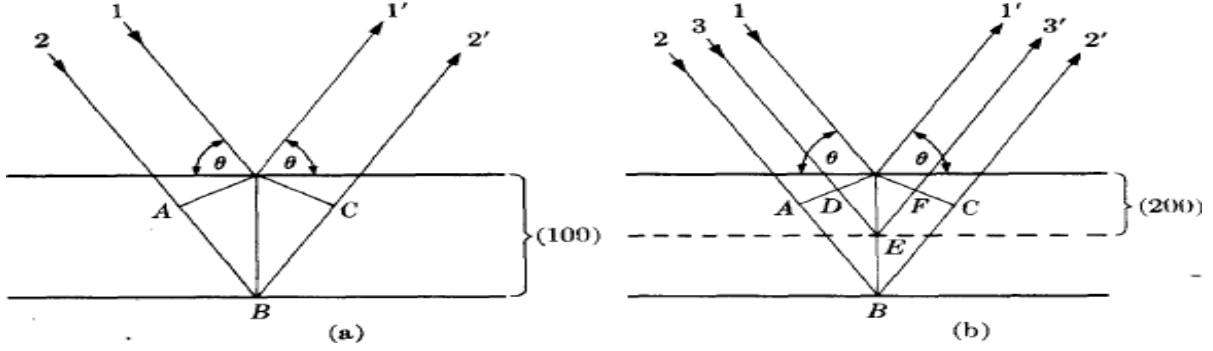
$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir. n , kırınım derecesini (1, 2, 3, ...) ifade eden tam sayıdır. λ , X-ışınının dalga boyudur. d , kristal içindeki atomik düzlemler arasındaki mesafedir. θ , X-ışını demetinin ilgili atom düzlemi ile yaptığı açıdır.

Bu denklem, belirli bir dalga boyuna sahip X-ışınlarının belirli açılarda maksimum kırınımı (yapıcı girişim) oluşturduğunu belirtir. Eğer bu koşul sağlanmazsa, kırınım desenleri zayıf veya yok olur. λ 'nın katsayısının 1 olduğu durumda, herhangi bir derecedeki yansımayı gerçek veya hayali düzlemlerden boşluğun $1/n$ uzaklığında birinci dereceden bir yansıma olarak düşünmek mümkündür. Bu bağlamda, dalga boyunun tam bir katının bu mesafelerde oluşan yansımalarla örtüştüğünü söyleyebiliriz ve Bragg kanununu (Şekil 2.6)

$$\lambda=2d\sin\theta \quad (2.8)$$

şeklinde yazarız (Cullity, 1978).



Şekil 2.6. Bragg Yansımaları (Cullity, 1978)

2.6. Hidrojen Bağları

Hidrojen bağları, güçlü bağlar dışında, moleküler kristallerdeki en yüksek enerjili etkileşimleri oluşturan H-bağlarıdır (Çizelge 2.1). Bu bağlar, moleküllerin paketlenme şeklini belirleyerek, genellikle bu tür bağların maksimum sayıda olmasına izin verir ve paketlemenin yapısal özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Özellikle H-bağı, suyun yapısını, proteinlerin katlanmasını ve DNA'da eşleşme gibi önemli biyolojik olayları belirleyen temel bir etkileşimdir.

Hidrojen bağı, bir hidrojen atomunun iki ya da bazen daha fazla atoma bağlandığı durumu ifade eder. Bu durum, $D-H \cdots A$ şeklinde şematik olarak gösterilir; burada D, H-bağı donörü ve A, akseptördür. Bu bağ, genellikle en elektronegatif olanlarla ilişkilendirilen daha güçlü hidrojen bağlarının aksine, prensipte hidrojenden daha elektronegatif olan tüm atomların (karbon, azot, oksijen, flor, kükürt, klor, selenyum, brom, iyot) A ve D rolünü oynayabileceği bir etkileşimdir.

Zayıf hidrojen bağları genellikle D-H dipolü ile negatif yüklü akseptör arasındaki elektrostatik etkileşimi maksimuma çıkarmak için yaklaşık $160-180^\circ$ aralığında bir $D-H \cdots A$ açısına sahiptir. Örneğin, molekül içi H-bağları genellikle beş, altı veya yedi üyeli halkaları kapatan zayıf bağlardır. Bu tür bağlar, daha karmaşık moleküler yapıların stabilizasyonunda önemli rol oynar.

Orta güçlü hidrojen bağlarının geometrisi oldukça iyi tanımlanmıştır: $O-H \cdots O$ grubu doğrusal bir eğilim gösterir ve D-H mesafesi, H-bağı olmadığında gözlemlenen mesafeye

göre önemli ölçüde uzamaz. Bu tür bağlar genellikle A ve D'nin van der Waals yarıçaplarının toplamına eşit olan $D \cdots A$ temas mesafesi ile karakterize edilir. Bu, bağın kararlılığı ve spesifikliği hakkında önemli bilgiler sunar.

Orta güçlü hidrojen bağları, pozitif ve/veya negatif yüklerin varlığı ile güçlendirilmiş olabilir. Bu tür bağların enerji aralığı $6-20 \text{ kcal mol}^{-1}$ arasında değişebilir ve bu enerji, moleküler etkileşimlerin doğasını anlamak için kritiktir.

Çok güçlü hidrojen bağları ise genellikle iyonlarla ilişkilidir. Bu tür bağlar, $D \cdots H$ mesafesinin uzaması, protonun yaklaşık merkezi konumu, $D \cdots A$ mesafelerinin kesinlikle van der Waals yarıçapının toplamından daha kısa olması ve gerçek hidrojen bağı ile kovalent bağ arasındaki orta derece bağ enerjileri ile karakterize edilir. Kompleksler, örneğin $[F \cdots H \cdots F]^-$ veya $[H_2O \cdots H \cdots H_2O]^+$ gibi, $150-250 \text{ kcal mol}^{-1}$ H-bağı entalpilerine sahiptir. Bu, bu bağların ne kadar güçlü ve kararlı olduklarını gösterir.

Bu bağlar, moleküler düzeyde çeşitli organizmaların ve materyallerin özelliklerini belirlemede kilit bir rol oynar (Giacovazzo ve diğerleri, 2002).

Çizelge 2.1. Jeffrey (1997)' in sınıflandırılmasından sonra güçlü, orta ve zayıf hidrojen bağları

	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Etkileşim tipi	Kuvvetlice kovalent	Çoğunlukla elektrostatik	Elektrostatik dispersiyon
Bağ uzunlukları [$\text{\AA}$]			
$H \cdots A$	1.2-1.5	1.5-2.2	> 2.2
X-H [$\text{\AA}$] mesafesinin uzaması	0.08-0.25	0.02-0.08	< 0.02
$H \cdots A$ 'ya karşı X-H	$X-H \approx H \cdots A$	$X-H < H \cdots A$	$X-H \ll H \cdots A$
$X \cdots A$ [$\text{\AA}$]	2.2-2.5	2.5-3.2	> 3.2
Yönlülük	kuvvetli	orta	zayıf
Bağ açıları [$^\circ$]	170-180	> 130	> 90
Bağ enerjisi [kcal mol^{-1}]	15-40	4-15	< 4
Relatif IR kayması $\Delta \bar{\nu}_{XH}$ [cm^{-1}]	%25	%10-25	$< \%10$
^1H downfield kayması	14-22	< 14	

2.7. Hirshfeld Yüzey Analizi

Hirshfeld yüzeyi, bir kristaldeki bir molekülün kapladığı alanı belirlemek amacıyla kristal elektron yoğunluğunu moleküler parçalara ayırmak üzere ortaya çıkan bir girişimden türemiştir (Spackman ve Byrom, 1997). F. L. Hirshfeld'in adını taşıyan Hirshfeld yüzeyi, moleküler atomları tanımlamak için bir "hissedar bölümlenme" şeması sunarak bir kristaldeki bir molekülü tanımlamak için bir uzantı önermiştir. Hirshfeld, bir moleküldeki her atom için bir ağırlık fonksiyonu tanımlamıştır (Hirshfeld ve Hope, 1980).

Bu metodoloji, kristaldeki bir molekülün içsel yapısını anlamak ve bu molekülün etrafındaki diğer moleküler parçalarla etkileşimini değerlendirmek için kullanılır. Hirshfeld yüzeyi, kristal yapılarındaki moleküler etkileşimleri incelemek ve moleküller arası temasları anlamak için güçlü bir araçtır. Bu sayede, kristalografi ve katıhal fiziği alanlarında önemli bilgiler elde edilebilir (McKinnon ve diğerleri, 2004).

$$w(r) = \frac{\rho^{at}(r)}{\sum_i \epsilon_{molekül} \rho^{at}(r)} \quad (2.9)$$

Burada $\rho^{at}(r)$ küre biçiminde ortalaması alınmış çeşitli atomların elektron yoğunluklarıdır. Bu yöntemle, bir atomun elektron yoğunluğu küresel bir şekilde ortaladığı için atomik bir parçanın elektron yoğunluğu daha net bir şekilde tanımlanır.

$$\rho_a(r) = w_a(r) = \rho^{mol}(r) \quad (2.10)$$

olarak tanımlanabilir. Burada $\rho^{mol}(r)$ molekülün elektron yoğunluğudur.

Hirshfeld'in fikrine benzer şekilde, kristal içindeki bir molekül için ağırlık fonksiyonu tanımlanabilir. Bu yaklaşım, moleküler birimlerin kristal içindeki dağılımını anlamak ve atomların katkılarını belirlemek amacıyla kullanılır. Ağırlık fonksiyonu, her bir atomun elektron yoğunluğuna olan katkısını belirtir ve moleküler parçanın kristal içindeki yerini daha ayrıntılı bir şekilde açıklar. Bu yöntem, katıhal fiziği ve kristalografi alanındaki yapısal analizlerde sıkça kullanılır.

$$w_A(r) = \sum_{i \in \text{molekül A}} \rho_i^{\text{at}}(r) / \sum_{i \in \text{kristal}} \rho_i^{\text{at}}(r) = \rho_{\text{promolekül}}(r) / \rho_{\text{prokristal}}(r) \quad (2.11)$$

burada 'pay' ilgilenilen moleküldeki (promolekül) atomların toplamını temsil ederken, 'payda' kristal (prokristal) üzerindeki benzer bir toplamı ifade eder.

Hirshfeld yüzey analizi, genellikle X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kristal yapıları kullanarak gerçekleştirilir. Aşağıdaki adımlar, Hirshfeld yüzeyinin hesaplanması sürecini özetler

Kristal Yapının Belirlenmesi: X-ışını kırınım verileri kullanılarak kristal yapının atomik koordinatları belirlenir. Bu veriler, moleküller arası etkileşimlerin hesaplanması için temel oluşturur.

Elektron Yoğunluğunun Hesaplanması: Her atomun elektron yoğunluğu hesaplanır ve bu yoğunluklar komşu atomların etkileriyle ağırlıklı olarak paylaşılır. Hirshfeld

Yüzeyinin İnşası: Belirli bir molekül etrafındaki Hirshfeld yüzeyi, atomların paylaşılan elektron yoğunluklarına dayalı olarak oluşturulur. Bu yüzey, molekülün çevresiyle olan etkileşimlerini üç boyutlu olarak temsil eder.

d_{norm} Haritalarının Oluşturulması: Yüzey üzerindeki d_{norm} değerleri hesaplanır ve bu değerler, yüzey üzerinde farklı renklerle görselleştirilir. Bu haritalar, etkileşimlerin türünü ve yoğunluğunu gösterir.

Hirshfeld yüzey analizi, moleküler kristallerin içindeki non-kovalent etkileşimleri anlamak için geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Bu uygulamalar, kimya, malzeme bilimi, biyokimya ve farmasötik bilimler gibi birçok alanda önemli katkılar sağlar.

Kristal Yapı Analizi: Hirshfeld yüzey analizi, kristal yapılarındaki non-kovalent etkileşimlerin detaylı analizini sağlar. Bu etkileşimler, hidrojen bağları, π - π etkileşimleri ve van der Waals kuvvetleri gibi çeşitli türde olabilir. Bu sayede, kristalin stabilitesi ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi elde edilir.

Malzeme Tasarımı: Yeni malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesinde Hirshfeld yüzey analizi önemli bir rol oynar. Özellikle, organik yarı iletkenler, polimerler ve kristalin malzemelerin özelliklerinin optimize edilmesinde kullanılır.

İlaç Tasarımı: Hirshfeld yüzey analizi, ilaç molekülleri ve biyolojik hedefleri arasındaki etkileşimlerin anlaşılmasında kullanılır. Bu etkileşimlerin detaylı analizi, ilaç moleküllerinin etkinliğinin ve spesifitesinin artırılmasına yardımcı olur. Protein-Ligand Etkileşimleri: Proteinlerin ve ligandların etkileşimlerinin anlaşılması, biyokimyasal süreçlerin ve hastalık mekanizmalarının anlaşılmasına katkıda bulunur. Hirshfeld yüzeyi, bu etkileşimlerin görselleştirilmesini ve nicel analizini sağlar.

Hirshfeld yüzey analizi, kristal mühendisliği alanında, kristal yapıların tasarımı ve optimizasyonunda kullanılır. Bu alan, moleküler kristallerin istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanmasını içerir. Hirshfeld yüzeyi, moleküler etkileşimlerin nasıl düzenlendiğini ve kristal yapının nasıl stabilize edildiğini anlamak için kullanılır.

Hirshfeld Yüzey Analizinin önemi; Hirshfeld yüzey analizi, moleküler kristallerin detaylı bir şekilde incelenmesini sağlar ve non-kovalent etkileşimlerin anlaşılmasına büyük katkıda bulunur. Bu analiz yöntemi, çeşitli alanlarda önemli avantajlar sunar:

Etkileşimlerin Detaylı Analizi: Hirshfeld yüzeyi, moleküller arası etkileşimlerin türünü, yoğunluğunu ve mekansal düzenini detaylı bir şekilde görselleştirir. Bu, kristal yapılarının stabilitesi ve fiziksel özellikleri hakkında derinlemesine bilgi sağlar. Hidrojen Bağları ve Zayıf Etkileşimler: Hirshfeld yüzeyi, zayıf etkileşimlerin ve hidrojen bağlarının incelenmesinde özellikle faydalıdır. Bu etkileşimler, kristal yapılarının stabilitesinde ve fonksiyonunda kritik öneme sahiptir. Moleküler Tanıma: Hirshfeld yüzey analizi, moleküler tanıma süreçlerini anlamak için kullanılır. Bu, biyokimyasal ve farmasötik süreçlerde önemli olan ligand-reseptör etkileşimlerinin anlaşılmasına yardımcı olur. Yapısal Optimizasyon: Yeni malzemelerin ve moleküllerin tasarımı ve optimizasyonu için Hirshfeld yüzey analizi önemli bir araçtır. Bu analiz, moleküler kristallerin istenen özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanmasına yardımcı olur (Spackman ve Jayatilaka, 2009).

2.8. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Elektronlar, temelde kuantum mekaniksel spin parçacıkları olarak kabul edilir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), bir sistemdeki tüm özellikleri hesaplamak için elektron yoğunluğu $\rho(r)$ kullanmamıza izin verir; bu yoğunluk, x , y , z koordinatlarına bağlı üç değişkenli bir fonksiyon olan $\rho(r) = f(x, y, z)$ şeklinde ifade edilir. N-parçacıklı kuantum mekaniği için mükemmel bir formülasyon olan YFT, kavramsal basitlik ve hesaplama verimliliği sunar. Bu alandaki önemli gelişmeler şunlardır:

- *Thomas-Fermi Modeli (1920)*: Elektron yoğunluğunu hesaplamak için kullanılan ilk fenomenolojik modeldir.
- *Hohenberg-Kohn'un Varlık Kanıtılaması (1964)*: YFT'nin matematiksel temellerini atmış ve sistemdeki elektron yoğunluğuyla tüm özelliklerin belirlenebileceğini göstermiştir.
- *Kohn-Sham Şemasının Tanıtımı (1965)*: Karmaşık sistemlerin çözümünü basitleştiren ve sistemi etkileşmeyen bir referans sistemine dönüştüren bir yöntemdir.
- *Moleküler Dinamikte YFT*: YFT'nin moleküler dinamik simülasyonlarında kullanımını sağlayan önemli bir gelişmedir.
- *Becke ve LYP Fonksiyonelleri (1988)*: Daha doğru sonuçlar elde etmek için YFT hesaplamalarında kullanılan özel matematiksel fonksiyonlardır.
- *Walter Kohn'un Nobel Ödülü (1998)*: YFT'nin tam geliştirilmesine katkıları nedeniyle Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır (Ramachandran ve diğerleri, 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında inceleme altına alınan iki kristale ait datalar, Bruker APEX-II CCD marka difraktometre ile çekilmiştir.

3.1. Kristalların Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında inceleme altına alınan iki kristal, Prof. Dr. Erbil AĞAR tarafından, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında üretildi.

3.2. Ölçüm Sistemleri

3.2.1. STOE IPDS (II) görüntü plakası dedektörü

Görüntü plakası, temelde bir fosfor depolama birimidir ve X-ışını fotonlarının plaka üzerinde gizli bir imge oluşturduğu bir yapıdır. Bu gizli imge, daha sonra 633 nm dalga boyundaki bir helyum-neon lazeri ile uyarılır. Oluşan ışık, 390 nm dalga boyunda olup, önceden X-ışını fotonları tarafından etkilenen plaka alanlarından yayılır. Bu olaya, ışııkla uyarılmış lüminesans adı verilir. X-ışını fotonlarının radyasyon enerjisi, fosfor tarafından oldukça uzun süre boyunca depolanabilir; ışııkla uyarılan lüminesansın başlangıç değeri, yaklaşık on saat sonra yarıya düşer.

Plakayı kaplayan ışııkla uyarılabilir materyal, BaFBr+ kristalleridir. X-ışını fotonları plakaya çarptığında, Eu²⁺ iyonlarının bir kısmı Eu³⁺ iyonlarına dönüşür ve serbest kalan elektronlar, kristaldeki boşluklarda hapsolür. Bu boşluklara F merkezleri denir. Bu merkezler daha sonra lazer tarafından uyarıldığında, elektronlar serbest kalır ve Eu³⁺ iyonlarına döner, bu da Eu²⁺ iyonlarının uyarılmasına neden olur.

Bu iyonlardaki elektronik geçişler, orijinal X-ışınlarının gücüyle orantılı bir lüminesans üretir. Fosfor, depolanan bilgiyi serbest bırakır ve bu radyasyon, bir fotoçoğaltıcı tüpe yönlendirilir; burada elektrik sinyaline dönüştürülür. Plaka tekrar tekrar kullanılabilir, çünkü görünür ışıığa maruz kalmak plakayı ilk durumuna geri getirir. Algılama sisteminin

diğer iki bileşeni, bir görüntü işlemcisi ve plaka görüntüsünü fotoğraf filmine basmak için kullanılabilen bir görüntü yazıcısıdır.

Bu fosfor depolama birimi, özellikle X-ışını fotonlarının enerjisini uzun süre koruyabilmesi ile dikkat çeker. Bu süreç, tıbbi görüntüleme ve materyal bilimi gibi birçok alanda kullanılabilir, çünkü plakaların yeniden kullanılabilirliği ve hassasiyeti, onları çok yönlü ve ekonomik bir seçenek haline getirir. Görüntü plakalarının bu özellikleri, bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı sağlar. Bu yöntem, görüntüleri kalıcı bir kayda dönüştürmek için kullanılan etkili bir tekniktir (Giacovazzo ve diğerleri, 2002).

3.2.2. Yapı çözümleme

Bu tez çalışmasında, kristal yapıların birim hücre parametreleri belirlenmiştir ve bu işlem X-AREA yazılımı (Stoe ve Cie, 2002) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen şiddet verileri için yapılan soğurma düzeltmesi ise X-RED yazılımındaki integrasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Stoe ve Cie, 2002). Kristal yapıların çözümlenmesi için, WinGX paket programı içindeki SHELXT-2018/1 yapı çözümleme programı kullanılmış ve direkt yöntemlerle yapıların çözümlenmesi sağlanmıştır (Farrugia, 2012; Sheldrick, 2015a).

Yapılan Fourier analizinde, hidrojen atomları dışında kalan tüm ağır atomlara ait yoğun pikler adlandırılmış ve bu atomların konumları belirlenmiştir. Sonrasında ise, en küçük kareler yöntemiyle yapılan arıtım işlemi için SHELXL-2018/3 arıtım programı kullanılarak yapı çözümü optimize edilmiştir (Sheldrick, 2015b). Arıtım işlemi sırasında, sıcaklık titreşim parametreleri öncelikle izotropik olarak alınmış ve daha sonra hidrojen dışındaki atomlara anizotropik arıtım uygulanarak sıcaklık parametreleri optimize edilmiştir.

Yapı çözümü sırasında gözlemlenemeyen hidrojen atomları, geometrik olarak yerleştirilmiş ve bağ uzunlukları belirlenmiştir. Örneğin, aromatik O—H bağ uzunlukları 0.82 Å, C—H bağ uzunlukları ise 0.93—0.96 Å olarak tespit edilmiştir. Bu işlemler sonucunda, yapı güvenilirlik faktörü uygun bir değere ulaşana kadar arıtım işlemine devam edilmiştir.

Kristal yapının çözümlenmesinden sonra, moleküler çizimler için MERCURY programı (Macrae, 2008) kullanılmış ve hesaplamalar için ise PLATON programları (Spek, 2009) tercih edilmiştir. Bu programlar, yapılan analizlerin görselleştirilmesi ve verilerin işlenmesi için kullanılmıştır.

3.2.3. Teorik hesaplamalar

Bu tez çalışmasında, teorik hesaplamaların temel aracı olarak kullanılan Gaussian 09 paket programı, modern kimya ve fizik araştırmalarında sıkça tercih edilen güçlü bir yazılım paketidir (Frisch ve diğerleri, 2009). İncelenen moleküllerin teorik hesaplamaları için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) yöntemi seçilmiştir. YFT, kimyasal sistemlerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan popüler bir yöntemdir ve özellikle kuantum kimyası ve malzeme bilimi alanlarında geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Bu çalışmada, YFT hesaplamalarında Becke'nin üç parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1993) ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee ve diğerleri, 1988) içeren, kimyasal reaksiyonların ve moleküler yapıların incelenmesinde yaygın olarak kullanılan B3LYP karma fonksiyoneli tercih edilmiştir.

B3LYP fonksiyoneli, kimyasal sistemlerin enerji ve geometrik özelliklerinin doğru bir şekilde hesaplanmasına olanak tanır. Hesaplamalarda kullanılan baz seti olarak, hem iyi geometri optimizasyonları hem de anlamlı enerji değerleri sağlayan 6-311G++(d,p) baz seti seçilmiştir. Bu baz seti, yüksek doğruluk ve güvenilirlik sağlamak amacıyla genişletilmiş ve polarizasyon işlevlerini içermektedir (Jensen, 1999).

Geometrik olarak optimize edilmiş kristallerin yapısal özellikleri, bağ açıları, burulma açıları ve bağ uzunlukları gibi parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu analizler için, Muliken yük değerleri ve HOMO-LUMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital - En Düşük Boş Moleküler Orbital) orbitalleri ve enerjileri de dahil olmak üzere, moleküler elektronik özellikler hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, Gaussian03 programı ile gerçekleştirilmiş ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritası elde edilmiştir (Frisch, 2004).

Crystal Explorer 21.5 (Turner ve diğeri, 2017) programı kullanılarak tüm yapıların Hirshfeld yüzeyi analizleri yapılmıştır. Hirshfeld yüzeyi analizi, molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin detaylı bir şekilde incelenmesine olanak tanır. Bu yöntem, kristal yapılarındaki etkileşimlerin doğasını anlamak için son derece önemlidir ve moleküler yüzeylerin görselleştirilmesini sağlar. Analizler sonucunda, parmak izi haritaları elde edilmiştir. Parmak izi haritaları, moleküller arası etkileşimlerin karakteristik özelliklerini gösterir ve bu haritalar sayesinde, hangi atomların veya moleküler bölgelerin etkileşime girdiği hakkında bilgi sahibi olunur (Spackman ve Jayatilaka, 2009).

Hirshfeld yüzey analizi, moleküllerin elektrostatik potansiyel yüzeylerini detaylı bir şekilde incelemeye olanak tanır. Elektrostatik potansiyel yüzeyleri, moleküllerin yüzeylerindeki pozitif ve negatif bölgelerin dağılımını gösterir ve bu bilgi, moleküller arası etkileşimlerin tahmin edilmesinde ve analiz edilmesinde kritik bir rol oynar. Bu tez çalışmasında elde edilen veriler, kristal yapılarının iç yapısını ve etkileşimlerini daha iyi anlamamıza yardımcı olmuş ve moleküler düzeydeki etkileşimlerin doğasını aydınlatmıştır.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında kullanılan yöntemler ve analizler, kristal yapılarının detaylı bir şekilde incelenmesini sağlamış ve teorik hesaplamaların kimya ve malzeme bilimi alanındaki önemini bir kez daha vurgulamıştır. Kullanılan YFT ve B3LYP fonksiyonelleri, doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilmesine olanak tanımış ve elde edilen veriler, kristal yapıların daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. Hirshfeld yüzey analizi ve elektrostatik potansiyel yüzeylerinin detaylı incelenmesi, moleküler etkileşimlerin ve yapıların derinlemesine analiz edilmesini sağlamıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, (E)-4-bromo-2-(((4-bromophenyl)imino)methyl)-5-fluorophenol ve (E)-4-bromo-5-fluoro-2-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol kristallerine ait çalışmalar yapılmıştır.

4.1. (E)-4-bromo-2-(((4-bromophenyl)imino)methyl)-5-fluorophenol

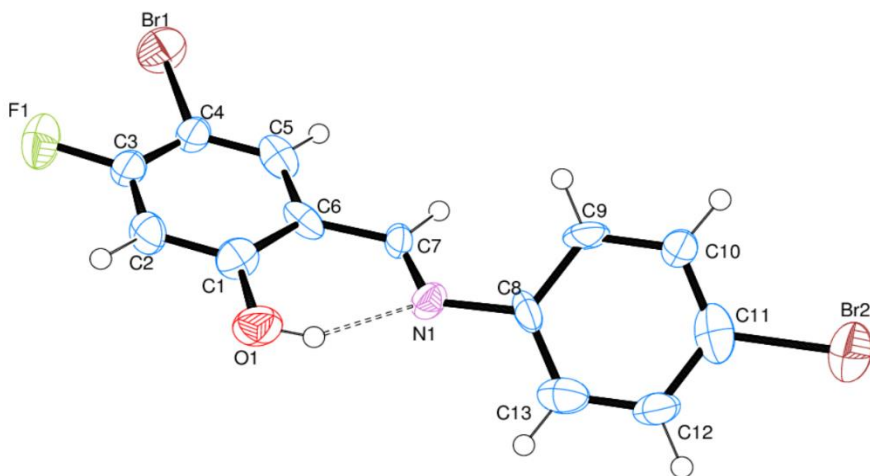
Kristaline Ait Çalışmalar

4.1.1. (E)-4-bromo-2-(((4-bromophenyl)imino)methyl)-5-fluorophenol (I) Kristalinin Sentezi

(E)-4-bromo-5-floro-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol bileşiği, 5-bromo-4-floro-2-hidroksibenzaldehit (20 mL etanol içerisinde 0,219 g, 1 mmol) ve 20 mL etanol içerisinde 4-bromoanilin (0,172 g, 1 mmol) içeren bir çözelti. Reaksiyon karışımı geri akış altında 1 saat karıştırıldı. X-ışını analizi için uygun (E)-4-bromo-5-floro-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol kristalleri, yavaş buharlaştırma yoluyla etilalkolden elde edildi (verim % 55).

4.1.2. (I) Kristalinin yapı tayini

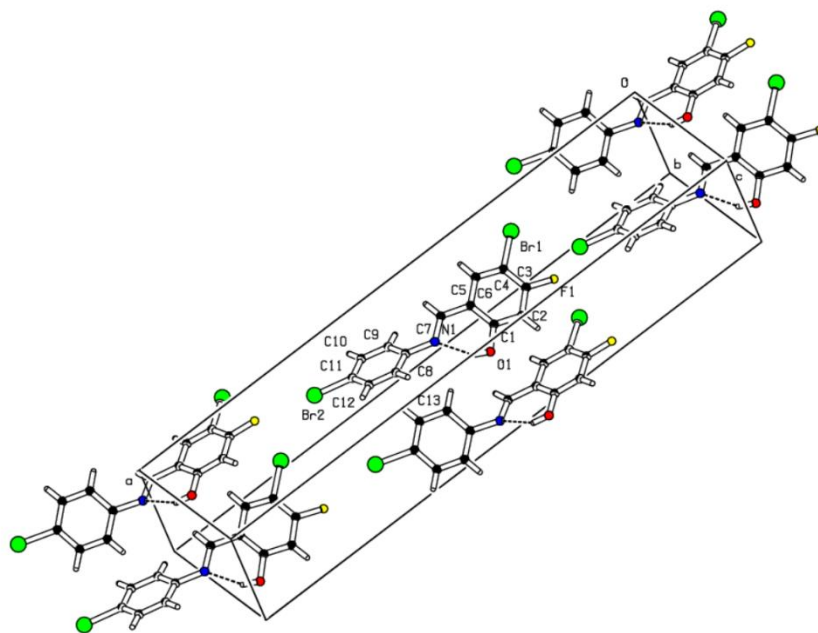
(I) molekülüne ait yapı diyagramı Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. (I) molekülünün ORTEP-3 diyagramı

(I) tek kristali, monoklinik sistemde kristallenmiş olup, Cc uzay grubunda düzenlenmiştir. Bu kristalin birim hücresinde molekül sayısı $Z=4$ olarak belirlenmiştir, ve birim hücre parametreleri şu şekildedir: $a = 29,184 (7) \text{ \AA}$, $b = 7,0728 (16) \text{ \AA}$, $c = 6,2035 (15) \text{ \AA}$, $\alpha, \gamma = 90^\circ$ ve $\beta = 98,171 (8)^\circ$. Gözlenen toplam 11487 yansımadan, 2157'si bağımsız yansımalar olup, bunların 2010'u $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlamaktadır. Bu bağımsız yansımalar ve 153 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda elde edilen güvenilirlik faktörleri şunlardır: $R = 0,092$, $wR = 0,234$ ve $S = 1,11$.

Kristalin birim hücre paket diyagramı, hidrojen bağı geometrisi gibi detaylar Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Ayrıca, kristale ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine dair bilgiler Çizelge 4.2'de ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur. Bu veriler ve elde edilen sonuçlar, kristalin yapısının detaylı bir şekilde anlaşılmasına ve karakterize edilmesine olanak tanır.



Şekil 4.2. (I) molekülüne ait paket diyagramı

Çizelge 4.1. (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O1-H1\cdots N1$	0,82	1,89	2,61 (3)	147
$C9-H9\cdots O1^i$	0,93	2,64	3,49 (3)	151

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

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

Moleküler Formülü	C ₁₃ H ₈ Br ₂ FNO
Formül Ağırlığı	373,02 a.k.b.
Sıcaklığı	293 K
Kristal Sistemi	Monoclinic
Uzay Grubu	Cc
<i>a</i>	29,184 (7) Å
<i>b</i>	7,0728 (16) Å
<i>c</i>	6,2035 (15) Å
<i>α, γ</i>	90°
<i>β</i>	98,171 (8) °
Birim Hücresinin Hacmi (V)	1267,5 (5) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Radyasyon Tipi	Mo Kα
Yoğunluk (D_x)	1,955 g cm ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	6,39 mm ⁻¹
Kristal Boyutu	0,17 × 0,14 × 0,12 mm
Difraktometre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltmesi	Multi-scan
Ölçülen Yansımalar	11487
Bağımsız Yansımalar	2157
Gözlenen Yansımalar [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2010
θ_{maks.}	25,0°
θ_{min.}	3,0°
R_{int}	0,054
(Sin θ / λ) maks. (Å⁻¹)	0,595
R[F² > 2 σ (F²)]	0,092
wR (F²)	0,234
S	1,11
Yansımaların Sayısı / Parametre Sayısı	2157 / 153
Δρ_{maks.} , Δρ_{min}	1,18, -1,19 e / Å ³

Kristalin molekül istiflenmesi detaylı bir şekilde incelendiğinde, özellikle O1—H1···N1 molekül içi hidrojen bağları ve moleküller arası C9—H9···O1 hidrojen bağları, kristal yapının kararlılığını sağlamak adına kritik rol oynar. Moleküler düzeyde gerçekleşen bu etkileşimler, kristal yapıyı belirgin bir şekilde stabilize eder ve moleküller arasındaki düzenlemeyi güçlendirir. Bu etkileşimler, kristalin yapısal özelliklerini ve molekülün konformasyonunu şekillendiren önemli faktörlerdir.

Kristal yapının ayrıntılı koordinatları ve yer değiştirme parametreleri, Çizelge 4.3 ve 4.4'de detaylı bir şekilde sunulmuştur. Bu veriler, kristalin moleküler düzeninin, bağlanma geometrilerinin ve atomların yerleşimlerinin anlaşılmasına büyük ölçüde katkıda bulunur. Moleküler düzeydeki bu etkileşimlerin ve yapısal özelliklerin incelenmesi, malzemenin özelliklerini anlamak ve gelecekteki araştırmalara yönelik önemli bir temel oluşturur.

Çizelge 4.3. (I) kristalinin bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , U_{eq} ($\text{\AA}^2$) değerleri

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
C1	0,4297 (8)	0,286 (3)	0,678 (4)	0,038 (5)
C2	0,3877 (10)	0,323 (3)	0,739 (4)	0,038 (6)
H2	0,3851	0,3702	0,8769	0,046*
C3	0,3484 (8)	0,287 (3)	0,587 (4)	0,036 (3)
C4	0,3520 (8)	0,216 (3)	0,386 (4)	0,036 (3)
C5	0,3930 (10)	0,179 (3)	0,320 (4)	0,041 (6)
H5	0,3946	0,1312	0,1816	0,050*
C6	0,4335 (9)	0,215 (3)	0,468 (3)	0,031 (5)
C7	0,4785 (7)	0,195 (3)	0,397 (4)	0,029 (5)
H7	0,4800	0,1605	0,2534	0,035*
C8	0,5606 (8)	0,235 (3)	0,442 (4)	0,034 (5)
C9	0,5633 (8)	0,316 (3)	0,234 (4)	0,038 (5)
H9	0,5369	0,3615	0,1483	0,046*
C10	0,6052 (8)	0,326 (3)	0,165 (4)	0,036 (3)
H10	0,6076	0,3714	0,0268	0,043*

Çizelge 4.3. (devamı) (I) kristalinin bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , U_{eq} ($\text{\AA}^2$) değerleri

C11	0,6441 (10)	0,268 (3)	0,299 (4)	0,046 (6)
C12	0,6420 (8)	0,190 (3)	0,502 (4)	0,042 (6)
H12	0,6686	0,1476	0,5889	0,050*
C13	0,6001 (10)	0,176 (4)	0,571 (4)	0,045 (6)
H13	0,5981	0,1262	0,7077	0,054*
Br1	0,29623 (9)	0,1795 (4)	0,1830 (3)	0,0557 (10)
Br2	0,70372 (10)	0,2854 (5)	0,2019 (4)	0,0660 (11)
F1	0,3064 (5)	0,329 (2)	0,647 (3)	0,057 (4)
N1	0,5166 (7)	0,225 (3)	0,525 (3)	0,031 (4)
O1	0,4675 (7)	0,319 (2)	0,829 (3)	0,047 (5)
H1	0,4910	0,2929	0,7769	0,071*

Çizelge 4.4. (I) molekülüne ait yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0,034 (13)	0,037 (12)	0,042 (13)	-0,005 (9)	0,002 (10)	-0,003 (9)
C2	0,051 (15)	0,032 (11)	0,035 (13)	0,009 (10)	0,017 (11)	-0,006 (9)
C3	0,029 (8)	0,038 (7)	0,042 (7)	0,004 (5)	0,009 (6)	0,008 (5)
C4	0,029 (8)	0,038 (7)	0,042 (7)	0,004 (5)	0,009 (6)	0,008 (5)
C5	0,057 (16)	0,036 (12)	0,034 (12)	-0,007 (11)	0,017 (11)	-0,003 (10)
C6	0,060 (15)	0,016 (9)	0,019 (9)	-0,004 (9)	0,012 (9)	-0,006 (7)
C7	0,029 (12)	0,029 (10)	0,033 (10)	0,009 (8)	0,016 (9)	0,006 (8)
C8	0,042 (13)	0,035 (10)	0,030 (10)	0,003 (10)	0,023 (10)	0,003 (9)
C9	0,028 (11)	0,051 (14)	0,031 (11)	0,002 (10)	-0,013 (9)	0,010 (10)
C10	0,029 (8)	0,038 (7)	0,042 (7)	0,004 (5)	0,009 (6)	0,008 (5)
C11	0,061 (17)	0,027 (11)	0,059 (16)	-0,005 (11)	0,034 (13)	-0,020 (11)
C12	0,035 (14)	0,045 (13)	0,042 (13)	0,007 (10)	-0,005 (10)	0,012 (10)
C13	0,056 (18)	0,045 (14)	0,031 (12)	0,010 (12)	-0,004 (11)	0,000 (10)
Br1	0,0428 (16)	0,0578 (15)	0,0638 (17)	-0,0059 (13)	-0,0015 (11)	-0,0030 (14)
Br2	0,0415 (17)	0,080 (2)	0,080 (2)	-0,0077 (16)	0,0192 (14)	-0,0002 (18)

Çizelge 4.4. (devamı) (I) molekülüne ait yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

F1	0,041 (9)	0,060 (9)	0,075 (11)	−0,003 (7)	0,027 (7)	−0,004 (8)
N1	0,021 (10)	0,038 (10)	0,034 (10)	0,000 (8)	0,001 (8)	−0,003 (8)
O1	0,044 (11)	0,057 (11)	0,036 (9)	0,006 (8)	−0,006 (7)	−0,005 (7)

(I) molekülünün teorik hesaplamalarında YFT ve HF yöntemleri kullanılmıştır. Bu hesaplamaların sonuçları Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Elde edilen teorik değerler, X-ışınları kırınımıyla elde edilen deneysel değerlerle kıyaslanmıştır. Bu karşılaştırma, moleküler yapının teorik ve deneysel olarak belirlenen özelliklerini değerlendirmek adına önemli bir aşamadır.

Çizelge 4.5. (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}$)			
Parametre	XRD	YFT	HF
C1-C2	1,36 (4)	1,397	1,388
C1-O1	1,36 (3)	1,336	1,322
C1-C6	1,41 (3)	1,421	1,404
C2-C3	1,40 (4)	1,380	1,371
C3-C4	1,36 (3)	1,399	1,387
C3-F1	1,37 (3)	1,341	1,312
C4-C5	1,34 (4)	1,382	1,374
C4-Br1	1,93 (2)	1,904	1,889
C5-C6	1,41 (4)	1,405	1,393
C6-C7	1,45 (3)	1,449	1,464
C7-N1	1,29 (3)	1,288	1,259
C8-C13	1,37 (3)	1,401	1,389
C8-C9	1,42 (3)	1,402	1,388
C8-N1	1,45 (3)	1,407	1,409
C9-C10	1,36 (3)	1,391	1,385
C10-C11	1,37 (4)	1,391	1,380
C11-C12	1,39 (4)	1,392	1,384

Çizelge 4.5 (Devamı) (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

C11-Br2	1,92 (3)	1,915	1,899
C12-C13	1,35 (4)	1,389	1,381
KOK		0,026	0,029
Bağ Açıları (°)			
Parametre	XRD	YFT	HF
C2-C1-O1	117 (2)	118,498	117,481
C2-C1-C6	121 (2)	119,479	119,571
O1-C1-C6	122 (2)	122,022	122,947
C1-C2-C3	117 (2)	119,558	119,652
C4-C3-F1	121 (2)	119,444	119,575
C4-C3-C2	122 (2)	122,209	122,150
F1-C3-C2	117 (2)	118,346	118,273
C5-C4-C3	123 (2)	118,313	117,929
C5-C4-Br1	118,8 (18)	121,254	121,102
C3-C4-Br1	118,6 (17)	120,502	120,967
C4-C5-C6	118 (2)	121,423	121,888
C1-C6-C5	120 (2)	119,015	118,807
C1-C6-C7	120 (2)	121,396	122,573
C5-C6-C7	119,7 (19)	119,587	118,618
N1-C7-C6	122 (2)	122,080	123,119
C13-C8-C9	120 (2)	118,923	119,164
C13-C8-N1	120 (2)	117,958	118,138
C9-C8-N1	120 (2)	123,075	122,653
C10-C9-C8	118 (2)	120,599	120,484
C9-C10-C11	120 (2)	119,414	119,544
C10-C11-C12	122 (2)	120,933	120,676
C10-C11-Br2	120,0 (18)	119,501	119,684
C12-C11-Br2	118 (2)	119,559	119,636
C13-C12-C11	118 (2)	119,304	119,500
C12-C13-C8	121 (2)	120,791	120,601

Çizelge 4.5 (Devamı) (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

C7-N1-C8	121 (2)	121,391	120,363
KOK		1,852	1,970
Torsiyon Açılımları			
Parametre	XRD	YFT	HF
O1-C1-C2-C3	-179 (2)	-179,854	-179,943
C6-C1-C2-C3	0 (3)	0,062	0,042
C1-C2-C3-C4	1 (3)	0,004	-0,007
C1-C2-C3-F1	-178 (2)	179,983	179,997
F1-C3-C4-C5	178 (2)	-179,971	-180,001
C2-C3-C4-C5	-1 (3)	0,006	0,002
F1-C3-C4-Br1	1 (3)	-0,011	-0,011
C2-C3-C4-Br1	-177,8 (18)	179,967	179,992
C3-C4-C5-C6	1 (3)	-0,087	-0,035
Br1-C4-C5-C6	177,2 (16)	179,952	179,974
C2-C1-C6-C5	0 (3)	-0,140	-0,073
O1-C1-C6-C5	178 (2)	179,773	179,912
C2-C1-C6-C7	173 (2)	-179,891	179,893
O1-C1-C6-C7	-8 (3)	0,022	-0,120
C4-C5-C6-C1	0 (3)	0,154	0,070
C4-C5-C6-C7	-174 (2)	179,910	-179,897
C1-C6-C7-N1	7 (3)	0,579	1,037
C5-C6-C7-N1	-179,6 (19)	-179,170	-178,996
C13-C8-C9-C10	3 (4)	1,605	1,651
N1-C8-C9-C10	179 (2)	179,155	179,198
C8-C9-C10-C11	-4 (4)	-0,126	-0,300
C9-C10-C11-C12	3 (4)	-0,816	-0,666
C9-C10-C11-Br2	-179,0 (19)	-179,947	179,989
C10-C11-C12-C13	-2 (4)	0,245	0,256
Br2-C11-C12-C13	-179,7 (18)	179,375	179,601
C11-C12-C13-C8	1 (4)	1,278	1,125
C9-C8-C13-C12	-1 (4)	-2,189	-2,068

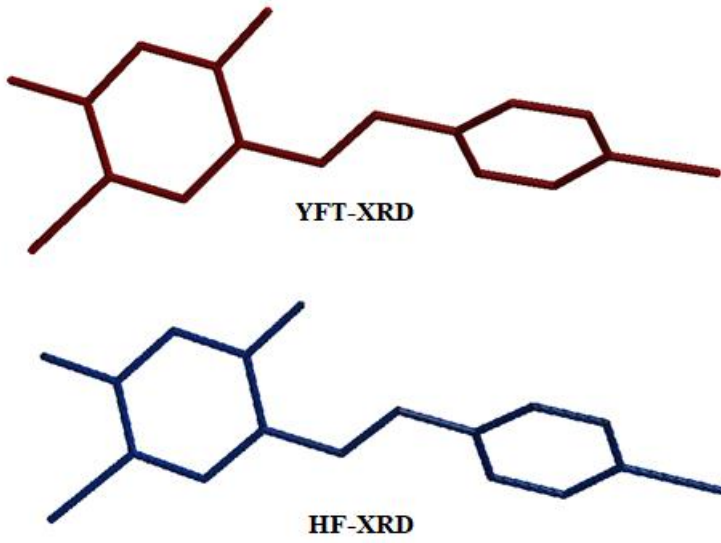
Çizelge 4.5 (Devamı) (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

N1-C8-C13-C12	-178 (2)	-179,864	-179,726
C6-C7-N1-C8	-169,8 (19)	-177,358	-178,529
C13-C8-N1-C7	-149 (2)	-145,422	-136,806
C9-C8-N1-C7	35 (3)	37,005	45,622

Çizelge 4.5. ile elde edilen verileri karşılaştırmak için Kare Ortalama Karekök (KOK) hesaplaması yapılmıştır. Çizelge 4.5'te yer alan sonuçlara göre Bağ uzunlukları için YFT ve HF yöntemleri karşılaştırılmış ve YFT yöntemiyle elde edilen değerinin daha küçük olduğu bulunmuştur (YFT: 0,026 Å, HF: 0,029 Å). Bağ açıları için ise YFT yönteminin daha küçük KOK değeri sağladığı belirlenmiştir (YFT: 1,852°, HF: 1,970°).

Sonuç olarak; YFT ve HF yöntemleri bağ uzunlukları hesaplamalarında nispeten yakın performans göstermektedir. YFT yöntemi bağ parametrelerini hesaplamada daha iyi sonuçlar vermektedir. (I) molekülünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede YFT yöntemi oldukça yeterli bulunmuştur. Bu analiz, moleküler yapıların doğru bir şekilde modellenmesi ve anlaşılması için hangi yöntemin daha uygun olduğunu belirlemeye yardımcı olur.

Şekil 4.3.'de gösterilen, deneysel olarak belirlenen molekül şekli ile teorik hesaplamalar sonucu elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili çıkartılmıştır. Bu karşılaştırma, teorik modelin deneysel bulgularla ne kadar uyumlu olduğunu gösterirken, moleküler yapının daha derinlemesine anlaşılması için değerli bilgiler sağlamaktadır.

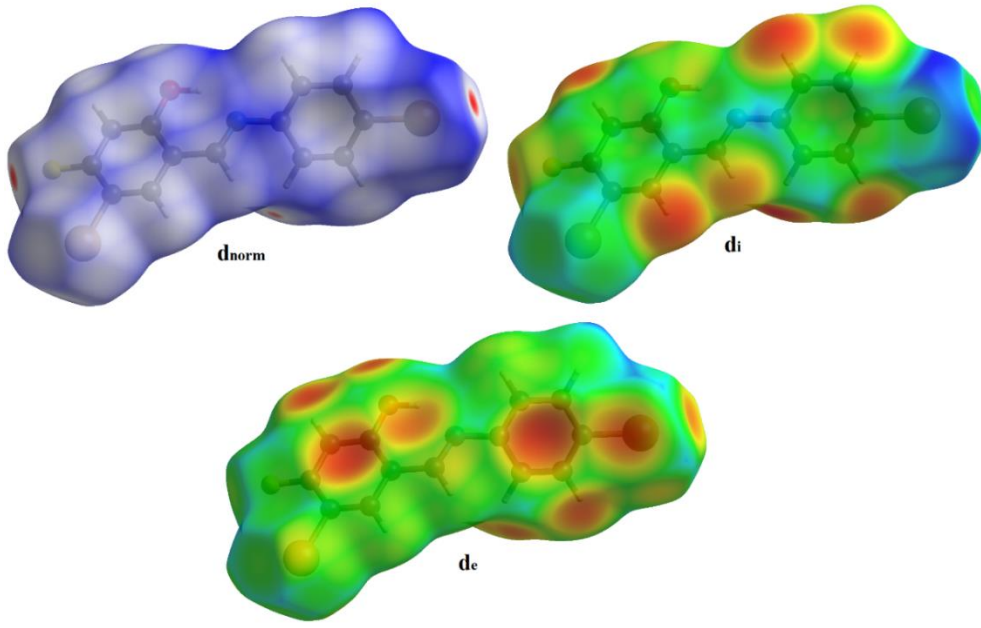


Şekil 4.3. (I) (I) molekülünün üst üste örtüşmesi. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir (Siyah XRD, Kırmızı YFT ve Mavi HF)

4.1.3. (I) Kristalinin Hirshfeld yüzey analizi

(I) bileşiğinin Hirshfeld yüzey (HS) çalışması, Crystal Explorer 21.5 (Turner ve diğerleri, 2017b) programı kullanılarak detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu analiz, moleküller arası etkileşimleri ve iki boyutlu parmak izlerini belirlemek için kullanılmıştır. Özellikle, atomlar arası kısa bağlantılar ve donör/almacı rollere sahip atomların çevresi parlak kırmızı bölgeler ile vurgulanmıştır. Şekil 4.4.'de d_{norm} (normalleştirilmiş dağılım fonksiyonu) üzerine haritalanan Hirshfeld yüzeyindeki parlak kırmızı noktalar, C9—H9...O1 moleküller arası hidrojen bağının kısa mesafelerini ve Br...F etkileşimlerini belirtmektedir.

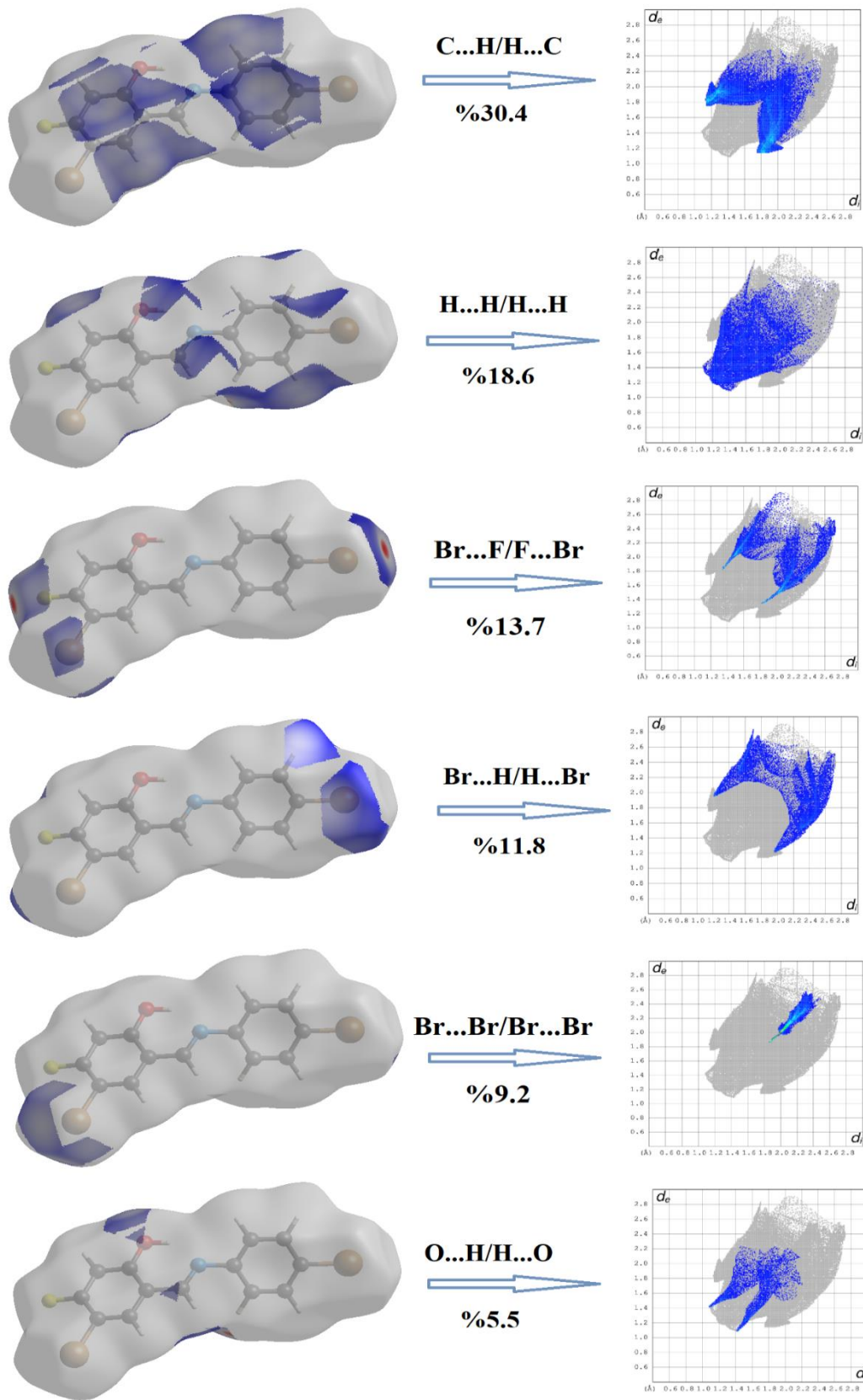
Bu yapıya ait HS, -0,0996 (kırmızı) ile 1,1061 (mavi) a.b. (atom birimleri) arasında değişen bir renk skalası üzerine çizilmiştir. Üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri, standart (yüksek) çözünürlük kullanılarak planlanmıştır. Şekil 4.4.'de, molekülün üç boyutlu d_{norm} yüzeyi görselleştirilmiştir. Yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar, kısa kontakları ve negatif d_{norm} değerlerini simgeler, bu da C—H...O etkileşimlerinin varlığını ve moleküller arası ilişkileri açıkça gösterir. Bu çözümleme, moleküler düzeydeki etkileşimleri anlama ve yapıdaki öne çıkan özellikleri vurgulama konusunda değerli bilgiler sağlamaktadır.



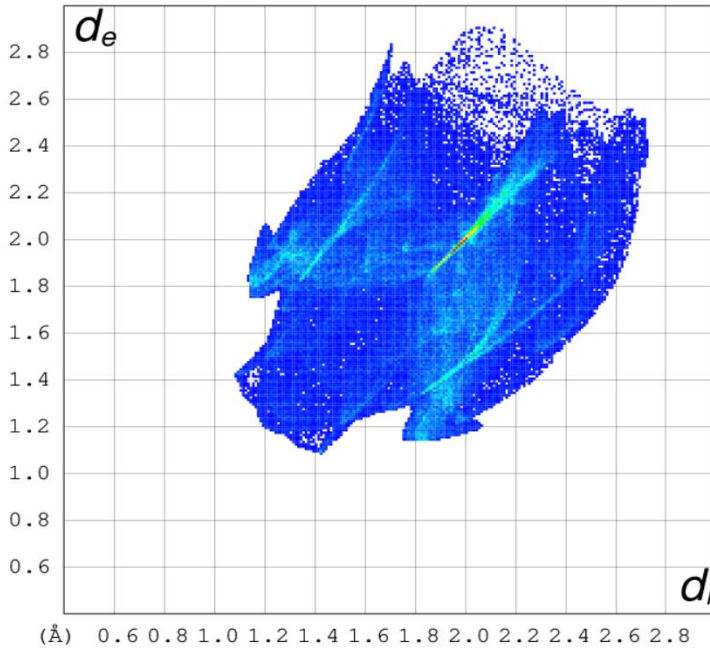
Şekil 4.4. (I) molekülünün ait d_{norm} , d_e ve d_i Hirshfeld yüzeyleri

Tüm iki boyutlu parmak izi grafikleri Şekil 4.6'da sunulmuştur. $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{Br}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{Br}$, $\text{Br}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Br}$, $\text{Br}\cdots\text{Br}$ ve $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ kontaklarının iki boyutlu parmak izi grafikleri, bu etkileşimlerin HS'ye olan göreceli katkıları ile birlikte Şekil 4.5.'de ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. En belirgin moleküller arası etkileşim, pik merkezi değeri (d_i) 1,10 Å ve kristal paketin %30,4'lük katkısı ile karakterize edilen $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ etkileşimidir. Bu durum genellikle $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ etkileşimlerinin yoğun olduğu, dolayısıyla kristal paketinin yapı taşlarını bir araya getiren etkileşimlerin başında gelir.

$\text{H}\cdots\text{H}$ kontakları ise, Hirshfeld yüzeyine %18,6 katkıda bulunarak önemli bir diğer etkileşimi temsil eder. Hirshfeld yüzeyi analizinde d_{norm} (normalleştirilmiş dağılım fonksiyonu) şekillenimi, kırmızı bölgelerin yoğunluğunu ortaya koymaktadır. Bu bölgelerdeki $\text{Br}\cdots\text{F}$ etkileşimleri, $\text{Br}\cdots\text{H}$ ve $\text{Br}\cdots\text{Br}$ etkileşimlerinin sırasıyla %13,7, %11,8 ve %9,2 oranında katkı sağlar. Diğer bir güçlü etkileşim olan $\text{O}\cdots\text{H}$ etkileşimleri ise, Hirshfeld yüzeyine %5,5 oranında katkı sağlar. Tüm bu etkileşimler, kristal yapının oluşumunda önemli rol oynayan çeşitli moleküler ilişkileri temsil eder.



Şekil 4.5. (I) molekülünün toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler



Şekil 4.6. (I) molekülünün parmak izi gösterimi

4.1.4. (I) Kristalinin frontier moleküler orbital ve moleküler elektrostatik potansiyel çalışmaları

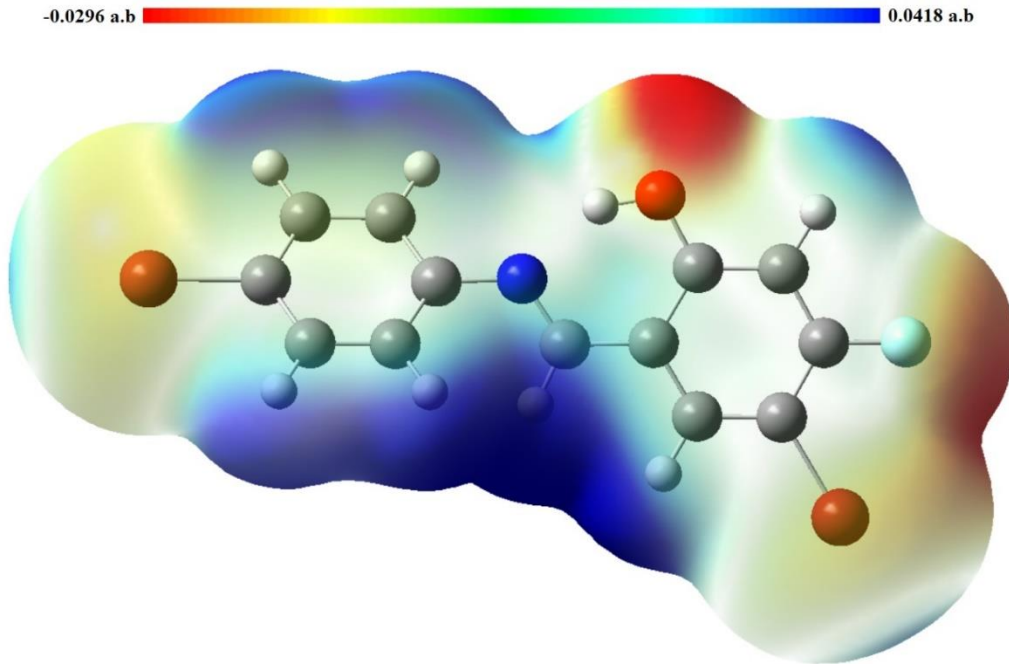
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, bir molekülün çeşitli bölgelerindeki elektron yoğunluğunu ve potansiyel bağ oluşumunu gösteren önemli araçlardır. Bu bağlamda, moleküler yapının bağ yapabilme özelliklerini belirlemek ve bu özelliklerin nerede gerçekleşebileceğini anlamak amacıyla bir analiz gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.7.'de sunulan MEP haritasında, kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu alanları temsil eder. Bu bölgeler, moleküldeki elektronların yoğun olarak bulunduğu ve potansiyel bir bağ oluşturabilecek bölgeleri belirtir. Özellikle, moleküldeki kırmızı bölgeler, çeşitli kimyasal etkileşimlerin olası olduğu ve reaktif bölgeleri temsil ederler.

Diğer yandan, mavi bölgeler kısmi pozitif yüklü alanları gösterir. Bu alanlar, molekülün elektron çekimine karşı koyarak diğer moleküllerle etkileşime girebilecek bölgeleri temsil eder. Bu bölgeler, özellikle negatif yüklü moleküllerle veya elektron fazlalığına sahip alanlarla etkileşim kurma potansiyeline sahip olabilirler (Tanak, 2013).

Sonuç olarak, MEP haritaları, moleküler bağ yapma yeteneklerini anlamak ve kimyasal etkileşimlerin olası olduğu bölgeleri belirlemek için güçlü bir araçtır. Bu analiz, moleküler düzeyde kimyasal reaktiviteyi değerlendirerek, molekül tasarımı ve malzeme bilimi alanlarında önemli katkılar sağlar.

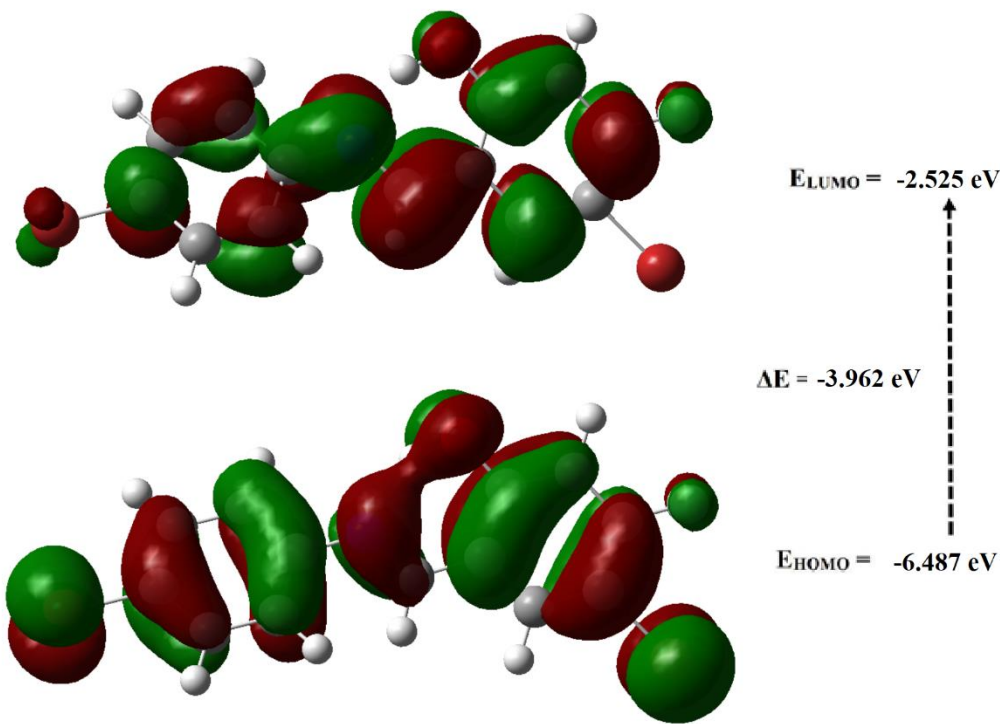
(I) kristaline ait MEP haritası, YFT/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.7.'de sunulmuştur. Haritayı incelediğimizde, kırmızı renkli bölgelerin oksijen atomları etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. Mavi bölgelerin ise hidrojen atomlarının üzerinde toplandığı fark edilmektedir. Bu bağlamda, MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 atomu etrafında lokalize olmuş ve değeri -0,0296 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, O1 atomlarının elektrofilik reaksiyonlara girmek için en uygun bölgeler olduğunu göstermektedir. Harita üzerindeki en pozitif bölge ise N atomuna bağlı olan karbon atomunun aromatik hidrojen atomu üzerinde tespit edilmiş ve değeri 0,0418 a.b. olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. (I) molekülüne ait MEP haritası

HOMO ve LUMO moleküler orbital şekillenimi, Şekil 4.8.'de görülebilir. HOMO-LUMO orbitallerinin enerji farkları, molekülün sertlik veya yumuşaklık derecesini anlamamıza yardımcı olur. Yumuşak moleküller, genellikle sert moleküllere kıyasla daha fazla polarize

edilebilir, çünkü uyarılmak için daha düşük enerji gerektirirler. Dolayısıyla, (I) molekülü, -3,962 eV'lik HOMO-LUMO enerji farkıyla sert bir malzeme olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 4.8. (I) molekülüne ait frontier moleküler orbital enerji seviyeleri

4.2. (E)-4-bromo-5-fluoro-2-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol

Kristaline Ait Çalışmalar

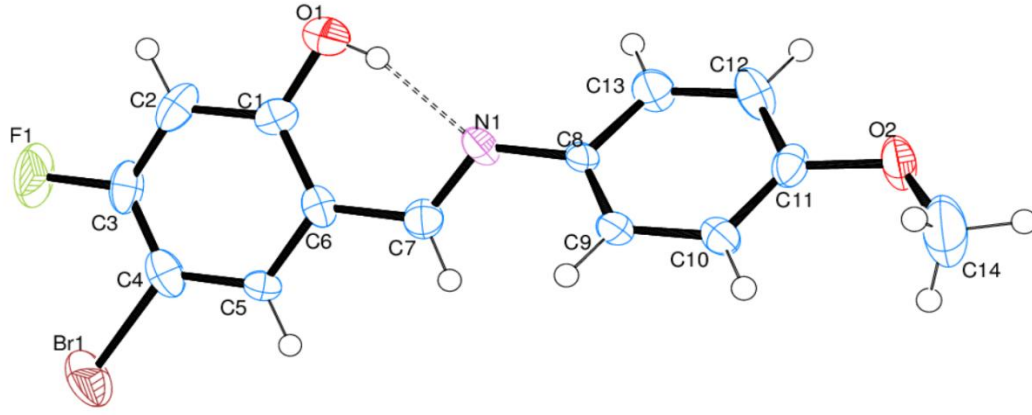
4.2.1. (E)-4-bromo-5-fluoro-2-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol (II)

kristalinin sentezi

(E)-4-bromo-5-floro-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol bileşiği, 5-bromo-4-floro-2-hidroksibenzaldehit (20 mL etanol içerisinde 0,123 g, 1 mmol) ve 20 mL etanol içerisinde 4-metoksianilin (0,219 g, 1 mmol) içeren bir çözelti hazırlandı. Reaksiyon karışımı geri akış altında 1 saat karıştırıldı. X-ışını analizi için uygun 4-bromo-5-floro-2-((p-tolilimino)metil)fenol kristalleri, yavaş buharlaştırma yoluyla etilalkolden elde edildi (verim % 66).

4.2.2. (II) Kristalinin yapı tayini

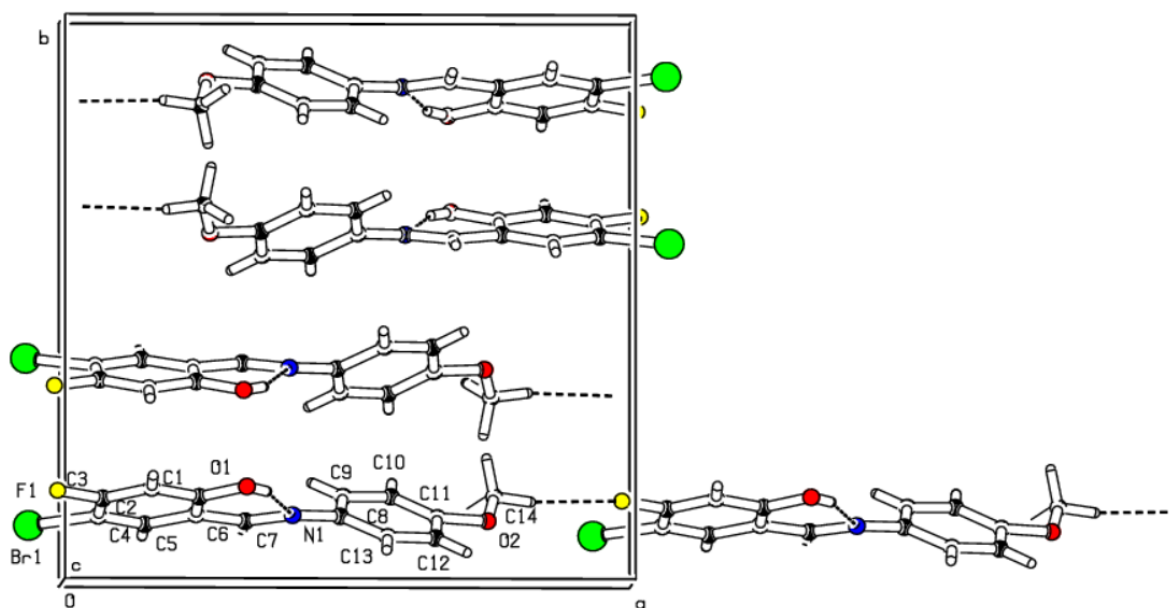
(II) molekülüne ait yapı diyagramı Şekil 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.9. (II) molekülüne ait ORTEP-3 diyagramı

(II) tek kristalinin detaylı bir analizi yapılmıştır. Bu kristal monoklinik sistemde, P21/c uzay grubunda düzenlenmiş ve birim hücre içinde $Z=4$ molekül içerdiği belirlenmiştir. Kristalin birim hücre parametreleri; $a = 14,086 (6) \text{ \AA}$, $b = 13,888 (6) \text{ \AA}$, $c = 6,627 (2) \text{ \AA}$, α , $\gamma = 90^\circ$ ve $\beta = 92,649 (14)^\circ$ olarak ölçülmüştür. Toplamda 12088 yansıma gözlenmiş, bunlardan 2155'i bağımsız yansımalar olup, 1629'u $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan yansımalar olarak belirlenmiştir. Yapılan aratımlar sonucunda $R = 0,115$, $wR = 0,298$ ve $S = 1,47$ güvenilirlik faktörleri elde edilmiştir.

Ayrıca, kristalin birim hücre paket diyagramı Şekil 4.10.'da detaylı bir şekilde gösterilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi ise Çizelge 4.6.'da ayrıca kristale ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Çizelge 4.7.'de sunulmuştur.



Şekil 4.10. (II) molekülüne ait paket diyagramı

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

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C14-H14A\cdots F1^i$	0,96	2,36	3,312 (19)	172
$O1-H1\cdots N1$	0,78 (17)	1,85 (18)	2,596 (17)	160 (18)
$C9-H9\cdots O1^{ii}$	0,93	2,62	3,418 (18)	145

Simetri kodu: (i) $x+1, y, z-1$; (ii) $x, y, z-1$.

Çizelge 4.7. (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formülü	$C_{14}H_{11}BrFNO_2$
Formül Ağırlığı	324,15 a.k.b.
Sıcaklığı	293 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
<i>a</i>	14,086 (6) Å
<i>b</i>	13,888 (6) Å
<i>c</i>	6,627 (2) Å

Çizelge 4.7 (devamı) (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

α, γ	90°
β	92,649 (14)°
Birim Hücresinin Hacmi (V)	1294,9 (9) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Radyasyon Tipi	Mo K α
Yoğunluk (D _x)	1,663 g cm ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	3,18 mm ⁻¹
Kristal Boyutu	0,09 × 0,08 × 0,05 mm
Difraktometre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltmesi	multi-scan SHELXS-97 (Sheldrick 2008), SHELXL-2014 (Sheldrick 2014)
Ölçülen Yansıma	12088
Bağımsız Yansıma	2155
Gözlenen Yansıma [$I > 2 \sigma (I)$]	1629
$\theta_{\text{maks.}}$	25,0°
$\theta_{\text{min.}}$	2,9°
R _{in}	0,072
(Sin θ / λ) maks. (Å ⁻¹)	0,595
$R[F^2 > 2 \sigma (F^2)]$	0,115
wR (F ²)	0,298
S	1,47
Yansımaların Sayısı	2155
Parametre Sayısı	176
$\Delta\rho_{\text{maks.}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	0,62, -0,66 e / Å ³

Kristalin molekül istiflenmesi üzerine yapılan incelemede, molekül içindeki O1—H1···N1 hidrojen bağları, aynı zamanda moleküller arası etkileşimlere de katılarak kararlı bir moleküler yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu yapıda ayrıca C14—H14A···F1 ve C9—H9···O1 hidrojen bağlarının da etkili olduğu tespit edilmiştir. Kristalin yapısına ait koordinatlar ve yer değiştirme parametreleri Çizelge 4.8. ve 4.9.'da detaylı bir şekilde

sunulmuştur. Bu veriler, kristal yapıdaki moleküler düzenin anlaşılmasına ve moleküler etkileşimlerin kavranmasına yönelik değerli bilgiler içerir.

Çizelge 4.8. (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , U_{eq} ($\text{\AA}^2$) değerleri

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
C14	1,7600 (12)	0,3423 (16)	−0,253 (3)	0,068 (6)
F1	0,9854 (6)	0,3473 (9)	0,6260 (17)	0,070 (3)
O1	1,3171 (8)	0,3398 (9)	0,6371 (19)	0,044 (3)
C1	1,2348 (10)	0,3563 (9)	0,531 (2)	0,027 (3)
C2	1,1504 (11)	0,3426 (11)	0,631 (3)	0,041 (4)
C3	1,0656 (10)	0,3595 (11)	0,524 (3)	0,038 (4)
C4	1,0598 (10)	0,3873 (11)	0,329 (3)	0,038 (4)
C5	1,1424 (9)	0,4003 (10)	0,226 (2)	0,029 (3)
C6	1,2310 (9)	0,3845 (9)	0,328 (2)	0,027 (3)
C7	1,3186 (9)	0,3942 (10)	0,218 (2)	0,032 (3)
C8	1,4852 (9)	0,3850 (9)	0,200 (2)	0,024 (3)
C9	1,4924 (10)	0,3472 (11)	0,011 (2)	0,034 (4)
C10	1,5775 (9)	0,3455 (11)	−0,088 (2)	0,034 (4)
C11	1,6576 (9)	0,3843 (10)	0,012 (2)	0,031 (3)
C12	1,6525 (10)	0,4234 (10)	0,203 (2)	0,038 (4)
C13	1,5675 (10)	0,4229 (10)	0,296 (2)	0,034 (3)
Br1	0,93932 (11)	0,40239 (14)	0,1885 (3)	0,0576 (7)
N1	1,4007 (7)	0,3850 (8)	0,3092 (18)	0,029 (3)
O2	1,7467 (6)	0,3885 (8)	−0,0674 (16)	0,042 (3)

Çizelge 4.9. (II) molekülüne ait yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C14	0,037 (10)	0,090 (16)	0,078 (16)	-0,012 (10)	0,021 (10)	-0,018 (13)
F1	0,035 (5)	0,095 (9)	0,083 (8)	-0,001 (5)	0,033 (5)	0,013 (7)
O1	0,036 (6)	0,058 (8)	0,036 (7)	0,001 (5)	-0,005 (6)	0,005 (6)
C1	0,038 (8)	0,020 (7)	0,023 (8)	0,001 (6)	0,002 (6)	-0,007 (6)
C2	0,049 (9)	0,039 (9)	0,036 (10)	0,002 (7)	0,021 (8)	0,005 (8)
C3	0,027 (7)	0,040 (9)	0,050 (11)	0,004 (7)	0,024 (7)	-0,003 (8)
C4	0,023 (7)	0,037 (9)	0,055 (11)	0,001 (7)	0,002 (7)	-0,005 (8)
C5	0,024 (7)	0,036 (8)	0,026 (8)	0,001 (6)	-0,005 (6)	0,008 (7)
C6	0,021 (6)	0,020 (7)	0,039 (9)	0,001 (5)	0,002 (6)	-0,002 (6)
C7	0,029 (7)	0,030 (8)	0,036 (9)	0,002 (6)	0,002 (6)	0,006 (7)
C8	0,019 (6)	0,028 (7)	0,025 (8)	-0,002 (5)	-0,004 (5)	0,010 (6)
C9	0,025 (7)	0,047 (9)	0,028 (9)	-0,011 (6)	-0,006 (6)	0,011 (7)
C10	0,023 (7)	0,051 (10)	0,028 (9)	-0,002 (6)	-0,002 (6)	-0,003 (7)
C11	0,026 (7)	0,032 (8)	0,037 (9)	0,008 (6)	0,010 (6)	0,012 (7)
C12	0,023 (7)	0,033 (9)	0,058 (11)	-0,004 (6)	0,001 (7)	-0,010 (8)
C13	0,031 (7)	0,039 (9)	0,032 (9)	-0,001 (6)	0,002 (6)	-0,011 (7)
Br1	0,0239 (8)	0,0628 (12)	0,0857 (15)	0,0048 (8)	-0,0032 (7)	0,0048 (11)
N1	0,019 (5)	0,035 (7)	0,033 (7)	0,000 (5)	-0,003 (5)	-0,006 (6)
O2	0,022 (5)	0,058 (7)	0,047 (7)	-0,009 (5)	0,010 (5)	-0,014 (6)

(II) molekülü için teorik hesaplamalarda yine HF ve YFT yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}$)			
Parametre	XRD	YFT	HF
C14-O2	1,40 (2)	1,422	1,399
F1-C3	1,352 (15)	1,343	1,313
O1-C1	1,348 (17)	1,336	1,323

Çizelge 4.10. (devamı) (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

C1-C6	1,40 (2)	1,421	1,404
C1-C2	1,40 (2)	1,397	1,388
C2-C3	1,38 (2)	1,381	1,371
C3-C4	1,35 (2)	1,398	1,386
C4-C5	1,388 (19)	1,383	1,375
C4-Br1	1,909 (15)	1,905	1,889
C5-C6	1,410 (18)	1,404	1,392
C6-C7	1,469 (18)	1,451	1,467
C7-N1	1,288 (17)	1,287	1,258
C8-C9	1,37 (2)	1,398	1,380
C8-C13	1,400 (18)	1,404	1,395
C8-N1	1,420 (17)	1,408	1,412
C9-C10	1,395 (19)	1,394	1,392
C10-C11	1,39 (2)	1,397	1,382
C11-O2	1,383 (16)	1,362	1,346
C11-C12	1,38 (2)	1,401	1,394
C12-C13	1,371 (19)	1,383	1,373
KOK		0,017	0,019
Bağ Açıları (°)			
Parametre	XRD	YFT	HF
O1-C1-C6	123,0 (13)	121,898	122,836
O1-C1-C2	117,2 (14)	118,583	117,543
C6-C1-C2	119,8 (14)	119,518	119,619
C3-C2-C1	118,0 (15)	119,585	119,665
C4-C3-F1	120,0 (15)	118,359	118,283
C4-C3-C2	123,5 (13)	122,130	122,080
F1-C3-C2	116,5 (15)	119,510	119,635
C3-C4-C5	119,6 (14)	118,362	117,974
C3-C4-Br1	120,8 (11)	120,529	120,968
C5-C4-Br1	119,5 (12)	121,108	121,057

Çizelge 4.10. (devamı) (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

C4-C5-C6	119,2 (14)	121,449	121,905
C1-C6-C5	119,9 (12)	118,954	118,753
C1-C6-C7	120,5 (12)	121,361	122,516
C5-C6-C7	119,5 (13)	119,683	118,729
N1-C7-C6	120,9 (14)	121,987	123,027
C9-C8-C13	117,7 (13)	118,429	118,502
C9-C8-N1	124,5 (12)	123,658	123,304
C13-C8-N1	117,7 (13)	117,875	118,147
C8-C9-C10	122,8 (13)	121,033	121,088
C11-C10-C9	117,7 (14)	119,856	119,888
O2-C11-C12	114,6 (13)	115,872	115,917
O2-C11-C10	124,5 (14)	124,652	124,816
C12-C11-C10	120,9 (13)	119,469	119,263
C13-C12-C11	119,5 (13)	120,263	120,408
C12-C13-C8	121,4 (14)	120,906	120,814
C7-N1-C8	121,0 (12)	121,804	120,594
C11-O2-C14	118,2 (12)	118,716	119,923
KOK		1,304	1,484
Torsiyon Açılımları			
Parametre	XRD	YFT	HF
O1-C1-C2-C3	179,8 (14)	179,8387	179,9263
C6-C1-C2-C3	-1 (2)	-0,0733	-0,0693
C1-C2-C3-C4	1 (2)	0,0165	0,0174
C1-C2-C3-F1	-178,8 (13)	-179,973	-179,9877
F1-C3-C4-C5	179,6 (14)	179,9723	-179,984
F1-C3-C4-Br1	-4 (2)	-0,0153	0,0066
C2-C3-C4-C5	0 (2)	-0,017	0,0109
C2-C3-C4-Br1	176,6 (12)	179,9954	-179,9986
C3-C4-C5-C6	0 (2)	0,0767	0,0139
Br1-C4-C5-C6	-177,0 (10)	-179,9357	-179,9767
O1-C1-C6-C5	179,8 (13)	-179,7789	-179,9033

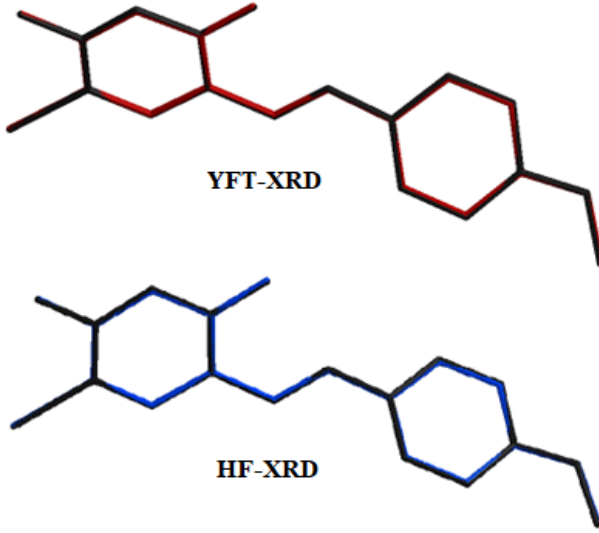
Çizelge 4.10. (devamı) (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

C2-C1-C6-C5	1 (2)	0,13	0,0921
O1-C1-C6-C7	2 (2)	-0,006	0,1518
C2-C1-C6-C7	-176,7 (13)	179,9029	-179,8528
C4-C5-C6-C1	0 (2)	-0,1334	-0,0652
C4-C5-C6-C7	177,5 (13)	-179,9102	179,8819
C1-C6-C7-N1	-6 (2)	-0,3408	-0,984
C5-C6-C7-N1	176,5 (13)	179,4304	179,0711
C13-C8-C9-C10	0 (2)	-1,7403	-1,6906
N1-C8-C9-C10	-177,6 (13)	-179,4954	-179,2054
C8-C9-C10-C11	0 (2)	0,0608	0,2616
C9-C10-C11-O2	-179,5 (13)	-179,8698	-179,9866
C9-C10-C11-C12	0 (2)	1,0181	0,7121
O2-C11-C12-C13	-179,9 (13)	-179,5698	-179,5836
C10-C11-C12-C13	1 (2)	-0,3816	-0,2213
C11-C12-C13-C8	-1 (2)	-1,3465	-1,2485
C9-C8-C13-C12	1 (2)	2,3857	2,1847
N1-C8-C13-C12	178,3 (13)	-179,728	179,8291
C6-C7-N1-C8	173,8 (12)	177,4003	178,2872
C9-C8-N1-C7	-34 (2)	-33,1676	-43,1632
C13-C8-N1-C7	148,2 (14)	149,0657	139,3137
C12-C11-O2-C14	174,1 (15)	-179,6477	179,7485
C10-C11-O2-C14	-7 (2)	1,2115	0,4261

Çizelge 4.5'te yer alan sonuçlara göre Bağ uzunlukları için YFT ve HF yöntemleri karşılaştırılmıştır. Bağ uzunlukları için elde edilen KOK değerleri (YFT: 0,017 Å, HF: 0,019 Å). Bağ açıları için KOK değerleri (YFT: 1,304°, HF: 1,484°) olarak elde edilmiştir.

Sonuç olarak; YFT yöntemi bağ parametrelerini hesaplamada daha iyi sonuçlar vermektedir. (II) molekülünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede YFT yöntemi oldukça yeterli bulunmuştur. Bu analiz, moleküler yapıların doğru bir şekilde modellenmesi ve anlaşılması için hangi yöntemin daha uygun olduğunu belirlemeye

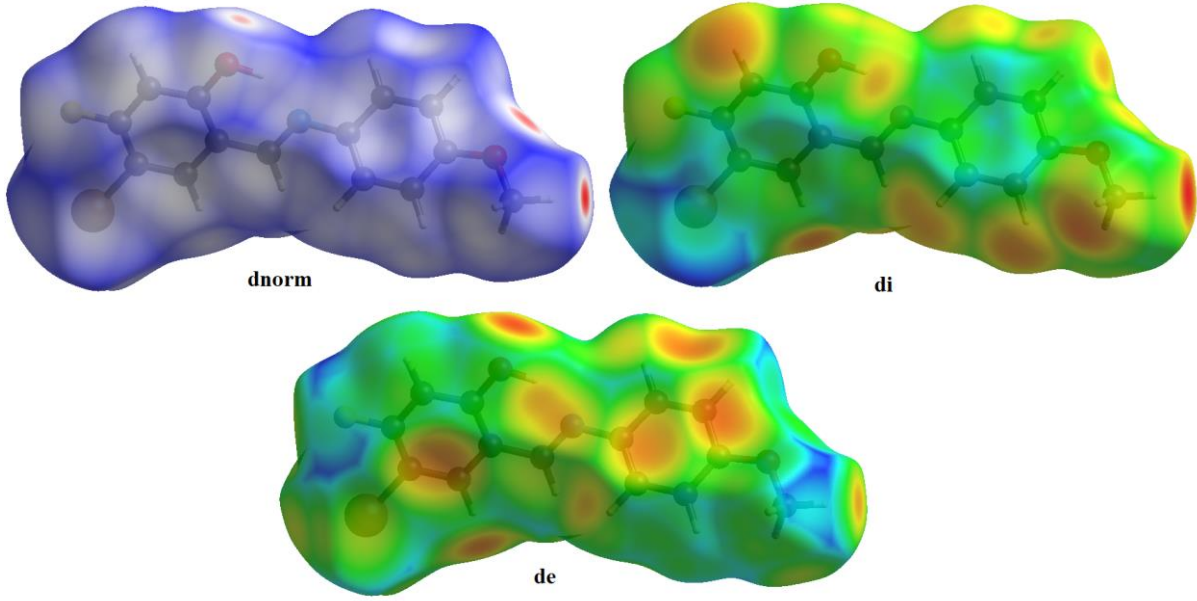
yardımcı olur. Ayrıca (II) molekülü üzerinde gerçekleştirilen X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen molekül şekli, teorik YFT/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanan molekül şekillerinin üst üste örtüşme profiliyle belirlenmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. (II) molekülünün üst üste örtüşmesi

4.2.3. (II) Kristalinin Hirshfeld yüzey analizi

(II) bileşiğinin HS analizi incelendiğinde, -0,2376 (kırmızı) ile 1,0383 a.b. (mavi) arasında değişen sabit bir renk skalası üzerinde çizilmiştir. Üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri, standart (yüksek) çözünürlük kullanılarak planlanmıştır. Molekülün üç boyutlu d_{norm} yüzeyi Şekil 4.12.'de görülmektedir. Parlak kırmızı noktalar, kısa kontakları sembolize eder ve negatif d_{norm} değerleri, C-H $\cdots$ F ve C-H $\cdots$ O etkileşimlerinin varlığını gösterir.

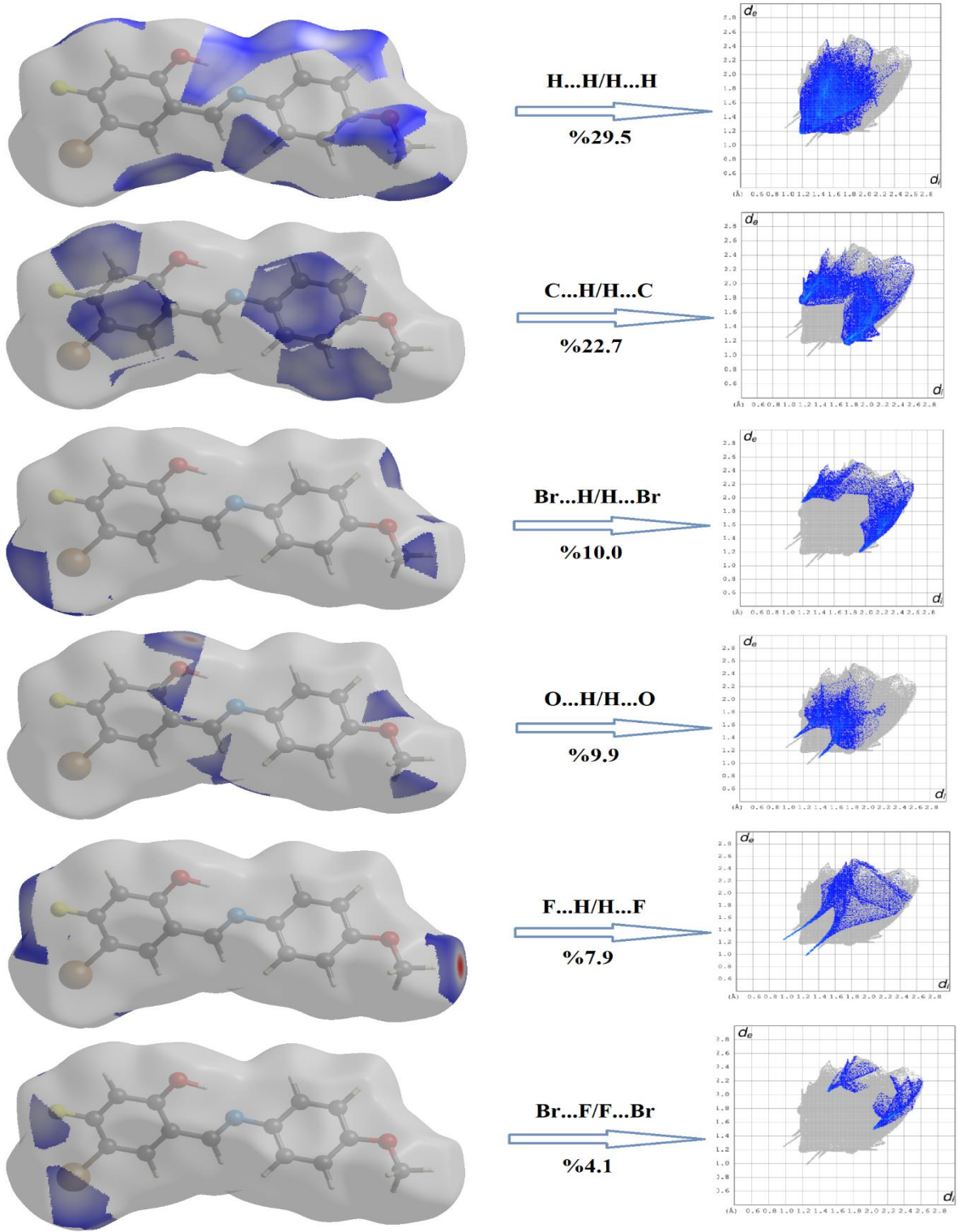


Şekil 4.12. (II) molekülüne ait d_{norm} , d_e ve d_i Hirshfeld yüzeyi

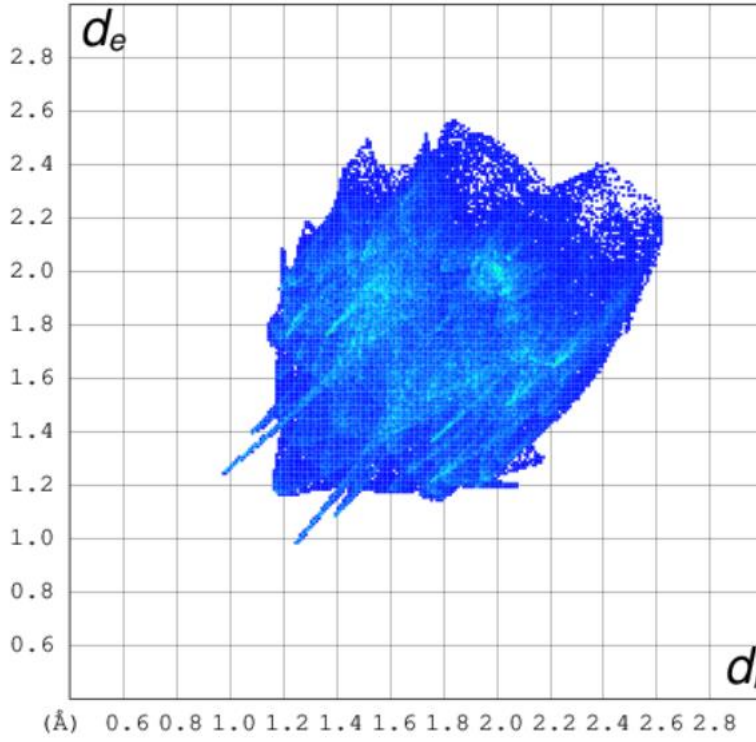
Şekil 4.14.'de sunulan grafik, bütün iki boyutlu parmak izi plotlarını içermektedir ve bu plotlar, kristalin içindeki farklı moleküller arasındaki etkileşimleri görselleştirmektedir. Hidrojen bağları ($\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$), brom ve hidrojen arasındaki etkileşimler ($\text{Br}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Br}$), oksijen ve hidrojen arasındaki etkileşimler ($\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$), flor ve hidrojen arasındaki etkileşimler ($\text{F}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{F}$) ve brom ile flor arasındaki etkileşimler ($\text{Br}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{Br}$) ayrıntılı olarak Şekil 4.13'de verilmiştir. Bu plotlar, her bir etkileşimin Hirshfeld yüzeyine olan göreceli katkısını ortaya koymaktadır.

Kristal paketinde %29,5 katkıda bulunan en önemli moleküller arası etkileşim, pik merkezi $d_e = d_i = 1,10 \text{ Å}$ ile ölçülen $\text{H}\cdots\text{H}$ etkileşimidir. Hidrojen atomları arasındaki bu etkileşim, kristal yapının belirleyici bir özelliğini oluşturur. Hidrojen bağları dışında, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{Br}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Br}$, $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{F}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{F}$ ve $\text{Br}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{Br}$ kontakları da kristal paketinin stabilitesine katkıda bulunur.

HS analizinde, $\text{Br}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Br}$, $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{F}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{F}$ ve $\text{Br}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{Br}$ etkileşimlerinin katkı oranları sırasıyla %10,0, %9,9, %7,9 ve %4,1'dir. Bu oranlar, kristal yapının farklı bölgelerindeki yoğun etkileşimleri ve atomlar arasındaki çeşitli bağlantıları göstermektedir. Sonuç olarak, bu analiz, kristalin moleküler düzeninin ve etkileşimlerin anlaşılmasına önemli bir katkı sağlar.



Şekil 4.13. (II) molekülünün toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler

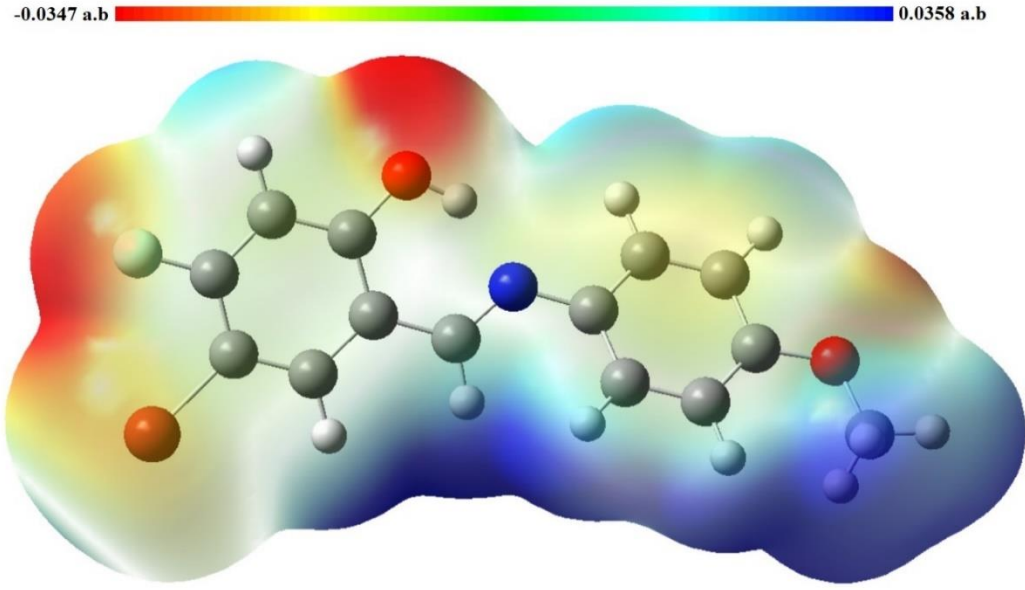


Şekil 4.14. (II) kristalinin parmak izi gösterimi

4.2.4. (II) Kristalinin frontier moleküler orbital ve moleküler elektrostatik potansiyel çalışmaları

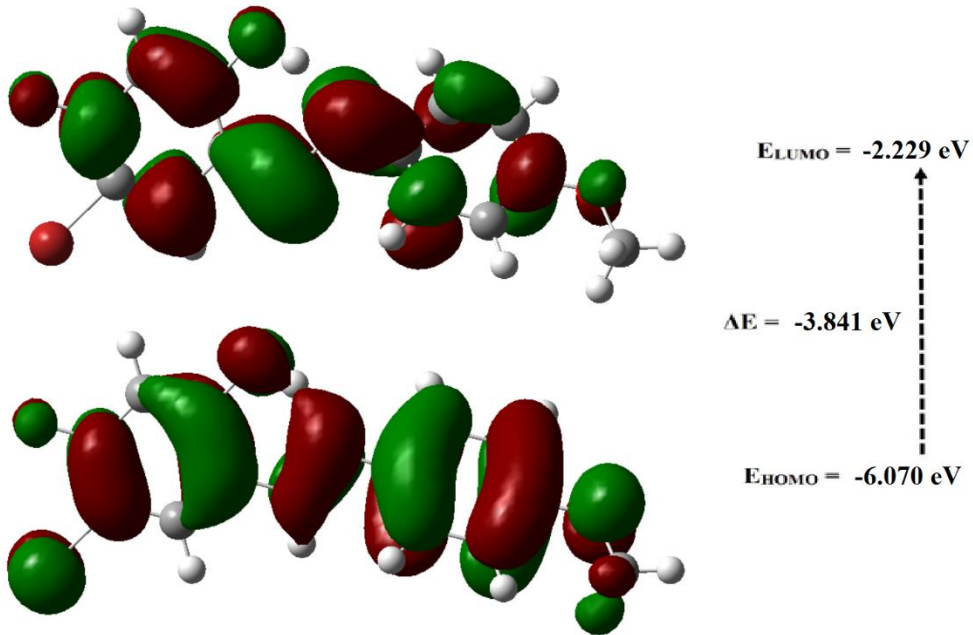
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası kullanılarak, moleküler bağ oluşturma yeteneklerinin nerede gerçekleşebileceği konusunda bilgiler elde edilmiştir. XRD ile elde edilen bu sonuçlar, bir molekülün MEP haritasını içermektedir. Kırmızı bölgeler, elektron yoğunluğunun yüksek olduğu alanları temsil ederken, mavi bölgeler kısmi pozitif bölgeleri gösterir.

(II) kristaline ait MEP haritası, YFT/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.15.'de sunulmuştur. Harita incelendiğinde, kırmızı bölgelerin oksijen atomları etrafında toplandığı, mavi bölgelerin ise hidrojen atomları etrafında toplandığı görülmektedir. MEP haritasına göre, en negatif bölge O1 atomu üzerindedir ve değeri -0,0347 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre, O1 atomları elektrofilik reaksiyonlara karşı en uygun bölgelerdir. MEP haritasındaki en pozitif bölge, karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları bölgesi olarak tespit edilmiştir ve maksimum MEP değeri 0,0358 a.b. olarak belirlenmiştir. Bu durum, karbon-hidrojen bağlarındaki elektron yoğunluğunun düşük olduğunu ve bu bölgelerin kısmi pozitif karaktere sahip olduğunu gösterir.



Şekil 4.15. (II) molekülüne ait MEP haritası

Moleküldeki elektron geçiş enerji seviyeleri, HOMO'dan LUMO'ya, Şekil 4.16.'da detaylı bir şekilde sunulmuştur. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı -3,841 eV olup (II) molekülü sert bir malzeme olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 4.16. (II) molekülüne ait frontier moleküler orbital enerji seviyeleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, X-ışını kırınım verilerinden elde edilen deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları değerleri ile hesaplamalı yöntemlerden elde edilen teorik bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları değerleri detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada, deneysel ve teorik sonuçlar arasında oldukça uyumlu bir ilişki gözlemlenmiştir.

5.1. Sonuçlar

XRD çalışmalarının analizi sonucunda, (E)-4-bromo-2-(((4-bromophenyl)imino)methyl)-5-fluorophenol (I) molekülünün birim hücre parametreleri $a = 29,184$ (7) Å, $b = 7,0728$ (16) Å, $c = 6,2035$ (15) Å, $\alpha, \gamma = 90^\circ$ ve $\beta = 98,171$ (8) $^\circ$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, (E)-4-bromo-5-fluoro-2-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol (II) molekülünün birim hücre parametreleri ise $a = 14,086$ (6) Å, $b = 13,888$ (6) Å, $c = 6,627$ (2) Å, $\alpha, \gamma = 90^\circ$ ve $\beta = 92,649$ (14) $^\circ$ olarak ölçülmüştür.

(I) molekülü O-H $\cdots$ N tipi molekül içi hidrojen bağları ve C-H $\cdots$ O tipi moleküller arası hidrojen bağları ile kararlı hale geldiklerini göstermektedir. Ayrıca (II) molekülünün ise O-H $\cdots$ N tipi molekül içi hidrojen bağları ve C-H $\cdots$ F ve C-H $\cdots$ O tipi moleküller arası hidrojen bağları ile kararlı hale geldiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, moleküler yapıların stabilitesi ve etkileşim özellikleri hakkında önemli bilgiler sunmaktadır.

Bileşiklerin deneysel ve teorik sonuçlarını karşılaştırmak ve geometrik özelliklerin uyumunu değerlendirmek amacıyla yapılan üst üste örtüşme profillerinde, (I) bileşiği için bağ uzunlukları ve bağ açıları uyum parametreleri üzerinde yapılan hesaplamalarda KOK değerleri, YFT için (0,026 Å ve 1,852 $^\circ$) ve HF için (0,029 Å ve 1,970 $^\circ$) olarak elde edilmiştir. (II) bileşiği için ise bu değerler sırasıyla YFT için (0,017 Å ve 1,304 $^\circ$) ve HF için (0,019 Å ve 1,484 $^\circ$) olarak belirlenmiştir. Gözlemlendiği üzere, her iki molekül için de bağ uzunlukları ve bağ açıları üzerinde yapılan hesaplamalarda YFT yöntemi, daha uygun sonuçlar vermiştir. Deneysel ve teorik yapılar arasındaki farklılıklar, teorik hesaplamaların molekülün diğer molekül ve atomlarla olan tüm etkileşimlerini göz ardı edip molekülü, gaz fazında diğer gruplardan izole edilmiş olarak ele almasından kaynaklanmaktadır. Oysaki

deneysel çalışmalar, katı fazda moleküller arası etkileşimleri ve kristal alanının varlığını göz önüne alır.

Moleküllere ait MEP analizlerinde, (I) molekülü üzerindeki en negatif bölge -0,0296 a.b. iken en pozitif bölge 0,0418 a.b. olarak hesaplanmıştır. (II) molekülü için ise en negatif bölge -0,0347 a.b. ve en pozitif bölge 0,0358 a.b. olarak belirlenmiştir. Bu pozitif ve negatif bölgeler, moleküllere ait paket diagramlarındaki bağ bölgeleri ile uyumlu bir şekilde gözlemlenmiştir.

Moleküllere ait sınır orbitalleri incelenerek HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkları belirlenmiştir. Bu enerji farkı, (I) molekülü için -3,962 eV ve (II) molekülü için -3,841 eV olarak belirlenmiştir. Bu enerji farklarına göre, yapıların kararlı ve sert materyaller olduğu söylenilebilir. Ayrıca (I) molekülünün enerji farkı (II) molekülünün enerji farkından büyük olup (I) molekülü (II) molekülünden hem daha kararlı hem de sertliği daha fazladır.

Son olarak, yapılan Hirshfeld yüzey analizi çalışmaları (I) kristali için incelendiğinde, yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar C-H $\cdots$ O etkileşimlerinin varlığını göstermiştir. (II) kristali için ise C-H $\cdots$ F ve C-H $\cdots$ O etkileşimlerinin olduğunu göstermiştir. Kristallerin parmak izi haritaları incelendiğinde, moleküller arası etkileşimleri ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları (I) molekülü için H $\cdots$ C/C $\cdots$ H (%30,4), H $\cdots$ H (%18,6), Br $\cdots$ F/F $\cdots$ Br (%13,7), Br $\cdots$ H/H $\cdots$ Br (%11,8), Br $\cdots$ Br (%9,2) ve O $\cdots$ H/H $\cdots$ O (%5,5) ve (II) molekülü için H $\cdots$ H (%29,5), H $\cdots$ C/C $\cdots$ H (%22,7), Br $\cdots$ H/H $\cdots$ Br (%10,0), H $\cdots$ O/O $\cdots$ H (%9,9), F $\cdots$ H/H $\cdots$ F (%7,9) ve Br $\cdots$ F/F $\cdots$ Br (%4,1) şeklindedir. Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile X-ışını kırınımıyla elde edilen deneysel molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmadan sonraki aşamada, moleküllerin spektroskopik özellikleri ayrıntılı olarak araştırılabilir. Ayrıca termodinamik özellikler ve optik özellikler teorik olarak belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- Arod, F., Pattison, P., Schenk, K.J. ve Chapuis, G. (2007). Polymorphism in Nsalicylideneaniline Reconsidered. *Crystal Growth & Design*, 7, 1679-1685.
- Bayrakçeken, F. ve Sevinç, P.C. (2006). Photophysical properties and photochemical rearrangement of single crystal salicylideneaniline in solution. *Spectrochim. Acta Part A*, 66, 184-187.
- Becke, A. D. (1993). *Journal of Chemical Physics*. 98, 5648–5652.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L. ve Chang, N. L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 34(15): 1555-1573.
- Calligaris, M., Nardin, G.M.J. ve Randaccio, C. (1972). *Coord. Chem.* 7, 385-389.
- Cramer, C. J. ve Truhlar, D. G. (1999). "Density Functional Theory for Transition Metals and Transition Metal Chemistry." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(19), 3101-3111.
- Cullity, B. D. (1956). Elements of X-ray Diffraction. *Addison-Wesley Publishing*.
- Cullity, B. D. (1978). Elements of X-Ray Diffraction (second edition). *Adision Wesley-Pub. Comp.*, U. S. A., 25-32.
- Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*. 45, 849-854.
- Frisch, M. J. (2004). Gaussian 03 rev. E. 01. <http://www.gaussian.com/>.
- Frisch, M. J., et al. (2009). GAUSSIAN09. *Gaussian Inc.*, Wallingford, CT, USA.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. ve Cattı, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, Italy.
- Giovannoni, M. P., Vergelli, C., Ghelardini, C., Galeotti, N., Bartolini, A. ve Piaz, V. D. (2003). [(3-Chlorophenyl)piperazinylpropyl]pyridazinones and analogues as potent antinociceptive agents, *Journal of Medicinal Chemistry*. 46:1055–1059.
- Hirshfeld, F. L. ve Hope, H. (1980). An x-ray determination of the charge deformation density in 2-cyanoguanidine. *Acta Crystallographica Section B: Structure Crystallographica Crystal Chemistry*. 36, 406–415.
- İnternet: Tıp ve Mühendislik URL: <https://tiptamuhendislik.wordpress.com/2018/08/02/x-isini-rontgen-cihazı/>. Son Erişim Tarihi: 10.07.2024.

- Jeffrey, G. A. (1997). An Introduction to Hydrogen Bonding. *Oxford University Press*, Oxford.
- Jensen, F. (1999). Introduction to Computational Chemistry. Odense: *John Wiley & Sons*.
- Kamounah, F.S., Salman, S.R., ve Mahmoud, A.A.K. (1998). Substitution and Solvent Effect of Some Substituted Hydroxy Schiff Bases. *Spect. Lett.*, 31:1557- 1567.
- Kownacki, K., Mordzinski, A., Wilbrandt, R., ve Grabowska, A. (1994). Laser-induced absorption and fluorescence studies of photochromic Schiff bases. *Chem. Phys. Lett.*, 227, 270-276.
- Layer, R.W. (1963). The Chemistry of Imines. *Chem. Rev.*, 63, 489-510
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R.G. (1988). Development of the Colle–Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review. B*, 37(2), 785–789.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E. ve Wood, P. A. (2008). Mercury CSD 2.0–new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 41(2), 466-470.
- McKinnon, J. J., Spackman, M. A. ve Mitchell, A. S. (2004). Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallographica*. B60, 627-668.
- McMurry, J. (2011). *Fundamentals of Organic Chemistry (Seventh Edition)*. Cornell University.
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. ve Mavridis, A. (1978). Crystal and Molecular Structure of Some Thermochromic Schiff Bases. *Acta Cryst.*, B34, 3709-3715.
- Nagy, P. ve Herzfeld, R. (1998). Study of enol-keto tautomerism of N-(2-Hydroxy1naphthylidene)anils. *Spect. Lett.*, 31, 221-232.
- Ogawa, K. ve Harada, J. (2003). Aggregation controlled proton tautomerization in Salicylideneanilines. *J. Mol. Struc.*, 647, 211-216.
- Park, S., Mathur, V.K. ve Planalp, R.P. (1998). Syntheses, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt(II) Schiff Base Complexes. *Polyhedron*, 17, 325-330.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E. ve Tsumaki, T. (1933). Tricyclische Orthokondenzierte Nebenvolenzringe. *Annalen der Chemie.*, 503; 84-127.
- Ramachandran, K. I., Deepa, G. ve Namboori, K. (2008). Computational Chemistry and Molecular Modeling. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.

- Roothan, C.C.J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69-89.
- Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122.
- Sheldrick, G. M. (2014). SHELXT: Integrating space group determination and structure solution. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv*, 70, C1437.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Crystallographica*. A71, 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Crystallographica*. C71, 3-8.
- Spackman, M. A. ve Byrom, P. G. (1997). A novel definition of a molecule in a crystal. *Chemical Physics Letter*. 267, 215–220.
- Spackman, M. A. ve Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*. 11, 19-32.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Crystallographica*, D65, 148-155.
- Stoe ve Cie (2002). X-Area and X-RED32. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- Tanak, H. ve Toy, M. (2013). Molecular structure, vibrational spectra, NLO and MEP analysis of bis [2-hydroxy- κ O-N-(2-pyridyl)-1-naphthalldiminato- κ N] zinc (II). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 145-153.
- Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. ve Spackman, M. A. (2017). CrystalExplorer17. University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>.
- Williams, D. R. (1972). *Metals, ligands, and cancer*. *Chemical reviews*, 72(3), 203-213.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı : Ahmet Bülbül
Uyluğu : Türkiye Cumhuriyeti

Medeni Hali : Evli

Eğitim Derecesi

Okul/Program

Mezuniyet Yılı

Lisans Ondokuz Mayıs Üniversitesi/Fizik Bölümü

1996

Yabancı Dil

İngilizce

Bilimsel Faaliyetler (Yayınlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

1-) Global Research on Multidisciplinary Sciences GLORMUS 2024, *Synthesis, Comparison of Experimental, and Theoretical Results of (E)-4-Bromo-2-(((4-Bromophenyl)Imino)Methyl)-5-Fluorophenol*, 2024.