

## (E)-4-bromo-5-floro-2-(((4-(fenilamino)fenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları

Sedanur KALECİK<sup>3a</sup>, Enis GÜZEL<sup>1a\*</sup>, Onur Erman DOĞAN<sup>2b</sup>, Erbil AĞAR<sup>2a</sup>, Metin YAVUZ<sup>1b</sup>

### Öz

Başlıkta verilen ve daha önce tek kristal X-ışını kırınım çalışması yapılan bileşiğin FT-IR, UV-Vis, <sup>13</sup>C NMR ve <sup>1</sup>H NMR yöntemleri ile spektroskopik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik sonuçlar kuramsal olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Molekülün yüzey hatlarını elde etmek için Hirshfeld yüzey analizi kullanılmıştır. Ek olarak, bileşikte yer alan atomların etkileşimlerini tespit etmek için 2-D (2 boyutlu) parmak izi grafikleri hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalar için baz seti olarak 6-31G (d,p) seçildi ve hesaplamalarda yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK) olan B3LYP yönteminden yararlanılmıştır. <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR kimyasal kaymaları GIAO yaklaşımıyla hesaplanmıştır. Ayrıca, çalışılan bileşiğin optik özellikleri araştırılmıştır. Molekülün kimyasal aktivite parametreleri olan sertlik ve yumuşaklık analizleri, moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP), HOMO-LUMO, MPA, NPA fonksiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>BrFN<sub>2</sub>O, YFK, NMR, MEP, Hirshfeld Yüzey Analizi

## Chemical Activity and Spectroscopic Studies of (E)-4-bromo-5-fluoro-2-(((4-(phenylamino) phenyl)imino)methyl)phenol Compound

### Abstract

Spectroscopic studies of the compound given in the title and for which single-crystal X-ray diffraction studies were performed before, were carried out by FT-IR, UV-Vis, <sup>13</sup>C NMR and <sup>1</sup>H NMR methods. The results were compared with the theoretically obtained data. Hirshfeld surface analysis was used to obtain the surface contours of the molecule. In addition, 2-D (2-dimensional) fingerprint graphs were calculated to detect the interactions of atoms in the compound. For the theoretical calculations, 6-31G(d,p) was chosen as the basis set and the density functional theory (DFT) B3LYP method was used in the calculations. Chemical shifts of <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR were calculated by the GIAO approach. In addition, the optical properties of the studied compound were investigated. Hardness and softness analyzes, which are the chemical activity parameters of the molecule, molecular electrostatic potential (MEP), HOMO-LUMO, MPA, NPA function analyzes were performed.

**Keywords:** C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>BrFN<sub>2</sub>O, DFT, NMR, MEP, Hirshfeld Surface Analysis

<sup>1a\*</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, TÜRKİYE, [enisguzel2@gmail.com](mailto:enisguzel2@gmail.com)

<sup>1b</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, TÜRKİYE, [myavuz@omu.edu.tr](mailto:myavuz@omu.edu.tr)

<sup>2a</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, TÜRKİYE, [erbagar@omu.edu.tr](mailto:erbagar@omu.edu.tr)

<sup>2b</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, TÜRKİYE, [oedogan@omu.edu.tr](mailto:oedogan@omu.edu.tr)

<sup>3a</sup>Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Erzurum, TÜRKİYE, [sedanurkalecik@atauni.edu.tr](mailto:sedanurkalecik@atauni.edu.tr)

<sup>1a\*</sup><https://orcid.org/0000-0001-8068-2934>

<sup>1b</sup><https://orcid.org/0000-0002-5238-8911>

<sup>2a</sup><https://orcid.org/0000-0003-4328-1669>

<sup>2b</sup><https://orcid.org/0000-0002-1956-7918>

<sup>3a</sup><https://orcid.org/0000-0003-0977-3598>

## 1. Giriş

(E)-4-bromo-5-floro-2-((4-(fenilamino)fenil)imino)metil) fenol bileşiği laboratuvar ortamında sentezlenerek X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak başlık bileşiğinin yapısal özellikleri olan geometrik parametreler, hidrojen bağları ve kristali meydana getiren etkileşimler Sedanur Kalecik ve arkadaşları tarafından yapılan makalede ve Sedanur Kalecik'in yüksek lisans tezinde incelenmiştir (Kalecik ve arkadaşları, 2017; Kalecik, 2018). Organik kristaller günlük hayatta birçok alanda etkilerinin görüldüğü önemli yapılardır. Teknolojinin gelişmesi günlük hayatımızda doğrudan etkilerini gösterdiği gibi kimyasal sentezleme alanında da gelişmelere yol açmıştır. Teknolojinin getirdiği fırsatlar ile birlikte kristal yapılar artık daha kontrollü üretilebilmektedir. Schiff bazları günlük hayatımıza giren önemli bir bileşik sınıfı olmuştur. Bu baz yapıları gıda, ilaç, su geçirmeyen ürün sektöründe, fotokromik ve termokromik özellikleri açısından zengin bir uygulama alanına sahiptir (Demircioğlu ve arkadaşları, 2019). Anilin türevleri ile salisilaldehit türevlerinin birleştirilmesi ile çok çeşitli N-salisilidenanilin Schiff bazları sentezlenmiştir. Kromik renk değişiminin mekanizmasının bir keto-enol tautomerizminden kaynaklanmaktadır. N-salisilidenanilin türevleri, genel olarak termokromizm sergiledikleri ve bazılarının ise katı halde fotokromizm göstermektedir. Ayrıca keto formu renkli, enol formu ise renksizdir. Renk geçişi sıcaklıktaki değişiklikler veya ışınlama ile ilişkilidir. Bir bileşiğin termokromik davranışı ile iki aromatik halka arasındaki dihedral açı ( $\Phi$ ) arasında bir bağlantı önerilmiştir.  $\Phi < 25^\circ$  olanların güçlü termokromik olma olasılığı daha yüksektir. (Çoruh ve arkadaşları, 2003; Salamci ve arkadaşları, 2006). Daha büyük düzlemler arası açı, artan yörünge örtüşmesine ve  $\pi$ -sistemine daha fazla yer değiştirmeye izin verir. Bu durum ise N atomunun bazlığını ve dolayısıyla termokromizmi azaltır. İkame edicilerin -OH bağ gücü nitrojen kabul etme yeteneği ve kristal paketleme üzerindeki etkisinin de N-salisilidenanilinlerin kromik davranışında önemli bir etkiye sahiptir. Ek olarak, oda sıcaklığından yüksek sıcaklık değerlerinde tipik olarak parlak kırmızı/turuncu olan N-salisilidenanilinlerin, oda sıcaklığında daha soluk ve sarı olanlardan daha güçlü termokromik olma eğiliminde oldukları da gözlemlenmiştir (Hadjoudis ve Mavridis, 2004).

Kuramsal çalışmalar moleküllerin kimyasal aktivasyon analizi sonucunda incelenmesinde ve deneysel verilerle karşılaştırılmasında, yapının bağ yapmaya elverişli yada elverişli olmayan bölgelerin önceden hesaplanarak oluşturulmak istenen bileşiğin molekül grupları hakkında ön bilgi sağlamaktadır. Bu nedenle, daha önceden tek kristal X-ışını kırınım çalışması yapılan ve literatürdeki deneysel verilerle en çok örtüşen kimyasal hesaplama yöntemi olan Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK) tercih edilmiştir. B3YLP modeli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanıldığında, molekülün deneysel verileriyle daha uyumlu bir optimize yapı elde edilmiştir. Seçilen yöntem ve baz setinin uygunluğunu denetlemek ve göstermek için optimize edilmiş yapının geometrik verileri

daha önceden çalışılmış olan tek kristal X-ışını kırınımı verileri ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ile optimize yapının kararlılığı ve kimyasal aktivasyona olan eğilimi incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon parametreleri ile kinetik stabilite, kimyasal süreklilik ve molekül içi yük iletimi belirlenmiştir. Ek olarak moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi ile elektronca zengin ve fakir bölgeler tayin edilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. (E)-4-bromo-5-floro-2-((4-(fenilamino)fenil)imino)metil Bileşiğinin Sentezi

Başlıkta adlandırılması yapılan bileşiğinin oluşturulması için kullanılan ligandlar ve izlenen kimyasal süreç bilgileri Sedanur Kalecik ve arkadaşları tarafından yapılan makalede ve Yüksek Lisans Tez'inde verilmiştir (Kalecik ve arkadaşları, 2017; Kalecik, 2018).

### 2.2. Spektroskopik Ölçümler

Çalışılan bileşiğin IR spektrumu Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresiyle elde edilmiştir. Sentezi yapılan bileşik kristallendirildikten sonra toz haline getirilmiştir. Daha sonra KBr ile dairesel bir şekil haline getirilerek 650-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FT-IR spektrumları alınmıştır. UV-Vis spektrumu Shimadzu 2600 UV-Visible spektrometresi ile elde edildi.  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları Bruker Avance III HD 400 MHz NMR Spektrometresi ile  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

### 2.3. X-ışını Kristalografi Çalışmaları

Başlıktaki bileşiğin kırınım şiddet verileri, oda sıcaklığında (296 K) bir Xcalibur, Eos difraktometresi ile Molibden  $\text{K}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) ışınması kullanılarak toplanmıştır. Veri toplama ve hücre iyileştirme, X-Area (Stoe & CieX\*area Version 1.18 ve X-red32 Version 1.04, 2002) kullanılarak gerçekleştirilirken, X-RED32 (Stoe & CieX\*area Version 1.18 ve X-red32 Version 1.04, 2002) kullanılarak veri indirgeme uygulandı. Yapılar SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözüldü ve WinGX (Farrugia, 2012) program takımında uygulanan SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) kullanılarak  $F^2$  üzerinde tam matris-en küçük kareler yöntemiyle artırılmıştır. Tüm H atomları idealleştirilmiş pozisyonlara geometrik olarak yerleştirildi ve başlık bileşiği için bir biniş modeli kullanılarak işlendi. Bağ uzunlukları sırasıyla metil grubu  $\text{CH}_3$  ve aromatik CH

atomları için 0.96 ve 0.93 Å'da sabitlenmiştir. Başlıktaki bileşiğe ait kristal verileri ve iyileştirme parametreleri Sedanur Kalecik ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır (Kalecik ve arkadaşları, 2017).

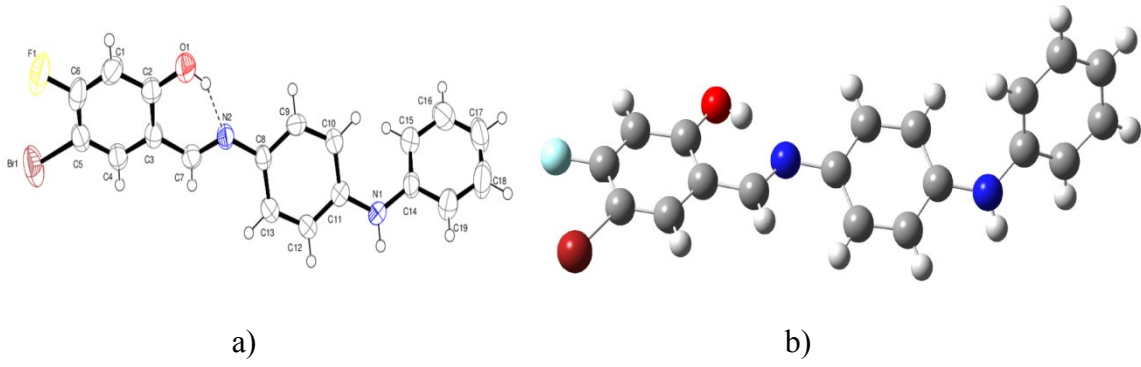
## 2.4. Deneysel Hesaplamalar

Yapısını aydınlattığımız bileşik için tüm kuramsal hesaplamalar, Gaussian 09W (Frisch ve arkadaşları, 2009) paket programında yer alan B3LYP seviyelerinde, yoğunluk fonksiyonel kuramının (YFK) 6-31G(d,p) temel set fonksiyonu ile gradyan geometri optimizasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değişim kısmı için üç parametrelili hibrit fonksiyonel (B3) ile gradyan düzeltmeli YFK'yı (Parr ve Yang, 1984) ve moleküler yapının hesaplanması için uygun bir yaklaşım olarak kabul edilen Lee-Yang Parr (LYP) (Lee ve arkadaşları, 1988) korelasyon fonksiyonu kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalardan yararlanılarak enerji değerleri, FT-IR, UV-Vis ve NBO fonksiyon analizi, MEP, kimyasal aktivite, Mulliken nüfus analizi ((Mulliken Population Analysis) (MPA)) ve optimize edilmiş yapının doğal nüfus analizleri ((Natural Population Analysis) (NPA)) yapılmıştır. NPA prosedürlerinden elde edilen doğal atomik yük değerleri NBO analizinden elde edilmiştir. Crystal Explorer 3.1 programı ile  $d_{norm}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$  ve 2-boyutlu parmak izi grafikleri ile haritalanan Hirshfeld yüzeyi üretilmiştir (Wolff ve arkadaşları, 2012). Ek olarak, optimize edilmiş yapı için aynı yöntemlerle harmonik titreşim frekansları hesaplanmıştır. Hesaplanan dalga sayıları 1.0028 ( $1600\text{ cm}^{-1}$ 'in altındaki dalga sayıları için) ve 0.9627 ( $1600\text{ cm}^{-1}$ 'in üzerindeki dalga sayıları için) ölçeklendirme faktörleri kullanılarak ölçeklendirilmiştir (Merrick ve arkadaşları, 2007). Ayrıca moleküler yapının  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları çalışılarak rezonans durumları ve kimyasal kayma değerleri incelenmiştir. Bu durum moleküler yapının manyetik ve elektriksel özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Optimize Yapı

Başlıktaki bileşiğin X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen parametreler sayesinde oluşturulan ORTEP III( %50 olasılıklı) şekli ve hesaplamalar sonucunda elde edilen optimize yapı görüntüsü Şekil 1 de verilmiştir. İncelenen molekül için seçilen geometrik verilerin, teorik YFK/B3LYP/6-31G(d,p) ve X-ışını kırınımı deneysel sonuçları Tablo 1 de karşılaştırılmıştır.



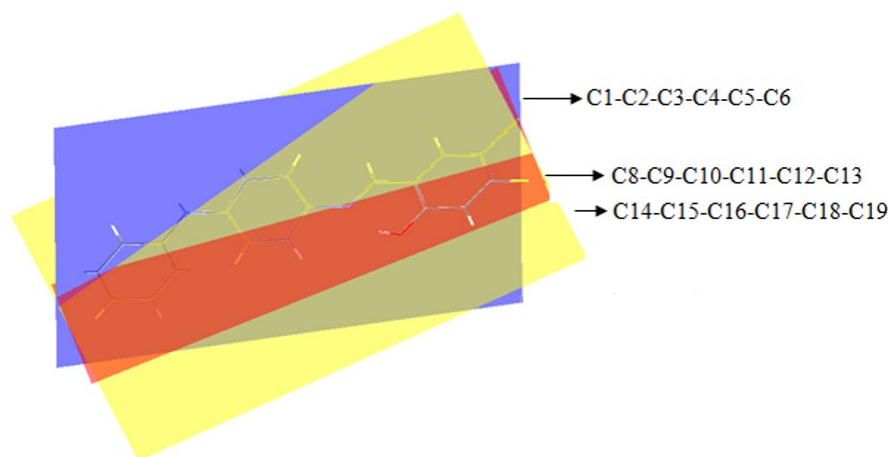
**Şekil 1.** İncelenen moleküle ait a) Ortep III( %50 olasılıklı) ve b) optimize yapı görünümü.

Şekil 1 de ORTEP-III görünümleri ve optimize yapı görünümü gösterilen bileşiğin kristal yapısında birim hücrede sekiz molekülü vardır. Ortorombik kristal sisteminde kristallenen bileşiğin uzay grubu  $Pbca$ 'dır. Moleküler yapı düzlemsel değildir (Ustabas ve arkadaşları, 2006). Başlık bileşiğine ait bağ uzunluğu değerlerinin deneysel verileri sırasıyla  $Br1—C5$ ,  $F1—C6$ ,  $O1—C2$ ,  $N2—C7$ ,  $N2—C8$ ,  $N1—C11$ , ve  $N1—C14$  atom etkileşimleri için  $1.877(5) \text{ \AA}$ ,  $1.341(5) \text{ \AA}$ ,  $1.318(5) \text{ \AA}$ ,  $1.292(5) \text{ \AA}$ ,  $1.403(5) \text{ \AA}$ ,  $1.387(5) \text{ \AA}$ ,  $1.399(5) \text{ \AA}$  iken, teorik olarak hesaplamalarda ise sırasıyla  $1.9004 \text{ \AA}$ ,  $1.34 \text{ \AA}$ ,  $1.3356 \text{ \AA}$ ,  $1.2933 \text{ \AA}$ ,  $1.4051 \text{ \AA}$ ,  $1.3931 \text{ \AA}$ ,  $1.4053 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. Tablo 1 de verilen teorik ve deneysel geometrik parametrelerde oluşan sapma miktarları, teorik hesaplamaların program tarafından gaz durumunda gerçekleştirilerek olası moleküller arası etkileşim değerlerini ihmal etmesinden kaynaklanmaktadır (Ustabas ve arkadaşları, 2005).

**Tablo 1.** Başlıktaki bileşe ait önemli görülen deneysel ve teorik geometrik parametreler.

Bağ uzunluğu ( $\text{\AA}$ ), bağ açısı ( $^\circ$ ) ve torsiyon açısı ( $^\circ$ )	X-ışını kırınımı (deneysel)	YFK/B3LYP/6-31G(d,p)
$Br1—C5$	$1.877(5)$	$1.9004$
$F1—C6$	$1.341(5)$	$1.34$
$O1—C2$	$1.318(5)$	$1.3356$
$N2—C7$	$1.292(5)$	$1.2933$
$N2—C8$	$1.403(5)$	$1.4051$
$N1—C11$	$1.387(5)$	$1.3931$
$N1—C14$	$1.399(5)$	$1.4053$
$C7—N2—C8$	$124.4(4)$	$122.2808$
$C11—N1—C14$	$127.7(4)$	$129.6409$

C4—C5—Br1	121.9 (4)	121.3382
F1—C6—C1	118.5 (5)	118.7191
O1—C2—C1	120.1 (4)	118.731
Br1—C5—C6—F1	0.9 (6)	0.0177
N1—C11—C10—C9	176.9 (4)	178.0481
C14—N1—C11—C12	165.8 (4)	163.9998
C7—C3—C2—O1	0.3 (6)	-0.2236



**Şekil 2.** C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>BrFN<sub>2</sub>O molekülünde düzlemlerin yönelimi.

Şekil 2 de gösterilen C1/C6 (R1) benzen halkası kırmızı renkle temsil edilirken, iki benzen halkasının ortasında yer alan C8/C13 (R2) benzen halkası sarı ve C14/C19 (R3) benzen halkası ise mavi renkte temsil edilmiştir. (R1)-(R2) halkaları arasında oluşan dihedral açı 25.66°, (R2)-(R3) benzen halkaları arasında oluşan dihedral açı 51.66° ve (R1)-(R3) benzen halkaları arasında meydana gelen dihedral açı ise 75.85° olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlara bakılarak yapının düzlemsel olmadığı görülmektedir.

Yapılan incelemeler sonucunda başlık bileşiği için molekül yapının enol-imin durumunda olduğu belirlenmiştir. O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı ve N-H...O tipi moleküller arasında meydana gelen hidrojen bağı ile bileşiğin kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Ustabas ve arkadaşları, 2005). O-H...N ve N-H...O tipi hidrojen bağı bilgileri Tablo 2 de verilmiştir.

**Tablo 2.** Başlıktaki bileşiğin hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1—H01...N2	0.82 Å	1.80 Å	2.535 (4) Å	149 °
N1—H02...O1 <sup>i</sup>	0.84 (4) Å	2.11 (4) Å	2.927 (5) Å	166 (4) °

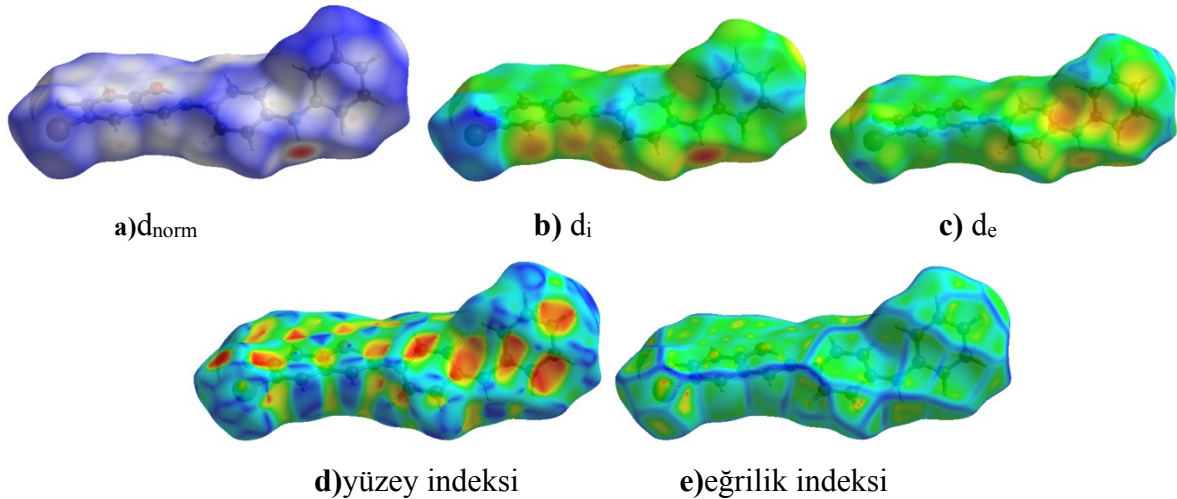
Simetri kodu: (i)  $x-1/2, y, -z+3/2$

### 3.2. Hirshfeld Yüzeysel Analizi (HS)

Bileşikte bulunan atomların arasında gerçekleşen etkileşimin yüzeysel yapı üzerinde renklerle ifade edilmesi ve görsellik kazanması, yüzeysel haritaların oluşturulması açısından iyi bir araçtır. Bu özelliklere ek olarak, bileşik içerisinde yer alan atomların bir birileri ile olan etkileşim yüzdelelerini (%) hesaplaması noktasında çalışmayı etkili kılmıştır.  $d_e$  parametresi sayesinde yüzeye en yakın çekirdek uzaklığı,  $d_i$  sayesinde yüzey içerisindeki en yakın çekirdek uzaklığı ve  $d_{norm}$  normalize edilmiş temas mesafesi hakkında bilgi vermektedir. Bahsi geçen  $d_{norm}$ , Eşitlik (1) de ifade edildiği gibi  $d_e$ ,  $d_i$  ve atomun Van der Waals yarıçap niceliklerine bağlı olarak değişmektedir (Demircioğlu ve arkadaşları,2019).

$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{rdw}}{d_i^{rdw}} + \frac{d_e - d_e^{rdw}}{d_e^{rdw}} \quad (1)$$

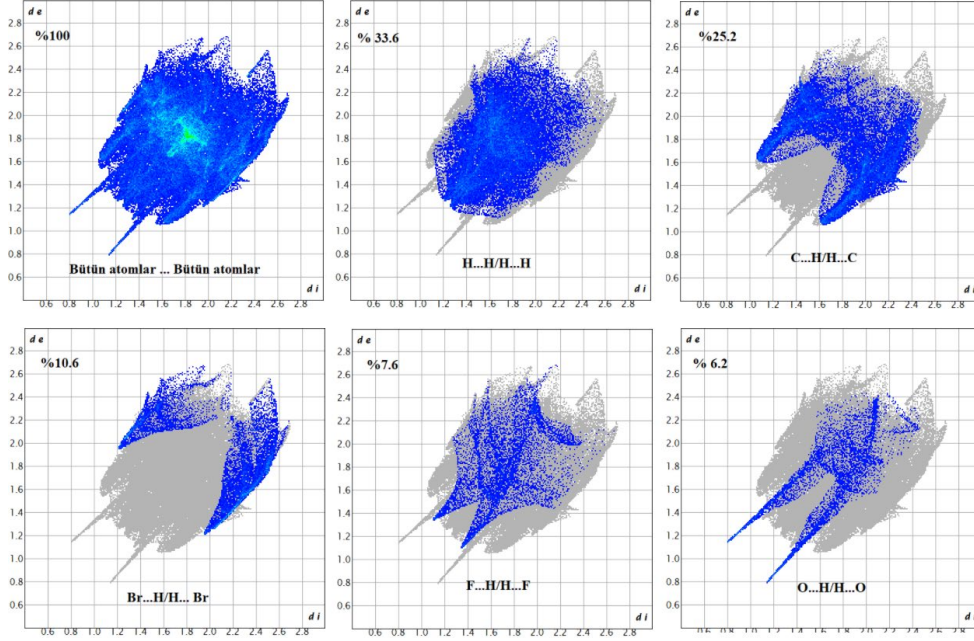
$d_{norm}$  eşitliği bileşik içerisinde yer alan atomlar arası hidrojen bağ bölgesinin belirlenmesi bakımından ön bilgi sunmaktadır. Ek olarak,  $d_{norm}$  niceliği üç renkle ifade edilir. Bunlar kırmızı, beyaz ve mavidir. İncelenen bileşikte atomlar Van der Waals yarıçaplarının toplamından elde edilen sonuçtan daha yakın moleküller arası bağ yapabiliyorlarsa, yapılan bu bağ yüzey üzerinde kırmızı bir nokta ile gösterilir (Güzel ve arkadaşları, 2020). Yapılan çalışmada kırmızı noktaların gözlenmesi, bu noktalardan başka moleküllerle etkileşim olacağına dair bilgi sunmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen verilerde Van der Waals yarıçaplarının toplamından çok uzak bir sonuç elde edilirse bu mavi renkle nispeten uzaksa beyaz renkle temsil edilmektedir (Ersanlı ve arkadaşları, 2018). Eğrilik indeksi,  $d_{norm}$ ,  $d_e$ ,  $d_i$  ve yüzey indeksi gibi özelliklere dair görünüm Şekil 3 de verilmiştir.  $d_{norm}$ ,  $d_e$  ve  $d_i$  yüzeylerine ait değerler sıralı bir biçimde  $-0.5172 \text{ \AA}$  ile  $1.1427 \text{ \AA}$ ,  $0.7975 \text{ \AA}$  ile  $2.7267 \text{ \AA}$  ve  $0.7985 \text{ \AA}$  ile  $2.6956 \text{ \AA}$  olarak, eğrilik indeksi ve şekil indeksi ise sırasıyla  $-4$  ile  $4$  ve  $-1$  ile  $1$  aralığında gözlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Hirshfeld yüzeyine ait a)  $d_{norm}$ , b)  $d_i$ , c)  $d_e$ , d) yüzey indeksi ve e) eğrilik indeksi haritası.



Yapıya ait 2-boyutlu parmak izini ifade eden gösterimler Şekil 4 de verilmiştir. Başlıktaki bileşik için Hirshfeld yüzeyine ait yüksek katkı değerleri Br...H/H...Br (%10.6), H...H/H...H (%33.6), C...H/H...C (%25.2), F...H/H...F (%7.6) ve O...H/H...O (%6.2) etkileşimlerine aittir.

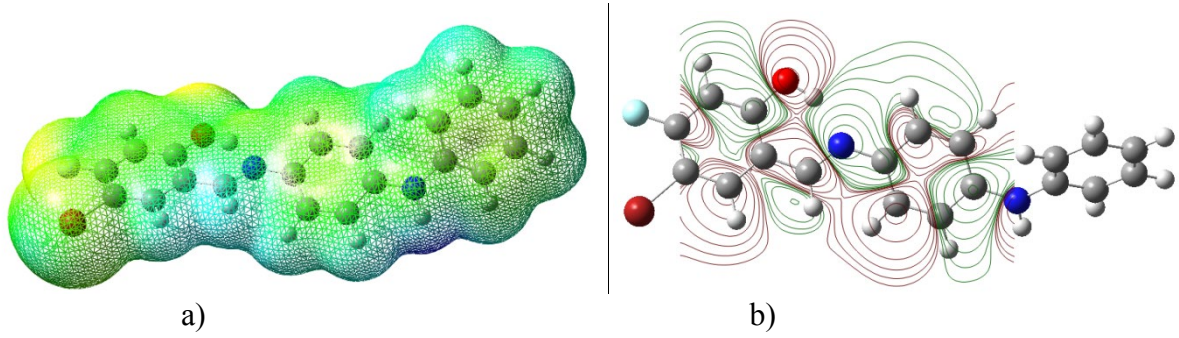


Şekil 4. Hirshfeld yüzeyi atomlar arası etkileşim gösterimi.

### 3.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

MEP haritalarında elektrofilik ve nükleofilik özelliklerinin incelenmesinde ve değerlendirilmesinde renk değişimleri kullanılır. Elektron sayısı az olan bölgeler mavi renkle ifade edilirken, elektron sayısı fazla olan bölgeler kırmızı renk ile ifade edilmektedir (Seth, 2018). Negatif bölgeler içerisindeki en yüksek değer oksijen atomları üzerinde gözlenirken, pozitif bölgeler içindeki en yüksek değer hidrojen atomlarının üzerinde gözlenmiştir. Hidrojen atomlarının sayının çok olduğu bölgelerde ve nitrojen atomlarının üzerinde yeşil renk geçişleri gözlenmiştir. Elektrofilik bölgeler oksijen ve nitrojen atomlarının bulunduğu bölgeleri ifade ederken, nükleofilik bölgeler pozitif atomların çok olduğu bölgeleri temsil etmektedir (Şekil 5a). Şekil 5b de verilen MEP kontur yüzeyi, elektron çokluğuna dair 2-boyutlu yüzey eğrilerini göstermektedir. Bu gösterge, oksijen ve nitrojen atomlarının olduğu bölgeleri iki boyutta kırmızı yüzey eğrileri ile gösterirken, diğer atomların bulunduğu bölgeleri ise yeşil yüzey eğrileri ile gösterilmektedir. MEP haritasından elde edilen bu bilgiler, moleküler yapının başka ligandlarla olan olası etkileşim durumları hakkında araştırmacıya ön bilgi sunmaktadır. Bu kapsamda araştırmacı ekleyeceği ligandlar için kırmızı noktaların olası bağlanma noktaları mavi olan noktaların ise bağlanma yapmayacak olan noktalar bilgisini çalışmasına başlamadan öngörebilmektedir.



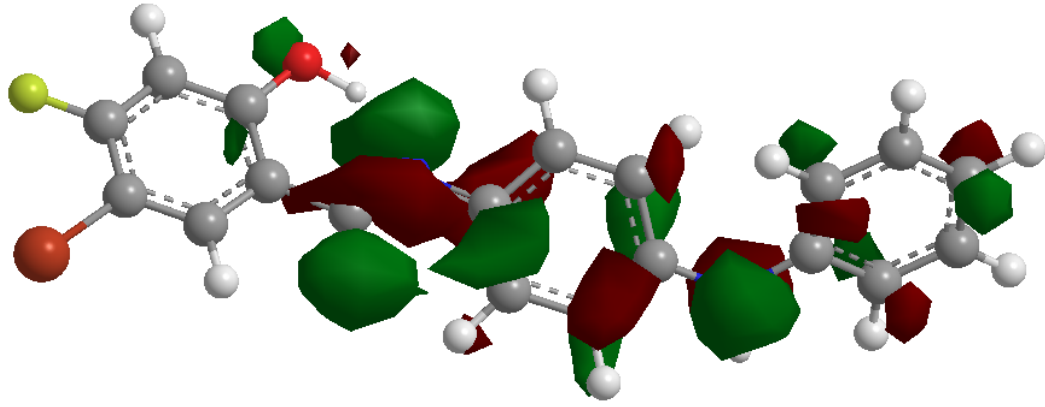


Şekil 5. Başlık bileşiğine ait a) MEP ve b) MEP kontür görünümü.

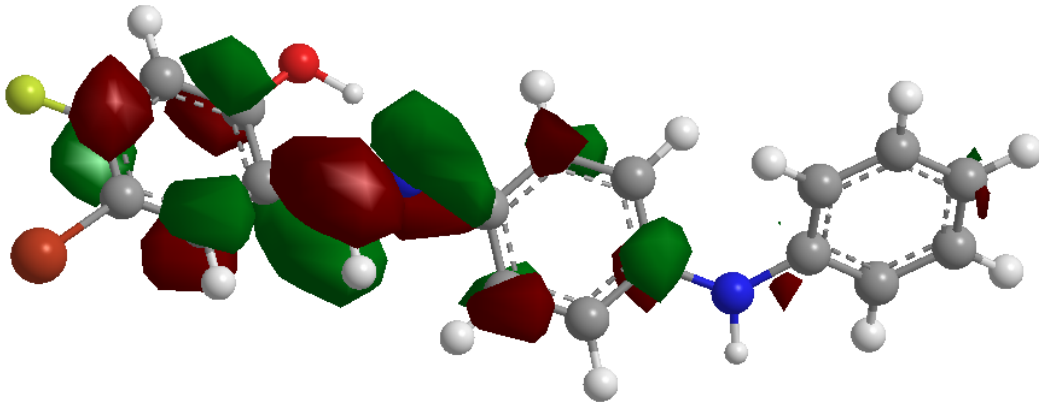
### 3.4. Kimyasal Aktivite ve Sınır Orbital Parametreleri

Sınır orbitalleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ile birlikte ifade edilmektedir. Sınır orbitalleri moleküler yapıların kararlılığını, kimyasal aktivasyonunu, kinetik stabilitesini, ışık soğurma miktarını, optiksel ve elektrik temelli özelliklerini ortaya çıkarmakta kullanılmaktadır (Güzel ve arkadaşları, 2021). İncelenen başlık bileşiğine ait HOMO ve LUMO moleküler orbital yüzeyleri Şekil 6 da yer almaktadır. HOMO enerjisi 8.960 eV, LUMO enerjisi ise 3.262 eV teorik olarak elde edilmiştir. Enerjiler arasındaki fark incelenen bileşiğin kararlı bir yapıda olduğunu gösteren  $\Delta E=5.698$  eV mertebesinde elde edilmiştir. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır ve gerçekleşme ihtimali vardır (Ersanli ve arkadaşları, 2017). Yumuşaklık parametresi ise moleküllerin molekül içi yük transferinin fazla olduğunu belirtmektedir. İncelenen molekül için sertlik değeri 2.849 eV iken yumuşaklık parametresi  $0.175$  (eV)<sup>-1</sup> olarak teorik hesaplamalar sonucunda elde edilmiştir. Bunların yanı sıra, kimyasal aktivasyon verilerinden hesaplanan elektronegatiflik 6.111 eV değerinde, kimyasal potansiyel -6.111 eV değerinde, elektrofilik indeksi 3.276 eV değerinde ve en yüksek yük transfer parametresi ise 1.072 olacak şekilde elde edilmiştir.

Teorik olarak elde edilen kimyasal aktivasyon parametreleri ile HOMO-LUMO arasındaki  $\Delta E=5.698$  eV'luk yüksek enerji farkı, yüksek sertlik ve düşük yumuşaklık değerleri başlıktaki bileşiğin düşük kimyasal aktivasyona ve yüksek kinetik stabiliteye sahip kararlı ve sert bir bileşik olduğu kuramsal olarak göstermektedir.



$$E_{\text{HOMO}} = -8.960 \text{ eV}$$



$$E_{\text{LUMO}} = -3.262 \text{ eV}$$

Şekil 6. Başlıktaki bileşiğe ait HOMO ve LUMO gösterimleri.

### 3.5. Lokal Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Net Yükler (MPA&NPA)

Yapılan bu çalışmada bileşiğin daha iyi anlaşılması için Mulliken nüfus analizi ((Mulliken Popülasyon Analysis) (MPA)) ve doğal nüfus analizi ((Natural Popülasyon Analysis) (NPA)) yapılmıştır. Bundan sonraki süreçte İngilizce kısaltmalar kullanılacaktır. Yapılan bu analizler sonucunda bileşiğin elektrophililik ve nükleofililik özellikleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Bu bilgiler ışığında bileşiğin hangi noktalarda bağ yapma isteğinin olduğu belirlenmiştir. Popülasyon analizinin temelinde deneysel olarak elde edilemeyen verilerin matematiksel olarak teorik hesaplamalar sonucunda elde edilmesi vardır. Bu kuramsal çalışma sonucunda yapıya ait dalga fonksiyonları ve elektron yoğunlukları gibi özellikler elde edilebilir (Bahgat ve Fraihat, 2015; Mulliken, 1995).

MPA'nın yetersizliği, bir orbitale ikiden daha fazla elektron atanması ya da iyonik bağlanmanın olduğu yapılarda yük dağılımındaki gerçek değerlerden uzak sonuçlar vermesidir. Ancak elektronca zengin (nükleofilik) ve elektronca fakir (elektrophilik) bölgelerin belirlenmesinde oldukça etkili bir yöntemdir (Öztürk ve arkadaşları, 1999). Yapılan MPA çalışmasında faydalı olan bu

özelliik üzerinde durulmuştur. MPA ve NPA kimyasal tepkimedeki ayırım bölgelerini, elektron yoğunluğunun dağılım bölgelerini, moleküler elektrostatik potansiyel bölgelerini ve Hirshfeld yüzey hatlarının oluşturulması hakkında ön bilgi sağlamaktadır. Yapıya ait pozitif yükler C1, C7, C10, C13, C14, C17, C19 ve hidrojen atomları üzerinde, negatif yükler ise Br1, N2, N1, F1, O1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C11, C12, C15, C16, C18 atomları üzerinde yer almaktadır (Tablo 3).

**Tablo 3.** Teorik olarak elde edilen MPA ve NPA net yük değerleri.

Atom	MPA	NPA	Atom	MPA	NPA
C1	0.318162	0.16150	C13	0.175053	0.11380
C2	-0.110622	-0.27952	C14	0.047665	-0.19250
C3	-0.096928	-0.22046	C15	-0.145590	-0.19744
C4	-0.089020	-0.26151	C16	-0.026539	-0.21684
C5	-0.087818	-0.22213	C17	0.362873	0.44032
C6	-0.127578	-0.26999	C18	-0.169299	-0.35326
C7	0.336869	0.17319	C19	0.323231	0.39330
C8	-0.148452	-0.26502	BR1	-0.106161	0.07877
C9	-0.099274	-0.23788	F1	-0.271385	-0.31625
C10	0.265253	0.10765	O1	-0.568119	-0.68856
C11	-0.111238	-0.20765	N1	-0.608316	-0.51255
C12	-0.121133	-0.27920	N2	-0.702178	-0.60345
H1	0.355930	0.52072	H8	0.082113	0.23621
H2	0.257746	0.42127	H9	0.090221	0.24049
H2A	0.099946	0.24782	H11	0.098439	0.24933
H3	0.089408	0.24200	H12	0.105384	0.25228
H4	0.084780	0.24102	H13	0.096608	0.20057
H5	0.088286	0.24176	H15	0.111803	0.25683
H6	0.078386	0.23443	H18	0.121493	0.27094

### 3.6. Doğal Bağ Yörüngesi Analizi

Doğal Bağ Orbitali ((Natural Bond Orbital) (NBO)) analizi bir dizi lokalize bağ, antikorlar ve Rydberg ekstra değerlik orbitalleri ile atom çiftlerinin yapısındaki etkileşim yüzdeleri anlamamızı sağlar. Dolu ve boş orbitaller arasındaki dengeleyici etkileşimler ve doldurulmuş orbitaller arasındaki kararsızlaştırıcı etkileşimler de bu analizden elde edilebilir (Adant ve arkadaşları, 1995; Uzun ve arkadaşları, 2020).  $E^{(2)}$  (hiper-konjugatif etkileşim enerjisi) değeri ne kadar büyük olursa, elektron donör-akseptör arasındaki etkileşim o kadar yoğun olur. Yani elektron donörlerinden akseptörlere daha fazla elektron verme eğilimi ve tüm sistemin konjugasyonunun kapsamı o kadar fazladır. “Dolu” (donör) Lewis tipi NBO'lar ile “boş” (akseptör) Lewis olmayan NBO'lar arasındaki önemli görülen etkileşimler başlık bileşiği için Tablo 4 de verilmiştir. NBO sonucunda başlıktaki bileşiğin toplam Lewis yapısı %97.467 (çekirdek %99.970, değerlik Lewis %95.923) ve toplam Lewis olmayan yapısı %4.914 olan bir moleküler yapı türüdür (Rydberg Lewis olmayan %0.150, değerlik olmayan Lewis %2.383).

$\pi$  elektronları dekolorizasyonları sırasıyla  $\pi(N1-C13) \rightarrow \pi^*(C10-C11)$ ,  $\pi(C1-C6) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$ ,  $\pi(C7-C12) \rightarrow \pi^*(C10-C11)$ ,  $\pi(C8-C9) \rightarrow \pi^*(C7-C12)$ ,  $\pi(C10-C11) \rightarrow \pi^*(N1-C13)$ ,  $\pi(C14-C15) \rightarrow \pi^*(C18-C19)$ , ve  $\pi(C16-C17) \rightarrow \pi^*(C14-C15)$  için 10.92, 22.32, 23.55, 19.48, 13.62, 22.94, ve 24.60 kcal/mol stabilizasyon enerjilerine sahiptir.

**Tablo 4.** NBO analiz değerleri

Donör(i) (doluluk)	Tip	ED <sub>A</sub> , % ED <sub>B</sub> , %	Akseptör(j) (doluluk)	Tip	ED <sub>A</sub> , % ED <sub>B</sub> , %	E <sup>(2)</sup> <sup>a</sup> (kcal/mol)	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> <sup>b</sup> (a.u.)	F(ij) <sup>c</sup> (a.u.)
BD Br1-C16 (1.98385)	$\sigma$	49.93 50.07	BD*F1-C17 (0.02847)	$\sigma^*$	27.62 72.38	0.92	0.92	0.026
BD F1-C17 (1.99549)	$\sigma$	72.38 27.62	BD*C15-C16 (0.02155)	$\sigma^*$	50.48 49.52	1.34	1.60	0.042
BD O3-H1 (1.98442)	$\sigma$	79.52 20.48	BD*N1-C10 (0.02797)	$\sigma^*$	39.89 60.11	0.67	1.19	0.025
BD N1-C10 (1.98339)	$\sigma$	60.11 39.89	BD*C13-C14 (0.02557)	$\sigma^*$	51.57 48.43	3.06	1.28	0.056
BD C1-C2 (1.97352)	$\sigma$	51.09 48.91	BD*N2-C1 (0.02652)	$\sigma^*$	38.67 61.33	1.34	1.14	0.035
BD N1-C13 (1.91139)	$\pi$	61.07 38.93	BD*C10-C11 (0.40221)	$\pi^*$	47.38 52.62	10.92	0.37	0.062
BD C1-C6 (1.64537)	$\pi$	47.90 52.10	BD C4-C5 (0.35109)	$\pi^*$	48.39 51.61	22.32	0.29	0.072
BD C7-C12 (1.62303)	$\pi$	47.34 52.66	BD*C10-C11 (0.40221)	$\pi^*$	47.38 52.62	23.55	0.28	0.073
BD C8-C9 (1.72863)	$\pi$	51.72 48.28	BD*C7-C12 (0.41500)	$\pi^*$	52.66 47.34	19.48	0.28	0.069
BD C10-C11 (1.62473)	$\pi$	52.62 47.38	BD*N1-C13 (0.22586)	$\pi^*$	38.93 61.07	13.62	0.25	0.055
BD*C14-C15 (1.65304)	$\pi$	55.69 44.31	BD*C18-C19 (0.39026)	$\pi^*$	43.01 56.99	22.94	0.28	0.072
BD N1-C13 (0.22586)	$\pi^*$	38.93 61.07	BD*C14-C15 (0.42893)	$\pi^*$	44.31 55.69	189.78	0.01	0.069
BD C16-C17 (0.47610)	$\pi^*$	42.32 57.68	BD*C18-C19 (0.39026)	$\pi^*$	43.01 56.99	172.81	0.02	0.084
BD*C16-C17 (1.64990)	$\pi$	57.68 42.32	BD*C14-C15 (0.42893)	$\pi^*$	44.31 55.69	24.60	0.30	0.078
LP F1	n	-	BD*C16-C17	$\pi^*$	42.32	22.54	0.41	0.095

(1.98854)			(0.47610)		57.68			
LP O1 (1.96332)	$\pi$	-	BD*C18-C19 (0.39026)	$\pi^*$	43.01	40.35	0.32	0.107
CR C18 (1.99881)	$\sigma$	-	BD*O1-C19 (0.01780)	$\sigma^*$	34.03	0.65	10.45	0.074
					65.97			

### 3.7. IR Çalışmaları

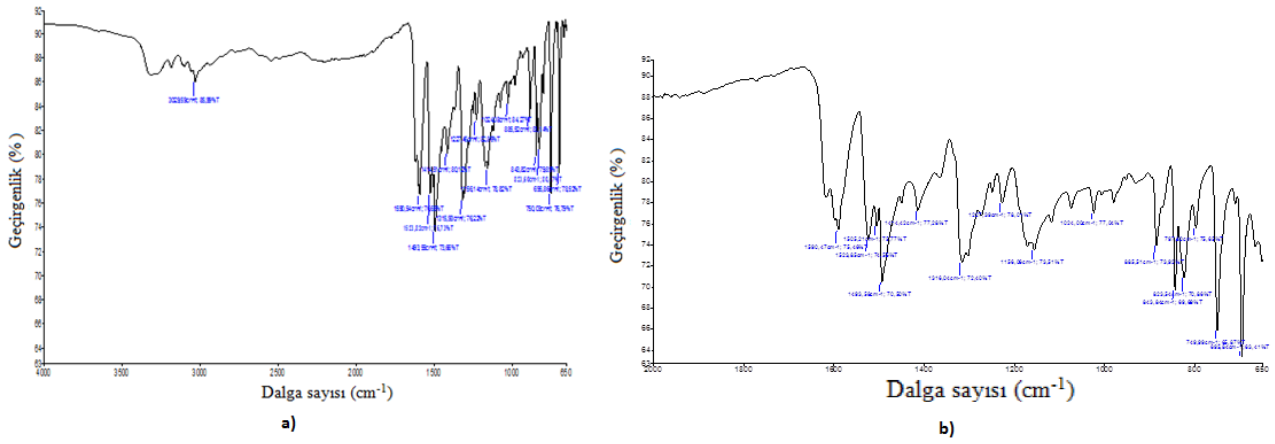
IR çalışmaları moleküler yapıların titreşim frekansları hakkında bilgiler vererek yapının anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir. IR spektrumu için bazı deneysel ve teorik pik değerlerinin karşılaştırılması Tablo 5 de yer almaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda moleküler yapıda aromatik halkalara ait deneysel C-H gerilme titreşimi 3029  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, teorik C-H gerilme titreşimi 3201-3204  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Simetrik C-H gerilme titreşimi teorik olarak 3209-3219  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik C-H gerilme titreşimi teorik olarak 3172-3184-3199  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Elde edilen teorik veriler için O-H gerilme titreşimi 3094  $\text{cm}^{-1}$ 'de, deneysel O-H gerilme titreşimi 3250 ile 3350  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Teorik O-H salınma frekansı 1620-1623  $\text{cm}^{-1}$ 'de, deneysel O-H salınma frekansı 1610  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bileşikteki N-H gerilme piki teorik olarak 3633  $\text{cm}^{-1}$ 'de, deneysel N-H gerilme piki 3200  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. N-H salınma frekansı deneysel olarak 1590  $\text{cm}^{-1}$ 'de, teorik N-H salınma frekansı ise 1564-1643  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. C=N çift bağ gerilme titreşimi deneysel olarak 1523  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, teorik C=N çift bağ gerilme titreşimi 1499  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Yapıda bulunan C=C çift bağ gerilme titreşimi deneysel olarak 1590  $\text{cm}^{-1}$ 'de, teorik C=C çift bağ gerilme titreşimi 1564-1643  $\text{cm}^{-1}$  gözlenmiştir. İncelenen molekülün IR spektrumunda O-H tek bağ ve C=N çift bağ titreşimin gözlenmesi kimyasal olarak yapının enol-imin formuna sahip olduğunu işaret etmektedir. Elde edilen bu deneysel sonuçlar yapının litaretürle uyumlu sonuç verdiğini göstermektedir (Ramalingam ve arkadaşları, 2011; Varsanyi, 1966).

**Tablo 5.** IR spektrumundan elde edilen bazı teorik ve deneysel verilerin karşılaştırılması.

İşaretleme	Deneysel $\text{cm}^{-1}$	YFK/6-31G(d,p) $\text{cm}^{-1}$
$\nu$ O-H	3250-3350 aralığında	3094
$\nu$ N-H	3200	3633
$\nu_s$ C-H	-	3209-3219
$\nu$ C-H	3029	3201-3204
$\nu_{as}$ C-H	-	3172-3184-3199
$\gamma$ O-H	1610	1620-1623
$\nu$ C=C	1590	1564
$\nu$ C=N	1523	1499
$\gamma$ N-H	1590	1564-1643
$\nu$ C-F	1080-1400	1041-1456
$\nu$ C-Br	695	686
$\nu$ C-O	1227	1197

$\nu$ ; gerilme,  $\alpha$ ; makaslama,  $\gamma$ ; salınma, s; simetrik, as; asimetrik

IR spektrumunda elde edilen diğer pik değerleri ise; aromatik halkaya bağlı olan C-O için deneysel olarak  $1227\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken teorik olarak  $1197\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu durum C-F gerilme titreşimi için deneysel  $1080\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 'de teorik olarak  $1041\text{--}1456\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. C-Br gerilme titreşimi deneysel olarak  $695\text{ cm}^{-1}$ 'de, teorik olarak  $686\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Şekil 7a da IR spekturumunun tam hali gösterilmektedir. Şekil 7b de ise  $650\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  aralığında genişletilmiş IR spektrumu gösterilmektedir. Deneysel ve teorik spektrumlardaki kaymanın nedeni; deneysel ölçümlerin katı fazda, teorik hesaplamaların ise gaz fazında olmasıdır. Ek olarak, deneysel titreşim frekansı cihaz ölçümleri anharmonik, teorik titreşim frekans hesaplamalarının harmonik olması bu kaymalara sebebiyet vermektedir.



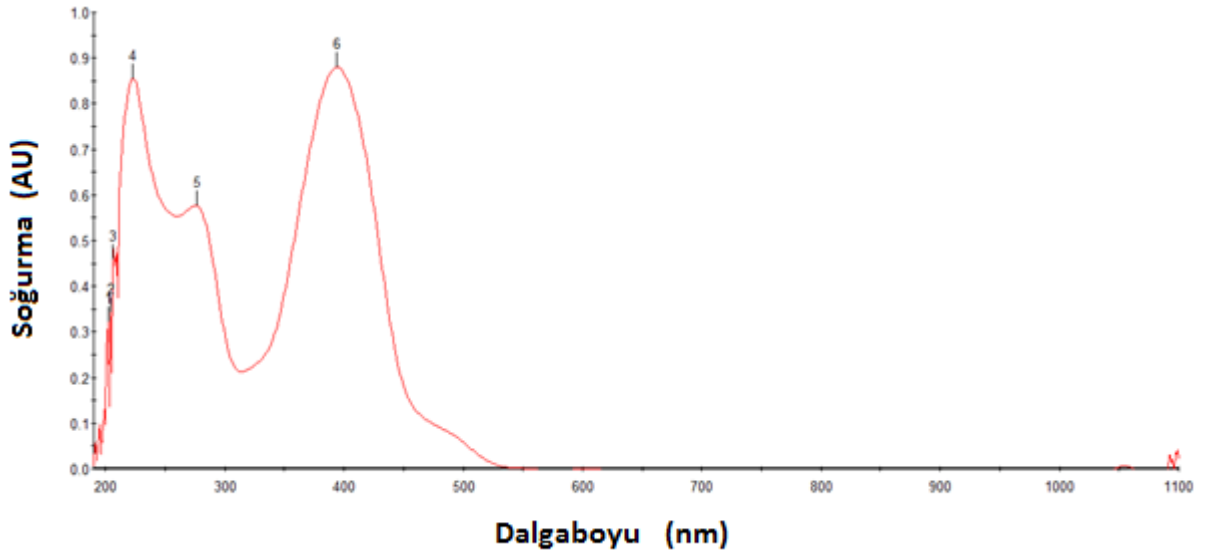
**Şekil 7.** Başlıkta bileşiğin deneysel **a)** genel IR spektrumu, **b)**  $650\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  aralığında genişletilmiş IR spektrumu

### 3.8. Uv-Vis Çalışmaları

Başlıktaki bileşik için Uv-Vis spektrumu incelendiğinde, yapının enol-imin formunda meydana geldiği belirlenmiştir. Yapıya ait elektronik geçişler 201, 204, 206, 223, 275 ve 394 nm olarak gözlenmiştir. Bu geçişler, kızılötesi (IR) spektrumunda da belirtildiği üzere yapının enol-imin formunda oluştuğunu göstermektedir. Çalışılan yapıda  $400\text{ nm}$ 'nin üzerinde pik gözlenmediği için Schiff bazların 3 taotomer yapısından sadece enol-imin formu gözlenmiştir. Bundan dolayı Schiff taotomer yapılarından başka bir forma sahip özellikler gözlenmemiştir (Güzel ve arkadaşları, 2020). Başlıktaki bileşik için en yüksek pik değeri UV-Vis spektrumu için  $394\text{ nm}$  dalga boyunda gözlenmiştir. Deneysel veriler Şekil 8 de yer almaktadır.

Başlıktaki bileşiğin UV spektrumu incelendiğinde 201, 204 ve 206 nm değerlerinde gözlenen üç adet mor ötesi soğurma olduğu gözlenmiştir. Benzen grubuna diğer grupların dahil edilmesinin

bir sonucu olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Schiff bazı olarak meydana gelen bileşik sisteminde yer alan elektronik geçiş ve Schiff bazları ile fenil grupları arasındaki konjugasyonun bir sonucu olarak, elektronik geçiş  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelir (Ocak ve arkadaşları, 2003). Diğer bir deyişle, 201–206 nm aralığındaki bantlardan gelen pik değerleri,  $-C=C-$  aromatik halkalarından dolayı  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinden kaynaklanmıştır. 223 nm'de gözlenen pik azometin grup ( $-CH=N-$ ) olan aromatik halkalardan dolayı  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerini ifade eder. Bu pik değerleri benzende yer alan delokalizasyondan kaynaklı meydana gelen  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ifade etmektedir. 275 nm'de gözlenen pik değeri yapıda içerisindeki  $-C-N-$  gruplarından gelen  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ve 394 nm'de gözlenen pik ise yapıdaki  $C-N-C$  gruplarından gelen  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Mesbah ve arkadaşları, 2018).



Şekil 8. Bileşiğin deneysel UV-Vis spektrumu.

### 3.9. $^{13}C$ -NMR Çalışmaları

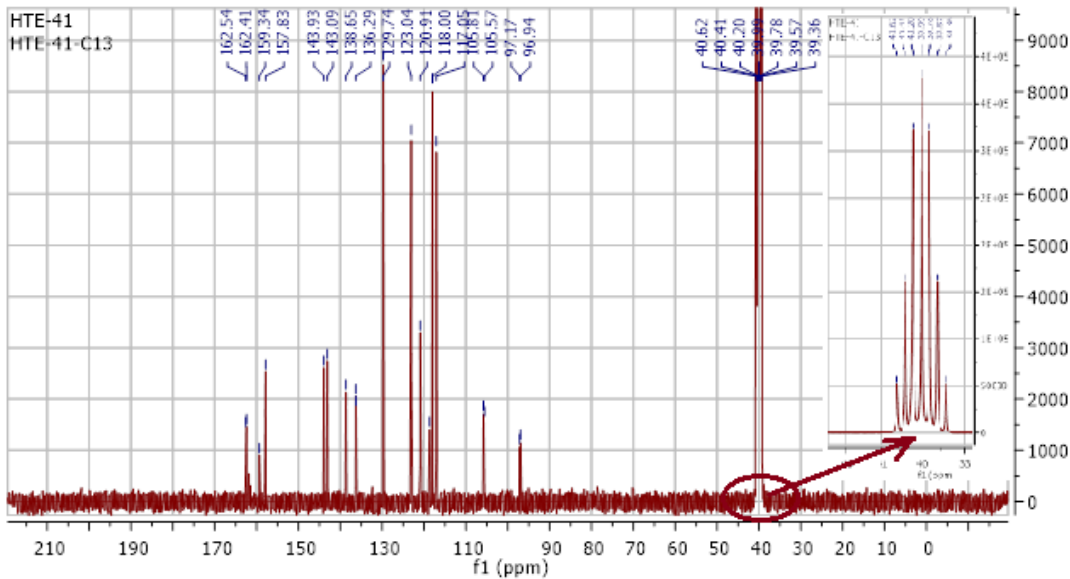
Moleküler yapının optimize yapı sonuçlarına bakıldığında görülen üç benzen halkasının varlığı  $^{13}C$ -NMR spekturumundan da 120 ppm civarında olan atomların benzen halkasına ait olduğu düşünülmektedir.  $^{13}C$ -NMR spekturumu Şekil 9 da verilmiştir. Tablo 6 daki deneysel veriler ile teorik veriler molekül içi küçük etkileşimlerden dolayı bir miktar farklılık içermekte olup deneysel ve teorik hesaplamalar uyumludur (Güzel ve arkadaşları, 2021). Şekil 9 da spekturumun en sağında gözlenen yedili pik 1:3:6:7:6:3:1 bağıl şiddetlerinde olup  $d_6$ -DMSO çözücüsüne aittir. Aromatik halkalarda karbon pikleri  $\delta$  120- 170 ppm aralığında değer alır (Kılıç Cıkla ve arkadaşları, 2016). Ancak bahsi geçen bu aralık kesinliği ifade etmez. Çünkü bu aralık moleküler gruplara, ortama ve kullanılan çözücüye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.



**Tablo 6.**  $^{13}\text{C}$ -NMR piklerinin teorik ve deneysel değerleri.

Atom	Deneysel (ppm)	Teorik (ppm)	Atom	Deneysel (ppm)	Teorik (ppm)
C1	105.81	106.3	C11	138.65	140.9
C2	159.34	161.7	C12	120.91	122.4
C3	117.04	116.3	C13	123.04	123.2
C4	136.29	135.7	C14	143.93	142.4
C5	97.16	102.8	C15	118.00	120.6
C6	162.53	169.1	C16	129.74	129.6
C7	157.83	160.0	C17	118.69	121.9
C8	143.09	141.5	C18	129.74	129.6
C9	123.04	123.2	C19	118.00	120.6
C10	120.91	122.4			

C6 karbonun en yüksek elektronegatif değere sahip F1 atomuna bağlı olması, spektrumda en yüksek kaymanın gerçekleşmesine neden olmuştur. İncelenen bileşikte C9-C13, C10-C12 ve C15-C19, C17-C18 atom çiftleri benzen halkası içinde özdeş özellikler gösterdiğinden hemen hemen olması gerekenden 2 katı fazla değer göstermişlerdir (Çoruh ve arkadaşları, 2003). Başlıktaki bileşiğin optimize yapısına bakıldığında F1 atomunun bağlı bulunduğu aromatik benzen halkası, molekül içerisindeki diğer benzen halkalarına bağlı özdeş simetrik atom bağları bulundurmadığından (homojen olmadığından) karbon pikleri farklı frekans değerlerinde rezonans durumunu gerçekleştirmişlerdir.

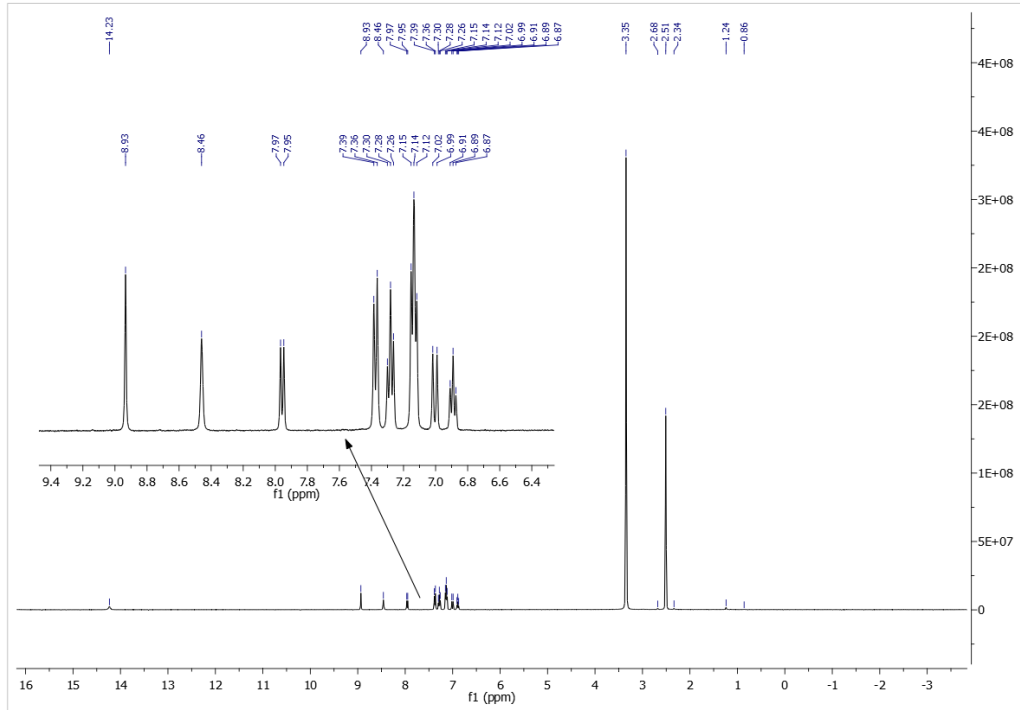
**Şekil 9.** Moleküler yapının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

$\delta$  162.41 ppm,  $\delta$  105.57 ppm ve  $\delta$  96.94 ppm'deki pik değerlerinin çalışılan örnekteki safsızlıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.10. $^1\text{H-NMR}$ Çalışmaları

Moleküler yapının  $^1\text{H-NMR}$  grafiğine bakıldığında toplam 14 adet hidrojen olduğu görülmektedir. Benzen halkasına bağlı elektronu çekme veya itme özelliği gösteren substitüye grupların etkisinin bir sonucu olarak protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta$  7.34 ppm de gözlenmesi gerekirken, manyetik alanlardaki değişimlerden etkilenecek farklı kimyasal kayma değerlerinde gözlenirler. Deneysel olarak elde edilen veriler sonucunda kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  1.24 ppm,  $\delta$  0.86 ppm deki zayıf şiddetteki ve  $\delta$  3.35 ppm deki şiddetli piklerin yapı içerisindeki safsızlıklardan meydana gelen pikler olduğu söylenebilir.  $\delta$  2.51 ppm de gözlenen şiddetli pik ve bu pikin sağında ve solundaki eşit şiddet değerindeki iki pik, çözücüye ait  $d_6$ -DMSO piklerinin olduğunu göstermektedir (Kurnaz ve arkadaşları, 2016). Büyük değere sahip olan pik  $d_6$ -DMSO çözücünde bulunan özdeş 6 protondan kaynaklanmaktadır.

Kimyasal kayma değeri  $\delta$  14.23 ppm ölçülen pikin O1'e bağlı hidrojen piki olduğu düşünülmektedir. C7 atomuna bağlı hidrojenin kimyasal kayma değeri  $\delta$  8.93 ppm olarak düşünülmektedir. Aromatik halkaya ait hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri genelde  $\delta$  6.0-8.5 ppm aralığında gözlenmesi beklenir (Kurnaz ve arkadaşları, 2016). Başlıktaki bileşiğe ait aromatik halka kimyasal kayma değerlerinin  $\delta$  6.87-7.97 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir. Başlıktaki bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 10 da verilmiştir.



Şekil 10. Moleküler yapının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

(E)-4-bromo-5-floro-2-((4-(fenilamino)fenil)imino)metil bileşiğine ait tüm teorik hesaplamalar YFK/B3LYP/6-31G(d,p) kullanılarak elde edilmiştir. Çalışılan bileşiğin hesaplamaları ile deneysel sonuçlar arasında iyi bir uyum gözlenmiştir. İncelenen molekül için en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki  $\Delta E=5.698$  eV'luk enerji farkı, 2.849 eV sertlik ve  $0.175$  (eV)<sup>-1</sup> düşük yumuşaklık değerleri ile düşük kimyasal aktivite sergileyerek yapının oldukça kararlı olduğu belirlenmiştir. MEP haritası üzerinde gözlenen mavi ve kırmızı bölgelerin varlığı, MEP kontür yüzeyi üzerinde bulunan yük yoğunluk çizgileri, MPA ve NPA hesaplamaları sonucunda elde edilen atomların pozitif ve negatif yük değerleri ile optimize yapının elektrofilik doğasının daha baskın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, oksijen atomları üzerinde yerleşen bu bölgelerin hidrojen bağlanmasında etkin olduğu belirlenmiştir. NBO analizi yapılarak, donör atom çiftlerinin yapısındaki etkileşim yüzdeleri, akseptör atom çiftlerinin yapısındaki etkileşim yüzdeleri ve donör-akseptör arasındaki enerji geçişleri hesaplanmıştır. BD N1-C13 (0.22589)  $\pi^*$  (N1=% 38.93, C13= % 61.07)→BD\* C14-C15 (0.42893)  $\pi^*$  (C14=% 44.31, C15= %55.69) 189.64 kcal/mol stabilizasyon enerjisi ile  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  geçişini ifade etmektedir. Burada enerji geçiş değerinin büyük olması, elektron donörlerinden akseptörlere elektron verme eğiliminin yüksek olduğunu göstermektedir. Başlıktaki bileşik için yapılan Hirshfeld çalışmaları sonucunda moleküler yapının olası bağlanma noktaları görselleştirilmiştir. Bu görsel belirleme sonucunda yapının elektronca zengin ve elektronca fakir bölgeleri belirlenmiştir. Buna göre çalışılan bileşiğin başka bir ligand ile bir sonraki etkileşimde yeni bağ yapma noktası N1 atomu olarak belirlenmiştir. Ayrıca 2-boyutlu parmak izi bölgesi hesaplanarak atomların moleküler yapı içerisindeki etkileşim yüzdeleri hesaplanmıştır. Buna göre, H...H/H...H (%33.6) arasındaki etkileşim en büyük değere sahiptir. Bunlara ek olarak, X-ışınlarından elde edilen kristal yapı IR, Uv-Vis ve NMR sonuçları ile uyumludur.

#### Bilgilendirme

Bu çalışma, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Ofisi tarafından PYO.FEN.1904.17.006[D16] numaralı proje ile desteklenmiştir.

#### Yazarların Katkıları

EA ve OED tarafından, IR ve Uv-Vis çalışmaları gerçekleştirilmiş, analiz edilmiş ve yorumlanmıştır. SK, MY ve EG tarafından deneysel olarak <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR çalışmaları,

kuramsal hesaplamalarda ise Hirschfeld yüzey alanı, 2-boyutlu parmak izi bölgesi, moleküler elektostatik potansiyel kontur alanı, doğal bağ orbitalleri, doğal popülasyon analizi, mulliken popülasyon analizi, kimyasal aktivite parametreleri ve HOMO- LUMO görünümleri elde edilmiş ve yorumlanmıştır.

Yazarlar makalenin son halini okudu ve onayladı.

### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

### Kaynaklar

- Kalecik, S., Yavuz, M., Kavraz, F., Eserci, H., Açar, E., (2017). (E)-2-[(4-Anilinophenyl)imino]methyl-4-bromo-5-fluorophenol, *IUCrData*, 2-12.
- Kalecik, S., (2018).  $C_{19}H_{14}BrFN_2O$ ,  $C_{13}H_{11}BrFNO_2$  ve  $C_{21}H_{14}BrFN_2O_2$  Moleküllerinin X-ışınları ve Bazı Spektroskopik Yöntemlerle Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Çoruh, U., Ustabas, R., Yılmaz, I., Yavuz, M., (2003). 4,5-Dicyano-1,2-bis (2- dimethylaminoethylsulfanyl) benzene, *Acta Crystallographica Section E*, E59, o1938-o1940.
- Salamci, E., Ustabas, R., Çoruh, U., Yavuz, M., Vázquez-López, E. M., (2006). Cyclooctane-1,2,5,6-tetrayl tetraacetate, *Acta Crystallographica Section E*, E62, o2401-o2402.
- Hadjoudis, E., Mavridis, I. M., (2004). Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects, *Chemical Society Reviews*, 33, 579–588.
- Stoe & Cie X\*area Version 1.18 and X-red32 Version 1.04, (2002). Stoe & Cie, Damstadt, Germany.
- Sheldrick, G.M., (1997). SHELXS97, *Program for Crystal Structures Solution*, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., (1997). SHELXL97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany.
- Farrugia, L.J., (2012). WinGX and ORTEP for Windows: An Update, *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854.
- Frisch, M.J., et al. (2009). *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford.
- Parr, R.G., and Yang, W., (1984). Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity, *Journal of the American Chemical Society*, 106, 14, 4049-4050.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37, 785-789.
- Wolff, S.K., Grimwood, D.J., McKinnon, J.J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A., (2012). *CrystalExplorer 3.1*, University of Western Australia, Perth, Australia.
- Merrick, J.P., Radom, D., Radom, L., (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors, *Journal of Physical Chemistry A* 111,45, 11683-11700.
- Ustabas, R., Salamci, E., Çoruh, U., Vázquez-López, E. M., Yavuz M., (2006 ).(1RS,2SR,6SR,7SR)-4,10-Dioxatricyclo[5.2.1.02,6]dec-8-en-3-one, *Acta Crystallographica Section E*, E62, o4209-o4210.

- Ustabas, R., Çoruh, U., Menzek, A., Altundas, A., Yavuz, M., Hökelek T., (2005). (1SR,2SR,3SR,10SR,12RS,13RS,14RS,17SR)-13-Hydroxy-11-oxapentacyclo [8.7.0.0<sup>2,14</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>12,17</sup>] heptadeca-4,6,8-trien-3-yl 4-chlorobenzoate, *Acta Crystallography Section E*, E61, o3859-3861.
- Ustabas, R., Sancak, K., Er, M., Ünver, Y., Çoruh, U., Vázquez-López, E. M., Yavuz, M., (2005). Ethene-1,1,2,2-tetrayltetramethylene tetrathiocyanate, *Acta Crystallography Section E*, E61, o3529-o3531.
- Demircioğlu, Z., Ersanli, C. C., Kaya, Kantar, G., Şaşmaz, S., (2019). Spectroscopic, Hirshfeld surface, X-ray diffraction methodologies and local & global chemical activity calculations of 5-(2-methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenoxy)pyrazine-2,3-dicarbonitrile, *Journal of Molecular Structure*, pp. 25-37.
- Güzel, E., Demircioğlu, E., Çiçek, C., Açar, E., (2020). Experimental and theoretical approach: Local and global chemical activity, charge transfer method with DNA bases, spectroscopic, structural and electronic properties of (E)-2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-methoxyphenol, *Journal of Molecular Structure*, 1204.
- Ersanli, C. C., Kaya, Kantar, G., Demircioğlu, Z., Şaşmaz, S., (2018). 4-(2-Methoxy-4-(prop-1-enyl)phenoxy)phthalonitrile; synthesis, characterization, Hirshfeld surface analysis and chemical activity studies, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, volume 667.
- Seth, S.K., (2018). Structural characterization and Hirshfeld surface analysis of a Co<sup>II</sup> complex with imidazo[1,2-a]pyridine, *Acta Crystallography Section E*, E74, 600-606.
- Güzel, E., Demircioğlu, Z., Çiçek, C., Açar, E., Yavuz, M., (2021). Experimental (XRD, FTIR, UV-Vis, NMR) and theoretical investigations (Chemical activity descriptors, NBO, DNA/ECT) of (E)-2-((2-hydroxy-5-methoxybenzylidene)amino)-4-nitrophenol, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 724.
- Ersanli, C. C., Kaya, Kantar, G., Şaşmaz, S., (2017). Crystallographic, spectroscopic (FTIR and NMR) and quantum computational calculation studies on bis(2-methoxy-4-((E)-prop-1-enyl)phenyl)oxalate, *Journal of Molecular Structure*, 318-327.
- Mulliken, R.S., (1955). Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1833-1840.
- Bahgat, K., Fraihat, S., (2015). Normal coordinate analysis, molecular structure, vibrational, electronic spectra and NMR investigation of 4-amino-3-phenyl-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione by ab initio HF and DFT method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135: 1145-1155.
- Öztürk, S., Işık, S., Fun, H. K., Kendi, E., Agar, E., Sasmaz, S., Ibrahim, A.R., (1999). 4-(Phenothiazin-10-yl) benzene-1,2-dicarbonitrile, *Acta Crystallographica Section C*, C55, 395-397.
- Uzun, S., Demircioğlu, Z., Taşdoğan, M., Açar, E., (2020). Quantum chemical and X-ray diffraction studies of (E)-3-(((3,4-dimethoxybenzyl)imino)methyl)benzene-1,2-diol, *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127749.
- Adant, M., Dupuis, M., Bredas, J.L., (1995). Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: Electron correlation and dispersion effects, *International Journal of Quantum Chemistry*, 56, 497-507.
- Varsanyi, G., (1969). *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, New York.
- Ramalingam, M., Sethuraman, V., Sundaraganesan, N., (2011). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78, 660-669.
- Ocak, N., Çoruh, U., Kahveci, B., Sasmaz, S., Agar, E., Vázquez-López, E.M., Erdönmez A., (2003). 1-acetyl-3-(p-chlorobenzyl)-4-(p-chlorobenzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one *Acta Crystallographica Section e-Structure Reports Online* 59, o750-o752.
- Mesbah, M., Douadi, T., Sahli, F., Issaadi, S., Boukazoula, S., Chafaa, S., (2018). Synthesis, characterization, spectroscopic studies and antimicrobial activity of three new Schiff bases derived from Heterocyclic moiety, *Journal of Molecular Structure*, 1151, 41-48.
- Kılıç, Cıkla, I., Güveli, Ş., Yavuz, M., Bal, Demirci, T., Ülküseven, B., (2016). 5-Methyl-2-hydroxyacetophenone-thiosemicarbazone and its nickel(II) complex: Crystallographic, spectroscopic (IR, NMR and UV) and DFT studies, *Polyhedron*, 105, 104-114.
- Kurnaz, P., Yüksektepe Ataol, Ç., Bati, H., Büyükgüngör, O., (2016). XRD, FTIR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and UV spectroscopic and computational studies of [3-(hydroxyimino)butam-2-ylidene]furan-2'-carbohydrazide, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 634, 61-72.