

Tek Kristal Bileşimin Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi

Bedrettin Doracan^{1*}, Tuncay Karakurt²

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler; doracanbedrettin@gmail.com

²Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya ve Proses Mühendisliği Bölümü;
tuncaykarakurt@gmail.com

* Sorumlu Yazar; doracanbedrettin@gmail.com

Gönderme tarihi: 06/05/2019

Kabul tarihi: 21/06/2019

ÖZET

Bu çalışmada, Schiff bazı içeren $C_{23}H_{25}N_3OS$ bileşiği deneysel ve teorik yöntemler ile incelenmiştir. Bileşimin bazı geometrik parametreleri katı fazında yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) metodu kullanılarak, periyodik sınır şartları (PBC) altında Quantum-Espresso programı ile hesaplanmıştır. Moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla da bileşiklerin, moleküler elektrostatik potansiyelleri (MEP) gaussian 09 programı ile DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Son olarak da, Hirshfeld yüzey analizi ile katı fazında moleküller arası etkileşimler incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PBC; MEP; Hirshfeld

Investigation of Single Crystal Compound by Theoretical and Experimental Methods

ABSTRACT

In this study, $C_{23}H_{25}N_3OS$ compound containing Schiff base was investigated by experimental and theoretical methods. Some geometric parameters of the compound were calculated by Quantum-Espresso package program under periodic boundary conditions (PBC) using density functional theory (DFT) method in solid phase. For a better understanding of intermolecular interactions, molecular electrostatic potentials (MEP) of the compounds were obtained by gaussian 09 software using the DFT/B3LYP/6-31G(d) base set. Finally, intermolecular interactions in solid phase were investigated by Hirshfeld surface analysis.

Keywords: PBC; MEP; Hirshfeld

1. GİRİŞ

Schiff bazları 1864 yılında kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş olup, karbon azot çifte bağı (-CH=N-) içeren bileşiklerdir (Schiff, 1869). Schiff bazlı bileşiklerde bulunan C=N bağının biyolojik aktivitelerde rolü fazladır. Azometin grubuna ait azot atomu, normal hücre işlemlerinde önemli role sahip olup bu işlemlerde etkileşime girer (Tan ve ark., 2017). Birçok çalışmada, Schiff bazlarının mükemmel şelatlama ajanları olması nedeniyle iyi antioksidan bileşik oldukları bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2013, Galini ve ark., 2017). Bakır komplekslerinin antibakteriyel, demir komplekslerinin ise antitümör aktivite gösterdiği, sıtma, mantar ve zararlı böcekler üzerinde de etkili olduğu bilinmektedir (Jeong ve ark., 1996, Reddy ve ark., 2000). Schiff bazlı metal kompleksler boya endüstrisinde renk verici madde olarak kullanılmaktadır (Zishen ve ark., 1990). Benzen halkası üzerindeki fonksiyonel atom gruplarına bağlı olarak mükemmel inhibitörler olabilecekleri gözlenmiştir (Agrawal ve ark., 2004). Taç eter içeren Schiff bazı ligandlar iyon sensörleri olarak kullanılmakta olup toksik ve yararlı metallerin tespiti konusunda çalışmaları dikkat çekmektedir (Ocak ve ark., 2006).

Yukarıda bahsedilen biyolojik ve kimyasal etkiler ışığında, daha önce sentezi (Cukurovali ve ark., 2006) ve X-ışını çalışmaları rapor edilmiş (Doracan, 2017), 2-((2-(4-(3-(2,5-Dimetilfenil)-3-metilsiklobütil) tiyazol-2-yl) hidrazon) metil) fenol bileşiğinin 6-31G (d) baz setli B3LYP teorisini kullanan gaussian 09 programı ile MEP haritası ve Hirshfeld yüzey analizi çalışmaları yapılmıştır. Katı fazında ise bileşiğin geometrik parametreleri Quantum-Espresso 6.3 paket programı ile hesaplanmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Teorik Hesaplamalar

Kristal fazındaki hesaplamalar Quantum Espresso 6.3 (Giannozzi ve ark., 2009) ile yapıldı. Hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) altında Perdew-Zunger (PZ) pseudopotansiyel (Perdew ve Zunger, 1981) seti kullanılmıştır. Hirshfeld yüzey (Spackman ve Jayatilaka, 2009) analizi hesabı için Crystal Explorer programı (Turner ve ark., 2017) kullanıldı. MEP yüzey analizi de Gaussian 09 (Frisch ve ark., 2009) programı ile B3LYP (Becke, 1993, Lee ve ark., 1988) yöntemi ve 6-31G(d) (Foresman, 1996) temel seti kullanılarak elde edilmiştir.

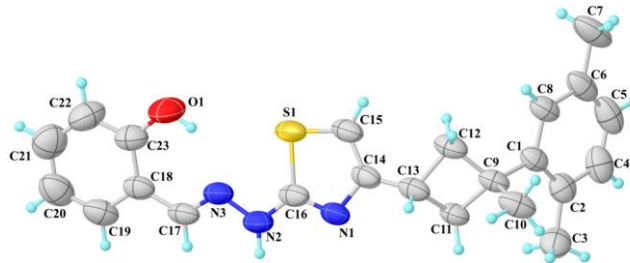
2.2. X-ışını Yöntemi

SHELXT-2015 (Sheldrick, 2015b) yazılımı kullanılarak kristalin yapısı direkt yöntemler ile aydınlatılmıştır. SHELXL-2015 (Sheldrick, 2015a) yazılımı ile de atomların konumları belirlendikten sonra yapının arıtım işlemi, tam matris en küçük kareler yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapı çözümü ve arıtımı için Olex2 (Dolomanov ve ark., 2009) programı kullanılmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Kristalin Yapı Analizi

$C_{23}H_{25}N_3OS$ bileşiği, X-ışını analizi sonucu triklinik sistemde P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre parametreleri; $a = 6.287(2)$, $b = 9.532(3)$, $c = 17.421(6)$ Å, $\alpha = 97.637(17)^\circ$, $\beta = 93.450(16)^\circ$ ve $\gamma = 96.668(16)^\circ$ olarak belirlendi (Şekil 1). Tablo 1'de ise kristale ait X-ışınları ve kristal fazında elde edilen bağ uzunlukları ve açılar yer almaktadır. Ayrıca Tablo 2'de, konum ve izotropik titreşim parametreleri Tablo 3'de ise sıcaklık parametreleri verilmiştir.



Şekil 1. $C_{23}H_{25}N_3OS$ bileşiğine ait ortep şekli

Tablo 1. $C_{23}H_{25}N_3OS$ tek kristalinin deneysel ve katı fazda hesaplanmış parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel X-ışınları	DFT (Kristal fazı)
O1-C23	1.351(3)	1.327
C20-C21	1.374(4)	1.400
C18-C19	1.404(3)	1.407
C19-C20	1.390(3)	1.397
C21-C22	1.447(3)	1.440
N3-C17	1.273(3)	1.289
N3-N2	1.376(2)	1.370
N2-C16	1.335(3)	1.350
N1-C16	1.328(2)	1.341
S1-C16	1.743(2)	1.699
S1-C15	1.725(2)	1.698
N1-C14	1.403(2)	1.363
C13-C11	1.547(3)	1.570
C12-C9	1.547(3)	1.569
Bağ Açılımları (°)		
C20-C21-C22	120.1(3)	120.4
C18-C19-C20	122.2(2)	121.1
N1-C16-S1	113.1(1)	114.2
C14-C15-S1	112.1(1)	110.4
C16-S1-C15	89.3(9)	90.0
C11-C13-C12	89.3(1)	86.3
Torsiyon Açılımları (°)		
C18-C19-C20-N1	0.6(4)	1.6
N1-C16-N2-N3	175.6(2)	177.5
S1-C16-N1-C14	0.0(2)	-4.7

Tablo 2. C₂₃H₂₅N₃OS Kristalinin atomik koordinatlar ($\times 10^4$) ve yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U(eş) [Å^2]
C1	-233(3)	6004.9(16)	3567.6(10)	54.6(4)
C2	1394(3)	5826(2)	4117.3(11)	62.7(4)
C4	1521(4)	6652(3)	4845.1(12)	79.7(6)
C5	108(4)	7599(2)	5034.6(13)	83.8(6)
C6	-1524(3)	7781.2(19)	4509.6(13)	72.7(6)
C8	-1667(3)	6970.4(17)	3776.7(11)	61.3(4)
C7	-3140(4)	8800(2)	4709.4(16)	102.7(9)

C3	3004(3)	4791(3)	3967.3(13)	77.7(6)
C21	7019(5)	10885(3)	-2853.7(16)	97.6(7)
C20	8587(4)	10040(2)	-2755.9(16)	93.0(7)
C19	8430(4)	9139(2)	-2199.4(14)	82.2(6)
C18	6704(3)	9050.8(18)	-1738.1(11)	62.6(4)
C23	5129(3)	9955(2)	-1839.7(13)	73.8(5)
C22	5317(4)	10845(3)	-2397.7(16)	96.9(7)
C17	6553(3)	8028.2(19)	-1193.8(10)	63.7(5)
C16	3217(3)	6806.9(19)	123.0(10)	63.1(5)
C14	883(3)	6164(2)	992.7(10)	62.8(5)
C15	103(3)	7353(2)	821.4(11)	72.1(5)
C13	25(3)	5233(2)	1549.5(10)	63.4(5)
C11	1448(3)	5069.4(19)	2280.1(10)	58.0(4)
C12	-1601(3)	5816(2)	2103.5(11)	67.9(5)
C9	-554(3)	5134.8(17)	2766.0(10)	57.3(4)
C10	-1762(3)	3663(2)	2815.6(13)	75.4(6)
C1	-233(3)	6004.9(16)	3567.6(10)	54.6(4)
C2	1394(3)	5826(2)	4117.3(11)	62.7(4)
C4	1521(4)	6652(3)	4845.1(12)	79.7(6)
C5	108(4)	7599(2)	5034.6(13)	83.8(6)
C6	-1524(3)	7781.2(19)	4509.6(13)	72.7(6)
C8	-1667(3)	6970.4(17)	3776.7(11)	61.3(4)
C7	-3140(4)	8800(2)	4709.4(16)	102.7(9)
C3	3004(3)	4791(3)	3967.3(13)	77.7(6)
N3	4948(3)	7856.8(16)	-789.2(9)	64.2(4)
N2	4863(3)	6792.2(17)	-326.3(9)	69.3(4)
N1	2674(2)	5852.0(16)	589.2(8)	62.2(4)
O1	3439(3)	9982(2)	-1396.7(12)	100.3(5)
S1	1555.4(9)	8151.8(5)	152.2(3)	73.38(19)

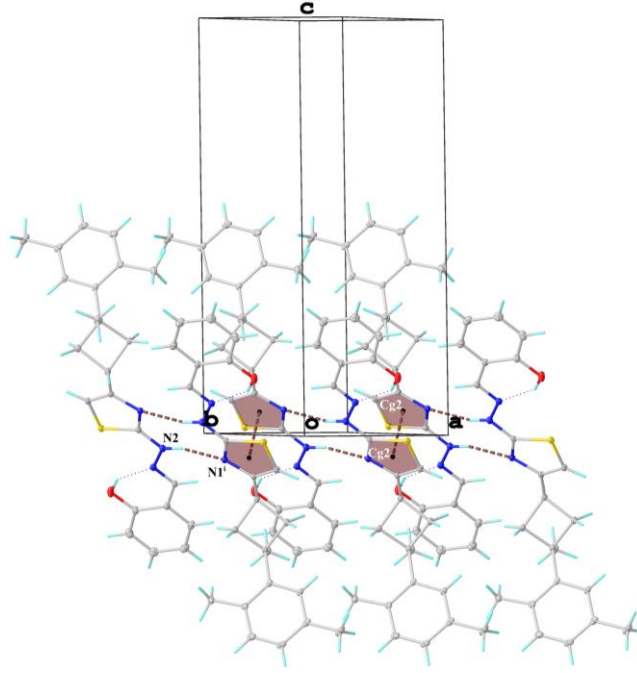
$$U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{anizotropik titreşim matris elemanı}$$

Tablo 3. C₂₃H₂₅N₃OS Kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å²×10³)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	49.2(8)	48.4(8)	65.0(9)	0.7(7)	16.1(7)	3.6(6)
C2	53.5(9)	67.2(10)	66.1(10)	9.0(8)	11.8(8)	-1.3(7)
C4	75.5(13)	93.6(15)	63.5(11)	4.9(10)	10.0(9)	-11.9(11)

C5	94.9(16)	79.1(13)	67.2(12)	-12.2(10)	26.0(11)	-16.3(11)
C6	78.7(12)	50.3(9)	85.0(13)	-7.8(9)	37.2(11)	-5.0(8)
C8	57.1(9)	50.2(9)	75.3(11)	-1.3(8)	20.8(8)	5.2(7)
C7	112.6(19)	66.6(13)	126(2)	-20.4(13)	56.5(16)	11.8(12)
C3	56.2(10)	97.0(15)	84.3(13)	22.2(11)	6.9(9)	16.5(10)
C21	115(2)	73.3(14)	103.4(18)	15.9(13)	6.0(16)	5.6(14)
C20	104.4(18)	67.3(13)	104.6(18)	-3.8(12)	28.3(14)	7.0(12)
C19	83.9(14)	64.6(12)	98.2(15)	-4.6(11)	17.3(12)	23(1)
C18	65.2(10)	53.2(9)	65.4(10)	-11.5(8)	-4.7(8)	18.0(7)
C23	68.7(12)	68.4(11)	85.8(13)	6.2(10)	-1.8(10)	23.6(9)
C22	95.6(17)	83.2(15)	120(2)	33.2(15)	1.1(15)	28.0(13)
C17	66.0(11)	59.6(10)	64(1)	-11.2(8)	-5.7(8)	29.7(8)
C16	70.2(11)	64(1)	53.0(9)	-12.2(8)	-13.3(8)	32.1(8)
C14	65.3(10)	70.9(10)	49.9(8)	-14.6(8)	-6.9(7)	30.2(8)
C15	74.0(12)	83.0(12)	60(1)	-11.9(9)	-3.9(8)	42.2(10)
C13	58.6(10)	65.3(10)	62.5(10)	-15.4(8)	-3.0(8)	22.8(8)
C11	51.3(9)	59.7(9)	62.7(9)	-5.0(7)	5.2(7)	20.3(7)
C12	51.5(9)	74.8(11)	74.6(11)	-12.0(9)	0.4(8)	23.6(8)
C9	46.7(8)	53.5(8)	69.3(10)	-8.1(7)	7.0(7)	13.7(6)
C10	57.8(10)	59.3(10)	103.2(15)	-14.7(10)	14.5(10)	6.9(8)
N3	72.9(10)	61.3(8)	60.5(8)	-1.4(7)	-3.3(7)	31.8(7)
N2	75.6(10)	73.1(10)	64.6(9)	3.8(7)	-0.4(7)	41.0(8)
N1	67.1(9)	67.1(9)	52.9(8)	-7.6(7)	-2.2(6)	31.9(7)
O1	81.9(10)	107.9(13)	130.8(15)	45.1(11)	22(1)	53.9(9)
S1	87.9(4)	74.7(3)	60.9(3)	-6.5(2)	-5.8(2)	48.0(3)

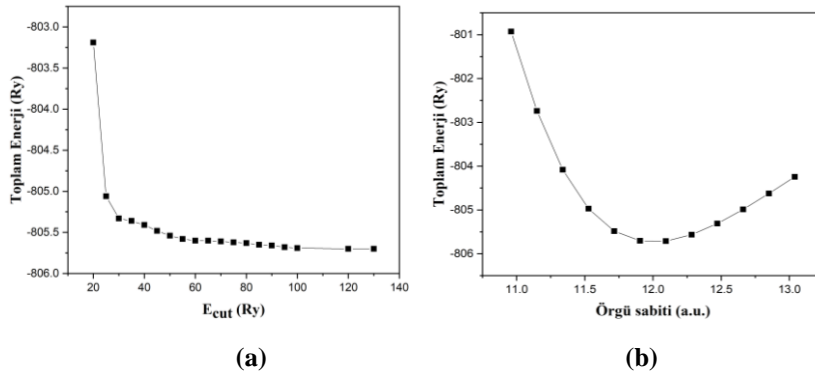
Kristalde molekül içi O-H \cdots N ve moleküller arası N-H \cdots N hidrojen bağları gözlenmiştir. N2 atomu (simetri kodu: x, y, z) donör gibi davranarak N1 atomu (simetri kodu: 1-x,1-y,-z) ile N-H \cdots N hidrojen bağı oluşturmaktadır. Bu etkileşimde N2-H2 (D-H), H2 \cdots N1 (H \cdots A) ve N2 \cdots N1 (D \cdots A) atomları arası mesafeler sırasıyla, 0.86(2), 2.28(3) ve 3.11(2) Å olarak gözlenmiştir. Ayrıca kristal zayıf π - π etkileşimleri ile de düzenlenmiştir. Bu etkileşim Cg2 (S1/C16/N1/C14/C15) halkaları arasında gerçekleşmiştir. Bu etkileşimden kaynaklı olarak, halka sistemleri birbirlerine paralel olarak sıralandığı ve bu durumda en yakın dik uzaklığın Cg2 halkalarının merkezleri arasında 4.079(18) Å olduğu tespit edilmiştir. Şekil 2'de tüm etkileşimler gösterilmiştir.



Şekil 2. Kristalinin Hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri ile kendini tekrarlaması

3.2. Periyodik Sınır Hesaplamaları (PBC)

Kristale ait birim hücre içinde 106 atomun koordinatları kullanılarak Quantum-Espresso programı ile düzlem dalga öz uyum alan programında çalışılan sistemi tanılamak ve modellenen sistem için en uygun kesme enerjisini belirlemek için kesme enerjisi (E_{cut}) değerlerine karşılık gelen toplam örgü enerjileri hesaplanmıştır (Şekil 3a). Şekilden de görüldüğü gibi 100 Ry den sonraki değerler için elde edilen enerji değerleri birbirine yakınsamakta ve sabit değerlere ulaşmakta olup sistem bu değerden sonra minimum toplam enerjiye ulaşmaktadır. Bu durumda E_{cut} değerinin artırılmasının sistemin toplam enerjisinde önemli bir değişiklik oluşturmadığı görülmüştür. Ayrıca sisteme uygun bir örgü sabiti de tanımlamak için örgü sabiti 11-13 a.u. arasında değiştirilerek her bir değer için enerji hesabı yapılmıştır (Şekil 3b). Hesaplamalarda sistemin minimum enerjiye karşılık örgü sabitinin $a=12.09$ a.u. olduğu belirlenmiştir.



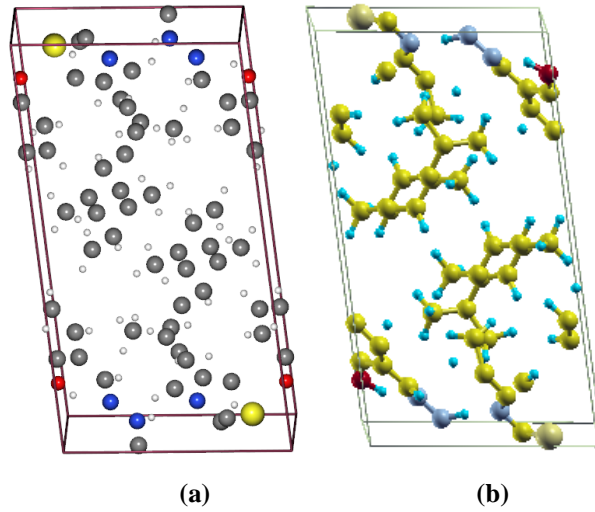
Şekil 3. Molekülün (a) E_{cut} (b) örgü sabitine göre toplam enerji grafikleri

Sonuçların doğruluğunun artması için, enerji üzerinde 10^{-6} Rydberg (Ry) gibi bir yakınsama değeri de kullanılmıştır. Örgü sabiti($a=12.09$) ve $E_{cut}=100$ Ry değerleri kullanılarak birim hücrenin optimize işlemi *QE-VC-Relax* yöntemi kullanılarak kararlı haldeki parametreleri elde edilmiştir. Tablo 4'de deneysel ve hesaplanan birim hücre parametreleri,

Şekil 3a-b de ise deneysel ve hesaplanan birim hücre içindeki atomların dizilişleri gösterilmiştir.

Tablo 4. Kristalin deneysel ve QE-VC-Relax yöntemi ile hesaplanan birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması

Deneysel	Quantum Espresso-VC-Relax
a = 6.287(2) Å	a = 4.5245 Å
b = 9.532(3) Å	b = 9.86701 Å
c = 17.421(6) Å	c = 18.61170 Å
$\alpha = 97.637(17)^\circ$	$\alpha = 95.3873^\circ$
$\beta = 93.450(16)^\circ$	$\beta = 93.9425^\circ$
$\gamma = 96.668(16)^\circ$	$\gamma = 102.0755^\circ$
Birim Hücre Hacmi = 1024.7(6) Å ³	Birim Hücre Hacmi = 823.0314 Å ³



Şekil 4. Kristalin birim hücre içindeki (a) deneysel (b) hesaplama sonrası atomların dizilişi

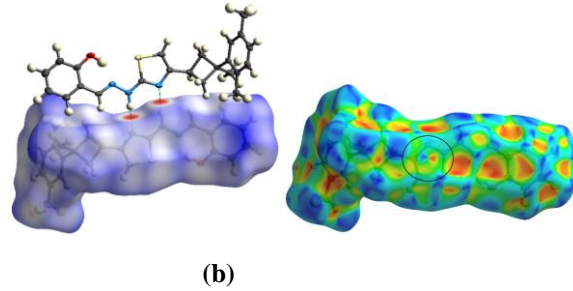
3.3. Hirshfeld Yüzey Analizi ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Hirshfeld yüzey analizi, moleküllerin katı hal davranışını incelemek için etkili bir yöntem olup farklı moleküller arası etkileşimler hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Bu nedenle, Hirshfeld yüzey analizi, moleküller arası etkileşimlerdeki varyasyonları hesaplama ve görselleştirme kabiliyetinden dolayı kristalografi alanında büyük ilgi görmüştür ve Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}) aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}}$$

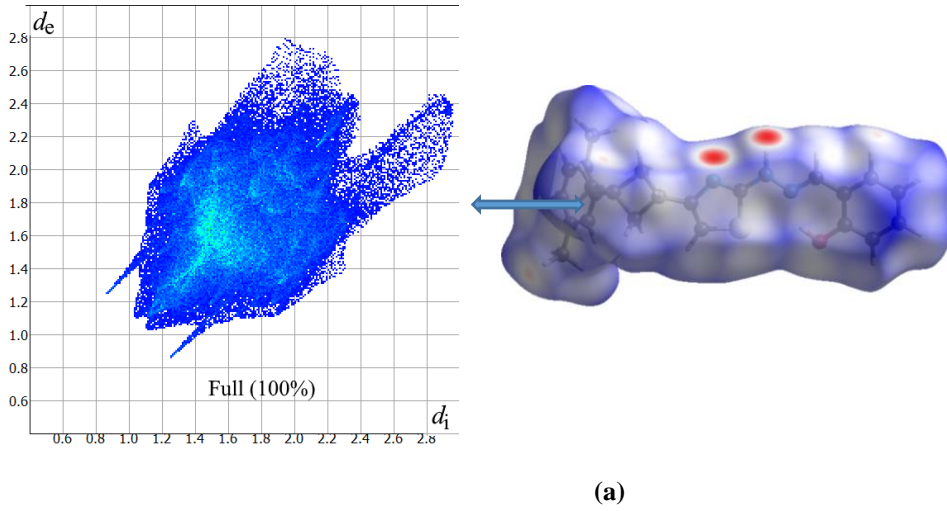
Burada, d_i , hirshfeld yüzeyinin yüzey içindeki, d_e ise dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklıktır. r_i^{vdw} ile r_e^{vdw} ise atomlar arasındaki van der Waals uzaklıklarını temsil etmektedir. d_{norm} ile ilişkilendirilen Hirshfeld yüzey haritasında kırmızı bölgeler etkileşen atomlar arası mesafesinin van der Waals uzaklıkları toplamından daha küçük, mavi bölgeler büyük, beyaz bölgeler ise iki uzaklık arasında olduğunu göstermektedir (Alam ve Lee, 2017). Kristalin Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}) Şekil 5a'da verilmiştir. d_{norm} Yüzeyindeki iki adet olarak ortaya çıkan

parlak koyu kırmızı daireler güçlü N-H...N etkileşimlerini temsil eder ve H2...N1 etkileşim uzunluğu 2.137 Å'dur. Şekil indeksi ise moleküller arasında düzlemsel olarak meydana gelen π - π etkileşimlerini betimler (Saeed ve ark., 2016). Bu etkileşimler, Hirshfeld yüzeyinin şekil indeksinde kırmızı ve mavi renkli birbirine bitişik üçgenler ile temsil edilir. Hirshfeld şekil indeksi Şekil 5b'de gösterilmiş olup, daire içine alınmış Cg2 halkası üzerinde bulunan birbirine bitişik kırmızı ve mavi üçgen sembolleri bu halkanın moleküller arasında π - π etkileşimi yaptığını göstermektedir.

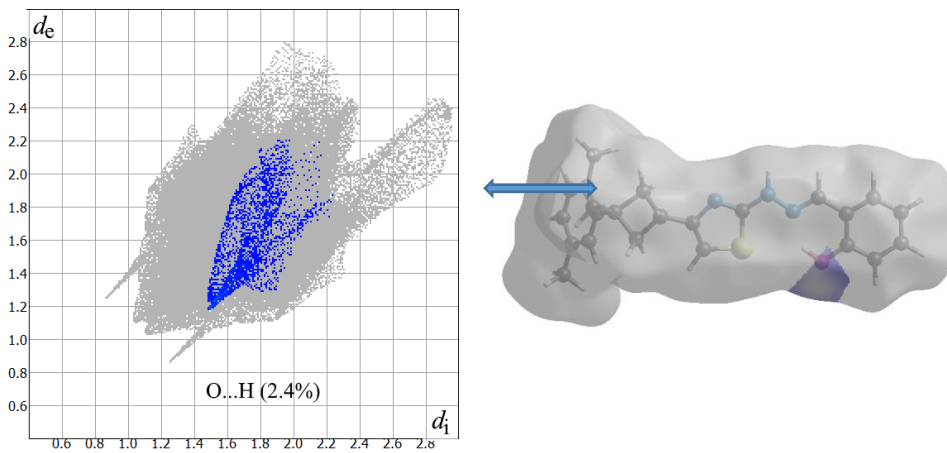


Şekil 5. Kristalin (a) d_{norm} (b) şekil indeksi ile haritalandırılmış Hirshfeld yüzeyleri

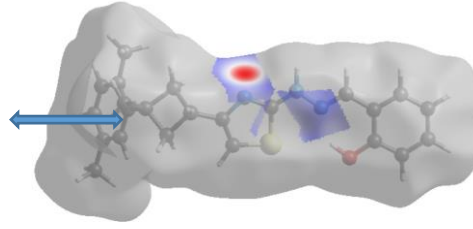
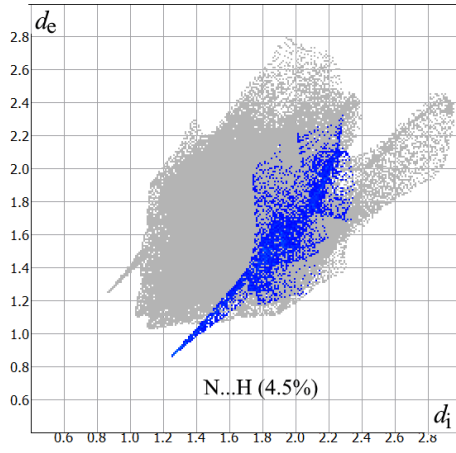
2D parmak izi moleküller arasındaki tüm etkileşimlerin temas tipini tanımlamanın ve özetlemenin bir yolunu temsil eder (Tankov ve Yankova, 2019). Şekil 6'da verilen 2D parmak izi grafikleri kristaldeki H...H, O...H, N...H ve C...H etkileşimlerinin varlığını ortaya koymaktadır. H...H etkileşimi Hirshfeld yüzeyindeki toplam etkileşimin 58.4 %'üne, C...H/H...C etkileşimleri 11 %'ine, N...H/H...N etkileşimleri 4.5 %'ine ve O...H/H...O etkileşimi ise 2.4 % oran ile en düşük katkıyı sağlamıştır.



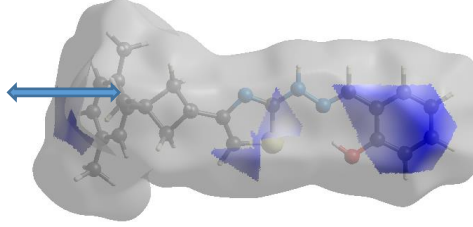
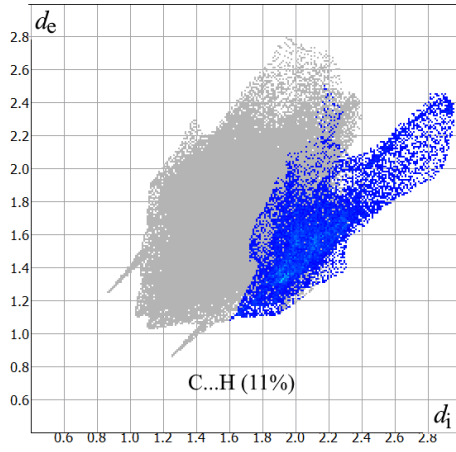
(a)



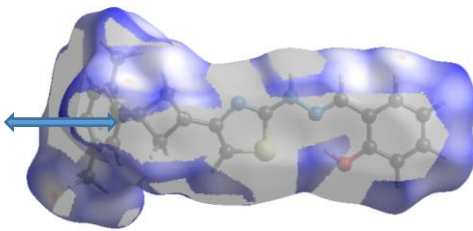
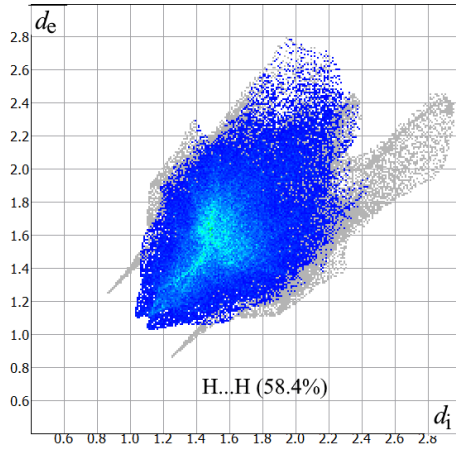
(b)



(c)



(d)

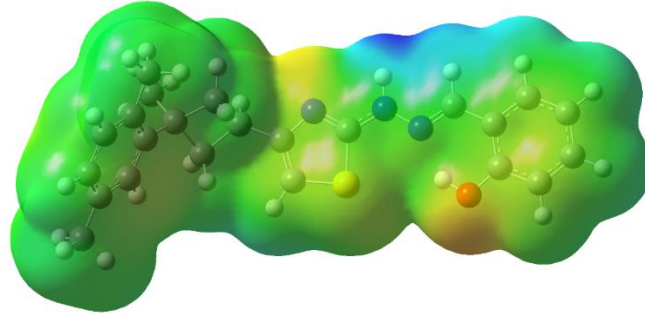


(e)

Şekil 6. Kristalin (a) Tüm Etkileşimleri (b) O...H/H...O %2.4, (c) N...H/H...N %4.5 (d) C...H/H...C %11, (e) H...H %58.4

MEP haritalaması, moleküler yapıların fizikokimyasal özellik ilişkileri ile araştırılmasında çok yararlıdır (Fleming ve Wiley, 1976). MEP yüzeyinin renk şemasında kırmızı renk kısmen negatif yük veya elektron bakımından zengin, mavi renk ise kısmen pozitif yük veya elektron eksikliği, sarı renk ise hafif elektron bakımından zengin ve açık

mavi renk ise hafif elektron eksik bölgelerini temsil eder. Şekil 7'de görüldüğü gibi, molekülün negatif bölgeleri, N1, S1 ve O1 atomları etrafında bulunurken, pozitif bölgeler, H atomları etrafında olup özellikle N2 atomuna bağlı H2 atomu çevresinde yoğun şekilde oluşmuştur. Bu sonuçlardan, H2 atomunun en güçlü elektrofil özelliği ve N1, S1 ve O1 atomlarının ise en güçlü nükleofil özellik göstereceğini söyleyebiliriz.



Şekil 7. (a) Kristalin MEP yüzey analizi gösterimleri

4. SONUÇ

Literatürde sentezlenen $C_{23}H_{25}N_3OS$ kristalinin moleküler yapısı X-ışınları yöntemi ile aydınlatılmıştır. Kristalin bazı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) hem X-ışınları hem de periyodik sınır şartları (PBC) altında katı fazında DFT kuantum kimyasal yöntemi ile hesaplandı. Kristalin d_{norm} ve şekil indeksi Hirshfeld yüzeyleri hesaplanarak molekülde meydana gelen hidrojen bağı ve π - π etkileşimleri incelenmiştir, Hirshfeld yüzeyi ile 2D parmak izi grafikleri ile moleküller arasındaki tüm etkileşimler detaylı olarak aydınlatılmıştır. MEP haritası ile de elektrofilik ve nükleofilik bölgeler belirlenmiş, O1, S1 ve N1 atomlarının nükleofil, H2 atomunun ise elektrofil özelliği en fazla göstereceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Agrawal, Y., Talati, J., Shah, M., Desai, M., & Shah, N. (2004). Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Corrosion Science*, 46, 633-651.

Alam, M. S., & Lee, D.-U. (2017). Spectral (FT-IR, FT-Raman, UV, and fluorescence), DFT, and solid-state interaction analyses of (E)-4-(3, 4-dimethoxybenzylideneamino)-1, 5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3 (2H)-one. *Journal of Molecular Structure*, 1128, 174-185.

Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.

Cukurovali, A., Yilmaz, I., Gur, S., & Kazaz, C. (2006). Synthesis, antibacterial and antifungal activity of some new thiazolyldhydrazone derivatives containing 3-substituted cyclobutane ring. *European journal of medicinal chemistry*, 41, 201-207.

Doracan, B. (2017). Bazı organik bileşiklerin deneysel veterinerlik metotlarla moleküler yapılarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir.

- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136, B864.
- Foresman, J. B., & Frisch, A. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H. B., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., & Petersson, G. (2009). Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. Inc., Wallingford, CT, 200
- Fleming, I., & Wiley J. (1976). *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Sons LTD, London, pp. 879-880.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., & Dabo, I. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21, 395502.
- Galini, M., Salehi, M., Kubicki, M., Amiri, A., & Khaleghian, A. (2017). Structural characterization and electrochemical studies of Co (II), Zn (II), Ni (II) and Cu (II) Schiff base complexes derived from 2-((E)-(2-methoxyphenylimino) methyl)-4-bromophenol; Evaluation of antioxidant and antibacterial properties. *Inorganica Chimica Acta*, 461, 167-173.
- Jeong, B. G., Rim, C. P., Chae, H. N., Chio, K. H., Nam, K. C., & Cho Y. K. (1996). Synthesis and characterization of Schiff base-Cu (II) complexes derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and aliphatic diamines. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 17, 688-693.
- Ocak, Ü., Alp, H., Gökçe, P., & Ocak, M. (2006). The synthesis of new N2S2-macrocyclic schiff base ligands and investigation of their ion extraction capability from aqueous media. *Separation science and technology*, 41, 391-401.
- Reddy, K. H., Reddy, P. S., & Babu, P. R. (2000). Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper (II) with heteroaromatic derivatives and picoline. *Transition metal chemistry*, 25, 505-510.
- Sheldrick, G. M. (2015b). SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71, 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015a). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71, 3-8.
- Saeed, A., Ashraf, S., Flörke, U., Espinoza, Z. Y. D., Erben, M. F., & Pérez, H. (2016). Supramolecular self-assembly of a coumarine-based acylthiourea synthon directed by π -stacking interactions: Crystal structure and Hirshfeld surface analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1111, 76-83.
- Schiff, H. (1869). Untersuchungen über salicinderivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150, 193-200.

Tankov, I., & Yankova, R. (2019). Hirshfeld surface, DFT vibrational (FT-IR) and electronic (UV-vis) studies on 4-amino-1H-1, 2, 4-triazolium nitrate. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 581-592

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.

Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical review B*, 23, 5048.

Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11, 19-32.

Tan, Y. X., Zhang, Z. J., Liu, Y., Yu, J. X., Zhu, X. M., Kuang, D. Z., & Jiang, W. J. (2017). Synthesis, crystal structure and biological activity of the Schiff base organotin (IV) complexes based on salicylaldehyde-o-aminophenol. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 874-881

Turner, M., McKinnon, J., Wolff, S., Grimwood, D., Spackman, P., Jayatilaka, D., & Spackman, M. (2017). *CrystalExplorer17*. University of Western Australia.

Zhang, Y., Fang, Y., Liang, H., Wang, H., Hu, K., Liu, X., Yi, X., & Peng, Y. (2013). Synthesis and antioxidant activities of 2-oxo-quinoline-3-carbaldehyde Schiff-base derivatives. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 23, 107-111.

Zishen, W., Ziqi, G., & Zhenhuan, Y. (1990). Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanine Schiff base complexes of copper (II), zinc (II), nickel (II) and cobalt (II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 20, 335-344.