

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**(2,2-DİMETİLPROPAN-1,3-DİİLBİS{İMİNO[(2-
HİDROKSİFENİL)METANDİİL}}
BİS(FOSFİNİK ASİT)' İN
YAPISAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap ÇİNAR
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Organik Kimya
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Metin KOPARIR
EYLÜL—2017

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(2,2-DİMETİLPROPAN-1,3-DİİLBİS{İMİNO[2-
HİDROKSİFENİL)METANDİİL]}BİS(FOSFİNİK ASİT)' İN YAPISAL
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap ÇİNAR

(132117101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Ağustos 2017

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Eylül 2017

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Metin KOPARIR (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet CANSIZ (F.Ü)

Prof. Dr. Ahmet ÇETİN (B.Ü)

EYLÜL—2017

ÖNSÖZ

Günümüzdeki mevcut teorik hesaplama metotları ile moleküllerin birçok özelliği deney yapmaksızın hesaplama yoluyla belirlenebilmektedir. Yapılan bu hesaplamalar ile gerçek koşullarda var olamayacak veya elde edilememiş moleküllerin birçok yapısal özelliği, teorik yöntemler kullanmak suretiyle aydınlatılabilmektedir. Bu kapsamda sentezlemiş olduğumuz maddelerin farklı disiplinlerde yeni araştırma konuları oluşturacağını düşünmekteyiz.

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Metin KOPARIR danışmanlığında hazırlanarak, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışmanın seçimi, planlanması, yürütülmesi ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım süresince benden her türlü anlayış ve ilgiyi esirgemeyen, bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, kendisiyle çalışma fırsatına sahip olduğum için kendimi şanslı hissettiğim, saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Metin KOPARIR' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen, ilgi ve alakasını esirgemeyen, Cahit ÖREK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca beni bugünlere getiren, çalışmalarım süresince desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Serap ÇİNAR

Eylül—2017

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

SAYFA NO

ÖNSÖZ.....	ii
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLoların DİZİNİ.....	x
SEMBOLLER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları.....	1
1.1.1. Schiff Bazların Sentezi.....	2
1.1.2. Schiff Bazlarının Bazı Türevleri.....	4
1.1.3. Schiff Bazlarının pH Çalışma Aralığı.....	5
1.1.4. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....	6
1.1.5. Sulu Ortamın Etkisi.....	6
1.1.6. Schiff Bazlarında Tautomeri.....	7
1.1.7. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri.....	7
1.1.7.1. UV-Vis.....	7
1.1.7.2. IR.....	8
1.1.7.3. NMR.....	9
1.1.8. Schiff Bazlarının Bazı Kimyasal Reaksiyonları.....	10
1.1.8.1. Hidroliz.....	10
1.1.8.2. Tuz Oluşumu.....	10
1.1.8.3. Halojenleştirilmesi.....	11
1.1.8.4. Hidrojen Siyanür (HCN) Katılması.....	11
1.1.8.5. Schiff Bazlarının İndirgenme Reaksiyonu.....	12
1.1.8.6. Schiff Bazlarının Yükseltgenme Reaksiyonu.....	12
1.2. Aminoalkilfosfinik Asitler ve Fosfinik Asitlerin Biyolojik Aktiviteleri.....	13
1.3. Hesaplamalı Kimya.....	14
1.3.1. Moleküler Modelleme.....	14
1.3.1.1. Moleküler Mekanik.....	15
1.3.1.2. Kuantum Mekanik.....	16

1.3.2. Moleküler Modellemenin Kullanım Alanları	17
1.3.3. Yük Dağılımı ve Hesaplamaları	17
1.3.3.1. Dipol Moment	17
1.3.3.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel	17
1.3.3.3. Sınır Orbitaleri.....	18
2. MATERYAL VE METOT	19
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	19
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
2.2.1. Reaktifler	19
2.2.2. Çözücüler.....	19
2.3. Deneysel Kısım	20
2.3.1. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]}) bis(fosfinik asit)' in Sentezi.....	20
2.4. Teorik Kısım.....	21
2.4.1. Gaussian 09W	21
2.4.2. Gauss View 5.0.....	21
2.4.3. Teorik Hesaplama Yöntemi.....	22
3. BULGULAR	23
3.1. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]}) bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu	23
3.2. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin frontier molekül orbital (FMO) analizi	25
3.3. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi	29
3.4. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin IR Çalışması	30
3.5. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin NMR Çalışması	32
3.6. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin çizgisel olmayan optik özellikleri.....	33
3.7. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin Mulliken atomik yük dağılımı	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
4.1. Sentezlenen C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) molekülünün analizi.....	36
4.2. FT-IR Analizi	37
4.3. NMR Analizi	38
4.4. Mulliken Yük Analizi, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Dipol Moment Çalışmaları	39
KAYNAKLAR	41



ÖZET

Bu çalışmada, (2,2-dimetilpropan1,3diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit bileşiminin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen molekülün deneysel olarak $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, FT-IR ve elementel analiz teknikleriyle karakterize edilmiş ve bazı fiziksel parametreleri belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonuçlarını desteklemek amacıyla Gaussian 09W ve GaussView 5.1 paket programları kullanılarak Density Functional Theory, DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yöntemi ile bileşimin moleküler geometrisi, IR ve NMR spektrumları teorik olarak belirlenmiştir. Molekülün enerjisi, yük dağılımı, dipol moment, moleküler elektrostatik potansiyeli ve HOMO ve LUMO sınır moleküler orbitalleri hesaplama yoluyla ekstra elde edilmiştir. Çalışma sonunda teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılarak, aralarındaki uyum tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen teorik değerlerin deneysel sonuçlar ile büyük uyum gösterdiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, fosfinik asit, teorik kimya.

SUMMARY

STRUCTURAL INVESTIGATION OF (2,2-DIMETHYLPROPANE-1,3-DIYLBIS{IMINO[(2-HYDROXYPHENYL) METHANEDIYL]})BIS(PHOSPHINIC ACID)

In this study, (2,2-dimethylpropane1,3-diylbis{imino[(2-hydroxyphenyl)methanediyl]})bis (phosphinic acid) the compound syntheses was made. The synthesized molecule is characterized experimentally $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, FT-IR and based on elemental techniques. As a result of this, physical parameters are determined. In order to support experimental results, the molecular geometry and spectrums of the compound, IR and NMR are revealed theoretically using Gaussian 09W and Gauss View 5.1 package and with the help of Density Functional Theory. The energy, load distribution, dipole moment, molecular electrostatic potential and limit molecular orbits (HOMO and LUMO) are obtained through calculating. At the end of the study the harmony between them is confirmed comparing theoretic and experimental results. As a consequence of these results, it has been revealed that the theoretic values and experimental results had a great harmony.

Keywords: Schiff base, phosphinic acid, theoretic chemistry.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Aminlerin karbonil bileşikleriyle verdiği kondenzasyon tepkimesi	3
Şekil 1.2. Aldimin mekanizması	3
Şekil 1.3. Ketimin mekanizması.....	3
Şekil 1.4. Hidrazon oluşumu	4
Şekil 1.5. Oksim oluşumu	4
Şekil 1.6. Semikarbazon oluşumu	4
Şekil 1.7. Tiyosemikarbazon oluşumu	5
Şekil 1.8. Schiff Bazlarının asit katalizli reaksiyonu	5
Şekil 1.9. Schiff Bazlarının baz katalizli reaksiyonu.....	6
Şekil 1.10. o-hidroksi grup içeren Schiff Bazlarından görülen tautomerik yapılar.....	7
Şekil 1.11. Schiff Bazlarının hidroliz reaksiyonu	10
Şekil 1.12. Schiff Bazlarının tuz oluşumu reaksiyonu	11
Şekil 1.13. Schiff Bazlarının halojenizasyonu	11
Şekil 1.14. Schiff Bazlarının HCN katılma reaksiyonu	12
Şekil 1.15. Schiff Bazlarının indirgenme reaksiyonu.....	12
Şekil 1.16. Schiff Bazları aldiminlerin yükseltgenme reaksiyonu	13
Şekil 1.17. Schiff Bazları ketiminlerin yükseltgenme reaksiyonu	13
Şekil 1.18. 1-aminoalkilfosfinik asitlere ait genel yapı	13
Şekil 2.1. (2,2-dimetilpropan-1,3-diilbis{ imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) 'in sentez reaksiyonu.....	21
Şekil 3.1. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin FT-IR spektrumu	23
Şekil 3.2. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 3.3. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğininin ¹³ C-NMR spektrumu.....	24
Şekil 3.4. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	24
Şekil 3.5. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri	26
Şekil 3.6. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin rr formunun HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri.....	27
Şekil 3.7. C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₆ P ₂ (i) bileşiğinin ss formunun HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri.....	28

Şekil 3.8. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) molekülüne ait teorik geometrik yapı	29
Şekil 3.9. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) molekülüne ait MEP haritası.....	30
Şekil 3.10. B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış IR spektrumu	31
Şekil 4.1. Schiff bazının oluşumuna ait genel mekanizması	36
Şekil 4.2. Aminofosfinik asitlerin oluşumuna ait genel mekanizması	37
Şekil 4.3. Oluşacak ürünün olası konfigürasyonları.....	37
Şekil 4.4. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) molekülünde dipol moment vektörünün yönü	39



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Schiff Bazlarının UV-Vis spektrumları.....	8
Tablo 1.2. Schiff Bazları ve diğer grupların IR spektrumlarındaki frekansları.....	9
Tablo 3.1. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) bileşiğinin titreşim modlarının hesaplanması	31
Tablo 3.2. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) bileşiğinin deneysel ve teorik hesaplanan NMR spektrum değerleri	32
Tablo 3.3. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) bileşiğinin rr ve ss formlarındaki hesaplanan NMR spektrum değerleri	33
Tablo 3.4. Gaz ve çözelti halinde bileşikteki mulliken atomik yük değişimleri	35

SEMBOLLER DİZİNİ

B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Lee Yang Parr modeli
HF	Hartre-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı
SCF	Öz Uyumlu Alan
R	Raman
IR	Infrared
DMSO	Dimetil Sülfoksit
CDCl ₃	<i>d</i> -Kloroform+
DMF	Dimetil Formamid
CCl ₄	Karbontetraklorür
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları

İlk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir [1]. Değişken ve çok esnek yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve onların kompleksi sentezlenip incelenmiştir [2].

Schiff bazları barındırdıkları kimyasal ve biyolojik özelliklerinden dolayı yoğun ilgi çekicidir. Schiff bazlarının çoğu antibakteriyel, antioksidan ve antikanser özelliğe sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı çoğu önemli ilaç maddesinin sentezinde çıkış maddesi olarak tercih edilmiştir [3,4]. Ayrıca metal bağlama yeteneğinden ötürü koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanımı oldukça yaygındır [5].

Kompleks bileşiklerinin sahip oldukları özellikleri kullanılan metal ve liganda bağlı olarak değişir. Kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, iyonlaşma gerilimi ve yükü kompleksin kararlılığını değiştirir [6].

Schiff bazında kullanılan ligandlar ve bu ligandların kompleks yapıları ve katalitik ve biyolojik uygulamaları ile de çokça araştırmalar yapılmıştır [7, 8, 9, 10, 11].

Kompleks bileşikleri biyolojik sistemler için çok fazla önemlidir. Kandaki O₂ taşıma özelliğinden dolayı önem taşıyan hemoglobin, bitkilerde O₂ üretmesinde etkili olan klorofil, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂ gibi bileşikler biyolojik sistemlerdeki önem taşıma derecesi yüksek olan kompleks bileşiklerdir [12]. Schiff bazları da kompleks bileşikler sentezinde, askorbik asit, serbest oksijen, aminoasitler ve katekol gibi önemli moleküllerin oksidasyonunda büyük rol oynamaktadır [13, 14].

İlerleyen süre zarfında bazı metal kompleksleri, ilaç sanayisinde, hastalıkların tedavisinde önem kazanmıştır. Özellikle antikanser özelliğinin keşfedilmesinden sonra kükürt içeren kompleksler ilgi odağı olmuştur [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Ayrıca organizmalar için önemli α -aminoasitlerin elde edilmesinde rol oynayan Schiff bazlarının ve bazı metal komplekslerinin rolü, bulundurmış oldukları antimikrobiyal ve antitümör aktiviteleri nedeni ile büyük öneme sahiptirler[21]. Antikanser aktivitesi özelliğinden ötürü de tıp dünyasında kanserle mücadelede çıkış maddesi olarak tercih edildiğinden çeşitli araştırmalar yapılmaktadır [22]. Aynı zamanda Schiff bazlarının antiviral etkileri barındırdığı da keşfedilmiştir [23].

Schiff bazlarının meydana gelmesinde ortam pH'ı, konsantrasyonlar, çözücü türleri, stokiyometrik katsayı oran, katalizör ve sıcaklık etkisi gibi benzeri etmenler büyük etki etmektedirler. Ayrıca oluşumunda katkısı olan amin ve karbonil bileşenlerin cinsine bağlı olarak da şartlar değişmektedir. Uygun değerlere ulaşılmadıkça Schiff bazının hidroliz olma olasılığı artar. Ayrıca susuz ortamlar çalışılması genellikle daha doğrudur.

1.1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

Aldehit veya ketonların primer aminlerle uygun koşullarda reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Yapısında imin bağı (C=N) bulunduklarından dolayı azometin bileşikler olarakta bilinirler [1].

Bu reaksiyon farklı şartlarda örneğin;

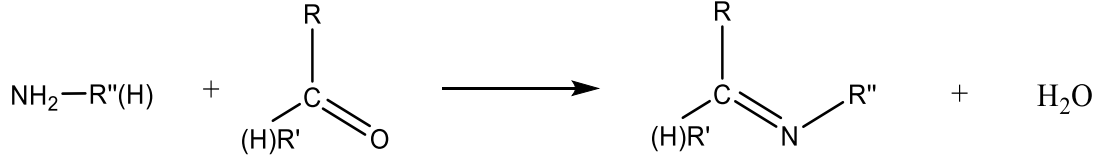
- Katı keton eriği üzerinden gaz halindeki birincil amini geçirerek,
- Aminlerin aldehitlerle herhangi bir çözücü ve kataliz olmadan direk reaksiyonundan,
- Bazı aldiminlerin hazırlanışında kaynama noktası düşük çözücü ile suyun azeotrop yapısı oluşturarak ortamı terk ettirilmesiyle,
- Su fazındaki aminlerin ketonlarla doğrudan reaksiyonundan,
- NaOH ve KOH katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilerek,
- Yüksek sıcaklık ve basınçta ortama baz ilave edilerek,
- Asidik reaktiflerin örneğin p-toluen sulfonik asit, metan sulfonik asit veya titanyum tetraklorit varlığında dehidrasyon ile gerçekleşebilir.

Bu yolla imin oluşumu iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta; nükleofilik özellik barındıran amin kısmı (+) yük taşıyan karbonil grubuna kısmına katılır. Katılma sonrası azot bir proton kaybeder ve azottan ayrılan proton oksijene bağlanır. İkinci basamakta ise OH grubu protonlanarak suya dönüşür ve ortamdan ayrılır ve amin elde edilir. [24].

Genelde ketonlar, aldehitlere göre oldukça yavaş tepkimeye girdiklerinden ısıtma anında toryum dioksit (ThO₂) ve çinko klorür (ZnCl₂) gibi ısıtılmış katalizör üzerinden buhar fazındaki maddelerin geçirilmesiyle reaksiyon gerçekleştirilir [25].

Reaktif olarak NH₃ kullanılarak yapılan –imin bileşikleri kolaylıkla polimerleşme

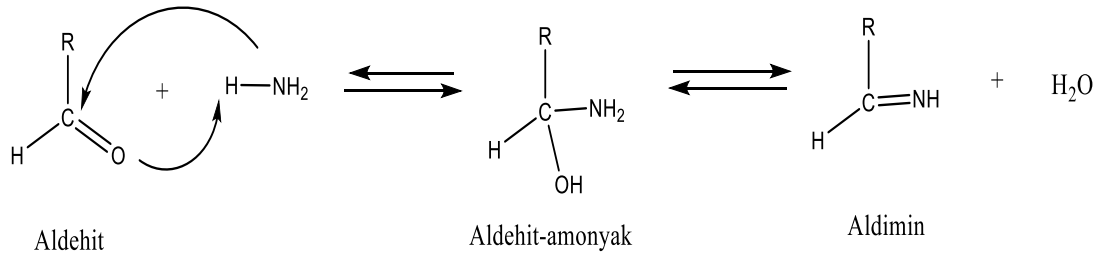
özelliklerinden ötürü primer amin kullanılarak yapılan -imin bileşiklerine göre daha kararsızdır.



Şekil 1.1. Aminlerin karbonil bileşikleriyle verdiği kondenzasyon tepkimesi

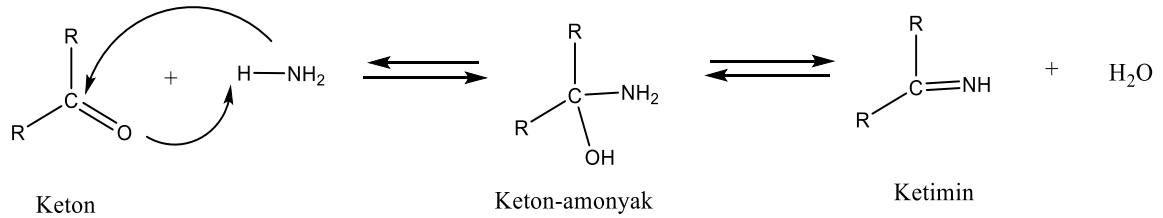
Schiff bazları, karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak isimlendirilebilir.

Aldehit durumunda ilk katılma ürünü aldehit-amonyak molekülünden su ayrılarak aldimin meydana gelir.



Şekil 1.2. Aldimin mekanizması

Keton durumunda ilk katılma ürünü keton-amonyak molekülünden su ayrılarak ketimin meydana gelir.



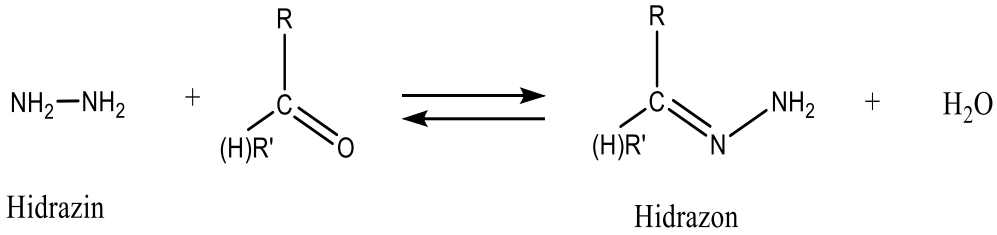
Şekil 1.3. Ketimin mekanizması

Karbonil-amonyak ve -imin bileşikleri dengede bulunurlar, ancak kararsız olduklarından yalıtılamazlar.

1.1.2. Schiff Bazlarının Bazı Türevleri

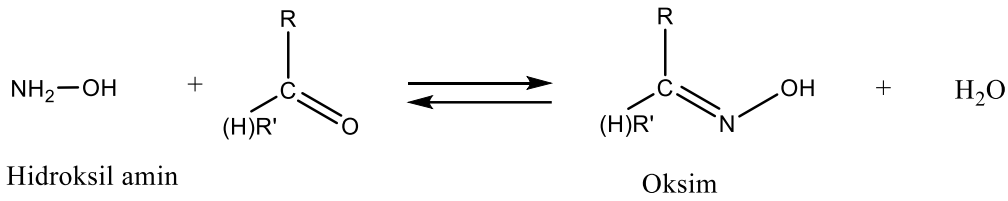
Kullanılan reaktiflere göre schiff bazlarını türevlendirebiliriz.

- Reaktif olarak hidrazinler kullanılırsa hidrazonlar oluşur.



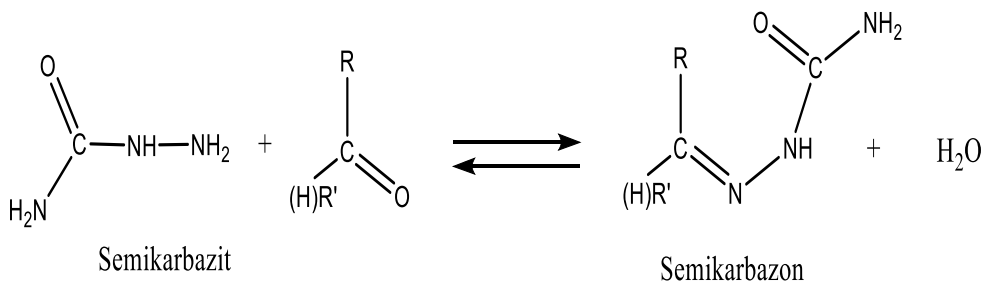
Şekil 1.4. Hidrazon oluşumu

- Reaktif olarak hidroksil aminler kullanılırsa oksimler oluşur.



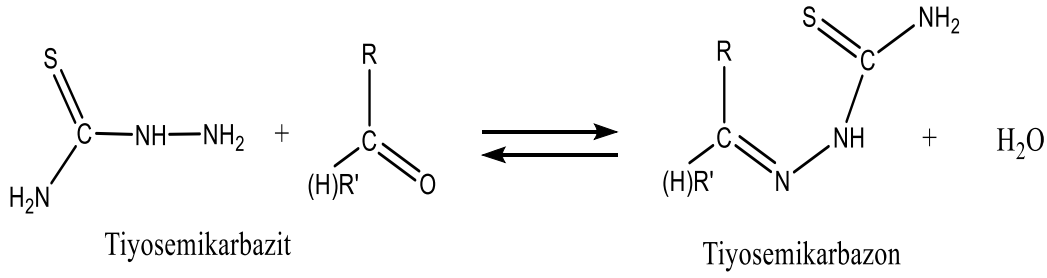
Şekil 1.5. Oksim oluşumu

- Reaktif olarak semikarbazitler kullanılırsa semikarbazonlar oluşur.



Şekil 1.6. Semikarbazon oluşumu

- Reaktif olarak tiyosemikarbazitler kullanılırsa tiyosemikarbazonlar oluşur.



Şekil 1.7. Tiyosemikarbazon oluşumu

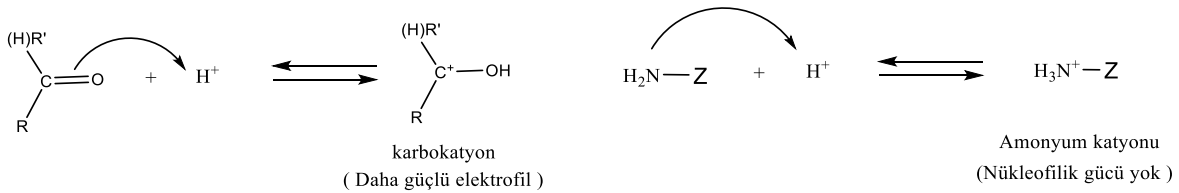
Bunların hepsi $-\text{N}=\text{C}$ bulundurduğundan dolayı azometin bileşikler sınıfına girerler.

1.1.3. Schiff Bazlarının pH Çalışma Aralığı

Asitlerin ve bazların birbirine zıt etkilerinden dolayı, derişik asitli ve derişik bazlı ortamlarda karbonil kondenzasyon reaksiyonları gerçekteşmez. Schiff bazları için uygun pH çalışma aralığı 3-4 civarında olmalıdır. Çünkü;

Asit katalizörlüğünde;

Asitler aldehit veya ketonun karbonil oksijenine proton bağlayarak karbokatyon oluşumuna yol açar ve elektrofilik gücü arttırırlar; amonyağın türevi olan kondenzasyon reaktiflerine ise ters etki yaparlar. Azot üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftine proton bağlayarak amonyum katyonu oluşturur. Böylece nükleofilik gücü yok ederler [26].

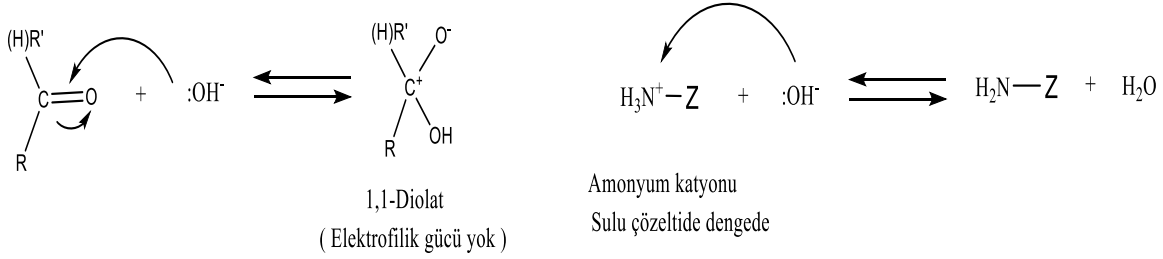


Şekil 1.8. Schiff bazlarının asit katalizli reaksiyonu

Baz katalizörlüğünde;

Bazlarda durum tam tersidir. Aldehit ve ketonun karbonil karbonuna katılarak

elektrofilik gücü yok ederler. Reaktifin su ile etkileşmesiyle bir dengeye kadar oluşan ve nükleofilik gücü olmayan amonyum katyonundan proton alarak nükleofilik gücü arttırmaları [26].



Şekil 1.9. Schiff bazlarının baz katalizli reaksiyonu

1.1.4. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Azot atomunda substitüenti bulunmayan küçük molekül ağırlıklı alifatik iminler kolaylıkla polimerleşirler ve bu özelliğinden ötürü bu iminler hakkında literatürlerde çok az bilgi verilmektedir.

Kaynaklarda formaldiminle, (CH₂=NH), ilgili hiçbir bilgiye rastlanmazken, formaldimin elde etmek için kullanılan tüm reaksiyonlar aromatik heksametilentetramin [(CH₂)₆N₄] bileşimini oluşturmuşlardır. Asetaldimin (CH₃CH=NH) sıvı olarak elde edilmiştir ancak yüksek sıcaklıklarda katı trimere dönüştüğünden kaynama noktası belirlenememiştir. Benzaldimin (PhCH=NH) kararsız bir yağ iken, benzofenon imin (Ph₂C=NH) kararlı bir yapıya sahiptir. Azot atomunun substitüsyonu iminlerin kararlılığını fark edilir miktarda artırır. İminler, karşılıkları olan aminlere göre daha az baziktirler [24].

1.1.5 Sulu Ortamın Etkisi

Birincil aminler ve karbonil bileşiklerinin reaksiyonundan meydana gelen N-aril ve alkil substitüe imin formundaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu çözeltilerde kaymaya elverişlidir. α- pozisyonunda substitüent taşımayan aldehitler genelde aminlerle iyi kondenzasyon reaksiyonu vermezler. Çünkü bu iminler daha sonra dimerik ya da polimerik

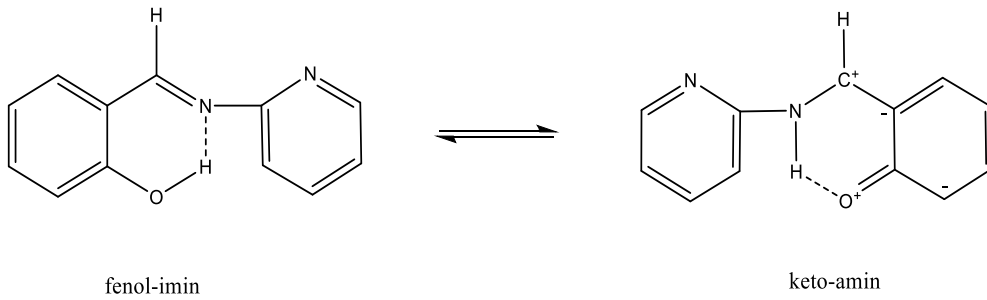
kondenzasyona kadar ilerlerler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler iyi kondenzasyona sahiptirler.

Aromatik aldehitler kolay kondenzasyona uğrarlar. Ketonlar aldehitlerden imin verme konusunda daha az reaktifirler. Ketonlardaki sterik engel sistemi formun reaktivitesini azaltır [27].

1.1.6. Schiff Bazlarında Tautomeri

Atomların birbirlerine göre durumunun değiştiği yapılara tautomer denir. İmin grubunda bulunan azotun nükleofil oluşu özelliği Schiff bazlarında oldukça lokal bir tautomerizm olmasına neden olur. Bu tautomerleşme de karbondaki proton diğer karbona iletilir [28].

Schiff bazlarının bazıları keto-enol tautomerizm gibi proton transferinin söz konusu olduğu tautomerik özellik göstermektedir. Genellikle orto hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan bu özellikteki bileşiklerde keto-amin ve fenol-imin olmak üzere iki tür tautomerik form vardır [29]. Schiff bazlarda keto-amin ve fenol-imin tautomerizmi, bileşiklerin biyolojik aktivite göstermeleri biyolojik sistemlerde büyük rol oynamalarına sebep olur [30, 31].



Şekil 1.10. o-hidroksi grup içeren Schiff bazlarında görülen tautomerik yapıları

1.1.7. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

1.1.7.1. UV-Vis

C=N sistemi ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil

gruplarıyla konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonların anilleri genellikle sarı renklidirler [32].

Schiff bazlarının UV-görünür bölge spektrumları, azometin grubunun yük aktarım mekanizmasında bandların ve ortohidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki intramoleküler hidrojen bağının gözlenebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Fakat, Schiff bazlarının çeşitlilik göstermesi ve eklenen grupların spektrum bandlarını etkilemesi söz konusudur.

n \rightarrow π^* geçişleri	280-400 nm
hidrojen bağı	400 nm
π - π^* geçişleri	210-272 nm
C=N grubu	

Tablo 1.1. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları

1.1.7.2. IR

Schiff bazlarının IR spektrumları C (karbonun)'nin alifatik(C-H_{al}), aromatik(C-H_{ar}) gruplarla, azotla (C=N) ve OH(C-OH) ile yaptığı bağların incelenmesi ve spektrum karakterlerinin gözlenebilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Azometin grubu taşıyan çok sayıda bileşiğin incelenen IR spektrumlarında karbondan ve azotta değişik süstitüentler bulunmasına ve konjugasyona göre C=N gerilim bandının 1610-1670 cm⁻¹ arasında çıktığı gözlenmektedir. Witkop aromatik Schiff bazlarında C=N gerilim bandının 1626-1639 cm⁻¹ arasında olduğunu kanıtlamıştır [33].

IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek oldukça mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda 1550-1500 cm⁻¹ ve 1360-1290 cm⁻¹ bölgesinde iki kuvvetli absorpsiyon gösterir. Molekül içi

hidrojen bağı sistemlerde 3200-2500 cm^{-1} arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken moleküller arası hidrojen bağı sistemlerde 3550-3450 cm^{-1} arasında absorpsiyon görülebilmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde meydana gelirken, aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600-1585 cm^{-1} ve 1500-1400 cm^{-1} bölgesinde ve CH_2 için alifatik C-H asimetric gerilmesi 2926 cm^{-1} ve simetric C-H gerilmesi 2853 cm^{-1} , CH_3 için asimetric C-H gerilmesi 2962 cm^{-1} ve simetric C-H gerilmesi 2872 cm^{-1} gözlenir [34, 35, 36, 37].

Ar-CH=N-Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi yoğun bir şekilde artmıştır. Moleküller incelendiğinde 1637-1626 cm^{-1} bölgesinde frekans verdiği saptanmıştır. Cloughert, Sousa ve Wyman inceledikleri on yedi anil'in frekans sıklığını 1631-1613 cm^{-1} bulmuşlardır. Sodyum borhidrit ile N-benzilanilin'lerin benzerliği seçilen bileşikler azaldığı zaman absorpsiyonun gözden kaybolması yüzünden band aralığı elde edilememiştir [38].

Grup	Titreşim Frekansı, cm^{-1}
C=N	1630-1600 cm^{-1}
N-H	3500-3350, 1600 cm^{-1}
C=O	1750-1650 cm^{-1}
C-N	1400 cm^{-1}
C=C	1610-1670 cm^{-1}

Tablo 1.2. Schiff Bazları ve diğer grupların IR spektrumlarındaki frekansları

1.1.7.3. NMR

Aromatik imin bileşiklerinin NMR çalışmaları, hidroksi grubu ve azot arasındaki hidrojen bağı ile ilgilidir. Ancak Hammett, σ sabitiyle imin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkileriyle ve aldehit grubunun bulunduğu halkadaki para konumundaki

substituentlerle bir ilişkisinin olduğu saptanmıştır. İmin bileşiklerinin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para konumundaki substitusyonunun, substituentlerin konjugatif etkisiyle aynı doğrultuda imin protonunun kimyasal kaymasında farklılık oluşturduğunu belirtir.

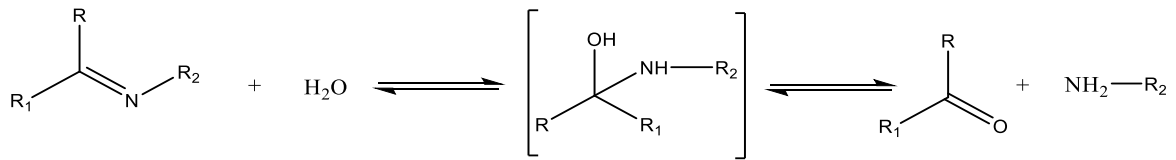
Jeong ve arkadaşları sentezledikleri 1,2- bis(naftilidenimino)ethane” isimli Schiff bazına ait ^1H - ^{13}C NMR spektrumlarında imin protonunu 9,16 ppm, karbonunu ise 177,6 ppm de saptamışlardır [39].

1.1.8. Schiff Bazlarının Bazı Kimyasal Reaksiyonları

Schiff bazlarının çeşitli reaksiyonları vardır. Burada sadece birkaç reaksiyona değinilecek.

1.1.8.1. Hidroliz

Schiff bazı bileşiklerinin hidroliziyle başlangıç reaktantlarını oluşturabiliriz. Hidroliz reaksiyonu meydana gelirken birinci kademede ara ürün olan karbinolamin bileşiği oluşur ve ikinci kademede karbinolamin ara ürünü parçalanarak aldehit ya da keton ile amin ürününü oluşturur. Hidroliz reaksiyonun tepkime hızı ilk kuvvetine bağlıdır. Ve bu reaksiyonlar asit katalizörlüğünde gerçekleşir [40].

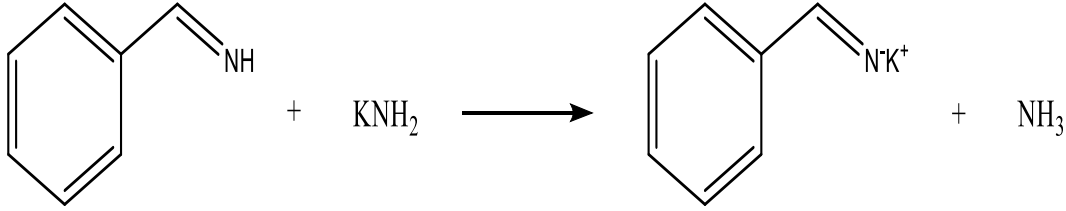


Şekil 1.11. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu

1.1.8.2. Tuz Oluşumu

Schiff bazları mineral asitlerle tuz oluştururlar. Fakat oluşan bu tuzun hazırlanması ya

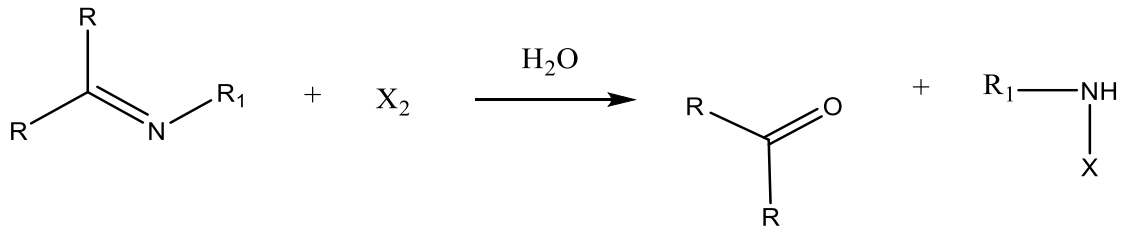
da suda tutulması çok zordur. Azot atomunda substitüenti bulunmayan azometin bileşikleri bazlarla da tuz oluşturabilirler. Azometin bileşiklerin Mg ve Li tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu oluştuğu iyi bilinmektedir. Ayrıca benzaldimin (PhCH=NH), potasyum amid (KNH₂) ile reaksiyona girdiğinde potasyum tuzu ortaya çıkmaktadır [24].



Şekil 1.12. Schiff bazlarının tuz oluşumu reaksiyonu

1.1.8.3. Halojenleştirilmesi

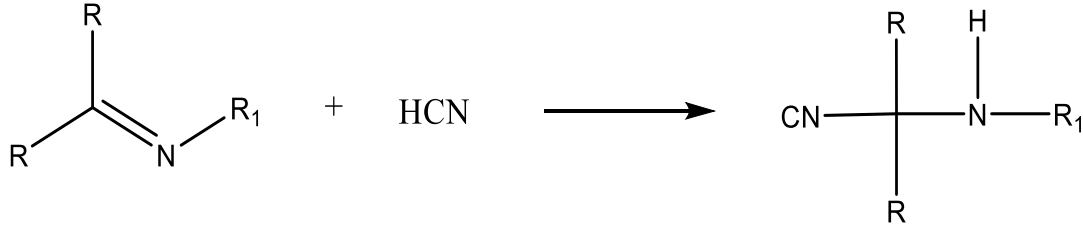
Schiff bazlarının halojenleştirilmesi işlemi serbest halojenler, alkil hipokloritler veya hipoklorik asit ile gerçekleşmektedir. Ancak oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar reaktiflerin yapısına da bağlıdır. N-susbtitüe aldiminler ile serbest halojenler katılma ürünleri oluşturmaktadırlar. Oluşan ürünler su ile aldehit ve haloamine kolaylıkla hidroliz olabilmektedir.



Şekil 1.13. Schiff bazlarının halojenizasyonu

1.1.8.4. Hidrojen Siyanür (HCN) Katılması

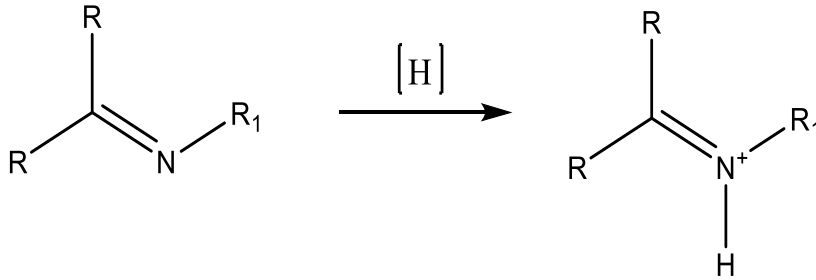
Schiff bazlarına HCN eklenmesi sonucu reaksiyon hızlı gerçekleşen bir reaksiyon halini alır ve sonucunda α-amino nitriller oluşur. Bu tepkime Strecker α-amino asit sentezinin başlangıcıdır [24].



Şekil 1.14. Schiff bazlarının HCN katılma reaksiyonu

1.1.8.5. Schiff Bazlarının İndirgenme Reaksiyonu

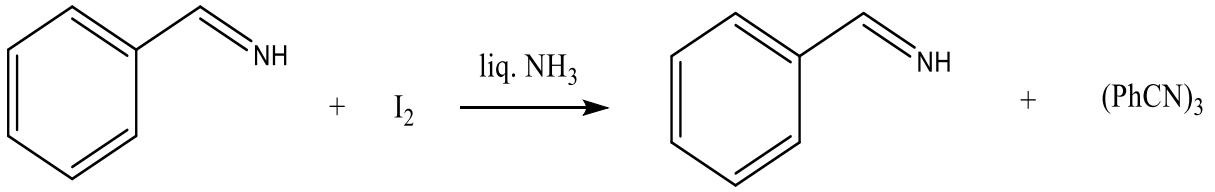
Çoğunlukla ikincil aminlerin oluşumu ile pozitif sonuç verir ve bu tepkime organik kimyada tercih edilen önemli bir hazırlayıcı tepkimedir. Bu reaksiyon sodyum ve alkol, katalitik hidrojenasyon, alüminyum amalgam, elektroliz, merkaptanlar, sodyum borohidrid (NaBH_4), magnezyum ve magnezyum iyodür, formik asit, lityum alüminyum hidrid vb. yöntemler ve reaktifler kullanarak gerçekleştirilebilmektedir [24].



Şekil 1.15. Schiff bazlarının indirgenme reaksiyonu

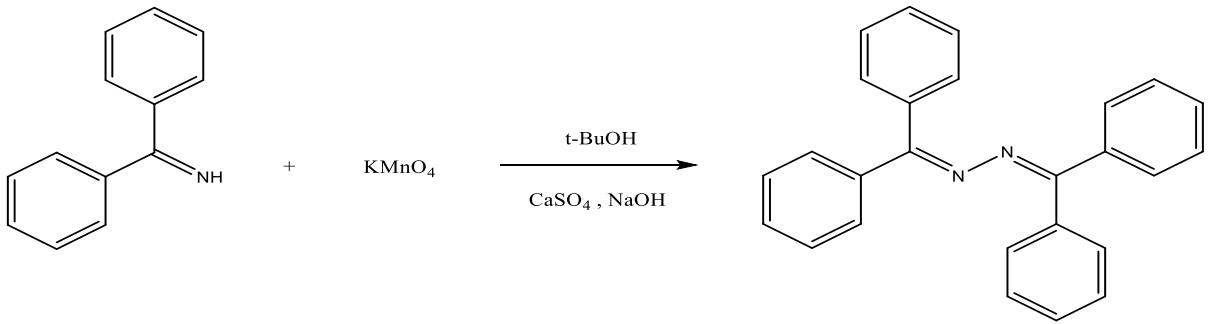
1.1.8.6. Schiff Bazlarının Yükseltgenme Reaksiyonu

Aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler ancak aldiminler hidrolize uygun bileşikler olduklarından yükseltgenme reaksiyonlarını susuz ortamda gerçekleştirmek gerekmektedir [41]. Ayrıca oksijen ile serbest zincirleme radikal reaksiyonu sonucunda nitrillere yükseltgenebilmektedir [24].



Şekil 1.16. Schiff bazları aldiminlerin yükseltgenme reaksiyonu

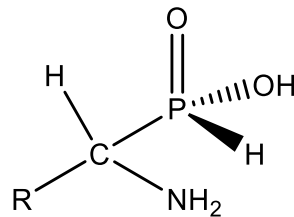
Ketiminlerin yükseltgenmesi ile peroksitler ile gerçekleşir. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanıldığında ketone ve nitrozo dimer oluşabilmektedir. Azot atomu substitue olmamış ketiminler KMnO₄ varlığında azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşürler.



Şekil 1.17. Schiff bazları ketiminlerin yükseltgenme reaksiyonu

1.2. Aminoalkilfosfinik Asitler ve Fosfinik Asitlerin Biyolojik Aktiviteleri

Gösterdikleri ilginç ve yararlı özelliklerinden dolayı önemli bileşikler olan aminoalkilfosfinik asitler 1-amino karboksilik asitlerin fosfinik asit analoglarıdır. α-Aminofosfinik asitlerin farmakolojik olarak aktif olma özellikleri vardır lakin 1-aminoalkilfosfonik asit türevlerine göre üzerinde daha az çalışmalar yapılmıştır. α-aminoalkilfosfinik asit türevleri antibakteriyel herbisit ve antimantar faaliyetler gibi biyolojik aktivite potansiyeline sahiptirler [42,43,44].



Şekil 1.18. 1-Aminoalkilfosfinik asitlere ait genel yapı

Fosfinik asitler, biyolojik rollerinden dolayı önemli bileşiklerdir [45]. α -süstitüte fosforil türevlerinin sentezi, enzim inhibitörü, antimetabolit ve antibiyotik [46] gibi geniş bir biyolojik çalışma alanına sahiplerdir. Fosfinik asitler arasında α -aminoalkilfosfinik türevleri, antibakteriyel [46], herbisit [47] ve antimantar [48] gibi özelliklerinden ötürü çok önemli biyolojik önemleri vardır.

Proteolitik enzimler, peptit substratlarından bir amid bağı koparma özelliklerinden dolayı ilaç tasarımında ve geliştirmesinde en dikkat çekici hedeflerin başında gelen bir gruptur [49,50].

1.3. Hesaplmalı Kimya

1.3.1. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme; fizik yasalarından hareketle bir molekülün özelliklerinin bilgisayarla hesaplanması olarak tanımlanan fiziksel bir modellemedir. Bilim adamlarının uzun sürelerce ve herhangi bir sonuç garantisi olmadan laboratuvarlarda çalışarak ulaşabilecekleri fiziksel deneylerin sonuçlarını, teknolojik gelişmenin en büyük gücü olan bilgisayarlarca çok ucuz ve hızlı bir şekilde hesaplanması ihtiyaçları oluşmuştur. Bilgisayarlar kullanılarak yapılacak hesaplamalarda, fiziksel kuralların bilgisayarca bilinmesi, uygulanması ve hatta değerlendirilmesi gibi ihtiyaçlar doğmuştur. Bu yöntemleri tercih edilerek, ilerleyen bilgisayar teknolojisiyle çoğu alanda kullanılabilecek moleküllerin oluşması daha az masraflı ve daha hızlı olarak gerçekleştirilmektedir. Moleküler modelleme yöntemleri kuantum mekaniksel ve moleküler mekanik yöntemler olmak üzere iki tiptir. Moleküler mekanik yöntemleri daha çok makro moleküllere uygulanır.

Molekül Modelleme yazılımları, kimya alanıyla uğraşanlara kolaylık sağlar. Bu programlar aracılığıyla bilgisayar ekranında döndürerek moleküller farklı açılardan gözlenebilirler, izomerleri ve geometrik yapıları anlaşılabilir, enerjileri hesaplanabilir, UV, IR, NMR spektrumları çizilebilir, MO diyagramlarına dahi ulaşılabilir.

Hesaplmalı kimya teorik kimyacılar tarafından genişletilmiş matematiksel yöntemleri tercih eder ve saptanan sonuçları yorumlar, böylelikle teorik kimya ile deneysel kimya arasında bir ilişki sağlar. Hesaplmalı kimya ile kararsız, kısa ömürlü ara ürünler ve geçiş

hallerini de çalışmaya imkan sağlar. Bu şekilde, gözlemlenmesine imkan tanımayan tepkimeler ve moleküller hakkında bilgi edinilebilir.

1.3.1.1 Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik yöntemler hızlı yöntemlerdir. Enzimler gibi çok büyük molekülleri dahi kolaylıkla hesaplar. Fakat genelde normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanır ve sonuç olarak bağ oluşumu, bağ kırılması işlemlerine dair geometrileri bulamazlar. Moleküler mekanik yöntemlerin fazlasıyla parametrize olması, parametrelerin önerilen sisteme uygun olmadığı durumlarda hata oranının yüksek olmasının sebebidir.

Fakat son zamanlarda moleküler dinamik ve mekanik yöntemleri ileri kuantum mekanik yöntemlerle parametrize edilebilmektedir. Bu yöntem sayesinde protein ve çözücü sistemleri gibi büyük sistemler için ileri kuantum mekanik yöntemlere yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Fakat her sistemin özelliği farklı olduğundan ayrı parametrisasyon gerektirir ve bu işlem oldukça zahmetlidir. Bu sebeple, tekniğin kullanımı henüz yaygın değildir.

Moleküler mekanik metotlar, molekülü oluşturan atomlar arasındaki kimyasal bağ kütleye-yay modeli gibi kabul eder ve bununla birlikte uygun hesaplama yöntemleri geliştirir.

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimler AMBER, CHARM ve HYPERCHEM gibi moleküler mekanik kuralları ile açıklanabilir. Bu yöntemler yeterince hızlıdır ve temel haldeki molekülün enerjisini tam hesaplamada kullanılır. Ancak, bu yöntemle elektronik yapıyla ilgili olan özelliklere ulaşılamaz.

Moleküler mekanik modellerde atomların her biri küre, bağlar ise yay olarak kabul edilir, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir. Atomlar dikkate alınarak atomların arasındaki etkileşimler önem kazanacaktır.

Atomlar arası etkileşimler iki gruba ayrılır:

a) Kimyasal bağlarla bağlı olan atomlar arası etkileşimler;

- Burulma titreşimi,
- Açık bükülme titreşimi,
- Gerilme titreşimi,

- Düzlem dışı açı bükülmesi.

b) Kimyasal bağlarla birbirine bağlı olmayan atomlar arası etkileşmeler;

- Van der Waals etkileşmeleri
- Elektrostatik etkileşmeler.

Bunlara dahil olmayan moleküldeki açılar ve bağlar birbirinden bağımsız değildirler. Gerçekleşen bir bükülme, burkulma veya gerilme hareketi birbirine komşu bağlar ve bağ açılarıyla alakalıdır. Buna benzer çiftleşme ile oluşan etkileşmelerin enerjisi çoğunlukla saf etkileşmelerden çok daha küçüktür.

Moleküler mekaniğin avantajı, çok büyük moleküllerin modelleştirilmesidir.

Moleküler mekaniğin dezavantajı, bazı kimyasal özellikleri örneğin uyarılmış elektronik durumlarla ilgili hesaplamaları içermemesidir.

1.3.1.2. Kuantum Mekaniği

Moleküler mekanik yöntemlerin tersine, hesaplamalar kuantum fiziği yöntemleriyle yapılmaktadır ve moleküler orbital teorisi kuralları geçerlidir. Moleküller, moleküler orbitaller ve bu orbitallere bağlı dalga fonksiyonları şeklinde ifade edilirler.

Kuantum mekaniksel yöntemler yarı deneysel yöntemler, ab initio ve yoğunluk fonksiyoneli kuramı olmak üzere 3 çeşittir. Latince başlangıç anlamı taşıyan ab initio, deneysel parametreleri kullanmaz. ab initio metodunda Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) hesaplamaları uygulanır. HF-SCF hesaplamalarında elektron-elektron etkileşmeleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Ancak korelasyon enerjisi dikkate alınmaz.

Moleküler sistemlerin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplayan Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (DFT) ise elektron korelasyonunu dikkate alması sebebiyle moleküler hesaplamalarda iyi sonuçlar elde edilmesinde olanak sağlar.

Yarı deneysel yöntemlerde ab initio yöntemine benzer. Lakin bazı hesaplamalarda matematiksel ifadeler yok sayılır ve hesaplamalarda deney sonucu elde edilen verilerden belirlenmiş parametreler kullanılır. Bu sebebiyetten ötürü hesaplamalar, ab initio yöntemine göre oldukça hızlı gerçekleşmektedir [51].

1.3.2. Moleküler Modellemenin Kullanım Alanları

Öncelik moleküllerin bilgisayar ortamında tam ve eksiksiz olarak çalışmasını sağlamaktır. Moleküllere temel hesaplama yöntemleri kolaylıkla uygulanabilmektedir ve karşılaştırmalar yapılarak sonuçların doğruluk oranları tespit edilebilmektedir. Günümüzde moleküler modellemenin sanıldığından çok daha geniş bir uygulama alanı vardır; bunların en başında fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi bulunmaktadır. Örneğin; yeni ilaçların geliştirilmesinde farmakolojide tercih edilebilir. Kimyacılar sentezden önce ilaçların yapıları hakkında önbilgi edinmek için bilgisayarı kullanarak ilaçta istenen özellikleri belirlerler ve daha sonra bu özelliklere uygun sentez ürünü oluşturulur.

1.3.3. Yük Dağılımı Hesaplamaları

Herhangi bir r noktasında bir elektronun bulunma ihtimali dalga fonksiyonunun mutlak karesi ile bulunur. Ancak, moleküler hesaplamalarda kullanılan koordinat sisteminden kaynaklanan problemler nedeniyle bu ifade ile kullanılamaz [52].

1.3.3.1. Dipol Moment

Elektrik momentinin temeli dipol momenttir. Dipol moment vektörel bir büyüklüktür ve dipol moment moleküler yük dağılımının simetrikliğini gösterir. Bir moleküldeki bağ momentlerinin total vektörel de dipol momenti verir [53].

1.3.3.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel, sistemin moleküler yük dağılımı ile birim pozitif yük arasındaki etkileşim enerjisidir. Molekül için MEP fonksiyonu hem elektronik dağılımdan hem de çekirdekten gelen katkıların toplamıdır. Kimyasal reaksiyonların ve moleküller arası etkileşimlerin belirlenmesinde molekülün elektrostatik potansiyelinin rolü büyüktür [54]. Kuantum kimyasal hesaplamalar sayesinde moleküle ait elektrostatik potansiyel haritasında

elektron yoğunluğunun en az olduğu bölge mavi ile elektron yoğunluğunu en çok olduğu bölge kırmızı renk olarak belirlenir.

1.3.3.3. Sınır Orbitalleri

Moleküllerin kimyasal reaksiyonlarını anlamak için önemlidir. Sınır orbitalleri en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) ve en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) olmak üzere iki çeşittir. LUMO'ya elektron eklemek ne kadar kolay ise HOMO'dan elektron sökmek de o kadar kolaydır. Sınır orbitalleri bir moleküle elektron eklemek veya çıkarmak için gerekli enerjiyi belirlemek için kullanılır [55].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli boyutlarda balonlar, damlatma hunileri, soğutucular, ayırma hunileri, desikatör, beherler, erlenmayerler, kılcal borular, büretler, tüpler
- Tartımlar için elektronik terazi: Denver Instrument
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrofotometre
- ¹H-NMR spektrumlarının alınması için Bruker 400 MHz NMR spektrometre
- ¹³C-NMR spektrumlarının alınması için Bruker 100 MHz NMR spektrometre
- TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Kurutma işlemi için Memmert model etüv
- Erime noktası tayin cihazı Schorpp Geratetechnik
- Magnetik ve mekanik karıştırıcılar
- 100 ve 360 °C' lik termometreler
- Otomatik pipetler

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2.2.1. Reaktifler

2-hidroksibenzaldehit, H₂SO₄, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin, H₃PO₂.

2.2.2. Çözücüler

Etil alkol, asetonitril, dietil eter, aseton, dioksan, metanol, DMF, DMSO, kloroform ve NMR

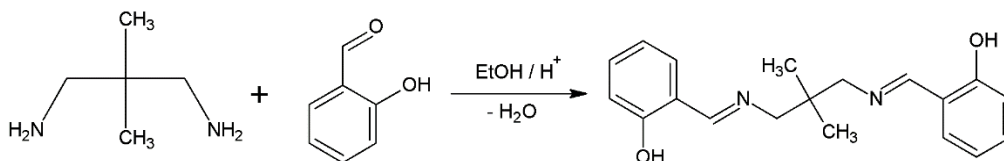
spektrumları için DMSO-d₆.

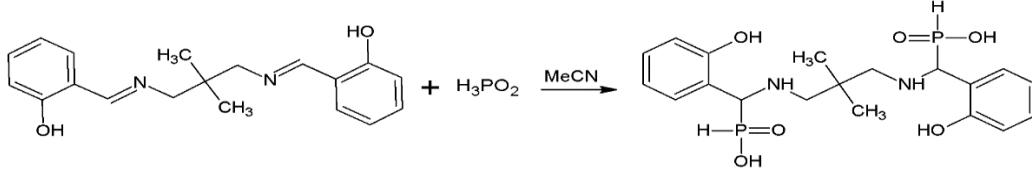
2.3. Deneysel Kısım

2.3.1. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]}) bis(fosfinik asit)' in Sentezi (i)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (5.22 ml) 2-hidroksibenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H₂SO₄ eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (3.20 ml) 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 3 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen sarı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile aydınlatıldı.

Çıkış maddemizi elde edildikten sonra aynı düzeneğimiz tekrar kuruldu. (Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı.) Reaksiyon balonuna 20 mmol (6.208 gr) 2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol alınıp 50 ml asetonitril içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H₃PO₂ nin 10 ml lik asetonitrildeki çözeltisi azar azar ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma eylemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.1.' de verilmiştir. C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (M.A = 442.383 gr/mol), verim = %50, e.n: 200-203 °C.





Şekil 2.1. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) 'in sentez reaksiyonu

2.4. Teorik Kısım

2.4.1 Gaussian 09W

Bu çalışmada çok fazla temel set ve teori seçeneği bulunduran, oldukça geniş bir program olan, moleküler mekanik, ab-initio ve yarı-deneysel yöntemlerini içeren Gaussian 09W [56] paket programı kullanılmıştır. Bu program ile molekül ve atomların enerjileri, titreşim frekansları, dipol momentleri ve kuvvet sabitleri hesaplanabilir. Ayrıca geometrik optimizasyonları da yapılabilir. Program tepkime gidişatını ve geçiş hallerini tarayabilir. Ayrıca Raman ve IR spektrumları, atom yükleri, molekül orbitalleri, tepkime ve bağ enerjileri termokimyasal özellikleri, çok kutuplu momentler, iyonlaşma enerjileri ve elektron ilgisi, hiperkutuplanma ve kutuplanabilirlik vb. birçok özelliğin moleküller ve atomlar için hesaplanmasına katkıda bulunur . Bu özelliklerin hesaplanması molekülün gaz fazında, kristal yapılarında ve çözelti içinde olur. Hesaplamalarda molekül veya atomun uyarılmış ya da temel halde olması sorun teşkil etmez.

2.4.2. Gauss View 5.0

GaussView programı, bileşiği 3D formuna dönüştürerek bileşiğin özelliklerinin uzamsal olarak belirlemesine, değerlerinde farklılıklar yapılabilmesine ve giriş verileri oluşturarak hesaplamaların başlatılmasını sağlayan, Gaussian paket programlarından sayılmış olan bir grafik ara yüzüdür [57]. Gauss view molekülleri 3D boyutlu görmemizi sağlayarak onları isteğimize göre gelişigüzel bir şekilde döndürmemize, molekül üzerinde değişiklik yapmamıza ve molekülü hareket ettirmemize katkıda bulunur. Gaussian programı sayesinde moleküler orbitaller, optimize moleküler yapılar, atomik yükler, Raman, IR, NMR, VCD

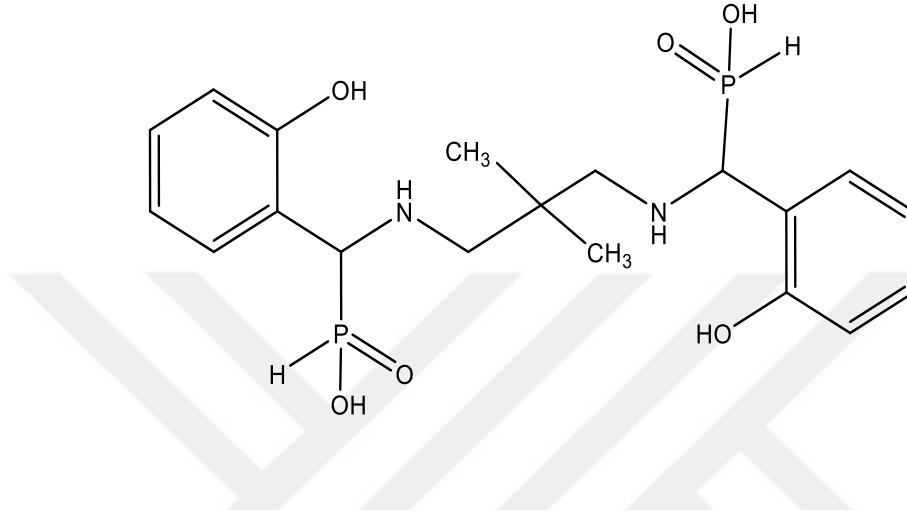
spektrumları ve elektrostatik potansiyel yüzeyi gibi sonuçları grafiksel olarak elde edebiliriz.

2.4.3. Teorik Hesaplama Yöntemi

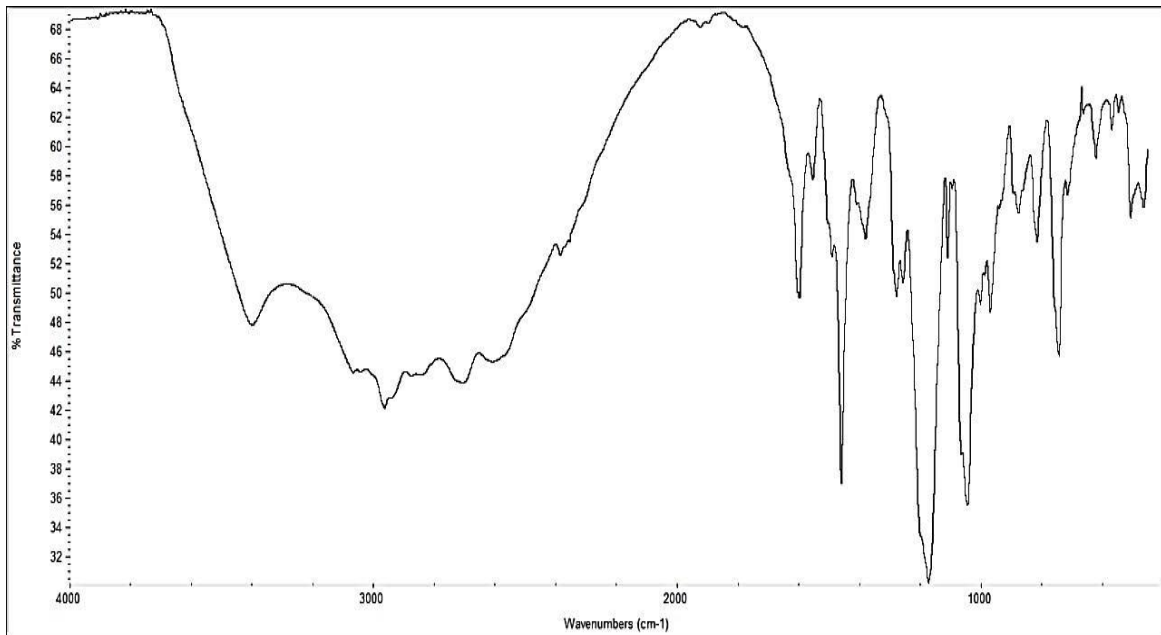
Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak incelenen kristallerin teorik değerleri hesaplanmıştır. Bu DFT hesaplamalarında Becke' nin ortaya attığı üçparametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli [58] ve Lee, Yang ve Parr'ın ortaya attığı korelasyon fonksiyoneli [59] içeren ve genellikle kullanımı tercih edilen değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli tercih edilmiştir. Baz seti olarak 6-31G(d) hesaplamaların başlangıcında kullanılmıştır. Bunun sonucunda sisteme ait enerji değerleri ve geometrik parametreler elde edildi. Hesaplamalarda ilk olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen geometri verileri tercih edildi. DFT yöntemi kullanılarak moleküllere ait Mulliken yükleri, geometri optimizasyonları, dipol momentler, IR, NMR spektrumları, molekülün minimum enerjili şekillerinin araştırılması, sınır orbitalleri ve MEP yüzeyleri belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan IR titreşim frekansları sonuçlarını deneysel sonuçlara yakınlaştırmak için literatürlerde hesaplanmış düzeltme çarpanı değerleri ile çarpılır. Bu düzeltme çarpanı değeri B3LYP/6-31G(d) için 0,9613 olarak belirlenmiştir [60]. Moleküllerin NMR spektrumundaki değerlerini hesaplamak için GIAO (Gauge- Independent Atomic Orbital) [61,62] yöntemi tercih edilmiş ve referans spektrum olarak da TMS [tetrametilsilan, Si(CH₃)₄] alınmıştır. Teorik hesaplamalarla bir moleküle ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektumlarındaki kimyasal kayma değerleri hesaplanırken öncelikle molekülün optimize geometrisi kullanılarak NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanır. Daha sonra aynı baz seti ve yöntemden yararlanılarak optimize edilmiş referans molekülün (TMS) kimyasal kayma değerleri hesaplanır. TMS kimyasal kayma değerleri ile moleküle ait kimyasal kayma değerleri arasındaki farktan yola çıkılarak araştırılan moleküle ait kimyasal kayma değerleri bulunmuş olur. TMS için dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde hesaplanan ¹H- ve ¹³C-NMR değerleri, DFT/B3LYP/6-31G(d) için sırasıyla 32.10 ve 189,40 ppm'dir.

3. BULGULAR

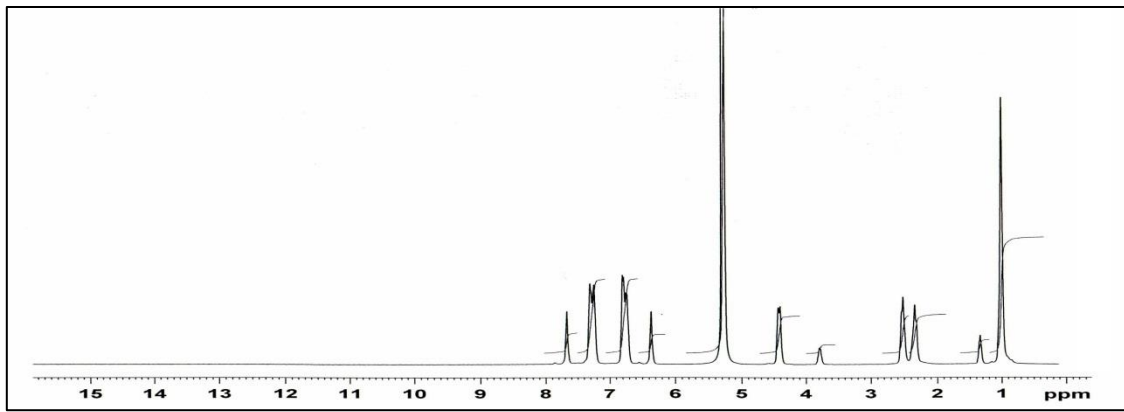
3.1. (2,2-dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (i)



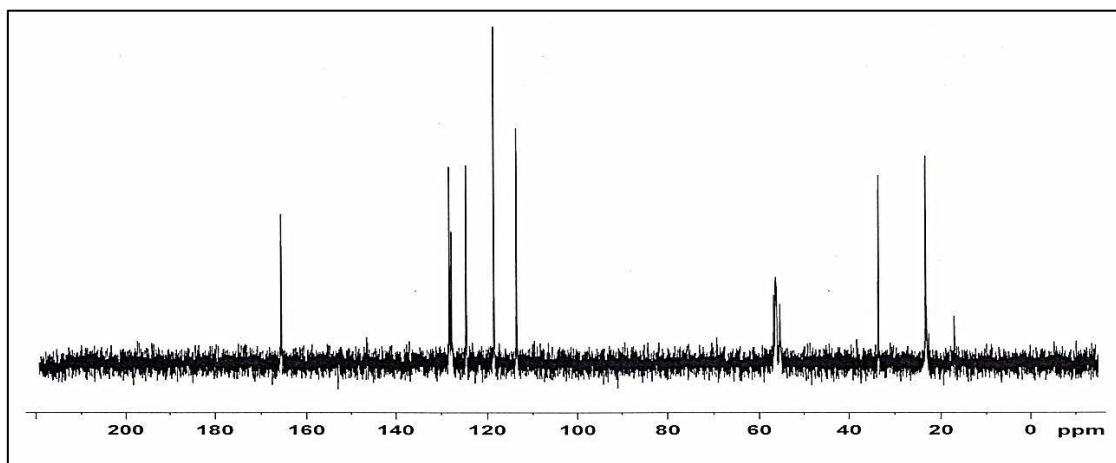
(2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.1. ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.2. ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.3. ve ³¹P-NMR spektrumu Şekil 3.4.'de verildi.



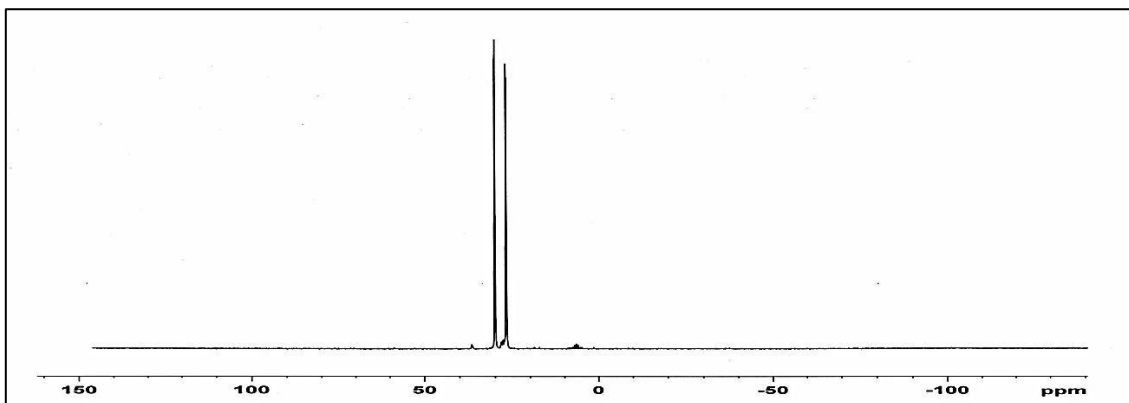
Şekil 3.1. FT-IR spektrumu



Şekil 3.2. ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.3. ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.4. ^{31}P -NMR spektrumu

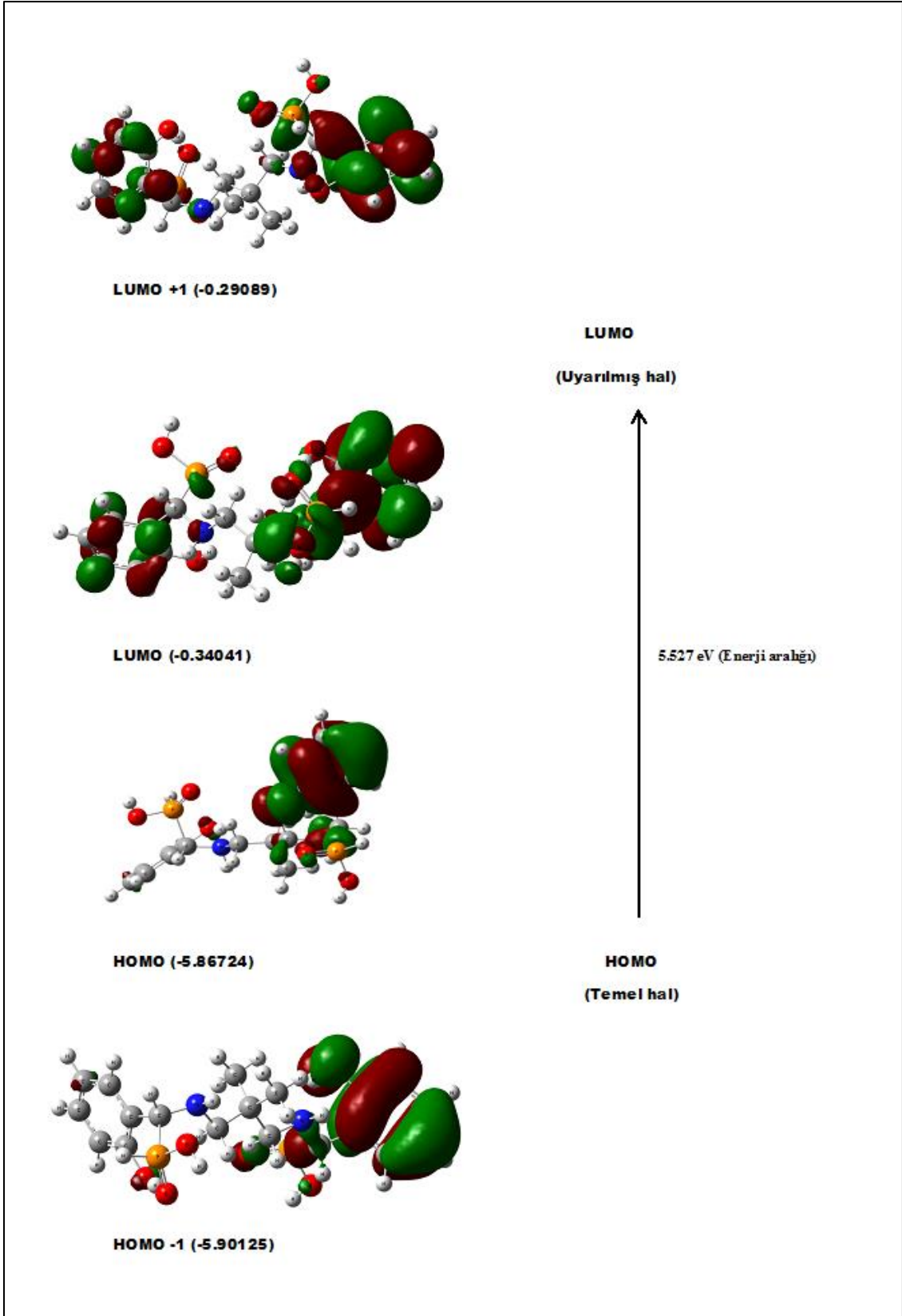
IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3408 ($-\text{OH}$), 3204 ($-\text{NH}$), 3041 ($-\text{Ar-H}$), 2942-2964 ($-\text{C-H}$), 2385 ($-\text{PH}$), 1598 ($-\text{C=C}$), 1198 ($-\text{P=O}$), 1045 ($-\text{P-O}$) cm^{-1} . **^1H -NMR (400 MHz, NaOD/ D_2O , δ , ppm):** 6.77 (m, 4H, 4 \times Ar-H), 6.27 (m, 4H, 4 \times Ar-H), 5.87 (d, 2H, $J=514.4$ Hz, 2 \times PH),

3.90 (d, 2H, $J = 10.8$ Hz, $2 \times$ PCH), 2.28 (m, 2H, $2 \times$ NH), 1.94 (dd, 4H, $J_1 = 72$ Hz, $J_2 = 9.2$ Hz $2 \times$ N-CH₂), 0.49 (m, 6H, CH₂-C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, NaOD/D₂O, δ , ppm): 165.60, 128.16, 127.72, 124.50, 118.51, 113.56, 56.72, 55.33, 33.54, 23.20, 16.99. ³¹P-NMR (162 MHz, NaOD/D₂O, δ , ppm): 29.96, 27.84.

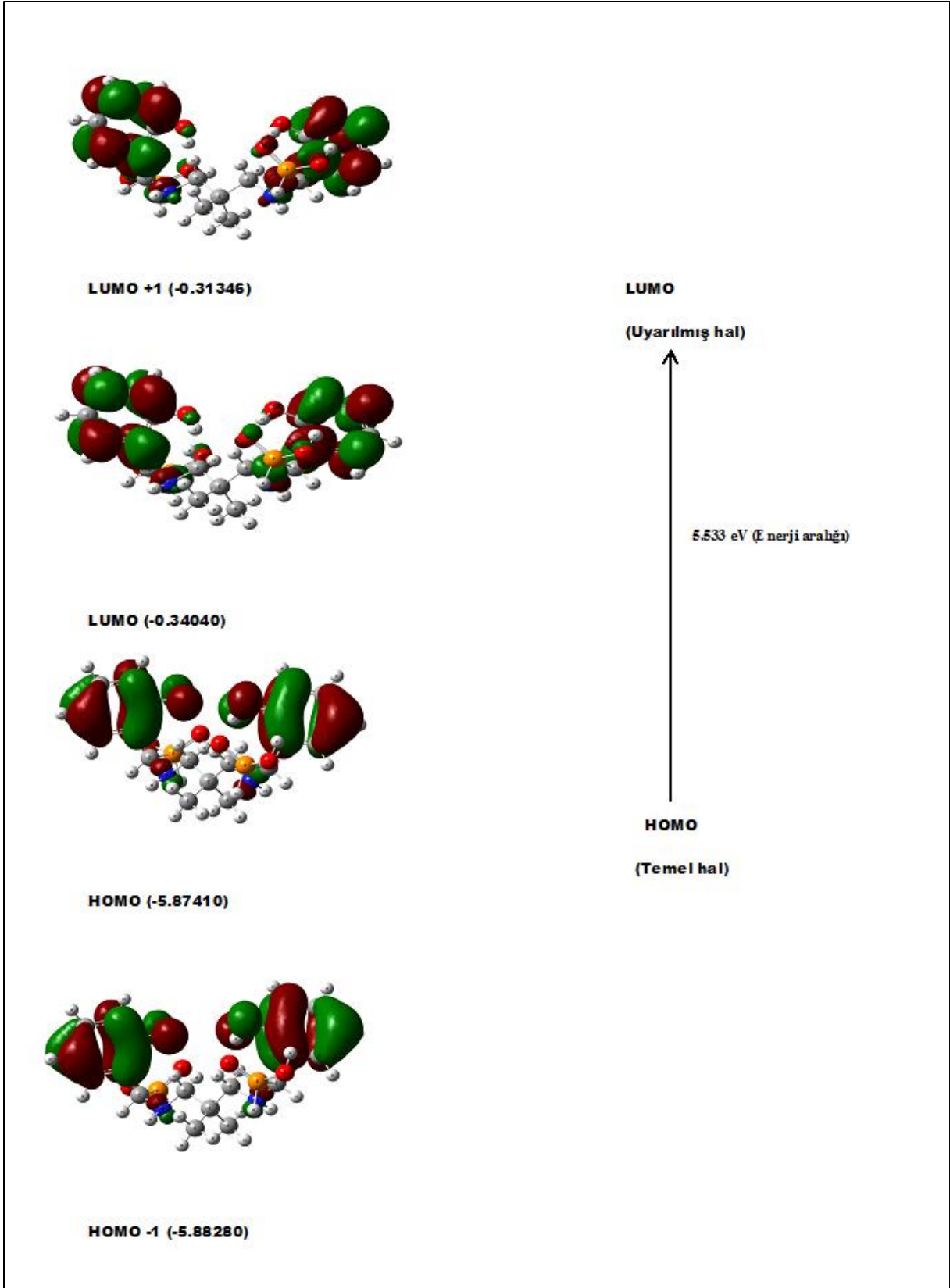
3.2. C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (i) Bileşiğinin frontier molekül orbital (FMO) analizi

Bir molekülün, moleküler reaktifliği, ışık soğurabilirliği, optik ve elektrik özelliklerin tanımlanması için FMO gereklidir. Frontier Molekül Orbitaler olarak HOMO ve LUMO orbitalleri bilinir. HOMO, elektronların konakladığı en dış molekül orbitaldir, elektron vericisi gibi davranır. LUMO ise elektronların konaklamadığı ilk boş molekül orbitaldir, elektron alıcısı gibi davranır. Bu nedenle HOMO orbitali bileşiğin elektron verme derecesini temsilidir. LUMO orbitali bileşiğin elektron alma derecesinin temsilidir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, molekülün kimyasal kararlılığı hakkında bilgi verir.

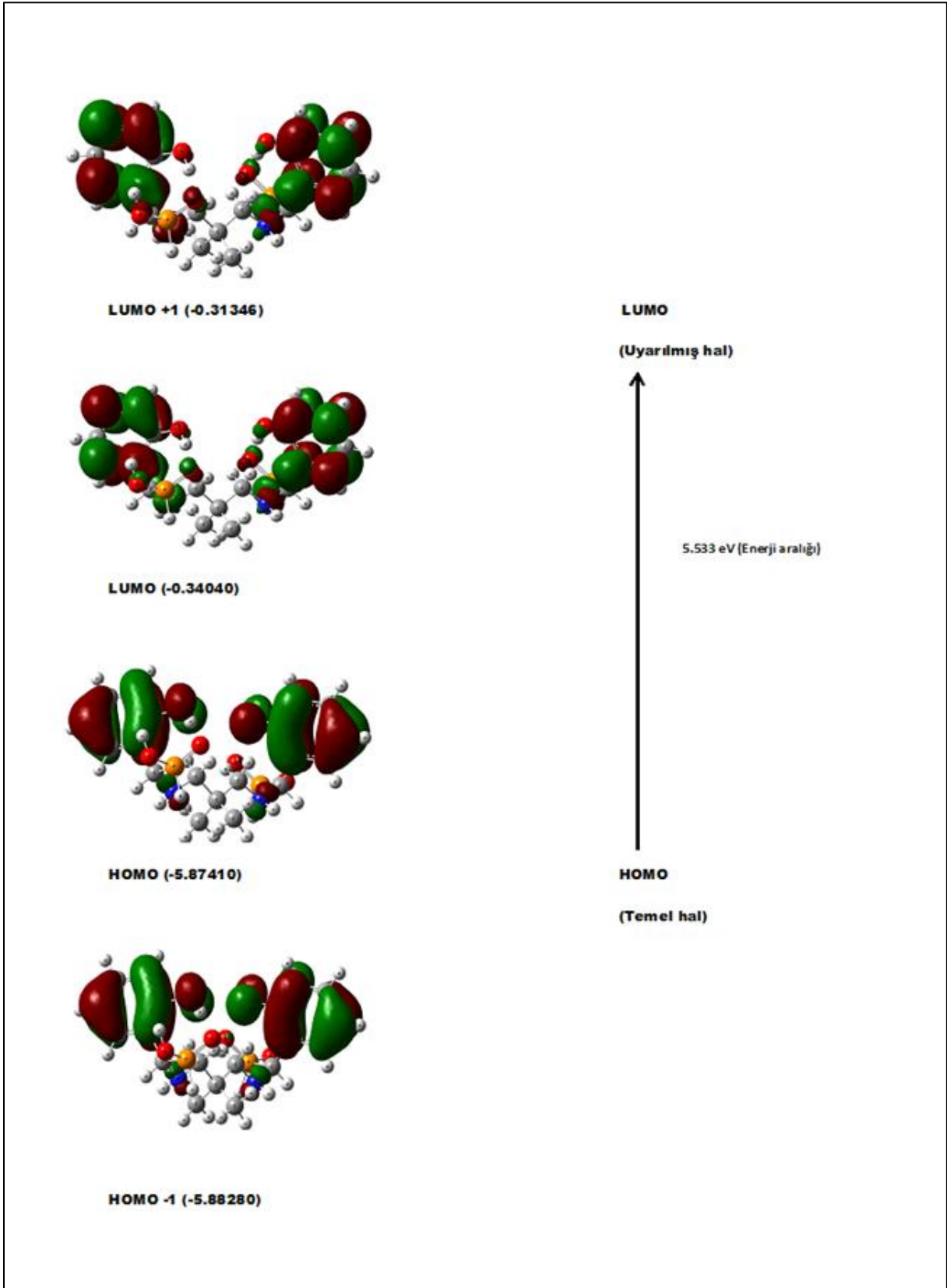
Molekülün DFT/B3LYP/6-31G(d) setinde hesaplanmış HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri Şek. 3.5.' de verilmiştir. Şekilden anlaşıldığı üzere HOMO ve HOMO-1 orbitalleri simetrik molekülün sadece bir bölümü yani tek fenol halkası ve tek P atomunun üzerinde yerleşmiştir. LUMO ve LUMO+1 orbitali ise iki fenol halkasında da ve iki P atomunun üzerinde yerleşmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı 5,527 eV' tur. Bu büyük enerji aralığı, molekülün çok kararlı bir yapıda olduğunu gösterir. Molekülün HOMO-LUMO şekli ve enerji değerleri Şekil 3.5' de verilmiştir. Molekül stereoizomer bir yapı olduğu için bu molekülün ss ve rr formunda incelendi. Molekülün rr ve ss HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı eşittir ve 5,533 eV' tur. Molekülün rr ve ss formundaki HOMO-LUMO şekli ve enerji değerleri Şekil 3.6. ve Şekil 3.7. ' de verilmiştir.



Şekil 3.5. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) Bileşiğinin HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri

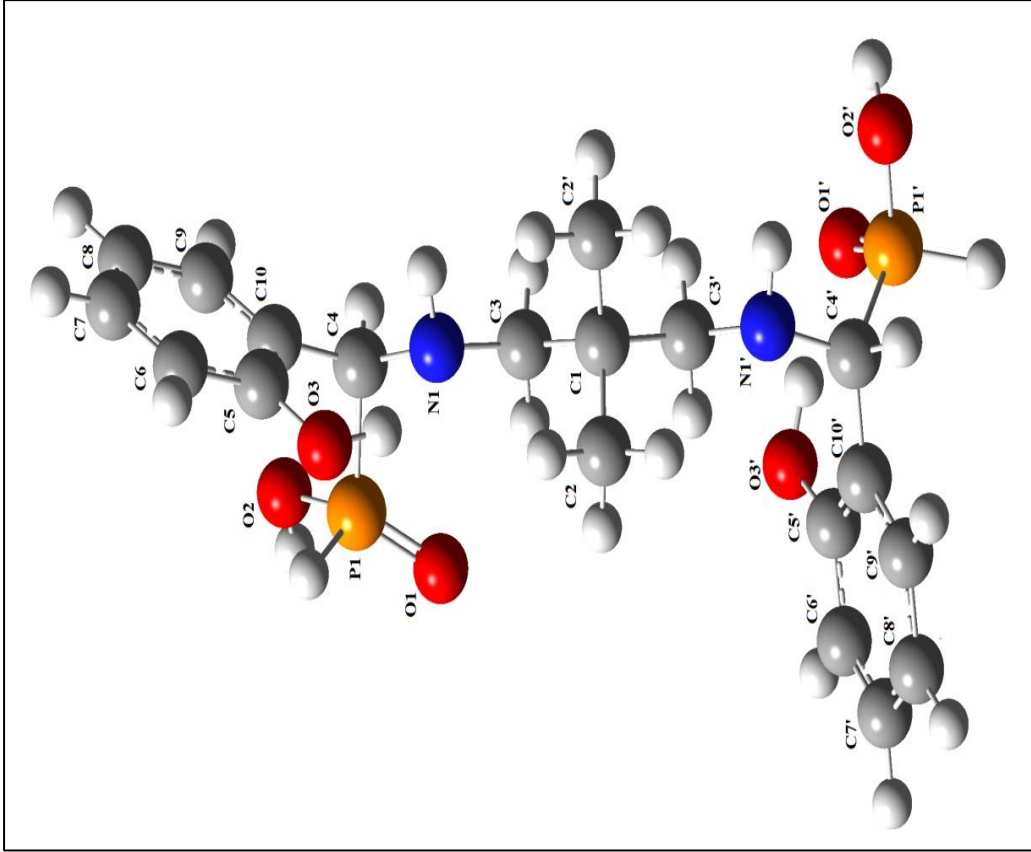


Şekil 3.6. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) Bileşiğinin rr formunun HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri



Şekil 3.7. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) Bileşiğinin ss formunun HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri

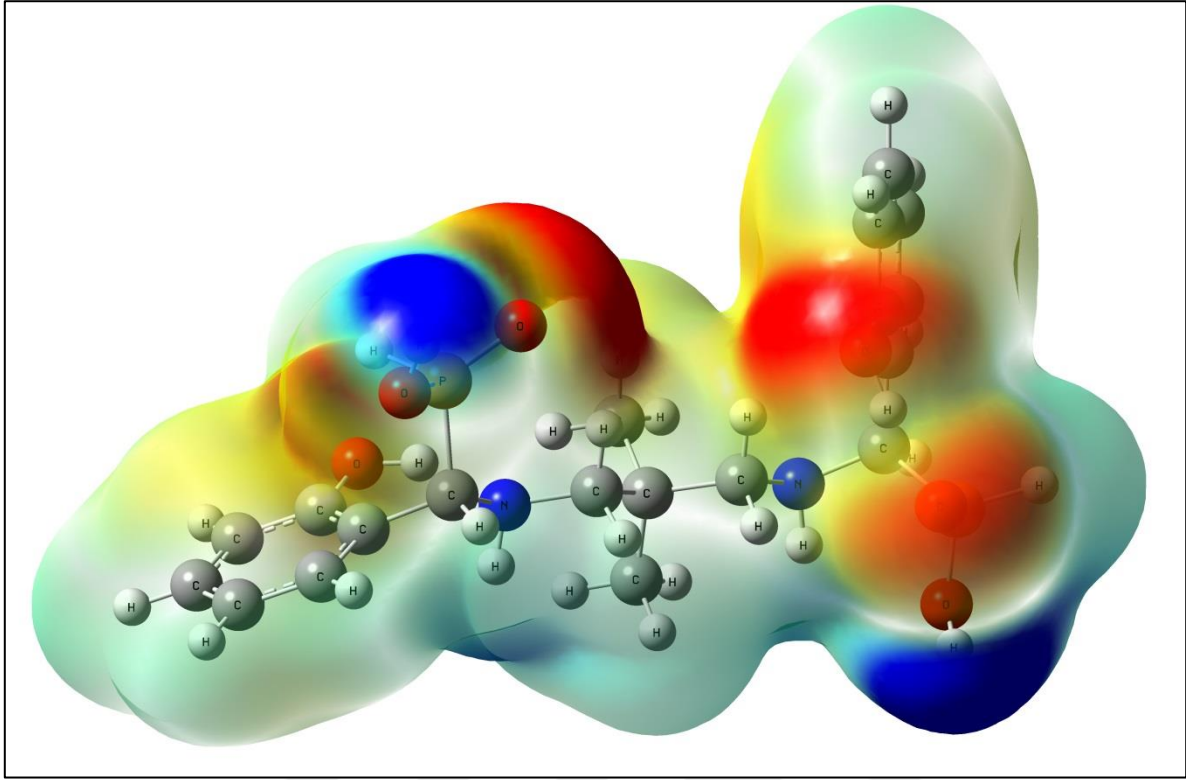
3.3. C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (i) Bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi



Şekil 3.8. C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (i) molekülüne ait teorik geometrik yapı

MEP elektron yoğunluğu ile alakalıdır ve hidrojen bağı etkileşimleri, nükleofilik reaksiyon ve elektrofilik atak gibi etkilere karar vermek için çok kullanılan bir hesaplama yöntemidir. Molekülün DFT/B3LYP/6-31G(d) temel setinde optimize edilmiş molekül geometrisi için MEP yüzey haritası Şekil 3.9' de gösterilmiştir. MEP' in negatif bölgeleri (kırmızı) elektrofilik reaksiyonlarla alakalı, MEP' in pozitif (mavi ve yeşil) bölgeleri nükleofilik reaksiyon bölgeleriyle alakalıdır. Şekil 3.9.'den görüleceği gibi kırmızı bölgeler molekül üzerinde O1, O3, O1' ,O3' atomları üzerine yerleşmiştir. O1, O3, O1' ve O3' atomlarına ait $V(r)$ değerleri sırasıyla - 0,061, -0,043, -0,044 ve -0,051 a.u.' dur. MEP haritasındaki sonuçlara göre pozitif potansiyel bölgesi, hidrojen atomlarının etrafındadır ve en büyük değeri 0.077 a.u.' dur. Bu yerler bileşiğin kovalent etkileşimler yapmayacağı bölgeler hakkında bilgi verir. MEP ayrıca molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile tanımlanan

bölgeler için oldukça ikna edici sonuçlar verir.

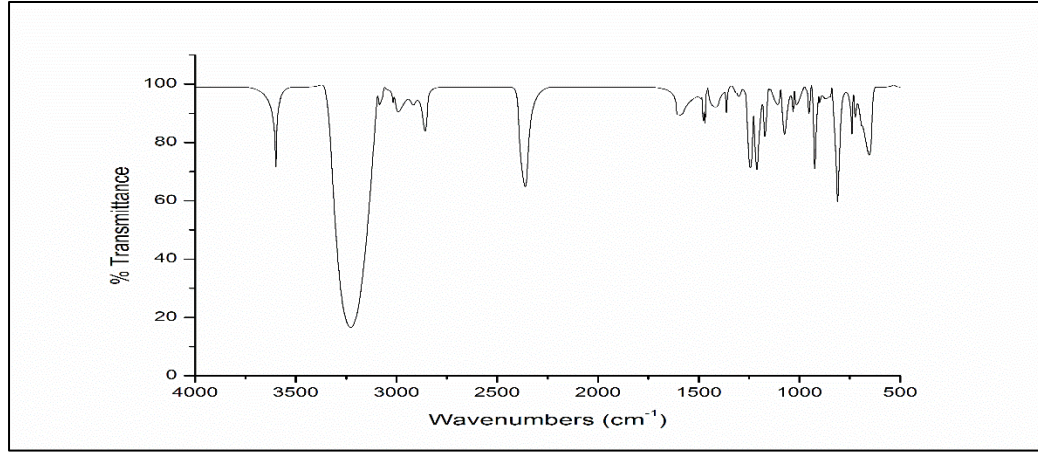


Şekil 3.9. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) molekülüne ait MEP haritası

3.4. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) Bileşiğinin IR Çalışması

4000-400 cm^{-1} aralığında ölçülen IR spektrumu Şekil 3.10'da ve bu değerlerin teorik olarak hesaplanan IR titreşim modlarının frekans değerleri de Tablo 3.1.' de verilmiştir. C-H simetrik ve asimetric titreşimler deneysel olarak 2942-2964 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır ve literatürdeki değerlere uygundur [63].Aromatik halkada bulunan Ar-H simetrik ve antisimetrik titreşimler, 3041 cm^{-1} deneysel olarak gözlenmiş. Hesaplanan bu değerler hem teorik olarak hem de literatür değerleri [50] ile uyum içindedir. C=C, N-H, P-H, P=O, P-O ve O-H titreşim modları sırasıyla 1598, 3204, 2385, 1198, 1045 ve 3408 cm^{-1} olarak deneysel olarak gözlenmiştir. Literatüre [63] ve teorik hesaplama uygundur.

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle yeteri kadar uyum içerisinde olduğu görülmüştür.



Şekil 3.10. B3LYP/6-31G (d) seviyesinde hesaplanmış IR spektrumu

işaretleme	Deneysel FT-IR (cm-1)	B3LYP/6-31G(d)
ν_s (O2-H) ve ν_s (O2'-H)		3597 ve 3374
ν (O2-H) ve ν (O2'-H)	3408	3597 ve 3603
ν (N1-H) ve ν (N1'-H)	3204	3374 ve 3336
ν_s (N1-H) ve ν_s (N1'-H)		3285 ve 3336
ν (O3-H) ve ν (O3'-H)	3408	3285 ve 3182
ν_s (O3-H) ve ν_s (O3'-H)	3204	3096 ve 3182
ν (Ar-H) ve ν (Ar'-H)	3041	3096 ve 3094
ν_s (Ar-H) ve ν_s (Ar'-H)		3086 ve 3068
ν_{as} (C2-H) ve ν_{as} (C2'-H)		2992 ve 2939
ν_s (C2-H) ve ν_s (C2'-H)		2917 ve 2902
ν (C4-H) ve ν (C4'-H)	2942 ve 2964	2875 ve 2859
ν_s (C3-H) ve ν_s (C3'-H)		2845
ν_{as} (C3-H) ve ν_{as} (C3'-H)		2394
ν (P1-H) ve ν (P1'-H)	2385	2349 ve 2394
ν_s (P1-H) ve ν_s (P1'-H)		2349 ve 1611
ν (Ar (C=C)) ve ν (Ar' (C=C))	1598	1579 ve 1606
ν_{as} (Ar (C=C)) ve ν_{as} (Ar' (C=C))		1566 ve 1579
γ (N1'-H) ve γ (Ar'-H)		1465
γ (O3-C) ve γ (O3'-H)		1236 ve 1228
γ (C4-H) ve γ (Ar-H)		1206
γ (C4'-H) ve γ (Ar'-H)		1192
ν (P1=O1) ve ν (P1'=O1)	1198	1161 ve 1206
γ (N1'-C4') ve γ (N1-C4)		1094 ve 1063
ν (P1-O2) ve ν (P1'-O2)	1045	1022 ve 1027
γ (N1-H) ve γ (N1'-H)		1038
γ (P1-H) ve γ (P1'-H)		918
γ (P1-O2) ve γ (P1'-O2')		812 ve 794
γ (C3-H)		780
α (Ar'-H)		740
α (Ar-H)		736
δ (Ar'-H), γ (N1-H) ve γ (C3'-H)		713

ν , gerilme; α , makaslama; γ , sallanma; s, simetrik; as, asimetric;
 δ , düzlem dışı burkulma

Tablo 3.1. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) Bileşiğinin titreşim modlarının hesaplanması

3.5. C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (i) Bileşiğinin NMR Çalışması

Atom	Experimental (ppm)	Calculated chemical shift (ppm) H ₃ PO ₄ (aq)
C1	33.5	38.2
C2 and C2'	23.2	22.9 and 20.2
C3 and C3'	55.3	57.4 and 54.2
C4 and C4'	56.7	66.5 and 65.9
C5 and C5'	165.6	150.6 and 150.2
C6 and C6'	118.5	111.0 and 113.9
C7 and C7'	127.7	124.6 and 125.3
C8 and C8'	124.5	113.2 and 114.2
C9 and C9'	128.1	124.7 and 130.2
C10 and C10'	113.5	114.4 and 115.2
P1 and P1'	27.8 and 30	33.0 and 34.7
3H(C2-H)	0.98	0.37, 0.94 and 1.30
3H(C2'-H)	0.98	0.57, 0.82 and 1.08
2H(C3-H)	2.40	2.41 and 3.53
2H(C3'-H)	2.40	2.79 and 3.03
H(C4-H)	4.30	3.96
H(C4'-H)	4.30	3.79
4H (Ar-H)	6.80	6.65, 6.79, 7.09 and 7.25
4H (Ar'-H)	7.30	6.84, 6.86, 7.08 and 7.33
H(N1-H)	3.80	1.08
H(N1'-H)	3.80	1.92
H(P1-H)	7.00	7.02
H(P1'-H)	7.00	7.50

Tablo 3.2. C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (i) Bileşiğinin deneysel ve teorik hesaplanan NMR spektrum değerleri

C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (i) molekülü için deneysel ve optimize yapı kullanılarak teorik olarak elde edilen ¹H-NMR, ³¹P-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 3.2.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Molekülümüzdeki P-H protonunun kimyasal kayması deneysel olarak 7.00 ppm olarak saptanmış ve bu kimyasal kayma teorik olarak 7.16-7.41 ppm, molekül rr formunda 7.49-7.47 ppm, ss formunda 7.15 hesaplanmıştır

Molekülümüzdeki N-H protonunun kimyasal kayması deneysel olarak 3.80 ppm olarak saptanmış ve bu kimyasal kayma teorik olarak 0.65-1.62 ppm, molekül rr formunda 1.03-1.29 ppm, ss formunda 1.07 hesaplanmıştır. Molekül stereoizomer bi yapı olduğu tek bir

fosfor atomunda P-O...H hidrojen bağı oluşur pik keskinleşir. C5 ve C5' atomu etrafında bulunan elektronegatif oksijen atomlarının bu atom etrafında ki yük yoğunluğunu azaltması nedeniyle düşük alanda rezonansa geçmesi ve kimyasal kaymasının da 151.5 ppm olmasına sebep olmuştur. Moleküle ait diğer pikler Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Atom	Calculated chemical schift (ppm) H ₃ PO ₄	Calculated chemical schift (ppm) H ₃ PO ₄ (aq)
C1	38.6	38.2
C2 and C2'	22.8 and 20.7	22.9 and 20.2
C3 and C3'	57.2 and 53.6	57.4 and 54.2
C4 and C4'	67.6 and 67.1	66.5 and 65.9
C5 and C5'	151.0 and 151.5	150.6 and 150.2
C6 and C6'	111.7 and 115.4	111.0 and 113.9
C7 and C7'	124.3 and 125.6	124.6 and 125.3
C8 and C8'	112.5 and 113.4	113.2 and 114.2
C9 and C9'	124.3 and 129.3	124.7 and 130.2
C10 and C10'	112.1 and 110.7	114.4 and 115.2
P1 and P1'	29.1 and 36.6	33.0 and 34.7
3H(C2-H)	0.63, 0.96 and 1.49	0.37, 0.94 and 1.30
3H(C2'-H)	0.36, 0.81 and 1.07	0.57, 0.82 and 1.08
2H(C3-H)	2.22 and 3.84	2.41 and 3.53
2H(C3'-H)	2.89 and 2.98	2.79 and 3.03
H(C4-H)	3.66	3.96
H(C4'-H)	3.56	3.79
4H (Ar-H)	6.94, 6.60, 7.71 and 6.63	6.65, 6.79, 7.09 and 7.25
4H (Ar'-H)	6.83, 6.67, 7.22 and 6.90	6.84, 6.86, 7.08 and 7.33
H(N1-H)	0.65	1.08
H(N1'-H)	1.62	1.92
H(P1-H)	7.16	7.02
H(P1'-H)	7.41	7.50

Tablo 3.3. C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (i) Bileşiğinin rr ve ss formlarındaki hesaplanan NMR spektrum değerleri

3.6. C₁₉H₂₈N₂O₆P₂ (i) Bileşiğinin çizgisel olmayan optik özellikleri

C atomunun diğer bir C atomu ve C atomu dışındaki başka elementlerle farklı konumlarda bağ yapmasıyla organik yapıli moleküller birbirinden farklılık gösterir. Organik moleküller

çizgisel olmayan optik özelliklere sahipse π bağı yapma özelliklerini kendilerinde bulundurlar. Moleküler yapılı bileşiklerde ki çizgisel olmayan bu optik etkiler, π bağı yapan orbitaldeki elektronların kutuplanma derecesine bağlıdır. Konjuge π bağları ile molekülün uzunluğunu artırırsak veya molekülün uçlarına akseptör-donör grubu bağlarsak bu moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerini artırabiliriz. Bunun sonucunda Delokalizasyon nedeni ile π bağlarının elektron yoğunluğu bir σ bağının yoğunluğundan daha hareketlidir. Yapıdaki elektron dağılımı dışarıdan ilave edilen atomlarla değiştirilebilir. Dipol moment ile de yük dağılımı hesaplanır.

Günümüzde sentezlenmiş bazı yeni moleküller dijital veri işleme, veri depolama ve modern iletişim teknolojileri gibi doğrusal olmayan optik özellikler göstermektedir. Üre molekülü, çizgisel olmayan optik özellik gösteren moleküler sistemlerin çalışmalarında kullanılan prototiplerden biridir. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) bileşiğinin hesaplanan α_{tot} ve β_{tot} değerleri sırasıyla 27.155 \AA^3 ve $6.112 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ dur. Ve bu değerler üre için olan α_{tot} ve β_{tot} değerlerinden (3.831 \AA^3 ve $0.37 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$) daha büyüktür. Hiperpolarizebilite değerlerinin bu büyüklüklerinden de anlaşılacağı üzere $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) bileşiği çizgisel olmayan optik materyallerin geliştirilmesinde potansiyel bir kaynak olabileme özelliği taşır.

3.7. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) Bileşiğinin Mulliken Atomik Yük Dağılımı

Moleküler sistemdeki kuantum kimyasal hesapların uygulama alanı içerisinde önemli bir parametredir. Atomik yük dağılımına bakılarak yük transferi sırasında molekülün donör ve akseptör kısımları, sistemin dipol momentini ve elektronik yapısı hakkında bilgi edinebiliriz.

Moleküle ait Mulliken yük dağılımları DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi yardımıyla gaz fazında hesaplandı ve yine çözücü etkisinin incelenmesi için DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ve PCM metodu kullanılarak molekülün, farklı dielektrik sabitlerine sahip olan kloroform, etanol ve su içerisindeki mulliken atomik yük dağılımı da hesaplanmış ve Tablo 3.4.'de verilmiştir.

Çizelgede verilen yük dağılımları incelendiğinde gaz fazından negatif yüklerin elektronegatif N1, N1', O1, O1', O2, O2', O3 ve O3' atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Çözücü ortamında durum aynıdır fakat aynı atomlar üzerinde çözücünün

polaritesinin artmasıyla yük miktarı artmıştır. Atomlar arasındaki yük dağılımının farklılık göstermesi molekülün kutuplanmasının kanıtıdır. Farklı çözücülerdeki atomik yük dağılımı, molekülün farklı metallerle oluşturacağı kompleks bileşiklerindeki geometrilerin anlaşılması açısından önemlidir.

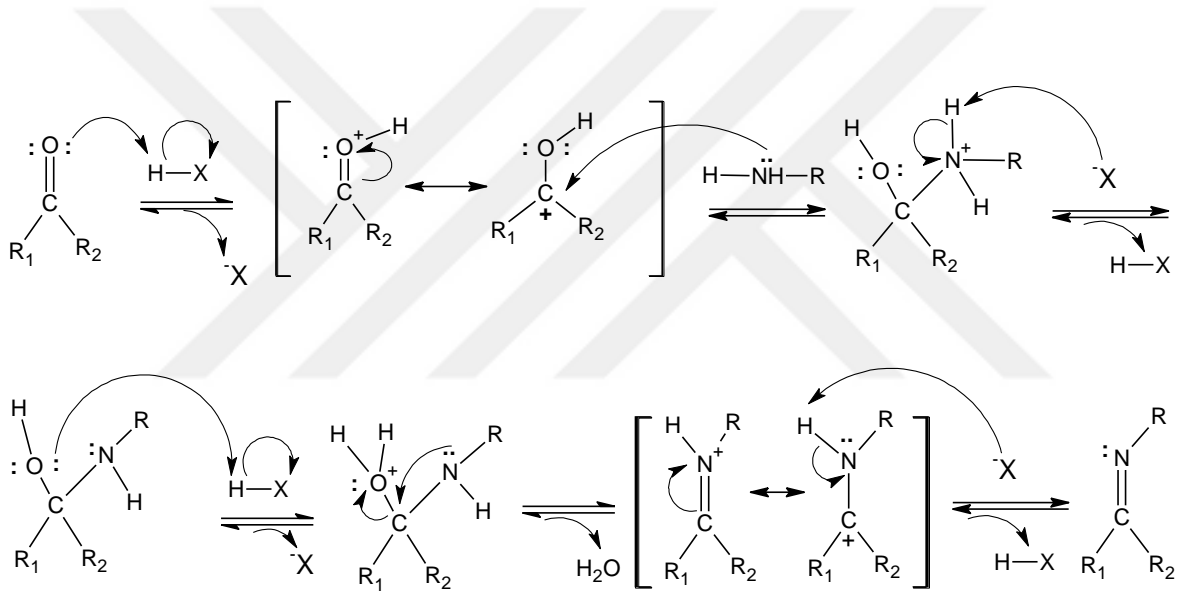
Atom	In gas phase	In solution phase B3LYP/6-31G(d)		
	B3LYP/6-31G(d)	Chloroform ($\epsilon = 4.71$)	Ethanol ($\epsilon = 24.85$)	Water ($\epsilon = 78.36$)
C1	0,083	0,084	0,084	0,057
C2	-0,452	-0,452	-0,452	-0,453
C2'	-0,484	-0,487	-0,486	-0,505
C3	-0,154	-0,15	-0,148	-0,1
C3'	-0,166	-0,162	-0,16	-0,261
C4	-0,229	-0,23	-0,23	-0,223
C4'	-0,251	-0,257	-0,26	-0,283
C5	0,301	0,301	0,302	0,353
C5'	0,293	0,292	0,291	0,306
C6	-0,162	-0,173	-0,178	-0,193
C6'	-0,156	-0,169	-0,175	-0,202
C7	-0,133	-0,143	-0,147	-0,146
C7'	-0,131	-0,147	-0,145	-0,149
C8	-0,137	-0,148	-0,152	-0,157
C8'	-0,131	-0,143	-0,147	-0,157
C9	-0,175	-0,186	-0,191	-0,206
C9'	-0,183	-0,194	-0,199	-0,213
C10	0,05	0,054	0,055	0,073
C10'	0,105	0,105	0,103	0,146
N1	-0,637	-0,642	-0,645	-0,627
N1'	-0,557	-0,568	-0,573	-0,578
P1	0,909	0,918	0,921	0,927
P1'	0,917	0,932	0,94	0,936
O1	-0,554	-0,584	-0,595	-0,633
O1'	-0,506	-0,63	-0,639	-0,635
O2	-0,662	-0,671	-0,674	-0,663
O2'	-0,665	-0,671	-0,673	-0,658
O3	-0,678	-0,69	-0,695	-0,694
O3'	-0,684	-0,698	-0,703	-0,666

Tablo 3.4. Gaz ve çözelti halinde bileşikteki mulliken atomik yük değişimleri

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

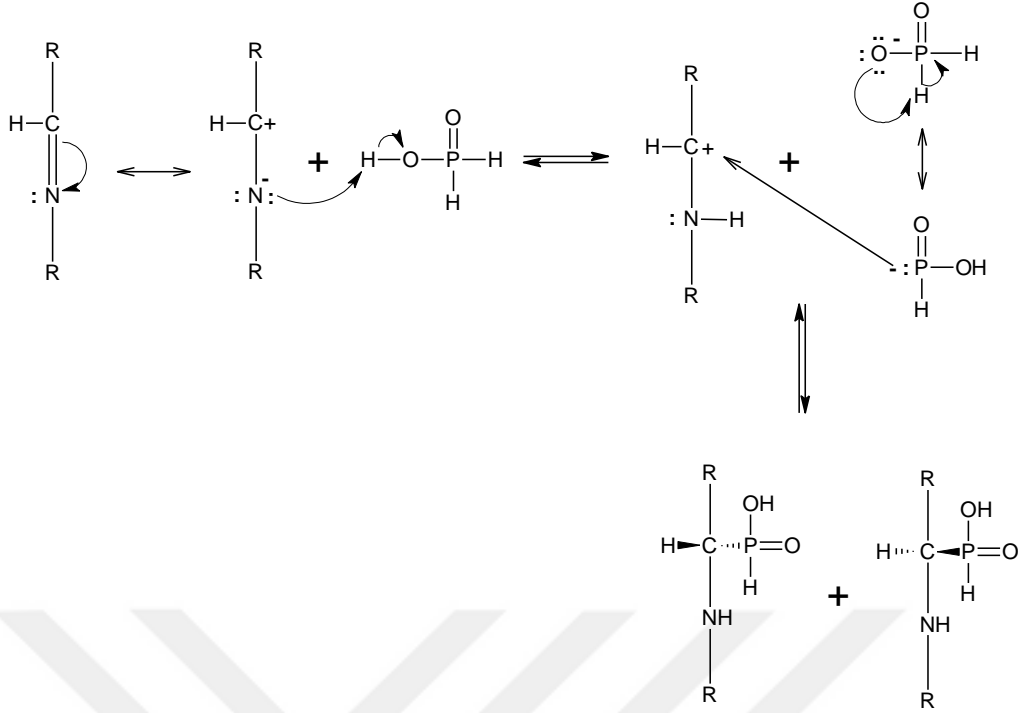
4.1. Sentezlenen $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) molekülünün analizi

Çalışmanın ilk kademesinde, 2-hidroksi benzaldehit ile 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin etkileştirilerek imin bileşiği elde edildi. Daha sonra reaksiyon ortamına H_3PO_2 ilave edilerek (2,2-dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinikasit) elde edildi. 2-hidroksi benzaldehit, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin ile nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu vererek, iyi bir verimle imini oluşturur. İmin türevlerinin reaksiyon oluşum mekanizması Şekil.4.1.' de verilmiştir.



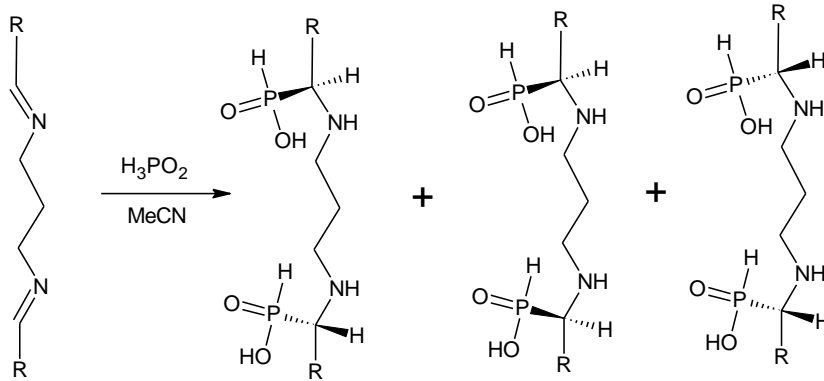
Şekil 4.1. Schiff bazının oluşumuna ait genel mekanizması

Çalışmanın ikinci kademesinde ortama H_3PO_2 eklendiğinde imin bağına katılma sonucunda (2,2-dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) elde edilmektedir. Reaksiyon mekanizması Şekil.4.2.' de verilmiştir.



Şekil 4.2. Aminofosfinik asitlerin oluşumuna ait genel mekanizması

Schiff bazına H_3PO_2 katılması sonucu oluşacak ürünün muhtemel konfigürasyonları Şekil 4.3.' de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi oluşan üründe iki tane stereomerkez vardır ve reaksiyon bir asimetric sentez olmadığından oluşacak ürünün net konfigürasyonu belirsizdir.



Şekil 4.3. Oluşacak ürünün olası konfigürasyonları

4.2. FT-IR Analizi

$C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) molekülünün deneysel değerleri ve DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti

kullanarak hesaplanan IR spektrum sonuçlarından bazı karakteristik piklere ait titreşim türlerinin hem literatür değerleri ile hem de kendi aralarında uyumlu olduğu gözlemlendi. 2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol molekülündeki $-\text{CH}=\text{N}$ 'e ait pikler 1630 cm^{-1} deki, $-\text{C}=\text{N}$ 'e ait pikler 1610 cm^{-1} deki piklerin kaybolduğu gözlemlenmiştir.

Bunun yanı sıra sentezlenen $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (i) molekülünde yeni karakteristik $-\text{P}-\text{H}$ 'ye ait pikler 2385 cm^{-1} de, $-\text{C}=\text{C}$ 'ye ait pikler 1598 cm^{-1} de, $-\text{P}=\text{O}$ 'ya ait pikler 1198 cm^{-1} de, $-\text{P}-\text{O}$ 'ya ait pikler 1045 cm^{-1} de oluştuğu belirlenmiştir.

4.3. NMR Analizi

Sentezlenen $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (i) molekülünün ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR deneysel kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve teorik hesaplama sonucu elde edilen değerlerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Benzen halkasına ait ve elektronegatif atomlara komşu olan C atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri incelendiğinde bu atomlar üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması nedeniyle düşük alanda rezonansa geçerek, kimyasal kayma değerlerinin büyük olduğu görülmüştür.

Sentezlenen $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (i) bileşiğinde en karakteristik pikler olan $-\text{PH}$ piki 5.87 ppm de dublet, $-\text{PCH}$ piki 3.90 ppm de dublet, $-\text{NH}$ piki 2.28 ppm de multipler olarak gözlemlenmiştir. $-\text{N}-\text{CH}_2$ 'ye ait protonlar 1.94 ppm de dublet olarak, $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$ 'e ait protonlar ise 0.49 ppm de multipler olarak gözlemlenmiştir.

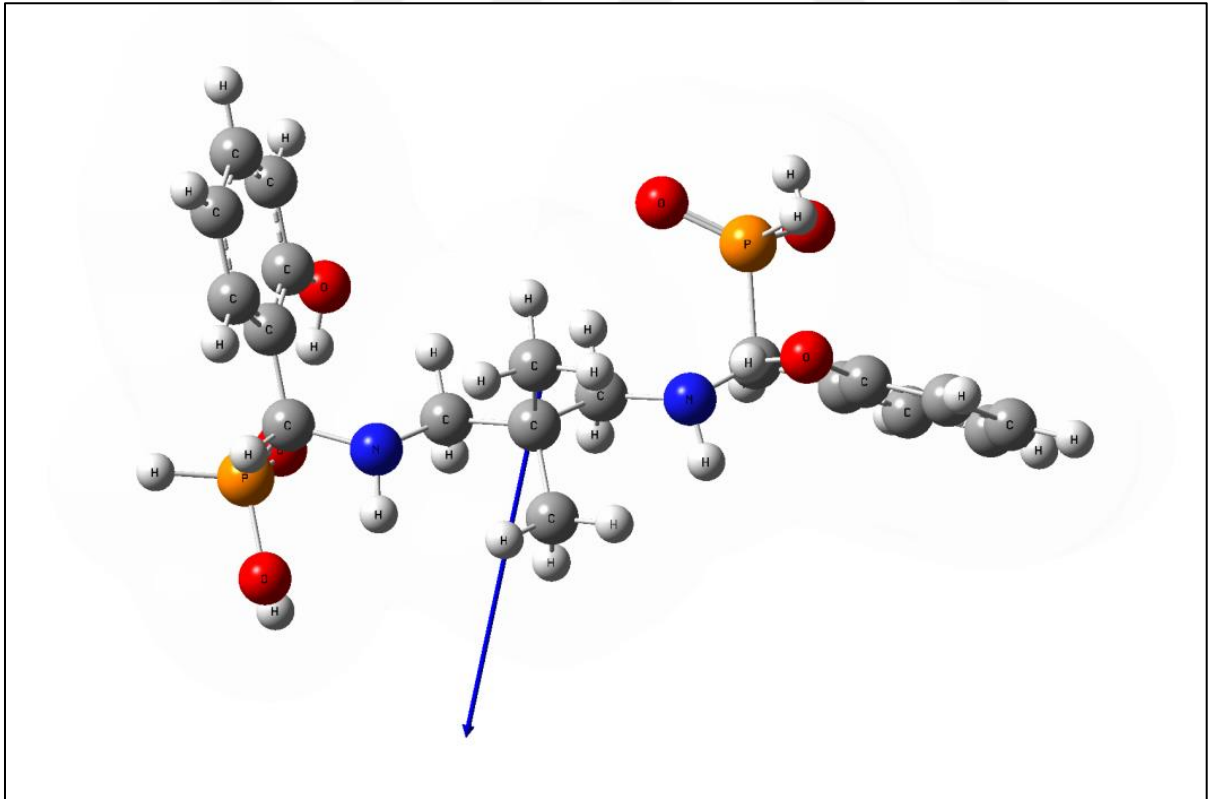
Yapıda bulunan $-\text{OH}$ grubunun rezonansla halkaya elektron salması sonucu aromatik halkadaki hidrojenlerin yüksek alanda rezonans olmasına sebebiyet vermiştir.

^1H -NMR kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında, elektronegatif atomlara bağlı ve hidrojen bağına katılmış H atomlarına ait kimyasal kayma piklerinin büyük olduğu gözlemlenmiştir. Kristallerin deneysel olarak gözlenen NMR spektrumları, DFT yöntemi kullanılarak belirlenen NMR spektrumları ile karşılaştırıldığında teorik ve deneysel veriler arasında yeterli sayılabilecek bir uyum olduğu görülmüştür.

4.4. Mulliken Yük Analizi, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Dipol Moment Çalışmaları

Molekülün total enerjisi çözücünün polaritesi arttıkça azalmıştır. Böylece molekülün kararlılığı, gaz fazından çözücü faza doğru gittikçe artmaktadır. MEP yüzey haritalarında, mavi rengin gözlendiği bölgeler elektrostatik potansiyel enerjinin en pozitif değer aldığı bölgelerdir. MEP yüzey haritasındaki bu yerler, bileşiğin kovalent olmayan etkileşimlere sahip olabileceği bölgeler hakkında bilgi vermektedir. MEP yüzey haritalarındaki kırmızı renkli bölgeler ise elektrostatik potansiyel enerjinin en negatif olduğu bölgelerdir ve molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun oldukça fazla olduğu bölgeleri temsil ederler.

Moleküle ait dipol moment 4.2922 Debye olarak hesaplanmıştır. Molekül simetrik olduğundan dolayı merkez karbon atomundan elektropozitif metil gruplarına doğrudur. Moleküle ait dipol moment vektörünün yönü Şekil 4.4. de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (i) molekülünde dipol moment vektörünün yönü

Molekölün HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki büyük enerji değeri, molekül kararlılığı hakkında önemli bilgiler verir. Molekülle ait HOMO ve LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı 5.527 eV olarak ölçölmüştür. Bu büyük enerji aralığı, molekülün çok kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Schiff, H., 1869. Untersuchungen Über Salicinderivate, *Annalen Der Chemie*, 150-197.
- [2] Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. and Kulandaisamy, A. 2003. Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 115-161.
- [3] Layer, R.W., 1963. The Chemistry of Iminies. *Chemical Reviews*, 63(5), 489-510.
- [4] Williams, D.R., 1972. Metals, Ligands and Cancer. *Chemical Reviews*, 72(3), 203-213.
- [5] Calligaris, M., Randaccio, L., 1987. *Comprehensive Coordination Chemistry*. 2. Cilt, (Editör: G. Wilkinson), 715-738 s, Pergamon, London.
- [6] Wasiak, W., Urbaniak, W., 1997. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups. *Journal of Chromotography A* 757, 137- 143.
- [7] Mukherjee, S., Samanta, S., Roy, B.C., Bhaumik, A., 2006. Efficient allylicoxidation of cyclohexene catalyzed by immobilized Schiffbase complex using peroxides as oxidants. *Applied Catalaysis A: General* 301, 79–88.
- [8] Silva, A.R., Wilson, K., Clark, J.H., Freire, C., 2006. Covalent attachment of chiral manganese(III) salen complexes onto function alised hexagonalmesoporous silika and application to the asymmetric epoxidationo falkenes. *Microporous and Mesoporous Materials*

91, 128–138.

[9] Li-Juan, C., Fu-Ming, M., Guang-Xing, L., 2009. Co(II) Schiff base complexes on silica by sol–gel method as heterogeneous catalysts for oxidative carbonylation of aniline. *Catalysis Communication* 10, 981–985.

[10] Dolaz, M., McKee, V., Uruş, S., Demir, N., Sabik, A.E., Golcu, A., Tumer, M., 2010. Synthesis, structural characterization, catalytic, thermal and electrochemical investigations of bidentate schiff base ligand and its metal complexes. *Spectrochimica Acta A* 76, 174–181.

[11] Uruş,S., Dolaz, M., Tümer, M., 2010. Synthesis and catalytic activities of silica-supported multifunction alazo-containing schiff base complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II). *Journal of Inorganic and Organometalic Polymers and Materials* 20, 706–713.

[12] Dığrak, M., Cansız, A., Ahmedov, M. A. ve Bağcı, E., “Bazı tetrahydrofran türevlerinin antimikrobiyal etkisi üzerinde invitro araştırmalar”, XIII. Ulusal Biyoloji Kongresi, İstanbul, 1996.

[13] Niederhoffer, E.C, Timmons, J.H., Martel, A.G., 1984. Thermodynamics of oxygen binding in natural and synthetic dioxygen complexes. *Chemical Reviews* 84, 137–203.

[14] Karlin, K.D., Tyekkerz, L., 1993. *Bioorganic Chemistry of Cupper*. Chapman and Hill, NewYork.

[15] Klayman, D.L., Scovill, J.P., Bartosevich, J.F. and Bruce, J., 1983. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 5.1-[1-(2-Pyridyl)ethyl]-3-thiosemicarbazides as potential antimalarial agents. *Journal of Medicinal Chemistry* 26, 35–39.

[16] Scovill, J.P., Klayman, D.L, Lambos, C., Childs, G.E. and Nortsch, J.P., 1984. 2Acetylpyridine thiosemicarbazones. 9. Derivatives of 2-acetylpyridine 1-oxide as potential

antimalarial agents. *Journal of Medicinal Chemistry* 27, 87–91.

[17] Kim, J.C., Lee, Y.H., 1992. Synthesis and evaluation of uracil-6-carboxaldehyde Schiff bases as potential antitumor agents. *Korean Journal of Medicinal Chemistry* 2, 64–69.

[18] Amirkhanov, V.M., Bundy E.A., Trush V.A., Ovchynnikov V.A. and Zaitsev V.N., 1999. Coordination compounds of Co(II), Ni(II), Mn(II), and Zn(II) with new representative of carbacylamidophosphates–potential anticancer drugs. 5th International symposium on Applied Bioinorganic chemistry. Corfu 13–17, Greece.

[19] Mirabelli, C.K., Hill D.T., Faucette L.F., McCabe F.L., Girard G.R., Bryan D.B., Sutton, B.M., Bartus, J.O., Crooke, S.T., Johnson, R.K., 1987. Antitumor activity of bis(diphenylphosphino)alkanes, their gold(I) coordination complexes, and related compounds. *Journal of Medicinal Chemistry* 30, 2181–2190.

[20] Patel, V.K., Vasanwala, A.M., Jejurkar, C.R., 1989. Synthesis of mixed schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetik and antifungal studies. *Indian Journal of Chemistry* 28A, 719–721.

[21] Grabaric, Z., Lazarevic, Z., Koprivanac, N., 1993. Simultaneous first-derivative spectrophotometric determination of nickel and manganese complexes with 2-(2pyridylmethyleneamino) phenol. *Analytical Letters* 26, 2455–2471.

[22] Muetterties, E.L., Rhodin, T.N., Band, E., Brucker, C.F., Pretzar, W.R., 1979. Clusters and surfaces. *Chemical Reviews* 79, 91–137.

[23] Jianhua, W., Wen, L. and Yuanliang, W. 2003. The new Progress in the studies on antibacterial proprties of Schiff bases and its metal complexes. *Taylor&Francis*, 178(12), 2563-2579.

- [24] Duman, H., 2007. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] Kazancı, A., 2010. Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana. 93s.
- [26] Tüzün , C.. 2005. Organik Kimya Yenilenmiş Dokuzuncu Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 183-184s.
- [27] Greenwood, N.N. ve Earnshaw, A., 1985. Chemistry Of The Elements, 15, 9, 1542, Pergamon Press Oxford.
- [28] Özelcanat, Ç., 2008. Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [29] Salman, S.R., Shawkat, S.H. ve Al-Obaidi, G.M. (1990),Can. J.Anal. Sci. Spectrosc.,35(2), 25, 1997.
- [30] Razakantoanina, V., Phung, N.K.P. ve Jaureguiberry, G., Parasitol Res.,86, 665, 2000.
- [31] Baumgrass, R., Weiwad, M. ve Edmann, F.),J.Biol. Chem.,276, 47914, 2001.
- [32] Küçükumlu, A., 2010. Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [33] Witkop, B. ve Beiler T.W., 1954. Studies On Schiff Bases In Connection With The Mechanism Of Transamination, J. Of The. Am. Chem. Soc. 76, 5589.

- [34] Silverstein, R.M., Bassier, G.C. ve Morrill, T.C., 1981. Spectrometric Identification Of Organic Compounds, Fourth Edition, John Wiley, Canada.
- [35] George, W.O. ve McIntyre, P.S., 1987. Infrared Spect., John Wiley & Sons, London.
- [36] Gündüz, T., 1988. İnrümantal Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları.
- [37] Köksal, H., 1996. Geçis Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks Bilesiklerinin Sentezi, Yapı Ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.SÜ., Fen Bil. Enst., Kahramanmaraş.
- [38] Patai S., 1970. Chemistry Of The Carbon-Nitrogen Double Bond, 238-47, Wiley, New York.
- [39] Patai S., 1970. Chemistry Of The Carbon-Nitrogen Double Bond, 238-47, Wiley, New York.
- [40] Kırk, R.E. ve Othmer, D.F., 1954. Encyclopedia Of Chemical Technolog,12, ABD.
- [41] March, J., 1972. Advanced Organic Chemistry, Wiley, NY, USA.
- [42] Dingwall, J.G., Campell, C.D. and Baylis, E.K., 1979. UK Pat. Appl., 542, 938-941.
- [43] Kafarski, P., Lejczak, B., Tyka, R., Koba, L., Pliszcak, E. and Wieczorek, P., 1996. J. Plant Growth Regulation, 15, 207-215.
- [44] Ishiguri, Y., Yamada, Y., Kato, T., Sasaki, M. and Mukai, K., 1985. Eur. Pat. Appl., EP 87 (1985) 301807,.

- [45] Moonen, K., Laureyn, I. and Stevens, C. V., 2004. *Chem. Rev.* 104, 6177–6215.
- [46] Collinsova, M. and Jiracek, J., 2000. *Curr. Med. Chem.*, 7, 629–647.
- [47] Kafarski, P., Lejczak, B., Tyka, R., Koba, L., Pliszcak, E. and Wieczorek, P., 1995. *J. Plant Growth Regul.* 14, 199–203.
- [48] Kolodiazhnyi, O.I., 2005. *Tetrahedron: Asymmetry*, 16, 3295–3340
- [49] Leung, D., Abbenante, G. and Fairlie, D. P., 2000. *J. Med. Chem.*, 43, 305-341.
- [50] Babine, R. E. and Bender, S. L., 1997. *Chem. Rev.*, 97, 1359-1472.
- [51] Lewars, E., 2003. *Computational Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, 471s, Dordrecht.
- [52] Fessenden, R. J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., 2001. *Organik Kimya*. (Çeviri Editörü: Tahsin Uyar) Güneş Kitabevi, 1170 s, Ankara.
- [53] Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C., 2002. The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry* 88(1), 19-27.
- [54] Pearson, R. G., 1986. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 83(22), 8440-8441.

- [55] Grant, G.H., Richards, W.G., 1995. Computational Chemistry. Oxford University Press, 92 s, New York.
- [56] M.J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
- [57] R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2007
- [58] A. D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098-3100.
- [59] A.D., 1993a. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J Chem. Phys.*, 98(2):372-1377.
- [60] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2) :785-789.
- [61] Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111:11683-11700
Anonymous, 1997.
- [62] Dodds, J.L., McWeeny, R., Sadlej, A.J., 1977. Self-consistent perturbation theory. Generalization for perturbation-dependent nonorthogonal basis set. *Mol. Phys.* 34(6), 1779-1791.
- [63] Silverstein, M., Basseler, G.C., Morill, C., 1981. Spectrometric Identification of Organic compounds, Wiley, New York

ÖZGEÇMİŞ

7 Temmuz 1991 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlköğrenimimi, liseyi ve üniversiteyi Elazığ'da okudum. 19 Haziran 2013 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. 2014 yılı bahar döneminde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tezli yüksek lisans programına başladım.

