

**TİYOFEN TEMELLİ SCHİFF BAZI MOLEKÜLLERİNİN KONFORMASYON
ANALİZLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

Hakan ÜNAL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Dilek ELMALI

(İkinci Danışman: Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Nisan 2021

ÖZET

TİYOFEN TEMELLİ SCHIFF BAZI MOLEKÜLLERİNİN KONFORMASYON ANALİZLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Hakan ÜNAL

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nisan 2021

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Dilek ELMALI

(İkinci Danışman: Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN)

Bu çalışmada, tiyofen temelli yedi tane (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) yeni Schiff bazı türevinin ChemDraw, Chem3D, GaussView ve Gaussian programları yardımıyla teorik hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplaması yapılacak olan her bir molekül önce ChemDraw programında çizilerek Chem3D programına aktarıldı. Chem3D programında dihedral açıya bağlı konformasyon analizi -180° - 180° aralığında 30° 'lik adımlarla yapılarak en düşük enerjili konformasyon Chem3D programında minimize edilerek teorik hesaplamalarda kullanılmak üzere seçildi. Seçilen konformasyon geometrisi optimize edildi. Optimize edilmiş moleküler geometrinin teorik sonuçlarını incelemek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi DFT/B3LYP/6-31G(d) hesaplama yöntemi kullanıldı. Bütün moleküllerin gaz, su, DMSO, asetonitril, etanol, metanol, THF ve diklorometan fazında, dipol momentleri, toplam enerjileri HOMO-LUMO enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası, çözücü erişilebilirlik yüzeyi (SAS) şekilleri ve UV-Görünür bölge spektrum sonuçları hesaplandı.

Anahtar Sözcükler: Dipol Moment, Schiff bazları, Spektroskopi, Tiyofen, Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT).

ABSTRACT

CONFORMATION ANALYSIS AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF THIOPHEN-BASED SCHIFF BASE MOLECULES WITH DFT

Hakan ÜNAL

Department of Chemistry

Programme in Organic Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, April 2021

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Dilek ELMALI

(Co-Supervisor: Assoc. Prof. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN)

In this study, theoretical calculations of seven (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) new Schiff base derivatives based on thiophene were made with the help of ChemDraw, Chem3D, GaussView and Gaussian programs. Each molecule to be calculated was first drawn in the ChemDraw program and transferred to the Chem3D program. Conformation analysis based on dihedral angle in Chem3D program was performed in 30° steps in the range of -180°-180°, and the lowest energy conformation was minimized in Chem3D program and selected for theoretical calculations. The chosen conformation geometry has been optimized. The Density Functional Theory DFT/B3LYP/6-31G(d) calculation method was used to examine the theoretical results of optimized molecular geometry. Dipole moments, total energies of all molecules in gas, water, DMSO, acetonitrile, ethanol, methanol, THF and dichloromethane phases, HOMO-LUMO energies, molecular electrostatic potential (MEP) map, solvent accessibility surface (SAS) shapes and UV-Visible region spectrum results were calculated.

Keywords: Density functional theory (DFT), Dipole moment, Schiff bases, Spectroscopy, Thiophene.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren sayın Dr. Öğr. Üyesi Dilek ELMALI'ya;

Yine çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren ve her fırsatta çalışmamla yakından ilgilenen, eleştirileriyle yol gösteren ikinci danışman hocam sayın Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN'a;

Tez çalışmamda jüri olma nezaketini gösteren, kıymetli vaktini bana ayıran değerli hocalarım sayın Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK ve sayın Dr. Öğr. Üyesi Meryem Türkay AYTEKİN AYDIN'a;

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli aileme;

Sonsuz teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Hakan ÜNAL

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Hakan ÜNAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. SCHİFF BAZI SENTEZİ.....	4
2.1. Aldehitler ve Ketonlardan Schiff Bazının Sentezi	4
3. SCHİFF BAZLARI İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	7
3.1. Hidroksil Sübstitüeli Schiff Bazlarının Antioksidan ve Antiproliferatif Aktiviteleri	7
3.2. Toksik Olmayan Antioksidanlar Olarak Heterosiklik Schiff Bazları: Çözücü Etkisi, Yapı Aktivite İlişkisi ve Etki Mekanizması	7
3.3. Benzer Atom Zinciri Taşıyan Bazı Schiff Bazı Bileşiklerinin Korozyon Önleme Potansiyelleri Üzerine Sentez ve Karşılaştırmalı Çalışma	8
3.4. Fenol Grubu İçeren Yeni Bir Schiff Baz Polimerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Molekül Ağırlığı Gözleme: Termal Kararlılık, İletkenlik ve Antimikrobiyal Özellikler	9
3.5. Potansiyel Antiviral Ajanlar Olarak Bir Schiff Baz Parçası İçeren Pirazolo [3,4-d] Pirimidin Türevleri.....	9
3.6. Antikanser Ajanlar Olarak "Yarı Sandviç" Schiff-Baz İr (III) Kompleksleri.....	10

3.7. Sert Poli (Vinil Klorür) İçin Organik Termal Stabilizatörler ve Ko-Stabilizatörler Olarak Vanillin-Schiff Bazları	11
3.8. Bir Anti-Enflamatuvar, Analjezik ve Antipiretik Ajan Olarak 4-Aminofenazonun Schiff Bazlarının Sentezi ve Biyolojik Değerlendirmesi.....	12
3.9. Laktitin Halka Açılımı Polimerizasyonu İçin Katalizörler Olarak Mononükleer Çinko (II) Schiff Bazı Kompleksleri.....	12
3.10. İzoniazidin Yeni Schiff Bazlarının <i>İn Vitro</i> ve <i>İn Vivo</i> Hazırlanması ve Antitüberküloz Aktiviteleri	13
3.11. Biyo-Önemli Antipirin Türevli Schiff Bazları ve Geçiş Metal Kompleksleri: Sentez, Spektroskopik Karakterizasyon, Antimikrobiyal, Antelmintik Ve DNA Bölünme Araştırması.....	14
3.12. Boyaya Duyarlı Güneş Pili Uygulaması İçin 4-Nitro-Fenilendiamin Schiff Baz Ligandı İçeren Çift Bağlantılı Rutenyum (II) Duyarlılaştırıcı.....	15
3.13. Schiff Bazlarının Sulu Ortamda Sentezi: Etkili Kütle Verimi ve Yüksek Reaksiyon Hızları ile Yeşil Bir Alternatif Yaklaşım	15
4. TEORİK ÇALIŞMALAR	17
4.1. İmidazole Dayalı Schiff Bazının Sentezi, Kristal Yapısı, DFT Hesaplamaları, Hirshfeld Yüzeyleri ve Antibakteriyel Aktiviteleri.....	18
4.2. Tiyofen Halkası İçeren Yeni Schiff Bazının Sentezi, Spektroskopik Karakterizasyonu ve DFT Hesaplamaları.....	19
4.3. 2-((4-(dimetilamino)benziliden)amino)-4-metilfenol ve Sitotoksitesinin Teorik ve Deneysel Elektronik Geçiş Davranışı Çalışması.....	20
4.4. 2-Hidroksinaftaldehit'ten Türetilen Bir Schiff Bazının Sentezi, DFT Hesaplamaları ve Antimikrobiyal Aktivitesi: Dikkat Çekici Çözücü Etkisi	21
4.5. Sikloheksandiamin'den Türetilen Schiff Bazının Yapısal Karakterizasyonu, DFT, Hirshfeld Yüzey Analizi ve Antibakteriyel Aktivitesi	21
5. TİYOFEN TEMELLİ SCHİFF BAZI MOLEKÜLLERİNİN KONFORMASYON ANALİZLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ.....	23

5.1. Malzeme ve Yöntem.....	23
5.2. (E)-N-((5-(E-(fenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (1)	
Molekülünün Teorik Hesaplamaları.....	23
5.2.1. Teorik konformasyon hesaplamaları.....	24
5.2.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları.....	26
5.2.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları.....	27
5.2.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi.....	30
5.2.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi.....	30
5.3. (E)-4-nitro-N-((5-((E)-(4-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (2)	
Molekülünün Teorik Hesaplamaları.....	31
5.3.1. Teorik konformasyon hesaplamaları.....	32
5.3.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları.....	34
5.3.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları.....	35
5.3.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi.....	38
5.3.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi.....	38
5.4. (E)-4-kloro-N-((5-((E)-(4-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (3)	
Molekülünün Teorik Hesaplamaları.....	39
5.4.1. Teorik konformasyon hesaplamaları.....	40
5.4.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları.....	42
5.4.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları.....	43
5.4.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi.....	46
5.4.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi.....	46
5.5. (Z)-2-nitro-N-((5-((E)-(2-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (4)	
Molekülünün Teorik Hesaplamaları.....	47
5.5.1. Teorik konformasyon hesaplamaları.....	48
5.5.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları.....	50
5.5.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları.....	51
5.5.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi.....	54
5.5.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi.....	54
5.6. (E)-2-kloro-N-((5-((E)-(2-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (5)	
Molekülünün Teorik Hesaplamaları.....	55
5.6.1. Teorik konformasyon hesaplamaları.....	56
5.6.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları.....	58

5.6.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları	59
5.6.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi	62
5.6.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi	62
5.7. (E)-3-nitro-N-((5-((E)-(3-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (6) Molekülünün Teorik Hesaplamaları	63
5.7.1. Teorik konformasyon hesaplamaları.....	64
5.7.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları	66
5.7.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları	67
5.7.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi	70
5.7.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi	70
5.8. (E)-3-kloro-N-((5-((E)-(3-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (7) Molekülünün Teorik Hesaplamaları	71
5.8.1. Teorik konformasyon hesaplamaları.....	72
5.8.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları	74
5.8.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları	75
5.8.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi	78
5.8.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi	78
6. SONUÇ	80
KAYNAKÇA	81
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 5.1. 1 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri	27
Tablo 5.2. 1 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri	28
Tablo 5.3. 2 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri	35
Tablo 5.4. 2 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri	36
Tablo 5.5. 3 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri	43
Tablo 5.6. 3 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri	44
Tablo 5.7. 4 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri	51
Tablo 5.8. 4 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri	52
Tablo 5.9. 5 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri	57
Tablo 5.10. 5 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri	60
Tablo 5.11. 6 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri	67
Tablo 5.12. 6 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri	68
Tablo 5.13. 7 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri	75
Tablo 5.14. 7 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Schiff bazlarının genel yapısı	1
Şekil 2.1. Schiff baz sentezi	4
Şekil 2.2. Aldehitler ve ketonlardan Schiff bazının sentezi	5
Şekil 2.3. Reaksiyonun mekanizması	5
Şekil 2.4. Protonlanmış Schiff bazının sentezi	5
Şekil 2.5. Schiff bazı oluşumu, genel asit-baz katalizi	6
Şekil 3.1. Hidroksil süstitüeli Schiff bazlarının (1-8) üretimi için sentetik şema ve bileşiklerin kimyasal yapıları araştırıldı	7
Şekil 3.2. Schiff bazlarının hazırlanması	8
Şekil 3.3. (a) BMPOL, (b) TMPOL, ve (c) PMPOL'nin sentezi için sentetik yol	8
Şekil 3.4. 3-DBAP ve P(3-DBAP)'nin sentezi	9
Şekil 3.5. Reaktifler ve koşullar	10
Şekil 3.6. Ir (III) kompleksleri 10a-o'ya sentetik yol	11
Şekil 3.7. PVC'nin termal bozunması sırasında incelenen stabilizatörlerin stabilize edici etkinliği için olası bir iyonik mekanizma	11
Şekil 3.8. 4-Aminofenazonun Schiff bazlarının sentezi	12
Şekil 3.9. Mononükleer $[Zn(L)_2]$ kompleksleri C1 - C4 sentezinin şematik gösterimi	13
Şekil 3.10. Karbonil öncülerinden Schiff bazlarının hazırlanması	13
Şekil 3.11. Schiff Bazları SB-I ve SB-II'nin sentez şeması ve yapısı	14
Şekil 3.12. NPD-PC ve RNPDA'nın sentetik yolu	15
Şekil 3.13. Schiff'in üslerinin genel yeşil sentetik yolu	16
Şekil 4.1. Schiff bazı 2'nin sentezi	19
Şekil 4.2. 5'in sentezi	20
Şekil 4.3. 7S2'nin sentezi	20
Şekil 4.4. 2a-b bileşiğinin oluşumu	21
Şekil 4.5. AD2Me'nin sentezi	22
Şekil 5.1. 1 molekülünün ChemDraw gösterimi	23
Şekil 5.2. 1 molekülünün Chem3D gösterimi	24
Şekil 5.3. 1 molekülünün C10-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	25

Şekil 5.4. 1 molekülünün N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	25
Şekil 5.5. 1 molekülünün N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	26
Şekil 5.6. 1 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları	28
Şekil 5.7. 1 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı	29
Şekil 5.8. Gaz fazındaki 1 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli	30
Şekil 5.9. 1 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli	31
Şekil 5.10. 2 molekülünün ChemDraw gösterimi	31
Şekil 5.11. 2 molekülünün Chem3D gösterimi	32
Şekil 5.12. 2 molekülünün C10-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	33
Şekil 5.13. 2 molekülünün N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	33
Şekil 5.14. 2 molekülünün N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	34
Şekil 5.15. 2 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları	36
Şekil 5.16. 2 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı	37
Şekil 5.17. Gaz fazındaki 2 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli	38
Şekil 5.18. 2 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli	39
Şekil 5.19. 3 molekülünün ChemDraw gösterimi	39
Şekil 5.20. 3 molekülünün Chem3D gösterimi	40
Şekil 5.21. 3 molekülünün C9-N8-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	41
Şekil 5.22. 3 molekülünün N8-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	41

Şekil 5.23. 3 molekülünün N8-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	42
Şekil 5.24. 3 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları	44
Şekil 5.25. 3 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı	45
Şekil 5.26. Gaz fazındaki 3 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli	46
Şekil 5.27. 3 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli	47
Şekil 5.28. 4 molekülünün ChemDraw gösterimi	47
Şekil 5.29. 4 molekülünün Chem3D gösterimi	48
Şekil 5.30. 4 molekülünün C9-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	49
Şekil 5.31. 4 molekülünün N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	49
Şekil 5.32. 4 molekülünün N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	50
Şekil 5.33. 4 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları	52
Şekil 5.34. 4 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı	53
Şekil 5.35. Gaz fazındaki 4 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli	54
Şekil 5.36. 4 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli	55
Şekil 5.37. 5 molekülünün ChemDraw gösterimi	55
Şekil 5.38. 5 molekülünün Chem3D gösterimi	56
Şekil 5.39. 5 molekülünün C10-N9-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	57
Şekil 5.40. 5 molekülünün N9-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	57
Şekil 5.41. 5 molekülünün N9-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	58

Şekil 5.42. 5 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları	60
Şekil 5.43. 5 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı	61
Şekil 5.44. Gaz fazındaki 5 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli	62
Şekil 5.45. 5 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli	63
Şekil 5.46. 6 molekülünün ChemDraw gösterimi	63
Şekil 5.47. 6 molekülünün Chem3D gösterimi	64
Şekil 5.48. 6 molekülünün C11-N10-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	65
Şekil 5.49. 6 molekülünün N10-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	65
Şekil 5.50. 6 molekülünün N10-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	66
Şekil 5.51. 6 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları	68
Şekil 5.52. 6 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı	69
Şekil 5.53. Gaz fazındaki 6 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli	70
Şekil 5.54. 6 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli	71
Şekil 5.55. 7 molekülünün ChemDraw gösterimi	71
Şekil 5.56. 7 molekülünün Chem3D gösterimi	72
Şekil 5.57. 7 molekülünün C11-N10-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	73
Şekil 5.58. 7 molekülünün N10-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	73
Şekil 5.59. 7 molekülünün N10-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi	74
Şekil 5.60. 7 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları	76

Şekil 5.61. 7 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı	77
Şekil 5.62. Gaz fazındaki 7 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli	78
Şekil 5.63. 7 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli	79



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Δ	: Delta
μM	: Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Celcius
1	: (E)-N-((5-(E-(fenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin
1°	: Primer
^{13}C NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans
^1H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
2	: (E)-4-nitro-N-((5-((E)-(4-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin
3	: (E)-4-kloro-N-((5-((E)-(4-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin
4	: (Z)-2-nitro-N-((5-((E)-(2-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin
5	: (E)-2-kloro-N-((5-((E)-(2-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin
6	: (E)-3-nitro-N-((5-((E)-(3-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin
7	: (E)-3-kloro-N-((5-((E)-(3-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin
Ac_2O	: Asetik Anhidrit
AD2Me	: 6,6'-((1E,1'E)-(sikloheksan-1,2-diilbis(azaniliden))bis(metaniliden))bis(2-metilfenol)
AIDS	: Acquired Immune Deficiency Syndrome (Sonradan Edinilen Bağışıklık Sistemi Yetersizliği Sendromu)
a.u.	: Atomic Unit (Atomik Birim)
B3LYP	: Becke, 3-Parameter, Lee–Yang–Parr
Br	: Brom
C	: Karbon
CH_3	: Metil Grubu
Cl	: Klor
cm^{-1}	: Reciprocal Centimetre or Inverse Centimetre (Karşılıklı Santimetre ya da Ters Santimetre)

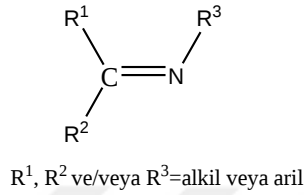
Co ⁺²	: Kobalt (II) İyonu
DCM	: Diklorometan
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi)
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DNA	: Deoksiribonükleik asit
DSSC	: Dye-Sensitized Solar Cell (Boya Duyarlı Güneş Hücresi)
E	: Trans
EtN ₃	: Trietilamin
EtOH	: Etanol
eV	: Elektron Volt
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
H	: Hidrojen
h	: Hour (Saat)
H ₂ O	: Su
HCl	: Hidroklorik asit
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)
IC ₅₀	: Half-Maximal Inhibitory Concentration (Yarı maksimal inhibitör konsantrasyonu)
IEF-PCM	: Integral Equation Formalism-Polarizable Continuum Method (İntegral Denklem Formalizmi-Polarize Süreklilik Yöntemi)
Ir	: İridyum
kcal	: Kilokalori
KOH	: Potasyum Hidroksit
L	: Ligand
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Boş Moleküler Orbital)
MeOH	: Metanol
MEP	: Molecular Electrostatic Potential (Moleküler Elektrostatik Potansiyel)
MM	: Moleküler Mekanik
N	: Azot
N ₂ H ₄	: Hidrazin

NaNO ₂	: Sodyum Nitrit
NaOAc	: Sodyum Asetat
NaOCl	: Sodyum Hipoklorit
Ni ⁺²	: Nikel (II) İyonu
nm	: Nanometre
NO ₂	: Azot Dioksit
O	: Oksijen
o	: Orto
OCH ₃	: Metoksi Grubu
ppm	: Parts Per Million (Milyonda Bir (Mikro))
r.t.	: Room Temperature (Oda Sıcaklığı)
ROP	: Ring-Opening Polymerization (Halka Açma Polimerizasyonu)
S	: Kükürt
SAS	: Solvent Accessibility Surface (Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi)
SETFE	: Sum of Electronic and Thermal Free Energies (Elektronik ve Termal Serbest Enerjilerin Toplamı)
TD-DFT	: Time-Dependent Density Functional Theory (Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
THF	: Tetrahidrofuran
TiCl ₄	: Titanyum Tetraklorür
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
TMV	: Tobacco Mosaic Virus (Tütün Mozaik Virüsü)
UV-Vis.	: Ultraviolet–visible spectroscopy (Ultraviyole-Görünür Spektroskopi)
vb.	: Ve Benzeri
Z	: Cis
Zn(ClO ₄) ₂	: Çinko Perklorat
ZnCl ₂	: Çinko Klorür
α	: Alfa
β	: Beta

1. GİRİŞ

Schiff bazları birincil aminler ve karbonil bileşiklerinin kondensasyon ürünleridir ve 1864'te Alman kimyacı Nobel Ödülü sahibi Hugo Schiff tarafından keşfedilmiştir [1].

Yapısal olarak Schiff bazı (imin veya azometin olarak da bilinir), karbonil grubunun (C=O) bir imin veya azometin grubu ile değiştirildiği bir keton veya aldehit türevidir (Şekil 1.1) [2].



Şekil 1.1. Schiff bazlarının genel yapısı [3]

Schiff bazları en yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar ve analitik, biyolojik ve inorganik kimya dahil birçok alanda çok çeşitli uygulamalara sahiptirler. Schiff bazları, anti-inflamatuar [4-7], analjezik [5-8], antimikrobiyal [9, 10], antikonvülsan [11], antitüberküler [12], antikanser [13, 14], antioksidan [15], antelmintik [16] vb. gibi biyolojik aktivitelerin geniş kullanım alanları nedeniyle tıbbi ve farmasötik alanlarda önem kazanmışlardır. Azometinin azot atomu, hücre bileşenlerinin aktif merkezleri ile bir hidrojen bağının oluşumunda rol oynayabilir ve normal hücre işlemlerine müdahale eder [17, 18]. Biyolojik aktivitelerin yanı sıra Schiff bazları ayrıca katalizörler, organik sentezde ara maddeler, boyalar, pigmentler, polimer stabilizatörleri [19] ve korozyon inhibitörleri [20] olarak kullanılırlar. Çalışmalar metal komplekslerinin serbest organik bileşiklerden daha fazla biyolojik aktivite gösterdiğini aydınlatmıştır [21]. Biyolojik aktivitenin artışı geçiş metallerinin Schiff bazlarına uygulanmasıyla rapor edilmiştir [22]. Schiff bazları koordinasyon kimyasının gelişiminde etkili bir rol oynamış ve inorganik biyokimya ve optik materyallerin gelişiminde kilit nokta olarak yer almıştır [23]. Schiff bazları, formazanlar, 4-tiyazolidinonlar, benzoksazinler ve benzerleri gibi bir dizi endüstriyel ve biyolojik olarak aktif bileşiğin hazırlanmasında halka kapanması, siklokatalizma ve yer değiştirme reaksiyonları yoluyla sentonlar olarak kullanılmıştır [24]. Yeni çevre dostu teknolojinin geliştirilmesi için çeşitli süreçlerdeki Schiff baz türevleri, yeni heterosiklik/aril Schiff bazlarının tasarlanması için araştırmacıları teşvik etmiştir [25].

Biyolojik aktivitelerinin yanında Schiff bazlarının foto- ve termokromik özellikleri onları modern teknolojiye uygulanabilir kılmaktadır. Bunların yanı sıra optik bilgisayarlarda radyasyonun yoğunluğunu ölçmek ve kontrol etmek için, görüntüleme sistemlerinde, moleküler bellek depolamada, biyolojik sistemlerde geri dönüşümlü optik belleklerde ve fotodetektörlerde organik materyaller olarak kullanılmaktadırlar [26, 27].

Schiff bileşikleri fotokromik özellikleri nedeniyle, foto stabilizatörler, güneş kolektörleri için boyalar, güneş filtreleri gibi davranabilirler. Optik ses kayıt teknolojisinde de kullanılırlar. Diğer taraftan, Schiff bazları, ultraviyole ışığın etkisi altında oksidatif halka kapanması ile alınan kinolin ve izokinolinin polisiklik türevleri reaksiyonlarının öncüleridirler. Ayrıca kriptatlar, koronatlar ve podatlar gibi asiklik ve makrosiklik bileşiklerin hazırlanmasında da kullanılırlar [26].

Bunların yanında, Schiff bazlarına ilişkin özelliklerden ilgiye değer olanlar: sıvı kristal özellikleri [28], şelatlama yeteneği [29], termal kararlılık [30], optik doğrusalsızlık [31] ve proton transferi için elektriksel özellikleri kullanan yeni bir moleküler iletken yapı oluşturma yetenekleridir [32]. Termal stabilitesi nedeniyle Schiff bazları gaz kromatografisinde sabit faz olarak kullanılabilirler [30]. Bu bileşiklerin optik doğrusalsızlığı, onları elektronik malzemeler, opto-elektronik (optik anahtarlar) ve fotonik bileşenler olarak kullanmamızı sağlarlar [31].

Schiff baz moleküllerindeki imin grubu, aromatik halkanın elektron bulutu ve elektronegatif azot, oksijen ve kükürt atomlarının varlığı nedeniyle, bu bileşikler asidik ortamda yumuşak çelik, bakır, alüminyum ve çinkonun korozyonunu etkili bir şekilde önlerler [33].

Bu bileşikler, Ruhemann moru (bir amino asit ve ninhidrin arasındaki reaksiyon) oluşumuna yol açarlar, bu da parmak izlerinin saptanmasına ve tespit edilmesine yardımcı olur [34].

İmin türevleri iletken polimerler elde etmek için kullanılabilirler. Elektrik iletkenleri olarak Schiff bazları çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler: fotoelektrokimyasal işlemlerde katalizörler olarak, elektrot malzemeleri ve mikro-elektronik ekipmanlar, organik piller veya elektrokromik görüntüleme cihazları (grafik çıkış cihazları) [35].

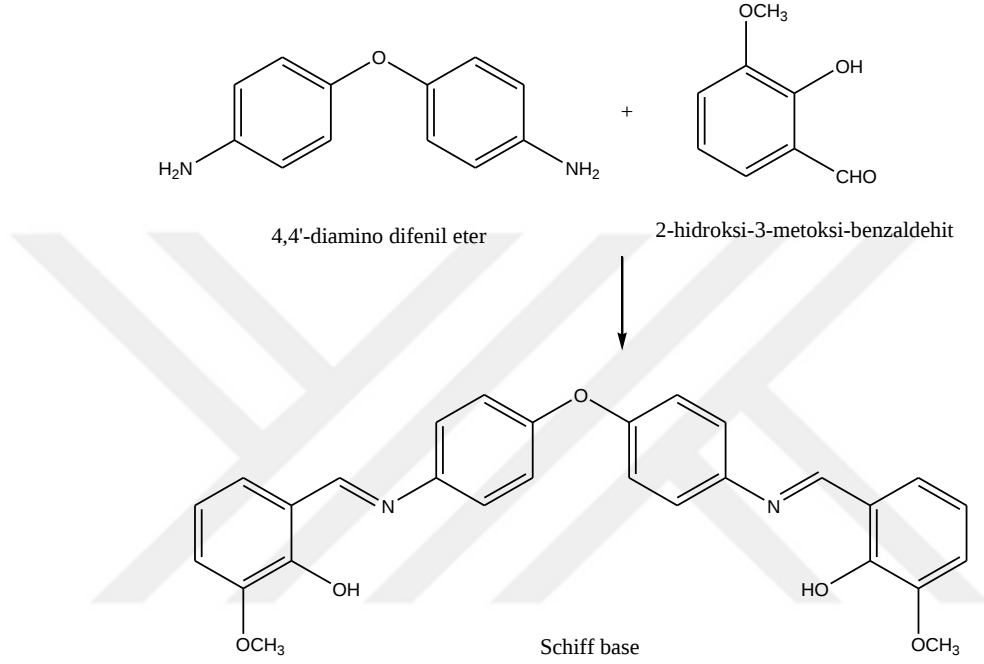
Ayrıca diyabet ve AIDS tedavisinde de kullanılırlar. Biyolojik modeller olarak, canlı organizmalarda oluşan biyomoleküllerin ve biyolojik olayların yapısını anlamaya yardımcı olurlar. Bunların yanı sıra organizmalarda fotosentez ve oksijen taşınmasına

katılırlar. Kanser ilacı direncinin tedavisinde yer alırlar ve genellikle antimalaryal olarak test edilirler. Aynı zamanda enzimlerin immobilizasyonu için de kullanılabilirler [36, 37].

Schiff bazları, sentez ve kimyasal analizde çok sık kullanılan organik ara madde gruplarıdır. İlaç üretimi ve zirai ilaç endüstrisinde kullanılırlar. Hidrojen siyanür ile reaksiyonda Schiff bazları α -amino asit öncüleri oluşturabilirler (Strecker sentezi). Dahası, kiral Schiff bazları, α -amino asitlerin asimetric sentezi için başlangıç substratları olarak ve asimetric sentezde katalizörler olarak kullanılırlar. Buna ek olarak, arilaminlerin ve karbonil bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonu ile elde edilen iminler, önemli bileşiklerin (arendiazonyum nitratlar, N-arilaren karboksamitler, uygun aminler ve siyanamitler, β -laktamlar) hazırlanmasında kullanılan ara ürün grubunu belirlemişlerdir [38].

2. SCHIFF BAZI SENTEZİ

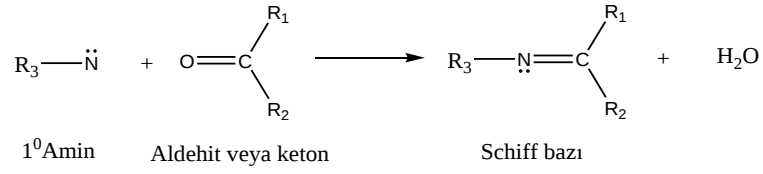
Schiff bazları bir aromatik amin ve bir karbonil bileşiğinden bir hemiaminal oluşturan nükleofilik katılma ve ardından bir imin oluşturmak için dehidrasyonla sentezlenebilirler. Tipik bir reaksiyonda, 4,4'-diamino difenil eter o-vanilin ile reaksiyona girer [39] (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Schiff baz sentezi

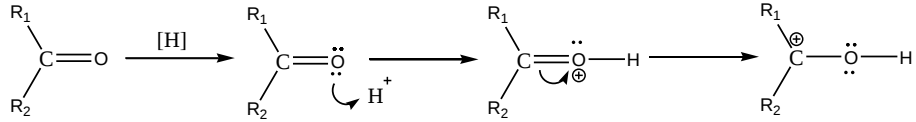
2.1. Aldehitler ve Ketonlardan Schiff Bazının Sentezi

Mekanizmanın ilk adımı bir karbokasyon oluşumudur. Aldehit/keton, amin azotu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti ile reaksiyona girer. Bu aşamanın kararsız ürünü, aşağıda gösterildiği gibi bir Schiff bazı oluşturmak üzere molekülden eşdeğer bir su kaybı ile kararlı hale gelir (Şekil 2.2 ve 2.3). Aslında imin fonksiyonel grubu için başka bir isim, biyokimyada Schiff bazı, amin grubunun bir aldehit veya ketonun karbonil grubu ile kondensasyonu yoluyla oluşturulur. Oluşan bağın azotu bazik karaktere sahip olduğu için (Şekil 2.4'te azot atomu üzerinde açıkça gösterilen ortaklaşmamış çift ile belirtilir), Schiff bazının konjuge asidini veya protonlanmış Schiff bazını oluşturmak için bir proton alabilir. Schiff bazının oluşumu ve işlevselliği, aldolaz ve aminotransferazlar gibi, kofaktör olarak piridoksal fosfat kullanan bir dizi enzimin mekanizmasında önemlidir.

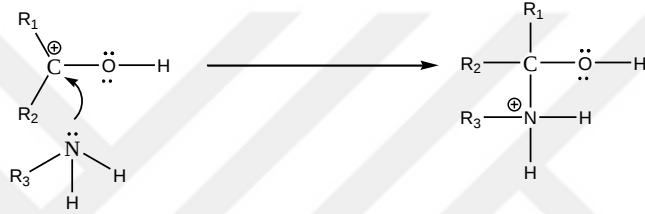


Şekil 2.2. Aldehitler ve ketonlardan Schiff bazının sentezi

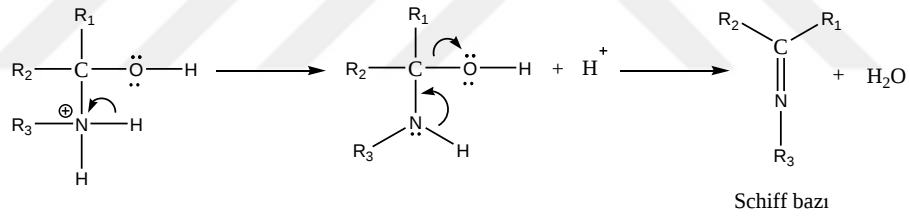
Adım-1



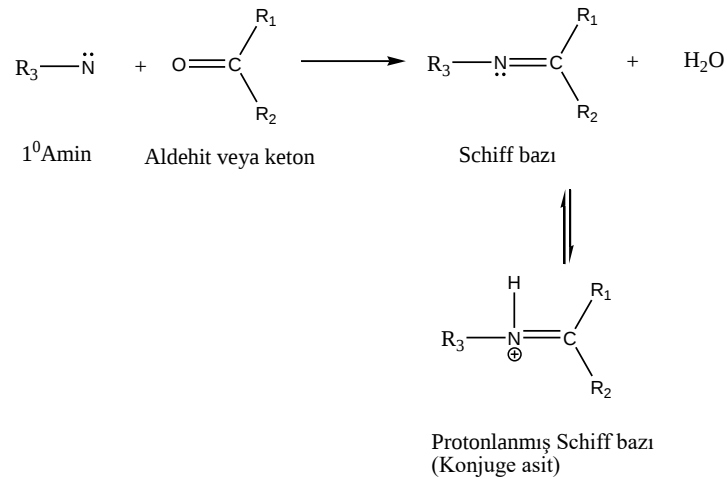
Adım-2



Adım-3

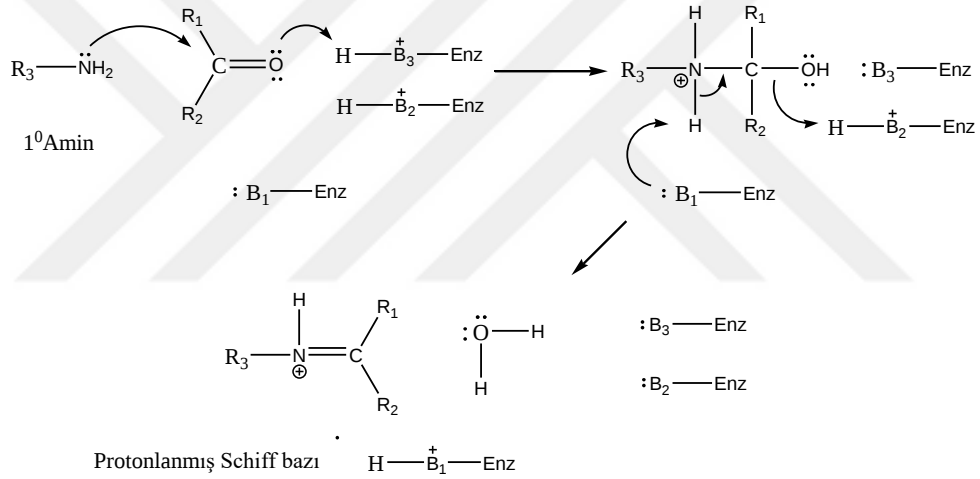


Şekil 2.3. Reaksiyonun mekanizması



Şekil 2.4. Protonlanmış Schiff bazının sentezi

Genel olarak, birincil amin bir lizin kalıntısının amino grubudur. Schiff bazının biyolojik fonksiyonunun bir başka önemli örneği, ışıkla çalışan bir proton pompası olan bakteriorodopsin tarafından sağlanır. Schiff bazının tersinir protonasyonu, bu dikkate değer enerji transdüksiyon molekülünün proton pompalama mekanizmasının merkezindedir. Aşağıdaki (Şekil 2.5), bir enzimin aktif bölgesi bağlamında bir Schiff bazı oluşumu için makul bir şemayı göstermektedir. Enzim üzerindeki bazik gruplar B-Enz ve asidik gruplar +HB-Enz olarak temsil edilir. Bu mekanizmadaki aminin, elektrofilik karbonil karbonuna saldıran nükleofil olduğu için protonlanmamış, bazik formda olması önemlidir. Protonlanmış bir amin, bir nükleofil olarak işlev görmez. İlk aşamada üretilen ara ürüne bir karbinolamin denir. Ayrıca şemanın, Schiff bazının protonlanmış formunun doğrudan üretimi ile sonuçlandığını gösterdiğine dikkat edin [40].

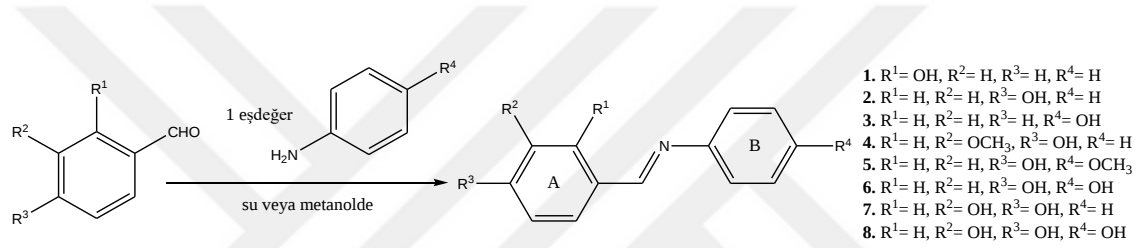


Şekil 2.5. Schiff bazı oluşumu, genel asit-baz katalizi.

3. SCHİFF BAZLARI İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

3.1. Hidroksil Sübstitüeli Schiff Bazlarının Antioksidan ve Antiproliferatif Aktiviteleri

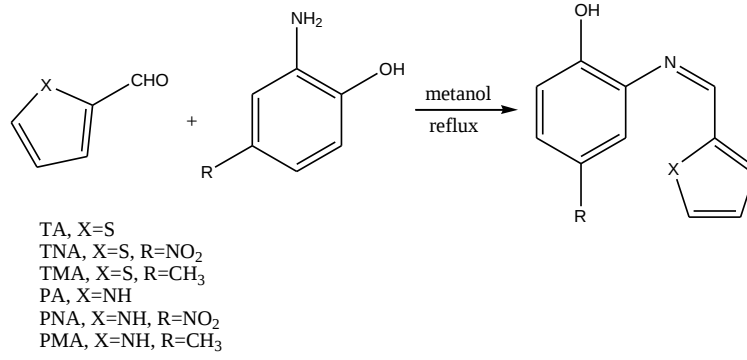
2010 yılında Li-Xia Cheng, Jiang-Jiang Tang, Hui Luo, Xiao-Ling Jin, Fang Dai, Jie Yang, Yi-Ping Qian, Xiu-Zhuang Li, Bo Zhou isimli araştırmacılar, hidroksil sübstitüeli Schiff bazlarının antioksidan ve antiproliferatif aktiviteleri başlıklı sentez çalışmalarında aşağıdaki bileşiği sentezlemişler ve yapı-aktivite ilişkisi analizi, aromatik A halkası üzerindeki o-dihidroksil gruplarının ve aromatik B halkasına bağlı 4-hidroksil grubunun antioksidan ve antiproliferatif aktivitelere kritik katkıda bulunduğunu gösterdiğini bildirmişlerdir [41].



Şekil 3.1. Hidroksil sübstitüeli Schiff bazlarının (1-8) üretimi için sentetik şema ve bileşiklerin kimyasal yapıları araştırıldı. [41]

3.2. Toksik Olmayan Antioksidanlar Olarak Heterosiklik Schiff Bazları: Çözücü Etkisi, Yapı Aktivite İlişkisi ve Etki Mekanizması

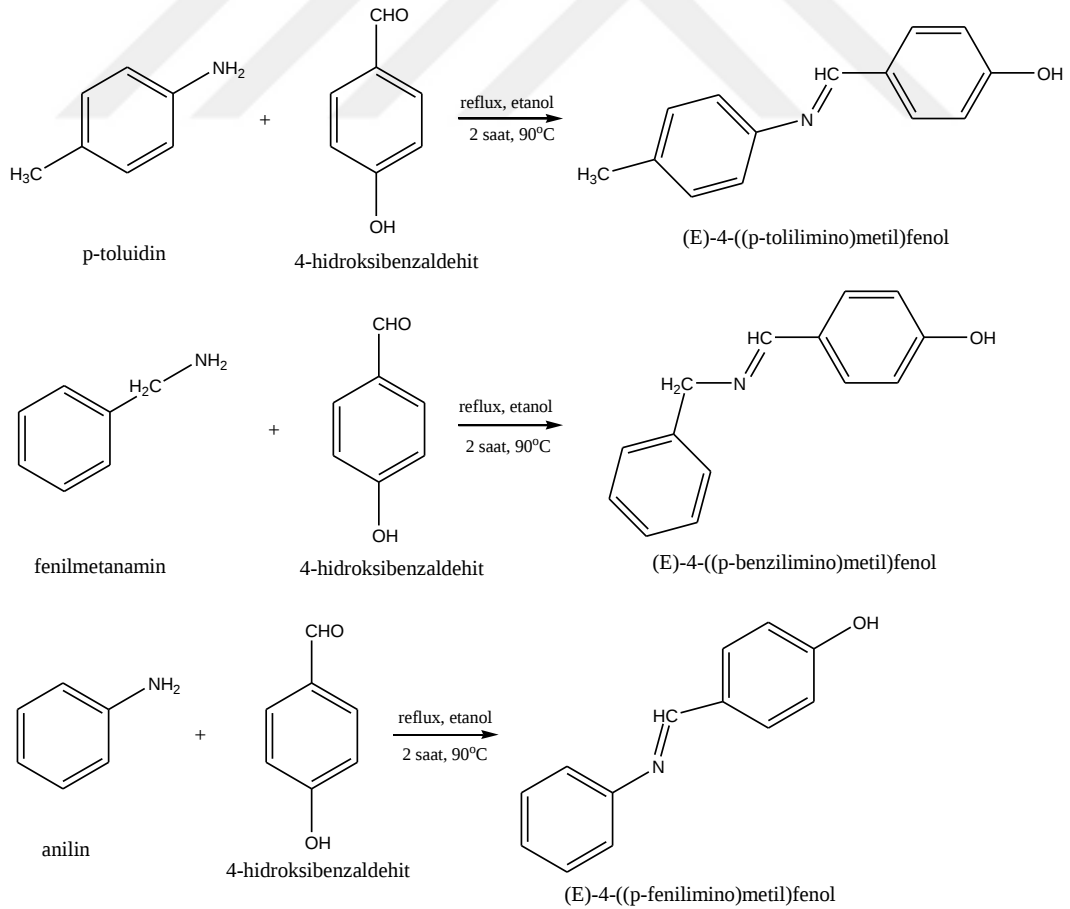
2018 yılında Angamaly Antony Shanty ve Puzhavorparambil Velayudhan Mohanan isimli araştırmacılar, toksik olmayan antioksidanlar olarak heterosiklik Schiff bazları: çözücü etkisi, yapı aktivite ilişkisi ve etki mekanizması başlıklı sentez çalışmalarında tiyofen-2-karboksaldehit ve pirol-2-karboksaldehitten fenolik heterosiklik imin bazlı Schiff bazlarını sentezlemiş ve yeni antioksidanlar olarak karakterize ettiklerini bildirmişlerdir [42].



Şekil 3.2. Schiff bazlarının hazırlanması [42]

3.3. Benzer Atom Zinciri Taşıyan Bazı Schiff Bazı Bileşiklerinin Korozyon Önleme Potansiyelleri Üzerine Sentez ve Karşılaştırmalı Çalışma

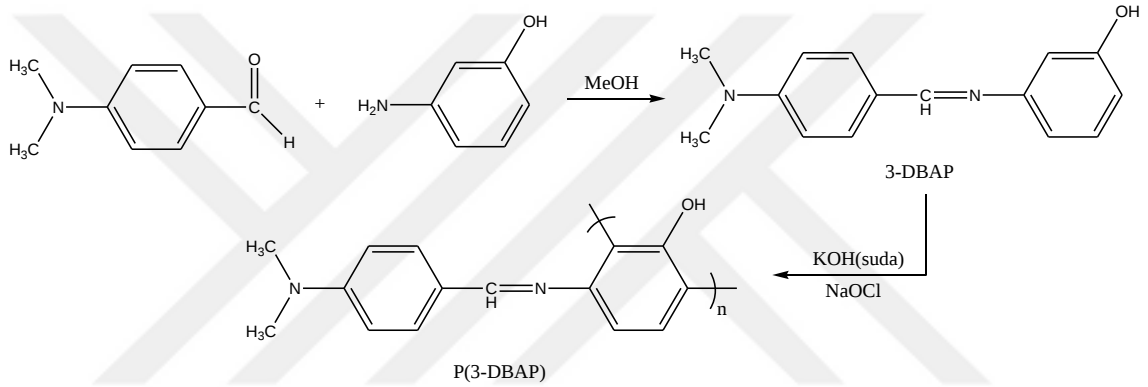
2019 yılında Elias E. Elemike, Henry U. Nwankwo ve Damian C. Onwudiwe isimli araştırmacılar aşağıdaki bileşikleri sentezlemişler ve bu bileşiklerin korozyon önleyici güçlerini karşılaştırmalı olarak araştırdıklarını bildirmişlerdir [43].



Şekil 3.3. (a) BMPOL, (b) TMPOL, ve (c) PMPOL 'nin sentezi için sentetik yol [43]

3.4. Fenol Grubu İçeren Yeni Bir Schiff Baz Polimerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Molekül Ağırlığı Gözleme: Termal Kararlılık, İletkenlik ve Antimikrobiyal Özellikler

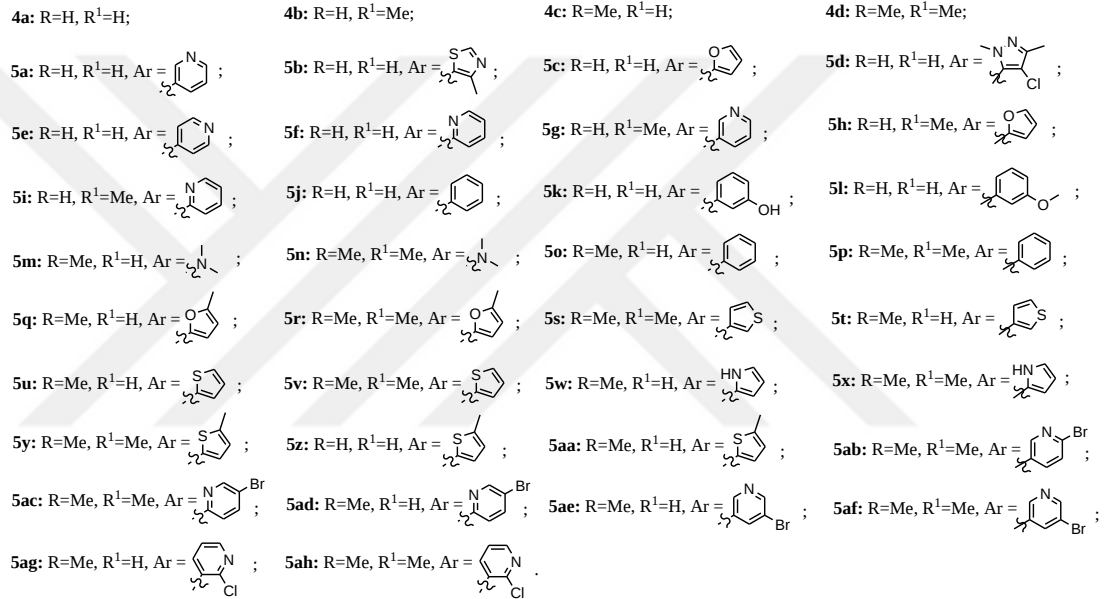
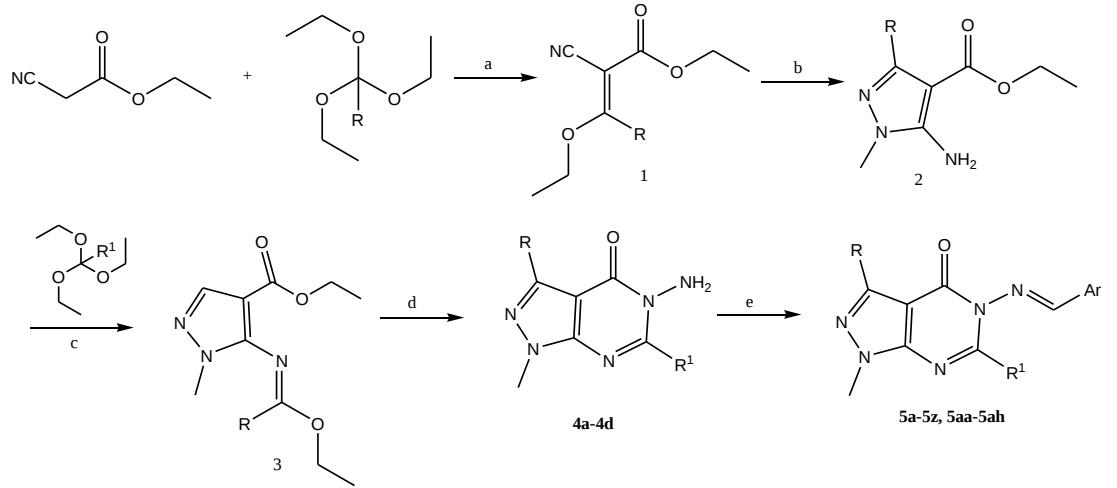
2017 yılında Nuray Yılmaz Baran ve Mehmet Saçak isimli araştırmacılar fenol grubu içeren yeni bir Schiff baz polimeri, P(3-DBAP)'yi sentezlemişler, ayrıca monomer ve polimerin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerini *Sarcina lutea*, *Enterobacter aerogenes*, *Escherichia coli*, *Enterococcus Faecalis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus subtilis* bakterileri ve *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae* mantarlarına karşı analiz ettiklerini bildirmişlerdir [44].



Şekil 3.4. 3-DBAP ve P(3-DBAP)'nin sentezi. [44]

3.5. Potansiyel Antiviral Ajanlar Olarak Bir Schiff Baz Parçası İçeren Pirazolo [3,4-d] Pirimidin Türevleri

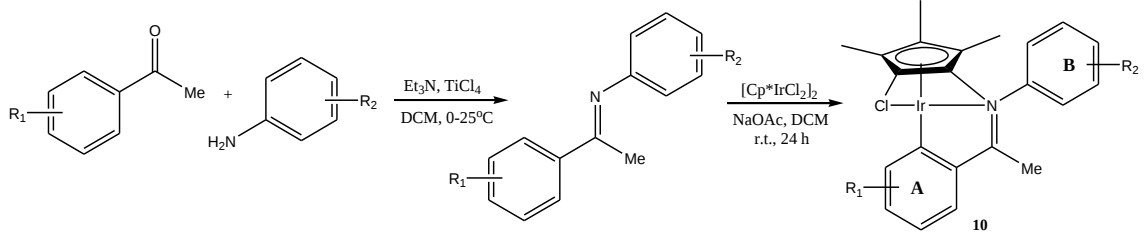
2018 yılında Yan-Yan Wang, Fang-Zhou Xu, Yun-Ying Zhu, Baoan Song, Dexia Luo, Gang Yu, Shunhong Chen, Wei Xue ve Jian Wu isimli araştırmacılar Schiff bazı kısmı içeren bir dizi pirazolo[3,4-d]pirimidin türevini sentezleyip bütün mozaik virüsüne (TMV) karşı aktiviteleri açısından değerlendirmişlerdir. Biyolojik deneyler, bazı türevlerin TMV'ye karşı önemli aktivite sergilediğini, Schiff bazı içeren pirazolo[3,4-d]pirimidin türevlerinin potansiyel antiviral ajanlar olabileceğini bildirmişlerdir [45].



Şekil 3.5. *Reaktifler ve koşullar. (a) reflux, Ac₂O; (b) 40% metilhidrazin, EtOH, 80°C; (c) trietoksietan, reflux; (d) 80% N₂H₄.H₂O, EtOH, r.t; (e) 1,1-dimetoksi-N,N-dimetilmetanamin/aromatik aldehit, asetik asit, reflux. [45]*

3.6. Antikanser Ajanlar Olarak "Yarı Sandviç" Schiff-Baz Ir (III) Kompleksleri

2017 yılında Ze-dong Mou, Ning Deng, Feng Zhang, Jiaying Zhang, Juan Cen ve Xia Zhang isimli araştırmacılar bir dizi "yarım sandviç" Schiff-baz Ir (III) kompleksi sentezlemişler ve lösemi K562 hücre hattına karşı in vitro aktiviteleri açısından araştırmışlardır. Bu bileşikler, IC₅₀ değerleri 0.26-4.77 µM olan K562 hücrelerine karşı antiproliferatif (hücre büyümesini engelleyen) etkinlik göstermiştir. Özellikle, bileşik 10c, beş kanser hücre hattına/alt hattına karşı sitotoksikite ve K562, K562/A02, MCF-7, MCF-7/ADM ve A549 hücrelerinde cis platinden daha güçlü aktiviteler gösterdiğini bildirmişlerdir [46].

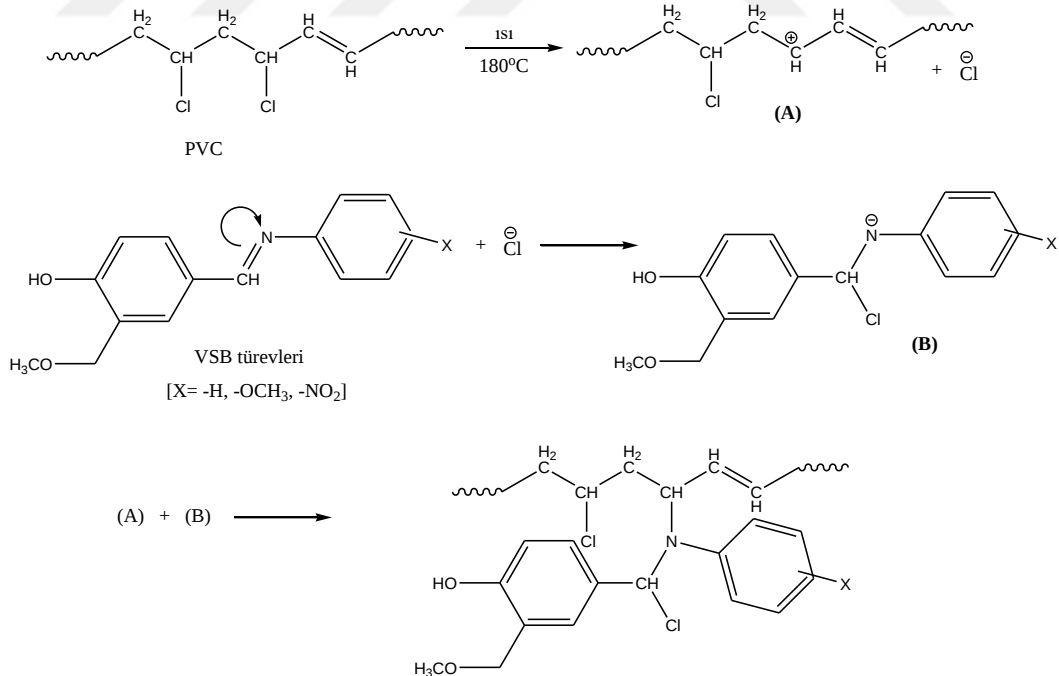


[Cp*IrCl₂]₂ Pentametilsiklopentadienil iridyum diklorür dimeri

Şekil 3.6. Ir (III) kompleksleri **10a-o** 'ya sentetik yol [46]

3.7. Sert Poli (Vinil Klorür) İçin Organik Termal Stabilizatörler ve Ko-Stabilizatörler Olarak Vanillin-Schiff Bazları

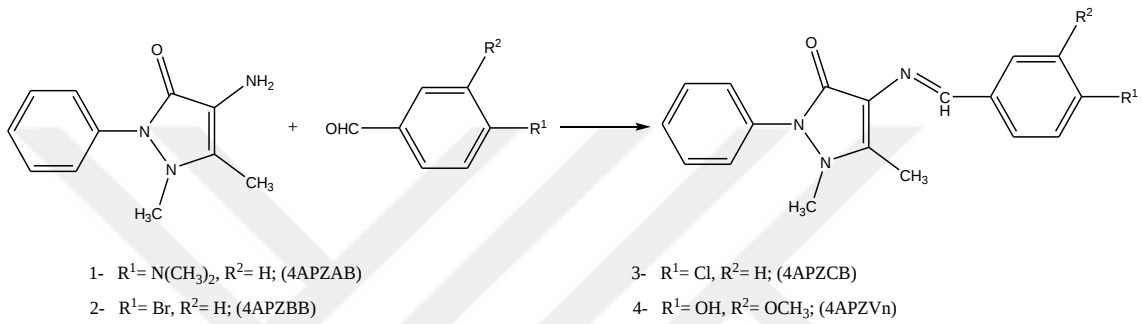
2009 yılında Magdy W. Sabaa, Riham R. Mohamed ve Emad H. Oraby isimli araştırmacılar Vanilin-Schiff bazı (VSB) türevlerini, 180°C'de havada sert poli (vinil klorür) (PVC) için termal stabilizatörler ve ko-stabilizatörler olarak incelendiklerini, bu türevleri ve VSB'nin Ni²⁺ ve Co²⁺ komplekslerini farklı oranlarda referans stabilizatörlerle harmanlamanın, termal stabiliteyi artırdığını ve PVC'nin renk bozulmasını büyük ölçüde uzattığını bildirmişlerdir [47].



Şekil 3.7. PVC'nin termal bozunması sırasında incelenen stabilizatörlerin stabilize edici etkinliği için olası bir iyonik mekanizma [47]

3.8. Bir Anti-Enflamatuar, Analjezik ve Antipiretik Ajan Olarak 4-Aminofenazonun Schiff Bazlarının Sentezi ve Biyolojik Değerlendirmesi

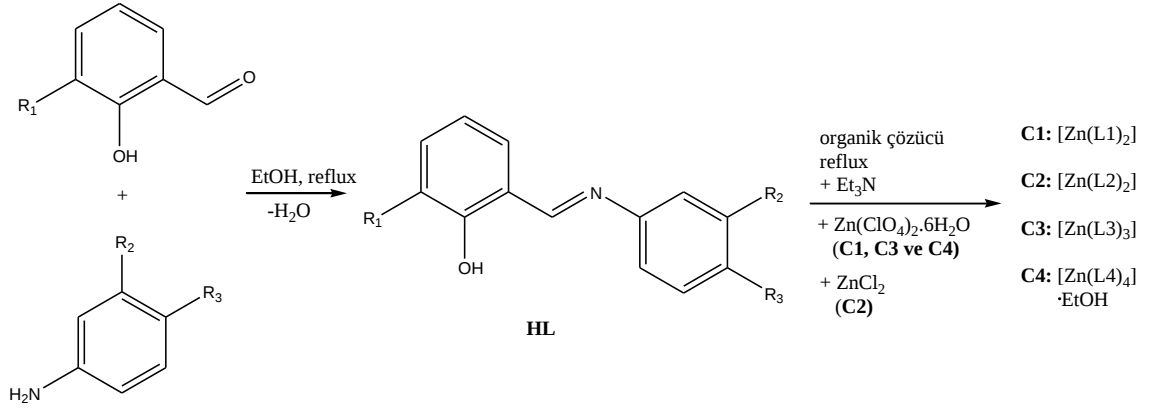
2014 yılında Shahzad Murtaza, Muhammad Shoaib Akhtar, Farina Kanwal, Aadil Abbas, Shoaib Ashiq ve Saima Shamim isimli araştırmacılar, farklı aldehitler içeren bir dizi 4-aminofenazon (4APZ-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-3H-pirazol-3-on) Schiff bazı türevleri sentezlemişler ve sentetik bileşiklerin, anti-enflamatuar, analjezik ve antipiretik aktiviteleri açısından incelediklerini bildirmişlerdir [48].



Şekil 3.8. 4-Aminofenazonun Schiff bazlarının sentezi [48]

3.9. Laktitin Halka Açılımı Polimerizasyonu İçin Katalizörler Olarak Mononükleer Çinko (II) Schiff Bazı Kompleksleri

2019 yılında Martin Fuchs, Sebastian Schmitz, Pascal M. Schafer, Tim Secker, Angela Metz, Agnieszka N. Ksiazkiewicz, Andrij Pich, Paul Kögerler, Kirill Yu. Monakhov ve Sonja Herres-Pawlis isimli araştırmacılar kolay sentez sunan ve aerobik koşullar altında işlenebilen dört yeni homoleptik çinko Schiff bazı kompleks sentezlediklerini, bu sağlam, tetra koordineli komplekslerin, laktitin halka açılımı polimerizasyonu (ROP) için katalizörler olarak test ettiklerini ve endüstriyel olarak ilgili koşullar altında çok uygun olduklarını bildirmişlerdir [49].



HL1: R₁ = R₂ = H, R₃ = SCH₃

HL2: R₁ = OCH₃, R₂ = H, R₃ = SCH₃

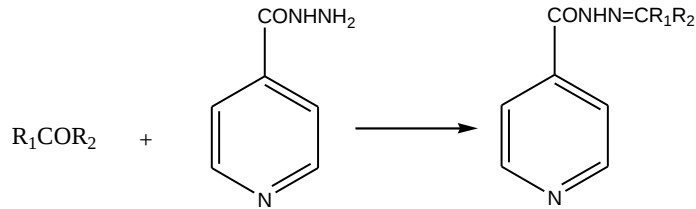
HL3: R₁ = H, R₂ = SCH₃, R₃ = H

HL4: R₁ = R₂ = H, R₃ = F

Şekil 3.9. Mononükleer [Zn(L)₂] kompleksleri **C1 - C4** sentezinin şematik gösterimi. [49]

3.10. İzoniazidin Yeni Schiff Bazlarının *İn Vitro* ve *İn Vivo* Hazırlanması ve Antitüberküloz Aktiviteleri

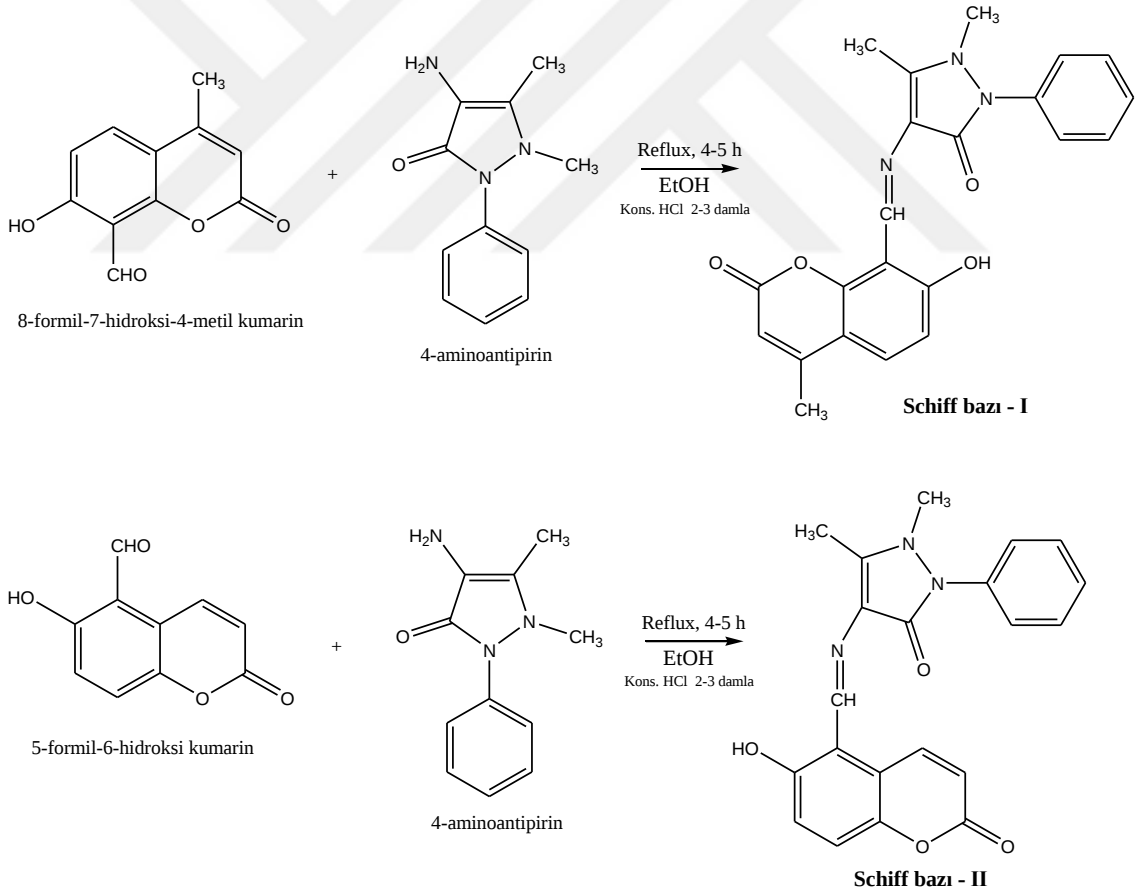
2009 yılında Michael J. Hearn, Michael H. Cynamon, Michaeline F. Chen, Rebecca Coppins, Jessica Davis, Helen Joo-On Kang, Abigail Noble, Becky Tu-Sekine, Marianne S. Terrot, Daniella Trombino, Minh Thai, Eleanor R. Webster ve Rebecca Wilson isimli araştırmacılar aşağıdaki bileşik sınıfını sentezlemişler, bu bileşiklerin in vitro ve tüberküloz ile enfekte olmuş makrofajlarda Mycobacterium tuberculosis'e karşı yüksek aktivite seviyeleri gösterdiğini, tüberküloz ile enfekte olmuş farelerde güçlü koruma sağladığını ve düşük toksisiteye sahip olduklarını bildirmişlerdir [50].



Şekil 3.10. Karbonil öncülerinden Schiff bazlarının hazırlanması. [50]

3.11. Biyo-Önemli Antipirin Türevli Schiff Bazları ve Geçiş Metal Kompleksleri: Sentez, Spektroskopik Karakterizasyon, Antimikrobiyal, Antelmintik Ve DNA Bölünme Araştırması

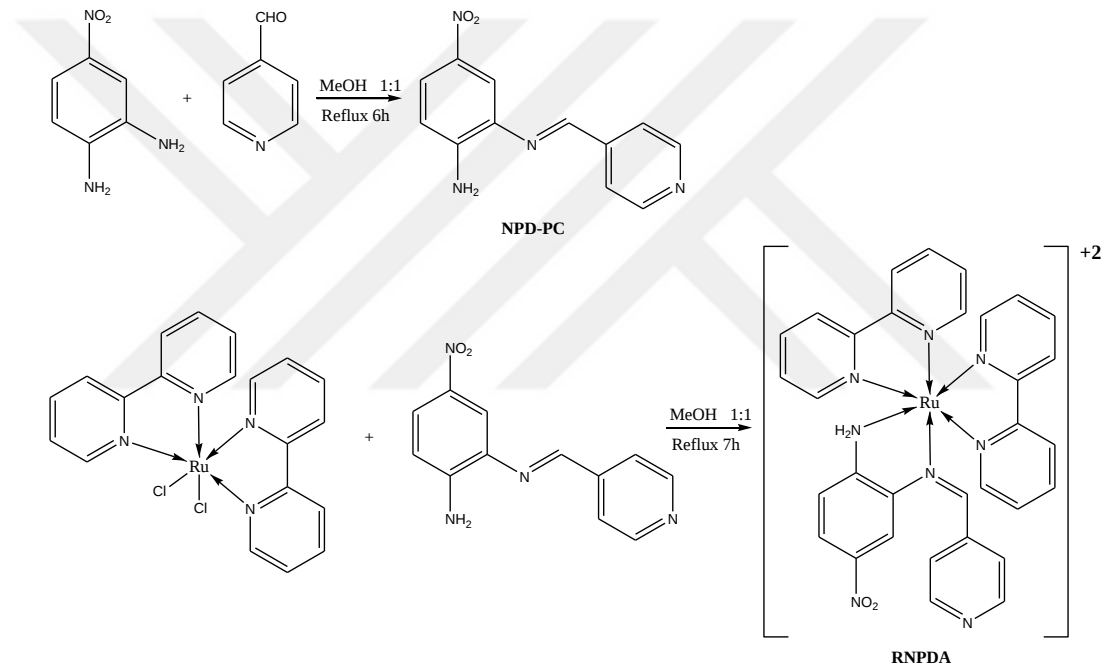
2016 yılında M. Manjunath, Ajaykumar D. Kulkarni, Gangadhar B. Bagihalli, Shridhar Malladi ve Sangamesh A. Patil isimli araştırmacılar aşağıdaki Schiff bazı bileşiklerini ve metal komplekslerini sentezlemişler, metal komplekslerinin antibakteriyel (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Salmonella typhi*), antifungal (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* ve *Cladosporium*) ve DNA bölünme özelliklerini araştırmışlardır. Sonuçların, sentezlenen bileşiklerin bazılarının potansiyel antimikrobiyaller olduklarını gösterdiğini, antelmintik aktiviteleri için test edildiğini ve Co^{II} ve Ni^{II} komplekslerinin iyi antelmintik özellikler sergilediğinin bulunduğunu bildirmişlerdir [51].



Şekil 3.11. Schiff Bazları SB-I ve SB-II'nin sentez şeması ve yapısı. [51]

3.12. Boyaya Duyarlı Güneş Pili Uygulaması İçin 4-Nitro-Fenilendiamin Schiff Baz Ligandı İçeren Çift Bağlantılı Rutenyum (II) Duyarlılaştırıcı

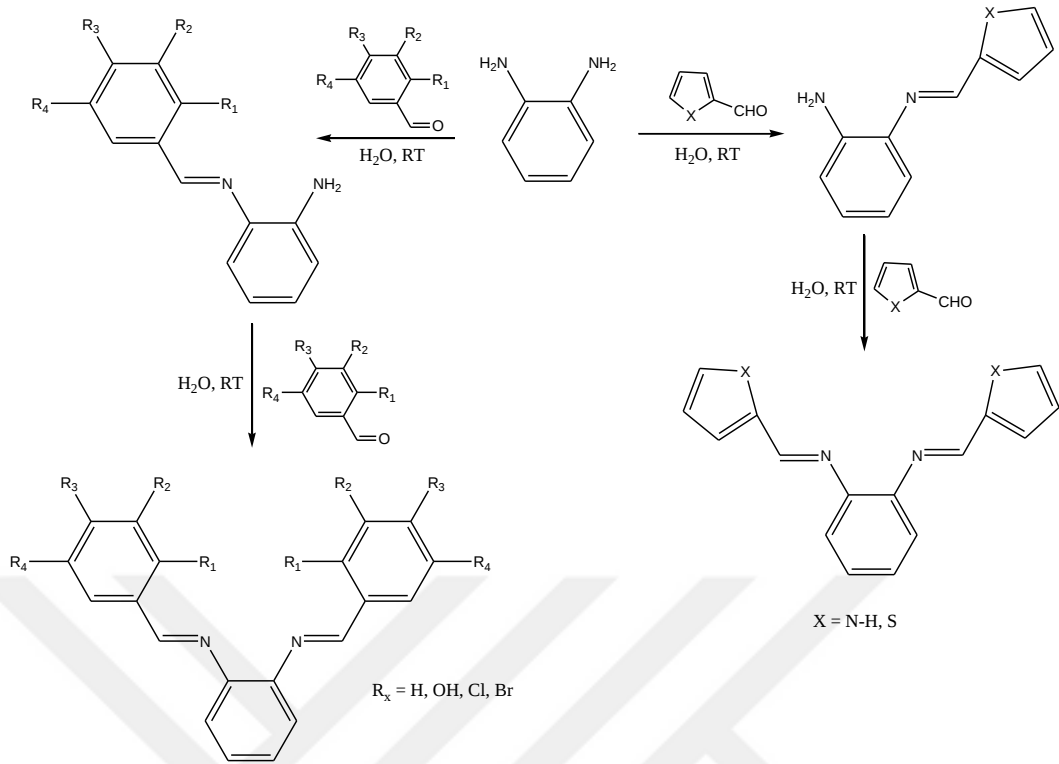
2019 yılında Subramaniam Kamalesu, Athanas Anish Babu ve Kalaiyar Swarnalatha isimli araştırmacılar yeni heteroleptik çift bağlantılı Rutenyum(II) duyarlılaştırıcı (RNPDA), ligand (NPD-PC) olarak 4-Nitro-fenilendiamin Schiff bazı kullanılarak sentezlendiğini, optik ve elektrokimyasal özelliklerinin araştırıldığını, TiO₂ substratları üzerinde etkileyici arayüzey fenomenlerinin yanı sıra duyarlılık davranışı gösterdiğini, yeni rutenyum boyasının DSSC uygulamaları için ışığa duyarlılaştırıcı olarak kullanıldığını bildirmişlerdir [52].



Şekil 3.12. NPD-PC ve RNPDA'nın sentetik yolu. [52]

3.13. Schiff Bazlarının Sulu Ortamda Sentezi: Etkili Kütle Verimi ve Yüksek Reaksiyon Hızları ile Yeşil Bir Alternatif Yaklaşım

2010 yılında V. Koteswara Rao, S. Subba Reddy, B. Satheesh Krishna, K. Reddi Mohan, Naidu, C. Naga Raju ve S.K. Ghosh isimli araştırmacılar 1,2-diaminobenzeni çözücü olarak suda çeşitli aromatik aldehytler ile karıştırarak, muhtelif Schiff bazlarının “yeşil sentez” ine izin veren yeni çevre dostu kondensasyon reaksiyonu yöntemini bildirmişlerdir. Bu yöntem deneysel olarak basit, temiz, yüksek verimli, yeşildir ve reaksiyon süreleri kısalmıştır [53].



Şekil 3.13. Schiff'in üslerinin genel yeşil sentetik yolu. [53]

4. TEORİK ÇALIŞMALAR

Hesaplamalı kimya yöntemleriyle moleküler geometrileri, hızları ve dengeleri, spektrumları ve diğer fiziksel özellikleri hesaplayabilirsiniz: moleküler mekanik, ab initio, yarı deneysel ve yoğunluk fonksiyonel yöntemler ve moleküler dinamik. Hesaplamalı kimya, farmasötik endüstrisinde, örneğin bir aday ilacı bir enzimin aktif bölgesine yerleştirerek, biyomoleküller ile potansiyel ilaçların etkileşimlerini keşfetmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzeme biliminde katıların (örneğin plastikler) özelliklerini araştırmak ve laboratuvar ve endüstride önemli reaksiyonlarda katalizi incelemek için kullanılır. Doğa hakkındaki gerçekliğin nihai belirleyicisi olmayı sürdüren deneyin yerini almaz.

Moleküler geometri: Moleküllerin şekilleri-bağ uzunlukları, açıları ve dihedralleri.

Moleküllerin enerjileri ve geçiş durumları: Bu bize dengede hangi izomerin tercih edildiğini ve (geçiş durumu ve reaktan enerjilerinden) bir reaksiyonun ne kadar hızlı gitmesi gerektiğini söyler.

Kimyasal reaktivite: Örneğin, elektronların nerede yoğunlaştığını (nükleofilik bölgeler) ve nereye gitmek istediklerini (elektrofilik bölgeler) bilmek, çeşitli reaktif türlerinin bir moleküle nerede saldıracağını tahmin etmemize yardımcı olur. Bunun özellikle yararlı bir uygulaması, geliştirilmiş versiyonlara yol açabilecek katalizörlerin muhtemel etki tarzını aydınlatmaktır.

IR, UV ve NMR spektrumları: Bunlar hesaplanabilir ve eğer molekül bilinmiyorsa, moleküllerin karakterizasyonunu belirlemede yön gösterir.

Bir substratın bir enzimle etkileşimi: Bir molekülün bir enzimin aktif bölgesine nasıl yerleştiğini görmek, daha iyi ilaçların tasarlanmasına yönelik bir yaklaşımdır.

Maddelerin fiziksel özellikleri: Bunlar, tek tek moleküllerin özelliklerine ve moleküllerin büyük hacimli maddede nasıl etkileşime girdiğine bağlıdır. Örneğin, bir polimerin (örneğin bir plastik) dayanıklılığı ve erime noktası, moleküllerin birbirine ne kadar iyi uyduğuna ve aralarındaki kuvvetlerin ne kadar güçlü olduğuna bağlıdır. Bu tür şeyleri araştıran kişiler malzeme bilimi alanında çalışır.

Çok büyük moleküller genellikle sadece moleküler mekanikle incelenir, çünkü diğer yöntemler (Schrödinger denklemine dayanan kuantum mekaniksel yöntemler: yarı deneysel, ab initio ve DFT) çok uzun sürer. Olağandışı yapılara sahip yeni moleküller, en iyi ab initio veya muhtemelen DFT hesaplamalarıyla araştırılır, çünkü MM veya yarı deneysel yöntemlerde bulunan parametrelendirme, onları parametrelendirmede

kullanılanlardan çok farklı moleküller için güvenilirmez kılar. DFT, ab initio ve yarı deneysel yöntemlerden daha yenidir ve sınırlamaları ve olanakları diğer yöntemlerden daha az açıktır.

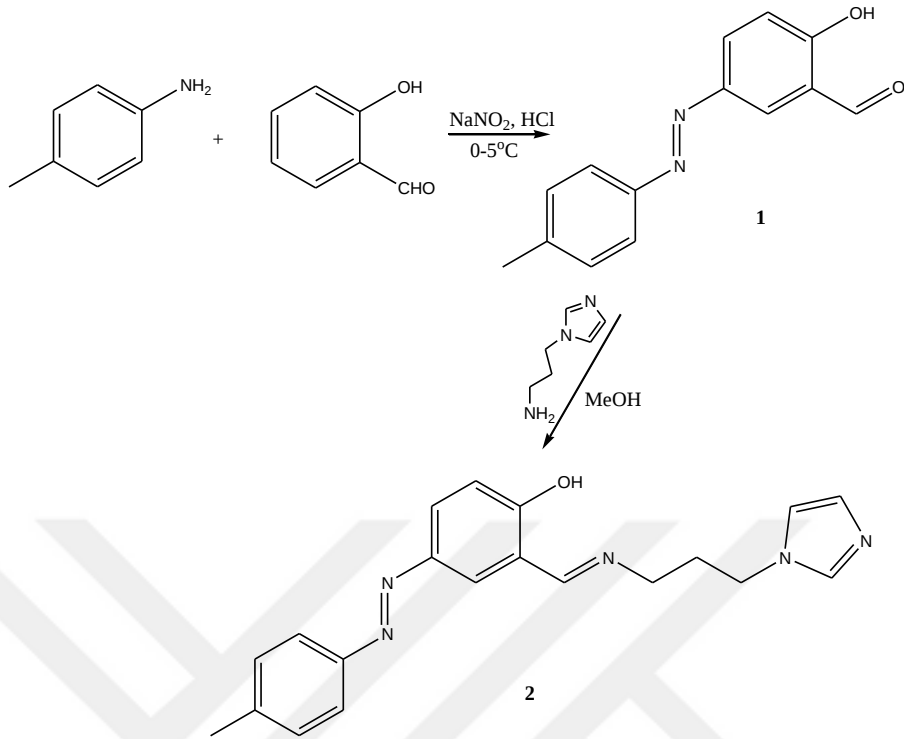
Yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları (genellikle DFT hesaplamaları, yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak adlandırılır; fonksiyonel, bir fonksiyonla ilgili matematiksel bir varlıktır), Schrödinger denkleminde dayanan ab initio ve yarı deneysel hesaplamalar gibidir. Bununla birlikte, diğer iki yöntemden farklı olarak, DFT bir dalga fonksiyonunu hesaplamaz, bunun yerine doğrudan elektron dağılımını (elektron yoğunluğu fonksiyonu) türetir. Yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları genellikle ab initio'dan daha hızlıdır, ancak yarı deneyselden daha yavaştır. DFT biraz yenidir: kimyasal olarak kullanışlı DFT hesaplamalı kimya 1980'lere kadar uzanırken, "ciddi" hesaplamalı kimya 1970'lerde ab initio yöntemiyle ve 1950'lerde yarı deneysel yaklaşımlarla yapılıyordu [39].

B3LYP fonksiyoneli, bağıl ağırlıkları deneysel termokimyasal verilere göre seçilen birkaç bileşenin bir hibritidir. Moleküler geometrileri ve titreşim frekanslarını tahmin etmedeki bu tür melez fonksiyonellerin doğrulukları henüz tam olarak karakterize edilmemiştir [40].

B3LYP fonksiyoneli, toplamda tam olarak sekiz ampirik parametreye sahiptir. B3LYP çığınca popüler olmuştur: Sousa ve arkadaşları [41] 2007'deki makalelerinde 2002'den 2006'ya kadar her yıl fonksiyonellerin adlarının dergi makaleleri ve özetlerinin yaklaşık %80'ini oluşturduğunu, bu popülerliğin, açıkça, hemen hemen her özel uygulama için daha iyi bir fonksiyonelin bulunabileceği gerçeğine rağmen, Sousa ve arkadaşları [41], 2007 dolaylarında, "B3LYP'nin 'ortalama' kuantum kimyası problemi için hala geçerli ve özellikle verimli bir alternatif olmaya devam ettiğini" söylediler [39].

4.1. İmidazole Dayalı Schiff Bazının Sentezi, Kristal Yapısı, DFT Hesaplamaları, Hirshfeld Yüzeyleri ve Antibakteriyel Aktiviteleri

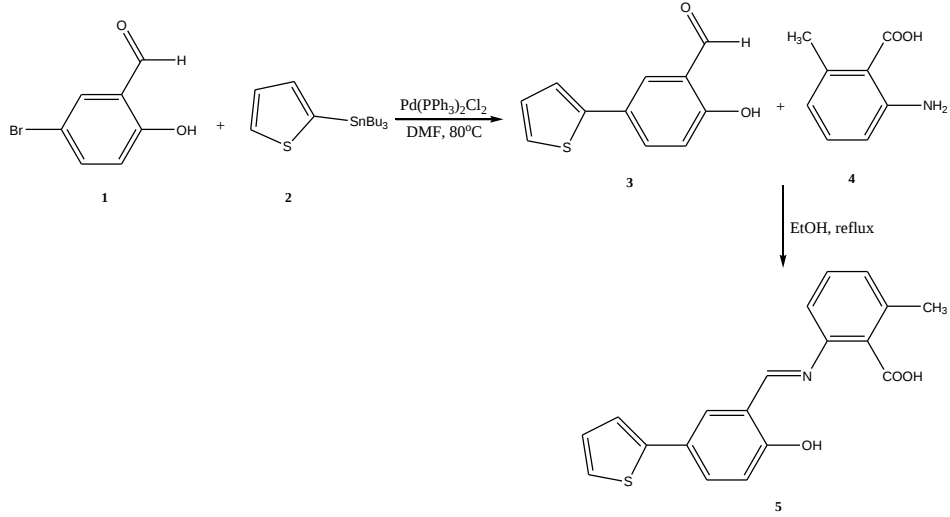
2019 yılında Siham Slassi, Mohammed Aarjane, Khalid Yamni ve Amina Amine isimli araştırmacılar yeni bir Schiff bazı (2) sentezlemişler, 2'nin yapısal parametreleri ve elektronik absorpsiyon özelliklerinin de Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) kullanılarak incelendiğini ve Schiff bazı (2)'nin, dört patojenik türe karşı (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas putida*, *Klebsiella pneumoniae* ve *Escherichia coli*) *in vitro* antibakteriyel aktiviteleri açısından değerlendirdiklerini bildirmişlerdir [57].



Şekil 4.1. Schiff bazı 2'nin sentezi [57]

4.2. Tiyofen Halkası İçeren Yeni Schiff Bazının Sentezi, Spektroskopik Karakterizasyonu ve DFT Hesaplamaları

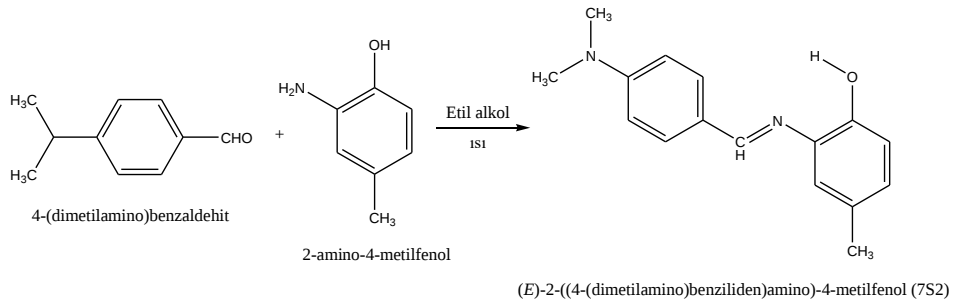
2017 yılında Emel Ermiş isimli araştırmacı bir tiyofen halkası ve N, O verici gruplarına sahip yeni bir Schiff bazı türevi (5) sentezlemiş, optimize edilmiş moleküler geometri, titreşim frekansları, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları, UV-Görünür ışık özelliklerini incelemek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT/B3LYP/6-311+G (d, p)) hesaplama yönteminin kullanıldığını, (5) bileşiğinin spektroskopik parametrelerinin, HOMO-LUMO enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası ve teorik sonuçlarının deneysel verilerle karşılaştırıldığını, ayrıca 6-311+G(d, p) temel seti B3LYP metodu kullanılarak çözücü ortamında elektronik ve termal serbest enerji toplamı (SETFE), atomik yükler, dipol momentleri gibi enerji davranışlarının araştırıldığını, elde edilen deneysel ve teorik sonuçların birbiriyle uyumlu olduğunu ve sentezlenen Schiff bazı türevi (5) için önerilen moleküler yapının desteklendiğini bildirmiştir [58].



Şekil 4.2. 5'in sentezi [58]

4.3. 2-((4-(dimetilamino)benziliden)amino)-4-metilfenol ve Sitotoksitesinin Teorik ve Deneysel Elektronik Geçiş Davranışı Çalışması

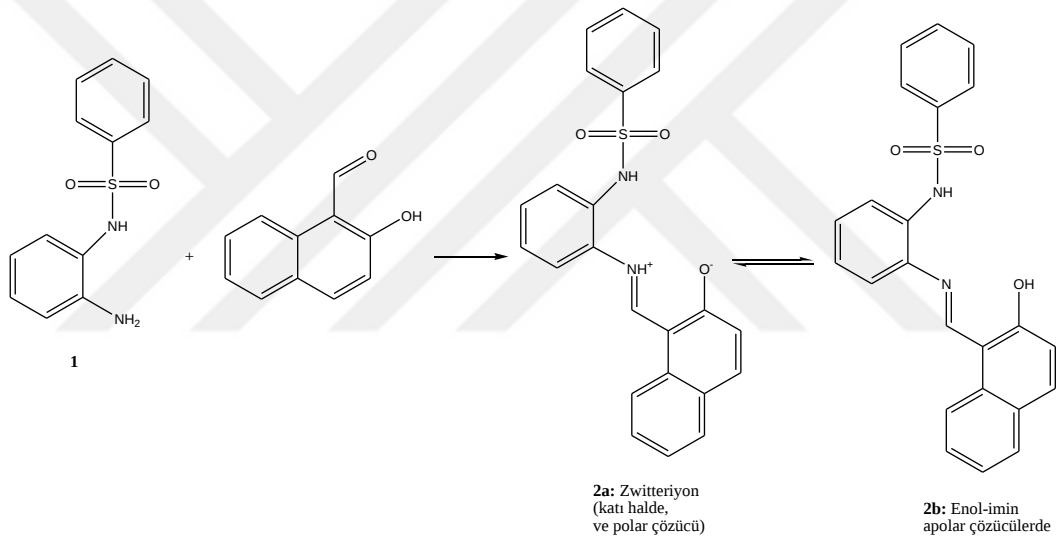
2020 yılında Ülkü Dilek Uysal, Dila Ercengiz, Oğuzhan Karaosmanoğlu, Burak Berber, Hülya Sivas ve Halil Berber isimli araştırmacılar bir Schiff bazı (7S2) sentezlediklerini, Schiff bazının elektronik geçiş davranışının UV-Görünür ışık spektroskopisi ile sekiz farklı çözücünde araştırıldığını, 7S2'nin kararlı geometrisinin DFT (B3LYP/6-311G(2d, p)) yöntemi ile belirlendiğini, farmakokinetik özelliklere ve sitotoksik aktivitelere göre, 7S2'nin bir antikanser ilaç potansiyeline sahip olabileceğini düşündüklerini bildirmişlerdir [59].



Şekil 4.3. 7S2'nin sentezi [59]

4.4. 2-Hidroksinaftaldehit'ten Türetilen Bir Schiff Bazının Sentezi, DFT Hesaplamaları ve Antimikrobiyal Aktivitesi: Dikkat Çekici Çözücü Etkisi

2020 yılında Melek Tercan, Namık Özdemir, Fethi Ahmet Özdemir, Zafer Şerbetçi, Diğdem Erdener, Bekir Çetinkaya ve Osman Dayan isimli araştırmacılar sülfonamid grubu taşıyan yeni bir Schiff bazı sentezlediklerini, spektroskopik özellikleri teorik olarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT/B3LYP) yöntemi, 6-311++G(d, p) temel seti ile incelendiğini, zwitteriyon $\rightleftharpoons$ enol tautomerizasyonu IEF-PCM yaklaşımı kullanılarak çalışıldığını ve enol formunun zwitteriyonik forma göre baskın olduğu çözeltinin tüm bakteri türleri için daha fazla antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğunu gösterdiğini bildirmişlerdir [60].

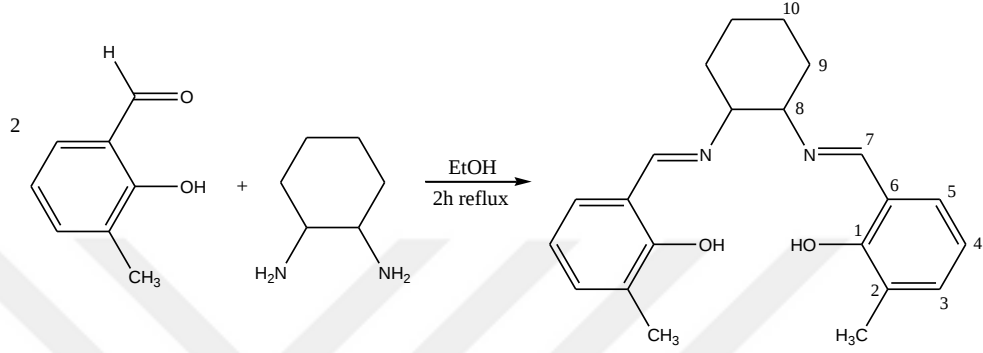


Şekil 4.4. 2a-b bileşiğinin oluşumu [60]

4.5. Sikloheksandiamin'den Türetilen Schiff Bazının Yapısal Karakterizasyonu, DFT, Hirshfeld Yüzey Analizi ve Antibakteriyel Aktivitesi

2021 yılında Nur Husnina Nasaruddin, Shahrul Nizam Ahmad, Siti Syaida Sirat, Tan Kong Wai, Nurul Aili Zakaria ve Hadariah Bahron isimli araştırmacılar sikloheksandiamin ve 3-metilsalisilaldehitten türetilen yeni bir Schiff bazı elde ettiklerini, B3LYP yönteminin, molekülün optimize edilmiş yapısını, 6-311G++(d, p) temel seti kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) aracılığıyla hesaplamak için kullanıldığını, konformasyon analizi sonuçlarının, x-ışını tek kristal kırınımı ile belirlenen kristal yapı ile iyi bir uyum içinde olduğunu, ek olarak, AD2Me'nin moleküler

elektrostatik potansiyeli, sınır moleküler orbitalleri ve kimyasal reaktivite tanımlayıcılarının, bileşiğin elektronik özelliklerini açığa çıkaran DFT kullanılarak daha da araştırıldığını ve bileşiğin *Staphylococcus aureus* alt türü *aureus* Rosenbach (ATCC 6538) ve *Streptococcus mutans* Clarke'a (ATCC 700610) karşı önemli bir aktivite göstermediğini bildirmişlerdir [61].



Şekil 4.5. AD2Me'nin sentezi [61]

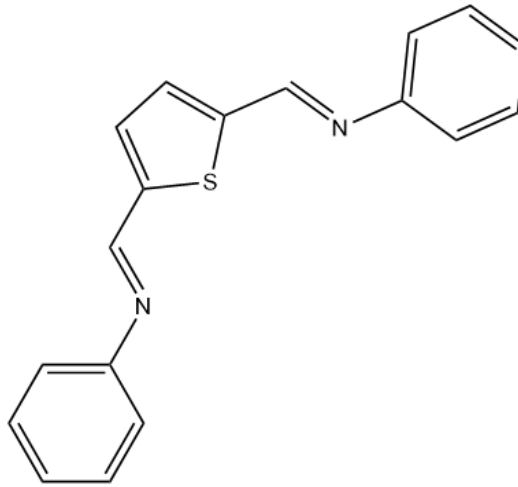
5. TİYOFEN TEMELLİ SCHİFF BAZI MOLEKÜLLERİNİN KONFORMASYON ANALİZLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

5.1. Malzeme ve Yöntem

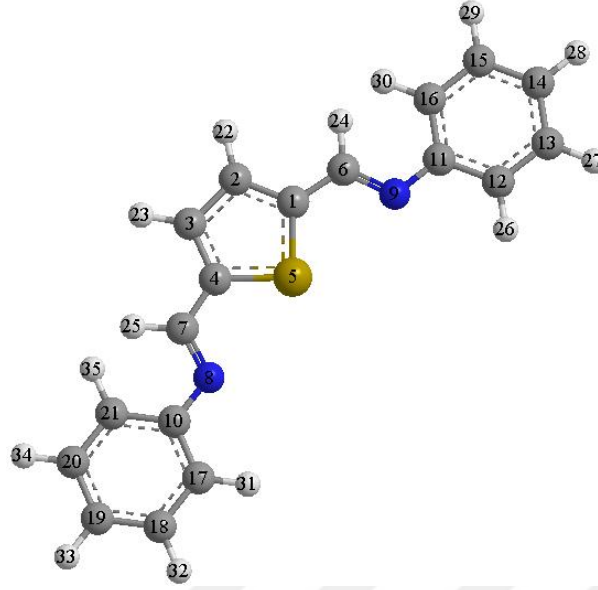
Hesaplaması yapılacak olan her bir molekül önce ChemDraw programında çizilerek Chem3D programına aktarıldı. Chem3D programında dihedral açığa bağlı konformasyon analizi önce C10-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak C7-C4 grubu N8-C7 bağının etrafında, sonra N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-S5 grubu C7-C4 bağının etrafında ve daha sonra N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-C3 grubu C7-C4 bağının etrafında -180° ile 180° aralığında 30° adımlarla değiştirilerek yapıldı ve elde edilen veriler grafiğe geçirildi. Oluşan en düşük enerjili konformasyon Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edilerek mol uzantılı olarak kaydedildi ve mol uzantılı dosya Gaussian programında DFT-B3LYP metodu ve 6-31G(d) temel setinde optimize edildi. Optimize edilen moleküllerin out dosyasından TD-DFT B3LYP/6-31G(d)'de gaz, su, DMSO, asetonitril, etanol, metanol, THF ve diklorometan fazında toplam enerji ve dipol moment değerleri ile HOMO-LUMO şekilleri ve enerji değerleri hesaplandı. Daha sonra moleküllerin UV ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi ile Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) ve Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) sonuçları alındı.

5.2. (E)-N-((5-(E-(fenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (1)

Molekülünün Teorik Hesaplamaları



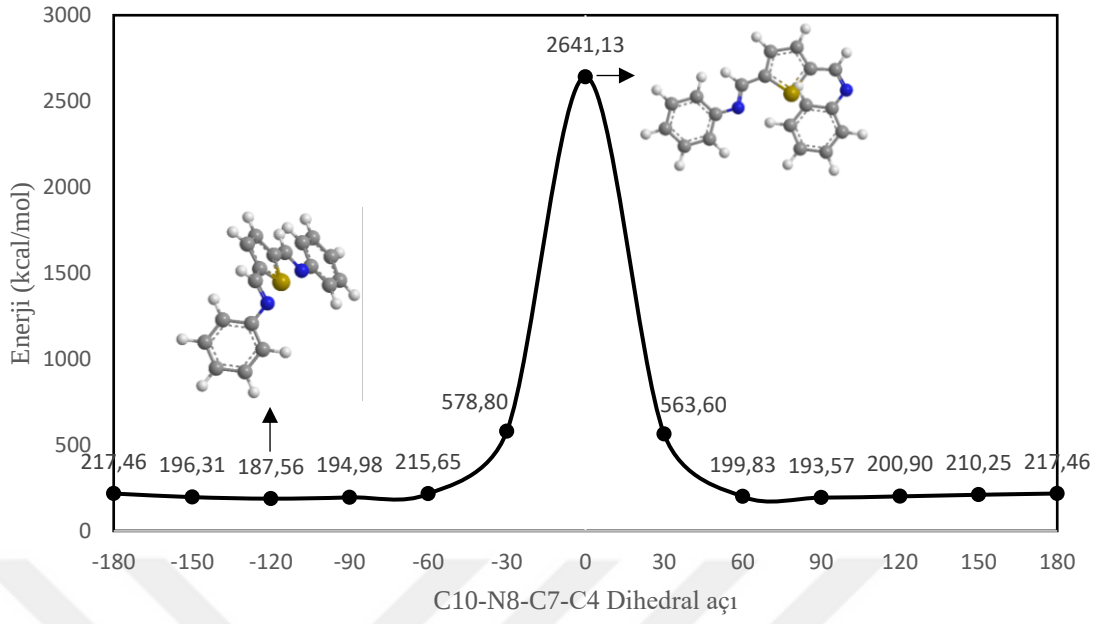
Şekil 5.1. 1 molekülünün ChemDraw gösterimi



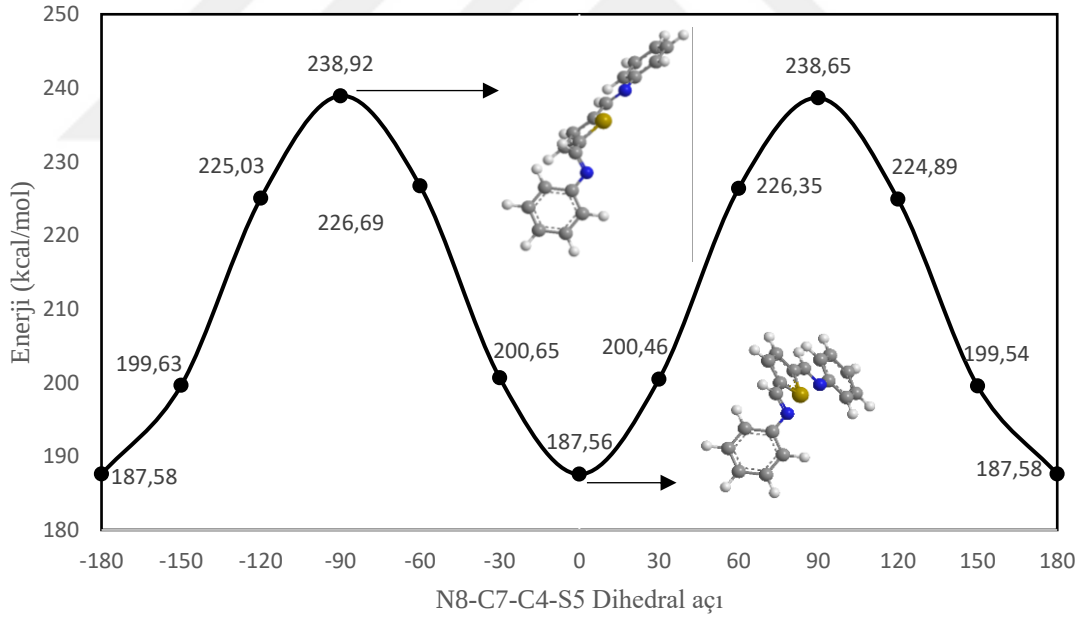
Şekil 5.2. 1 molekülünün Chem3D gösterimi

5.2.1. Teorik konformasyon hesaplamaları

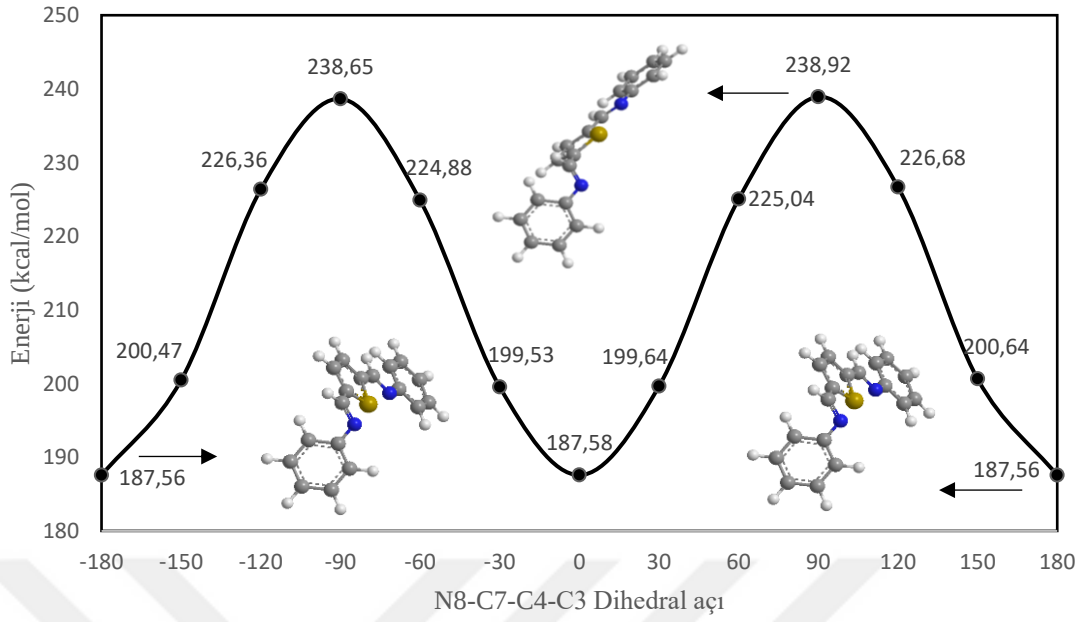
1 molekülünün en düşük enerjili konformasyonunu bulmak için Chem3D programında dihedral açıya bağlı konformasyon analizi önce C10-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak C7-C4 grubu N8-C7 bağının etrafında, sonra N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-S5 grubu C7-C4 bağının etrafında ve daha sonra N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-C3 grubu C7-C4 bağının etrafında -180° ile 180° aralığında 30° adımlarla değiştirilerek yapıldı ve elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5'te verildi. İlk analizde -120° 'de bir minimum (187,56 kcal/mol) ve 0° 'de bir maksimum (2641,13 kcal/mol), ikinci analizde 0° 'de bir minimum (187,56 kcal/mol) ve -90° 'de bir maksimum (238,92 kcal/mol), üçüncü analizde -180° ve 180° 'de iki minimum (187,56 kcal/mol) ve 90° 'de bir maksimum (238,92 kcal/mol) değerleri bulundu. Hesaplamalarda kullanmak için en düşük enerjili konformasyon (187,56 kcal/mol) seçildi ve Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edildi. Minimize enerji değeri 12,7704 kcal/mol olarak hesaplandı. Daha sonra minimize edilen konformasyon geometrisi optimize edildi.



Şekil 5.3. 1 molekülünün C10-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.4. 1 molekülünün N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.5. 1 molekülünün N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi

5.2.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları

1 molekülünün gaz fazı ve çeşitli çözücü fazlarında toplam enerji ve dipol moment değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.1’de verildi. Toplam enerji değerleri çözücü fazlarında birbirine çok yakın değerler alırken gaz fazında daha yüksek bir değer aldığı görüldü (1 a.u. = 627,5 kcal/mol). Bu nedenle 1 molekülünün çözücü fazında daha kararlı olduğu, gaz fazında ise en kararsız olduğu düşünülebilir. 1 molekülünün dipol moment değerleri genel olarak tüm çözücülerde yüksekti, bu da bileşiğin polar çözücüler içinde iyi çözünebileceğini gösterir. 1 molekülünün benzer polar özelliklere sahip merkezlerle etkileşime girebileceği de söylenebilir [59].

Tablo 5.1. 1 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri

Bileşik	Toplam enerji (kcal/mol)	Dipol moment (Debye)
Gaz fazı	-754264,2168	3,0032
Su fazı	-754270,9413	4,7762
DMSO fazı	-754270,8188	4,7385
Asetonitril fazı	-754270,7255	4,7100
Etanol fazı	-754270,5581	4,6589
Metanol fazı	-754270,6889	4,6988
THF fazı	-754269,4050	4,3174
Diklorometan fazı	-754269,6614	4,3919

Oluşan tabloya göre fazların toplam enerji sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF < Gaz. Su fazından gaz fazına doğru toplam enerji artarken kararlılık azalmaktadır.

Dipol moment sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < Asetonitril < DMSO < Su.

Çözücü fazındaki molekülün gaz fazındaki moleküle kıyasla delokalize yükün artması nedeniyle dipol momentinin arttığı görülmektedir. Ayrıca molekülün su fazında en yüksek dipol moment değerine sahip olması 1 molekülü ile su molekülü arasında oluşan dipol dipol ve hidrojen bağlarından kaynaklandığı söylenebilir [62].

5.2.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları

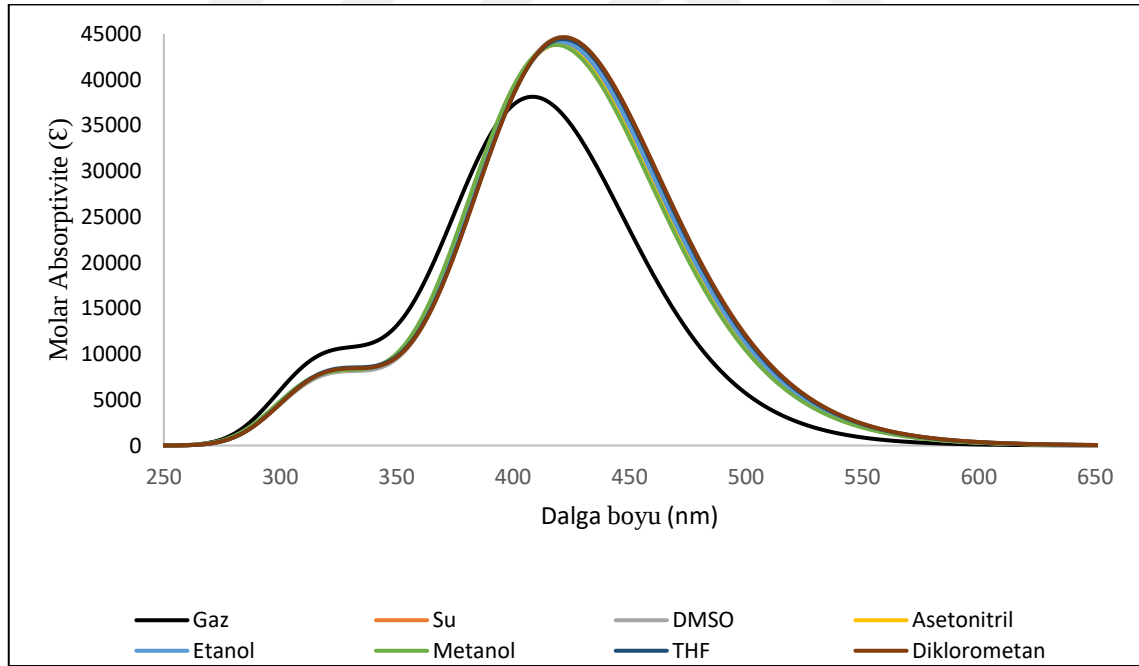
1 molekülü için çeşitli çözücülerde teorik hesaplanan HOMO, LUMO ve ΔE değerleri (Şekil 5.7) ile UV-Görünür ışık spektrumları (Şekil 5.6) dalga boyu değerleri gaz fazı ve çeşitli çözücü ortamlarında hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.2’de verildi. ΔE değerinin her fazda 3,35 eV civarında olduğu hesaplandı (1 a.u. = 27,211 eV). Yüksek ΔE değerleri bileşiğin kararlı yapıda ve yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir [63]. Uyarılmış enerji dalga boyu değerlerinin gaz fazında 409,33 nm’de, çözücü fazlarında ise 419,28-421,6 nm aralığında hesaplandığı görüldü. Bu nedenle molekülün çözücü fazında olması gaz fazına göre batokromik kaymaya neden olmaktadır [64].

Oluşan tabloya göre fazların ΔE sıralaması şu şekildedir: DMSO < Su = Etanol = THF < Asetonitril = Metanol < Diklorometan < Gaz.

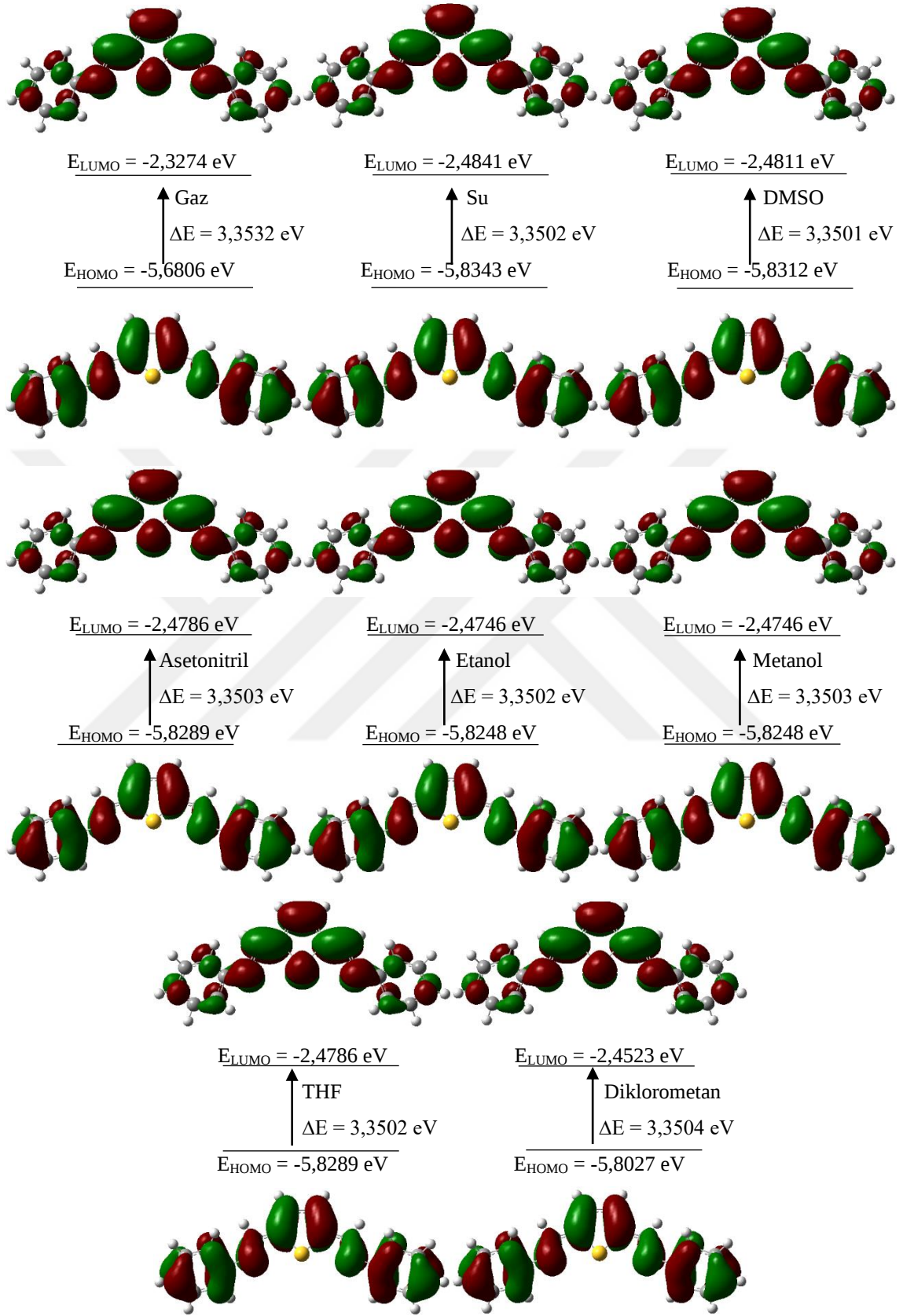
$\lambda_{\max}$ sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < Metanol < Su < Asetonitril < Etanol < THF < DMSO < Diklorometan.

Tablo 5.2. 1 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve $\lambda_{\max}$ değerleri

Bileşik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) (eV)	$\lambda_{\max}$ (nm)
Gaz fazı	-5,6806	-2,3274	3,3532	409,33
Su fazı	-5,8343	-2,4841	3,3502	419,28
DMSO fazı	-5,8312	-2,4811	3,3501	421,25
Asetonitril fazı	-5,8289	-2,4786	3,3503	419,58
Etanol fazı	-5,8248	-2,4746	3,3502	420,02
Metanol fazı	-5,8281	-2,4778	3,3503	419,21
THF fazı	-5,8294	-2,4792	3,3502	421,23
Diklorometan fazı	-5,8027	-2,4523	3,3504	421,6



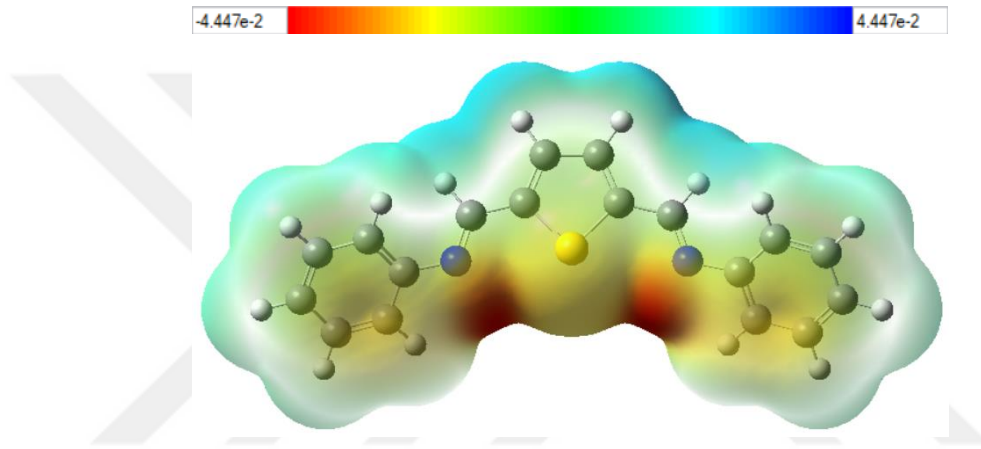
Şekil 5.6. 1 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları



Şekil 5.7. 1 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı

5.2.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi

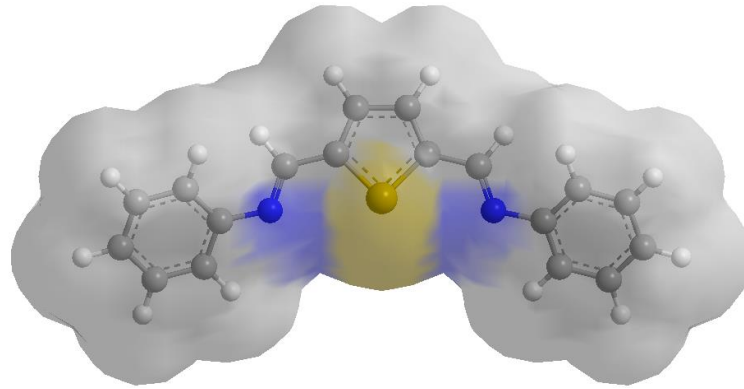
Gaz fazındaki 1 molekülünün MEP yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgelerin (negatif) azot atomları etrafında lokalize olduğunu ve elektrofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Mavi renkli bölgelerin (pozitif) hidrojen atomları etrafında lokalize olduğunu ve nükleofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Sarı ve yeşil renkli bölgeler ise elektronca daha zayıf olan ara potansiyel bölgeleri gösterir. Bu bölgeler, çözünen ve çözücü molekülü arasındaki etkileşimde rol oynayabilir [65].



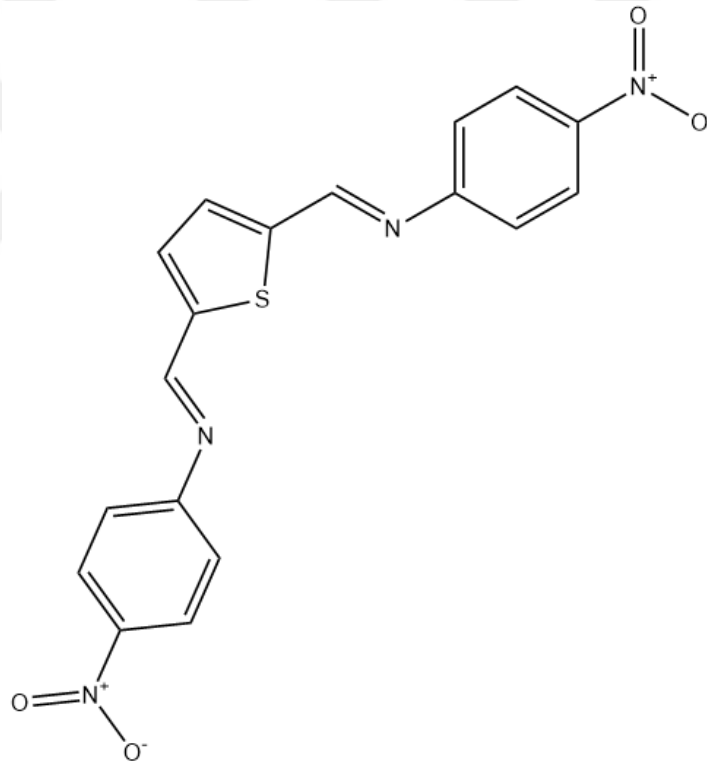
Şekil 5.8. Gaz fazındaki 1 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli

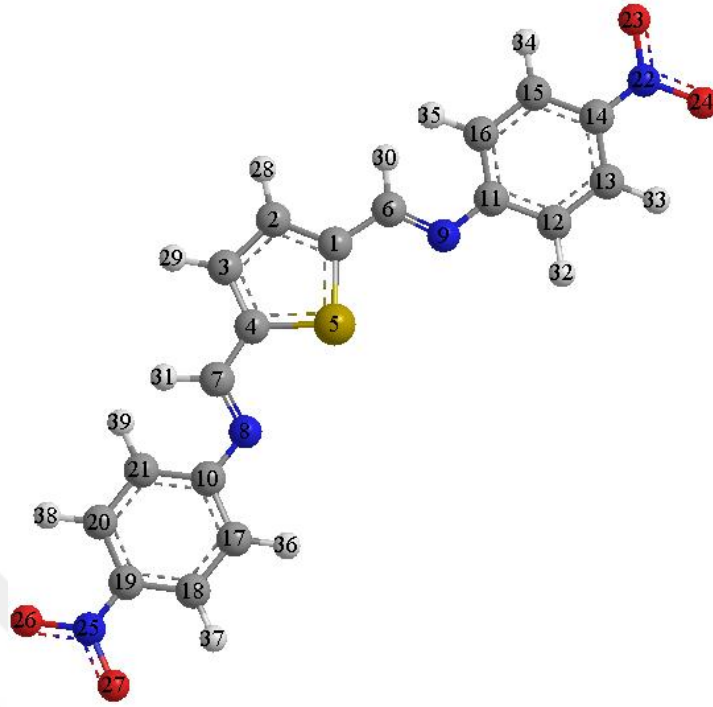
5.2.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi

1 molekülünün çözücü erişilebilirlik yüzey şekli incelendiğinde mavi renkli bölgeler azot atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, sarı renkli bölge kükürt atomunun çözücü molekülü ile etkileşim bölgesini, açık gri ve koyu gri renkli bölgeler ise sırasıyla hidrojen ve karbon atomlarının çözücü ile etkileşim bölgelerini gösterir. SAS şeklinden görüldüğü gibi molekülün en güçlü etkileşim bölgelerinin azot ve kükürt atomları etrafında olduğu söylenebilir. Bu nedenle, polar protik ve aprotik çözücüler, bileşiğin azot ve kükürt atomları ile etkileşime girerken, apolar çözücüler karbon ve hidrojen atomları ile etkileşime girecektir [66].



5.3. (E)-4-nitro-N-((5-((E)-(4-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin
(2) Molekülünün Teorik Hesaplamaları

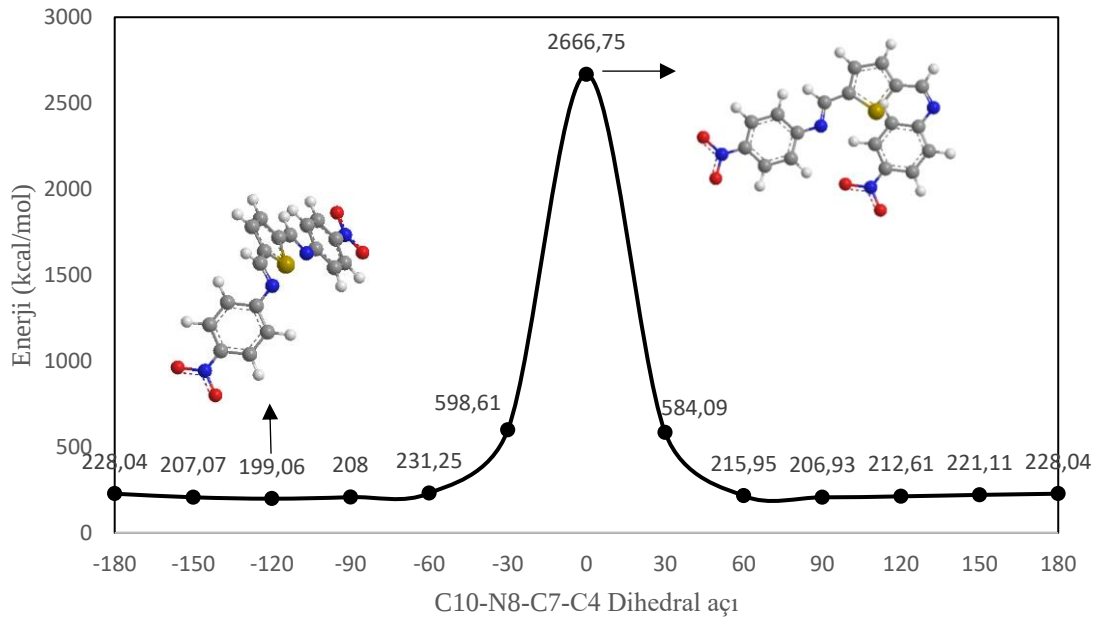




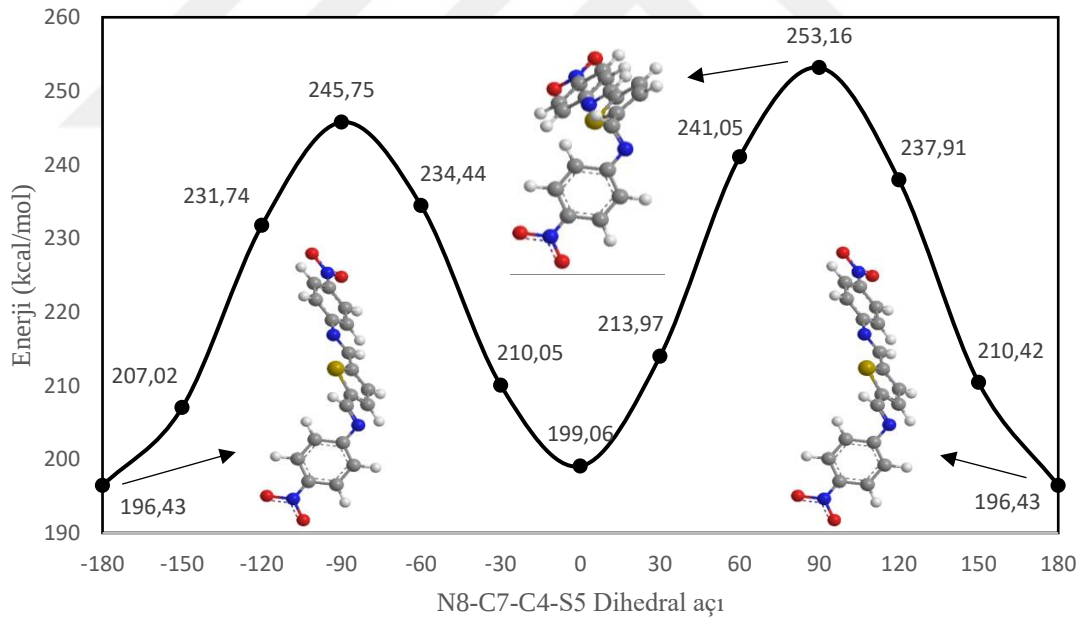
Şekil 5.11. 2 molekülünün Chem3D gösterimi

5.3.1. Teorik konformasyon hesaplamaları

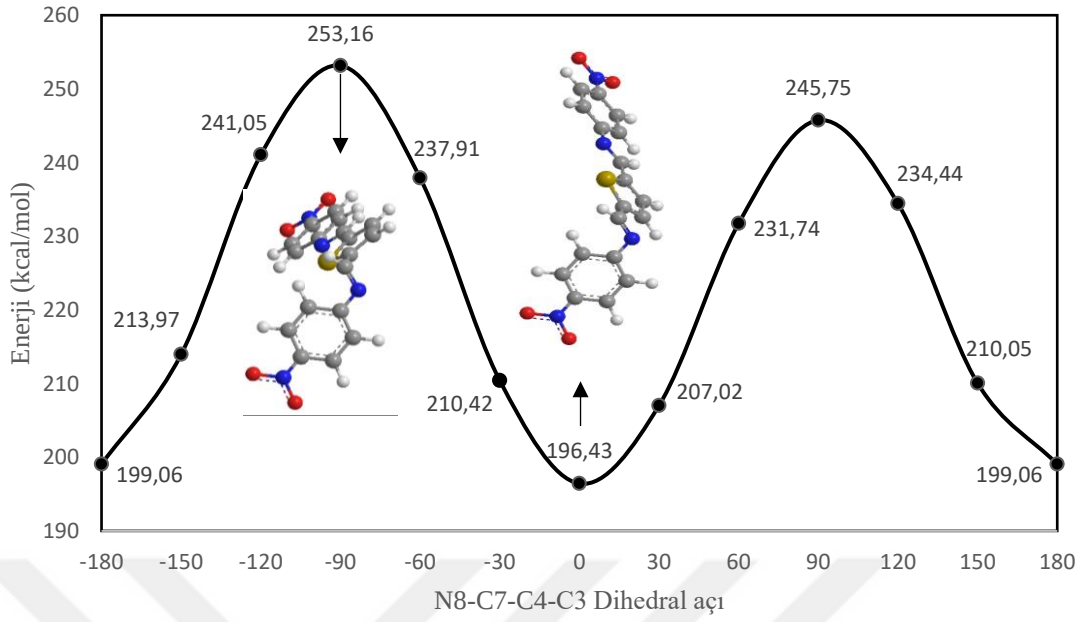
2 molekülünün en düşük enerjili konformasyonunu bulmak için Chem3D programında dihedral açıya bağlı konformasyon analizi önce C10-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak C7-C4 grubu N8-C7 bağının etrafında, sonra N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-S5 grubu C7-C4 bağının etrafında ve daha sonra N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-C3 grubu C7-C4 bağının etrafında -180° ile 180° aralığında 30° adımlarla değiştirilerek yapıldı ve elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 5.12, 5.13 ve 5.14'te verildi. İlk analizde -120° 'de bir minimum (199,06 kcal/mol) ve 0° 'de bir maksimum (2666,75 kcal/mol), ikinci analizde -180° ve 180° 'de iki minimum (196,43 kcal/mol) ve 90° 'de bir maksimum (253,16 kcal/mol), üçüncü analizde 0° 'de bir minimum (196,43 kcal/mol) ve -90° 'de bir maksimum (253,16 kcal/mol) değerleri bulundu. Hesaplamalarda kullanmak için en düşük enerjili konformasyon (196,43 kcal/mol) seçildi ve Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edildi. Minimize enerji değeri $-29,0283$ kcal/mol olarak hesaplandı. Daha sonra minimize edilen konformasyon geometrisi optimize edildi.



Şekil 5.12. 2 molekülünün C10-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.13. 2 molekülünün N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.14. 2 molekülünün N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi

5.3.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları

2 molekülünün gaz fazı ve çeşitli çözücü fazlarında toplam enerji ve dipol moment değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.3'te verildi. Toplam enerji değerleri çözücü fazlarında birbirine çok yakın değerler alırken gaz fazında daha yüksek bir değer aldığı görüldü. Bu nedenle 2 molekülünün çözücü fazında daha kararlı olduğu, gaz fazında ise en kararsız olduğu düşünülebilir. 2 molekülünün dipol moment değerleri genel olarak tüm çözücülerde yüksekti, bu da bileşiğin polar çözücüler içinde iyi çözünebileceğini gösterir. 2 molekülünün benzer polar özelliklere sahip merkezlerle etkileşime girebileceği de söylenebilir.

Oluşan tabloya göre fazların toplam enerji sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF < Gaz. Su fazından gaz fazına doğru toplam enerji artarken kararlılık azalmaktadır.

Dipol moment sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < Asetonitril < DMSO < Su.

Çözücü fazındaki molekülün gaz fazındaki moleküle kıyasla delokalize yükün artması nedeniyle dipol momentinin arttığı görülmektedir. Ayrıca molekülün su fazında en yüksek dipol moment değerine sahip olması 2 molekülü ile su molekülü arasında oluşan dipol dipol ve hidrojen bağlarından kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 5.3. 2 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri

Bileşik	Toplam enerji (kcal/mol)	Dipol moment (Debye)
Gaz fazı	-1010908,6581	2,2163
Su fazı	-1010920,2198	2,6103
DMSO fazı	-1010920,0529	2,6100
Asetonitril fazı	-1010919,9249	2,6096
Etanol fazı	-1010919,6935	2,6087
Metanol fazı	-1010919,8746	2,6094
THF fazı	-1010918,0322	2,5911
Diklorometan fazı	-1010918,4122	2,5968

5.3.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları

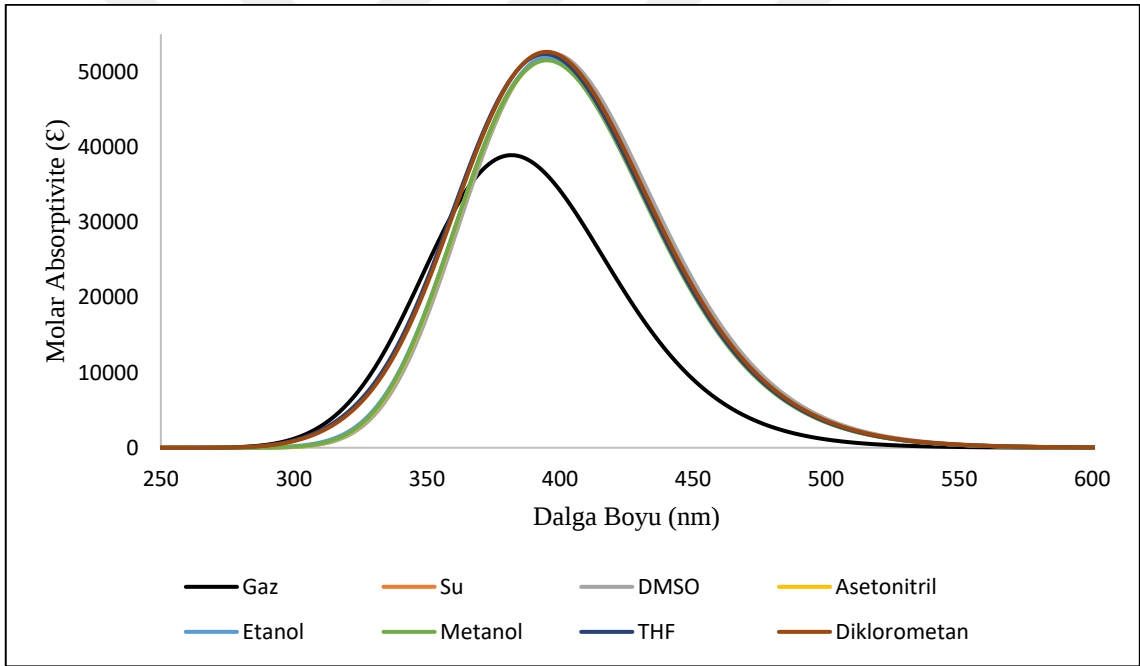
2 molekülü için çeşitli çözücülerde teorik hesaplanan HOMO, LUMO ve ΔE değerleri (Şekil 5.16) ile UV-Görünür ışık spektrumları (Şekil 5.15) dalga boyu değerleri gaz fazı ve çeşitli çözücü ortamlarında hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.4’de verildi. ΔE değerinin her fazda 3,60 eV civarında olduğu hesaplandı. Yüksek ΔE değerleri bileşiğin kararlı yapıda ve yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir. Uyarılmış enerji dalga boyu değerlerinin gaz fazında 383,44 nm’de, çözücü fazlarında ise 394,15-395,6 nm aralığında hesaplandığı görüldü. Bu nedenle molekülün çözücü fazında olması gaz fazına göre batokromik kaymaya neden olmaktadır.

Oluşan tabloya göre fazların ΔE sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < THF < Diklorometan < Gaz.

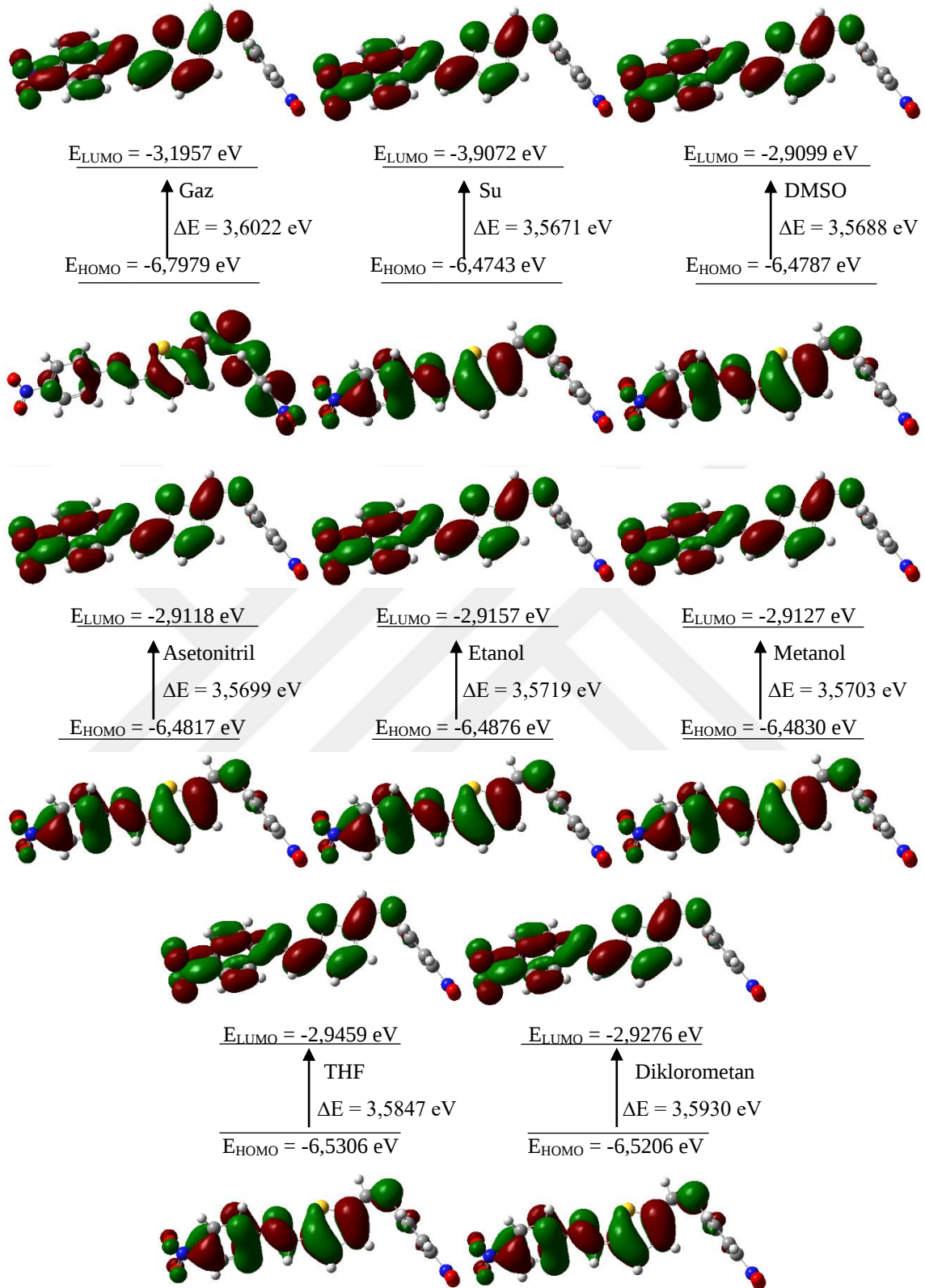
$\lambda_{\max}$ sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < Metanol < Su < Asetonitril < THF < Etanol < Diklorometan < DMSO.

Tablo 5.4. 2 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri

Bileşik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) (eV)	λ_{max} (nm)
Gaz fazı	-6,7979	-3,1957	3,6022	383,44
Su fazı	-6,4743	-2,9072	3,5671	394,15
DMSO fazı	-6,4787	-2,9099	3,5688	395,60
Asetonitril fazı	-6,4817	-2,9118	3,5699	394,20
Etanol fazı	-6,4876	-2,9157	3,5719	394,39
Metanol fazı	-6,4830	-2,9127	3,5703	393,86
THF fazı	-6,5306	-2,9459	3,5847	394,34
Diklorometan fazı	-6,5206	-2,9276	3,5930	394,86



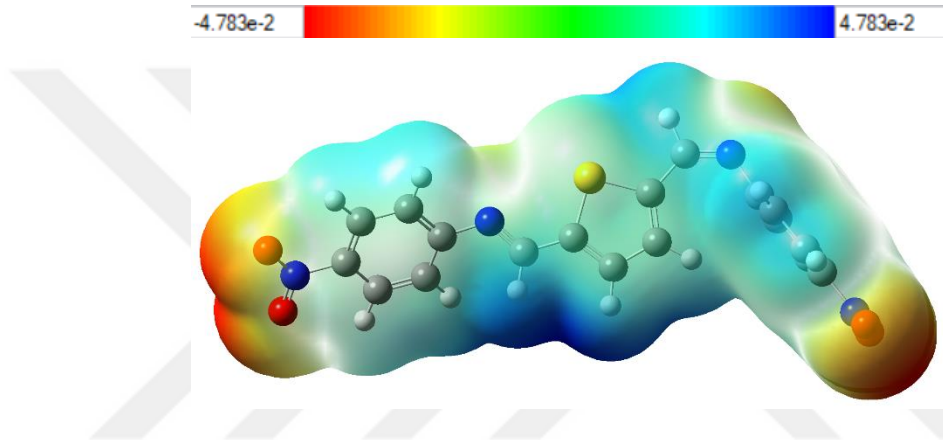
Şekil 5.15. 2 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları



Şekil 5.16. 2 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı

5.3.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi

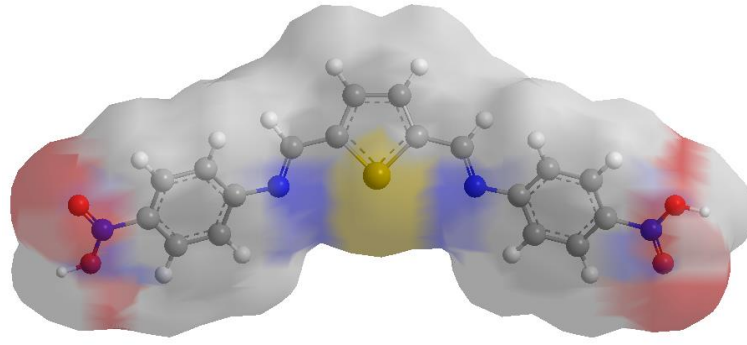
Gaz fazındaki 2 molekülünün MEP yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgelerin (negatif) oksijen atomları etrafında lokalize olduğunu ve elektrofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Mavi renkli bölgelerin (pozitif) hidrojen atomları etrafında lokalize olduğunu ve nükleofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Sarı ve yeşil renkli bölgeler ise elektronca daha zayıf olan ara potansiyel bölgeleri gösterir. Bu bölgeler, çözünen ve çözücü molekülü arasındaki etkileşimde rol oynayabilir.



Şekil 5.17. Gaz fazındaki 2 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli

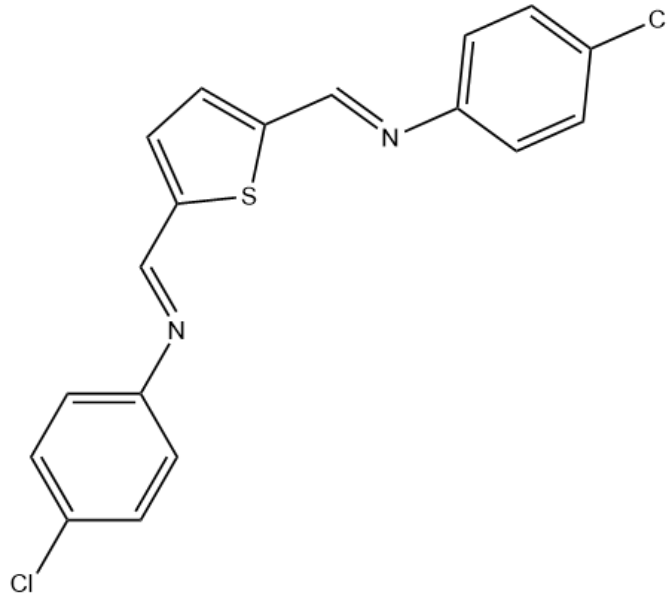
5.3.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi

2 molekülünün çözücü erişilebilirlik yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgeler oksijen atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, mavi renkli bölgeler azot atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, sarı renkli bölge kükürt atomunun çözücü molekülü ile etkileşim bölgesini, açık gri ve koyu gri renkli bölgeler ise sırasıyla hidrojen ve karbon atomlarının çözücü ile etkileşim bölgelerini gösterir. SAS şeklinden görüldüğü gibi molekülün en güçlü etkileşim bölgelerinin oksijen, azot ve kükürt atomları etrafında olduğu söylenebilir. Bu nedenle, polar protik ve aprotik çözücüler, bileşiğin oksijen, azot ve kükürt atomları ile etkileşime girerken, apolar çözücüler karbon ve hidrojen atomları ile etkileşime girecektir.

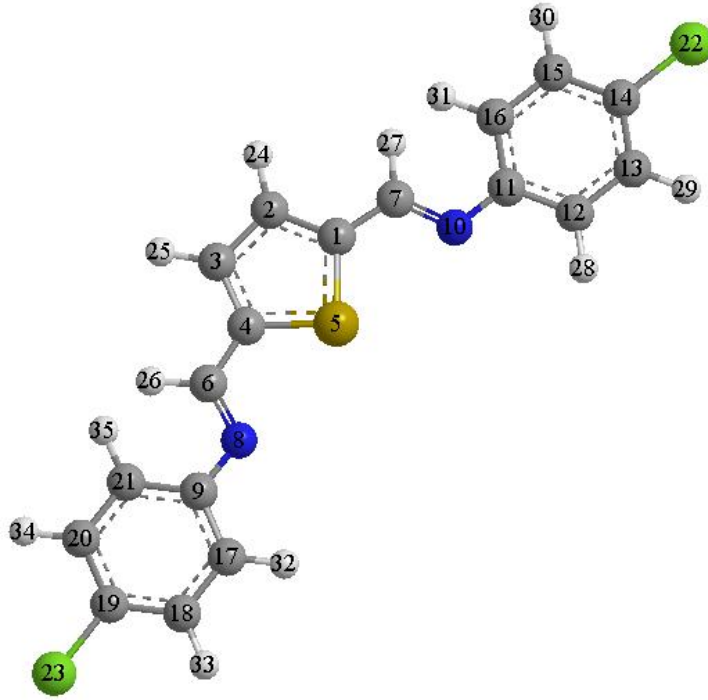


Şekil 5.18. 2 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli

5.4. (E)-4-kloro-N-((5-((E)-(4-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (3) Molekülünün Teorik Hesaplamaları



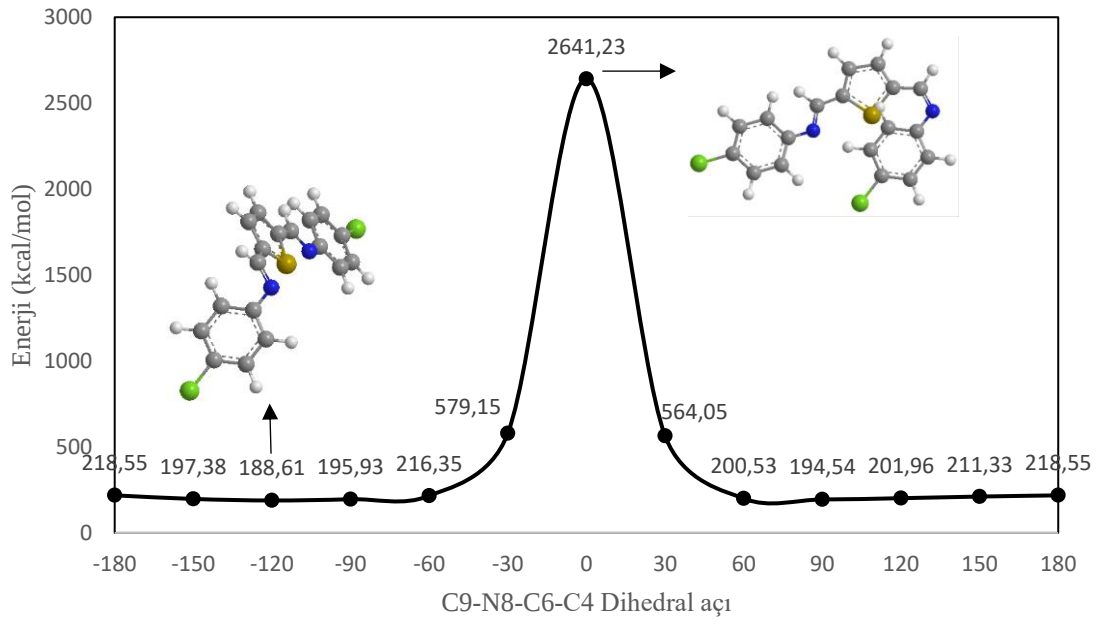
Şekil 5.19. 3 molekülünün ChemDraw gösterimi



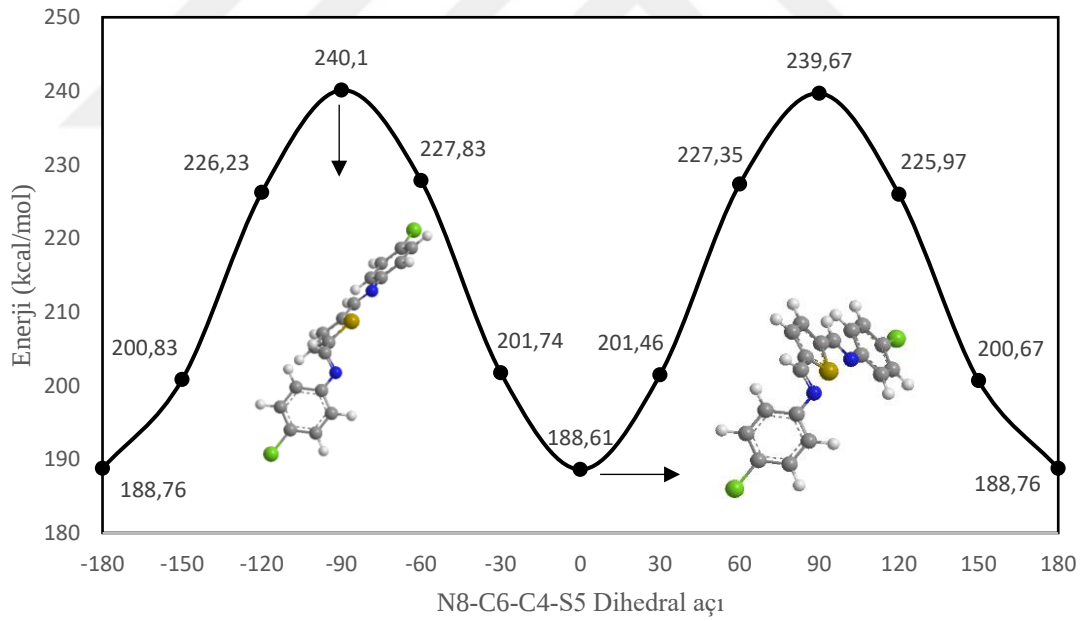
Şekil 5.20. 3 molekülünün Chem3D gösterimi

5.4.1. Teorik konformasyon hesaplamaları

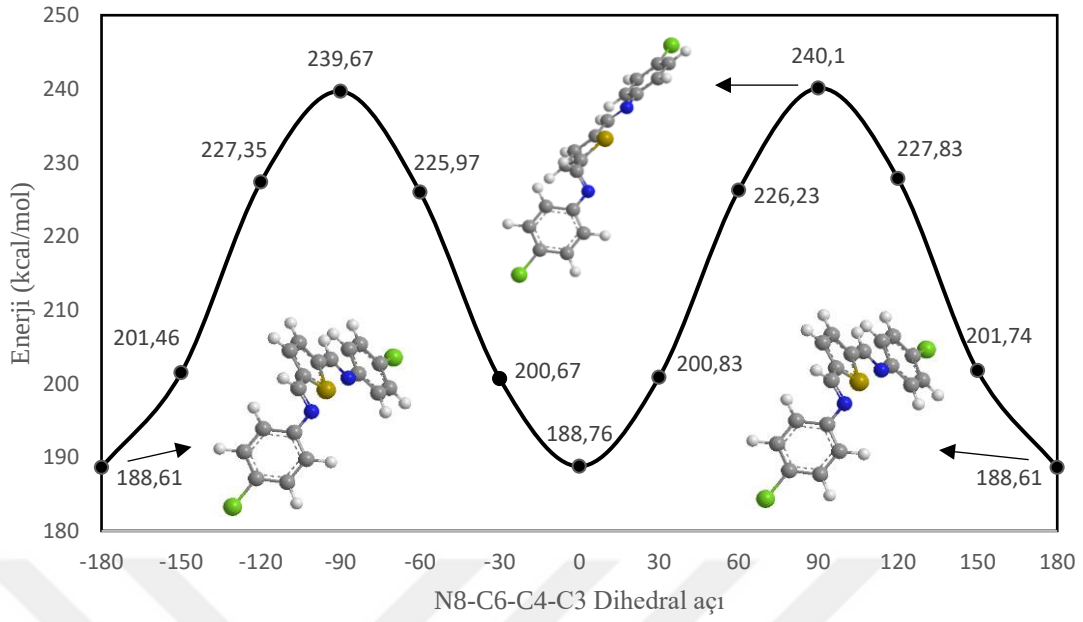
3 molekülünün en düşük enerjili konformasyonunu bulmak için Chem3D programında dihedral açıya bağlı konformasyon analizi önce C9-N8-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak C6-C4 grubu N8-C6 bağının etrafında, sonra N8-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-S5 grubu C6-C4 bağının etrafında ve daha sonra N8-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-C3 grubu C6-C4 bağının etrafında -180° ile 180° aralığında 30° adımlarla değiştirilerek yapıldı ve elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 5.21, 5.22 ve 5.23'te verildi. İlk analizde -120° 'de bir minimum (188,61 kcal/mol) ve 0° 'de bir maksimum (2641,23 kcal/mol), ikinci analizde 0° 'de bir minimum (188,61 kcal/mol) ve -90° 'de bir maksimum (240,10 kcal/mol), üçüncü analizde -180° ve 180° 'de iki minimum (188,61 kcal/mol) ve 90° 'de bir maksimum (240,10 kcal/mol) değerleri bulundu. Hesaplamalarda kullanmak için en düşük enerjili konformasyon (188,61 kcal/mol) seçildi ve Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edildi. Minimize enerji değeri 13,4079 kcal/mol olarak hesaplandı. Daha sonra minimize edilen konformasyon geometrisi optimize edildi.



Şekil 5.21. 3 molekülünün C9-N8-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.22. 3 molekülünün N8-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.23. 3 molekülünün N8-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi

5.4.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları

3 molekülünün gaz fazı ve çeşitli çözücü fazlarında toplam enerji ve dipol moment değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.5'te verildi. Toplam enerji değerleri çözücü fazlarında birbirine çok yakın değerler alırken gaz fazında daha yüksek bir değer aldığı görüldü. Bu nedenle 3 molekülünün çözücü fazında daha kararlı olduğu, gaz fazında ise en kararsız olduğu düşünülebilir. 3 molekülünün dipol moment değerleri genel olarak tüm çözücülerde yüksekti, bu da bileşiğin polar çözücüler içinde iyi çözünebileceğini gösterir. 3 molekülünün benzer polar özelliklere sahip merkezlerle etkileşime girebileceği de söylenebilir.

Oluşan tabloya göre fazların toplam enerji sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF < Gaz. Su fazından gaz fazına doğru toplam enerji artarken kararlılık azalmaktadır.

Dipol moment sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < Asetonitril < DMSO < Su.

Çözücü fazındaki molekülün gaz fazındaki moleküle kıyasla delokalize yükün artması nedeniyle dipol momentinin arttığı görülmektedir. Ayrıca molekülün su fazında en yüksek dipol moment değerine sahip olması 3 molekülü ile su molekülü arasında oluşan dipol dipol ve hidrojen bağlarından kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 5.5. 3 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri

Bileşik	Toplam enerji (kcal/mol)	Dipol moment (Debye)
Gaz fazı	-1331057,0849	4,1697
Su fazı	-1331064,1323	6,2620
DMSO fazı	-1331064,0123	6,2207
Asetonitril fazı	-1331063,9207	6,1893
Etanol fazı	-1331063,7560	6,1332
Metanol fazı	-1331063,8847	6,1771
THF fazı	-1331062,6098	5,7525
Diklorometan fazı	-1331062,8801	5,8666

5.4.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları

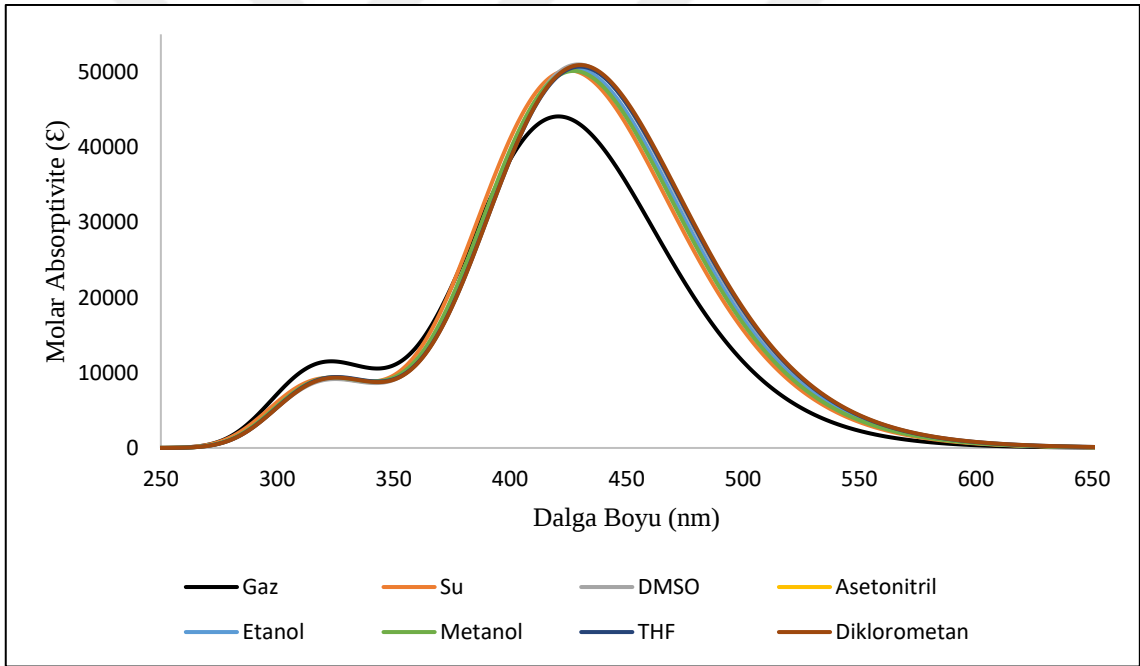
3 molekülü için çeşitli çözücülerde teorik hesaplanan HOMO, LUMO ve ΔE değerleri (Şekil 5.25) ile UV-Görünür ışık spektrumları (Şekil 5.24) dalga boyu değerleri gaz fazı ve çeşitli çözücü ortamlarında hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.6'da verildi. ΔE değerinin her fazda 3,30 eV civarında olduğu hesaplandı. Yüksek ΔE değerleri bileşiğin kararlı yapıda ve yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir. Uyarılmış enerji dalga boyu değerlerinin gaz fazında 421,55 nm'de, çözücü fazlarında ise 427,01-429,96 nm aralığında hesaplandığı görüldü. Bu nedenle molekülün çözücü fazında olması gaz fazına göre batokromik kaymaya neden olmaktadır.

Oluşan tabloya göre fazların ΔE sıralaması şu şekildedir: Gaz < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < Asetonitril < DMSO < Su.

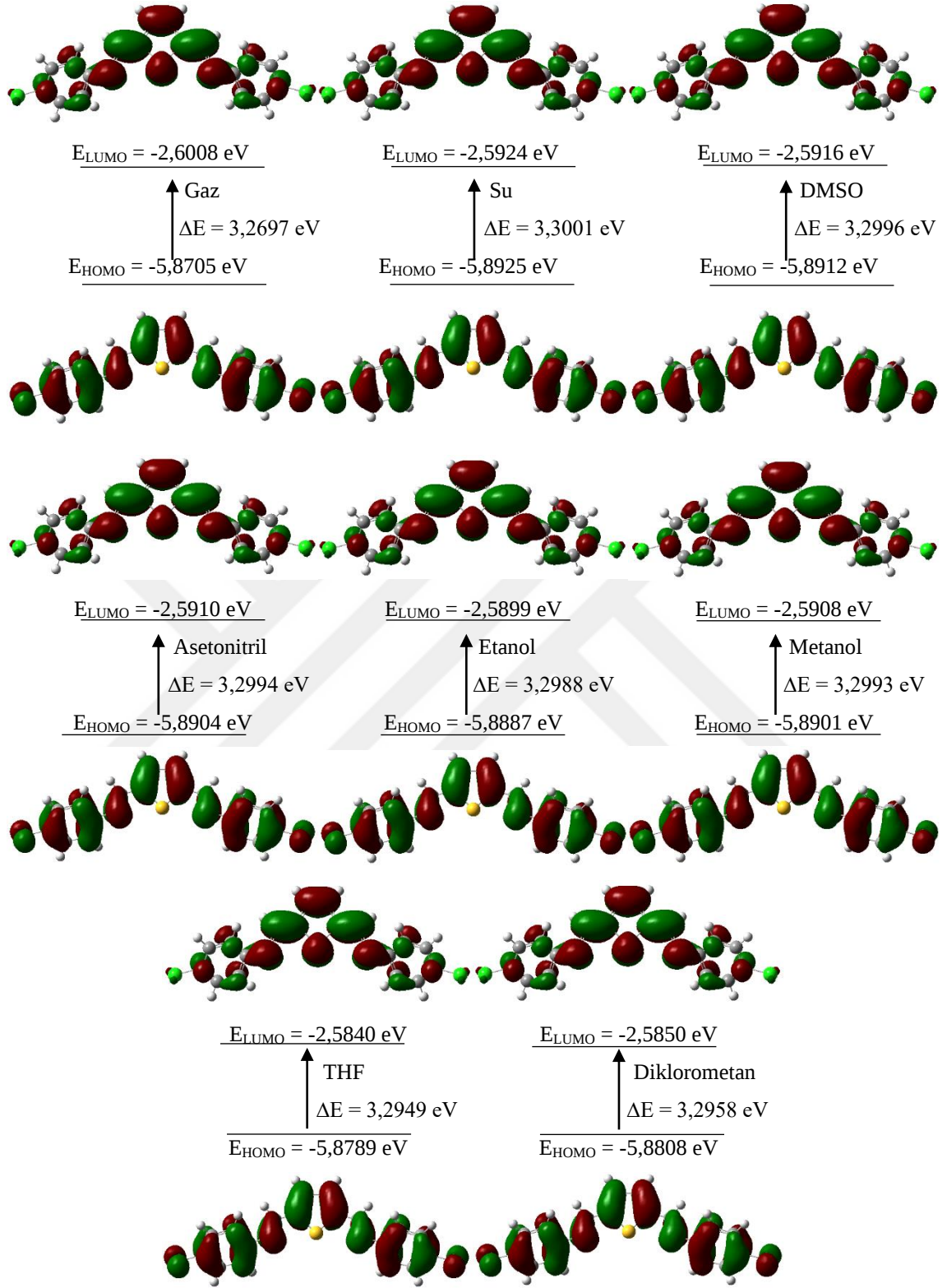
$\lambda_{\max}$ sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < Su < Metanol < Asetonitril < Etanol < DMSO < THF < Diklorometan.

Tablo 5.6. 3 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri

Bileşik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) (eV)	λ_{max} (nm)
Gaz fazı	-5,8705	-2,6008	3,2697	421,55
Su fazı	-5,8925	-2,5924	3,3001	427,01
DMSO fazı	-5,8912	-2,5916	3,2996	429,03
Asetonitril fazı	-5,8904	-2,5910	3,2994	427,42
Etanol fazı	-5,8887	-2,5899	3,2988	427,93
Metanol fazı	-5,8901	-2,5908	3,2993	427,06
THF fazı	-5,8789	-2,5840	3,2949	429,73
Diklorometan fazı	-5,8808	-2,5850	3,2958	429,96



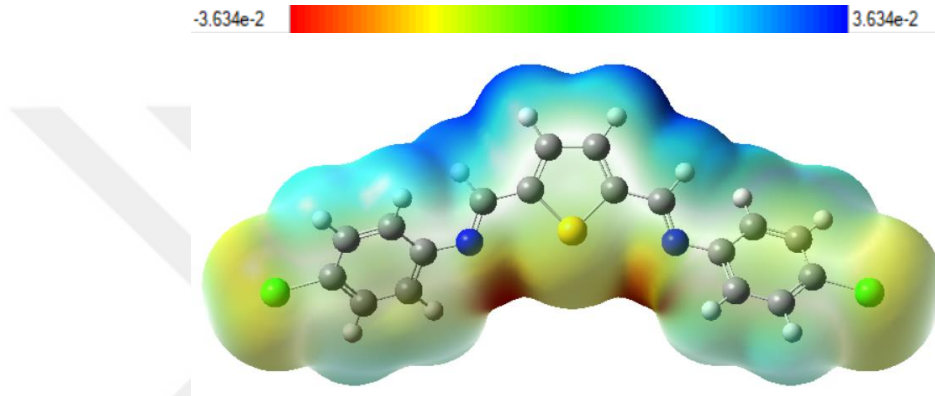
Şekil 5.24. 3 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları



Şekil 5.25. 3 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı

5.4.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi

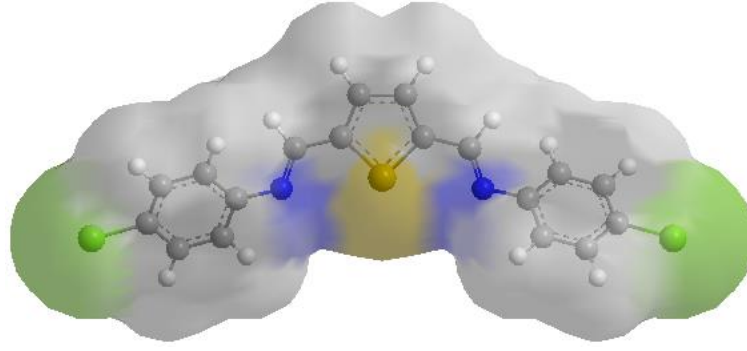
Gaz fazındaki 3 molekülünün MEP yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgelerin (negatif) azot atomları etrafında lokalize olduğunu ve elektrofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Mavi renkli bölgelerin (pozitif) hidrojen atomları etrafında lokalize olduğunu ve nükleofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Sarı ve yeşil renkli bölgeler ise elektronca daha zayıf olan ara potansiyel bölgeleri gösterir.



Şekil 5.26. Gaz fazındaki 3 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli

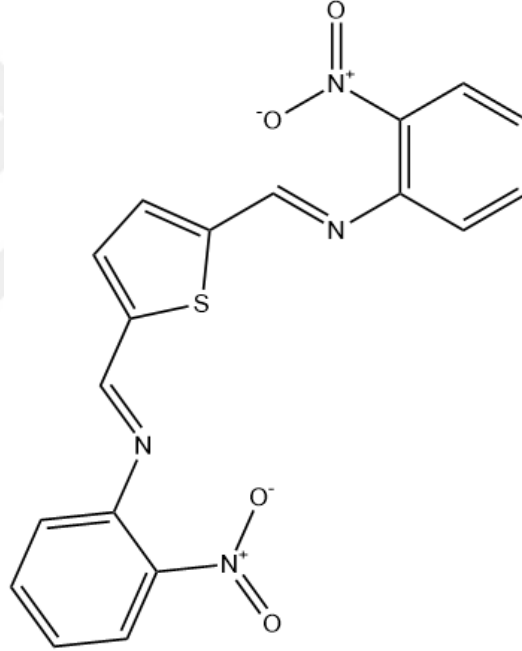
5.4.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi

3 molekülünün çözücü erişilebilirlik yüzey şekli incelendiğinde yeşil renkli bölgeler klor atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, mavi renkli bölgeler azot atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, sarı renkli bölge kükürt atomunun çözücü molekülü ile etkileşim bölgesini, açık gri ve koyu gri renkli bölgeler ise sırasıyla hidrojen ve karbon atomlarının çözücü ile etkileşim bölgelerini gösterir. SAS şeklinden görüldüğü gibi molekülün en güçlü etkileşim bölgelerinin klor, azot ve kükürt atomları etrafında olduğu söylenebilir. Bu nedenle, polar protik ve aprotik çözücüler, bileşiğin klor, azot ve kükürt atomları ile etkileşime girerken, apolar çözücüler karbon ve hidrojen atomları ile etkileşime girecektir.

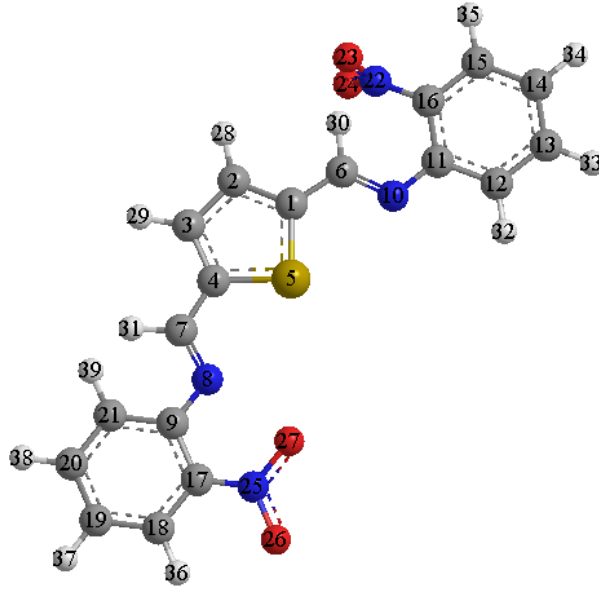


Şekil 5.27. 3 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli

5.5. (Z)-2-nitro-N-((5-((E)-(2-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (4) Molekülünün Teorik Hesaplamaları



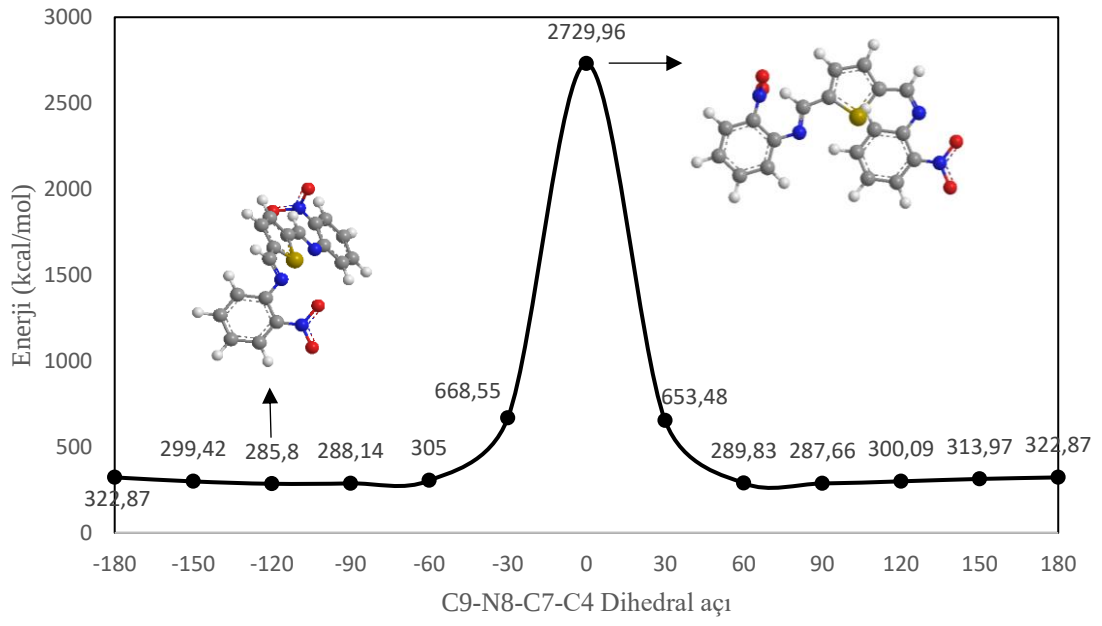
Şekil 5.28. 4 molekülünün ChemDraw gösterimi



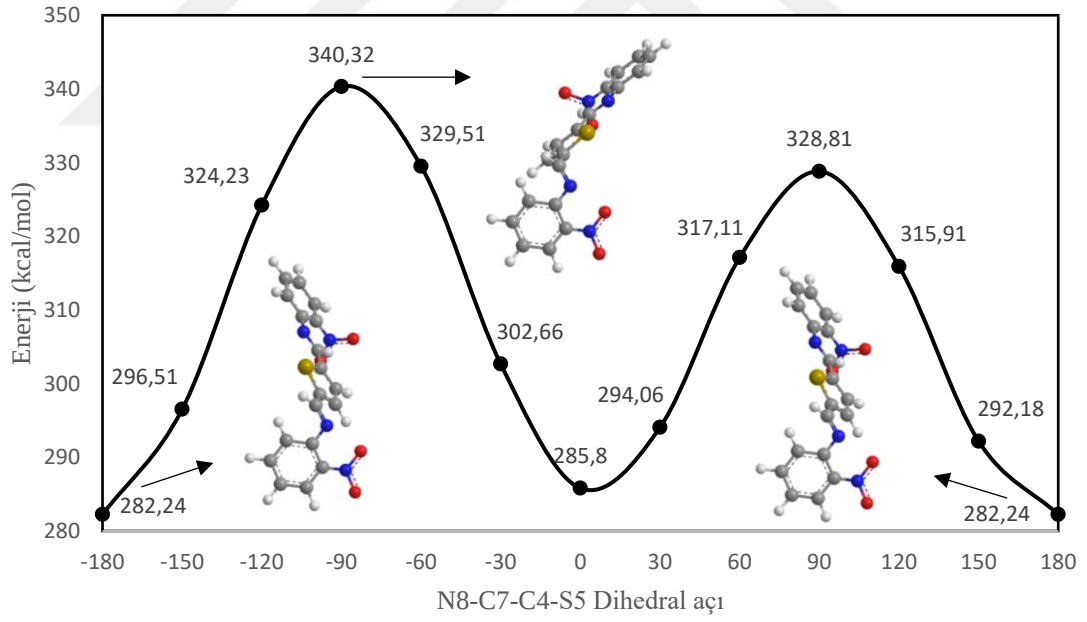
Şekil 5.29. 4 molekülünün Chem3D gösterimi

5.5.1. Teorik konformasyon hesaplamaları

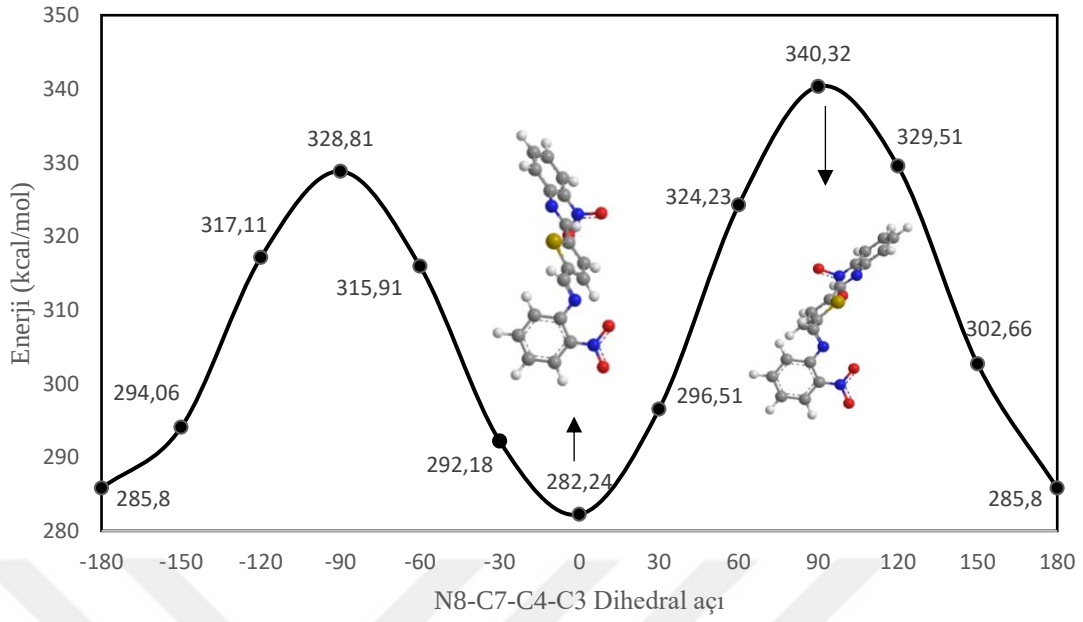
4 molekülünün en düşük enerjili konformasyonunu bulmak için Chem3D programında dihedral açıya bağlı konformasyon analizi önce C9-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak C7-C4 grubu N8-C7 bağının etrafında, sonra N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-S5 grubu C7-C4 bağının etrafında ve daha sonra N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-C3 grubu C7-C4 bağının etrafında -180° ile 180° aralığında 30° adımlarla değiştirilerek yapıldı ve elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 5.30, 5.31 ve 5.32’de verildi. İlk analizde -120° ’de bir minimum (285,8 kcal/mol) ve 0° ’de bir maksimum (2729,96 kcal/mol), ikinci analizde -180° ve 180° ’de iki minimum (282,24 kcal/mol) ve -90° ’de bir maksimum (340,32 kcal/mol), üçüncü analizde 0° ’de bir minimum (282,24 kcal/mol) ve 90° ’de bir maksimum (340,32 kcal/mol) değerleri bulundu. Hesaplamalarda kullanmak için en düşük enerjili konformasyon (282,24 kcal/mol) seçildi ve Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edildi. Minimize enerji değeri -33,9971 kcal/mol olarak hesaplandı. Daha sonra minimize edilen konformasyon geometrisi optimize edildi.



Şekil 5.30. 4 molekülünün C9-N8-C7-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.31. 4 molekülünün N8-C7-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.32. 4 molekülünün N8-C7-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi

5.5.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları

4 molekülünün gaz fazı ve çeşitli çözücü fazlarında toplam enerji ve dipol moment değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.7’de verildi. Toplam enerji değerleri çözücü fazlarında birbirine çok yakın değerler alırken gaz fazında daha yüksek bir değer aldığı görüldü. Bu nedenle 4 molekülünün çözücü fazında daha kararlı olduğu, gaz fazında ise en kararsız olduğu düşünülebilir. 4 molekülünün dipol moment değerleri genel olarak tüm çözücülerde yüksekti, bu da bileşiğin polar çözücüler içinde iyi çözünebileceğini gösterir. 4 molekülünün benzer polar özelliklere sahip merkezlerle etkileşime girebileceği de söylenebilir.

Oluşan tabloya göre fazların toplam enerji sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF < Gaz. Su fazından gaz fazına doğru toplam enerji artarken kararlılık azalmaktadır.

Dipol moment sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < Asetonitril < DMSO < Su.

Çözücü fazındaki molekülün gaz fazındaki moleküle kıyasla delocalize yükün artması nedeniyle dipol momentinin arttığı görülmektedir. Ayrıca molekülün su fazında en yüksek dipol moment değerine sahip olması 4 molekülü ile su molekülü arasında oluşan dipol dipol ve hidrojen bağlarından kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 5.7. 4 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri

Bileşik	Toplam enerji (kcal/mol)	Dipol moment (Debye)
Gaz fazı	-1010898,3337	6,3432
Su fazı	-1010910,4535	8,4849
DMSO fazı	-1010910,2668	8,4449
Asetonitril fazı	-1010910,1240	8,4146
Etanol fazı	-1010909,8666	8,3604
Metanol fazı	-1010910,0679	8,4028
THF fazı	-1010908,0446	7,9909
Diklorometan fazı	-1010908,4575	8,0726

5.5.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları

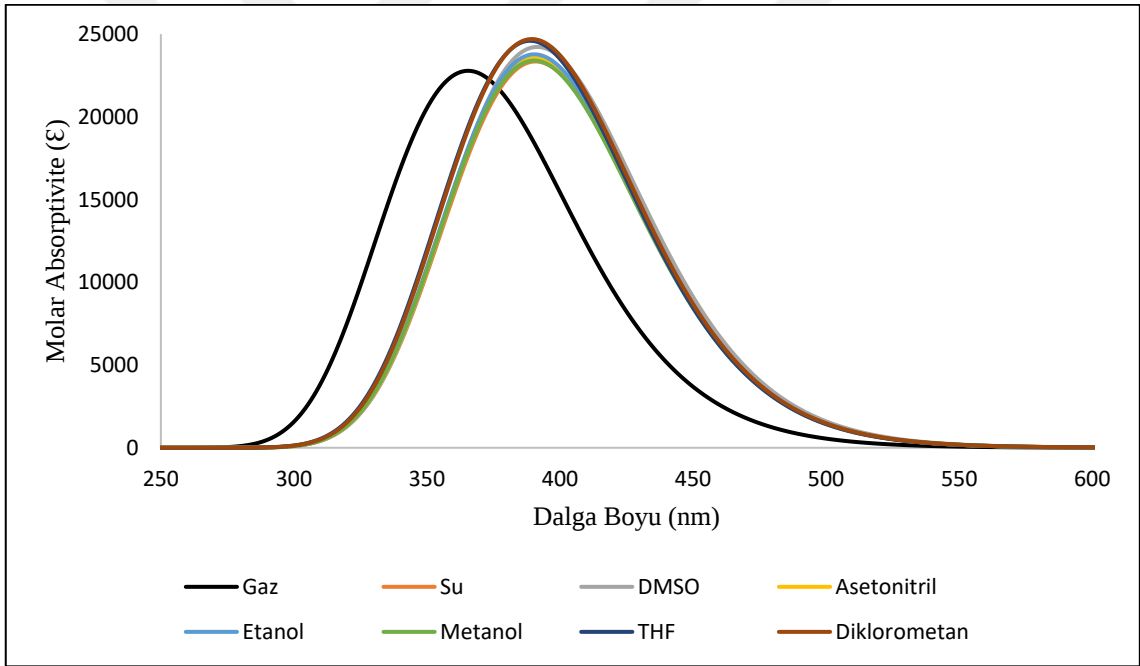
4 molekülü için çeşitli çözücülerde teorik hesaplanan HOMO, LUMO ve ΔE değerleri (Şekil 5.34) ile UV-Görünür ışık spektrumları (Şekil 5.33) dalga boyu değerleri gaz fazı ve çeşitli çözücü ortamlarında hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.8’de verildi. ΔE değerinin her fazda 3,70 eV civarında olduğu hesaplandı. Yüksek ΔE değerleri bileşiğin kararlı yapıda ve yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir. Uyarılmış enerji dalga boyu değerlerinin gaz fazında 374,34 nm’de, çözücü fazlarında ise 381,76-383,24 nm aralığında hesaplandığı görüldü. Bu nedenle molekülün çözücü fazında olması gaz fazına göre batokromik kaymaya neden olmaktadır.

Oluşan tabloya göre fazların ΔE sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF < Gaz.

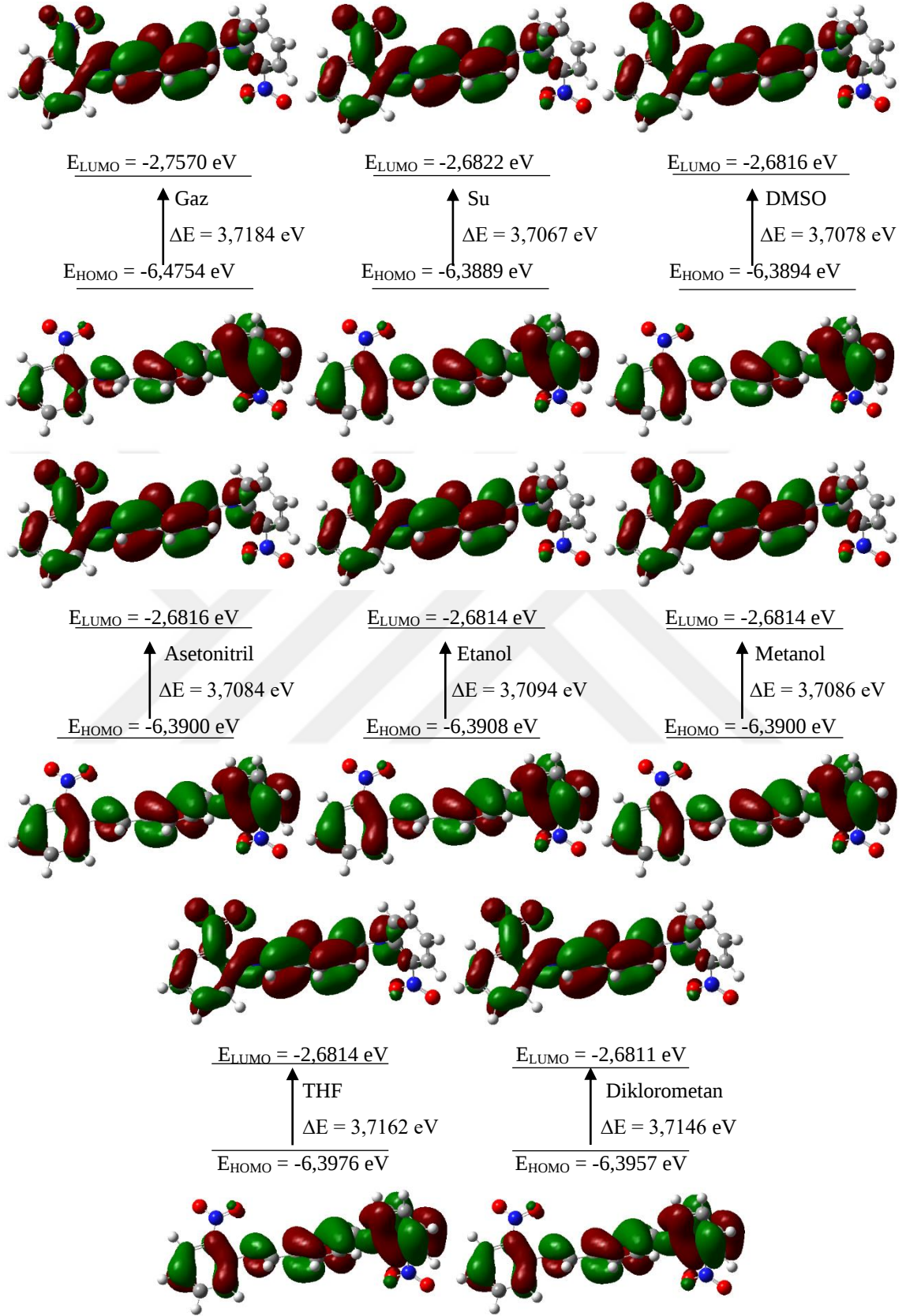
$\lambda_{\max}$ sıralaması ise şu şekildedir: Metanol < Su < Asetonitril < Etanol < DMSO < THF < Diklorometan < Gaz.

Tablo 5.8. 4 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri

Bileşik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) (eV)	λ_{max} (nm)
Gaz fazı	-6,4754	-2,7570	3,7184	374,34
Su fazı	-6,3889	-2,6822	3,7067	382,79
DMSO fazı	-6,3894	-2,6816	3,7078	383,24
Asetonitril fazı	-6,3900	-2,6816	3,7084	382,64
Etanol fazı	-6,3908	-2,6814	3,7094	382,59
Metanol fazı	-6,3900	-2,6814	3,7086	382,48
THF fazı	-6,3976	-2,6814	3,7162	381,76
Diklorometan fazı	-6,3957	-2,6811	3,7146	382,14



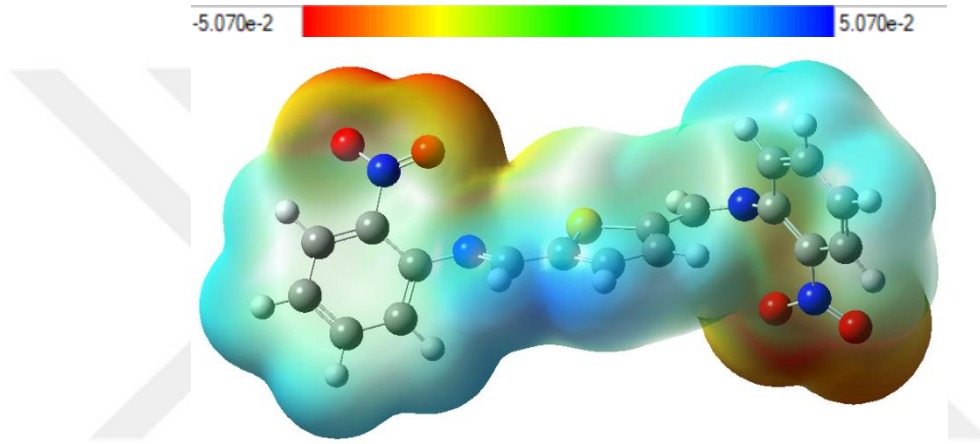
Şekil 5.33. 4 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları



Şekil 5.34. 4 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı

5.5.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi

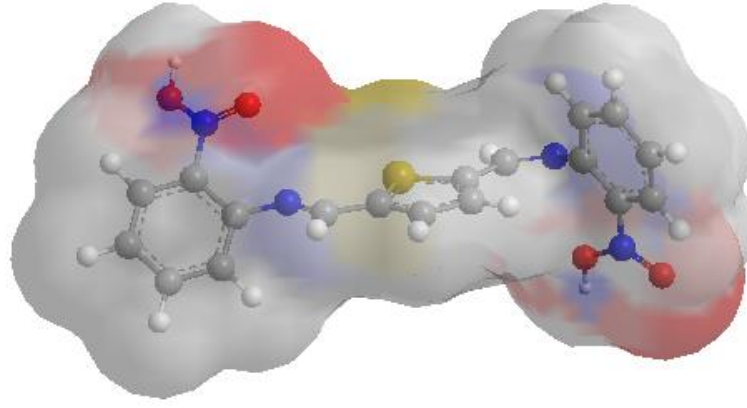
Gaz fazındaki 4 molekülünün MEP yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgelerin (negatif) oksijen atomları etrafında lokalize olduğunu ve elektrofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Mavi renkli bölgelerin (pozitif) hidrojen atomları etrafında lokalize olduğunu ve nükleofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Sarı ve yeşil renkli bölgeler ise elektronca daha zayıf olan ara potansiyel bölgeleri gösterir. Bu bölgeler, çözünen ve çözücü molekülü arasındaki etkileşimde rol oynayabilir.



Şekil 5.35. Gaz fazındaki 4 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli

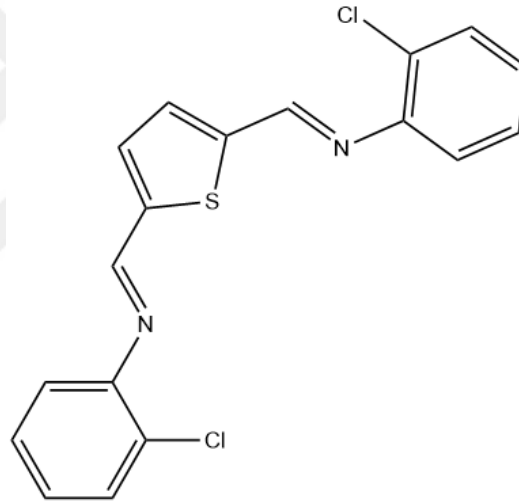
5.5.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi

4 molekülünün çözücü erişilebilirlik yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgeler oksijen atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, mavi renkli bölgeler azot atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, sarı renkli bölge kükürt atomunun çözücü molekülü ile etkileşim bölgesini, açık gri ve koyu gri renkli bölgeler ise sırasıyla hidrojen ve karbon atomlarının çözücü ile etkileşim bölgelerini gösterir. SAS şeklinden görüldüğü gibi molekülün en güçlü etkileşim bölgelerinin oksijen, azot ve kükürt atomları etrafında olduğu söylenebilir. Bu nedenle, polar protik ve aprotik çözücüler, bileşiğin oksijen, azot ve kükürt atomları ile etkileşime girerken, apolar çözücüler karbon ve hidrojen atomları ile etkileşime girecektir.

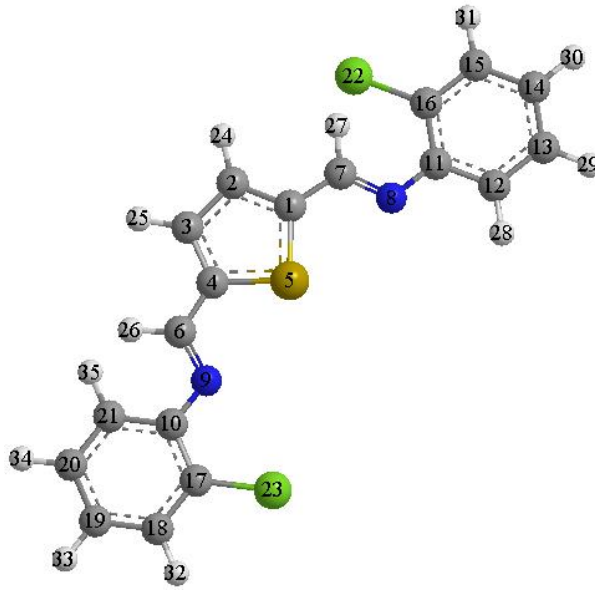


Şekil 5.36. 4 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli

5.6. (E)-2-kloro-N-((5-((E)-(2-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (5) Molekülünün Teorik Hesaplamaları



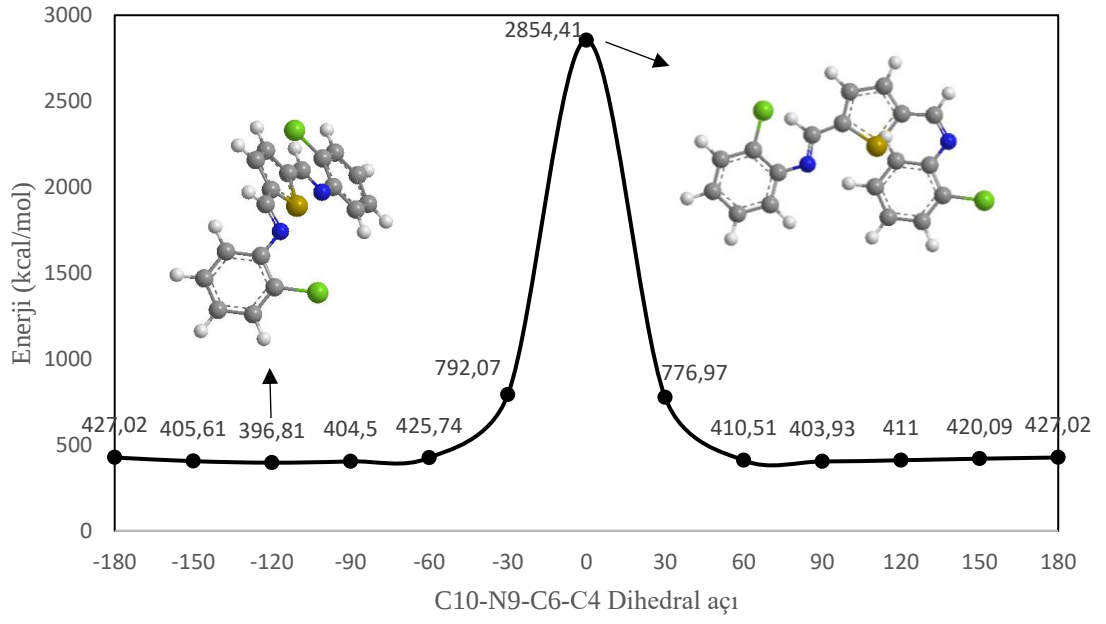
Şekil 5.37. 5 molekülünün ChemDraw gösterimi



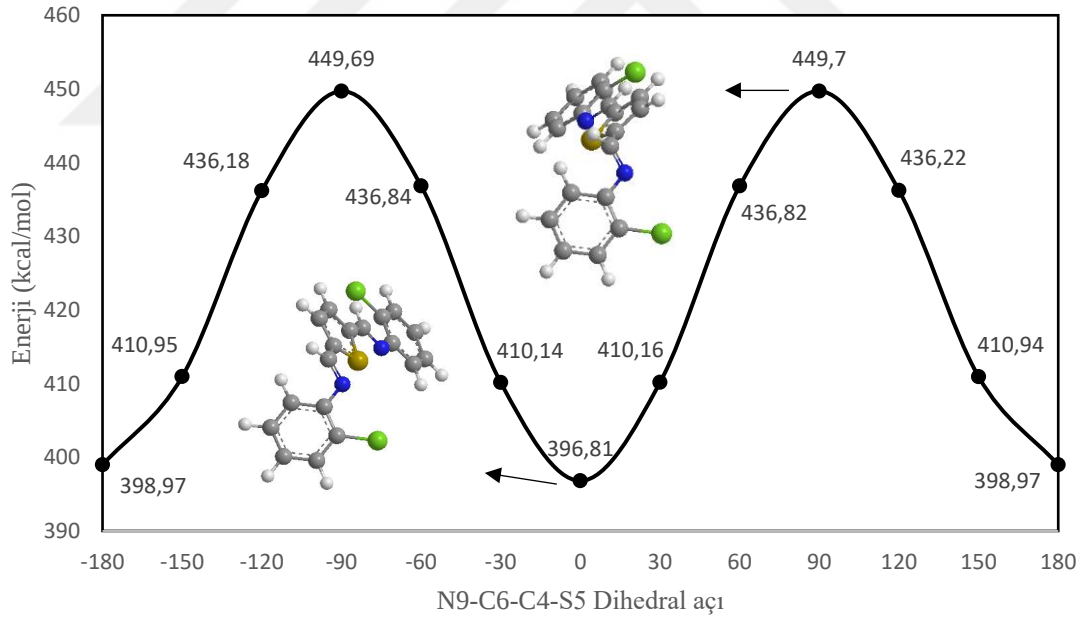
Şekil 5.38. 5 molekülünün Chem3D gösterimi

5.6.1. Teorik konformasyon hesaplamaları

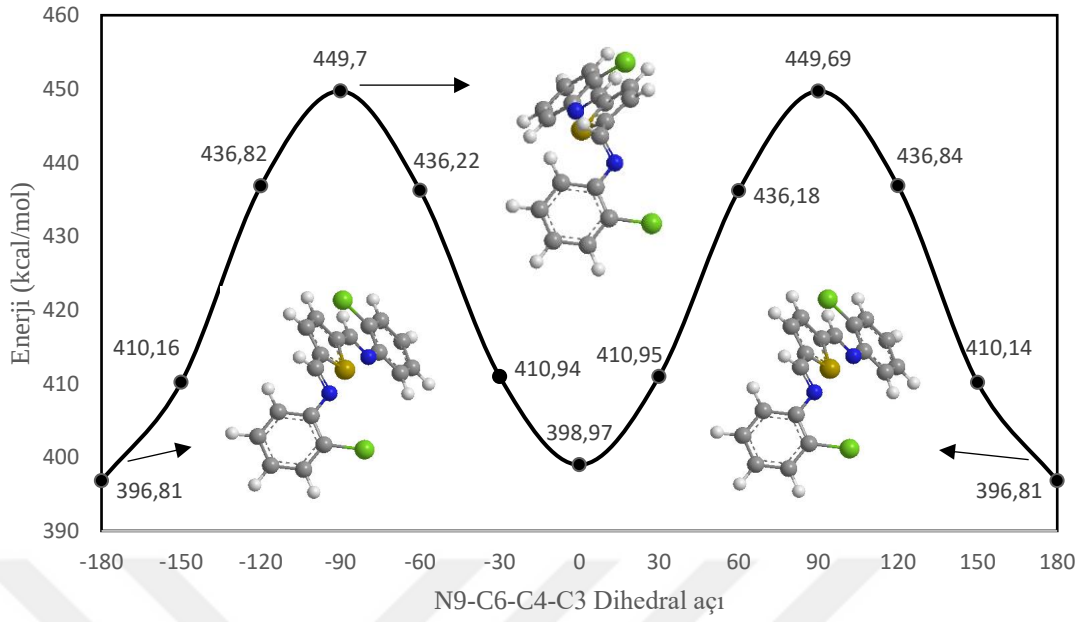
5 molekülünün en düşük enerjili konformasyonunu bulmak için Chem3D programında dihedral açıya bağlı konformasyon analizi önce C10-N9-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak C6-C4 grubu N9-C6 bağının etrafında, sonra N9-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-S5 grubu C6-C4 bağının etrafında ve daha sonra N9-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-C3 grubu C6-C4 bağının etrafında -180° ile 180° aralığında 30° adımlarla değiştirilerek yapıldı ve elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 5.39, 5.40 ve 5.41’de verildi. İlk analizde -120° ’de bir minimum (396,81 kcal/mol) ve 0° ’de bir maksimum (2854,41 kcal/mol), ikinci analizde 0° ’de bir minimum (396,81 kcal/mol) ve 90° ’de bir maksimum (449,70 kcal/mol), üçüncü analizde -180° ve 180° ’de iki minimum (396,81 kcal/mol) ve -90° ’de bir maksimum (449,70 kcal/mol) değerleri bulundu. Hesaplamalarda kullanmak için en düşük enerjili konformasyon (396,81 kcal/mol) seçildi ve Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edildi. Minimize enerji değeri 20,0180 kcal/mol olarak hesaplandı. Daha sonra minimize edilen konformasyon geometrisi optimize edildi.



Şekil 5.39. 5 molekülünün C10-N9-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.40. 5 molekülünün N9-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.41. 5 molekülünün N9-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi

5.6.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları

5 molekülünün gaz fazı ve çeşitli çözücü fazlarında toplam enerji ve dipol moment değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.9’da verildi. Toplam enerji değerleri çözücü fazlarında birbirine çok yakın değerler alırken gaz fazında daha yüksek bir değer aldığı görüldü. Bu nedenle 5 molekülünün çözücü fazında daha kararlı olduğu, gaz fazında ise en kararsız olduğu düşünülebilir. 5 molekülünün dipol moment değerleri genel olarak tüm çözücülerde yüksekti, bu da bileşiğin polar çözücüler içinde iyi çözünebileceğini gösterir. 5 molekülünün benzer polar özelliklere sahip merkezlerle etkileşime girebileceği de söylenebilir.

Oluşan tabloya göre fazların toplam enerji sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF < Gaz. Su fazından gaz fazına doğru toplam enerji artarken kararlılık azalmaktadır.

Dipol moment sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < Asetonitril < DMSO < Su.

Çözücü fazındaki molekülün gaz fazındaki moleküle kıyasla delocalize yükün artması nedeniyle dipol momentinin arttığı görülmektedir. Ayrıca molekülün su fazında en yüksek dipol moment değerine sahip olması 5 molekülü ile su molekülü arasında oluşan dipol dipol ve hidrojen bağlarından kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 5.9. 5 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri

Bileşik	Toplam enerji (kcal/mol)	Dipol moment (Debye)
Gaz fazı	-1331051,9278	3,3493
Su fazı	-1331059,4303	5,1225
DMSO fazı	-1331059,2936	5,0840
Asetonitril fazı	-1331059,1896	5,0549
Etanol fazı	-1331059,0032	5,0030
Metanol fazı	-1331059,1488	5,0435
THF fazı	-1331057,7247	4,6585
Diklorometan fazı	-1331058,0083	4,7332

5.6.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları

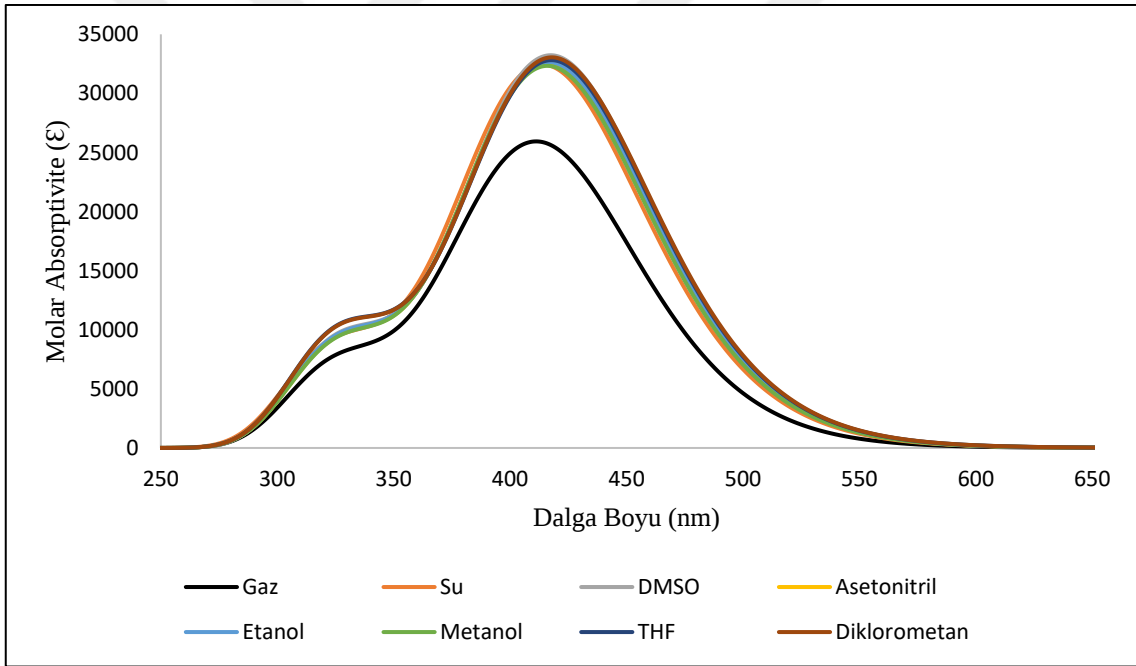
5 molekülü için çeşitli çözücülerde teorik hesaplanan HOMO, LUMO ve ΔE değerleri (Şekil 5.43) ile UV-Görünür ışık spektrumları (Şekil 5.42) dalga boyu değerleri gaz fazı ve çeşitli çözücü ortamlarında hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.10'da verildi. ΔE değerinin her fazda 3,45 eV civarında olduğu hesaplandı. Yüksek ΔE değerleri bileşiğin kararlı yapıda ve yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir. Uyarılmış enerji dalga boyu değerlerinin gaz fazında 413,96 nm'de, çözücü fazlarında ise 417,38-419,29 nm aralığında hesaplandığı görüldü. Bu nedenle molekülün çözücü fazında olması gaz fazına göre batokromik kaymaya neden olmaktadır.

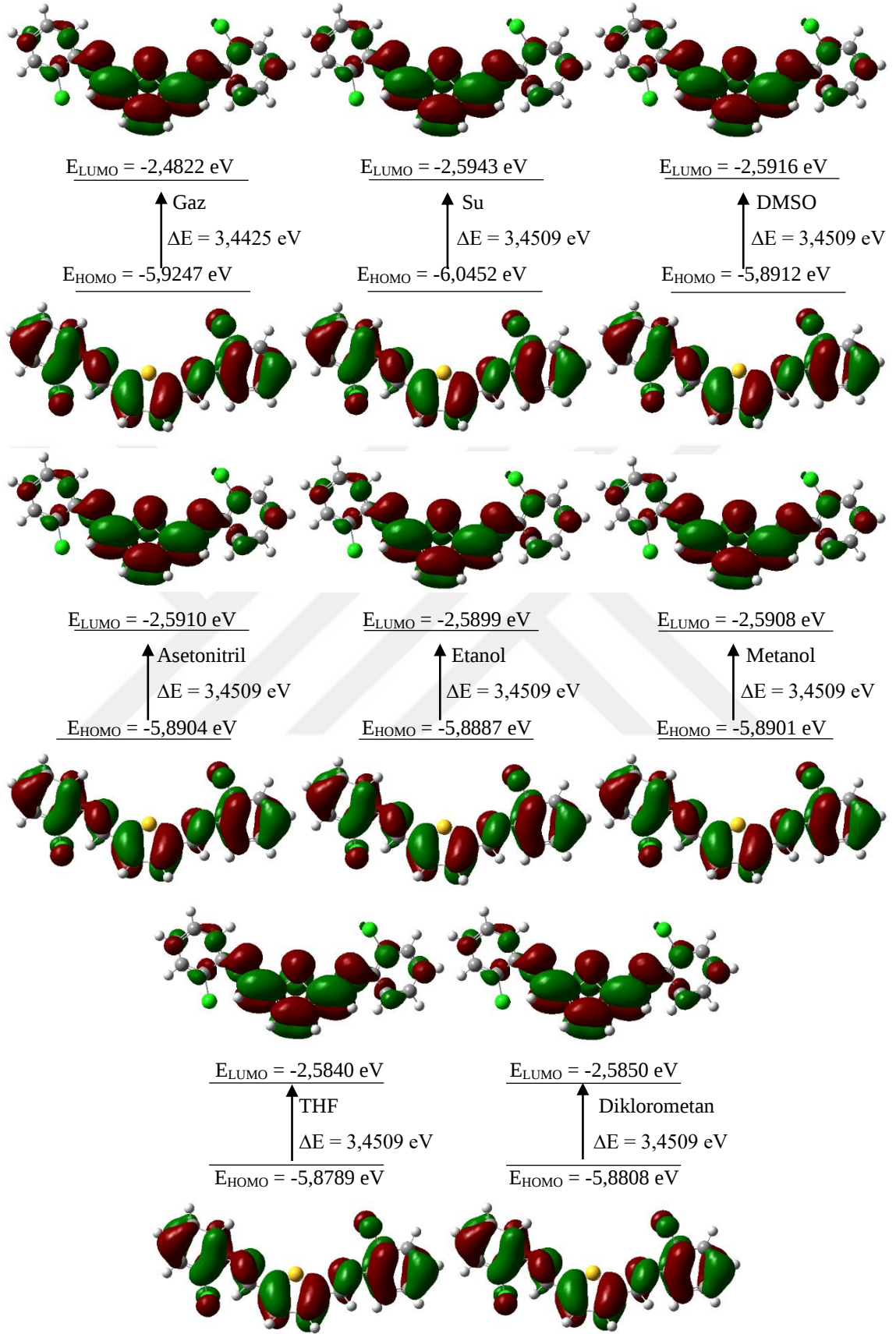
Oluşan tabloya göre fazların ΔE sıralaması şu şekildedir: Gaz < THF = Diklorometan = Etanol = Metanol = Asetonitril = DMSO = Su.

$\lambda_{\max}$ sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < Su < Metanol < Asetonitril < Etanol < DMSO < THF < Diklorometan.

Tablo 5.10. 5 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri

Bileşik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) (eV)	λ_{max} (nm)
Gaz fazı	-5,9247	-2,4822	3,4425	413,96
Su fazı	-6,0452	-2,5943	3,4509	417,38
DMSO fazı	-6,0422	-2,5913	3,4509	418,77
Asetonitril fazı	-6,0400	-2,5891	3,4509	417,64
Etanol fazı	-6,0362	-2,5853	3,4509	417,98
Metanol fazı	-6,0392	-2,5883	3,4509	417,39
THF fazı	-6,0098	-2,5589	3,4509	419,11
Diklorometan fazı	-6,0155	-2,5646	3,4509	419,29

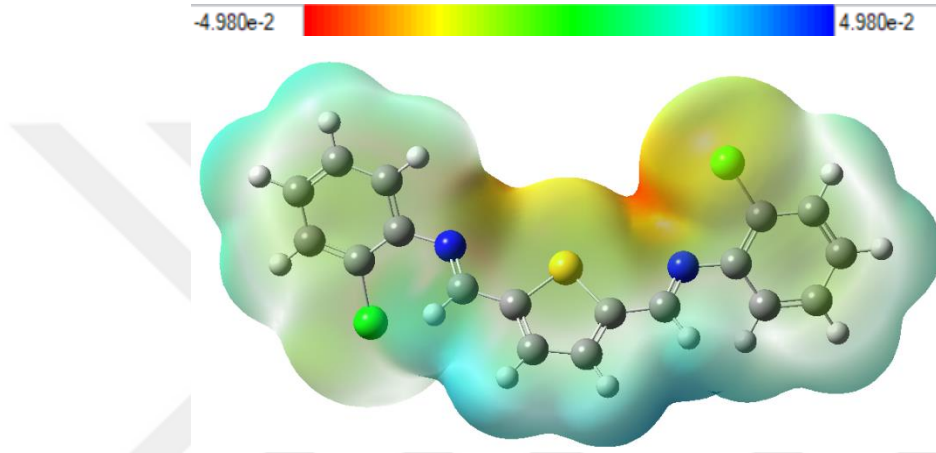




Şekil 5.43. 5 molekülünün çeşitli fazındaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı

5.6.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi

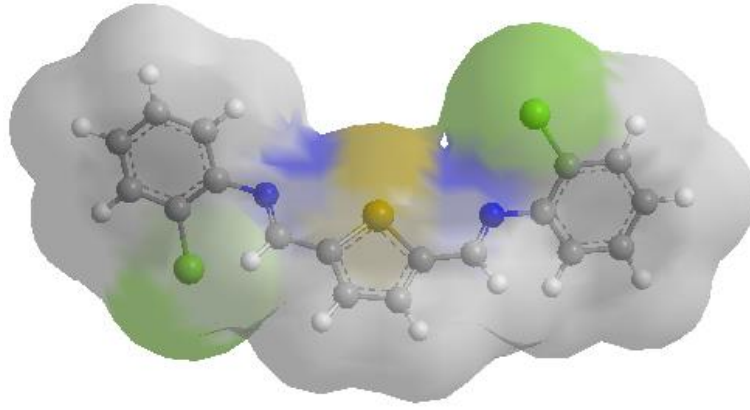
Gaz fazındaki 5 molekülünün MEP yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgelerin (negatif) azot atomları etrafında lokalize olduğunu ve elektrofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Mavi renkli bölgelerin (pozitif) hidrojen atomları etrafında lokalize olduğunu ve nükleofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Sarı ve yeşil renkli bölgeler ise elektronca daha zayıf olan ara potansiyel bölgeleri gösterir.



Şekil 5.44. Gaz fazındaki 5 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli

5.6.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi

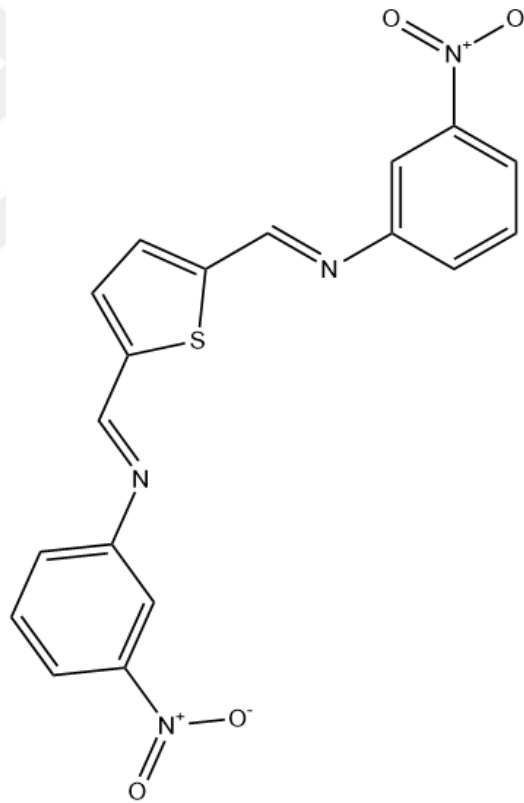
5 molekülünün çözücü erişilebilirlik yüzey şekli incelendiğinde yeşil renkli bölgeler klor atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, mavi renkli bölgeler azot atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, sarı renkli bölge kükürt atomunun çözücü molekülü ile etkileşim bölgesini, açık gri ve koyu gri renkli bölgeler ise sırasıyla hidrojen ve karbon atomlarının çözücü ile etkileşim bölgelerini gösterir. SAS şeklinden görüldüğü gibi molekülün en güçlü etkileşim bölgelerinin klor, azot ve kükürt atomları etrafında olduğu söylenebilir. Bu nedenle, polar protik ve aprotik çözücüler, bileşiğin klor, azot ve kükürt atomları ile etkileşime girerken, apolar çözücüler karbon ve hidrojen atomları ile etkileşime girecektir.



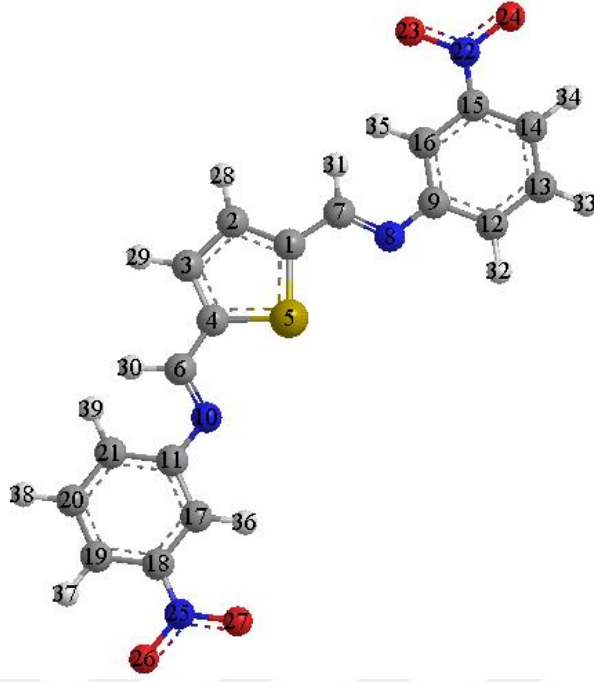
Şekil 5.45. 5 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli

5.7. (E)-3-nitro-N-((5-((E)-3-nitrofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin

(6) Molekülünün Teorik Hesaplamaları



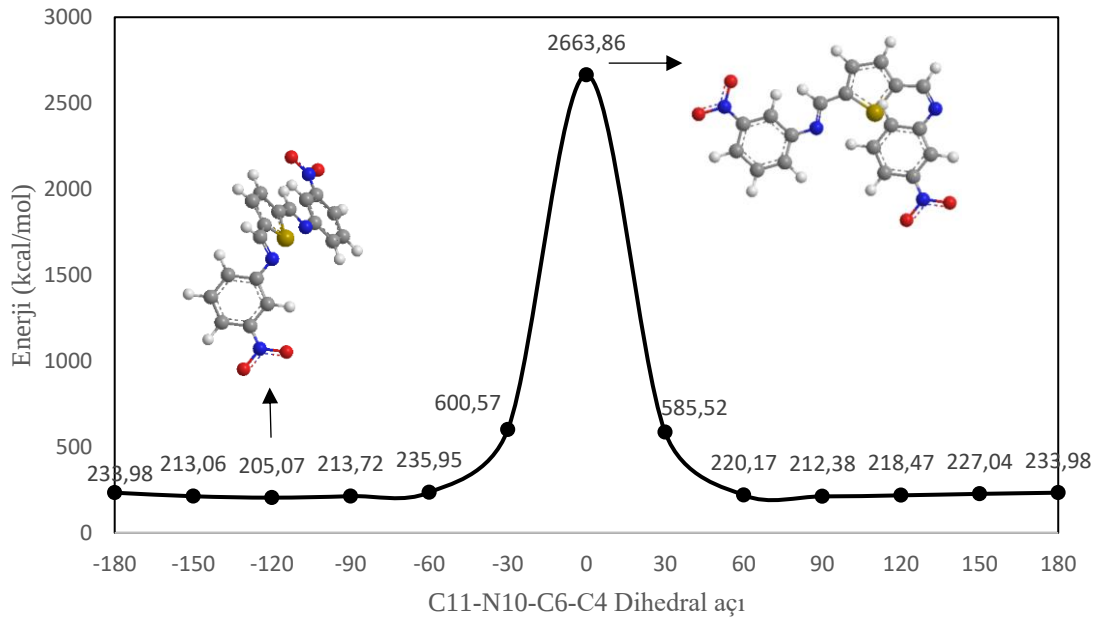
Şekil 5.46. 6 molekülünün ChemDraw gösterimi



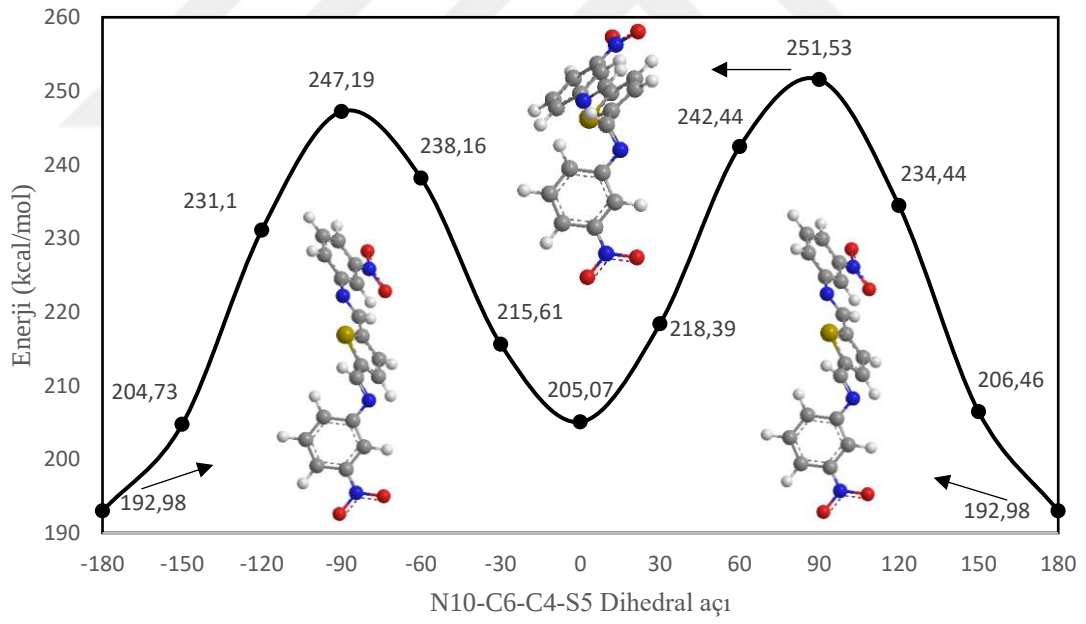
Şekil 5.47. 6 molekülünün Chem3D gösterimi

5.7.1. Teorik konformasyon hesaplamaları

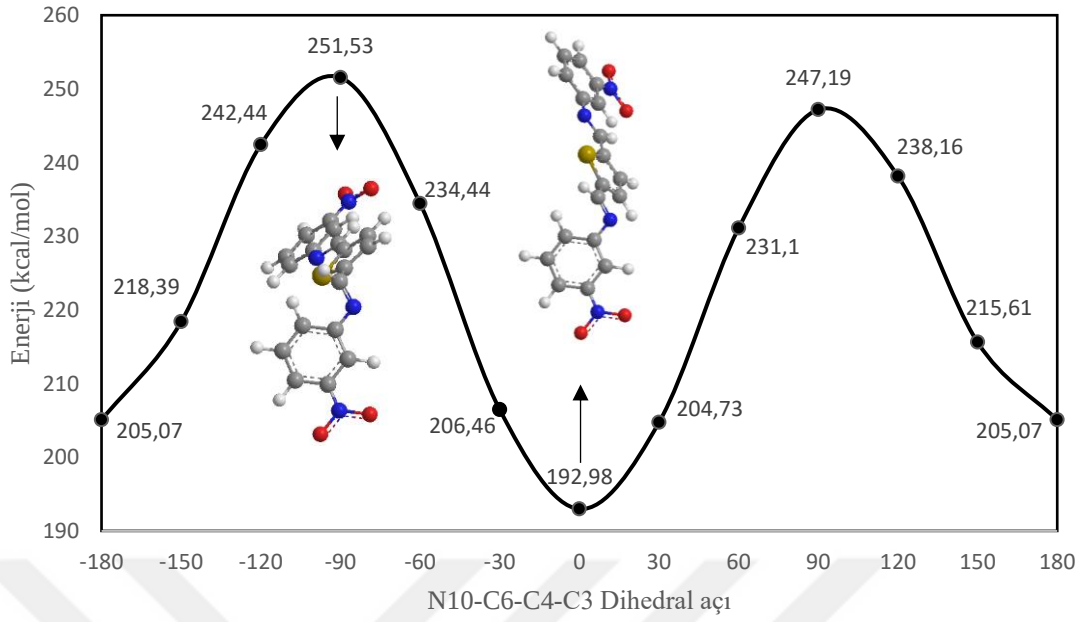
6 molekülünün en düşük enerjili konformasyonunu bulmak için Chem3D programında dihedral açıya bağlı konformasyon analizi önce C11-N10-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak C6-C4 grubu N10-C7 bağının etrafında, sonra N10-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-S5 grubu C6-C4 bağının etrafında ve daha sonra N10-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-C3 grubu C6-C4 bağının etrafında -180° ile 180° aralığında 30° adımlarla değiştirilerek yapıldı ve elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 5.48, 5.49 ve 5.50’de verildi. İlk analizde -120° ’de bir minimum (205,07 kcal/mol) ve 0° ’de bir maksimum (2663,86 kcal/mol), ikinci analizde -180° ve 180° ’de iki minimum (192,98 kcal/mol) ve 90° ’de bir maksimum (251,53 kcal/mol), üçüncü analizde 0° ’de bir minimum (192,98 kcal/mol) ve -90° ’de bir maksimum (251,53 kcal/mol) değerleri bulundu. Hesaplamalarda kullanmak için en düşük enerjili konformasyon (192,98 kcal/mol) seçildi ve Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edildi. Minimize enerji değeri -33,2455 kcal/mol olarak hesaplandı. Daha sonra minimize edilen konformasyon geometrisi optimize edildi.



Şekil 5.48. 6 molekülünün C11-N10-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.49. 6 molekülünün N10-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.50. 6 molekülünün N10-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi

5.7.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları

6 molekülünün gaz fazı ve çeşitli çözücü fazlarında toplam enerji ve dipol moment değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.11’de verildi. Toplam enerji değerleri çözücü fazlarında birbirine çok yakın değerler alırken gaz fazında daha yüksek bir değer aldığı görüldü. Bu nedenle 6 molekülünün çözücü fazında daha kararlı olduğu, gaz fazında ise en kararsız olduğu düşünülebilir. 6 molekülünün dipol moment değerleri genel olarak tüm çözücülerde yüksekti, bu da bileşiğin polar çözücüler içinde iyi çözünebileceğini gösterir. 6 molekülünün benzer polar özelliklere sahip merkezlerle etkileşime girebileceği de söylenebilir.

Oluşan tabloya göre fazların toplam enerji sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF < Gaz. Su fazından gaz fazına doğru toplam enerji artarken kararlılık azalmaktadır.

Dipol moment sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < Asetonitril < DMSO < Su.

Çözücü fazındaki molekülün gaz fazındaki moleküle kıyasla delokalize yükün artması nedeniyle dipol momentinin arttığı görülmektedir. Ayrıca molekülün su fazında en yüksek dipol moment değerine sahip olması 6 molekülü ile su molekülü arasında oluşan dipol dipol ve hidrojen bağlarından kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 5.11. 6 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri

Bileşik	Toplam enerji (kcal/mol)	Dipol moment (Debye)
Gaz fazı	-1010906,6036	6,7892
Su fazı	-1010917,2656	8,2279
DMSO fazı	-1010917,1117	8,2100
Asetonitril fazı	-1010916,9937	8,1962
Etanol fazı	-1010916,7803	8,1711
Metanol fazı	-1010916,9472	8,1908
THF fazı	-1010915,2491	7,9862
Diklorometan fazı	-1010915,5992	8,0292

5.7.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları

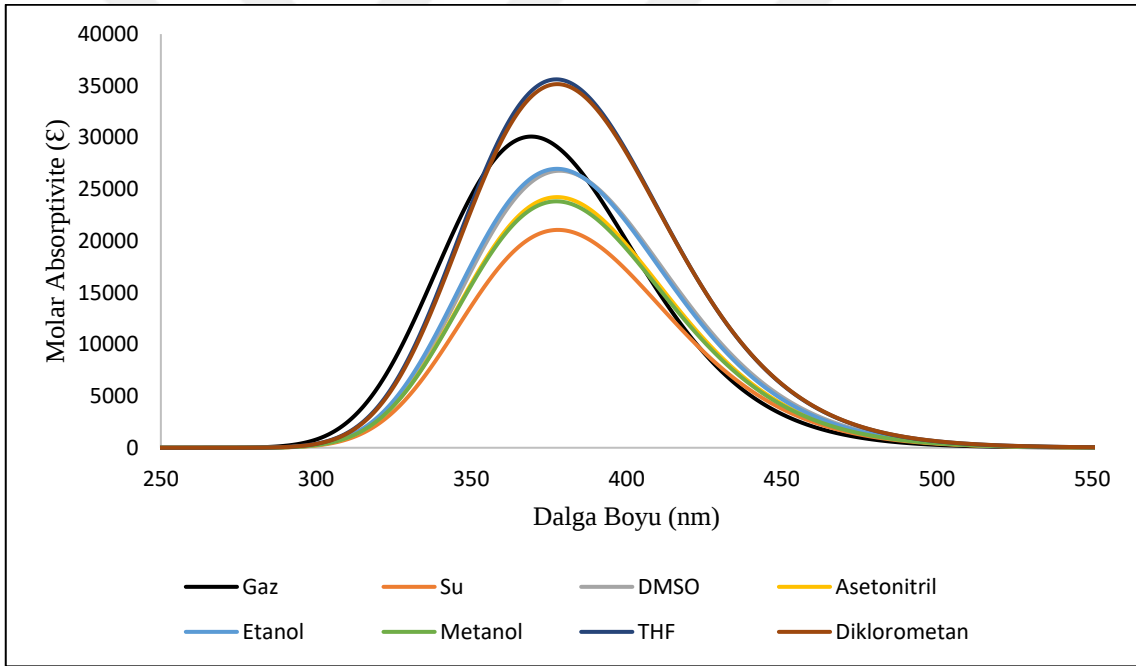
6 molekülü için çeşitli çözücülerde teorik hesaplanan HOMO, LUMO ve ΔE değerleri (Şekil 5.52) ile UV-Görünür ışık spektrumları (Şekil 5.51) dalga boyu değerleri gaz fazı ve çeşitli çözücü ortamlarında hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.12’de verildi. ΔE değerinin her fazda 3,70 eV civarında olduğu hesaplandı. Yüksek ΔE değerleri bileşiğin kararlı yapıda ve yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir. Uyarılmış enerji dalga boyu değerlerinin gaz fazında 369,82 nm’de, çözücü fazlarında ise 376,02-377,07 nm aralığında hesaplandığı görüldü. Bu nedenle molekülün çözücü fazında olması gaz fazına göre batokromik kaymaya neden olmaktadır.

Oluşan tabloya göre fazların ΔE sıralaması şu şekildedir: Gaz < Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF.

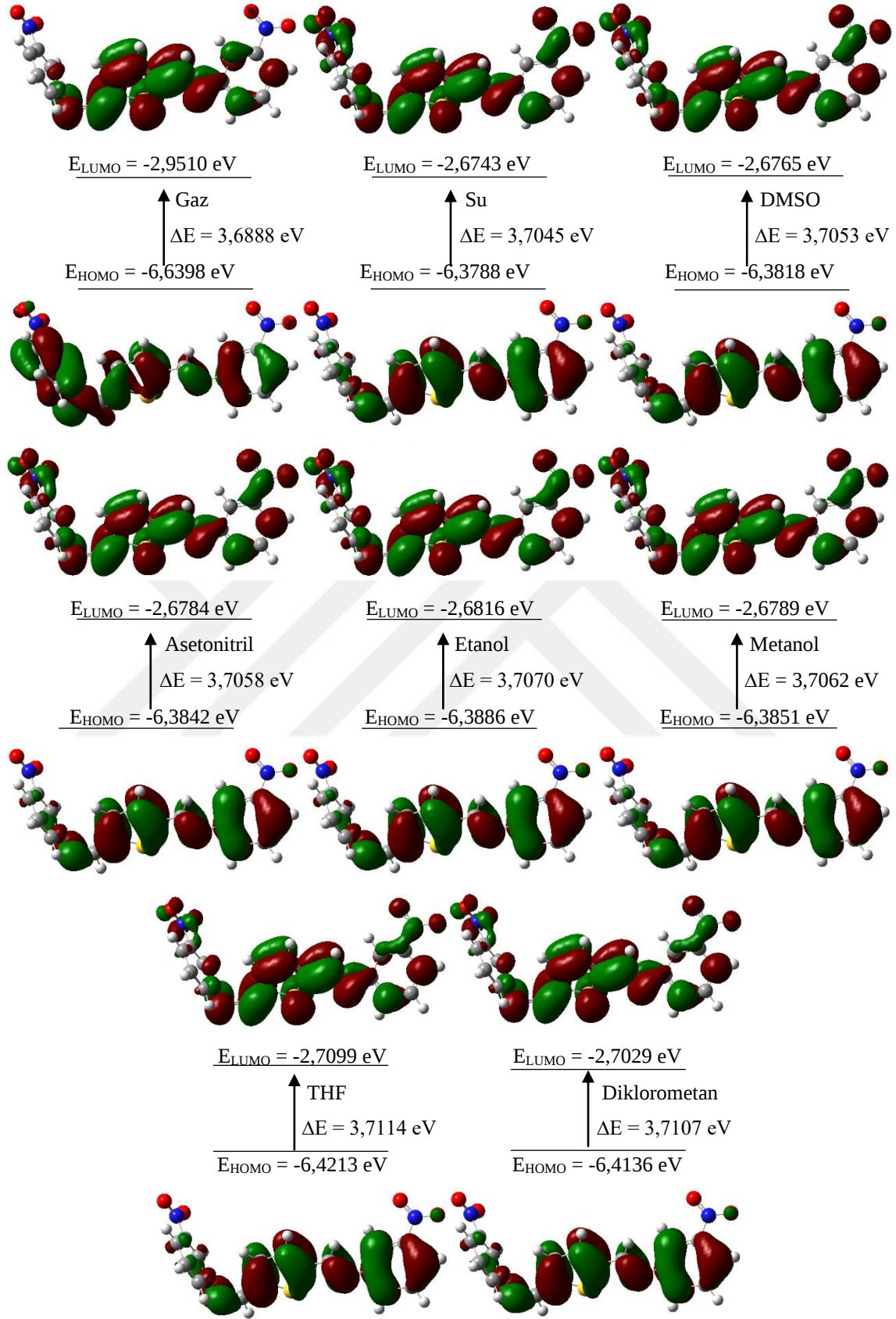
$\lambda_{\max}$ sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < Metanol < Etanol < Asetonitril < THF < Su < Diklorometan < DMSO.

Tablo 5.12. 6 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri

Bileşik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) (eV)	λ_{max} (nm)
Gaz fazı	-6,6398	-2,9510	3,6888	369,82
Su fazı	-6,3788	-2,6743	3,7045	376,43
DMSO fazı	-6,3818	-2,6765	3,7053	377,07
Asetonitril fazı	-6,3842	-2,6784	3,7058	376,23
Etanol fazı	-6,3886	-2,6816	3,7070	376,20
Metanol fazı	-6,3851	-2,6789	3,7062	376,02
THF fazı	-6,4213	-2,7099	3,7114	376,25
Diklorometan fazı	-6,4136	-2,7029	3,7107	376,55



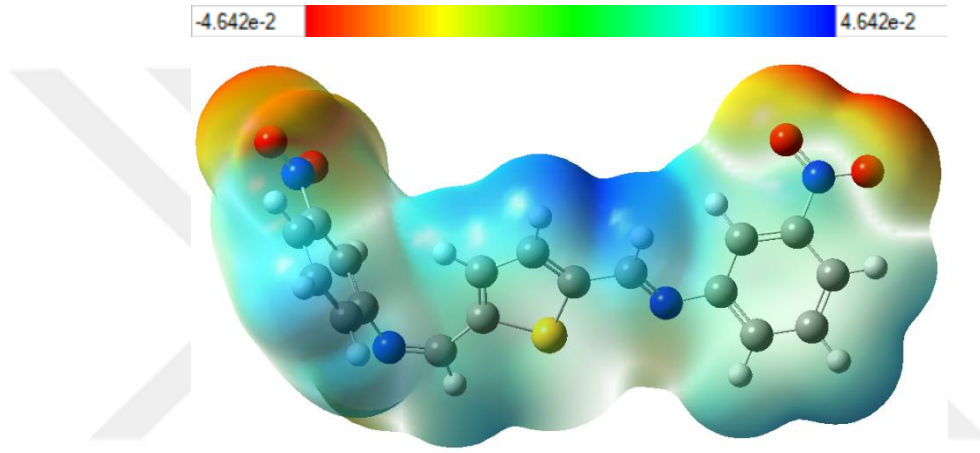
Şekil 5.51. 6 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları



Şekil 5.52. 6 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı

5.7.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi

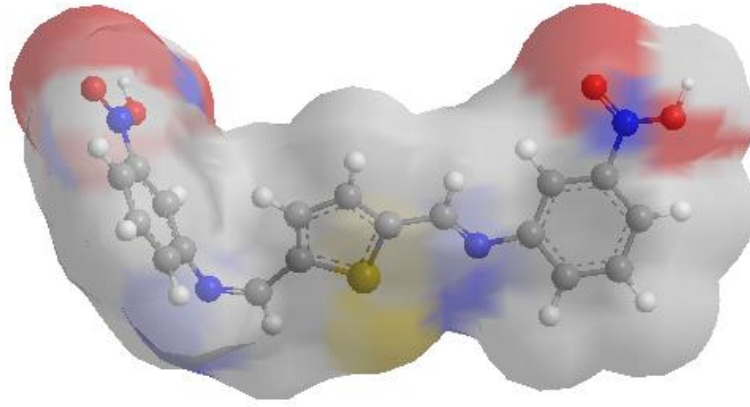
Gaz fazındaki 6 molekülünün MEP yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgelerin (negatif) oksijen atomları etrafında lokalize olduğunu ve elektrofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Mavi renkli bölgelerin (pozitif) hidrojen atomları etrafında lokalize olduğunu ve nükleofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Sarı ve yeşil renkli bölgeler ise elektronca daha zayıf olan ara potansiyel bölgeleri gösterir. Bu bölgeler, çözünen ve çözücü molekülü arasındaki etkileşimde rol oynayabilir.



Şekil 5.53. Gaz fazındaki 6 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli

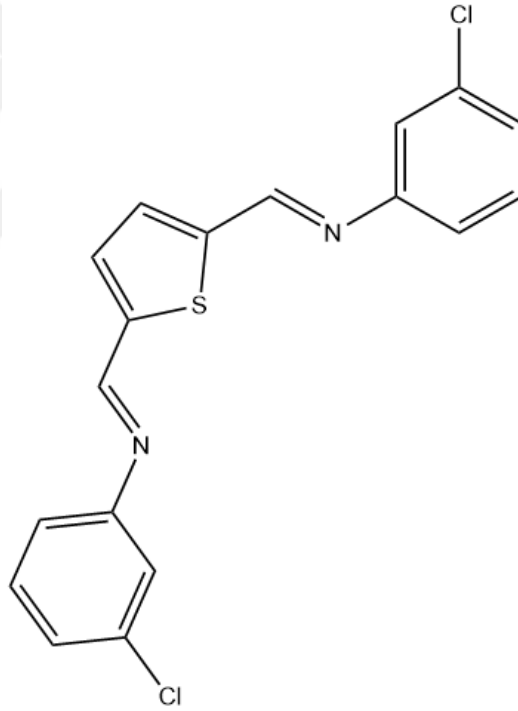
5.7.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi

6 molekülünün çözücü erişilebilirlik yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgeler oksijen atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, mavi renkli bölgeler azot atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, sarı renkli bölge kükürt atomunun çözücü molekülü ile etkileşim bölgesini, açık gri ve koyu gri renkli bölgeler ise sırasıyla hidrojen ve karbon atomlarının çözücü ile etkileşim bölgelerini gösterir. SAS şeklinden görüldüğü gibi molekülün en güçlü etkileşim bölgelerinin oksijen, azot ve kükürt atomları etrafında olduğu söylenebilir. Bu nedenle, polar protik ve aprotik çözücüler, bileşiğin oksijen, azot ve kükürt atomları ile etkileşime girerken, apolar çözücüler karbon ve hidrojen atomları ile etkileşime girecektir.

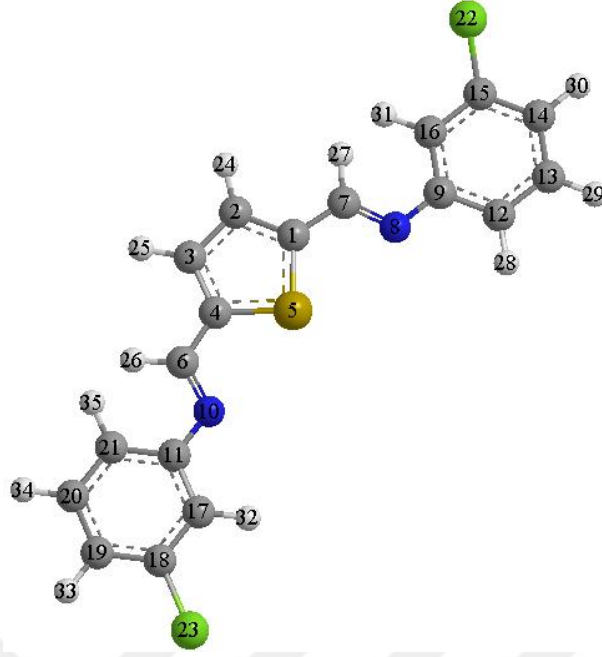


Şekil 5.54. 6 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli

5.8. (E)-3-kloro-N-((5-((E)-(3-klorofenilimino)metil)tiyofen-2-il)metilen)benzenamin (7) Molekülünün Teorik Hesaplamaları



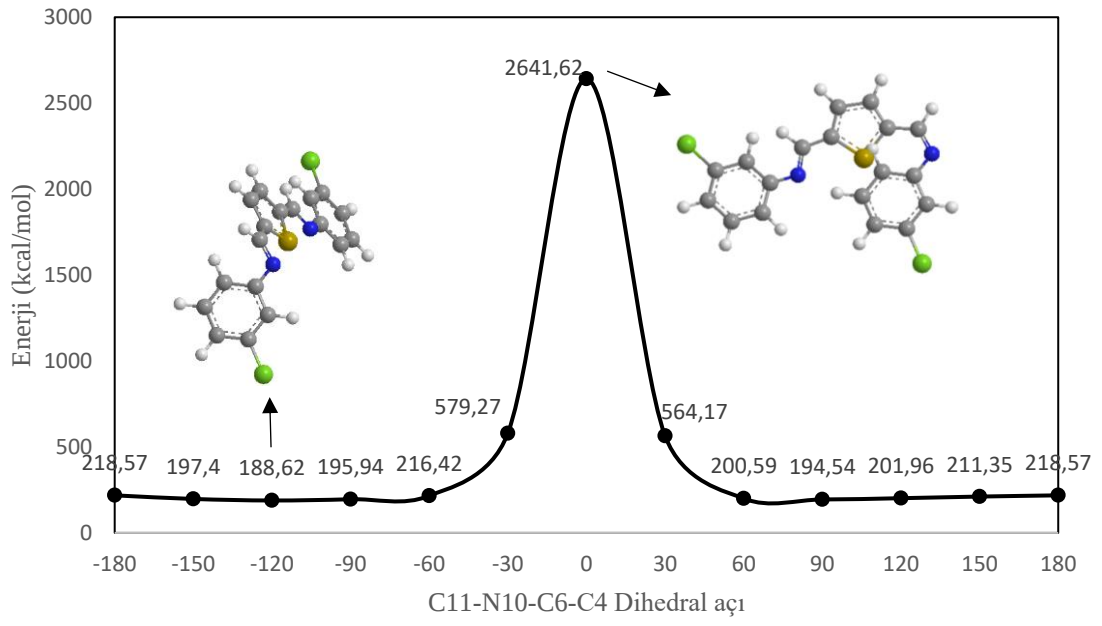
Şekil 5.55. 7 molekülünün ChemDraw gösterimi



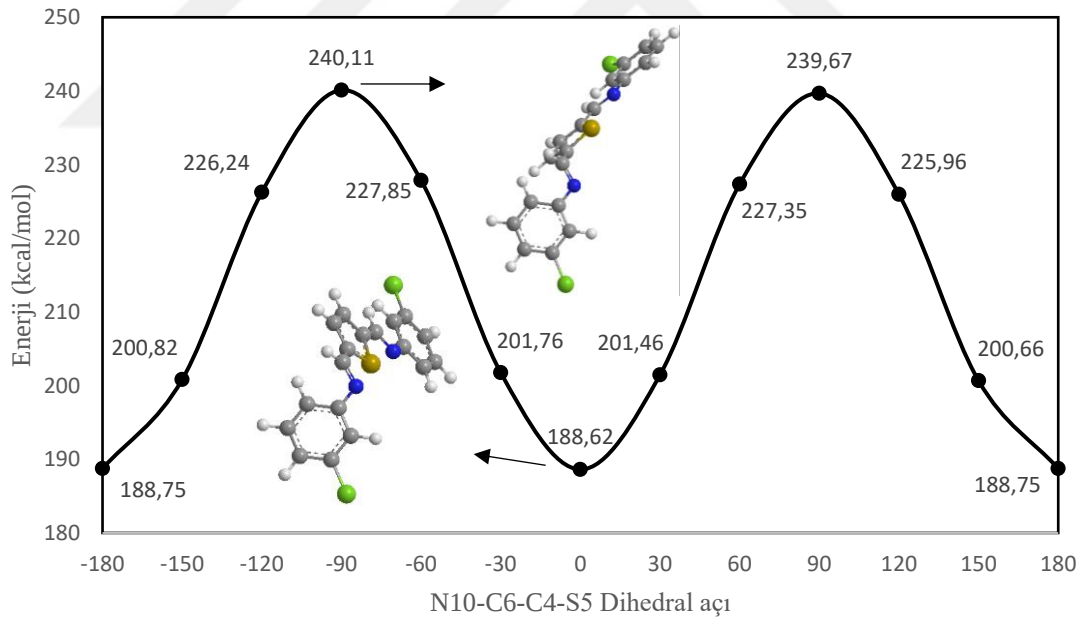
Şekil 5.56. 7 molekülünün Chem3D gösterimi

5.8.1. Teorik konformasyon hesaplamaları

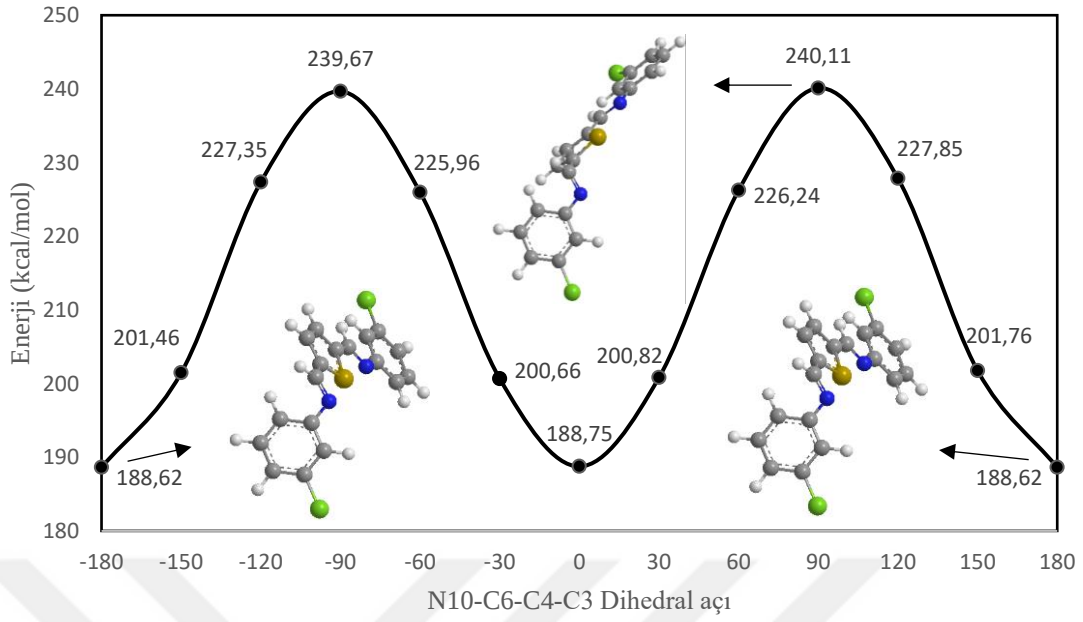
7 molekülünün en düşük enerjili konformasyonunu bulmak için Chem3D programında dihedral açıya bağlı konformasyon analizi önce C11-N10-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak C6-C4 grubu N10-C6 bağının etrafında, sonra N10-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-S5 grubu C6-C4 bağının etrafında ve daha sonra N10-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak C4-C3 grubu C6-C4 bağının etrafında -180° ile 180° aralığında 30° adımlarla değiştirilerek yapıldı ve elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 5.57, 5.58 ve 5.59'da verildi. İlk analizde -120° 'de bir minimum (188,62 kcal/mol) ve 0° 'de bir maksimum (2641,62 kcal/mol), ikinci analizde 0° 'de bir minimum (188,62 kcal/mol) ve -90° 'de bir maksimum (240,11 kcal/mol), üçüncü analizde -180° ve 180° 'de iki minimum (188,62 kcal/mol) ve 90° 'de bir maksimum (240,11 kcal/mol) değerleri bulundu. Hesaplamalarda kullanmak için en düşük enerjili konformasyon (188,62 kcal/mol) seçildi ve Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edildi. Minimize enerji değeri 13,5474 kcal/mol olarak hesaplandı. Daha sonra minimize edilen konformasyon geometrisi optimize edildi.



Şekil 5.57. 7 molekülünün C11-N10-C6-C4 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.58. 7 molekülünün N10-C6-C4-S5 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi



Şekil 5.59. 7 molekülünün N10-C6-C4-C3 dihedral açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrisi

5.8.2. Toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları

7 molekülünün gaz fazı ve çeşitli çözücü fazlarında toplam enerji ve dipol moment değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.13’de verildi. Toplam enerji değerleri çözücü fazlarında birbirine çok yakın değerler alırken gaz fazında daha yüksek bir değer aldığı görüldü. Bu nedenle 7 molekülünün çözücü fazında daha kararlı olduğu, gaz fazında ise en kararsız olduğu düşünülebilir. 7 molekülünün dipol moment değerleri genel olarak tüm çözücülerde yüksekti, bu da bileşiğin polar çözücüler içinde iyi çözünebileceğini gösterir. 7 molekülünün benzer polar özelliklere sahip merkezlerle etkileşime girebileceği de söylenebilir.

Oluşan tabloya göre fazların toplam enerji sıralaması şu şekildedir: Su < DMSO < Asetonitril < Metanol < Etanol < Diklorometan < THF < Gaz. Su fazından gaz fazına doğru toplam enerji artarken kararlılık azalmaktadır.

Dipol moment sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < Asetonitril < DMSO < Su.

Çözücü fazındaki molekülün gaz fazındaki moleküle kıyasla delocalize yükün artması nedeniyle dipol momentinin arttığı görülmektedir. Ayrıca molekülün su fazında en yüksek dipol moment değerine sahip olması 7 molekülü ile su molekülü arasında oluşan dipol dipol ve hidrojen bağlarından kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 5.13. 7 molekülünün toplam enerji ve dipol moment değerleri

Bileşik	Toplam enerji (kcal/mol)	Dipol moment (Debye)
Gaz fazı	-1331056,9638	3,8500
Su fazı	-1331063,9625	5,8140
DMSO fazı	-1331063,8418	5,7737
Asetonitril fazı	-1331063,7499	5,7430
Etanol fazı	-1331063,5847	5,6884
Metanol fazı	-1331063,7138	5,7311
THF fazı	-1331062,4394	5,3215
Diklorometan fazı	-1331062,6954	5,4016

5.8.3. Uyarılmış enerji ve HOMO-LUMO hesaplamaları

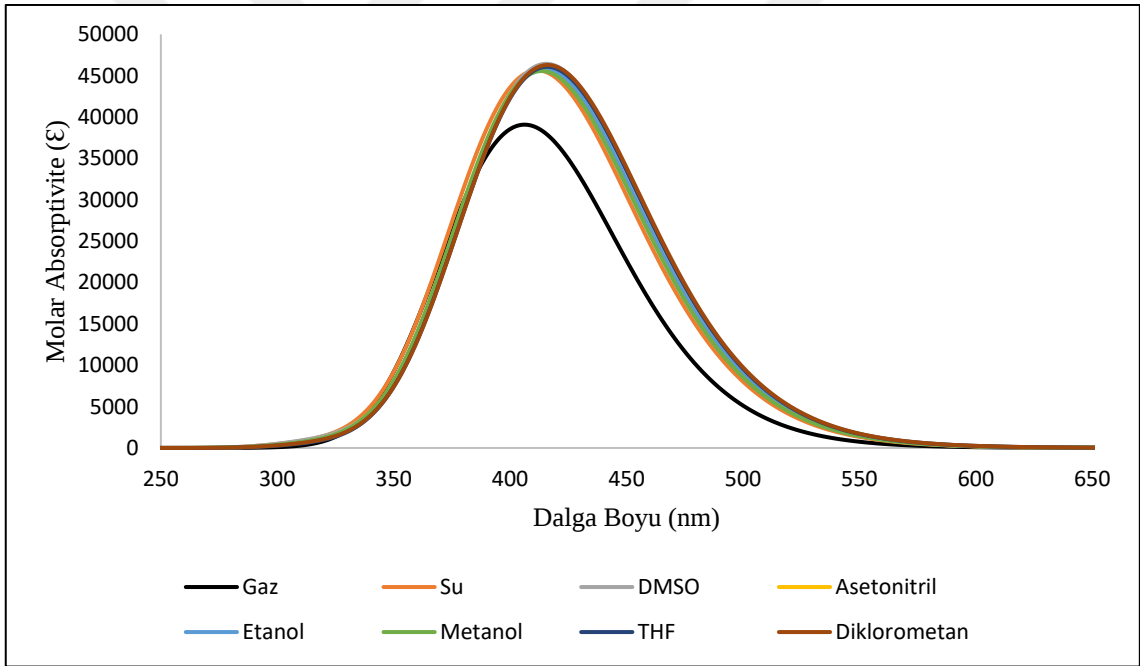
7 molekülü için çeşitli çözücülerde teorik hesaplanan HOMO, LUMO ve ΔE değerleri (Şekil 5.61) ile UV-Görünür ışık spektrumları (Şekil 5.60) dalga boyu değerleri gaz fazı ve çeşitli çözücü ortamlarında hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.14’te verildi. ΔE değerinin her fazda 3,40 eV civarında olduğu hesaplandı. Yüksek ΔE değerleri bileşiğin kararlı yapıda ve yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir. Uyarılmış enerji dalga boyu değerlerinin gaz fazında 406,77 nm’de, çözücü fazlarında ise 413,20-415,76 nm aralığında hesaplandığı görüldü. Bu nedenle molekülün çözücü fazında olması gaz fazına göre batokromik kaymaya neden olmaktadır.

Oluşan tabloya göre fazların ΔE sıralaması şu şekildedir: Gaz < Asetonitril < THF < Diklorometan < Etanol < Metanol < DMSO < Su.

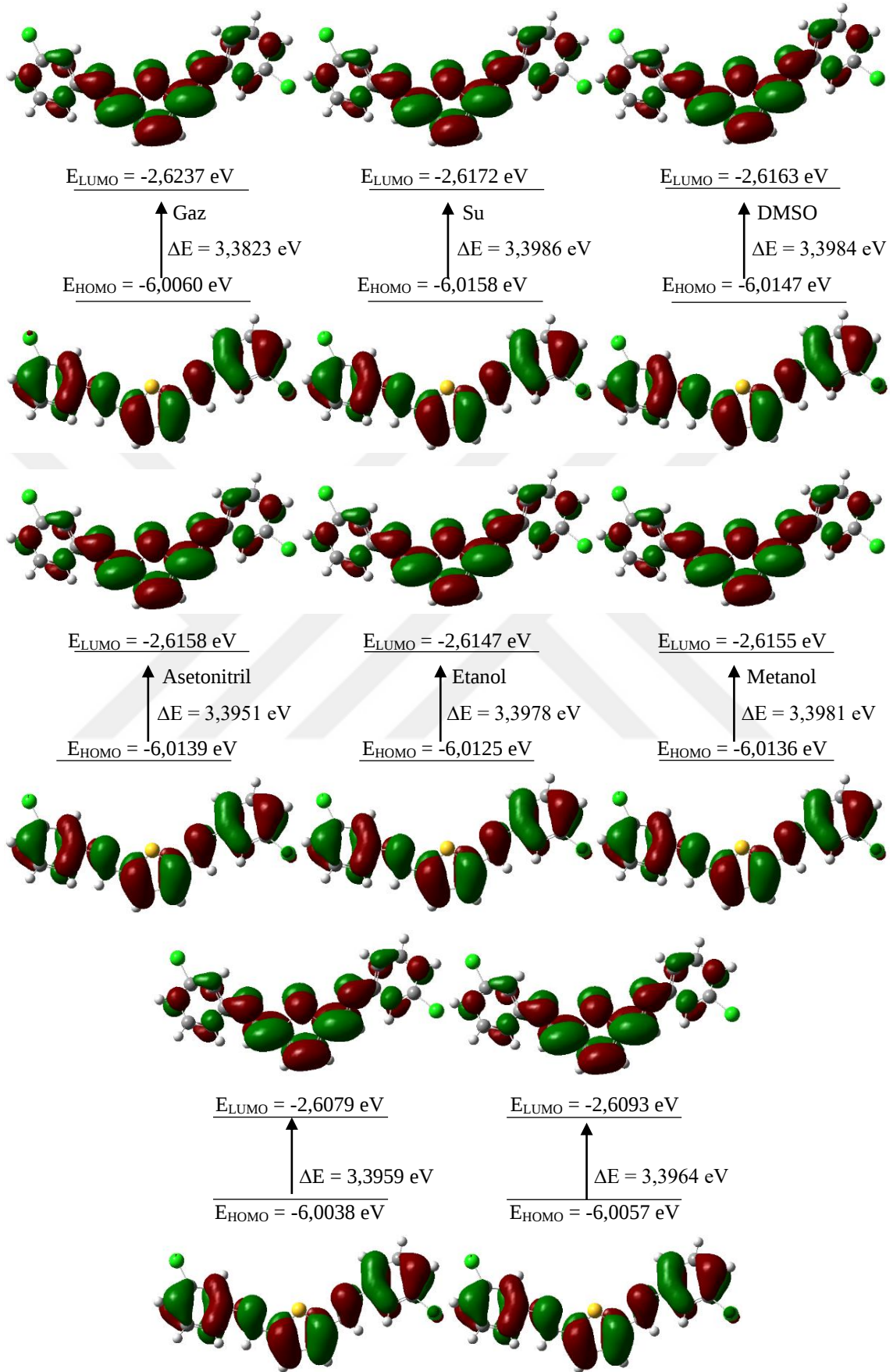
$\lambda_{\max}$ sıralaması ise şu şekildedir: Gaz < Su < Metanol < Asetonitril < Etanol < DMSO < THF < Diklorometan.

Tablo 5.14. 7 molekülünün E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve λ_{max} değerleri

Bileşik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) (eV)	λ_{max} (nm)
Gaz fazı	-6,0060	-2,6237	3,3823	406,77
Su fazı	-6,0158	-2,6172	3,3986	413,20
DMSO fazı	-6,0147	-2,6163	3,3984	415,07
Asetonitril fazı	-6,0139	-2,6158	3,3951	413,55
Etanol fazı	-6,0125	-2,6147	3,3978	414,00
Metanol fazı	-6,0136	-2,6155	3,3981	413,21
THF fazı	-6,0038	-2,6079	3,3959	415,49
Diklorometan fazı	-6,0057	-2,6093	3,3964	415,76



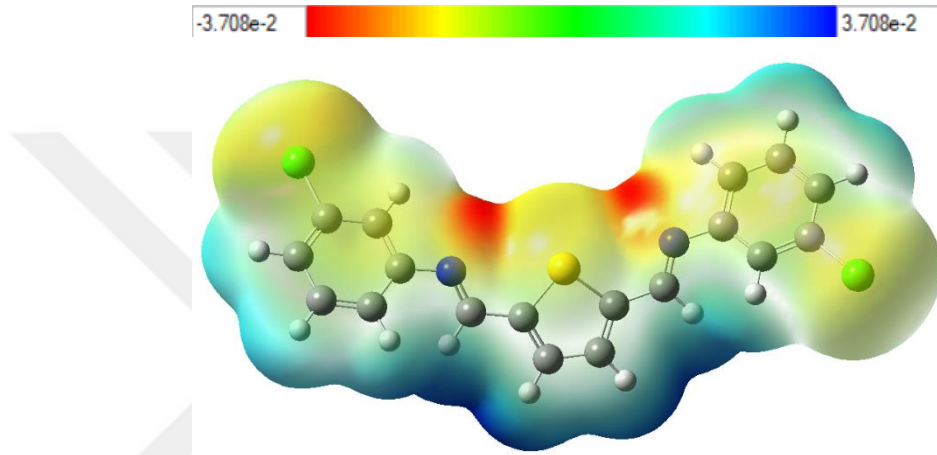
Şekil 5.60. 7 molekülünün farklı çözücüler için teorik hesaplanan UV-Görünür ışık spektrumları



Şekil 5.61. 7 molekülünün çeşitli fazlardaki sınır moleküler orbitallerinin atomik orbital yapısı

5.8.4. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey analizi

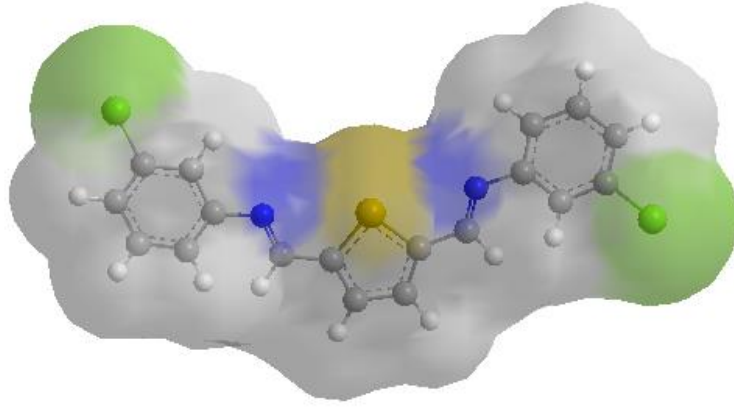
Gaz fazındaki 7 molekülünün MEP yüzey şekli incelendiğinde kırmızı renkli bölgelerin (negatif) azot atomları etrafında lokalize olduğunu ve elektrofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Mavi renkli bölgelerin (pozitif) hidrojen atomları etrafında lokalize olduğunu ve nükleofilik bir saldırının bu bölgelere olma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeleri gösterir. Sarı ve yeşil renkli bölgeler ise elektronca daha zayıf olan ara potansiyel bölgeleri gösterir.



Şekil 5.62. Gaz fazındaki 7 molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzey şekli

5.8.5. Çözücü erişilebilirlik yüzeyi analizi

7 molekülünün çözücü erişilebilirlik yüzey şekli incelendiğinde yeşil renkli bölgeler klor atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, mavi renkli bölgeler azot atomlarının çözücü molekülü ile etkileşim bölgelerini, sarı renkli bölge kükürt atomunun çözücü molekülü ile etkileşim bölgesini, açık gri ve koyu gri renkli bölgeler ise sırasıyla hidrojen ve karbon atomlarının çözücü ile etkileşim bölgelerini gösterir. SAS şeklinden görüldüğü gibi molekülün en güçlü etkileşim bölgelerinin klor, azot ve kükürt atomları etrafında olduğu söylenebilir. Bu nedenle, polar protik ve aprotik çözücüler, bileşiğin klor, azot ve kükürt atomları ile etkileşime girerken, apolar çözücüler karbon ve hidrojen atomları ile etkileşime girecektir.



Şekil 5.63. 7 molekülünün Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) şekli

6. SONUÇ

Bu çalışmada, tiyofen temelli 7 tane yeni Schiff bazı bileşiği (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) teorik olarak incelenmiştir. İlk olarak Chem3D 16.0 programında dihedral açığa bağlı konformasyon analizi yapıldı. Dihedral açığa bağlı konformasyon analizinde en düşük enerjili konformasyon Chem3D Ultra 8.0 programında minimize edilerek Gaussian09W programında DFT-B3LYP metodu ve 6-31G(d) temel setinde optimize edildi. Optimize edilen moleküllerin TD-DFT B3LYP/6-31G(d)'de gaz, su, DMSO, asetonitril, etanol, metanol, THF ve diklorometan fazında toplam enerji ve dipol moment değerleri ile HOMO-LUMO şekilleri ve enerji değerleri hesaplandı. Moleküllerin ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) enerji boşluğu 3.27-3,70 eV aralığında hesaplandı. Bu da moleküllerin yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir [63]. Ayrıca moleküllerin UV ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi sonuçları NO₂ grubu içeren moleküllerde 400 nm altında değerler alırken diğer moleküllerde 400 nm üstünde değerler aldığı görüldü. Bunun nedeninin NO₂ grubunun elektron çekici özelliğinden kaynaklandığı söylenebilir. Daha sonra moleküllerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) ve Çözücü Erişilebilirlik Yüzeyi (SAS) sonuçları alındı. Sonuç olarak, bu araştırmanın yeni malzemelerin tasarımı, sentezi ve çeşitli uygulamaları için faydalı olması beklenmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Ashraf M. A., Mahmood K., Wajid A.: *Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases*. IPCBEE, 2011, **10**, 1–7.
- [2] Kalaivani S., Priya N. P., Arunachalam S.: *Schiff bases: facile synthesis, spectral characterization and biocidal studies*. IJABPT, 2012, **3**, 219–223.
- [3] Silva da C., Silva da D., Modolo L., Alves R.: *Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities*. J. Ad. Res., 2011, **2**, 1–8.
- [4] B. S. Sathe, E. Jaychandran, V. A. Jagtap, and G. M. Sreenivasa, “Synthesis characterization and anti-inflammatory evaluation of new fluorobenzothiazole schiff 's bases,” *International Journal of Pharmaceutical Research and Development*, vol. 3, no. 3, pp. 164–169, 2011.
- [5] S. M. Sondhi, N. Singh, A. Kumar, O. Lozach, and L. Meijer, “Synthesis, anti-inflammatory, analgesic and kinase (CDK-1, CDK-5 and GSK-3) inhibition activity evaluation of benzimidazole/benzoxazole derivatives and some Schiff 's bases,” *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, vol. 14, no. 11, pp. 3758–3765, 2006.
- [6] A. Pandey, D. Dewangan, S. Verma, A. Mishra, and R. D. Dubey, “Synthesis of schiff bases of 2-amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazole and its analgesic, anti-inflammatory, anti-bacterial and antitubercular activity,” *International Journal of ChemTech Research*, vol. 3, no. 1, pp. 178–184, 2011.
- [7] C. Chandramouli, M. R. Shivanand, T. B. Nayanbhai, B. Bheemachari, and R. H. Udupi, “Synthesis and biological screening of certain new triazole schiff bases and their derivatives bearing substituted benzothiazole moiety,” *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 4, no. 2, pp. 1151–1159, 2012.
- [8] R. P. Chinnasamy, R. Sundararajan, and S. Govindaraj, “Synthesis, characterization, and analgesic activity of novel schiff base of isatin derivatives,” *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology and Research*, vol. 1, no. 3, pp. 342–347, 2010.
- [9] K. Mounika, B. Anupama, J. Pragathi, and C. Gyanakumari, “Synthesis, characterization and biological activity of a Schiff base derived from 3-ethoxy salicylaldehyde and 2-amino benzoic acid and its transition metal complexes,” *Journal of Scientific Research*, vol. 2, no. 3, pp. 513–524, 2010.
- [10] P. Venkatesh, “Synthesis, characterization and antimicrobial activity of various schiff bases complexes of Zn(II) and Cu(II) ions,” *Asian Journal of Pharmaceutical and Health Sciences*, vol. 1, no. 1, pp. 8–11, 2011.
- [11] A. K. Chaubey and S. N. Pandeya, “Synthesis & anticonvulsant activity (Chemo Shock) of Schiff and Mannich bases of Isatin derivatives with 2-Amino pyridine (mechanism of action),” *International Journal of PharmTech Research*, vol. 4, no. 4, pp. 590–598, 2012.

- [12] T. Aboul-Fadl, F. A. Mohammed, and E. A. Hassan, "Synthesis, antitubercular activity and pharmacokinetic studies of some Schiff bases derived from 1-alkylisatin and isonicotinic acid hydrazide (INH)," *Archives of Pharmacal Research*, vol. 26, no. 10, pp. 778–784, 2003.
- [13] R. Miri, N. Razzaghi-asl, and M. K. Mohammadi, "QM study and conformational analysis of an isatin Schiff base as a potential cytotoxic agent," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 19, no. 2, pp. 727–735, 2013.
- [14] S. M. M. Ali, M. Abul Kalam Azad, M. Jesmin et al., "In vivo anticancer activity of Vanillin semicarbazone," *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, vol. 2, no. 6, pp. 438–442, 2012.
- [15] D. Wei, N. Li, G. Lu, and K. Yao, "Synthesis, catalytic and biological activity of novel dinuclear copper complex with Schiff base," *Science in China B*, vol. 49, no. 3, pp. 225–229, 2006.
- [16] P. G. Avaji, C. H. Vinod Kumar, S. A. Patil, K. N. Shivananda, and C. Nagaraju, "Synthesis, spectral characterization, in-vitro microbiological evaluation and cytotoxic activities of novel macrocyclic bis hydrazone," *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 44, no. 9, pp. 3552–3559, 2009.
- [17] K. N. Venugopala and B. S. Jayashree, "Synthesis of carboxamides of 2'-amino-4'-(6-bromo-3-coumarinyl) thiazole as analgesic and antiinflammatory agents," *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 12, no. 4, pp. 307–310, 2003.
- [18] K. Vashi and H. B. Naik, "Synthesis of novel Schiff base and azetidinone derivatives and their antibacterial activity," *European Journal of Chemistry*, vol. 1, pp. 272–276, 2004.
- [19] D. N. Dhar and C. L. Taploo, "Schiff bases and their applications," *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 41, no. 8, pp. 501–506, 1982.
- [20] S. Li, S. Chen, S. Lei, H. Ma, R. Yu, and D. Liu, "Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper," *Corrosion Science*, vol. 41, no. 7, pp. 1273–1287, 1999.
- [21] Z. H. Chohan, M. Praveen, and A. Ghaffar, "Structural and biological behaviour of Co(II), Cu(II) and Ni(II) metal complexes of some amino acid derived Schiff-bases," *Metal-Based Drugs*, vol. 4, no. 5, pp. 267–272, 1997.
- [22] S. Ershad, L. Sagathforoush, G. Karim-Nezhad, and S. Kangari, "Electrochemical behavior of N2SO Schiff-base Co(II) complexes in non-aqueous media at the surface of solid electrodes," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 4, no. 6, pp. 846–854, 2009.
- [23] F. Tisato, F. Refosco, and G. Bandoli, "Structural survey of technetium complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 135-136, pp. 325–397, 1994.

- [24] A. Jarrahpour, D. Khalili, E. De Clercq, C. Salmi, and J. M. Brunel, "Synthesis, antibacterial, antifungal and antiviral activity evaluation of some new bis-Schiff bases of isatin and their derivatives," *Molecules*, vol. 12, no. 8, pp. 1720–1730, 2007.
- [25] A. Bhattacharya, V. C. Purohit, and F. Rinaldi, "Environmentally friendly solvent-free processes: novel dual catalyst system in Henry reaction," *Organic Process Research and Development*, vol. 7, no. 3, pp. 254–258, 2003.
- [26] Tanaka K., Shimoura R., Caira M. R.: *Synthesis, crystal structures and photochromic properties of novel chiral Schiff base macrocycles*. Tetrahedron Lett., 2010, **51**, 2, 449–452.
- [27] Pistolis G., Gegiou D., Hadjoudis E.: *Effect of cyclodextrin complexation on thermochromic Schiff bases*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1996, **93**, 2–3, 179–184.
- [28] Mocanu A. S., Ilis M., Dumitrascu F., Ilie M., Circu V.: *Synthesis, mesomorphism and luminescence properties of palladium(II) and platinum(II) complexes with dimeric Schiff base liquid crystals*. Inorg. Chim. Acta., 2010, **363**, 4, 729–736.
- [29] Issa Y. M., Sherif O. E., Abbas S. M.: *Chelation behaviour of Ce(III), Th(IV), and UO₂(VI) with 5,7-Dihydroxy-6-formyl-2-methylbenzopyran-4-one Schiff bases*. Monatshefte für Chemie, 1998, **129**, 985–998.
- [30] Atta A. M., Shaker N. O., Maysour N. E.: *Influence of the molecular structure on the chemical resistivity and thermal stability of cured Schiff base epoxy resins*. Prog. Org. Coat., 2006, **56**, 100–110.
- [31] Jia J. H., Tao X. M., Li Y. J., Sheng W. J.: *Synthesis and third-order optical nonlinearities of ferrocenyl Schiff base*. Chem. Phys. Lett., 2011, **514**, 1–3, 114–118.
- [32] Amany M. A., Ibrahim: *Electrical and thermal behaviour of some Schiff bases and their charge transfer complexes with acidic acceptors*. Thermochim. Acta., 1992, **197**, 1, 211–217.
- [33] Emregül K. C., Düzgün E., Atakol O.: *The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media*. Corr. Sci., 2006, **48**, 3243–3260.
- [34] Mastalerz P.: *Podręcznik chemii organicznej*. Wyd. Chem., Wrocław 1996.
- [35] Kumar S., Dhar D. N., Saxena P. N.: *Applications of metal complexes of Schiff bases – a review*. J. Sci. Ind. Res., 2009, **68**, 181–187.
- [36] Boghaei D. M., Askarizadeh E., Bezaatpour A.: *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part A, 2008, **69**, 624–628.

- [37] Prashanthi Y., Kiranmai K., Subhashini N. J. P., Shivaraj: *Synthesis, potentiometric and antimicrobial studies on metal complexes of isoxazole Schiff bases*. Spectrochim. Acta Part A, 2008, **70**, 30–35.
- [38] Ashraf M., Wajid A., Mahmood K., Maah M., Yusoff I.: *Spectral Investigation of the Activities of Amino Substituted Bases*. Orient. J. Chem., 2011, **27**, 2, 363–372.
- [39] Jarrahpour A, A M Zarei (2004) Synthesis of 2-([4-(4-[(E)-1-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylidene amino}phenoxy)phenyl imino}methyl)-6-methoxyl phenol. MolbankM352. ISSN 1422-8599. Retrieved February 22.
- [40] Tim Soderberg (2010) Organic Chemistry With a Biological Emphasis. University of Minnesota Morris.
- [41] Li-Xia Cheng, Jiang-Jiang Tang, Hui Luo, Xiao-Ling Jin, Fang Dai, Jie Yang, Yi-Ping Qian, Xiu-Zhuang Li, Bo Zhou, Antioxidant and antiproliferative activities of hydroxyl-substituted Schiff bases, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 20 (2010) 2417–2420.
- [42] Angamaly Antony Shanty, Puzhavorparambil Velayudhan Mohanan, Heterocyclic Schiff bases as non toxic antioxidants: Solvent effect, structure activity relationship and mechanism of action, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 192 (2018) 181–187.
- [43] Elias E. Elemike, Henry U. Nwankwo, Damian C. Onwudiwe, Synthesis and comparative study on the anti-corrosion potentials of some Schiff base compounds bearing similar backbone, *Journal of Molecular Liquids* 276 (2019) 233–242.
- [44] Nuray Yilmaz Baran, Mehmet Saçak, Synthesis, characterization and molecular weight monitoring of a novel Schiff base polymer containing phenol group: Thermal stability, conductivity and antimicrobial properties, *Journal of Molecular Structure* 1146 (2017) 104–112.
- [45] Yan-Yan Wang, Fang-Zhou Xu, Yun-Ying Zhu, Baoan Song, Dexia Luo, Gang Yu, Shunhong Chen, Wei Xue, Jian Wu, Pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives containing a Schiff base moiety as potential antiviral agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 28 (2018) 2979–2984.
- [46] Ze-dong Mou, Ning Deng, Feng Zhang, Jiaying Zhang, Juan Cen, Xia Zhang, “Half-sandwich” Schiff-base Ir(III) complexes as anticancer agents, *European Journal of Medicinal Chemistry* 138 (2017) 72–82.
- [47] Magdy W. Sabaa, Riham R. Mohamed, Emad H. Oraby, Vanillin–Schiff’s bases as organic thermal stabilizers and co-stabilizers for rigid poly(vinyl chloride), *European Polymer Journal* 45 (2009) 3072–3080.
- [48] Shahzad Murtaza, Muhammad Shoaib Akhtar, Farina Kanwal, Aadil Abbas, Shoaib Ashiq, Saima Shamim, Synthesis and biological evaluation of schiff bases

of 4-aminophenazone as an anti-inflammatory, analgesic and antipyretic agent, *Journal of Saudi Chemical Society* (2017) 21, S359–S372.

- [49] Martin Fuchs, Sebastian Schmitz, Pascal M. Schafer, Tim Secker, Angela Metz, Agnieszka N. Ksiazkiewicz, Andrij Pich, Paul Kögerler, Kirill Yu. Monakhov, Sonja Herres-Pawlis, Mononuclear zinc(II) Schiff base complexes as catalysts for the ring-opening polymerization of lactide, *European Polymer Journal* 122 (2020) 109302.
- [50] Michael J. Hearn, Michael H. Cynamon, Michaeline F. Chen, Rebecca Coppins, Jessica Davis, Helen Joo-On Kang, Abigail Noble, Becky Tu-Sekine, Marianne S. Terrot, Daniella Trombino, Minh Thai, Eleanor R. Webster, Rebecca Wilson, Preparation and antitubercular activities in vitro and in vivo of novel Schiff bases of isoniazid, *European Journal of Medicinal Chemistry* 44 (2009) 4169–4178.
- [51] M. Manjunath, Ajaykumar D. Kulkarni, Gangadhar B. Bagihalli, Shridhar Malladi, Sangamesh A. Patil, Bio-important antipyrine derived Schiff bases and their transition metal complexes: Synthesis, spectroscopic characterization, antimicrobial, anthelmintic and DNA cleavage investigation, *Journal of Molecular Structure* 1127 (2017) 314–321.
- [52] Subramaniam Kamalesu, Athanas Anish Babu, Kalaiyar Swarnalatha, Dual anchored Ruthenium(II) sensitizer containing 4-Nitro-phenylenediamine Schiff base ligand for dye sensitized solar cell application, *Inorganic Chemistry Communications* 104 (2019) 88–92.
- [53] V. Koteswara Rao, S. Subba Reddy, B. Satheesh Krishna, K. Reddi Mohan, Naidu, C. Naga Raju & S.K. Ghosh (2010) Synthesis of Schiff's bases in aqueous medium: a green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3:3, 217–223, doi: 10.1080/17518251003716550.
- [54] Errol G. Lewars, Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, *Springer International Publishing Switzerland* 2016.
- [55] (a) Trucks, G. W.; Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Andres, J.; Schlegel, J. B.; Salter, A. Unpublished, (b) Johnson, B. G.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 216, 133. (c) Johnson, B. G.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 7429.
- [56] Sousa SF, Fernandes OA, Ramos MJ (2007) *J Phys Chem A* 111:10439
- [57] Siham Slassi, Mohammed Aarjane, Khalid Yamni, Amina Amine, Synthesis, crystal structure, DFT calculations, Hirshfeld surfaces, and antibacterial activities of schiff base based on imidazole, *Journal of Molecular Structure* 1197 (2019) 547–554.
- [58] Emel Ermiş, Synthesis, spectroscopic characterization and DFT calculations of novel Schiff base containing thiophene ring, *Journal of Molecular Structure* 1156 (2018) 91–104.

- [59] Ülkü Dilek Uysal, Dila Ercengiz, Oğuzhan Karaosmanoğlu, Burak Berber, Hülya Sivas, Halil Berber, Theoretical and experimental electronic transition behaviour study of 2-((4-(dimethylamino)benzylidene)amino)-4-methylphenol and its cytotoxicity, *Journal of Molecular Structure* Volume 1227, 5 March 2021, 129370.
- [60] Melek Tercan, Namık Özdemir, Fethi Ahmet Özdemir, Zafer Şerbetçi, Diğdem Erdener, Bekir Çetinkaya, Osman Dayan, Synthesis, DFT computations and antimicrobial activity of a Schiff base derived from 2-hydroxynaphthaldehyde: Remarkable solvent effect, *Journal of Molecular Structure* 1209 (2020) 127980.
- [61] Nur Husnina Nasaruddin, Shahrul Nizam Ahmad, Siti Syaida Sirat, Tan Kong Wai, Nurul Aili Zakaria, Hadariah Bahron, Structural Characterization, DFT, Hirshfeld Surface Analysis and Antibacterial Activity of a SchiffBase Derived from Cyclohexanediamine, *Journal of Molecular Structure* 1232 (2021) 130066.
- [62] H. Tanak, A. Açar, M. Yavuz, Experimental and quantum chemical calculational studies on 2-[(4-Fluorophenylimino)methyl]-3,5-dimethoxyphenol, *J. Mol. Model.* 16 (2010) 577-587.
- [63] D. Jiles, *Introduction to the electronic properties of materials*, Chapman & Hall, London (1994).
- [64] Intedhar Kathim Mohammed, Study of Solvent Effects on the Uv/ Visible Spectra of A Newly, Synthesized Azo-Dye5-(8-Quinaldinolazo)-Para Phenyl Acetic Acid, 2019, *Indian Journal of Forensic Medicine & Toxicology*.
- [65] Jane S. Murray, Peter Politzer, Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions, 2017, *Wires Computational Molecular Science*.
- [66] Emel Ermiş, Halil Berber, Mustafa Güllü, Synthesis of some alkylaminothiophene derivatives from 3,4-dibromothiophene and their theoretical calculations, *Tetrahedron*, Volume 75, Issue 33, 16 August 2019, Pages 4577-4590.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hakan ÜNAL

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

2010-2016, Kimyager, TÜPRAŞ İzmir, Laboratuvar

2009, Stajyer, TÜPRAŞ İzmir, Laboratuvar

2017-2021, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Bilim Dalı Tezli Y.L

2016-2017, Dokuz Eylül Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Pedagojik Formasyon

2005-2009, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya

2002-2005, Karşıyaka Lisesi, İzmir

1994-2002, Ankara İlköğretim Okulu, İzmir

Sanatsal Faaliyetleri:

2013, İzmir Fotoğraf Derneği (İFOD), Temel ve İleri Fotoğrafçılık Eğitimi

2009, Konya Meslek Edindirme Kursları (KOMEK), Ney Eğitimi

Üyelikleri:

2019-Devam, İzmir Dağcılık Kulübü (İZDAK)