

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



Bazı (*E*)-4-bromo-2-metil-6-[(fenilimino)metil]fenol Türevlerinin
Spektroskopik, Kristalografik ve Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi

GÖZDE SELİN ASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Çiğdem ALBAYRAK KAŞTAŞ

SİNOP - 2023

TEZ KABUL

Gözde Selin ASLAN tarafından hazırlanan “Bazı (E)-4-bromo-2-metil-6-[(fenilimino)metil]fenol Türevlerinin Spektroskopik, Kristalografik ve Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, 20.06.2023 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Çiğdem ALBAYRAK KAŞTAŞ
Sinop Üniversitesi/ Fen-Edebiyat Fakültesi

İmza

Üye

Doç. Dr. Mahmut GÜR
Kastamonu Üniversitesi /Orman Fakültesi

İmza

Üye

Dr. Öğretim Üyesi Şükriye ÇAKMAK
Sinop Üniversitesi / Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu

İmza

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Fadime DİRİK

.....

ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu seminerde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



Gözde Selin ASLAN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI (E)-4-BROMO-2-METİL-6-[(FENİLİMİNO)METİL]FENOL TÜREVLERİNİN
SPEKTROSKOPİK, KRİSTALOGRAFİK VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

GÖZDE SELİN ASLAN

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ÇİĞDEM ALBAYRAK KAŞTAŞ

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, 5-bromo-2-hidroksi-3-metilbenzaldehit ve anilin türevleri kullanılarak yeni çeşitli süstitüentler içeren Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin tek kristalleri uygun çözücüler kullanılarak elde edilmiştir. XRD sonuçları bileşiklerin hepsinin katı halde *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. FT-IR sonuçları da XRD sonuçlarını desteklemektedir. Bileşiklerin hekzan, kloroform, DMSO, etanol gibi dielektrik sabitleri farklı dört çözücü içerisinde UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. UV-Vis spektroskopi sonuçlarına göre 400 nm üzerinde absorpsiyon olmaması bileşiklerin *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. Bileşiklerin NMR spektrumları CDCl₃ içerisinde alınmıştır. Elde edilen sonuçlar NMR spektroskopisine göre de bileşiklerin *fenol-imin* formunda olduğu göstermiştir. Ayrıca yapıların hesaplamalı çalışmaları Gaussian 09 paket programı kullanılarak DFT/B3LYP 6-311G(d,p) teori seviyesinde incelenmiştir. Hesaplamalı olarak bileşiklerin geometrik optimizasyonları yapılmış, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) enerjileri hesaplanmış ve MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) haritaları incelenmiştir. Yapıların kimyasal özelliklerini belirlemek üzere nükleofilik ve elektrofilik güçleri karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda hesaplamalı olarak FT-IR, UV-Vis ve NMR analizleri yapılmış olup sonuçların deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Schiff Bazı; XRD; Spektroskopi; Hesaplamalı Kimya

Haziran 2023, 123 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

**INVESTIGATION OF SOME (E)-4-BROMO-2-METHYL-6-
[(PHENYLIMINO)METHYL]PHENOL DERIVATIVES BY SPECTROSCOPIC,
CRYSTALLOGRAPHIC AND COMPUTATIONAL METHODS
GÖZDE SELİN ASLAN**

**SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
SUPERVISOR: PROF. DR. ÇİĞDEM ALBAYRAK KAŞTAŞ**

Within the scope of this master thesis, new Schiff bases containing various new substituents were synthesized by using 5-bromo-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyde and aniline derivatives. Single crystals of the synthesized compounds were obtained using suitable solvents. XRD results show that all of the compounds have phenol-imine form in the solid state. The FT-IR results are in accord with the XRD results. UV-Vis spectra of the compounds were recorded in four solvents with different dielectric constants such as hexane, chloroform, DMSO, and ethanol. According to the results of UV-Vis spectroscopy, the absence of absorption above 400 nm indicates that the compounds are in the form of phenol-imine. NMR spectra of the compounds were recorded in CDCl₃. The results obtained showed that the compounds were in the form of phenol-imine according to NMR spectroscopy. In addition, computational studies of the structures were studied at the DFT/B3LYP 6-311G(d,p) theoretical level using the Gaussian 09 package program. Computationally, geometric optimizations of the compounds were done, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) energies were calculated and MEP (Molecular Electrostatic Potential) maps were examined. Nucleophilic and electrophilic powers were compared to determine the chemical properties of the structures. At the same time, computational FT-IR, UV-Vis and NMR analyzes were performed and the results were found to be compatible with the experimental results.

KEYWORDS:Schiff base; XRD; Spektroskopy; Computational chemistry

June 2023, 123 Page

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Çiğdem ALBAYRAK KAŞTAŞ'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalıőmalarım ve hayatım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli eőim Hakan ASLAN'a sonsuz teşekkür ederim

Çalıőmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de teőekkürler ederim.

Gözde Selin Aslan



İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ KABUL	ii
ETİK BEYANI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Schiff Bazının Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	2
2.1.2. Schiff bazlarının sentez yöntemleri	7
2.1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	14
2.2. KURAMSAL TEMELLER	19
2.2.1. Hesaplamalı Kimya.....	19
2.2.2. Yöntemler	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Materyal	24
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	24
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi	24
3.2.2. XRD (X-Işını Kırınımı) Çalışması	26

3.2.3. Hesaplamalı Çalışma	26
4.BULGULAR.....	27
4.1. X-Işını Kırınımı	27
4.1.1. (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) Bileşiğinin İncelenmesi	27
4.1.2. (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) Bileşiğinin İncelenmesi	37
4.1.3. (E)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) Bileşiğinin İncelenmesi	45
4.1.4. (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) Bileşiğinin İncelenmesi	49
4.1.5. (E)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) Bileşiğinin İncelenmesi	57
4.1.6. (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) Bileşiğinin İncelenmesi	64
4.2. Spektroskopik Analiz.....	71
4.2.1. UV-Vis analizi	71
4.2.2. IR Spektrum analizi	84
4.2.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	92
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	111
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	123

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3. 1	Sentezlenen Schiff Bazı yapılarının elde edilen özellikleri.....	25
Tablo 4.1	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin kristal yapısına ait veriler	28
Tablo 4.2	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi (Å)	29
Tablo 4.3	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å)	30
Tablo 4.4	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°)	31
Tablo 4.5	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları (°).....	31
Tablo 4.6	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin atomları üzerindeki hesaplamalı kısmi yükleri	33
Tablo 4.7	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin elektronik reaktivlik parametreleri	36
Tablo 4.8	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin kristal yapısına ait veriler.....	38
Tablo 4.9	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi (Å)	39
Tablo 4.10	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å)	40
Tablo 4.11	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°)	41
Tablo 4.12	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları (°).....	41
Tablo 4.13	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin atomları üzerindeki hesaplamalı kısmi yükleri	42
Tablo 4.14	(<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin elektronik reaktivlik parametreleri	44

Tablo 4.15 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) bileşiğinin hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å).....	45
Tablo 4.16 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) için hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°).....	46
Tablo 4.17 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) için hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları (°).....	46
Tablo 4.18 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) bileşiğinin elektronik reaktivite parametreleri.....	48
Tablo 4.19 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiğinin kristal yapısına ait veriler.....	49
Tablo 4.20 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi.....	50
Tablo 4.21 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiği için X-ışını ile hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å).....	51
Tablo 4.22 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°).....	52
Tablo 4.23 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları (°).....	52
Tablo 4.24 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) kısmi yük değerleri.....	54
Tablo 4.25 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiğinin elektronegatiflik parametresi.....	56
Tablo 4.26 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğinin kristal yapısına ait verileri.....	57
Tablo 4.27 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi.....	58
Tablo 4.28 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å).....	58
Tablo 4.29 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°).....	59
Tablo 4.30 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları (°).....	60
Tablo 4.31 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğinin kısmi yük değerleri.....	61

Tablo 4.32 (<i>E</i>)-4- Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiği elektronegatiflik parametreleri.....	63
Tablo 4.33 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiğinin kristal yapısına ait verileri.....	65
Tablo 4.34 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi.....	65
Tablo 4.35 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å).....	66
Tablo 4.36 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları ($^{\circ}$). 67	67
Tablo 4.37 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiği X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları ($^{\circ}$). 67	67
Tablo 4.38 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) için kısmi yük değerleri	68
Tablo 4.39 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiğinin elektronegatiflik parametreleri.....	70
Tablo 4.40 Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrum analiz verileri (nm)	84
Tablo 4.41 Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum verileri (D:Deneyisel, T:Teorik). 91	91
Tablo 4.42 1 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ).....	94
Tablo 4.43 1 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ).....	95
Tablo 4.44 2 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ).....	97
Tablo 4.45 2 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ).....	98
Tablo 4.46 3 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ).....	100
Tablo 4.47 3 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ).....	101
Tablo 4.48 4 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ).....	103

Tablo 4.49 4 bileşiminin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ).....	104
Tablo 4.50 5 bileşiminin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ).....	106
Tablo 4.51 5 bileşiminin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ).....	107
Tablo 4.52 6 bileşiminin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ).....	109
Tablo 4.53 6 bileşiminin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ).....	110
Tablo 5.1 Hesaplamalı olarak elde edilen ΔE değerleri (eV).....	112
Tablo 5.2 Dipol moment değerleri.....	113
Tablo 5.3 Uv Spektrum Sonuçları	114
Tablo 5.4 Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrum sonuç değerleri.....	116
Tablo 5.5 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum sonuç değerleri.....	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Kemosensör 1'in sentezi (Liu, 2012)	3
Şekil 2.2 Oluşturulan kemosensör 1(Liu, 2012)	3
Şekil 2.3 CTNP sentez prosedürünün şematik gösterimi (Perchegani, 2019)	3
Şekil 2.4 HL nin oluşum mekanizması (Dey, 2020).....	4
Şekil 2.5 HL nin CN ile önerilen etkileşimi (Dey, 2020).....	4
Şekil 2.6 HL tarafından Zn ²⁺ deteksiyonu için önerilen mekanizma (Qin, 2016).....	5
Şekil 2.7 Kiral Schiff bazı-Ni (II) kompleksleri ile asimetrik aminoasitlerin sentezi (Zou vd. 2020)	5
Şekil 2.8 Antitümör özellik gösteren Schiff bazı-Pt kompleksleri (Sun, 2021)	6
Şekil 2.9 Schiff baz ligandı (Reiss, 2015)	6
Şekil 2.10 Schiff bazlarının genel gösterimi.....	7
Şekil 2.11 Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu	7
Şekil 2.12 Schiff bazlarının katılma basamağı	8
Şekil 2.13 Ayrılma basamağı.....	8
Şekil 2.14 Birincil aminlerin karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu	9
Şekil 2.15 1-(Substitüe benzidin)-2-(substitüe fenilin) hidrazon oluşumu (Ananthi, 2016)	10
Şekil 2.16 Karbonillerle amino grupların reaksiyonu.....	11
Şekil 2.17 Transiminleşme Reaksiyonu.....	11
Şekil 2.18 Nitrozo-metilen kondenzasyonu ile Schiff bazı eldesi.....	12
Şekil 2.19 C-C İkili veya üçlü bağlarına aminlerin katılma reaksiyonu.....	12
Şekil 2.20 Prototropik kayma ile Schiff bazı oluşum reaksiyonu.....	12
Şekil 2.21 C=C Bağına aminin katılma reaksiyonu.....	13
Şekil 2.22 Ylide ile Schiff bazı oluşumu	13
Şekil 2.23 Nitrillerden LiAlH ₄ varlığında Schiff bazı sentez reaksiyonu.....	13
Şekil 2.24 Halkalaşma reaksiyonu ile Schiff bazı sentezi	14
Şekil 2.25 HCN ile katılma reaksiyonu	14
Şekil 2.26 Schiff bazlarına NaHSO ₃ Katılması	14
Şekil 2.27 Tiyol katılması reaksiyonu	15
Şekil 2.28 Schiff bazlarının hidrojen sülfürle reaksiyonu	15

Şekil 2.29 Grignard reaksiyonu	16
Şekil 2.30 Organalityum bileşiklerinin Schiff bazları ile reaksiyonu	16
Şekil 2.31 Schiff bazlarının H ₂ ve Ni ile reaksiyonu	17
Şekil 2.32 Schiff bazlarının alkol ortamında Na metaliyle reaksiyonu	17
Şekil 2.33 Schiff bazının LiAlH ₄ ile reaksiyonu	17
Şekil 2.34 Schiff bazının NaBH ₄ ile reaksiyonu.....	18
Şekil 2.35 Schiff bazının karbenle reaksiyonu	18
Şekil 2.36 Schiff bazının nitrenle reaksiyonu	18
Şekil 2.37 Schiff bazlarının ketenlerle reaksiyonu	19
Şekil 2.38 Schiff bazlarının diazometanla reaksiyonu.....	19
Şekil 3. 1 Sentezlenmesi planan schiff bazı türevlerinin elde yöntemi.....	63
Şekil 4.1 o-Hidroksi Schiff bazlarındaki tautomer yapılar. I enol formunu gösterirken, II proton transferinin olduğu keto formunu	27
Şekil 4.2 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin molekül yapısı	28
Şekil 4.3 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiği için C14 ⁱⁱⁱ -H14A ⁱⁱⁱ ...O1 hidrojen bağlarını ve C15 ⁱ -H15C ⁱ ...C15, C15-H15A...Cg2 ⁱⁱⁱ arası π etkileşimleri gösterimi (Cg, C8-C13 halkasının merkezi)	32
Şekil 4.4 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası	34
Şekil 4.5 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin gaz fazındaki moleküler orbital yüzeyleri.....	35
Şekil 4.6 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin kristal yapısının gösterimi.....	37
Şekil 4.7 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin non-kovalent bağlarının gösterimi	38
Şekil 4.8 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) Cg2 ⁱⁱⁱ ile Cg1 halka etkileşimlerini ve Cg1 ⁱⁱⁱ ile F atomu arasındaki etkileşimlerinin gösterimi	42
Şekil 4.9 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası.....	43
Şekil 4.10 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol(2) bileşiğinin molekül orbital yüzeyleri	44
Şekil 4.11 (E)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) bileşiğinin bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası	47

Şekil 4.12 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) bileşiğinin molekül orbital yüzeyleri	48
Şekil 4.13 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiğinin kristal yapısının gösterimi.....	49
Şekil 4.14 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) etkileşimleri C9-C11..Br1 ve C12-H12...C11	53
Şekil 4.15 Tip I (cis and trans geometries) ve Tip II (L-geometry) olarak adlandırılan halojen/halojen etkileşimlerinin gösterimi (Kaştas, 2019)	53
Şekil 4.16 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası.....	55
Şekil 4.17 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiğinin molekül orbital yüzeyleri	56
Şekil 4.18 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) molekül yapısı.....	57
Şekil 4.19 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğinin 1D yapısı.....	60
Şekil 4.20 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) Moleküller arası π etkileşimi	61
Şekil 4.21 (<i>E</i>)-4- Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası	62
Şekil 4.22 (<i>E</i>)-4- Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğinin moleküler orbital yüzeyleri	63
Şekil 4.23 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) Molekül yapısı	64
Şekil 4.24 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiğinin moleküller arası π etkileşimi	68
Şekil 4.25 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası	69
Şekil 4.26 (<i>E</i>)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiğinin molekül orbital yüzeyleri	70
Şekil 4.27 1 bileşiğinin DMSO çözücüsü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	72
Şekil 4.28 1 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	72

Şekil 4.29 1 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	73
Şekil 4.30 1 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	73
Şekil 4.31 2 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	74
Şekil 4.32 2 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	74
Şekil 4.33 2 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	75
Şekil 4.34 2 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	75
Şekil 4.35 3 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	76
Şekil 4.36 3 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	76
Şekil 4.37 3 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	77
Şekil 4.38 3 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	77
Şekil 4.39 4 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	78
Şekil 4.40 4 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	78
Şekil 4.41 4 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	79
Şekil 4.42 4 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	79
Şekil 4.43 5 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	80
Şekil 4.44 5 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	80
Şekil 4.45 5 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	81

Şekil 4.46 5 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	81
Şekil 4.47 6 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	82
Şekil 4.48 6 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	82
Şekil 4.49 6 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	83
Şekil 4.50 6 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu.....	83
Şekil 4.51 1 için deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen IR spektrumları.....	85
Şekil 4.52 2 bileşiğinin deneysel ve gaz fazında hesaplamalı elde edilen IR spektrumu.....	86
Şekil 4.53 3 bileşiğinin deneysel ve gaz fazında hesaplamalı elde edilen IR spektrumu.....	87
Şekil 4.54 4 bileşiğinin deneysel ve gaz fazında hesaplamalı elde edilen IR spektrumu.....	88
Şekil 4.55 5 bileşiğinin deneysel ve gaz fazında hesaplamalı elde edilen IR spektrumu.....	89
Şekil 4.56 6 bileşiğinin gaz fazında elde edilen IR spektrumu.....	90
Şekil 4.57 1 bileşiğinin numaralandırılması.....	92
Şekil 4.58 1 bileşiğinin kloroform çözücüsünde içerisindeki ¹ H-NMR Spektrumu.....	93
Şekil 4.59 1 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ¹ H-NMR değerleri.....	93
Şekil 4.60 1 bileşiğinin kloroform çözücüsünde içerisindeki ¹³ C-NMR Spektrumu.....	94
Şekil 4.61 1 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ¹³ C-NMR değerleri.....	94
Şekil 4.62 2 bileşiğinin NMR Spektrumu numaralandırılması.....	95
Şekil 4.63 2 bileşiğinin bileşiğinin kloroform çözücüsünde içerisindeki ¹ H-NMR Spektrumu.....	96
Şekil 4.64 2 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ¹ H-NMR değerleri.....	96
Şekil 4.65 2 bileşiğinin kloroform çözücüsünde içerisindeki ¹³ C-NMR Spektrumu.....	97
Şekil 4.66 2 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ¹³ C-NMR değerleri.....	97
Şekil 4.67 3 bileşiğinin NMR Spektrumu numaralandırılması.....	98
Şekil 4.68 3 bileşiğinin bileşiğinin kloroform çözücüsünde içerisindeki ¹ H-NMR Spektrumu.....	99

Şekil 4.69 3 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki ^1H -NMR Spektrumu	99
Şekil 4.70 3 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersindeki ^{13}C -NMR Spektrumu	100
Şekil 4.71 3 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri	100
Şekil 4.72 4 bileşiğinin NMR Spektrum numaralandırılması.....	101
Şekil 4.73 4 bileşiğinin bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki ^1H -NMR Spektrumu.....	102
Şekil 4.74 4 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki ^1H -NMR Spektrumu	102
Şekil 4.75 4 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersindeki ^{13}C -NMR Spektrumu	103
Şekil 4.76 4 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri	103
Şekil 4.77 5 bileşiğinin NMR Spektrum numaralandırılması	104
Şekil 4.78 5 bileşiğinin bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki ^1H -NMR Spektrumu.....	105
Şekil 4.79 5 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki ^1H -NMR Spektrumu	105
Şekil 4.80 5 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersindeki ^{13}C -NMR Spektrumu	106
Şekil 4.81 5 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri	106
Şekil 4.82 6 bileşiğinin NMR Spektrum numaralandırılması.....	107
Şekil 4.83 6 bileşiğinin bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki ^1H -NMR Spektrumu.....	108
Şekil 4.84 6 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki ^1H -NMR Spektrumu	108
Şekil 4.85 6 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersindeki ^{13}C -NMR Spektrumu	109
Şekil 4.86 6 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri	109

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Hg	: Civa
Mg	: Magnezyum
Mn	: Manganez
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
Zn	: Çinko
Ka	: Açıklaması veya Adı
p	: Elektron Yoğunluğu
K	: Kelvin Sabiti
H	: Hamilton Operatörü
E	: Enerji
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
S	: Kimyasal Yumuşaklık
η	: Kimyasal Sertlik
\circ	: Derece
N	: Nükleofilik İndeks
ω	: Elektrofilik İndeks
μ	: Mikro
α	: Alfa
β	: Beta

Kısaltmalar

DSSC	: Açıklaması veya Adı
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
RNA	: Ribonükleik Asit
RR	: Ribonükleoit Redüktaz
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık
H-NMR	: Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
HIV	: Human Immunodeficiency Virus
MM	: Moleküler Mekanik
QM	: Kuantum Mekanik

MD	: Moleküler Dinamik
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
H	: Hamilton Operatörü
E	: Enerji
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
INDO	: Diferansiyel Örtüşmenin Orta Düzeyde İhtimali
CNDO	: Diferansiyel Örtüşmenin Tam İhtimali
MNDO	: Diferansiyel Örtüşmenin Düzenlenmiş İhmali
HF	: Hartree-Fock
MP2	: 2. Derece Moller Plesset Dağılımı
MP4	: 4. Derece Moller Plesset Dağılımı
CC	: Bileşik Kümeler
CI	: Konfigurasyon Etkileşimi
MCSCF	: Çok Fonksiyonlu Kendi İçin Uyumlu Alan
BLYP	: Becke'nin Lee-Young-Parr ile hibrit fonksiyonu
B3LYP	: Becke'nin Lee-Young-Parr ile üç parametrelili hibrit fonksiyonu
LYP	: Lee, Yang ve Parr Hibrit fonksiyonu
PBE-96	: Perdew, Burke ve Emzerhof korelasyon fonksiyonu
BP86	: Becke ve Perdew; Berce 1986 değişim enerji ve Perdew 1996 GC korelasyon fonksiyonu
HF-SCF	: Hartree-Fock Self-Consistent Field Method
MO	: Moleküler Orbital
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
ppm	: Parts Per Million
AM1	: Austin Model 1

1. GİRİŞ

Schiff bazlarının genel formülü $R_1CH=NR_2$ şeklindedir. İlk olarak 1850 yılında Laurent ve Gerhard tarafından gerçekleştirilen anilin ve benzaldehitin reaksiyonu sonucunda imin bileşiği sentezlenmiştir ancak bu tarz reaksiyonların tanınırlığı Alman kimyager Hugo Schiff'in 1864 yılında yapmış olduğu çalışma sonucunda gerçekleşmiştir. Sonrasında da imin yapısındaki bileşikler Schiff bazı olarak adlandırılmıştır (Schiff, 1864). Schiff bazları ilk kez 1930'larda Pfeifer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeifer vd., 1993).

Schiff bazları (azometin, iminler) ilaç ya da kauçuk maddeleri sentezleri için yaygın olarak kullanılan organik ara ürünlerdir (Macho vd, 2004). Schiff bazlarının kullanım alanları geniş olmakla beraber, boyar maddelerin üretiminde özellikle tekstil endüstrisinde, plastik sanayinde, polimer üretiminde, analitik kimyada, sıvı kristal teknolojisinde, kozmetik ve ilaç üretiminde, korozyonun önlenmesinde ve elektronik endüstrisi gibi birçok alanda da kullanımı bulunmaktadır. (Aydın,2020; Birbiçer, 1998)

Kematerapötik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en önemli olanlarından biri biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler (Karaca, 2010).

Temiz ve verimli enerji ihtiyacı için, güneş ışıklardan doğrudan elde edilen enerji kullanımı son yıllarda artmıştır. Güneş enerjisinin dönüşümü güneş pilleri sayesinde gerçekleşmektedir. Güneş pillerinin (DSSC'nin) güç dönüştürme verimliliği yüksektir. Schiff bazının kolay hazırlanması, metallere kolay bir şekilde kararlı olan kompleksler oluşturmaları nedeniyle son yıllarda sıklıkla kullanılan Schiff bazları güneş pillerinin üretiminde de önemli rol oynamaktadır. Son yıllarda konjuge Schiff bazı kompleksler mekanik gibi çok yönlü özellikleri nedeniyle geniş çapta incelenmiştir (Mahadevi, 2020). Dayan ve arkadaşları tarafından 8-Aminokinolin merkezli sülfanamid bileşiklerinin boya duyarlı güneş pilleri için fotoaktif boya olarak kullanılabileceği önerilmiştir (Dayan,2018).

2. GENEL BİLGİLER VE KURAMSAL TEMELLER

2.1. Schiff Bazının Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Schiff bazları $-C=N-$ grubu içeren bileşik sınıfındadır. Schiff bazları, aldehit veya ketonların aminlerle nükleofilik katılma tepkimesi sonucu elde edilen bileşiklerdir (Schiff, 1869). Aminlerin aldehit ile tepkimesi sonucu oluşan bağ azometin ya da aldimin olarak adlandırılırken, keton ile tepkimesi sonucu oluşan bağ imin veya ketimin olarak adlandırılmıştır (Karaca E., 2018).

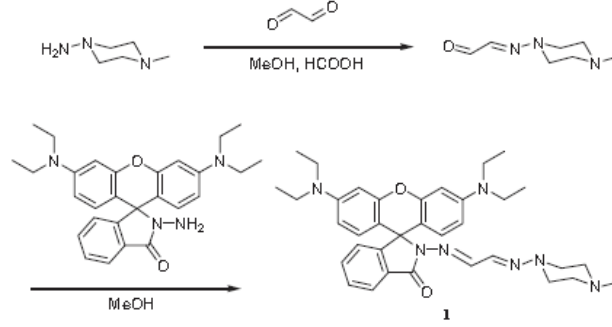
Kararlı ve kolay sentezlenebiliyor olmaları nedeniyle Schiff bazları ilgi duyulan bileşiklerdendir. İminlere olan bu ilgi, birçok biyolojik sistemde (Sharaby, 2017), kimyasal katalizde (Redshaw, 2017), tıp ve eczacılık alanlarında (Roberts vd., 2017), kimyasal analizlerde, enerji sistemleri ve non-lineer optik malzemelerde kullanılmıştır (DiRisio vd., 2017, Upadhyay, 2018).

Koordinasyon bileşiklerinin gerek biyolojik sistemlerde gerekse endüstride ki önemi her geçen gün artmaktadır. Schiff bazları yapısal ve biyolojik özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılan ligantlar arasındadır. Ayrıca, bazı Schiff bazı bileşikleri ve Cu(II) kompleksleri, lipid peroksidasyonunu engelleyerek antioksidatif aktivite göstermektedir (Pires dos Santos, 1998).

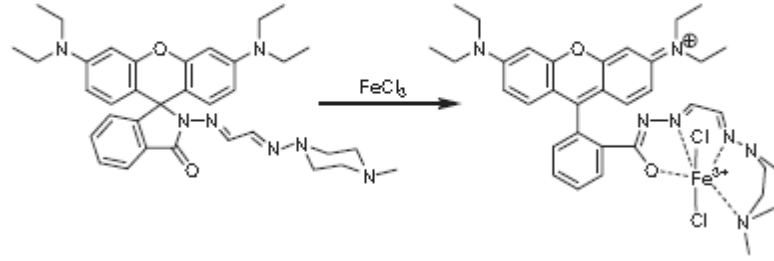
Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadele de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill, 1982). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh, 1986) bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Trafder, 1986) kullanılmaktadır. Schiff bazı türevlerinin DNA ve RNA sentezini inhibe edici etkilerinin olduğu ileri sürülmüştür (Cory, 1985). Bu etki onların ribonükleotit redüktaz (RR) enzimini inhibe etmelerinden kaynaklanmaktadır (Cory, 1995).

Demir iyonlarının neden olduğu hücrel toksisite, Alzheimer, Huntington ve Parkinson hastalıkları gibi çeşitli ciddi hastalıklarla ilişkilendirilmiştir. Liu ve Wu 2012 yılında demir iyonları ile yaptıkları bu çalışma da rodamin temelli Schiff bazı sentezlemiştirlerdir

(Şekil 2.1 ve Şekil 2.2). Elde ettikleri çözeltinin kemosensör özellik gösterdiği belirlenmiştir (Liu, 2012).

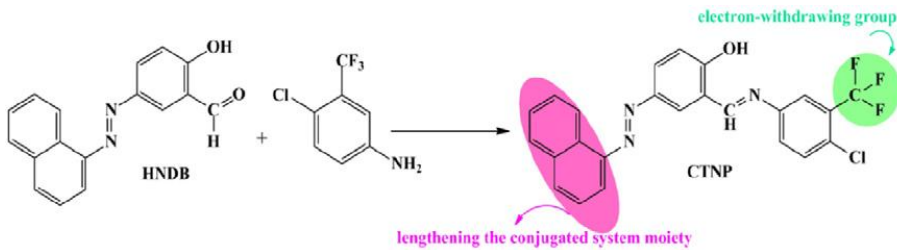


Şekil 2.1 Kemosensör 1'in sentezi (Liu, 2012)



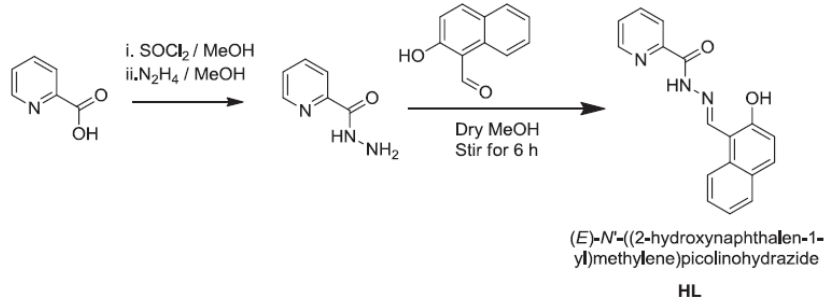
Şekil 2.2 Oluşturulan kemosensör 1(Liu, 2012)

Benzer şekilde Junaid ve arkadaşları iyon seçiciliği yüksek Schiff bazı merkezli kemosensörler elde edilmiştir (Junaid vd. 2020). Perchegani vd. tarafından Şekil 2.3 de gösterilen, temel fikri hidrojen bağ alanları oluşturarak, hidrojen karbonat ve asetat anyonları tanıma sağlayan (Şekil 2.3), yüksek seçiciliğe sahip kemosensörler elde edilmiştir (Perchegani, 2019).

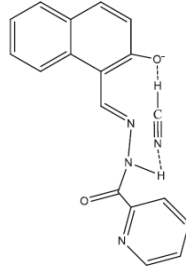


Şekil 2.3 CTNP sentez prosedürünün şematik gösterimi (Perchegani, 2019)

Dey vd. 2020 yılında yaptıkları çalışmada, CN^- anyonuna karşı seçimli bir şekilde kolorimetrik kemosensör özelliği gösteren Schiff bazı yapısında pikolinohidrazid-naftol bileşiği sentezlemişlerdir (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5). Renksiz olan bileşik çözeltisi CN^- anyonu varlığında sarı renge dönmektedir. (Dey, 2020).

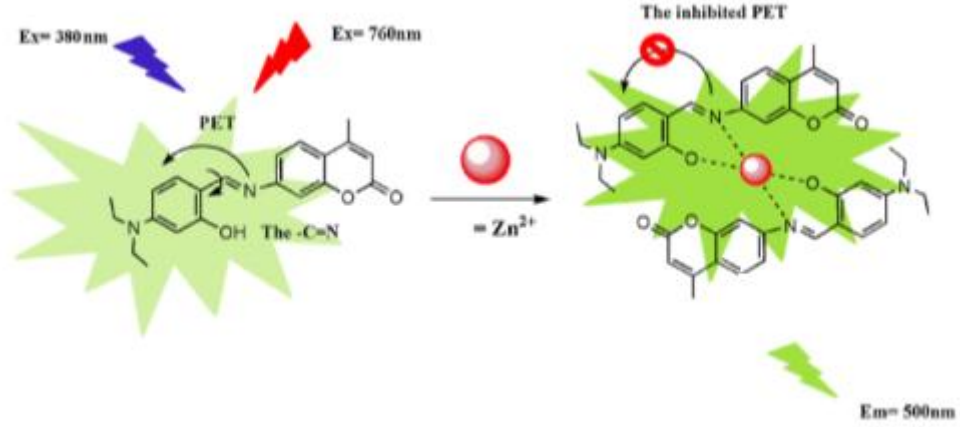


Şekil 2.4 HL nin oluşum mekanizması (Dey, 2020)



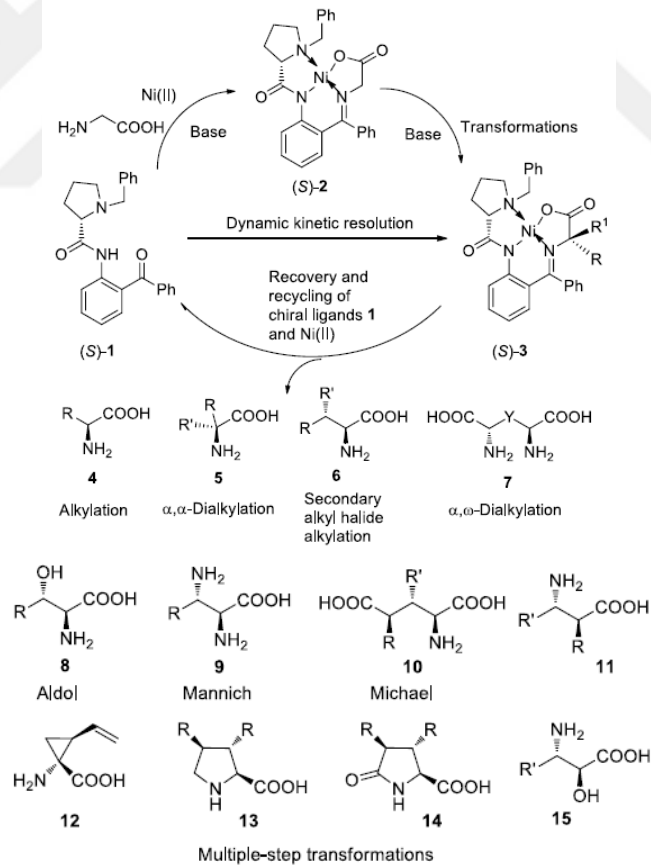
Şekil 2.5 HL nin CN^- ile önerilen etkileşimi (Dey, 2020)

Qin vd. 2016 yılında yayımladıkları çalışmada Şekil 2.6 da gösterilen Kumarin Schiff bazı, Zn^{2+} iyonlarına karşı yüksek seçimliliğe sahip olup kemosensör özelliği göstermektedir (Qin, 2016).



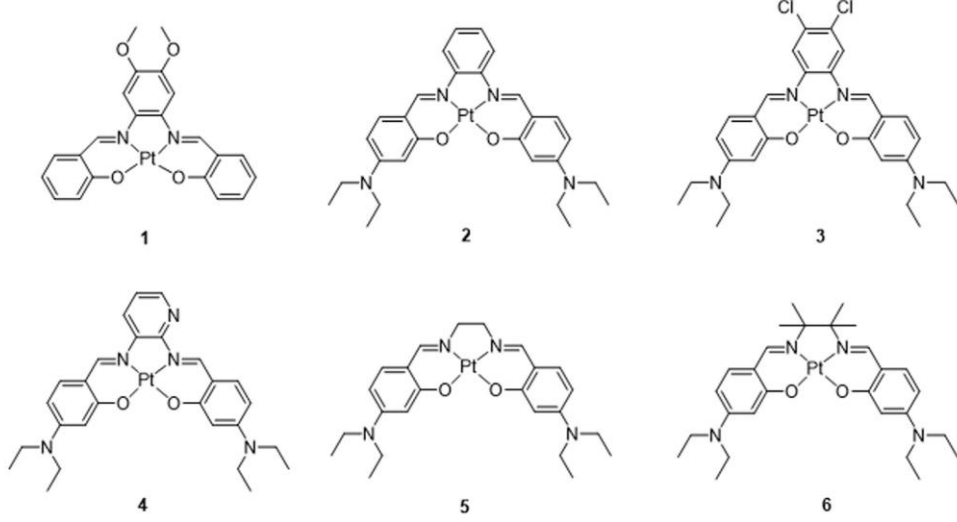
Şekil 2.6 HL tarafından Zn^{2+} deteksiyonu için önerilen mekanizma (Qin, 2016)

Şekil 2.7 de gösterilen amino asitlerden elde edilen Schiff bazının Ni kompleksleri asimetric sentezi için kullanılmıştır (Zhou, 2018).



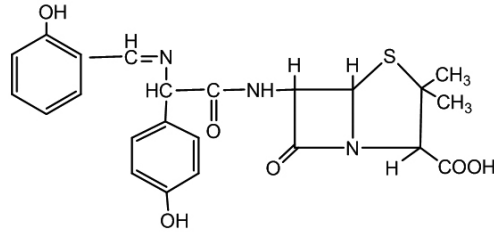
Şekil 2.7 Kiral Schiff bazı-Ni (II) kompleksleri ile asimetric aminoasitlerin sentezi (Zou vd. 2020)

Çeşitli Schiff bazlarının Şekil 2.8 de yer alan Pt (II) ve Au (III) kompleksleri, biyolojik aktiviteleri sahiptirler ve antitümör özelliği göstermektedirler (Sun, 2021).



Şekil 2.8 Antitümör özellik gösteren Schiff bazı-Pt kompleksleri (Sun, 2021)

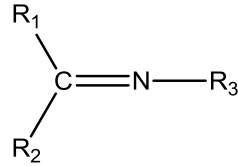
Schiff bazı metal kompleksleri antifungal, antibakteriyel, antitümör, antidiyabetik, herbisidal, antiproliferatif, antikanser ve antiinflamatuvar etkileri göstermektedirler (Karem,2018). Reiss ve arkadaşları tarafından amoksisilin ve salisilaldehitten türetilen Şekil 2.9 da gösterilen Schiff bazı metal kompleksleri antibakteriyel özelliği gösterdiği bulunmuştur (Reiss, 2015).



Şekil 2.9 Schiff baz ligandı (Reiss, 2015)

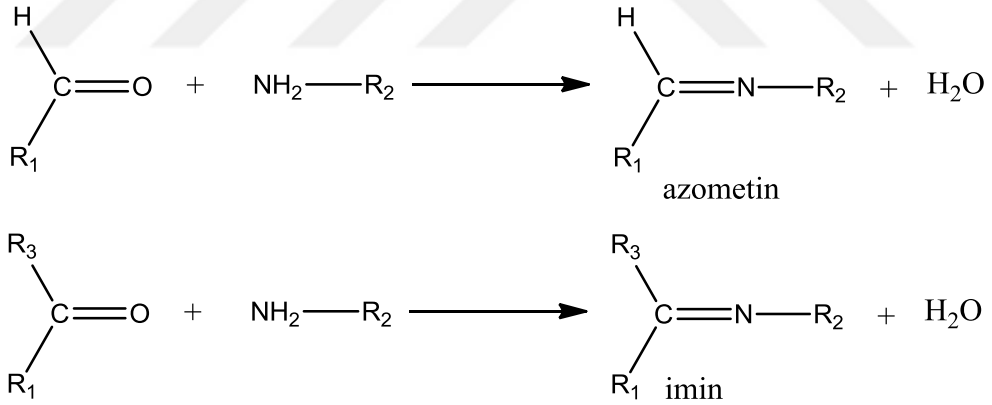
2.1.2. Schiff bazlarının sentez yöntemleri

Schiff bazları (Şekil 2.10), fonksiyonel grup içeren iminleri oluşturmak için birincil aminin aldehitler veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyon ürünüdür -C=N- çift bağına sahiptir (Schiff, 1869).



Şekil 2.10 Schiff bazlarının genel gösterimi

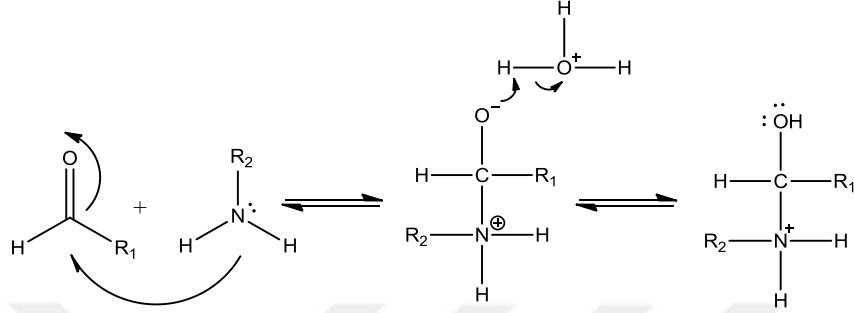
Schiff bazları keton ile reaksiyonu (Şekil 2.11) sonucunda oluşan bağa ketimin veya imin, aldehit ile reaksiyon sonucunda oluşan bağa aldimin veya azometin denir.



Şekil 2.11 Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu

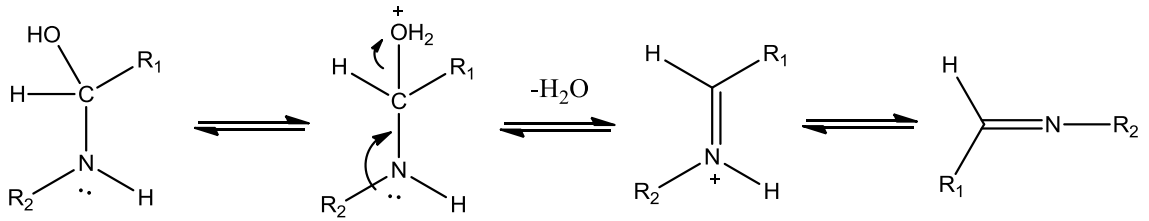
İmin gruplarının sentezi (Schiff bazları) genellikle aminler ile keton veya aldehitlerin asit katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonları ile oluşturmaktadırlar. İmin yapılarının sentezinde genellikle amin olarak semikarbazid bileşiği veya hidroksil amin grupları kullanılmaktadır (Rayer, 1963).

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı bir tepkimedir. Aldehit ve ketonlar primer aminlerle reaksiyon yaparak imin denilen C=N ikili bağına sahip bazik özellikte bileşikler oluşturur. Schiff bazlarının oluşumu iki basamaklıdır. Birinci basamak; nükleofilik aminin, kısmi pozitif yüklü karbonil karbonuna katılması ve azotun bir proton vererek oksijeni protonlamasıdır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Schiff bazlarının katılma basamağı

İkinci basamakta ise, protonlanmış -OH grubu $-OH_2^+$ oluşturur ve H_2O ayrılır. Kuvvetli bir baz olan -OH zor uzaklaştırılırken $-OH_2^+$ ise H_2O olarak kolay ayrılabilen zayıf bir bazdır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Ayrılma basamağı

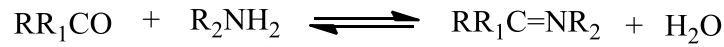
Schiff bazları farklı reaksiyon koşullarında ve değişik çözücülerle elde edilebilmektedir; fakat genel olarak oda sıcaklığında geri soğutucu ile yapılan Schiff bazı tepkimelerinde çözücü olarak etanol kullanılması çok iyi sonuç vermektedir.

Amonyak, aminler ve diğer bu gibi bileşikler azot atomu üzerinde eşleşmemiş elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil gibi davranırlar. Amonyak ile oluşturulan Schiff bazları bekletildiğinde polimerleşir ve dayanıklılıkları düşer. Fakat amonyak

yerine primer aminler kullanılırsa daha kararlı iminler oluşturulabilir (Mahmoud ve El-Haty, 1980).

2.1.2.1. Aldehit ve ketonların aminlerle kondenzasyonu ile Schiff bazı sentezi

Birincil aminler ile karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu (Şekil 2.14) ve kondenzasyon ürünleri Schiff bazı olarak gösterilir. Kondenzasyon ürünleri genellikle deneysel koşullara, aminin ve özellikle karbonilin yapısına bağlıdır (Patai, 1970).



Şekil 2.14 Birincil aminlerin karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu

Genellikle reaksiyon sonucu oluşan suyun azeotrop oluşturan çözücü aracılığıyla veya damıtma yöntemiyle reaksiyon ortamından uzaklaştırılması önerilir. Bu durum diaril veya arilalkilketonların reaksiyonlarında gereklidir, ancak aldehitlerin ve dialkil ketonların kullanılması durumunda su uzaklaştırılmaksızın kondenzasyon reaksiyonu gerçekleşebilir. Aromatik aldehitler kolay bir biçimde ılıman koşullarda ve uygun çözücüde veya çözücsüz ortamda nispeten düşük sıcaklıklarda reaksiyona girerler. Aromatik aminler ile aromatik aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonlarında; aromatik aminin para pozisyonunda elektron çekici gruplar reaksiyon hızını düşürürken, aldehitde olması durumunda artırır. Ketonlarda, özellikle aromatik olanlarda, yüksek sıcaklıklar, uzun reaksiyon süreleri, genellikle katalizör gereksinimi ve suyun ortamdaki çekilmesi durumlarında reaksiyon gerçekleşmektedir. Reaksiyon asit katalizlidir (Patai, 1970).

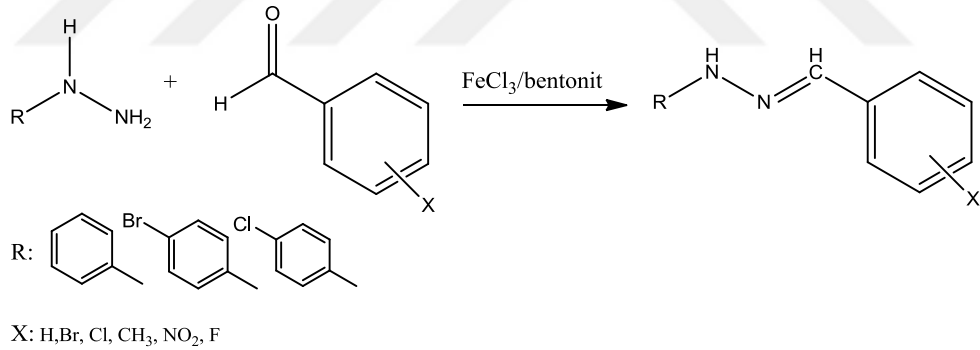
2.1.2.2. Aldehit ve ketonların diğer amino gruplarıyla kondenzasyonu ile hidrazon sentezi

Amino grubuna oksijen bağlı olduğu durumlarda kondenzasyon sonucunda, oksimler, o-alkil oksimler, O-açıl oksimler ve C=N-O grubunun bir siklik sistemin parçası olduğu bileşikler oluşur. Reaksiyon genellikle aminlerle olanlardan daha hafif koşullarda gerçekleşir. Buradaki denge oksim oluşumunun lehinedir. Serbest formlarında hassas

olan ve bozulan hidroksilamin ve türevleri tuzları halinde elde edilirler ve tamamen veya parça parça baz ile veya bazik iyon değiştiricileri ile nötrale edilir (Pataı, 1970).

Karbonil gruplarının hidrazin ile reaksiyonlarında, mevcut amino gruplarından biri veya ikisi, sırasıyla hidrazonlar veya azinler oluşturacak şekilde kondenzasyon verebilir. Aldehitler ve dialkil ketonlar, genellikle sadece reaktanları suda veya alkolde çalkalayarak kolayca reaksiyona girer ve çoğu durumda sadece azinler elde edilir. Hidrazonların elde edilmesi için hidrazinin çok aşırısı alınmalıdır. Alternatif olarak hidrazonlar, hidrazinin azin üzerindeki etkisiyle dolaylı olarak hazırlanabilir. Benzaldehit veya elektron verici sübtitüent içeren benzaldehit türevlerinden oluşturulan hidrazonlar çok kararsızdır ve azinler alkollü çözeltilerinden yavaşça çökerek ayrılır (Pataı, 1970).

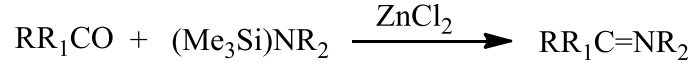
Eşmolar miktarlarda alınan benzaldehit ve hidrazinin FeCl₃/bentonit katalizörü varlığında mikrodalga fırınında 120°C da ısıtılarak şekil 2.15 deki gibi hidrazon eldesi gerçekteştirilmiştir (Ananthi, 2016).



şekil 2.15 1-(Substitüe benzidin)-2-(substitüe fenilin) hidrazon oluşumu (Ananthi, 2016)

2.1.2.3. Diğer karbonil ve amino gruplarının sentez reaksiyonları ile Schiff Bazı sentezi

N,N-Bis(trimetilsilil)aminler ketonlarla reaksiyona girerek yeni C=N bağlarını trimetilsilil grubun eliminasyonu ile meydana getirir (şekil 2.16).



Şekil 2.16 Karbonillerle amino grupların reaksiyonu

2.1.2.5. Transiminleşme ile Schiff bazı sentezi

İminler karbonil bileşikleriyle reaksiyona girerek farklı transiminleşme sağlarlar. Burada genellikle iminler ile daha yüksek kaynama noktalı karboniller reaksiyona sokulurken, asetonun ortamdan uzaklaştırılması ile yeni iminler oluştururlar (Şekil 2.17).



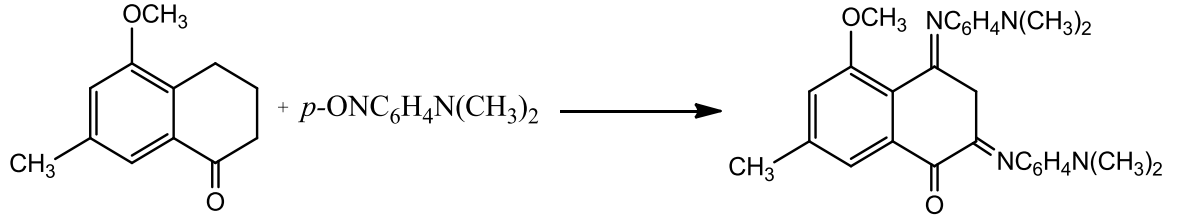
Şekil 2.17 Transiminleşme Reaksiyonu

Hidroksilamin, hidrazinler ve semikarbazitlerin anillerle reaksiyonu iyi verimlerle sırasıyla oximleri, hidrazonları ve semikarbazonları verir (Patai, 1970).

2.1.2.6. Nitrozo-metilen kondenzasyonu ile Schiff bazı sentezi

Aromatik nitrozo bileşikleri aktif metilen bileşikleriyle reaksiyona girerek anilleri meydana getirirler. Kondenzasyon "Ehrlich-Sachs" reaksiyonu olarak bilinir ve sodyum hidroksit, potasyum karbonat ve piridin gibi bazların kullanıldığı baz katalizli bir reaksiyondur. Reaksiyon sonucu oluşan katılma ara ürününün su kaybetmesi ile aniller, dehidrojenasyonu ile de nitronlar meydana gelmektedir (Patai, 1970).

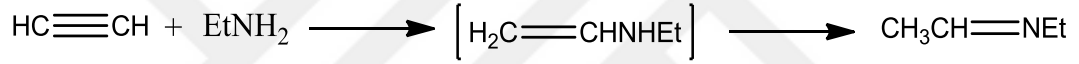
Hedef nitrozo bileşiğinin α karbonundan bağlanma sağlanarak Schiff bazı eldesi gerçekleştirilir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Nitrozo-metilen kondenzasyonu ile Schiff bazı eldesi

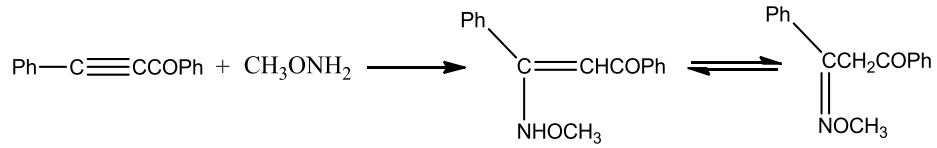
2.1.2.7. Karbon-karbon ikili veya üçlü bağlarına katılma ile Schiff bazı sentezi

Basit asetilenlerin aminlerle reaksiyonları için yüksek sıcaklık ve basınç gerekmektedir (Patai, 1970). Reaksiyonda azometine enamin oluşumu tautomerik kayma ile azometini oluşturur (Şekil 2.19).



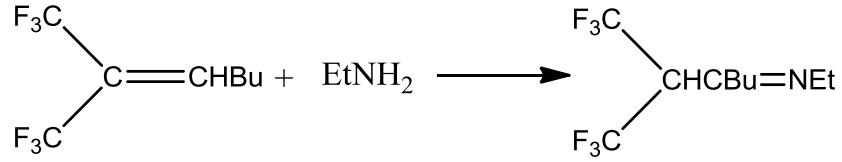
Şekil 2.19 C-C İkili veya üçlü bağlarına aminlerin katılma reaksiyonu

Güçlü elektrophil grup ile aktifleştirilmiş asetilenler çok daha hızlı bir şekilde aminlerle reaksiyona girerler. Enamin prototropik kayma ile C=N bağını verir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Prototropik kayma ile Schiff bazı oluşum reaksiyonu

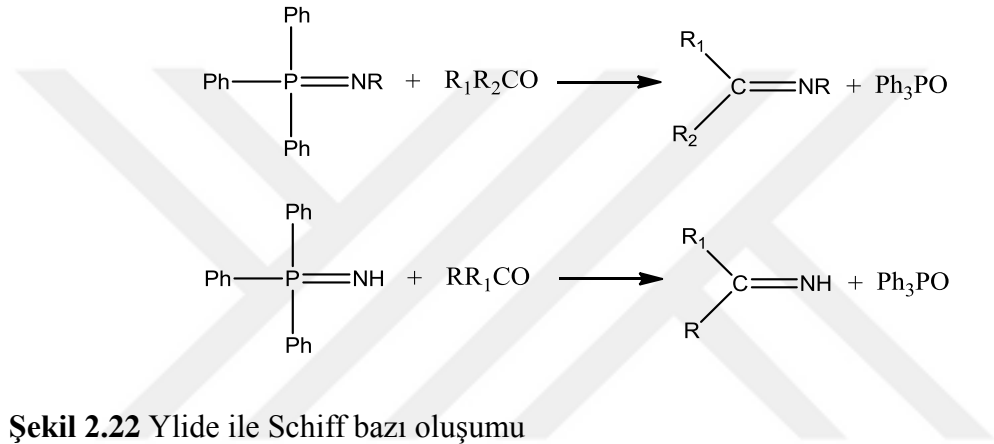
Yapıya bağlanan elektron çekici gruplar, reaksiyon hızını daha da artırır (Şekil 2.21). Ve ilk iki reaksiyona göre yapıya bağlanan elektron çekici grupların sayısı reaksiyonun oluşma hızını da artırır.



Şekil 2.21 C=C Bağına aminin katılma reaksiyonu

2.1.2.8. Ylide ile Schiff bazı sentezi

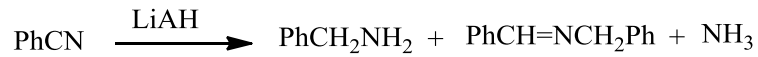
Aldehit ve ketonlar iminofosforanlarla reaksiyona girerek Schiff bazlarını meydana getirirler (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Ylide ile Schiff bazı oluşumu

2.1.2.9. Nitrillerin indirgenmesi ile Schiff bazı eldesi

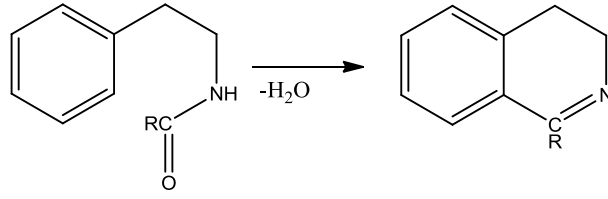
Nitrillerin Lityumalüminyumhidrür(LiAlH₄) ile reaksiyonu sonucu Schiff bazını verir (Patai, 1970), (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Nitrillerden LiAlH₄ varlığında Schiff bazı sentez reaksiyonu

2.1.2.10. Halka kapanma ile Schiff bazı eldesi

Ketonların fenil halkasıyla yer değiştirmesi ve reaksiyona girip H₂O çıkması ile halkalaşma reaksiyonu sonucu Şekil 2.24 de gösterildiği gibi Schiff bazı elde edilir (Patai, 1970).



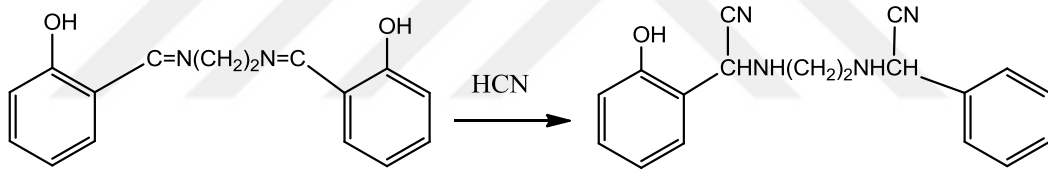
Şekil 2.24 Halkalaşma reaksiyonu ile Schiff bazı sentezi

2.1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

2.1.3.1. Katılma reaksiyonları

HCN ile reaksiyonu

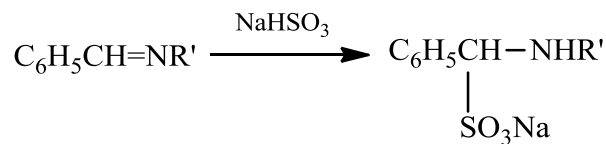
Schiff bazları Şekil 2.25 de görüldüğü gibi hidrojen siyanürle katılma reaksiyonu verirler ve reaksiyon sonucunda aminonitriller meydana gelmektedir (Patai, 1970).



Şekil 2.25 HCN ile katılma reaksiyonu

Schiff bazlarına sodyumhidrojen Sülfid Katılması

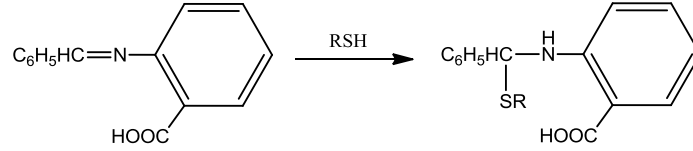
Schiff bazlarına NaHSO₃ (Sodyum bisülfid) katılması ile sodyum α-aminosülfonat tuzu (sodyum (alkilamino)(fenil)metansülfonat) meydana gelir. Bu çözelti sulu çözeltilerde kararlı olur ancak alkali sularda kararsızdır (Patai, 1970), (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 Schiff bazlarına NaHSO₃ Katılması

Tiyol Katılması

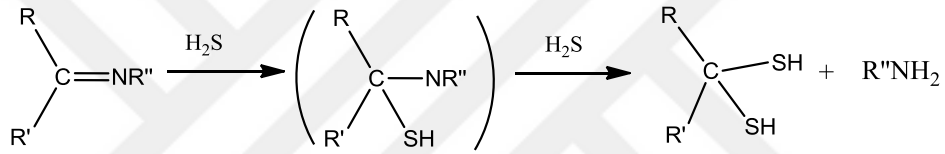
Schiff bazlarına tiyoller katılarak 2-(((alkiltiyo)(fenil)metil)amino)benzoik asit türevleri oluşturulur (Patai, 1970), (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 Tiyol katılması reaksiyonu

Hidrojen Sülfür Katılması

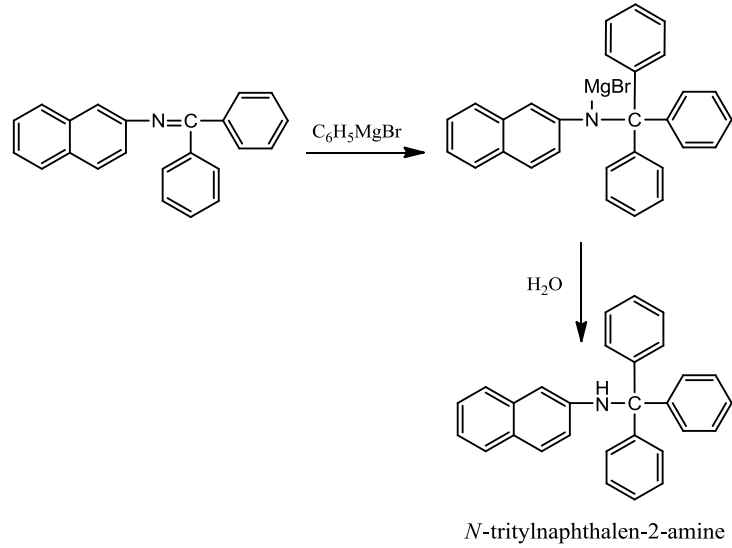
Schiff bazlarına iki eşdeğer hidrojen sülfürle etkileşerek karşılık gelen amin ve gem-ditiyol bileşiklerini verirler (Patai, 1970), (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 Schiff bazlarının hidrojen sülfürle reaksiyonu

Grignard Bileşikleri ile Reaksiyonu

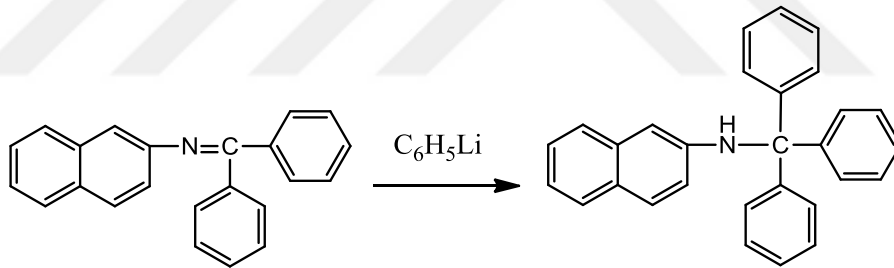
Şekil 2.29 deki gibi Schiff bazları grignard bileşikleri ile reaksiyon sonucu N-trinaftalen-2-amin oluşur (Patai, 1970).



Şekil 2.29 Grignard reaksiyonu

Organolityum bileşikleri ile reaksiyonu

Schiff bazları organolityum bileşikleriyle reaksiyonu sonucu aminler oluşur (Patai, 1970), (Şekil 2.30).

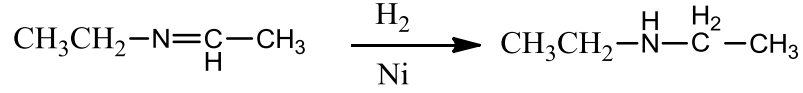


Şekil 2.30 Organolityum bileşiklerinin Schiff bazları ile reaksiyonu

2.1.3.2. İndirgenme reaksiyonları

Hidrojenleme

Schiff bazları hidrojen ve Nikel (Ni) varlığında indirgenerek aminleri verir katolitik indirgenme ile İkinincil aminleri (Patai, 1970), Hidrojenlenme reaksiyonlarında Katalizör olarak Ni ve radney nikeli ve platinde kullanılmaktadır (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 Schiff bazlarının H₂ ve Ni ile reaksiyonu

Metal kullanımı ile indirgeme

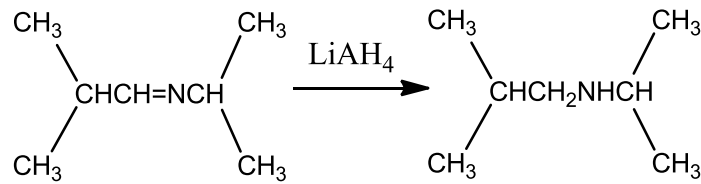
Schiff bazları alkol ortamında Sodyum (Na) ile indirgenme reaksiyonu sonucu ikincil aminler oluşur. Na metalinin yanında Zn, Al, Mg gibi metal ve metal grupları indirgenme reaktifi olarak kullanılır Şekil 2.32, (Patai, 1970).



Şekil 2.32 Schiff bazlarının alkol ortamında Na metaliyle reaksiyonu

LiAlH₄ ile indirgeme

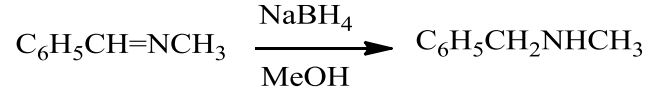
Şekil 2.33 de Alifatik ve aromatik Schiff bazları Lityum alüminyumhidrür (LiAlH₄) ile indirgenme reaksiyonu verirler reaksiyon sonucunda yine ikincil aminleri oluştururlar. Çözücü olarak tetrahidrofuran kullanırlar. (Patai, 1970).



Şekil 2.33 Schiff bazının LiAlH₄ ile reaksiyonu

NaBH₄ ile indirgeme

Şekil 2.34 de görüldüğü gibi Schiff bazlarının bir diğer indirgenme reaksiyonu da Sodyum borhidrür (NaBH₄) ile gerçekleştirilir. Sodyum borhidrür Lityum alüminyumhidrür göre daha kullanımı yaygındır metil alkol gibi çözücüler içerisinde de kullanılabilir (Patai, 1970).

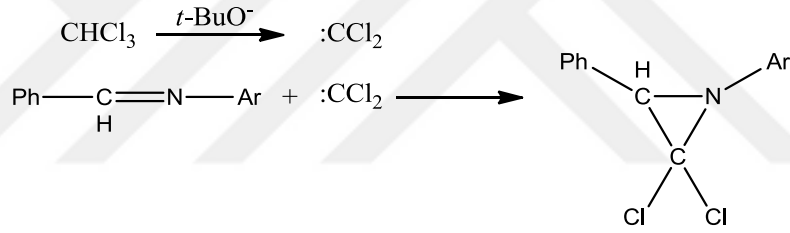


Şekil 2.34 Schiff bazının NaBH₄ ile reaksiyonu

2.1.3.3. Siklokatılma reaksiyonları

Karbenlerle reaksiyonu

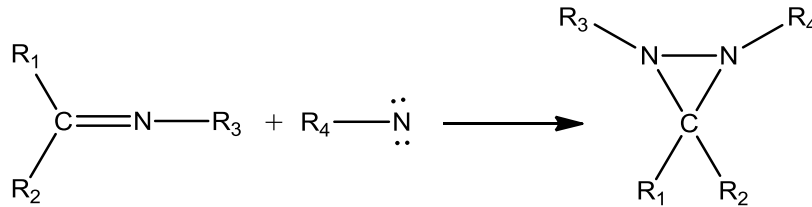
Schiff bazları karbenlerle siklokatılma reaksiyonu verirler dikloro karben Şekil 2.35 de görüldüğü gibi Schiff bazı şile reaksiyona girerek 3 lü halka meydana getirir (Patai, 1970).



Şekil 2.35 Schiff bazının karbenle reaksiyonu

Nitrenlerin katılması

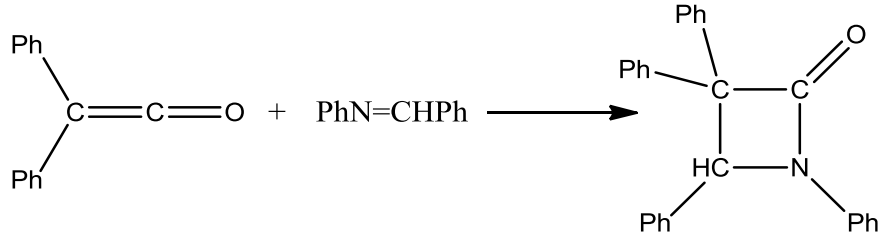
Schiff bazları Şekil 2.36 deki gibi nitrenle siklokatılma reaksiyonu verirler Sikloksatılma iler üçlü halka oluşturur. Reaksiyon sonucu diazeridin türevleri meydana gelir (Patai, 1970).



Şekil 2.36 Schiff bazının nitrenle reaksiyonu

Ketenler ile Halka Oluşum Reaksiyonu

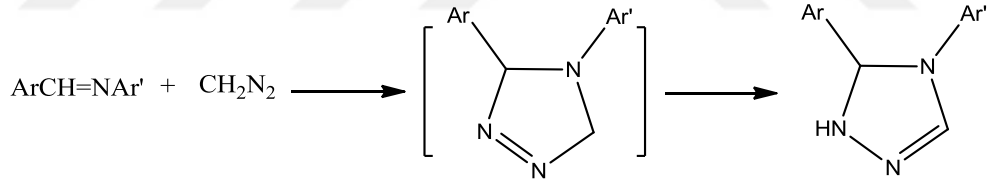
Schiff bazlarının Şekil 2.37 deki gibi ketenlerle reaksiyonu sonucu 4 üyeli betalaktamlar meydana gelir (Patai, 1970).



Şekil 2.37 Schiff bazlarının ketenlerle reaksiyonu

2.1.3.3.4. Diazometanlarla Hidrazinlerin ile Reaksiyonu

Schiff bazlarının diazometan bileşikleri ile reaksiyonları 5 üyeli halka oluşturur ve Şekil 2.38 deki gibi triazolari meydana gelmektedir, (Patai, 1970).



Şekil 2.38 Schiff bazlarının diazometanla reaksiyonu

2.2. KURAMSAL TEMELLER

2.2.1. Hesaplamalı Kimya

Kimya, fizik prensiplerinin tamamından veya bir kısmından geliştirilmiş matematiksel denklemleri kullanarak kimyasal yapıların ve tepkimelerin bu hesaplamalar neticesinde çözümlenmesini sağlar. Deneysel olarak hesaplanmış ve sonuçlandırılmış değerleri, teorik olarak bilgisayar ortamında hesaplanmasına olanak sağlar.

Hesaplamalı kimya yalnızca kararlı moleküllerin değil; radikallerin, ara ürünlerin, kararsız yapıların ve geçiş hallerinin hesaplanmasını mümkün kılar. Bu hesaplanan nitel sonuçlar, deneysel hesaplamalarla arasında bir köprü oluşturur.

kimya molekül ve tepkimelerin pek çok özelliklerinin hesaplanmasını sağlar. Bunlardan bazıları;

- ✓ Moleküllerin yapı ve enerjileri
- ✓ Tek nokta enerji hesaplamaları
- ✓ Geometri optimizasyonu
- ✓ Bağ enerjileri
- ✓ Geçiş hali yapıları ve enerjileri
- ✓ Termal enerji hesaplamaları
- ✓ Atom yükleri
- ✓ IR ve Raman spektrumları
- ✓ NMR spektrumları
- ✓ Dipol momentler
- ✓ Tepkime yolları
- ✓ Uyarılmış hallerin modellenmesi vb. 'dir.

2.2.2. Yöntemler

Yöntemler; Moleküler Mekanik (MM) Yöntemler, Kuantum Mekanik (QM) Yöntemler, Moleküler Dinamik (MD) ve hibrit yöntemler olmak üzere dört ana başlık altında incelenir (Foresman, 1993). Bu yöntemlerden organik kimya alanında Kuantum Mekanik (QM) Yöntemler ve Moleküler Mekanik (MM) Yöntemler daha çok kullanılmaktadır. Kuantum Mekanik Yöntemler 3 sınıfta incelenir. Bunlar; Yarı-denel yöntemler, *Ab initio* ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)' dir (Magnasco, 2006). Bu tez çalışmasında moleküler özelliklerin belirlenmesinde son yıllarda yaygın olarak tercih edilen Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) kullanılmıştır.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory-DFT)

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. 1980'lerin sonlarına doğru ve 1990'larda çok ilgi görmeye başlamış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir. *Ab initio* yöntemlerde kullanılan enerji ifadelerini biraz değiştirerek HF yönteminin eksiklerini gidermeye çalışır. Toplam elektron yoğunluğunu (ρ) simgeleyen iki yeni fonksiyon kullanılır. Bu fonksiyonlara yoğunluk fonksiyonelleri (density functionals) denir (Jensen, 2017). Birçok molekül için DFT metodunun HF hesaplamalarını büyük ölçüde hassaslaştırdığı gözlenmiştir. *Ab initio* yöntemine nazaran daha az bilgisayar zamanı gerektiğinden ve daha büyük moleküllere de uygulanabildiğinden son yıllarda çok popüler olmuştur.

DFT yönteminde yoğunluk fonksiyonelleri *ab initio* yöntemindeki temel fonksiyonlara benzerler. Gerçek yoğunlukları tam olarak bilinen basit model sistemlerinin yoğunluğunu elde edebilecek şekilde uygun parametreler kullanılarak türetilirler. Programlarda birçok standart fonksiyonel hazır olarak bulunur. Bunların BLYP, B3LYP gibi kısaltılmış isimleri vardır. Bu teorinin HF yaklaşımından farkı şudur: HF teorisinde çok-elektronlu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade edilir. Slater determinantı tek-elektronlu N tane dalga fonksiyonunu kapsayacak şekilde kurulur (N=moleküldeki elektron sayısı) ve N-elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanır. DFT yaklaşımı da tek-elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanır. Ancak, yalnızca toplam elektronik enerjiyi ve elektronik yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışır. DFT yöntemlerinden bazıları; B3LYP (Becke'nin Lee-Young-Parr ile üç parametrelili hibrit fonksiyonu), LYP (Lee, Yang ve Parr Hibrit fonksiyonu), PBE-96 (Perdew, Burke ve Ernzerhof korelasyon fonksiyonu), BP86 (Becke ve Perdew; Berce 1986 değişim enerji ve Perdew 1996 GC korelasyon fonksiyonu)' dir. (Becke, 1993)

2.2.2.3. Baz setleri

Kuantum Mekaniğine dayanan hesaplamalı yöntemler ile HF-SCF metodu kullanılarak Schrödinger denklemi çözülür. Kuantum mekaniğinin temel yaklaşımlarından olan LCAO yaklaşımına göre, moleküler orbitaller; atom orbitallerin doğrusal toplamıdır. Bu nedenle baz setleri denilen atom orbitallerini tanımlayan fonksiyonlar kullanılır. Teorik bir hesaplama, teorik bir model ve bir baz seti birleşiminden oluşur. Kullanılan her bir model ve baz seti Schrödinger çözümü için farklı bir yol ifade eder. Baz setleri, bir

molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Elektronların çekirdek etrafında bulunma ihtimalinin en yüksek olduğu bölgeler olan atom orbitaller ne kadar iyi tanımlanırsa molekül orbitaller, sistemin enerjisi ve geometrisini gerçeğe o kadar yakın verir.

Baz Seti Çeşitleri: Molekül yapısının tanımlanmasında önemli yer tutan MO (moleküler orbital) teori, bağ yapan elektron çiftlerinin yerleşik olduğunu değil, bu elektronların farklı enerjilere sahip olduğunu ve moleküler orbitaller arasında dağıldığını kabul eder. Gerçekte kuantum mekaniğe göre elektronlar uzayın herhangi bir yerinde bulunma olasılığına sahiptir. Hesaplamalarda da büyük baz setlerin kullanılması elektronlara daha az sınırlandırma getirmiş oluruz.

Baz setleri iki genel kategoriye ayrılır:

1. Minimum Baz Seti

Orbitallerin sadece en temel yönlerini açıklayan baz seti (STO-nG): STO-3G, STO-4G gibi.

2. Genişletilmiş Baz Seti

Ayrıntılı olarak belirtilen baz setleridir.

- Korelasyon Uyumlu Baz Setleri: Çift-Zeta, Üçlü-Zeta, Dörtlü-Zeta
- Bölünmüş Değerlik (Spin-Valence) Baz Setleri: 4-21G, 6-31G
- Polarize Baz Setleri: 6-31G*, 6-31G**
- Difüzyon Fonksiyonları Eklenmiş Baz Setleri: 6-31+G, 6-31++G
- Yüksek Açıl Momentumlu Baz Seti

Minimum Baz Setleri (STO-nG): Bir minimum baz setinde serbest atomu tanımlamak için gereken her atom için bir orbital seçilir. Elektronları yerleştirmek için gereken tüm orbitaller alınır, bu tek-zeta (single-zeta) baz seti olarak bilinir. Minimum baz setleri herhangi bir atom için iç kabuk ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda temel fonksiyon içerir.

Polarizasyon Fonksiyonları: Atomlar birbirine yaklaştığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektron yoğunluğu bozulur. Yük dağılımının yeniden oluşması kutuplaşmaya

neden olur. Bunu gidermek için eklenen temel fonksiyonlara polarizasyon fonksiyonlar denir. Polarizasyon fonksiyonları s, p, d, ve f 'dir. Polarizasyon fonksiyonlarını belirtmek için G den sonra parantez içine karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" harfleri kullanılır. Bir baz setine polarizasyon fonksiyonları eklenmişse * ile de gösterilir. Yapıda hidrojene de polarizasyon uygulanırsa baz seti ifadesine ikinci bir yıldız eklenir (3-21G**, 6-31G** vb.).

Difüzyon Fonksiyonları: Bunlar s ve p tipi fonksiyonlardır. Bağ yapmamış elektron çiftleri, anyonlar, düşük iyonlaşma enerjili sistemler, bağ uzunluğu çok büyük olan moleküller veya uyarılmış sistemleri daha iyi açıklanması için kullanılır. Bir baz setine difüzyon fonksiyonları eklenmişse "+" işareti olarak gösterilir. Hidrojen dışındaki ağır atomların fonksiyonlarını baz setinde ifade eder. "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem hidrojen atomu için difüzyon fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini gösterir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerden benzaldehit, anilin türevleri ticari olarak satın alınmıştır. Kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

2-Hidroksi, 3-metilbenzaldehit, Br₂, 2-Brom-4-metilanilin, 2-Floranilin, 3,5-Dimetilanilin, 2-Kloranilin, 4-Metoksianilin, Etilalkol, Dimetilsülfoksit (DMSO), Hekzan, Asetikasit, Kloroform, Saf su

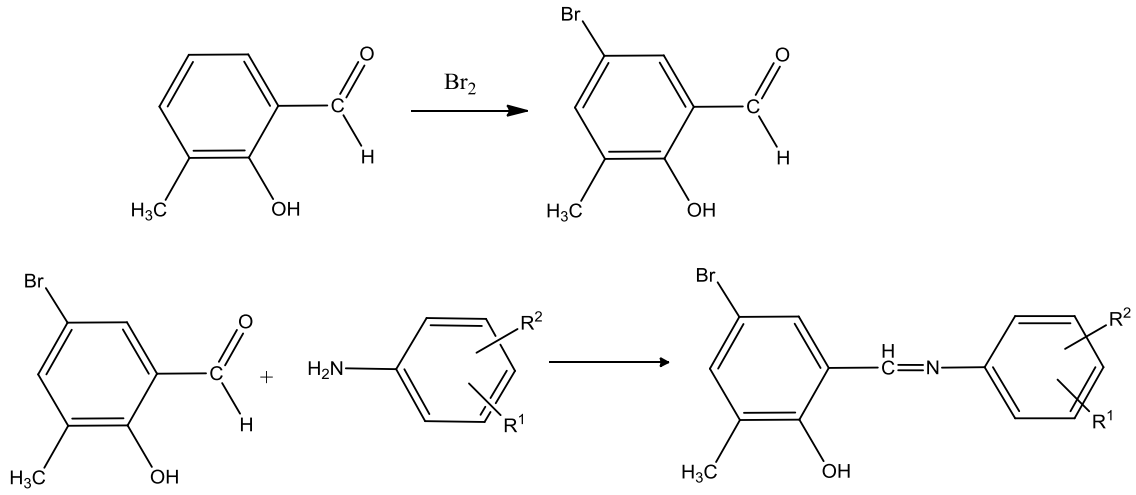
3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Erime noktası tayini için StuartMP30
- UV-Vis spektrumlarının belirlenmesi için BioGenesis UV Spektroskopisi
- IR spektrumlarının çekilmesi için Perkin-Elmer Specktrum 100 (ATR-Kit) Model FT-IR Spektroskopisi
- Kristal yapılarının çözümü için STOE IPDS II Difraktometresi
- NMR Spektrumlarının çekilmesi için Bruker ANANCE III 400 MHz NMR Spektrometresi

3.2. Yöntem

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

Tez çalışmasında sentezlenen tüm Schiff bazları karboksi aldehitler ve anilin türevleri kullanılarak iki kademedede Şekil 3.1deki gibi elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler, uygun çözücüler kullanılarak kristal halde elde edilmiştir.



R^1	R^2
2-Br	4- CH_3
2-F	H
3- CH_3	5- CH_3
2-Cl	H
4- OCH_3	H
2- CH_3	4-Br

Şekil 3.1 Sentezlenen Schiff bazı türevlerinin elde yöntemi

4,98 gr (36,6 mmol) 2-hidroksi-3-metilbenzaldehit, 10 ml asetik asit içerisinde çözüldü. Çözeltinin içine yavaşça Br_2 damlatıldı ve çözelti oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çöken kısım saflaştırılmadan kullanıldı. Elde edilen bileşikten 0,2 gr (0,93 mmol) alınarak, 10 ml etil alkol içerisinde çözüldü. Üzerine (0,93 mmol) anilin türevi ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin molekül kütleleri, verimleri ve erime noktaları Tablo 3.1’de yer almaktadır.

Tablo 3.1 Sentezlenen Schiff Bazı yapılarının elde edilen özellikleri

Molekül Kodu	R1	R2	Molekül Formülü	Molekül Kütle (g/mol)	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Verim (%)
1	2-Br	4- CH_3	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}$	383,08	115-116	85
2	2-F	H	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrFNO}$	308,15	83-84	82
3	3- CH_3	5- CH_3	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrNO}$	318,21	131-132	88
4	2-Cl	H	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrClNO}$	324,60	103-104	89
5	4- OCH_3	H	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$	320,18	120-121	85
6	2- CH_3	4-Br	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}$	383,08	130-131	80

3.2.2. XRD (X-Işını Kırınımı) Çalışması

Sentezlenen bileşiklerin X-ışını kırınım ölçümleri, MoK_α radyasyonu ve yüksek hassasiyete sahip PHOTON III C14 dedektörü kullanan Bruker/D8 QUEST Model difraktometre ile 298 K de gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin çizimlerinde ve diğer geometrik özelliklerin belirlenmesinde MERCURY ve Windows yazılımları kullanılmıştır.

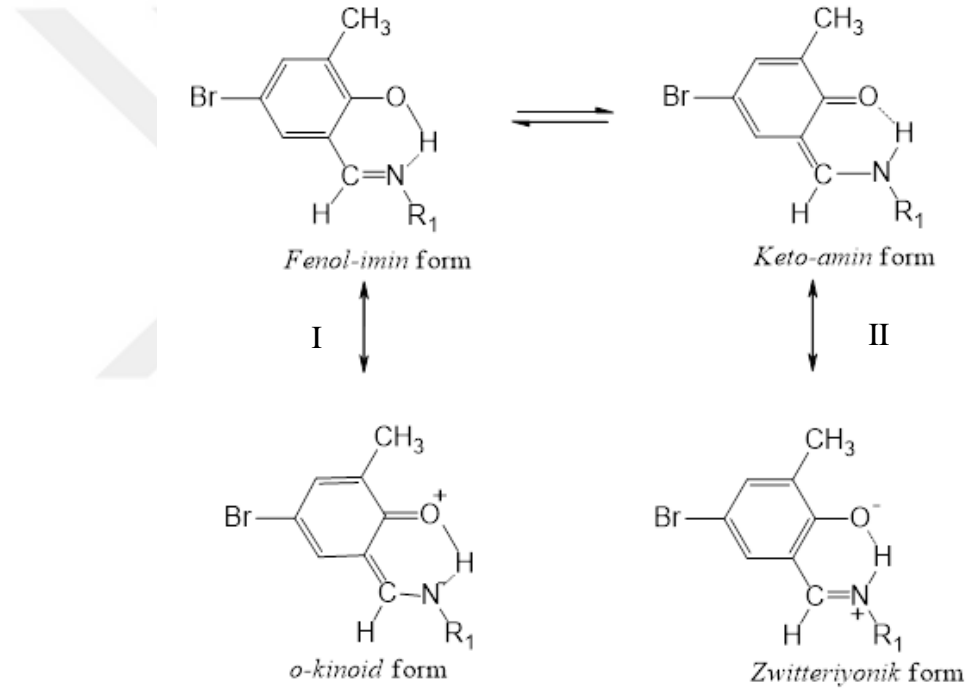
3.2.3. Hesaplamalı Çalışma

Tez kapsamında incelenen moleküllerin geometri optimizasyonları, fiziksel ve kimyasal özellikleri Gaussian 09 (Frisch, 2009) paket programı kullanılarak DFT/B3LYP 6-311G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır. MEP haritasının elde edilmesinde, spektroskopik hesaplamalarda, UV-Vis, FT-IR ve NMR spektrumlarının belirlenmesinde yine B3LYP 6-311G(d,p) seti kullanılmıştır.

4.BULGULAR

4.1. X-Işını Kırınımı

N-Salisilidenanilinler yapısı itibariyle Şekil 4.1 deki gibi tautomerizim gösterirler. Bu tautomerizimdeki farklılık NH ve OH bağlarının ve molekül içinde yer alan atomların birbiri arasındaki uzunlukların incelenmesi ve değerlendirilmesi ile açıklanabilir (Ogawa, 1998). Sentezlenen α -hidroksi Schiff bazlarının yapılarına farklı konumlarda elektron çekici ve salıcı özellikte gruplar bağlanarak bu grupların tautomerizasyon seçiciliği üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

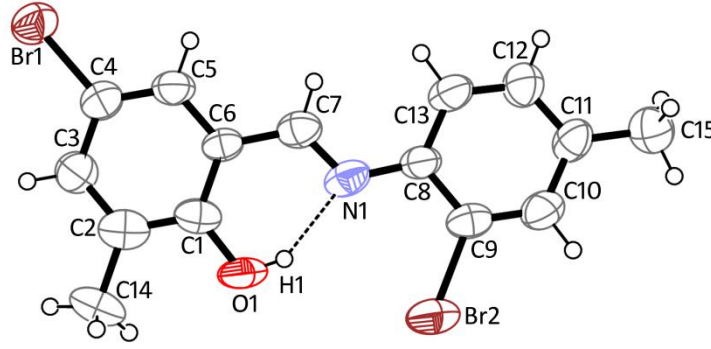


Şekil 4.1 o-Hidroksi Schiff bazlarındaki tautomer yapılar. I enol formunu gösterirken, II proton transferinin olduğu keto formunu

4.1.1. (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1)

Bileşiğinin İncelenmesi

1 kristalinin moleküler yapısı Şekil 4.2 de, kristal yapıya ait bazı veriler Tablo 4.1 de verilmiştir. 1 molekülünde aromatik halkalar arası dihedral açı 6,06 olup molekül oldukça düzlemseldir.



Şekil 4.2 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin molekül yapısı

Tablo 4.1 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin kristal yapısına ait veriler

Kapalı Formül	C ₁₅ H ₁₃ Br ₂ NO
Molekül Ağırlığı	383,06
Sıcaklık(K)	298
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
Birim hücre boyutları (a,b,c)	a = 9,747(4) α = 90,09 b = 4,6821(5) β = 93,21 c = 15,415(2) γ = 90,09
Hacim (Å³)	1423
Z	4
Yoğunluk (Hesaplanan) (Mg/m³)	1,7882
F₀₀₀	752,0
R1, wR2	0,0831, 0,2655
S	1,0150

Tautomerizasyon için önemli parametrelerden bir tanesi tautomerik hidrojenin (H1) yeridir. Tablo 4.2 de yer alan verilere göre **1** molekülü için O1-H1 bağ uzunluğu 0,82 Å ve N1...H1 bağ uzunluğu 1,89 Å, N1...O1 uzunluğunun ise 2,619 Å bulunmuştur. Bu uzunluklar literatürdeki değerlerle uyum içerisindedir (Kırca, 2021). Tautomerik

hidrojenin oksijen üzerinde bulunması yapının *fenol-imin* formunda olduğunu gösteren özelliklerden biridir.

Tablo 4.2 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**1**) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi (Å)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ(D-H...A)	Symmetry
O1-H1...N1	0.82	1.89	2.619(12)	147	-
C15 ⁱ -H15C ⁱ ...C15	0.96	2.838	3.765	162,62	2-x,-1/2+y,1/2-z
C15-H15...C15 ⁱⁱ	0.96	2.838	3.765	162,62	2-x,1/2+y,1/2-z
C14 ⁱⁱⁱ -H14A ⁱⁱⁱ ...O1	0.96	2.680	3.429	135,22	x,-1+y,z
C14-H14A...O1 ^{iv}	0.96	2.680	3.429	135,22	x,1+y,z
C-H...Cg		d(H-Cg)	θ(C-H...Cg)		
C15-H15A...Cg2 ⁱⁱⁱ		2.860	123		x,-1+y,z
C15 ^{iv} -H15A ^{iv} ...Cg2		2.860	123		x,1+y,z

Tautometri için bir diğer önemli parametre ise bağ uzunluklarıdır. *Fenol-imin* formunda imino grubu karbon ve azot atomları arasındaki bağ çift bağ özelliği gösterirken fenolik oksijen ve karbon atomları arasındaki bağ tekli bağ karakterindedir. Molekül *keto-amin* yapısında ise fenolik oksijen-karbon arasındaki bağ kısalarak çift bağ özelliği gösterirken imino grubuna ait azot ve karbon atomları arasındaki bağ uzayarak tek bağ özelliği gösterir. **1** molekülü için C7-N1 bağ uzunluğu 1.274(13)Å, O1-C1 bağ uzunluğu 1.345(14) Å, C6-C7 bağ uzunluğu 1.452(14) Å ve C1-C6 bağ uzunluğu 1.398(15) Å değerine sahiptir. Benzer Schiff bazları ile karşılaştırıldığında C7-N1 bağının çift bağ uzunluğunda ve O1-C1 bağının tek bağ uzunluğunda olduğu görülmektedir (Kargar, 2021). Bu veriler **1** molekülünün *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. Bu verilerin hesaplamalı olarak desteklenmesi ve çözücü ortamının molekül bağ uzunluklarına etkisini araştırmak için **1** numaralı bileşiğin hesaplamalı bağ uzunlukları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’de verilmiştir. Elde edilen deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları birbiriyle uyum halindedir.

Tablo 4.3 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

	X-Işını (DeneySEL)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO(Teorik)	Etanol (Teorik)	Heksan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
N1-C7	1.274(13)	1.28743	1.28897	1.28849	1.28762	1.28821
O1-C1	1.345(14)	1.33832	1.34069	1.34617	1.33786	1.34059
C6-C7	1.452(14)	1.44951	1.45158	1.45225	1.45049	1.45133
C1-C2	1.396(15)	1.41057	1.41015	1.40846	1.41069	1.41006
C2-C3	1.378(15)	1.38906	1.39098	1.39146	1.38965	1.39047
C3-C4	1.408(16)	1.39917	1.39820	1.39788	1.39884	1.39857
C4-C5	1.351(14)	1.37772	1.37860	1.37915	1.37788	1.37844
C5-C6	1.393(14)	1.40823	1.40759	1.40716	1.40801	1.40777
C6-C1	1.398(15)	1.41753	1.41772	1.41601	1.41792	1.41747
N1-C8	1.393(13)	1.40110	1.40208	1.40307	1.40094	1.40175
C8-C9	1.416(15)	1.40435	1.40548	1.40526	1.40449	1.40561
C9-C10	1.369(15)	1.38893	1.38767	1.38754	1.38887	1.38762
C10-C11	1.401(18)	1.39786	1.40013	1.40045	1.39822	1.40006
C11-C12	1.382(17)	1.39797	1.39817	1.39779	1.39857	1.39777
C12-C13	1.353(15)	1.38798	1.38929	1.38977	1.38778	1.38936
C13-C8	1.403(15)	1.40385	1.40396	1.40318	1.40441	1.40352
C11-C15	1.472(16)	1.50896	1.50684	1.50706	1.50784	1.50772
C2-C14	1.505(15)	1.50488	1.50404	1.50415	1.50441	1.50438
C4-Br1	1.885(10)	1.91964	1.92648	1.92640	1.92339	1.92550
C9-Br2	1.890(11)	1.91526	1.92417	1.92412	1.91932	1.92232

1 numaralı bileşiğin deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen bağ açıları ve diheral açıları Tablo 4.4 de ve Tablo 4.5 de verilmiştir. Bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu açıkça görülmektedir.

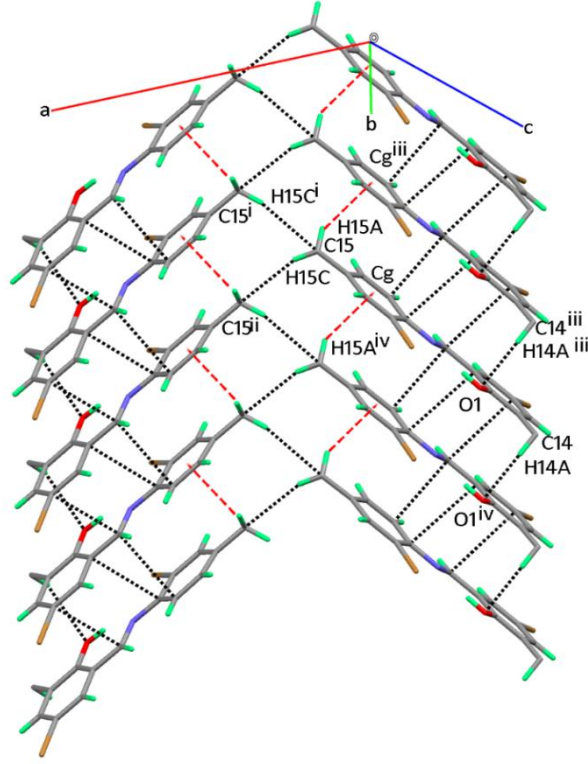
Tablo 4.4 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°)

Bağ Açıları	X-Işını (DeneySEL)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO(Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C7-N1-C8	122,3(9)	121,3578	121,4573	121,1584	121,7049	121,5937
C2-C1-C6	119,4(10)	120,1896	120,3144	120,5488	120,2364	120,3524
O1-C1-C2	117,8(9)	117,6613	118,0793	117,9634	117,7993	117,8624
N1-C8-C9	122,7(9)	120,1772	120,1398	120,3405	120,1051	120,1095
Br1-C4-C5	121,(2)	119,9417	119,7050	119,6592	119,8269	119,7328
C8-C9-Br2	119,1(7)	119,8984	119,8008	119,8461	119,8706	119,8038
C12-C11-C15	123,9(12)	121,2530	121,6421	121,6792	121,2488	121,6293
C9-C8-C13	116,4(9)	117,1130	116,8917	116,9798	117,0154	116,9588

Tablo 4.5 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları (°)

Dihedral Açı	X-Işını (DeneySEL)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO(Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C8-N1-C7-C6	179,9(9)	176,7551	-176,4084	-176,7461	176,6957	-176,5729
C7-N1-C8-C9	173,4(9)	143,6797	-147,8178	-144,4679	145,6999	-146,5746
C7-N1-C8-C13	-5,7(16)	179,7936	35,6314	38,9767	-37,44982	37,0266
O1-C1-C2-C3	179,9(9)	179,7987	-179,8645	-179,8933	179,7817	-179,8285
O1-C1-C2-C14	-0,1(15)	-0,0699	0,0284	-0,01382	0,1547	-0,1509
C6-C1-C2-C3	0,2(16)	-0,1102	0,0733	0,1206	-0,0012	-0,0128

1 bileşiği komşu moleküllerle C15 -H15C ..C15ⁱⁱ (2-x,1/2+ y, 1/2-z) ve C15ⁱ -H15Cⁱ ...C15 etkileşimleri meydana getirmektedir. Bu etkileşimler alifatik metil grupları arasında oluşmaktadır. Ayrıca moleküller birbirlerine C14ⁱⁱⁱ-H14Aⁱⁱⁱ ...O1 (x,-1+ y, z) zayıf hidrojen bağları bağlanmaktadır. İlave olarak alifatik metil grubunun C15-H15A ile (C8/C13) halkasının merkezi (Cg2) arasında C-H... π etkileşimleri meydana gelmektedir. Bu etkileşimler molekülde balıksırtı yapısında bir kristal örgü meydana getirmektedir (Şekil 4.3).



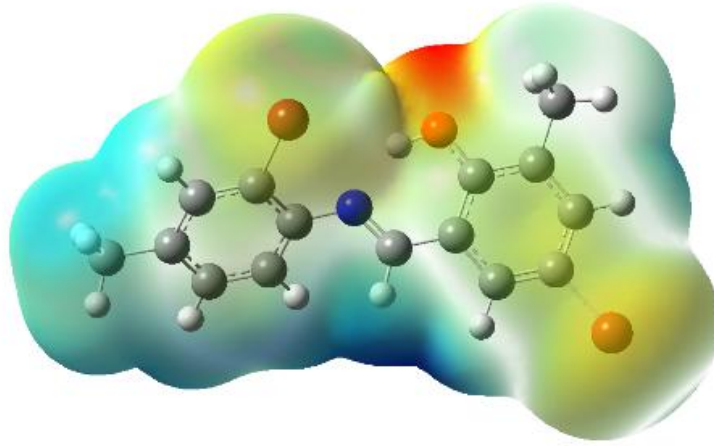
Şekil 4.3 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**1**) bileşiği için C14ⁱⁱⁱ-H14Aⁱⁱⁱ...O1 hidrojen bağlarını ve C15ⁱ-H15Cⁱ...C15, C15-H15A...Cgⁱⁱⁱ arası π etkileşimleri gösterimi (Cg, C8-C13 halkasının merkezi)

Mulliken yük dağılımları hesaplamalı kimyada kullanılan en yaygın yöntemdir (Mulliken, 1955). Deneysel olarak elde edilmiş mulliken yük sonuçlarını kantitatif olarak tahmin etmektense kalitatif tahminler yapmak için kullanılır (Hohenberg ve Kohn 1964). Hesaplamalı yöntemlerle gaz fazı, DMSO, etanol, heksan ve kloroform da **1** numaralı bileşiğin multiken yük analizi yapılmıştır. Hesaplanan yük analiz sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre O, N, C9 ve Br atomlarının mulliken yükleri gaz fazında ve çözücü fazlarında negatif değer aldığı görülmüştür. C6 atomu genel olarak negatif değer alırken, heksan çözücü ortamında pozitif değer aldığı görülmektedir. İncelenen negatif yüklü atomlardan elektronegatifliği en yüksek olan atomlar O ve N atomlarıdır. Pozitif yükler incelendiğinde ise en yüksek değerler H atomu ve C7 atomunda bulunmaktadır.

Tablo 4.6 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiminin atomları üzerindeki hesaplamalı kısmi yükleri

	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
O1	-0,354	-0,372	-0,402	-0,359	-0,372
H1	0,279	0,276	0,264	0,279	0,279
C1	0,236	0,226	0,235	0,234	0,232
C6	-0,199	-0,235	-0,233	-0,218	-0,221
C7	0,238	0,262	0,263	0,246	0,255
N	-0,48	-0,496	-0,492	-0,487	-0,491
C8	0,175	0,172	0,166	0,178	0,175
C9	-0,173	-0,182	-0,18	-0,177	-0,179
Br	-0,009	-0,039	-0,038	-0,021	-0,031

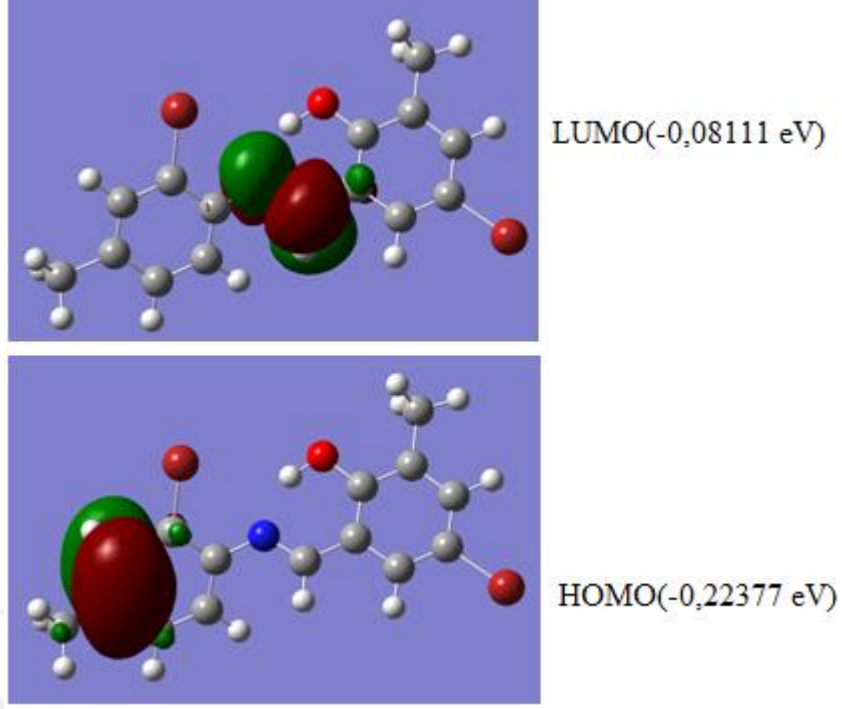
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), elektrofilik ve nükleofilik atomların ve çevrelediği alanların belirlenmesinde, moleküler davranışlarını, moleküler aktiviteyi ve hidrojen bağ etkileşimlerinin gösteriminde kullanılan bir yöntemdir (Tamer, 2016). MEP yüzey analizi çalışması, yük-dipol, dipol-dipol ve quadropol-dipol etkileşimlerini içeren biyolojik moleküllerle bağ yapabilme özelliklerinin anlaşılması için kullanışlı bir yöntemdir (Murray, 1996). MEP haritası üzerinde en negatif potansiyel (molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölge) kırmızı ile gösterilirken en pozitif potansiyeli (kısmi pozitif yükleri olduğu bölge) göstermek için mavi renk kullanılır (Saraç, 2018). **1** molekülünün MEP haritası Şekil 4.4'de gösterilmiştir. **1** molekülü yapısının moleküler elektrostatik potansiyeli $-3,555 e^{-2}$ ile $+3,555 e^{-2}$ arasında değişmektedir.



Şekil 4.4 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası

MEP haritasını incelediğimizde oksijen ve azot bulunan bölgenin daha kırmızı olduğu görülmüştür. Yani elektrona en zengin bölgelerdir. Bunun nedeni, azot ve oksijen atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleridir ve nükleofilik bölgeyi gösterir. Haritada yer alan yeşil alanlar ise elektron yoğunluğunun daha az olduğu C-H hidrojenlerinin elektrofilik bölgede olduğunu göstermektedir. Molekülün elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri, kimyasal reaksiyonlardaki davranışlarının yorumlarında katkı sağlamaktadır.

yöntemler ile molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri de hesaplanmıştır. Molekül orbital teorisine göre; HOMO (highest occupied molecular orbital) en yüksek enerjili dolu moleküler orbital, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) en düşük enerjili boş moleküler orbital olarak tanımlanmaktadır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, molekülün kimyasal davranışlarını açıklamak için kullanılabilir. Bir moleküldeki HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ne kadar büyükse molekül o kadar kararlıdır. Enerji aralığının azalması molekülün kimyasal tepkimelere yatkınlığını arttırdığından daha kararsız yapıyı işaret eder. **1** bileşiğinin HOMO ve LUMO enerji değerleri ve orbitalleri Şekil 4.5 de gösterilmiştir.



Şekil 4.5 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (1) bileşiğinin gaz fazındaki moleküler orbital yüzeyleri

Kohn-Sham DFT teoremine göre, orbital enerjileri, toplam enerjinin orbital numaralarına göre sıralanmasıdır. DFT teoremi, beklenildiği gibi HOMO enerjisi, iyonlaşma potansiyelini vermektedir. Hartree-Fock teori çerçevesinde bu tür yaklaşımlar, Koopman teoremi ile açıklanır. DFT fonksiyonellerine göre, HOMO ve LUMO enerjilerinin negatif değerleri olan I ve A için başlangıç yaklaşımlar olarak kabul edilebilir.

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad A = -E_{\text{LUMO}}$$

Süstitüent etkilerinin açıklanmasında, elektrofilik (ω) ve nükleofilik (N) karakterleri önemlidir (Maynard 1998). Kimyasal potansiyel (μ), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S), elektronegatiflik (χ) ve elektrofilik kavramları, kimyasal tepkime eğilimlerini belirlemede çok kullanılan parametrelerdir. Tüm bu kavramların elde edildiği eşitlikler aşağıda açıklanmıştır (Parr, 1983) ve elektronegatifliğin tanımı şöyle yapılmaktadır:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi}{2\eta}$$

Bu eşitlikte; μ , kimyasal potansiyel, η , kimyasal sertlik olarak tanımlanır. Elektronegatiflik olarak tanımlanan χ ise aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir.

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\Delta E}{\Delta N} \right)_{V(r)} = -(I+A)/2 = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}} / 2$$

Kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (S) terimleri aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir (Parr 1983).

$$\eta = I - A = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad S = 1/\eta$$

Literatürde elektrofilik ölçek, hesaplanan moleküllerin zayıf veya güçlü elektrofil olarak sınıflandırılmasında kullanılır. Elektrofilik ölçek ω , organik molekülleri için $\omega > 1,5$ eV güçlü, $0,8 < \omega < 1,5$ eV orta ve $\omega < 0,8$ eV zayıf elektrofil olarak sınıflandırılmaktadır (Domingo 2012).

Nükleofilik indeksi N ise $1/\omega$ olarak ifade edilir (Pearson 1986). Nükleofilik ölçeğe göre organik moleküller; $N > 3,0$ eV ise güçlü, $2,0$ eV $< N < 3,0$ eV ise orta ve $N < 2,0$ eV ise zayıf nükleofiller olarak sınıflandırılmıştır (Jaramillo 2008). Hesaplamalara ait değerler ve yukarıdaki eşitliklerde tanımlanan terimler gaz fazında çalışılan **1** molekülü için Tablo 4.7 de verilmiştir.

Tablo 4.7 (E)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**1**) bileşiğinin elektronik reaktivite parametreleri

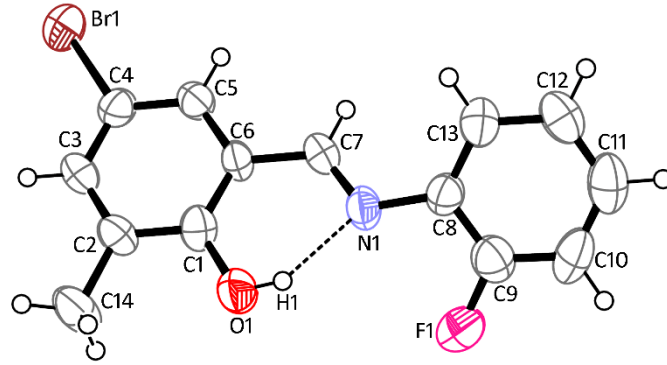
Bileşik Kodu	HOMO	LUMO	I	A	η	S	μ	χ	ω	N
1 (gaz fazı)	-0,22377	-0,08111	0,22377	0,08111	0,14266	7,00967	-0,15244	0,15244	0,53428	1,87169
1 (DMSO)	-0,22044	-0,07467	0,22044	0,07467	0,14577	6,86012	-0,14756	0,14756	0,50612	1,97581
1 (etanol)	-0,22226	-0,07469	0,22226	0,07469	0,14757	6,77645	-0,14848	0,14848	0,50307	1,98781
1 (hekzan)	-0,22149	-0,07798	0,22149	0,07798	0,14351	6,96816	-0,14974	0,14974	0,52169	1,95371
1 (kloroform)	-0,22092	-0,07593	0,22092	0,07593	0,14499	6,89703	-0,14843	0,14843	0,51185	1,91685

Kimyasal kararlılığın bir ölçütü olarak belirlenen kimyasal sertlik ve yumuşaklık HOMO ve LUMO enerji farkından belirlenebilmektedir. Enerji farkı büyükse moleküller sert, küçük ise yumuşak olarak tanımlanmaktadır. HOMO-LUMO orbitalleri arasında küçük enerji farkına sahip olan moleküller yani yumuşak moleküller, sert moleküllerden daha kolay polarize olur (Pearson 1989). Tablo 4.7 de yer alan diğer elektronegatiflik değerlerine bakıldığında ise **1** molekülü için kimyasal sertlik değeri (η)

etanol çözücü ortamında en yüksek değeri almıştır. Kimyasal yumuşaklık (S) değeri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer gaz fazı içindir. Kimyasal potansiyel (μ) değerlerinde en yüksek değer DMSO çözücü ortamındayken elektronegatiflik ölçüt değeri (X) en yüksek DMSO çözücü ortamında olmuştur. Elektrofilik indeks (ω) ve Nükleofilik indeks (N) değerleri incelendiğinde, molekülün ω değerleri 0,8 den düşük olduğu için zayıf elektrofil, N değerleri 2,0 eV dan düşük olduğu için zayıf nükleofil olduğu söylenebilir.

4.1.2. (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) Bileşiğinin İncelenmesi

2 kristalinin moleküler yapısı Şekil 4.6'da, kristal yapıya ait bazı veriler Tablo 4.8'de verilmiştir. 2 molekülünde aromatik halkalar arası dihedral açı 33,13 Å olup molekül düzlemsel değildir.

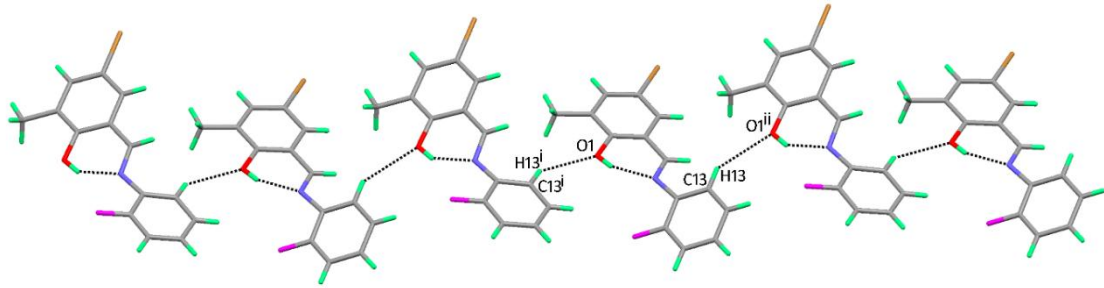


Şekil 4.6 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin kristal yapısının gösterimi

Tablo 4.8 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiminin kristal yapısına ait veriler

Kapalı Formül	C ₁₄ H ₁₁ BrFNO
Molekül Ağırlığı	308.14
Sıcaklık (K)	298
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 12.011(2) α = 90 b = 7.435(15) β = 102.0 c = 14.502(3) γ = 90
Hacim (Å ³)	1266.8
Z	4
Yoğunluk(hesaplanan) (Mg/m ³)	1.6157(5)
F ₀₀₀	616.0
R1, wR2	0.0616, 0.1636
S	0.9570

Tablo 4.9 da yer alan verilere göre 2 molekülü için O1-H1 bağ uzunluğu 0,80 Å ne N1...H1 bağ uzunluğu 1,88 Å, N1...O1 uzunluğu ise 2,580 Å bulunmuştur.



Şekil 4.7 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiminin non-kovaleant bağlarının gösterimi

Tablo 4.9 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (**2**) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi (Å)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ(D-H...A)	Symmetry
O1-H1...N1	0.80(4)	1.88(4)	2.580(6)	147(5)	-
C13 ⁱ -H13 ⁱ ...O1	0.96	2.680	3.429	135,22	x,1.5-y,-1/2+z
C13-H13...O1 ⁱⁱ	0.96	2.680	3.429	135,22	x,1.5-y,1/2+z
C-X...Cg		d(X-Cg)	θ(C-X...Cg)		
C9-F1... Cg1 ⁱⁱⁱ		3.605	84.50		1-X,1/2+Y,1/2-Z
CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	d(Cg...J)	
Cg1-Cg2 ⁱⁱⁱ	3.608(3)	3.9(3)	15.7	3.473(2)	1-X,1/2+Y,1/2-Z
Cg2-Cg1 ^{iv}	3.607(3)	3.9(3)	14.2	3.497(2)	1-X,-1/2+Y,1/2-Z

2 molekülü için C7-N1 bağ uzunluğu 1,287(8) Å, O1-C1 bağ uzunluğu 1,355(8) Å, C6-C7 bağ uzunluğu 1,461(8) Å ve C1-C6 bağ uzunluğu 1,394(8)Å değerine sahiptir. Benzer Schiff bazları ile karşılaştırıldığında C7-N1 bağının çift bağ uzunluğunda ve O1-C1 bağının tek bağ uzunluğunda olduğu görülmektedir (Kargar, 2021). İncelenen iki parametrelerde yapının *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. **2** numaralı bileşiğin hesaplamalı bağ uzunlukları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir. Elde edilen deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları birbiriyle uyum halindedir.

Tablo 4.10 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

	X-Işını (DeneySEL)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
N1-C7	1,287(8)	1.28771	1.28901	1.28851	1.28774	1.28829
O1-C1	1,355(8)	1.33797	1.34056	1.34562	1.33758	1.34036
C6-C7	1,461(8)	1.44887	1.45105	1.45169	1.44971	1.45067
C1-C2	1,402(9)	1.41075	1.41034	1.40899	1.41099	1.41040
C2-C3	1,371(9)	1.38904	1.39109	1.39144	1.38968	1.39056
C3-C4	1,361(8)	1.39943	1.39843	1.39800	1.39893	1.39866
C4-C5	1,386(8)	1.37759	1.37850	1.37898	1.37765	1.37823
C5-C6	1,393(9)	1.40832	1.40749	1.40733	1.40800	1.40776
C6-C1	1,394(8)	1.41821	1.41833	1.41664	1.41863	1.41796
N1-C8	1,411(7)	1.40080	1.40197	1.40270	1.40048	1.40163
C8-C9	1,375(9)	1.40212	1.40107	1.40081	1.40206	1.40166
C9-C10	1,367(10)	1.38354	1.38258	1.38267	1.38305	1.38291
C10-C11	1,378(10)	1.39351	1.39421	1.39430	1.39332	1.39376
C11-C12	1,364(12)	1.39358	1.39485	1.39472	1.39404	1.39456
C12-C13	1,388(9)	1.39091	1.39147	1.39156	1.39075	1.39116
C13-C8	1,382(8)	1.40293	1.40354	1.40333	1.40333	1.40358
C2-C14	1,499(8)	1.50488	1.50727	1.50448	1.50446	1.50452
C4-Br1	1,908(6)	1.91977	1.92685	1.92671	1.92351	1.92570
C9-Br2	1,345(8)	1.34767	1.35666	1.35641	1.35072	1.35390

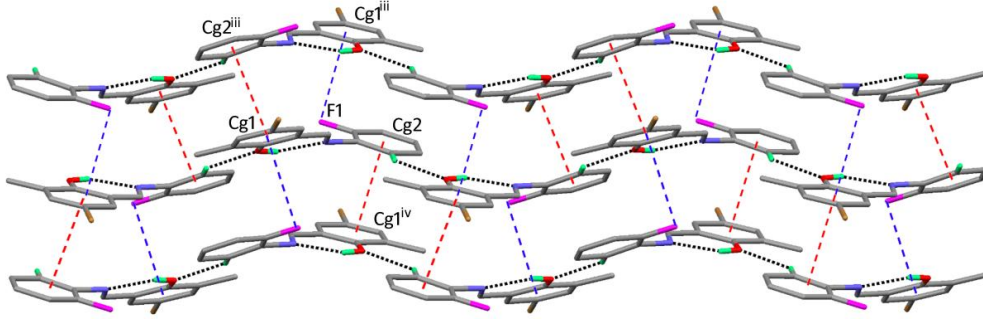
2 numaralı bileşimin deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen bağ açıları ve dihedral açıları Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir. Değerlerin birbiyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 4.11 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°)

Bağ Açıları	X-Işını (DeneySEL)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO(Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C7-N1-C8	117,8(5)	121,7614	121,9652	121,5667	122,3542	122,1346
C2-C1-C6	121,1(6)	120,1717	120,3092	120,5107	120,2193	120,3403
O1-C1-C2	117,7(5)	117,7254	118,1532	117,9450	117,8892	117,9242
N1-C8-C9	116,6(5)	117,9972	117,8114	118,0344	117,6728	117,7551
Br1-C4-C5	118,7(4)	119,9292	119,7059	119,6944	119,8465	119,7540
C8-C9-Br2	119,1(6)	118,6399	118,3784	118,4342	118,5397	118,4953
F-C9-C10	117,7(6)	119,0081	118,8071	122,7513	118,9009	118,8033
C9-C8-C13	117,9(6)	117,3584	117,2497	117,2811	117,2654	117,2299

Tablo 4.12 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) için X-Işını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları (°)

Dihedral Aç	X-Işını (DeneySEL)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO(Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C8-N1-C7-C6	-179,8(5)	-177,3417	-177,1874	-177,1231	-177,4886	-177,4738
C7-N1-C8-C9	-149,2(5)	-149,1232	-152,0491	-150,1986	-152,4363	-152,4846
C7-N1-C8-C13	37,5(8)	33,9786	31,0413	32,9698	30,6107	30,5906
O1-C1-C2-C3	-178,6(5)	-179,7538	-179,7594	-179,8536	-179,9317	-179,9773
O1-C1-C2-C14	-0,3(8)	0,1615	0,2586	0,1286	0,0061	-0,0436
C6-C1-C2-C3	0,7(8)	0,0222	0,0788	-0,0367	-0,2046	-0,2363



Şekil 4.8 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) Cg2ⁱⁱⁱ ile Cg1 halka etkileşimleri ve Cg1ⁱⁱⁱ ile F atomu arasındaki etkileşimlerinin gösterimi

2 bileşiği komşu moleküllerle C13ⁱ-H13ⁱ...O1 (x,1.5-y,-1/2+z) ve C13-H13...O1ⁱⁱ (x,1.5-y,1/2+z) etkileşimlerle deniz dalgasına benzeyen 1D yapıyı meydana getirmektedir. 2 bileşiğinde süstitüent olarak F atomu bulunmaktadır. Flor atomunun bulunması moleküller arasında farklı etkileşimlerin olmasına neden olmaktadır (Şekil 4.8). Bu etkileşimler 2D yapının oluşumunda etkilidir. Flor atomu ile Cg1 aromatik halkası (C1/C6) arasında C-F1...Cg1 etkileşimleri bulunmaktadır. Bu etkileşimlerde F...Cg bağ uzunluğu 3.605 Å'dur. 2D yapının oluşumuna ayrıca aromatik halkalar Cg1 ve Cg2 arasında meydana gelen π ... π etkileşimleri de rol oynamaktadır.

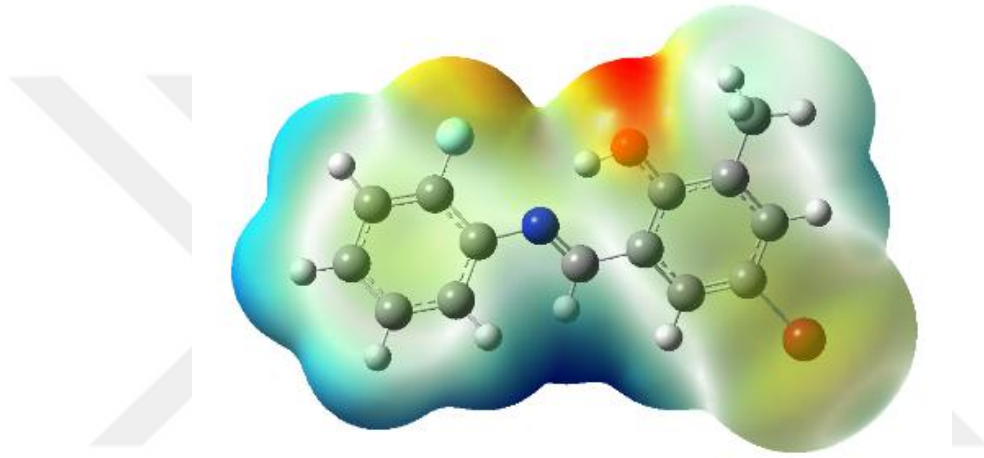
Hesaplamalı yöntemlerle 2 molekülünün gaz fazı, DMSO, etanol, hekzan ve kloroform da mulliken yük analizi yapılmıştır. Hesaplanan yük analiz sonuçları Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.13 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin atomları üzerindeki hesaplamalı kısmi yükleri

	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
O1	-0,356	-0,374	-0,403	-0,621	-0,374
H1	0,270	0,263	0,273	0,269	0,269
C1	0,238	0,230	0,237	0,236	0,234
C6	-0,201	-0,236	-0,233	-0,211	-0,222
C7	0,246	0,271	0,269	0,254	0,262
N	-0,471	-0,0493	-0,487	-0,480	-0,485
C8	0,058	0,061	0,057	0,064	0,063
C9	0,260	0,248	0,250	0,255	0,252
F	-0,219	-0,246	-0,245	-0,228	-0,238

Elde edilen sonuçlara göre O, N ve Br atomlarının Mulliken yükleri gaz fazında ve çözücü fazlarında negatif değer aldığı görülmüştür. C6 atomu negative değerler aldığı görülmektedir. İncelenen negatif yüklü atomlardan elektronegatifliği en yüksek olan atomlar F ve C6 atomlarıdır. Pozitif yükler incelendiğinde ise en yüksek değerler H atomu ve C9 atomlarında bulunmaktadır.

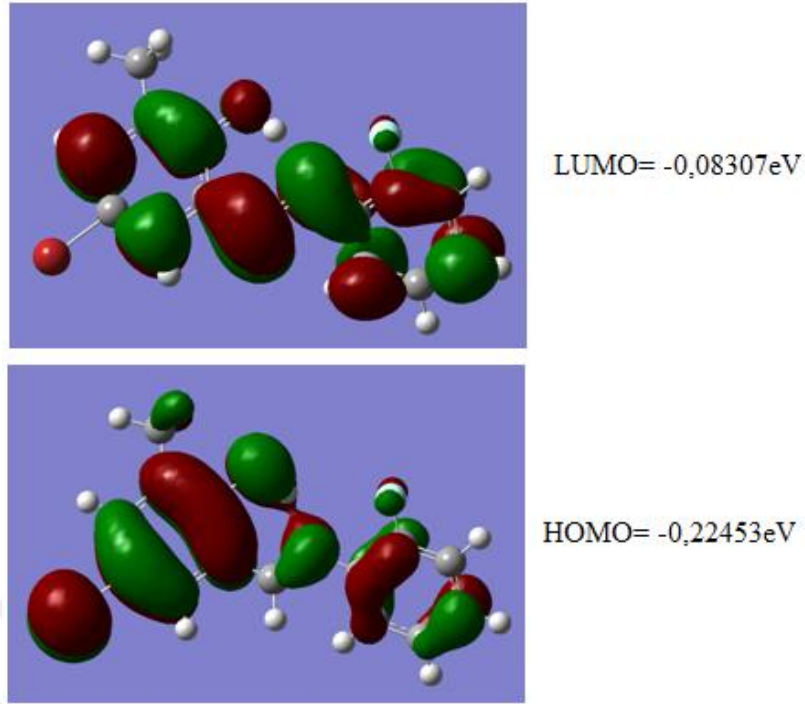
2 molekülü için MEP Haritası Şekil 4.9'da gösterilmiştir. **2** molekülü yapısının ait moleküler elektrostatik potansiyeli $-3,517 e^{-2}$ ile $+3,517 e^{-2}$ arasında değişmektedir.



Şekil 4.9 (E)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (**2**) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası

MEP haritasını incelediğimizde oksijen ve azot bulunan bölgenin daha kırmızı olduğu görülmüştür. Bu elektronca en zengin bölge olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, azot ve oksijen atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektron çiftleridir ve nükleofilik bölgeyi gösterir.

2 molekülünün gaz fazı ve çözücü fazlarında HOMO ve LUMO enerji değerleri hesaplanmıştır. **2** molekülü için HOMO ve LUMO enerji değerleri ve orbitallerin şekilleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol(2) bileşiğinin molekül orbital yüzeyleri

Ayrıca HOMO, LUMO enerji değerlerinden yola çıkılarak, **2** molekülünün elektronik reaktivlik parametreleri Tablo 4.14’de verilmiştir.

Tablo 4.14 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-fluorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (2) bileşiğinin elektronik reaktivlik parametreleri

Bileşik Kodu	HOMO	LUMO	I	A	η	S	μ	χ	ω	N
2 (gaz fazı)	-0,22453	-0,08307	0,22453	0,08307	0,14146	7,06914	-0,15380	0,15380	0,54362	1,83953
2 (DMSO)	-0,22147	-0,07589	0,22147	0,07589	0,14558	6,86908	-0,14868	0,14868	0,51065	1,95830
2 (etanol)	-0,22289	-0,07587	0,22289	0,07587	0,14702	6,80180	-0,14938	0,14938	0,50803	1,96840
2 (hekzan)	-0,22209	-0,07991	0,22209	0,07991	0,14218	7,03334	-0,15100	0,15100	0,53102	1,88318
2 (kloroform)	-0,22164	-0,07745	0,22164	0,07745	0,14419	6,93529	-0,14955	0,14955	0,51857	1,92838

Tablodaki değerler incelendiğinde **2** molekülü için kimyasal sertlik (η) değerleri etanol çözücü ortamında en yüksek değer aldığı görülmüştür. Kimyasal yumuşaklık (S) değerlerinde ise en yüksek değer gaz fazında elde edilmiştir. Nükleofilik güç (N)

değerleri kıyaslamasında ise nükleofilik güç(N) 2,0 eV dan düşük değerler alması 2 nolu bileşiğin zayıf nükleofil özellikte olduğu görülmüştür. Elektrofilik güç (ω) değerleri kıyaslamasında ω değerleri 1,5 ev dan daha düşük olduğu için yapının güçlü elektrofilik özellikte olduğu görülmüştür.

4.1.3. (E)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) Bileşiğinin İncelenmesi

(E)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) yapıya ait özellikler incelenmiştir. Bunlardan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar Tablo 4.15, Tablo 4.16 ve Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.15 (E)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) bileşiğinin hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

	GazFazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
N1-C7	1.28699	1.28804	1.28759	1.28696	1.28739
O1-C1	1.33975	1.34111	1.34675	1.33912	1.34165
C6-C7	1.45149	1.45343	1.45398	1.45239	1.45326
C1-C2	1.40991	1.41006	1.40873	1.41027	1.40992
C2-C3	1.38968	1.39133	1.39184	1.39032	1.39109
C3-C4	1.39853	1.39802	1.39748	1.39823	1.39803
C4-C5	1.37843	1.37912	1.37957	1.37862	1.37908
C5-C6	1.40728	1.40698	1.40678	1.40711	1.40706
C6-C1	1.41707	1.41749	1.41597	1.41730	1.41689
N1-C8	1.40995	1.41104	1.41181	1.40981	1.41087
C8-C9	1.39910	1.40153	1.40082	1.40010	1.40057
C9-C10	1.39371	1.39429	1.39489	1.39375	1.39444
C10-C11	1.39887	1.40103	1.40046	1.39965	1.40016
C11-C12	1.39728	1.39821	1.39868	1.39757	1.39826
C12-C13	1.39578	1.39824	1.39769	1.39666	1.39727
C13-C8	1.40056	1.40053	1.40090	1.40058	1.40088
C10-C15	1.51009	1.50874	1.50885	1.50917	1.50913

C12-C16	1.51047	1.50919	1.50936	1.50972	1.50970
C2-C14	1.50510	1.50424	1.50440	1.50447	1.50452
C4-Br1	1.92033	1.92724	1.92711	1.92424	1.92634

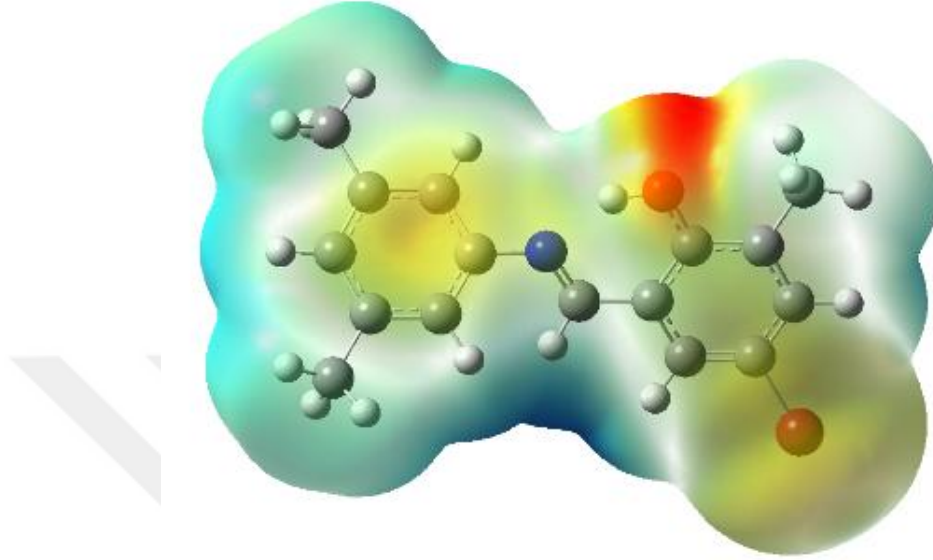
Tablo 4.16 (E)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) için hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°)

Bağ Açları	GazFazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C7-N1-C8	121,30354	121,84760	121,59098	121,85550	121,77730
C2-C1-C6	120,28506	120,38709	120,55728	120,31070	120,41007
O1-C1-C2	117,87333	118,17926	118,05163	118,01353	118,03489
N1-C8-C9	117,70816	117,23173	117,30895	117,43595	117,37289
Br1-C4-C5	119,85491	119,64231	119,61808	119,75828	119,67209
C9-C10-C15	120,71055	120,86988	120,80364	120,80872	120,79774
C13-C12-C16	120,60226	120,43963	120,49491	120,57497	120,53624

Tablo 4.17 (E)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (3) için hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları (°)

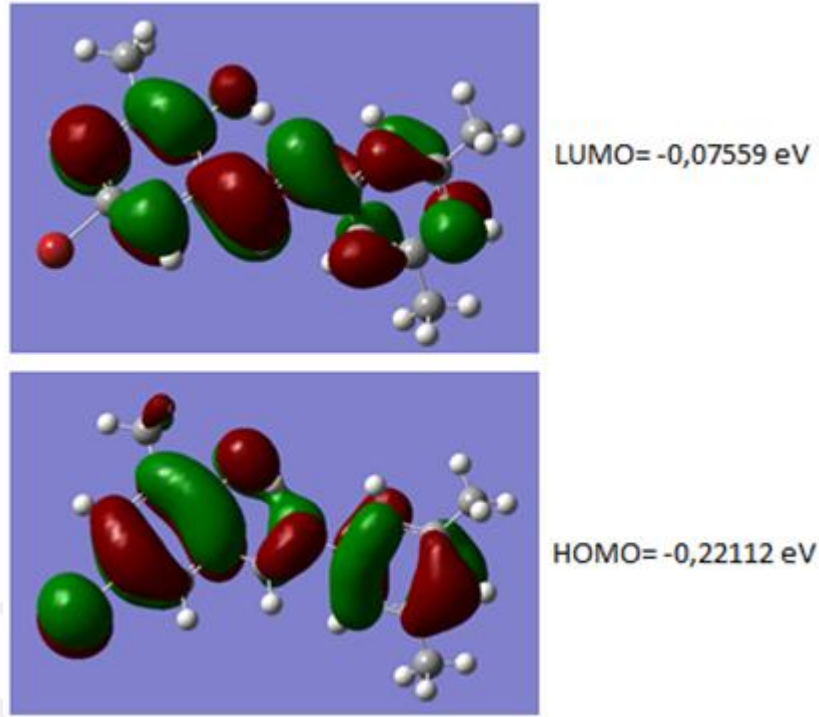
Dihedral Açı	GazFazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C8-N1-C7-C6	-177,40127	-177,50387	-177,85398	-177,12194	-177,27379
C7-N1-C8-C9	-145,04733	-148,31454	-148,05195	-147,30031	-147,80459
C7-N1-C8-C13	37,42167	34,18067	34,42193	35,23976	34,76540
O1-C1-C2-C3	-179,91046	-179,97480	-179,94818	179,78713	179,85618
O1-C1-C2-C14	0,11108	0,12816	0,12253	0,14037	0,15468
C6-C1-C2-C3	0,07206	0,00435	-0,06099	-0,15761	-0,13386

3 molekülünün MEP Haritası Şekil 4.11’de verilmiştir. **3** molekülü yapısının moleküler elektrostatik potansiyeli $-3,517 e^{-2}$ ile $+3,517 e^{-2}$ arasında değişmektedir.



Şekil 4.11 (*E*)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**3**) bileşiğinin bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası

MEP haritasını incelediğimizde oksijen ve azot bulunan bölgenin daha kırmızı olduğu görülmüştür. Bu elektronca en zengin bölge olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, azot ve oksijen atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektron çiftleridir ve nükleofilik bölgeyi gösterir. **3** molekülü için gaz fazı ve çözücü fazlarında HOMO ve LUMO enerji değerleri hesaplanmıştır. **3** molekülü için HOMO ve LUMO enerji değerleri ve orbitallerin şekilleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12 (*E*)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**3**) bileşiğinin molekül orbital yüzeyleri

HOMO, LUMO enerji değerlerinden yola çıkılarak, **3** molekülünün elektronik reaktiflik parametreleri Tablo 4.18’de verilmiştir.

Tablo 4.18 (*E*)-4-Bromo-2-(((3,5-dimetilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**3**) bileşiğinin elektronik reaktiflik parametreleri

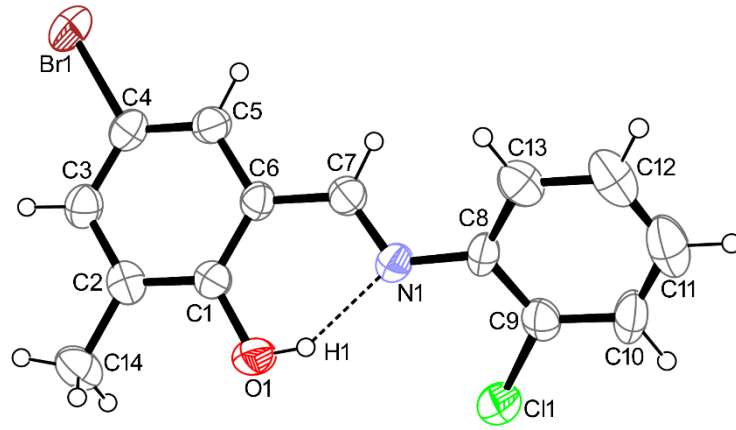
Bileşik Kodu	HOMO	LUMO	I	A	η	S	μ	χ	ω	N
3 (gaz fazı)	- 0,22112	- 0,07559	0,22112	0,07559	0,14553	6,87144	- 0,14836	0,14836	0,50971	1,96192
3 (DMSO)	- 0,21919	- 0,07111	0,21919	0,07111	0,14808	6,75311	- 0,14515	0,14515	0,49011	2,04037
3 (etanol)	- 0,22050	- 0,07143	0,22050	0,07143	0,14907	6,70826	- 0,14597	0,14597	0,48959	2,04254
3 (hekzan)	- 0,21923	- 0,07306	0,21923	0,07306	0,14617	6,84135	- 0,14615	0,14615	0,49991	2,00034
3 (kloroform)	- 0,21918	- 0,07165	0,21918	0,07165	0,14753	6,77828	- 0,14542	0,14542	0,49283	2,02909

Tablo 4.18 de yer alan diğer elektronegatiflik değerlerine bakıldığında ise **3** molekülü için kimyasal sertlik değeri(η) etanol çözücü ortamında en yüksek değeri almıştır. Kimyasal yumuşaklık(S) değeri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer gaz fazı içindir. Kimyasal potansiyel(μ) değerlerinde en yüksek değer DMSO çözücü ortamındayken

elektronegatiflik ölçüt değeri (X) en yüksek gaz fazı ortamında olmuştur. Elektrofilik indeks (ω) ve Nükleofilik indeks(N) değerleri incelendiğinde ise bu değerlendirme de, ω değerleri 0,8 den düşük olduğu için zayıf elektrofili, N değerleri ise yalnızca gaz fazı için 2,0 eV dan düşük, diğer çözücü ortamlarında 2,0 eV dan yüksek olduğu için orta nükleofil nükleofil denilebilir.

4.1.4. (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) Bileşiğinin İncelenmesi

4 kristalinin moleküler yapısı Şekil 4.13 de, kristal yapıya ait bazı veriler Tablo 4.19’da verilmiştir. 4 molekülünde aromatik halkalar arası dihedral açı 36,35 olup molekül oldukça düzlemsel değildir.



Şekil 4.13 (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiğinin kristal yapısının gösterimi

Tablo 4.19 (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiğinin kristal yapısına ait veriler

Kapalı Formül	C ₁₄ H ₁₁ BrClNO
Molekül Ağırlığı	324,59
Sıcaklık (K)	298
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2(1)
Birim hücre boyutları (Å, °)	a=12,2930(8) α =90 b=7,4894 β =104,092(10)

	c=14,9202 γ=90
Hacim (Å³)	1327,0
Z	4
Yoğunluk(hesaplanan) (Mg/m³)	1,6182
F₀₀₀	648,00
R1, wR2	0,0710; 0,1830
S	1,0110

4 molekülü için O1-H1 bağ uzunluğu 0,82 Å ve N1...H1 bağ uzunluğu 1,89 Å, N1...O1 uzunluğunun ise 2,617 Å bulunmuştur.

Tablo 4.20 (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ(D-H...A)	Symmetry
O1-H1...N1	0,82	1,89	2,6171	147	-
C12 ⁱⁱⁱ -H12 ⁱⁱⁱ ...Cl1	0,93	2,935	3,80	155,33	x, 1/2-y, -1/2+z
C12-H12...Cl ^{iv}	0,93	2,935	3,80	155,33	x, 1/2-y, 1/2+z
X...X		d(X-X)	θ(C1-X1...X2)	θ(X1...X2-C2)	
C9 ⁱ -Cl1 ⁱ ... Br1-C4		3,575	127,75	159,65	-1+x, y, z
C9-Cl1... Br1 ⁱⁱ -C4 ⁱⁱ		3,575	127,75	159,65	1+ x, y, z

4 molekülü için C7-N1 bağ uzunluğu 1.282(4) Å, O1-C1 bağ uzunluğu 1.364(0) Å, C6-C7 bağ uzunluğu 1.421(6) Å ve C1-C6 bağ uzunluğu 1.400(3) Å değerine sahiptir. Benzer Schiff bazları ile karşılaştırıldığında C7-N1 bağının çift bağ uzunluğunda ve O1-C1 bağının tek bağ uzunluğunda olduğu görülmektedir (Kargar, 2021). İncelenen parametrelerde yapının *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. 4 numaralı bileşiğin hesaplamalı bağ uzunlukları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.21’de verilmiştir. Elde edilen deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları birbiriyle uyum halindedir.

Tablo 4.21 (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiği için X-ışını ile hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

	X-Işını (Deneysel)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO(Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
N1-C7	1.282(4)	1.28756	1.28898	1.28851	1.28745	1.28806
O1-C1	1.364(0)	1.33807	1.34080	1.34581	1.33806	1.34077
C6-C7	1.421(6)	1.44882	1.45091	1.45153	1.44991	1.45072
C1-C2	1.3801	1.41073	1.41021	1.40879	1.41082	1.41022
C2-C3	1.4005	1.38894	1.39080	1.39120	1.38961	1.39040
C3-C4	1.3833	1.39948	1.39846	1.39807	1.39894	1.39866
C4-C5	1.3435	1.37751	1.37838	1.37886	1.37766	1.37819
C5-C6	1.4146	1.40845	1.40777	1.40749	1.40794	1.40774
C6-C1	1.400(3)	1.41783	1.41793	1.41615	1.41783	1.41736
N1-C8	1.3837	1.40061	1.40148	1.40241	1.40097	1.40163
C8-C9	1.3955	1.40598	1.40530	1.40512	1.40544	1.40518
C9-C10	1.3663	1.38907	1.38867	1.38883	1.38867	1.38873
C10-C11	1.3839	1.39237	1.39315	1.39314	1.39272	1.39312
C11-C12	1.3766	1.39271	1.39376	1.39360	1.39278	1.39333
C12-C13	1.3753	1.38951	1.38989	1.38999	1.38979	1.39005
C13-C8	1.4001	1.40390	1.40446	1.40427	1.40378	1.40400
C2-C14	1.5162	1.50489	1.50399	1.50416	1.50440	1.50437
C4-Br1	1.9029	1.91949	1.92642	1.92632	1.92320	1.92542
C9-Cl	1.7398	1.75459	1.76498	1.76473	1.75874	1.76229

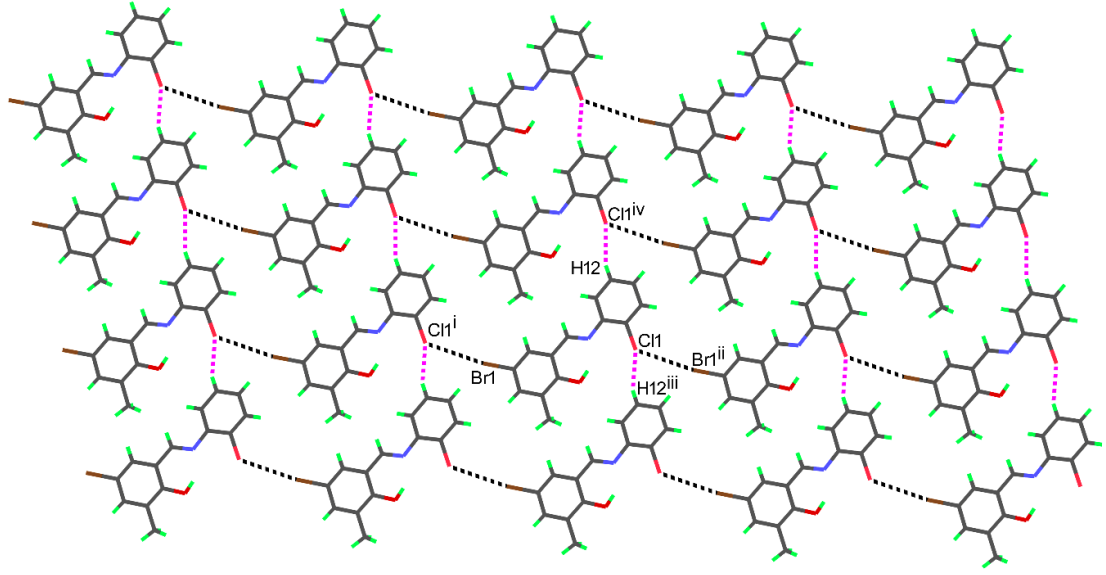
4 numaralı bileşiğin deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen bağ açıları ve diheral açıları Tablo 4.22’de ve Tablo 4.23’de verilmiştir. Bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu açıkça görölmektedir.

Tablo 4.22 (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları ($^{\circ}$)

Bağ Açıları	X-Işını (DeneySEL)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C7-N1-C8	121,30	121,37	121,39	121,04	121,24	121,14
C2-C1-C6	121,52	120,17	120,30	120,52	120,21	120,33
O1-C1-C2	117,95	117,67	118,08	117,88	117,84	117,88
Br1-C4-C5	118,80	119,95	119,74	119,69	119,83	119,74
N1-C8-C9	119,25	119,52	119,53	119,75	119,72	119,74
C8-C9-C1	116,47	119,74	119,49	119,59	119,57	119,53
C1-C9-C10	119,43	118,92	118,68	118,63	118,95	118,83

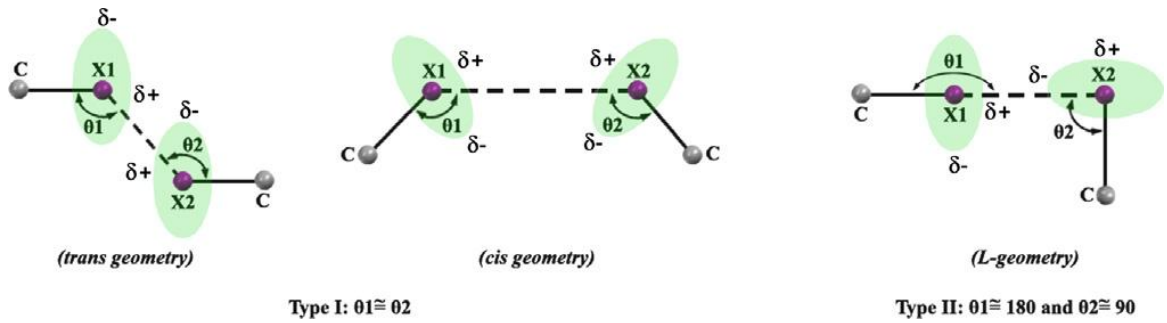
Tablo 4.23 (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları ($^{\circ}$)

Dihedral Aç	X-Işını (DeneySEL)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C8-N1-C7-C6	-117,16	-176,93	-179,87	-176,75	-176,59	-176,68
C7-N1-C8-C9	-145,38	-143,08	-145,15	-143,51	-140,96	-141,84
C7-N1-C8-C13	38,05	40,17	38,061	39,78	42,16	41,30
O1-C1-C2-C3	-178,79	-179,74	-179,67	-179,84	-179,56	-179,55
O1-C1-C2-C14	-178,96	0,11	0,24	0,07	0,39	0,37
C6-C1-C2-C3	1,00	0,09	0,24	0,07	0,33	0,33
N1-C8-C9-C1	2,71	2,75	2,88	3,06	2,72	2,80



Şekil 4.14 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) etkileşimleri C9-Cl1..Br1 ve C12-H12...Cl1

Süstitüenti klor olması durumunda moleküller arasında halojen halojen etkileşimleri görülmektedir. Halojen/halojen kontakları iki şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar Tip I ve Tip II olarak gösterilmektedir. Tip I etkileşimleri Şekil 4.15’de gösterildiği gibi cis ve trans olmak üzere iki farklı şekilde meydana gelebilir. Tip 2 ise L geometriye sahiptir. Tip I de Q1 ve Q2 açıları birbirine eşit veya yakınken, Tip 2 de Q1 180 derece Q2 ise 90 derece civarında olmaktadır (Hathwar, 2010 ve Kaştaş, 2019)



Şekil 4.15 TipI (cis and trans geometries) ve Tip II (L-geometry) olarak adlandırılan halojen/halojen etkileşimlerinin gösterimi (Kaştaş, 2019)

Yapılan kristalografik çalışmalar 4 nolu bileşikte halojen /halojen kontakları bulunmaktadır. Halojen halojen atomları klor ve brom atomları ile gerçekleşmektedir. Cl1/Br1 atomları arasındaki mesafe 3,575 Å ve Q1 ve Q2 açıları sırasıyla 127,75 ve 159,65 derecedir. Bu açılar bileşiğin Tip 1 cis geometride düzenlendiğini göstermektedir. 4 nolu bileşik halojen atomları olan Cl ve Br atomları [100] doğrultusu boyunca halojen...halojen etkileşime girerek 1D yapıyı oluşturur. Klor atomu ve C-H etkileşimleri 2D yapının oluşumunda rol oynarlar. Bu moleküller arası etkileşimler 26 üyeli bir halkanın oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 4.14).

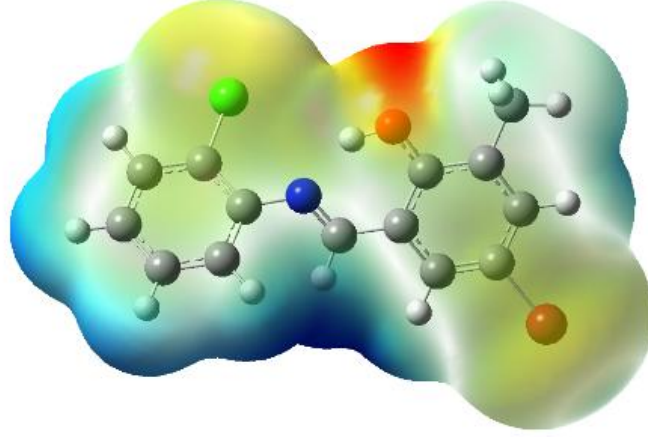
Hesaplamalı yöntemlerle 4 molekülünün gaz fazı, DMSO, etanol, hekzan ve kloroform da multiken yük analizi yapılmıştır. 4 molekülünün yük analiz sonuçları Tablo 4.24'de verilmiştir.

Tablo 4.24 (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) kısmi yük değerleri

	GazFazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
O1	-0,354	-0,372	-0,401	-0,359	-0,372
H1	0,282	0,278	0,290	0,280	0,281
C1	0,237	0,228	0,236	0,235	0,233
C6	-0,201	-0,236	-0,233	-0,212	-0,223
C7	0,242	0,268	0,267	0,250	0,259
N	-0,478	-0,498	-0,491	-0,482	0,259
C8	0,225	0,226	0,221	0,221	0,221
C9	-0,231	-0,244	-0,242	-0,233	-0,238
Cl	-0,054	-0,089	-0,088	-0,066	-0,079

Bu sonuçlara göre O, C6, N, C9 ve Cl atomlarının mulliken yükleri gaz fazında ve çözücü fazlarında negatif değer aldığı görülmüştür. En yüksek negatif değeri ise N atomunun aldığı görülmüştür.

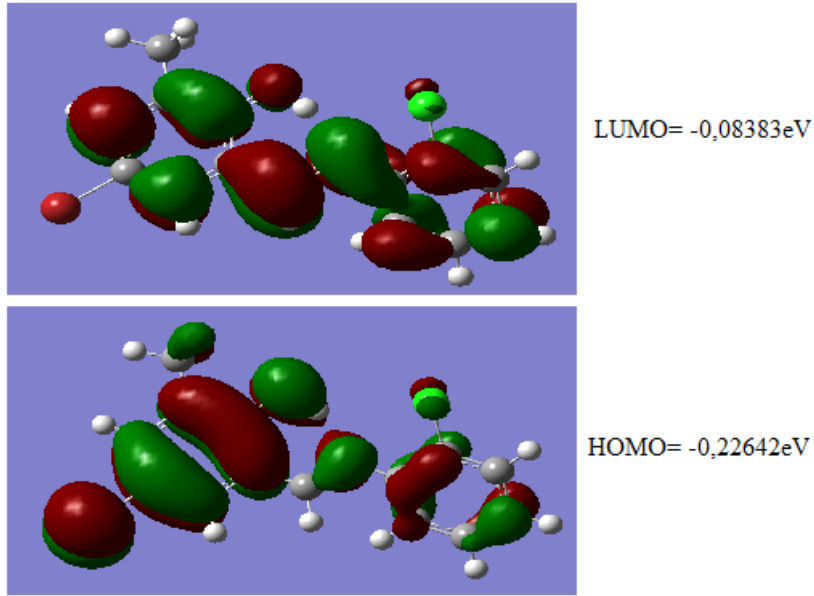
4 molekülünün mep haritası Şekil 4.16'da gösterilmiştir. 4 molekülü yapısının moleküllerelektrostatik potansiyeli $-3,414 e^{-2}$ ile $+3,414 e^{-2}$ arasında değişmektedir.



Şekil 4.16 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (4) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası

MEP haritasını incelediğimizde oksijen ve azot bulunan bölgenin daha kırmızı olduğu görülmüştür. Bu elektronca en zengin bölge olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, azot ve oksijen atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektron çiftleridir ve nükleofilik bölgeyi gösterir.

4 molekülünün gaz fazı ve çözücü fazlarında HOMO ve LUMO enerji değerleri hesaplanmıştır. 4 molekülü için HOMO ve LUMO enerji değerleri ve orbitallerin şekilleri Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (**4**) bileşiğinin molekül orbital yüzeyleri

Ayrıca HOMO, LUMO enerji değerlerinden yola çıkılarak, **4** numaralı bileşiğinin elektronik reaktivlik parametreleri Tablo 4.25’de verilmiştir.

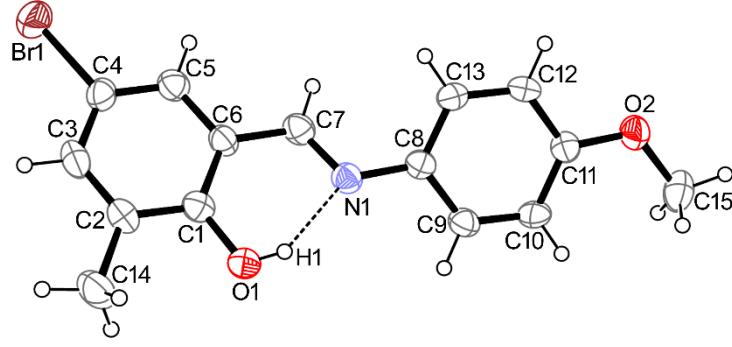
Tablo 4.25 (*E*)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (**4**) bileşiğinin elektronegatiflik parametresi

Bileşik Kodu	HOMO	LUMO	I	A	η	S	μ	χ	ω	N
4 (gaz fazı)	- 0,22642	- 0,08383	0,22642	0,08383	0,14259	7,01311	- 0,15513	0,15513	0,54395	1,83839
4 (DMSO)	- 0,22292	- 0,07609	0,22292	0,07609	0,14683	6,81060	- 0,14951	0,14951	0,50911	1,96422
4 (etanol)	- 0,22442	- 0,07614	0,22442	0,07614	0,14828	6,74400	- 0,15028	0,15028	0,50674	1,97338
4 (hekzan)	- 0,22444	- 0,07934	0,22444	0,07934	0,14510	6,89180	- 0,15189	0,15189	0,52340	1,91059
4 (kloroform)	- 0,22363	- 0,07697	0,22363	0,07697	0,14666	6,81849	- 0,15030	0,15030	0,51241	1,95156

Tablo 4.25 de yer alan diğer elektronegatiflik değerlerine bakıldığında ise **4** molekülü için kimyasal sertlik değeri(η) etanol çözücü ortamında en yüksek değeri almıştır. Kimyasal yumuşaklık(S) değeri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer gaz fazı içindir. Kimyasal potansiyel(μ) değerlerinde en yüksek değer DMSO çözücü ortamındayken elektronegatiflik ölçüt değeri (X) en yüksek gaz fazı ortamında olmuştur. Elektrofilik indeks (ω) ve Nükleofilik indeks(N) değerleri incelendiğinde ise bu değerlendirme de, ω değerleri 0,8 den düşük olduğu için zayıf elektrofil, N değerleri 2,0 eV dan düşük olduğu için zayıf nükleofil denilebilir.

4.1.5. (E)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) Bileşiğinin İncelenmesi

5 kristalinin moleküler yapısı Şekil 4.18’de , kristal yapıya ait bazı veriler Tablo 4.26’da verilmiştir. 5 molekülünde aromatik halkalar arası dihedral açı 28,40 olup molekül oldukça düzlemsellikten sapmıştır.



Şekil 4.18 (E)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) molekül yapısı

Tablo 4.26 (E)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğinin kristal yapısına ait verileri

Kapalı Formül	C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₂
Molekül Ağırlığı	320,17
Sıcaklık (K)	298
Kristal Sistemi	Multiplicity
Uzay Grubu	P212121
Birim hücre boyutları (Å, °)	a=5,0126(4) α=90 b=11,2146(6)β=90 c=24,7755(14) γ=90
Hacim (Å ³)	1392,688
Z	4
Yoğunluk(hesaplanan) (Mg/m ³)	1,5270
F ₀₀₀	648,00
R1, wR2	0,044; 0,084
S	0,886

5 molekül için O1-H1 bağ uzunluğu 0,78(5) Å ve N1...H1 bağ uzunluğu 1,91(5) Å, N1...O1 uzunluğunun ise 2,598(6) Å bulunmuştur.

Tablo 4.27 (E)-4- Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ(D-H...A)	Symmetry
O1-H1...N1	0.78(5)	1.91(5)	2.598(6)	147(4)	-
C7 ⁱ -H7 ⁱ ...O2	0.93	2.661	3.494	149,40	1-x, 1/2 +y, 1/2-z
C7-H7...O2 ⁱⁱ	0.93	2.661	3.494	149,40	1-x, -1/2 +y, 1/2-z
C-H...Cg		d(H-Cg)	θ(C-H...Cg)		C-H...Cg
C15-H15C...Cg2 ⁱⁱⁱ		2.711	150.15		1+x, y, z
C15 ^{iv} -H15C ^{iv} ...Cg2		2.711	150.15		iv: -1+x, y, z

5 molekül için C7-N1 bağ uzunluğu 1.282(6)Å, O1-C1 bağ uzunluğu 1.334(6)Å, C6-C7 bağ uzunluğu 1.443(7) Å ve C1-C6 bağ uzunluğu 1.407(6)Å değerine sahiptir. Benzer Schiff bazları ile karşılaştırıldığında C7-N1 bağının çift bağ uzunluğunda ve O1-C1 bağının tek bağ uzunluğunda olduğu görülmektedir(Kargar, 2021). İncelen parametreler yapının *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. 5 numaralı bileşiğin hesaplamalı bağ uzunlukları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.28’de verilmiştir. Elde edilen deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları birbiriyle uyum halindedir.

Tablo 4.28 (E)-4-Bromo-2-(((2-klorofenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

	X-Işını (Deneysel)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
N1-C7	1.282(6)	1.28790	1.28903	1.28851	1.28786	1.28832
O1-C1	1.334(6)	1.34036	1.34196	1.34752	1.33999	1.45331
C6-C7	1.443(7)	1.45167	1.45377	1.45408	1.45249	1.45331
C1-C2	1.396(7)	1.40956	1.40958	1.40815	1.40951	1.40916
C2-C3	1.366(7)	1.39004	1.39191	1.39227	1.39066	1.39144
C3-C4	1.382(7)	1.39814	1.39741	1.39698	1.39769	1.39751

C4-C5	1.357(7)	1.37865	1.37943	1.37981	1.37881	1.37929
C5-C6	1.396(7)	1.40725	1.40693	1.40682	1.40705	1.40702
C6-C1	1.407(6)	1.41726	1.41780	1.41613	1.41761	1.41718
N1-C8	1.418(6)	1.40719	1.40808	1.40888	1.40696	1.40798
C8-C9	1.384(7)	1.39718	1.39867	1.39857	1.39780	1.39834
C9-C10	1.361(7)	1.39210	1.39264	1.39272	1.39193	1.39240
C10-C11	1.389(7)	1.39815	1.39954	1.39846	1.39859	1.39897
C11-C12	1.368(7)	1.40176	1.40429	1.40311	1.40261	1.40326
C12-C13	1.371(7)	1.38358	1.38405	1.38436	1.38353	1.38398
C13-C8	1.392(6)	1.40658	1.40738	1.40704	1.40693	1.40712
C2-C14	1.513(7)	1.50511	1.50441	1.50444	1.50460	1.50459
C4-Br1	1.902(5)	1.92075	1.92772	1.92757	1.92479	1.92690
C11-O2	1.362(6)	1.36103	1.35702	1.36209	1.35881	1.35906
O2-C15	1.434(6)	1.42144	1.43069	1.43181	1.42446	1.42804

5 numaralı bileşimin deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen bağ açıları ve diheral açıları Tablo 4.29’da ve Tablo 4.30’da verilmiştir. Bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu açıkça görülmektedir.

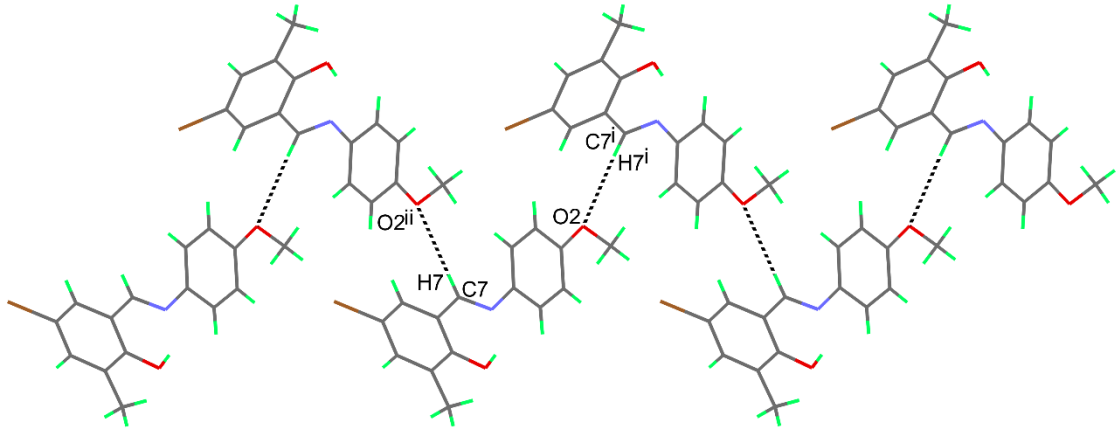
Tablo 4.29 (E)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları ($^{\circ}$)

Bağ Açıları	X-ışını (Deneysel)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C7-N1-C8	121.0(4)	121,93	122,48	122,18	122,41	122,31
C2-C1-C6	120.4(4)	120,31	120,41	120,59	120,34	120,44
O1-C1-C2	117.9(4)	117,92	121,31	118,08	118,05	118,06
Br1-C4-C5	119.7(4)	119,83	119,63	119,62	119,76	119,68
N1-C8-C9	118.1(4)	117,85	117,43	117,51	117,60	117,58
C10-C11-O2	125.3(4)	124,88	124,74	124,68	124,85	124,81
C11-O2-C15	117.4(4)	118,86	118,35	118,49	118,59	118,59

Tablo 4.30 (E)-4- Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan dihedral açıları ($^{\circ}$)

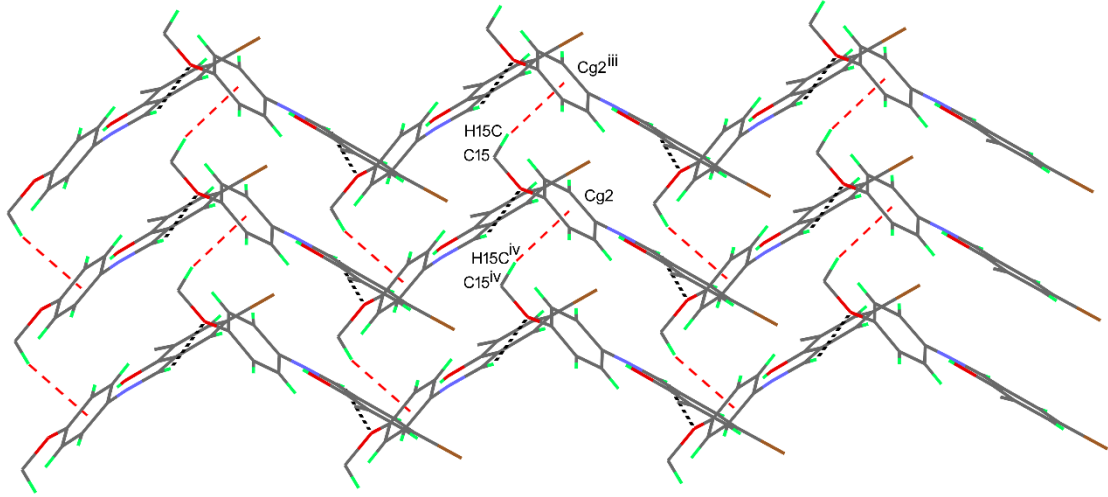
Dihedral Açı	X-ışını (Deneysel)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO(Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C8-N1-C7-C6	-175.6(4)	-177,65	-178,57	-178,66	-178,20	-178,35
C7-N1-C8-C9	-156.5(5)	-151,43	-156,97	-155,72	-153,65	-154,45
C7-N1-C8-C13	27.8(7)	30,47	24,43	25,80	27,98	27,13
O1-C1-C2-C3	-179.0(5)	-179,88	-179,79	179,96	-179,71	-179,76
O1-C1-C2-C14	2.4(7)	0,10	0,06	-0,23	0,0	-0,04
C6-C1-C2-C3	0.5(8)	0,10	0,11	-0,10	0,06	0,04
N1-C8-C9-C10	-177.6(4)	179,53	179,34	179,34	179,24	179,26
C10-C11-O2-C15	1.0(7)	0,29	1,35	0,61	0,10	0,32
C12-C11-O2-C15	179.7(4)	179,50	179,30	179,96	179,42	179,66

5 bileşiğinin 1D yapısı O2 ve imino hidrojeni etkileşimleri ile [010] doğrultusu boyunca zikzak oluşturacak şekilde ilerliyor (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 (E)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğinin 1D yapısı

5 bileşiğinde C-H...Cg2 etkileşimleri 2D yapıyı oluşturmada etkilidir. Alifatik metil grubu C15-H15C ile aromatic halka (Cg2) arasında C-H... π etkileşimleri bulunmaktadır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 (E)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) Moleküller arası π etkileşimi

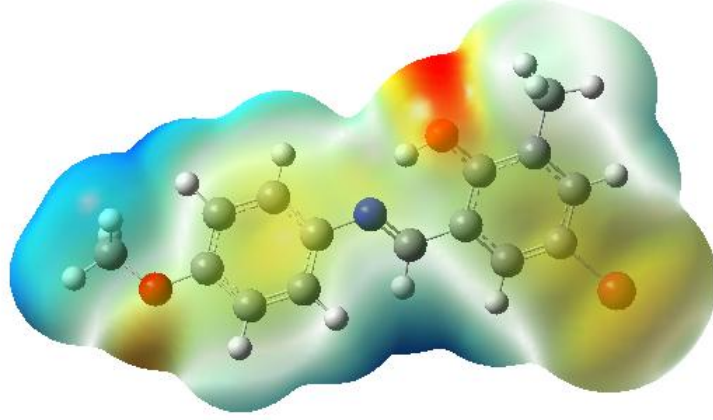
Hesaplama yöntemleri ile 5 molekülünün gaz fazı, DMSO, etanol, hekzan ve kloroformda multiken yük analizi yapılmıştır. 5 molekülünün yük analiz sonuçları Tablo 4.31’de verilmiştir.

Tablo 4.31 (E)-4-Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğin kısmi yük değerleri

	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
O1	-0,363	-0,379	-0,41	-0,369	-0,381
H1	0,268	0,268	0,283	0,268	0,271
C1	0,233	0,224	0,23	0,231	0,228
C6	-0,197	-0,23	-0,226	-0,207	-0,217
C7	0,238	0,251	0,251	0,242	0,246
N	-0,483	-0,495	-0,491	-0,488	-0,49
C8	0,098	0,082	0,080	0,096	0,088
C9	-0,059	-0,096	-0,091	-0,070	-0,082
O2	-0,345	-0,356	-0,380	-0,349	-0,358

Bu sonuçlara göre O, C6, N, C9 ve O2 atomlarının multiken yükleri gaz fazında ve çözücü fazlarında negatif değer aldığı görülmüştür. En yüksek negatif değeri ise N atomunun aldığı görülmüştür.

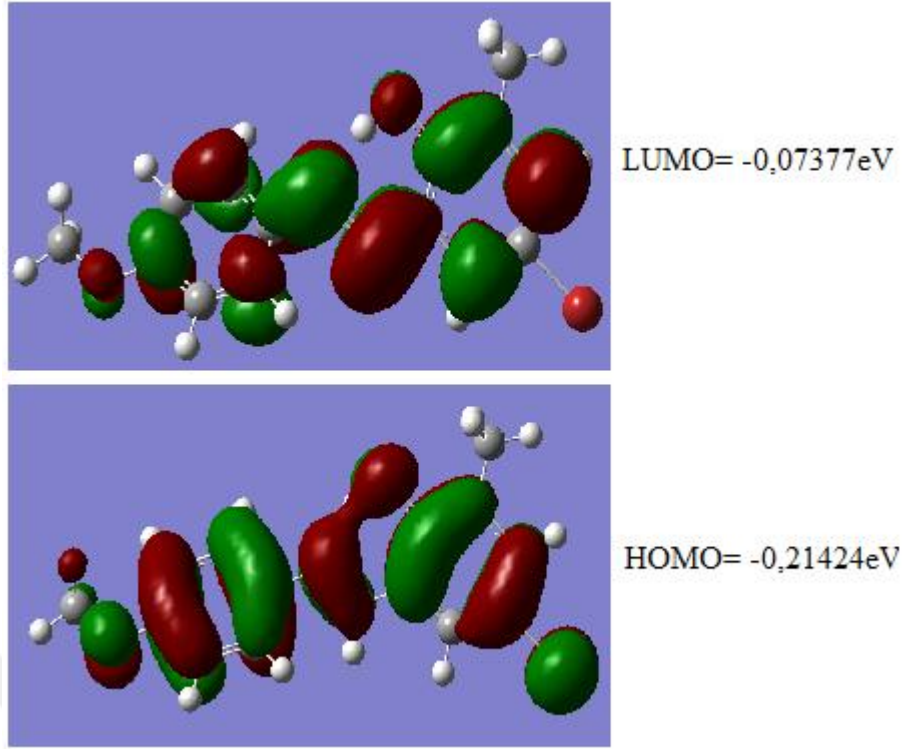
5 molekülünün mepharitası Şekil 4.21’de gösterilmiştir. **5** molekülü yapısının moleküler elektrostatik potansiyeli-3,427 e⁻² ile +3,427 e⁻² arasında değişmektedir.



Şekil 4.21 (E)-4- Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (**5**) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası

MEP haritasını incelediğimizde oksijen ve azot bulunan bölgenin daha kırmızı olduğu görülmüştür. Bu elektronca en zengin bölge olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, azot ve oksijen atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektron çiftleridir ve nükleofilik bölgeyi gösterir.

5 molekülünün gaz fazı ve çözücü fazlarında HOMO ve LUMO enerji değerleri hesaplanmıştır. **5** molekülü için HOMO ve LUMO enerji değerleri ve orbitallerin şekilleri Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



Şekil 4.22 (E)-4- Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiğinin moleküler orbital yüzeyleri

Ayrıca HOMO, LUMO enerji değerlerinden yola çıkılarak, 5 molekülünün elektronik reaktivlik parametreleri Tablo 4.32’de verilmiştir.

Tablo 4.32 (E)-4- Bromo-2-(((4-metoksifenil)imino)metil)-6-metilfenol (5) bileşiği elektronegatiflik parametreleri

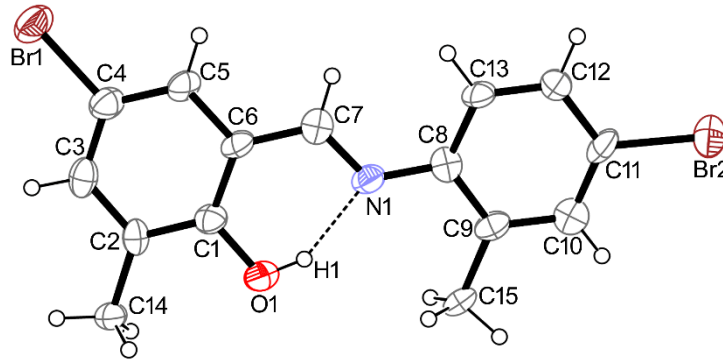
Bileşik Kodu	HOMO	LUMO	I	A	η	S	μ	χ	ω	N
5(gaz fazı)	-0,21424	-0,07377	0,21424	0,07377	0,14047	7,11896	-0,14401	0,14401	0,51258	1,95090
5 (DMSO)	-0,20982	-0,06962	0,20982	0,06962	0,14020	7,13267	-0,13972	0,13972	0,49829	2,00687
5 (etanol)	-0,21158	-0,07021	0,21158	0,07021	0,14137	7,07364	-0,14090	0,14090	0,49832	2,00674
5 (hekzan)	-0,21141	-0,07119	0,21141	0,07119	0,14022	7,13165	-0,14130	0,14130	0,50385	1,98471
5 (kloroform)	-0,21050	-0,06999	0,21050	0,06999	0,14051	7,11693	-0,14025	0,14025	0,49906	2,00378

Tablo 4.32 de yer alan diğer elektronegatiflik değerlerine bakıldığında ise 5 molekülü için kimyasal sertlik değeri(η) etanol çözücü ortamında en yüksek değeri almıştır. Kimyasal yumuşaklık(S) değeri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer DMSO çözücü ortamı içindir. Kimyasal potansiyel(μ) değerlerinde en yüksek değer DMSO çözücü ortamındayken, elektronegatiflik ölçüt değeri (X) en yüksek gaz fazı ortamında olmuştur. Elektrofilik indeks (ω) ve Nükleofilik indeks(N) değerleri incelendiğinde ise bu değerlendirme de, ω değerleri 0,8 den düşük olduğu için zayıf elektrofil, N değerleri gaz fazı ve hekzan çözücü ortamlarında 2,0 eV dan düşük olduğu için zayıf nükleofil, DMSO, etanol ve kloroform çözücü ortamları için orta nükleofil denilebilir.

4.1.6. (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6)

Bileşiğinin İncelenmesi

6 kristalinin moleküler yapısı Şekil 4.23’de, kristal yapıya ait bazı veriler Tablo 4.33’de verilmiştir. 6 molekülünde aromatik halkalar arası dihedral açı 6,14 olup molekül oldukça düzlemseldir.



Şekil 4.23 (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6)
Molekül yapısı

Tablo 4.33 (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiminin kristal yapısına ait verileri

Kapalı Formül	C ₁₅ H ₁₃ Br ₂ NO
Molekül Ağırlığı	383,06
Sıcaklık (K)	298
Kristal Sistemi	
Uzay Grubu	P212121
Birim hücre boyutları (Å, °)	a=4,5202(2) α=90 b=11,8286(7) β=90 c=26,5816(14) γ=90
Hacim (Å ³)	1421,26(13)
Z	4
Yoğunluk(hesaplanan) (Mg/m ³)	1,7902
F ₀₀₀	752,0
R1, wR2	0,0988; 0,3037
S	1,0580

6 molekül için O1-H1 bağ uzunluğu 0,82 Å ve N1...H1 bağ uzunluğu 1,83 Å, N1...O1 uzunluğunun ise 2,573 Å bulunmuştur. Tautomerik hidrojenin oksijen üzerinde bulunması yapının *fenol-imin* formunda olduğunun kanıtlarından birisidir. Bu uzunluklar literatürdeki değerlerle uyumluluk gösterir.

Tablo 4.34 (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) kristaline ait moleküler etkileşim geometrisi

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	θ(D-H...A)	Symmetry
O1-H1...N1	0.82	1.83	2.5738	150	-
C15 ⁱ -H15C ⁱ ...O1	0.96	2.628	3.412	139,10	1+x, y, z
C15-H15C...O1 ⁱⁱ	0.96	2.628	3.412	139,10	-1+x, y, z

6 molekül için C7-N1 bağ uzunluğu 1.3047 Å, O1-C1 bağ uzunluğu 1.3611Å, C6-C7 bağ uzunluğu 1.4384Å ve C1-C6 bağ uzunluğu 1.4204Å değerine sahiptir. Benzer Schiff bazları ile karşılaştırıldığında C7-N1 bağının çift bağ uzunluğunda ve O1-C1 bağının tek bağ uzunluğunda olduğu görülmektedir (Kargar, 2021). İncelenen parametreler yapının *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. 6 numaralı

bileşğin hesaplamalı bağ uzunlukları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.35’de verilmiştir. Elde edilen deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları birbiriyle uyum halindedir.

Tablo 4.35 (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

	X-Işını (Deneysel)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
N1-C7	1.3047	1.28824	1.28859	1.28800	1.28802	1.28808
O1-C1	1.3611	1.34022	1.34120	1.34653	1.33945	1.34172
C6-C7	1.4384	1.45026	1.45246	1.45314	1.45115	1.45216
C1-C2	1.3689	1.40961	1.40990	1.40850	1.40989	1.40957
C2-C3	1.4066	1.38948	1.39104	1.39147	1.38992	1.39062
C3-C4	1.3837	1.39897	1.39820	1.39780	1.39873	1.39848
C4-C5	1.3899	1.37810	1.37894	1.37957	1.37833	1.37889
C5-C6	1.4005	1.40798	1.40740	1.40720	1.40792	1.40774
C6-C1	1.4204	1.41721	1.41753	1.41622	1.41751	1.41722
N1-C8	1.4020	1.40725	1.40742	1.40751	1.40679	1.40701
C8-C9	1.3919	1.41144	1.41211	1.41221	1.41197	1.41222
C9-C10	1.4076	1.39457	1.39598	1.39603	1.39488	1.39548
C10-C11	1.3940	1.39188	1.39152	1.39147	1.39156	1.39154
C11-C12	1.3805	1.38881	1.38886	1.38894	1.38871	1.38887
C12-C13	1.3587	1.39059	1.39148	1.39145	1.39085	1.39131
C13-C8	1.3889	1.40055	1.40090	1.40079	1.40074	1.40086
C9-C15	1.5060	1.50732	1.50592	1.50605	1.50655	1.50633
C2-C14	1.4967	1.50494	1.50388	1.50413	1.50412	1.50412
C4-Br1	1.8857	1.91928	1.92672	1.92656	1.92297	1.92536
C11-Br2	1.8791	1.91734	1.92544	1.92546	1.92138	1.92404

6 numaralı bileşiğin deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen bağ açıları ve diheral açıları Tablo 4.36 ve Tablo 4.37’de verilmiştir. Bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu açıkça görülmektedir.

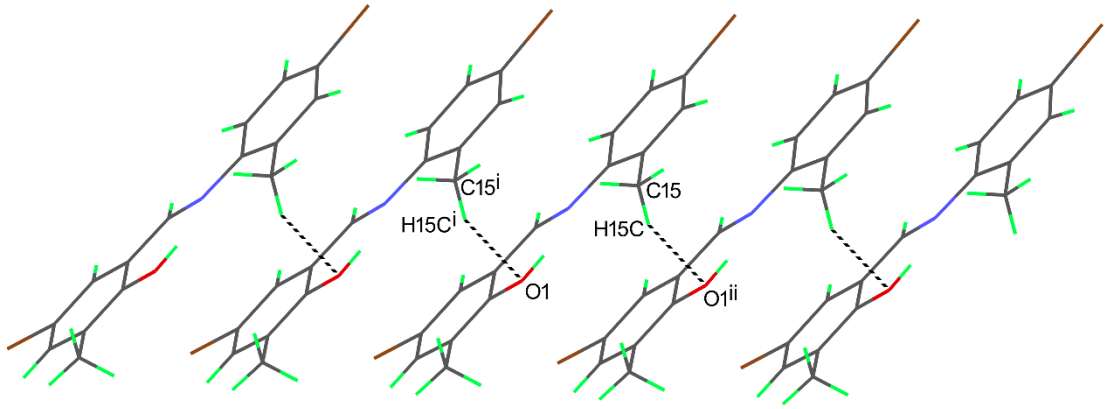
Tablo 4.36 (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiği için X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları (°)

Bağ Açıları	X-ışını (Deneysel)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C7-N1-C8	123.54	121,44	121,59	121,66	121,86	121,89
C2-C1-C6	123.43	120,31	120,37	120,56	120,33	120,42
O1-C1-C2	117.57	117,88	118,13	117,97	117,97	117,96
Br1-C4-C5	119.12	119,93	119,73	119,71	119,88	119,80
N1-C8-C9	116.38	118,07	117,91	117,84	117,85	117,77
C8-C9-C15	121.16	120,85	121,02	121,06	120,92	120,98
C10-C11-Br2	117.96	119,33	119,08	119,07	119,19	119,11

Tablo 4.37 (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (6) bileşiği X-ışını ile okunan ve hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan diheral açıları (°)

Dihedral Açı	X-ışını (Deneysel)	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
C8-N1-C7-C6	179.87	-177,24	-177,11	-177,74	-177,44	-177,64
C7-N1-C8-C9	-175.62	-142,90	-143,56	-143,82	-143,54	-143,75
C7-N1-C8-C13	11.01	39,73	39,17	38,94	39,00	38,89
O1-C1-C2-C3	178.37	0,07	-179,87	-179,90	-179,83	-179,84
O1-C1-C2-C14	-1.84	-179,85	0,04	0,04	-0,08	-0,04
C6-C1-C2-C3	2.39	0,15	0,19	0,06	0,06	0,04
N1-C8-C9-C15	3.42	1,46	1,16	1,73	39,00	1,53
C9-C10-C11-Br2	177.15	179,42	179,30	179,34	179,31	179,33
N1-C8-C13-C12	176.01	178,70	178,26	178,35	178,59	178,45

6 bileşiminde süstitüent olarak imino grubuna göre *orto* pozisyonunda metil grubu ve *para* pozisyonunda brom atomu bulunmaktadır. Moleküller arası etkileşimler incelendiğinde klor atomunun aksine brom atomlarının halojen halojen etkileşimi vermediği ve moleküller arası etkileşimlerde rol almadığı görülmektedir. **6** bileşiminin 1D yapısı [100] doğrultusu boyunca C-H...O etkileşimleri ile meydana gelmektedir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24 (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**6**) bileşiminin moleküller arası π etkileşimi

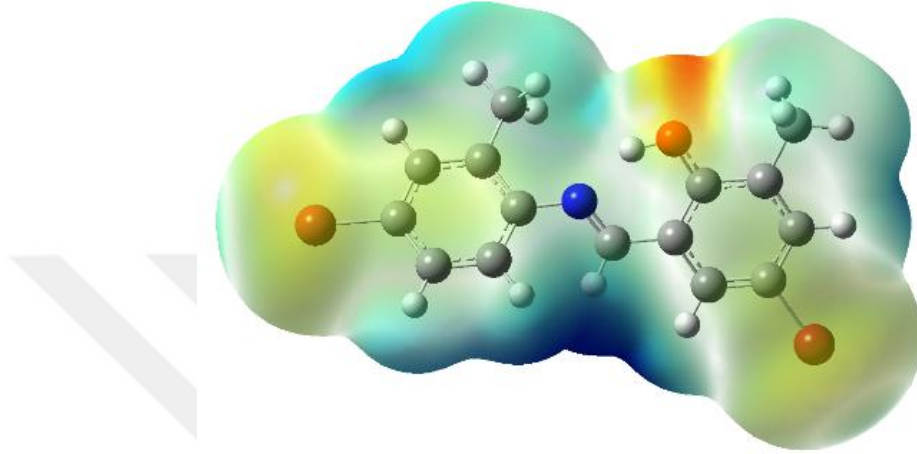
Hesaplamalı yöntemlerle **6** molekülünün gaz fazı, DMSO, etanol, hekzan ve kloroform da mulliken yük analizi yapılmıştır. **6** molekülünün yük analiz sonuçları Tablo 4.38’de verilmiştir.

Tablo 4.38 (E)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**6**) için kısmi yük değerleri

	Gaz Fazı (Teorik)	DMSO (Teorik)	Etanol (Teorik)	Hekzan (Teorik)	Kloroform (Teorik)
O1	-0,360	-0,374	-0,405	-0,364	-0,376
H1	0,274	0,276	0,292	0,275	0,279
C1	0,23	0,224	0,292	0,275	0,279
C6	-0,197	-0,233	-0,229	-0,208	-0,219
C7	0,231	0,257	0,255	0,239	0,247
N	-0,493	-0,503	-0,499	-0,498	-0,500
C8	0,111	0,103	0,102	0,111	0,108
C9	-0,088	-0,1	-0,099	-0,091	-0,096
X(CH ₃)	-0,223	-0,242	-0,241	-0,230	-0,236

Elde edilen verilere göre O, C6, N, C9 ve X(C15) atomlarının mulliken yükleri gaz fazında ve çözücü fazlarında negatif değer aldığı görülmüştür. En yüksek negatif değeri ise N atomunun aldığı görülmüştür.

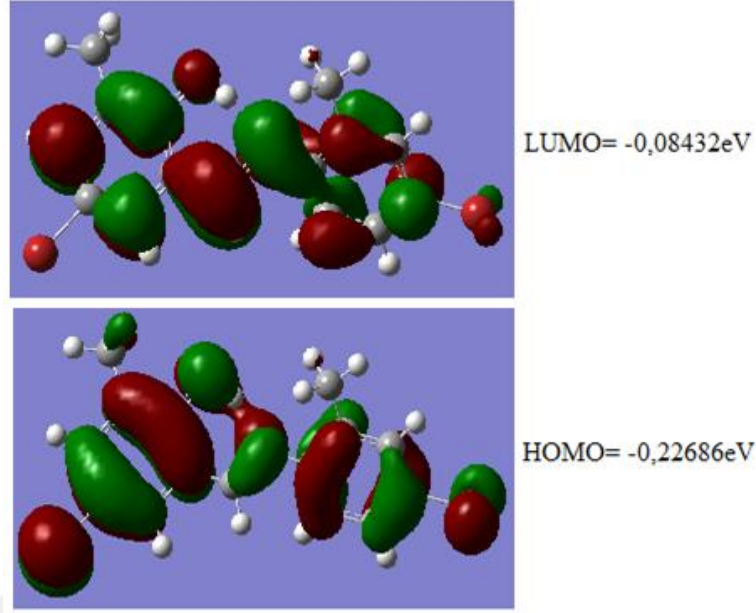
6 molekülünün mep haritası Şekil 4.25’de gösterilmiştir. **6** molekülü yapısının moleküler elektrostatik potansiyeli $-3,383 e^{-2}$ ile $+3,383 e^{-2}$ arasında değişmektedir.



Şekil 4.25 (*E*)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**6**) bileşiğinin gaz fazında elde edilen MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyeli) haritası

MEP haritasını incelediğimizde oksijen ve azot bulunan bölgenin daha kırmızı olduğu görülmüştür. Bu elektronca en zengin bölge olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, azot ve oksijen atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektron çiftleridir ve nükleofilik bölgeyi gösterir.

6 molekülünün gaz fazı ve çözücü fazlarında HOMO ve LUMO enerji değerleri hesaplanmıştır. **6** molekülü için HOMO ve LUMO enerji değerleri ve orbitallerin şekilleri Şekil 4.26’da gösterilmiştir.



Şekil 4.26 (*E*)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**6**) bileşiğinin molekül orbital yüzeyleri

Ayrıca HOMO, LUMO enerji değerlerinden yola çıkılarak, **6** molekülü için elektronik reaktivlik parametreleri Tablo 4.39’da verilmiştir.

Tablo 4.39 (*E*)-4-Bromo-2-(((4-bromo-2-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**6**) bileşiğinin elektronegatiflik parametreleri

Bileşik Kodu	HOMO	LUMO	I	A	η	S	μ	χ	ω	N
6 (gaz fazı)	- 0,22686	- 0,08432	0,22686	0,08432	0,14254	7,01557	- 0,15559	0,15559	0,54578	1,83225
6 (DMSO)	- 0,22057	- 0,07371	0,22057	0,07371	0,14686	6,80921	- 0,14714	0,14714	0,50095	1,99619
6 (etanol)	- 0,22174	- 0,07430	0,22174	0,07430	0,14744	6,78242	- 0,14802	0,14802	0,50197	1,99216
6 (hekzan)	- 0,22355	- 0,07975	0,22355	0,07975	0,14380	6,95410	- 0,15165	0,15165	0,52729	1,89647
6 (kloroform)	- 0,22174	- 0,07622	0,22174	0,07622	0,14552	6,87191	- 0,14898	0,14898	0,51189	1,95355

Tablo 4.39 da yer alan diğer elektronegatiflik değerlerine bakıldığında ise **6** molekülü için kimyasal sertlik değeri(η) etanol çözücü ortamında en yüksek değeri almıştır. Kimyasal yumuşaklık(S) değeri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer gaz fazı içindir. Kimyasal potansiyel(μ) değerlerinde en yüksek değer DMSO çözücü ortamındayken

elektronegatiflik ölçüt değeri (X) en yüksek gazı fazı ortamında olmuştur. Elektrofilik indeks (ω) ve Nükleofilik indeks(N) değerleri incelendiğinde ise bu değerlendirme de, ω değerleri 0,8 den düşük olduğu için zayıf elektrofil, N değerleri 2,0 eV dan düşük olduğu için zayıf nükleofil denilebilir.

4.2. Spektroskopik Analiz

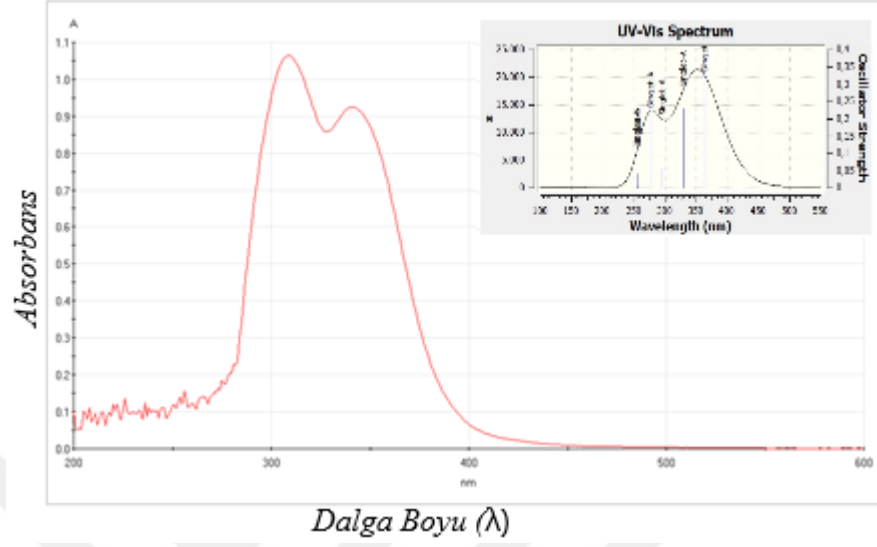
Spektroskopik analiz başlığı altında yer alan bu bölümde UV-Vis, FT-IR H^1 -NMR ve C^{13} -NMR spektrumları incelenmiştir. Çeşitli çözücüler içerisinde alınan spektrumlar ile bileşiklerin farklı dielektrik sabitlerine sahip çözücü ortamında yapılarının aydınlatılması yapılmıştır. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile hesaplamalı verilerden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış, birbirleri ile olan uyumları ve hesaplamalı çalışmaların deneyselden elde edilen sonuçlara yakınlığının bulunması amaçlanmıştır.

4.2.1. UV-Vis analizi

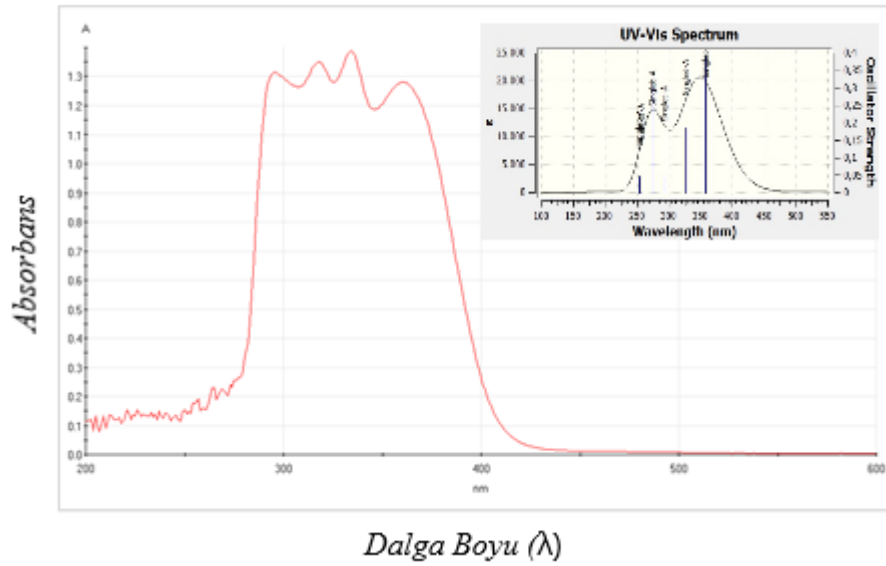
Orto-hidroksi Schiff bazları apolar çözücüler içerisinde sadece *fenol-imin* formunda bulunurken çözücü polarlığının artması, *keto-amin* formunun kararlılığını artırdığı için tautomerik dengenin meydana gelmesine neden olmaktadır. Özellikle hidrojen bağı yapabilen çözücüler *keto-amin* formunu daha kararlı kıldığı için UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında kolaylıkla *keto-amin* formu gözlenir. *o*-Hidroksi Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarında *fenol-imin* formu 400 nm altında absorpsiyon verirken, *keto-amin* formunun absorpsiyonu 400 nm üzerinde görülmektedir (Abbas,1996, Dziembowska 2001; Kaştaş 2017).

Sentezlediğimiz bileşiklerde çözücü içerisinde tautomerik dengenin olup olmadığını araştırmak için farklı özelliklere sahip dört çözücü seçilmiş ve bu çözücüler içerisinde UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Düşük polaritesi nedeni ile hekzan (1,9 ϵ), kloroform (4,8 ϵ), hidrojen bağı yapıcı olması sebebiyle etil alkol (24,3 ϵ) ve yüksek polariteye sahip olması nedeniyle DMSO (47 ϵ) kullanılmıştır.

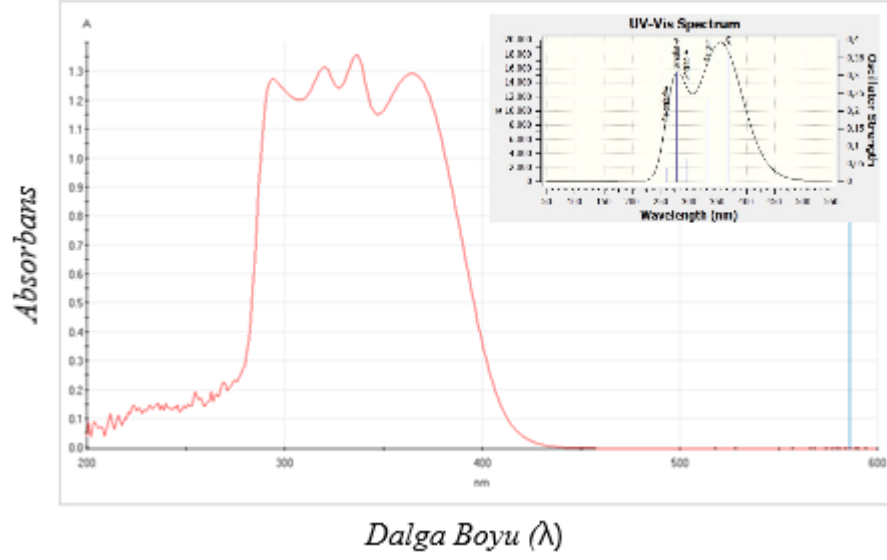
Deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen (*E*)-4-Bromo-2-(((2-bromo-4-metilfenil)imino)metil)-6-metilfenol (**1**) bileşiminin UV-Vis spektroskopi sonuçları Şekil 4.27, 28, 23 ve 30 da yer almaktadır.



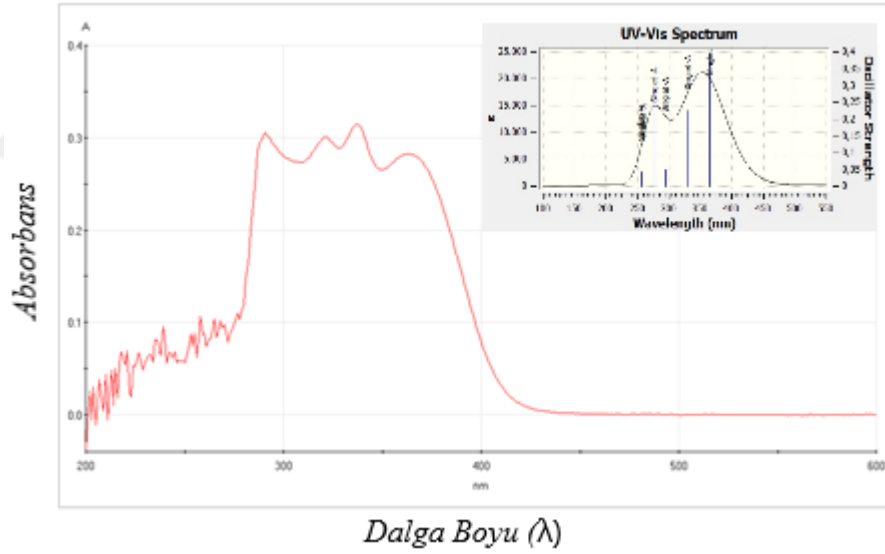
Şekil 4.27 **1** bileşiminin DMSO çözücüsü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.28 **1** bileşiminin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



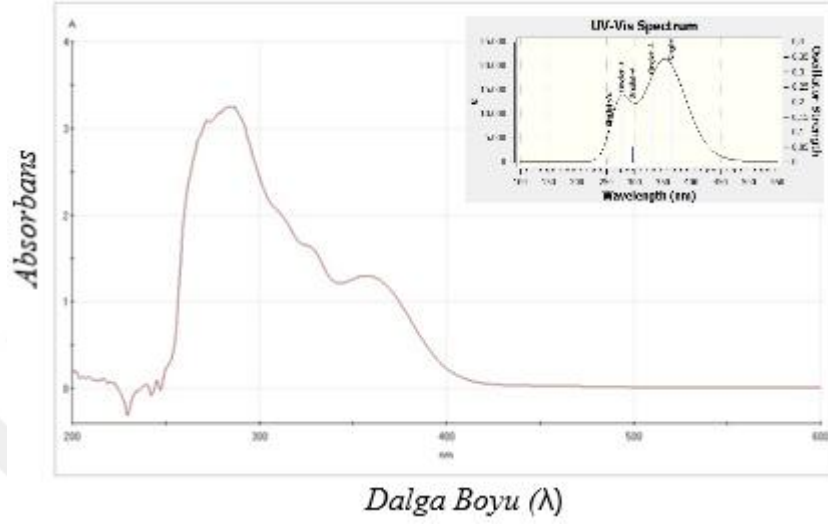
Şekil 4.29 1 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



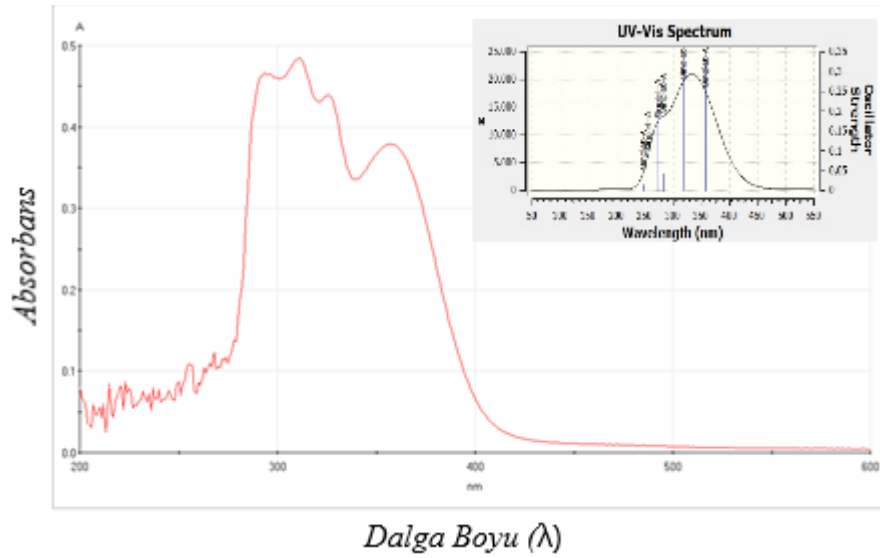
Şekil 4.30 1 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu

Yukarıda yer alan spektrumlar incelendiğinde kullanılan dört farklı çözücü içerisinde de bileşik 1 için 400 nm üzerinde herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Bu çözelti içerisinde bileşiğinin sadece *fenol-imin* yapısında olduğunu ve çözücü içerisinde tautomerik dengenin bulunmadığını açıkça göstermektedir.

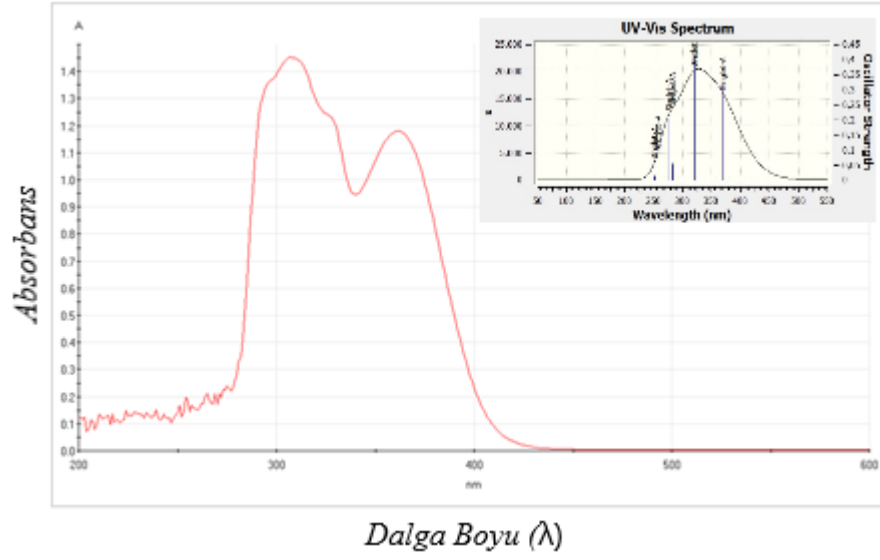
Deneysel olarak elde edilen 2 molekülünün DMSO, etanol, hekzan ve kloroform çözücülerinde UV-Vis spektroskopi sonuçları Şekil 4.31, 4.32, 4.33 ve Şekil 4.34’de yer almaktadır.



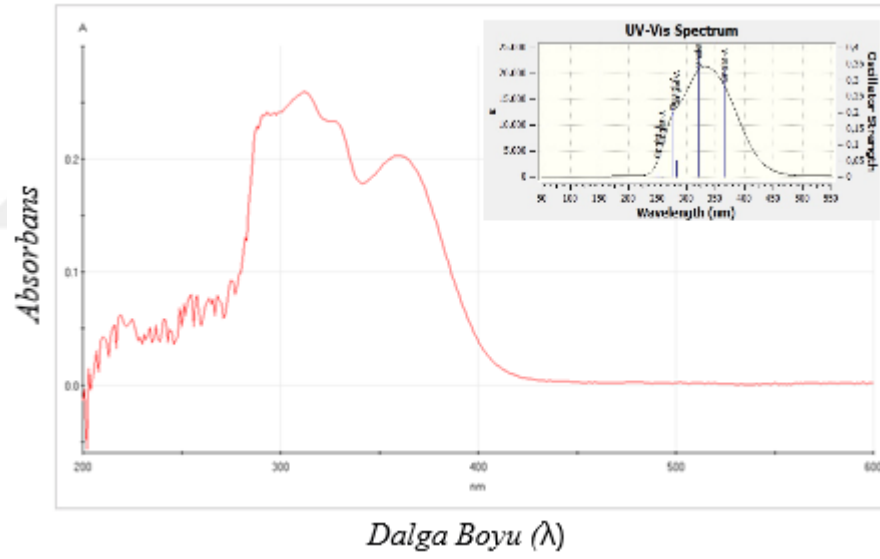
Şekil 4.31 2 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.32 2 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



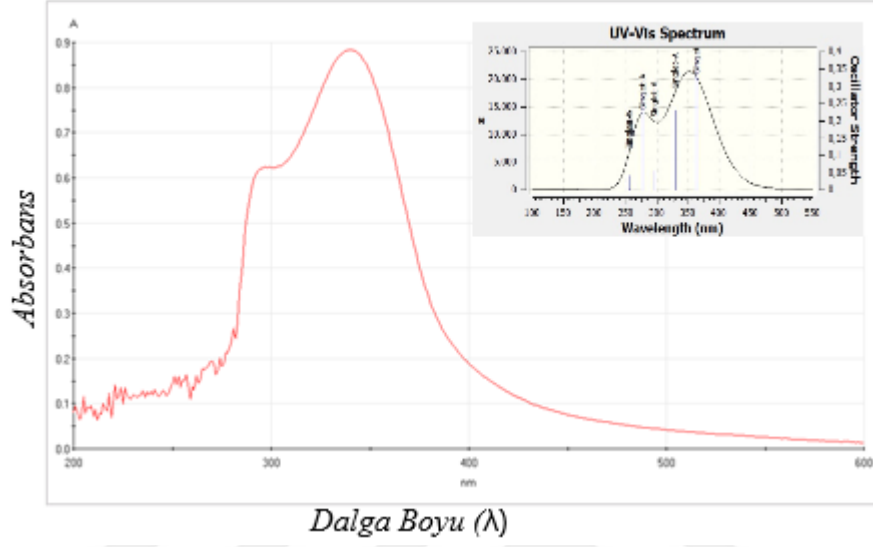
Şekil 4.33 2 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



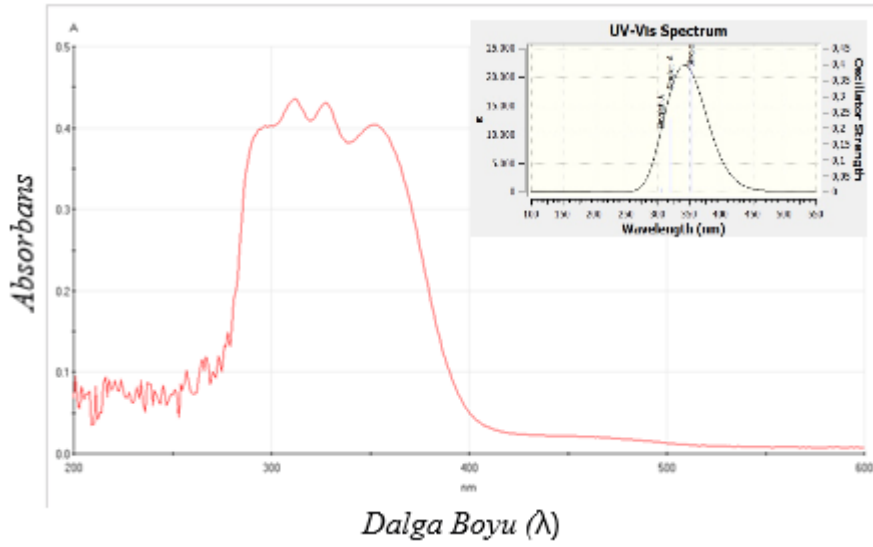
Şekil 4.34 2 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu

Yukarıda yer alan spektrumlar incelendiğinde kullanılan dört farklı çözücü içerisinde de bileşik 2 için 400 nm nin üzerinde herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Bu çözelti içerisinde bileşiğinin sadece *fenol-imin* yapısında olduğunu ve çözücü içerisinde tautomerik dengenin bulunmadığını açıkça göstermektedir.

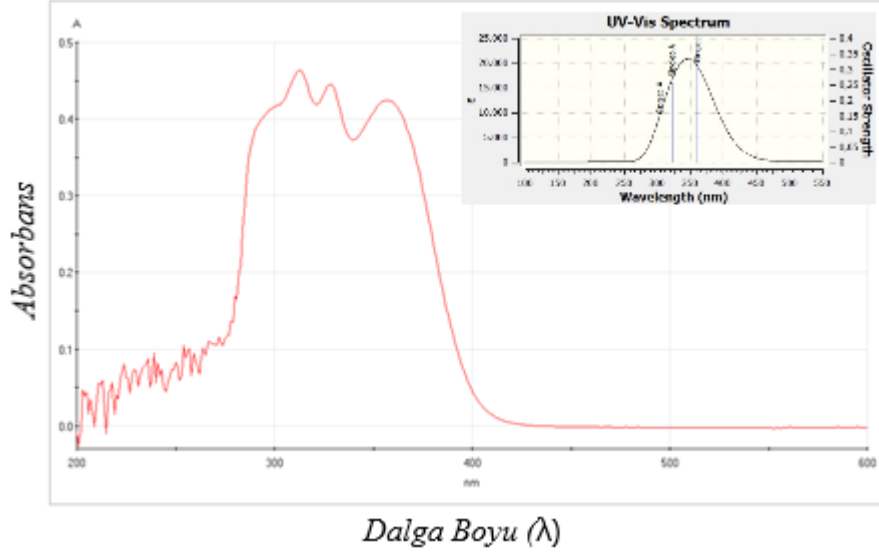
3 molekülünün DMSO, etanol, hekzan ve kloroform içerisinde deneysel ve hesaplamalı olarak elde UV-Vis spektroskopi sonuçları Şekil 4.35, 4.36, 4.37 ve Şekil 4.38’de yer almaktadır.



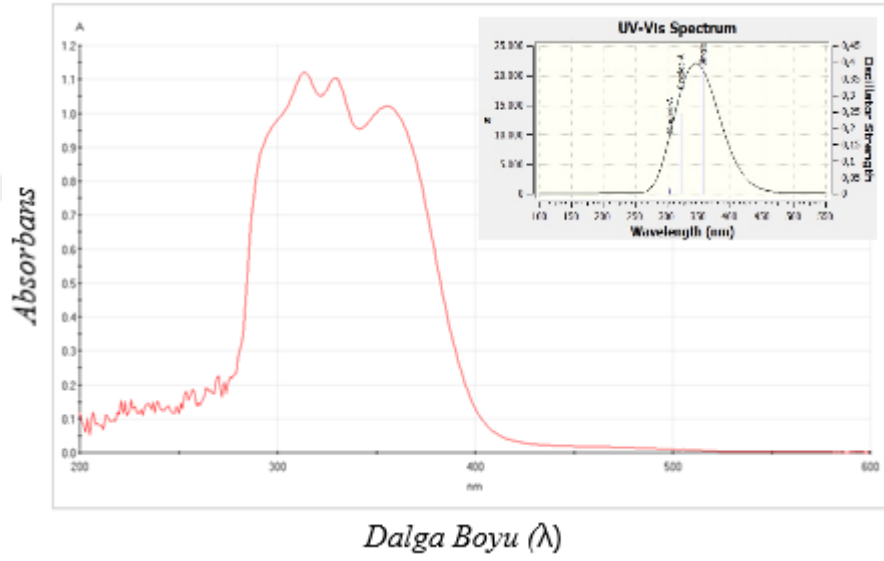
Şekil 4.35 3 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.36 3 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



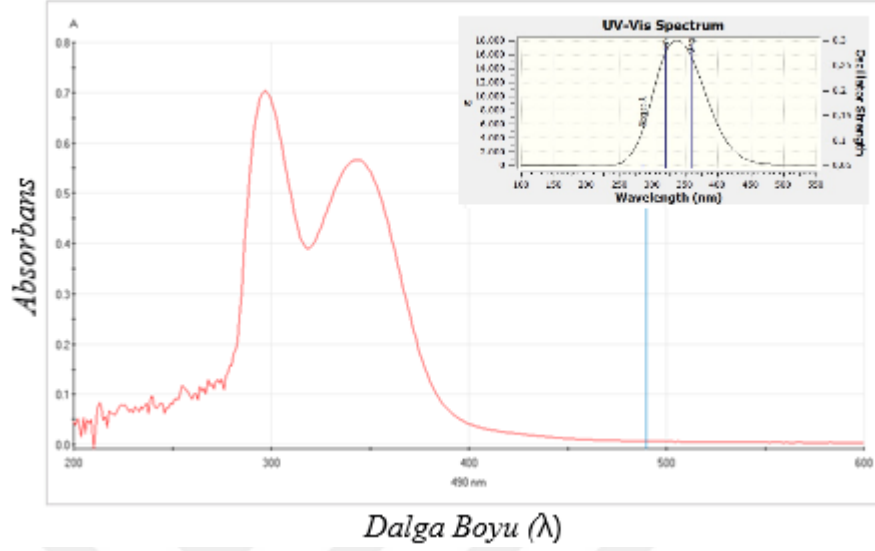
Şekil 4.37 3 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



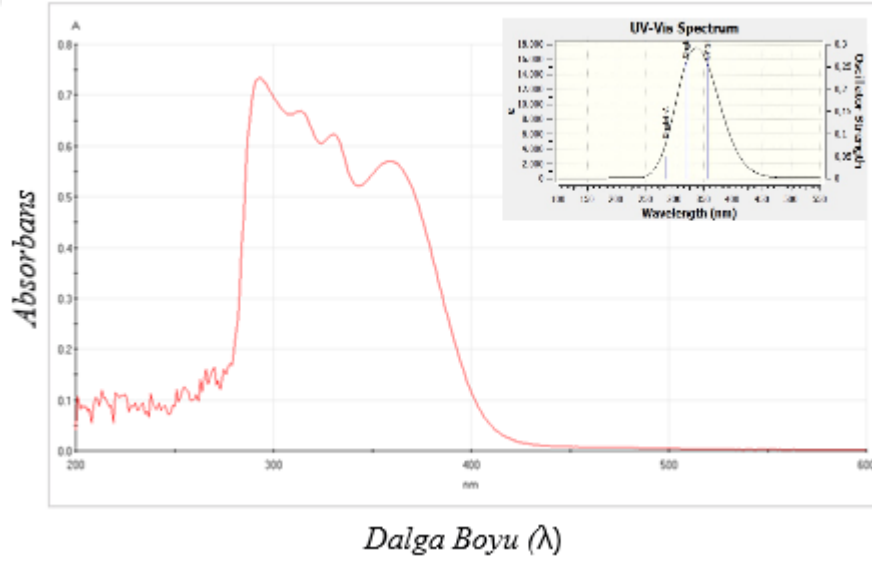
Şekil 4.38 3 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu

Yukarıda yer alan spektrumlar incelendiğinde kullanılan dört farklı çözücü içerisinde de bileşik 3 için 400 nm nin üzerinde herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Bu çözelti içerisinde bileşiğinin sadece *fenol-imin* yapısında olduğunu ve çözücü içerisinde tautomerik dengenin bulunmadığını açıkça göstermektedir.

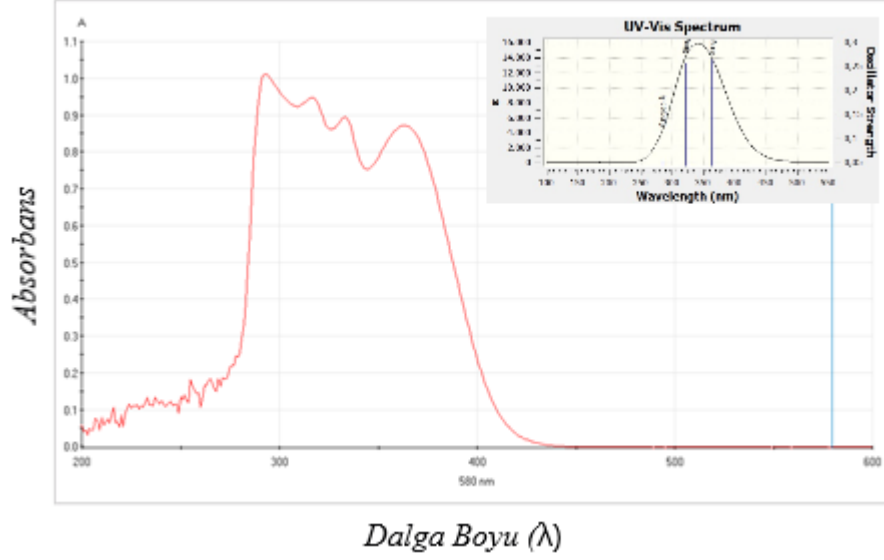
Deneysel olarak elde 4 molekülünün DMSO, etanol, hekzan ve kloroform çözücülerinde UV-Vis spektroskopi sonuçları Şekil 4.39, 4.40, 4.41 ve Şekil 4.42’de yer almaktadır.



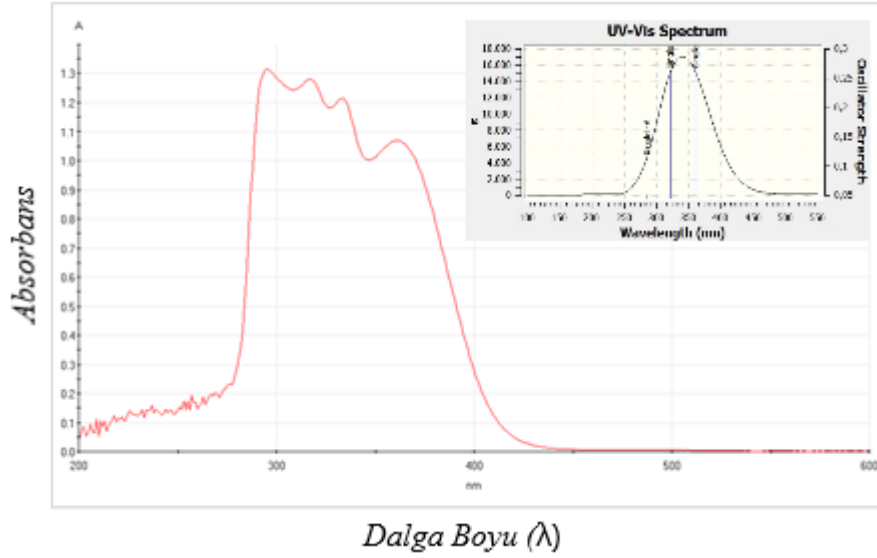
Şekil 4.39 4 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.40 4 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



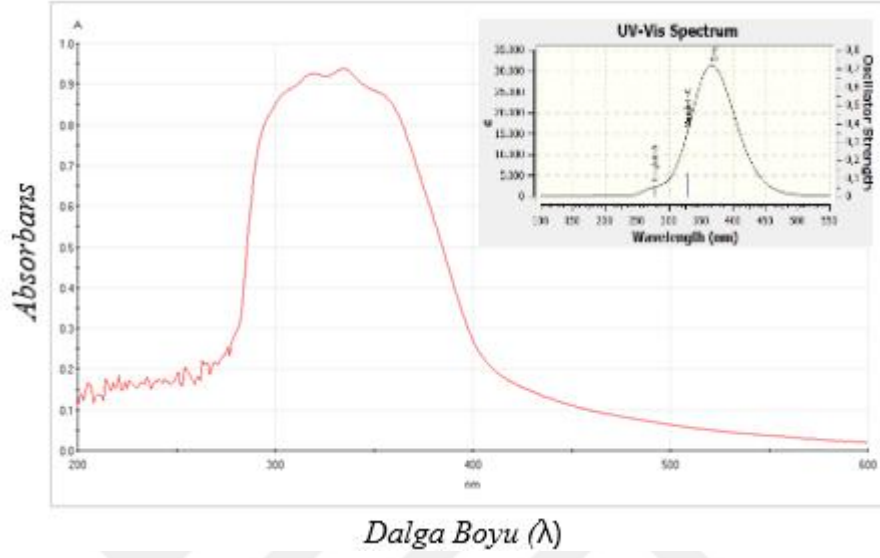
Şekil 4.41 4 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



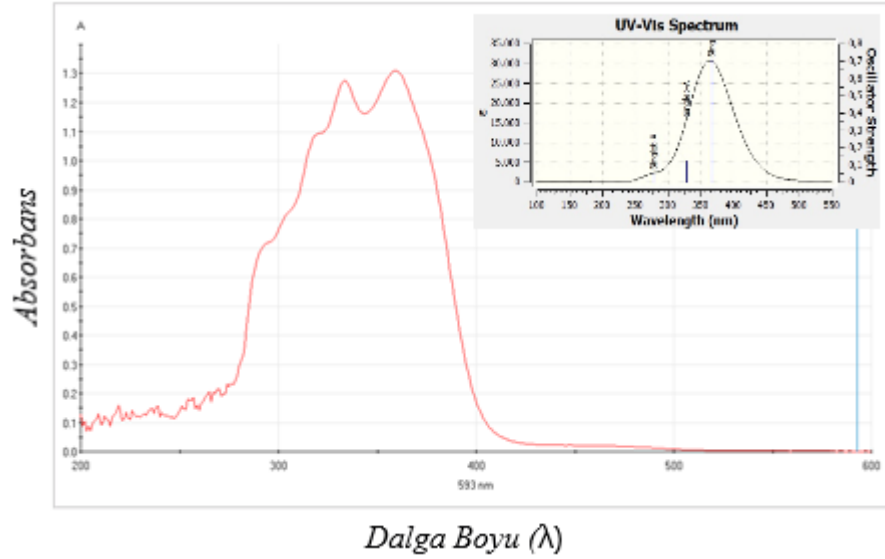
Şekil 4.42 4 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu

Yukarıda yer alan spektrumlar incelendiğinde kullanılan dört farklı çözücü içerisinde de bileşik 4 için 400 nm nin üzerinde herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Bu çözelti içerisinde bileşiğinin sadece *fenol-imin* yapısında olduğunu ve çözücü içerisinde tautomerik dengenin bulunmadığını açıkça göstermektedir.

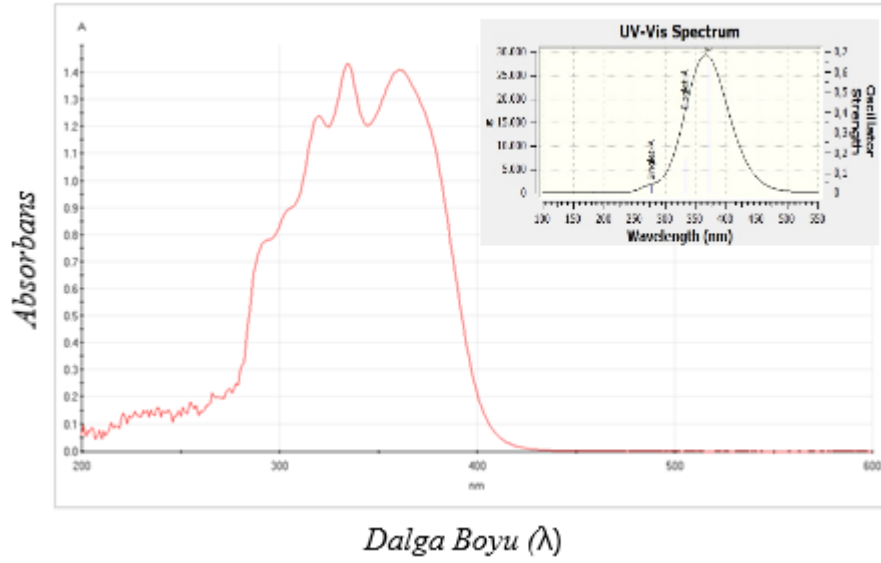
5 molekülünün DMSO, etanol, hekzan ve kloroform çözücülerinde deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen UV-Vis spektroskopi sonuçları Şekil 4.43, 4.44, 4.45 ve Şekil 4.65’de yer almaktadır.



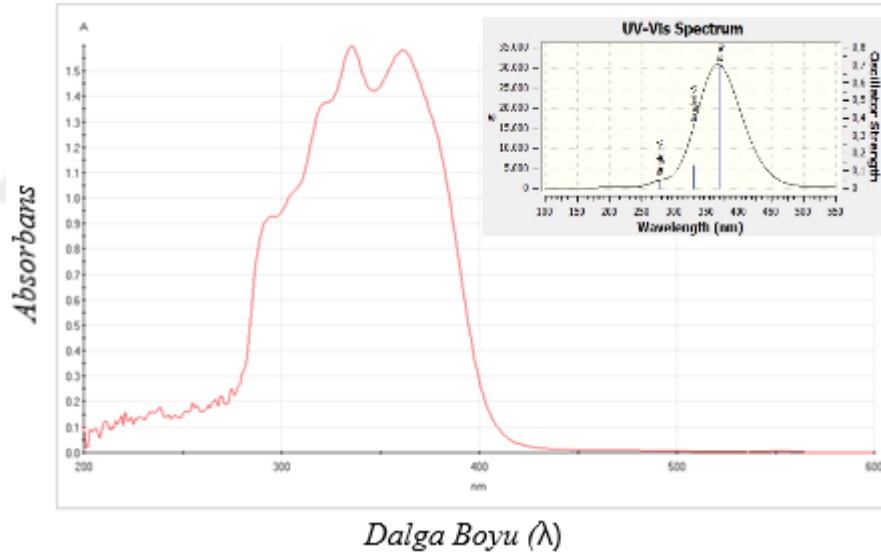
Şekil 4.43 5 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.44 5 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



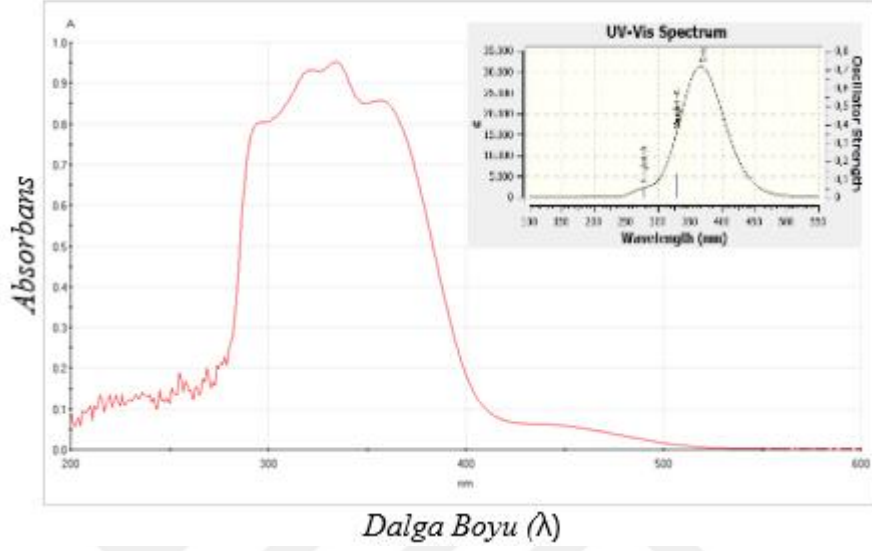
Şekil 4.45 5 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



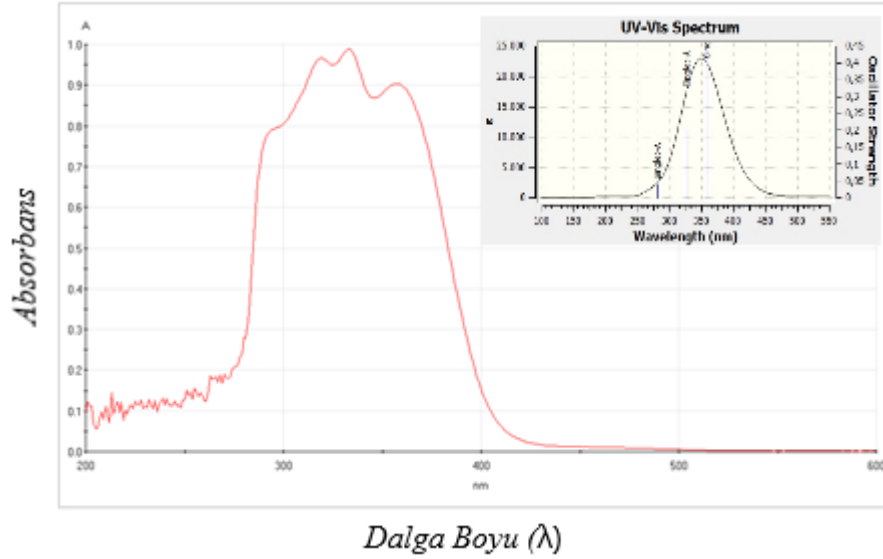
Şekil 4.46 5 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu

Yukarıda yer alan spektrumlar incelendiğinde kullanılan dört farklı çözücü içerisinde de bileşik **5** için 400 nm nin üzerinde herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Bu çözelti içerisinde bileşiğinin sadece *fenol-imin* yapısında olduğunu ve çözücü içerisinde tautomerik dengenin bulunmadığını açıkça göstermektedir.

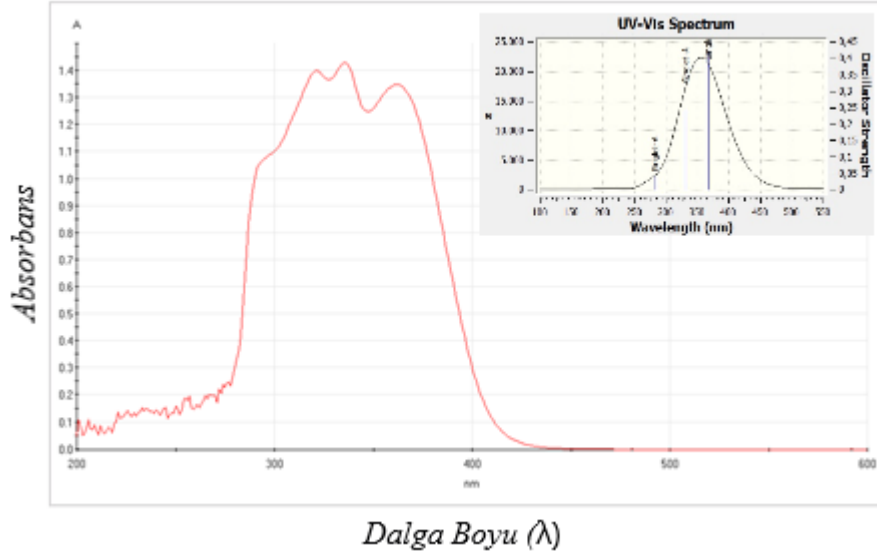
6 molekülünün DMSO, etanol, hekzan ve kloroform çözücülerinde deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen UV-Vis spektroskopi sonuçları Şekil 4.47, 4.48, 4.49 ve Şekil 4.50’de yer almaktadır.



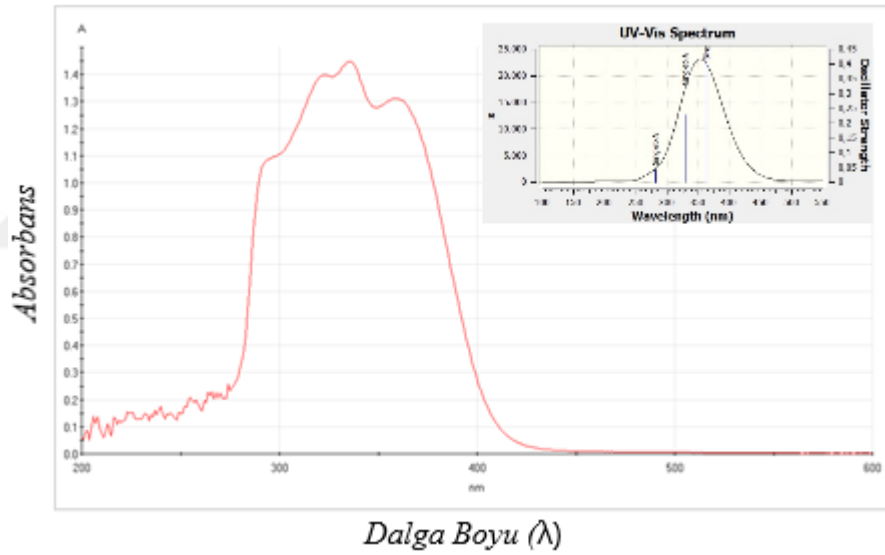
Şekil 4.47 6 bileşiğinin DMSO çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.48 6 bileşiğinin etanol çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.49 6 bileşiğinin hekzan çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.50 6 bileşiğinin kloroform çözücü içinde kaydedilen ve hesaplanan UV-Vis Spektrumu

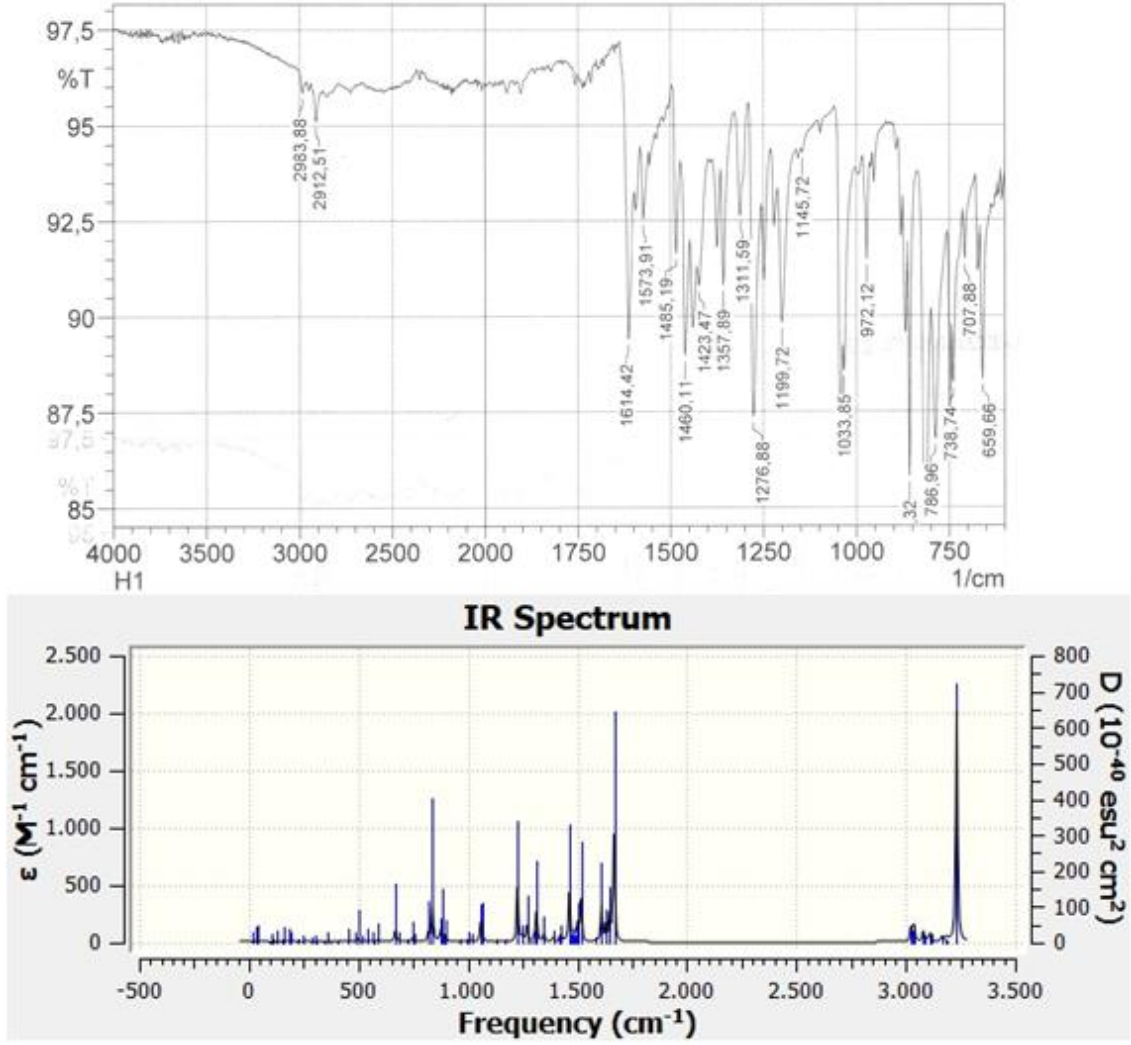
Yukarıda yer alan spektrumlar incelendiğinde kullanılan dört farklı çözücü içerisinde de bileşik 6 için 400 nm nin üzerinde herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Bu çözelti içerisinde bileşiğinin sadece *fenol-imin* yapısında olduğunu ve çözücü içerisinde tautomerik dengenin bulunmadığını açıkça göstermektedir. Spektrumlara ait maksimum absorpsiyonlar Tablo 4.40 da verilmiştir.

Tablo 4.40 Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrum analiz verileri (nm)

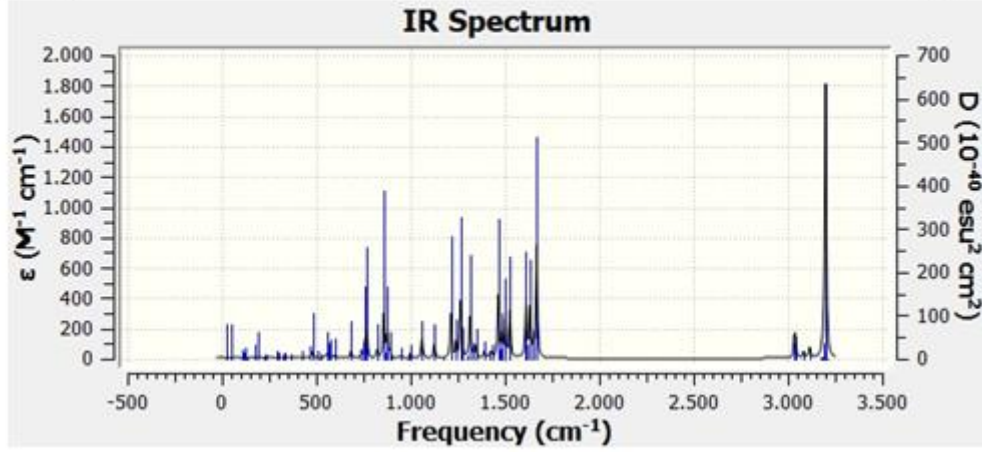
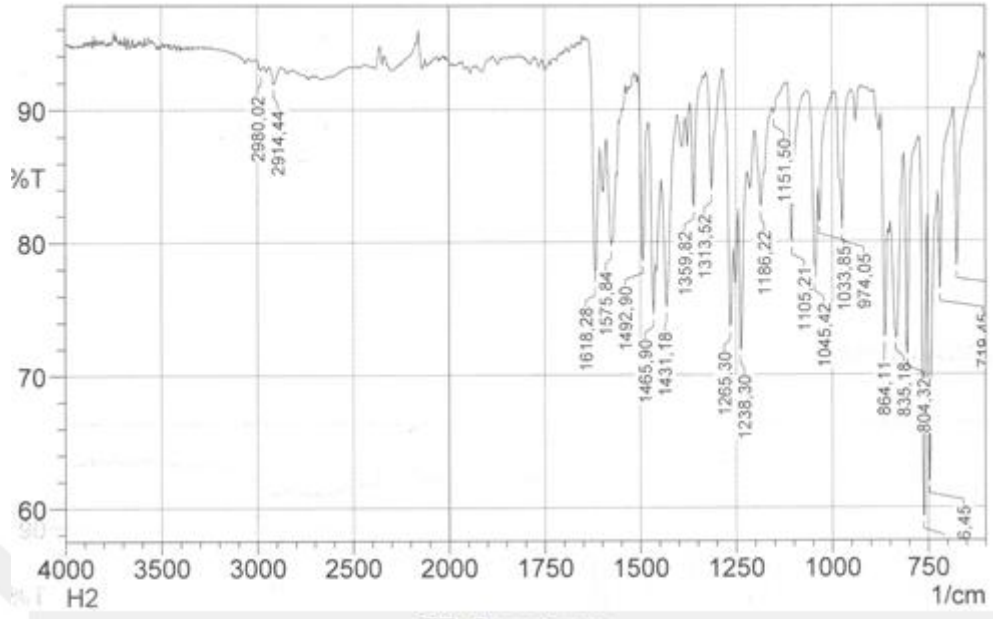
Moleküller	DMSO		Etanol		Hekzan		Kloroform	
	Deneyssel	Hesaplamalı	Deneyssel	Hesaplamalı	Deneyssel	Hesaplamalı	Deneyssel	Hesaplamalı
1	309	276	297		295		291	
	342	364	317	275	321	277	322	276
			334	364	337	365	338	364
			362		366		365	
2	272	275	294		297		294	
	283	318	311	273	310	277	313	276
	365	361	326	318	326	321	329	320
			358	357	363	370	360	365
3	296	320	297		296		297	
	338	355	311	319	312	322	314	321
			327	356	329	360	329	357
			352		358		357	
4	298	320	293		294		296	
	343	359	314	319	317	322	318	321
			331	356	334	363	334	360
			361		364		362	
5	303		294		293		294	
	319		304		305		305	
	335	329	319	327	320	332	323	330
	355	369	333	366	334	371	336	371
		360		360		361		
6	296		295		294		294	
	319	327	320	326	320	331	322	329
	334	359	334	357	335	367	335	363
	359		357		363		360	

4.2.2. IR Spektrum analizi

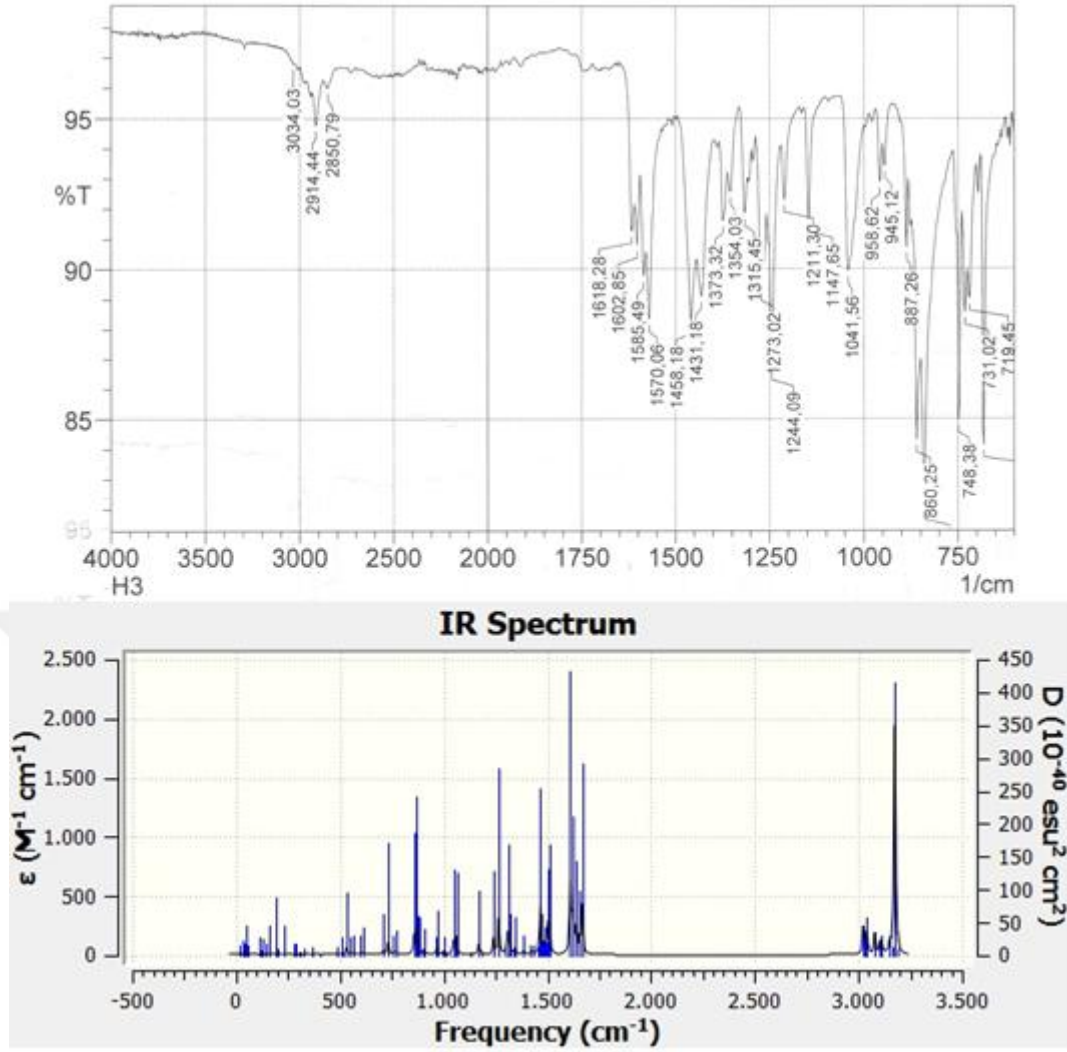
Bileşiklerin FT-IR spektrumları katı halde kaydedilmiştir. Aynı zamanda deneysel ve hesaplamalı titreşim bantları karşılaştırılarak deneysel ve çalışmaların arasındaki ilişki incelenmiştir. Deneysel ve sonuçlar Şekil 4.51, 4.52, 4.53, 4.54, 4.55 ve Şekil 4.56'de gösterilmektedir. Elde edilen deneysel absorpsiyon değerleri ve teorik sonuçlar Tablo 4.41'de verilmiştir.



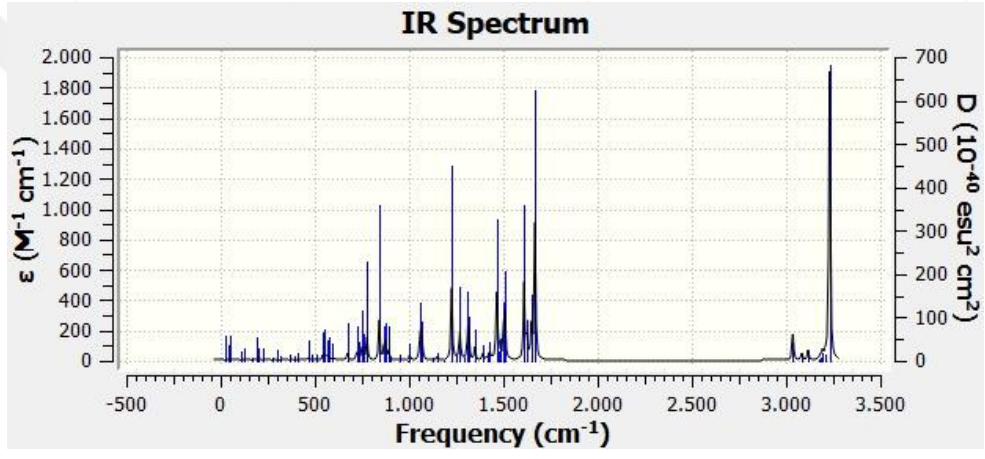
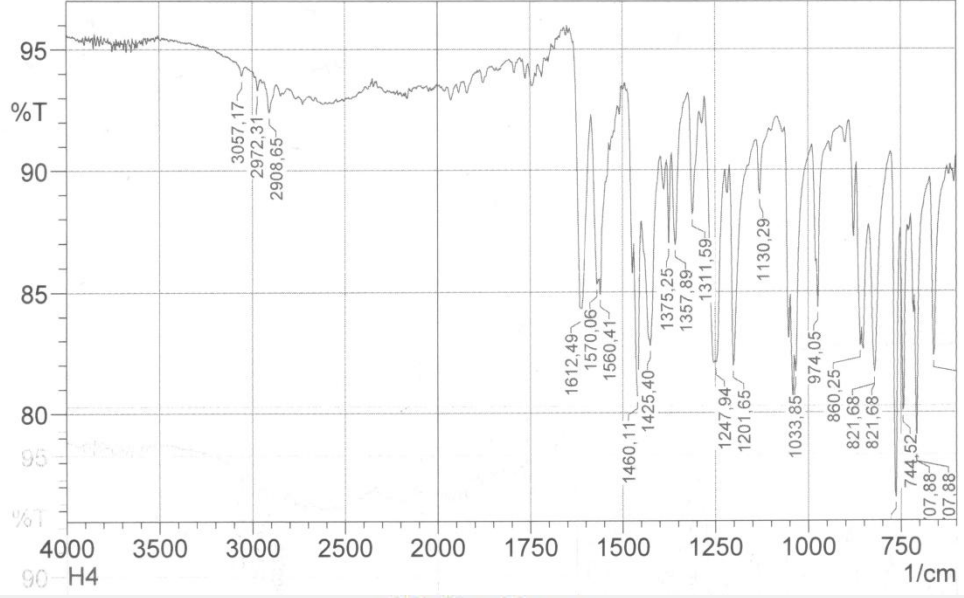
Şekil 4.51 1 için deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen IR spektrumları



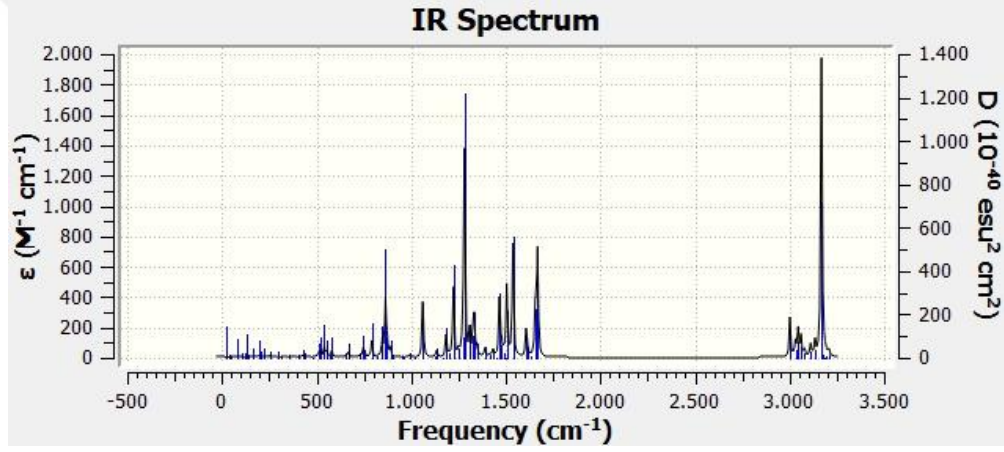
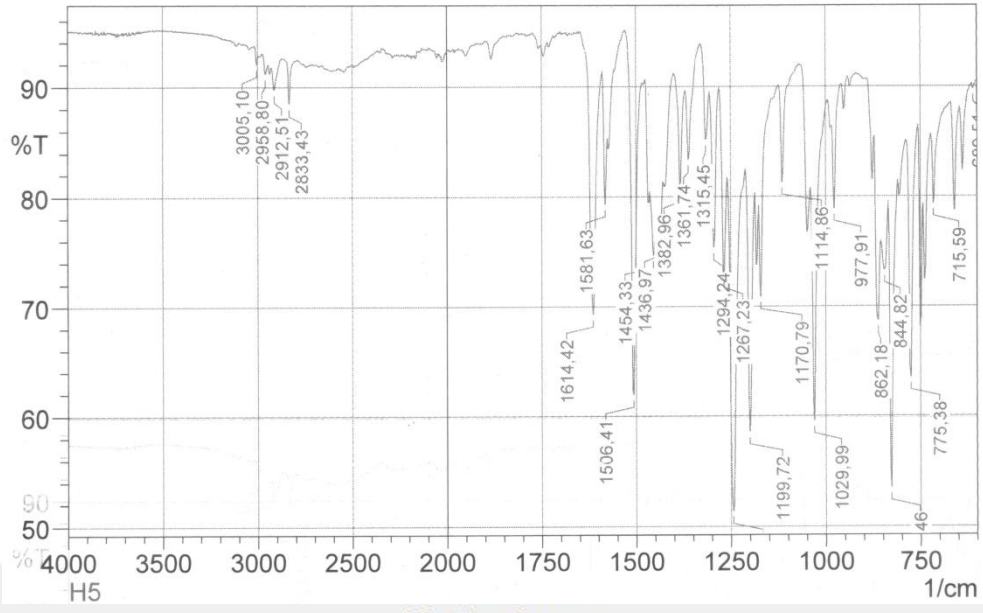
Şekil 4.52 2 bileşğinin deneysel ve gaz fazında hesaplamalı elde edilen IR spektrumu



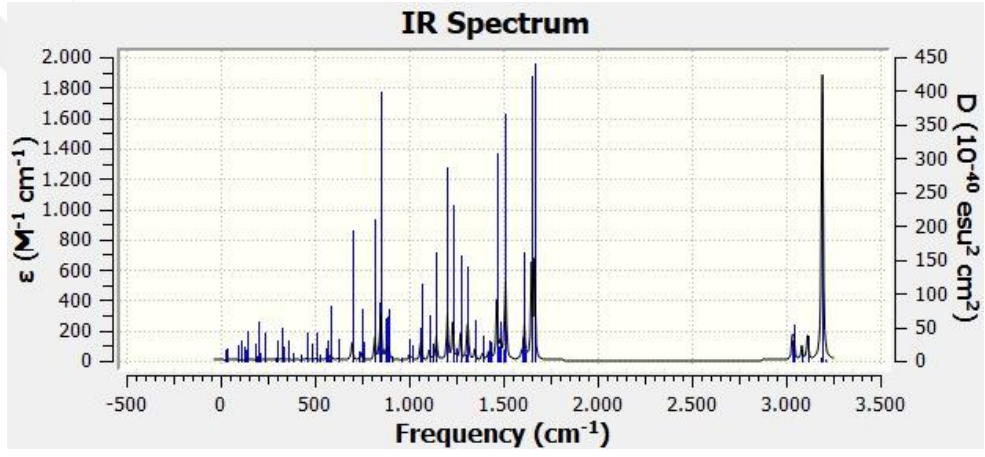
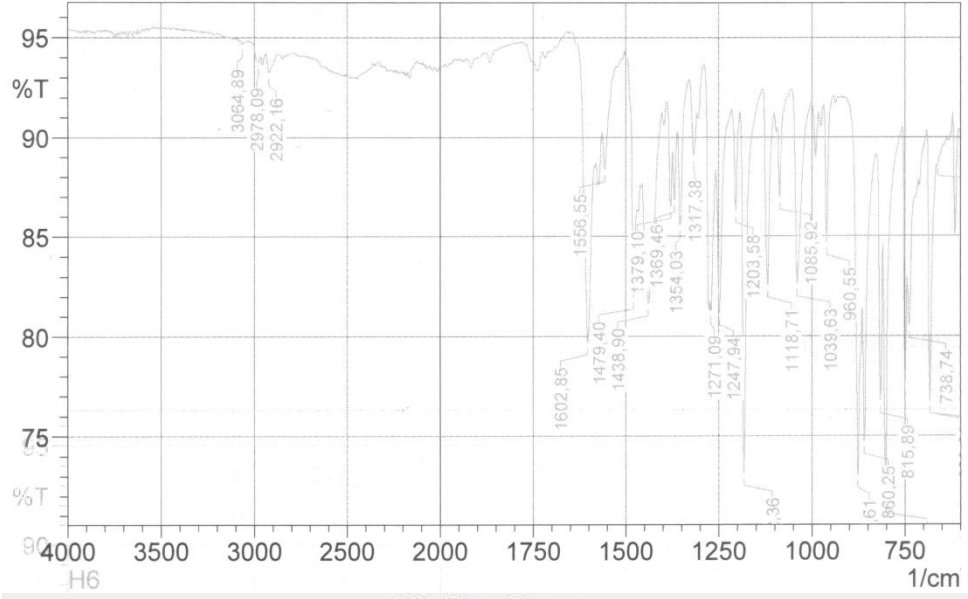
Şekil 4.53 3 bileşğinin deneysel ve gaz fazında hesaplamalı elde edilen IR spektrumu



Şekil 4.54 4 bileşğinin deneysel ve gaz fazında hesaplamalı elde edilen IR spektrumu



Şekil 4.55 5 bileşiminin deneysel ve gaz fazında hesaplamalı elde edilen IR spektrumu



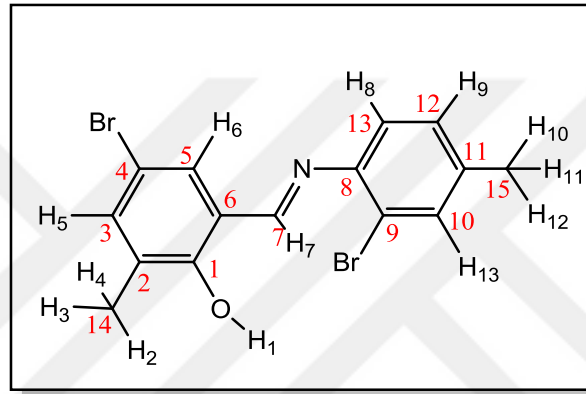
Şekil 4.56 6 bileşiğinin gaz fazında elde edilen IR spektrumu

Tablo 4.41 Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum verileri (D:Deneysel, T:Teorik)

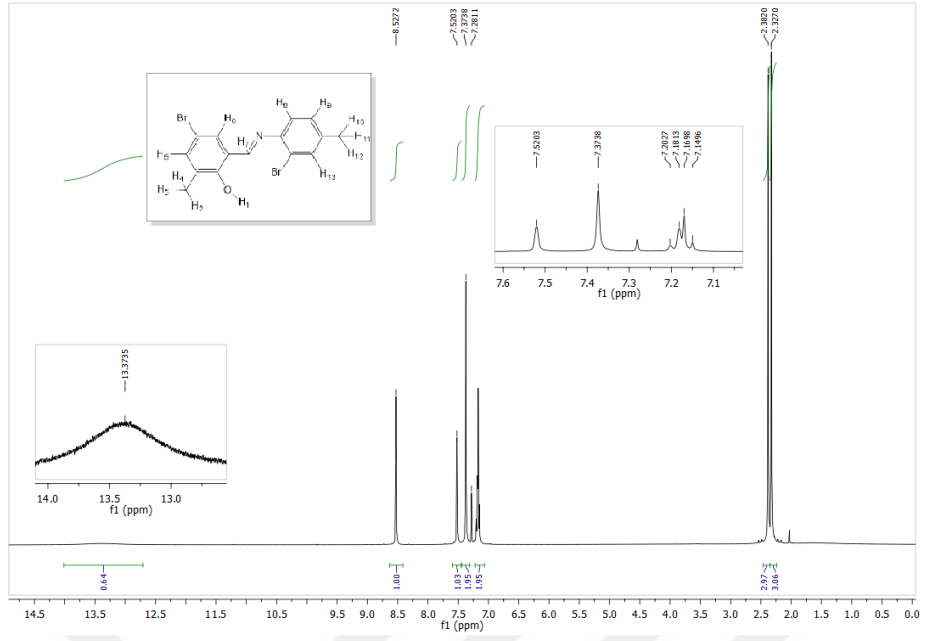
Grup	1		2		3		4		5		6	
	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T
O-H(molekülüçi Hbağı)	-	3063,91	-	3073,01	3034,03	3051,41	3057,17	3071,56	-	3068,25	3064,89	3078,35
C-H (aromatik)	2983,88	2984,84	2980,02	2985,05	-	3005,59	2972,31	3016,99	3005,1	3013,05	-	3015,84
C-H (aromatik)	-	2942,58	-	2941,96	-	2980,35	-	2985,95	2958,8	2982,66	2978,09	2985,51
C-H (alifatik)	2912,51	2928,13	2914,44	2936,98	2914,44	2945,93	2908,65	2940,54	2912,51	2934,89	2922,16	2944,61
C-H (alifatik)	-		-	-	2850,79	2927,75	-	2937,75	2833,43	2906,81	-	2936,62
C=N (aromatik)	1614,42	1614,37	1618,28	1616,10	1618,28	1615,73	1612,49	1614,91	1614,42	1615,35	1602,85	1611,85
C=N (aromatik)	-	1596,39	-	1600,37	1602,85	1600,56	-	1595,73	-	1603,78	-	1597,17
C=C (aromatik)	1573,91	1579,23	1575,84	1581,30	1585,49	1584,31	1570,06	1572,41	1581,63	1581,68	1556,55	1569,28
C=C (aromatik)	-	1560,08	-	1568,19	1570,06	1571,97	1560,41	1558,85	-	1561,52	-	1560,80
C=C, HOC	1485,19	1469,11	1492,90	1478,49	-	1463,81	-	1460,32	1506,41	1489,31	1479,40	1464,05
C=C, HOC	1460,11	1454,11	1465,90	1455,29	1458,18	1455,29	1460,11	1453,81	1454,33	1457,75	1438,90	1439,10
C-H (alifatik)	1423,47	1428,53	1431,18	1429,48	1431,18	1430,66	1425,40	1432,36	1436,97	1428,83	1379,10	1418,51
HOC(alifatik)	-	1375,89	-	1384,48	1373,32	1385,81	1375,25	1375,35	1382,96	1386,66	1369,46	1377,72
HCN, HOC, C=C	1357,89	1344,82	1359,82	1345,08	1354,03	1369,38	1357,89	1345,44	1361,74	1373,32	1354,03	1344,31
HOC(alifatik)	1311,59	1305,55	1313,52	1306,04	1315,45	1304,33	1311,59	1306,21	1315,45	1303,92	1317,38	1305,33
C-O (gerilme), C-N (gerilme)	-	1272,73	-	1287,13	-	1294,91	-	1275,35	1294,24	1289,65	-	1270,73
C-O (gerilme), C-N (gerilme)	1276,88	1264,01	1265,30	1272,58	1273,02	1277,62		1270,02	1267,23	1267,18	1271,09	1267,70
C=C , C=N (gerilme)		1230,75	1238,30	1256,89	1244,09	1252,84	1247,94	1252,00	1244,09	1240,77	1247,94	1255,88
C=C , C=N (gerilme)	-	1209,49	-	1201,87	1211,30	1201,39	1201,65	1207,67	1199,72	1209,23	1203,58	1211,13
C=C(gerilme)	1199,72	118803	1186,22	1175,90	-	1148,30	-	1186,94	1170,79	1184,78	1182,36	1192,20
HOC (gerilme)	-	1130,32	1151,5	1141,35	1147,65	1134,32	1130,29	1146,95	1114,86	1133,15	1118,71	1108,68
Ar-C-H (gerilme)		1091,89	1105,2	1092,95	-	1092,23	-	1091,69	-	1098,57	1085,92	1092,39
C-C(alifatik)		1030,04	1045,42	1028,31	1041,56	1028,94		1036,74	-	1029,15	-	1029,60
C-C (aromatik)	1033,85	1027,44	1033,85	1023,21	-	1027,08	1033,85	1028,55	1029,99	1027,15	1039,63	1024,50
C=C, C=N (eğilme)	972,12	969,84	974,05	967,93	958,62	970,38	974,05	970,63	977,91	964,87	960,55	969,70

4.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

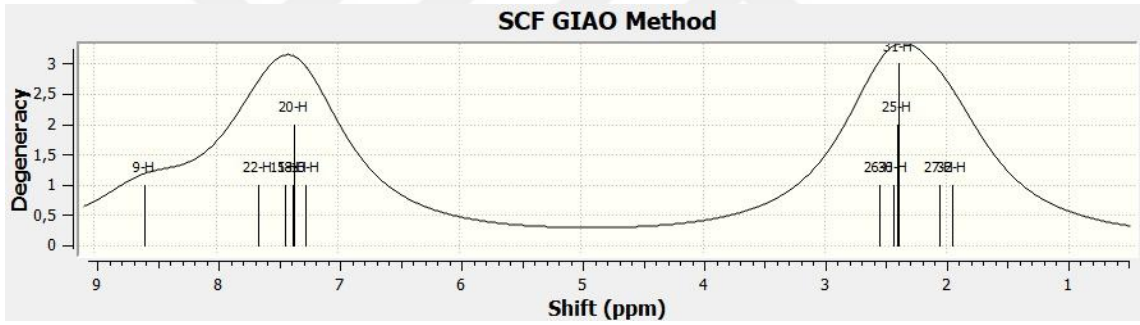
1 bileşiğinin NMR spektrumu için numaralandırılması Şekil 4.57’de verilmiştir. **1** bileşiğinin kloroform ortamındaki ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.58 ve Şekil 4.60’da yer almaktadır. Hesaplamalı yöntemlerle hesaplanan **1** bileşiğinin kloroform ortamındaki spektrumları ise Şekil 4.59 ve Şekil 4.61’de yer almaktadır. Spektrumlardan elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Tablo 4.42 ve Tablo 4.43’de karşılaştırılmıştır.



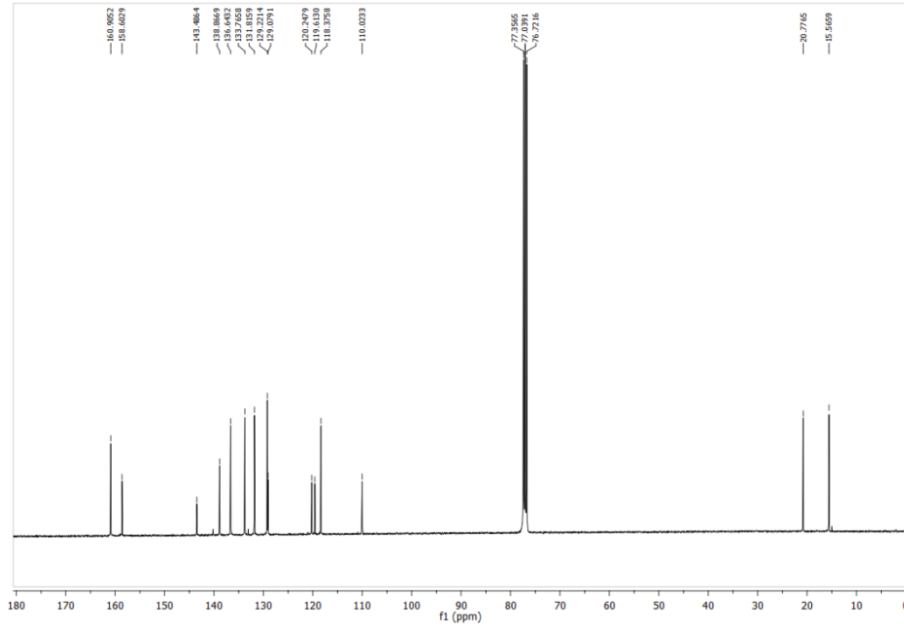
Şekil 4.57 **1** bileşiğinin numaralandırılması



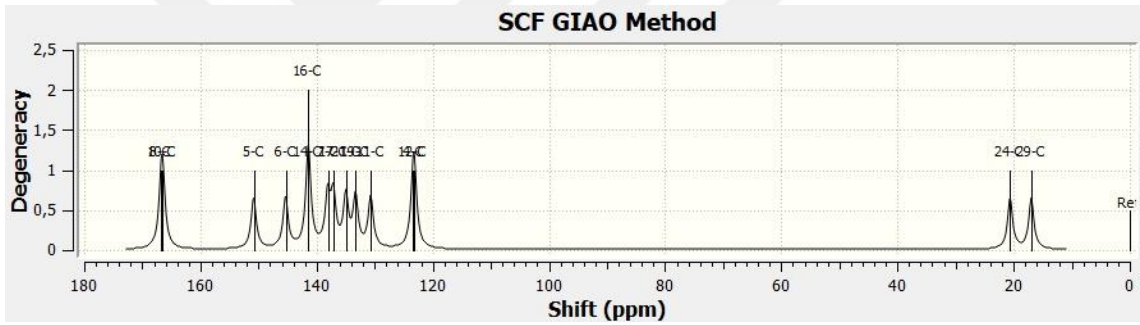
Şekil 4.58 1 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.59 1 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^1H -NMR değerleri



Şekil 4.60 1 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.61 1 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri

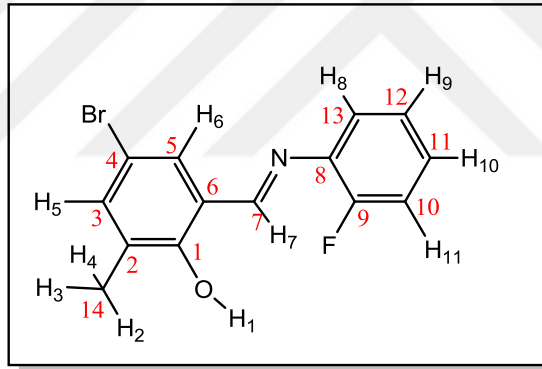
Tablo 4.42 1 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
H1	13,3735	13,3333	H7	8,5272	8,5882
H2	2,3820	2,4319	H8	7,2811	7,2560
H3	2,3820	2,3908	H9	7,2811	7,3521
H4	2,3820	1,9519	H10	2,3270	2,5525
H5	7,3738	7,4307	H11	2,3270	2,0587
H6	7,5203	7,3697	H12	2,3270	2,4051
H13	7,3738	7,6447			

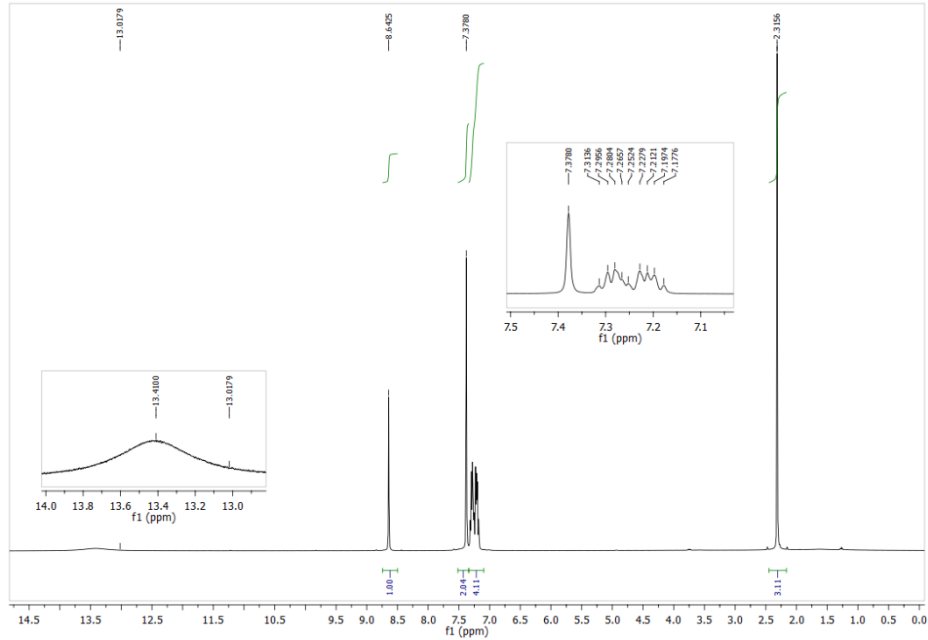
Tablo 4.43 1 bileşiminin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
C1	158,6029	166,48	C9	118,3758	141,39
C2	110,0233	134,96	C10	133,7658	138,08
C3	136,6432	141,44	C11	138,8669	145,34
C4	129,0791	130,68	C12	129,2214	133,29
C5	131,8159	137,11	C13	120,2479	123,36
C6	119,6130	123,15	C14	15,5659	16,95
C7	160,9052	166,72	C15	20,7765	20,68
C8	143,4864	150,83			

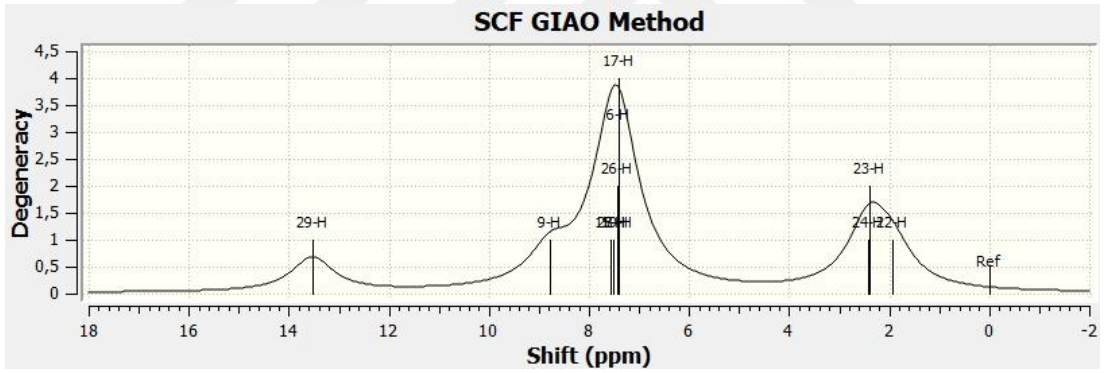
2 bileşiminin NMR spektrumunu numaralandırılmasının şekilsel gösterimi Şekil 4.62’de verilmiştir. Bileşimin kloroform çözücü ortamında deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları Şekil 4.63, 4.64, 4.65 ve 4.66’de verilmiştir. Spektrumdan elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Tablo 4.44 ve Tablo 4.45’de karşılaştırılmıştır.



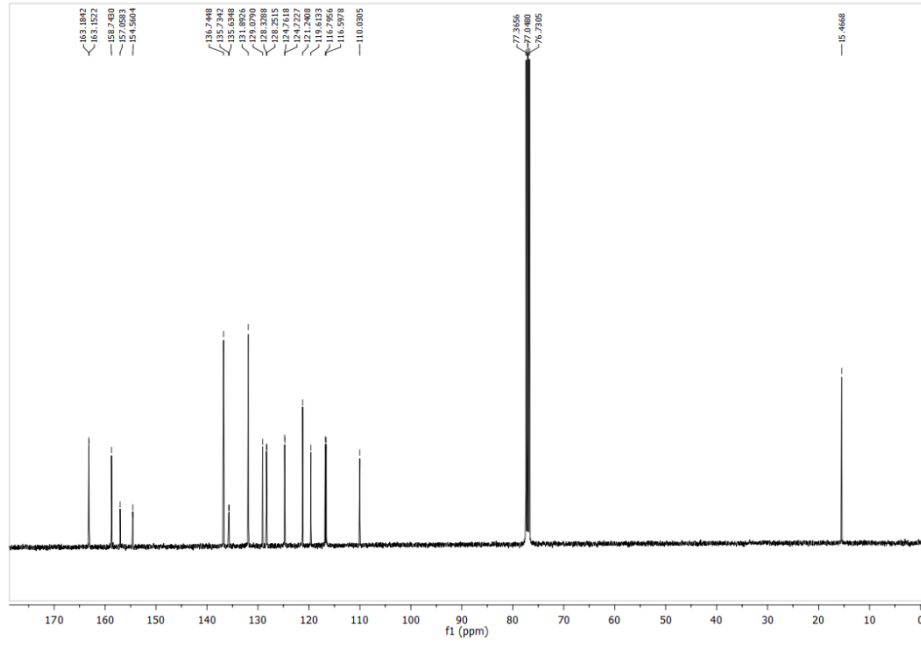
Şekil 4.62 2 bileşiminin NMR Spektrumu numaralandırılması



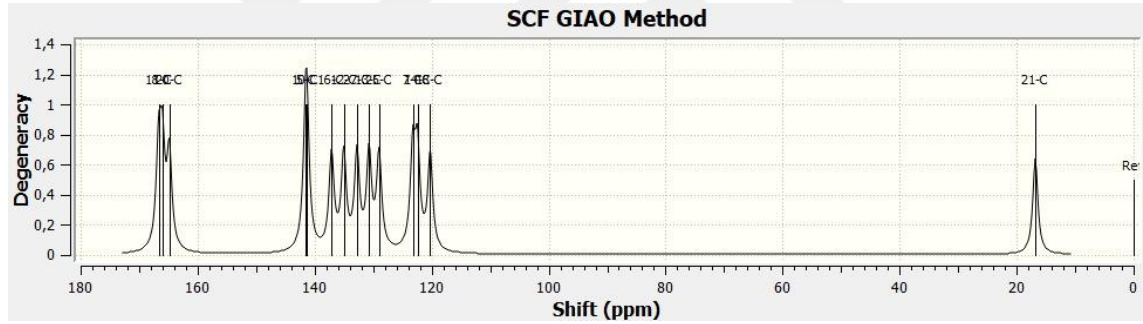
Şekil 4.63 2 bileşiğinin bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.64 2 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^1H -NMR değerleri



Şekil 4.65 2 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.66 2 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri

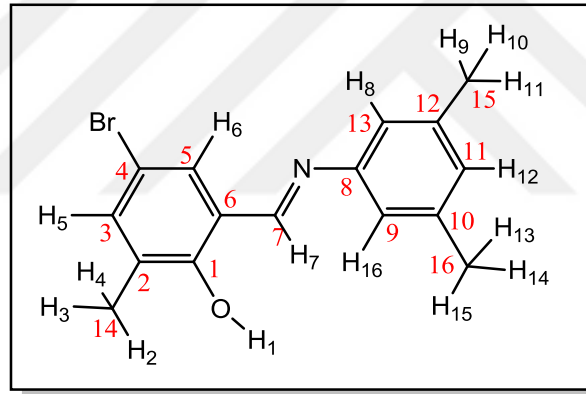
Tablo 4.44 2 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
H1	13,4100	13,53	H7	8,6425	8,77
H2	2,3156	2,38	H8	7,3780	7,57
H3	2,3156	1,94	H9	7,2956	7,43
H4	2,3156	2,42	H10	7,2121	7,51
H5	7,1776	7,41	H11	7,2804	7,44
H6	7,3780	7,40			

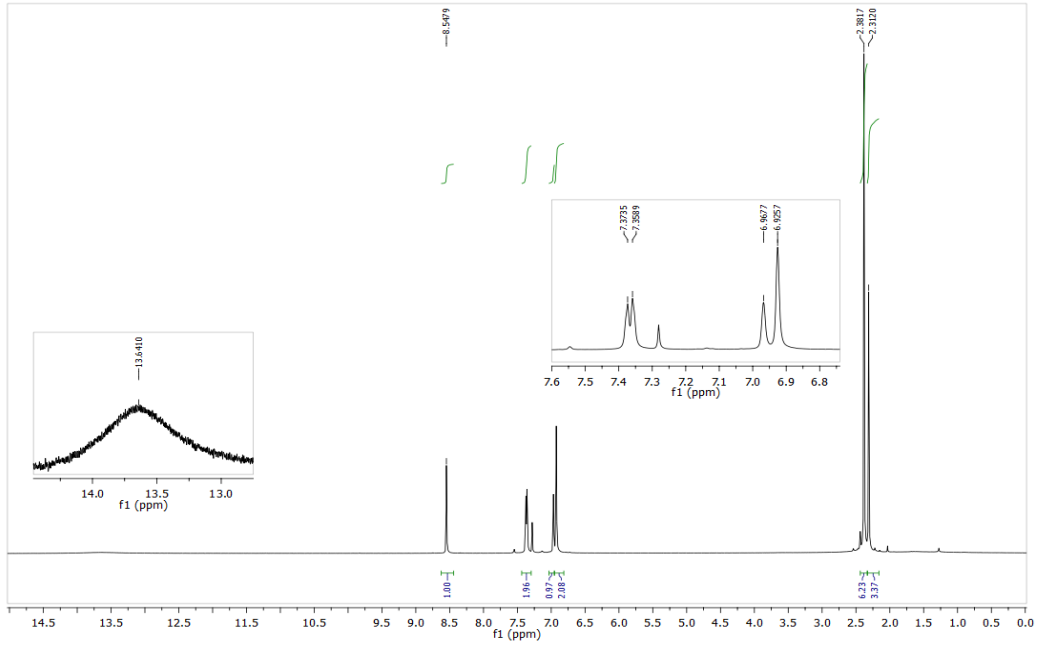
Tablo 4.45 2 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
C1	158,7430	166,66	C8	135,6845	141,50
C2	110,0305	135,01	C9	155,8094	164,83
C3	136,7448	141,34	C10	128,2902	120,24
C4	129,0790	130,70	C11	116,6967	132,76
C5	131,8926	137,11	C12	124,7423	128,98
C6	119,6133	123,21	C13	121,2408	122,43
C7	163,1842	166,03	C14	15,4668	16,80

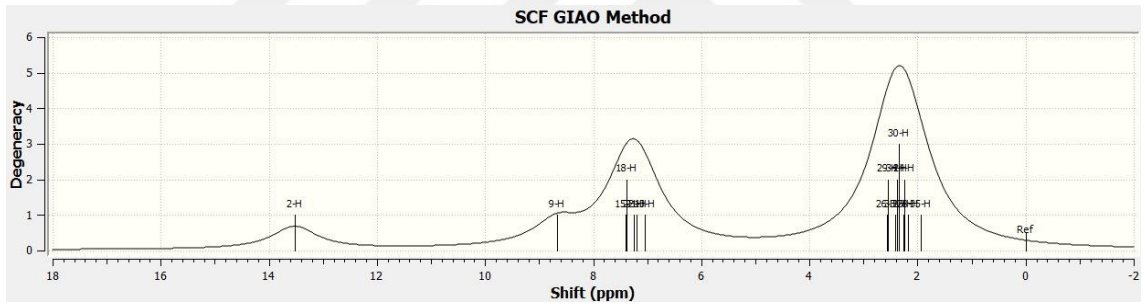
3 bileşiğinin NMR spektrumunu numaralandırılmasının şekilsel gösterimi Şekil 4.67'da verilmiştir. Bileşiğinin kloroform çözücü ortamında deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları Şekil 4.68 ,4.69, 4.70 ve 4.71 de verilmiştir. Spektrumdan elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Tablo 4.46 ve Tablo 4.47'de karşılaştırılmıştır.



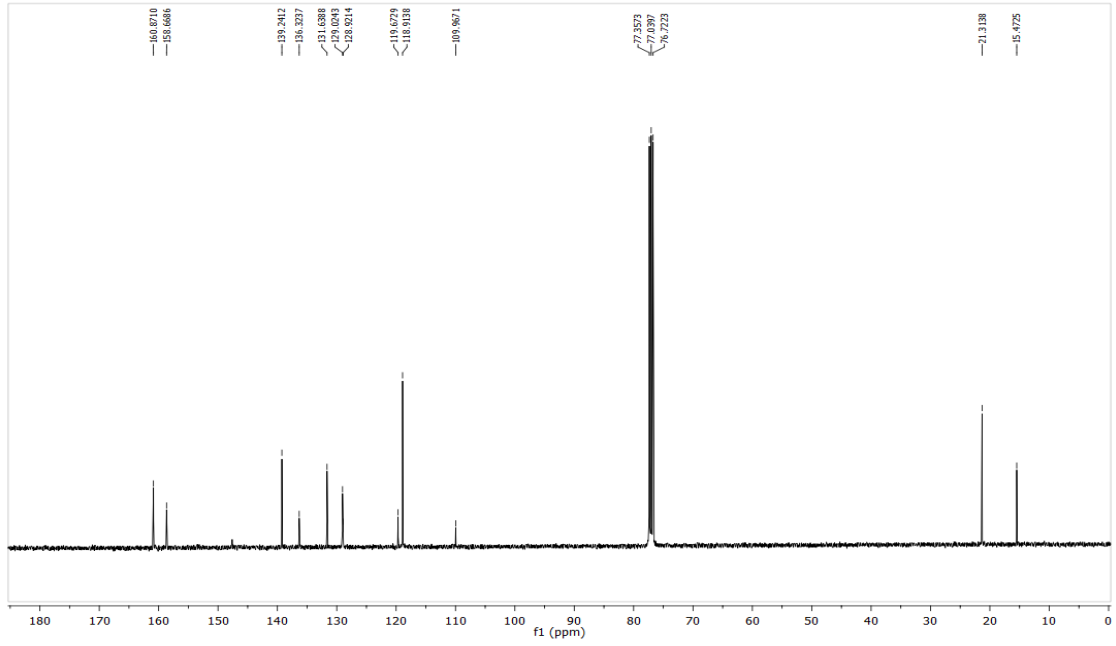
Şekil 4.67 3 bileşiğinin NMR Spektrumu numaralandırılması



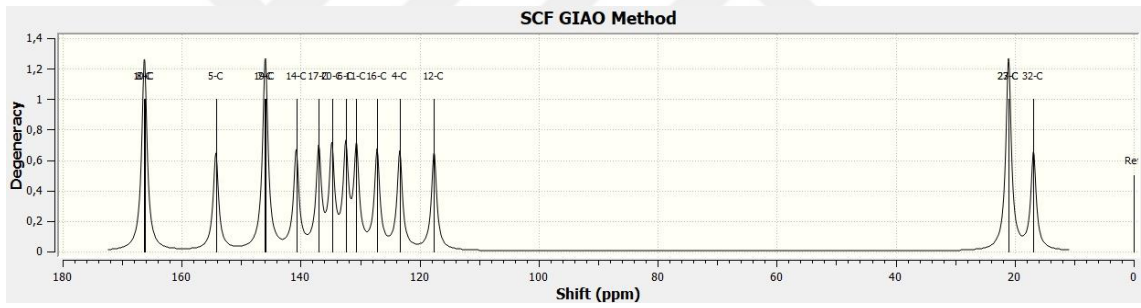
Şekil 4.68 3 bileşiminin bileşiminin kloroform çözücüsü içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.69 3 bileşiminin kloroform çözücüsü içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.70 3 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.71 3 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri

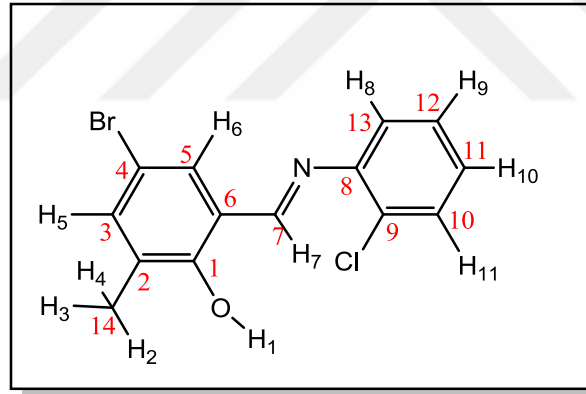
Tablo 4.46 3 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
H1	13,6410	13,52	H9	2,3817	2,24
H2	2,3817	2,37	H10	2,3817	2,57
H3	2,3817	1,95	H11	2,3817	2,25
H4	2,3817	2,41	H12	7,3589	7,24
H5	6,9677	7,39	H13	2,3120	2,56
H6	7,3735	7,38	H14	2,3120	2,35
H7	8,5479	8,67	H15	2,3120	2,17
H8	6,9257	7,05	H16	6,9257	7,19

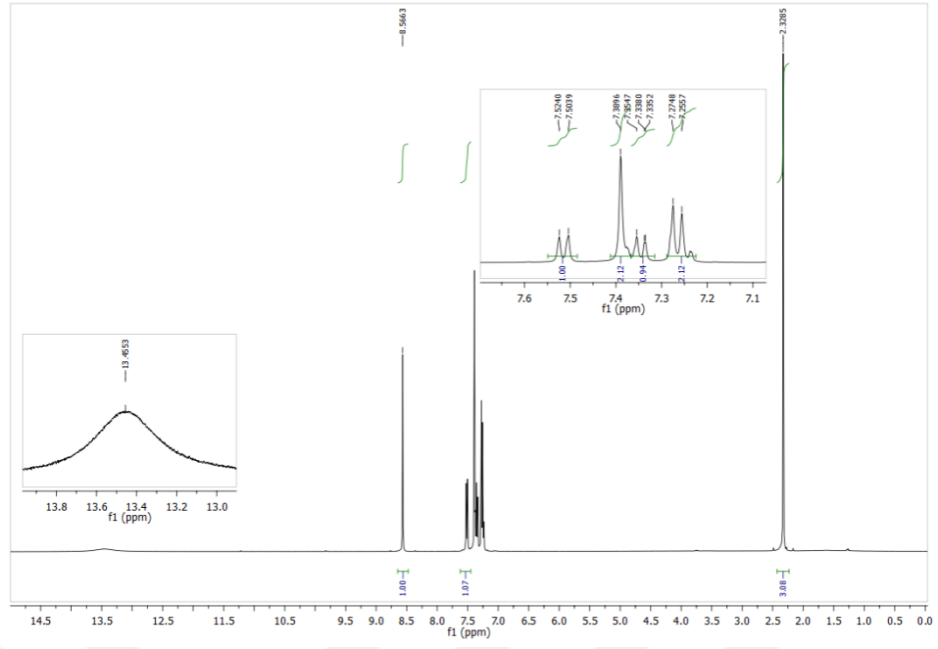
Tablo 4.47 3 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
C1	158,6686	166,30	C9	118,9138	127,16
C2	109,9617	134,76	C10	139,2412	145,89
C3	136,3237	140,74	C11	128,9214	132,42
C4	129,0243	130,62	C12	139,2412	146,00
C5	131,6388	136,96	C13	118,9138	117,58
C6	119,6729	123,34	C14	15,4725	16,84
C7	160,8710	166,22	C15	21,3138	21,09
C8	147,7000	154,25	C16	21,3138	20,96

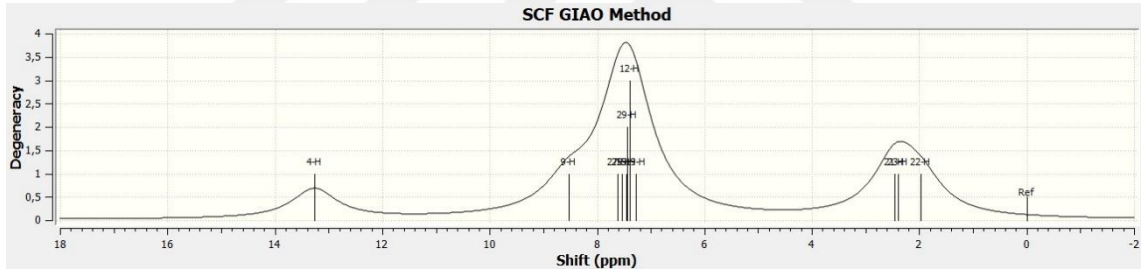
4 bileşiğinin NMR spektrumunu numaralandırılmış şekli, Şekil 4.72’de verilmiştir. Bileşiğinin kloroform çözücü ortamında deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları Şekil 4.73, 4.74, 4.75 ve 4.76’da verilmiştir. Spektrumdan elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Tablo 4.48 ve Tablo 4.49’da karşılaştırılmıştır.



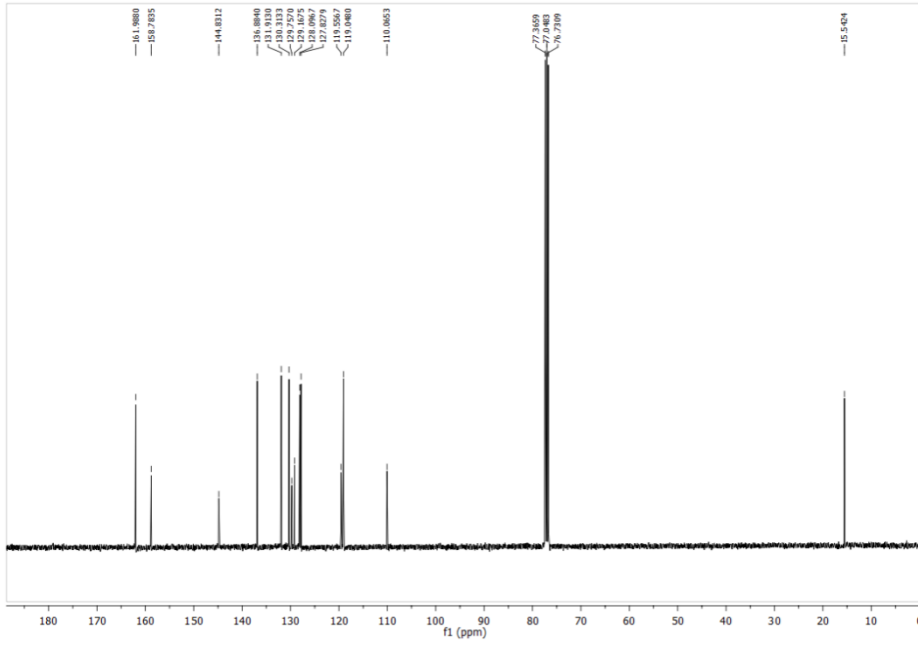
Şekil 4.72 4 bileşiğinin NMR Spektrum numaralandırılması



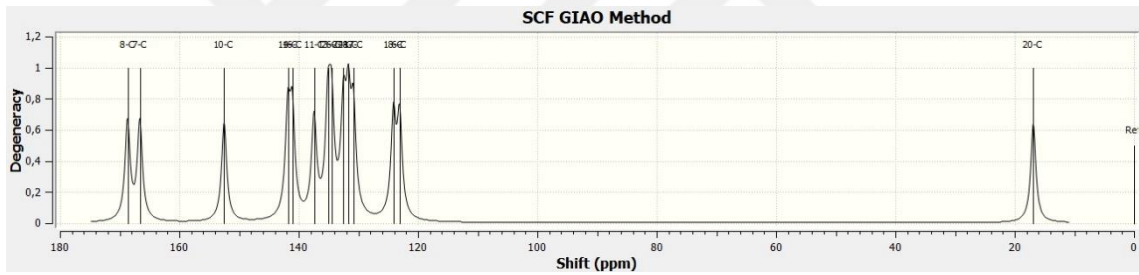
Şekil 4.73 4 bileşiğinin bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.74 4 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.75 4 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.76 4 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri

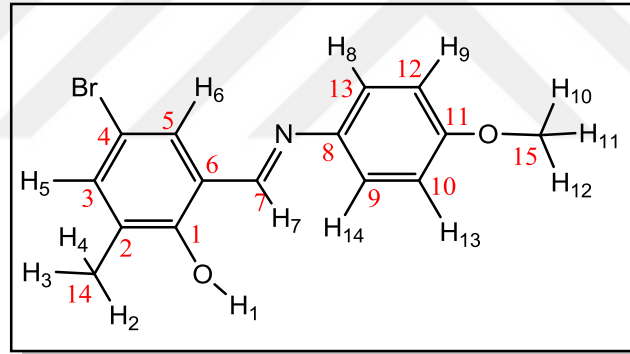
Tablo 4.48 4 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
H1	13,4553	13,26	H7	8,5663	8,53
H2	2,3285	2,39	H8	7,2748	7,28
H3	2,3285	2,46	H9	7,3896	7,53
H4	2,3285	1,97	H10	7,5039	7,44
H5	7,2557	7,45	H11	7,5039	7,62
H6	7,5240	7,40			

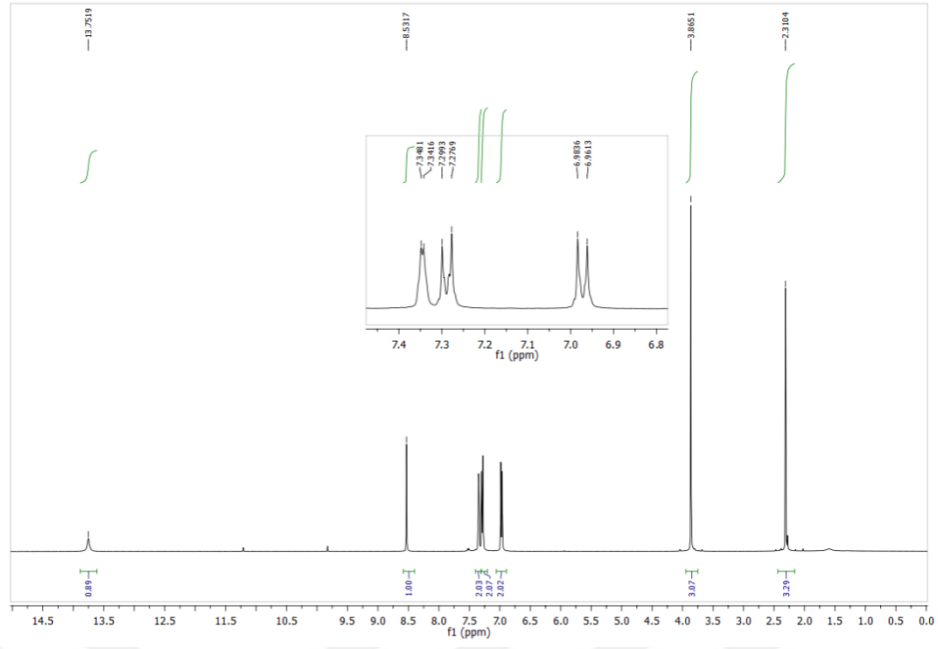
Tablo 4.49 4 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
C1	158,7835	166,62	C8	144,8312	152,49
C2	110,0653	135,10	C9	129,1675	141,07
C3	136,8840	141,82	C10	130,3133	134,49
C4	129,7570	130,83	C11	127,8279	131,68
C5	131,9130	137,42	C12	128,0967	132,50
C6	119,5567	123,08	C13	119,0480	124,12
C7	161,9880	168,68	C14	15,5424	16,88

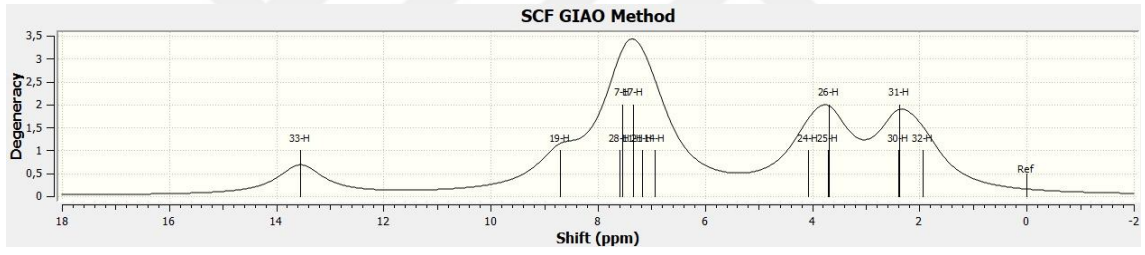
5 bileşiğinin NMR spektrumunu numaralandırılmasının şekilsel gösterimi Şekil 4.77’de verilmiştir. Bileşiğinin kloroform çözücü ortamında deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları Şekil 4.78, 4.79, 4.80 ve 4.81’de verilmiştir. Spektrumdan elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Tablo 4.50 ve Tablo 4.51’de karşılaştırılmıştır.



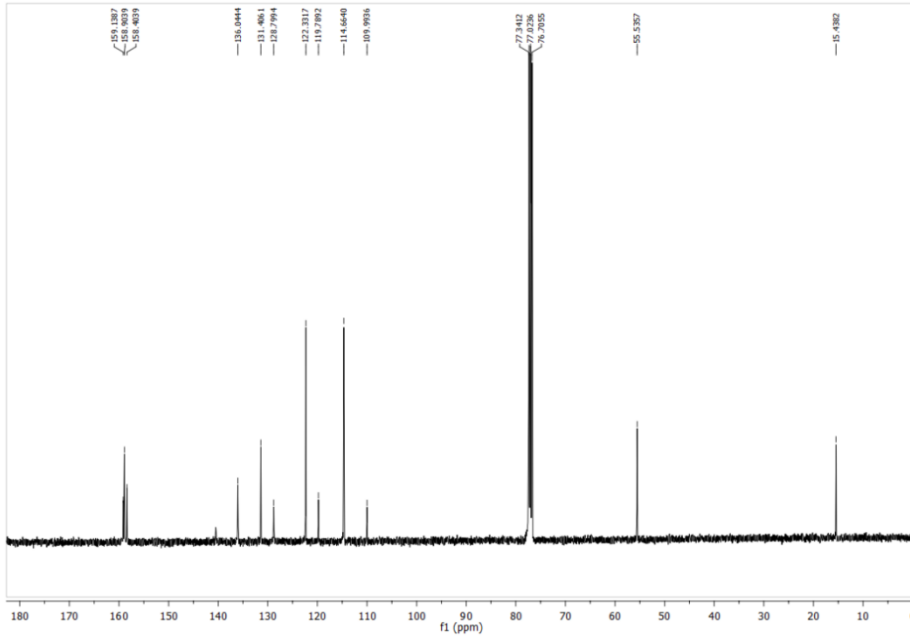
Şekil 4.77 5 bileşiğinin NMR Spektrum numarlandırılması



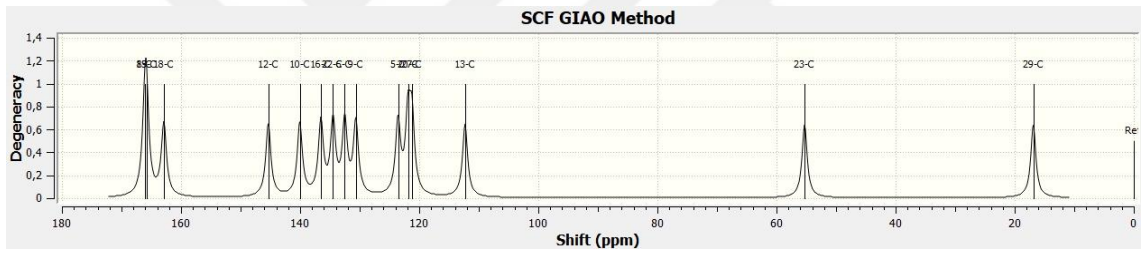
Şekil 4.78 5 bileşiminin bileşiminin kloroform çözücüsü içersindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.79 5 bileşiminin kloroform çözücüsü içersindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.80 5 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.81 5 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri

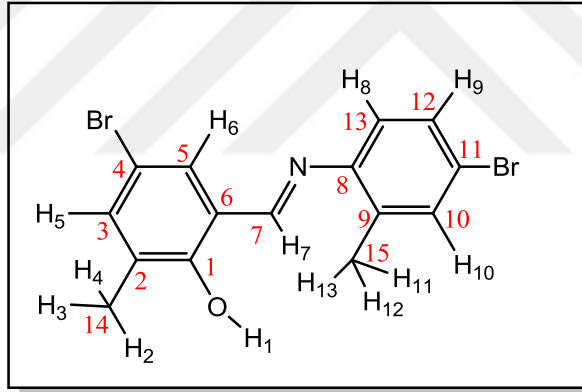
Tablo 4.50 5 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
H1	13,7519	13,55	H8	7,3481	7,59
H2	2,3104	2,37	H9	7,2993	7,17
H3	2,3104	2,39	H10	3,8651	4,07
H4	2,3104	1,94	H11	3,8651	3,70
H5	6,9613	7,35	H12	3,8651	3,69
H6	6,9836	7,34	H13	7,2769	6,93
H7	8,5317	8,71	H14	7,3416	7,54

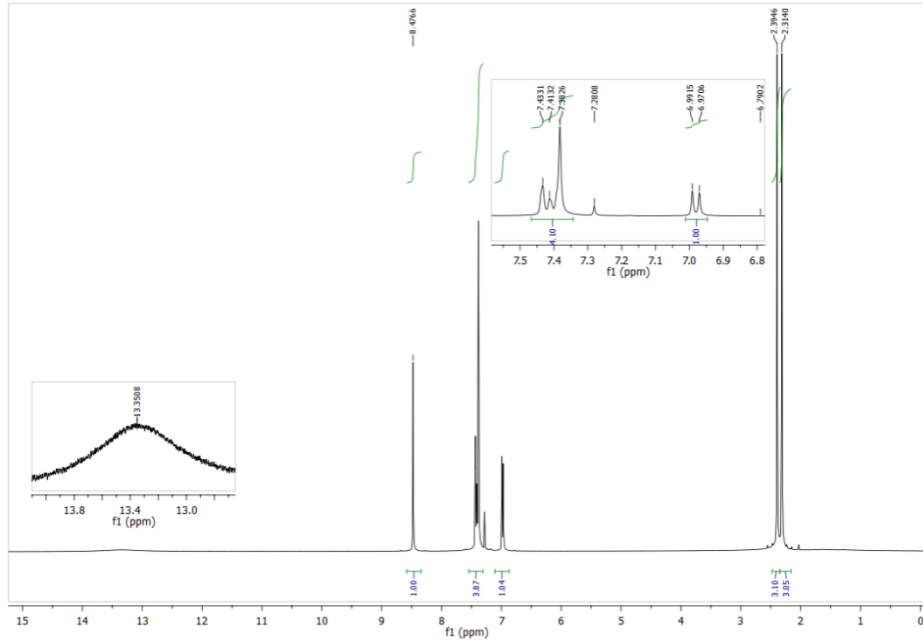
Tablo 4.51 5 bileşiminin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
C1	158,4039	165,80	C9	122,3317	132,51
C2	109,9936	134,47	C10	114,6640	112,30
C3	136,0444	140,05	C11	159,1387	166,05
C4	128,7994	130,64	C12	114,6640	121,88
C5	131,4061	136,51	C13	122,3317	121,22
C6	119,7892	123,56	C14	15,4382	16,87
C7	158,9039	162,88	C15	55,5357	55,28
C8	140,5400	145,34			

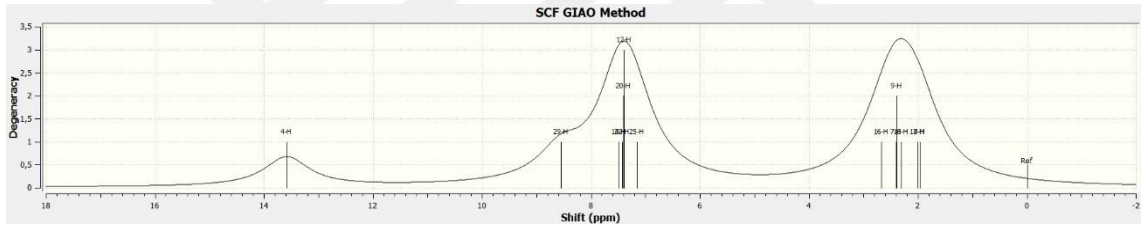
6 bileşiminin NMR spektrumunu numaralandırılmasının şekilsel gösterimi Şekil 4.82’de verilmiştir. Bileşiminin kloroform çözücü ortamında deneysel ve hesaplamalı olarak elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları Şekil 4.83, 4.84, 4.85 ve 4.86’da verilmiştir. Spektrumdan elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Tablo 4.52 ve Tablo 4.53’de karşılaştırılmıştır.



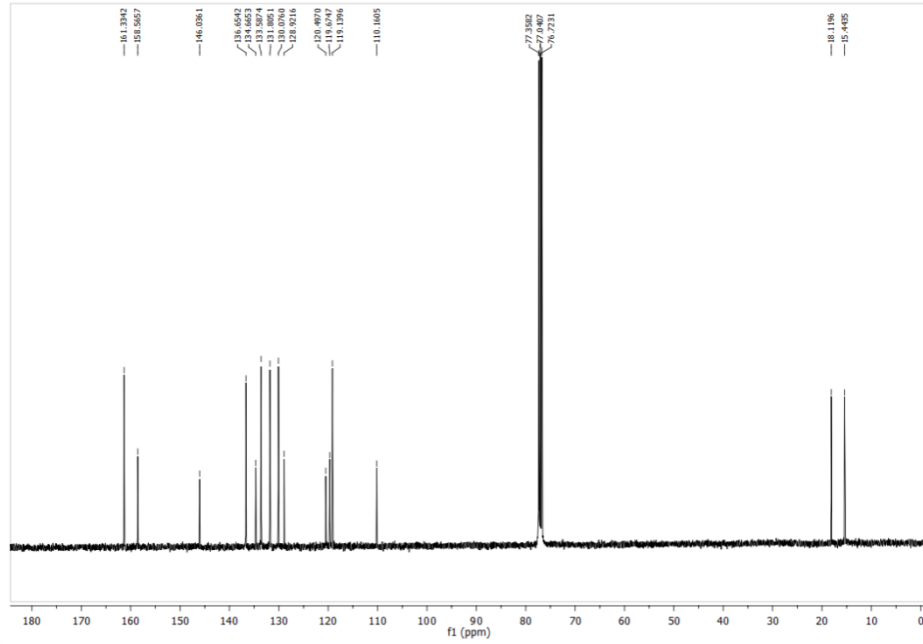
Şekil 4.82 6 bileşiminin NMR Spektrum numaralandırılması



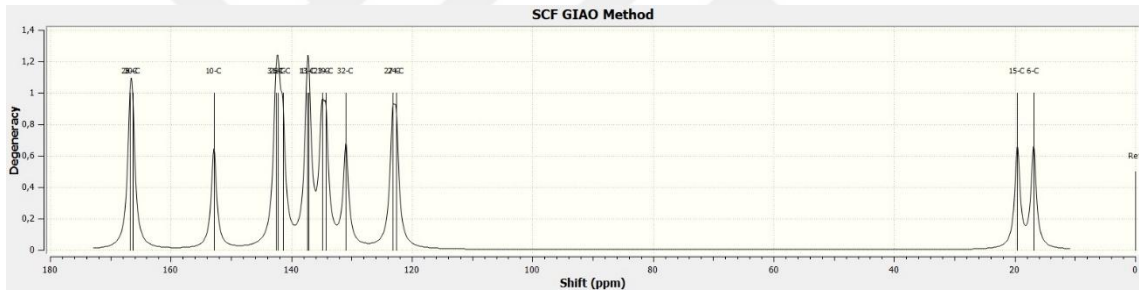
Şekil 4.83 6 bileşiğinin bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.84 6 bileşiğinin kloroform çözücüsü içersidindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.85 6 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.86 6 bileşiğinin kloroform çözücüsündeki hesaplamalı verilerle elde edilen ^{13}C -NMR değerleri

Tablo 4.52 6 bileşiğinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	H-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
H1	13,3508	13,58	H8	6,9915	7,16
H2	2,3140	2,38	H9	7,4132	7,40
H3	2,3140	2,40	H10	7,3826	7,49
H4	2,3140	1,96	H11	2,3946	2,02
H5	6,9706	7,43	H12	2,3946	2,67
H6	7,4331	7,39	H13	2,3946	2,31
H7	8,4766	8,55			

Tablo 4.53 6 bileşiminin deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ)

Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)	Atom Kodu	C-NMR	B3LYP/6-311G(d,p)
C1	158,5657	166,33	C9	134,6653	142,15
C2	110,1605	134,93	C10	133,5874	137,37
C3	136,6542	141,42	C11	120,4970	142,59
C4	128,9216	130,94	C12	130,0760	134,26
C5	131,8051	137,07	C13	119,1396	122,59
C6	119,6747	123,21	C14	15,4435	16,86
C7	161,3342	166,74	C15	18,1196	19,55
C8	146,0361	152,83			

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada aldehit ve amin türevlerinin reaksiyonları ile çeşitli süstitüe Schiff bazları sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında spektroskopik yöntemlerden faydalanıldı. Bu bağlamda bileşiklerin katı halde ve tek kristal X-ışını spektrumları, FT-IR spektrumları, 4 farklı çözücüde olmak üzere UV-vis spektrumları, NMR spektrumları incelenmiştir. Ayrıca bileşiklerin gaussian paket programı ile B3LYP/6-311G(d,p) programları kullanılarak özellikleri hesaplandı ve deneysel yoldan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması yapıldı.

Bağ uzunlukları deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır. Yapılara ait bağ uzunluk değerleri her bir molekül için incelendiğinde yaklaşık bağ uzunluklarının yakın değerlerde olduğu görülmüştür. C-C bağ uzunlukları normal şartlarda basit bir yapı için 1,54 Å değeri alırken, incelediğimiz yapılarda aromatik yapıda bulunan tek bağlı C-C bağ uzunluklarının 1,50 Å değerlerinde olduğu görülmüştür. Yapı içerisinde aromatik yapılarda yer alan C-C ve C=C bağlarının, elektronların halka üzerinde hareketinden kaynaklı olarak iki karbon atomu arasındaki bağ değerlerinin yaklaşık olarak 1,38 Å değerinde çıktığı görülmüştür. Bu sonuç, halka içerisindeki bağların ne tek bağ ne de çift bağ olmadığını göstermiştir. Hesaplanan değerler ve yapılardaki yönelmeler, yapı içerisinde H-bağının olduğu göstermiştir. O-H...N arasında oluşan bu bağ herbiri için hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Bu bağ karakterlerinin en kısa değerleri DMSO çözücü içerisinde olduğu görülmüştür. Bunun nedeni DMSO' nun diğer çözücülere göre yapının polarlığını daha da artırmasıdır. Yapılarda yer alan O1-H1...N7 hidrojen bağ değerleri DMSO çözücüsünde aldığı değerler, 1,71054 Å (1), 1,69193 Å (2), 1,69112 Å (3), 1,70484 Å (4), 1,69218Å (5), 1,69691 Å (6) şeklindedir. Bu bağlar arasında en kısa yani en kuvvetli bağ ise (3) bileşiği için 1,69112 Å'dur.

Hesaplanan bağ açı değerleri tüm yapılarda atom kombinasyonları arasında yaklaşık 120° değerinde olduğu görülmüştür. Dihedral açı değerler sonuçları incelendiğinde ise 1 molekül yapısı için, yaklaşık sonuçların 180° değerinde yani yapıların düzlemsel karakterde olduğu görülmüştür. 2, 3, 4, 5 ve 6 yapıları için dihedral açı değerlerine göre ikinci halkanın yaklaşık olarak 32° düzlemsellikten saptığı görülmüştür.

Gaz fazında ve çözücü ortamlarındaki HOMO, LUMO ve ΔE değerleri hesaplanmıştır (Tablo 5.1).

Tablo 5.1 Hesaplamalı olarak elde edilen ΔE değerleri (eV)

Bileşik Kodları	ΔE (gaz fazı)	ΔE (DMSO)	ΔE (etanol)	ΔE (Hekzan)	ΔE (kloroform)
1	0,1427	0,1458	0,1476	0,1435	0,1458
2	0,1415	0,1456	0,1470	0,1422	0,1456
3	0,1455	0,1481	0,1491	0,1462	0,1481
4	0,1426	0,1468	0,1483	0,1451	0,1468
5	0,1426	0,1402	0,1414	0,1402	0,1402
6	0,1405	0,1469	0,1474	0,1438	0,1469

Gaz fazında hesaplanan değerler incelendiğinde yapısında ΔE değerlerine bakıldığında en yüksek değere sahip **3**, en düşük değer alan ise **6** molekülüdür. DMSO çözücüsünde yer alan yapılar için ΔE değerlerine bakıldığında ise en yüksek değer **3**, en düşük değere sahip yapı ise **5** molekülüdür. Bu değerlendirme etanol, hekzan ve kloroform çözücüleri için de aynıdır. Hesaplanan ΔE değerlerinin yaklaşık 0,14 civarlarında olduğu görülmüştür. İletkenlik ölçeğine göre bant aralığı; 1,5 eV'dan küçük değer alanlar iletken, 1,5-3 eV arasında değer alanlar yarı-iletken ve 3 eV'dan daha büyük değer alanlar ise yalıtkan molekül olarak değerlendirilir. Hesaplamasını yaptığımız moleküllerimizin hepsi 1,5 eV civarından büyük olduğu için zayıf iletken malzemeler olduğunu söyleyebiliriz. Bu verilere göre yapılardan çözücü fark etmeksizin en yüksek ΔE değerinin **3** yapısına ait olduğu görülmüştür.

Bileşiklerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla dipol moment değerleri, elektrofilik ve nükleofilik güç değerleri hesaplanmıştır. Gaz fazı ve çözücü fazlarında hesaplanan dipol moment değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 Dipol moment değerleri

Bileşik Kodları	Dipol Moment (μ)				
	Gaz Fazı	DMSO	Etanol	Kloform	Hekzan
1	3,20051	4,65799	4,67157	4,21467	3,72528
2	2,74755	3,98819	3,96937	3,61259	3,21208
3	2,73754	3,44707	3,43563	3,28225	3,08306
4	2,73754	4,13048	4,12671	3,62819	3,13358
5	3,77927	4,67062	4,44141	4,46279	4,22770
6	0,55444	0,58869	0,55310	0,57745	0,60887

Dipol moment değerlerinin bulunduğu Tablo 5.2’de yer alan değerler incelendiğinde en yüksek değerde olan moleküller **5** molekülü olduğu görülmektedir. Bu değerin yüksek olması polarlık ile doğru orantılıdır. Dipol moment değeri ne kadar yüksek ise o molekülün polarlığı da o kadar yüksektir.

Elektronik reaktiflik parametrelerin hesaplamalı değerleri elektrofilik ve nükleofilik güçleri ile ilgili bilgiler verir. Hesaplamalar sonucu elde edilen değerler incelendiğinde elektrofilik güçleri(ω) 0,8 eV dan düşük değerlerde olmasından dolayı yapılar zayıf elektrofil özellik göstermektedir. Nükleofilik gücün simgesi ise N olarak tanımlanır. Nükleofilik gçlerin incelenmesinde ise yapılarda **5** hariç hepsi 2,0 eV değerinin altında sonuç vermiştir. **5** molekülünde ise N değerleri yaklaşık 2,0 eV değerlerinde olduğu, **5** yapısının ise orta güçte bir nükleofil olduğu grlmştir. Bunun nedeninin **5** molekülünde yer alan iki oksijen atomunun varlığından ve ortaklaşmamış elektronların daha fazla olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Tablo 5.3 UV-vis Spektrum Sonuçları

Moleküller	DMSO		Etanol		Hekzan		Kloroform	
	Deneysel	Hesaplamalı	Deneysel	Hesaplamalı	Deneysel	Hesaplamalı	Deneysel	Hesaplamalı
1	309	276	297		295		291	
	342	364	317	275	321	277	322	276
			334	364	337	365	338	364
			362		366		365	
2	272	275	294		297		294	
	283	318	311	273	310	277	313	276
	365	361	326	318	326	321	329	320
			358	357	363	370	360	365
3	296	320	297		296		297	
	338	355	311	319	312	322	314	321
			327	356	329	360	329	357
			352		358		357	
4	298	320	293		294		296	
	343	359	314	319	317	322	318	321
			331	356	334	363	334	360
			361		364		362	
5	303		294		293		294	
	319	329	304		305		305	
	335	369	319	327	320	332	323	330
	355		333	366	334	371	336	371
		360		360		361		
6	296		295		294		294	
	319	327	320	326	320	331	322	329
	334	359	334	357	335	367	335	363
	359		357		363		360	

Molekül yapıları için DMSO, etanol, hekzan ve kloroform çözücü ortamlarında UV-Vis Spektroskopisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar tüm bileşiklerin bu çözücüler içerisinde *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. Yani UV-Vis spektrumlarında gözlenen geçişler *fenol-imin* formuna ait $\pi-\pi^*$ geçişleridir. Sentezlenen bileşiklerde Tablo 5.3 de görüldüğü gibi deneysel olarak çözücüler etanol, hekzan ve kloroform olduğunda en yüksek dalga boyunda **1** bileşiğinin absorpsiyon yaptığı görülmektedir. Yapıya süstitüelerin katılması spektrum bantlarının kırmızıya kaymasına sebep olur. Ayrıca yapıya katılan süstitüentlerde ortaklaşmamış elektron çifti içeren atom veya atom grubunun olması diğer yapılara göre daha fazla kaymaya sebep olur. **1** bileşiğindeki süstitüentler absorpsiyonun daha yüksek dalga boyunda olmasına neden olmaktadır. Ancak çözücüsü polarlığını diğer çözücülere göre daha fazla olduğu DMSO çözücüsünde ise daha çok kırmızıya kayma **2** bileşiğinde gözlenmiştir. En düşük dalga boyu genel olarak bakıldığında ise, **3** bileşiğine ait olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise **3** bileşiğinin yapısında yer alan metil ($-\text{CH}_3$) gruplarının yapıya herhangi bir rezonans etkisi olmaması olarak açıklanabilir. Elektron verici metil gruplarının yapıda bulunması diğer bileşiklere kıyasla absorpsiyonun daha düşük dalga boyunda görülmesine sebep olmuştur.

Sentezlenen bileşiklerin katı halde alınan FT-IR spektrumları ve hesaplamalı yöntemlerle elde edilen FT-IR spektrumları karşılaştırılmıştır. XRD analizlerine göre katı halde tüm bileşikler *fenol-imin* formunda bulunmaktadır. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde OH, C=N, gerilme titreşimlerinin bulunması, yapıların katı halde *fenol-imin* formunda olduğunu gösterip, XRD sonuçlarını da desteklemektedir.

Deneysel ve hesaplamalı olarak incelenen moleküllerin FT-IR Spektrumları incelendiğinde titreşim absorpsiyon türlerinin uyumlu olduğunu görülmektedir. Bileşiklere ait IR spektrumları incelendiğinde O-H gerilmesine ait pik gözlenmemiştir. Hidrojen bağı olan sistemlerde fenollerin diğer fonksiyonlu gruplarla yapmış oldukları kuvvetli hidrojen bağı absorpsiyonun kolay belirlenememesine neden olmaktadır (Erdik'in (2007)). Fenollerde 1230 cm^{-1} civarında gözlenen şiddetli C-O gerilme piki tüm bileşiklerin IR spektrumlarında bulunmaktadır. **1-6** bileşiklerine ait C-O gerilme piki $1238\text{-}1276\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Bu veriler FT-IR spektrumlarına göre de bileşiklerin *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. C=N gerilmesi IR spektrumlarında $1670\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. Alkil süstitüe iminlere ait C=N gerilmesi 1670 cm^{-1} civarında, aril süstitüe olması durumunda 1640 cm^{-1} civarında ve konjuge sistemlerdeki C=N gerilmesi ise 1620 cm^{-1} civarında gözlenir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3040 cm^{-1} civarında gözlenirken sentezlenen bileşiklerde ise $3005\text{-}3064\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Metil gruplarına ait C-H gerilme piki $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında iki pik şeklinde yer almaktadır. Ayrıca Ar-OCH₃ gruplarına ait C-H gerilme piki diğer metil gruplarından farklı olarak sinyal vermekte olup **5** bileşiğinde 2833 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600 ve 1500 ile 1580 ve 1450 cm^{-1} civarında pik olarak gözlenirler. Genellikle orta şiddetli olan bu piklerden 1600 ve 1500 bandları hemen daima çıkarken, 1580 bandı fenil grubu konjuge veya elektron verici gruplarla süstitüe ise görülmektedir. 1450 bandı ise her zaman gözlenmemektedir. 1600 bandı bileşiklerin spektrumlarında $1602\text{-}1618\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Bileşiklerin yapısında aromatik halkada elektron verici grupların olması ve konjuge sistemler olması sebebiyle 1580 bandı gözlenmekte olup $1570\text{-}1586\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. 1450 ve 1375 cm^{-1} civarlarında iki pik şeklinde gözlenen CH₃ için C-H eğilme titreşim absorpsiyonu tüm spektrumlarda mevcuttur.

$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları sonuçları Tablo 5.3 'de verilmiştir. Tablodaki değerler incelendiğinde deneysel ve teorik sonuç değerlerinin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 5.4 Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrum sonuç değerleri

	1	2	3	4	5	6
H1	13,3735	13,4100	13,6410	13,4553	13,7519	13,3508
H2	2,3820	2,3156	2,3817	2,3285	2,3104	2,3140
H3	2,3820	2,3156	2,3817	2,3285	2,3104	2,3140
H4	2,3820	2,3156	2,3817	2,3285	2,3104	2,3140
H5	7,3738	7,1776	6,9677	7,2557	6,9613	6,9706
H6	7,5203	7,3780	7,3735	7,5240	6,9836	7,4331
H7	8,5272	8,6425	8,5479	8,5663	8,5317	8,4766
H8	7,2811	7,3780	6,9257	7,2748	7,3481	6,9915
H9	7,2811	7,2956	2,3817	7,3896	7,2993	7,4132
H10	2,3270	7,2121	2,3817	7,5039	3,8651	7,3826
H11	2,3270	7,2804	2,3817	7,5039	3,8651	2,3946
H12	2,3270	-	7,3589	-	3,8651	2,3946
H13	7,3738	-	2,3120	-	7,2769	2,3946
H14	-	-	2,3120	-	7,3416	-
H15	-	-	2,3120	-	-	-
H16	-	-	6,9257	-	-	-

Bileşiklere ait NMR spektrumları incelendiğinde -OH piki (H1) 13,35-13,64 ppm arasında rezonansa gelmiştir. OH pikinin bu kadar düşük alana kaymasının nedeni imino grubu ile kuvvetli molekül içi hidrojen bağı yapmasıdır. Bileşiklerin NMR spektrumlarında diğer bir ortak nokta ise imino grubunda yer alan hidrojenin (H7) 8,7-8,64 ppm aralığında rezonansa gelmiş olmasıdır. Bu veriler bize NMR spektrumlarına göre tüm bileşiklerin çözücü içerisinde *fenol-imin* formunda olduğunu göstermektedir. Tüm bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları beraber incelendiğinde fenol halkasında yer alan metil grubuna ait piklerin de yeri tespit edilmiştir. Bu gruba ait pikler 2,31-2,38 ppm aralığında gözlenmektedir. Ayrıca yine aynı şekilde tüm spektrumlar beraber incelendiğinde fenol halkasında yer alan C3 ve C5 karbonlarına bağlı hidrojenlerin özdeş gibi davranarak **1**, **2**, **4** ve **6** numaralı bileşiklerde tek pik verdikleri gözlenmiştir. **3** ve **5** numaralı bileşiklerde ise birbirine çok yakın 2 pik şeklinde gözlenmiştir. Aminin bağlı olduğu aromatik halkada elektron verici özellikte olan metil gruplarının olduğu **3** numaralı bileşikte 7,35-3,37 de iki pik, metoksi grubunun olduğu **5** numaralı bileşikte ise 7,34 de iki pik gözlenmiştir. Azot atomunun bağlı olduğu aromatik halkada mezomerik olarak elektron verici ancak indüktif olarak elektron çekici özellikte olan

halojen atomlarının yer aldığı **1**, **2**, **4** ve **6** numaralı bileşiklerde bu hidrojenler biraz daha düşük alana kayarak 7,37-7,39 ppm arasında rezonansa gelmiştir.

Tablo 5.5 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum sonuç değerleri

	1	2	3	4	5	6
C1	158,6029	158,7430	158,6686	158,7835	158,4039	158,5657
C2	110,0233	110,0305	109,9617	110,0653	109,9936	110,1605
C3	136,6432	136,7448	136,3237	136,8840	136,0444	136,6542
C4	129,0791	129,0790	129,0243	129,7570	128,7994	128,9216
C5	131,8159	131,8926	131,6388	131,9130	131,4061	131,8051
C6	119,6130	119,6133	119,6729	119,5567	119,7892	119,6747
C7	160,9052	163,1682	160,8710	161,9880	158,9039	161,3342
C8	143,4864	135,6845	147,7000	144,8312	140,5400	146,0361
C9	118,3758	155,8094	118,9138	129,1675	122,3317	134,6653
C10	133,7658	128,2902	139,2412	130,3133	114,6640	133,5874
C11	138,8669	116,6967	128,9214	127,8279	159,1387	120,4970
C12	129,2214	124,7423	139,2412	128,0967	114,6640	130,0760
C13	120,2479	121,2408	118,9138	119,0480	122,3317	119,1396
C14	15,5659	15,4668	15,4725	15,5424	15,4382	15,4435
C15	20,7765	-	21,3138	-	55,5357	18,1196
C16	-	-	21,3138	-	-	-

Tüm bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarında fenol halkasında bulunan metil grubu atomu C14 karbonu, 15 ppm civarında rezonansa gelmiştir. C1 karbonunun ise 158 ppm civarında rezonansa geldiği görülmüştür. İmino grubuna ait piklerin (C7) ise 159-164 ppm arasında rezonansa geldiği tespit edilmiştir. 5 bileşiğinde güçlü elektron verici grubu metoksi grubuna bağlı olması bu piki 158 ppm de rezonansa gelmesine neden olmaktadır. En elektronegatif atom olan F atomunun bağlı olduğu 2 bileşiğinde ise C7 atomu 161 ppm de yani daha düşük alanda rezonansa gelmiştir. Ayrıca tüm bileşiklere ait ^{13}C -NMR spektrumlarında C7 atomuna ait pik, C1 atomuna ait pikten daha uzundur. Bunun nedeni C7 atomuna hidrojen bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bileşiklere ait spektrumlar sonuçlarına göre C2 atomu 109-110 ppm arasında rezonansa gelmiştir. Fenollerde hidroksit grubunun orto, para konumlarında olması güçlü elektron verici özelliği olması sebebiyle, C2 atomu diğer aromatik karbonlarına göre daha yüksek alanda rezonansa gelmiştir. Br atomunun bağlı olduğu C4 atomunun ise 128-129 ppm arasında rezonansa geldiği görülmüştür. C5 atomu ise 131 ppm civarında, C6 atomu ise 119 ppm civarında rezonansa gelmiştir. İmino grubu azotunun bağlı olduğu aromatik

halkadaki substitüent değişikliği fenol halkasında bulunan karbon atomlarında kimyasal kaymayı etkilememektedir.



KAYNAKLAR

- Abbas, K. A., Salman, S. R., Kana S. M., & Fataftah, Z. A. (1996). Tautomerism in naphthylidene naphthylamine and naphthylidene quinoline amine. *Can. J. Appl. Spectrosc.*, 41, 119-122.
- Ananthi V., Kaliyaraj R., Inbasekaran M., & Ganesamoorthy T. (2016). Solid acidic FeCl₃/Bentonite catalyzed solvent-free condensation: Synthesis, spectral studies and antimicrobial activities of some aryl hydrazine Schiff's bases. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska*, 71(2), 127-154, <https://doi.org/10.17951/Aa.2016.71.2.127>
- Aydın, S., (2020). *2-Hidroksi-5-Metilbenzaldehit İçeren Bazı Yeni Schiff Bazlarının Sentezine Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yayın No. 2020/653983) [Yayınlanmış Yüksek Lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi]
- Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.
- Birbiçer, N. (1998). *Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yayın No.1998/77122) [Yayınlanmış Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi]
- Cory, J.G., Cory, A.H., Rappa, G., Lorico, A., Liu, M.C., Lin, T.S., & Sartorelli, A.C. (1995). Structure - Function Relationships for a New Series of Pyridine 2- Carboxaldehyde Thiosemicarbazones on Ribonucleotide Reductase Activity and Tumour Cell Growth in Culture and in vivo. *Adv. Enz. Regul.*, 35, 55-68. [http://doi.org/10.1016/0065-2571\(94\)00005-n](http://doi.org/10.1016/0065-2571(94)00005-n)
- Cory, J.G., Carter, G.L., Bacon, P.E., Tang, A., & Lien, E.J. (1985). Inhibition of ribonucleotide reductase and L1210 cell growth by N-hydroxy-N'-aminoguanidinederivatives. *Biochemical. Pharmacol.*, 34, 1124-1130. [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(85\)90561-1](https://doi.org/10.1016/0006-2952(85)90561-1)
- Dayan S., Kalaycıoğlu N. (2018). Performance improvement of RuII complexes pyridinyl backbone on dye-sensitized solar cells (DSSC). *Inorganica ChimicaActa*, 474, 81–88 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.021>
- Dey S., Sen C., Sinha C. (2019). Chromogenic hydrazide Schiff base reagent: Spectrophotometric determination of CN⁻ ion. *Journal spectrochimica acta part a molecular and biomolecular spectroscopy*, 225, 117471. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117471>
- DiRisio R. J., Armstrong J. E., Frank M. A., Lake W. R., & McNamara W. R. (2017). Cobalt Schiff-base complexes for electrocatalytic hydrogen generation. *Dalton Trans.*, 46, 10418-10425, <https://doi.org/10.1039/C7DT01750B>
- Dziembowska, T., Jagodzinska, E., Rozwadowski, Z., & Kotfica, M.(2001). Solvent effect on intramolecular proton transfer equilibrium in some N-(R-salicylidene)-alkylamines. *J. Mol. Struct.*, 598, 229-234.
- Domingo, L., Zaragoza, R.J., Saez, J.A. & Arno, M. (2012). Understanding the mechanism of the intramolecular stetter reaction a DFT study. *Molecules.*, 17, 1335-1353. <https://doi.org/10.3390/molecules17021335>
- Foresman, J. B., Frisch, A. 1993. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian. Amerika Birleşik Devletleri: Gaussian, Incorporated.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., et al., (2009). J. Gaussian 09, Revision D.01.

- Hathwar V.R., Roopan S.M., Subashini R., Khan F.N., & Row T.N.G. (2010) Analysis of Cl/Cl and C-H/Cl intermolecular interactions involving chlorine in substituted 2-chloroquinoline derivatives. *J. Chem. Sci.*, 122, 677-685.
- Jensen, F. (2017). Introduction to Computational Chemistry. Birleşik Krallık: Wiley.
- Junaid M., Uddin M. (2020) Evaluation of anti-tuberculosis activity of some oxotitanium(IV) Schiff base complexes; molecular docking, dynamics simulation and ADMET studies. *SN Applied Sciences*, 2, 880. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2644-0>
- Karaca, F. (2010). *Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yayın No. 266180) [Yayınlamış Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi]
- Karaca, E. (2018). Yeni Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. *Politeknik Dergisi*, 21(1), 245-249. <https://doi.org/10.2339/politeknik.382621>
- Karem, L. , Waddai F. Y., & Karam N. H. (2018). Schiff base complexes of some drug substances (Review). *J. Pharm. Sci. & Res*, 10(8), 1912-1917.
- Kargar H., Behjatmanesh-Ardakani R., Mehrjardi M., Torabi V., Munawar K., Ashfaq M., & Tahir, M. (2021) Ultrasound-based synthesis, SC-XRD, NMR, DFT, HSA of new Schiff bases derived from 2-aminopyridine: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1233, 130105. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130105>
- Kaştas G., Kaştas Ç.A., & Tabak A. (2019). Investigation of molecular structure and solvent/temperature effect on tautomerism in (E)-4,6-dibromo-3-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol, a new thermochromic Schiff base, by using XRD, FT-IR, UV-vis, NMR and DFT methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 222(5) 117198, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117198>
- Kaştas, G., Kaştas, Ç.A. (2019) Scrutinizing the two new o-hydroxy Schiff bases from the point of tautomeric behavior and non-covalent interactions (H-bond, Br/Br, p/p and C-H/p) in their supramolecular architectures. *Journal of Molecular Structure*, 1184, 427-434.
- Kaştas, Ç. A., Kastas G., Güder, A., Gür, M., & Muglu, H. (2017) Investigation of two o-hydroxy Schiff bases in terms of prototropy and radical scavenging activity, *Journal of Molecular Structure, Journal of Molecular Structure*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.023>
- Kırca, B. K., Kaştas, Ç. A., & Ersanlı, C. C. (2021). Molecular and electronic structures of two new Schiff base compounds: (E)-2-bromo-6-[(2-bromo-4-methylphenylimino) methyl]-4-chlorophenol and (E)-2-bromo-6-[(4-bromo-3-methylphenylimino) methyl]-4-chlorophenol. *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130643. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130643>
- Layer, R. W. (1936). The Chemistry of Imines. *Chemical Reviews*, 63(5), 489–510
- Layer, R. W. (1963). The Chemistry of Imines. *Chemical Reviews*, 63(5), 489–510. <https://doi.org/10.1021/cr60225a003>
- Liu S., & Wu S. (2012). New water-soluble highly selective fluorescent chemosensor for Fe (III) ions and its application to living cell imaging. *Sensors and Actuators B*, 171– 172, 1110– 1116
- Macho, V., MilanKrálik, Hude J., & Cingelova J. (2020). One stage preparation of Schiff's bases from nitroarenes, aldehydes and carbon monoxide at presence of water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209, 69-73 <https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1748200>
- Magnasco, V. (2006). *Elementary Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Hollanda: Elsevier Science.

- Matsumoto K. et al. (2005). Multicomponent Strecker reaction under high pressure. *Helv. Chim. Acta*, 88(7), 1734–1753, <https://doi.org/10.1002/hlca.200590136>
- Maynard, A. T., Huang, M., Rice, W. G., & Covell, D. G. (1998). Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 95, 11578. <https://doi.org/10.1073/pnas.95.20.11578>
- Mohamed R.M. (1980). Cobalt(II), nickel(II), copper(II), thorium(IV) and uranium(VI) complexes of some heterocyclic Schiff bases derived from hydroxy aromatic aldehydes and 2-aminopyridine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 42(3), 349-353, [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(80\)80005-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80005-4)
- Murray J.S., & Sen K. (1996). Relationships between dissociation energies and electrostatic potentials of C NO₂ bonds: applications to impact sensitivities. *Journal of Molecular Structure*. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(95\)09066-5](https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)09066-5)
- Ogawa K., Kasahara Y., Ohtani Y. & Harada J. (1998). Crystal Structure Change for the Thermochromy of N-Salicylideneanilines The First Observation by X-Ray Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 7107-7108 <https://doi.org/10.1021/S2052252517004043>
- Oyama, K., Han, J., Moriwaki, H., Synthesis of Ahod Moiety of Ralstonin A Using Amino Acid Schiff Base Ni(II)-Complex Chemistry, *Helvetica Chimica Acta*, 103, 7, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.031>
- Reiss A., Samide A., Ciobanu G., & Dăbuleanu I., 2015, Synthesis, Spectral Characterization And Thermal Behaviour Of New Metal(Ii) Complexes With Schiff Base Derived From Amoxicillin, *J. Chil. Chem. Soc.*, 60, 3074
- Parchegani, F., Orojloo M., Zendehelel, M., & Amani, S. (2020). Simultaneous measurement of hydrogen carbonate and acetate anions using biologically active receptor based on azo derivatives of naphthalene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117925. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117925>
- Parr, R.G., Pearson, R. G. (1983). Absolute Hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7512-7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- Patai, S. (1970). *The Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond*. The Hebrew University, ISBN: 978-0-470-77120-4
- Paula, J., Patricia, P., Contreras, R., Tiznado, W., & Fuentealba P. (2006). Definition of a Nucleophilicity Scale. *J. Phys. Chem. A*, 110(26), 8181–8187, <https://doi.org/10.1021/jp057351q>
- Pearson, R. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *J. Org. Chem.*, 54(6) 1423–1430, <https://doi.org/10.1021/jo00267a034>
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E. & Tsumaki, T. (1933). Tricyclische orthokondensiertenebenvalenzringe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 503 (1), 84-130. <https://doi.org/10.1002/jlac.19335030106>
- Pires dos Santos, M.L., Alairo, A.F., Mangrich, A.S., & Ferreira, A.M.C. (1998). Antioxidant and Pro-oxidant Properties of some di-Schiff Base copper(II) Complexes. *J. of Inorg. Biochem.*, 71, 71-78. [https://doi.org/10.1016/s0162-0134\(98\)10034-x](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(98)10034-x)
- Redshaw C. (2017). Use of Metal Catalysts Bearing Schiff Base Macrocycles for the Ring Opening Polymerization (ROP) of Cyclic Esters. *Catalysts*, 7(5), 165-176, <https://doi.org/10.3390/catal7050165>
- Roberts, D. W., Schultz, T. W., & Api A. M. (2017). Skin Sensitization QMM for HRIPT NOEL Data: Aldehyde Schiff-Base Domain. *Chem. Res. Toxicol.*, 30(6), 1309- 1316. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.7b00050>

- Schiff, H. (1864). Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reiheorganischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131(1), 118-119. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641310113>.
- Schiff H. (1869). Untersuchungen Uber Salicin Derivate. *Eur. J. Org. Chem.*, 150, 193-200
- Scovill, J.P., Klayman, D.L., & Franchino, C.F. (1982). 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. *J. Med.Chem.*, 25(10), 1261-1264.
- Shankar R. (1994). *Principles of Quantum Mechanics* (2nd bas.). Kluwer Academic/Plenum Publishers. ISBN 978-0-306-44790-7
- Sharaby, C. M., Amine, M. F., & Hamed, A. A. (2017) .Synthesis, structure characterization and biological activity of selected metal complexes of sulfonamide Schiff base as a primaryligand and some mixed ligand complexes with glycine as a secondary ligand. *J. Mol. Struct.*, 1134, 208-216, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.070>
- Singh, D.P., Rana, V.B. (1986). Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines. *Transition Met. Chem.*, 11(1), 23-26. <https://doi.org/10.1007/BF01064496>
- Sun, Y., Lu, Y., Bian, M., & Yang, Z. (2021) Pt(II) and Au(III) complexes containing Schiff-base ligands: A promising source for antitumor treatment. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 211,113098. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.113098>
- Trafder, M.T.H., Miah, M.A.L. (1986). Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands. *Inorg. Chem.*, 25(13), 2265-2268. <https://doi.org/10.1021/ic00233a035>
- Upadhyay, K. K., Kumar, A., Upadhyay, S., & Mishra, P. C. (2008). Synthesis, characterization, structural optimization using density functional theory and superoxide ion scavengingactivity of some Schiff bases. *J. Mol. Struct.*, 873, 5-16, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.02.031>
- Zou, Y., Han, J., Saghyan, A. S., Mkrtychyan, A. F., Konno, H., Moriwaki, H., Izawa, K., & Soloshonok, V. A. (2020), Asymmetric Synthesis Of Tailor-Made Amino Acids Using Chiral Ni(II) Complexes Of Schi Bases An Update Of The Recent Literature. *Molecules*, 25, 2739, <https://doi.org/10.3390/Molecules25122739>
- Qin, J., Fan, L., & Yang, Z. (2016). A small-molecule and resumable two-photon fluorescent probe for Zn²⁺ based on a coumarin Schiff-base. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, 156-161, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.031>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gözde Selin ASLAN

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ankara Bahçelievler Deneme Lisesi, 2007

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, 2011

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, 2014 (Tezsiz)

Mesleki Deneyim

Ankara Çankaya Ortak Sağlık Güv. Bir Müh. Danş. Eğt. Tic. Ltd. Şti. (Ekim 2014 – Ekim 2015 (Tam Zamanlı İş Güvenliği Uzmanı))

Ankara Çankaya Ortak Sağlık Güv. Bir Müh. Danş. Eğt. Tic. Ltd. Şti.(Ekim 2015- Temmuz 2016 (Yarım Zamanlı İş Güvenliği Uzmanı))

Ankara Çankaya Çevre Ölçüm İş Sağ. Ve İş. Güv. Müh. Eğt. ve Sağ. Hiz Pers. Belg. Mat. Yay. Tur.Tic. Ltd. Şti.(Ekim 2015 - Temmuz 2016 [Kalite ve Analiz (Gaz Kromatografisi) Sorumlusu])

Ankara Eczacıbaşı Ortak Sağlık Güvenlik Birimi (Temmuz 2016 - Ağustos 2016 (Tam Zamanlı İş Güvenliği Uzmanı))

Ankara Astaldi-Türkerler Etlik Hastane Şantiyesi (MMDH İnşaat-SG Proje İş Ortaklığı)(Ekim 2016-Aralık 2016 (Tam Zamanlı İş Güvenliği Uzmanı))

Ankara Anadolu Ajansı Genel Müdürlüğü- Air Clinic OSGB(Aralık 2016- Temmuz 2018 (Tam Zamanlı İş Güvenliği Uzmanı))

Barboros Mühendislik İnşaat Oto Emlak Yakıt Nakliye Turizm Ve Sanayi Ticaret Limited Şirketi (Şubat 2020 –Nisan 2022 (Tam Zamanlı İş Güvenliği Uzmanı))