

**ESKİŞEHİR**  
**ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI**  
**ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLECİK**  
**ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

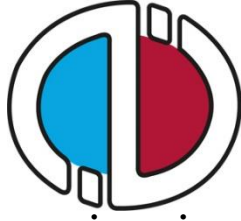
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Anabilim Dalı**

**BAZI SCHIFF BAZI TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN TEORİK**  
**HESAPLAMALARI**

**Mehmet YILDIZ**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı**  
**Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER**

**BİLECİK, 2019**  
**Ref.No: 10240376**



**ESKİŞEHİR  
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ**

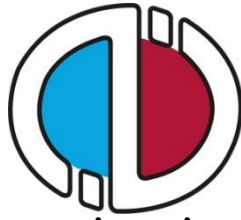
**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**BAZI SCHIFF BAZI TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN TEORİK  
HESAPLAMALARI**

**Mehmet YILDIZ  
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı  
Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER**

**BİLECİK, 2019**



**ESKİŞEHİR  
ANADOLU UNIVERSITY**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ**

**BİLECİK  
SEYH EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences  
Department of Chemistry**

**THE THEORETICAL CALCULATIONS SOME SCHIFF  
BASE DERIVATIVES**

**Mehmet YILDIZ  
Master's Thesis**

**Thesis Advisor  
Assist. Prof. Halil BERBER**

**BİLECİK, 2019**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS**  
**JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 31/01/2019 tarih ve E.3379 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/02/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet YILDIZ'ın "Bazı Schiff Bazı Türevi Bileşiklerinin Teorik Hesaplamaları" başlıklı tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

**ÜYE (TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER**

**ÜYE : Doç. Dr. Müjgan YAMAN**

**ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Zerrin PAT**

**ONAY**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
.../.../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

**İMZA/ MÜHÜR**

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamı gerçekleőtirmede sabır, özveri ve ilgisini benden esirgemeyen, ihtiyaç duyduğumda tecrübe ve bilgisiyle hep yanımda olan çok değerli danıőman hocam Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER'e, sorunlarımda hep baővurduėum ve yanıt aldığım değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH'a teőekkürü bir borç bilirim.

Çalıőmamda bana sabırla katlanan, çalıőmalarım için vakit bulmamı sağlayan maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen canım eőim Sevda YILDIZ'a teşekkür ederim.

Her boşluk bulduğunda çalıőmalarımı karıőtıran aklınca babasına yardım eden oğlum Ertuğrul YILDIZ'a ve uzaklardan manevi desteklerini hissettiren annem, babam ve kardeőlerime varlıkları için teőekkürler.

**Mehmet YILDIZ**

## ÖZET

Schiff bazları birçok alanda kullanımı olan bileşiklerdir. Son yıllarda bu bazlarla ilgili çok fazla araştırma yapılmıştır. Çalışmamızda önceden sentezlenmiş bazı Schiff bazlarının teorik hesaplamaları yapılmıştır.

Hesaplaması yapılan Schiff bazları, süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazı bileşikleridir. Bu bazlarda azota bağlı hidrojenin tautomer göstermesi söz konusudur. Bu durum Schiff bazlarının katı ve çözücü ortamında farklı özellikler göstermesine sebep olmaktadır. Özellikle yapı tayininde belirgin olarak tautomer formlarının katı ve çözücü ortamında IR, UV-Vis., NMR, vb. sorun oluşturmaktadır. Tautomer oranının sentezden önce bilinmesi yapı analizini oldukça kolay kılmaktadır. Ayrıca teorik olarak hesaplanan parametreler de solvatokromizm, optik ve elektronik gibi birçok özelliğe ışık tutması beklenmektedir.

Önceden sentezlenmiş bir seri süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının teorik hesaplamaları Gaussian 09 programı ile yapıldı. Bu bileşikler ve olası tautomer yapıları vakum ve çözücü fazında DFT yöntemi B3LYP/6-311g (d,p) seviyesinde, incelenerek kararlı tautomer yapıları belirlendi. Tüm bileşiklerin Elektronik ve Termal Serbest Enerjilerin toplamı (SETFE), dipol momentleri, muliken yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, titreşim frekansları (IR) , <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elektronik geçişleri (UV-Vis spektrumları), hesaplandı.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff Bazı; Fenilhidrazin; Gaussian 09; Hesaplamalı Kimya

## ABSTRACT

Schiff bases are compounds that are widely used for different purposes in several areas. A growing body of research focusing on Schiff Bases has existed over the past decades. In this paper, theoretical calculations of some certain Schiff bases previously synthesized were conducted.

The calculated Schiff bases are compounds which are Phenylhydrazine Derivate Schiff Bases. It can be noted that hydrogen displays tautomer, depending on nitrogenous in these bases. This situation leads Schiff bases to show varieties in solid and solvent environment. When it comes to determination of form, IR, UV-Vis., NMR, etc. pose some challenges in solid and solvent environments of tautomer forms. Identifying tautomer ratios before the synthesis makes the analysis of the form easier. Additionally, parameters theoretically calculated are expected to shed light on such features as solvatokromizm, optical and electronic.

Theoretical calculations of Schiff bases which are a series of substitute Phenylhydrazine Derivate synthesized beforehand were performed through Gaussian 09. Stabilized tautomer forms of these compounds and likely tautomer forms were identifying, by examining in the existence of vacuum and solvent through DFT method B3LYP/6-311g (d,p).

In all compounds and likely tautomer forms, sum of electronic and thermal free energies (SETFE), dipole moments, mulliken charges, HOMO-LUMO energies, vibration frequencies (IR),  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and electronic transition mechanism (UV-Vis spectrums) were calculated by means of vacuum and liquid environment.

**Keyword:** Schiff Base; Phenylhydrazine; Gaussian 09; Calculation Chemistry

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR .....	
ÖZET.....	I
ABSTRACT .....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	IX
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. SCHIFF BAZLARI GENEL BİLGİ .....</b>	<b>2</b>
2.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....	3
2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri .....	3
2.3. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri .....	4
2.4. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması .....	4
2.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi.....	6
2.6. Schiff Bazlarının Kullanım Alanı.....	7
<b>3. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>8</b>
<b>4. MATERYAL VE METODLAR .....</b>	<b>12</b>
4.1. Hartree-Fock (HF) Metodu .....	12
4.2. Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi (MPPT) .....	14
4.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	15
4.4. Hibrit Fonksiyonelleri .....	16
4.5. Temel Setler .....	16
4.6. Yarılmış (Split) Temel Setler .....	18
4.7. Polarize Temel Setler .....	19
4.8. Dağınık (Diffuse) Fonksiyonları İçeren Temel Setler.....	19
4.9. Yüksek Açısız Momentumlu Temel Setler .....	20
4.10. Geometri Optimizasyonu .....	21
<b>5. BULGULAR .....</b>	<b>22</b>
5.1. Hesaplamaları Yapılan Bileşikler.....	22
5.2. Hesaplama Metodu.....	30

5.3. Moleküllerin IR Spektrumu Hesaplama Metodu .....	31
5.4. Moleküllerin UV-Vis Spektrumu Hesaplama Metodu.....	31
5.5. Moleküllerin NMR Değerleri Hesaplama Metodu.....	31
5.6. Moleküllerin HOMO, LUMO ve $E_{GAP}$ Değerleri Hesaplama Metodu.....	32
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>33</b>
6.1. Moleküllerin SETFE Değerleri .....	33
6.2. Moleküllerin Dipol Momentleri .....	36
6.3. Moleküllerin Mulliken Yükleri... ..	38
6.4. Moleküllerin Titreşim Frekansları.....	40
6.5. Moleküllerin UV-Vis Spektrumları.....	43
6.6. NMR Spektrumları .....	45
6.7. HOMO ve LUMO Değerleri .....	57
6.8. Sonuç .....	65
6.8.1. IR teorik ve deneysel sonuçları.....	65
6.8.2. NMR teorik ve deneysel sonuçları .....	72
6.8.3. SETFE ve deneysel verim sonuçları.....	74
6.8.4. SETFE ve sübstitüent sabiti sonuçları .....	81
6.8.5. Dipol moment ve sübstitüent sabiti sonuçları.....	82
6.8.6. Mulliken atomik yükleri ve sübstitüent sabiti sonuçları.....	84
6.8.7. UV-Vis ve sübstitüent sabiti sonuçları .....	88
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>94</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>102</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 5.1.</b>	Hesaplanan başlangıç reaktiflerinin üç boyutlu formülleri ve IUPAC isimleri.....	24
<b>Çizelge 5.2.</b>	Hesaplanan bileşiklerin (ürünlerin) üç boyutlu formülleri ve IUPAC isimleri.....	26
<b>Çizelge 6.1.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin hesaplanan vakum ve çözücü fazı SETFE değerleri (298K).....	34
<b>Çizelge 6.2.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) vakum ve çözücü fazında SETFE değerleri (298 K) .....	35
<b>Çizelge 6.3.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç ve ürün moleküllerinin vakum ve çözücü fazı dipol momentleri.....	37
<b>Çizelge 6.4.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazları başlangıç reaktiflerinin vakum ve çözücü fazında mulliken yükleri.....	38
<b>Çizelge 6.5.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) vakum ve çözücü fazında mulliken yükleri .....	39
<b>Çizelge 6.6.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının elde reaksiyonlarının başlangıç reaktiflerinin vakum ve çözücü fazı titreşim (Metanol) frekansları ( $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )) (298 K).....	40
<b>Çizelge 6.7.</b>	Çizelge 6.4.2. Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) vakum ve çözücü fazı (metanol) titreşim frekansları ( $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (298 K)...	41
<b>Çizelge 6.8.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazları başlangıç reaktiflerinin vakum ve çözücü fazında uyarma enerji değerleri (nm) (298 K).....	43
<b>Çizelge 6.9.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin) vakum ve çözücü fazında uyarma enerji değerleri (nm) (298 K) .....	44
<b>Çizelge 6.10.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının elde reaksiyonlarında başlangıç reaktiflerinin $^1\text{H-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (298 K).....	45
<b>Çizelge 6.11.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin $^1\text{H-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (devam) (298 K).....	46
<b>Çizelge 6.12.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) $^1\text{H-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (298 K) .....	47

<b>Çizelge 6.13.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) $^1\text{H-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (devam) (298 K) .....	48
<b>Çizelge 6.14.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) $^1\text{H-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (devam) (298 K) .....	49
<b>Çizelge 6.15.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff (ürünlerin) $^1\text{H-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (devam)... ..	50
<b>Çizelge 6.16.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin $^{13}\text{C-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri.....	51
<b>Çizelge 6.17.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin $^{13}\text{C-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (devam) .....	52
<b>Çizelge 6.18.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) $^{13}\text{C-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri .....	53
<b>Çizelge 6.19.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) $^{13}\text{C-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (devam).....	54
<b>Çizelge 6.20.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) $^{13}\text{C-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (devam).....	55
<b>Çizelge 6.21.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) $^{13}\text{C-NMR}$ vakum ve çözücü fazı değerleri (devam).....	56
<b>Çizelge 6.22.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (başlangıç reaktifleri ve ürünlerin) HOMO, LUMO ve $E_g$ değerleri (eV) (298 K) .....	59
<b>Çizelge 6.23.</b> Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazları başlangıç ve ürün moleküllerinin $E_{GAP}$ değerleri (eV) (298 K).....	64
<b>Çizelge 6.24.</b> 2a-2h moleküllerinin seçilmiş fonksiyonel gruplarına ait deneysel sonuçlar (FTIR (KBr): $\nu_{max}$ , $\text{cm}^{-1}$ ) .....	66
<b>Çizelge 6.25.</b> 2a-2h moleküllerinin seçilmiş fonksiyonel gruplarına ait deneysel ve teorik IR sonuçları (FTIR (KBr): $\nu_{max}$ , $\text{cm}^{-1}$ ) .....	67
<b>Çizelge 6.26.</b> 2a-2h moleküllerinin deneysel $^1\text{H NMR}$ sonuçlar (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ ) .....	73
<b>Çizelge 6.27.</b> 2a-2h moleküllerinin deneysel $^{13}\text{C NMR}$ sonuçlar (126 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ ).. ..	73
<b>Çizelge 6.28.</b> 2a-2h moleküllerinin SETFE* değerleri ve deneysel % verileri .....	74

<b>Çizelge 6.29.</b> Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının Başlangıç ve ürün moleküllerinin vakum ( $\Delta G_v$ ) ve çözücü fazı için serbest enerji ( $\Delta G_c$ ) ve % deneysel verimleri .....	77
<b>Çizelge 6.30.</b> 2a-2h moleküllerinin setfe ve süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ).....	81
<b>Çizelge 6.31.</b> 2a-2h moleküllerinin dipol moment ve süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ).....	83
<b>Çizelge 6.32.</b> 2a-2h moleküllerinin mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ). .....	85
<b>Çizelge 6.33.</b> 2a-2h moleküllerinin vakum ve çözücü fazında uyarma enerji değerleri ( $\lambda$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) .....	88

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1.</b>	Schiff bazının oluşum mekanizması .....	5
<b>Şekil 4.1.</b>	Karbon atomunun iki orbitale yarılması.....	18
<b>Şekil 4.2.</b>	d fonksiyonu eklenen c atomunun orbital şekli.....	19
<b>Şekil 5.1.</b>	Başlangıç Reaktifleri .....	22
<b>Şekil 5.2.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının elde reaksiyonları ürünleri	23
<b>Şekil 6.1.</b>	2a-2h moleküllerinin seçilmiş fonksiyonel gruplarına ait deneysel ve teorik IR korelasyon grafiği.....	71
<b>Şekil 6.2.</b>	2a-2h moleküllerinin SETFE ve % deneysel verim grafiği.....	75
<b>Şekil 6.3.</b>	Süstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç ve ürün moleküllerinin vakum ( $\Delta G_v$ ) ve çözücü fazı için serbest enerji ( $\Delta G_c$ ) ve % deneysel verim grafikleri.....	80
<b>Şekil 6.4.</b>	2a-2h Moleküllerinin SETFE-süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) grafiği.....	82
<b>Şekil 6.5.</b>	2a-2h Moleküllerinin vakumda dipol moment-süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) grafiği .....	83
<b>Şekil 6.6.</b>	2a-2h Moleküllerinin metanolde dipol moment-süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) grafiği .....	84
<b>Şekil 6.7.</b>	(a) 1N Vakumda mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) 1N Metanolde mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği.	86
<b>Şekil 6.8.</b>	(a) 2N Vakumda mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) 2N Metanolde mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği.	87
<b>Şekil 6.9.</b>	(a) Vakumda uyarma enerji değerleri ( $\Lambda_1$ ) (Nm) ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) Metanolde uyarma enerji değerleri ( $\Lambda_1$ ) (Nm) ve süstitüent sabitleri grafiği .....	89
<b>Şekil 6.10.</b>	(a) Vakumda uyarma enerji değerleri ( $\Lambda_2$ ) (Nm) ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) Metanolde uyarma enerji değerleri ( $\Lambda_2$ ) (Nm) ve süstitüent sabitleri grafiği .....	90

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**

<b>MM</b>	:Moleküler Mekanik
<b>UV-Vis</b>	:Görünür Bölge Spektroskopisi
<b>NMR</b>	:Nükleer Manyetik Rezonans
<b>IR</b>	:Kızılötesi Spektroskopisi
<b>FT-IR</b>	:Fourier-Transform-Infrared
<b>SEM</b>	:Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TEM</b>	:Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>ESR</b>	:Elektron Spin Rezonans
<b>TGA</b>	:Termal Gravimetrik Analiz
<b>TG</b>	:Termogravimetrik Analiz
<b>MPPT</b>	:Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi
<b>MP</b>	:Moller-Plesset
<b>E<sub>corr</sub></b>	:Elektronların Spinlerinin Toplam Enerjileri
<b>PEY</b>	:Potansiyel Enerji Yüzeyi
<b>LSDA</b>	:Yerel Spin Yoğunlukları Yaklaşımı
<b>STO</b>	:Slater Tipi Orbital
<b>HOMO</b>	:En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
<b>LUMO</b>	:En Düşük Boş Moleküler Orbital
<b>SCF</b>	:Öz Uyumlu Alan Teorisi
<b>DFT</b>	:Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi
<b>SETFE</b>	:Elektronik ve Termal Enerjiler Toplamı
<b>DMSO</b>	:Dimetil Sülfoksit
<b>HF</b>	:Hartree-Fock
<b>LYP</b>	:Lee, Yang ve Parr
<b>B3LYP</b>	:LYP Korelasyon Enerjili Üç Parametrelili Becke Karma Modeli

## 1. GİRİŞ

Bu çalışmada bazı fenilhidrazin türevi Schiff bazı bileşiklerin teorik hesaplamalarının yapılması amaçlanmıştır. Bu Schiff bazı bileşiklerinin vakum ve çözücü fazı ortamında geometrileri, IR, UV-Vis ve NMR spektrumlarının tahmin edilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Bu sayede sentezi gerçekleştirilmeden bir molekülün olası yapısı ve özellikleri belirlenerek kullanım alanına uygun olup olmadığı saptanabilir. Olumlu sonuçlar elde edilirse sentez gerçekleştirilir. Bu hesaplamalar sayesinde zamandan, malzemedan, iş gücünden, maddi kaynaklardan, kimyasal malzemelerden tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca çevre kirliliğinin azaltılabileceği düşünülmektedir. Yeşil kimya kıstaslarına da uygun bir çalışmadır.

Schiff bazları da son yıllarda üzerinde çokça çalışılan önemli bileşikler arasındadır. Özellikle Koordinasyon Kimyasında önemli işlevleri bulunmaktadır. Schiff bazları kimyacıların, fizikçilerin, biyologların ve daha birçok bilim dalının ve bilim insanının ilgisini çekmektedir. Literatür tarandığında Schiff bazlarının biyolojik ve manyetik özellikleri ile ilgili çok fazla araştırma olduğu görülmüştür (Stibrany, vd., 2005). Schiff bazlarının son zamanlarda değer kazanmasına neden olan özelliklerden biriside canlılarla ilgili yapılan araştırmalardır. Mantar, maya, bakteri, virüs, kanser hücreleri vb. canlıların yaşamlarında ve canlılık faaliyetlerinde Schiff bazlarının önemli olduğu görülmüştür.

Hesaplamalar için önce bazı Schiff bazı moleküllerinin iki boyutlu ve üç boyutlu çizimleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra geometri optimizasyonları yapılmıştır. Sonraki aşamada vakum ve çözücü fazda tüm bileşiklerin Elektronik ve Termal Serbest Enerjilerin toplamı (SETFE), dipol momentleri, muliken yükleri, HOMO ve LUMO enerjileri, titreşim frekansları (IR) , <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elektronik geçişleri (UV-Vis spektrumları) Gaussian 09 paket programı ile hesaplanmıştır. Şekil ve çizelgeler oluşturulmuştur.

## 2. SCHIFF BAZLARI GENEL BİLGİ

Schiff bazları, (imin ve azometin olarakta bilinen) ilk kez 1869 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda bu bileşikler ile birçok araştırma yapılmıştır (Schiff 1864; Haas, 1997). Yapısal özellikleri çok değişken ve esnek olan birçok Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve araştırılmıştır. Pfeiffer (1937) ise ilk defa ligand olarak Schiff bazı kullanmıştır. Schiff bazları C=N grubu bileşikler içermektedir. Bu bazlar RCH=NR' genel formülüyle gösterilir. Burada R ve R' alkil ve/veya aril süstitüenti ya da alkil ve/veya arildir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarakta bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin sentezlenmesi esnasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti sağlamaktadır. Schiff bazlarının çok halkalı kararlı kompleksler yapabilmesi için hidrojen atomu olan başka bir fonksiyonel grubun bulunması gerekir. Bu grup çoğu kez hidroksil grubudur.

Son yıllarda Schiff bazları ve kompleksleri üzerine yapılan araştırmalar kayda değer bir hız kazanmıştır. Günümüze gelinceye kadar teknolojik gelişmeler kompleks bileşiklerin yapılarını daha iyi anlamamızı sağlamıştır. Teknolojinin gelişimi yapılarıdaki atomların durumları, bağ uzunlukları ve bağ açıları ve çok çekirdeklilik gibi kavramların anlaşılmasını sağlamıştır.

Kalitatif ve kantitatif analizlerde, Schiff bazları ve kompleksleri, boyar madde, ilaç ve plastik sanayinde kullanılmaktadır. Sıvı kristal teknolojisinde kullanımlarının artması yapılan çalışmaları çoğaltmıştır. Schiff bazlarının yapıları 1940'tan beri aydınlatılmaya çalışılmış fakat bu 1970'lerden sonra mümkün olmuştur (Tan ve Bekaroğlu, 1983; Candlin ve Oldham, 1968).

Schiff bazları ve kompleksleri kimya, fizik, biyoloji gibi bilim dallarında çalışan bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Literatürde Schiff bazlarının komplekslerinin ilaç yapımında biyoaktivite, manyetik özellik ve benzeri davranışlarını araştıran çok fazla yayın bulunmaktadır (Stibrany vd., 2005).

Schiff bazları biyolojik aktivitelerde katalizör olarak, kanser önleyici olarak, serbest oksijenin taşıyıcı olarak kullanıldığı görülmektedir (Ünaleroğlu, vd., 2001; Blower, 1998). Schiff bazı komplekslerinden bir kısmının mantarlar üzerinde etkili olduğu da görülmüştür (İsmail, vd., 1997).

Schiff bazların elektrokimyasal olarak nasıl tepkime verdiği ile ilgili önceleri pek az çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar literatüre son yıllarda girmeye başlamıştır.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand görevindedir. Merkez atomun yapısında olan donör atomlar ile bağ yapar. Çok dişli ligand olabilmesi için donör atomların sayısına bakılır. –OH, -SH gibi gruplar varsa bu gruplar metalle beraber altılı halka oluturur ve sağlam kompleksler ortaya çıkar (Pfeiffer, vd., 1932).

Schiff bazlarının genel özelliklerini şu şekilde özetleyebiliriz. Schiff bazları 1930-1940 yılları arasında koordinasyon kimyasına girmiş ve spektrokimyasal seride kuvvetli ligandlar arasında yer almıştır. Schiff bazlarının koordinasyon özelliklerinden dolayı redoks potansiyellerine etkisi vardır. Bazı Schiff bazı molekülleri üzerinde yer alan –O-H...N-H hidrojen bağı bugüne kadar rastlanan en kısa hidrojen bağıdır. Schiff bazı metal komplekslerinin iki çekirdekli, dört çekirdekli ve polimerik kompleksleri manyetik özellikleri açısından ilginçtir. Schiff bazları kendisini oluşturan aminlerin ve aldehitlerin sahip olduğu toksik etkilere sahip değildir (Erdik, 1998).

### 2.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

C=C çift bağı çevresinde dönme, C=N'deki çift bağıdaki dönmeden daha zordur. Bu durum stereoizomerlerin birbirine dönüşmesini kolaylaştırır. Elektronegatifliği fazla olan azot azometin bağına polarizasyona sebep vermektedir. Schiff bazlarının stereoizomerleri bazıları hariç izole edilemez. Çünkü aralarındaki enerji farkı çok azdır. Azometin grubundaki azota elektronegatif bir grup bağlıysa bu grup azottaki negatif yükleri karbona iter. Bu durum kutupluluğu azaltır. Böylece kovalent çift bağ özelliği artar. Elektronegatif bir grubun azotta bağlı olması azometin çevresindeki dönmeyi zorlaştırır. Bu sayede stereoizomerler ayrılabilir (Greenwood ve Earnshaw, 1984).

Azot atomunda hidrojen içermedikleri için Schiff bazları kararlıdır, genellikle renkli ve saydam katılardır. Net erime noktaları bulunur. Bu durumlar sayesinde karbonil bileşikleri belirlenir ve metal miktarlarının tespitinde bu özellikler kullanılır (Ansell, 1982).

### 2.2 . Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları zayıf bazlardır bu yüzden kuvvetli asitlerle çözünebilirler. Bu bazların tuz oluşturma oranı düşüktür. Aromatik aminlerle, fenollerle, suyla ve alkolle reaksiyon verirler (Kirk ,vd., 1954).

Schiff bazları amonyakla elde edilirse zaman içinde polimere dönüşme ihtimalleri yüksektir. Amonyak değilse birincil aminler ile Schiff bazı eldesi gerçekleştirilirse

polimerleşme ihtimalleri düşer. pH değeri imin sentezinde önemlidir. pH değeri düştükçe amin derişimide azalır.

Aromatik aminler alifatik aminlerden daha güçsüz bazlardır. Schiff bazlarında C ile N arasında çift bağ oluşur. Oluşan bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil molekülü aldehitten oluşmuşsa oluşan bağ azometin (aldimin), ketondan oluşmuşsa oluşan bağa imin veya (ketimin) denir.

### 2.3. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

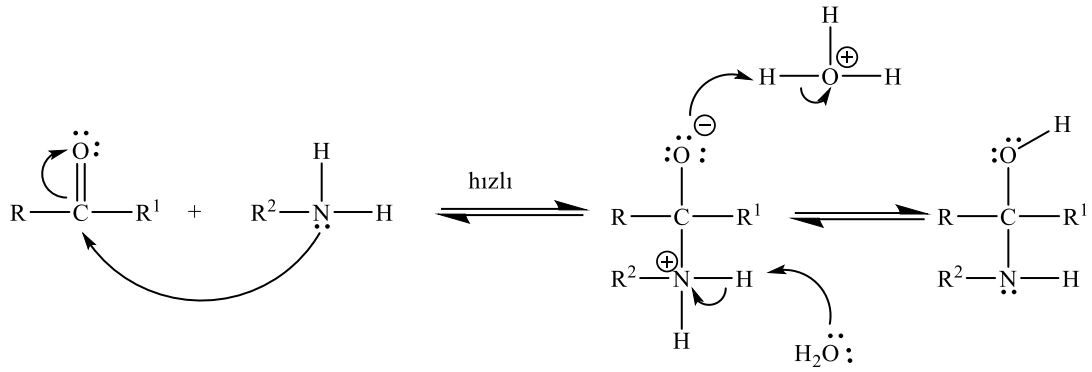
Schiff bazlarının Spektroskopik özellikleri bilim çevrelerinin dikkatini cezbetmiştir. Çünkü bu özellikler biyokimya ve analitik uygulamalarda ehemmiyetlidir. Schiff bazlarında NMR çalışmaları kimyasal kayma değerlerini bulmaya yönelik olmaktadır. İminin piki düşüktür ama kimyasal kayma aromatik gruplardan yüksektir (Jeong, vd., 1996).

Schiff bazlarının hidroksil (OH) grubu içerenlerinin IR spektrumları, karakteristik  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ve  $\nu(\text{OH})$  frekanslarının belirlenmesi için alınır. Diğer taraftan, orto-hidroksi grubu hidrojeniyle azometin azotu arasındaki olası hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan  $\nu(\text{OH})$  frekansındaki kaymaları bulmamızı sağlar. Schiff bazlarında bulunan  $-\text{N}=\text{C}-$  grubunun düzlem içi titreşimlerinden oluşan absorpsiyonlar, etrafındaki elektronik farklılıklara karşı hassastır. İminlerde değerler  $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunur.

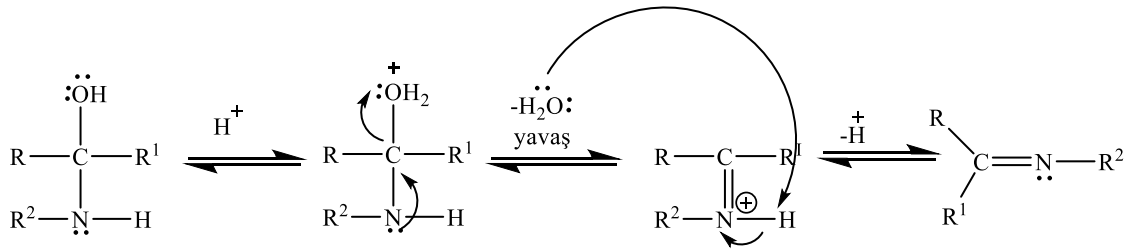
### 2.4. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Aldehit ve ketonlar primer aminlerle reaksiyon yaparak iminler denilen  $\text{C}=\text{N}$  ikili bağına sahip bazik özellikte bileşikleri oluşturur (Wade, 1999). Schiff bazlarının oluşumu iki basamaklıdır. Birinci basamak nükleofilik aminin kısmi pozitif yüklü karbonil karbonuna katılması, azot bir proton vererek oksijeni protonlaması ve OH oluşturmasıdır. İkinci basamak ise OH bir proton alarak  $\text{OH}_2^+$  oluşturur ve  $\text{H}_2\text{O}$  olup ayrılır. Kuvvetli bir baz olan OH zor uzaklaştırılır; ama  $-\text{OH}_2^+$  ise  $\text{H}_2\text{O}$  olarak ayrılabilen zayıf bir bazdır.

## 1.Basamak:



## 2.Basamak:



Şekil 2.1. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması.

Schiff bazları farklı reaksiyon durumlarında ve değişik çözücülerle elde edilebilmektedir; fakat çoğunlukla oda sıcaklığında geri soğutucu ile yapılan Schiff bazı tepkimelerinde çözücü olarak etanol kullanılması güzel sonuç vermektedir. MgSO<sub>4</sub> tepkime ortamına girdiğinde su çıkışı sağlayacak ve Schiff bazı oluşumuna yardım edecektir (Cozzi, 2004).

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, dayanıklılıkları düşüktür. Fakat amonyak yerine pirimer aminler kullanılırsa daha kararlı iminler oluşturulabilir (Mahmoud,1980). Bu bileşikler Schiff bazı oluşumunda aldehit ve ketonlardan daha reaktiftir. Ketonlarda karbonil karbonuna bağlı alkil grubunun sterik etkisi imin bağı oluşumunu engeller. Asit katalizi kullanarak yüksek tepkime sıcaklığında ve uzun tepkime süresinde çıkan suyun uzaklaştırılmasıyla yüksek verimle Schiff bazları sentezlenebilir (Greenwood ve Earnshaw, 1984).

## 2.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi

Schiff bazları biyoloji bilim dalı açısından önemli moleküllerdir. Bu yüzden ilaç yapım araştırmalarında yakından incelenen moleküller sınıfına girmişlerdir. Azometin grubu olan Schiff bazlarının antikanser (Ouf, vd., 2010), antibakteriyal (Badwaik, vd., 2009), antihelminik (Revanasiddappa, vd., 2010), antioksidant (Revanasiddappa, vd., 2010), ülserojenik (Nirmal, vd., 2010), antimikrobiyal (Revanasiddappa, vd., 2010), analjezik (Nirmal, vd., 2010), antiinflammatuar (Nirmal, vd., 2010), antifungal (Patil, vd., 2010) etkilerinin bulunduğu görülmüştür.

Son yıllarda dünyada bulaşıcı hastalıklar nedeniyle birçok ölüm gerçekleşmektedir. Bazı bakteri türlerinin antibiyotiklere karşı dirençli hale gelmesi insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bazı hastalıkları tedavi için yapılan araştırmalarda, bakterilere karşı etken madde özelliği olan Schiff bazlarıyla alakalı birçok araştırma yürütülmektedir (Badwaik, vd., 2009).

Schiff bazları ve metal kompleksleri heterosiklik molekül bulunduruyorsa bu Schiff bazları patojenik bakterilere karşı büyük ölçüde antimikrobiyal sonuç vermektedir (Kumar, vd., 2009).

Schiff bazlarının tiyazol ve benzotiyazol ile oluşumları çoğunlukla antifungal etki göstermektedir. Yapısında halojen, metoksi ve naftil gruplarını barındıran Schiff bazlarının antifungal etkiye sebep olduğu gözlenmektedir (Kumar, vd., 2009).

Schiff bazı türevi olan Glisin-Salisaldehit Ag(I) bileşikleri *Cucumber Mosaic* virüsüne karşı antiviral etki yaptığı tespit edilmiştir (Kumar, vd., 2009).

Sülfan tiyazol ve salisaldehit veya tiyofen 2-aldehitlerin kondensasyon tepkimeleriyle oluşan Schiff bazlarının kompleksleri böcekler için toksik etkiye neden olmuşlardır (Kumar, vd., 2009).

Schiff bazları bitkilerin hormonlarına etki ettikleri için kök büyümesinde büyük etki göstermektedirler. *N*-asetillenmiş moleküller büyümeyi durudurucu etki yapmaktadır. Ester ve karboksilik asit türevlerinden olan Schiff bazları bitkilerde büyüme hormonu görevi yapmaktadır (Kumar, vd., 2009).

## 2.6. Schiff Bazlarının Kullanım Alanı

Aromatik halka barındıran Schiff bazları veya metal komplekslerinin, oksijenasyon (Nishinaga, vd., 1988; Xi, vd., 1986), hidroliz (Chakraborty, vd., 1994) elektro-indirgenme (Zhao, vd., 1988) ve parçalanma (Sreekala, vd., 1994) tepkimelerini kataliz ettiği belirlenmiştir. Aminoasitler ile elde edilen Schiff bazı bakır komplekslerinin, başka bakır(II) komplekslerine göre hidroliz tepkime hızlarını 10 kat ile 50 kat yükselttiği gözlenmiştir (Chakraborty, vd., 1994). Schiff bazlarının demir(II) bileşikleri, oksijenin elektro kimyasal indirgenmesinde reaksiyon aktivite edici olduğu görülmüştür (Zhao, vd., 1988). Polimere bağlanmış Schiff bazı metal komplekslerinin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit)'in ayrılmasında ve askorbik asit oksidasyonunda reaksiyonu aktivite ettiği görülmüştür (Sreekala, vd., 1994). Başkaca, hidrokarbonların yükseltgenmesi için Schiff bazı komplekslerinin tercih edilmesi sebebiyle endüstri de bu bazların değerinin arttığı anlaşılmaktadır (Singh, vd., 1998).

Furilglioksal ve p-toluiden'den oluşturulan Schiff bazı *Coli Basili*, *Staphylococcus Aureus*, *Bacillus Subtilis* ve *Proteus Vulgaris* gibi bakterilere karşı antibakteriyel etki yaptığı görülmüştür (Saxena ve Shrivastava, 1987). Tiyazol ve benzotiyazol Schiff bazlarında, antifungal etkiye sahip olduğu görülmüştür (Dash, vd., 1984).

Sulfane thiadizole ile salisilaldehit ya da tiyofen-2-aldehit'den elde edilen Schiff bazı ve bunların komplekslerinin (Siddiqi, vd., 1988) böceklerle karşı toksik etki yaptığı belirlenmiştir.

Schiff bazlarının büyüme hormonu üzerinde ve bitki köklerinde kayda değer bir etkisi olduğu kanıtlanmıştır (Wang, vd., 2001).

Schiff bazı barındıran diorgano-kalay(IV) komplekslerinin, antitümör etkisi yapması tıp bilimi açısından büyük sonuçlar doğuracaktır (Yin, vd., 2001).

Bazı metal kompleksleri, lif boyanmasında kullanılmaktadır (Kaul, 1985). Mesela Schiff bazı komplekslerinin ışık direnci olması depolanma süresini arttırabilmektedir (Oxygen, 1983).

Anlaşıldığı gibi bilim insanları aldehit ve aminler kullanarak önemli sayıda Schiff bazı oluşturup, bunları farklı alanlarda denemekteler, Schiff bazlarının kullanım sahalarını daha da büyütmektedirler (Dirisio, vd., 2017).

### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde ilk defa 1864'te H. Schiff tarafından, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu ile sentezlenmiş bileşiklere o günden itibaren Schiff bazları (iminler) adı verilmiştir. Schiff bazlarının yapılarının anlaşılması ile ilgili çalışmalar 1940'larda başlamıştır. Literatür taraması yapıldığında Schiff bazları ve kompleksleriyle alakalı son bir kaç yılda on beş bin civarında araştırma yapıldığı görülmüştür. Bu araştırmalardan bazıları aşağıda özetlenmeye çalışılmıştır.

Wang ve arkadaşları (2008), bir yeni ligand  $H_3L$ , 4-[(3,4-dimetilpirol-2-karbonil) hidrazino](fenil)metil}-3-metil-1-fenilpirazol-5-ol ve bunun geçiş metal komplekslerini,  $M(H_2L)OAc.H_2O$  ( $M = Cu(II), Ni(II), Zn(H_2L)_2$ ) sentezlemişler ve ESI-MS, elementel analiz, molar iletkenlik, IR ve  $^1H-NMR$  kullanarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca, ligand ve metal komplekslerinin, antioksidan etkinliğini spektrofotometrik ölçümlerle araştırmışlardır.

Mirkhani ve arkadaşları (2006), imidazol ile geliştirilmiş silikaya tutturulan  $Mn(III)$ salofen kompleksinin alkenlerin epoksidasyonu reaksiyonlarında katalizör gibi kullandıklarını ve olumlu sonuçlar aldıklarını belirtmişlerdir. Bu katalizörün tekrar kullanıldığını ve kararlı yapıda olduğunu söylemişlerdir. Polimere tutturulan katalizörün homojen katalizörden seçiciliğinin ve kararlılığının fazla olduğu sonucunu çıkarmışlardır. Araştırmadaki heterojen katalizörün yapı tayini FT-IR, (DF) UV-Vis., SEM, TG ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Hatta araştırmada cis-sikloheksenin epoksidasyonu reaksiyonuna çözücü ve oksidantın tesirini çalıştıklarını bildirmişlerdir.

Tong ve arkadaşları (2006), kitosana tutturulmuş üç  $Mn(III)$ salofen kompleksinin sentez aşamalarını ve yapısını (FT-IR ve XPS) bildirdikleri araştırmada, çözücüsüz ortamda oksijen ile sikloheksenin allilik oksidasyonu reaksiyonunu katalizlemesini yapmışlardır. Ayrıca araştırmada sikloheksenin oksidasyonu reaksiyonuna tepkime süresi ve sıcaklık etkisi de araştırılmıştır.

Niasari ve Arani, (2007), dört dişli Schiff bazıyla geometrisi kare düzlem olan Mangan(II), Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerini oluşturmuş ve molekül yapılarını elementel analiz, IR, UV-Vis, molar iletkenlik ile bulmuştur. Yine bazı çalışmalarında katalizörün deforme olmadığını tekrar tekrar kullandıktan sonra da bozulma olmadığını göstermişlerdir. Katalizör ortamdan çıkarıldıktan sonra üründe artış olmaktadır.

Bai ve arkadaşları (2008), kiral Mn(III) kompleksini diamin ile oluşturulmuş zirkonyum oligo-stirenil fosfonat hidrojen fosfat desteğine koordine bağla bağlayıp yapı tayini için FT-IR, diffuse reflectance UV-Vis., SEM, TEM ve TG analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Stirenin asimetrik epoksidasyonu reaksiyonlarında heterojen katalizör olarak kullanılan bu komplekslerin reaksiyon ortamından süzme ile alınabildiği ve beş kere kullanılmalarına karşın aktiflikte ve de seçicilikte çok az fark gözlenmektedir.

Saçmacı ve arkadaşları (2012), 2-amino-4,5-dimetoksibenzoik asit (DMA) diazonyum tuz çözeltisi ile 8-hidroksikinolinin tepkimesinde, 2-[(E)-(8-hidroksikinolin-5il)-diazenil]-4,5-dimetoksibenzoik asit , mono-azo boyar maddesini yapmışlardır. Yapılan bu boyarmaddenin, UV-Vis, IR, Raman, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemi ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Yousefi ve arkadaşları (2012), yeni hetarilazoaminourasil boyar maddesini, nitrosil sülfürik asit içinde diazotize heterosiklik aminlerle, 6-amino-1,3-dimetilurasilin birleştirilmesi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen azo boyar maddeyi UV-Vis, FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopi yöntemleri ve elementel analiz kullanarak karakterize etmişlerdir.

Özbülül ve arkadaşları(2006) Salisilaldehit ve etilendiamin ile sentezlenen Schiff bazı monomerinin 75-95°C arası sıcaklıkta NaOCl oksitlendiricinin yardımıyla oksidatif polikondensasyon tepkimesini yapmışlardır. Monomer ve polimer IR, UV Vis, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir.

Geeta ve arkadaşları (2010) Glycyl-glycine ve o-phthalaldehide, moleküllerinin kondensasyonu ile oktadentat N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> tipi yeni bir Schiff bazı ligandı yapmışlar ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II)ve Pd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapılarını; elementel analiz, kondüktometri ölçümleri, manyetik momentleri, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, ESR, elektronik spektroskopisi ve TGA ölçümleri teknikleriyle göstermişlerdir. Ayrıca sentezlenen moleküllerin antibakteriyel etkinliğini kontrol etmişlerdir.

Tekin ve arkadaşları (2015) hesaplamalarında, bir Schiff bazı bileşiği olan 3-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]siklohekza-2,4-diyenon (I)' in kuantum kimyasal hesaplamalar ile karakterizasyonunu bulmuşlardır. Bileşiğin enol ve de keto tautomerik yapılarında çizgisel olmayan optik özelliklerini ve elektronik özelliklerini hesaplanmışlar, 100 K ile 1000 K sıcaklık aralığında termodinamiğini doğal bağ orbitali

(NBO) analizlerini yapmışlardır. Hesaplamaları vakum fazında ve kloroform, dikloreten, dimetilsülfoksit ve su gibi farklı çözücülerde yapmışlardır. Kimyasal hesaplamaları B3LYP fonksiyonu ve 6-31G(d,p) baz seti yardımıyla yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ile yapmışlardır.

Uysal ve arkadaşları (2017), bazı o-hidroksi türevi Schiff bazı molekülleri oluşturmuşlar, yapılarını spektroskopik yöntemlerle göstermişlerdir. Bu moleküllerin olası tautomer yapıları gaz ve polar çözücüde DFT yöntemi B3LYP/6-311g (2d,2p) temel setinde kararlı tautomer yapılarını belirlemişlerdir. Kararlı tautomerlerinin DFT yöntemi B3LYP/6-311g(2d,2p) temel seti ile UV spektrumları bulunarak çözücüye bağlı kayma ve elektronik geçiş özelliklerini, HOMO ve LUMO değerlerini bularak moleküllerin tahmini moleküler elektronik özelliklerini tayin etmişlerdir.

Ojha (2018), yeni Schiff bazı reaksiyonlarından Co(II), Ni(II), Cu(II), Zr(IV), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerini hazırlamıştır. Aromatik aldehit (Glioksilik Asit) ile Antranilik Asit, orto-aminofenol, orto-aminotiyol, meta-aminofenol ve fenil hidrazin; benzen veya etanol varlığında amino asetofenon ve aminoantipirin Schiff bazlarını vermiştir. Sentezlenen bileşiklerin manyetik duyarlılıklarını, molar iletkenliklerini, geometrik yapılarını bulmuştur.

Al-Salami (2018), mikrodalga yöntemi ile bir dizi karbotioamid türevi Schiff bazı sentezleyip ve karakterize etmiştir. Kuantum hesaplamaları B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde yoğunluk fonksiyonel teori yöntemiyle Gaussian 09 programıyla gerçekleştirmiştir.

Orabi (2018), 4-asilpirazolon temelli Schiff bazlarının tautomerizm ve antioksidan etkisini teorik olarak çalışmıştır. 4-Asilpirazolon Schiff bazlarının antimikrobiyal, antiprion, antioksidan ve diğer biyolojik aktiviteleri gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca antikanser özellik göstermiştir. Hesaplamaları B3LYP 6-311++G(d,p) vakum fazında ve kloroform, dimetil sülfoksit ve sudaki seviyelerinde yapmıştır.

Bhabhor (2018), metal şelatlarından elde edilen 4-karboksaldehit-1-fenil-2-pirazolin ve meta fenilen diaminlerin karakterizasyonunu UV, IR, <sup>1</sup>H&<sup>13</sup>C-NMR spektrumları kullanarak yapmıştır. Metal komplekslerinin bakteri, maya ve mantarlara karşı biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Schiff bazlarının ligandlarının spectral incelemelerini yapmıştır.

Kolcu (2018), oksidatif polimerizasyon yoluyla elde edilen Oligo-N-Salisilidenhenilhidrazin karakterizasyonu ve optimum reaksiyon koşullarını araştırmıştır. Analizler için FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarını kullanmıştır. Schiff bazı türevlerini çeşitli alanlarda kullanmıştır. alışmasında Schiff bazlarının antimikrobiyal etkileri incelenmiştir.

#### 4. MATERYAL VE METODLAR

Geliştirilen kuantum teorisi sonrası kuantum mekanik yöntemlerle atom ve moleküller ile ilgili ilk hesaplamalar 1927'de yapılmıştır. Kuantum kimyasal yöntemler ile moleküllerin kimyasal özellikleri aydınlatılabilmektedir. Kuantum mekaniği sayesinde moleküller ile ilgili hesaplamalar yapılabilmektedir ve bu hesaplamalar ile bazı faydalı öngörülerde bulunulabilmektedir. Mesela yeni bir ilaç geliştirilmeden önce ilacın yapısını hesaplamak zamandan, paradan, emekten ve malzemeden tasarruf sağlar (Smith,1997).

Kimyanın matematikle tanımlanan bölümüne teorik kimya denir. Fizik kanunlarıyla kimyasal yapıları aydınlatmaya çalışır. Teorik kimyanın geliştirdiği matematiksel yöntemleri uygulayıp sonuçları yorumlayan, hesaplamalı kimyadır. Hesaplamalı kimya deneysel kimya ile teorik kimya arasında köprü oluşturur. Hesaplamalı kimya ile kısa ömürlü, kararsız ara ürünler hakkında da hesaplama yapılabilir. Bu da gözlem yoluyla elde edilemeyecek moleküller ve tepkimeler ile ilgili bilgi edinilmesini sağlar (Tsai, 2002).

Hesaplamalı kimyada kullanılan bazı yöntemler; moleküler mekanik (MM) , yarı denel (semi-emprical), ab initio ve DFT yöntemleridir. Bu dört yöntem ile moleküllerin geometrileri, izomer yapıları ve enerjileri, dipol momentleri, termodinamik özellikleri, bağ uzunluk ve açıları, reaksiyon enerjileri bulunabilir. IR, UV, NMR spektrumları alınabilir. Moleküler orbitallerin kontor diyagramları ile orbital enerji diyagramları çıkarılabilir (Dorsett, vd., 2000).

##### 4.1. Hartree - Fock (HF) Metodu

Moleküldeki elektronların kuantum mekaniksel yapısını aydınlatmak için, çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gerekir. Bu hesaplama zamandan bağımsız Schrödinger denklemiyle bulunabilir; ancak gerçekte potansiyel, katıdaki diğer elektronların davranışlarıyla bulunur. Birbirine yakın elektronlar, uzak olanlardan daha güçlü etkileşimler yapar. Bütün elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı zamanda çok fazla diferansiyel denklemi çözmek gerekir. Bugünün teknolojisiyle bile bilgisayarlar için bu işlem sayısı çok fazladır; ama gelecekte bu problemin çözülebileceği düşünülmektedir (Schrödinger, 1926).

Bu problemi çözmek için ilk girişim Hartree tarafından yapılmıştır. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu için bir hipotez kurarak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak dönüştürmüştür. Homojen ve değişmeyen bir sistemde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak tanımlanabilir. Bu hipotezin kurulmasıyla değişim kurallarını kullanmak mümkün olmuştur. Toplam enerjiyi minimize yapan değişkenler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini doğru şekilde açıklayan değişken değerlerinin bir setidir (Hartree, 1928).

Hartree değişim yöntemini kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini açıklamaktadır.  $N$ -elektronlu sistem için,  $N$  tane denklem olmaktadır.  $N$  tek-elektron dalga fonksiyonlarının hepsi, çarpım durumunda çok-elektron dalga fonksiyonunu yapar. Bu denklemler Schrödinger denklemine çok benzerdir. Öbür elektronların devinimi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasıyla oldukça ilişkilidir. Bu önemli etmen bütün elektronları tek parçacık olarak bölmeye olanak verir. Sonuç olarak Hartree yaklaşımı, kristaldeki elektronlar için takribi olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza olanak sağlar ve bu sayede öbür ilgili özelliklerde hesaplanabilir. Ancak Hartree metodu; nötral homojen bir sistemde, katıdaki elektronları tutan bağlanma enerjilerini yok gösterdiğinden iyi sonuçlar çıkmaz. Diğer yandan bu ifade elektronları katılardan ayırmak için, onlara sonlu enerji verilmesi gerektiğini gösteren deneysel bulgularla örtüşmez (Fock, 1930).

Pauli dışarlama prensibine göre, uzayın aynı yerinde aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon olamaz. Bu prensip açıkça, aynı kuantum setleri olan özdeş fermiyon çiftleri arasındaki aktif itmeyi açıklar. Matematiksel olarak Pauli dışarlama prensibi, parçacık çiftlerinin değiş tokuşu esnasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını elde etmek için kullanılır. Hartree-Fock yaklaşımı antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanmak tek elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi açıklamaktadır. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etmektedir. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karışıktır. Ancak bu fonksiyon Slater determinantı ile açıklanabilir. Bu teklifin başlamasıyla değişim kuralı boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini tanımlamak yine mümkün olmaktadır. Bu kuralda bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu

arasındaki Coulomb etkisini gerçekleyen Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara tesir eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli denir (Orchin ve Jaffe, 1971).

Antisimetrik dalga fonksiyonundan yararlanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama prensibiyle alakalıdır ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine ilave yapar. Bu sayede Hartree kuramının başlıca yetersizliği kaldırılmıştır. Ancak Hartree-Fock kuramı fiziğin bazı bölümlerinin dikkate alınmadığı basit durumlarda Hartree kuramından daha kötü sonuçlar çıkarır. Bazı durumlarda değiş-tokuş etkisi yok sayılırsa o zaman Hartree kuramını kullanmak daha uygun olur (Can, 2011).

Yukarda anlatılan iki yöntem katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmeye yeterli olmasalar da iki işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) tanımladılar. Hartree-Fock yöntemi aynı zamanda, özuyum alanı yöntemi (SCF) olarak tanınır. Bu yöntem kısaca; sistemdeki tüm elektronlar, yaklaşık yörüngelerin bir setiyle açıklanır. Bir elektron belirlenir ve potansiyel öbür elektronların dağılımının sabit alınmasıyla bulunur. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür bununla yeni yörünge sağlanır. İşlem sistemdeki öbür tüm elektronlarla tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş yörüngeler içindeki elektronların hareketi kullanılır. Döngünün sonunda başlangıç setinden yeni yörüngeler oluşur. İşlemler yörüngeler içinde farklılık olmadığı veya farklılıkların çok küçük olduğu duruma kadar tekrar yapılır (Leach, 2001).

#### **4.2. Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi (MPPT)**

Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi (MPPT) ile sistemin enerjisi, Hartree-Fock metodundan hesaplanan enerjiye elektron korelasyonunun da eklenmesiyle bulunur (Moller ve Plesset, 1934). Yukarıda anlatıldığı gibi kullanılan düzeltme derecesine göre ikinci dereceden (MP2), üçüncü dereceden (MP3), dördüncü dereceden (MP4), gibi adlandırılır. MP2'de HF enerjisine çok az miktarda korelasyon eklenmiştir ve en çok kullanılan yöntemdir (Grimme 2003a,b;2012).

MP hesaplamaları HF dekinin tersine varyasyonel değildir. Bu sebeple, MP2 enerjileri olduğundan düşük çıkabilir. Kimyasal sistemin doğasında, daha yüksek perturbasyon seviyeleri enerjiyi kademeli olarak düşürerek gerçek enerjiye yaklaşım sağlayabileceği gibi, bir seviyeden diğerine geçildiğinde enerji artabilir veya düşebilir. Mesala MP2 gerçek enerjiden daha az enerjiye, MP3 daha fazla enerjiye, MP4 daha az enerjiye sahip olabilir (Bozkaya, 2011).

MP2 enerjisi elektronların paralel ve anti-paralel spinlerin korelasyon enerjilerinin toplamıdır.

$$E_{\text{corr}}(\text{MP2}) = E_{\text{corr}}(\downarrow\downarrow) + E_{\text{corr}}(\uparrow\downarrow) \quad (4.1)$$

Fakat HF kuramı spin korelasyonu olarak, paralel spinlerle büyük miktarda elektron korelasyonu barındırmaktadır. Bu sayede anti-paralel elektronların korelasyonu için enerjiyi ölçeklendirmek lazımdır, çünkü bunlar toplam enerjiye eş katkı sağlamazlar. Grimme'nin tavsiye ettiği ölçeklendirme şöyledir (Grimme, 2003a,b;2012).

$$E_{\text{corr}}(\text{SCS-MP2}) = c_1 \cdot E_{\text{corr}}(\downarrow\downarrow) + c_2 \cdot E_{\text{corr}}(\uparrow\downarrow) \quad (4.2)$$

Formüldeki  $c_1$  ve  $c_2$  ölçeklendirme değişkenleridir ve Grimme'nin bu değişkenler için önerisi  $c_1=0.3$  ve  $c_2=1,2$  değerleridir. Düzeltilmiş bu MP2 enerjisi, ölçeklendirilmiş dönme bileşenli (SCS) MP2 diye isimlendirilir. SCS-MP2 yöntemi ile de korelasyon enerjisini daha az çıkarmaktadır (Grimme, 2003a,2003b;2012).

Bu da bizi daha doğru sonuçlara ulaştırmaktadır. Bu olayla etkileşim enerjisi hesaplamalarında da karşılaşmaktayız. Genelde MP2 etkileşim enerjilerini SCS-MP2 ye göre daha büyük çıkarmaktadır (Grimme 2003a,2003b;2012).

### 4.3 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

DFT 1920'lerde ortaya çıkan kuantum mekaniğinden, en çokta Thomas-Fermi-Dirac modelinden ve 1950'lerde Slater'in kuantum kimyasındaki çalışmalarından doğan yöntemdir. DFT yaklaşımı elektron yoğunluk fonksiyonları yardımıyla elektron korelasyonunu modelleme temelini esas alır (Foresman ve Frisch, 1993).

Yoğunluk fonksiyoneli temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. Fakat teorem bu fonksiyonun şeklini doğrulamaz. Günümüz DFT yöntemlerinin yararlandığı fonksiyonel, elektronik enerjiyi Kohn-Sham denklemleri sayesinde çeşitli terimlere böler (Cramer, 2013).

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.3)$$

Burada  $E^T$  kinetik enerji terimi(elektronun hareketinden oluşan),  $E^V$  çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerini barındıran potansiyel enerji terimi,  $E^J$  elektron-elektron itme terimi ve  $E^{XC}$  elektron korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itmeleri dışında bütün terimler elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır.  $E^T + E^V + E^J$  elektron dağılımının klasik enerjisini gösterirken,  $E^{XC}$  hem elektron spinini hesaba dahil eden kuantum mekaniksel değiş tokuş enerjisini hem de tek tek elektronların ortak hareketinden oluşan dinamik korelasyon enerjisini gösterir (Kohn ve Sham, 1965).

Dokunulmamış DFT yöntemleri  $E^{XC}$ 'yi bir değiş tokuş fonksiyoneli bir korelasyon fonksiyoneli ile eşleyerek bulurlar ve bu kombinasyon seçimine göre gösterilirler. Mesela BLYP Becke'nin gradyent-düzeltilmeli değiş tokuş fonksiyoneli Lee, Yang ve Parr'ın gradyent-düzeltilmeli korelasyon fonksiyonu ile birleştirir (Lee, vd., 1988).

#### 4.4. Hibrit Fonksiyonelleri

DFT' ye en önemli katkı 1993 yılında Becke tarafından Exchange teriminin hibrit fonksiyonelleri denilen fonksiyonellerle açıklamasıyla olmuştur (Becke, 1993). Becke'nin üç değişkenli hibrit fonksiyoneli B3LYP diye tanınan bu fonksiyonel HF exchange, LSDA exchange-korelasyon ve gradyent düzeltme terimlerini barındırmaktadır. Becke'nin bulduğu hibrit exchange fonksiyonelleri ile farklı korelasyon fonksiyonları birleştirilerek amaca göre farklı DFT yöntemleri yapılabilmektedir. Mesela B3LYP yönteminde Exchange fonksiyoneli Becke'nin hibrit fonksiyonelleri ile LYP korelasyon fonksiyonellerinin birleşimiyle yapılmıştır (Perdew, vd., 1996).

#### 4.5. Temel setler

Bir molekül sistemdeki orbitallerin matematiksel gösterimine temel setler adı verilir. Ab initio hesaplamalarda yararlanılan temel setler; x,y ve z koordinatlarının belli üsleri ile çarpılmasından bulunur. Ab initio hesaplamalarda Slater tipi orbitaller Gauss tipi fonksiyonlarla değiştirilir. Kuantum mekaniğinde Gauss fonksiyonlarından yararlanılma sebebi iki Gauss fonksiyonu çarpımı yerine iki fonksiyonun merkezlerini birleştiren doğru üzerinde bulunan Gauss fonksiyonu ile gösterilmesindedir (Levine, 2009).

Bir minimum temel set, tüm atomlardaki dolu olan tüm orbitalleri göstermek için gerekli olan sayıda fonksiyonu barındıran settir. Genelde minimum temel set, kabuktaki bütün atomik orbitalleri barındırır. Mesela Hidrojen ve Helyum için bir tane s tipi fonksiyon yeter. Lidyumdan Neona kadar 1s, 2s ve 2p fonksiyonlarının kullanılması gerekir (Dobson, vd., 2013).

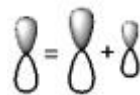
STO-3G minimum temel settir ve her orbital n tane Gauss fonksiyonu barındırır. Her Slater orbitalini göstermek için en az üç Gauss fonksiyonuna gerek vardır. STO-3G temel seti mutlak minimumdur. Gerçekte STO-3G temel seti ile daha yüksek minimum setler ile yapılan hesap sonuçları arasındaki farklar daha azdır. Ancak Hidrojen bağı olan moleküllerde STO-3G'nin kullanılması sonuçların daha doğru olmasını sağlar. Minimum setleri kullanmanın eksikleri de yok değildir (Field, 2007).

Minimum temel setlerin kullanımında oluşan problemler, valens elektronlarını tanımlayan fonksiyon sayısının iki katını alarak kaldırılabilir. İç kabuklar için tek bir fonksiyon tanımlanır. Bunun nedeni çekirdek orbitallerinin valens orbitallerinden farklı olarak kimyasal özellikleri değiştirmemesidir. Bu tür temel setlerde kullanılan sembol 3-21G'dir ve ayrılmış valens (split valens) çift zeta temel seti diye isimlendirilir. Bu temel sette çekirdek orbitalleri 3 Gauss orbitali ile gösterilir. Valens elektronları için de yine üç Gauss fonksiyonu kullanılır. Bunlardan bir tanesi yayılmış (difüz) kısım için, iki tanesi de geriye kalan kısım içindir. Şuana değin kullanılan temel setlerin hepsinde, atom çekirdek merkezlerinin etrafında olan fonksiyonlar kullanılır. Ayrılmış Valens temel setlerinin kullanımı yük dağılımlarının hatalarını gidermiştir. Molekülde bulunan bir atomun yük dağılımı izole atomdan değişiktir. Mesela izole bir Hidrojendeki elektron bulutu simetriktir. Ama Hidrojen bir molekülde bulunduğu zaman elektronlar başka çekirdekler tarafından çekilirler. Bu bozulma p tipi karakterin izole atomun 1s tipi orbitalle karışması şeklinde algılanır. Bu durum sp hibridi oluşumuna neden olur. Benzer bir durumda boş olan d orbitalleri de p orbitallerinin simetrisini bozar. Bunu çözmek için temel setlere polarizasyon fonksiyonları ilave edilir. Polarizasyon fonksiyonlarında büyük açısız kuantum sayıları vardır. Bu sebeple bunlar Hidrojen için p orbitallerine, birinci ve ikinci satır elementleri için de d orbitallerine denk gelirler. Polarizasyon temel fonksiyonları \* ile gösterilir. 6-31 G\*, 6-31 G temel setinin ağır atomlara ait polarizasyon fonksiyonları için kullanılacağı anlamına gelir. İki yıldız (G\*\*)’ın kullanılması Hidrojen ve Helyum için de p fonksiyonlarının kullanılacağı anlamına gelir. 6-31 G\*\* Hidrojenin

köprü vazifesi yaptığı durumlarda gerçekten gereklidir. Ayrıyeten kısmi polarizasyonu olan temel setler de oluşturulmuştur. 3-21G\* temel setinde, 3-21 G temel setindeki Gauss fonksiyonları ile aynı fonksiyonlar vardır (iç kabuk 3 fonksiyon, valens elektronları için 2 tane sıkıştırılmış fonksiyon ve bir tane de yayılmış sıkıştırılmış fonksiyon). Bu temel set bu yüzden ikinci satır elementlerini barındıran moleküllerdeki d orbital etkilerini hesaba alır. Birinci satır elementleri için belirli bir polarizasyon fonksiyonu bulunmaz. Kullanılmakta olan temel setlerin en büyük sorunu anyon gibi ya da ortaklanmamış elektron çifti barındıran moleküllerde ortaya çıkmaktadır. Bu moleküllerde çekirdeklerden uzakta, oldukça yüksek bir elektron yoğunluğu vardır. Bu noksanı yok etmek için oldukça yüksek yayılmış fonksiyonlar temel sete konulur. Bunlarda bir + işaretinin konulması ile gösterilir. Bu durumda 3-21 + G temel seti ilave bir tek yayılmış s ve p tipi Gauss fonksiyonu barındırdığı anlaşılır. İki tane ++ ağır atomlar için olduğu gibi Hidrojen için de yayılmış fonksiyonları hesaba katar. 6-311 + G (3df, 3pd) temel seti tek çekirdek ve üç tane de valens elektronları için fonksiyon kullanır. Ayrıyeten bütün atomlar için yayılmış fonksiyonlar vardır. 3df ve 3pd üç seri d fonksiyonu ve bir seri f fonksiyonunu ifade eder. Sonra gelen sembol 3 seri p fonksiyonu ve bir seri Hidrojen için d fonksiyonu anlamına gelir (Apaydın, 1996).

#### 4.6. Yarılmış (Split) Temel Setler

Moleküldeki atomların iç kabuklarda bulunan orbitallerinin yarılmadığını, fakat tüm değerlik orbitalinin büyüklükleri değişik olan iki orbitale yarıldığını kabul eden temel setlerdir. Bu setlere göre orbitalin şekli aynı kalır yalnız büyüklüğü değişir. Aşağıdaki gibi karbon atomunun bir p orbitalinin büyüklükleri farklı olan iki orbitale yarıldığı kabullenilir.



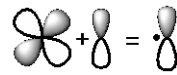
Şekil 4.1. Karbon atomunun iki orbitale yarılması.

Bunun sonucu kullanılacak temel fonksiyon sayısı artması sebebiyle hesaplamalardan çıkan sonuçlar daha doğrudur. 3-21G ve 6-31G gibi temel setler yarılmış değerlik temel setleridir. Split valans temel setler her valans orbitali için iki veya

daha fazla temel fonksiyonlara sahiptir. Dunning-Huzinaga temel seti gibi double zeta temel setleri her bir atomik orbital için fonksiyonların iki farklı boyutundaki lineer kombinasyonlarından tüm moleküler orbitalleri hesaplarlar. Benzer olarak triple split valans temel seti (6-311G) bütün orbitaller için 3 farklı boyutta ilişkili fonksiyonları hesaba katar (Hehre, vd., 1986).

#### 4.7. Polarize Temel Setler

Yarılmış değerlik temel setleri orbitallerin boyutlarında değişiklik yaptırırken, şekil değişikliği yaptırmaz. Polarize temel setler bu eksiği her atoma açısal momentumlu orbitaller ekleyerek giderir. Örneğin, polarize temel setler H'e bazı p fonksiyonlarını, C, N ve O gibi ağır atomlara d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine f fonksiyonlarını ekler. Bu sayede kullanılan temel fonksiyon sayısı arttığı gibi orbital şeklide değişmektedir. Mesela C atomuna d fonksiyonunun eklenmesi ile orbital şekli aşağıdaki gibi değişir.



**Şekil 4.2.** d fonksiyonu eklenen C atomunun orbital şekli.

6-31G(d)=6-31G\* ve 6-31G(d,p)=6-31G\*\* temel setleri polarize temel setlerdir. Bunlardan birincisi orta büyüklükteki sistemler barındıran hesaplamalarda çoğunlukla kullanılan ve ağır atomlara d fonksiyonunun ilave edildiğini gösteren polarize temel settir. İkincisi de temel set p fonksiyonunu hidrojene ve d fonksiyonunu ağır atomlara katan polarize settir.

Temel fonksiyon sayısı çoğaltılarak elde edilen polarize temel setler de bulunur. Mesela 6-31G(2d,2p) temel seti her ağır atom için bir yerine iki d fonksiyonunun, her bir H atomu başına iki p fonksiyonunun ilave olduğunu söyler (Ditchfield, vd.,1971).

#### 4.8. Dağınık (Diffuse) Fonksiyonları İçeren Temel Setler

s ve p tipi fonksiyonlarının daha kapsamlı olduğu temel setlerdir. Bu kapsamlılık orbitallere uzayda daha fazla alan oluşturma imkânı verir. Bu tür temel setler çoğunlukla elektronları çekirdekten uzak olan sistemler için değerlidir. Böyle sistemlere, eşleşmemiş elektronları bulunan moleküller, negatif yük barındıran sistemler, uyarılmış olan sistemler, radikaller, düşük iyonlaşma enerjisi olan sistemler örnek olabilir. Temel setlere

dağınık fonksiyonların ilave olması + işaretiyle belirtilir.  $6-31+G(d)=6-31+G^*$  ve  $6-31++G(d,p)=6-31+G^{**}$  temel setleri dağınık fonksiyonları barındıran temel setlerdir. Bu gösterilenlerden birincisi ağır atomlara d fonksiyonuna ek olarak dağınık fonksiyonların da katıldığını gösterir. İkinci temel set ise ağır atomlara d, hidrojene p fonksiyonunun eklendiğini ayrıyeten ağır atomlara ve hidrojene dağınık fonksiyonların eklendiğini belirten temel settir (Francl, vd.,1982).

#### 4.9. Yüksek Açısal Momentumlu Temel Setler

Çok fazla sistem için sonsuz büyüklükteki temel setler daha işlevseldir. Dağınık fonksiyonları barındıran temel setlerde polarize fonksiyon sayısı çoğaltılarak çoklu polarize fonksiyonları barındıran temel setlere sahip olunur. Bu çeşit temel setler açısal momentumu yüksek temel setler olarak tanınır. Mesela  $6-31G(2d)$  temel seti her ağır metale iki d fonksiyonu eklerken,  $6-311++G(2df,2pd)$  temel seti her ağır atoma iki tane d ve bir tane f fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise iki tane p ve bir tane d fonksiyonunun eklendiğini, ayrıyeten ağır atomlara ve hidrojene dağınık fonksiyonların eklendiğini de belirtir.

Açısal momentumu yüksek temel setler, özellikle DFT ve MP2 gibi elektron korelasyon yöntemlerinde kullanılır. HF hesaplamalarında kullanılmaz (Francl, vd.,1982).

Temel Set	Açıklaması
STO-3G	Büyük sistemlerde nicel sonuçların hesaplanmasında kullanılan minimal temel settir.
6-31G(d)	Ağır atomlara d fonksiyonlarının ilave edildiğini gösteren polarize temel settir.
6-31G(d,p)	Ağır atomlara d fonksiyonlarının ilavesinin dışında H atomuna p fonksiyonlarının eklendiğini gösteren polarize temel settir.
6-31+G(d)	6-31G(d) temel setine dağınık fonksiyonların eklendiğini gösterir.
6-31++G(d)	Ağır atomlara dağınık fonksiyonlar ilave etmenin haricinde H atomlarına dağınık fonksiyonların eklendiğini gösterir.
6-311+G(d,p)	6-31+G(d) temel setine s ve p tipi valans fonksiyonlarının ilave edildiğini gösterir. H atomuna dağınık fonksiyonları ilave eder.

- 6-311+G(2d,p) Dağınk fonksiyonlarla beraber ağır atomlara iki tane d fonksiyonunun ve H atomuna p fonksiyonunun eklendiğini gösterir.
- 6-311+G(2df,2p) Dağınk fonksiyonlarla beraber ağır atomlara iki tane d fonksiyonu ve bir tane f fonksiyonu ilave edildiğini, H atomlarına ise iki tane p fonksiyonu eklendiğini gösterir.

#### 4.10. Geometri Optimizasyonu

Geometri optimizasyonu, enerji optimizasyonu ile enerji minimizasyonu demektir. Minimum enerjili kararlı moleküler yapı oluşur. Geometri optimizasyonunda moleküler yapıda bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları optimize edilerek değişirler.

Geometri optimizasyonu esnasında molekülde meydana gelen değişimler molekülün konformasyonu ve mevcut geometriye karşılık olan molekülün toplam enerjisi, o molekülün Potansiyel Enerji Yüzeyini (PEY) gösterir. Geometri optimizasyonu moleküler sistemin enerjisini minimum olacak şekilde oluşturan matematiksel işlemlerin tümüdür. Geometri optimizasyonu atomların hareketiyle oluşturulur.

PEY, tüm mümkün atomik düzenlemeler üzerinden atomlar topluluğunun potansiyel enerjisi aracılığıyla belirlenen çok boyutlu yüzeydir. N tane atomun oluşturduğu sistemin potansiyel enerji yüzeyi  $3N-6$  tane koordinat boyutu olacaktır. Bu boyut sayısı Kartezyen uzayın üç boyutlu olması nedeniyledir. PEY, bağ uzunlukları, açıları ve torsiyon açıları çeşidinden yani iç koordinatlar ile açıklanabilir.

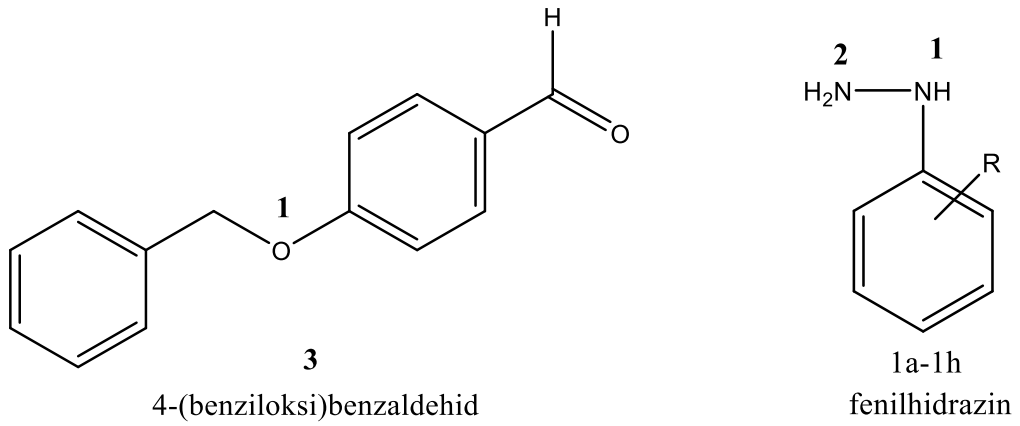
PEY üzerindeki noktalar en uygun moleküler yapılar karşılık olan yerel minimum, en düşük enerjili nokta, global minimum ve geçiş yapısına karşılık gelen eyer noktalarıdır. Eyer noktaları düşük enerjili engellerdir ve geçiş durumlarıyla doğrudan alakalıdır.

Bir molekülün özelliklerini bulmak için moleküler geometriyi iyi göstermek gereklidir. Bunun içinde PEY üzerindeki minimumlara karşılık gelen noktaların koordinatları bulunmalıdır. PEY üzerinde minimum aramaya karşılık gelen bu işlem geometri optimizasyonu olarak adlandırılır (Ballantyne, 1991).

## 5. BULGULAR

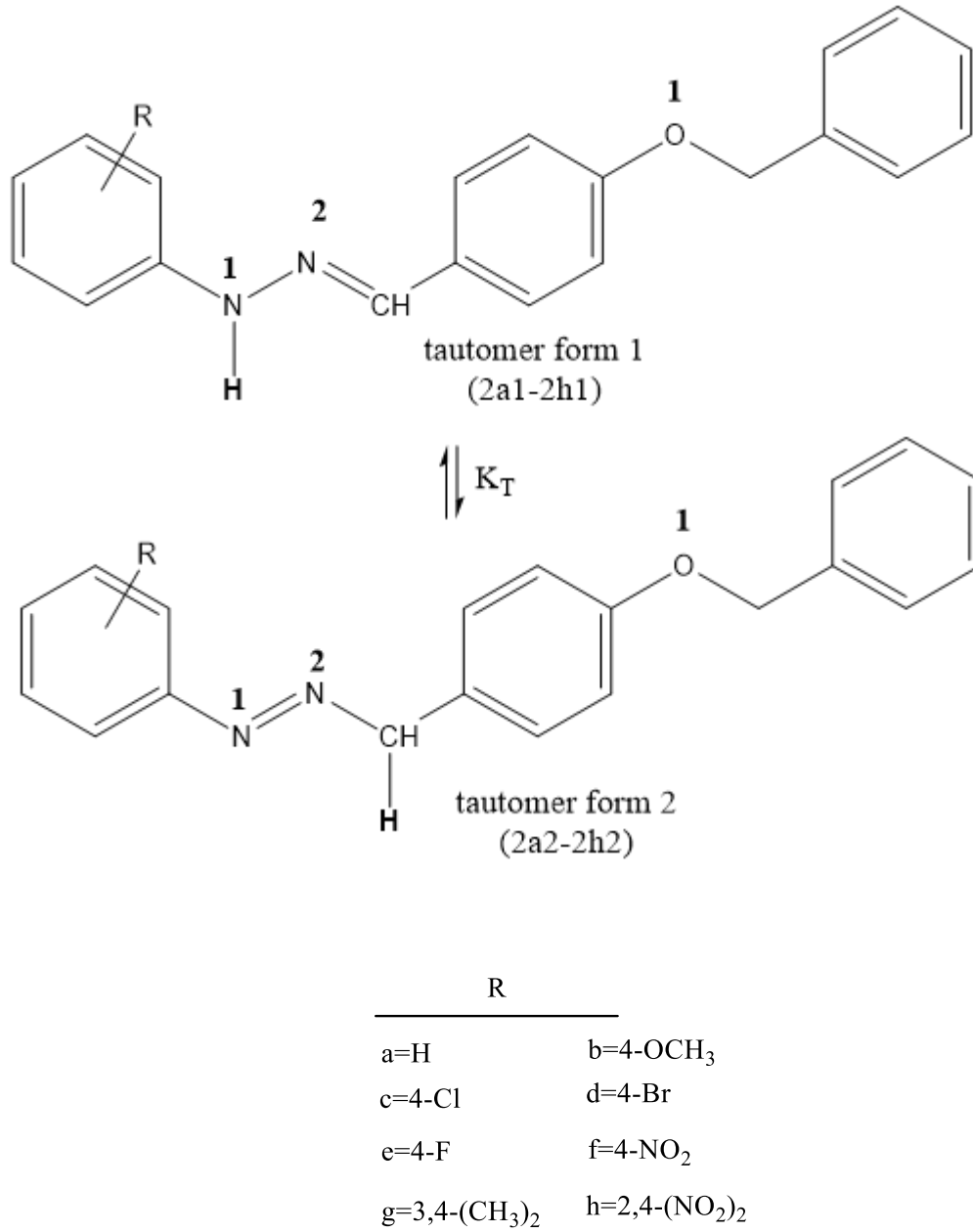
### 5.1 Hesaplamaları Yapılan Bileşikler

Çalışılan bileşiklerin genel formülleri ChemDraw Professional 12.0 programıyla çizilmiştir (CS ChemBioDraw Ultra 12.0, 2010). Başlangıç bileşiklerinin genel formülleri Şekil 5.1.'de, ürün bileşiklerinin ve tautomer formlarının genel formülleri ise Şekil 5.2.'de verilmiştir.



R	
a=H	b=4-OCH <sub>3</sub>
c=4-Cl	d=4-Br
e=4-F	f=4-NO <sub>2</sub>
g=3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	h=2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>

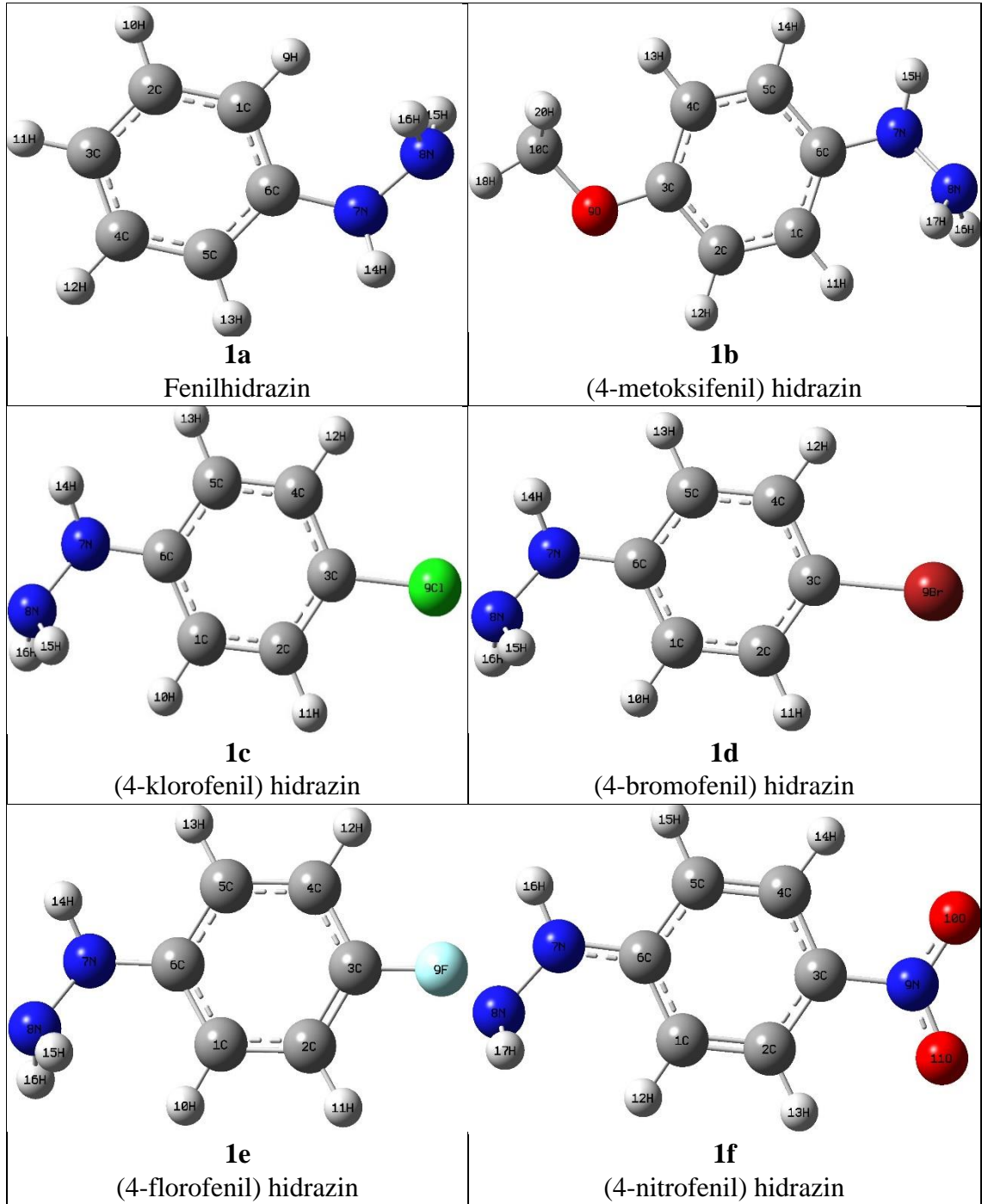
Şekil 5.1. Başlangıç reaktifleri (Türkoğlu ve Çınar, 2017).

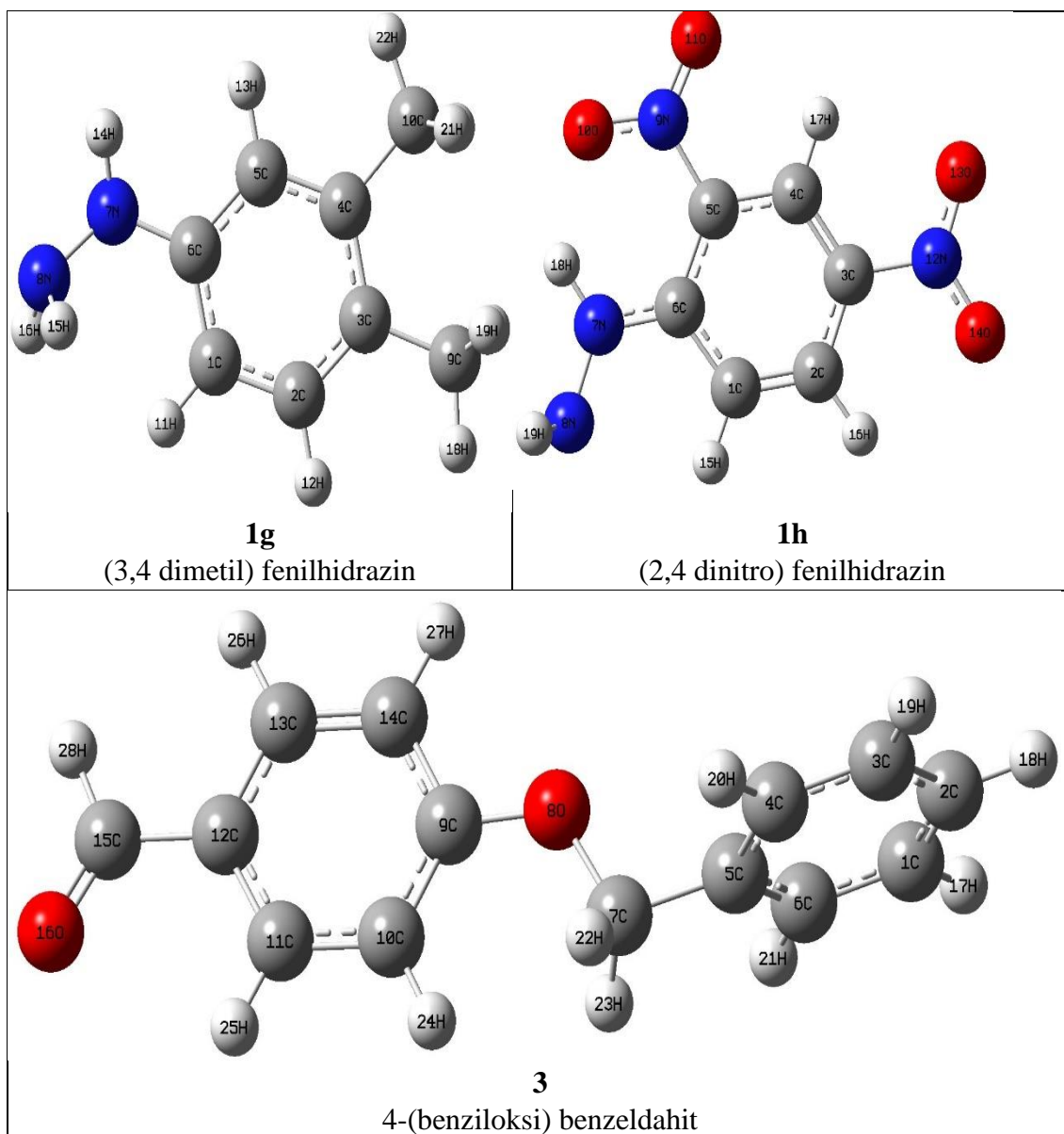


**Şekil 5.2.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi schiff bazlarının elde reaksiyonları ürünleri (Türkoğlu ve Çınar, 2017).

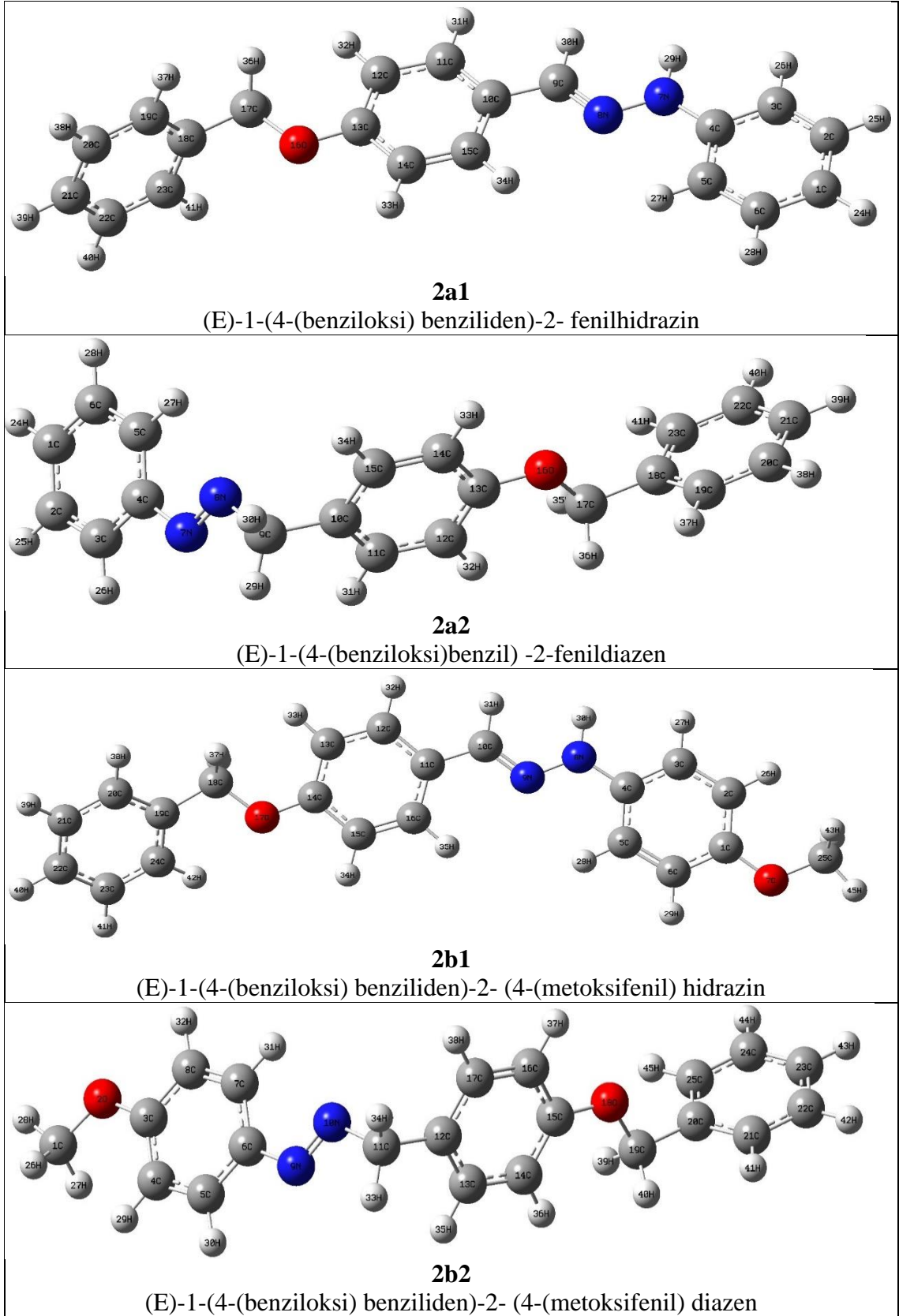
Hesaplaması yapılan reaktif bileşiklerin üç boyutlu şekilleri, IUPAC isimlendirmeleri ve numaralandırılmaları Çizelge 5.1.'de ürün bileşiklerinin ise Çizelge 5.2.'te verilmiştir. Bileşiklerin isimlendirilmesi ChemDraw Professional 12.0 programındaki ChemDraw programı ile üç boyutlu şekilleri ise Chem3D ile yapıldı.

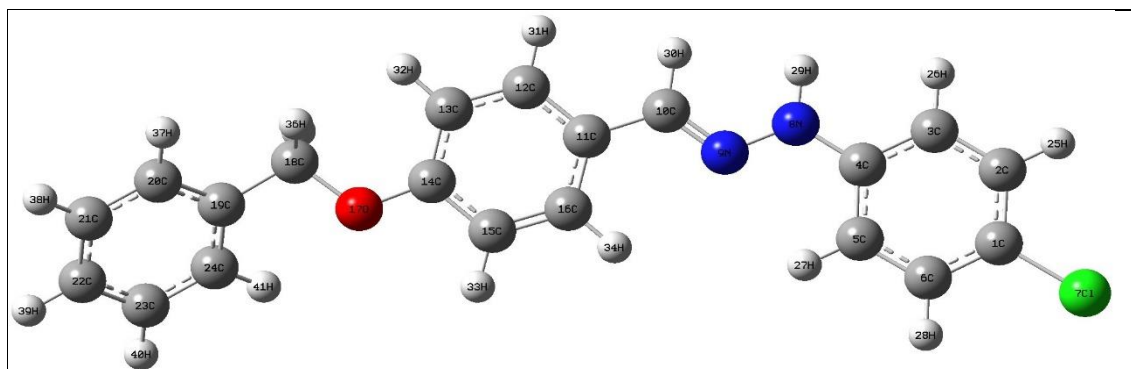
**Çizelge 5.1.** Hesaplanan başlangıç reaktiflerinin üç boyutlu formülleri ve IUPAC isimleri.



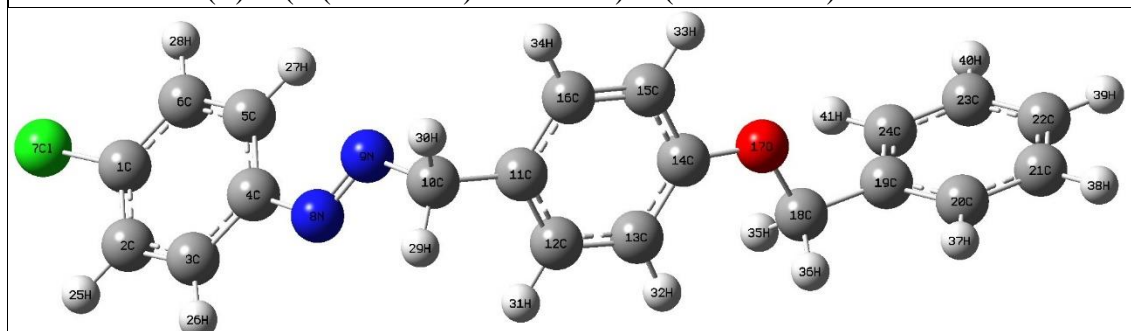


**Çizelge 5.2.** Hesaplanan bileşiklerin (ürünlerin) üç boyutlu formülleri ve IUPAC isimleri.

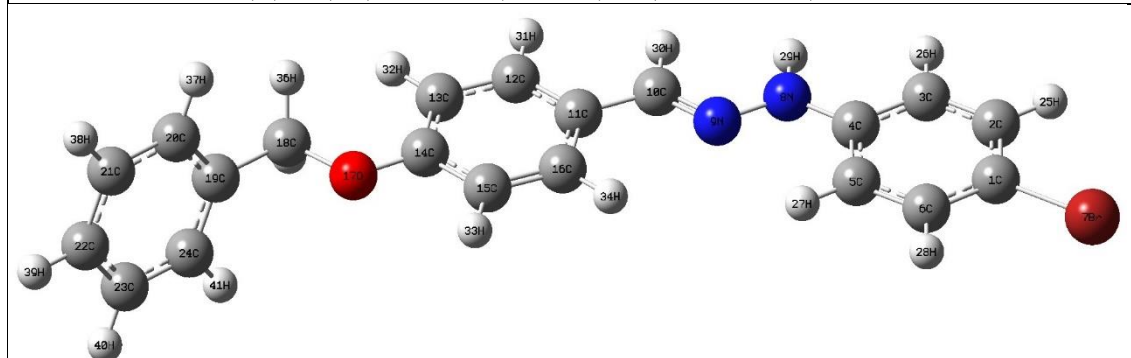


**2c1**

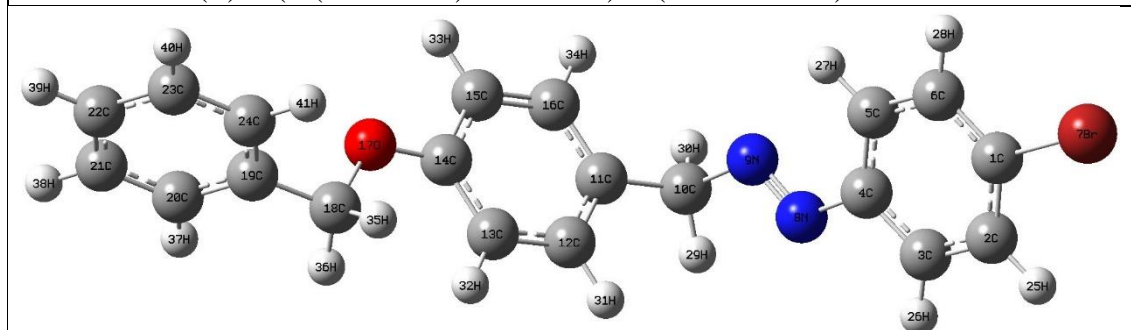
(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(4-klorofenil)hidrazin

**2c2**

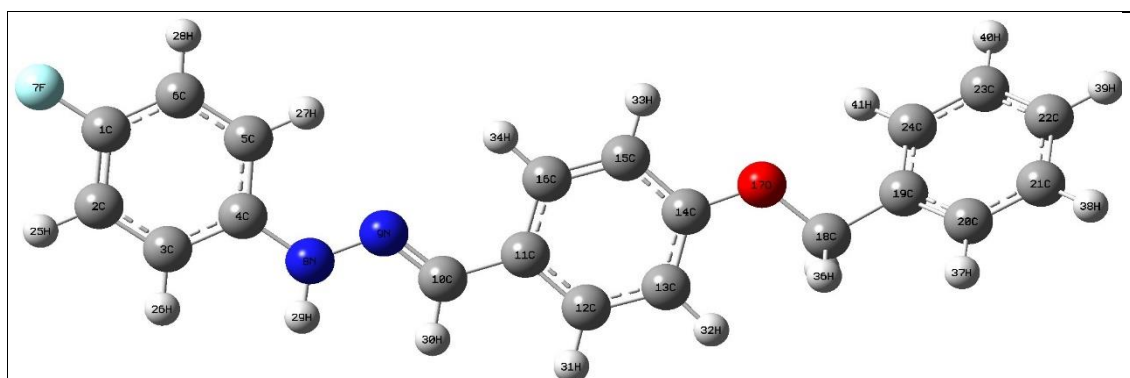
(E)-1-(4-(benziloksi) benzil)-2-(4-klorofenil)diazen

**2d1**

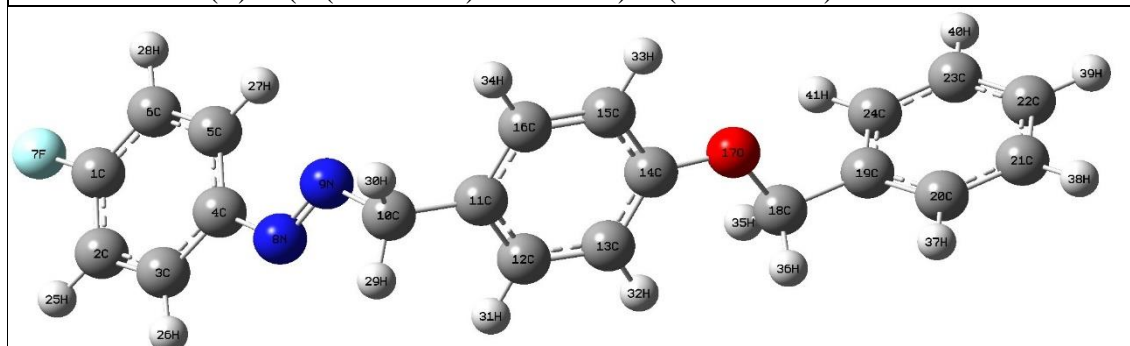
(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(4-bromofenil)hidrazin

**2d2**

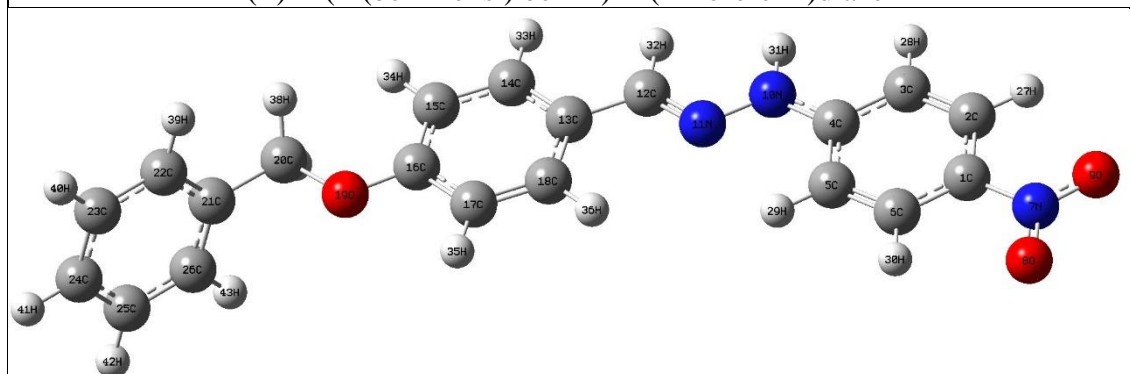
(E)-1-(4-(benziloksi) benzil)-2-(4-bromofenil)diazen

**2e1**

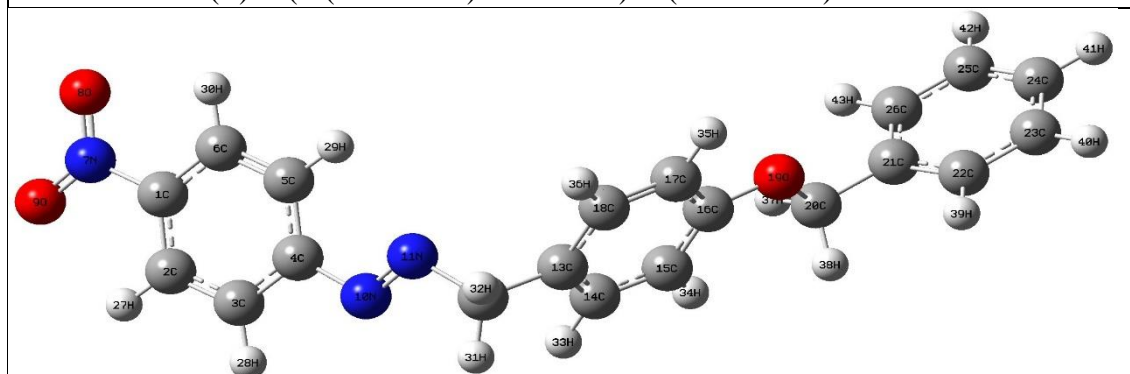
(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(4-florofenil)hidrazin

**2e2**

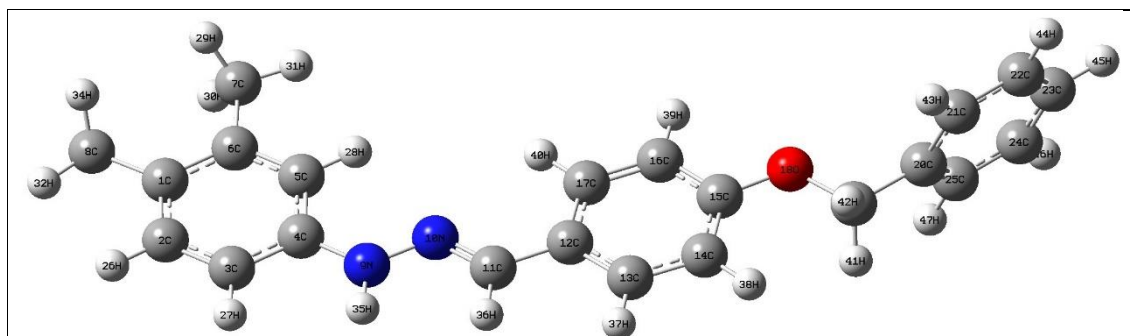
(E)-1-(4-(benziloksi) benzil)-2-(4-florofenil)diazen

**2f1**

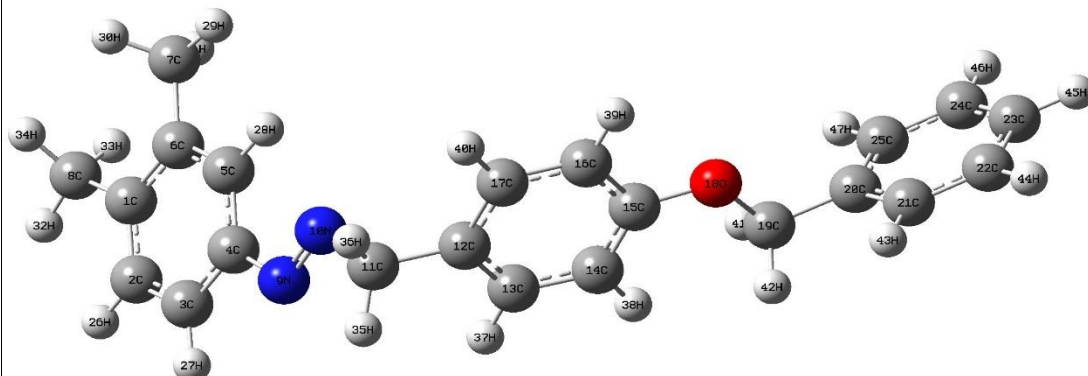
(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(4-nitrofenil)hidrazin

**2f2**

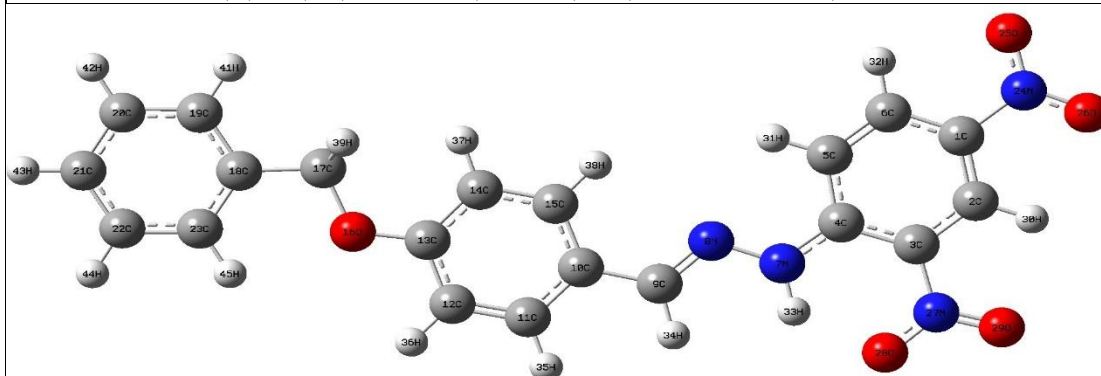
(E)-1-(4-(benziloksi) benzil)-2-(4-nitrofenil)diazen

**2g1**

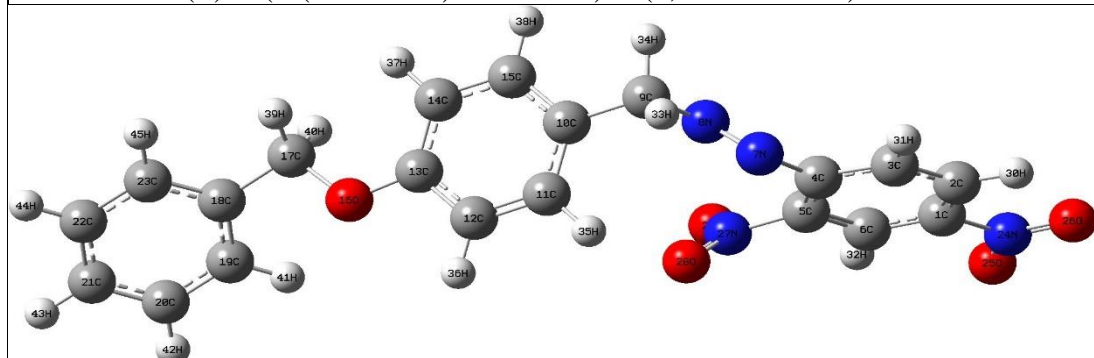
(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(3,4-dimetilfenil)hidrazin

**2g2**

(E)-1-(4-(benziloksi) benzil)-2-(3,4-dimetilfenil)diazen

**2h1**

(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazin

**2h2**

(E)-1-(4-(benziloksi) benzil)-2-(2,4-dinitrofenil)diazen

## 5.2. Hesaplama Metodu

CS ChemBioDraw Ultra 12.0 programında yukarıda yapıları gösterilen bileşikler çizilir. Sonra bu çizimler “cdx” uzantılı olarak kaydedilir. “Cdx” uzantılı kaydedilmiş olan bileşik şekilleri tek tek kopyalanıp Chem3D programına yapıştırılarak aktarılır. Bileşiğin geometrisini düzeltmek için “MM2 Minimize” ile minimize edilir ardından kararlı geometriyi belirlemek için seçilen atomlar işaretlenir sırasıyla “Calculation/Dihedral Driver/Single Angel Plot” ile hesaplama yapılır. Hesaplama tamamlandığında “Dihedral Driver Chart” grafiğinden en düşük enerjinin karşılık geldiği geometri belirlenir. Belirlenen geometri MDL Molfile (\*.mol) dosya türünde kaydedilir.

MDL Molfile (\*.mol) dosya türündeki moleküller GaussView 5.0 (Dennington, vd.,2009) programında açılır. Gaussian hesaplaması işleminde bileşiklerin ilk önce “Optimization” hesaplaması yapılır, hesaplama sonunda elde edilen sonuçlar kullanılarak hedeflenen hesaplamalar Gaussian programı ile yapılır. “Calculate/Gauss Calculation Setup” sekmesi açılır. Açılan pencerede sırası ile ilk önce “Job Type/Optimization” seçilir, “Method” sekmesinden “Grand State” seçilir ve DFT/B3LYP ve temel set olarakta 6-311G(d,p) seçimi yapılır. Daha sonra “Title” sekmesine molekülün ismi yazılır. Hafıza limiti belirlenir (1 GB). “Sharet Proses” sekmesinden Specify/4 seçilir son olarak da “Submit/Save” tıklanarak moleküle isim verilip “gjf” uzantısında kaydedilir. Bu işlemler her molekül için tek tek yapılır. Bu işlem ile Gaussian 09 (Frisch, vd.,2009) programında hesaplama yapılacak dosyalar (input) hazırlanmış olur.

Bu hazırlanmış olduğumuz “gjf” uzantılı dosyaları şöyle hesaplarız; Gaussian 09 programı açılır ve “Utilities” sekmesinden “Edit Batch List” açılır ve “Add” sekmesi ile daha önceden hazırladığımız dosyalar (input) sırası ile tek tek seçilir. Sonra “File” sekmesinden “Save as” ile isim verilerek “bcf” uzantısında kaydedilir. Daha sonra “bcf” uzantılı dosya Gaussian 09 programında çalıştırılarak hesaplama yapılır. Hesaplama sonuçları program tarafından “out” olarak ayrı ayrı kaydedilir. Bu süreçte moleküllere ait optimizasyon hesabı yapılmış olur.

Optimize olmuş herbir molekül tek tek GaussView 5.0 programında açılarak Frequency, NMR ve UV hesaplamaları için vakum ve çözücü fazında yeni (input) hesaplama dosyaları hazırlanır. Sonra bu dosyalar Gaussian 09 programı ile tekrar hesaplamaları yapılır. Hesaplama sonuçları program tarafından “out” uzantılı olarak kaydedilir. Hesaplama sonuçlarından (“out” uzantılı dosyalardan) Termodinamik

Energileri, Dipol Momentleri, Mulliken Yükleri, Titreşim Frekansları (IR), NMR ve UV-Vis spektrumları, HOMO ve LUMO enerjileri bulunur.

### 5.3. Moleküllerin Enerjilerini ve IR Spektrumlarını Hesaplama Metodu

Her bir molekül DFT/B3LYP yöntemi 6-311G(d,p) temel setiyle 298 K’de vakum ve çözücü fazında (metil alkol ve NMR’ da ise çözücü olarak Dimetil Sulfoksit kullanılmıştır.) hesaplama dosyaları ile “Frequency” hesaplamaları Gaussian 09 programıyla elde edilmiştir. Elde edilen “out” dosyaları Word programında açılarak Elektronik ve Termal enerjileri (SETFE), dipol momentleri ve Mulliken yükleri herbir molekül için ayrı ayrı okunmuştur ve çizelgeler oluşturulmuştur. IR spektrumları ise hesaplama sonunda elde edilen “out” dosyalarının GaussView 5.0 programında açılarak “Results” sekmesinden “Vibrations” komutu kullanılarak elde edilir. Spektrumlardan sonuçlar tek tek okunarak kaydedilir. Sonuçlar tablo ve çizelgelerde toplanmıştır.

### 5.4. Moleküllerin UV-Vis Spektrumu Hesaplama Metodu

Moleküllerin UV-Vis vakum ve çözücü fazları spektrumları TD-SCF metodu ve DFT/B3LYP yöntemi 6-311G(d,p) temel setiyle 298 K’de Gaussian 09 programında hesaplanmıştır. UV-Vis. spektrumları ise hesaplama sonunda elde edilen “out” dosyalarının GaussView 5.0 programında açılarak “Results” sekmesinden “UV-VIS” komutu kullanılarak elde edilir. Spektrumlardan  $\lambda_{max}$  değerleri tek tek okunarak kaydedilmiştir. Her molekül için bu işlemler tekrarlanmıştır. Oluşan çizelgeler ve kaydedilen UV-Vis spektrum şekilleri eklerde mevcuttur.

### 5.5. Moleküllerin NMR Değerleri Hesaplama Metodu

Moleküllerin NMR değerleri DFT/B3LYP yöntemiyle, 6-311G(d,p) temel setiyle vakum ve çözücü fazında Gaussian 09 programında hesaplanmıştır. Elde edilen çıkış dosyaları GaussView 5.0 programında açılarak “Results” sekmesinden “NMR” komutu kullanılarak elde edilir. Açılan NMR grafiklerinde referans “0” yapılarak  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları vakum ve çözücü fazında kaydedilmiş ve sonuçlar ise tek tek okunmuştur. Kaydedilen değerler daha sonra tablo haline getirilmiştir. Bu çalışmadaki moleküllerimizin vakum ve çözücü fazı için  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının çizelgelerde eklerde verilmiştir.

### 5.6. Moleküllerin HOMO, LUMO ve E<sub>GAP</sub> Değerleri Hesaplama Metodu

Moleküllerin HOMO ve LUMO enerji değerleri TD-SCF yöntemiyle iş tipi enerji olarak Gaussian 09 programında hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarında elde edilen “out” dosyaları GaussView 5.0 programında tek tek açılarak edit sekmesinden “Mos” ve “New Mos” sekmeleri seçilmiştir. Daha sonra “Load” sekmesi kullanılarak değerler hesaplatılmıştır. Hesaplamadan sonra “Visualize” sekmesinden HOMO ve LUMO seçilerek değerleri tek tek okunmuştur. Her iki tipte molekülün şekilleri ise “jpeg” formatında resim olarak ayrı ayrı HOMO ve LUMO olarak kaydedilmiştir. Hesaplama sonunda okunan HOMO ve LUMO değerlerden E<sub>GAP</sub> enerjileri ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (5.1)$$

Çalışmadaki tüm bileşiklerin HOMO, LUMO ve E<sub>GAP</sub> enerjileri şekillerle ve çizelgelerle sunulmuştur.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında Schiff bazlarının genel özellikleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, spektroskopik özellikleri, oluşum mekanizmaları, kullanım alanları araştırılmıştır. Schiff bazlarının çok geniş kullanım alanlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Gelecekte Schiff bazları ile ilgili çok daha fazla araştırma yapılacağını düşünülmektedir.

Hesaplama kimya da kullanılan bilgisayar programları, yöntem ve teknikleri ve temel setler incelenmiştir. Hesaplama kimyanın teorik ve deneysel kimya arasında köprü olduğu görülmüştür. Hesaplama kimyanın malzeme, zaman, iş gücü vb. birçok alanda tasarruf sağladığı anlaşılmıştır. Bu durum hesaplama kimya ile yeşil kimya arasında yadsınamaz bir ilişki olduğunu gösterir.

Bu tez çalışmasında Schiff bazlarının özellikleri ile ilgili bilgi verilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar tanıtılmıştır. Bu bilgiler ışığında bazı bilgisayar programları ile bazı Schiff bazı moleküllerinin kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplar ile bazı Schiff bazı moleküllerinin optimize geometrik yapıları, enerjileri, titreşim frekansları, IR spektrumları, NMR spektrumları, UV-Vis spektrumları, moleküler orbital enerjileri bulunmuştur. Bulunan veriler şekil ve çizelgeler haline getirilmiştir. Böylece hesapların deneysel çalışmalara ışık tutması, deneylerde ortaya çıkan sonuçların hesaplarla karşılaştırılabilmesi, aralarındaki korelasyonun bulunabilmesi sağlanmıştır.

### 6.1 Moleküllerin SETFE Değerleri

Moleküllerin DFT/B3LYP yöntemiyle, 6-311G(d,p) temel setiyle vakum ve çözücü fazında Gaussian 09 programında hesaplanan reaktiflerin SETFE enerjileri Çizelge 6.1. ve ürünlerin SETFE enerjileri ise Çizelge 6.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin hesaplanan vakum ve çözücü fazı SETFE\* değerleri (298K).

Moleküller	SETFE*	
	Vakum (kcal/mol)	Metanol (kcal/mol)
<b>1a</b>	-215179,0240	-215183,7322
<b>1b</b>	-287042,3994	-287048,4706
<b>1c</b>	-503603,2246	-503608,5001
<b>1d</b>	-1830108,5630	-1830113,8930
<b>1e</b>	-277473,1589	-277478,2963
<b>1f</b>	-343543,7108	-343552,6114
<b>1g</b>	-264502,9457	-264507,7537
<b>1h</b>	-471906,1963	-471916,2917
<b>3</b>	-433698,3072	-433705,2518

\*SETFE: Elektronik ve Termal Enerjilerin Toplamı (Sum of Elektronik and Thermal Free Energies).

SETFE düşük ise bileşik kararlı demektir. Çizelge 6.1.'den görüldüğü gibi Metanol'de vakuma göre daha düşük (daha büyük negatif sayısal değer) SETFE değeri çıkmıştır. Bu durumda çözücü fazının daha kararlı olduğu sonucu çıkmaktadır. Burada kullanılan metanol çözücüsünün, çözücü-çözünen etkileşimi ile bileşikleri daha kararlı hale getirdiği olduğu sonucu çıkartılabilir.

Kararlılık sıralaması;

Vakum 1d 1c 1h 3 1f 1b 1e 1g 1a

Metanol 1d 1c 1h 3 1f 1b 1e 1g 1a

—————→ Azalan kararlılık

**Çizelge 6.2.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) vakum ve çözücü fazında SETFE\* değerleri (298 K).

Moleküller	SETFE*			
	Vakum (kcal/mol)	K <sub>T1</sub> (kcal/mol)	Metanol (kcal/mol)	K <sub>T2</sub> (kcal/mol)
<b>2a1</b>	-600912,5161	9,7747	-600916,5045	11,4658
<b>2a2</b>	-600902,7414		-600905,0387	
<b>2b1</b>	-672776,2756	8,0748	-672781,2907	9,0556
<b>2b2</b>	-672768,2008		-672772,2351	
<b>2c1</b>	-889336,8247	10,4851	-889341,0440	11,9465
<b>2c2</b>	-889326,3396		-889329,0975	
<b>2d1</b>	-2215841,8920	10,166	-2215846,5080	12,146
<b>2d2</b>	-2215831,7260		-2215834,3620	
<b>2e1</b>	-663207,0966	9,092	-663213,2022	12,9185
<b>2e2</b>	-663198,0046		-663200,2837	
<b>2f1</b>	-729276,8910	12,8789	-729286,5572	18,1237
<b>2f2</b>	-729264,0121		-729268,4335	
<b>2g1</b>	-650236,2860	8,7519	-650240,4740	10,4844
<b>2g2</b>	-650227,5341		-650229,9896	
<b>2h1</b>	-857636,9989	23,6087	-857645,6008	23,8836
<b>2h2</b>	-857613,3902		-857621,7172	

\*SETFE düşük ise bileşik kararlı demektir (SETFE: Elektronik ve Termal Enerjilerin Toplamı(Sum of Elektronik and Thermal Free Energies)).

Çizelge 6.2. incelendiğinde metanolde vakuma göre daha düşük (daha büyük negatif sayısal değer) SETFE değeri çıkmıştır. Bu durum çözücü fazının daha kararlı olduğu sonucunu vermektedir. Bu sonuca göre yukarıda da belirtildiği gibi kullanılan metanol çözücüsünün, çözücü-çözünen etkileşimi ile bileşikleri daha kararlı hale getirdiği sonucuna bizi ulaştırabilir.

Kararlılık Sıralaması (büyükten küçüğe);

**Vakum** 2d1 2d2 2c1 2c2 2h1 2h2 2f1 2f2 2b1 2b2 2e1 2e2 2g1 2g2 2a1 2a2  
**Metanol** 2d1 2d2 2c1 2c2 2h1 2h2 2f1 2f2 2b1 2b2 2e1 2e2 2g1 2g2 2a1 2a2

—————→ Azalan kararlılık

Ürün bileşiklerinin vakum veya çözücü fazında, hangi tautomer formun fazla olduğunun bilinmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada sadece vakum ve metanol ortamlarında bileşiklerin tautomerik davranışları incelenmiştir. Ürünlerin tautomer dengelerini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik 6.1.1. kullanılmıştır.

$$1 \xrightleftharpoons{K_T} 2$$

$$K_T = \frac{SETFE_2}{SETFE_1} \quad (6.1)$$

$K_T$ , değerinin negatif (-) işaretli olması dengenin **2** tautomer formundan yana, pozitif (+) işaretli olması ise dengenin **1** tautomer formundan yana olduğunu gösterir. Çizelge 6.1.'den tüm bileşiklerde  $K_T$  değerlerinin pozitif olduğu gözlenmektedir. Bu da tautomer formlarından **1** nolu formlarının daha kararlı olduğu çıkarımını yapmamızı sağlar.

Düşük  $K_T$  değeri bileşikler için daha kararlı demektir. Daha kararlı bileşiklerin aktiviteleri düşüktür. Çizelge 6.2.'den görüldüğü üzere çözücü fazı  $K_T$  değerleri daha yüksektir. Bu bağlamda çözücü fazındaki bileşiklerin kararlılıkları vakum fazına göre düşüktür.

$K_T$  değeri için kararlılık sıralaması (büyükten küçüğe);

**Vakum** 2b1 2g1 2e1 2a1 2d1 2c1 2f1 2h1  
**Metanol** 2b1 2g1 2a1 2c1 2d1 2e1 2f1 2h1

—————→ Azalan kararlılık

## 6.2. Moleküllerin Dipol Momentleri

Moleküllerin DFT/B3LYP yöntemiyle, 6-311G(d,p) temel setiyle vakum ve çözücü fazında Gaussian 09 programında hesaplanan dipol moment (Debye) değerleri Çizelge 6.3.'de verilmiştir.

**Çizelge 6.3.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç ve ürün moleküllerinin vakum ve çözücü fazı dipol momentleri.

Moleküller	Dipol Moment(Debye)	
	Vakum	Metanol
<b>Başlangıç Reaktifleri</b>		
<b>1a</b>	0,6766	0,9149
<b>1b</b>	1,1195	1,3747
<b>1c</b>	2,4652	3,2273
<b>1d</b>	2,3786	3,1459
<b>1e</b>	1,7700	2,2677
<b>1f</b>	6,3546	8,3883
<b>1g</b>	0,6827	0,8589
<b>1h</b>	7,6285	9,7319
<b>3</b>	4,6363	5,4157
<b>Ürünler</b>		
<b>2a1</b>	3,2187	4,5261
<b>2a2</b>	1,5738	1,9944
<b>2b1</b>	3,1657	4,8636
<b>2b2</b>	2,5015	3,4746
<b>2c1</b>	5,4936	7,2393
<b>2c2</b>	2,6286	2,9065
<b>2d1</b>	5,6582	7,3101
<b>2d2</b>	2,5299	2,7897
<b>2e1</b>	4,6018	6,1533
<b>2e2</b>	2,1740	2,4260
<b>2f1</b>	10,1813	12,9324
<b>2f2</b>	5,6988	6,3554
<b>2g1</b>	2,4709	3,4779
<b>2g2</b>	1,7968	2,4921
<b>2h1</b>	9,1107	10,723
<b>2h2</b>	4,9471	6,0516

Bileşiklerin vakum ve metanol fazında dipol momentleri hesaplanmıştır (298 K). Çizelge 6.3.'deki dipol momentleri düşük moleküller çok fazla polarize olamazlar. Dipol momentleri yüksek moleküllerde ise polarizasyon daha güçlüdür. Bu özellik bileşiklerde elektronca zengin ve elektronca yoksun merkezlerin olduğunu gösterir. Bu bileşiklerin başka bileşikler ile reaksiyonunda elektrofilin ya da nükleofilin hangi merkeze atak yapacağı anlaşılır. Benzer dipol momentine sahip bileşikler ile ya da çözücüler ile birlikte etkileşebileceği birbirleri içerisinde çözünebileceği sonucu çıkar. Ayrıca bileşiklerin kendi aralarında daha güçlü dipol-dipol etkileşimi göstermesi anlamına da gelmektedir.

Çizelge 6.3. incelendiğinde çözücü fazının dipol momentlerinin vakum fazına göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Tautomer formlarından **1** formunun **2** formuna göre daha yüksek dipol momentine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum yine çözücü çözünen etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

### 6.3 Moleküllerin Mulliken Yükleri

Moleküller DFT/B3LYP yöntemiyle, 6-311G(d,p) temel setiyle vakum ve çözücü fazında Gaussian 09 programında hesaplanan mulliken yükleri Çizelge 6.4., Çizelge 6.5.'de verilmiştir.

**Çizelge 6.4.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazları başlangıç reaktiflerinin vakum ve çözücü fazında mulliken yükleri.

Moleküller	Vakum			Metanol		
	1N*	2N*	1O*	1N*	2N*	1O*
<b>1a</b>	-0,3535	-0,3597		-0,3618	-0,3893	
<b>1b</b>	-0,3498	-0,3646		-0,3614	-0,3944	
<b>1c</b>	-0,3555	-0,3573		-0,3621	-0,3874	
<b>1d</b>	-0,3558	-0,3570		-0,3622	-0,3870	
<b>1e</b>	-0,3520	-0,3603		-0,3612	-0,3906	
<b>1f</b>	-0,3996	-0,3310		-0,3896	-0,3603	
<b>1g</b>	-0,3561	-0,3613		-0,3661	-0,3910	
<b>1h</b>	-0,4009	-0,3374		-0,3803	-0,3485	
<b>3</b>			-0,3378			-0,3533

\*Numaralandırma için çizelge 5.1.'e bakınız.

**Çizelge 6.5.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) vakum ve çözücü fazında mulliken yükleri.

Moleküller	Vakum		Metanol	
	1N*	2N*	1N*	2N*
<b>2a1</b>	-0,3655	-0,1674	-0,3632	-0,1895
<b>2a2</b>	-0,1920	-0,1393	-0,2019	-0,1528
<b>2b1</b>	-0,3678	-0,1668	-0,3661	-0,1882
<b>2b2</b>	-0,1922	-0,1498	-0,2027	-0,1657
<b>2c1</b>	-0,3679	-0,1702	-0,3649	-0,1912
<b>2c2</b>	-0,1907	-0,1397	-0,2003	-0,1511
<b>2d1</b>	-0,3681	-0,1702	-0,3649	-0,1915
<b>2d2</b>	-0,1911	-0,1391	-0,2006	-0,1505
<b>2e1</b>	-0,3679	-0,1692	-0,3657	-0,1900
<b>2e2</b>	-0,1906	-0,1428	-0,2006	-0,1552
<b>2f1</b>	-0,3624	-0,1727	-0,3546	-0,1941
<b>2f2</b>	-0,1890	-0,1306	-0,1982	-0,1394
<b>2g1</b>	-0,3710	-0,1666	-0,3687	-0,1884
<b>2g2</b>	-0,1939	-0,1434	-0,2043	-0,1586
<b>2h1</b>	-0,3597	-0,1860	-0,3497	-0,1990
<b>2h2</b>	-0,1709	-0,1302	-0,1759	-0,1448

\*Numaralandırma için çizelge 5.2.' ye bakınız.

Mulliken atomik yük dağılımı; bileşiğin polarlığı, elektronik yapısı, yük dağılımı, bileşikteki yük hareketini yapan donör ve akseptör çiftleri ve moleküler yapıların farklılıkları hakkında çok fazla bilgi edindirdiği için kullanılmaktadır. B3LYP/6-311g (d,p) seviyesinde yapılan hesapta moleküllerdeki N ve O atomlarının çözücü ve vakum fazında yükleri negatif çıkmıştır. Bunun sebebi ise atomların elektronegatif özelliğe sahip olmasıdır. Mulliken atomik yükü yüksek çıkan atomlar komşu atomlarının önemli ölçüde elektronegatif olduğunu gösterir. Bu merkezlerin elektronca zengin olmasından dolayı elektrofilik atağın bu merkezlere olacağı anlamına gelmektedir. Diğer bir deyişle elektrofilik reaksiyon için aktif merkezin hangi atom olduğu anlaşılmaktadır.

#### 6.4. Moleküllerin Titreşim Frekansları

Moleküllerin DFT/B3LYP yöntemiyle, 6-311G(d,p) temel setiyle vakum ve çözücü fazında (Metanol) Gaussian 09 programında hesaplanan titreşim frekansları Çizelge 6.6., Çizelge 6.7.'de verilmiştir.

**Çizelge 6.6.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin vakum ve çözücü fazı (metanol) titreşim frekansları ( $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )) (298 K).

Molekül	-NH		-NH <sub>2</sub>		-N=N-		C-N		C-O-C	
	Vakum	Sıvı	Vakum	Sıvı	Vakum	Sıvı	Vakum	Sıvı	Vakum	Sıvı
<b>1a</b>	3590,09	3592,11	3532,68	3536,84	3425,33	3431,81	1648,59	1643,62		
<b>1b</b>	3577,55	3579,47	3534,95	3538,60	3418,58	3424,44	1663,95	1660,04	1069,63	2992,70
<b>1c</b>	3594,25	3598,15	3536,85	3540,97	3429,82	3435,77	1643,39	1636,52		
<b>1d</b>	3595,73	3599,31	3535,55	3539,56	3429,16	3434,67	1638,39	1631,04		
<b>1e</b>	3587,01	3589,82	3535,86	3539,84	3424,37	3430,34	1658,92	1653,40		
<b>1f</b>	3639,52	3642,92	3527,44	3535,35	3451,44	3458,07	1646,22	1631,62		
<b>1g</b>	3585,24	3587,20	3531,77	3535,45	3421,27	3427,01	1659,95	1656,60		
<b>1h</b>	3524,81	3527,34	3555,61	3564,58	3474,34	3484,56	1658,37	1693,54		
<b>3</b>									1643,06	1633,83

**Çizelge 6.7.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) vakum ve çözücü fazı (Metanol) titreşim frekansları ( $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) (298 K).

Molekül	-NH		C-N		N=N		C=N		C-O-C	
	Vakum	Sıvı	Vakum	Sıvı	Vakum	Sıvı	Vakum	Sıvı	Vakum	Sıvı
<b>2a1</b>	3495,40	3507,21	1646,68	1641,29			1661,23	1662,21	1265,86	1258,68
<b>2a2</b>			1513,04	1512,69	1647,23	1596,89			1266,47	1259,37
<b>2b1</b>	3495,98	3505,42	1665,36	1661,77			1658,06	1657,03	1261,60	1259,35
<b>2b2</b>			1656,22	1650,33	1656,22	1621,40			1279,17	1268,93
<b>2c1</b>	3498,87	3507,52	1643,16	1635,30			1663,19	1663,99	1273,38	1261,83
<b>2c2</b>			1622,66	1507,76	1640,72	1639,16			1267,17	1259,12
<b>2d1</b>	3498,17	3506,04	1638,63	1630,42			1663,24	1664,20	1267,51	1260,22
<b>2d2</b>			1505,30	1504,11	1637,49	1636,12			1267,08	1259,00
<b>2e1</b>	3499,28	3510,51	1658,73	1652,42			1661,99	1662,37	1273,02	1261,21
<b>2e2</b>			1525,81	1522,99	1598,71	1596,62			1266,86	1258,78
<b>2f1</b>	3494,88	3502,23					1667,35	1668,52	1270,73	1262,88
<b>2f2</b>			1509,64	1649,32	1604,83	1599,45			1269,64	1262,78
<b>2g1</b>	3495,03	3503,38	1561,51	1562,58			1659,06	1659,24	1265,39	1253,83
<b>2g2</b>			1521,16	1518,90	1594,92	1593,96			1266,70	1255,97
<b>2h1</b>	3441,37	3446,43					1669,12	1669,23	1285,57	1276,96
<b>2h2</b>			1493,76	1494,44	1606,20	1607,60			1274,41	1268,83

Kızıl ötesi ışığa, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikro dalga arasında yer alır. Dalga boyu  $12.500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  arasına yakın kırmızı ötesi,  $4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  arasına kırmızı ötesi ve  $400\text{-}20\text{ cm}^{-1}$  arasına uzak kırmızı ötesi adı verilir. Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi sağlar ve genellikle bu bilgiler kalitatifdir. Bu bilgilerden ilki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların bulunmasına olanak sağlar. İkinci olarak iki organik bileşiğin aynı olup olmadığına ışık tutar. Doğrusu bilinmeyen maddenin, bilinen bir maddeyle aynı olup olmadığı sonucuna varmak için her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının üst üste çakışabilirliğine bakılmalıdır (Durmuş, 2001; Erdik, 1993).

Kırmızı ötesi aralıkta soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini etkiler. Kırmızı ötesi ışımalarının enerjisi, moleküldeki bağları bozamaz, elektronik uyarda yapamaz; ancak atomların kütlelerine, bağların kuvvetine ve molekül yapısına bağlı olarak bağların titreşme genliklerini yükseltir. Kırmızı ötesi soğurma bandları olan titreşmeler, moleküldeki bağların ve atom topluluklarının dipol momentlerinde değişim yapabilirler. Titreşim esnasında dipol momenti değişikliği olursa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına neden olur.

Bu bağlamda, organik bileşiklerde fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşimleri bulunur ve kırmızı ötesi spektrumda, fonksiyonlu gruplarda bariz soğurma bandları görülür. Soğurma bandlarının görüldüğü  $4.000-1.500\text{ cm}^{-1}$  aralığına fonksiyonlu grup bölgesi adı verilir.  $1.500-400\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki soğurma bandlarıysa tek fonksiyonlu gruplardan değil molekülün tümünün titreşmesine aittir ve iki molekülün aynı olup olmadığını bulmayı sağlar.  $2200-3700\text{ cm}^{-1}$  X-H bağları aralığı,  $2.300-1.900\text{ cm}^{-1}$  ikili bağlar aralığı,  $1.570-700\text{ cm}^{-1}$  tekli bağlar aralığı (parmak izi)dir. Bu gruplar hangi aralıkta olursa olsun, kırmızı ötesi spektrumda bu bandlar belirir. Elbette bandların yerini bulurken soğurma frekanslarını değiştiren faktörleri, mesela H bağı, alifatik ya da aromatik bileşikler gibi daima göz önünde bulundurmak gerekir (Erdik, 1993).

Schiff bazlarının IR spektrumlarında görülen en önemli karakteristik pikler C=N gerilme titreşimi, O-H gerilme-eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşimidir. Diğer taraftan, orto-hidroksi grubu hidrojeniyle azometin azotu arasındaki olası H-bağından kaynaklanan OH frekansındaki kaymalar, dikkat edilmesi gereken özelliklerdir.

Schiff bazlarında C=N gerilme titreşimleri çoğunlukla  $1.610-1.640\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. Tüm Schiff bazlarında bu aralıkta keskin bir pik görülür. Ancak azometin grubunda metilen grubu bulunan Schiff bazlarında bu pik  $1.625-1.640\text{ cm}^{-1}$ 'de, metilen grubu bulunmayanlarda kısacası doğrudan aromatik halkaya bağlı olanlardaysa  $1.600-1.637\text{ cm}^{-1}$ 'de görülür.

Çoğunlukla  $3.500\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen O-H titreşimleri, O-H grubunun H-bağı vermeye eğilimli olmasından ötürü  $2.700\text{ cm}^{-1}$ 'de görülür. Diğer taraftan Schiff bazlarına metal bağlanmasında ise bu piklerin tamamen ortadan kaybolması kompleksin oluştuğunu gösteren önemli bir kanıttır (Patai, 1970).

### 6.5 Moleküllerin UV-Vis Spektrumları

Moleküllerin DFT/B3LYP yöntemiyle, 6-311G(d,p) temel setiyle vakum ve çözücü fazında (Metanol) Gaussian 09 programında hesaplanan  $\lambda_{\max}$  değerleri Çizelge 6.8.1, Çizelge 6.9.'de verilmiştir.

Çözücüye bağlı kayma değerlerini belirlemek için, yaklaşık aynı dalga boyundaki UV-Vis. geçişlerinin vakum ve çözücü fazındaki farkı alınarak belirlenmiştir. Çözücüye bağlı kayma değerleri hesaplamak için aşağıdaki eşitlik (6.5.1) kullanılmıştır.

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{vakum}} - \lambda_{\text{çözücü}} \quad (6.2)$$

$\Delta\lambda =$  Çözücüye bağlı kayma değeri

Eşitlik 6.5.1.'den hesaplanan çözücüye bağlı kayma değeri ( $\Delta\lambda$ ) Çizelge 6.8. ve Çizelge 6.9.'de verilmiştir.

**Çizelge 6.8.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazları başlangıç reaktiflerinin vakum ve çözücü fazında uyarma enerji değerleri (nm) (298 K).

Moleküller	Vakum			Metanol			Çözücüye Bağlı Kayma Değerleri		
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\Delta\lambda_1$	$\Delta\lambda_2$	$\Delta\lambda_3$
<b>1a</b>	224,73	182,91		226,86	186,92		-2,13	-4,01	
<b>1b</b>	232,34	185,25		231,21	188,70		1,13	-3,45	
<b>1c</b>	232,43	230,75	183,82	277,51	235,11	186,99	-45,08	-4,36	-3,17
<b>1d</b>	276,59	233,77		236,94	196,18		39,65	37,59	
<b>1e</b>	275,72	223,64	183,70	278,25	224,5	186,76	-2,53	-0,86	-3,06
<b>1f</b>	312,67	245,33	200,56	347,25	258,62	208,66	-34,58	-13,29	-8,1
<b>1g</b>	229,55	188,64		230,76	190,89		-1,21	-2,25	
<b>1h</b>	303,22	255,94		329,92	267,7		-26,7	-11,76	
<b>3</b>	263,85	215,17		273,46	220,38		-9,61	-5,21	

**Çizelge 6.9.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (ürünlerin) vakum ve çözücü fazında uyarma enerji değerleri (nm) (298 K).

Moleküller	Vakum		Metanol		Çözücüye Bağlı Kayma Değerleri*	
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\Delta\lambda_1$	$\Delta\lambda_2$
<b>2a1</b>	338,24	258,74	348,75	259,26	-10,51	-0,52
<b>2a2</b>	335,67	264,22	341,00	270,85	-5,33	-6,63
<b>2b1</b>	354,14	264,68	364,59	266,07	-10,45	-1,39
<b>2b2</b>	323,27	289,30	329,21	300,23	-5,94	-10,93
<b>2c1</b>	341,47	263,45	350,61	263,20	-9,14	0,25
<b>2c2</b>	349,04	277,69	352,33	283,81	-3,29	-6,12
<b>2d1</b>	342,83	265,46	351,87	264,64	-9,04	0,82
<b>2d2</b>	349,82	284,50	353,22	289,29	-3,4	-4,79
<b>2e1</b>	339,84	259,39	349,82	259,70	-9,98	-0,31
<b>2e2</b>	338,17	269,77	341,55	276,82	-3,38	-7,05
<b>2f1</b>	383,56	312,93	430,96	324,22	-47,4	-11,29
<b>2f2</b>	415,83	314,70	428,59	296,58	-12,76	18,12
<b>2g1</b>	345,98	261,76	356,91	262,75	-10,93	-0,99
<b>2g2</b>	328,58	275,18	334,11	283,75	-5,53	-8,57
<b>2h1</b>	385,70	307,90	426,87	321,03	-41,17	-13,13
<b>2h2</b>	438,51	344,00	434,58	337,48	3,93	6,52

Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları irdelendiğinde 260-440 nm arasında iki pik verdiği görülür. Çizelge 6.9. incelendiğinde daha yüksek dalga boyu değerinin ( $\lambda_1$ )  $n-\pi^*$  geçişine ait olduğu daha düşük dalga boyu değerlerinin ( $\lambda_2$ ) ise  $\pi-\pi^*$  geçişine ait olduğu görülmektedir. Özellikle tautomer 1 formu çözücünden fazla etkilenmiştir.  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  ait her iki geçişinin çözücünden etkilendiği ve çözücü-çözünen etkileşiminden dolayı yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Özellikle dalga boyu değerinin ( $\lambda_1$ )  $n-\pi^*$  geçişinin çözücünden en çok etkilenen geçiş olduğu gözlenmiştir. Bu durumun, çözücünün (metanol) hidrojen ile (O-H) çözünenin (ürün moleküllerinin)  $n$  elektronları arasında H-bağından kaynaklanmış olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu ve benzer Schiff bazı moleküllerinin  $n-\pi^*$  geçişlerinin çözücünden çok etkilendiği sonucuna varılır.

Çizelge 6.8. deki reaktif moleküllerinde de  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişeri söz konusudur. Bu geçişlerden daha yüksek dalga boyu değerinin  $n-\pi^*$  geçişine ait olduğu daha düşük dalga boyu değerlerinin ise  $\pi-\pi^*$  geçişine ait olduğu söylenebilir. Bu geçişlerinde benzer şekilde çözücü-çözünen etkileşiminden etkilendiği görülmektedir.

## 6.6 NMR Spektrumları

Moleküllerin DFT/B3LYP yöntemiyle, 6-311G(d,p) temel setiyle vakum ve çözücü fazında (dimetil sülfoksit, DMSO) Gaussian 09 programında  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri (ppm) hesaplanmıştır.

Reaktiflerin vakum ve çözücü fazı (DMSO)  $^1\text{H}$ -NMR sonuçları Çizelge 6.10, Çizelge 6.11.'de topluca verilmiştir.

**Çizelge 6.10.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin  $^1\text{H}$ -NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (298 K)

1a		1b		1c		1d		1e	
<b>Vakum</b>									
10-H	7,2590	12-H	6,9205	11-H	7,1124	11-H	7,2098	11-H	6,9035
12-H	7,1459	11-H	6,4496	12-H	7,0049	12-H	7,0968	12-H	6,8242
11-H	6,7109	14-H	6,3787	13-H	6,3015	13-H	6,3179	13-H	6,3706
13-H	6,4374	13-H	6,3704	10-H	6,2787	10-H	6,2969	10-H	6,3402
9-H	6,4127	15-H	4,0319	14-H	4,2643	14-H	4,2689	14-H	4,2036
14-H	4,2614	18-H	3,8107	16-H	2,9057	16-H	2,9118	16-H	2,9599
15-H	2,9466	19-H	3,3910	15-H	2,0950	15-H	2,1056	15-H	2,0588
16-H	2,1067	20-H	3,3700						
		16-H	3,0062						
		17-H	1,9885						
<b>Çözücü</b>									
10-H	7,3887	12-H	6,9351	11-H	7,1993	11-H	7,2825	11-H	7,0301
12-H	7,2667	11-H	6,7010	12-H	7,0776	12-H	7,1557	12-H	6,9397
11-H	6,7883	13-H	6,6260	10-H	6,6030	10-H	6,6255	10-H	6,6411
9-H	6,6895	14-H	6,6203	13-H	6,5682	13-H	6,5888	13-H	6,6130
13-H	6,6495	15-H	4,3271	14-H	4,6312	14-H	4,6374	14-H	4,5360
14-H	4,5707	18-H	3,8994	16-H	3,1417	16-H	3,1494	16-H	3,1887
15-H	3,1780	19-H	3,5231	15-H	2,4215	15-H	2,4315	15-H	2,3805
16-H	2,4136	20-H	3,5143						
		16-H	3,2269						

**Çizelge 6.11.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin <sup>1</sup>H-NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (Devam) (298 K).

1f		1g		1h		3	
<b>Vakum</b>							
13-H	8,2320	12-H	7,0460	18-H	9,5538	28-H	9,9967
14-H	8,1170	13-H	6,2960	17-H	9,1755	25-H	8,2622
12-H	6,2135	11-H	6,1703	16-H	8,2764	20-H	7,5654
15-H	6,1969	14-H	4,1380	15-H	7,7884	21-H	7,5190
16-H	4,8955	16-H	2,9050	20-H	3,0662	19-H	7,5182
18-H	2,7336	20-H	214330	19-H	3,0641	18-H	7,5072
17-H	2,7119	21-H	2,1182			26-H	7,5020
		17-H	2,0821			17-H	7,5014
		19-H	2,0532			27-H	6,9821
		15-H	2,0306			24-H	6,8419
		18-H	1,8476			22-H	4,6583
		22-H	1,8029			23-H	4,5784
<b>Çözücü</b>							
13-H	8,2011	12-H	7,1627	18-H	22,1300	28-H	9,9681
14-H	8,0603	13-H	6,4992	17-H	22,8300	25-H	8,2548
12-H	6,5747	11-H	6,4021	16-H	23,6060	26-H	7,7677
15-H	6,4947	14-H	4,4135	15-H	23,9270	20-H	7,7257
16-H	5,4539	16-H	3,1258	20-H	28,4030	21-H	7,6912
18-H	3,0621	15-H	2,3196	19-H	28,4040	19-H	7,6684
17-H	3,0440	20-H	2,1878			18-H	7,6598
		21-H	2,1775			17-H	7,6537
		17-H	2,1245			24-H	7,1462
		19-H	2,1072			27-H	7,0715
		18-H	1,9177			22-H	4,8731
		22-H	1,9099			23-H	4,8006

Ürün moleküllerinin vakum ve çözücü fazı <sup>1</sup>H-NMR sonuçları Çizelge 6.12, Çizelge 6.13, Çizelge 6.14. ve Çizelge 6.15.'de topluca verilmiştir.

**Çizelge 6.12.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin) <sup>1</sup>H-NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (298 K).

2a1		2a2		2b1		2b2	
<b>Vakum</b>							
34-H	8,2219	26-H	8,1679	35-H	8,2495	30-H	8,0316
41-H	7,5990	34-H	7,8309	42-H	7,8916	38-H	7,8329
27-H	7,5935	27-H	7,6941	28-H	7,6110	31-H	7,7027
40-H	7,5084	37-H	7,6312	41-H	7,5207	45-H	7,5670
37-H	7,4869	25-H	7,5791	39-H	7,3843	41-H	7,4842
39-H	7,4732	38-H	7,5068	40-H	7,3731	44-H	7,4815
38-H	7,4660	39-H	7,4509	38-H	7,2564	42-H	7,4525
28-H	7,3093	40-H	7,4271	34-H	7,1708	43-H	7,4519
30-H	7,1798	41-H	7,4181	31-H	7,1258	35-H	7,1784
25-H	7,1781	24-H	7,4083	32-H	7,0193	37-H	7,0264
31-H	7,0431	28-H	7,3288	29-H	7,0031	32-H	6,8884
33-H	6,9824	31-H	7,1791	33-H	6,6024	36-H	6,6421
24-H	6,7551	33-H	7,0503	30-H	6,5694	29-H	6,6281
32-H	6,6470	32-H	6,6547	26-H	6,3760	34-H	5,5475
29-H	6,6325	30-H	5,6320	27-H	6,3162	33-H	4,6847
26-H	6,3886	29-H	4,7802	36-H	4,9956	39-H	4,5768
35-H	4,6440	36-H	4,6798	37-H	4,6054	40-H	4,4509
36-H	4,4709	35-H	4,3757	45-H	3,8427	28-H	3,9309
				44-H	3,4160	26-H	3,5406
				43-H	3,4088	27-H	3,5372
<b>Çözücü</b>							
34-H	8,1988	26-H	8,2393	35-H	8,2246	30-H	8,1340
41-H	7,7366	34-H	7,9736	42-H	7,8951	38-H	7,9571
40-H	7,6685	25-H	7,8023	41-H	7,6535	45-H	7,6994
37-H	7,6601	37-H	7,7575	28-H	7,5684	31-H	7,6681
39-H	7,6423	27-H	7,6816	39-H	7,5653	41-H	7,6581
38-H	7,6330	38-H	7,6709	40-H	7,5283	44-H	7,6491
27-H	7,5652	24-H	7,6665	38-H	7,4909	43-H	7,6322
30-H	7,4928	39-H	7,6247	31-H	7,4270	42-H	7,6288
28-H	7,4209	40-H	7,5986	32-H	7,3158	35-H	7,3240
25-H	7,3602	41-H	7,5957	34-H	7,2098	37-H	7,0730
31-H	7,3506	28-H	7,5327	30-H	7,1674	29-H	6,9789
29-H	7,2384	31-H	7,3170	29-H	6,9948	32-H	6,9710
33-H	6,9943	33-H	7,0965	33-H	6,9230	36-H	6,9429
32-H	6,9736	32-H	6,9460	26-H	6,6972	34-H	5,6903
24-H	6,8550	30-H	5,7990	27-H	6,6830	39-H	4,7526
26-H	6,7218	36-H	4,8567	36-H	5,1377	33-H	4,7093
35-H	4,8319	29-H	4,8141	37-H	4,8251	40-H	4,6583
36-H	4,6811	35-H	4,5788	45-H	3,9366	28-H	4,0660
				44-H	3,5645	26-H	3,7157
				43-H	3,5574	27-H	3,7117

**Çizelge 6.13.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin) <sup>1</sup>H-NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (Devam) (298 K).

2c1		2c2		2d1		2d2	
<b>Vakum</b>							
34-H	8,2382	26-H	8,0215	34-H	8,1797	26-H	8,0210
41-H	7,8494	34-H	7,8120	41-H	7,5939	34-H	7,7998
40-H	7,5279	41-H	7,5617	40-H	7,5126	25-H	7,5632
27-H	7,4836	27-H	7,5517	37-H	7,4831	41-H	7,5555
39-H	7,3964	40-H	7,4881	39-H	7,4815	27-H	7,5488
38-H	7,3915	37-H	7,4748	27-H	7,4718	40-H	7,4870
37-H	7,2676	39-H	7,4614	38-H	7,4709	37-H	7,4867
28-H	7,1786	38-H	7,4561	28-H	7,2537	39-H	7,4641
30-H	7,1779	25-H	7,4365	30-H	7,1725	38-H	7,4625
33-H	7,1682	28-H	7,1890	25-H	7,1244	28-H	7,3047
31-H	7,0620	31-H	7,1348	31-H	7,0520	31-H	7,1372
25-H	7,0397	33-H	7,0348	33-H	6,9844	33-H	7,0318
32-H	6,6269	32-H	6,6496	32-H	6,6511	32-H	6,6565
29-H	6,5657	30-H	5,6231	29-H	6,5453	30-H	5,6147
26-H	6,2597	29-H	4,7477	26-H	6,2666	29-H	4,7663
35-H	4,9933	35-H	4,5730	35-H	4,6415	35-H	4,5497
36-H	4,5535	36-H	4,4455	36-H	4,4766	36-H	4,4682
<b>Çözücü</b>							
34-H	8,2321	26-H	8,1566	34-H	8,1713	26-H	8,1555
41-H	7,8731	34-H	7,9588	41-H	7,7324	34-H	7,9492
40-H	7,6554	41-H	7,6968	40-H	7,6664	25-H	7,7512
38-H	7,5615	37-H	7,6502	37-H	7,6576	41-H	7,6951
39-H	7,5401	40-H	7,6468	39-H	7,6415	37-H	7,6587
27-H	7,5056	25-H	7,6343	38-H	7,6318	40-H	7,6465
30-H	7,4992	39-H	7,6292	30-H	7,4963	39-H	7,6325
37-H	7,4972	38-H	7,6236	27-H	7,4953	38-H	7,6299
31-H	7,3676	27-H	7,5890	31-H	7,3628	27-H	7,5856
28-H	7,2491	28-H	7,3640	28-H	7,3139	28-H	7,4701
29-H	7,2180	31-H	7,2860	25-H	7,2492	31-H	7,2855
33-H	7,1948	33-H	7,0702	29-H	7,2030	33-H	7,0675
25-H	7,1777	32-H	6,9325	33-H	6,9881	32-H	6,9398
32-H	6,9379	30-H	5,7963	32-H	6,9689	30-H	5,7896
26-H	6,6449	29-H	4,7906	26-H	6,6553	29-H	4,8077
35-H	5,1350	35-H	4,7480	35-H	4,8279	35-H	4,7273
36-H	4,7780	36-H	4,6518	36-H	4,6876	36-H	4,6723

**Çizelge 6.14.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin) <sup>1</sup>H-NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (Devam) (298 K).

2e1		2e2		2f1		2f2	
<b>Vakum</b>							
34-H	8,2507	26-H	8,1180	30-H	8,2716	27-H	8,5253
41-H	7,8652	34-H	7,8339	36-H	8,2456	30-H	8,2743
27-H	7,5523	27-H	7,6985	27-H	8,1653	28-H	8,2416
40-H	7,5280	41-H	7,5874	43-H	7,5964	36-H	7,8811
39-H	7,3916	40-H	7,4948	42-H	7,5302	39-H	7,6487
38-H	7,3913	37-H	7,4616	29-H	7,5236	29-H	7,6113
37-H	7,2677	39-H	7,4587	41-H	7,5058	40-H	7,5230
30-H	7,1767	38-H	7,4498	39-H	7,4926	41-H	7,4637
33-H	7,1739	31-H	7,1621	40-H	7,4905	42-H	7,4296
31-H	7,0556	25-H	7,1493	32-H	7,3097	43-H	7,3920
28-H	6,9844	33-H	7,0478	33-H	7,1323	33-H	7,1409
25-H	6,8408	28-H	6,9365	35-H	7,0346	35-H	7,1005
32-H	6,6255	32-H	6,656	31-H	6,8116	34-H	6,6691
29-H	6,5939	30-H	5,6091	34-H	6,6993	32-H	5,8254
26-H	6,3125	29-H	4,7423	28-H	6,2867	31-H	4,8313
35-H	4,9987	35-H	4,6230	37-H	4,6581	38-H	4,7313
36-H	4,5701	36-H	4,4215	38-H	4,5037	37-H	4,3528
<b>Çözücü</b>							
34-H	8,2419	26-H	8,2373	36-H	8,2547	27-H	8,6335
41-H	7,8832	34-H	7,9758	30-H	8,2415	28-H	8,4021
40-H	7,6578	27-H	7,7236	27-H	8,1825	30-H	8,3528
38-H	7,5647	41-H	7,7153	43-H	7,7416	36-H	8,0336
27-H	7,5509	40-H	7,6549	32-H	7,6784	39-H	7,7701
39-H	7,539	37-H	7,6418	42-H	7,6730	40-H	7,6732
37-H	7,4987	39-H	7,6288	39-H	7,6694	29-H	7,6634
30-H	7,4882	38-H	7,6200	41-H	7,6496	41-H	7,6173
31-H	7,3547	25-H	7,3717	40-H	7,6396	42-H	7,5871
29-H	7,2297	31-H	7,3130	31-H	7,5820	43-H	7,5768
33-H	7,205	28-H	7,1390	29-H	7,5656	33-H	7,3054
28-H	7,0898	33-H	7,0870	33-H	7,4692	35-H	7,1227
25-H	7,0238	32-H	6,9429	35-H	7,0284	34-H	6,9391
32-H	6,9376	30-H	5,7751	34-H	7,0136	32-H	6,0119
26-H	6,6818	35-H	4,7956	28-H	6,6956	38-H	4,9012
35-H	5,14	29-H	4,7792	37-H	4,8517	31-H	4,8924
36-H	4,7926	36-H	4,6310	38-H	4,7206	37-H	4,5618

**Çizelge 6.15.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin) <sup>1</sup>H-NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (Devam).

2g1		2g2		2h1		2h2	
<b>Vakum</b>							
40-H	8,2206	27-H	7,9049	33-H	11,6196	32-H	8,6526
47-H	7,6070	40-H	7,7706	30-H	9,2395	30-H	8,5202
46-H	7,5082	43-H	7,6329	38-H	8,4211	41-H	7,8386
43-H	7,4806	28-H	7,5233	32-H	8,3324	31-H	7,7735
28-H	7,4766	44-H	7,5055	31-H	7,9891	38-H	7,5970
45-H	7,4692	45-H	7,4473	45-H	7,9791	42-H	7,5478
44-H	7,4613	46-H	7,4244	34-H	7,7869	43-H	7,4252
36-H	7,1366	47-H	7,4172	44-H	7,5471	44-H	7,3972
37-H	7,0223	26-H	7,3645	42-H	7,4682	45-H	7,3201
39-H	6,9806	37-H	7,1455	43-H	7,3661	35-H	7,2530
26-H	6,9732	39-H	7,0366	35-H	7,3412	36-H	7,1643
38-H	6,6370	38-H	6,6451	36-H	7,2590	37-H	6,7624
35-H	6,5544	36-H	5,5226	41-H	7,2407	34-H	5,4053
27-H	6,1504	35-H	4,7793	37-H	6,8878	33-H	5,0353
41-H	4,6508	42-H	4,6877	39-H	5,0845	40-H	4,9793
42-H	4,4621	41-H	4,3689	40-H	5,0824	39-H	4,4826
29-H	2,1798	34-H	2,2068	33-H	11,6196		
30-H	2,1797	33-H	2,1882				
33-H	2,1090	30-H	2,1118				
34-H	2,1071	31-H	2,0991				
31-H	2,0341	32-H	2,0362				
32-H	1,8489	29-H	1,9704				
<b>Çözücü</b>							
40-H	8,1978	27-H	7,9304	33-H	11,7131	30-H	8,7417
47-H	7,7404	40-H	7,9178	30-H	9,1488	32-H	8,6693
46-H	7,6704	43-H	7,7559	38-H	8,5145	31-H	8,0788
43-H	7,6546	44-H	7,6708	32-H	8,3923	41-H	7,8636
45-H	7,6415	45-H	7,6244	31-H	8,1463	38-H	7,8623
44-H	7,6312	46-H	7,5997	34-H	8,0570	42-H	7,6758
28-H	7,4384	47-H	7,5979	45-H	7,9830	43-H	7,5781
36-H	7,4381	26-H	7,5689	44-H	7,6457	44-H	7,5749
37-H	7,3233	28-H	7,4898	42-H	7,6095	45-H	7,5478
26-H	7,1407	37-H	7,2686	35-H	7,5945	35-H	7,2863
35-H	7,1299	39-H	7,0892	41-H	7,4873	36-H	7,1426
39-H	6,9967	38-H	6,9393	43-H	7,4701	37-H	7,0540
38-H	6,9639	36-H	5,6834	36-H	7,3504	34-H	5,6529
27-H	6,4404	42-H	4,8637	37-H	7,1457	40-H	5,1064
41-H	4,8349	35-H	4,7939	39-H	5,2556	33-H	5,0972
42-H	4,6716	41-H	4,5741	40-H	5,2537	39-H	4,7206
30-H	2,2558	34-H	2,3000	33-H	11,7131		
29-H	2,2555	33-H	2,2823				
33-H	2,1571	30-H	2,2238				
34-H	2,1550	31-H	2,2095				
31-H	2,0830	32-H	2,1701				
32-H	1,9430	29-H	2,0145				

Reaktif moleküllerinin vakum ve çözücü fazı  $^{13}\text{C}$ -NMR sonuçları Çizelge 6.16. ve Çizelge 6.17’da topluca verilmiştir.

**Çizelge 6.16.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR vakum ve çözücü fazı değerleri.

<b>1a</b>		<b>1b</b>		<b>1c</b>		<b>1d</b>		<b>1e</b>	
<b>Vakum</b>									
6-C	25,7043	3-C	24,0405	6-C	27,5811	6-C	27,1888	3-C	18,6433
2-C	49,2912	6-C	31,6021	3-C	46,6734	2-C	45,7873	6-C	29,4368
4-C	49,6743	2-C	60,7083	2-C	49,0053	4-C	46,0747	4-C	62,6056
3-C	61,1822	5-C	67,5916	4-C	49,1206	3-C	50,0834	2-C	63,1742
5-C	67,7257	1-C	70,3951	5-C	67,1643	5-C	66,7557	5-C	67,0472
1-C	73,1303	4-C	71,2666	1-C	72,4369	1-C	71,9769	1-C	72,3573
		10-C	128,6995						
<b>Çözücü</b>									
6-C	25,1186	3-C	24,4669	6-C	26,2815	6-C	25,9088	3-C	19,5557
2-C	49,2292	6-C	31,3338	2-C	49,1486	2-C	45,9349	6-C	28,4831
4-C	49,8176	2-C	61,8190	3-C	49,5362	4-C	46,5331	4-C	63,1548
3-C	61,9279	5-C	66,7858	4-C	49,5722	3-C	53,2211	2-C	63,4876
5-C	67,3657	1-C	69,7014	5-C	66,1035	5-C	65,5932	5-C	66,3142
1-C	72,1297	4-C	70,4580	1-C	70,8157	1-C	70,2527	1-C	71,0726
		10-C	128,2610						

**Çizelge 6.17.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç reaktiflerinin <sup>13</sup>C-NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (Devam).

<b>1f</b>		<b>1g</b>		<b>1h</b>		<b>3</b>	
<b>Vakum</b>							
6-C	24,7904	6-C	26,9171	6-C	27,2690	15-C	-6,4737
3-C	36,9296	4-C	39,6692	3-C	39,5218	9-C	13,0145
2-C	51,6592	2-C	48,5401	5-C	47,2658	5-C	42,6420
4-C	52,1562	3-C	51,6534	2-C	47,9785	13-C	44,0801
5-C	71,2137	5-C	66,3153	4-C	54,6285	4-C	47,4286
1-C	77,1110	1-C	75,3309	1-C	66,1884	6-C	47,5947
		10-C	161,2906			12-C	48,9027
						11-C	49,0184
						2-C	49,4520
						3-C	50,1665
						1-C	50,2586
						14-C	61,5472
						10-C	71,0981
						7-C	109,1510
<b>Çözücü</b>							
6-C	22,3410	6-C	26,833	6-C	25,1052	15-C	-10,0060
3-C	36,8696	4-C	38,81	3-C	39,1927	9-C	12,0463
2-C	51,9649	2-C	48,8937	5-C	46,2576	5-C	42,3173
4-C	53,0025	3-C	51,2063	2-C	47,8175	13-C	42,7210
5-C	69,3877	5-C	66,3509	4-C	54,6950	4-C	47,1171
1-C	74,6576	1-C	74,9750	1-C	64,1127	6-C	47,1944
		10-C	161,7590			2-C	49,0246
		9-C	163,1710			12-C	49,3912
						11-C	49,5357
						3-C	49,7789
						1-C	49,8407
						14-C	61,3643
						10-C	69,4535
						7-C	109,2640

Ürün moleküllerinin vakum ve çözücü fazı <sup>13</sup>C-NMR sonuçları Çizelge 6.18, Çizelge 6.19, Çizelge 6.20. ve Çizelge 6.21.'de topluca verilmiştir.

**Çizelge 6.18.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin)  $^{13}\text{C}$ -NMR vakum ve çözücü fazı değerleri.

2a1		2a2		2b1		2b2	
<b>Vakum</b>							
13-C	17,1143	13-C	17,3123	14-C	18,0009	3-C	14,4300
4-C	34,3989	4-C	27,1366	1-C	23,3563	15-C	17,5053
18-C	41,6324	18-C	41,3217	19-C	40,2243	6-C	32,7479
23-C	47,3566	3-C	44,6145	4-C	40,5730	20-C	41,2644
9-C	47,7336	15-C	46,0756	11-C	48,8772	5-C	42,9460
19-C	47,9282	11-C	47,3271	10-C	49,5855	17-C	46,1343
6-C	48,9114	19-C	47,4157	23-C	50,0554	25-C	47,3265
10-C	49,6209	1-C	47,5680	12-C	50,5030	13-C	47,5431
21-C	49,9266	23-C	48,3003	21-C	51,0364	21-C	47,9343
11-C	50,0126	21-C	50,0879	22-C	51,0879	12-C	49,9691
2-C	50,2721	20-C	50,3489	24-C	51,1331	23-C	50,1060
22-C	50,3221	2-C	50,4054	20-C	53,1159	24-C	50,4099
20-C	50,5649	22-C	50,7051	16-C	53,2415	22-C	50,6528
15-C	53,0595	6-C	50,7502	6-C	59,6359	16-C	61,1945
14-C	60,1766	10-C	50,8025	15-C	60,2080	8-C	61,1968
1-C	60,1836	14-C	61,1066	5-C	66,0778	7-C	63,0921
5-C	68,0083	5-C	65,3453	3-C	69,8314	14-C	71,7455
3-C	69,5013	12-C	71,4882	13-C	72	4-C	73,2708
12-C	72,4903	9-C	101,958	2-C	72,4238	11-C	102,2520
17-C	109,781	17-C	109,876	18-C	110,6960	19-C	109,9940
				25-C	128,6710	1-C	128,0720
<b>Çözücü</b>							
13-C	17,1584	13-C	17,3023	14-C	17,9070	3-C	13,3488
4-C	34,0092	4-C	27,4315	1-C	23,7988	15-C	17,4732
18-C	41,4736	18-C	41,2355	19-C	39,6989	6-C	33,2936
9-C	45,6355	3-C	44,7393	4-C	40,4422	20-C	41,2955
23-C	47,2360	1-C	45,8707	10-C	47,7615	5-C	42,5635
19-C	47,5479	15-C	46,1812	12-C	49,1181	17-C	46,3793
11-C	48,4744	11-C	46,7215	11-C	49,2091	13-C	46,9459
6-C	49,0650	19-C	47,3938	23-C	49,9787	25-C	47,2591
21-C	49,3477	23-C	47,8917	21-C	50,3213	21-C	47,5774
2-C	49,4314	2-C	49,1985	22-C	50,7864	23-C	49,4135
22-C	49,8524	21-C	49,4690	24-C	51,8799	24-C	49,8817
10-C	49,9188	6-C	49,8612	20-C	52,1978	22-C	50,0215
20-C	50,0083	20-C	49,8642	16-C	54,8072	12-C	50,2945
15-C	54,5623	22-C	50,1075	15-C	60,9066	8-C	61,1536
1-C	60,7826	10-C	51,0731	6-C	60,9816	16-C	61,7089
14-C	61,0333	14-C	61,6460	5-C	68,0134	7-C	64,0723
3-C	6822880	5-C	66,0442	3-C	68,0586	14-C	70,1190
5-C	69,7215	12-C	69,9665	13-C	70,1003	4-C	70,9770
12-C	70,5204	9-C	1,9441	2-C	70,5745	11-C	102,3230
17-C	109,9350	17-C	110,0410	18-C	110,7510	19-C	110,1480
				25-C	128,1680	1-C	127,3220

**Çizelge 6.19.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin)  $^{13}\text{C}$ -NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (Devam).

2c1		2c2		2d1		2d2	
<b>Vakum</b>							
14-C	17,0538	14-C	17,1872	14-C	16,7214	14-C	17,1832
4-C	36,0854	4-C	29,0209	4-C	35,6277	4-C	28,6484
19-C	40,6853	1-C	31,9322	19-C	41,8914	1-C	32,9078
1-C	45,8502	19-C	41,5900	6-C	45,3232	19-C	41,6211
10-C	46,5260	3-C	44,3416	10-C	46,2533	3-C	44,3103
6-C	48,4221	16-C	46,0792	2-C	46,7630	16-C	46,0872
12-C	49,4660	24-C	47,3549	24-C	47,4002	2-C	46,6791
2-C	49,8605	12-C	47,3664	20-C	47,8971	6-C	46,7458
11-C	49,9815	20-C	47,9715	1-C	49,2390	12-C	47,3464
23-C	50,0048	6-C	49,8688	12-C	49,4551	24-C	47,3770
24-C	50,5985	22-C	49,9498	22-C	49,7991	20-C	47,8349
22-C	50,7335	2-C	49,9576	23-C	50,2603	22-C	49,9354
21-C	50,9412	23-C	50,3298	11-C	50,3126	23-C	50,3469
20-C	52,5639	21-C	50,5817	21-C	50,5043	21-C	50,5531
16-C	52,8770	11-C	51,4147	16-C	52,9808	11-C	51,4230
15-C	59,9521	15-C	60,9134	15-C	60,0060	15-C	60,9532
5-C	67,2118	5-C	64,3202	5-C	66,8458	5-C	64,3851
3-C	69,0150	13-C	71,4332	3-C	68,6168	13-C	71,4109
13-C	71,8677	10-C	101,9142	13-C	72,3647	10-C	101,9740
18-C	110,2438	18-C	109,8608	18-C	109,6750	18-C	109,8380
<b>Çözücü</b>							
14-C	17,0444	14-C	17,2870	14-C	16,8512	14-C	17,2761
4-C	35,0946	4-C	28,9286	4-C	34,6896	4-C	28,5732
19-C	39,9882	1-C	32,2952	19-C	41,5858	1-C	33,2056
10-C	44,3045	19-C	41,4025	10-C	44,0502	19-C	41,4465
12-C	47,9656	3-C	4398730	6-C	45,7265	3-C	43,9568
1-C	48,5473	16-C	46,1440	2-C	46,1955	2-C	45,7044
6-C	48,8203	12-C	46,6710	24-C	47,2580	16-C	46,1370
2-C	49,2763	24-C	47,2563	20-C	47,5024	6-C	46,1404
23-C	49,9481	20-C	47,5923	12-C	47,9071	12-C	46,6605
11-C	50,1612	2-C	48,9319	22-C	49,3167	24-C	47,2460
21-C	50,3213	6-C	49,2017	23-C	49,8394	20-C	47,4818
22-C	50,5378	22-C	49,3912	21-C	49,9907	22-C	49,3674
24-C	51,1629	23-C	49,8713	11-C	50,4541	23-C	49,8771
20-C	51,6793	21-C	50,0183	1-C	52,1348	21-C	49,9919
16-C	54,2343	11-C	51,4388	16-C	54,3632	11-C	51,4593
15-C	60,7635	15-C	61,5754	15-C	60,9523	15-C	61,6151
3-C	67,0803	5-C	64,4091	3-C	66,5888	5-C	64,4722
5-C	68,2965	13-C	70,0030	5-C	67,8370	13-C	69,9824
13-C	70,0798	10-C	101,8980	13-C	70,4995	10-C	101,9590
18-C	110,3450	18-C	110,0580	18-C	109,8520	18-C	110,0320

**Çizelge 6.20.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin)  $^{13}\text{C}$ -NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (Devam).

2e1		2e2		2f1		2f2	
<b>Vakum</b>							
14-C	17,3749	1-C	9,6925	16-C	15,7285	16-C	16,8531
1-C	18,1377	14-C	17,2582	4-C	30,7052	4-C	24,6549
4-C	38,2158	4-C	30,7402	1-C	35,7275	1-C	27,4066
19-C	40,5222	19-C	41,4504	12-C	42,0413	21-C	41,6903
10-C	47,6738	3-C	43,0979	21-C	42,4014	3-C	45,6387
11-C	49,5763	16-C	46,0916	26-C	47,4235	18-C	45,8863
12-C	49,8226	24-C	47,3552	22-C	47,8558	14-C	47,2310
23-C	50,0243	12-C	47,4095	14-C	48,1306	22-C	47,5810
24-C	50,7375	20-C	48,1591	24-C	49,5371	26-C	48,6241
22-C	50,8376	22-C	50,0032	25-C	50,1398	24-C	49,8994
21-C	50,9653	23-C	50,3244	23-C	50,3657	23-C	50,2033
20-C	52,7140	21-C	50,6438	13-C	51,5520	25-C	50,6339
16-C	53,0389	11-C	51,0131	6-C	51,8529	13-C	52,6043
15-C	60,0431	15-C	60,9742	18-C	52,3081	2-C	54,2870
6-C	62,2123	5-C	63,1660	2-C	52,8674	6-C	54,4528
2-C	63,6765	6-C	63,6202	17-C	59,6244	17-C	60,5240
5-C	67,2080	2-C	64,2712	5-C	69,3341	5-C	65,2486
3-C	69,2529	13-C	71,4915	3-C	70,7608	15-C	71,0844
13-C	71,8996	10-C	101,9910	15-C	72,0760	12-C	101,1126
18-C	110,3710	18-C	109,8770	20-C	109,4209	20-C	109,7064
<b>Çözücü</b>							
14-C	17,3723	1-C	9,4337	16-C	15,7846	16-C	17,0737
1-C	19,0314	14-C	17,3245	4-C	29,0765	4-C	24,1905
4-C	37,4261	4-C	30,7439	1-C	35,6062	1-C	26,5841
19-C	39,8779	19-C	41,2962	12-C	38,7707	21-C	41,2424
10-C	45,7052	3-C	42,8003	21-C	41,8421	3-C	44,9761
12-C	48,4174	16-C	46,2022	14-C	46,2085	18-C	45,8754
11-C	49,7684	12-C	46,7435	26-C	47,2087	14-C	46,4231
23-C	49,9556	24-C	47,3110	22-C	47,4236	22-C	47,5494
21-C	50,3183	20-C	47,7460	24-C	49,2253	26-C	48,1441
22-C	50,6076	22-C	49,4265	25-C	49,8041	24-C	49,5067
24-C	51,3549	23-C	49,8645	23-C	49,9481	23-C	49,8355
20-C	51,8236	21-C	50,0577	13-C	51,6063	25-C	50,1431
16-C	54,4627	11-C	51,0998	6-C	52,2660	13-C	52,2891
15-C	60,8158	15-C	61,5947	2-C	52,6728	2-C	53,2910
6-C	62,7683	6-C	62,8676	18-C	53,3790	6-C	53,8767
2-C	63,1251	2-C	63,2323	17-C	60,6736	17-C	61,3511
3-C	67,5248	5-C	63,3840	3-C	68,1568	5-C	64,9347
5-C	68,6815	13-C	70,0174	5-C	69,7357	15-C	69,7973
13-C	70,0945	10-C	101,9970	15-C	70,2718	12-C	101,0290
18-C	110,4620	18-C	110,0660	20-C	109,6340	20-C	109,9340

**Çizelge 6.21.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (Ürünlerin)  $^{13}\text{C}$ -NMR vakum ve çözücü fazı değerleri (Devam).

2g1		2g2		2h1		2h2	
<b>Vakum</b>							
15-C	17,3419	15-C	17,4334	13-C	15,6624	13-C	16,5752
4-C	35,9978	4-C	28,3072	4-C	34,3207	4-C	24,0145
6-C	38,8108	1-C	36,4749	9-C	34,3860	1-C	30,6118
20-C	41,5170	6-C	40,5098	1-C	38,6033	5-C	34,3739
25-C	47,3729	20-C	41,1713	18-C	41,9256	18-C	40,8777
21-C	47,9522	17-C	46,2257	11-C	46,0517	11-C	44,8917
11-C	48,6727	3-C	46,7208	3-C	47,4927	15-C	46,6940
12-C	49,3171	13-C	47,2916	6-C	48,3087	19-C	48,9887
2-C	49,3484	21-C	47,4263	22-C	49,8044	20-C	50,0099
23-C	49,9839	25-C	48,3622	20-C	50,6196	21-C	50,4226
13-C	50,2729	2-C	49,6503	15-C	51,3903	3-C	50,8686
24-C	50,3373	23-C	50,1385	21-C	51,6858	22-C	51,0222
22-C	50,6037	12-C	50,3139	10-C	52,2071	23-C	51,2379
1-C	50,6250	22-C	50,3473	2-C	54,6852	2-C	53,1258
17-C	53,2622	24-C	50,7465	23-C	54,8152	10-C	54,6968
16-C	60,2556	16-C	61,2496	19-C	55,4565	6-C	56,2327
5-C	66,8075	5-C	64,5960	12-C	61,0712	12-C	60,2676
3-C	71,9517	14-C	71,5810	5-C	64,5251	14-C	71,2094
14-C	72,5229	11-C	102,3700	14-C	69,5076	9-C	99,4472
19-C	109,8230	19-C	109,9430	17-C	112,3870	17-C	109,824
7-C	161,0680	8-C	161,4420				
8-C	162,5110	7-C	161,6160				
<b>Çözücü</b>							
15-C	17,3949	15-C	17,3675	13-C	15,3911	13-C	16,9071
4-C	36,0201	4-C	28,8816	9-C	31,2081	4-C	23,6805
6-C	37,9787	1-C	33,3966	4-C	33,3082	1-C	29,5899
20-C	41,4228	6-C	38,5042	1-C	37,9974	5-C	34,3903
11-C	46,8046	20-C	41,1492	18-C	40,2907	18-C	40,3035
25-C	47,2831	17-C	46,3080	11-C	44,8991	11-C	45,3996
21-C	47,5676	13-C	46,7709	3-C	46,4408	15-C	45,5354
13-C	48,8186	3-C	47,3483	6-C	47,7490	3-C	48,9491
2-C	48,9121	21-C	47,4328	22-C	50,0563	19-C	49,5128
23-C	49,3724	25-C	47,9304	20-C	50,2500	20-C	49,8985
12-C	49,6413	2-C	48,9565	15-C	51,2497	21-C	50,1072
24-C	49,8504	23-C	49,4862	21-C	51,9845	22-C	50,3189
22-C	50,0159	22-C	49,8570	10-C	52,3859	23-C	50,393
1-C	50,0465	24-C	50,1170	19-C	54,2773	2-C	50,4193
17-C	54,7934	12-C	50,7186	2-C	54,5650	10-C	53,7533
16-C	61,0700	16-C	61,6993	23-C	55,6252	6-C	55,8457
5-C	68,7323	5-C	65,6850	12-C	61,3570	12-C	61,7629
14-C	70,5488	14-C	70,0428	5-C	63,1850	14-C	69,6855
3-C	71,2976	11-C	102,4020	14-C	68,3702	9-C	99,741
19-C	109,9660	19-C	110,0970	17-C	112,4250	17-C	109,99
7-C	161,4220	8-C	161,6690				
8-C	163,0550	7-C	161,8700				

Çekirdeğin manyetik özellikleri sonucunda NMR yöntemleri doğmuştur. Bu yöntemde ışın enerjisi çekirdek tarafından absorplanmaktadır. Atomdaki çekirdek kendi etrafında döner. Çekirdek pozitif yüklüdür ve sahip olduğu yükte bu dairesel yörüngede ilerler. Bu yörüngesel hareket elektrik akımı oluşturur. Her elektrik akımı çevresinde manyetik bir alan oluşturur. Çekirdek kendi etrafında döndüğünden açısal momentuma da sahiptir.

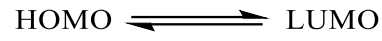
Bir NMR spekturumu; NMR spektrumunda kaç çeşit proton bulunduğunu, sinyal gruplarının yerleri protonun türünü (aromatik, alifatik, olefinik), sinyal gruplarındaki yarılmalar komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özelliği, sıcaklık değiştirilerek moleküldeki bulunan prosesler ve sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu, protonların sayıları hakkında bizleri aydınlatır (Brown, 1998).

Schiff bazlarının  $^1\text{H}$  NMR spektrumları irdelendiğinde özellikle bakılması gereken birkaç önemli pik vardır. Amin grubu taşıyan Schiff bazlarında azometin protonuna ait bu tip ligandların karakteristik piklerindedir. Azometin grubuna bağlı olan proton çoğunlukla 8 ile 9 ppm aralığında rezonans yapmaktadır. Ayrıca Schiff bazlarında donör grup olan -OH ve -SH gibi grupların pikleri de oldukça önemlidir. İmin grubunun azot atomu üstünden koordinasyon oluşsa bile azometin protonun pikinin yeri neredeyse hiç değişmemekte ya da büyük kimyasal kayma değerine doğru biraz hareket etmektedir. Koordinasyon oksijen atomu üstünden gerçekleşmiş ve -OH grubuna ait H atomu ortamdaki ayrılmış ise oluşan molekülün  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ligandan farklı olarak bu pik ile karşılaşılmayacaktır.

## 6.7 HOMO ve LUMO Değerleri

UV-Vis. hesaplamsından elde edilen “out” dosyaları tek tek GaussView 5.0 Programıyla açılarak sırası ile “Edit/MOs/New Mos” sekmeleri seçilmiştir. Daha sonra “Load” sekmesiyle açılan pencereden HOMO ve LUMO değerleri (eV) hesaplatılmıştır. Hesaplama sonunda açık olan pencereden önce HOMO ve LUMO değerleri okunmuştur. Daha sonra “Visualize” sekmesinden sırası ile HOMO ve LUMO şekilleri “Jpeg” formatında kaydedilmiştir. HOMO ve LUMO değerleri (eV) ve molekül şekilleri çizelge halinde aşağıda sunulmuştur.

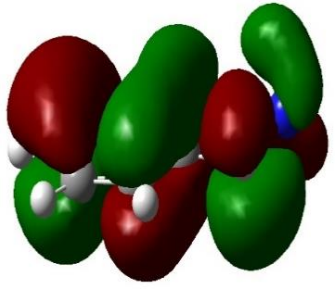
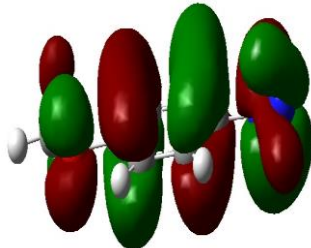
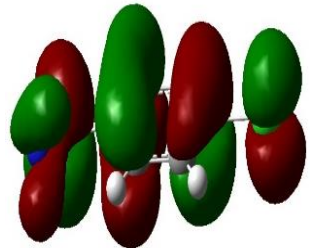
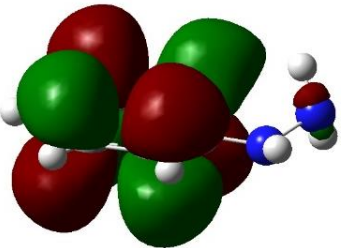
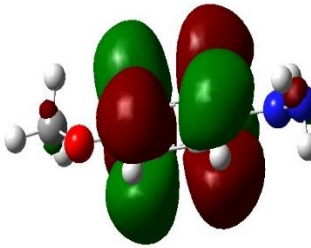
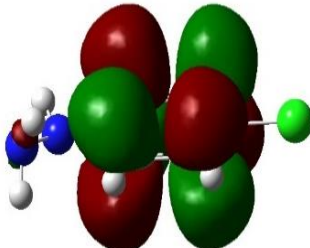
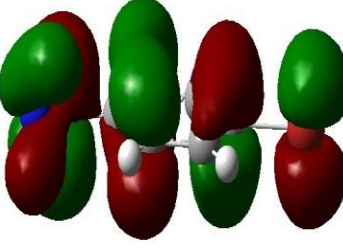
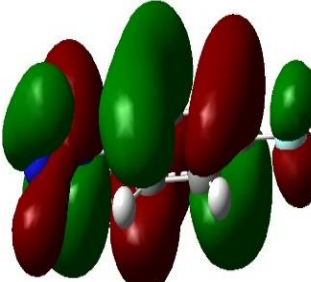
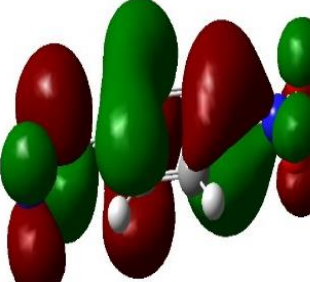
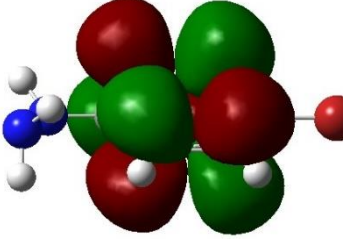
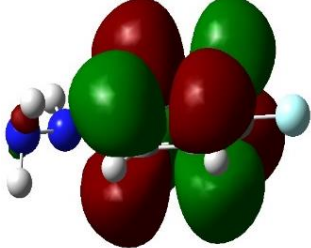
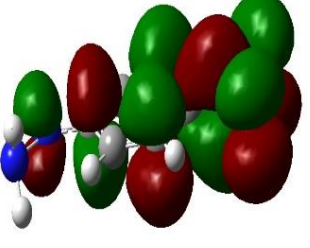
HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak elektronların HOMO enerji seviyesinden LUMO enerji seviyesine geçiş ( $E_{\text{GAP}}$ ) için hesaplama aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

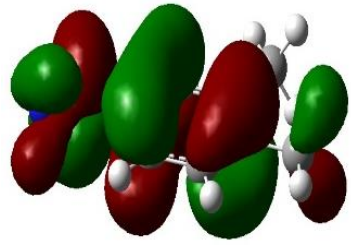
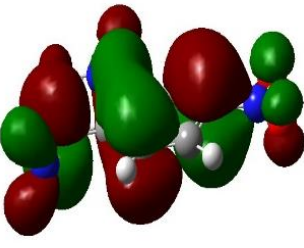
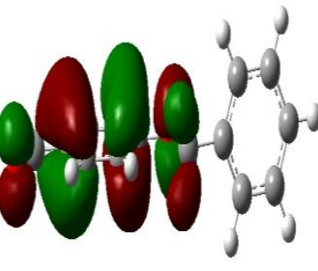
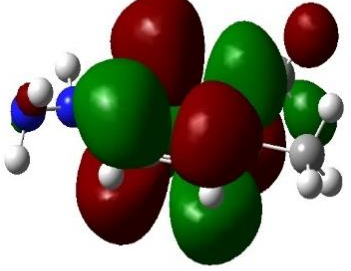
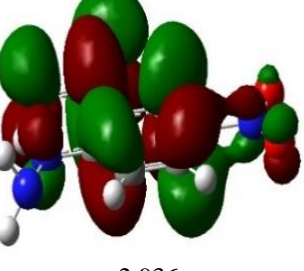
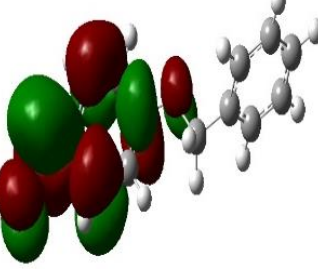
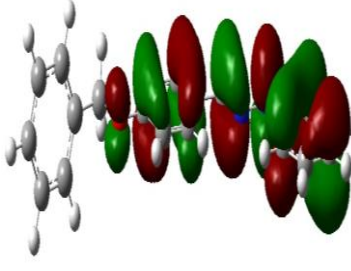
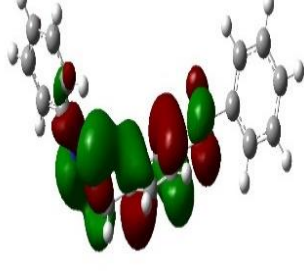
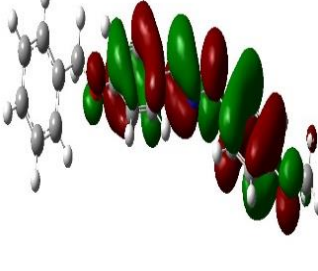
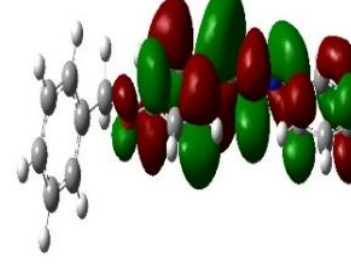
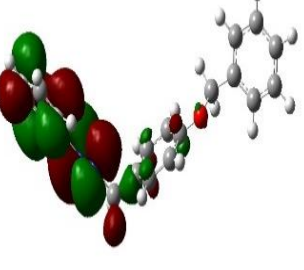
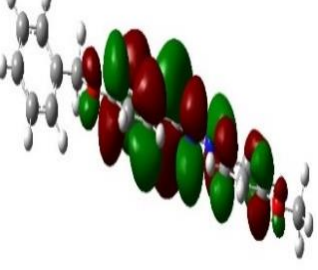


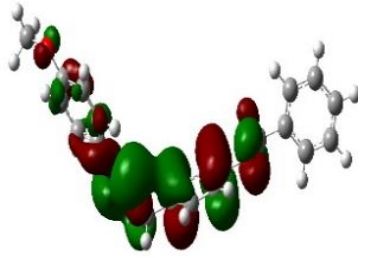
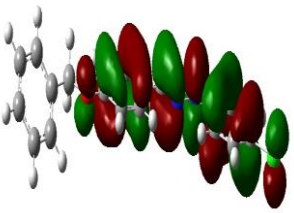
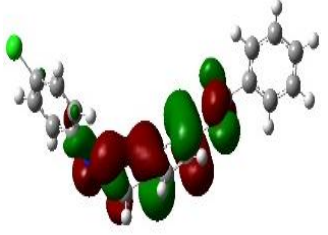
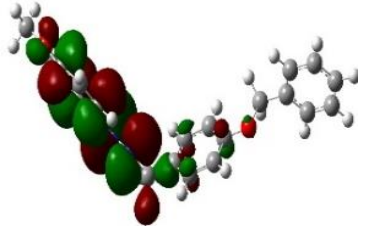
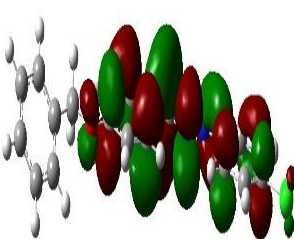
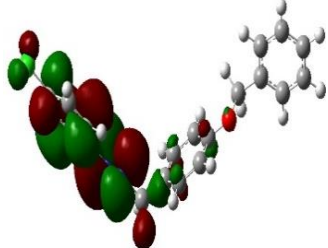
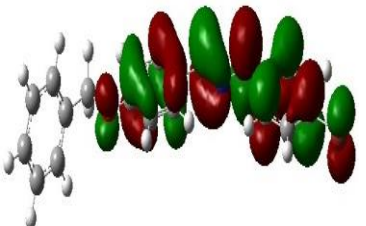
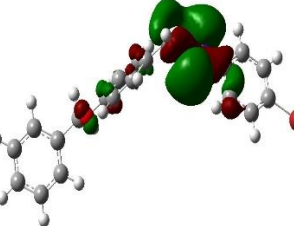
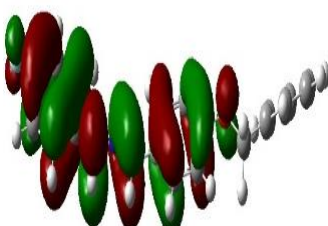
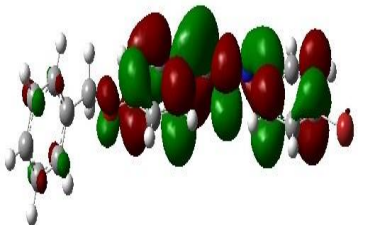
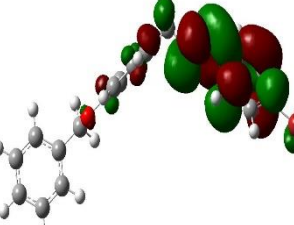
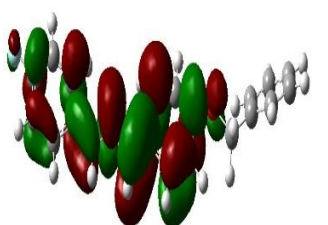
$$E_{\text{GAP}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (6.3)$$

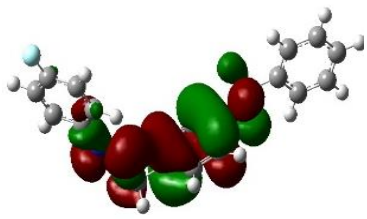
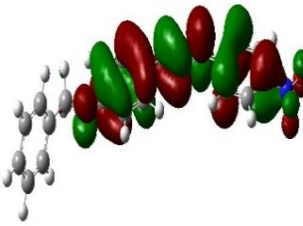
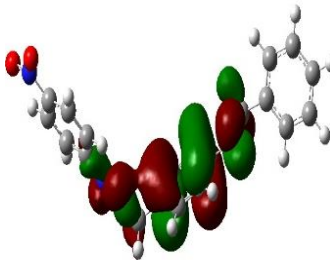
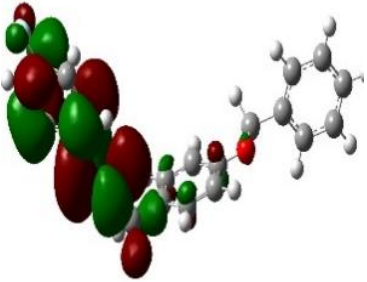
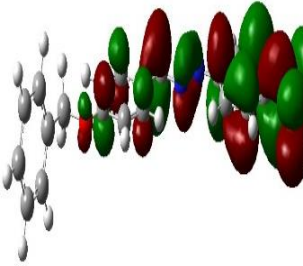
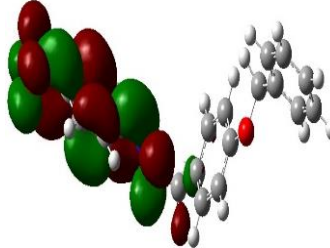
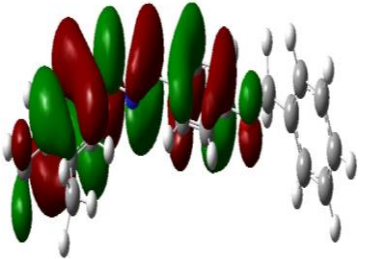
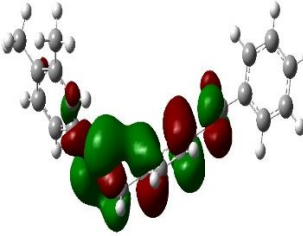
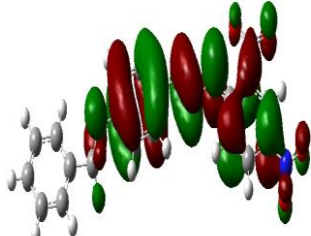
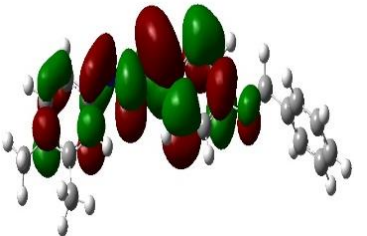
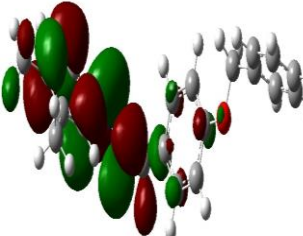
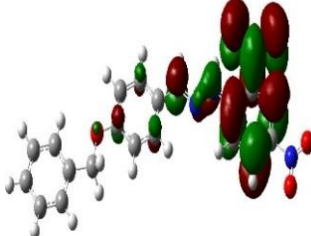
Eşitlik (6.7.1) kullanılarak  $E_{\text{GAP}}$  hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 6.22.'te her bir molekül şekillerinin altında verilmiştir. Ayrıca  $E_{\text{GAP}}$ , değeri Çizelge 6.23.'de topluca verilmiştir.

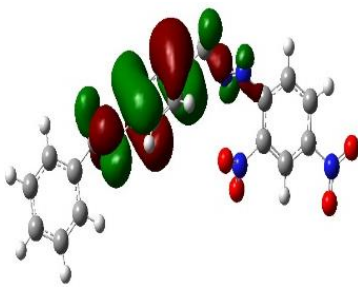
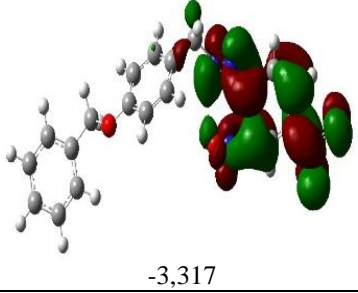
**Çizelge 6.22.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (başlangıç reaktifleri ve ürünlerin) HOMO, LUMO ve  $E_{GAP}$  değerleri (eV) (298 K).

HOMO	<p><b>1a</b></p>  <p>-5,643</p>	<p><b>1b</b></p>  <p>-5,210</p>	<p><b>1c</b></p>  <p>-5,809</p>
LUMO	 <p>-0,220</p>	 <p>-0,287</p>	 <p>-0,642</p>
* $E_{GAP}$	5,423	4,923	5,167
HOMO	<p><b>1d</b></p>  <p>-0,290</p>	<p><b>1e</b></p>  <p>-5,707</p>	<p><b>1f</b></p>  <p>-6,339</p>
LUMO	 <p>-0,168</p>	 <p>-0,580</p>	 <p>-2,150</p>
* $E_{GAP}$	0,122	5,127	4,189

	<b>1g</b>	<b>1h</b>	<b>3</b>
<b>HOMO</b>	 -5,418	 -6,889	 -6,536
<b>LUMO</b>	 -0,056	 -2,936	 -3,815
<b>*E<sub>GAP</sub></b>	<b>5,362</b>	<b>3,953</b>	<b>2,721</b>
	<b>2a1</b>	<b>2a2</b>	<b>2b1</b>
<b>HOMO</b>	 -5,103	 -6,010	 -4,862
<b>LUMO</b>	 -1,150	 -1,861	 -1,068
<b>*E<sub>GAP</sub></b>	<b>3,953</b>	<b>4,149</b>	<b>3,794</b>

HOMO	<p><b>2b2</b></p>  <p>-5,893</p>	<p><b>2c1</b></p>  <p>-5,288</p>	<p><b>2c2</b></p>  <p>-6,120</p>
	<p><b>LUMO</b></p>  <p>-1,612</p>	<p><b>LUMO</b></p>  <p>-1,354</p>	<p><b>LUMO</b></p>  <p>-2,093</p>
<b>*E<sub>GAP</sub></b>	<b>4,279</b>	<b>3,934</b>	<b>4,027</b>
HOMO	<p><b>2d1</b></p>  <p>-0,286</p>	<p><b>2d2</b></p>  <p>-0,303</p>	<p><b>2e1</b></p>  <p>-5,187</p>
	<p><b>LUMO</b></p>  <p>-0,190</p>	<p><b>LUMO</b></p>  <p>-0,204</p>	<p><b>LUMO</b></p>  <p>-1,250</p>
<b>*E<sub>GAP</sub></b>	<b>0,096</b>	<b>0,099</b>	<b>3,937</b>

HOMO	<p>2e2</p>  <p>-6,076</p>	<p>2f1</p>  <p>-5,690</p>	<p>2f2</p>  <p>-6,297</p>
	<p>LUMO</p>  <p>-1,933</p>	<p>LUMO</p>  <p>-2,202</p>	<p>LUMO</p>  <p>-2,975</p>
*E <sub>GAP</sub>	4,143	3,488	3,322
HOMO	<p>2g1</p>  <p>-4,959</p>	<p>2g2</p>  <p>-5,940</p>	<p>2h1</p>  <p>-6,158</p>
	<p>LUMO</p>  <p>-1,077</p>	<p>LUMO</p>  <p>-1,721</p>	<p>LUMO</p>  <p>-2,982</p>
*E <sub>GAP</sub>	3,882	4,219	3,176

<b>HOMO</b>	<p><b>2h2</b></p>  <p>-6,294</p>
<b>LUMO</b>	 <p>-3,317</p>
<b>*E<sub>GAP</sub></b>	<p><b>2,977</b></p>

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) öncü moleküler orbitaller diye tanınır. Bir moleküldeki elektronların çekirdekten en uzak bulunan orbital HOMO'dur. Bundan dolayı HOMO'daki elektronlar en az kararlıdır. HOMO ve LUMO'nun enerjisi molekülün aktivitesini tahmin etmek için kullanılan en mühim iki kuantum kimyasal belirleyicidir. Bir kimyasal reaksiyonun oluşmasında HOMO ve LUMO önemli rol yapar. Elektrofilik gruba karşı HOMO molekülün aktifliğini gösterirken, nükleofilik gruba karşı LUMO molekülün aktifliğini gösterir. HOMO ve LUMO'nun enerjileri yardımıyla bir sürü kuantum kimyasal hesaplama yapılmaktadır.

**Çizelge 6.23.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının (başlangıç reaktifleri ve ürünlerin)  $E_{GAP}$  değerleri (eV) (298 K).

<b>Molekül</b>	<b>HOMO</b>	<b>LUMO</b>	<b><math>E_{GAP}^*</math> (eV)</b>
<b>1a</b>	-5,643	-0,220	5,423
<b>1b</b>	-5,210	-0,287	4,923
<b>1c</b>	-5,809	-0,642	5,167
<b>1d</b>	-0,290	-0,168	0,122
<b>1e</b>	-5,707	-0,580	5,127
<b>1f</b>	-6,339	-2,150	4,189
<b>1g</b>	-5,418	-0,056	5,362
<b>1h</b>	-6,889	-2,936	3,953
<b>3</b>	-6,536	-3,815	2,721
<b>2a1</b>	-5,103	-1,150	3,953
<b>2a2</b>	-6,010	-1,861	4,149
<b>2b1</b>	-4,862	-1,068	3,794
<b>2b2</b>	-5,893	-1,612	4,279
<b>2c1</b>	-5,288	-1,354	3,934
<b>2c2</b>	-6,120	-2,093	4,027
<b>2d1</b>	-0,286	-0,190	0,096
<b>2d2</b>	-0,303	-0,204	0,099
<b>2e1</b>	-5,187	-1,250	3,937
<b>2e2</b>	-6,076	-1,933	4,143
<b>2f1</b>	-5,690	-2,202	3,488
<b>2f2</b>	-6,297	-2,975	3,322
<b>2g1</b>	-4,959	-1,077	3,882
<b>2g2</b>	-5,940	-1,721	4,219
<b>2h1</b>	-6,158	-2,982	3,176
<b>2h2</b>	-6,294	-3,317	2,977

\* $E_{GAP}=E_{LUMO}-E_{HOMO}$

$E_{GAP}$  değerinin sıfıra yakın olması iletkenliğin yüksek olduğu,  $E_{GAP}$  değeri arttıkça önce yarı iletken özellik sonrada yalıtkan özellik göstermesi anlamını taşımaktadır. Çizelge 6.23.  $E_{GAP}$ , değerinin düşük olması yarı iletken özelliği olduğunu göstermektedir. (Sıdır, 2017), (Azazi, vd. ,2014).

## 6.8. Sonuç

Bu çalışmada daha önceden sentezlenmiş bir seri sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazının teorik hesaplamaları yapılmıştır (Türkoğlu ve Çınar, 2017).

Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının azota bağlı hidrojen tautomer gösterir. Bu durum Schiff bazlarının katı ve çözücü ortamında farklı özellik göstermesine neden olmaktadır. Özellikle yapı tayininde belirgin olarak tautomer formlarının katı ve çözücü ortamında IR, UV-Vis., NMR, vb. sorun yaratmaktadır. Tautomer oranının önceden bilinmesi yapı analizini oldukça kolaylaştırmaktadır. Ayrıca teorik olarak hesaplanan enerji vb. parametreler de solvatokromizm, optik ve elektronik gibi birçok özelliğe ışık tutmaktadır.

Hesaplanan bileşikler ve olası tautomer yapıları vakum ve çözücü varlığında DFT yöntemi B3LYP/6-311g (d,p) seviyesinde, incelenerek kararlı tautomer yapıları belirlenmiştir. Tüm bileşiklerin Elektronik ve Termal Serbest Enerjilerin toplamı (SETFE), dipol momentleri, muliken yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, titreşim frekansları (IR) , <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elektronik geçişleri (UV-Vis spektrumları) hesaplanmıştır.

Çalışmamızla moleküllerin yapıları, spektroskopik karakterizasyonu, enerji değerleri, yükleri hakkında bilgi verilmiştir. Sunulan bilgiler sayesinde literatüre kazandırılmış bu bileşiklerin aydınlatılması, tanıtılması ve kullanım alanlarında kolaylık sağlanması hedeflenmiştir.

### 6.8.1. IR teorik ve deneysel sonuçları

Çalışmada kullanılan moleküllerin vakum ve çözücü fazında tautomer 1 formunda olduğunun hesaplanması, bu bileşiklerin vakum ve çözücü fazında özellikle protik polar çözücülerde de tautomer 1 formunda olduğunun bir göstergesidir (Türkoğlu ve Çınar, 2017).

Yapılan hesaplamalardaki tautomer formlar ile deneysel sonuçların IR değerleri karşılaştırıldığında, deneysel sonuçlarda tautomer 2 formunun karakteristik fonksiyonel N=N grubunun olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 6.24.) (Türkoğlu ve Çınar, 2017). Bu durum teorik sonuçların deneysel sonuçları desteklediği anlamına gelmektedir. Ürün moleküllerinin tümünün tautomer 1 formunda olduğu teorik olarak belirlenmiştir, bu durumun deneysel sonuçlarla da örtüştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu ve buna benzer moleküllerin teorik sonuçları deneysel sonuçları ile uyum içerisinde olacağı söylenebilir.

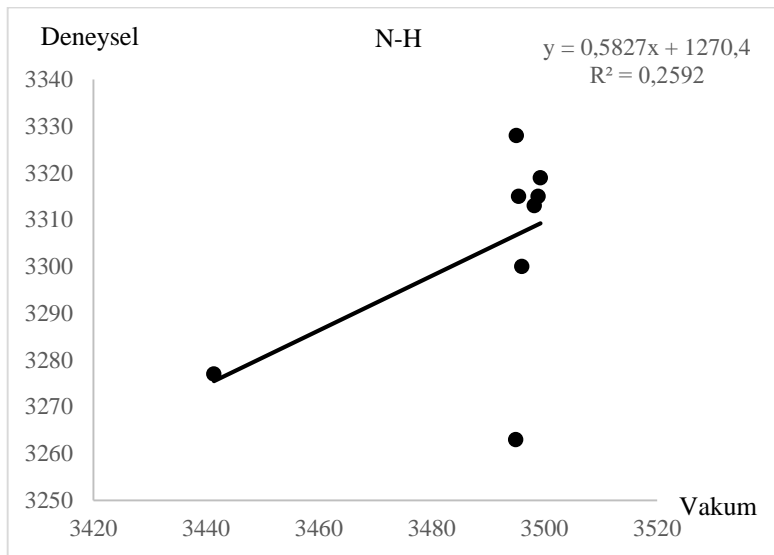
**Çizelge 6.24.** 2a-2h Moleküllerinin seçilmiş fonksiyonel gruplarına ait deneysel sonuçlar (FTIR (KBr):  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ).

Molecule	N-H str.	C-N str.	aromatic ring, C-H str.	C=C str.	HC=N str. in Schiff base	C-O-C	(-NO <sub>2</sub> ; N=O str
<b>2a</b>	3315	1313	3033	1506	1597	1290 1259	
<b>2b</b>	3300	1315	3035	1525 1508	1604	1244	
<b>2c</b>	3315	1307	3033	1498	1597	1288 1244	
<b>2d</b>	3313	1307	3034	1498	1602	1288 1244	
<b>2e</b>	3319	1313	3036	1525 1508	1607	1257 1211	
<b>2f</b>	3263	1379	3045	1510	1616	1274 1245	1469; 1292
<b>2g</b>	3328	1315	3035	1504	1612	1296 1240	
<b>2h</b>	3277	1328	3089	1587	1614	1259	1452; 1280

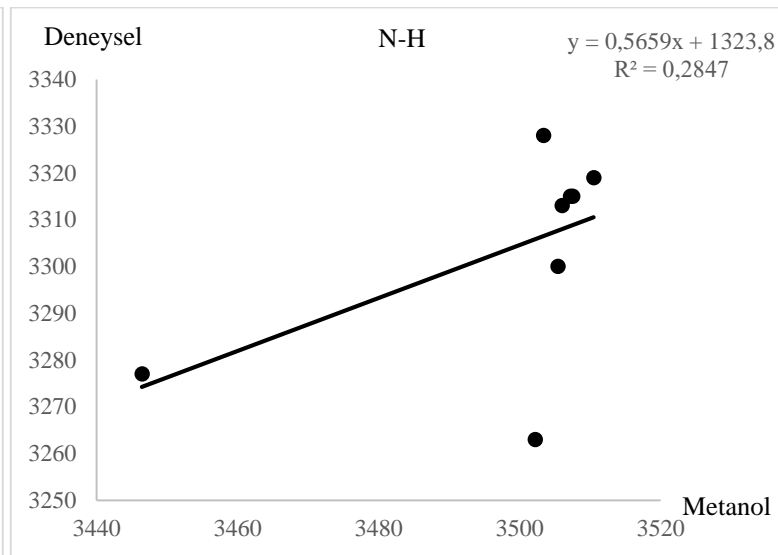
Seçilmiş fonksiyonel grupların deneysel ve teorik IR spektrumlarının uyumu için Çizelge 6.25. hazırlanmıştır. Bu çizelge kullanılarak her bir seçilmiş fonksiyonel grup için deneysel-teorik uyum grafiği çizilmiştir. Çizilen grafikler fonksiyonel grup ve faza göre Şekil 6.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 6.25.** 2a-2h Moleküllerinin seçilmiş fonksiyonel gruplarına ait deneysel ve teorik IR sonuçları (FTIR (KBr):  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ).

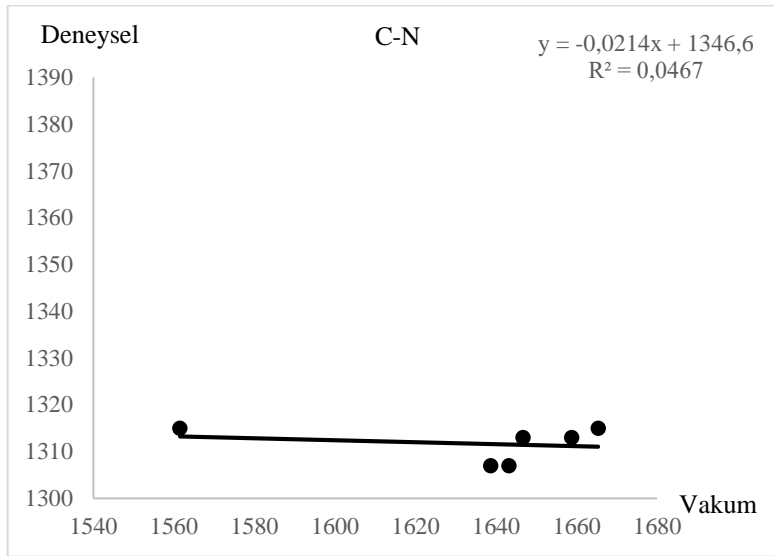
Molekül	-NH			C-N			C=N			C-O-C		
	Vakum	Sıvı	Deneysel	Vakum	Sıvı	Deneysel	Vakum	Sıvı	Deneysel	Vakum	Sıvı	Deneysel
<b>2a1</b>	3495,40	3507,21	3315	1646,68	1641,29	1313	1661,23	1662,21	1597	1265,86	1258,68	1290 1259
<b>2b1</b>	3495,98	3505,42	3300	1665,36	1661,77	1315	1658,06	1657,03	1604	1261,60	1259,35	1244
<b>2c1</b>	3498,87	3507,52	3315	1643,16	1635,30	1307	1663,19	1663,99	1597	1273,38	1261,83	1288 1244
<b>2d1</b>	3498,17	3506,04	3313	1638,63	1630,42	1307	1663,24	1664,20	1602	1267,51	1260,22	1288 1244
<b>2e1</b>	3499,28	3510,51	3319	1658,73	1652,42	1313	1661,99	1662,37	1607	1273,02	1261,21	1257 1211
<b>2f1</b>	3494,88	3502,23	3263			1379	1667,35	1668,52	1616	1270,73	1262,88	1274 1245
<b>2g1</b>	3495,03	3503,38	3328	1561,51	1562,58	1315	1659,06	1659,24	1612	1265,39	1253,83	1296 1240
<b>2h1</b>	3441,37	3446,43	3277			1328	1669,12	1669,23	1614	1285,57	1276,96	1259



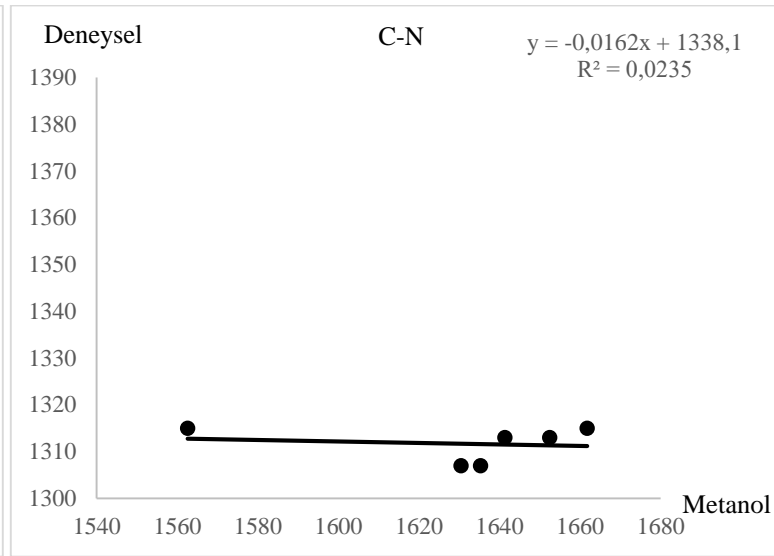
(a)



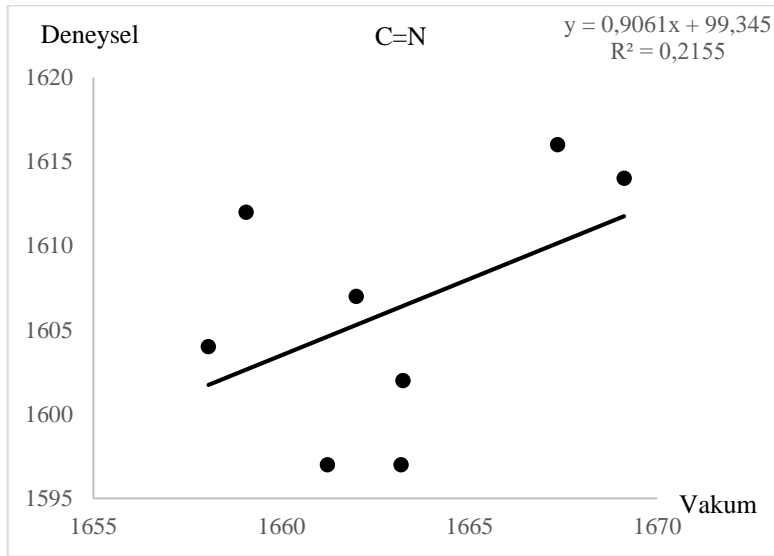
(b)



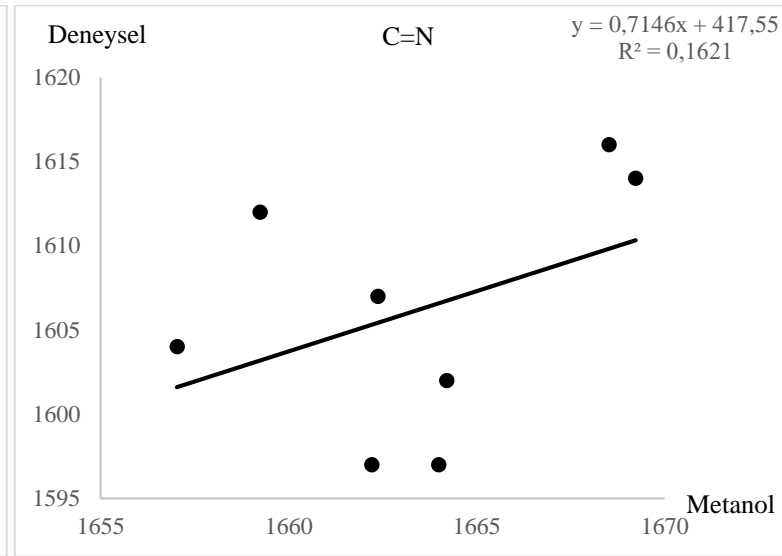
(c)



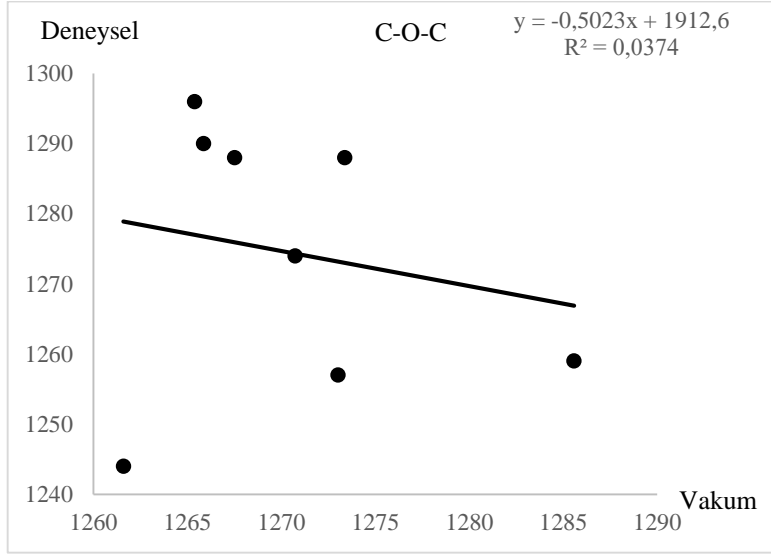
(d)



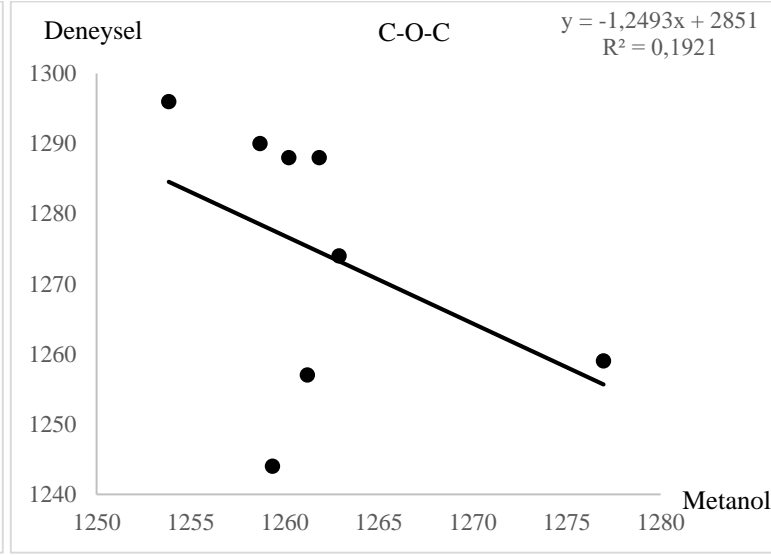
(e)



(f)



(g)



(h)

**Şekil 6.1.** 2a-2h Moleküllerinin seçilmiş fonksiyonel gruplarına ait deneysel ve teorik IR korelasyon grafiği. ((a) Vakum fazında C-H grafiği, (b) Metanol fazında C-H grafiği, (c) Vakum fazında C-N grafiği, (d) Metanol fazında C-N grafiği, (e) Vakum fazında C=N grafiği, (f) Metanol fazında C-N grafiği, (g) Vakum fazında C-O-C grafiği ve (h) Metanol fazında C-O-C grafiği).

Şekil 6.1. incelendiğinde 2a-2h moleküllerinin seçilmiş fonksiyonel gruplarına ait deneysel ve teorik IR sonuçlarının uyum göstermediği gözlenmiştir.

### 6.8.2. NMR teorik ve deneysel sonuçları

2a-2h Moleküllerinin NMR sonuçları da tautomer form 1 yapısının doğruluğunu desteklemektedir.

Tautomer form 1'in belirgin piki  $^1\text{H}$  NMR piki ve  $\text{HC}=\text{N}$  piki, tautomer form 2'nin ise  $\text{N}=\text{N}$ - bağlı  $-\text{CH}_2-$  pikidir. Deneysel sonuçlarda, 2a için 5,10  $\delta$  (s, 2H), 2b için 5,13  $\delta$  (s, 2H), 2c için 5,09  $\delta$  (s, 2H), 2d için 5,09  $\delta$  (s, 2H), 2e için 5,11  $\delta$  (s, 2H), 2f için 5,14  $\delta$  (s, 2H), 2g için 5,04  $\delta$  (s, 2H) ve 2h için 5,17  $\delta$  (s, 2H) görülen pikler fenolik oksijene bağlı  $-\text{CH}_2-$  grubuna aittir. Tautomer form 2'nin ise  $\text{N}=\text{N}$ - bağlı  $-\text{CH}_2-$  piki ise yaklaşık 2,5  $\delta$  beklenmektedir. Fakat deneysel sonuçlarda bu pik gözlenmemiştir. Bu durum teorik  $^1\text{H}$  NMR verilerinin de deneysel sonuçlarla örtüştüğünü göstermiştir.  $^1\text{H}$  NMR için bu ve buna benzer moleküllerin tautomer teorik sonuçlar ile deneysel sonuçların uyum içerisinde olacağı söylenebilir (Çizelge 6.26.) (Türkoğlu ve Çınar 2017).

**Çizelge 6.26.** 2a-2h Moleküllerinin deneysel  $^1\text{H}$  NMR sonuçlar (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) (Türkoğlu ve Çınar, 2017).

Molekül	-N=CH-	Aromatik Halka Hidrojenler							-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
<b>2a</b>	7.60 (s, 1H)	7.57 (d, 2H)	7.46 (s, 1H)	7.38 (t, 2H)	7.32 (d, 2H)	7.20 (d, 2H)	7.02 (d, 2H)	6.90–6.95 (m, 4H)	5.10 (s, 2H)	
<b>2b</b>	7.60 (s, 1H)	7.50 (d, 2H)	7.44 (s, 1H)	7.40 (d, 2H)	7.35 (t, 2H)	7.30 (d, 2H)	7.20 (d, 1H)	6.96–7.02 (m, 4H)	5.13 (s, 2H)	3.82 (s, 3H)
<b>2c</b>	7.64 (s, 1H)	7.58 (d, 2H)	7.48 (s, 1H)	7.44 (d, 2H)	7.39 (t, 2H)	7.34 (d, 1H)	7.21 (d, 2H)	6.96–7.03 (m, 4H)	5.09 (s, 2H)	
<b>2d</b>	7.64 (s, 1H)	7.58 (d, 2H)	7.48 (s, 1H)	7.44 (d, 2H)	7.39 (t, 2H)	7.34 (d, 1H)	7.21 (d, 2H)	6.96–7.03 (m, 4H)	5.09 (s, 2H)	
<b>2e</b>	7.60 (s, 1H)	7.56 (d, 2H)	7.47 (s, 1H)	7.43 (d, 2H)	7.36 (t, 2H)	7.30 (d, 2H)	7.24 (d, 1H)	6.94–6.99 (m, 4H)	5.11 (s, 2H)	
<b>2f</b>	7.80 (s, 1H)	7.70 (d, 2H)	7.62 (s, 1H)	7.54 (d, 2H)	7.42 (t, 2H)	7.34 (d, 2H)	7.22 (d, 1H)	6.93–6.99 (m, 4H)	5.14 (s, 2H)	
<b>2g</b>	7.60 (s, 1H)	7.54 (d, 2H)	7.46 (s, 1H)	7.32 (d, 2H)	7.20 (d, 2H)	7.02 (d, 2H)		6.81–6.86 (m, 4H)	5.04 (s, 2H)	2.28 (s, 3H)
										2.23 (s, 3H).
<b>2h</b>	8.00 (s, 1H)	8.14 (d, 1H)	7.68 (d, 2H)	7.52 (d, 2H)	7.48 (d, 2H)		7.36 (d, 2H)	6.95–7.01 (m, 4H)	5.17 (s, 2H)	

**Çizelge 6.27.** 2a-2h Moleküllerinin deneysel  $^{13}\text{C}$  NMR sonuçlar (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) (Türkoğlu ve Çınar, 2017).

Molekül	-N=CH	Aromatik Halka Karbonlar							-N=CH	-CH <sub>3</sub>		
<b>2a</b>	156.98	132.95	136.36	129.52	128.47	127.36	116.78	114.16		70.12		
<b>2b</b>	158.20	138.00	132.00	128.61	128.05	127.66	127.66	115.15	114.29	70.06	55.45	
<b>2c</b>	159.20	137.91	129.12	128.60	128.04	127.64	127.46	115.07	113.73	70.06		
<b>2d</b>	158.20	138.00	132.00	128.61	128.05	127.66	127.46	115.08	114.19	70.06		
<b>2e</b>	157.20	136.00	130.00	128.54	128.30	127.16	126.76	116.08	113.18	70.09		
<b>2f</b>	164.20	148.00	136.00	132.54	128.87	128.16	126.76	115.08	114.18	70.08		
<b>2g</b>	157.73	138.60	134.71	130.26	129.20	128.21	127.44	114.65	112.16	70.40	20.29	19.09
<b>2h</b>	161.52	152.32	146.33	139.50	129.47	129.10	128.29	127.10	117.18	70.56		

Tautomer form 1'in belirgin piki  $^{13}\text{C}$  NMR piki ve  $\text{HC}=\text{N}$  piki, tautomer form 2'nin ise yine  $\text{N}=\text{N}$ - bağlı  $-\text{CH}_2-$  pikidir. Deneysel sonuçlarda, 2a için 70,12  $\delta$  (s, 2H), 2b için 70,06  $\delta$  (s, 2H), 2c için 70,06  $\delta$  (s, 2H), 2d için 70,06  $\delta$  (s, 2H), 2e için 70,09  $\delta$  (s, 2H), 2f için 70,08  $\delta$  (s, 2H), 2g için 70,40  $\delta$  (s, 2H) ve 2h için 70,56  $\delta$  (s, 2H) görülen pikler fenolik oksijene bağlı  $-\text{CH}_2-$  grubuna aittir. Tautomer form 2'nin ise  $\text{N}=\text{N}$ - bağlı  $-\text{CH}_2-$  piki ise yaklaşık 72,2  $\delta$  beklenmektedir. Fakat deneysel sonuçlarda bu pik gözlenmemiştir. Bu durum teorik  $^{13}\text{C}$  NMR verilerinin de deneysel sonuçlarla örtüşüğünü göstermiştir.  $^{13}\text{C}$  NMR için de bu ve buna benzer moleküllerin tautomer için teorik sonuçların deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde olacağı söylenebilir (Çizelge 6.26.) (Türkoğlu ve Çınar, 2017).

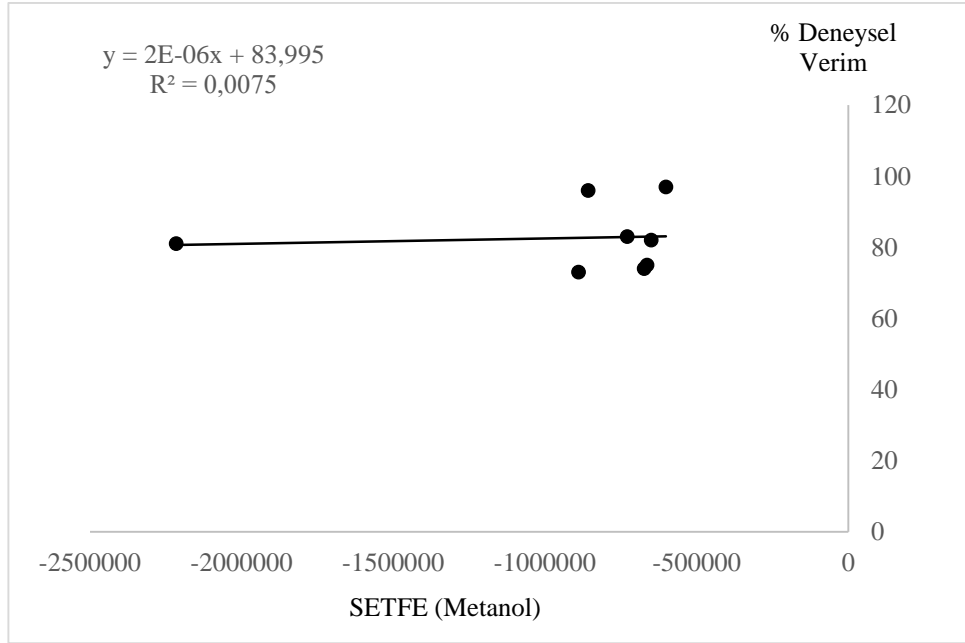
### 6.8.3. SETFE ve deneysel verim sonuçları

Hesaplanan SETFE enerjilerinin deneysel verim ile uyum gösterip göstermediğine ilişkin SETFE-% deneysel verim çizelgesi (Çizelge 6.28) oluşturulmuştur. Çizelge 6.28.'deki veriler kullanarak SETFE-% deneysel verim grafiği çizilmiştir (Şekil 6.2.).

**Çizelge 6.28.** 2a-2h Moleküllerinin SETFE\* değerleri ve deneysel % verileri.

Moleküller	SETFE (kcal/mol)	% Deneysel Verim*
	Metanol	Metanol
<b>2a1</b>	-600916.5045	97
<b>2b1</b>	-672781.2907	74
<b>2c1</b>	-889341.0440	73
<b>2d1</b>	-2215846.5080	81
<b>2e1</b>	-663213.2022	75
<b>2f1</b>	-729286.5572	83
<b>2g1</b>	-650240.4740	82
<b>2h1</b>	-857645.6008	96

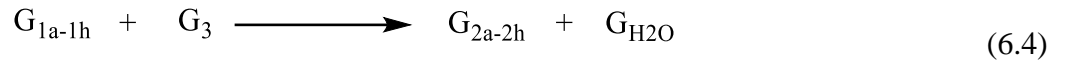
\*(Türkoğlu ve Çınar, 2017)



**Şekil 6.2.** 2a-2h moleküllerinin SETFE ve % deneysel verim grafiği.

Grafikten SETFE'nin vakum ve metanol değerlerinin % verim ile her hangi bir ilişki gösterdiği gözlenmemiştir (SETFE'nin vakum ve sıvı fazı grafikleri aynı olduğu için burada sadece metanol'e ait grafik verilmiştir).

Reaksiyona giren bileşiklerin ürüne dönüşüm reaksiyonundaki serbest enerji ( $\Delta G$ ) hesaplaması yapılarak reaksiyonun istemli olup olmadığı ve ürünün serbest enerjisinin reaksiyondaki deneysel verim ile uyumu araştırılmıştır. Reaksiyonun serbest enerjileri ( $\Delta G$ ), eşitlik 6.8.3.2. yardımı ile SETFE enerjileri kullanılarak hesaplanmıştır. Vakum fazı ( $\Delta G_V$ ) ve çözücü fazı için serbest enerji ( $\Delta G_C$ ) - % deneysel verim çizelgesi (Çizelge 6.28.) oluşturulmuştur. Çizelge 6.28.'deki veriler kullanarak  $\Delta G$  - % deneysel verim grafiği çizilmiştir (Şekil 6.2.).



$$\Delta G = (G_{2a-2h} + G_{H_2O}) - (G_{1a-1h} + G_{H_2O}) \quad (6.5)$$

Eşitlik 6.8.3.2.'de

$G_{1a-1h}$  = 1a-1h bileşiklerinin SETFE enerjileri,

$G_3$  = bileşik 3'ün SETFE enerjisi,

$G_{2a-2h}$  = 2a-2h bileşiklerinin SETFE enerjileri

$G_{H_2O}$  = Suyun SETFE enerjisidir.

**Çizelge 6.29.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç ve ürün moleküllerinin vakum ( $\Delta G_v$ ) ve çözücü fazı için serbest enerji ( $\Delta G_C$ ) ve % deneysel verimleri.

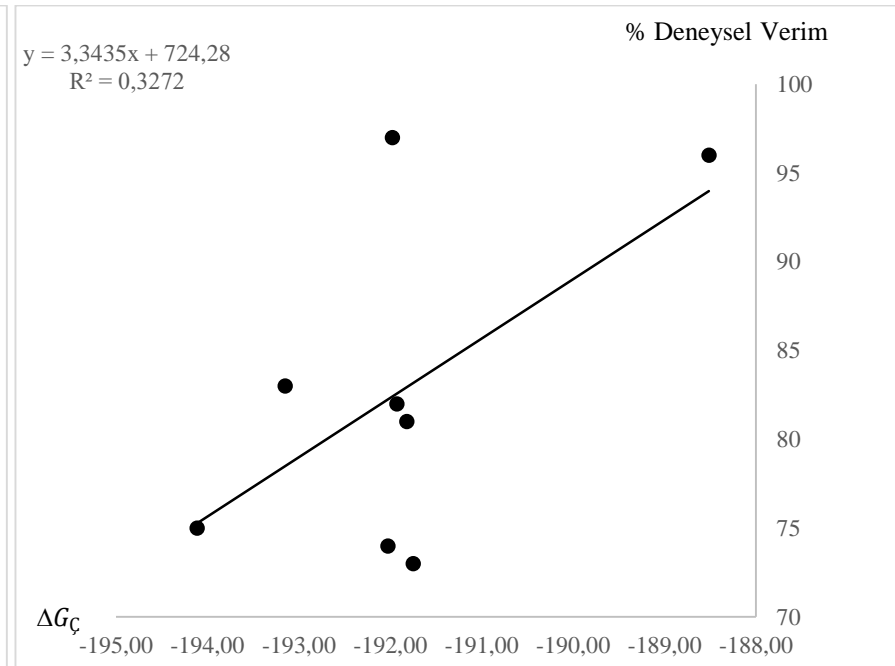
G	G <sub>1a-1h</sub> Vakum (kcal/mol)	G	G <sub>3</sub> Vakum (kcal/mol)	G	G <sub>2a-2h</sub> Vakum (kcal/mol)	G	G <sub>H2O</sub> Vakum (kcal/mol)	$\Delta G_v^*$ Vakum (kcal/mol) 2a1-2h1	% Deneysel Verim**	$\Delta G_v^*$ Vakum (kcal/mol) 2a2-2h2	% Deneysel Verim**
<b>1a</b>	-215179,0240	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2a1</b>	-600912,5161	H <sub>2</sub> O	-48159,9928	-195,1777	97		
<b>1a</b>	-215179,0240	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2a2</b>	-600902,7414	H <sub>2</sub> O				-185,4030	97
<b>1b</b>	-287042,3994	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2b1</b>	-672776,2756	H <sub>2</sub> O	-48159,9928	-195,5618	74		
<b>1b</b>	-287042,3994	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2b2</b>	-672768,2008	H <sub>2</sub> O				-187,4870	74
<b>1c</b>	-503603,2246	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2c1</b>	-889336,8247	H <sub>2</sub> O	-48159,9928	-195,2857	73		
<b>1c</b>	-503603,2246	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2c2</b>	-889326,3396	H <sub>2</sub> O				-184,8006	73
<b>1d</b>	-1830108,5630	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2d1</b>	-2215841,8920	H <sub>2</sub> O	-48159,9928	-195,0146	81		
<b>1d</b>	-1830108,5630	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2d2</b>	-2215831,7260	H <sub>2</sub> O				-184,8486	81
<b>1e</b>	-277473,1589	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2e1</b>	-663207,0966	H <sub>2</sub> O	-48159,9928	-195,6233	75		
<b>1e</b>	-277473,1589	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2e2</b>	-663198,0046	H <sub>2</sub> O				-186,5313	75
<b>1f</b>	-343543,7108	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2f1</b>	-729276,8910	H <sub>2</sub> O	-48159,9928	-194,8658	83		
<b>1f</b>	-343543,7108	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2f2</b>	-729264,0121	H <sub>2</sub> O				-181,9869	83
<b>1g</b>	-264502,9457	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2g1</b>	-650236,2860	H <sub>2</sub> O	-48159,9928	-195,0259	82		
<b>1g</b>	-264502,9457	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2g2</b>	-650227,5341	H <sub>2</sub> O				-186,2740	82
<b>1h</b>	-471906,1963	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2h1</b>	-857636,9989	H <sub>2</sub> O	-48159,9928	-192,4882	96		
<b>1h</b>	-471906,1963	<b>3</b>	-433698,3072	<b>2h2</b>	-857613,3902	H <sub>2</sub> O				-168,8795	96

G	G <sub>1a-1h</sub> Metanol (kcal/mol)	G	G <sub>3</sub> Metanol (kcal/mol)	G	G <sub>2a-2h</sub> Metanol (kcal/mol)	G	G <sub>H2O</sub> Metanol (kcal/mol)	$\Delta G_{\text{Ç}}^*$ Metanol (kcal/mol) 2a1-2h1	% Deneysel Verim <sup>**</sup>	$\Delta G_{\text{Ç}}^*$ Metanol (kcal/mol) 2a2-2h2	% Deneysel Verim <sup>**</sup>
1a	-215183,7322	3	-433705,2518	2a1	-600916,5045	H <sub>2</sub> O	-48164,4589	-191,9794	97		
1a	-215183,7322	3	-433705,2518	2a2	-600905,0387	H <sub>2</sub> O	-48164,4589			-180,5136	97
1b	-287048,4706	3	-433705,2518	2b1	-672781,2907	H <sub>2</sub> O	-48164,4589	-192,0272	74		
1b	-287048,4706	3	-433705,2518	2b2	-672772,2351	H <sub>2</sub> O	-48164,4589			-182,9716	74
1c	-503608,5001	3	-433705,2518	2c1	-889341,0440	H <sub>2</sub> O	-48164,4589	-191,7510	73		
1c	-503608,5001	3	-433705,2518	2c2	-889329,0975	H <sub>2</sub> O	-48164,4589			-179,8045	73
1d	-1830113,8930	3	-433705,2518	2d1	-2215846,5080	H <sub>2</sub> O	-48164,4589	-191,8221	81		
1d	-1830113,8930	3	-433705,2518	2d2	-2215834,3620	H <sub>2</sub> O	-48164,4589			-179,6761	81
1e	-277478,2963	3	-433705,2518	2e1	-663213,2022	H <sub>2</sub> O	-48164,4589	-194,1130	75		
1e	-277478,2963	3	-433705,2518	2e2	-663200,2837	H <sub>2</sub> O	-48164,4589			-181,1945	75
1f	-343552,6114	3	-433705,2518	2f1	-729286,5572	H <sub>2</sub> O	-48164,4589	-193,1529	83		
1f	-343552,6114	3	-433705,2518	2f2	-729268,4335	H <sub>2</sub> O	-48164,4589			-175,0292	83
1g	-264507,7537	3	-433705,2518	2g1	-650240,4740	H <sub>2</sub> O	-48164,4589	-191,9274	82		
1g	-264507,7537	3	-433705,2518	2g2	-650229,9896	H <sub>2</sub> O	-48164,4589			-181,4430	82
1h	-471916,2917	3	-433705,2518	2h1	-857645,6008	H <sub>2</sub> O	-48164,4589	-188,5162	96		
1h	-471916,2917	3	-433705,2518	2h2	-857621,7172	H <sub>2</sub> O	-48164,4589			-164,6326	96

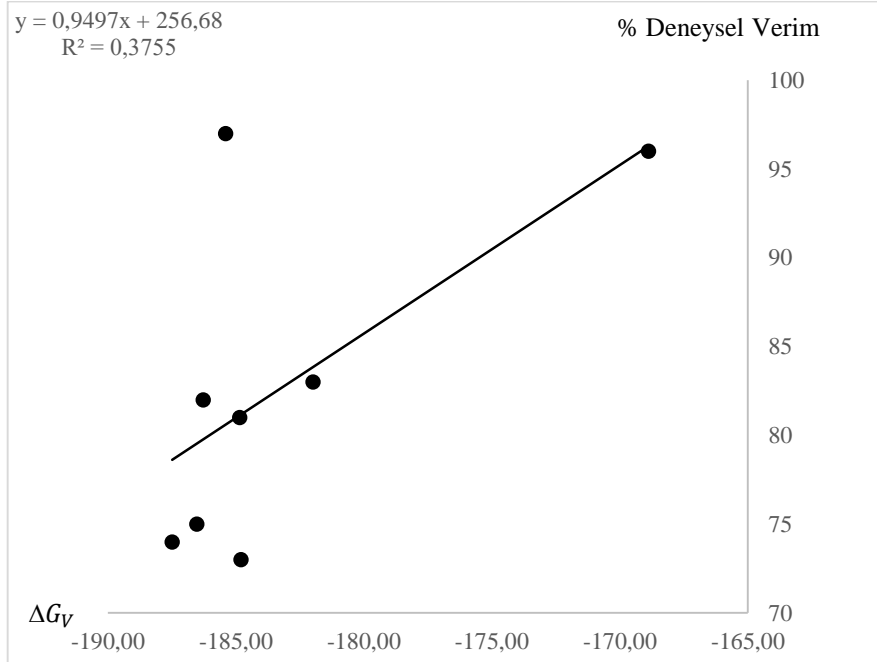
\* $\Delta G = (G_{2a-2h} + G_{H2O}) - (G_{1a-1h} + G_{H2O})$ , \*\* (Türkoğlu ve Çınar, 2017)



**(a)**  
 **$\Delta G_v$  (2a1-2h1)**

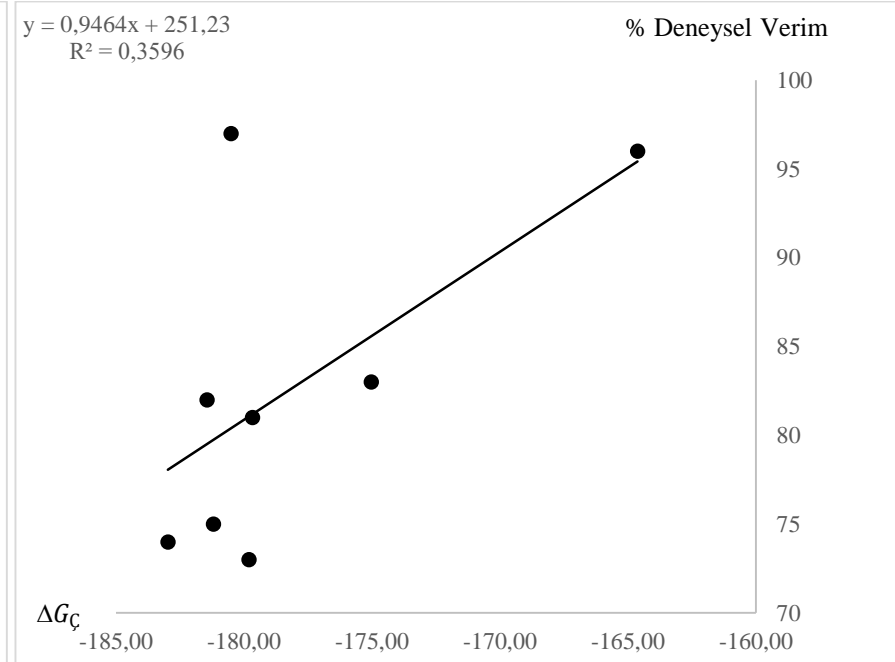


**(b)**  
 **$\Delta G_{\check{c}}$  (2a1-2h1)**



(c)

$\Delta G_V (2a2-2h2)$



(d)

$\Delta G_{\check{C}} (2a2-2h2)$

**Şekil 6.3.** Sübstitüe fenilhidrazin türevi Schiff bazlarının başlangıç ve ürün moleküllerinin vakum ( $\Delta G_V$ ) ve çözücü fazı için serbest enerjisi ( $\Delta G_{\check{C}}$ ) ve % deneysel verim grafikleri. (a) Vakum fazı tautomer form 1,  $\Delta G_V (2a1-2h1)$ . (b) Sıvı fazı tautomer form 1,  $\Delta G_{\check{C}} (2a1-2h1)$ . (c) Vakum fazı tautomer form 2,  $\Delta G_V (2a2-2h2)$ . (d) Vakum fazı tautomer form 2,  $\Delta G_{\check{C}} (2a2-2h2)$ .

Çizelge 6.29. incelendiğinde  $\Delta G$ 'nin eksi çıkması reaksiyonun ürünler yönüne doğru olduğunu göstermektedir. Teorik olarak eksi değer sayısal olarak ne kadar fazla ise reaksiyon o oranda kolay ve yüksek verim ile oluşacağı anlamını taşımaktadır. Deneysel verimler incelendiğinde ürünlerin veriminin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç,  $\Delta G$ 'nin yüksek eksi değerlere sahip olmasının % deneysel verimlerin de yüksek olmasını doğrulamaktadır.

Deneysel verimin  $\Delta G$  ile uyum içinde olup olmadığını incelemek için  $\Delta G$ -% deneysel verim grafiği çizilmiştir (Şekil 6.3.). Grafik incelendiğinde  $\Delta G$  değerlerinin % verim ile uyum beklenmesine rağmen uyum göstermediği gözlenmiştir.

#### 6.8.4. SETFE ve süstitüent sabiti sonuçları

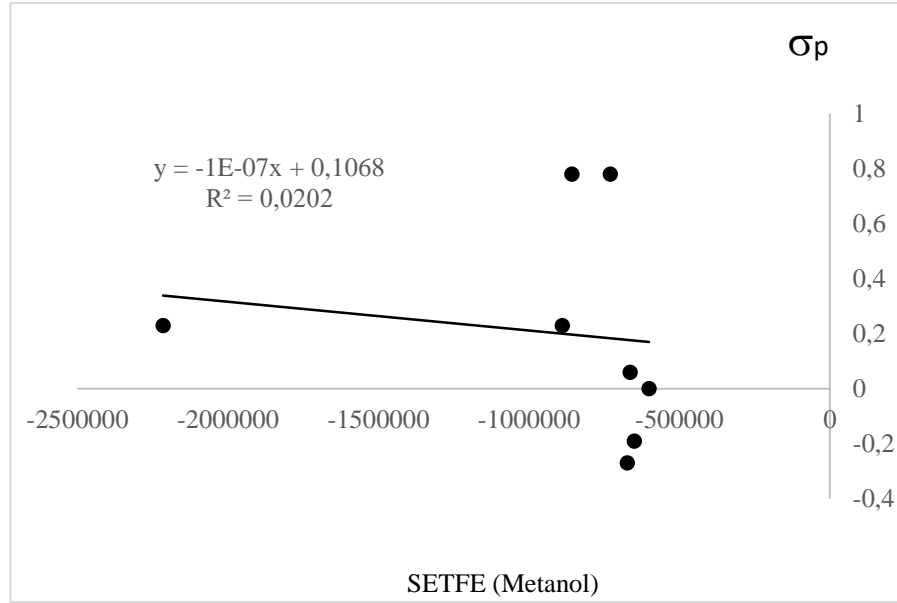
Moleküllerin geometrilerini, kararlılıklarını, fiziksel, kimyasal ve benzeri birçok özelliğini moleküle bağlı olan süstitüe gruplar belirler. Bu maksatla süstitüentlerin süstitüent etkilerinin SETFE enerjileri ile bir paralellik gösterip göstermediğini incelemek için SETFE (vakum ve sıvı faz)-süstitüent sabiti ( $\sigma$ ) grafiği oluşturulmuştur (Corwin, vd., 1991). Çizelge 6.30. kullanılarak SETFE-süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) grafiği çizilmiş ve Şekil 6.4.'de verilmiştir.

**Çizelge 6.30.** 2a-2h Moleküllerinin SETFE ve süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ).

Moleküller	SETFE (kcal/mol)	% Deneysel Verim*	R	Süstitüent Sabitleri**	
	Metanol	Metanol		$\sigma_p^*$	$\sigma_m^*$
<b>2a1</b>	-600912,5161	-600916,5045	<b>H</b>	0	
<b>2b1</b>	-672776,2756	-672781,2907	<b>4-OCH<sub>3</sub></b>	-0,27	
<b>2c1</b>	-889336,8247	-889341,044	<b>4-Cl</b>	0,13	
<b>2d1</b>	-2215841,892	-2215846,508	<b>4-Br</b>	0,23	
<b>2e1</b>	-663207,0966	-663213,2022	<b>4-F</b>	0,06	
<b>2f1</b>	-729276,891	-729286,5572	<b>4-NO<sub>2</sub></b>	0,78	
<b>2g1</b>	-650236,286	-650240,474	<b>3,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	-0,19	-0,11
<b>2h1</b>	-857636,9989	-857645,6008	<b>2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	0,78	

\*(Corwin, vd., 1991)

\*\* (Hammett, 1940)



Şekil 6.4. 2a-2h Moleküllerinin SETFE ve süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) grafiği.

Şekil 6.4'de 2a-2h Moleküllerinin SETFE ile süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ). arasında bir ilişki beklenmesine rağmen gözlenmemiştir.

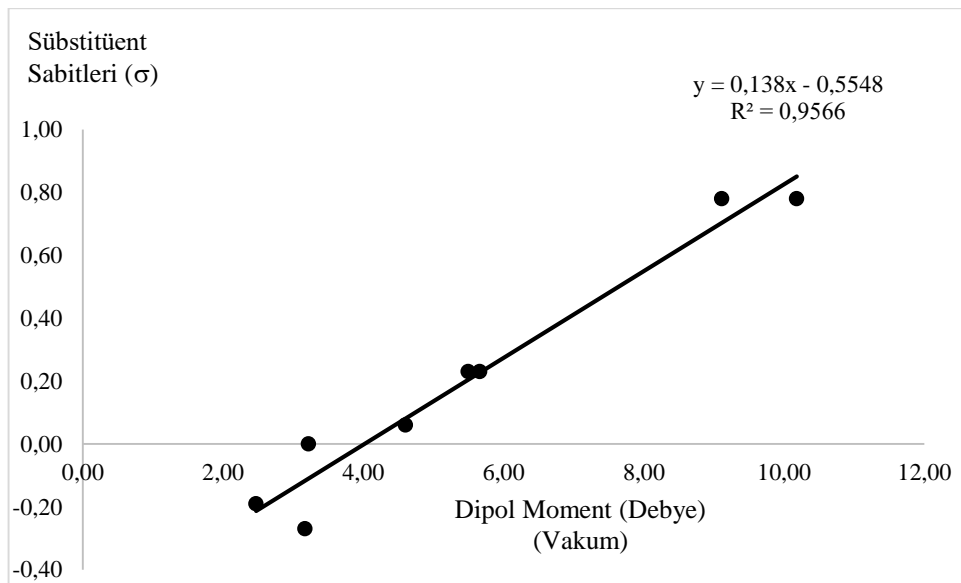
#### 6.8.5. Dipol moment ve süstitüent sabiti sonuçları

Moleküllerin dipol momentlerinin değişmesinde süstitüentlerin oldukça etkin rolleri vardır. Süstitüentlerin süstitüent sabitleri ile dipol momentleri arasında bir ilişki olup olmadığını belirlemek için dipol moment-süstitüent sabiti çizelgesi oluşturulmuştur (Çizelge 6.31.). Çizelge 6.31.'daki veriler kullanılarak, vakum fazın dipol moment-süstitüent sabitleri Şekil 6.5.'te, ve metanol fazın dipol moment-süstitüent sabitleri ise Şekil 6.6. 'da verilmiştir.

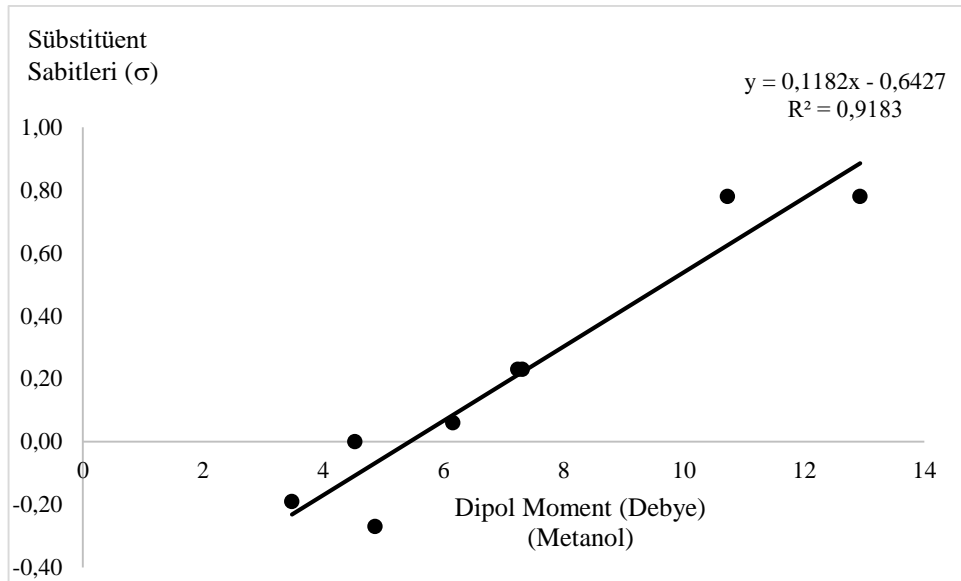
**Çizelge 6.31.** 2a-2h Moleküllerinin dipol moment ve sübstitüent sabitleri ( $\sigma$ ).

Moleküller	Dipol Moment (Debye)		R	Sübstitüent Sabitleri*	
	Vakum	Metanol		$\sigma_p$	$\sigma_m$
<b>2a1</b>	3,2187	4,5261	H	0	
<b>2b1</b>	3,1657	4,8636	4-OCH <sub>3</sub>	-0,27	
<b>2c1</b>	5,4936	7,2393	4-Cl	0,13	
<b>2d1</b>	5,6582	7,3101	4-Br	0,23	
<b>2e1</b>	4,6018	6,1533	4-F	0,06	
<b>2f1</b>	10,1813	12,9324	4-NO <sub>2</sub>	0,78	
<b>2g1</b>	2,4709	3,4779	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,19	-0,11
<b>2h1</b>	9,1107	10,723	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,78	

\*(Hammett, 1940)



**Şekil 6.5.** 2a-2h Moleküllerinin vakumda dipol moment-sübstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) grafiği.



**Şekil 6.6.** 2a-2h Moleküllerinin metanolde dipol moment-süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) grafiği.

Her iki fazdaki dipol moment-süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) grafiği uyum gösterdiği gözlenmiştir. Vakum fazındaki koralasyonun ( $R^2= 0,9566$ ) metanol fazındaki koralasyona ( $R^2= 0,9183$ ) göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bu sonuç moleküldeki süstitüentlerin dipol momentini etkilediğinin göstergesidir.

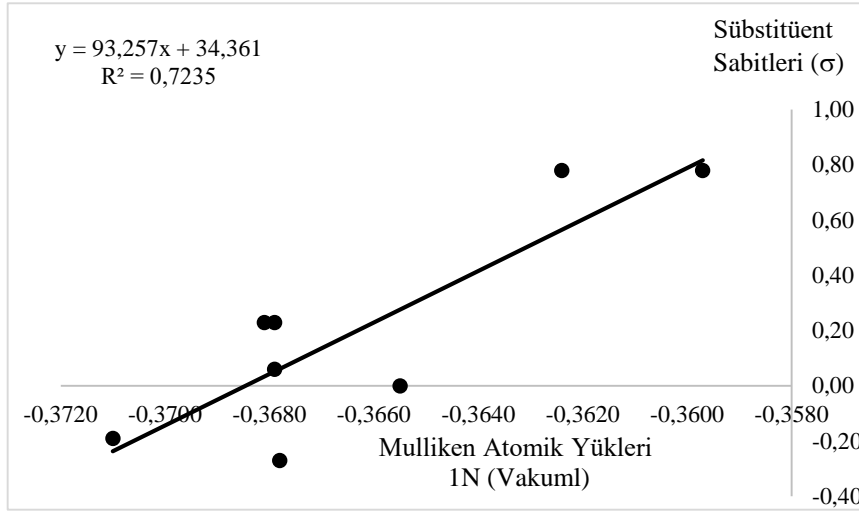
#### 6.8.6. Mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabiti sonuçları

Moleküldeki aktif merkezlerin (elektronca zengin; nükleofilik merkez ve elektronca yoksun; elektrofilik merkez) süstitüent yapısından (elektron iten ve elektron çeken) oldukça fazla etkilenmeleri söz konusudur. Moleküllerin mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri ile ilişkisini belirlemek için, mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri çizelgesi oluşturulmuştur (Çizelge 6.32.). Çizelge 6.32.'deki veriler kullanılarak moleküldeki seçilmiş azotların (1N ve 2N) mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği çizilmiştir. Şekil 6.7. (a) 1N vakumda mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) 1N metanolde mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiğini, Şekil 6.8. (a) 2N vakumda mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiğini ve (b) 2N metanolde mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiğini göstermektedir.

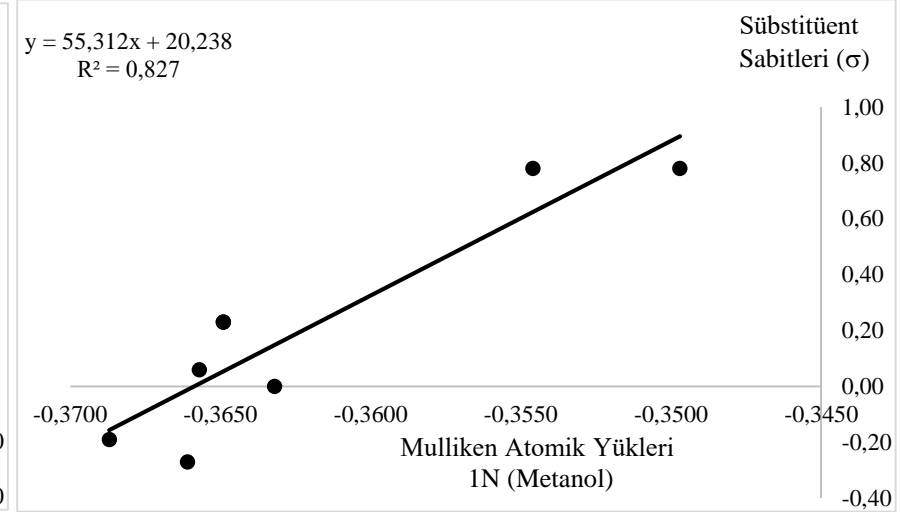
**Çizelge 6.32.** 2a-2h Moleküllerinin Mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ).

Moleküller	Vakum		Metanol		R	Süstitüent Sabitleri*	
	1N	2N	1N	2N		$\sigma_p$	$\sigma_m$
<b>2a1</b>	-0,3655	-0,1674	-0,3632	-0,1895	H	0,0	
<b>2b1</b>	-0,3678	-0,1668	-0,3661	-0,1882	4-OCH <sub>3</sub>	-0,27	
<b>2c1</b>	-0,3679	-0,1702	-0,3649	-0,1912	4-Cl	0,13	
<b>2d1</b>	-0,3681	-0,1702	-0,3649	-0,1915	4-Br	0,23	
<b>2e1</b>	-0,3679	-0,1692	-0,3657	-0,1900	4-F	0,06	
<b>2f1</b>	-0,3624	-0,1727	-0,3546	-0,1941	4-NO <sub>2</sub>	0,78	
<b>2g1</b>	-0,3710	-0,1666	-0,3687	-0,1884	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,19	-0,11
<b>2h1</b>	-0,3597	-0,1860	-0,3497	-0,1990	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,78	

\*(Hammett, 1940)

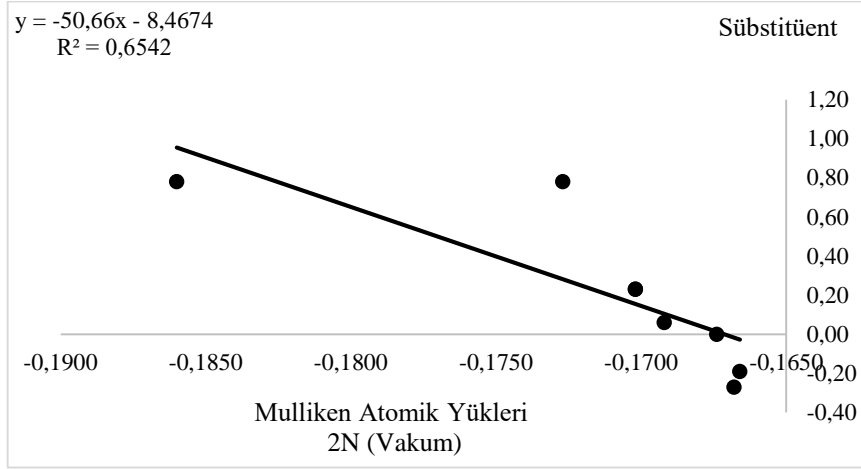


(a)

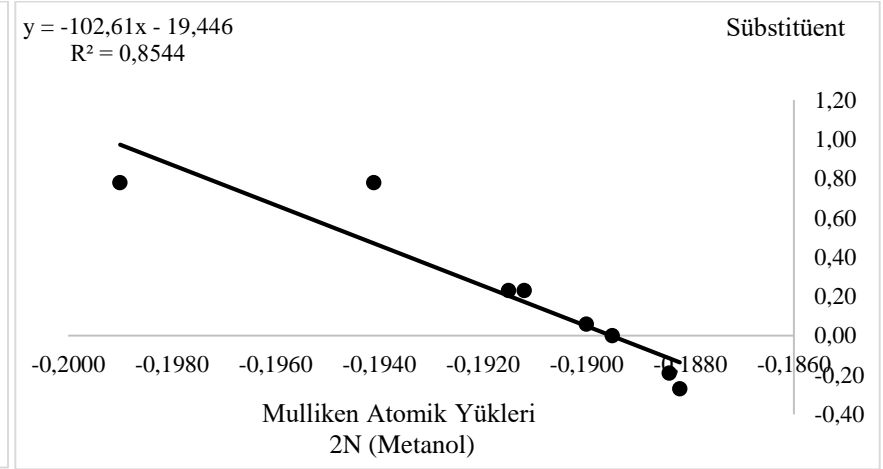


(b)

**Şekil 6.7.** (a) 1N Vakumda mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) 1N Metanolde mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği.



(a)



(b)

**Şekil 6.8.** (a) 2N Vakumda mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) 2N Metanolde mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri grafiği.

Şekil 6.7. ve Şekil 6.8. incelendiğinde moleküllerinin mulliken atomik yükleri ve süstitüent sabitleri ile ilişkisinin metanol fazında hem 1N ( $R^2= 0,827$ ) hem de 2N ( $R^2= 0,8544$ ) vakum fazına (1N,  $R^2= 0,7235$ ; 2N,  $R^2= 0,6542$ ) göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar moleküldeki süstitüentlerin Mulliken atomik yüklerini etkilediğini göstermektedir.

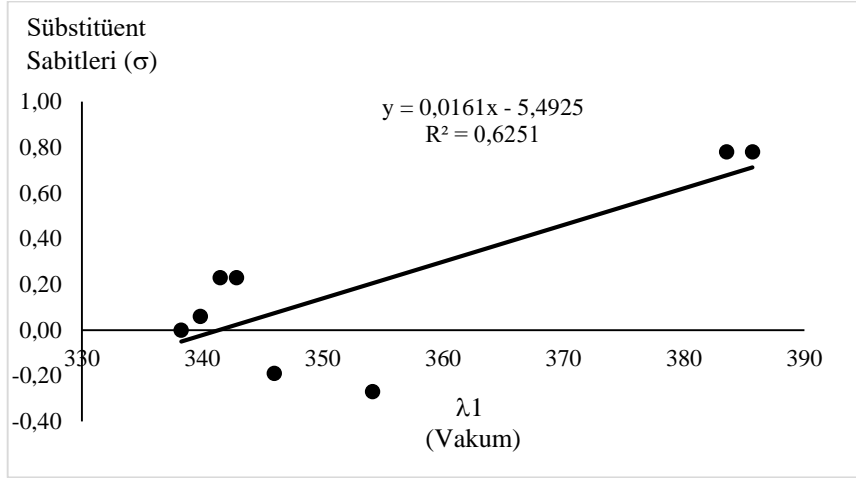
### 6.8.7. UV-Vis ve süstitüent sabiti sonuçları

Molekülün elektronik uyarılmasında (UV-Vis.) moleküldeki süstitüent yapısının (elektron iten ve elektron çeken) etkisi oldukça fazladır. Moleküllerinin elektronik uyarılmalarında (UV-Vis.) ve süstitüent sabitleri ile ilişkilerini belirlemek için, uyarma enerji değerleri (dalga buyu ( $\lambda$ ), nm) ve süstitüent sabitleri çizelgesi oluşturulmuştur (Çizelge 6.33.). Çizelge 6.33.'deki veriler kullanılarak uyarma enerji değerleri ( $\lambda$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.9. (a) Vakumda uyarma enerji değerleri ( $\lambda_1$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) Metanolde uyarma enerji değerleri ( $\lambda_1$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafiği verilmiştir. Şekil 6.10 (a) Vakumda uyarma enerji değerleri ( $\lambda_2$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) Metanolde uyarma enerji değerleri ( $\lambda_2$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafiği gösterilmiştir.

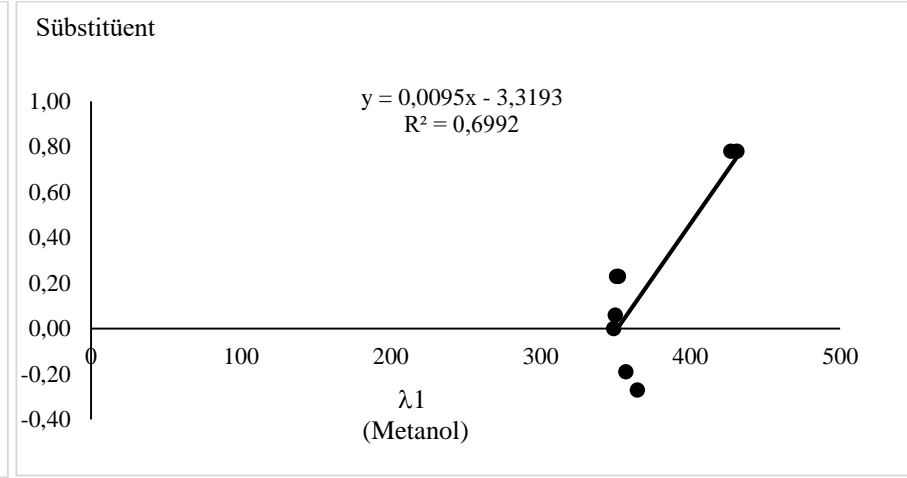
**Çizelge 6.33.** 2a-2h Moleküllerinin vakum ve çözücü fazında uyarma enerji değerleri ( $\lambda$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ).

Moleküller	Vakum		Metanol		R	Süstitüent Sabitleri*	
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$		$\sigma_p$	$\sigma_m$
<b>2a1</b>	338,24	258,74	348,75	259,26	H	0,0	
<b>2b1</b>	354,14	264,68	364,59	266,07	4-OCH <sub>3</sub>	-0,27	
<b>2c1</b>	341,47	263,45	350,61	263,20	4-Cl	0,13	
<b>2d1</b>	342,83	265,46	351,87	264,64	4-Br	0,23	
<b>2e1</b>	339,84	259,39	349,82	259,70	4-F	0,06	
<b>2f1</b>	383,56	312,93	430,96	324,22	4-NO <sub>2</sub>	0,78	
<b>2g1</b>	345,98	261,76	356,91	262,75	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,19	-0,11
<b>2h1</b>	385,70	307,90	426,87	321,03	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,78	

\*(Hammett, 1940)

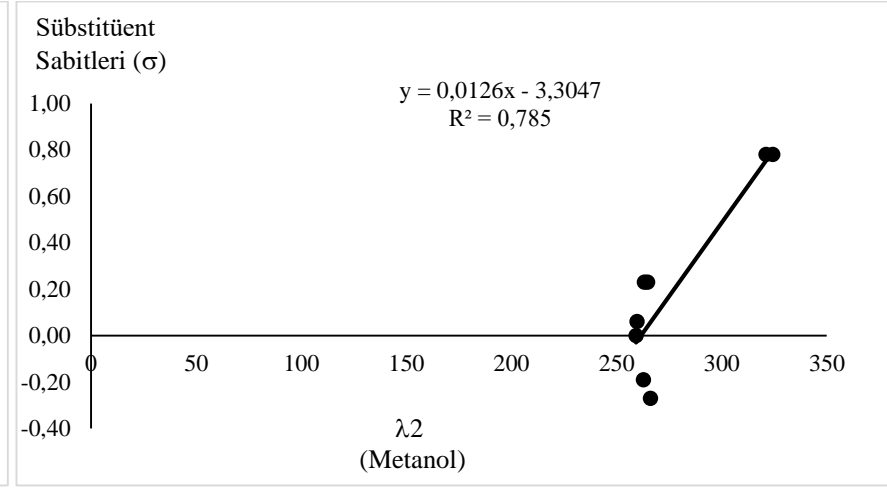
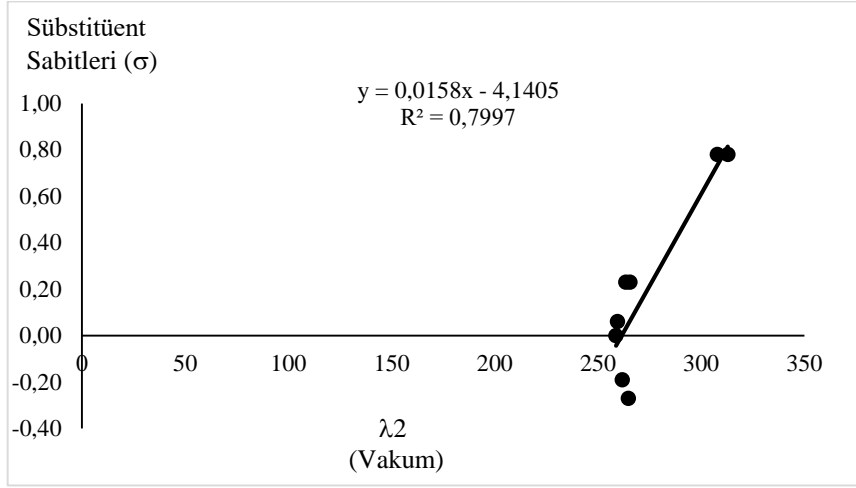


(a)



(b)

**Şekil 6.9.** (a) Vakumda uyarma enerji değerleri ( $\lambda_1$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) Metanolde uyarma enerji değerleri ( $\lambda_1$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafiği.



**Şekil 6.10.** (a) Vakumda uyarma enerji değerleri ( $\lambda_2$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafiği ve (b) Metanolde uyarma enerji değerleri ( $\lambda_2$ ) (nm) ve süstitüent sabitleri grafiği.

Şekil 6.9. (a,b) ve Şekil 6.10. (a,b) incelendiğinde moleküllerinin uyarma enerji değerleri ve süstitüent sabitleri ile ilişkisinin metanol fazında hem  $\lambda_1$  ( $R^2= 0,6992$ ) hem de  $\lambda_2$  ( $R^2= 0,785$ ) vakum fazına ( $\lambda_1: R^2= 0,6251$ ,  $\lambda_2:R^2= 0,785$ ) göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar moleküldeki süstitüentin elektronik uyarmayı (UV-Vis.) etkilediğini göstermektedir.

### Sonuç olarak:

- **(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2- fenilhidrazin (2a1)** molekülü SETFE değerine bakıldığında tautomer formuna (2a2) göre kararlı bulunmuştur. Deneysel verimi yüksektir. Süstitüentler ile verim arasında ilişki gözlenmemiştir. 2a1 molekülünün dipol momentini tautomerine (2a2) göre daha yüksektir. Bu durumda 2a1 molekülü 2a2'den daha iyi polarize olabilecektir. Süstitüentlerin dipol momentini etkilediği gözlenmiştir. Mulliken yükleri bakımında çözücü fazının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Süstitüentlerin mulliken atomik yükleri etkilediği gözlenmiştir. 2a1 molekülünün NMR teorik ve deneysel verileri örtüşmüştür. Bu moleküldeki süstitüentin elektronik uyarmayı (UV-Vis) etkilediğini göstermektedir.

- **(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2- (4-(metoksifenil) hidrazin (2b1)** molekülü SETFE değerine göre tautomer formuna (2b2) göre kararlıdır. Deneysel verimi iyidir. Süstitüentler ile verim arasında ilişki gözlenmemiştir. 2b1 molekülünün dipol momentini tautomerine (2b2) göre daha yüksektir. Bu durumda 2b1 molekülü 2b2 molekülünden daha iyi polarize olabilir. Süstitüentlerin dipol momentini etkilediği gözlenmiştir. Mulliken yükleri bakımında çözücü fazının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Süstitüentlerin mulliken atomik yükleri etkilediği gözlenmiştir. 2b1 molekülünün NMR teorik ve deneysel verileri örtüşmüştür. Bu moleküldeki süstitüentin elektronik uyarmayı (UV-Vis) etkilediğini göstermektedir.

- **(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(4-klorofenil)hidrazin (2c1)** molekülü SETFE değerine göre tautomer formuna (2c2) göre kararlı olduğu görülmüştür. Deneysel verimi iyidir ama tüm moleküller içinde verimi en düşüktür. Süstitüentler ile verim arasında ilişki gözlenmemiştir. 2c1 molekülünün dipol momentini tautomerine (2c2) göre çok daha yüksektir. Bu durumda 2c1 molekülü tautomer formdan (2c2) daha iyi polarize olabilecektir. Süstitüentlerin dipol momentini etkilediği gözlenmiştir. Mulliken yükleri bakımında çözücü fazının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Süstitüentlerin mulliken atomik

yükleri etkilediği gözlenmiştir. 2c1 molekülünün NMR teorik ve deneysel verileri örtüşmüştür. Bu moleküldeki sübstitüentin elektronik uyarmayı (UV-Vis) etkilediğini kanıtlamaktadır.

- **(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(4-bromofenil)hidrazin (2d1)** molekülü SETFE değerine göre tautomer formuna (2d2) göre kararlı bulunmuştur. Deneysel verimi yüksektir. Sübstitüentler ile verim arasında ilişki gözlenmemiştir. 2d1 molekülünün dipol momenti tautomerine (2d2) göre daha büyüktür. Bu durumda 2d1 molekülü 2d2'den daha iyi polarize olabilecektir. Sübstitüentlerin dipol momenti etkilediği gözlenmiştir. Mulliken yükleri bakımında çözücü fazının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Sübstitüentlerin mulliken atomik yükleri etkilediği gözlenmiştir. 2d1 molekülünün NMR teorik ve deneysel verileri örtüşmüştür. Bu moleküldeki sübstitüentin elektronik uyarmayı (UV-Vis) etkilediğini göstermektedir.

- **(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(4-florofenil)hidrazin (2e1)** molekülü SETFE değerine göre tautomer formuna (2e2) göre kararlı bulunmuştur. Deneysel verimi iyidir. Sübstitüentler ile verim arasında ilişki görülmüştür. 2e1 molekülünün dipol momenti tautomerine (2e2) göre daha yüksektir. Bu durumda 2e1 molekülü 2e2'den daha iyi polarize olabilecektir. Sübstitüentlerin dipol momenti etkilediği gözlenmiştir. Mulliken yükleri bakımında çözücü fazının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Sübstitüentlerin mulliken atomik yükleri etkilediği gözlenmiştir. 2e1 molekülünün NMR teorik ve deneysel verileri örtüşmüştür. Bu moleküldeki sübstitüentin elektronik uyarmayı (UV-Vis) etkilediğini göstermektedir.

- **(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(4-nitrofenil)hidrazin (2f1)** molekülü SETFE değerine göre tautomer formuna (2f2) göre kararlı bulunmuştur. Deneysel verimi yüksektir. Sübstitüentler ile verim arasında ilişki gözlenmemiştir. 2f1 molekülünün dipol momenti tautomerine (2f2) göre daha yüksektir. Bu durumda 2f1 molekülü 2f2'den daha iyi polarize olabilecektir. Sübstitüentlerin dipol momenti etkilediği gözlenmiştir. Mulliken yükleri bakımında çözücü fazının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Sübstitüentlerin mulliken atomik yükleri etkilediği gözlenmiştir. 2f1 molekülünün NMR teorik ve deneysel verileri örtüşmüştür. Bu moleküldeki sübstitüentin elektronik uyarmayı (UV-Vis) etkilediğini göstermektedir.

- **(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(3,4-dimetilfenil)hidrazin (2g1)** molekülü SETFE değerine göre tautomer formuna (2g2) göre kararlı bulunmuştur.

Deneysel verimi yüksektir. Sübstitüentler ile verim arasında ilişki gözlenmemiştir. 2g1 molekülünün dipol momentini tautomerine (2g2) göre daha yüksektir. Bu durumda 2g1 molekülü 2g2'den daha iyi polarize olabilecektir. Sübstitüentlerin dipol momentini etkilediği gözlenmiştir. Mulliken yükleri bakımında çözücü fazının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Sübstitüentlerin mulliken atomik yükleri etkilediği gözlenmiştir. 2g1 molekülünün NMR teorik ve deneysel verileri örtüşmüştür. Bu moleküldeki sübstitüentin elektronik uyarıyı (UV-Vis) etkilediğini göstermektedir.

- **(E)-1-(4-(benziloksi) benziliden)-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazin (2h1)** molekülü SETFE değerine göre tautomer formuna (2h2) göre kararlı bulunmuştur. Deneysel verimi yüksektir. Sübstitüentler ile verim arasında ilişki gözlenmemiştir. 2h1 molekülünün dipol momentini tautomerine (2h2) göre daha yüksektir. Bu durumda 2h1 molekülü 2h2'den daha iyi polarize olabilecektir. Sübstitüentlerin dipol momentini etkilediği gözlenmiştir. Mulliken yükleri bakımında çözücü fazının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Sübstitüentlerin mulliken atomik yükleri etkilediği gözlenmiştir. 2h1 molekülünün NMR teorik ve deneysel verileri örtüşmüştür. Bu moleküldeki sübstitüentin elektronik uyarıyı (UV-Vis) etkilediğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Al-Salami, B. K. (2018). Microwave synthesis of some N-phenylhydrazine-1-carbothioamide Schiff bases. *European Journal of Chemistry*, 9(2), 74-78.
- Ansell, B.A. Adis.(1982) Health Science Press., 186.
- Apaydın, F. (1996) Magnetik Rezonans. Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları No:3, Isbn-975-491-019-7, Beytepe-Ankara
- Azazi, A., Mabrouk, A., Chemek, M., Kreher, D., & Alimi, K. (2014). DFT modeling of conjugated copolymers photophysical properties: Towards organic solar cell application. *Synthetic Metals*, 198, 314-322.
- Badwaik, V. B., Deshmukh, R. D., & Aswar, A. S. (2009). Synthesis, structural, and biological studies of some bivalent metal ion complexes with the tridentate Schiff base ligand. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 35(4), 247-252.
- Bai, R., Xiangkai, F. U., Bao, H., & Ren, W. (2008). Chiral Salen Mn (III) complex axial coordination immobilized on diamine modified ZSPP and their catalytic epoxidation of styrene. *Catalysis Communications*, 9(7), 1588-1594.
- Ballantyne, B. (1991). Ophthalmic effects of oximes: a review. *Veterinary and human toxicology*, 33(2), 151-154.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7), 5648-5652.
- Bhabhor, Falguni. (2018). "Synthesis, Characterization And Biological Studies Of Metal Chelates Derived From 4-Carboxaldehyde-1-Phenyl-2-Pyrazoline-5-One And Meta Phenylene Diamines."
- Bing-Xi, L., & Shu-Xian, L. (2001). Ye-wen-fa & Wang Yan-gang, Synthesis and biological activity of Schiff base of tetrazole, Hunan Huagong, 30 (2000) 42-43. In *Chem Abstr* (Vol. 134, p. 311154).
- Blower, P. J. (1997). Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting. *Transition metal chemistry*, 23(1), 109.
- Bozkaya, U. (2011). Orbital-optimized third-order Møller-Plesset perturbation theory and its spin-component and spin-opposite scaled variants: Application to symmetry breaking problems. *The Journal of chemical physics*, 135(22), 224103.
- Brown, M. E., & Gallagher, P. K. (2011). *Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications* (Vol. 5). Elsevier.
- Can, H. (2011). İlaç Tasarımında Kuantum Kimya Uygulamaları-I. *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze*.

- Candlin, J. P., & Oldham, A. R. (1968). Selective hydrogenation of unsaturated carbon-carbon bonds with rhodium complexes. *Discussions of the Faraday Society*, 46, 60-71.
- Chakraborty, H., Paul, N., & Rahman, M. L. (1994). Catalytic activities of Schiff base aquocomplexes of copper (II) towards hydrolysis of amino acid esters. *Transition Metal Chemistry*, 19(5), 524-526.
- Corwin, H., Leo, A., & Taft, R. W. (1991). A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chemical Reviews*, 91(2), 165-195.
- Cozzi, P. G. (2004). Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421.
- Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
- Cs ChemBiodraw Ultra 12.0 (2010) For Microsoft Windows.
- Dash, B., Mahapatra, P. K., Panda, D., & Pattnaik, J. M. (1985). Fungicidal activities and mass spectral studies of some Schiff bases derived from p-hydroxybenzaldehyde and their derivatives. *Chemischer Informationsdienst*, 16(45).
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView, version 5. *Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS*.
- 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 Transactions*, 46(31), 10418-10425.
- Ditchfield, R. H. W. J., Hehre, W. J., & Pople, J. A. (1971). Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54(2), 724-728.
- Dobson, J. F., Vignale, G., & Das, M. P. (Eds.). (2013). *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*. Springer Science & Business Media.
- Dorsett, H., & White, A. (2000). *Overview of molecular modelling and ab initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials* (No. DSTO-GD-0253). Defence science and technology organization salisbury (australia).
- Erdik, E. (1998). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 82, 385.
- Erdik, E. (1993). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi Büro Kitabevi.
- Field M. J. A. (2007). *Practical Introduction To The Simulation Of Molecular Systems*, Second Edition, Cambridge University Press. New York.

- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.
- Foresman, J. B., & Frisch, Æ. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian.
- Franci, M. M., Pietro, W. J., Hehre, W. J., Binkley, J. S., Gordon, M. S., DeFrees, D. J., & Pople, J. A. (1982). Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics*, 77(7), 3654-3665.
- Frisch M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford Ct. 2009, Gaussian09 Rev B.01.
- Geeta, B., Shrivankumar, K., Reddy, P. M., Ravikrishna, E., Sarangapani, M., Reddy, K. K., & Ravinder, V. (2010). Binuclear cobalt (II), nickel (II), copper (II) and palladium (II) complexes of a new Schiff-base as ligand: Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77(4), 911-915.
- Greenwood, A.N.D., Earnshaw A., (1984). Chemistry Of The Elements, Pergamon Press, Elmsford, S.1077.
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1984). Chemistry of the Elements.
- Grimme, S. (2003). Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel-and antiparallel-spin pair correlation energies. *The Journal of chemical physics*, 118(20), 9095-9102.
- Grimme, S. (2003). Improved third-order Møller–Plesset perturbation theory. *Journal of computational chemistry*, 24(13), 1529-1537.
- Grimme, S., Goerigk, L., & Fink, R. F. (2012). Spin-component-scaled electron correlation methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(6), 886-906.

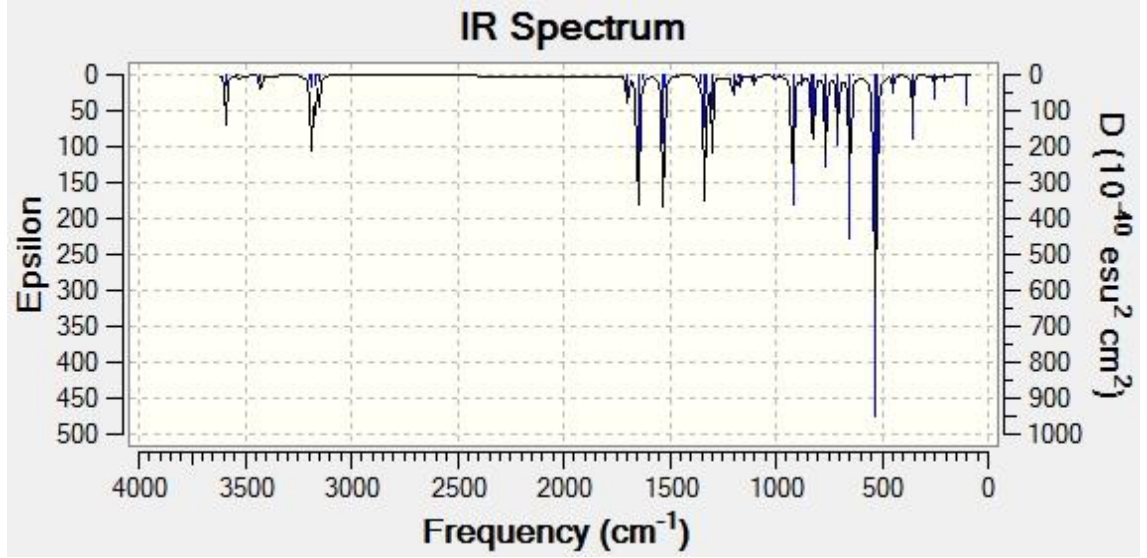
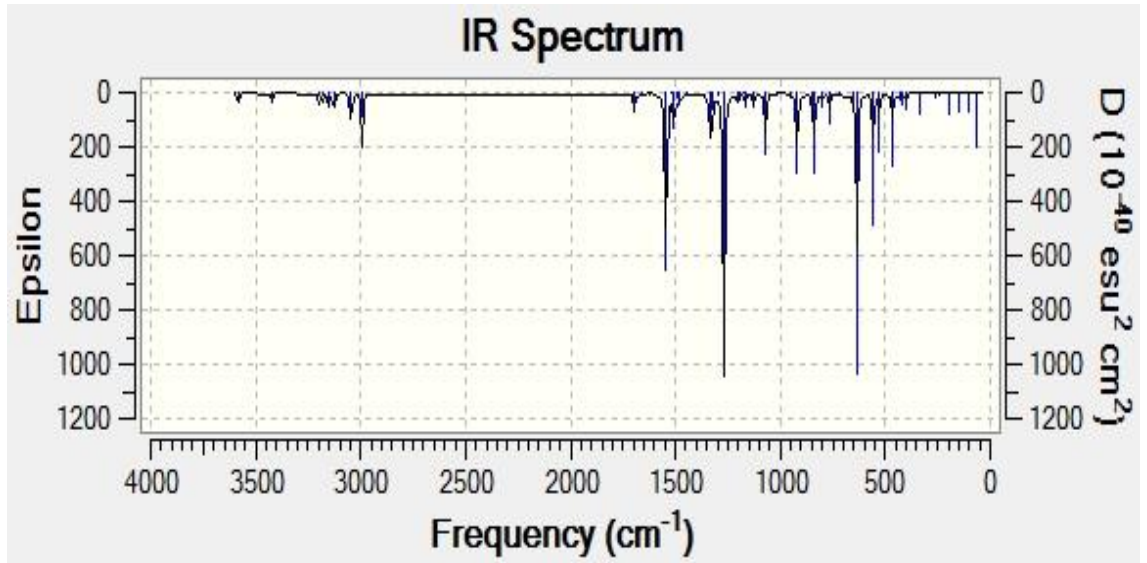
- Haas, A., Lieb, M., & Schelvis, M. (1997). Trifluoromethyl-substituted heteroolefins (Schiffs bases): syntheses and chemical properties. *Journal of fluorine chemistry*, 83(2), 133-143.
- Hammett, L.P. (1940). Physical organic chemistry.
- Hartree, D. R. (1928). "The Wave Mechanics Of An Atom With A Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory And Methods", In Mathematical Proceedings Of The Cambridge Philosophical Society Vol. 24, No. 01, Pp. 89-110, Cambridge University Press.
- Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A. (1986). Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley Interscience, New York
- Ismail, K. Z., El-Dissouky, A., & Shehada, A. Z. (1997). Spectroscopic and magnetic studies on some copper (II) complexes of antipyrine Schiff base derivatives. *Polyhedron*, 16(17), 2909-2916.
- Jeong B.G., Rim C.-P., Chae H.-N., Chio K.-H., Nam K.-C., Cho Y.-K. (1996). "Synthesis And Characterization Of Schiff Base-Cu(II) Complexes Derived From 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde And Aliphatic Diamines", *Bull. Korean. Chem. Soc*, 17: 688-689.
- Kaul B L. (1985). "Metal Complex Dyes And Their Use For Dyeing Plastic Compositions", *Geroffen*3, 413: 603 (Sandoz-Patent-G.M. B.H).
- Kirk, R. E., & Othmer, D. F. (1953). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 2. The Interscience Encyclopedia, Inc; New York.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Kolcu, F. (2018). Synthesis, Characterization and Optimum Reaction Conditions of Oligo-N-Salicylidenebenzylhydrazone via Oxidative Polymerization. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 5(2), 919-930.
- Kumar, S., Dhar, D. N., & Saxena, P. N. (2009). Applications of metal complexes of Schiff bases-A review.
- Leach, A. R., & Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- Levine In. (2009). Physical Chemistry, Sixth Edition. The Mcgraw-Hill Companies, 989p, USA

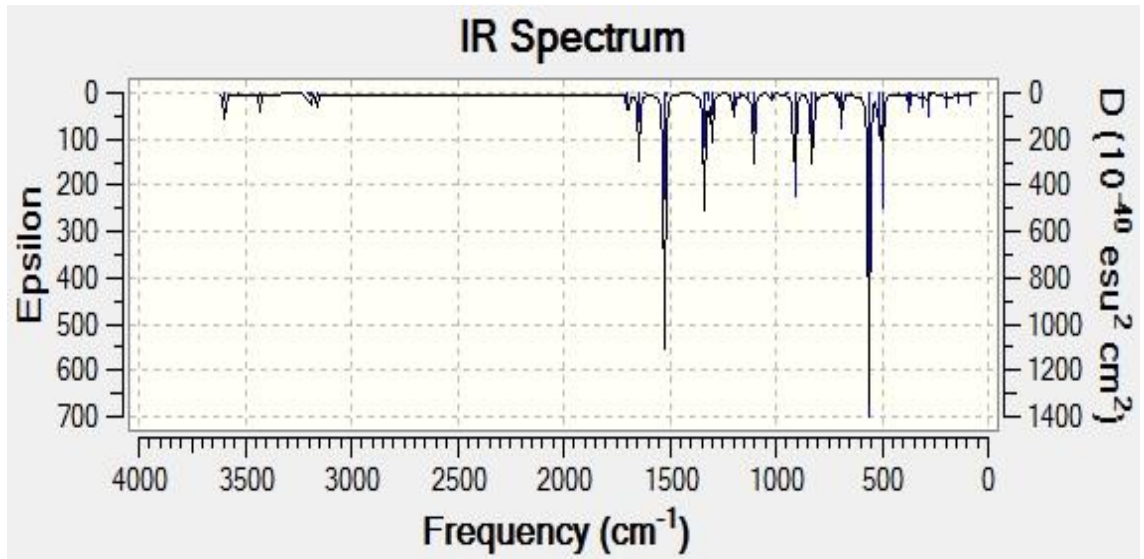
- Mahmoud, M. R., & El-Haty, M. T. (1980). Co (II), Ni (II), Cu (II), Th (IV), and U (VI) Complexes of some Heterocyclic Schiff bases derived from Hydroxy Aromatic aldehydes and 2-Aminopyridine. *J. Inorg. Nucl. Chem*, 42, 349-353.
- Miessler, G. L., & Terr, V. A. DA, (2002), İnorganik Kimya. *Çev. ED. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana.*
- Mirkhani, Valiollah, Et Al. (2006). "Silica-Bound İmidazole As A Heterogeneous Axial Ligand For Mn (Salophen) Cl: Efficient, Recoverable And Recyclable Catalyst For Epoxidation Of Alkenes And Hydroxylation Of Alkanes With Sodium Periodate." *Applied Catalysis A: General* 313.2: 122-129.
- Møller, C., & Plesset, M. S. (1934). Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46(7), 618.
- Nirmal, R., Meenakshi, K., Shanmugapandiyam, P., & Prakash, C. R. (2010). Synthesis Pharmacological Evaluation of Novel Schiff Base Analogues of 3-(4-amino) Phenylimino) 5-fluoroindolin-2-one. *Journal of Young Pharmacists*, 2(2), 162-168.
- Nishinaga, A., Yamada, T., Fujisawa, H., Ishizaki, K., Ihara, H., & Matsuura, T. (1988). Catalysis of cobalt-Schiff base complexes in oxygenation of alkenes: on the mechanism of ketonization. *Journal of molecular catalysis*, 48(2-3), 249-264.
- Ojha, Manisha. (2018). "Physical Properties And Elemental Analysis Of Some Schiff Bases." *Indian Journal Of Applied Research* 8.1.
- Orabi, E. A. (2018). Tautomerism and antioxidant activity of some 4-acylpyrazolone-based Schiff bases: a theoretical study. *RSC Advances*, 8(54), 30842-30850.
- Orchin, M., & Jaffé, H. H. (1971). Symmetry, orbitals, and spectra (SOS).
- Ouf, A. E. F., Ali, M. S., Saad, E. M., & Mostafa, S. I. (2010). pH-metric and spectroscopic properties of new 4-hydroxysalicylidene-2-aminopyrimidine Schiff-base transition metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, 973(1-3), 69-75.
- Oxygen Detecting Agent, Jpn. Kokai (1983) 6035,260 (To A Gosei Chemical Industry Co. Ltd) (23 Feb.1985, Appl 83/142, 557.
- Özbülbul, A., Mart, H., Tunçel, M., & Serin, S. (2006). A new soluble Schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation. *Designed monomers and polymers*, 9(2), 169-179.
- Patai, S. (1970). Chemistry of the carbon-nitrogen double bond.
- Patil, S. A., Naik, V. H., Kulkarni, A. D., & Badami, P. S. (2010). DNA cleavage, antimicrobial, spectroscopic and fluorescence studies of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with SNO donor coumarin Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(1), 347-354.

- Perdew, J. P., Burke, K., & Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23), 16533.
- Pfeiffer, et. al. (1932). "Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe" *Ann.Chem.*, 492, 81-127.
- Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. And Thielert, H. (1937). Innere Komplexalze Der Aldimun Und Azzoreihe, 149, 217-296.
- Revanasiddappa, H. D., Prasad, K. S., Kumar, L. S., & Jayalakshmi, B. (2010). Synthesis and biological activity of new Schiff bases containing 4 (3H)-quinazolinone ring system. *International Journal of ChemTech Research*, 2(2), 1344-1349.
- Saçmacı, M., Çavuş, H. K., Arı, H., Şahingöz, R., & Özpozan, T. (2012). Novel acid mono azo dye compound: Synthesis, characterization, vibrational, optical and theoretical investigations of 2-[(E)-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-diazenyl]-4, 5-dimethoxybenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 88-99.
- Salavati-Niasari, M., & Babazadeh-Arani, H. (2007). Cyclohexene oxidation with tert-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide catalyzed by new square-planar manganese (II), cobalt (II), nickel (II) and copper (II) bis (2-mercaptoanil) benzil complexes supported on alumina. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274(1-2), 58-64.
- Saxena, C. G., & Shrivastava, S. V. (1987). Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with p-toly-2-furylgloxalimine. *J Ind Chem*, 685-686.
- Schiff, H. (1864). The syntheses and characterization of Schiff base. *Ann. Chem. Suppl*, 3, 343-349.
- Schiff, H. (1869). Untersuchungen über salicinderivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150(2), 193-200.
- Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13), 437-490.
- Sıdır, İ. (2017). Density functional theory design DDA type small molecule with 1.03 eV narrow band gap: Effect of electron donor unit for organic photovoltaic solar cell. *Molecular Physics*, 115(19), 2451-2459.
- Siddiqi, K. S., Kureshy, R. I., Khan, N. H., Tabassum, S. A. A. Z., & Zaidi, S. A. A. (1988). Characterization and toxicity of lanthanide complexes with nitrogen-and sulphur-containing Schiff bases. *Inorganica chimica acta*, 151(2), 95-100.

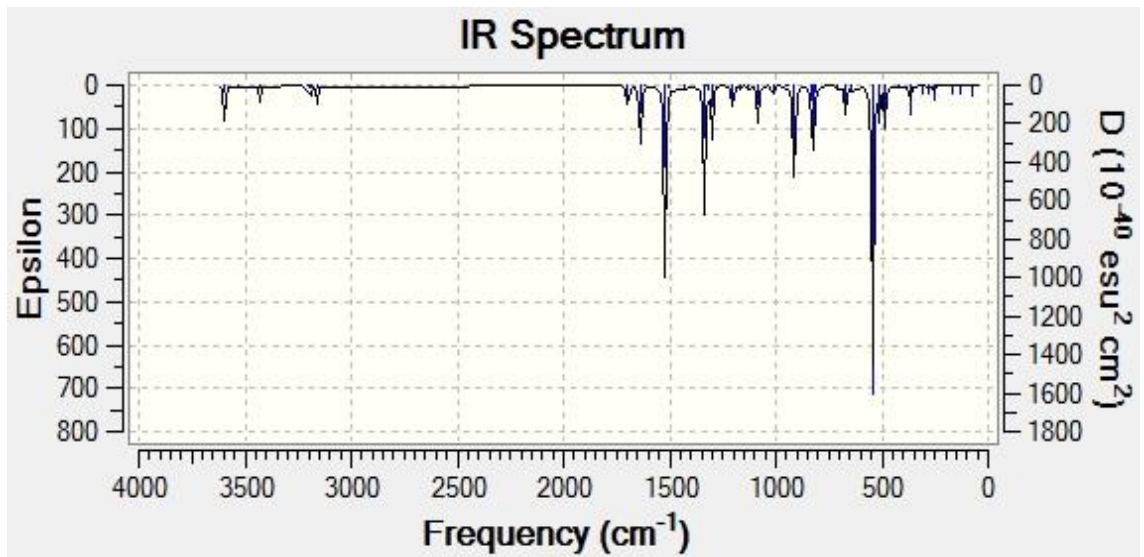
- Singh H L, Sharma M & Varshney A K. (1998) "Synthesis, Characterization And Antimicrobial Studies Of Tin(II) Complexes With Schiff Base Of Sulpha Drugs", *Acgc Chem Res Commun*, 8.
- Smith, S. J.; Sutcliffe B. T. (1997) "The Development Of Computational Chemistry In The United Kingdom". *Reviews In Computational Chemistry* 70: 271–316.
- Sreekala, R., and K.K. Mohammed Yusuff. (1994) "Synthesis, Characterization and Cytotoxicity of New Complexes of New Complexes of Cobalt (III), Nickel (II) and Copper (II) with Quinoxaline-2-carboxaldehyde Thiosemicarbazone. "Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry 1773-1788
- Stibrany, R. T., Fox, S., Bharadwaj, P. K., Schugar, H. J., & Potenza, J. A. (2005). Structural and spectroscopic features of mono-and binuclear nickel (II) complexes with tetradentate N (amine) 2S (thiolate) 2 ligation. *Inorganic chemistry*, 44(23), 8234-8242.
- Tan, N., & Bek [acaron] roğlu, Ö. (1983). Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1, 2-Acenaphthylenedione Dioxime and Comparision with 812 Model Compounds. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 13(6), 667-682.
- Tekin, F., Kalfa, Ö., Koşar, B., & Ersanlı, C. C. 3-Hidroksi-6-[(4-Hidroksifenilamino) Metilen] Sikloheksa-2, 4-Diyenon'ın Kuantum Kimyasal Hesaplamaları Üzerine Bir Çalışma. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, (2015 Özel Sayısı), 51-64.
- Tong, J., Zhang, Y., Li, Z., & Xia, C. (2006). Highly effective catalysts of natural polymer supported Salophen Mn (III) complexes for aerobic oxidation of cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249(1-2), 47-52.
- Türkoğlu, Gülşen, and M. Emin Cinar. (2017) "Experimental And Computational Studies On The Absorption Properties Of Novel Formazan Derivatives." *Turkish Journal Of Chemistry* 41.5 710-727.
- Tsai, C. S. (2002). An introduction to computational biochemistry. John Wiley & Sons.
- UYSAL, U. D., Berber, H., & Ercengiz, D.(2017) Theoretical Investigation on Solvent Dependent Shift and Electronic Transition Properties of Certain Schiff Bases. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 4(Sp. is. 1), 111-130.
- Unaleroglu, C., Temelli, B., & Hokelek, T. (2001). Conformational and structural analysis of NN'-bis (4-methoxybenzylidene) ethylenediamine. *Journal of Molecular Structure*, 570(1), 91-96.
- Wade,L.G. (1999). Organic Chemistry, 4th Edi. ,P. 818-819.

- Wang, Y., Lu, B., Yu, X., Ye, W., & Wang, S. (2001). Studies of synthesis and plant hormone on Schiff bases of tetrazole. *Chem J Internet*, 3.
- Wang, Q., Wang, Y., And Yang, Z. Y., (2008), *Pharm. Bull.* 56(7) 1018—1021.
- Xi, Z., Liu, W., Cao, G., Du, W., Huang, J., Cai, K., & Guo, H. (1986). Catalytic oxidation of naphthol by metalloporphyrins. *Cuihau Xuebao*, 7, 357-63.
- Yin, D. D., Jiang, Y. L., & Shan, L. (2001). Synthesis, characterization of diorganotin (IV) schiff base complexes and their in vitro antitumor activity. *Chinese Journal of Chemistry*, 19(11), 1136-1140.
- Yousefi, H., Yahyazadeh, A., Yazdanbakhsh, M. R., Rassa, M., & Moradi-e-Rufchahi, E. O. L. (2012). Synthesis, spectral features and biological activity of some novel hetarylazo dyes derived from 6-amino-1, 3-dimethyluracil. *Journal of Molecular Structure*, 1015, 27-32.
- Zhao Y D, Pang D W, Zong Z, Cheng J K, Luo Z F, Feng C J, Shen H Y & Zhung X C. (1988). "Electrochemical Studies Of Antitumor Drugs, Fundamental Electrochemical Characteristics Of An Iron(III) Schiff Base Complex And Its Interaction With DNA", *Huaxe Xuebao*, 56.

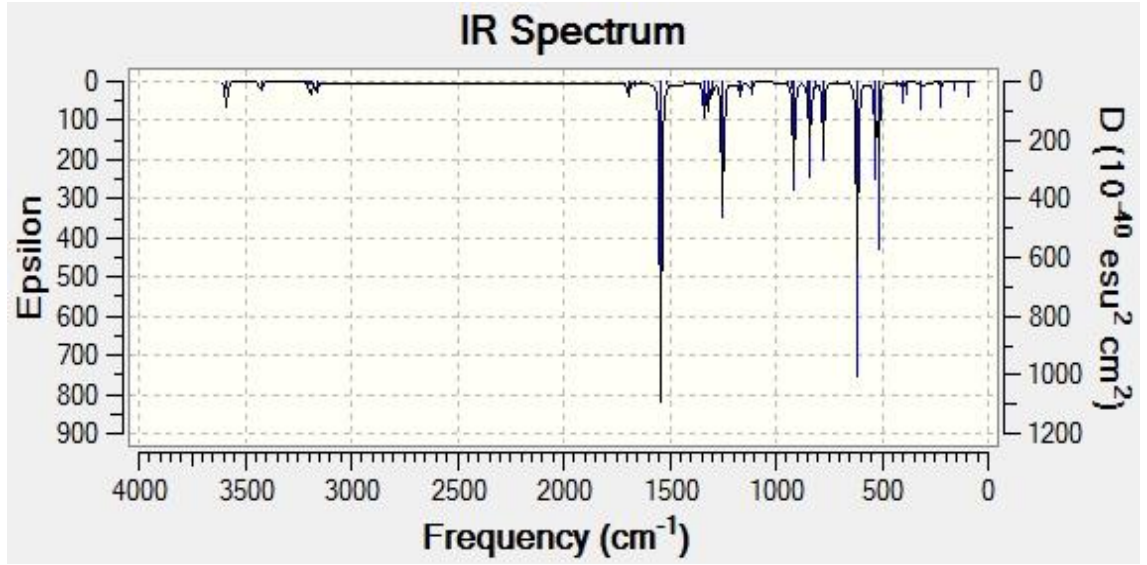
**EKLER****Moleküllerin IR Spektrumları****Ek 1.** Molekül (1a)'in Vakum Fazı IR Spektrumu**Ek 2.** Molekül (1b)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



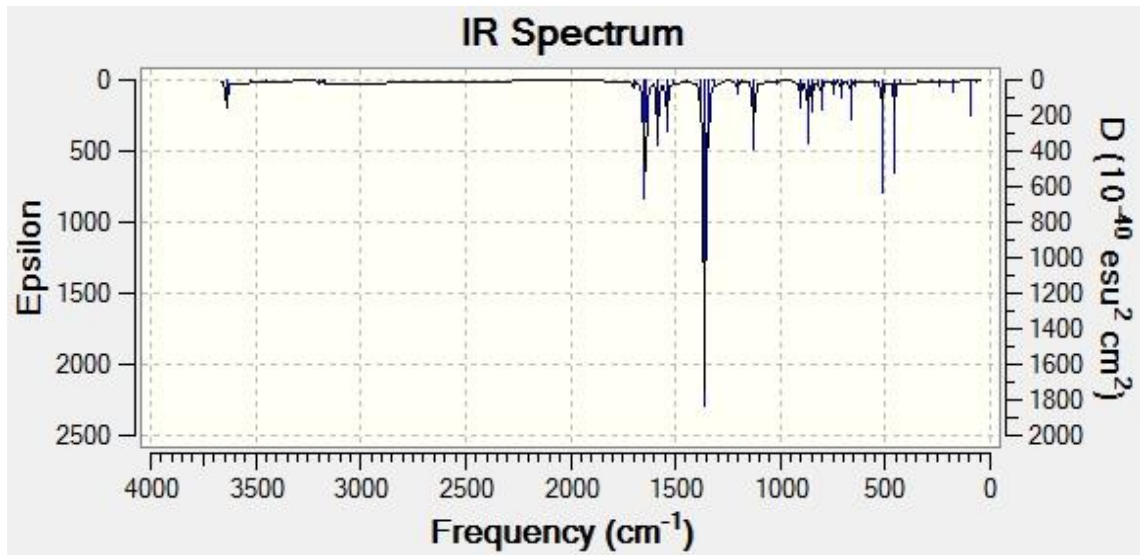
**Ek 3.** Molekül (1c)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



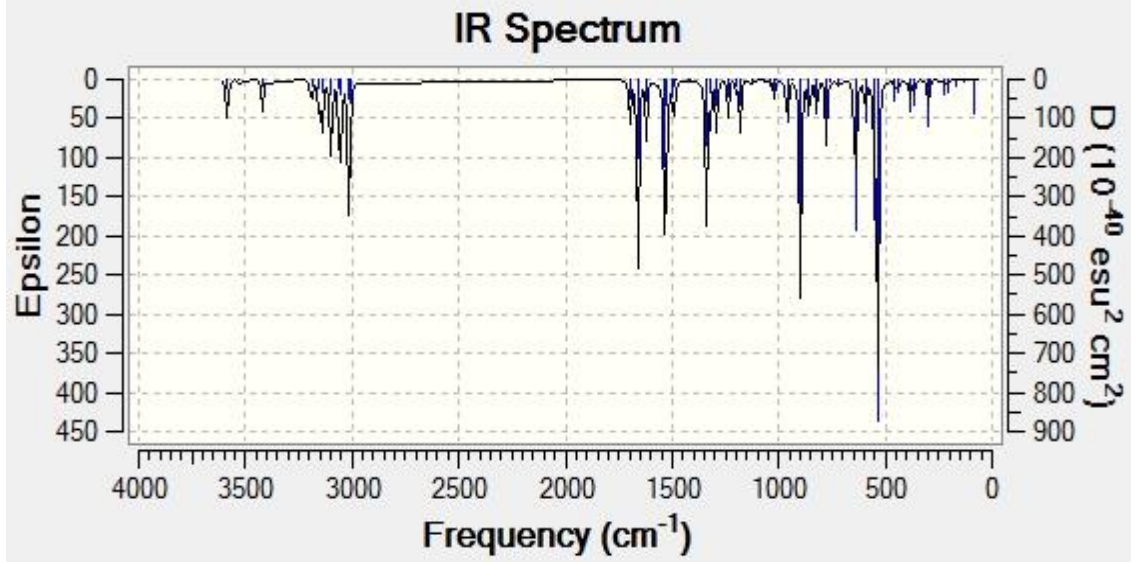
**Ek 4.** Molekül (1d)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



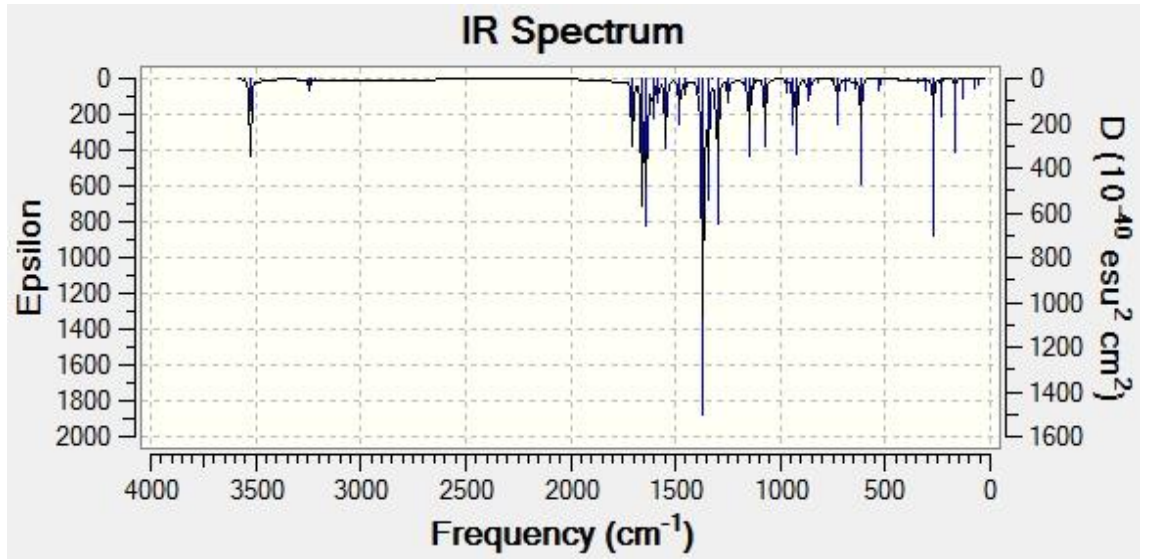
**Ek 5.** Molekül (1e)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



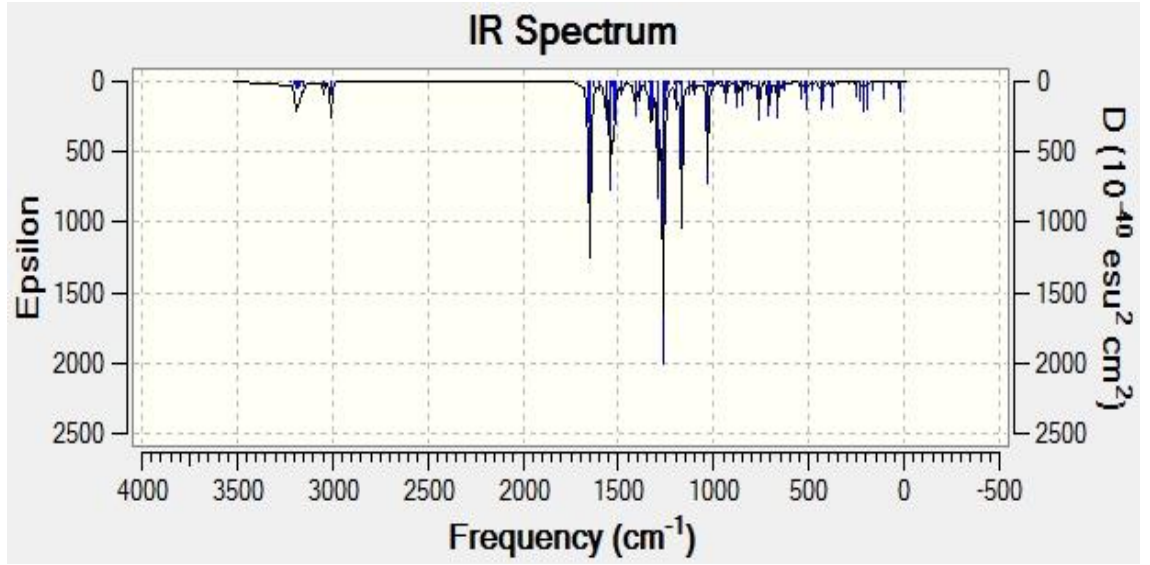
**Ek 6.** Molekül (1f)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



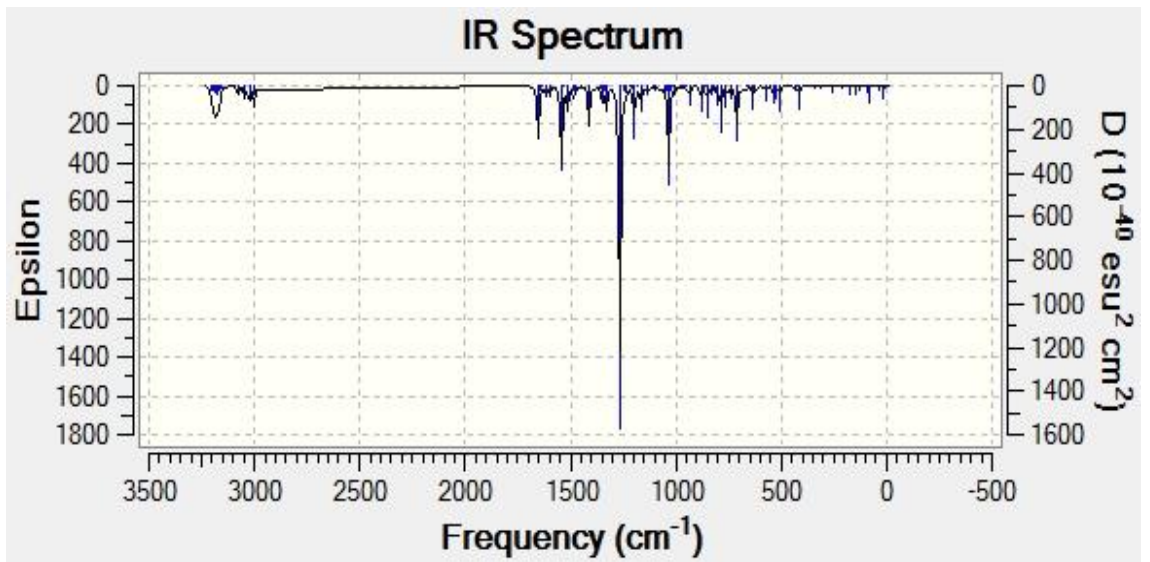
**Ek 7.** Molekül (1g)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



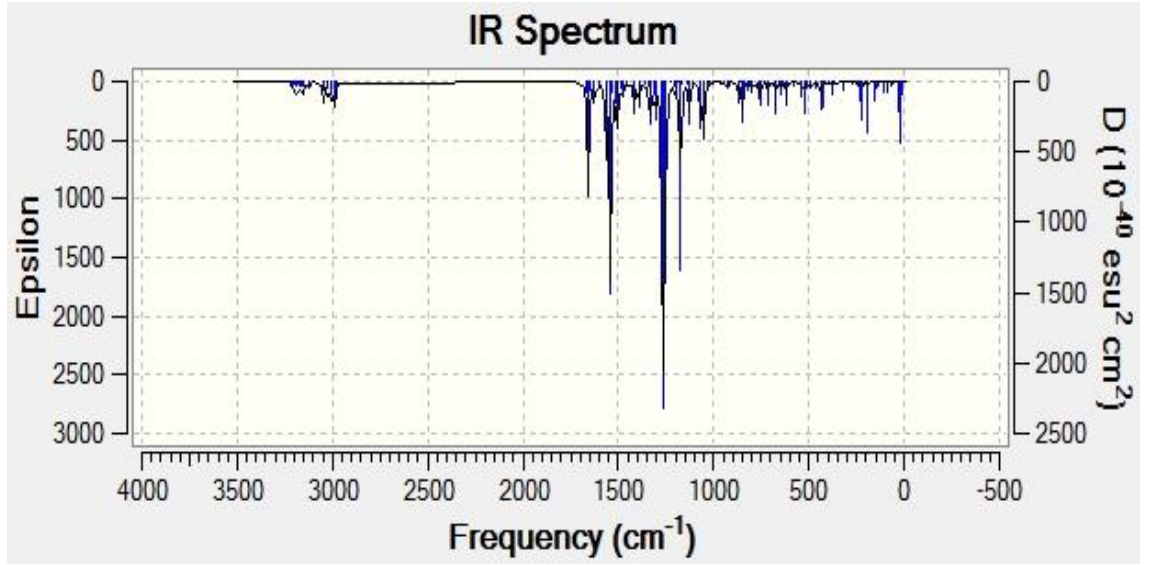
**Ek 8.** Molekül (1h)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



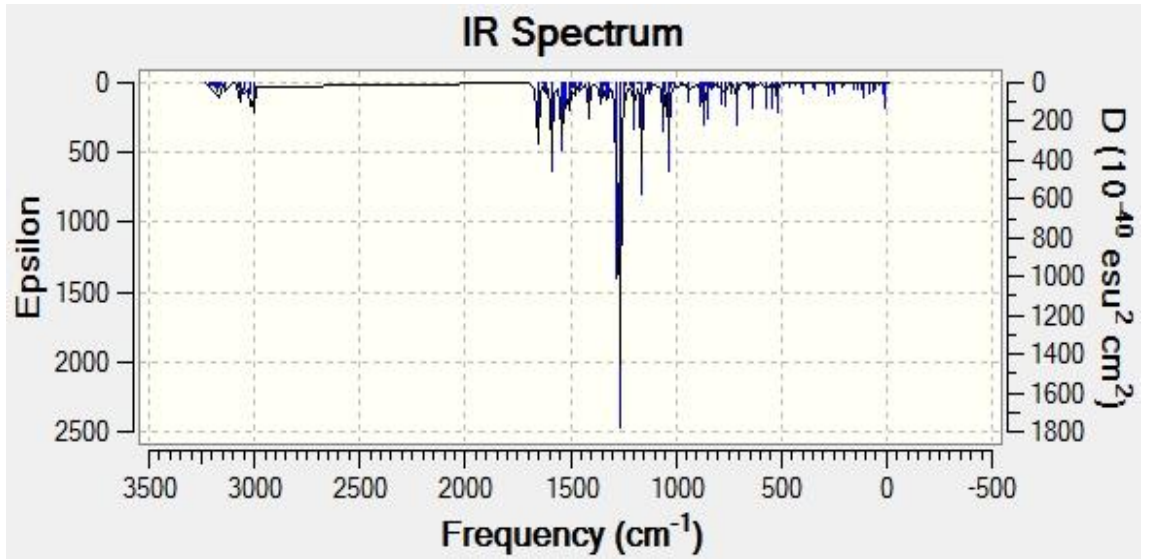
**Ek 9.** Molekül (2a1)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



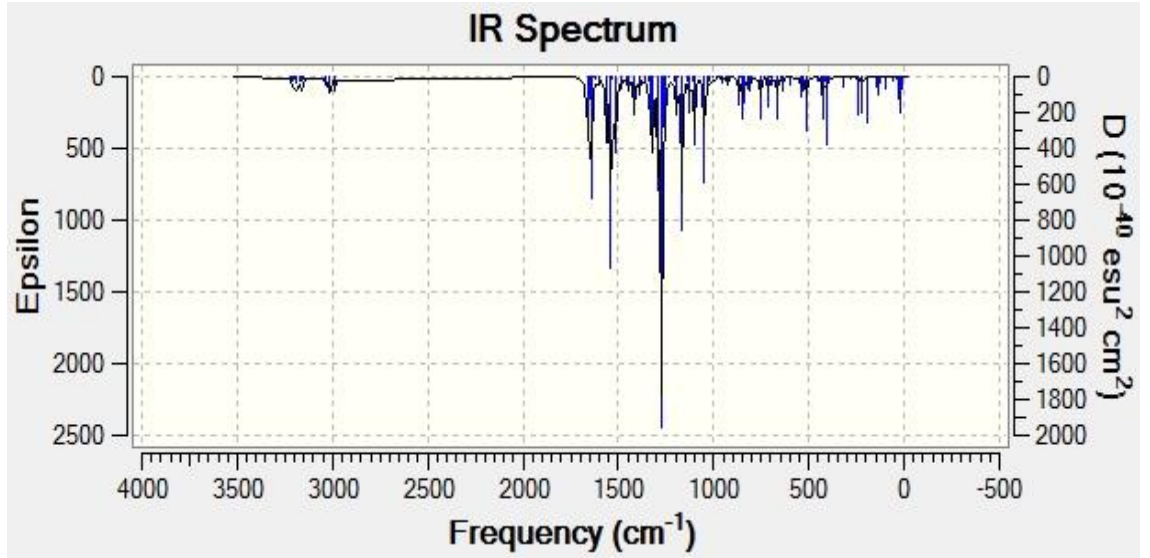
**Ek 10.** Molekül (2a2)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



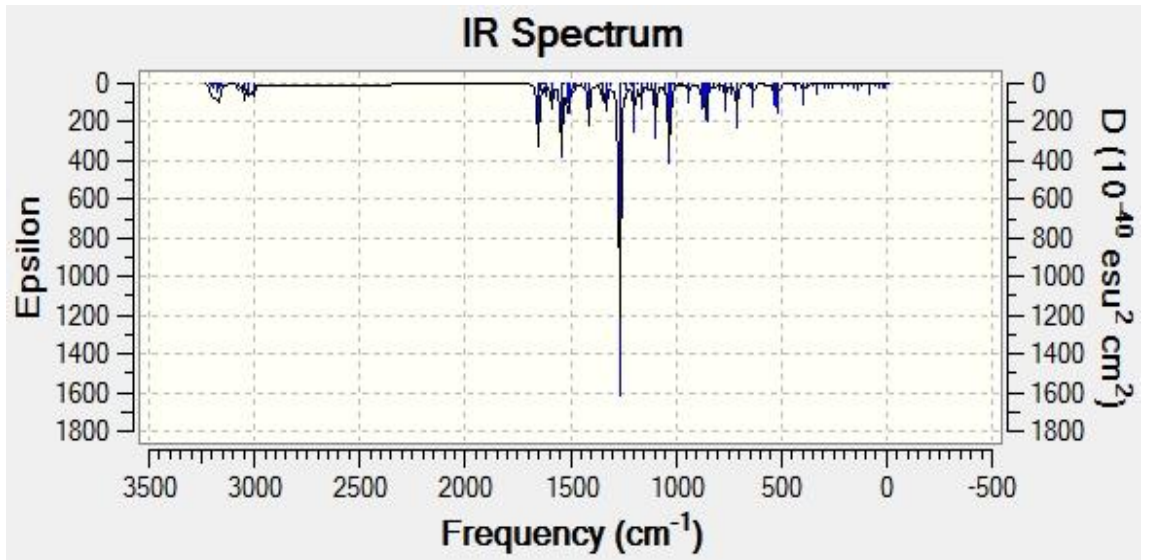
**Ek 11.** Molekül (2b1)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



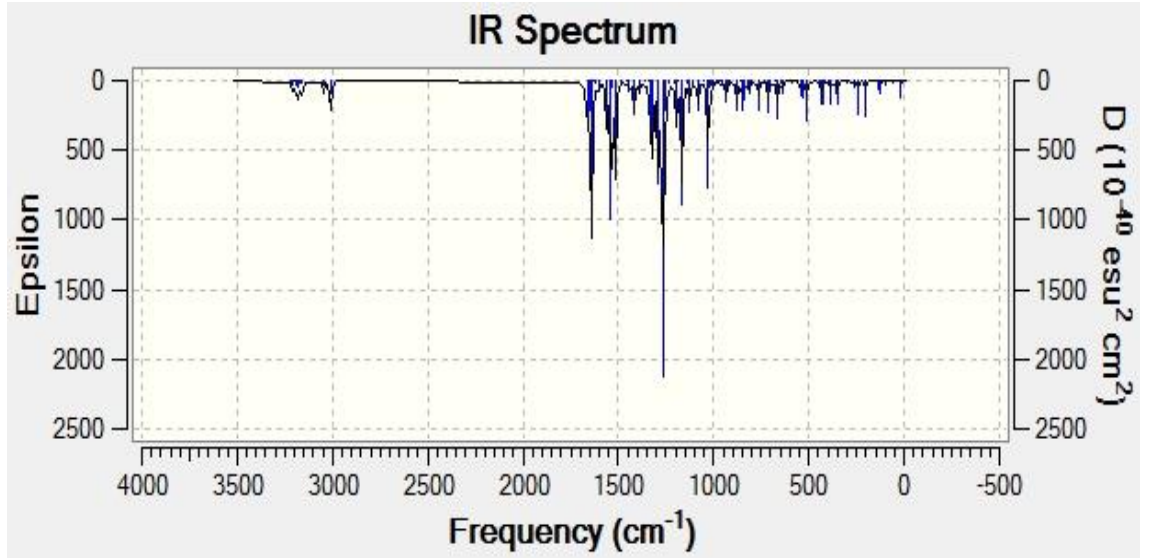
**Ek 12.** Molekül (2b2)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



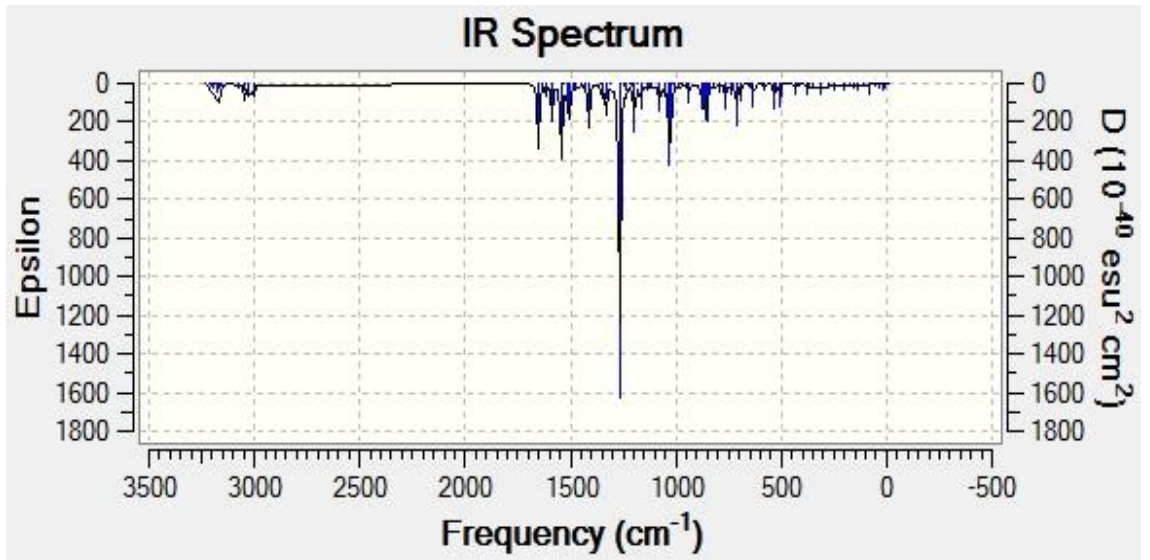
**Ek 13.** Molekül (2c1)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



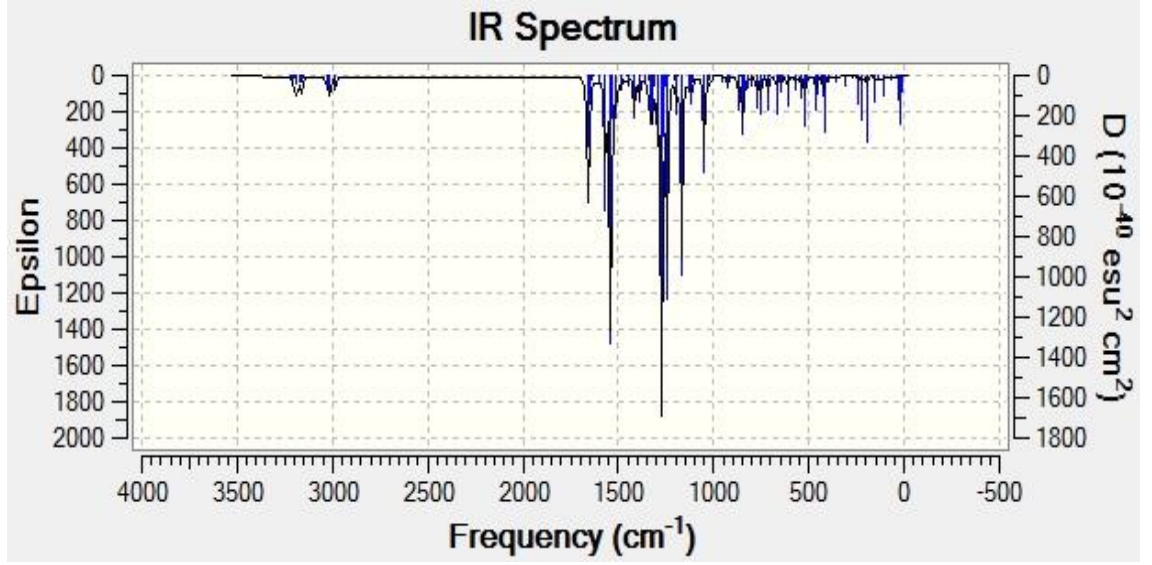
**Ek 14.** Molekül (2c2)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



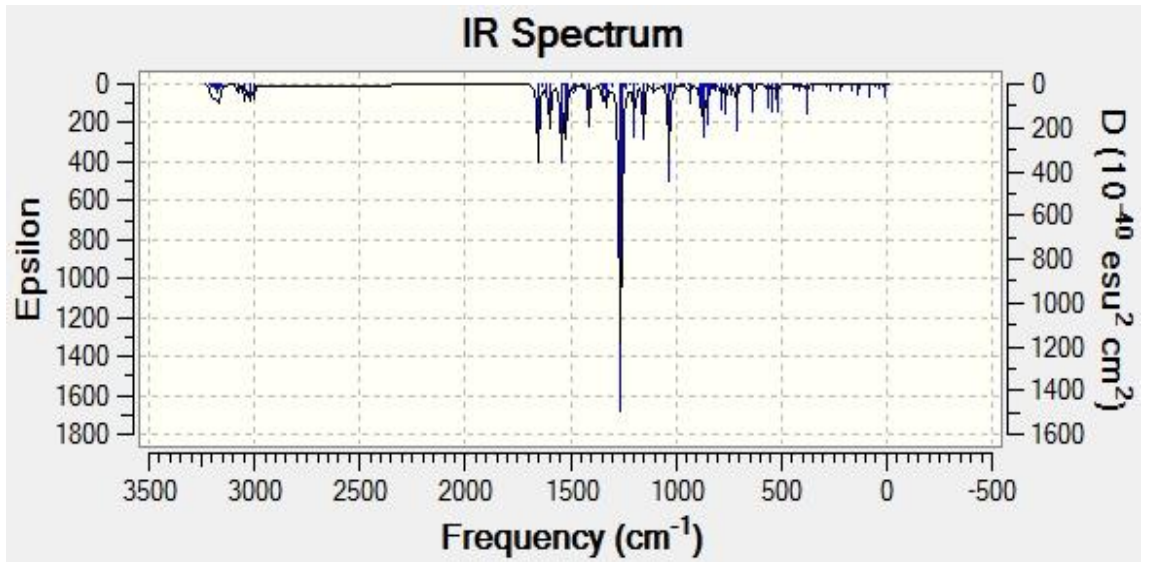
**Ek 15.** Molekül (2d1)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



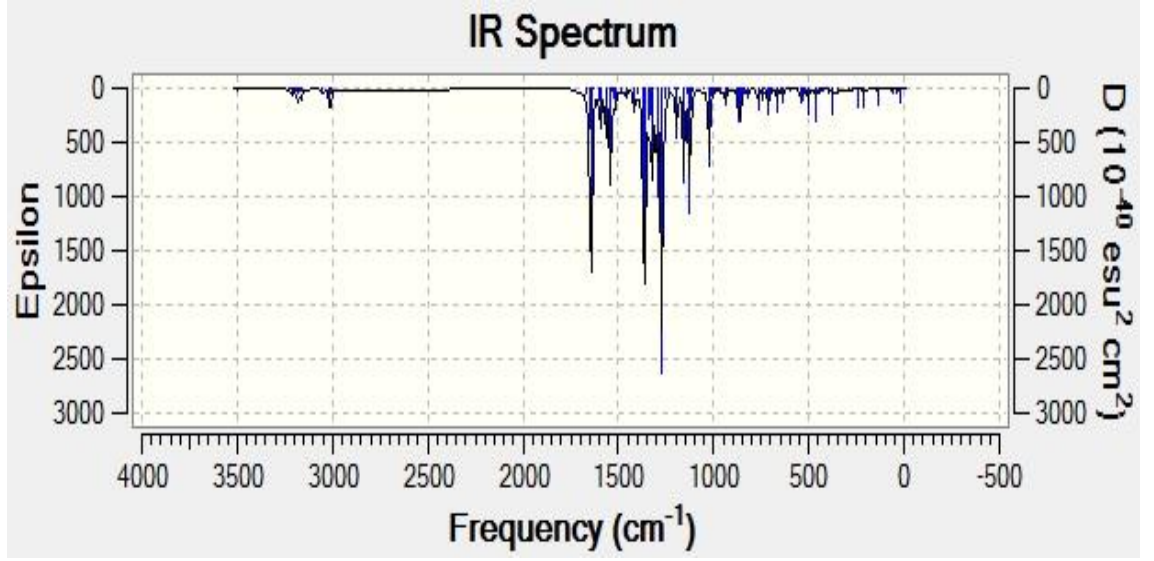
**Ek 16.** Molekül (2d2)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



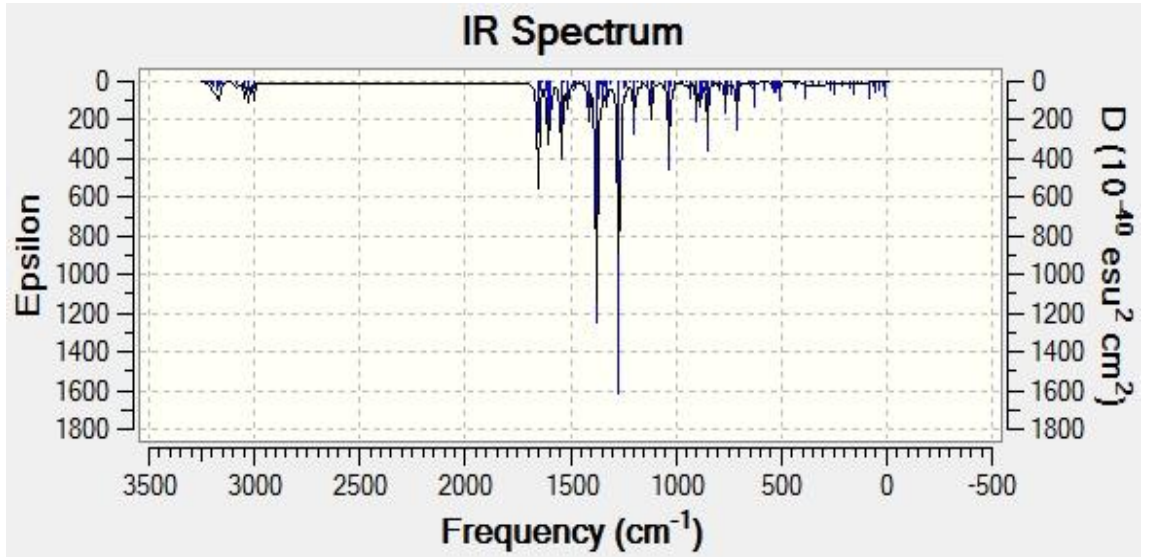
**Ek 17.** Molekül (2e1)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



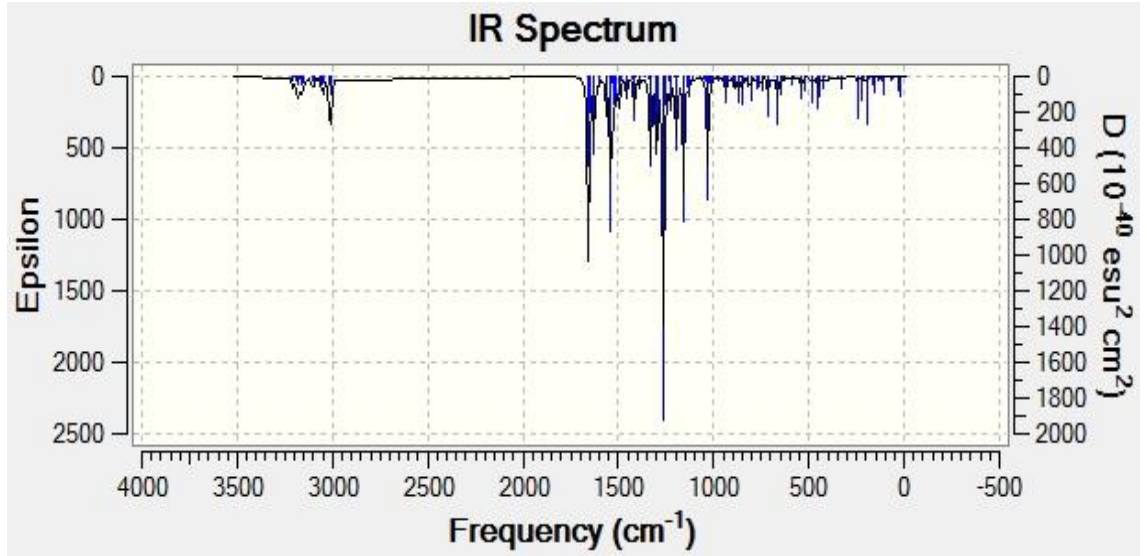
**Ek 18.** Molekül (2e2)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



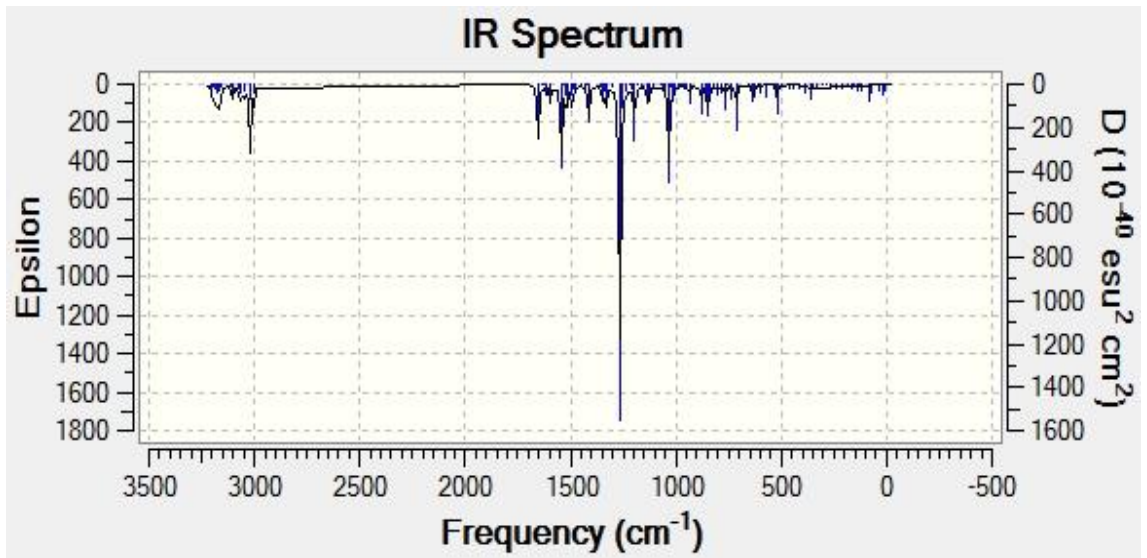
**Ek 19.** Molekül (2f1)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



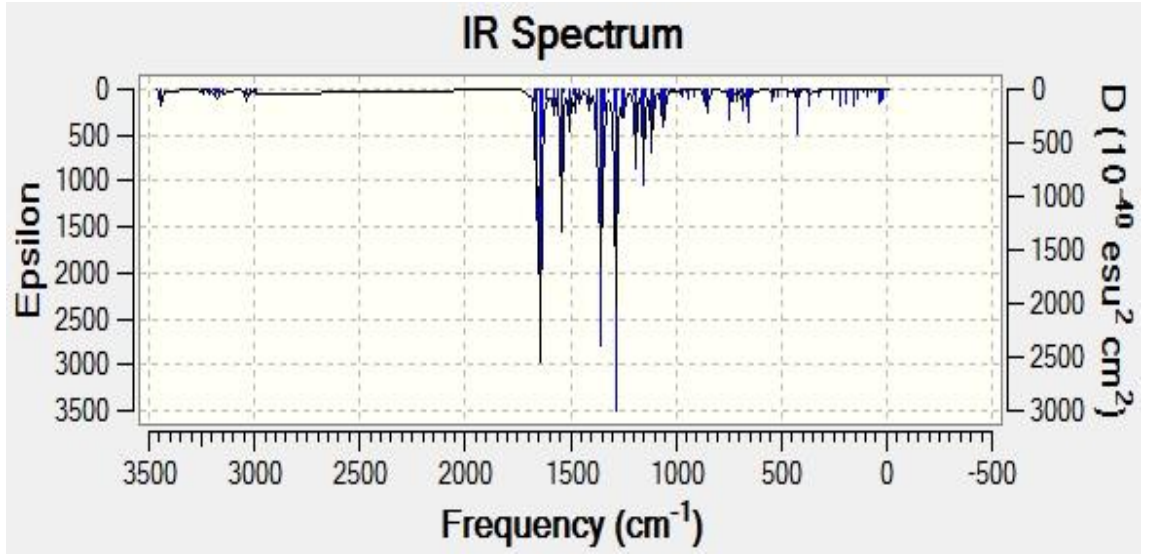
**Ek 20.** Molekül (2f2)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



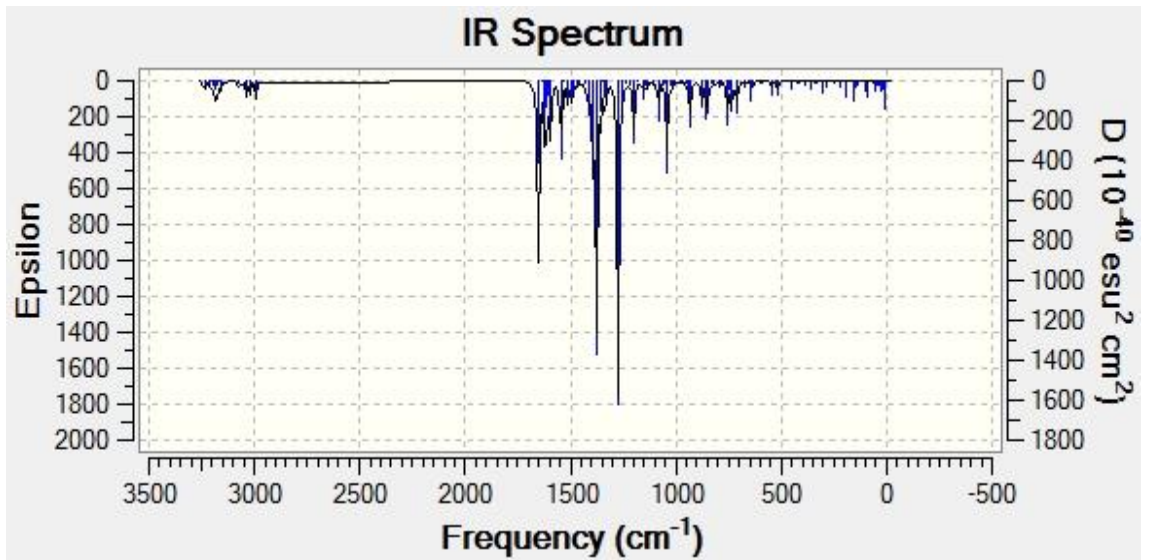
**Ek 21.** Molekül (2g1)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



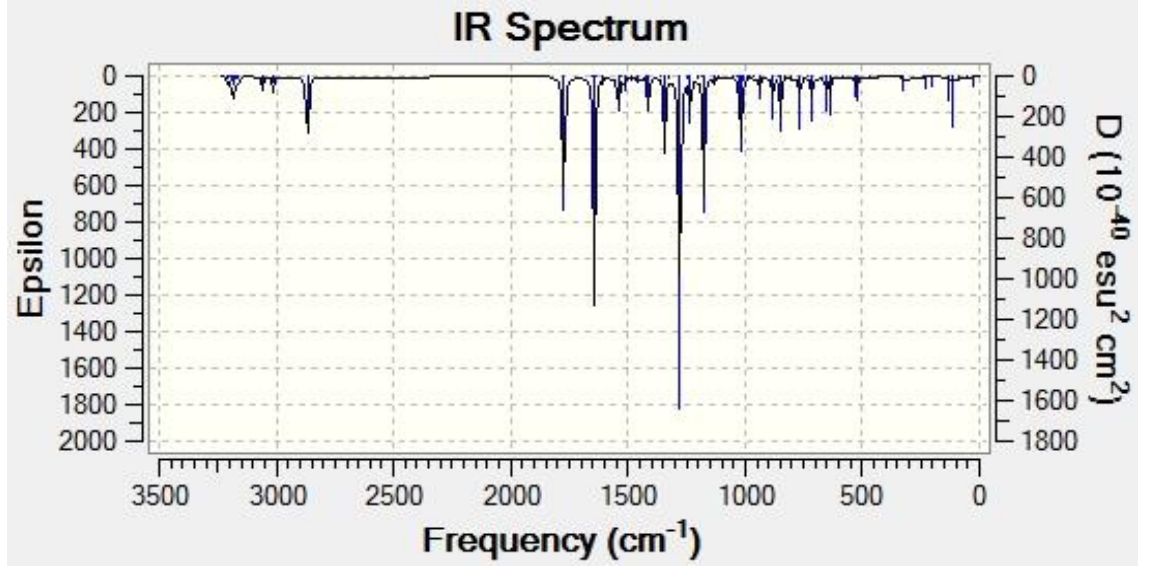
**Ek 22.** Molekül (2g2)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



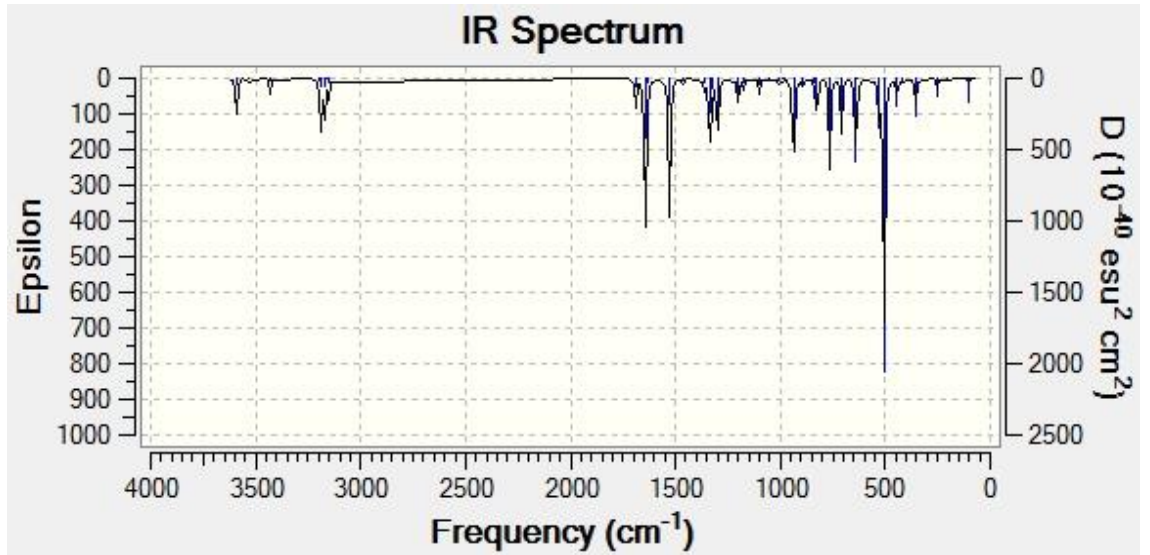
**Ek 23.** Molekül (2h1)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



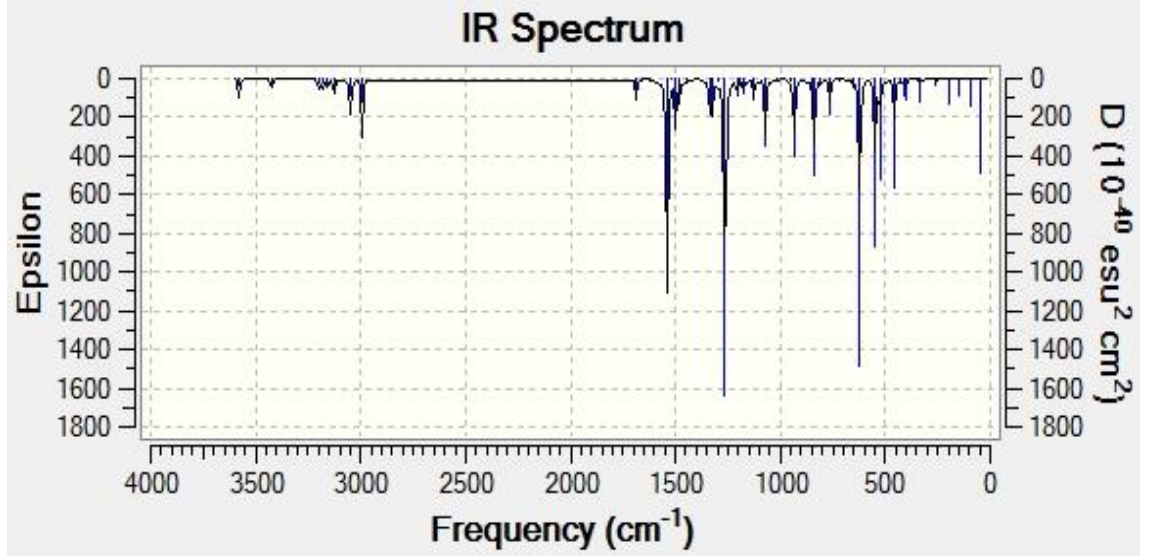
**Ek 24.** Molekül (2h2)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



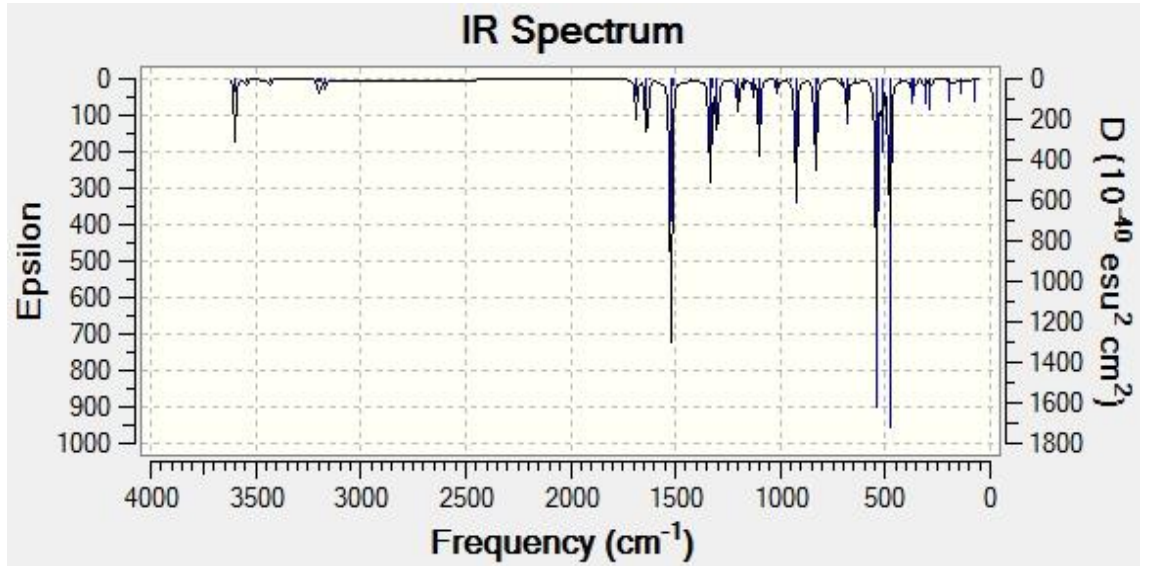
**Ek 25.** Molekül (3)'in Vakum Fazı IR Spektrumu



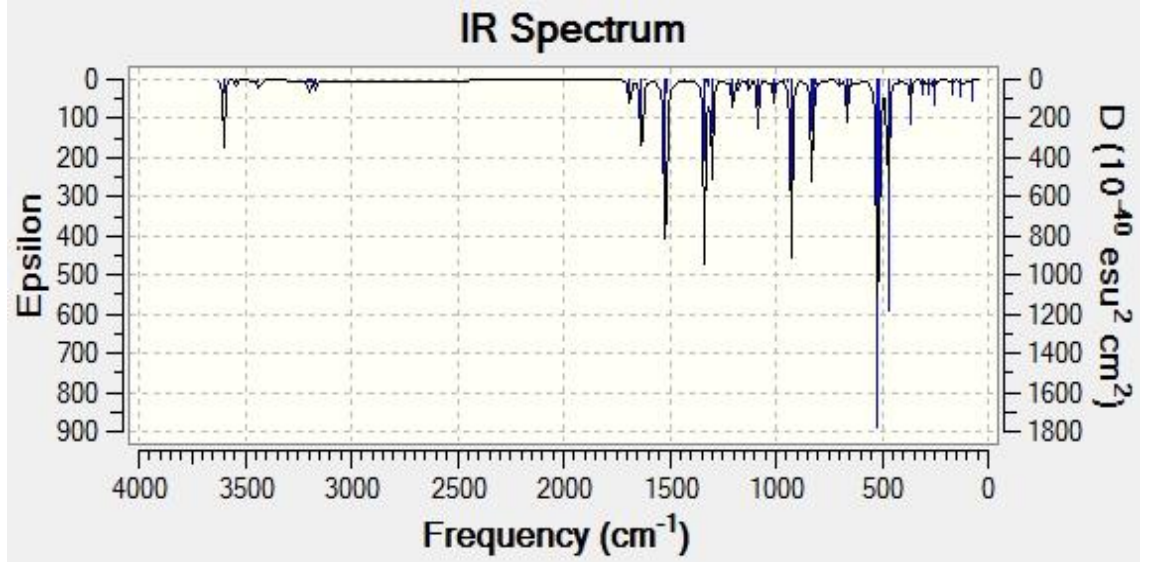
**Ek 26.** Molekül (1a)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



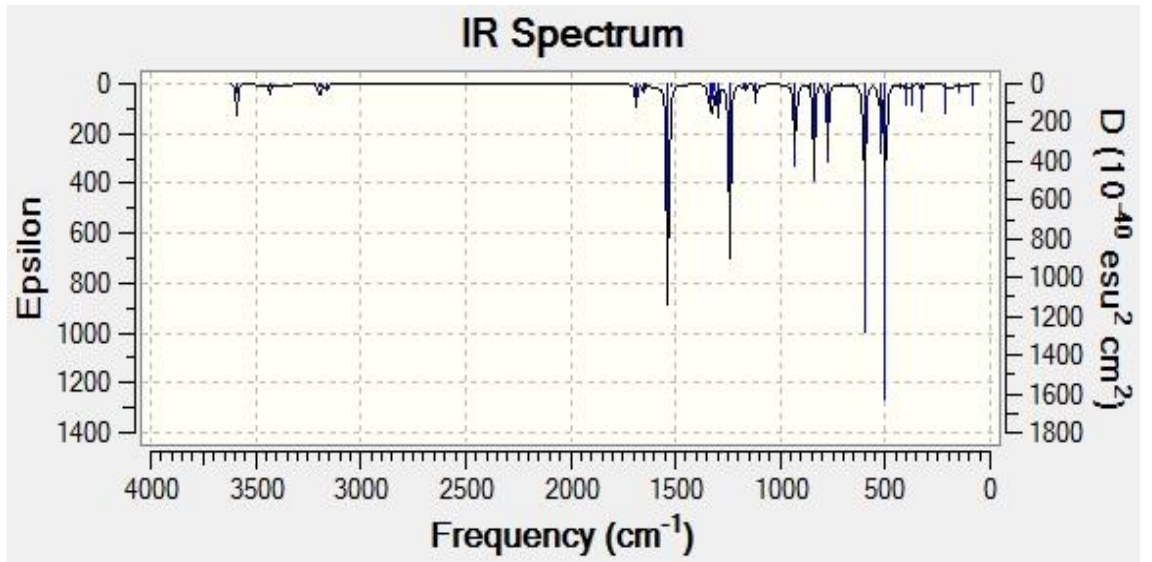
**Ek 27.** Molekül (1b)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



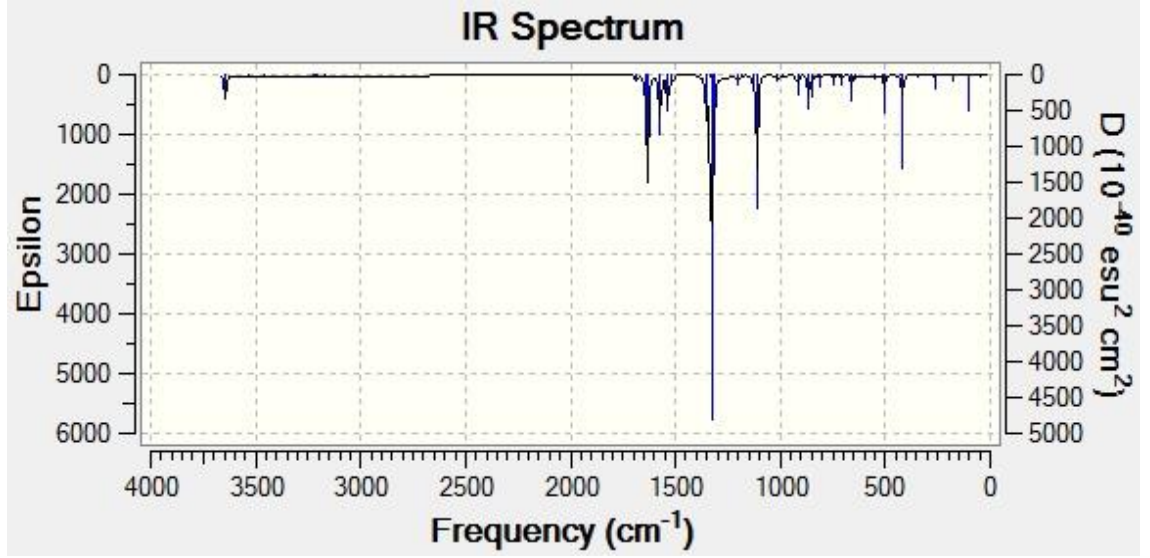
**Ek 28.** Molekül (1c)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



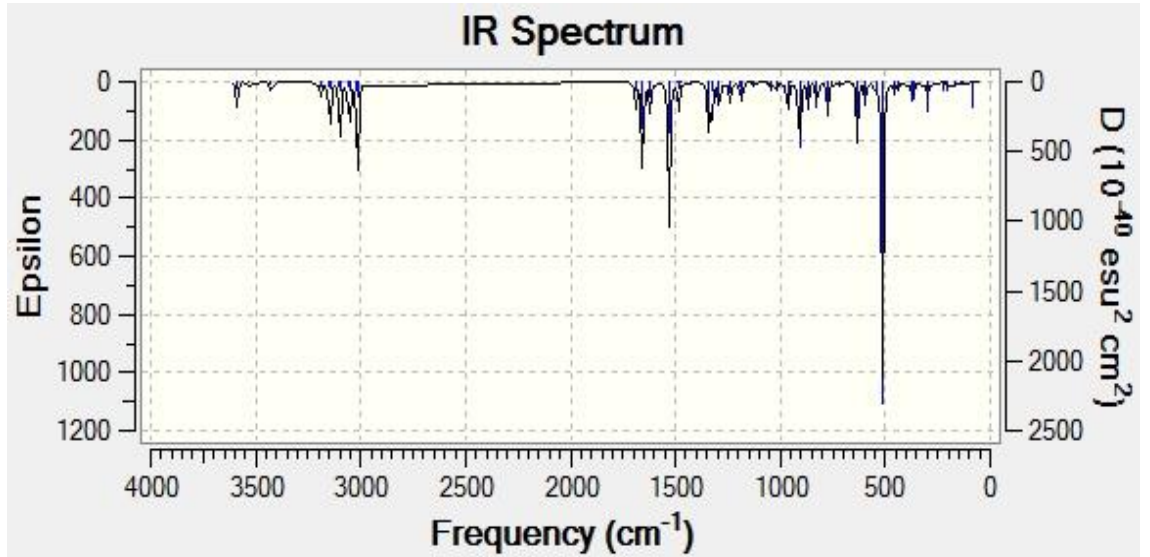
**Ek 29.** Molekül (1d)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



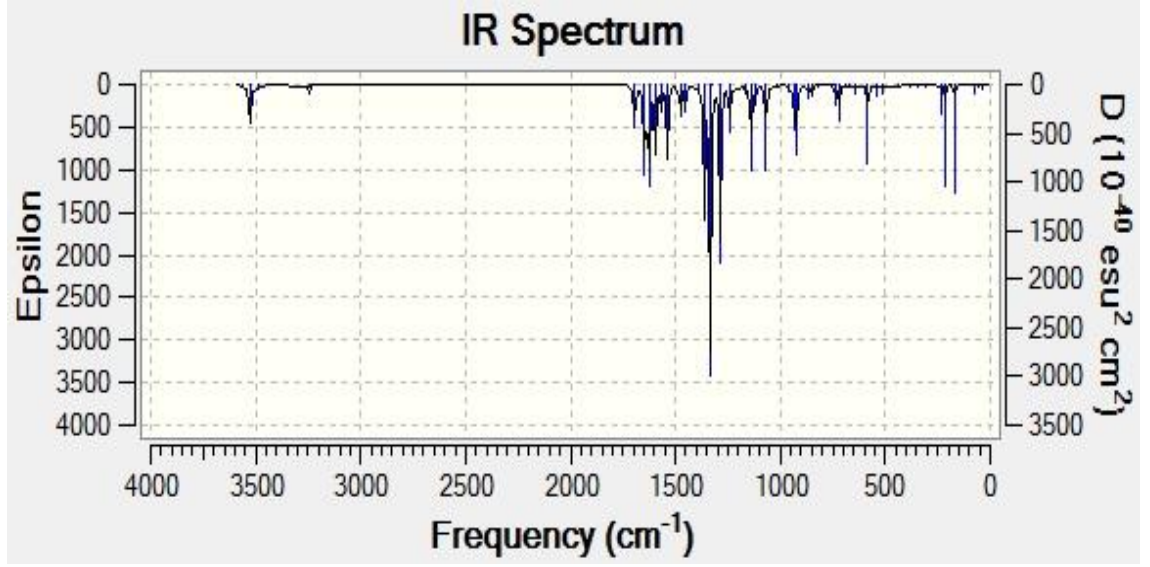
**Ek 30.** Molekül (1e)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



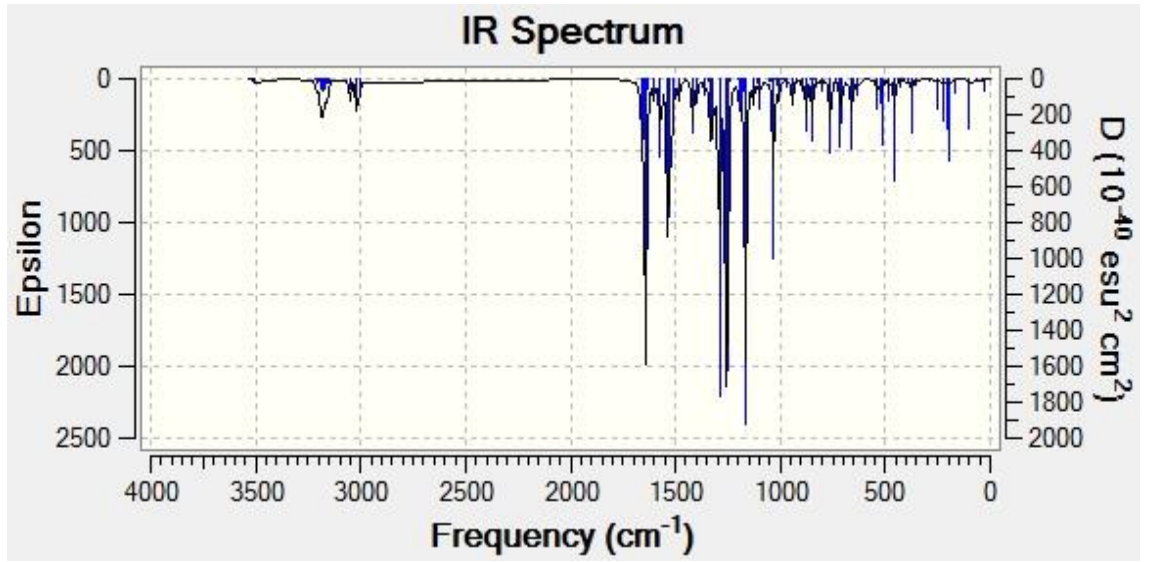
**Ek 31.** Molekül (1f)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



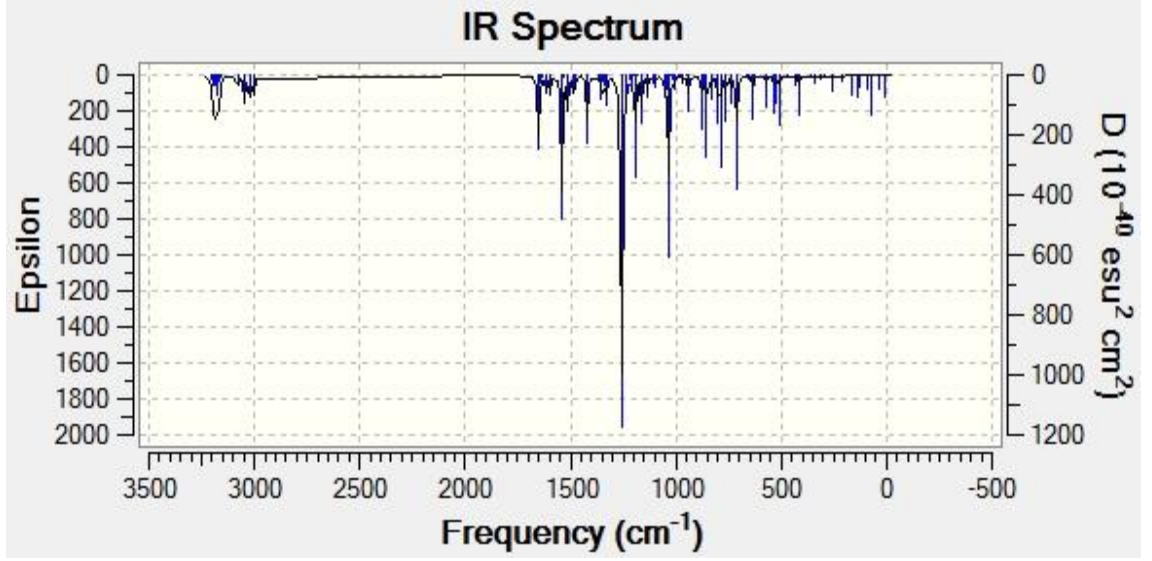
**Ek 32.** Molekül (1g)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



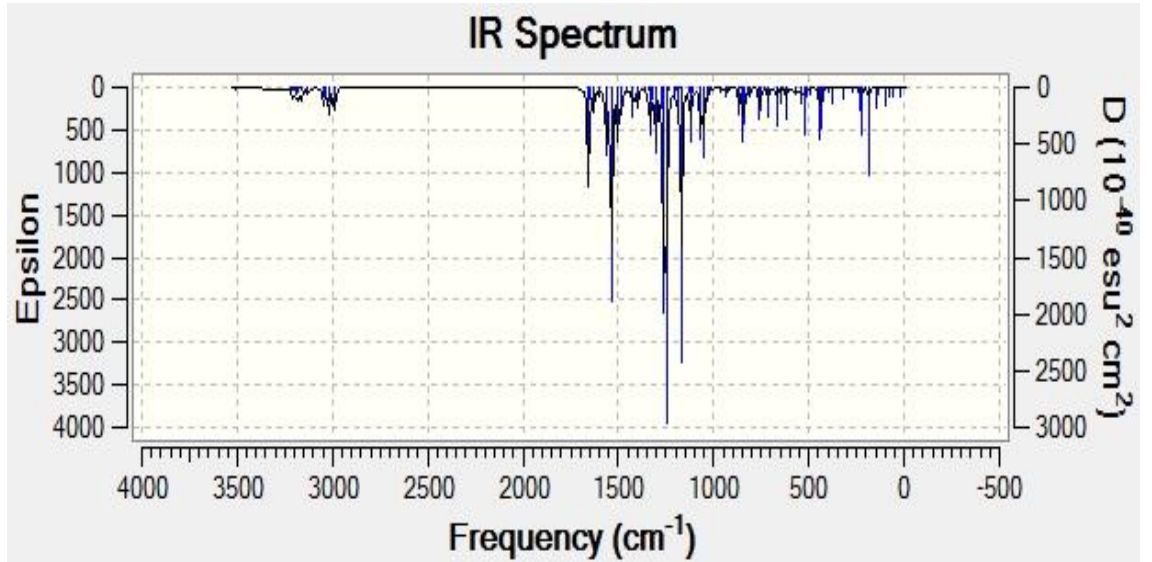
**Ek 33.** Molekül (1h)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



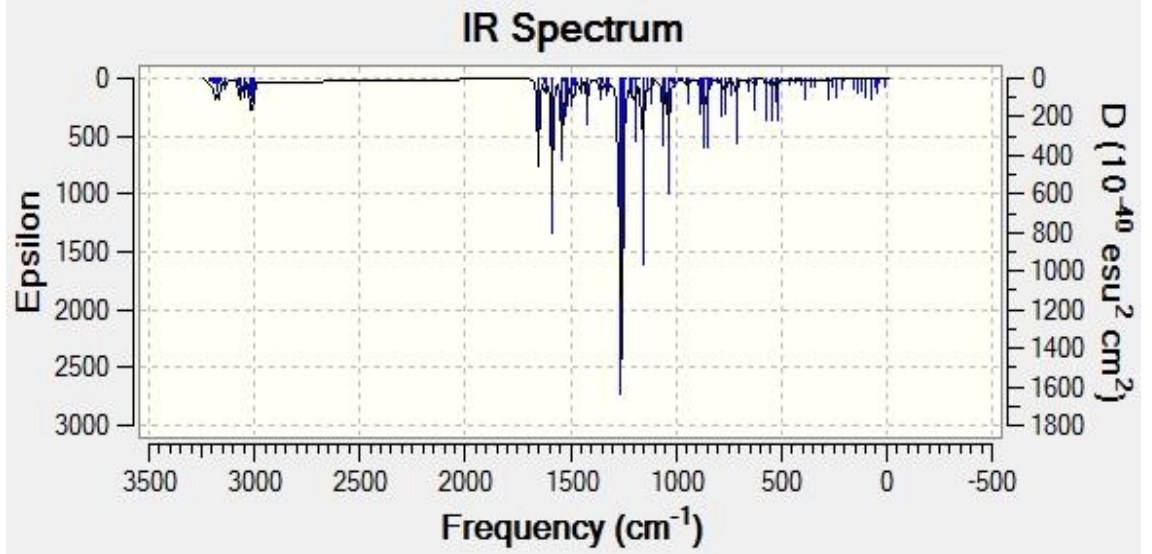
**Ek 34.** Molekül (2a1)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



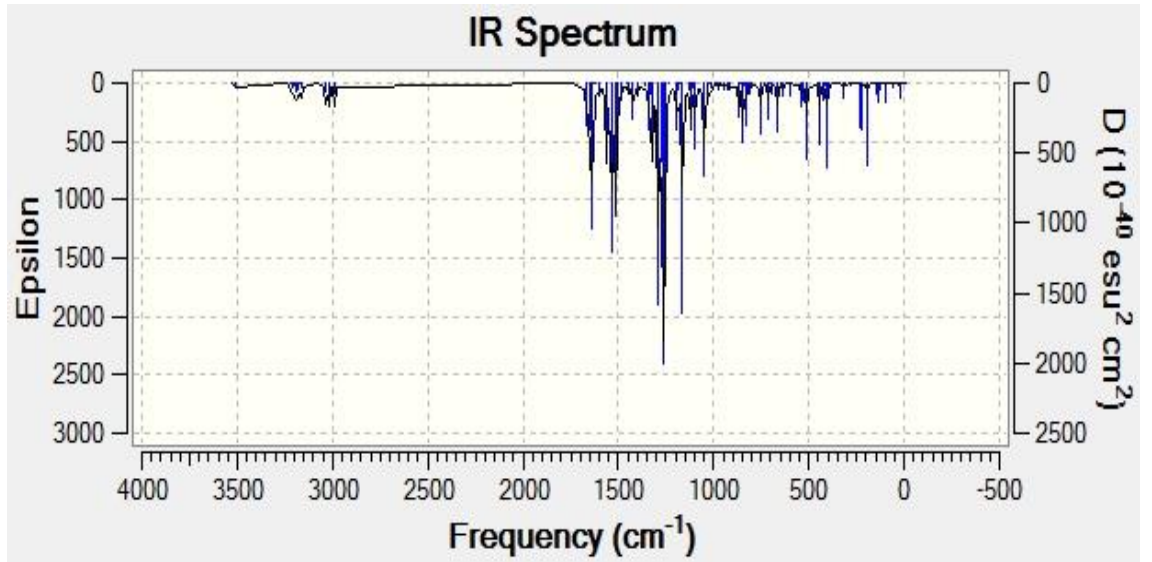
**Ek 35.** Molekül (2a2)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



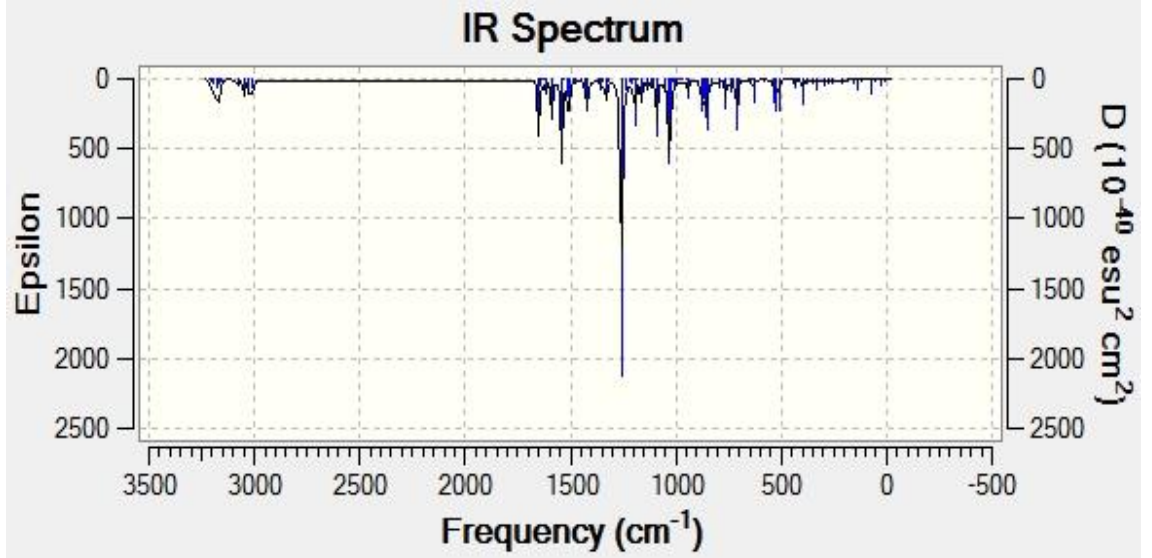
**Ek 36.** Molekül (2b1)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



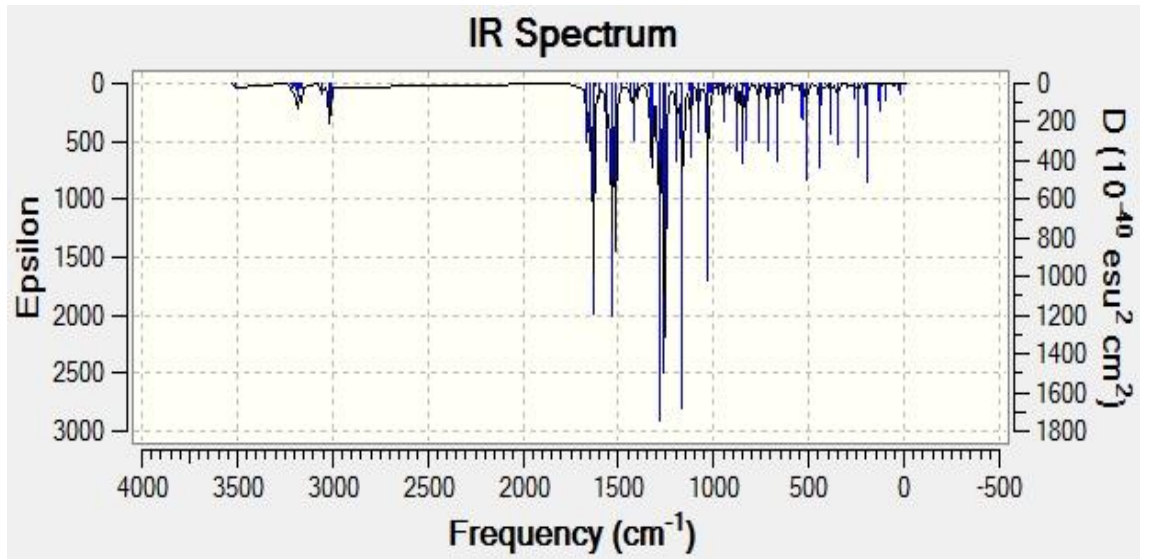
**Ek 37.** Molekül (2b2)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



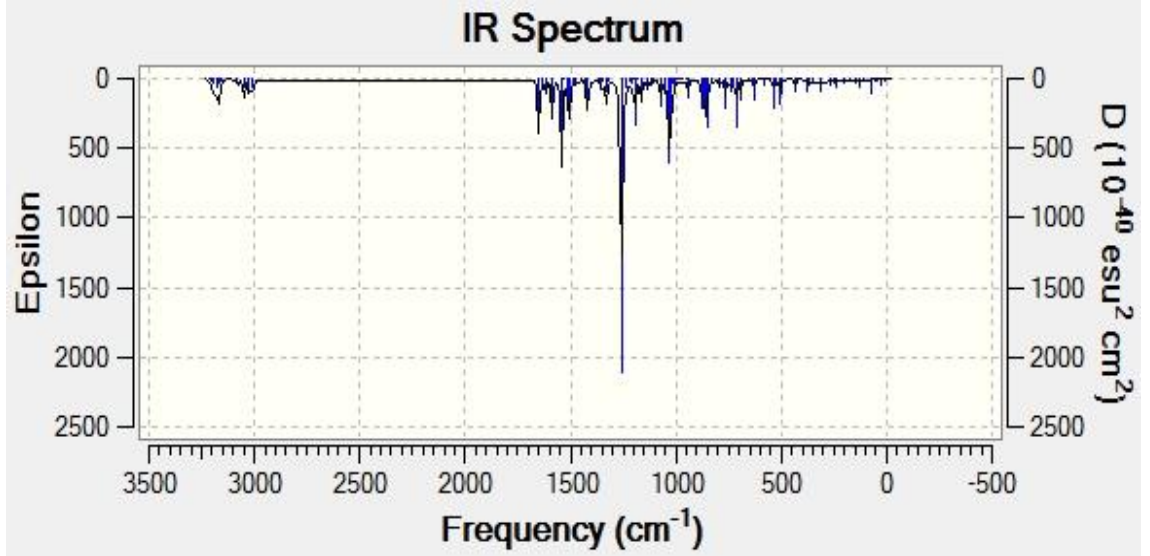
**Ek 38.** Molekül (2c1)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



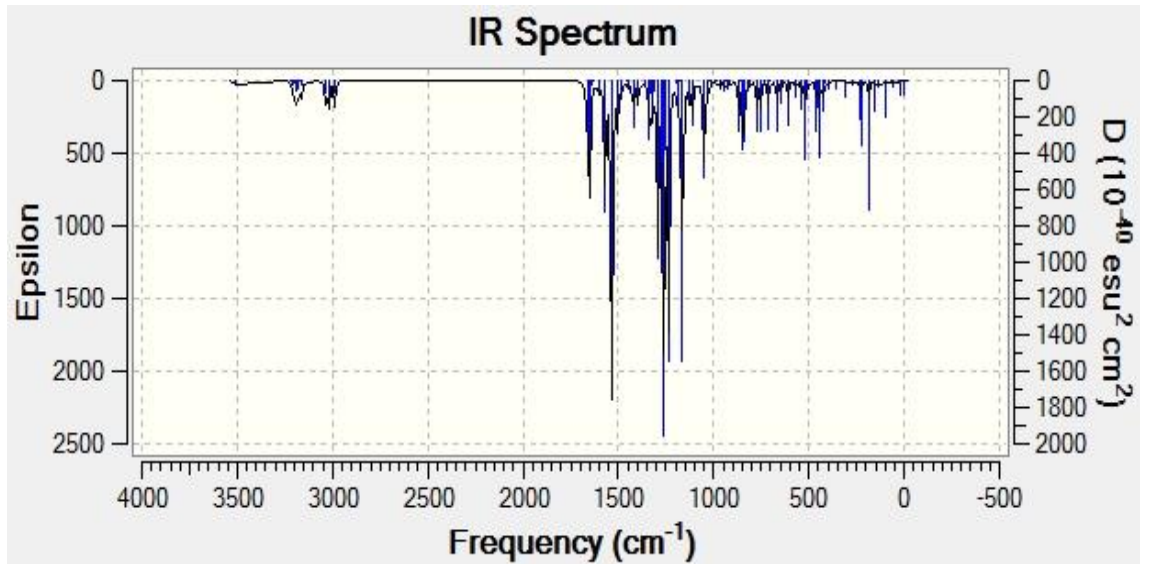
**Ek 39.** Molekül (2c2)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



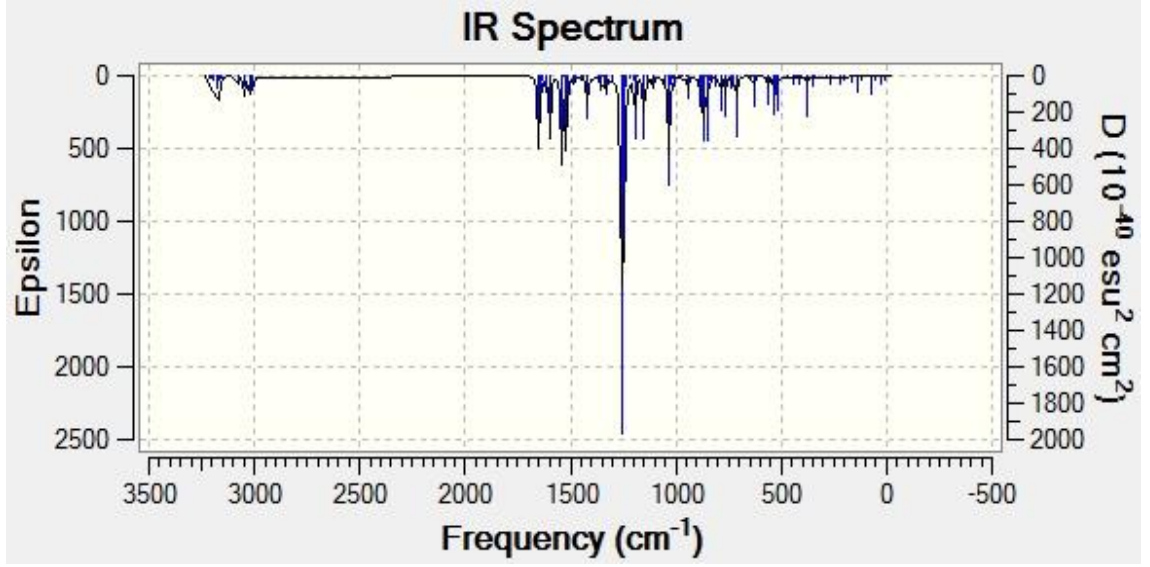
**Ek 40.** Molekül (2d1)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



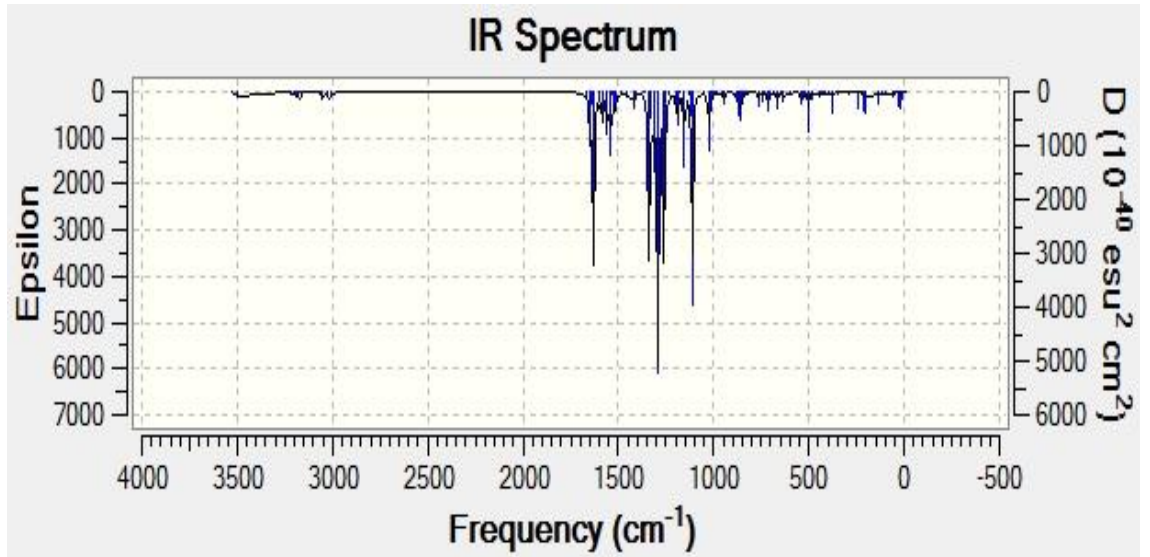
**Ek 41.** Molekül(2d2)'in IR Spektrumu



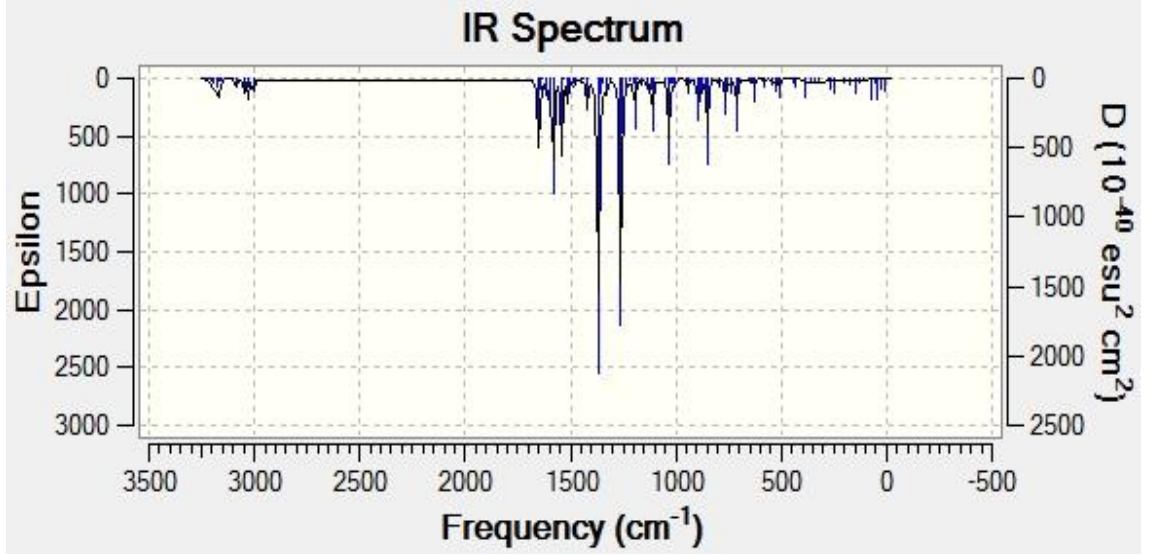
**Ek 42.** Molekül (2e1)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



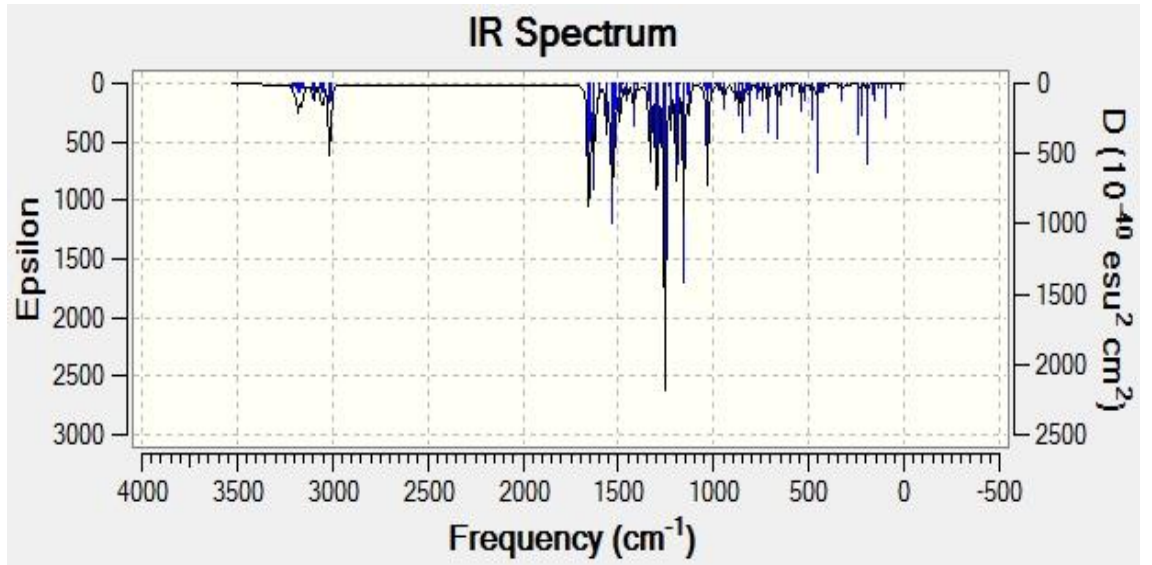
**Ek 43.** Molekül (2e2)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



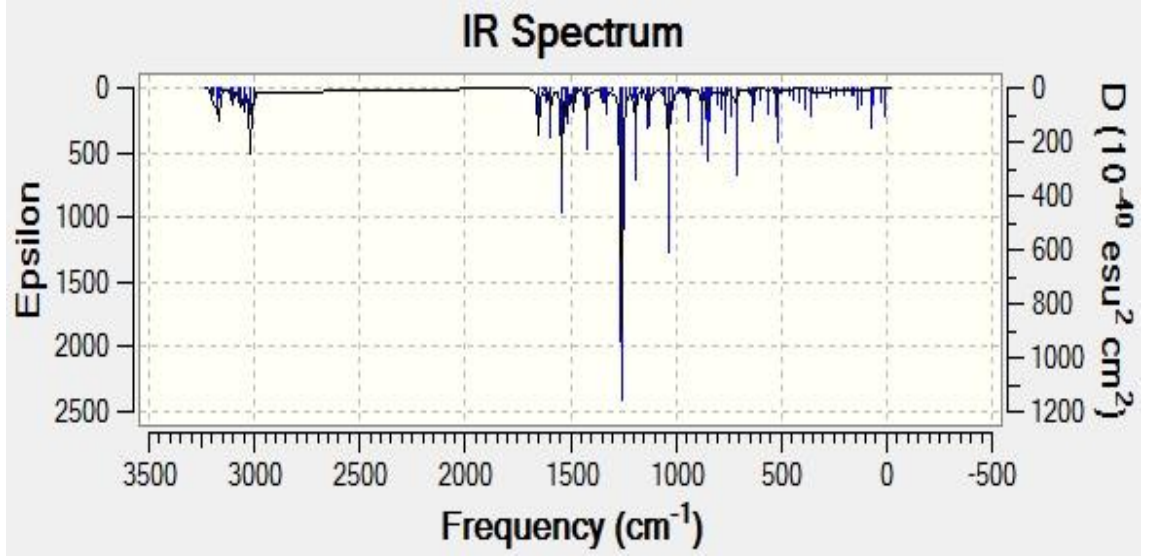
**Ek 44.** Molekül (2f1)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



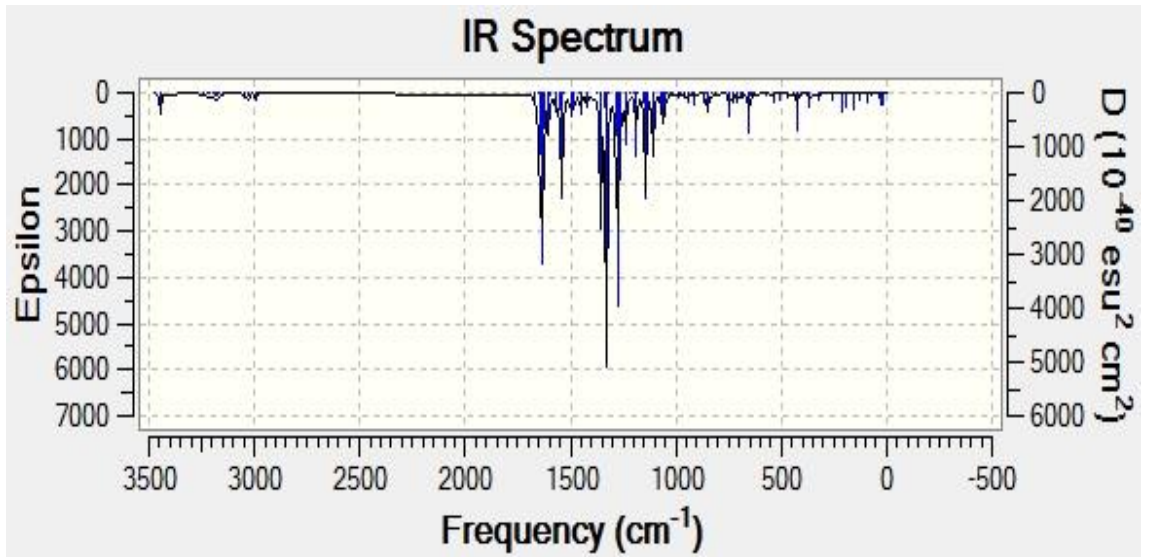
**Ek 45.** Molekül (2f2)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



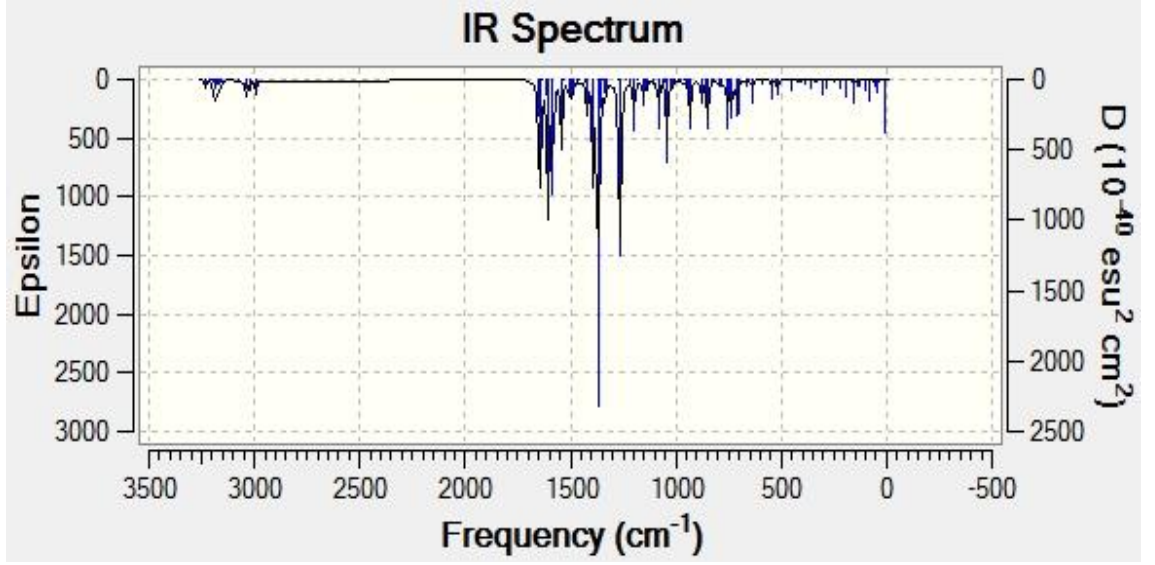
**Ek 46.** Molekül (2g1)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



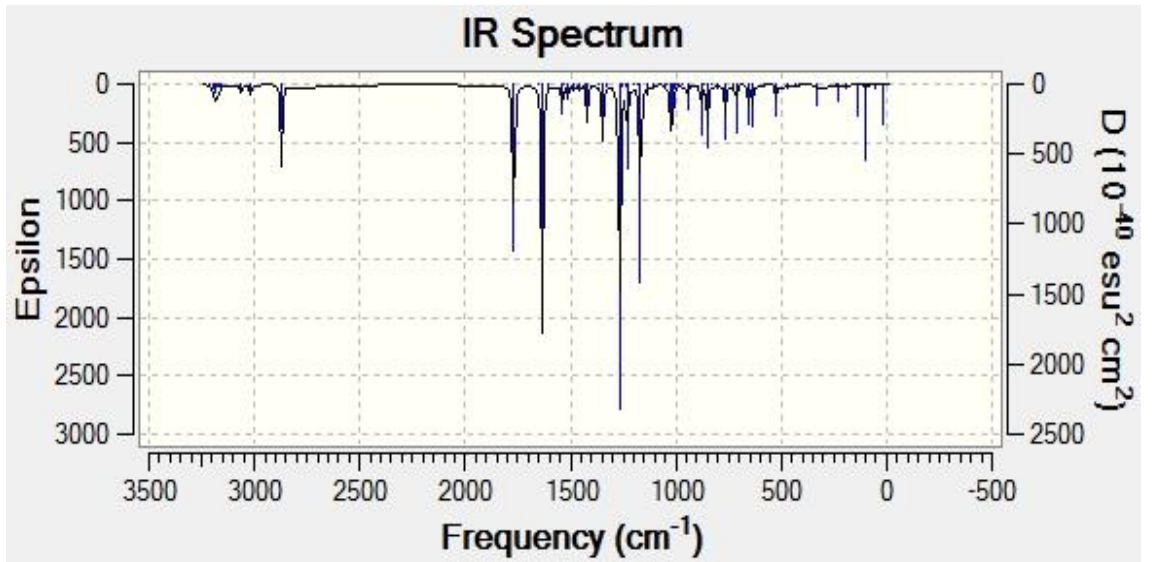
**Ek 47.** Molekül (2g2)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



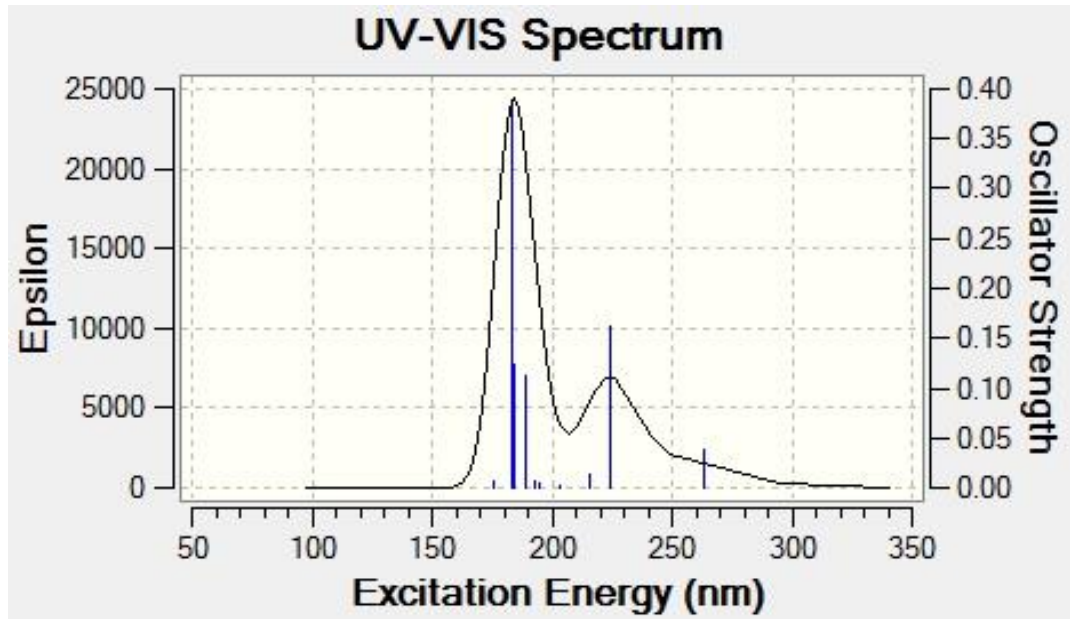
**Ek 48.** Molekül (2h1)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



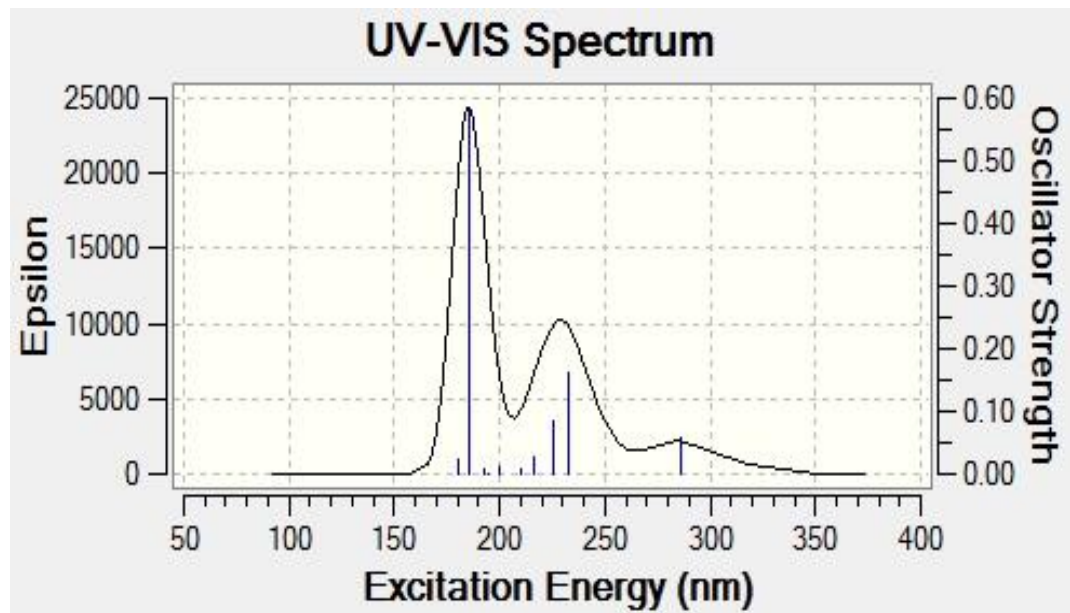
**Ek 49.** Molekül (2h2)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



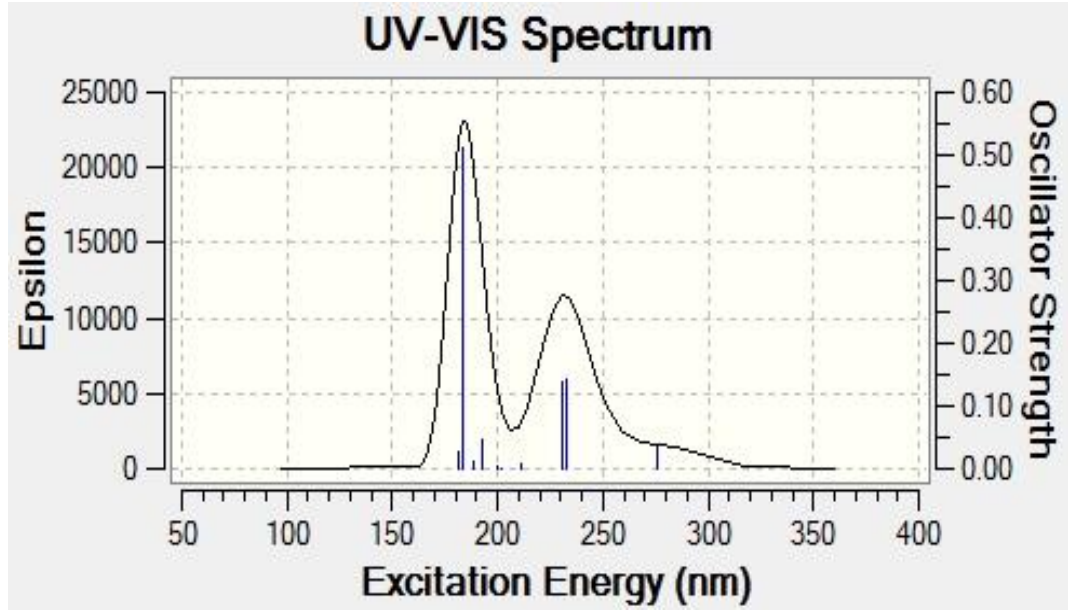
**Ek 50.** Molekül (3)'in Çözücü Fazı IR Spektrumu



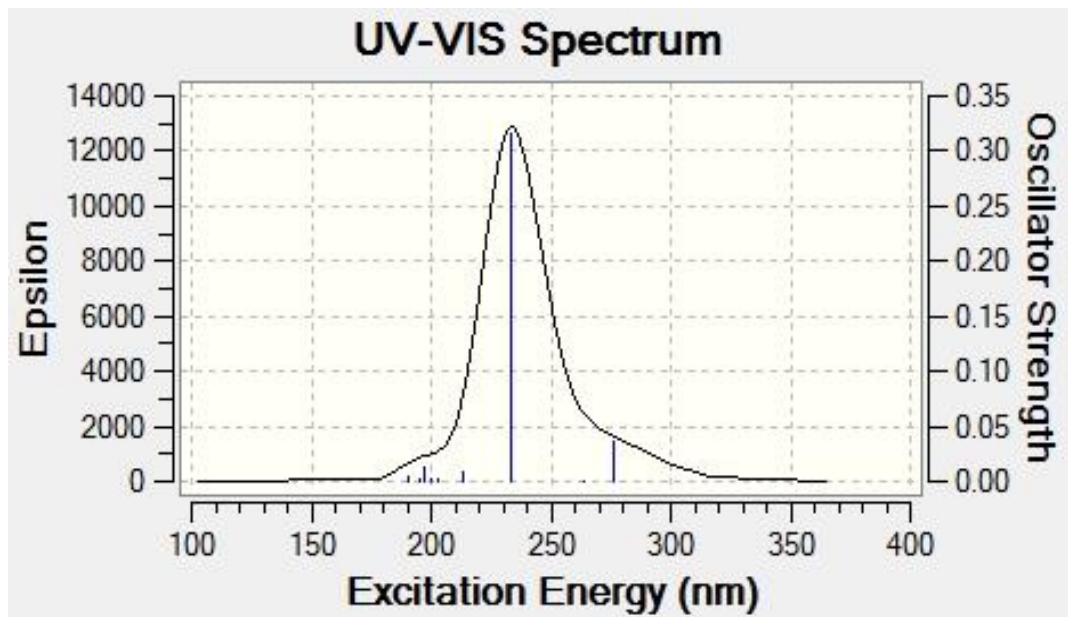
**Ek 51.** Molekül (1a)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



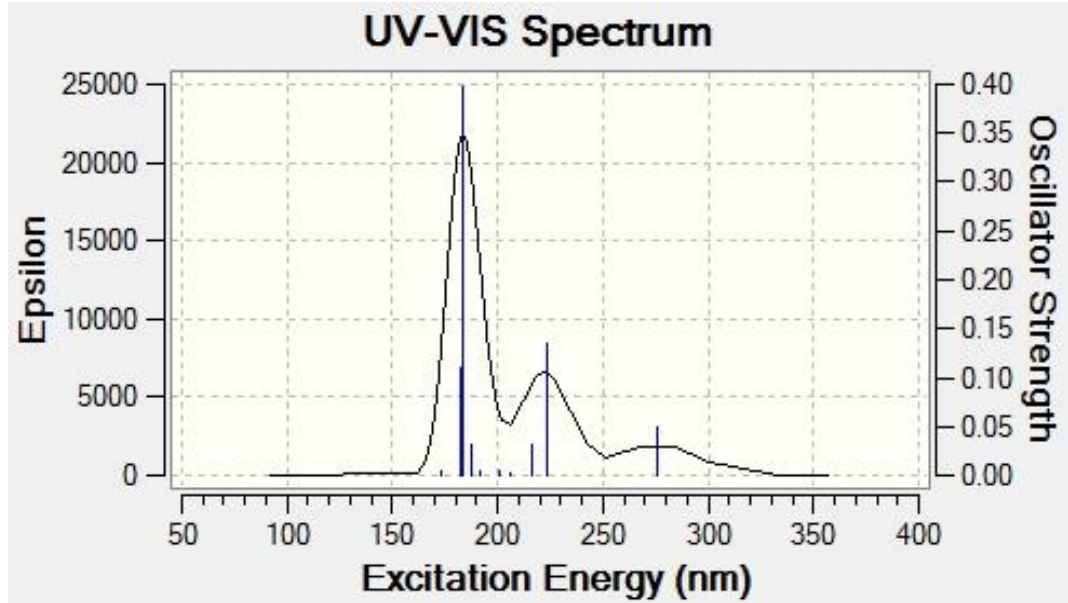
**Ek 52.** Molekül (1b)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



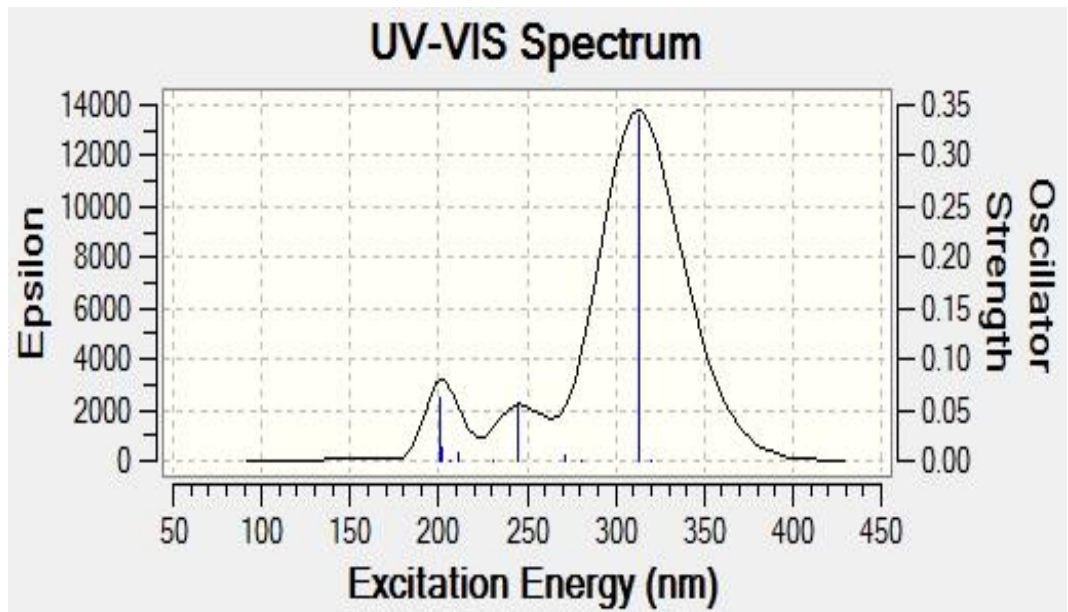
**Ek 53.** Molekül (1c)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



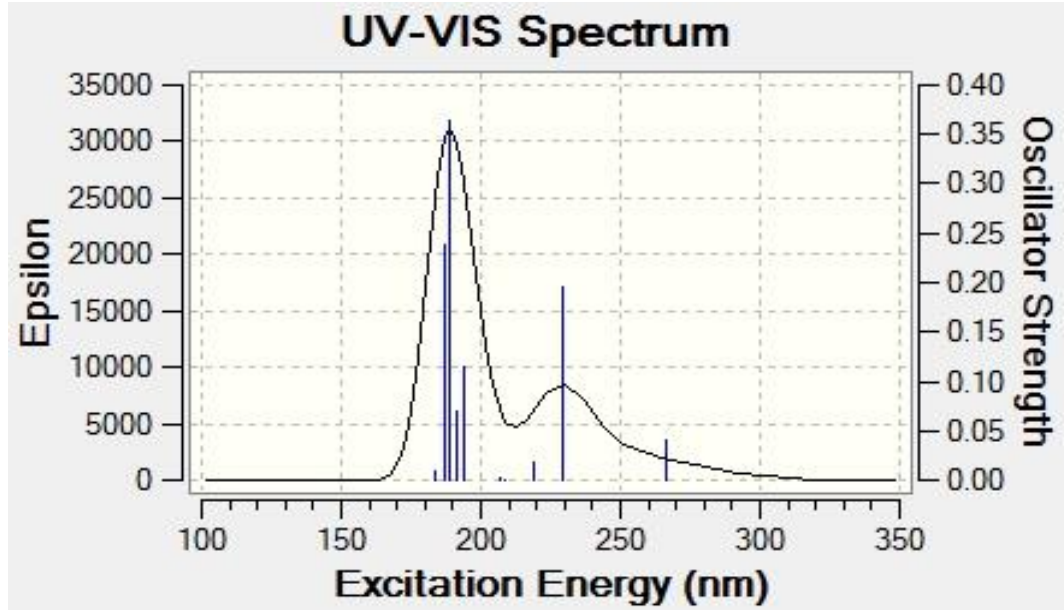
**Ek 54** Molekül (1d)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



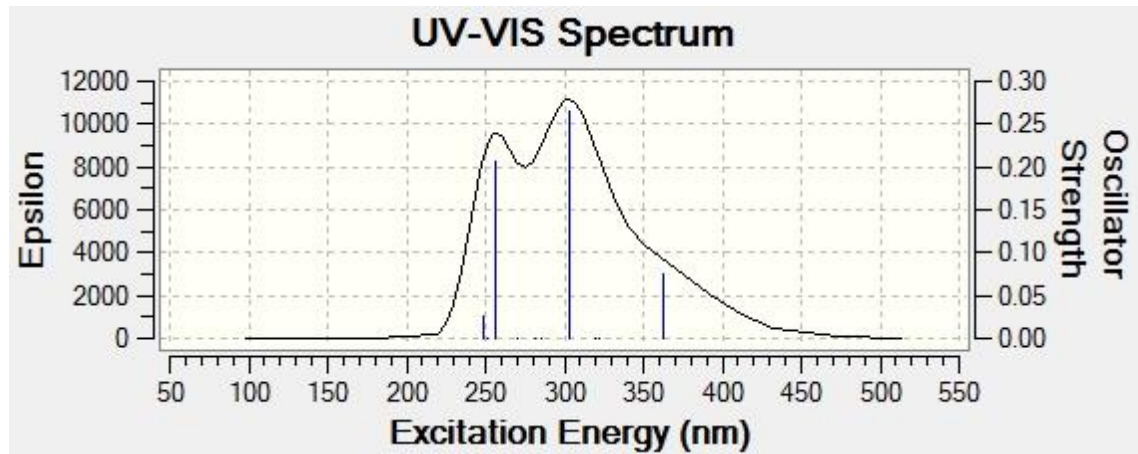
**Ek 55** Molekül (1e)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



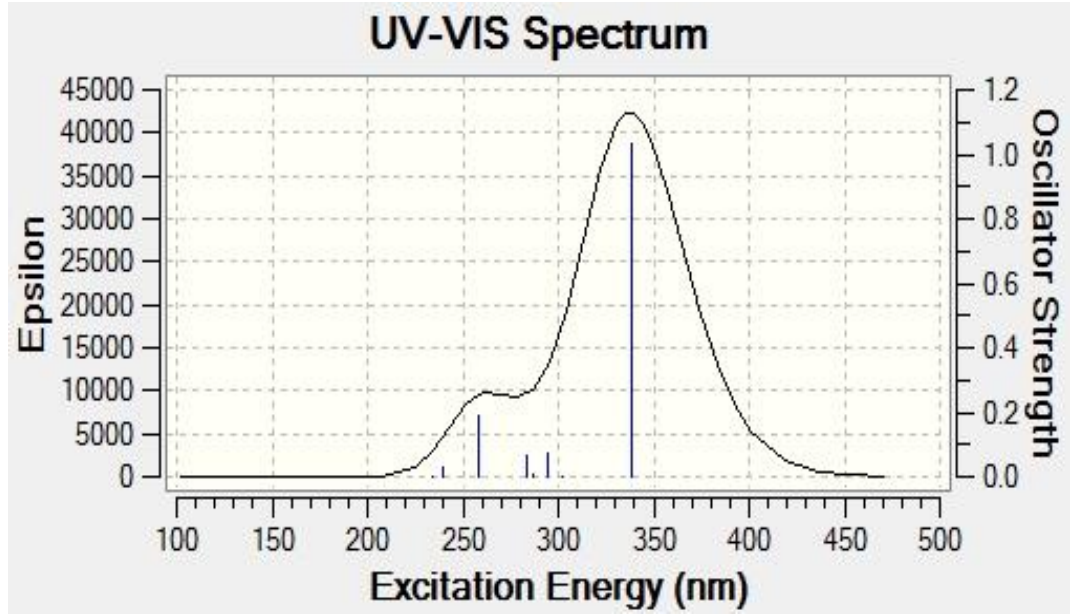
**Ek 56.** Molekül (1f)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



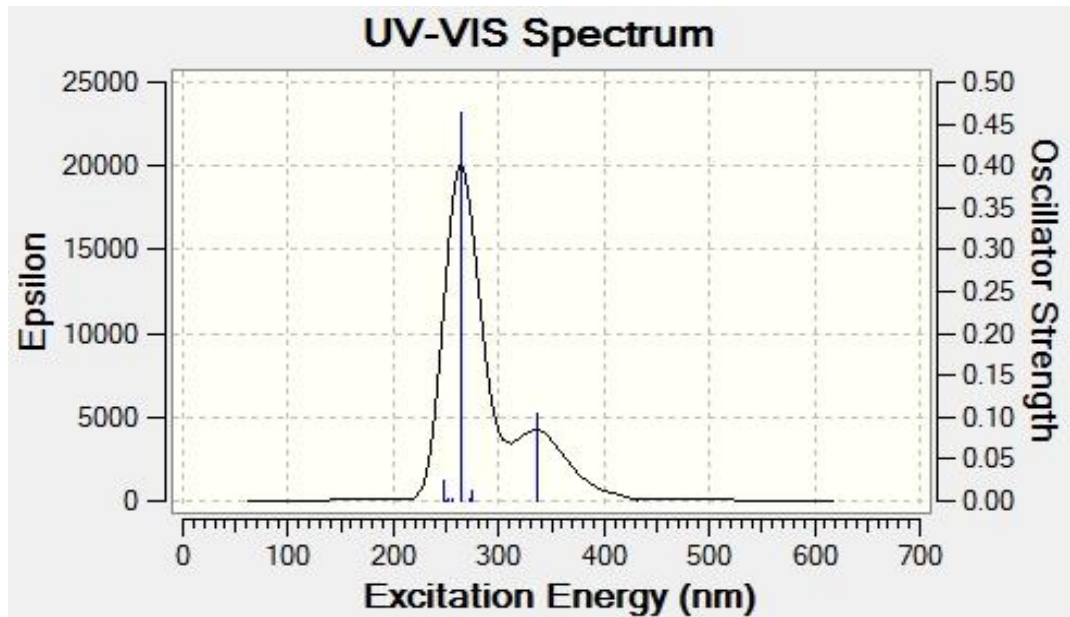
**Ek 57.** Molekül (1g)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



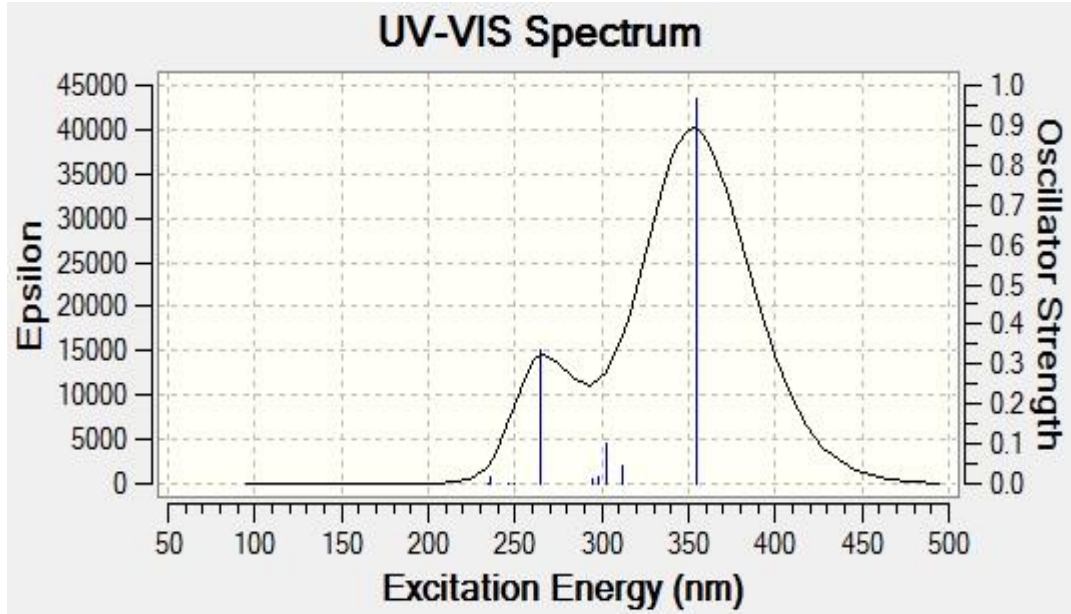
**Ek 58.** Molekül (1h)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



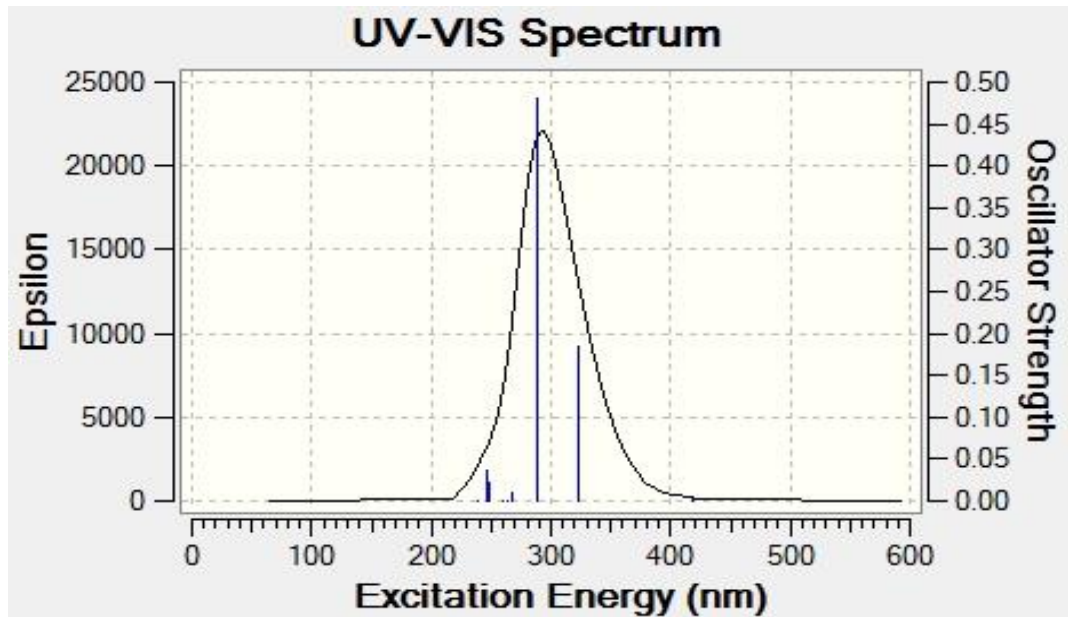
**Ek 59.** Molekül (2a1)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



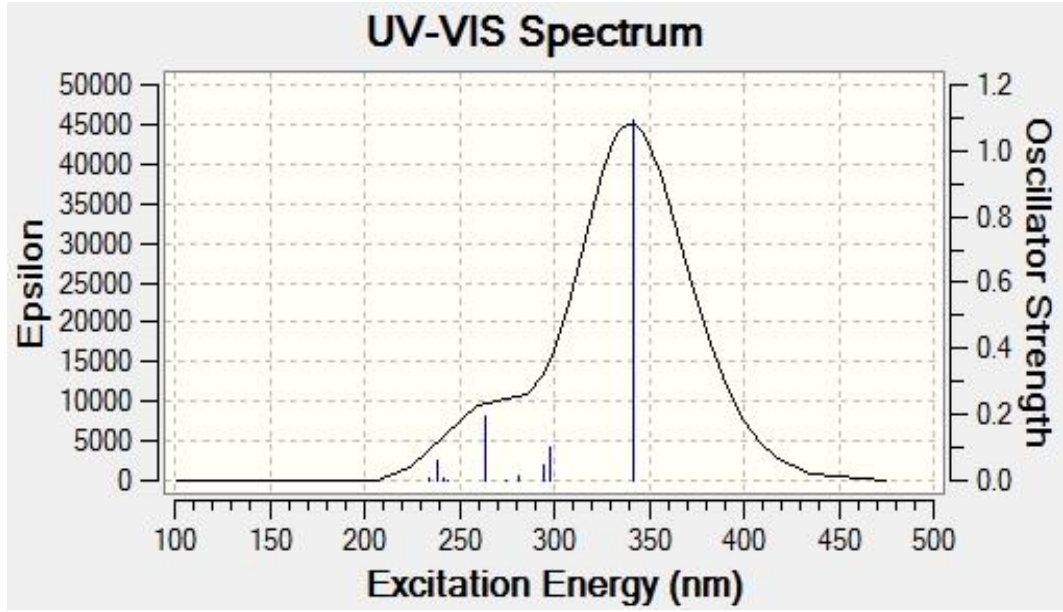
**Ek 60.** Molekül (2a2)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



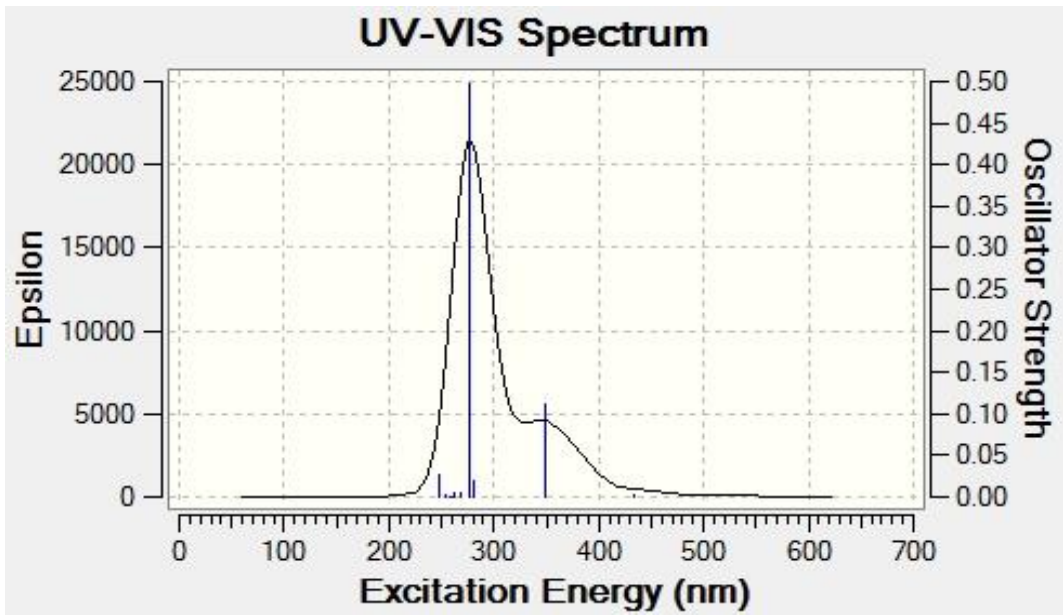
**Ek 61.** Molekül (2b1)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



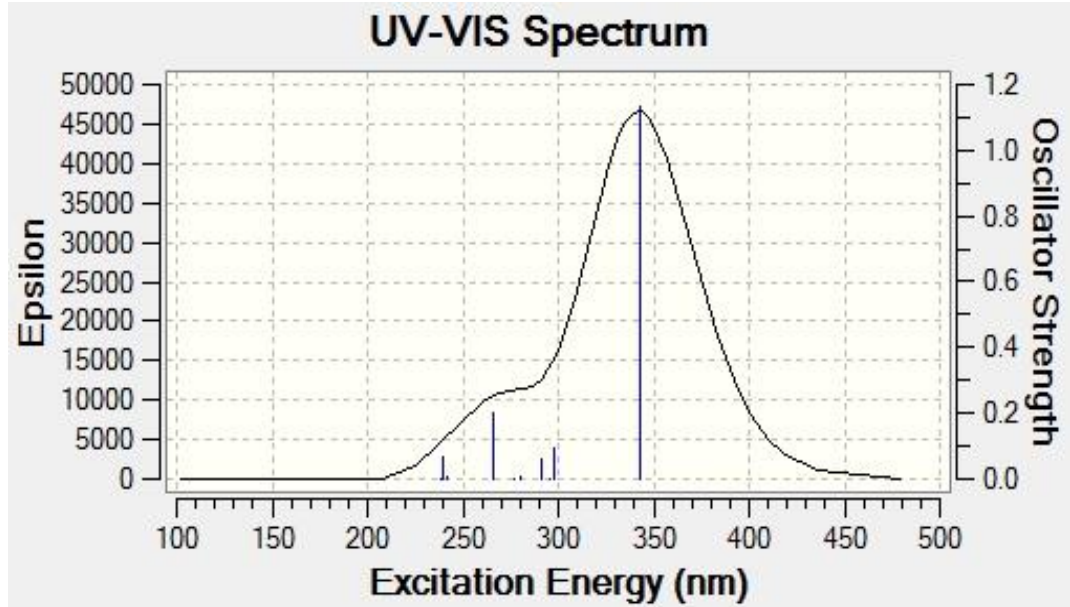
**Ek 62.** Molekül (2b2)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



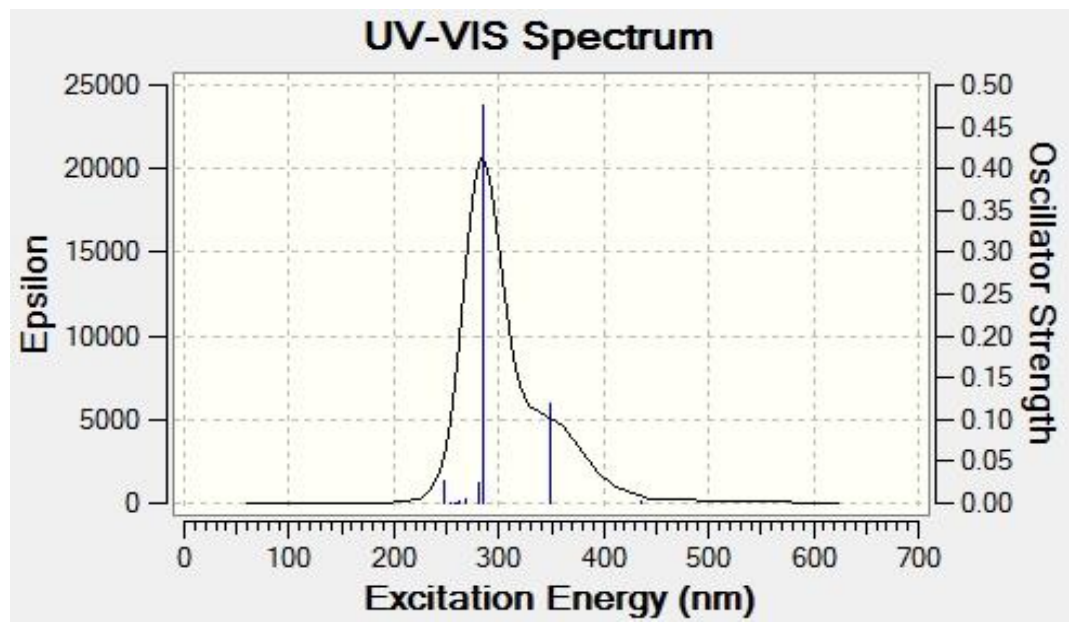
**Ek 63.** Molekül (2c1)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



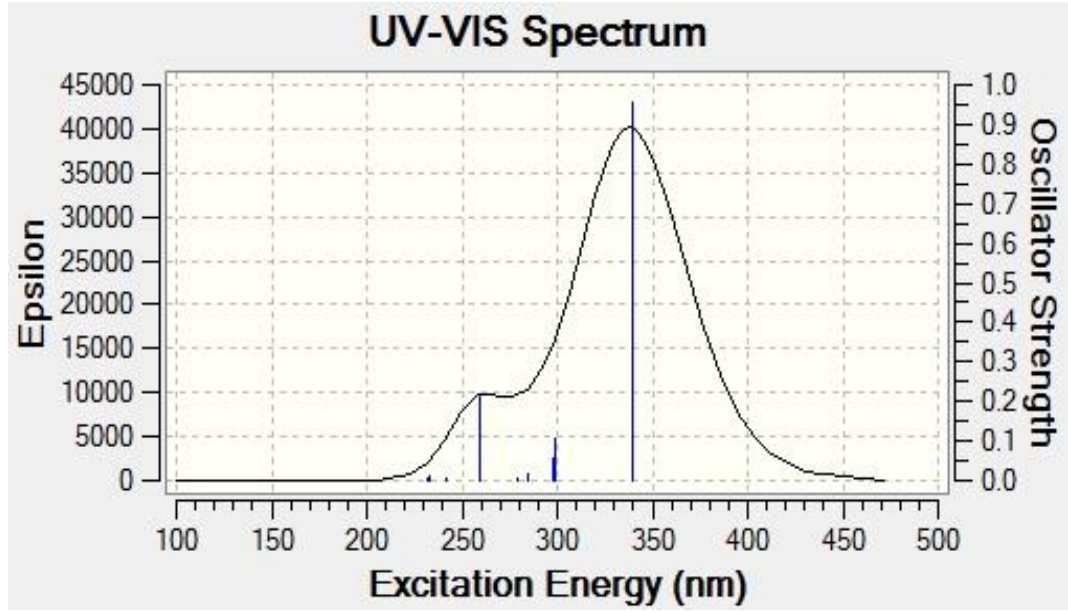
**Ek 64.** Molekül (2c2)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



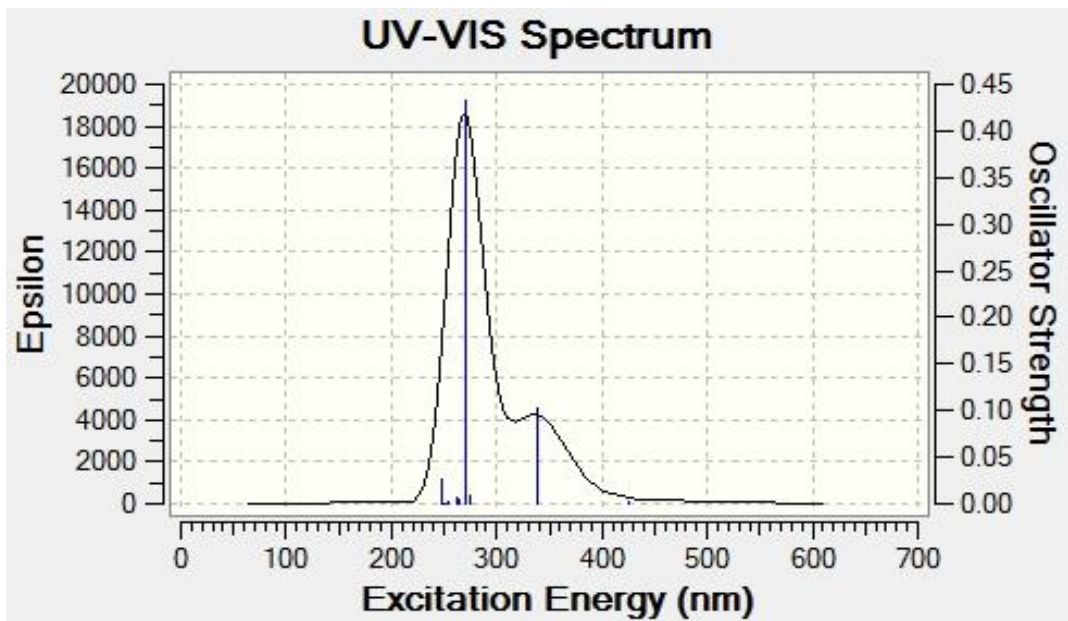
**Ek 65.** Molekül (2d1)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



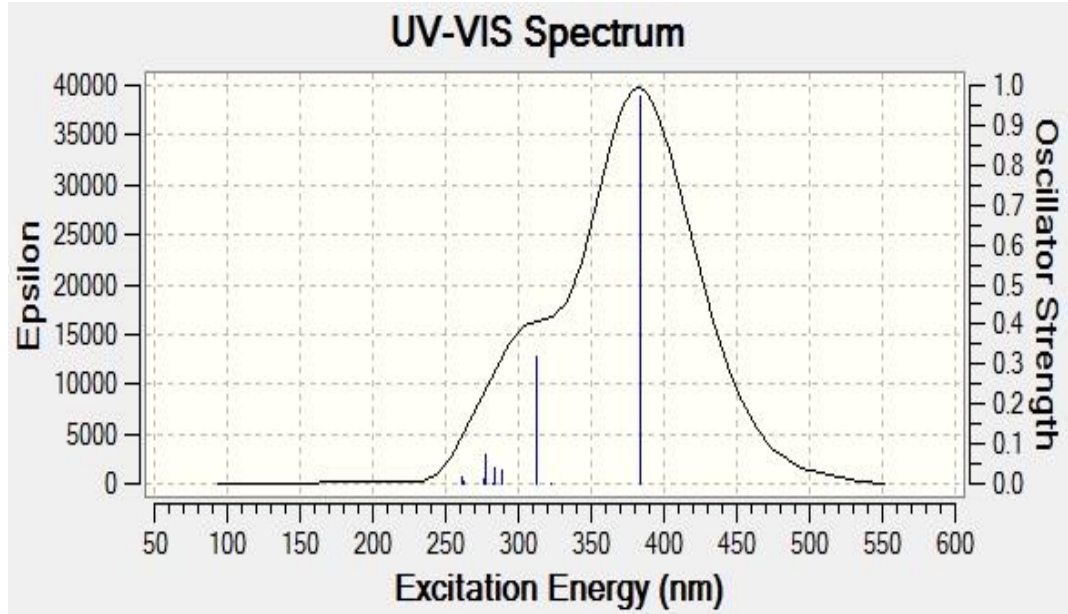
**Ek 66.** Molekül (2d2)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



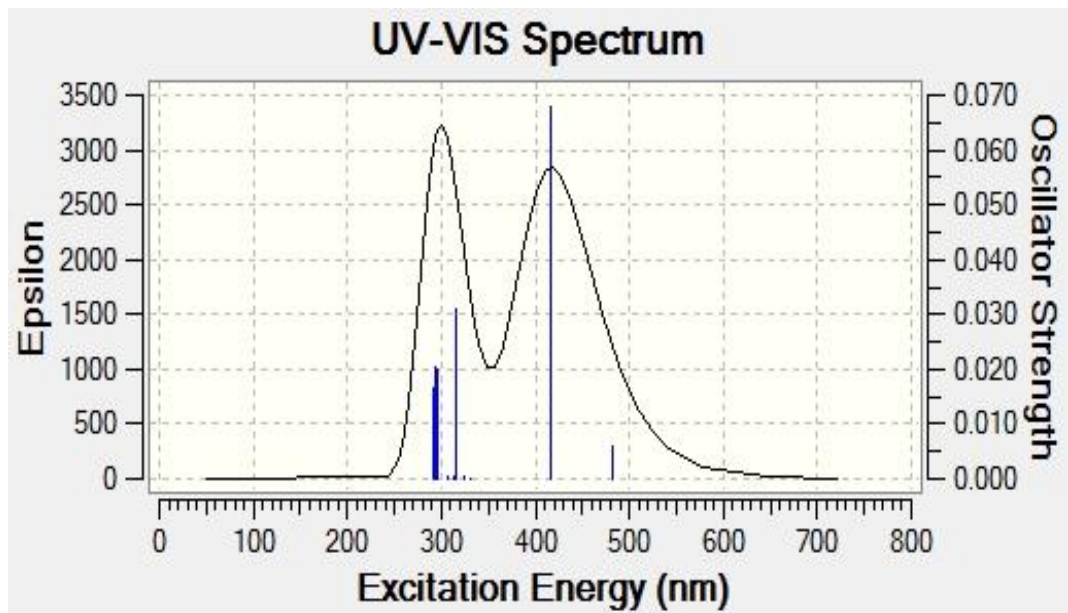
**Ek 67.** Molekül (2e1)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



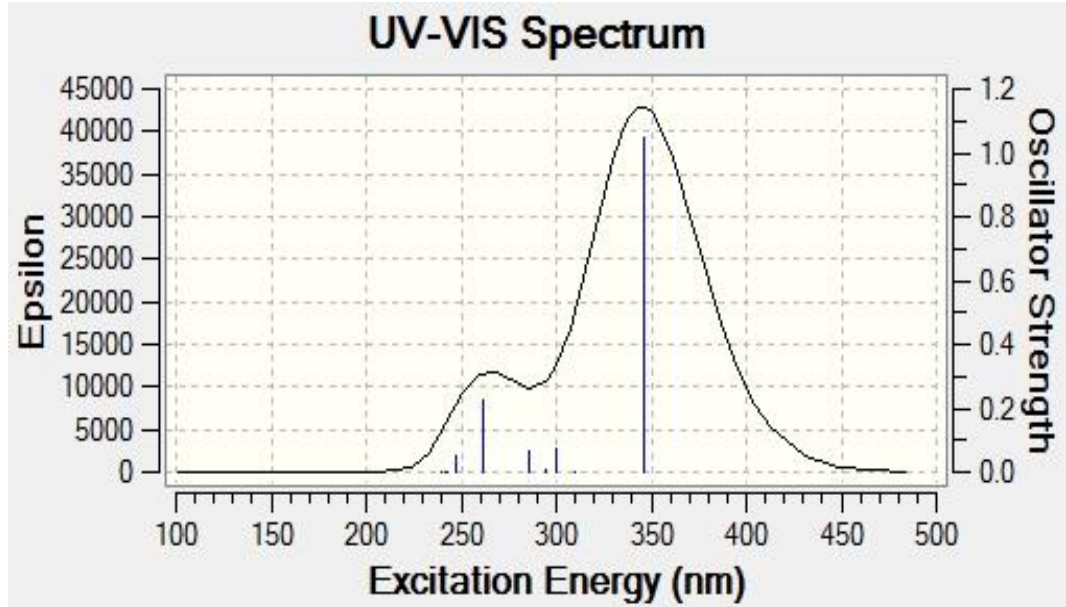
**Ek 68.** Molekül (2e2)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



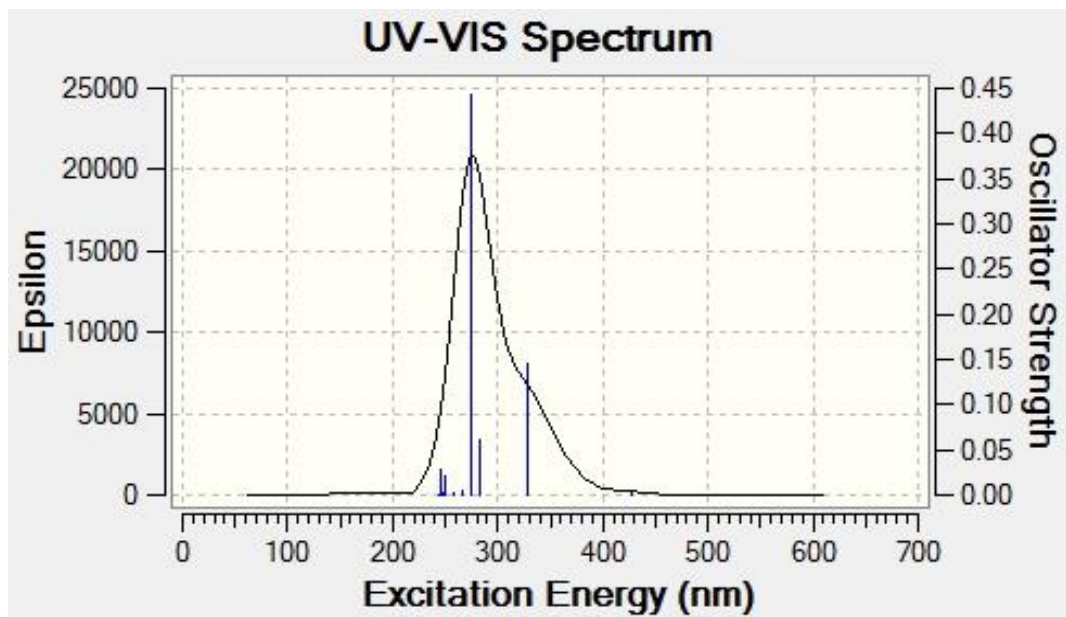
**Ek 69.** Molekül (2f1)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



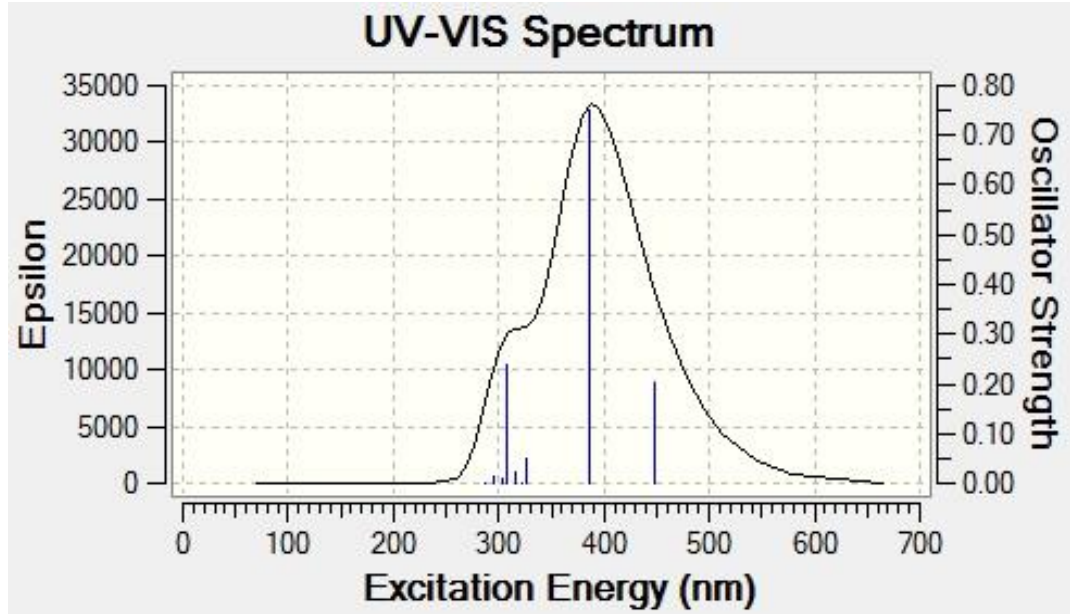
**Ek 70.** Molekül (2f2)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



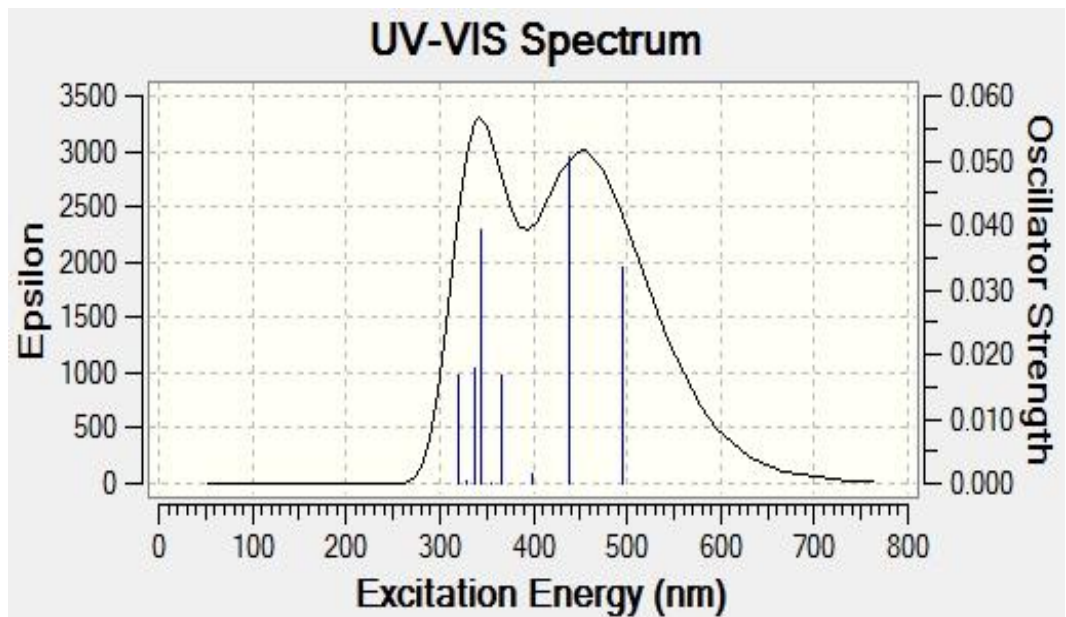
**Ek 71.** Molekül (2g1)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



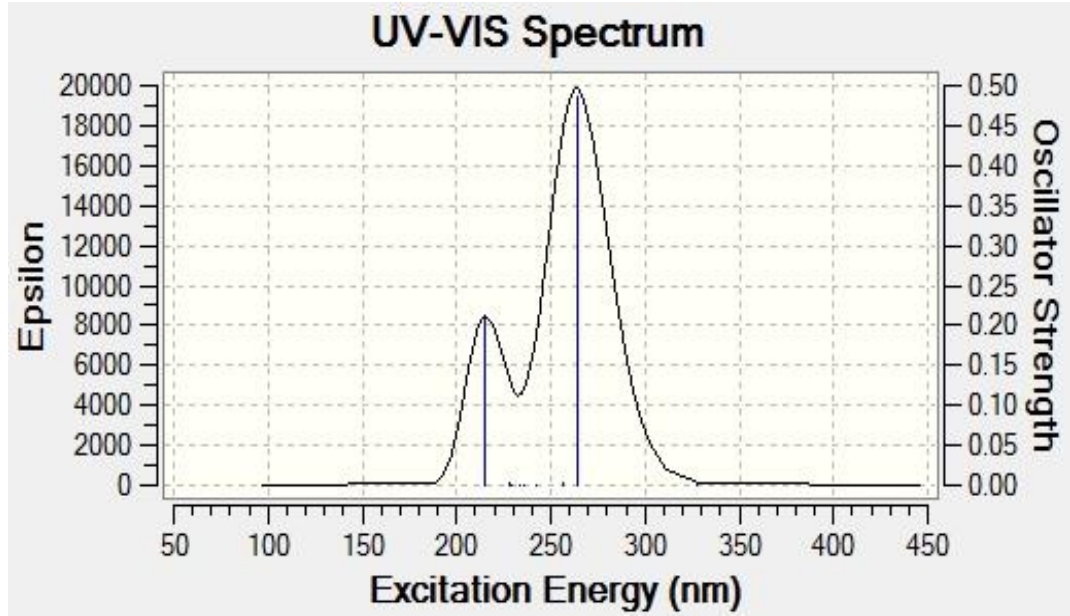
**Ek 72.** Molekül (2g2)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



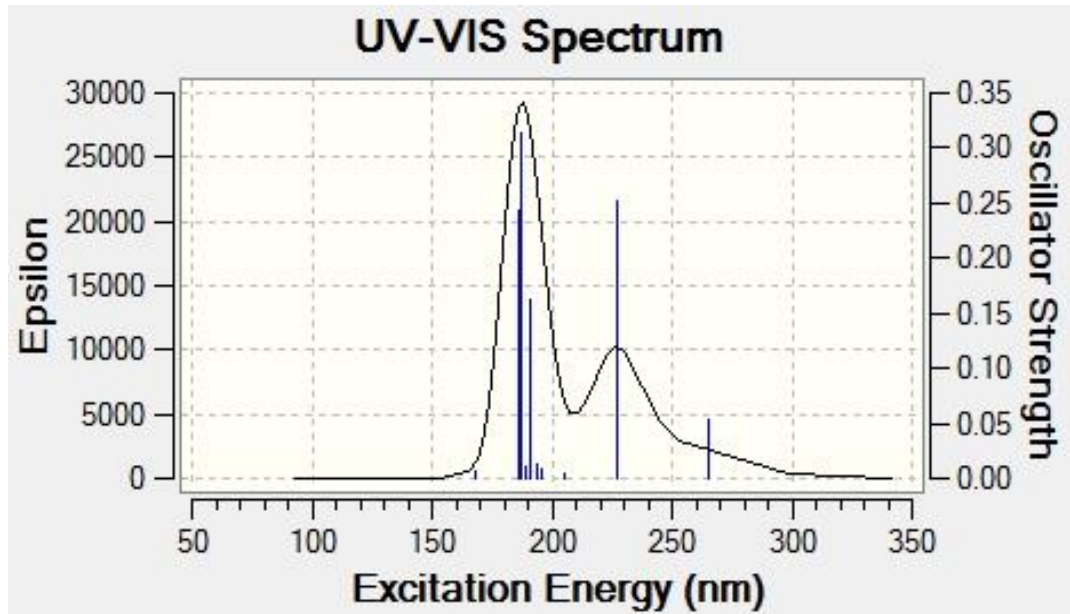
**Ek 73.** Molekül (2h1)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



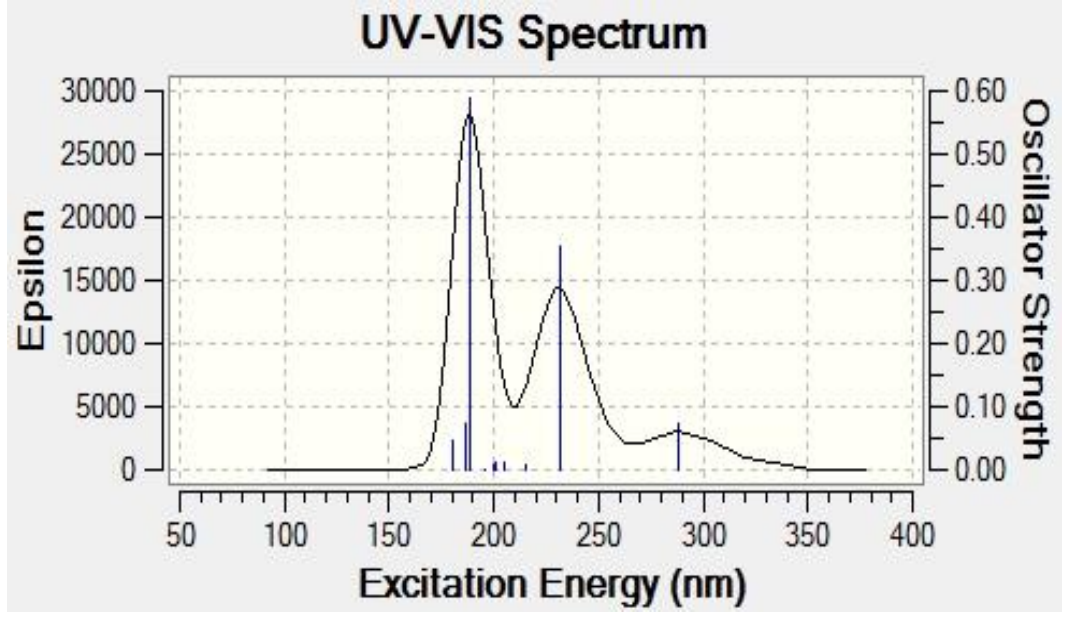
**Ek 74.** Molekül (2h2)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



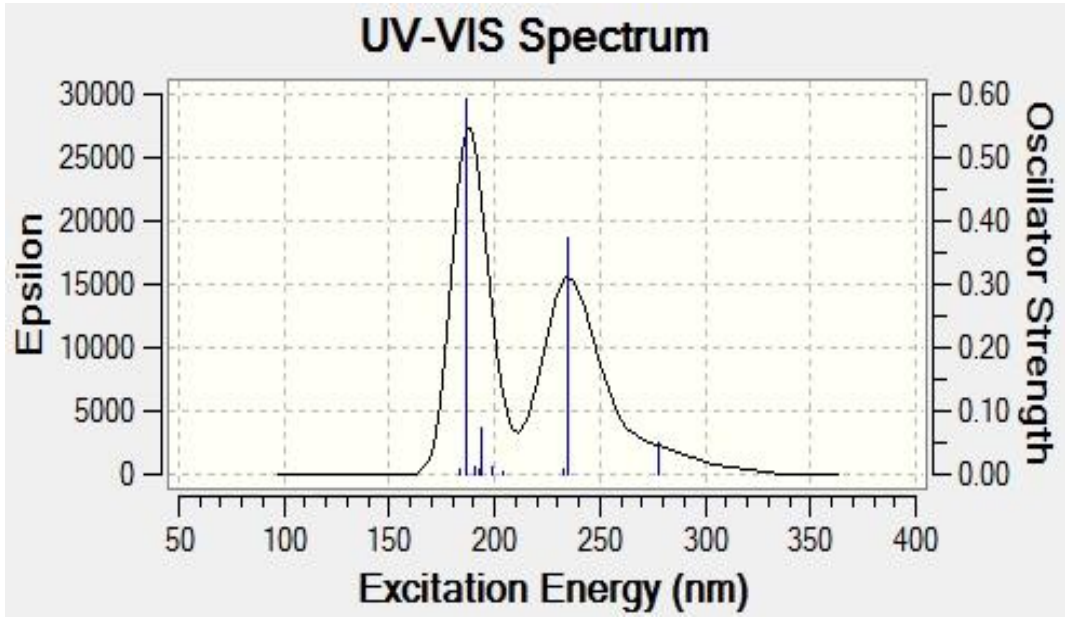
**Ek 75.** Molekül (3)'in Vakum Fazı UV-Vis Spektrumu



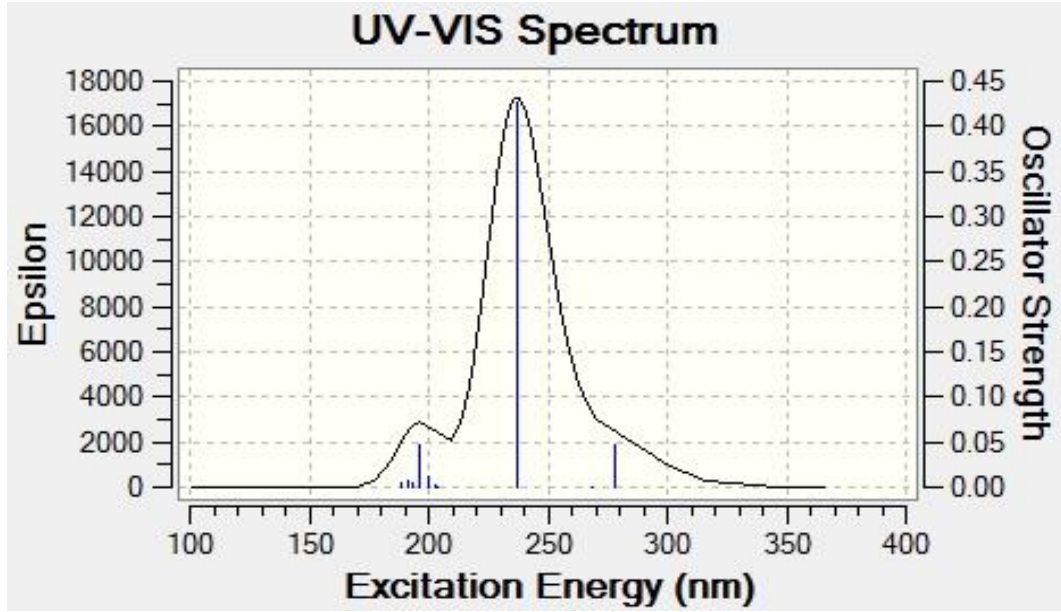
**Ek 76.** Molekül (1a)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



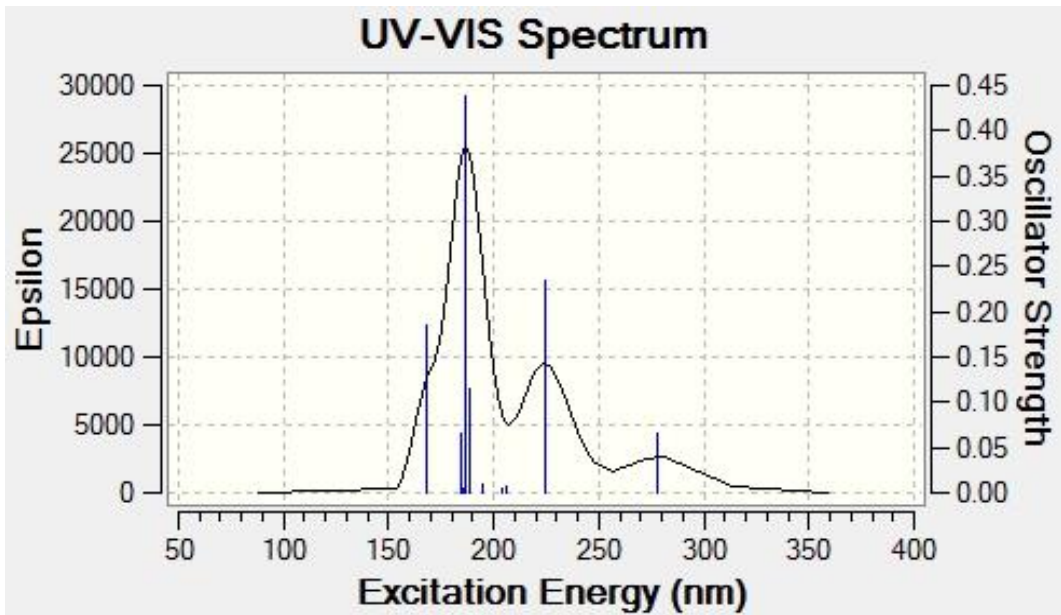
**Ek 77.** Molekül (1b)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



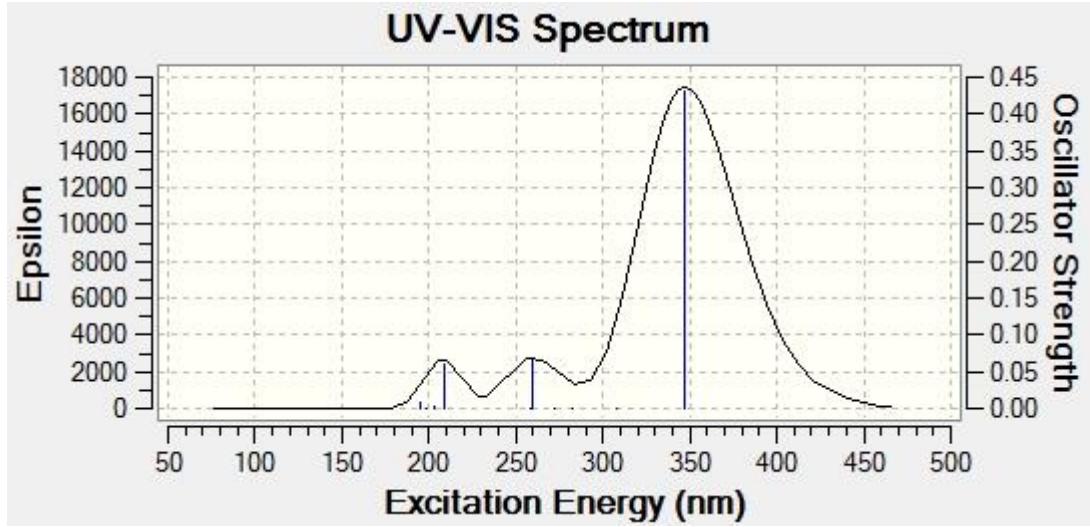
**Ek 78.** Molekül (1c)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



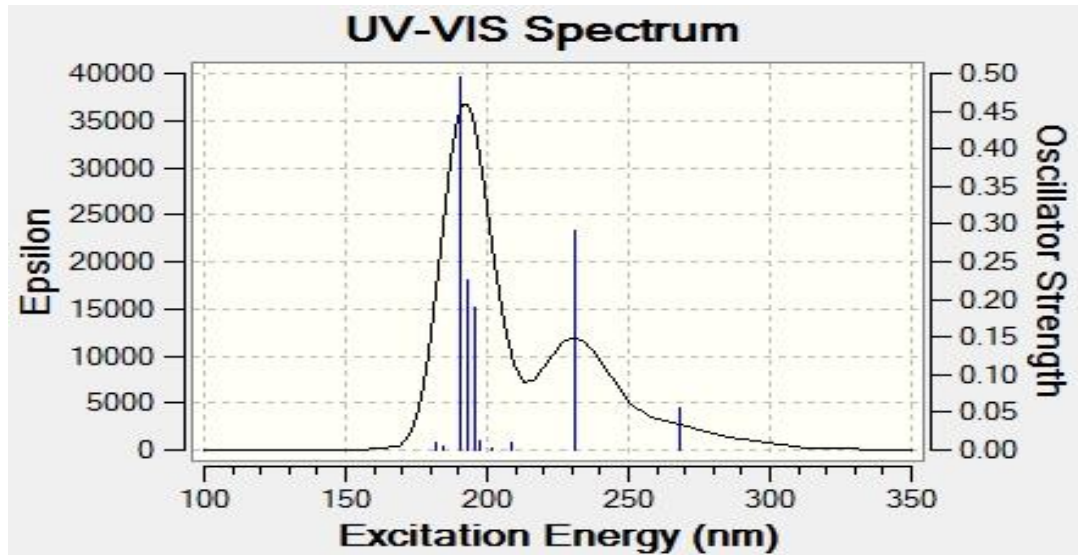
**Ek 79.** Molekül (1d)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



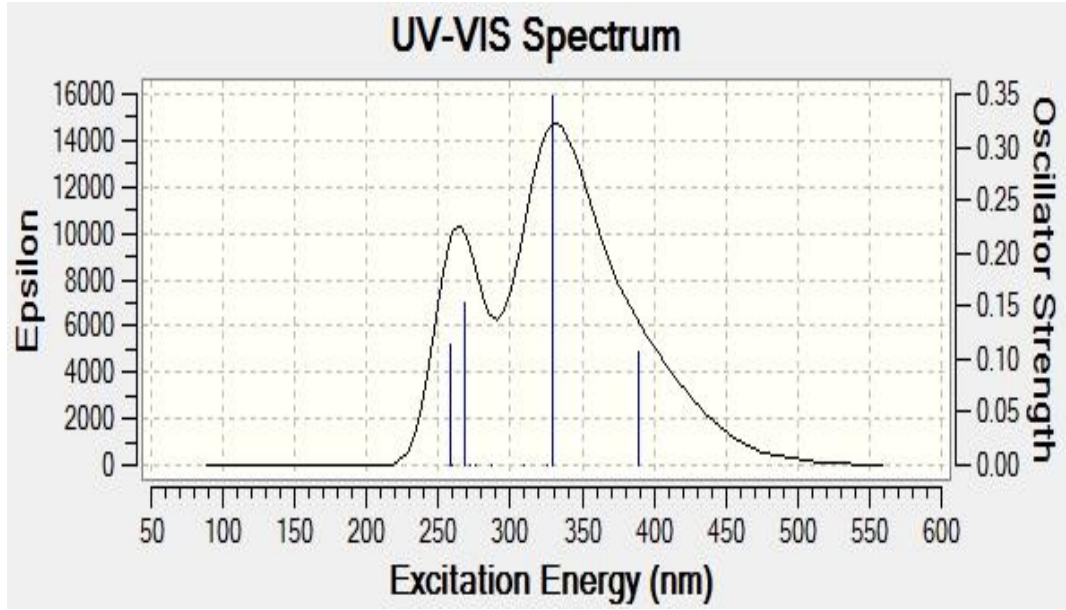
**Ek 80.** Molekül (1e)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



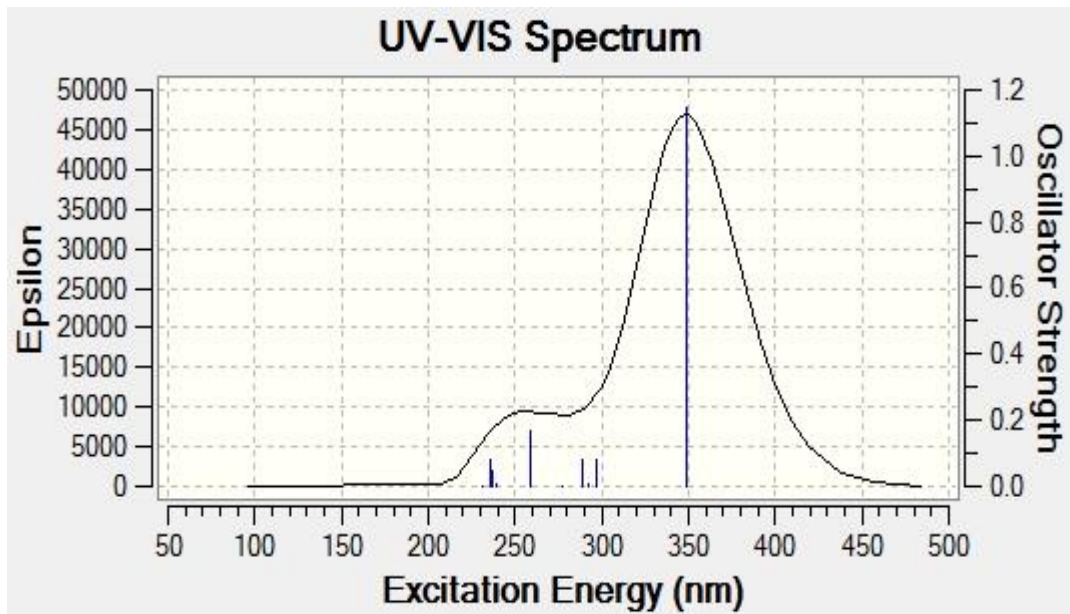
**Ek 81.** Molekül (1f)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



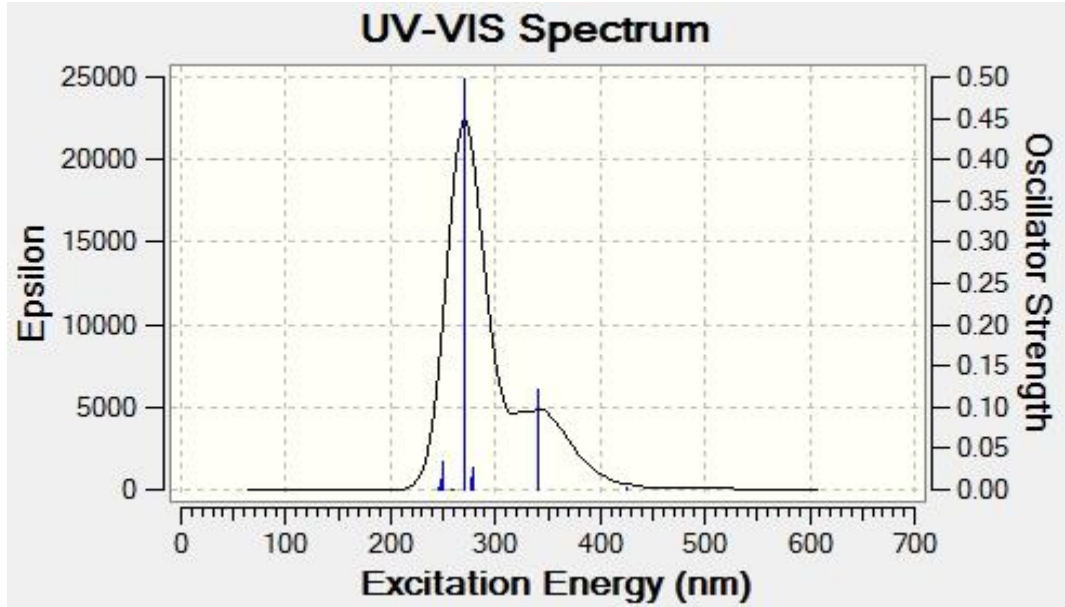
**Ek 82.** Molekül (1g)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



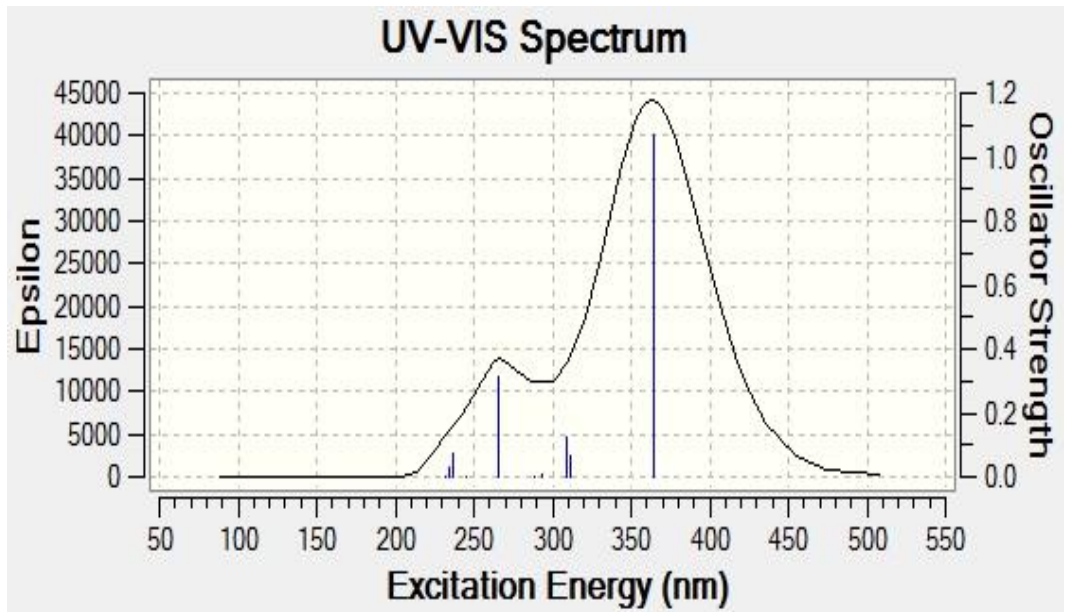
**Ek 83.** Molekül (1h)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



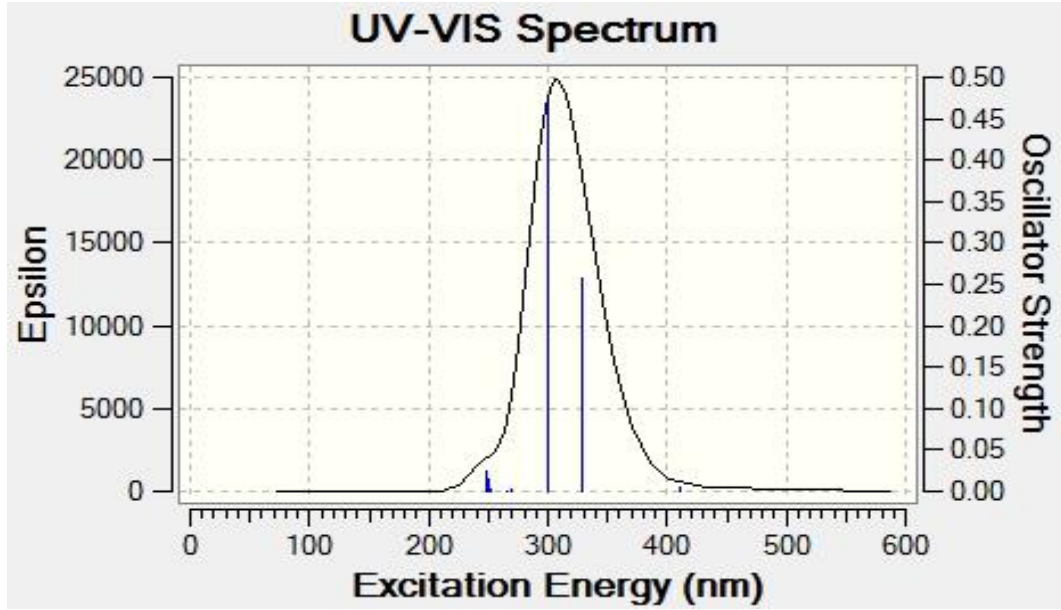
**Ek 84.** Molekül (2a1)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



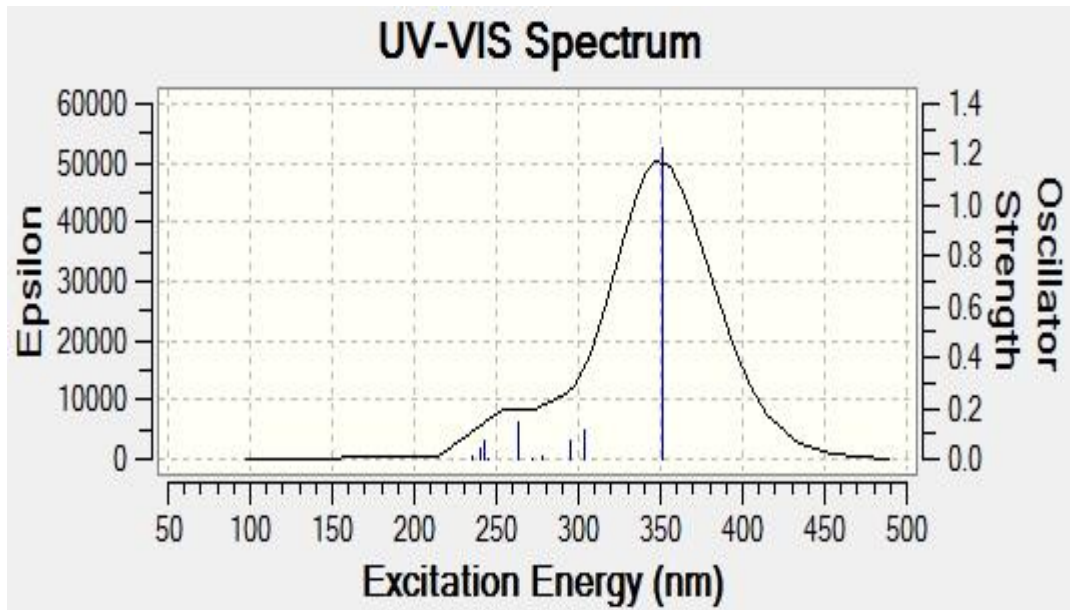
**Ek 85.** Molekül (2a2)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



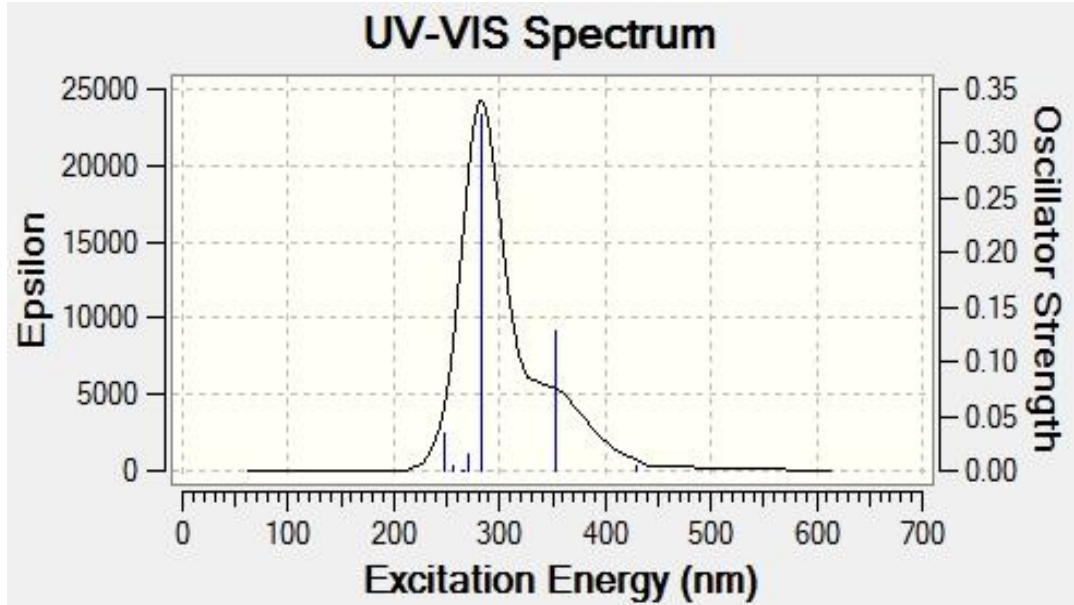
**Ek 86.** Molekül (2b1)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



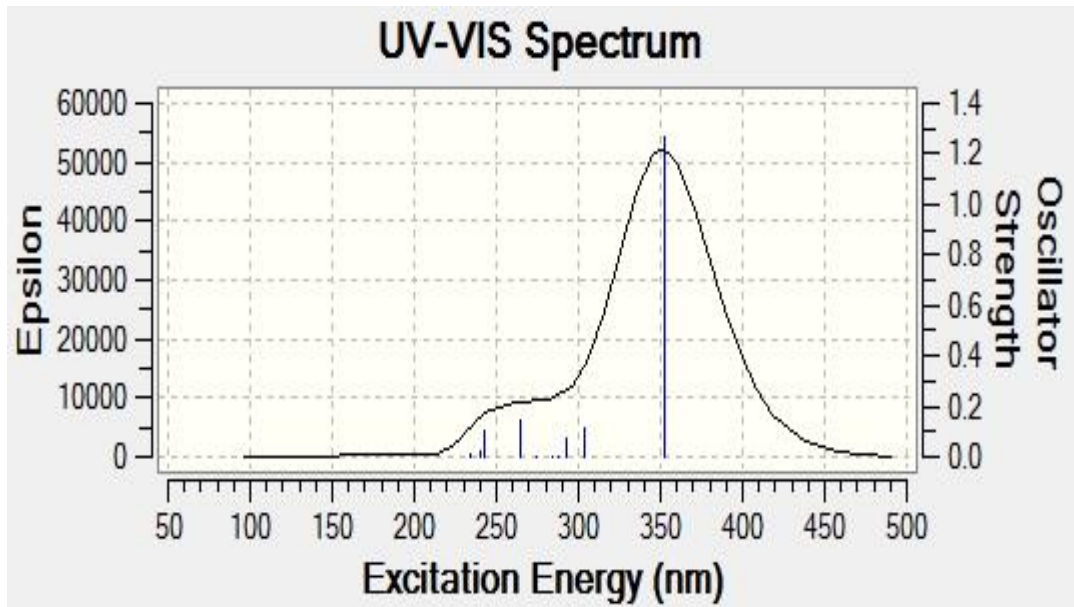
**Ek 87.** Molekül (2b2)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



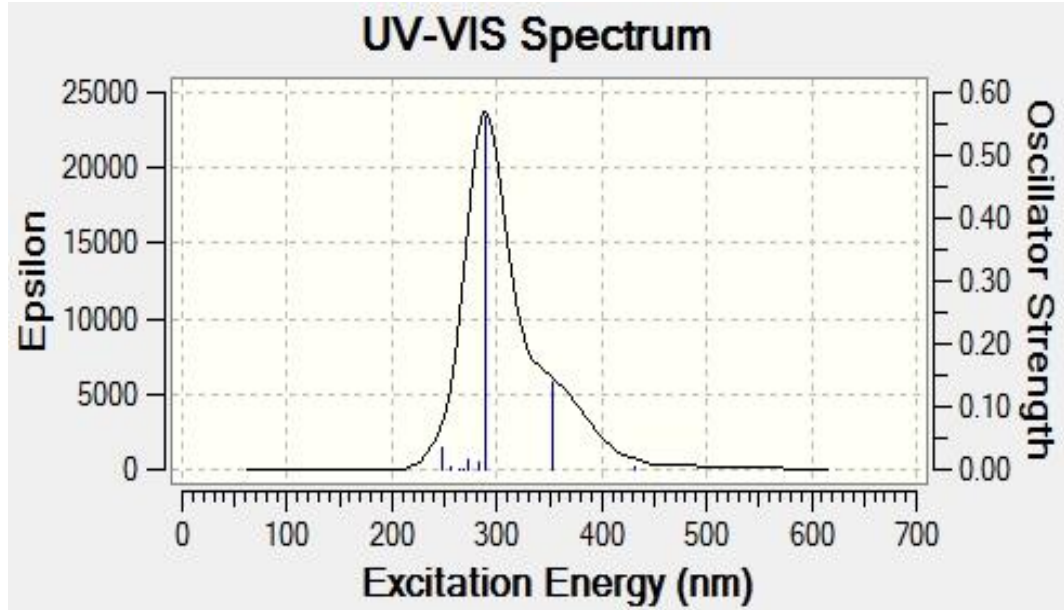
**Ek 88.** Molekül (2c1)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



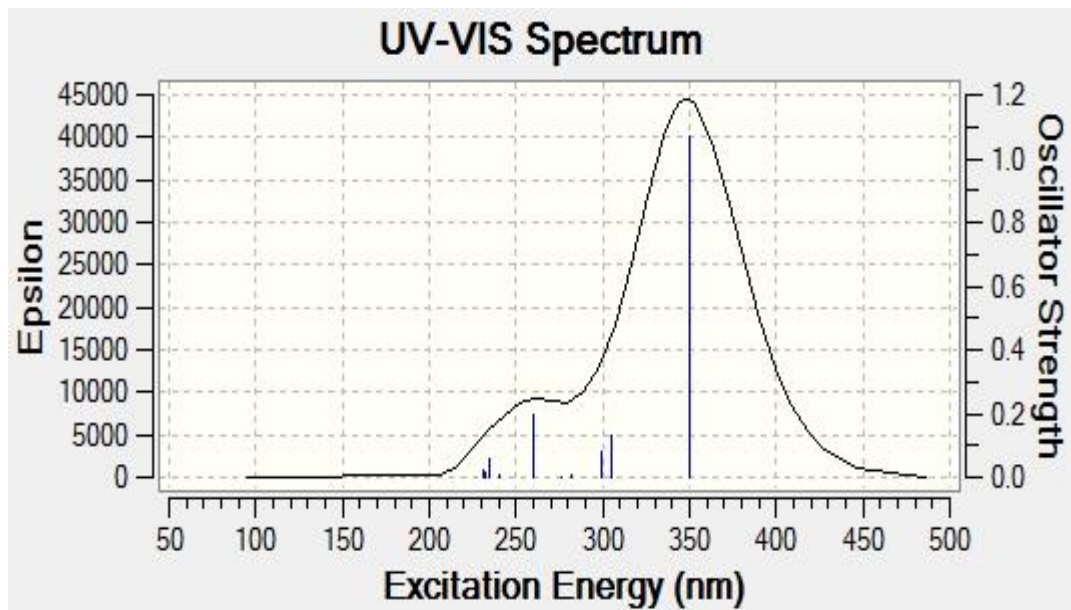
**Ek 89.** Molekül (2c2)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



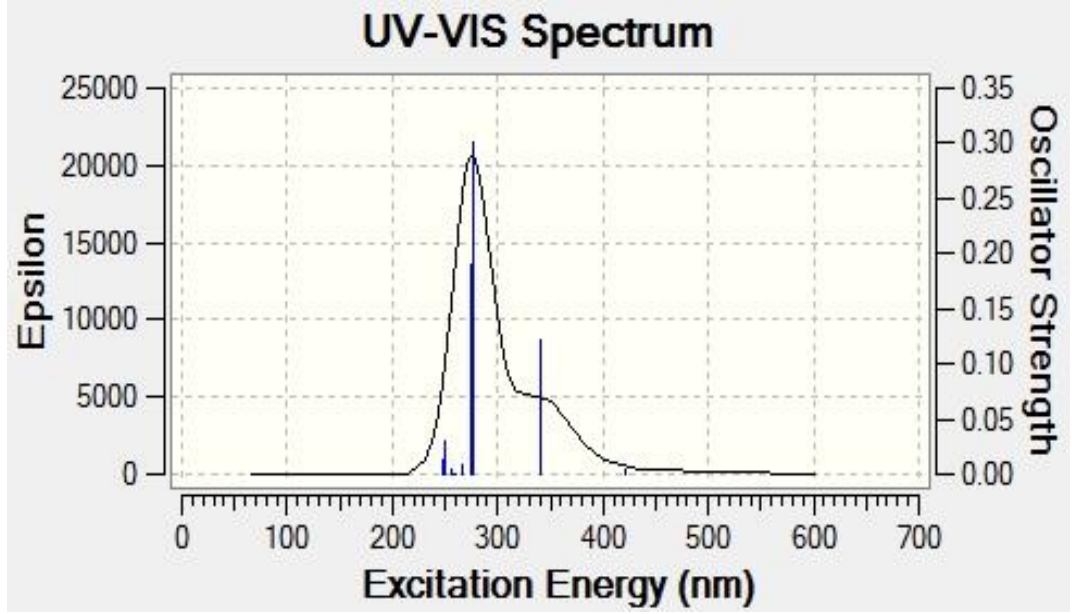
**Ek 90.** Molekül (2d1)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



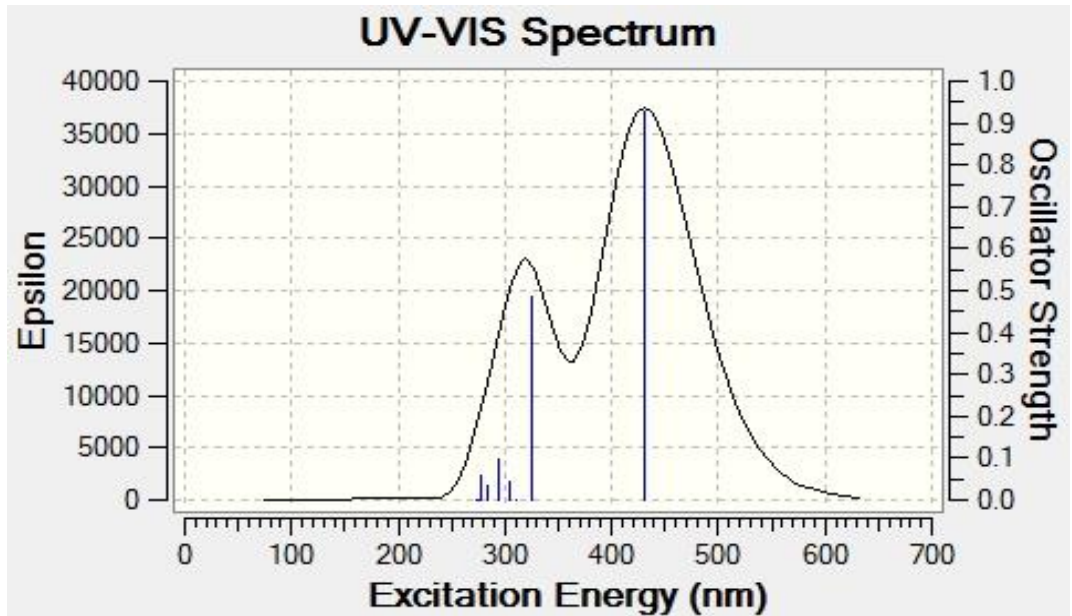
**Ek 91.** Molekül (2d2)'in UV-Vis Spektrumu



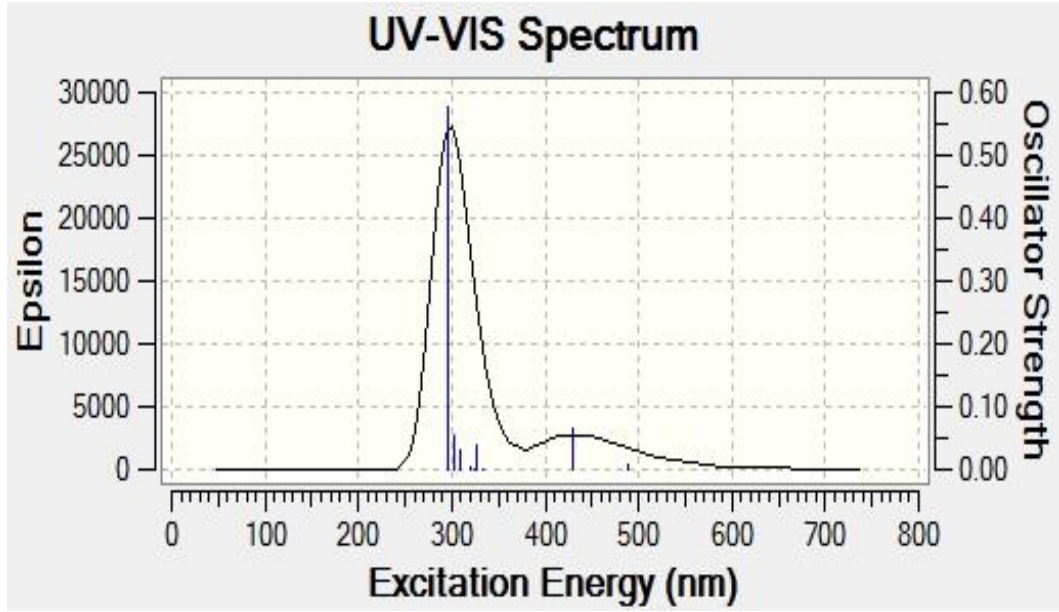
**Ek 92.** Molekül (2e1)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



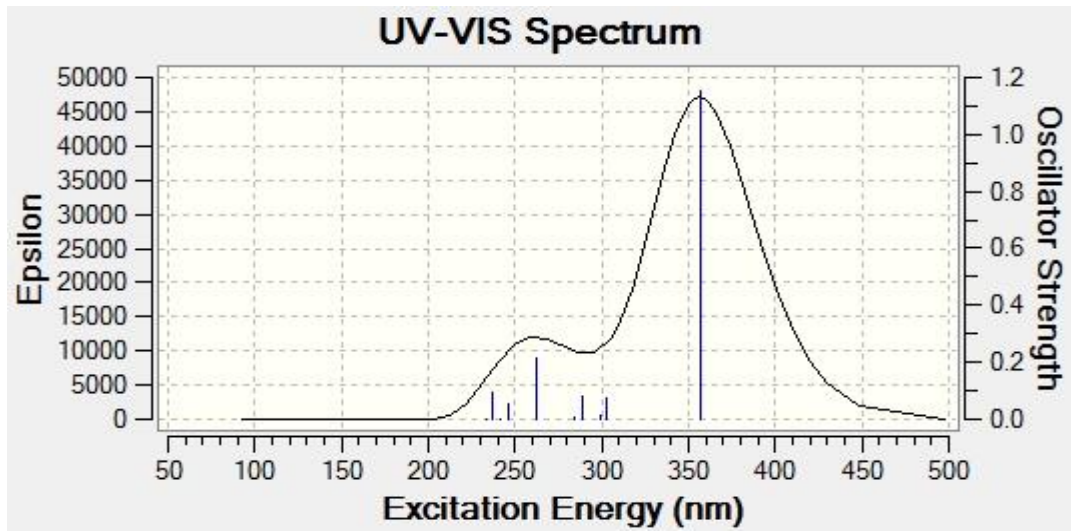
**Ek 93.** Molekül (2e2)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



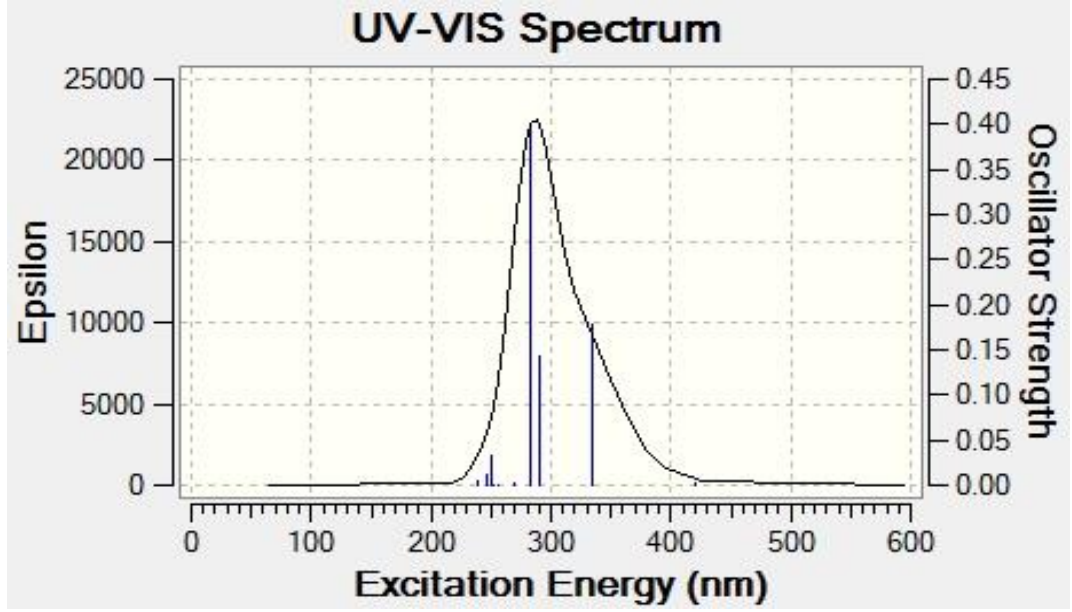
**Ek 94.** Molekül(2f1)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



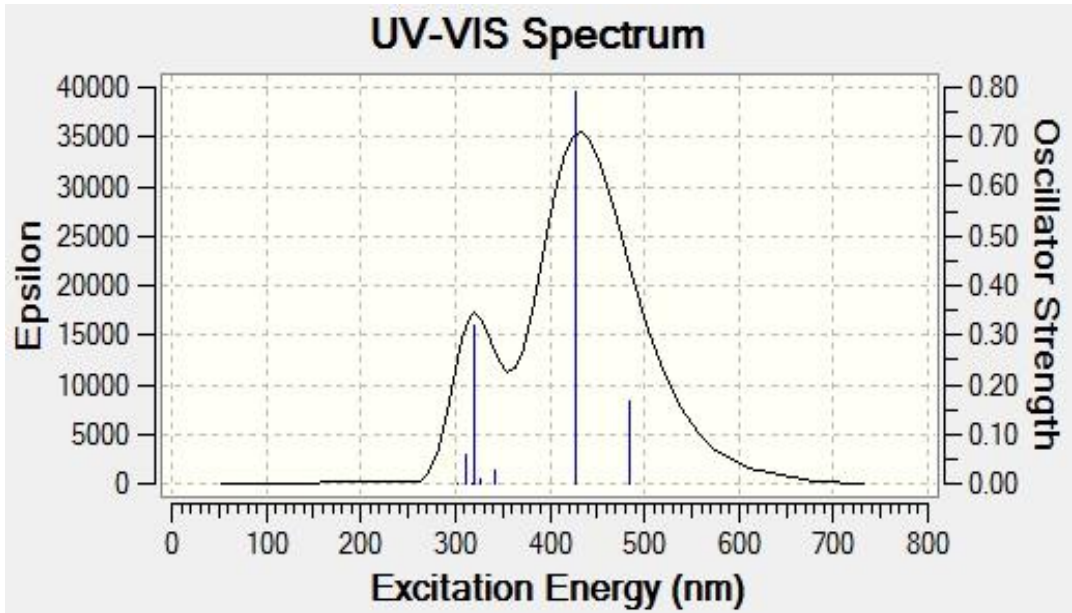
**Ek 95.** Molekül (2f2)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



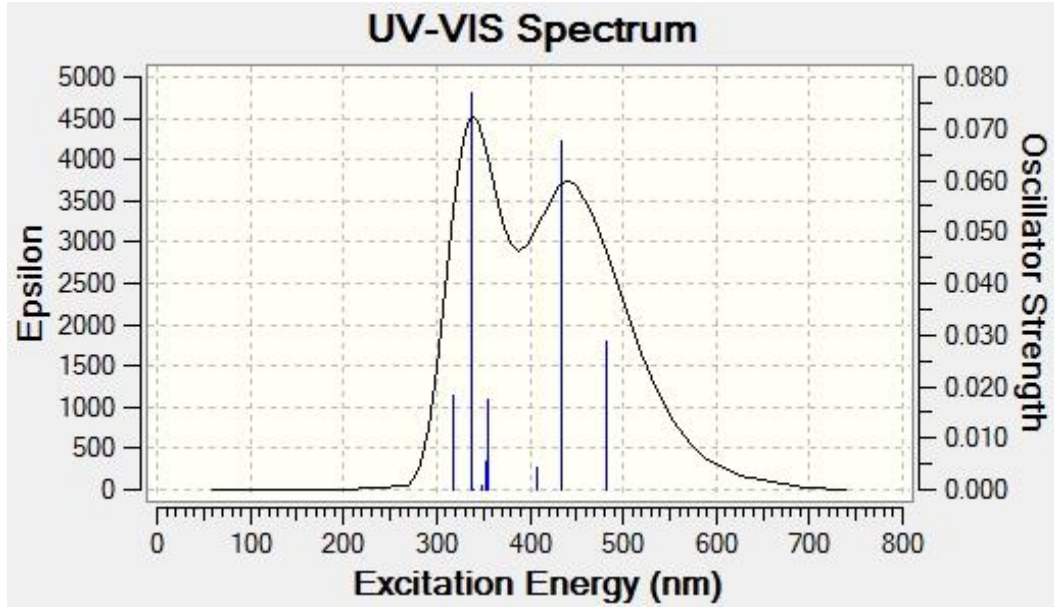
**Ek 96.** Molekül (2g1)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



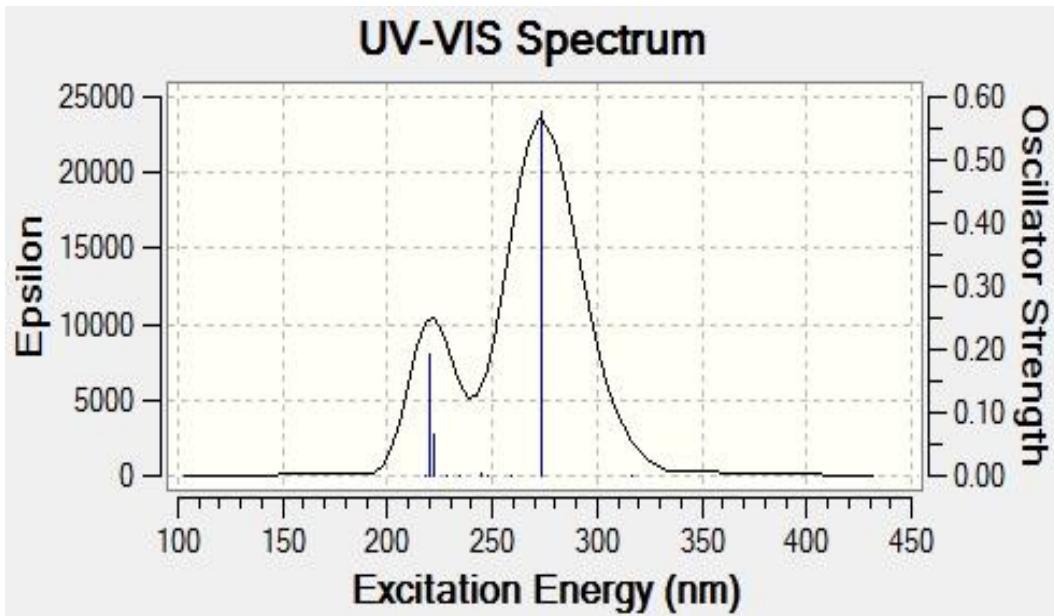
**Ek 97.** Molekül (2g2)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



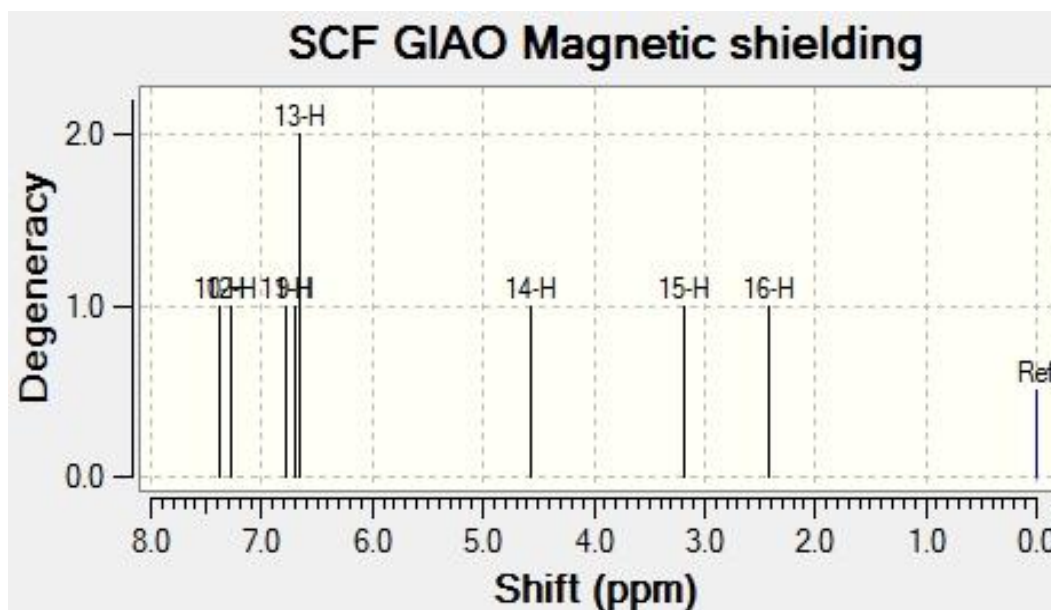
**Ek 98.** Molekül (2h1)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



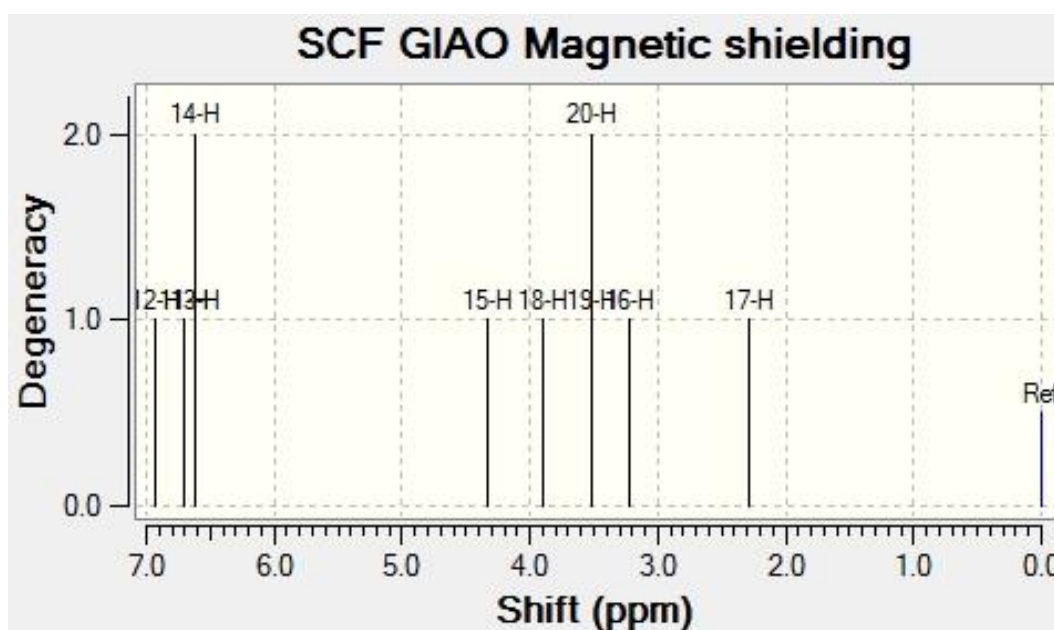
**Ek 99.** Molekül (2h2)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



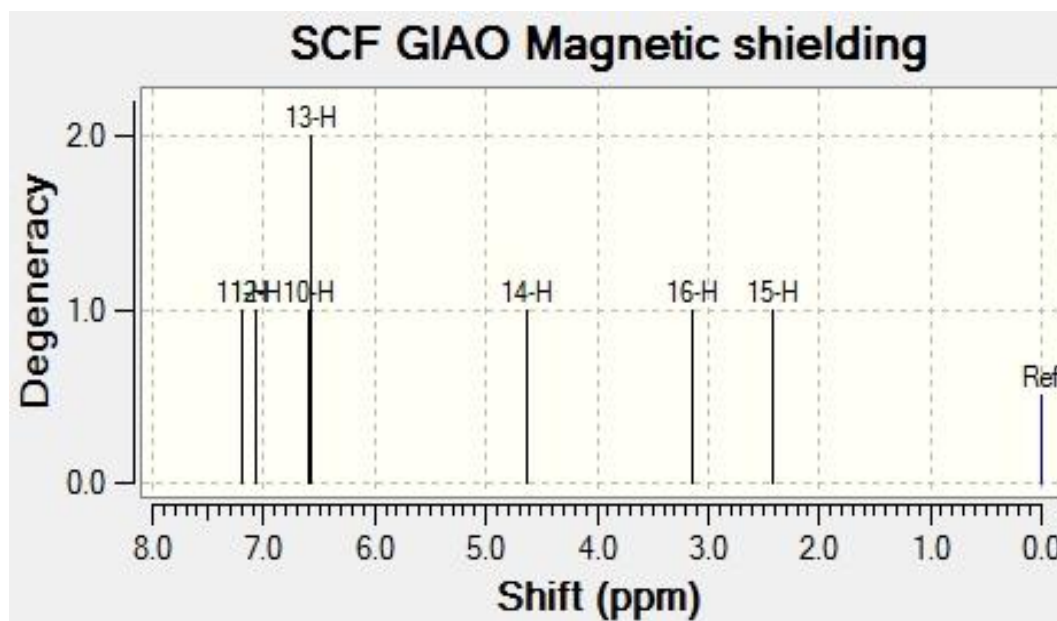
**Ek 100.** Molekül (3)'in Çözücü Fazı UV-Vis Spektrumu



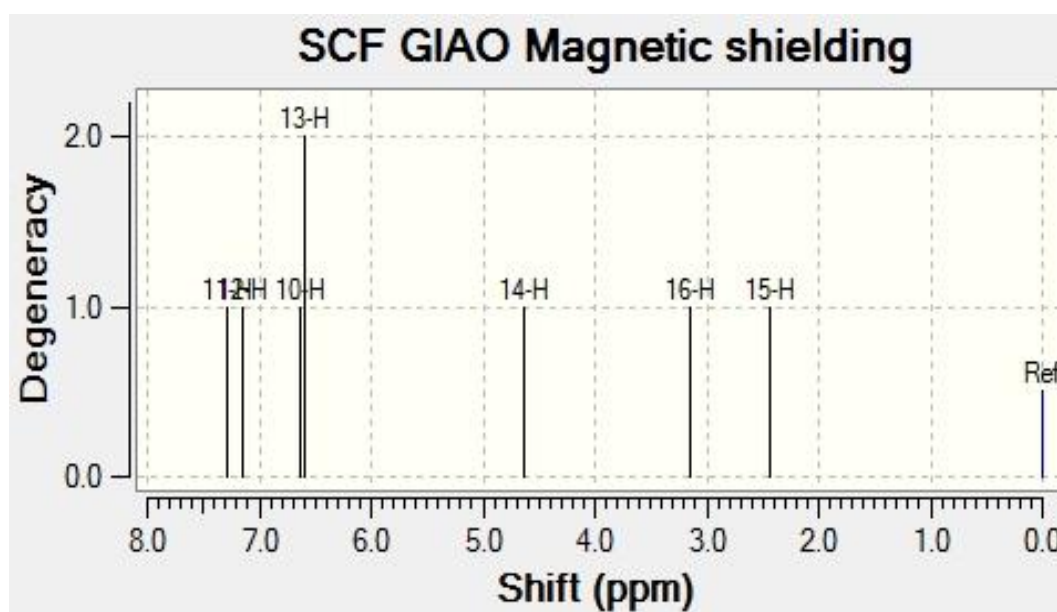
**Ek 101.** Molekül (1a)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu



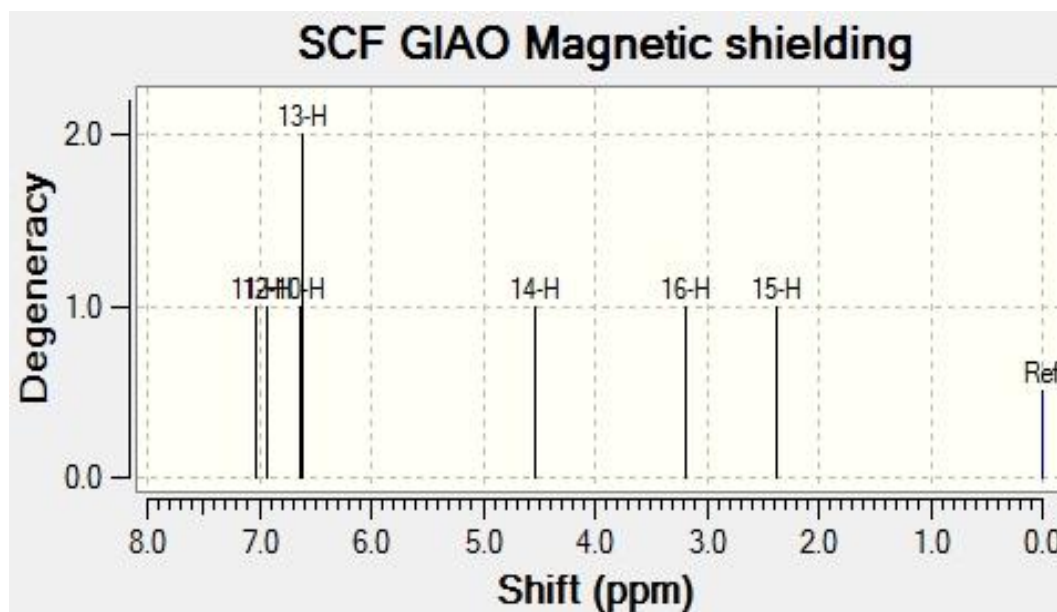
**Ek 102.** Molekül (1b)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu



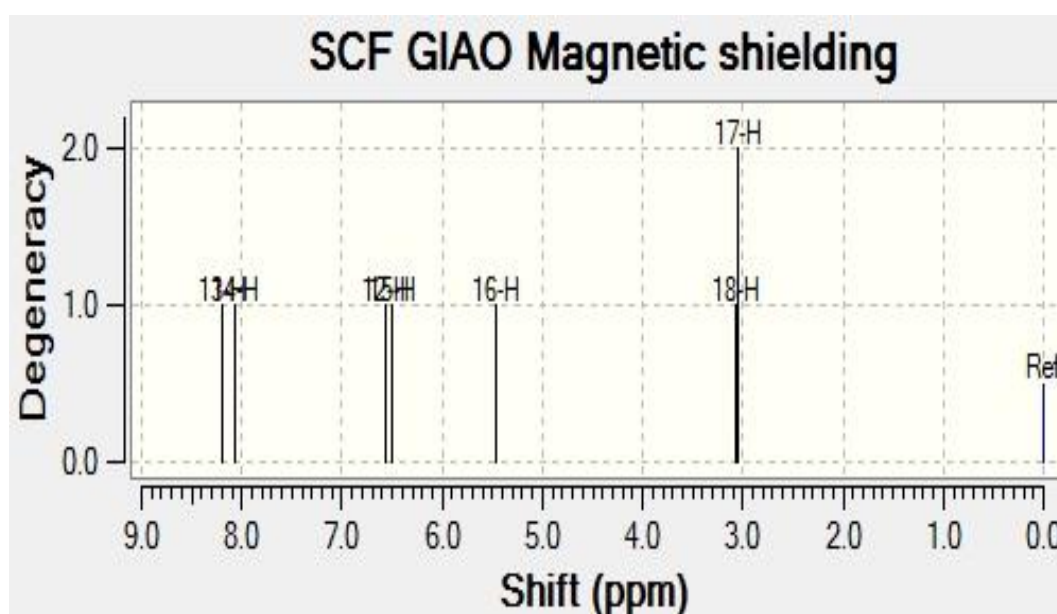
**Ek 103.** Molekül (1c)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu



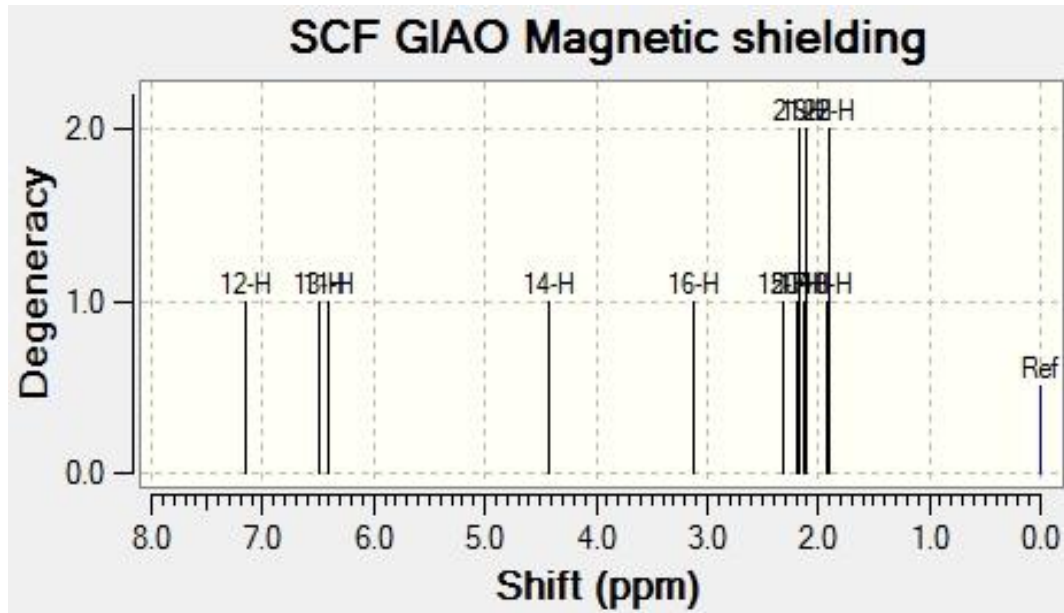
**Ek 104.** Molekül (1d)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu



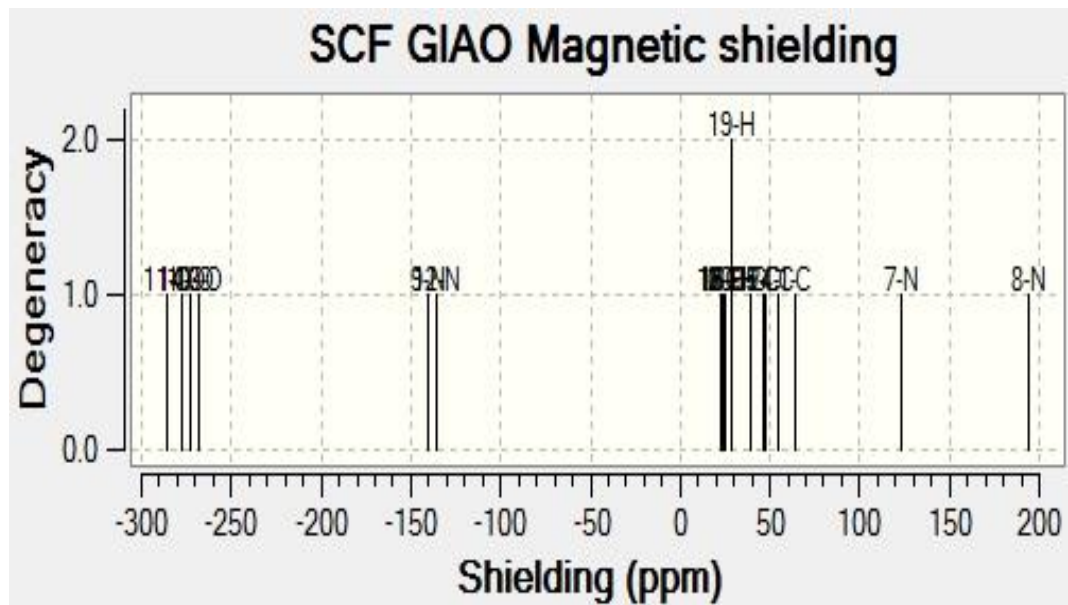
**Ek 105.** Molekül (1e)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu



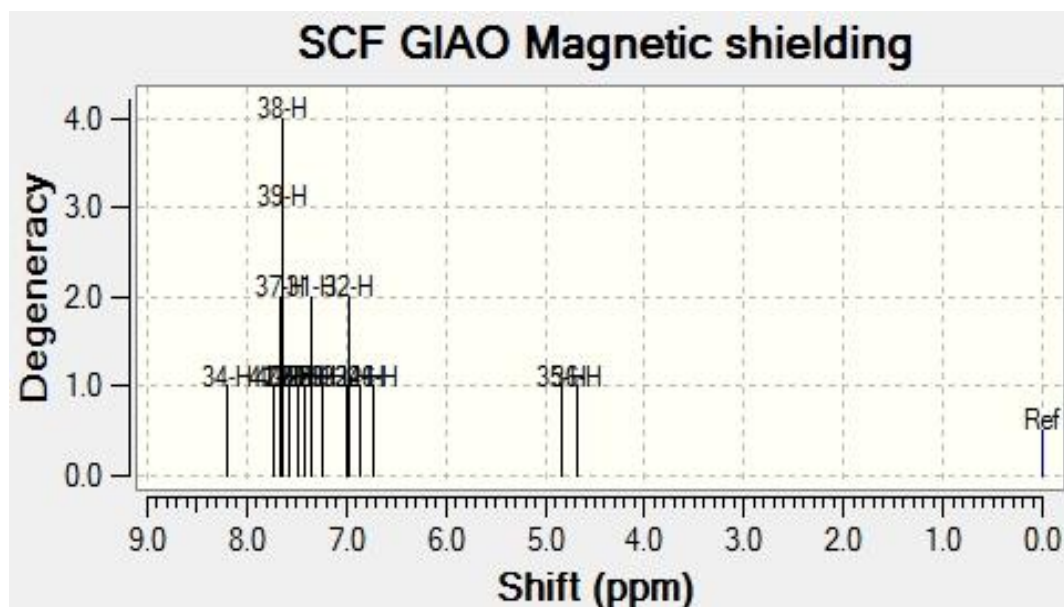
**Ek 106.** Molekül (1f)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



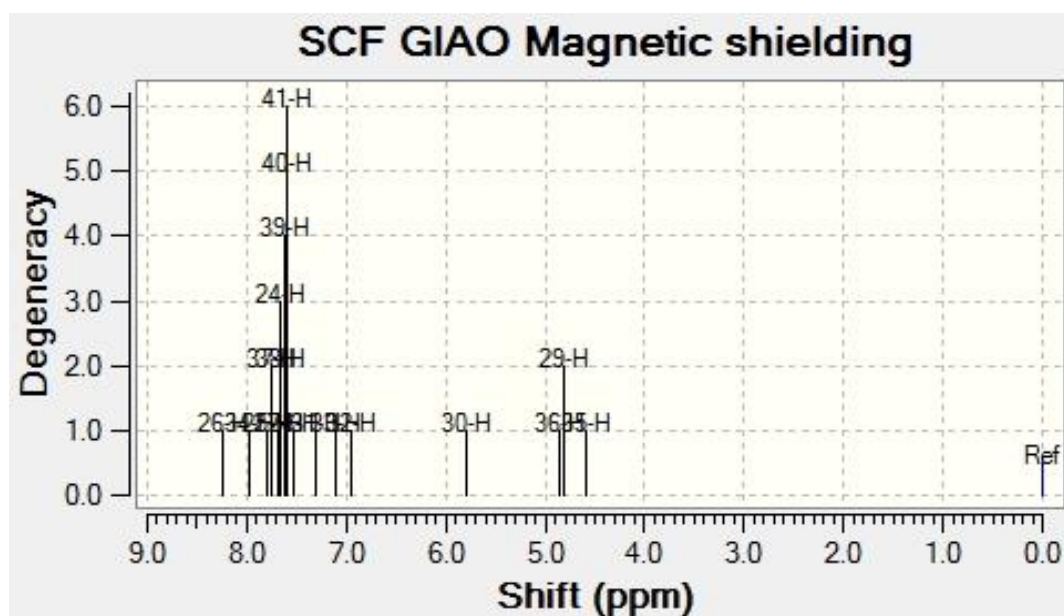
**Ek 107.** Molekül (1g)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu



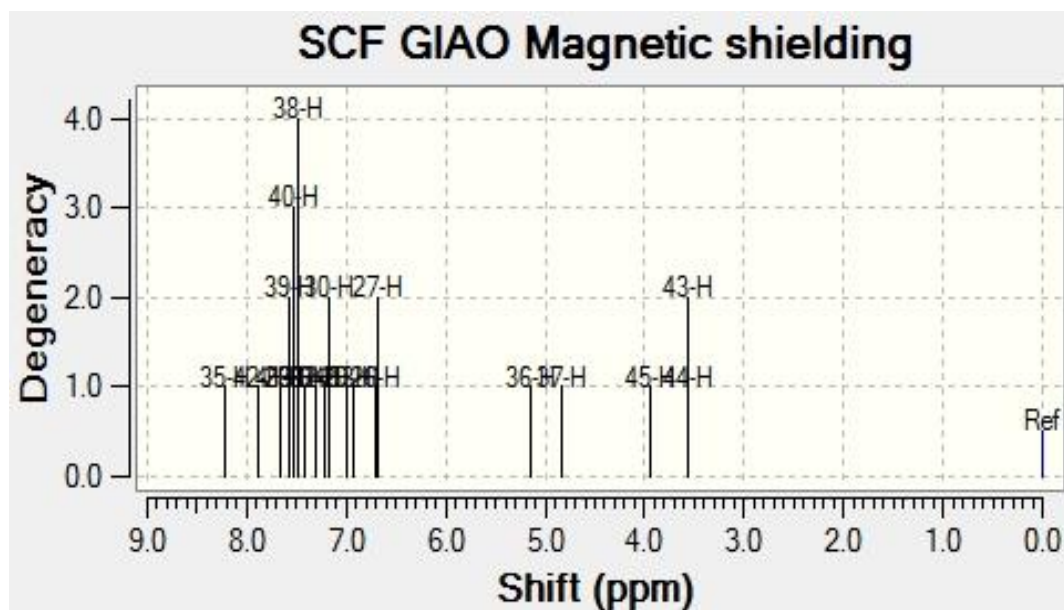
**Ek 108.** Molekül (1h)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



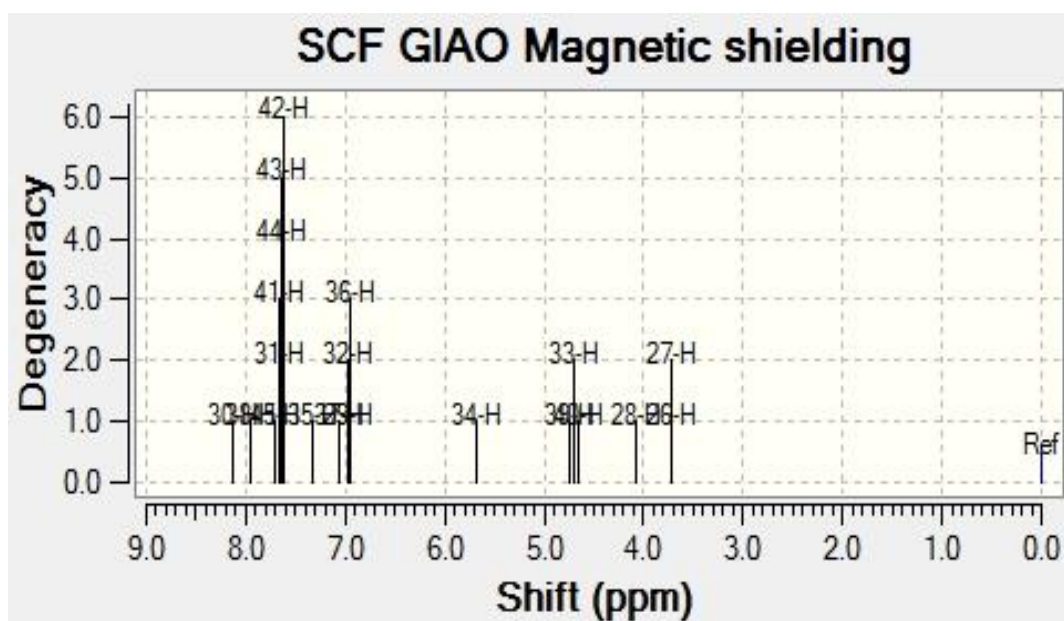
**Ek 109.** Molekül (2a1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu



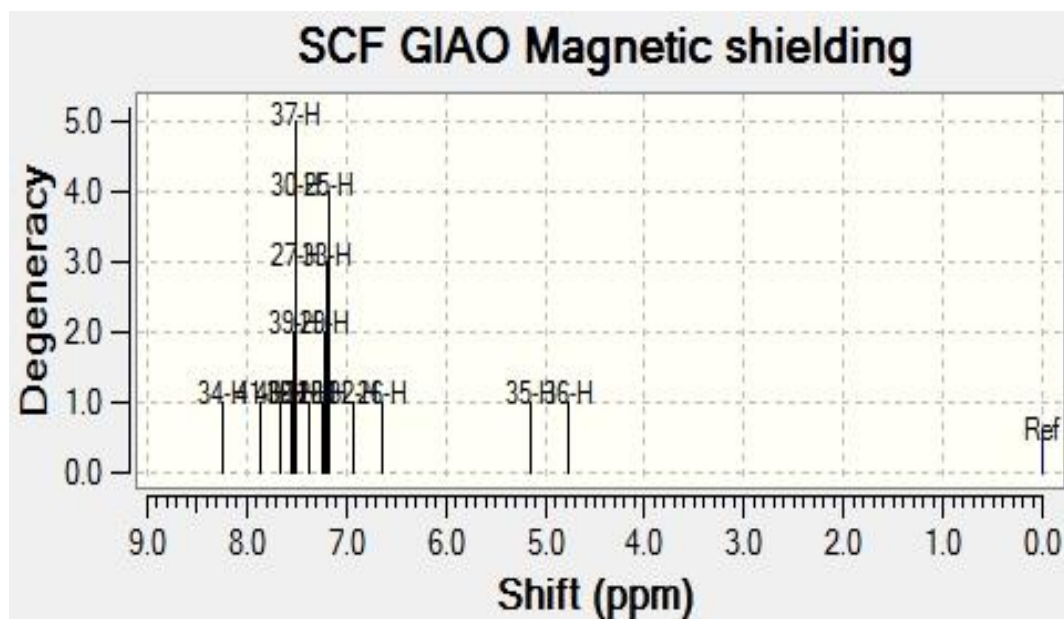
**Ek 110.** Molekül (2a2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



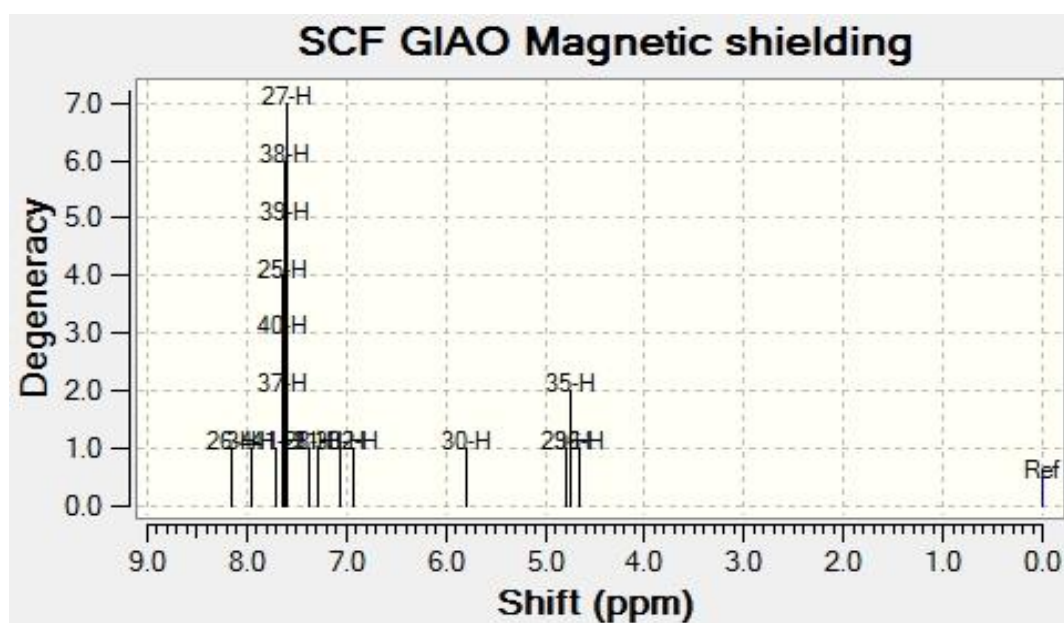
**Ek 111.** Molekül (2b1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



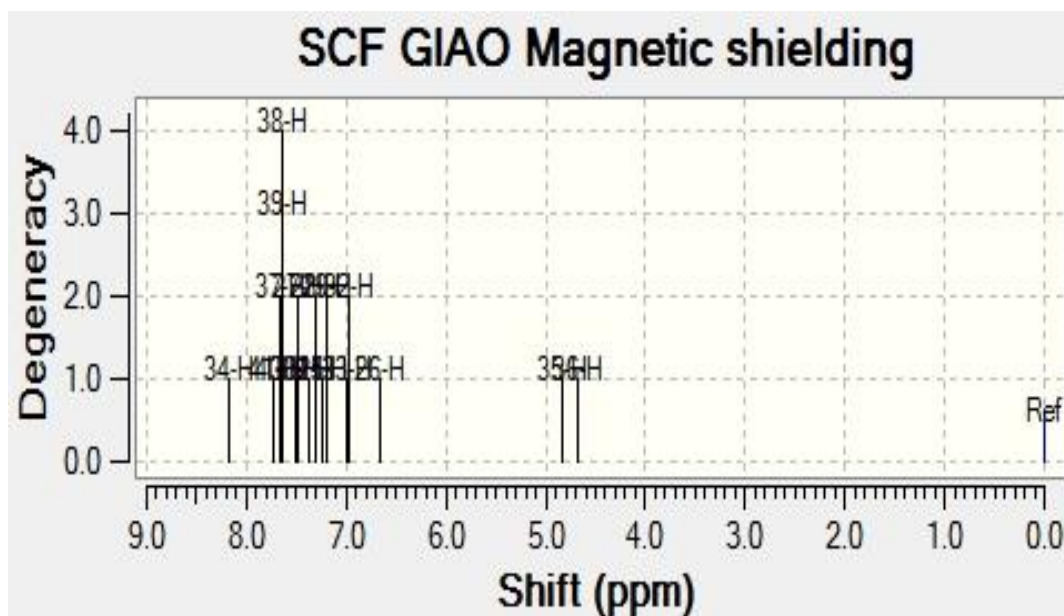
**Ek 112.** Molekül (2b2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



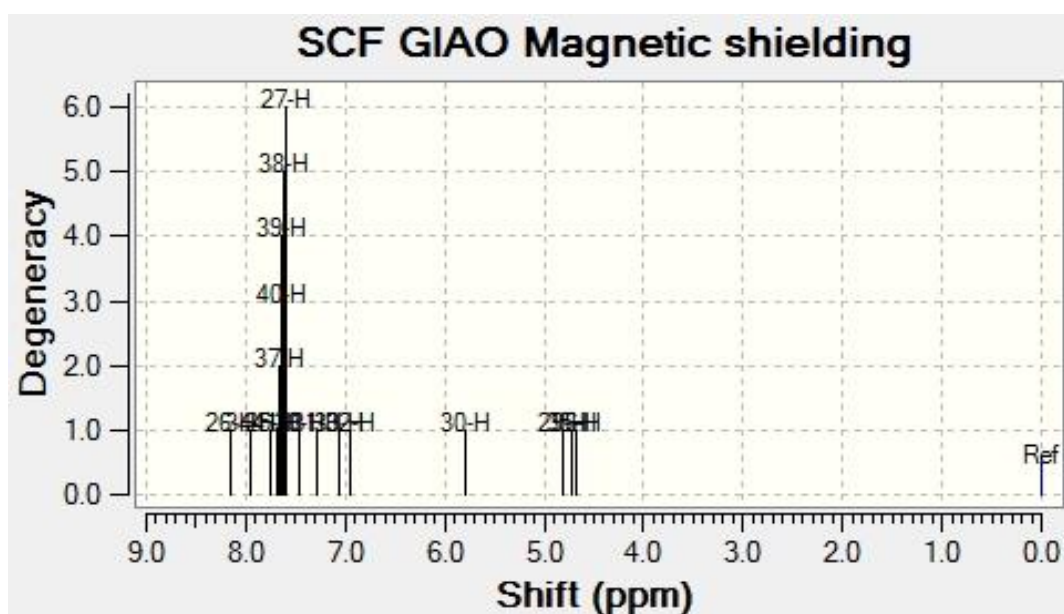
**Ek 113.** Molekül (2c1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



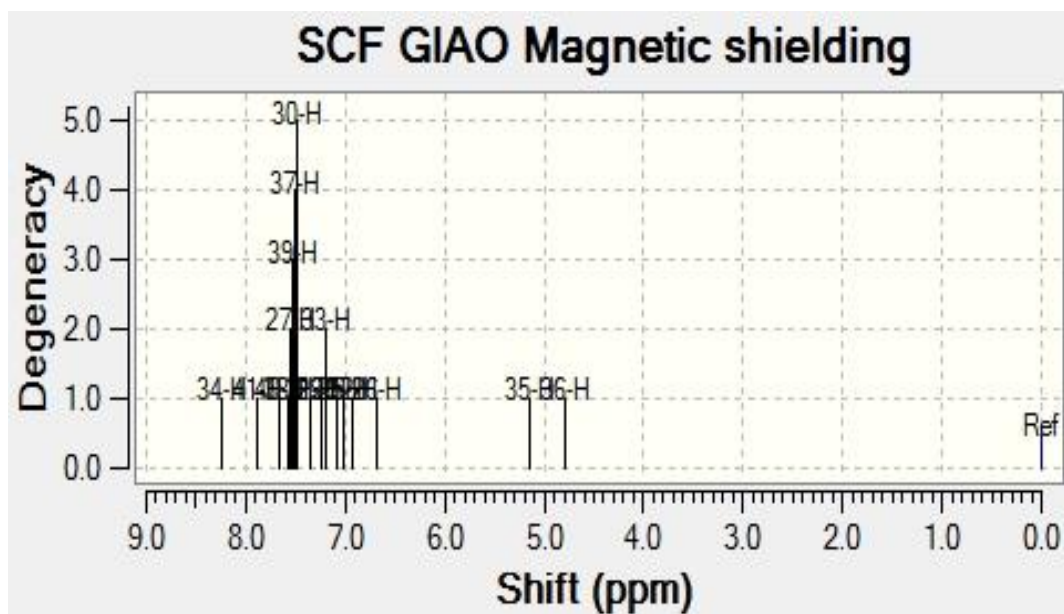
**Ek 114.** Molekül (2c2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



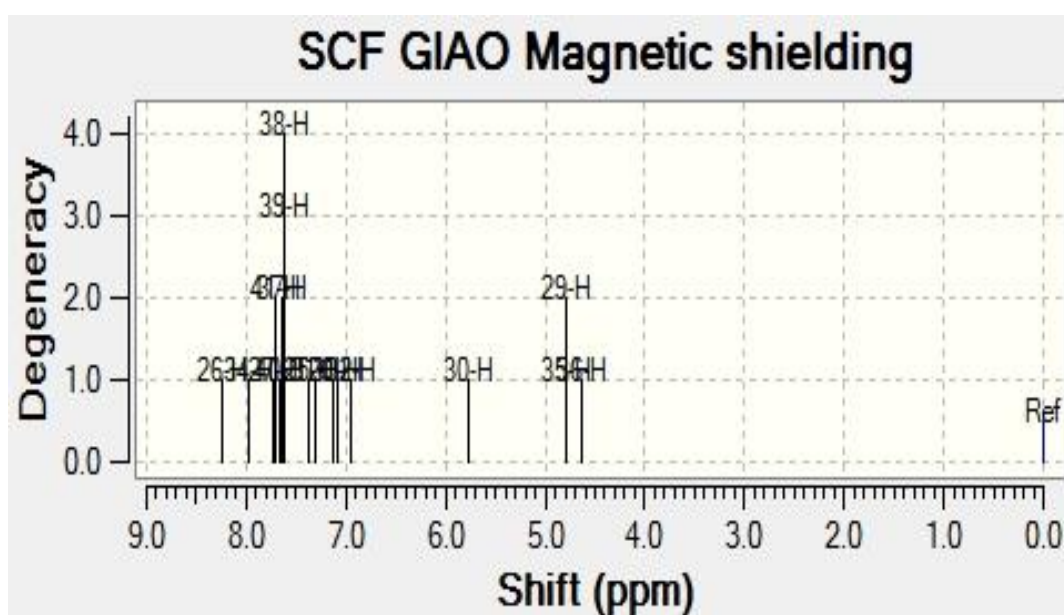
**Ek 115.** Molekül (2d1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



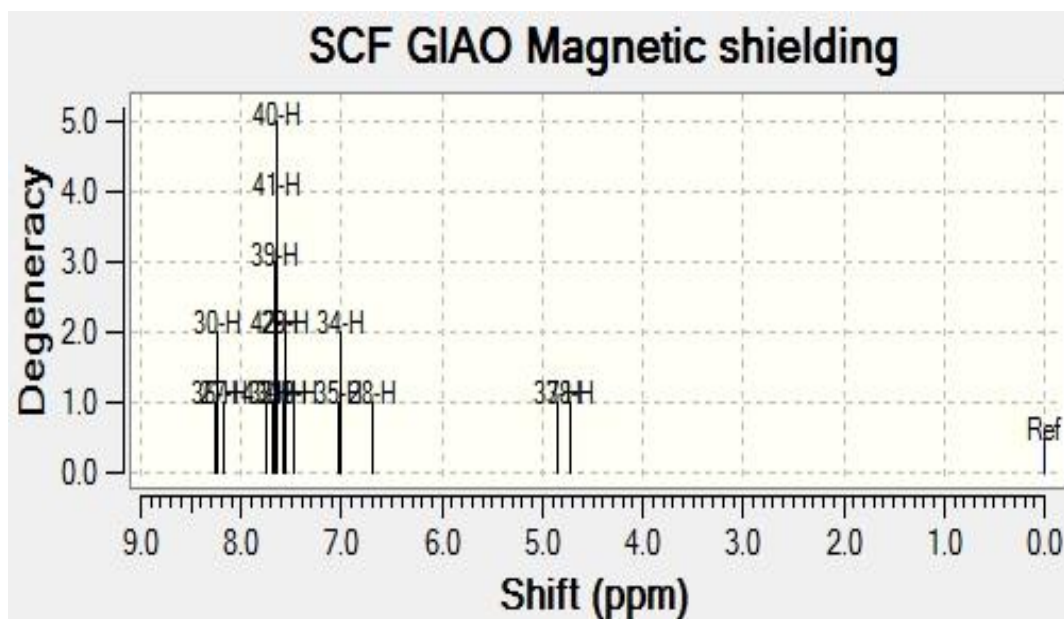
**Ek 116** Molekül (2d2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



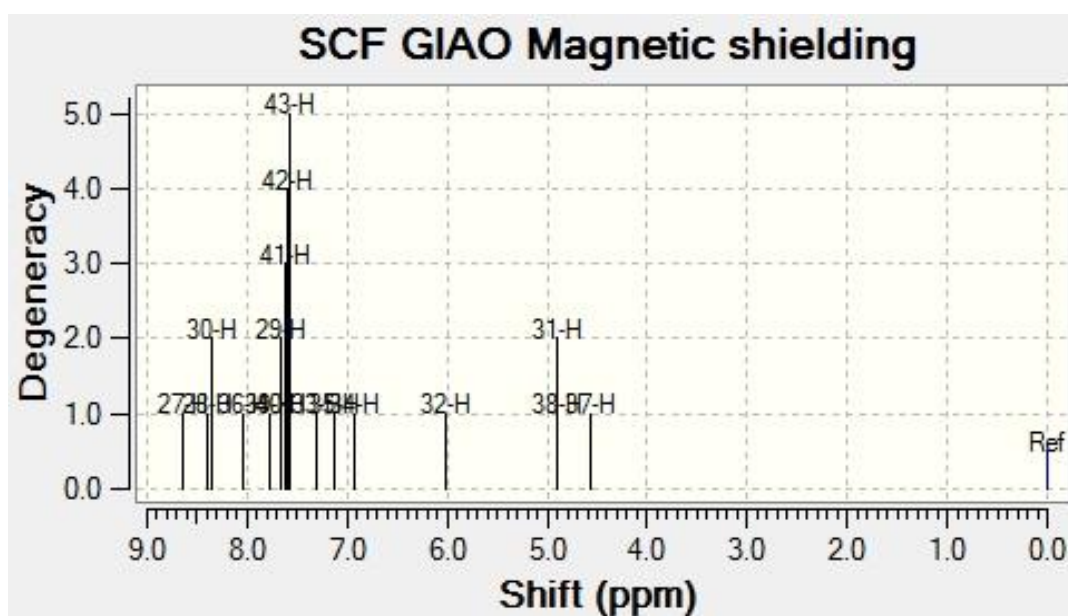
**Ek 117.** Molekül (2e1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



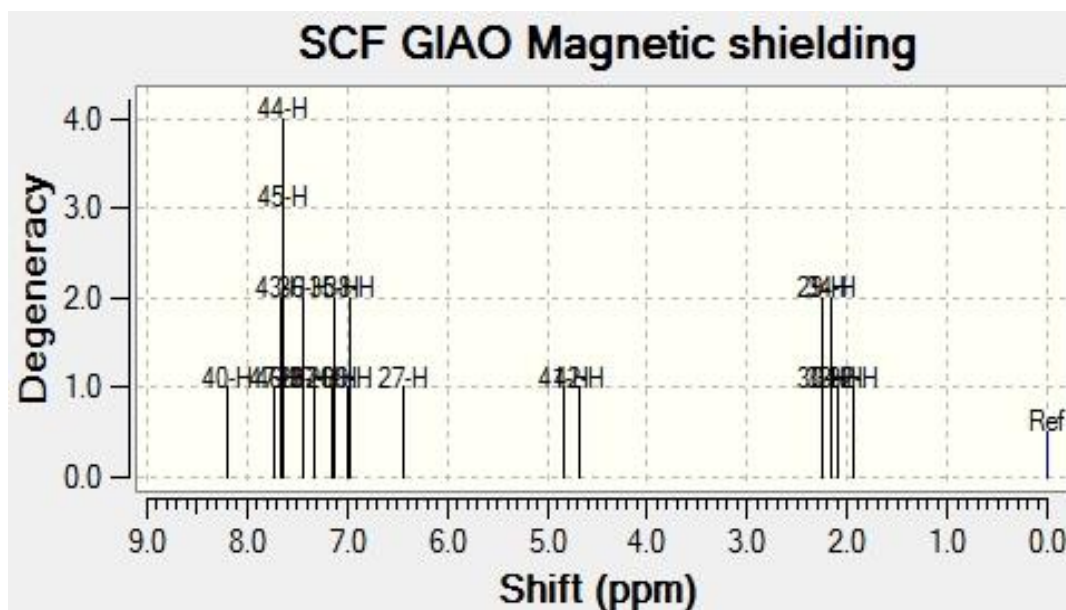
**Ek 118.** Molekül (2e2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



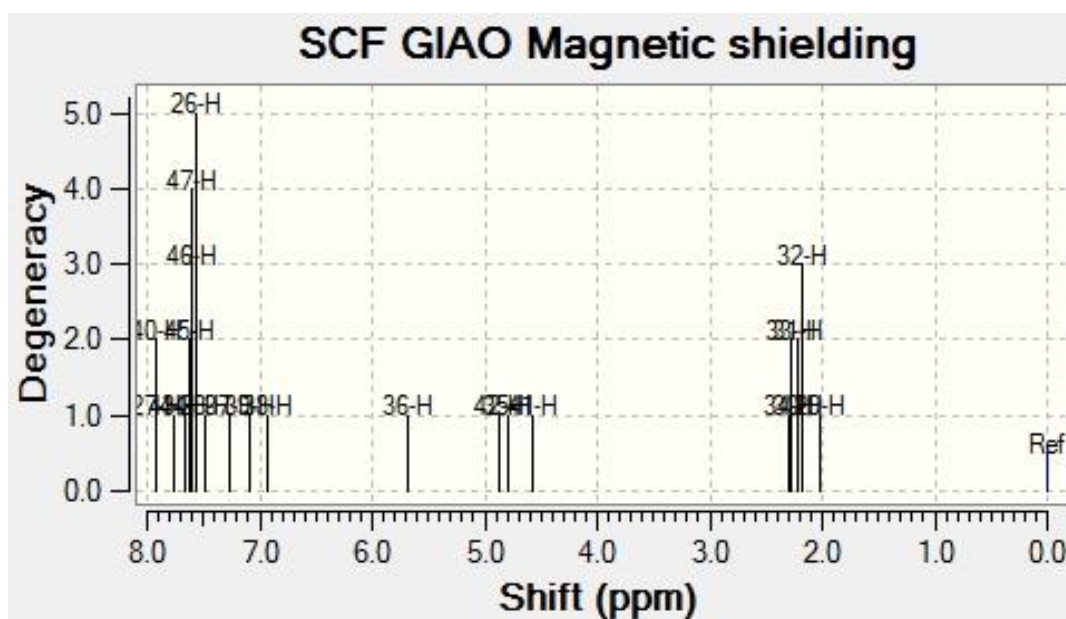
**Ek 119.** Molekül (2f1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



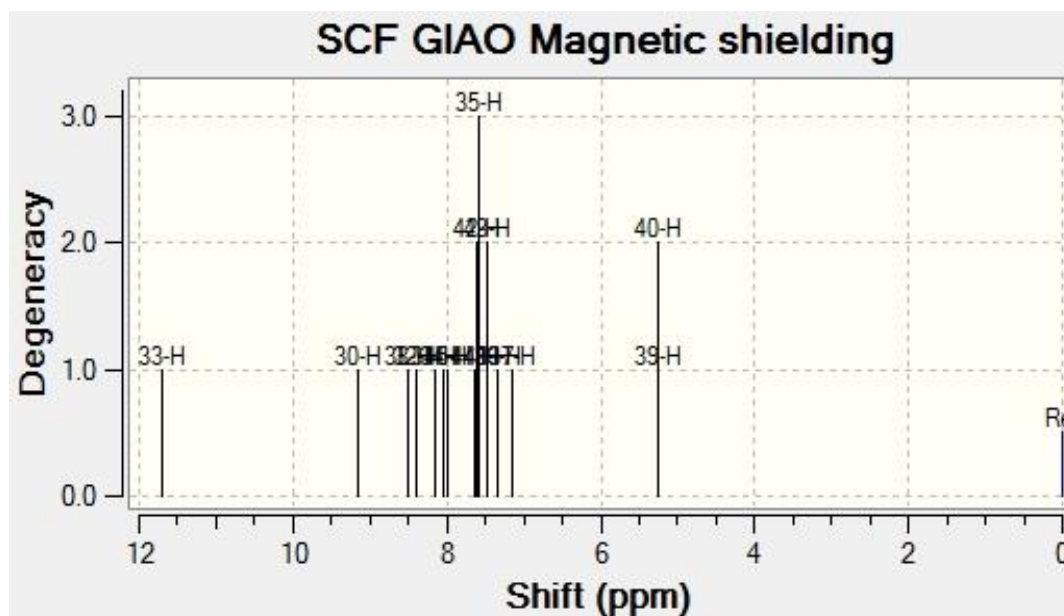
**Ek 120.** Molekül (2f2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



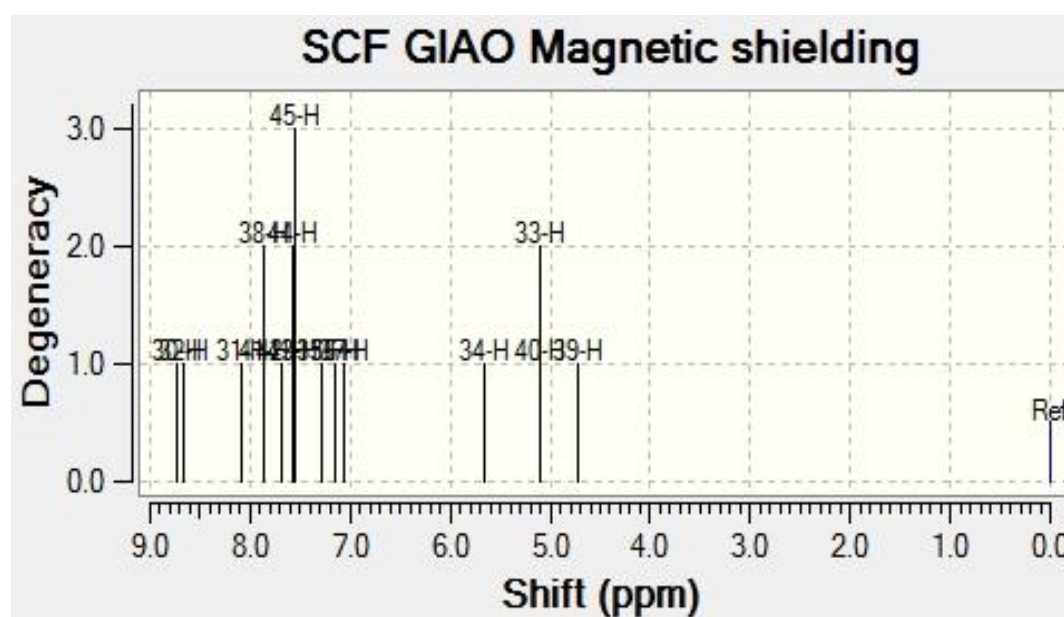
**Ek 121.** Molekül (2g1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



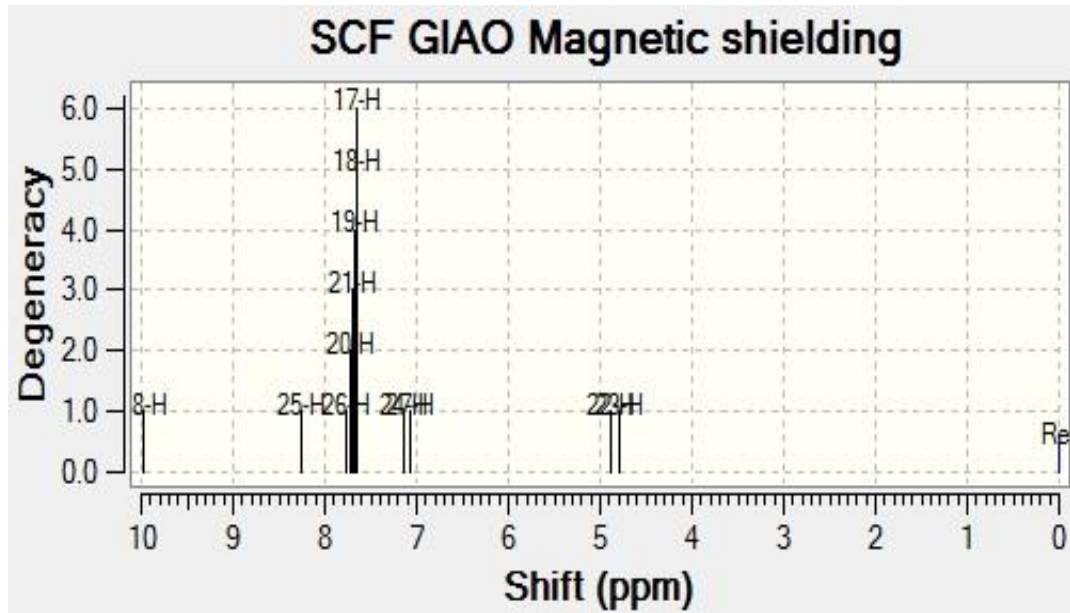
**Ek 122.** Molekül (2g2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



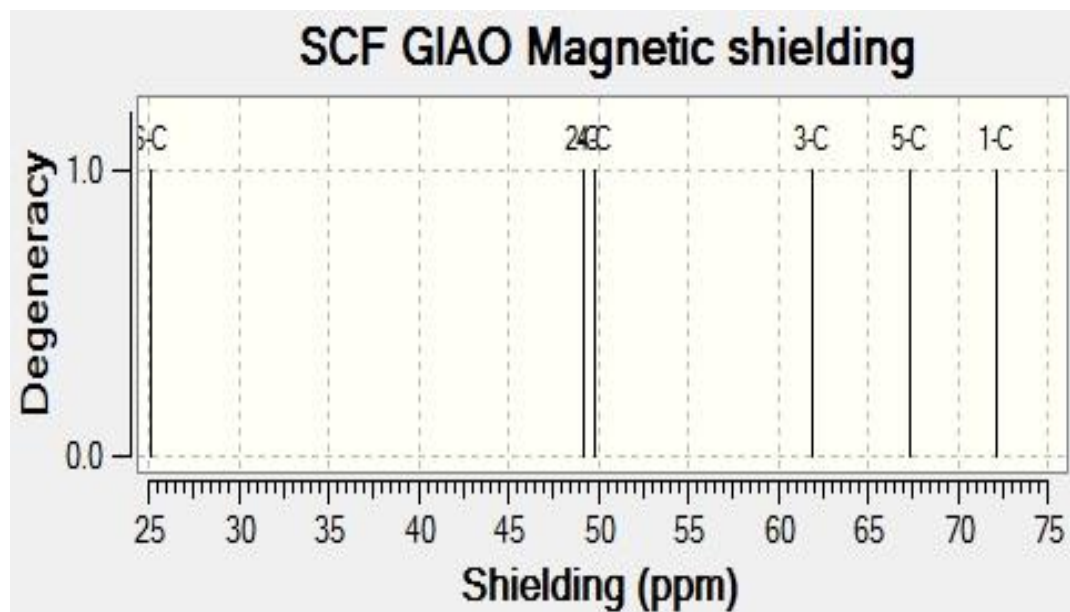
Ek 123. Molekül (2h1)'in  $^1\text{H-NMR-DMSO}$  spektrumu.



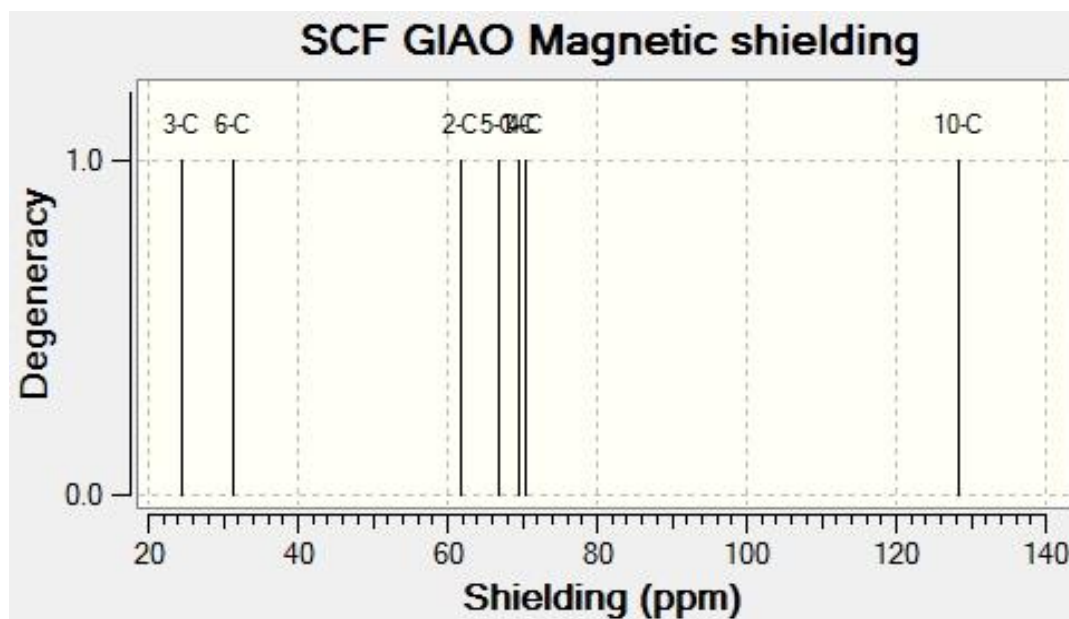
Ek 124. Molekül (2h2)'in  $^1\text{H-NMR-DMSO}$  spektrumu.



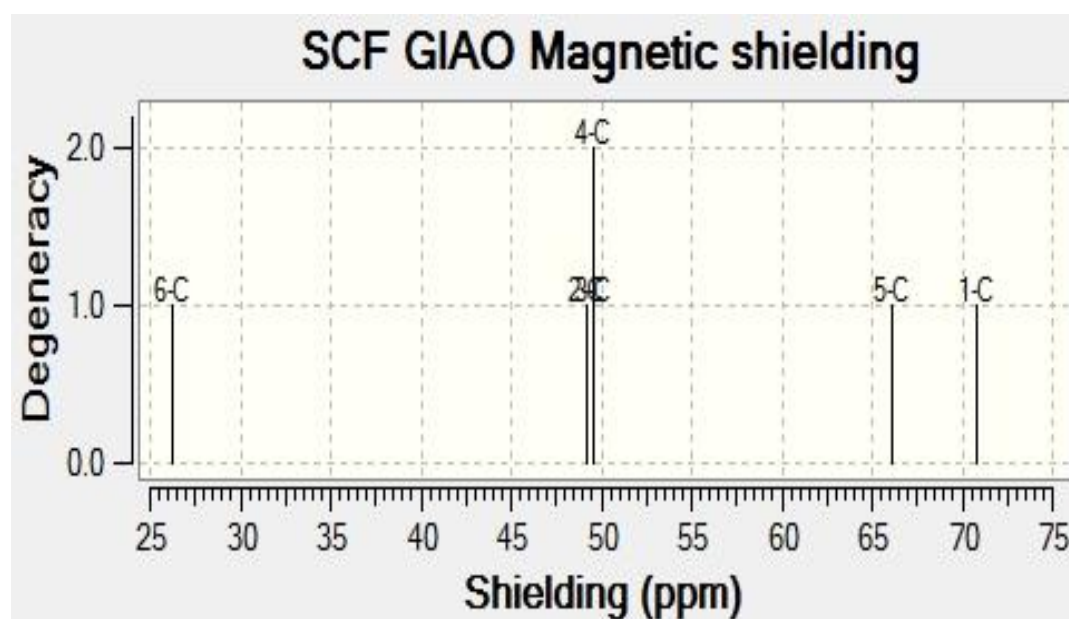
**Ek 125.** Molekül (3)'in  $^1\text{H}$ -NMR-DMSO spektrumu.



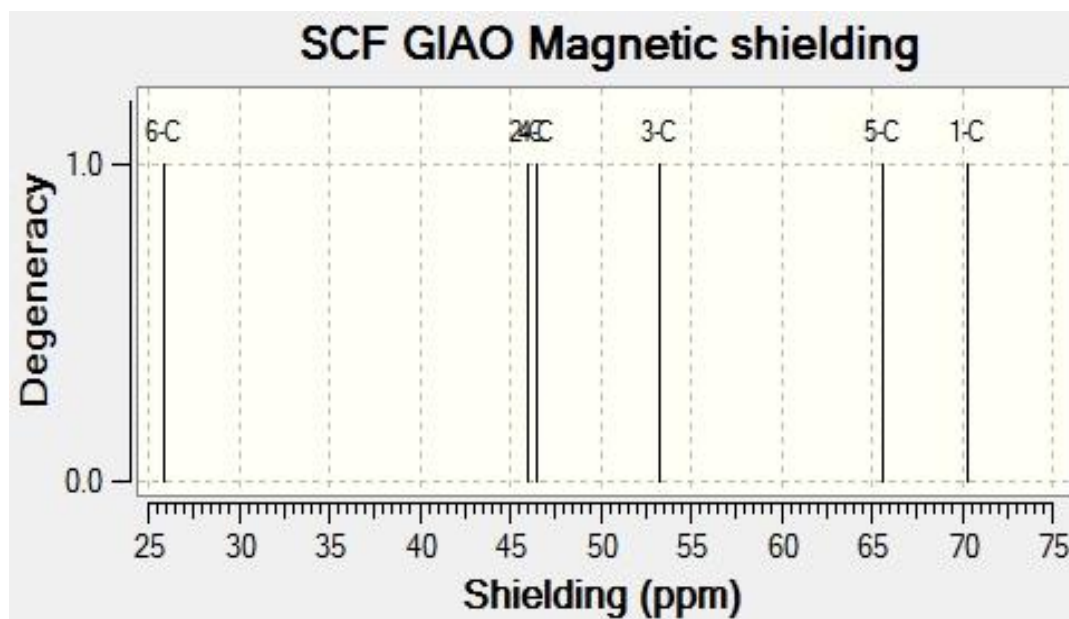
**Ek 126.** Molekül (1a)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



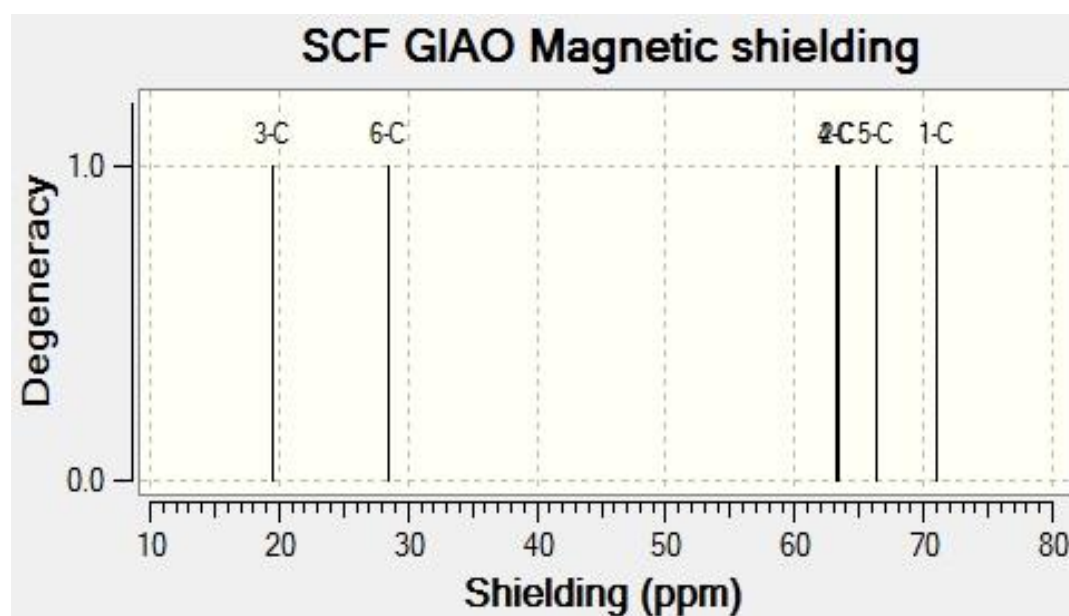
**Ek 127.** Molekül (1b)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



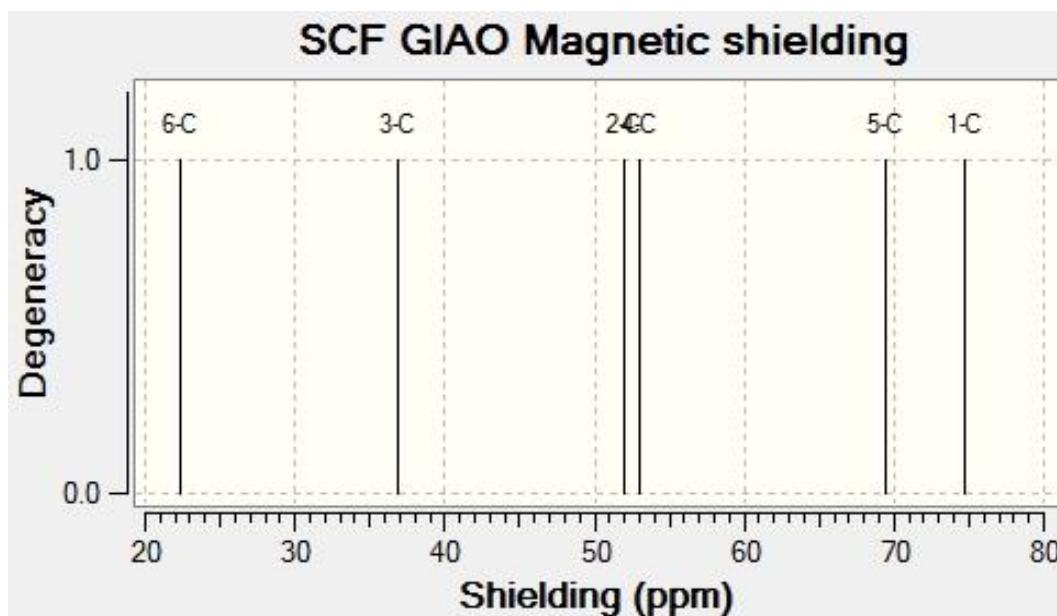
**Ek 128.** Molekül (1c)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



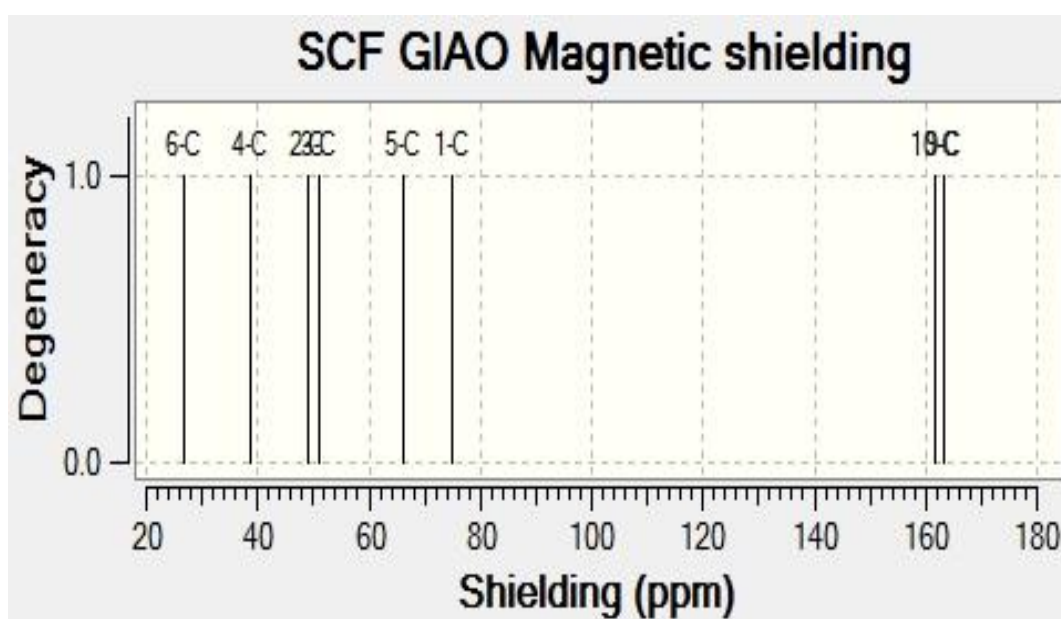
**Ek 129.** Molekül (1d)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



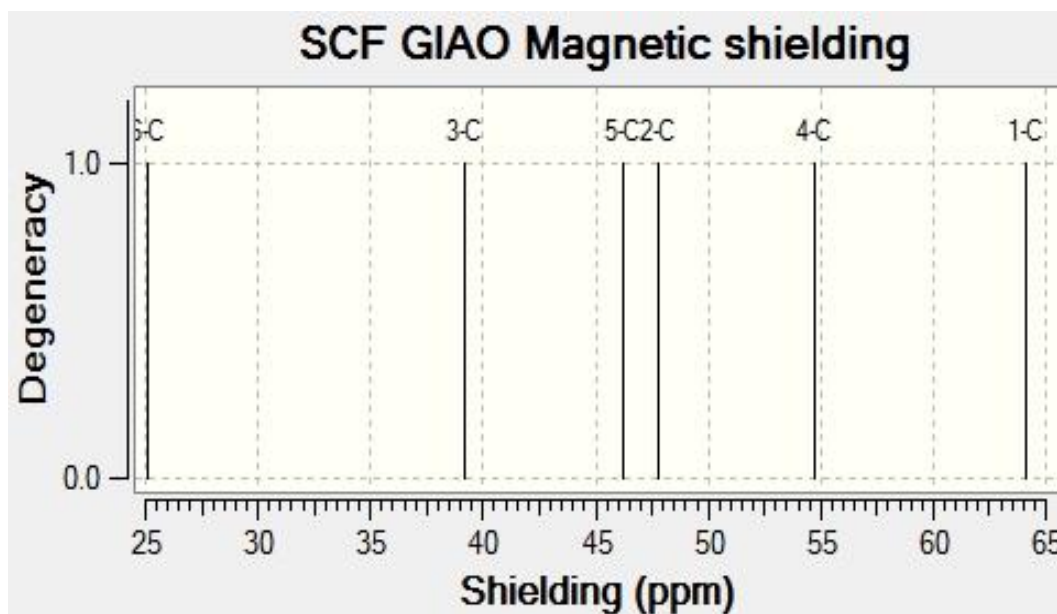
**Ek 130.** Molekül (1e)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



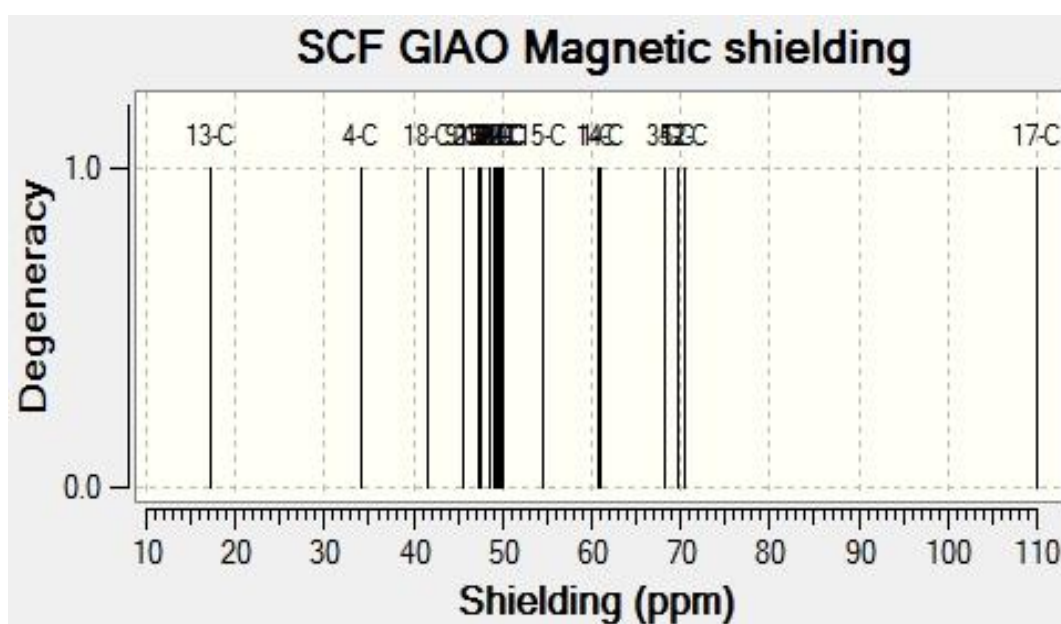
**Ek 131.** Molekül (1f)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



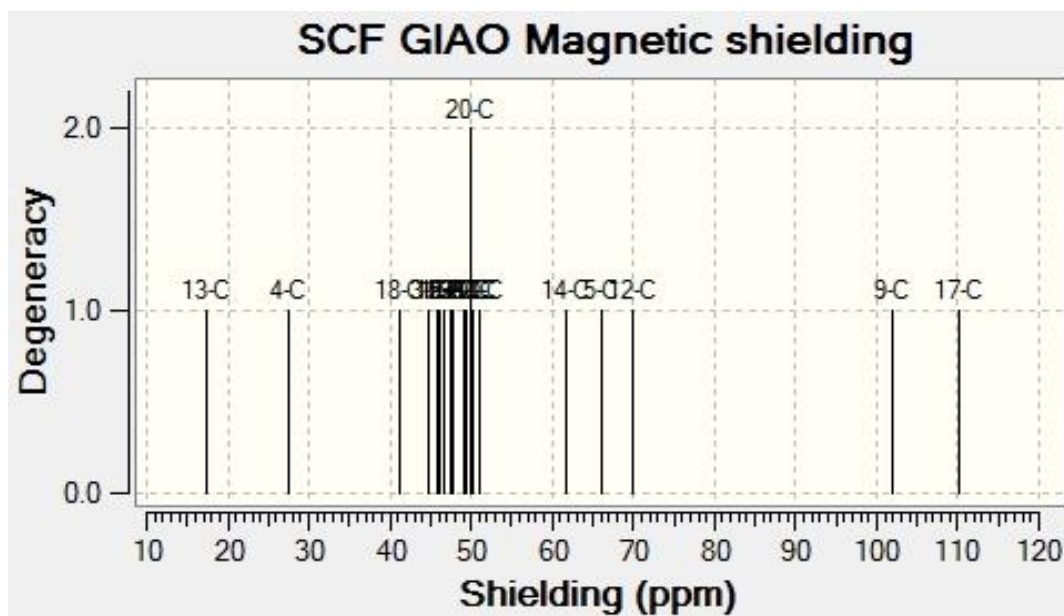
**Ek 132.** Molekül (1g)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



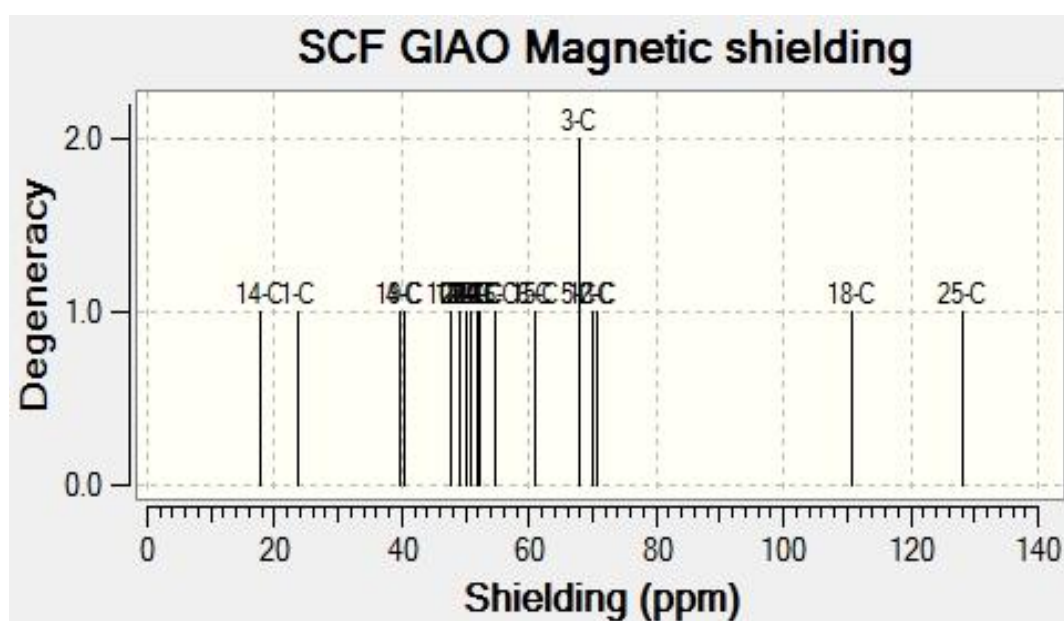
**Ek 133.** Molekül (1h)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



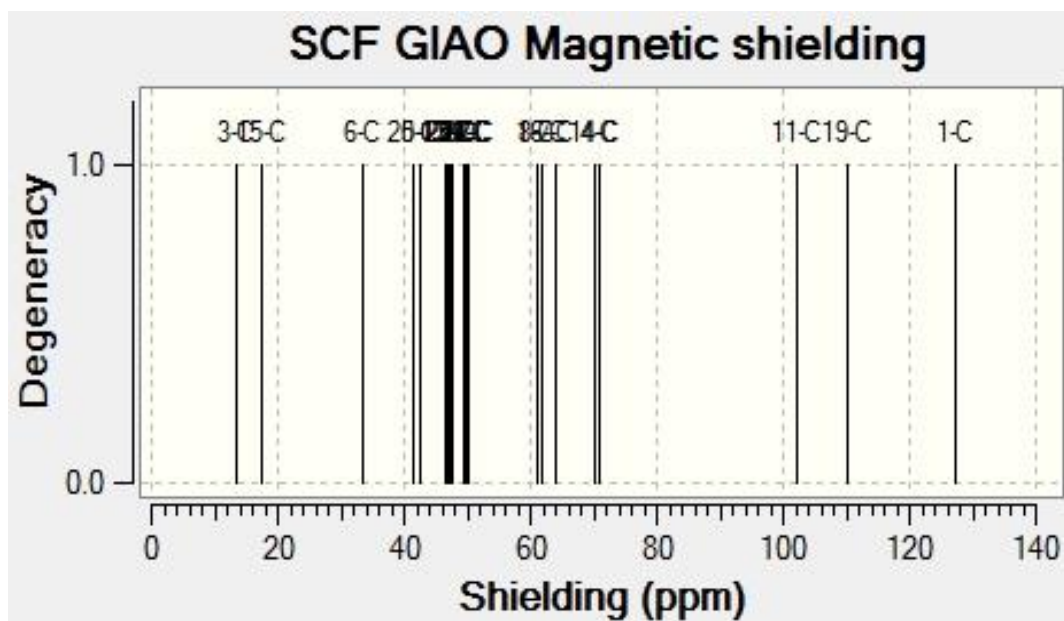
**Ek 134.** Molekül (2a1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



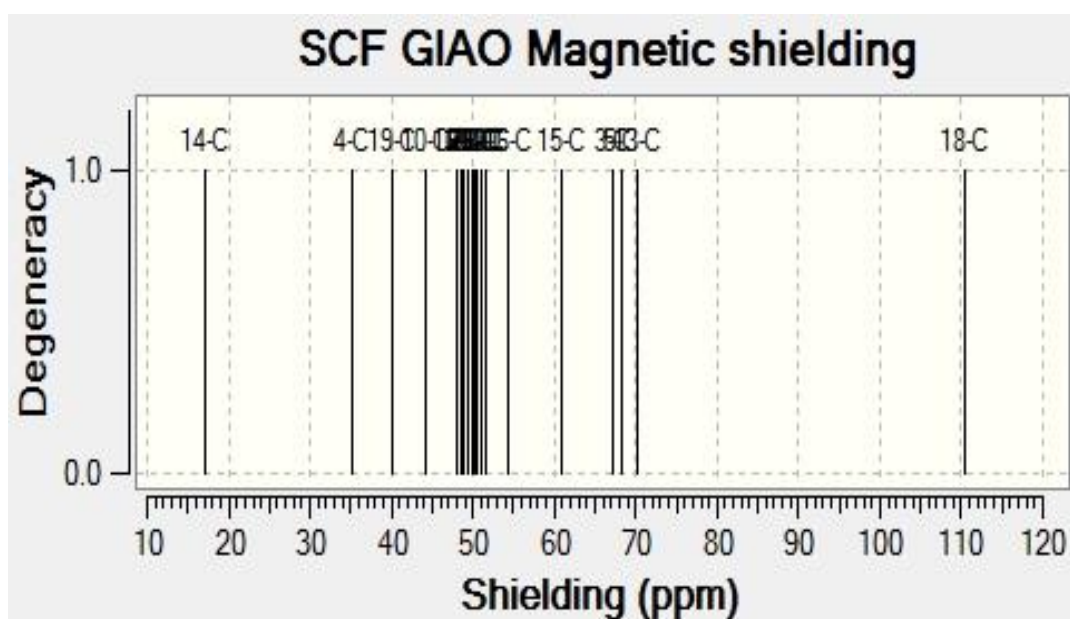
**Ek 135.** Molekül (2a2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



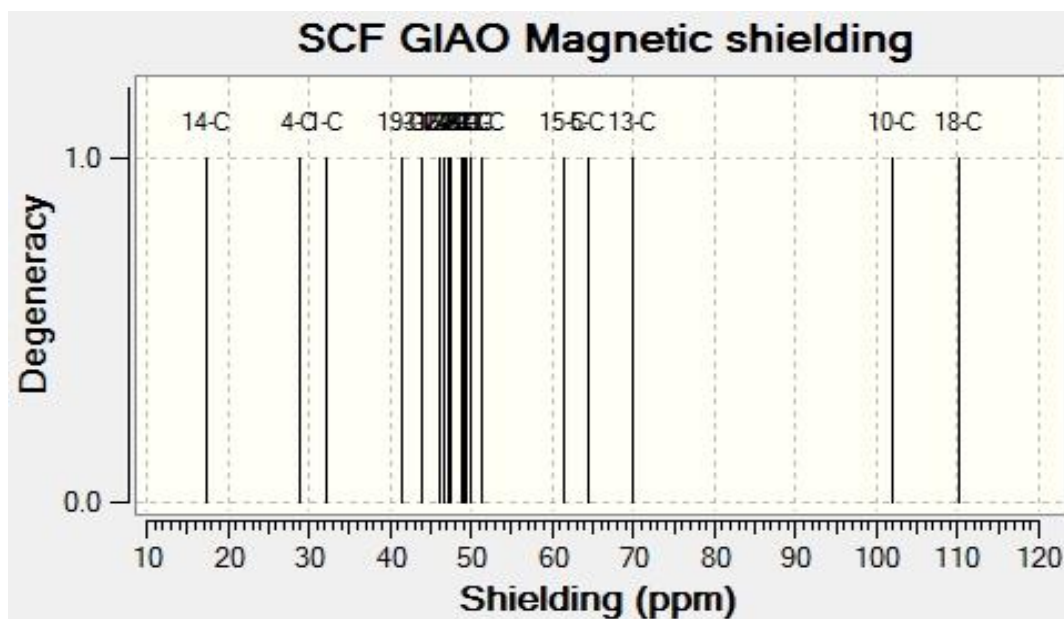
**Ek 136.** Molekül (2b1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



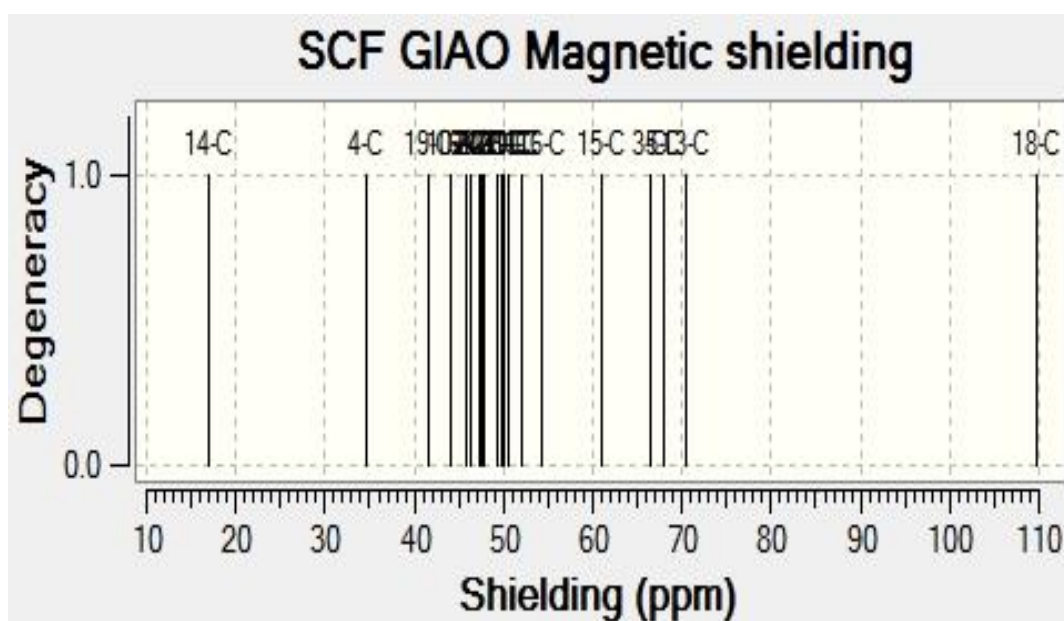
**Ek 137.** Molekül (2b2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



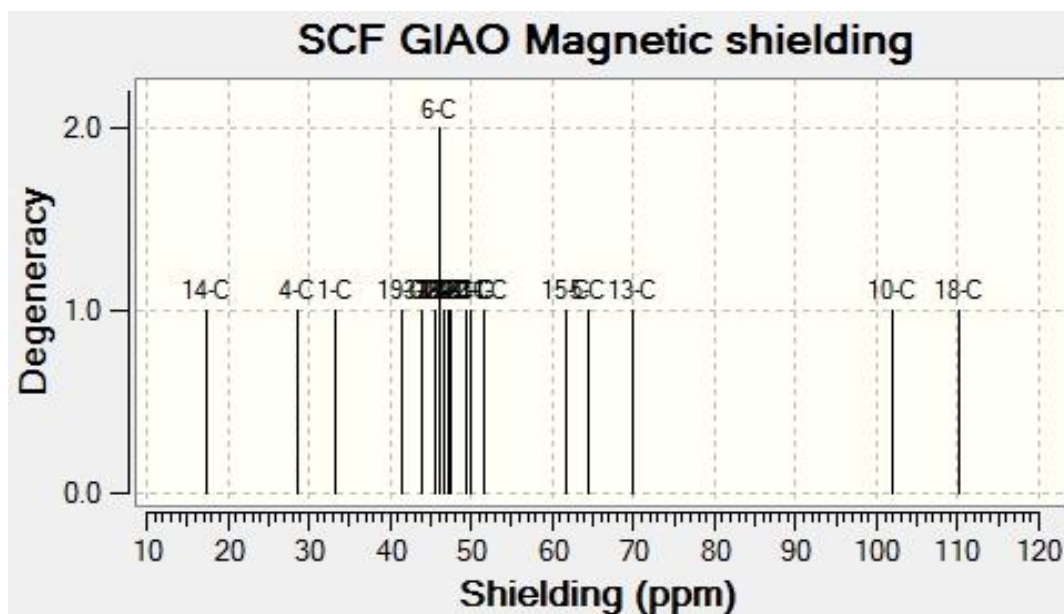
**Ek 138.** Molekül (2c1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



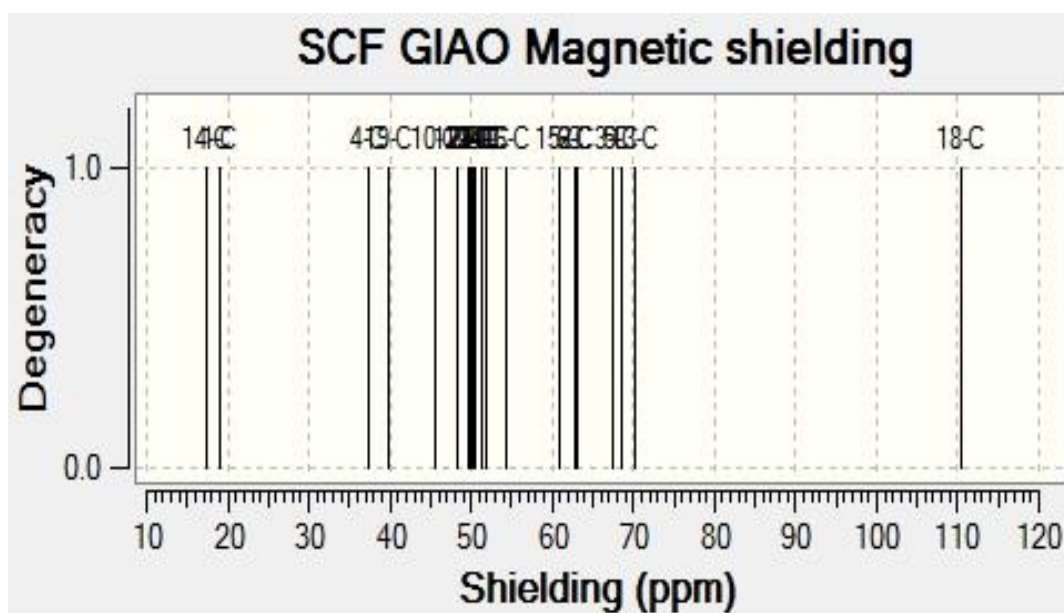
Ek 139. Molekül (2c2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



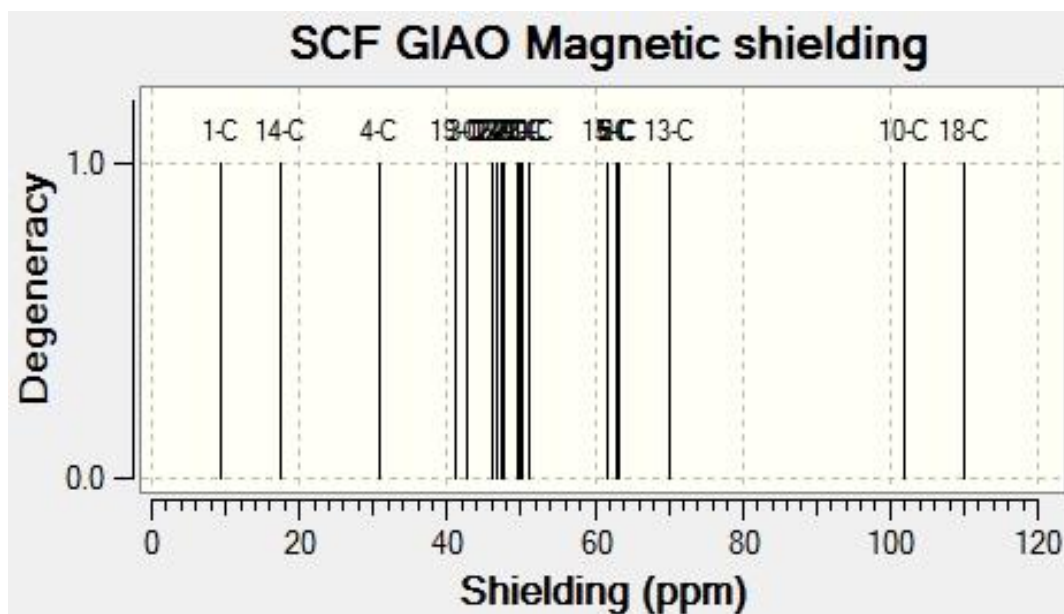
Ek 140. Molekül (2d1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



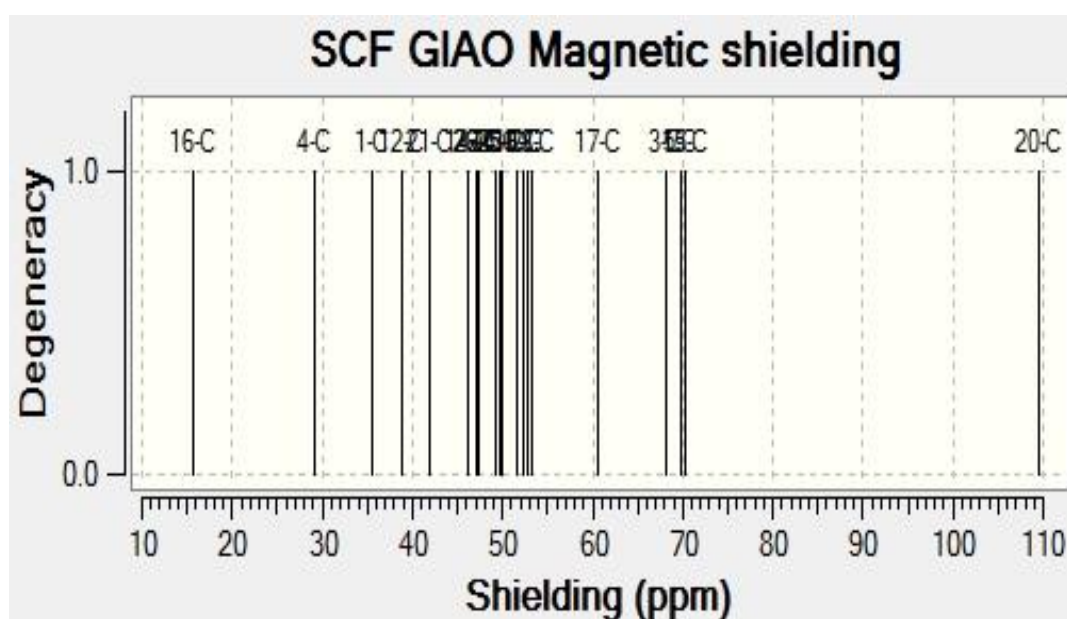
**Ek 141.** Molekül (2d2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



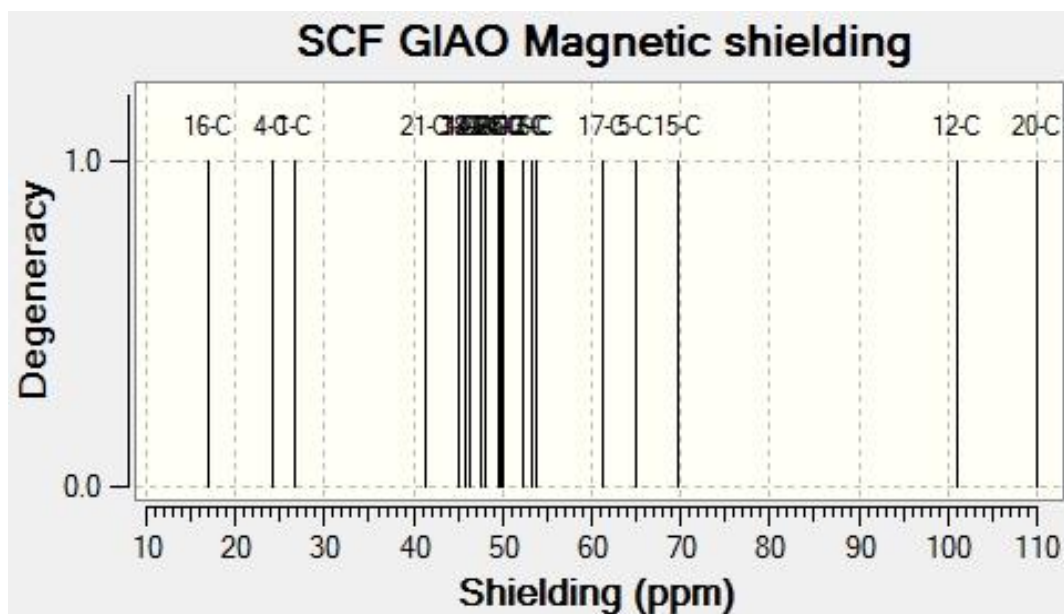
**Ek 142.** Molekül (2e1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



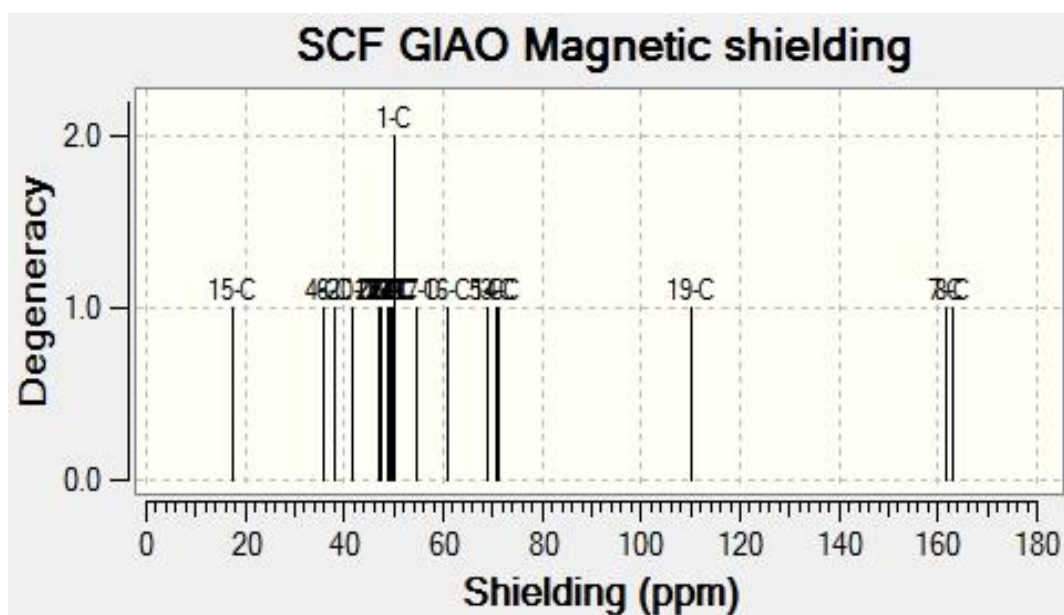
**Ek 143** Molekül (2e2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



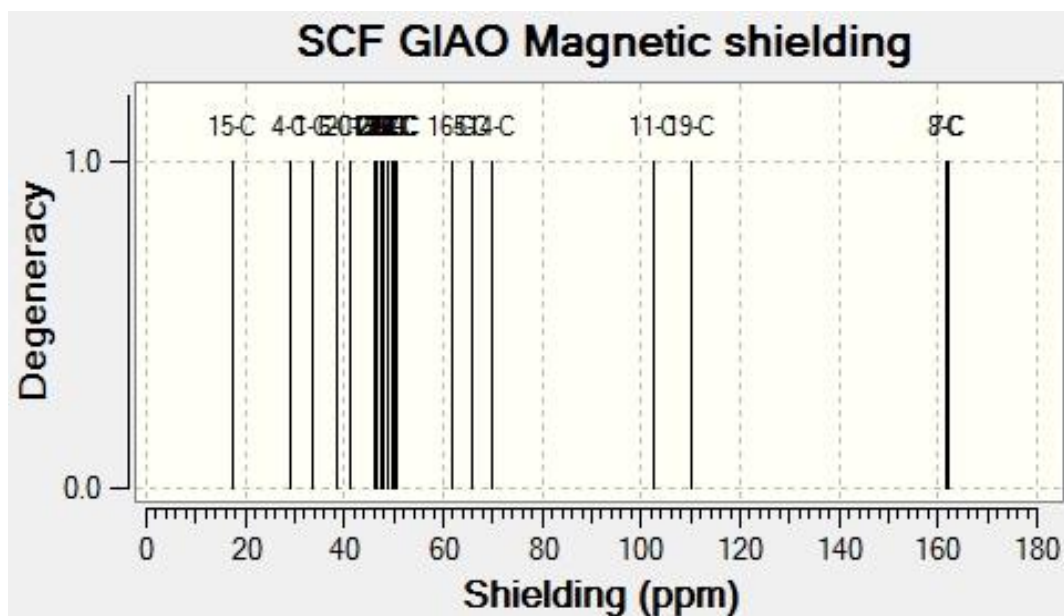
**Ek 144.** Molekül (2f1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



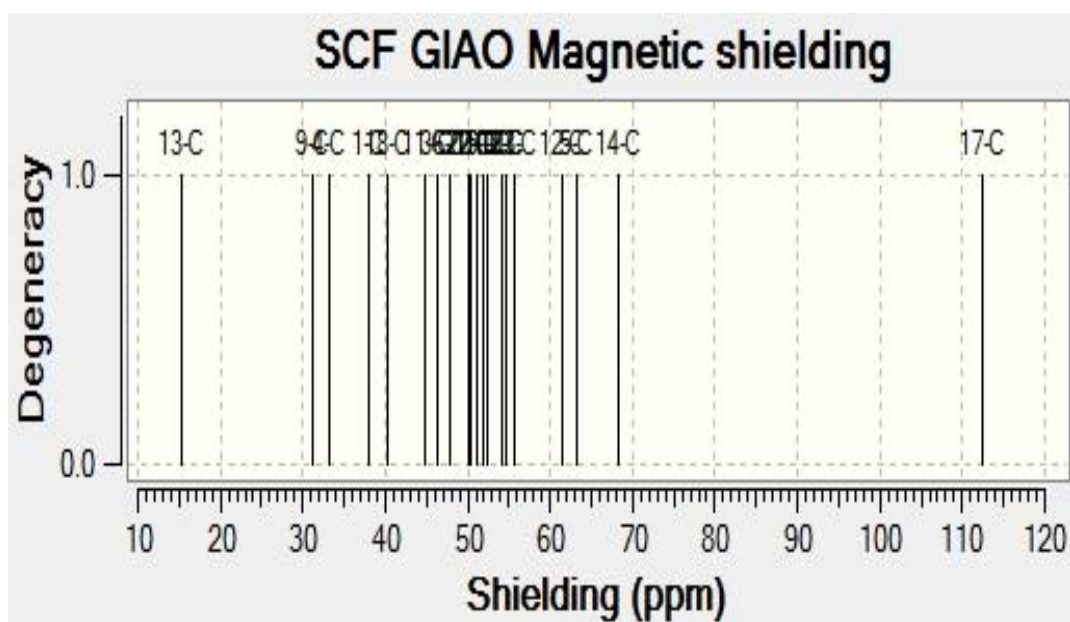
**Ek 145.** Molekül (2f2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



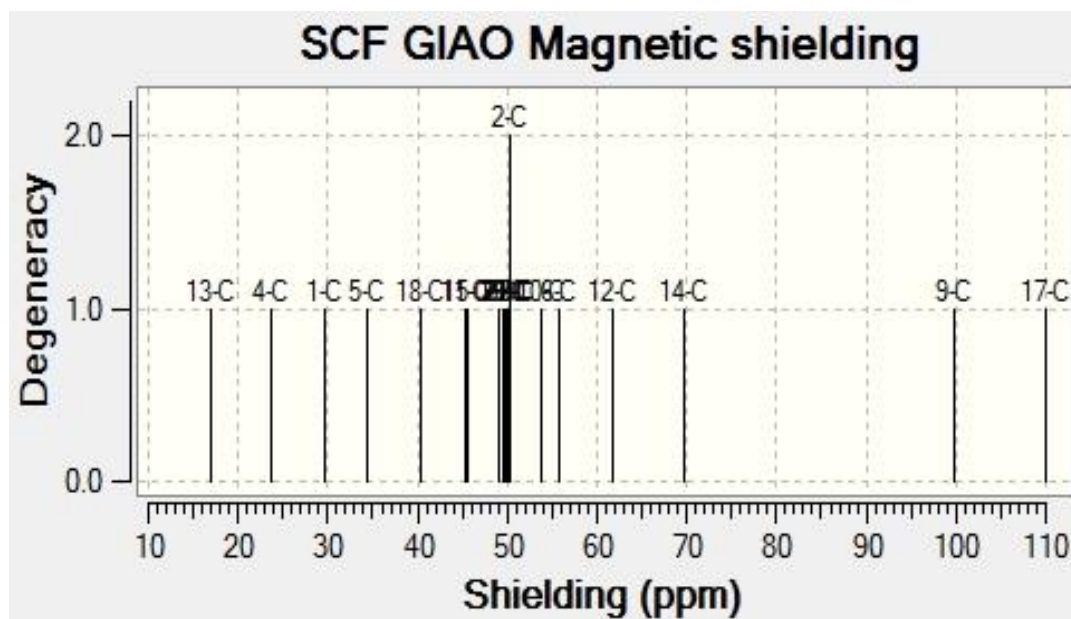
**Ek 146.** Molekül (2g1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



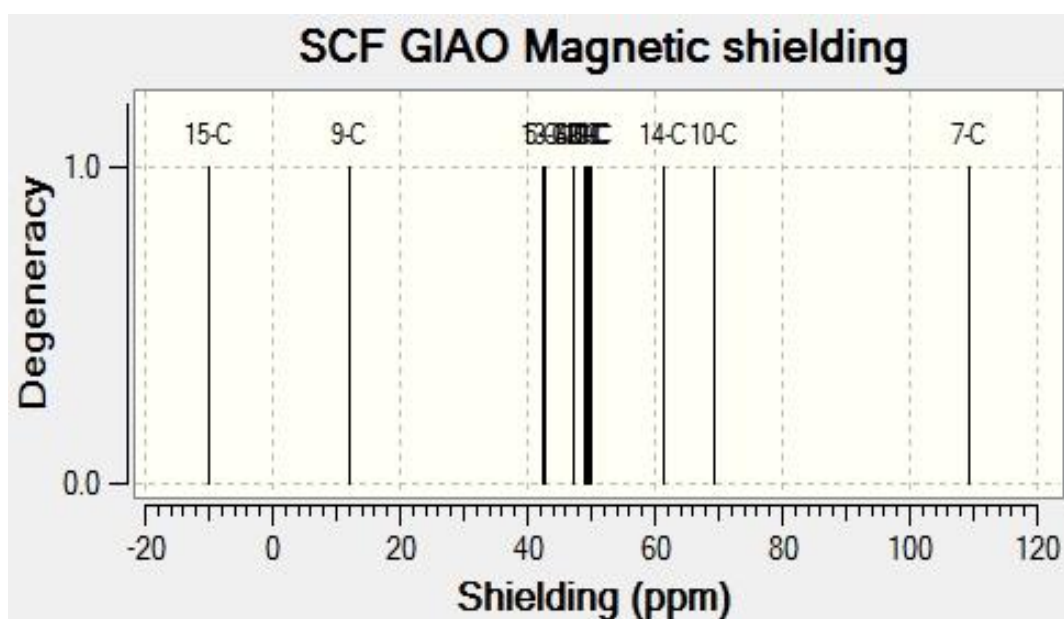
**Ek 147.** Molekül (2g2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



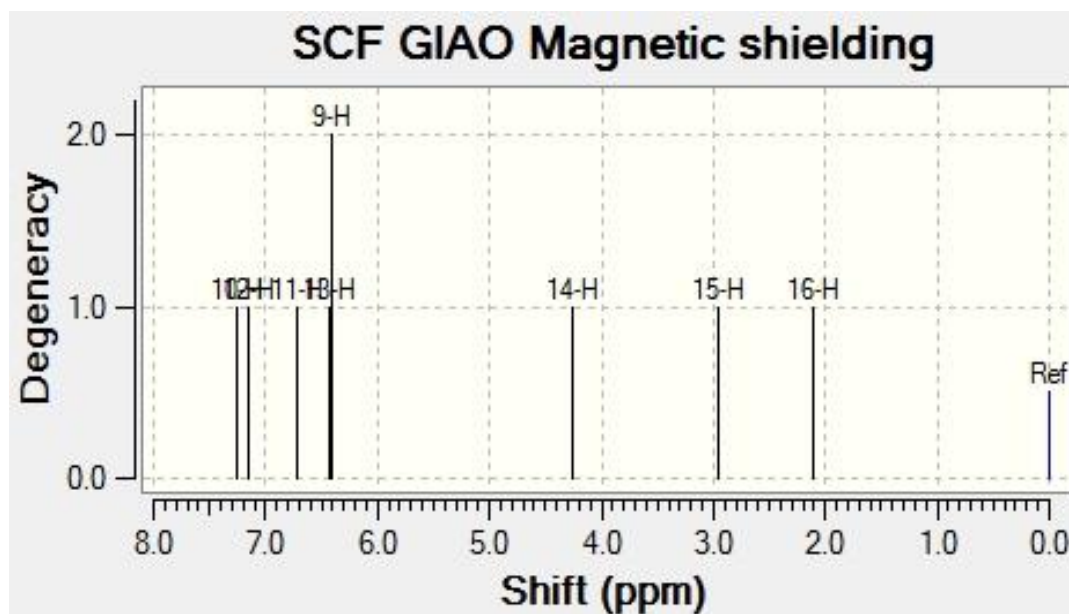
**Ek 148.** Molekül (2h1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-DMSO spektrumu.



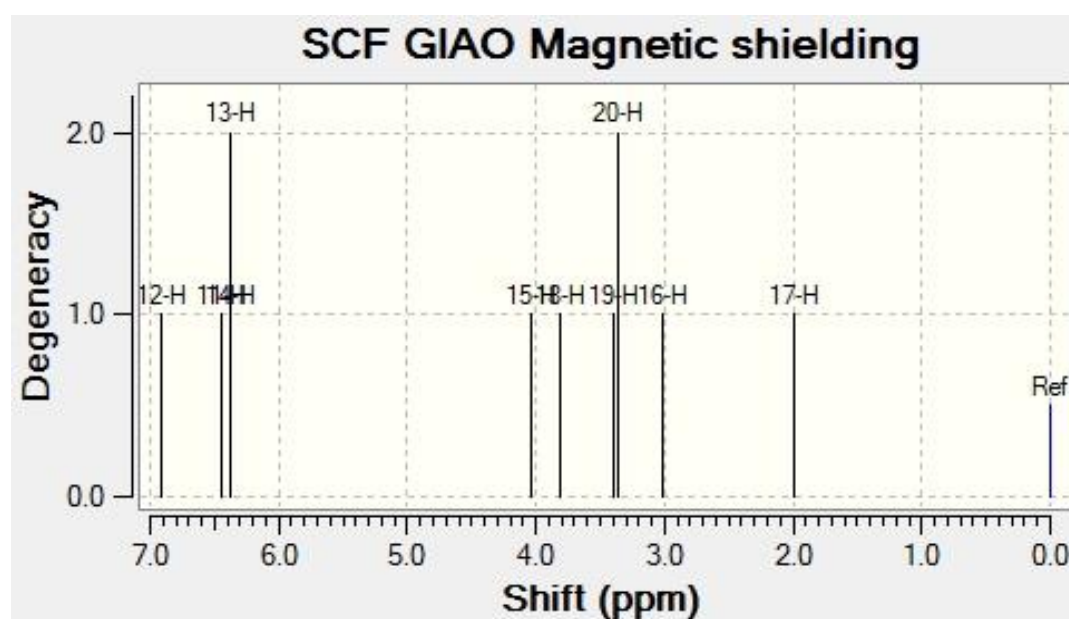
**Ek 149.** Molekül (2h2)'in <sup>13</sup>C-NMR-DMSO spektrumu.



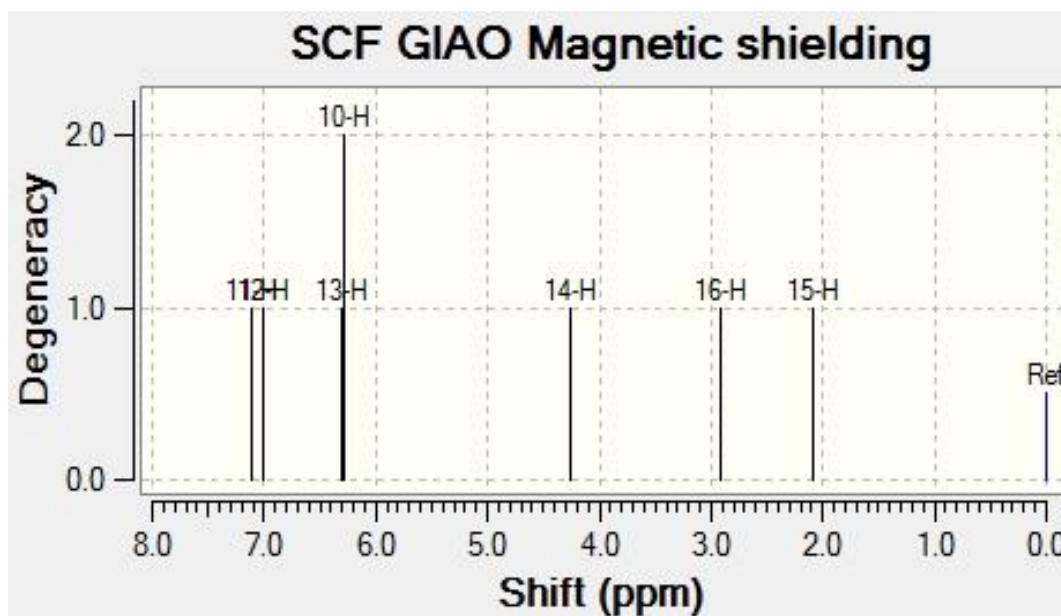
**Ek 150.** Molekül (3)'in <sup>13</sup>C-NMR-DMSO spektrumu.



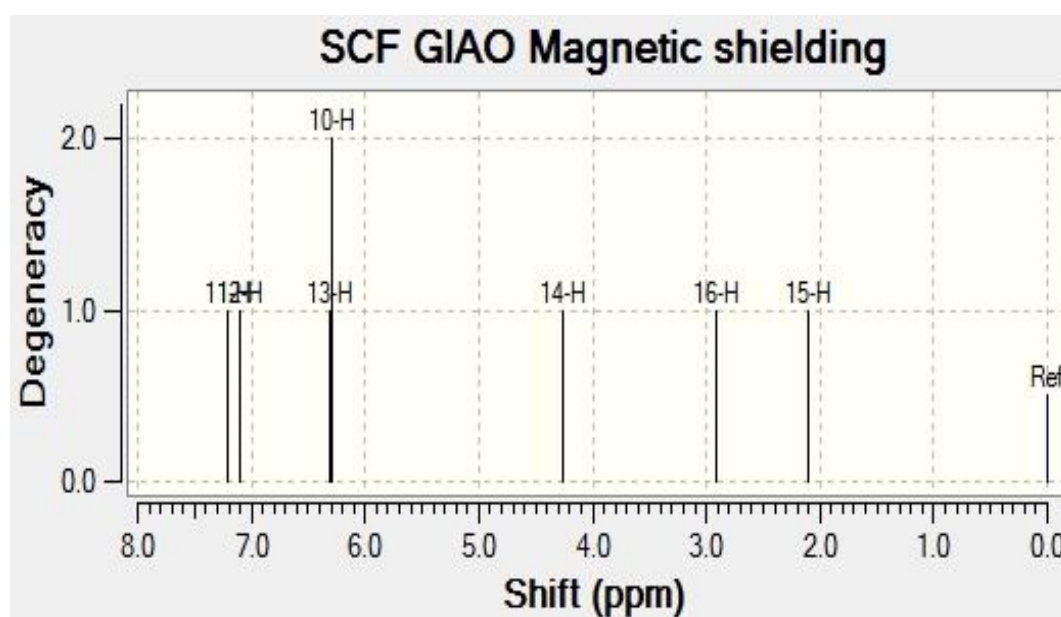
**Ek 151.** Molekül (1a)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



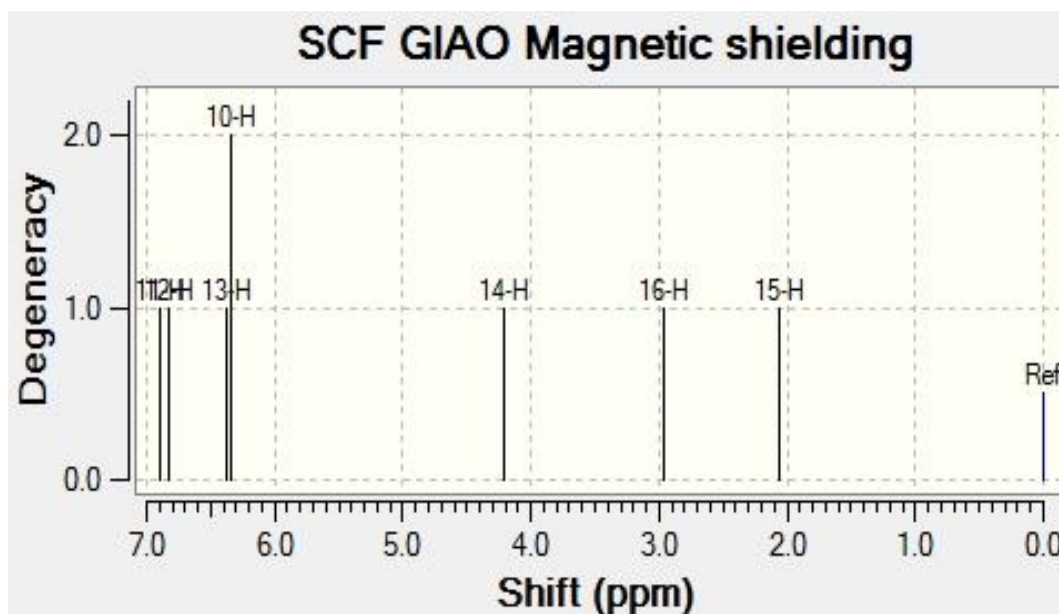
**Ek 152.** Molekül (1b)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



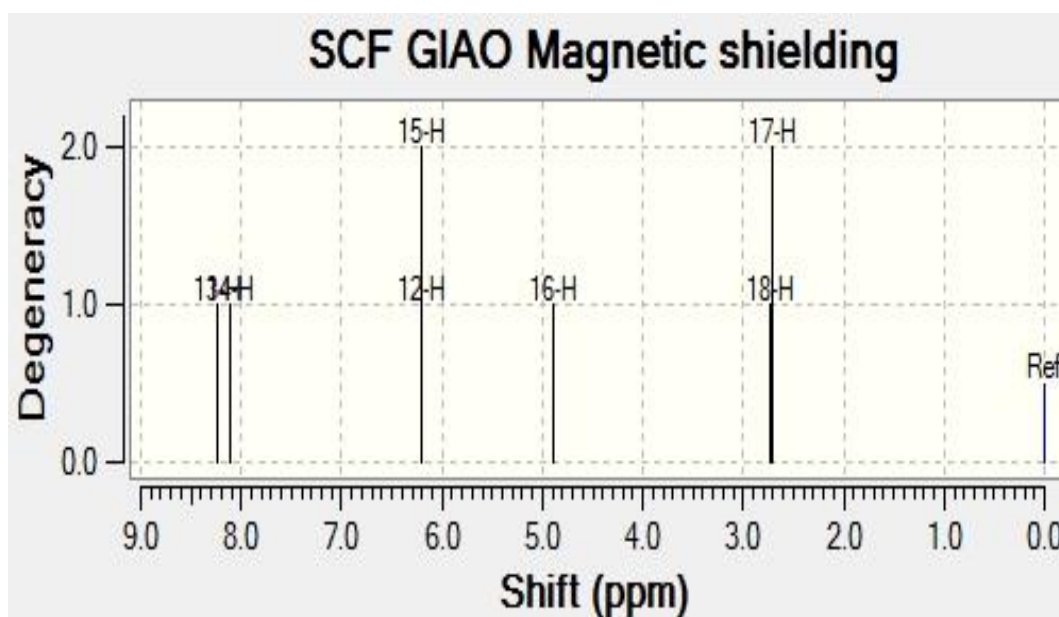
**Ek 153.** Molekül (1c)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



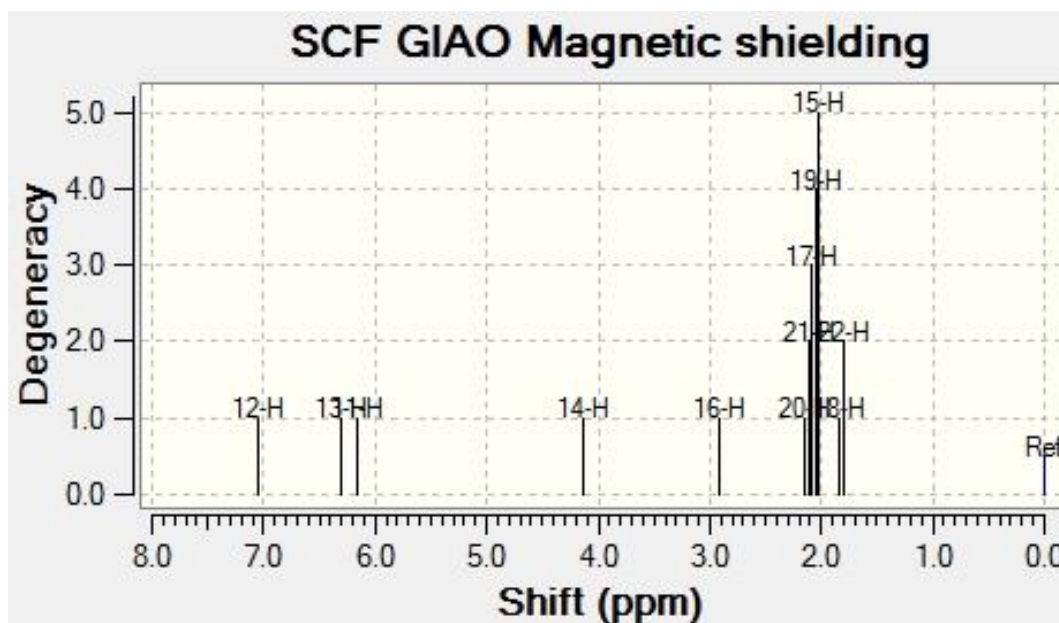
**Ek 154.** Molekül (1d)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



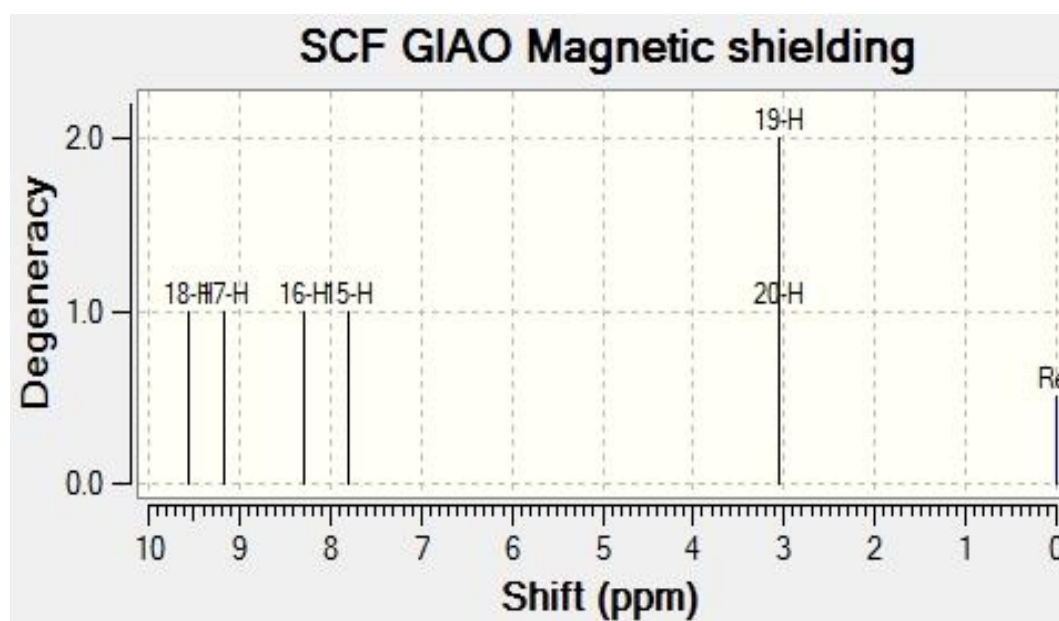
**Ek 155.** Molekül (1e)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



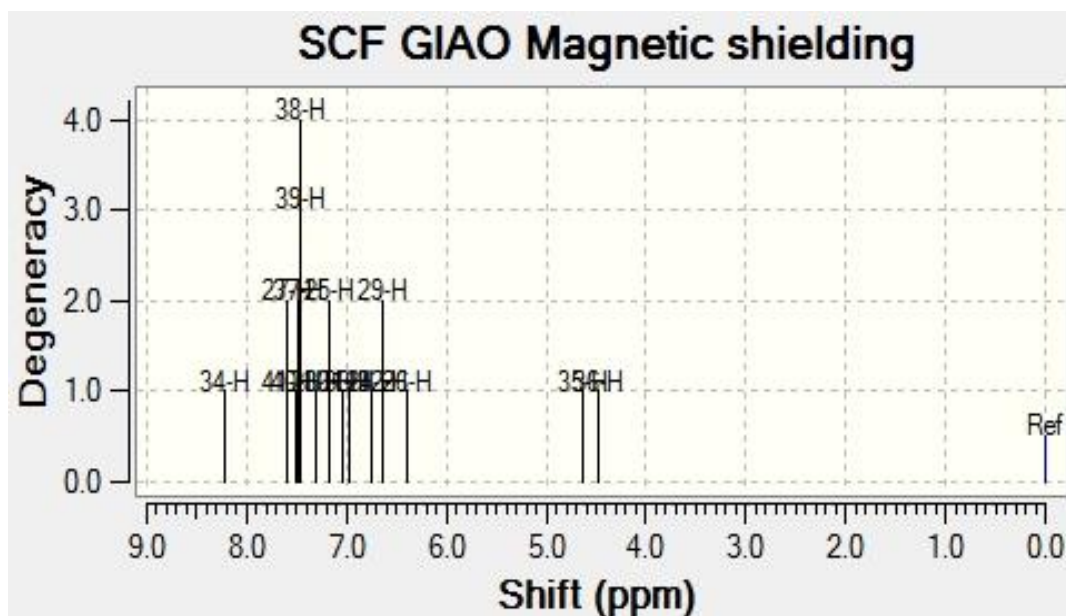
**Ek 156.** Molekül (1f)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



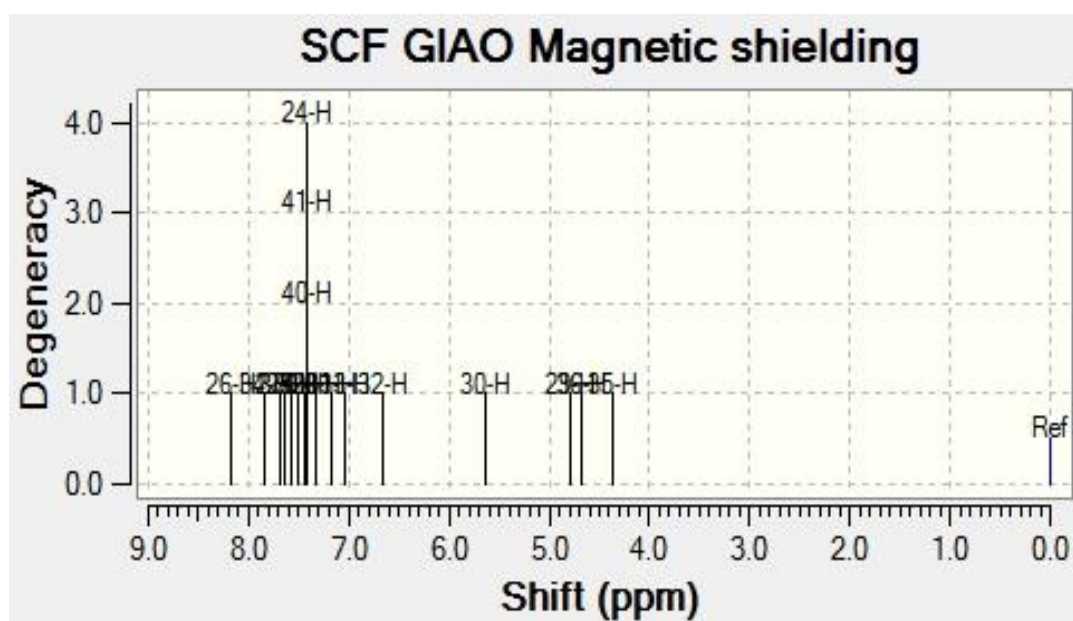
**Ek 157.** Molekül (1g)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



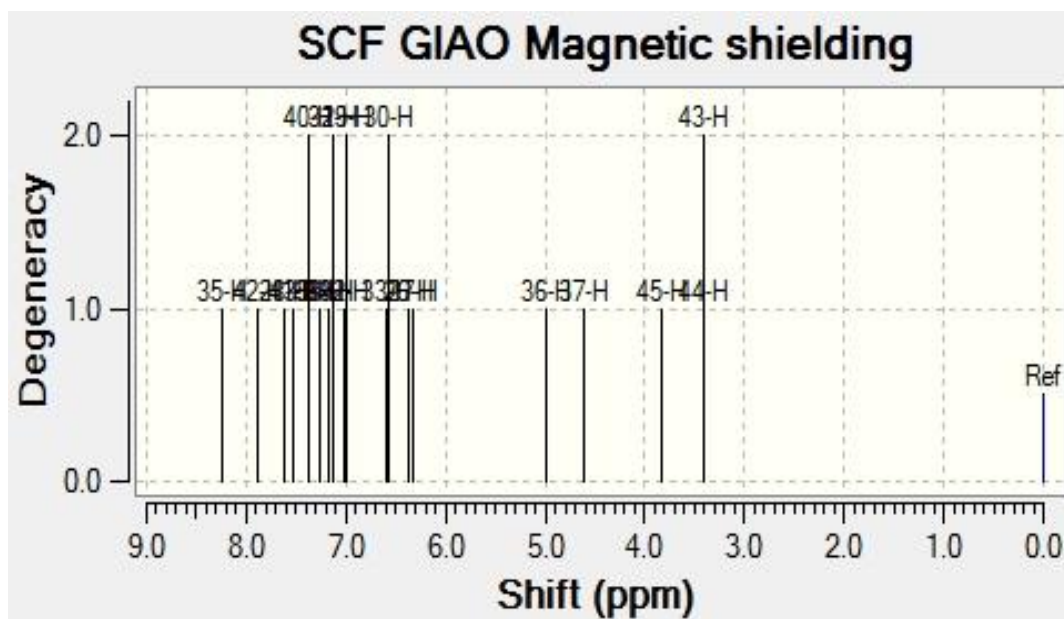
**Ek 158.** Molekül (1h)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



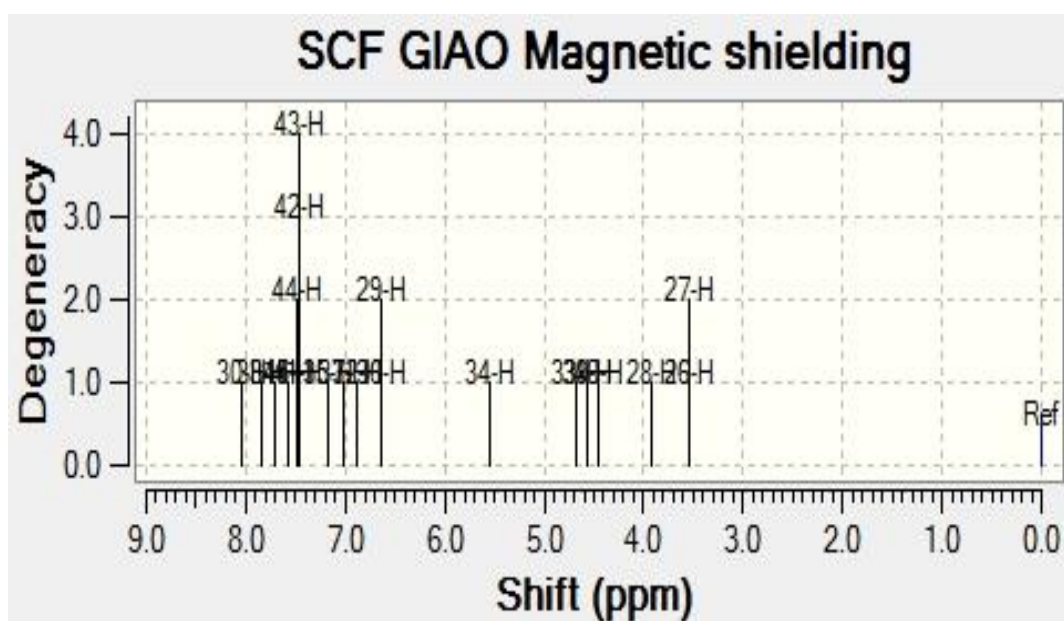
**Ek 159.** Molekül (2a1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



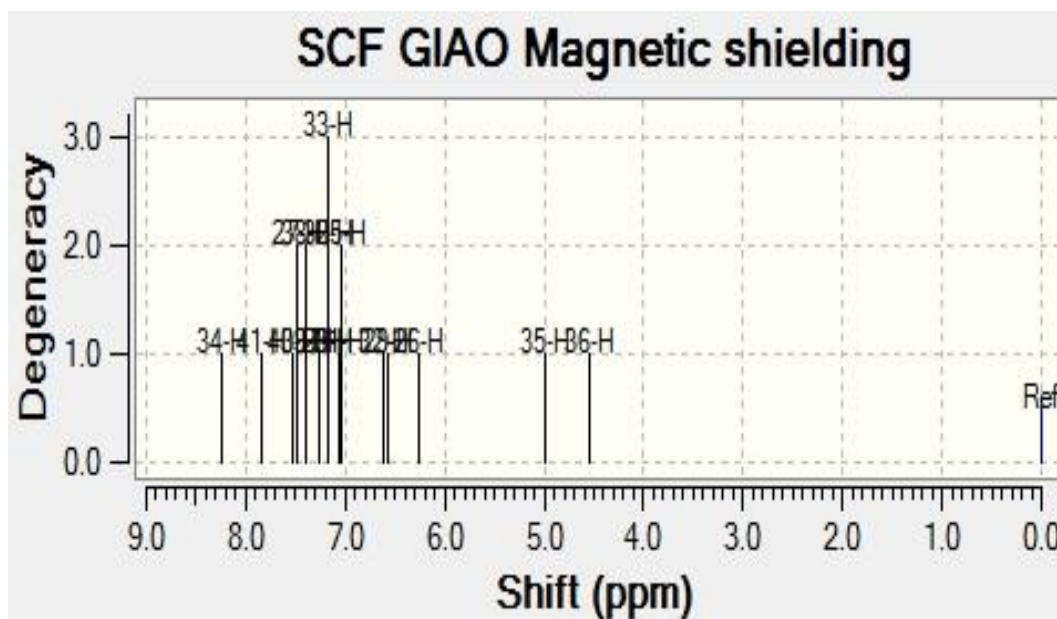
**Ek 160.** Molekül (2a2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



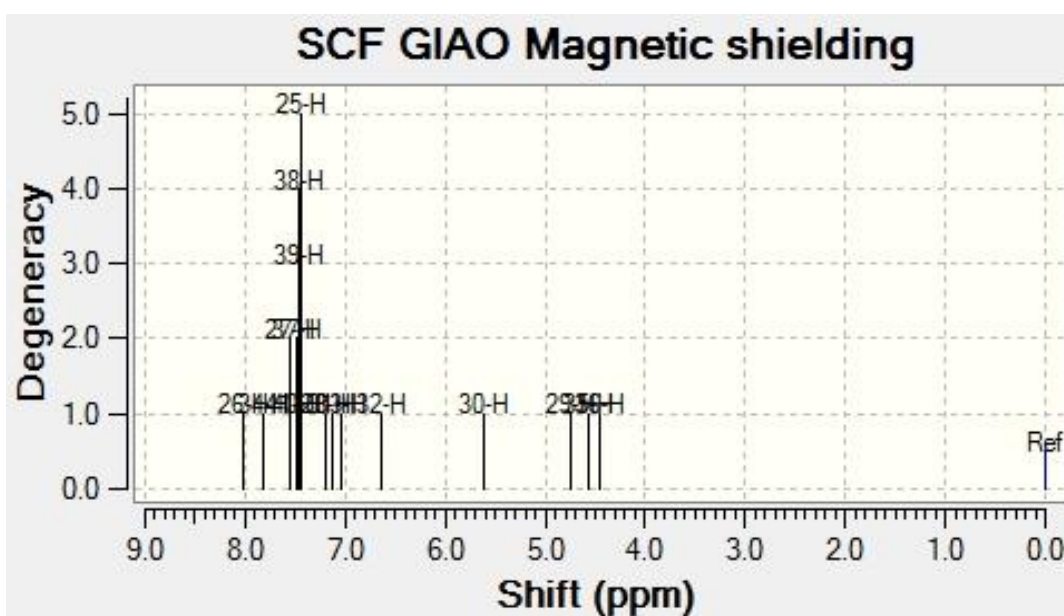
**Ek 161.** Molekül (2b1)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



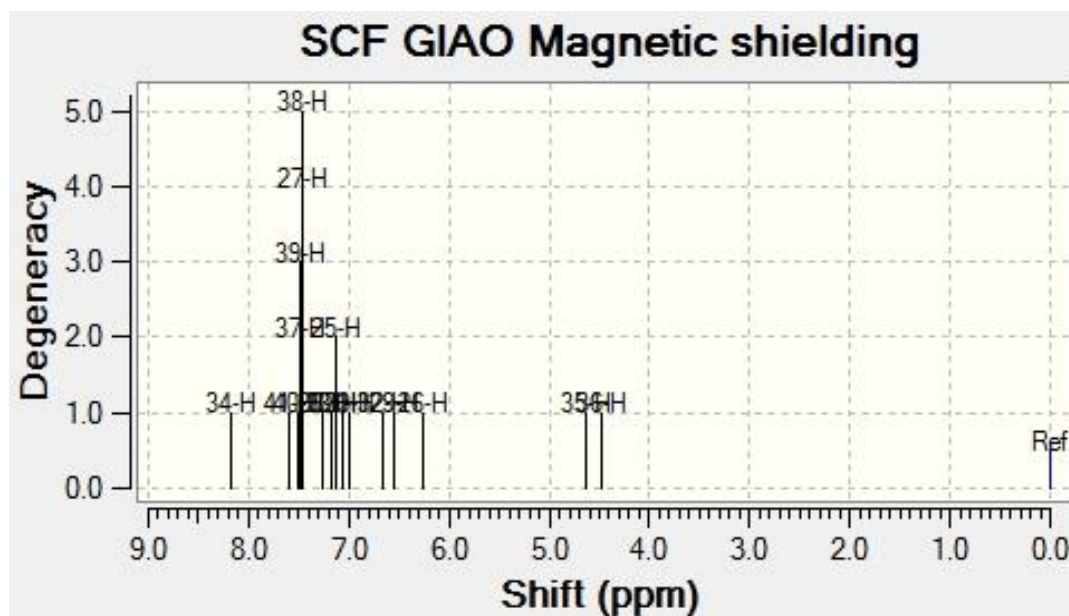
**Ek 162.** Molekül (2b2)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



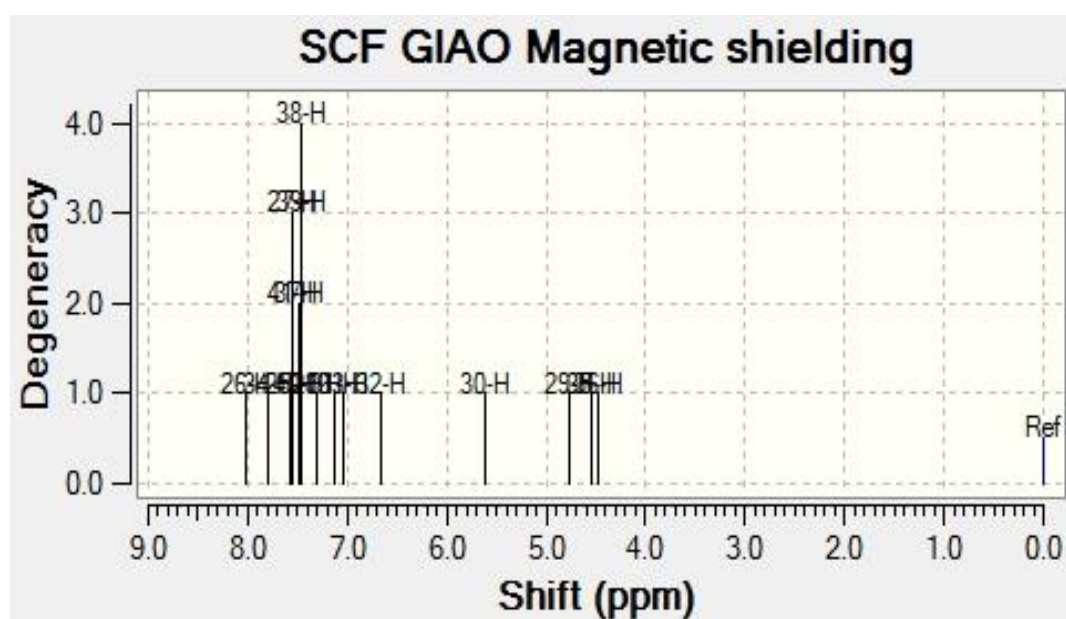
**Ek 163.** Molekül (2c1)'in  $^1\text{H-NMR-G}$  spektrumu.



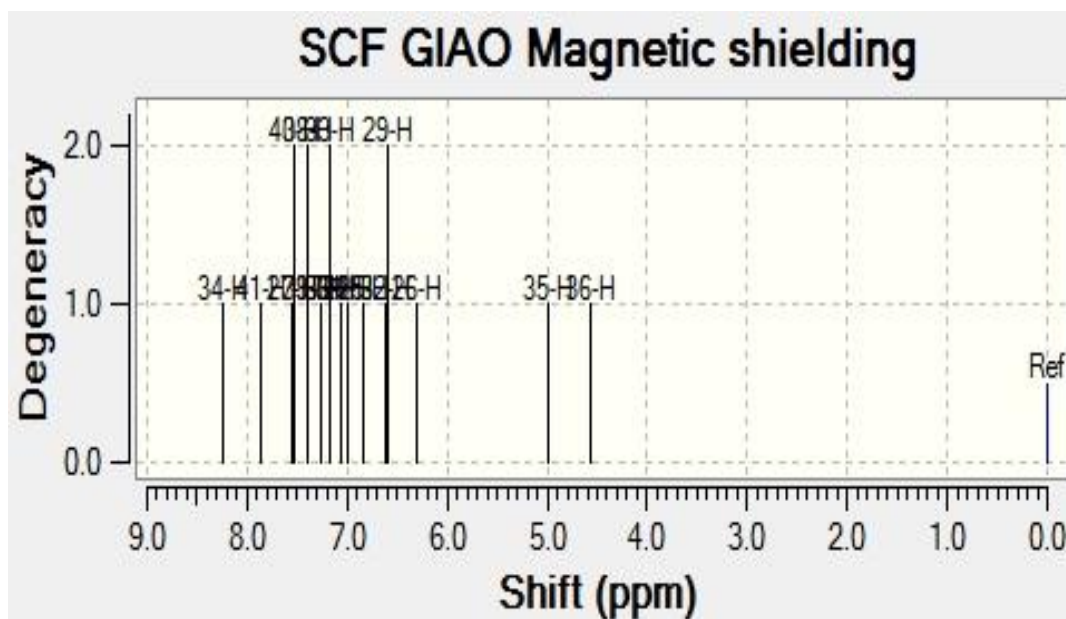
**Ek 164.** Molekül (2c2)'in  $^1\text{H-NMR-G}$  spektrumu.



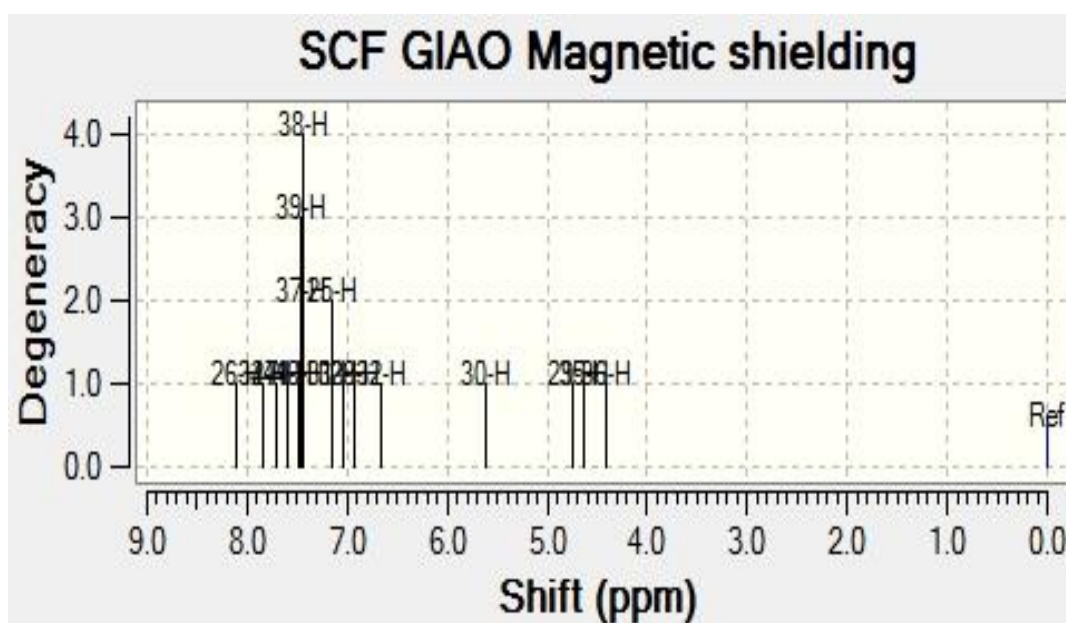
**Ek 165.** Molekül (2d1)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



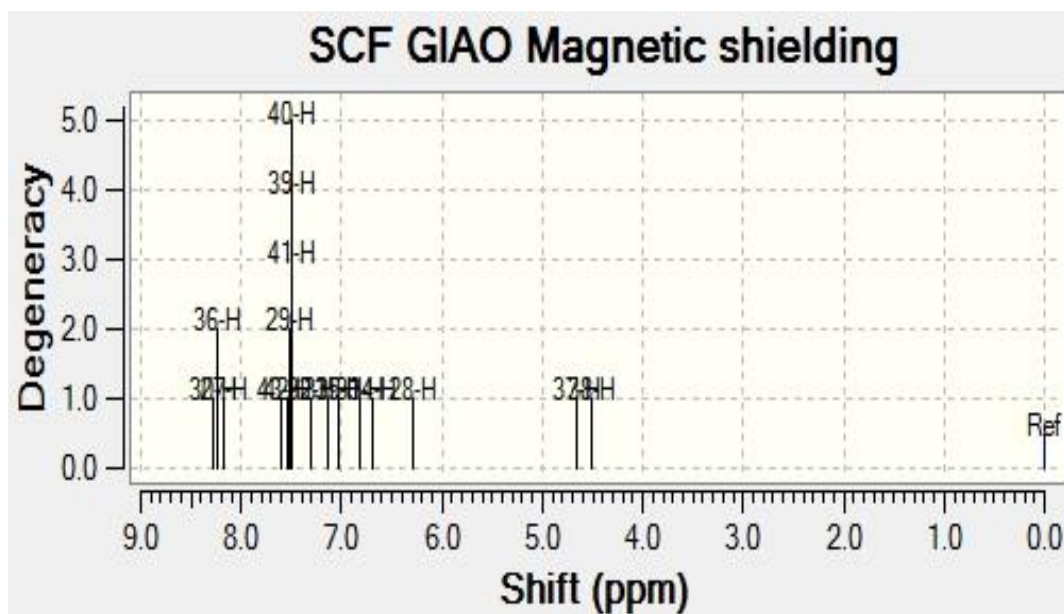
**Ek 166.** Molekül (2d2)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



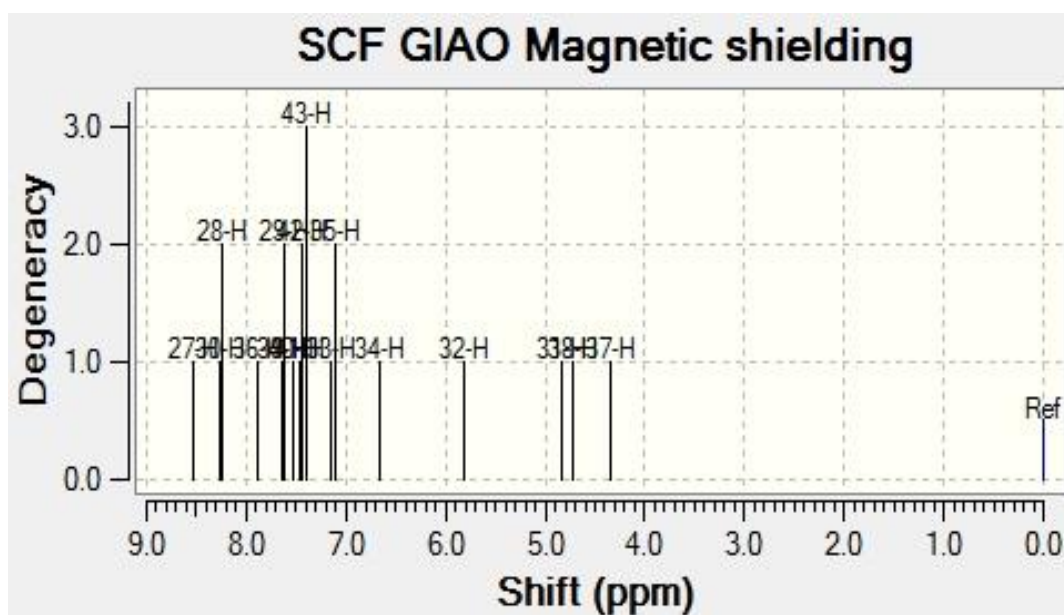
**Ek 167.** Molekül (2e1)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



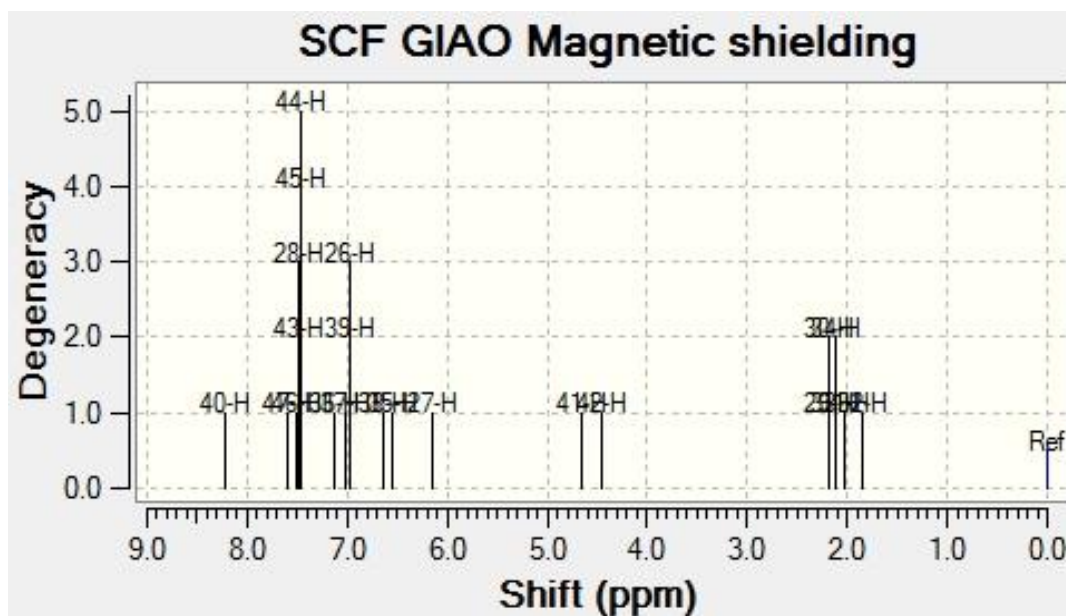
**Ek 168.** Molekül (2e2)'in <sup>1</sup>H-NMR-G spektrumu.



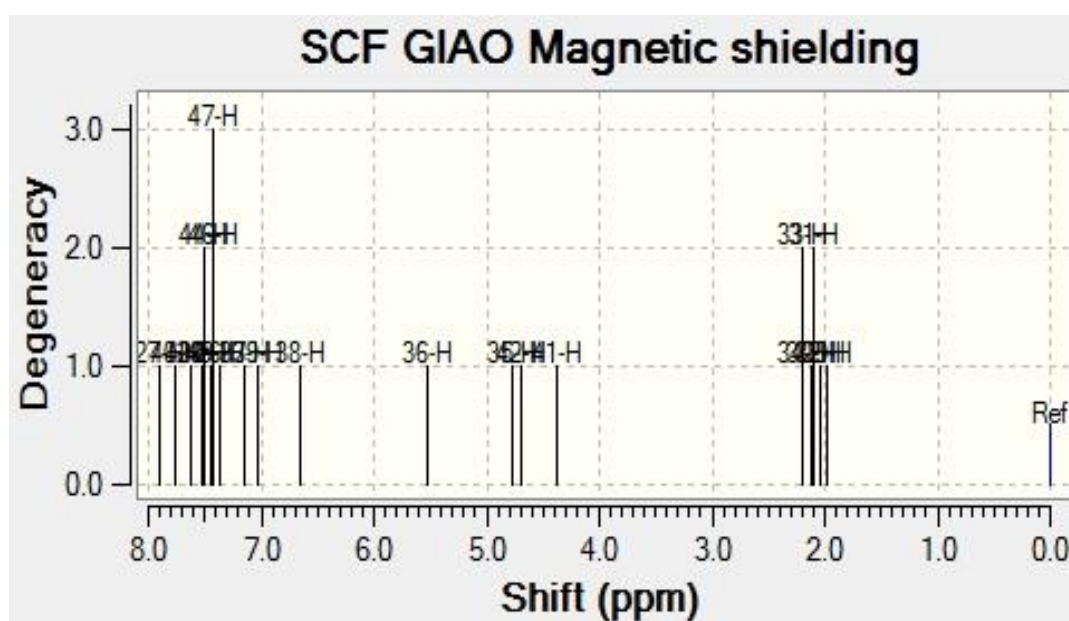
**Ek 169.** Molekül (2f1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



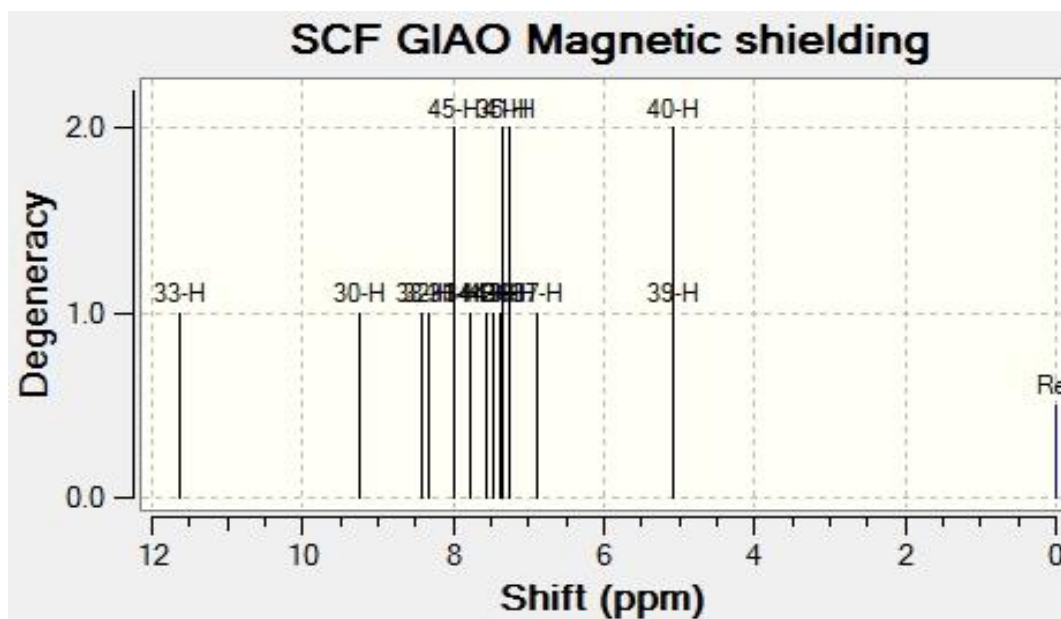
**Ek 170.** Molekül (2f2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



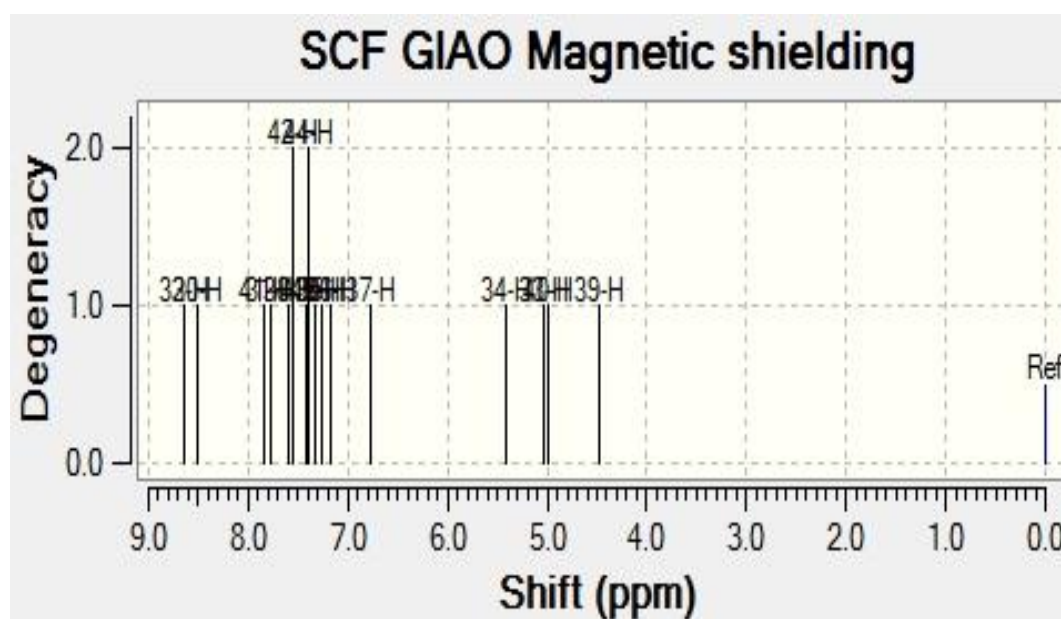
**Ek 171.** Molekül (2g1)'in  $^1\text{H-NMR-G}$  spektrumu.



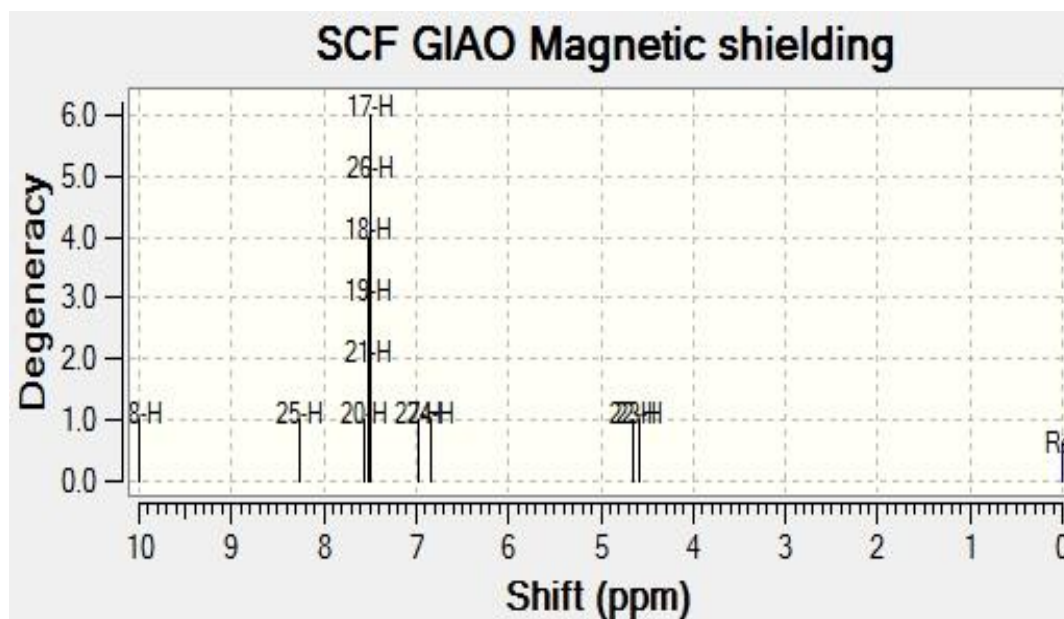
**Ek 172.** Molekül (2g2)'in  $^1\text{H-NMR-G}$  spektrumu.



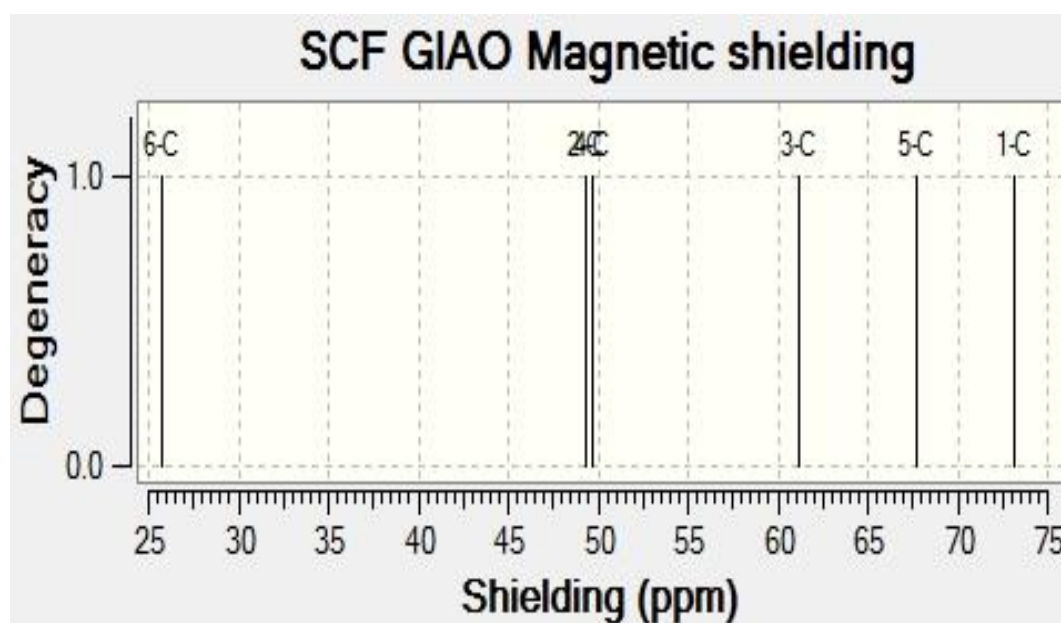
Ek 173. Molekül (2h1)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



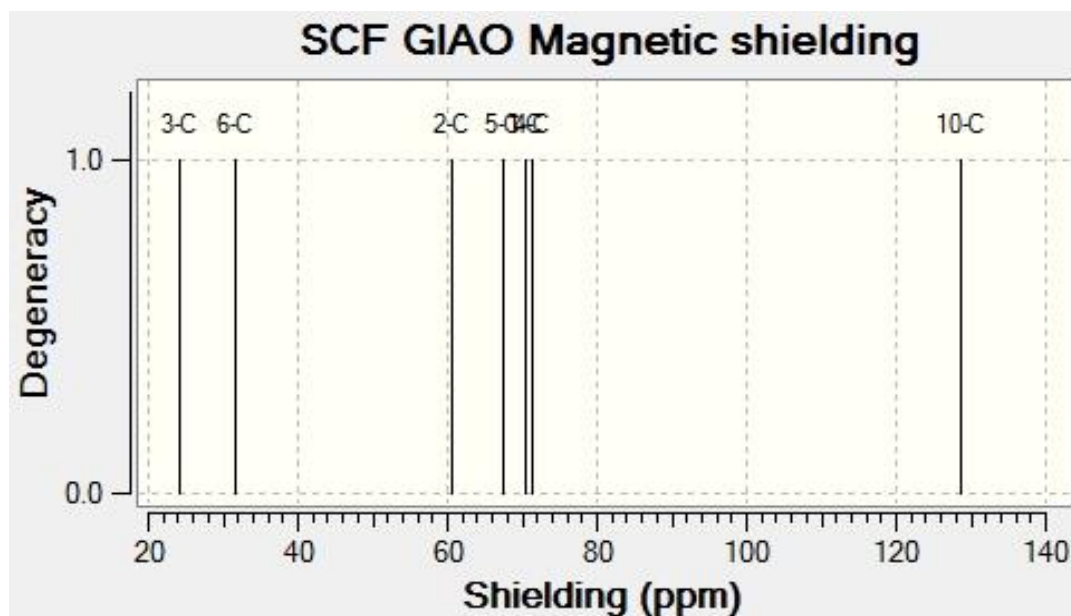
Ek 174. Molekül (2h2)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



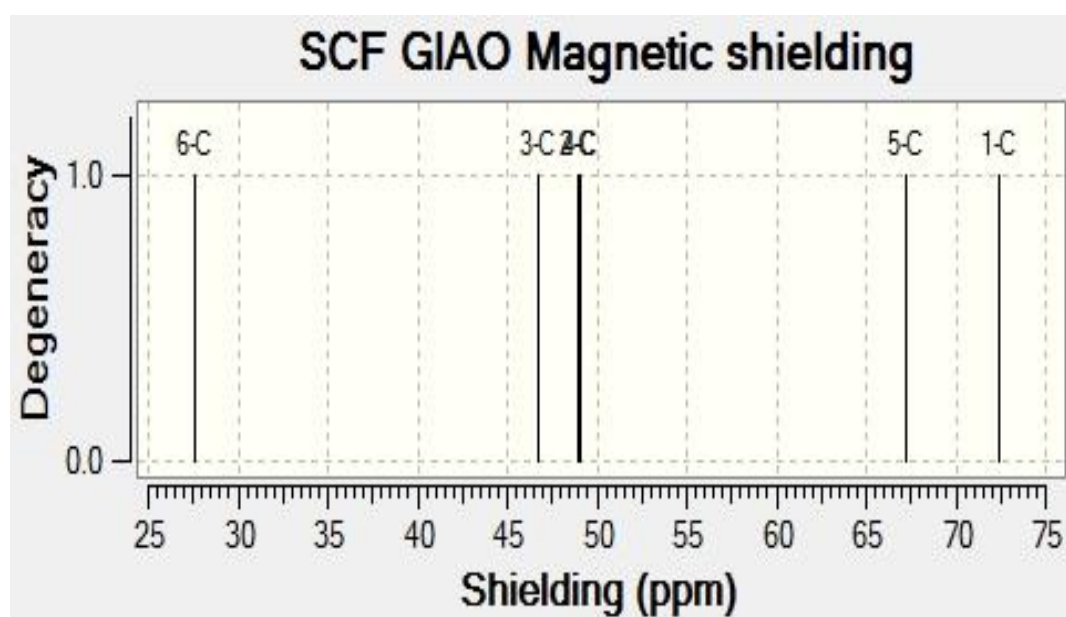
**Ek 175.** Molekül (3)'in  $^1\text{H}$ -NMR-G spektrumu.



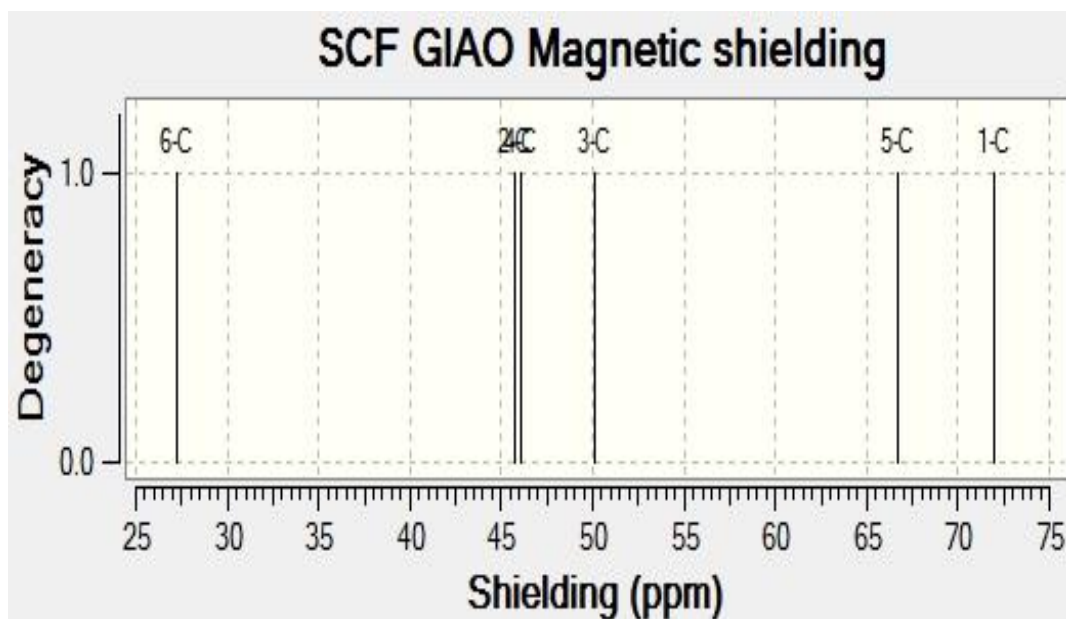
**Ek 176.** Molekül (1a)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



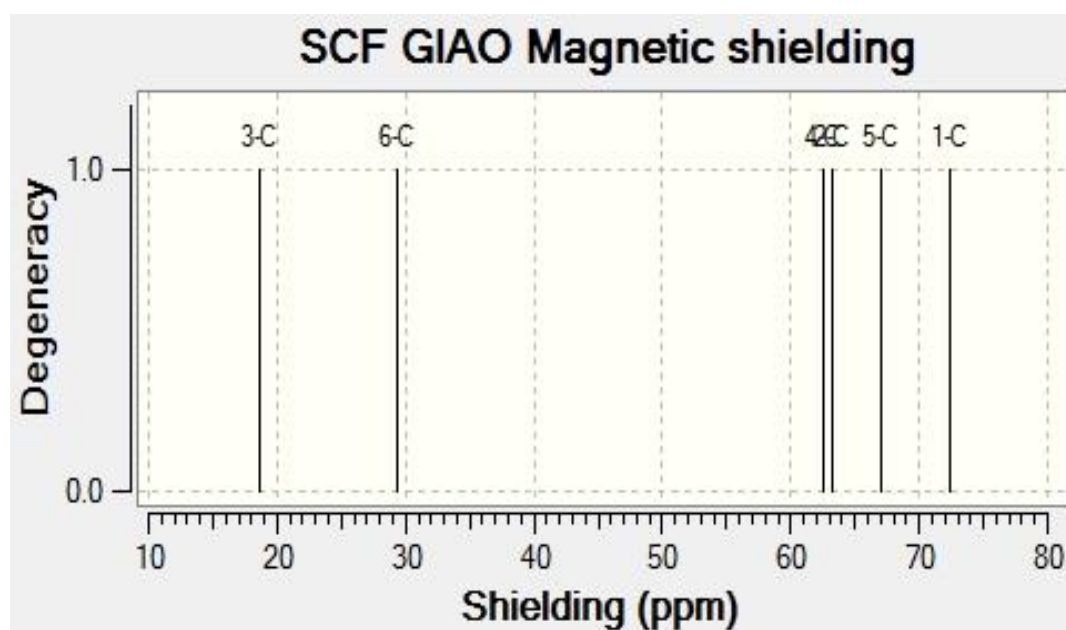
**Ek 177.** Molekül (1b)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



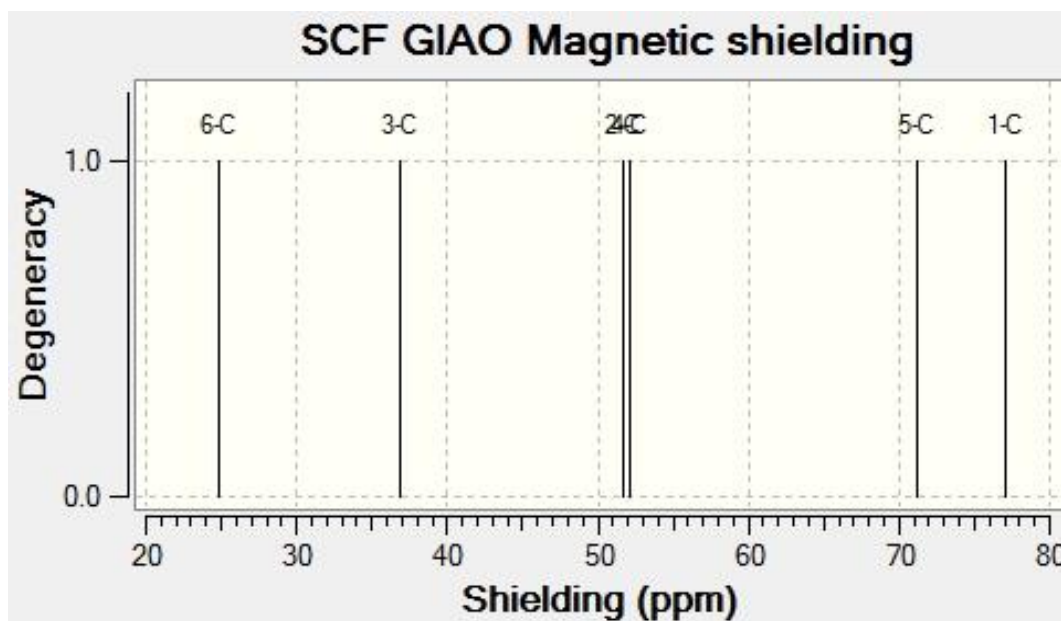
**Ek 178.** Molekül (1c)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



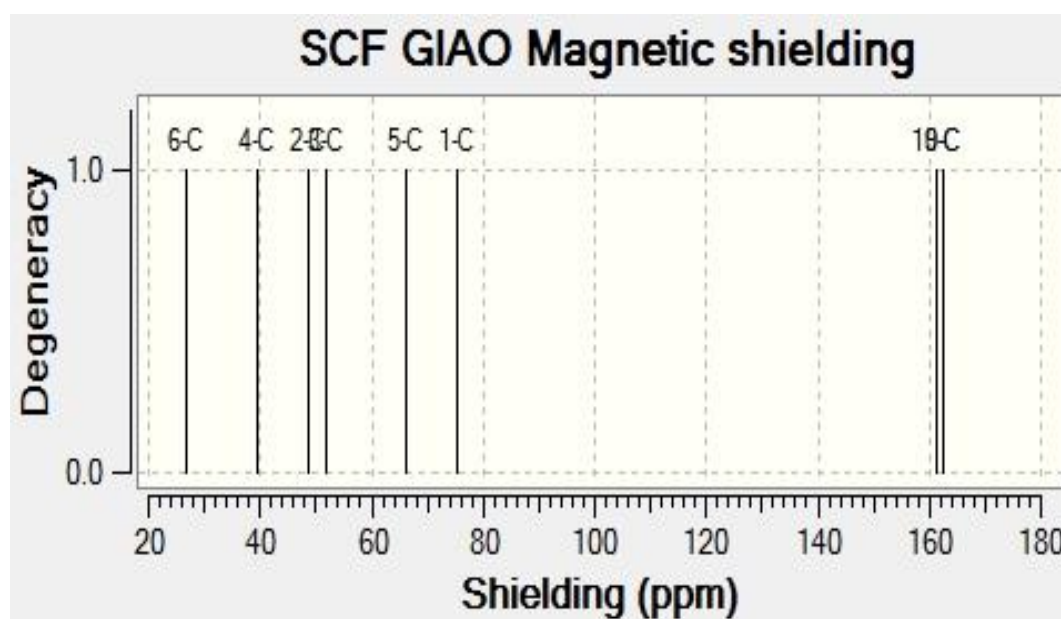
**Ek 179.** Molekül (1d)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



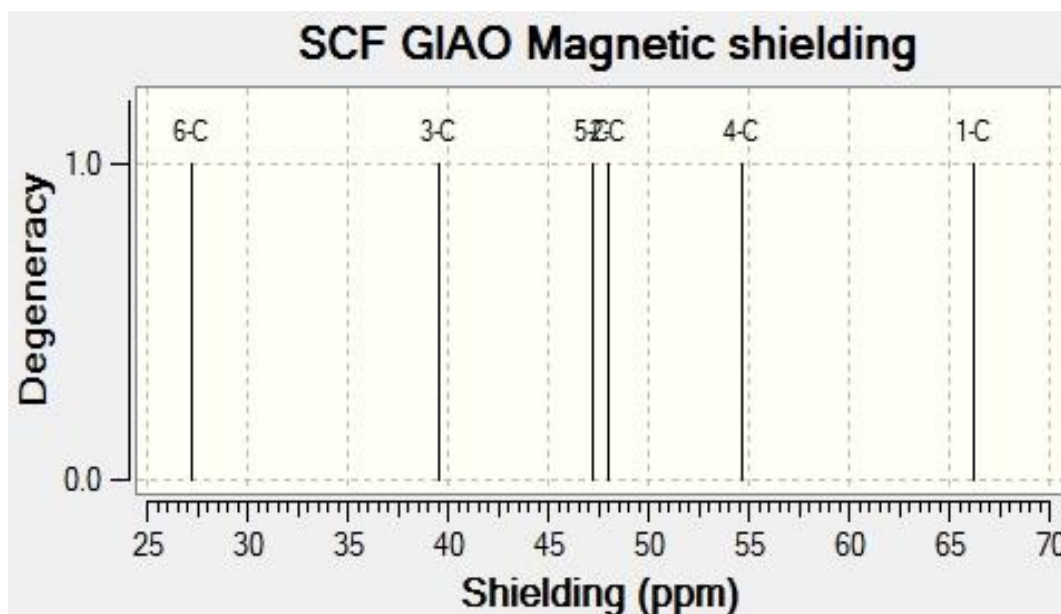
**Ek 180.** Molekül (1e)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



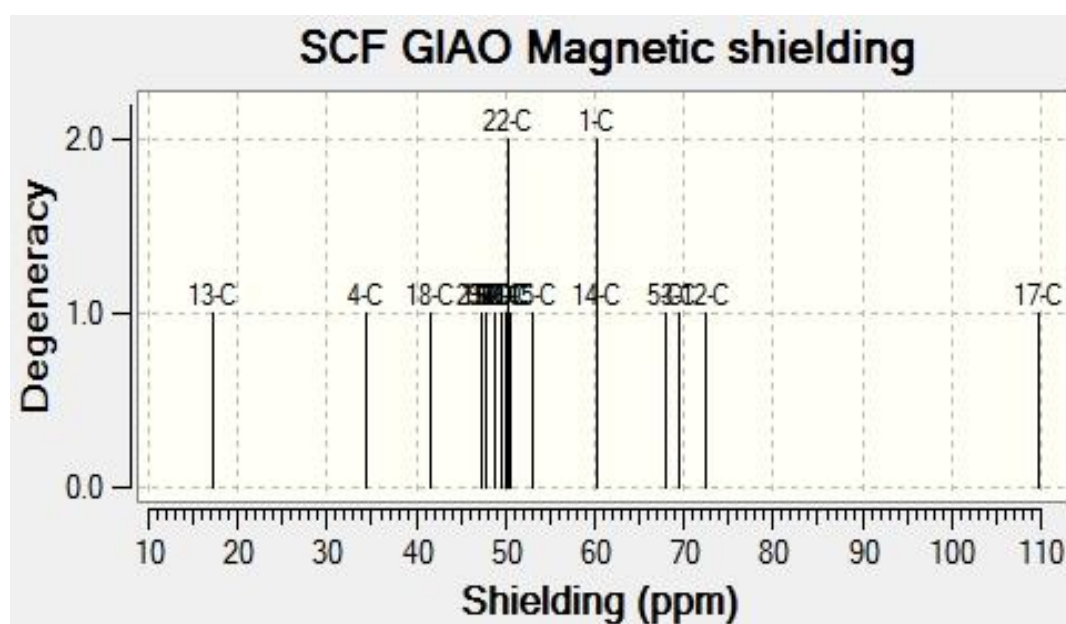
**Ek 181.** Molekül (1f)'in <sup>13</sup>C-NMR-G spektrumu.



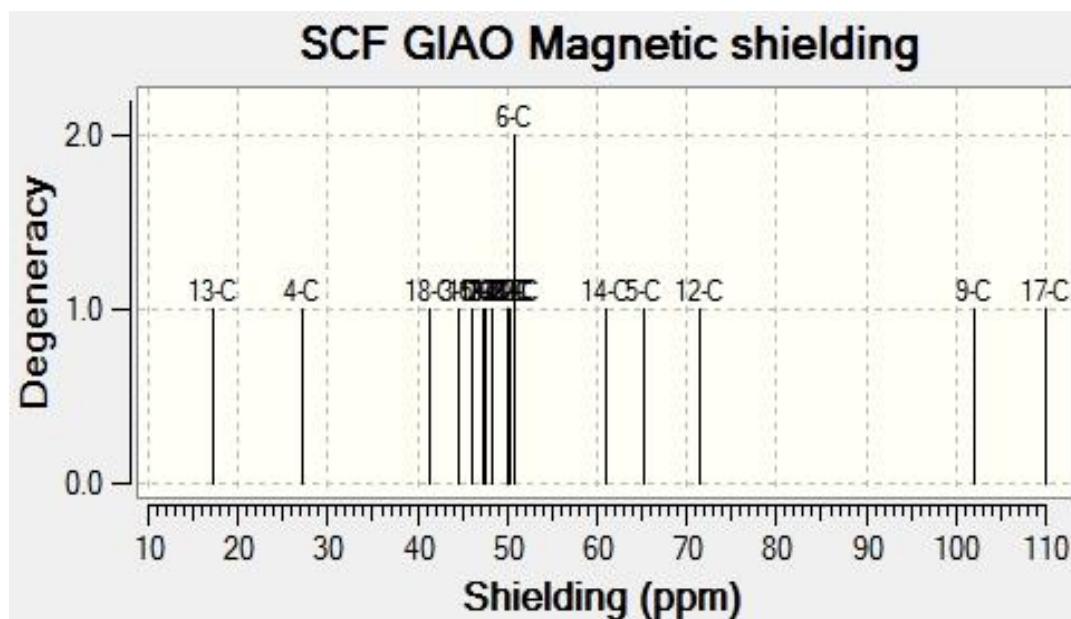
**Ek 182.** Molekül (1g)'in <sup>13</sup>C-NMR-G spektrumu.



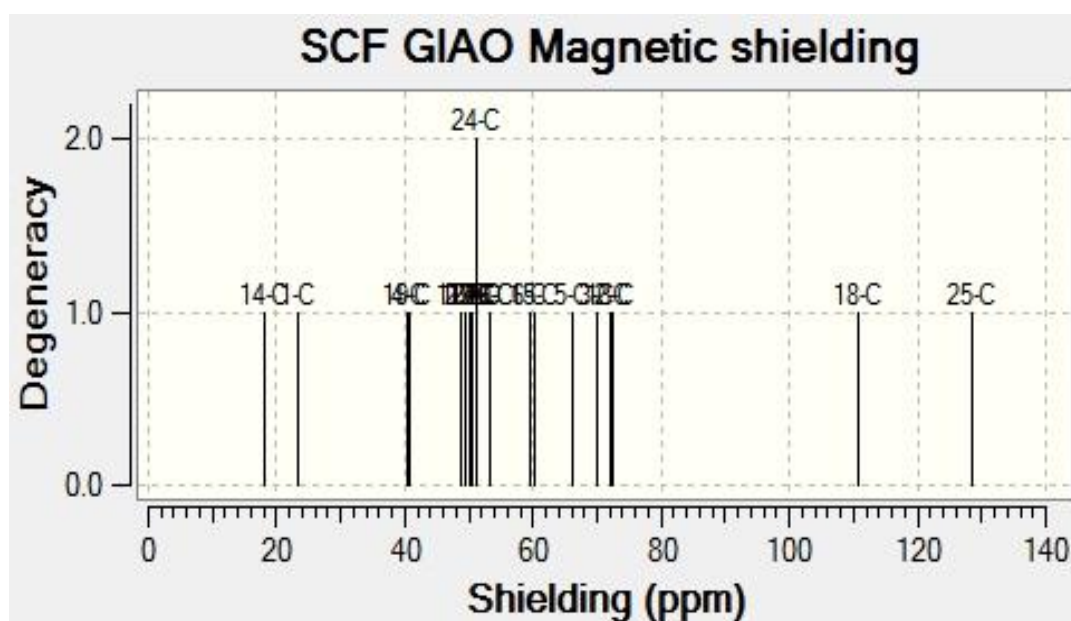
**Ek 183.** Molekül (1h)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



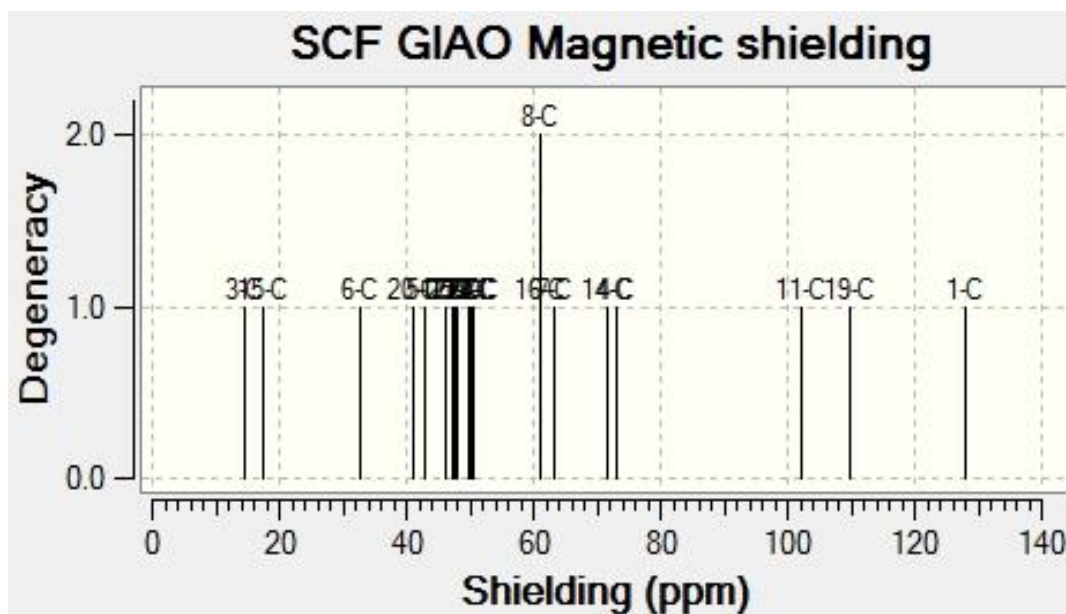
**Ek 184.** Molekül (2a1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



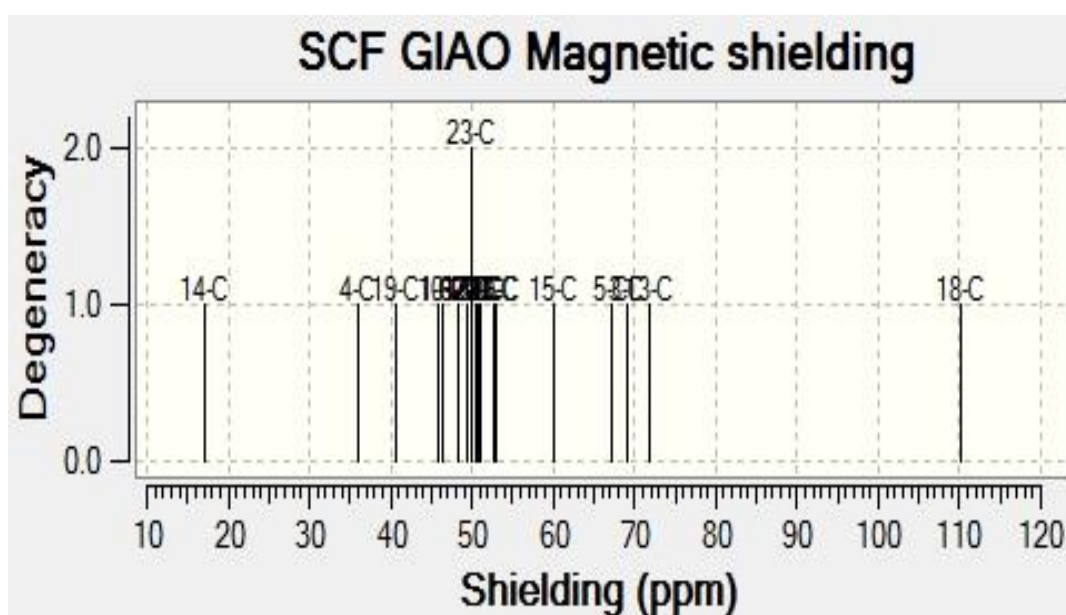
**Ek 185.** Molekül (2a2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



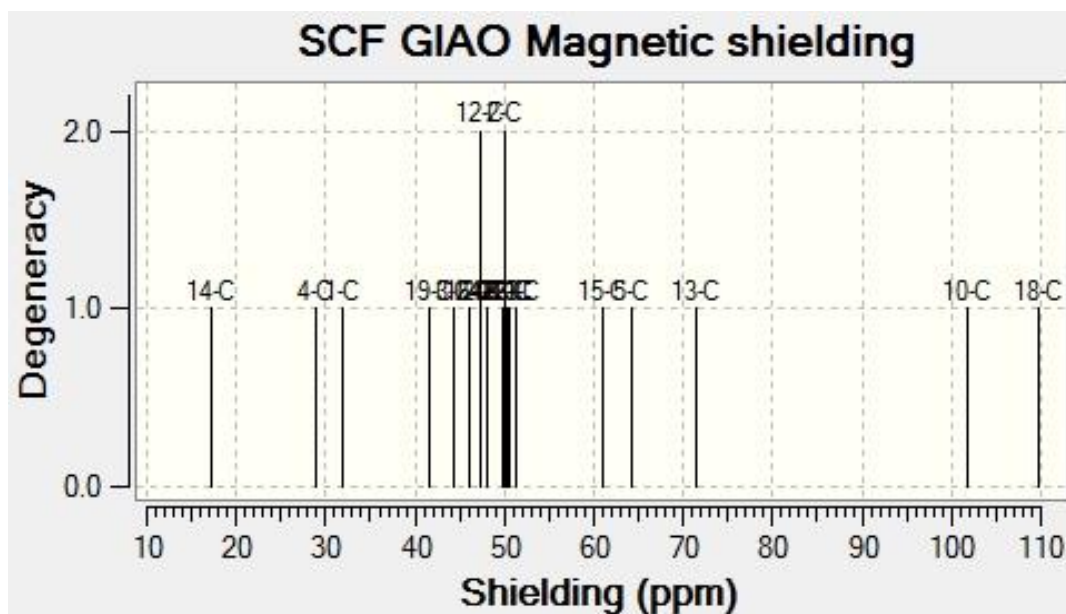
**Ek 186.** Molekül (2b1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



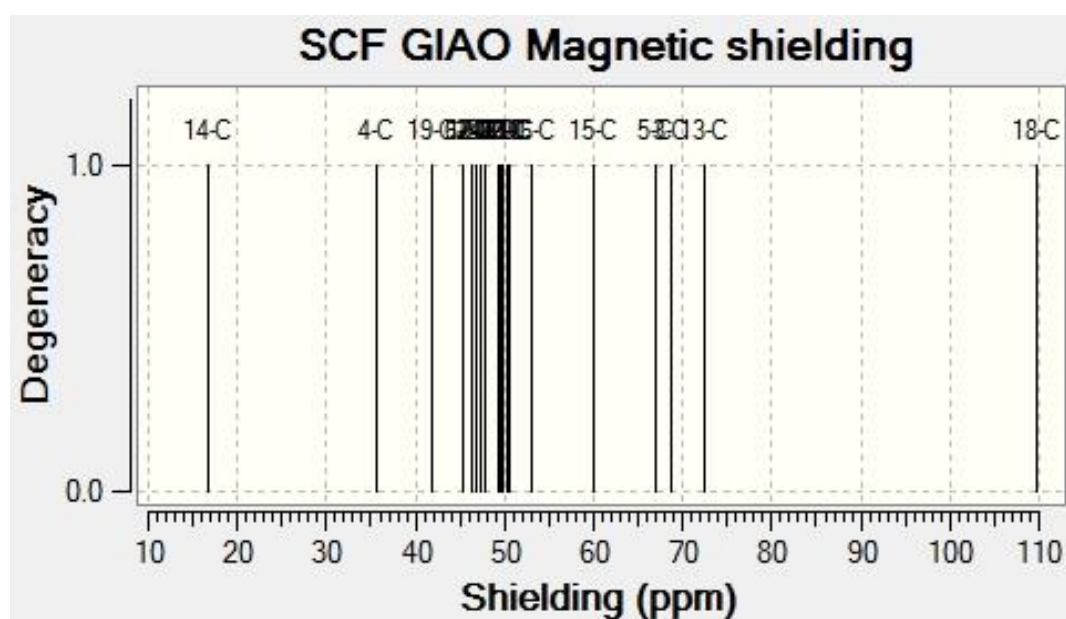
**Ek 187.** Molekül (2b2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



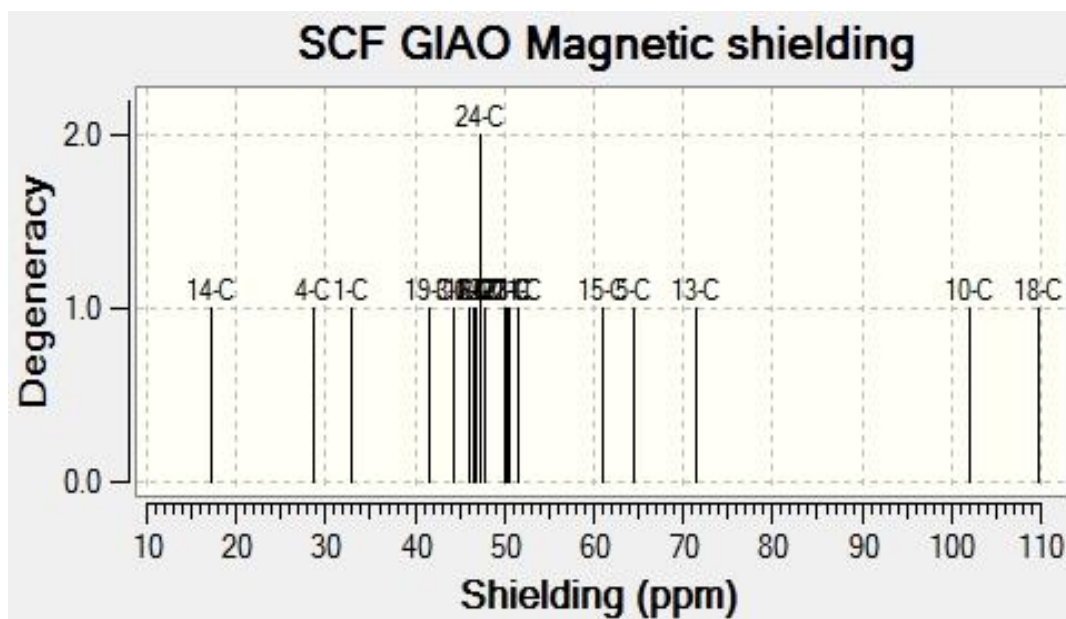
**Ek 188.** Molekül (2c1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



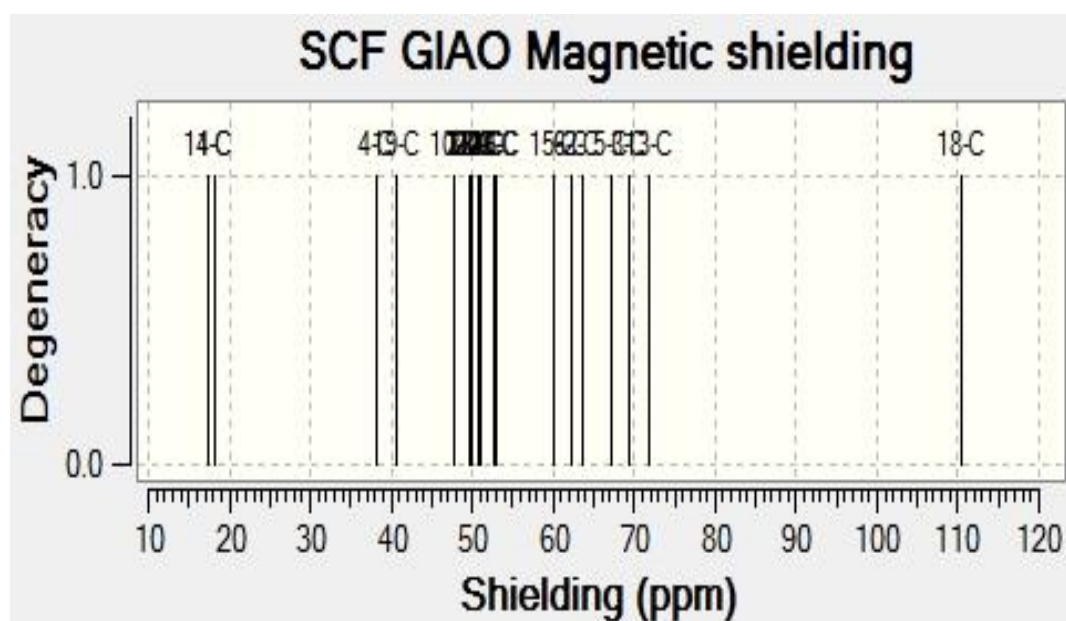
Ek 189. Molekül (2c2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



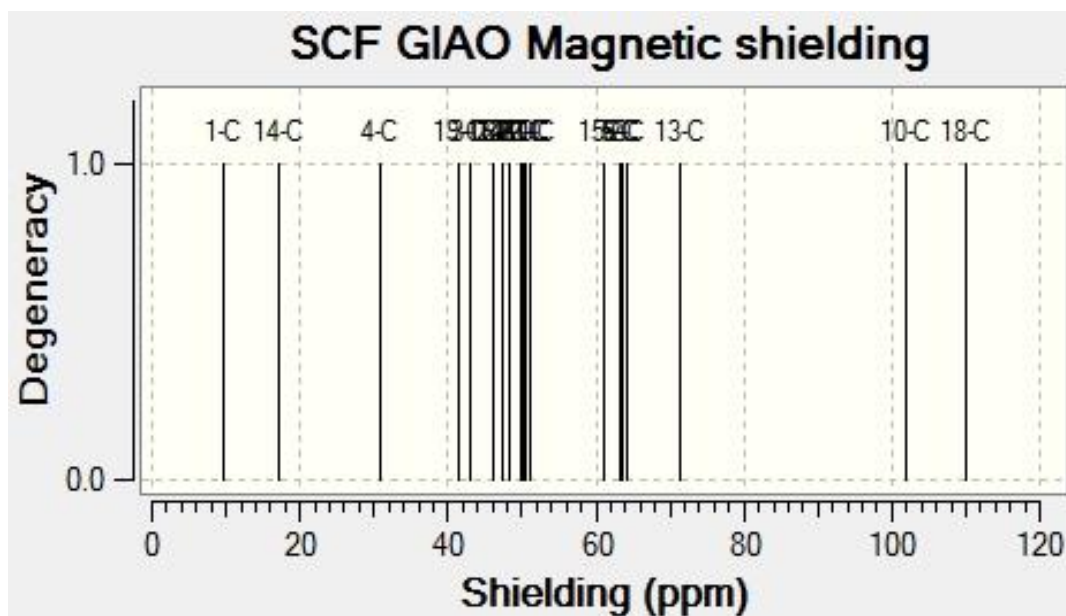
Ek 190. Molekül (2d1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



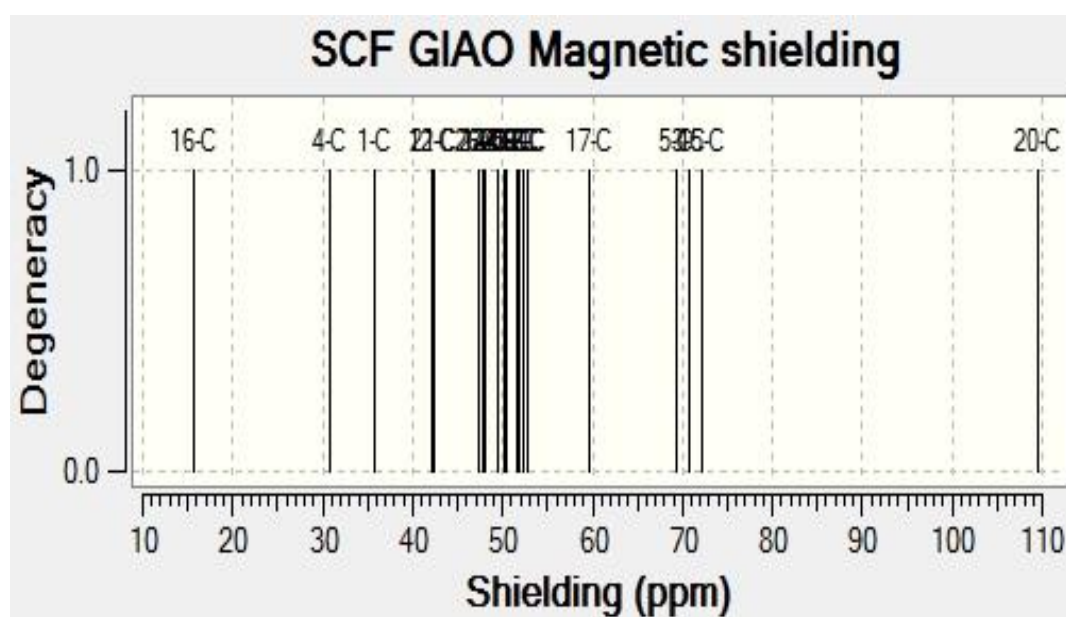
**Ek 191.** Molekül (2d2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



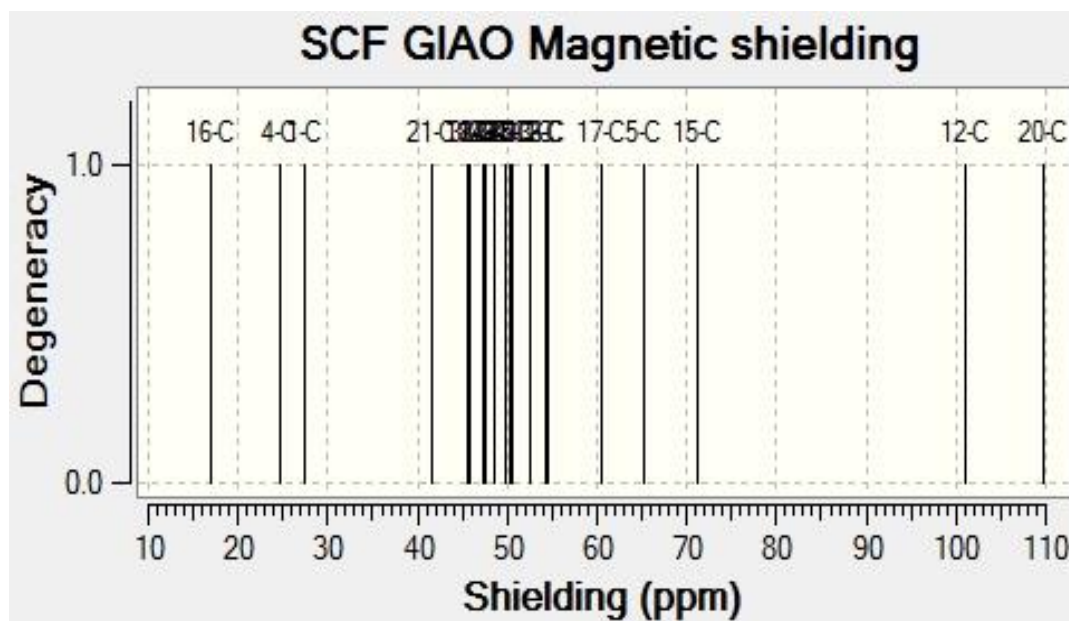
**Ek 192.** Molekül (2e1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



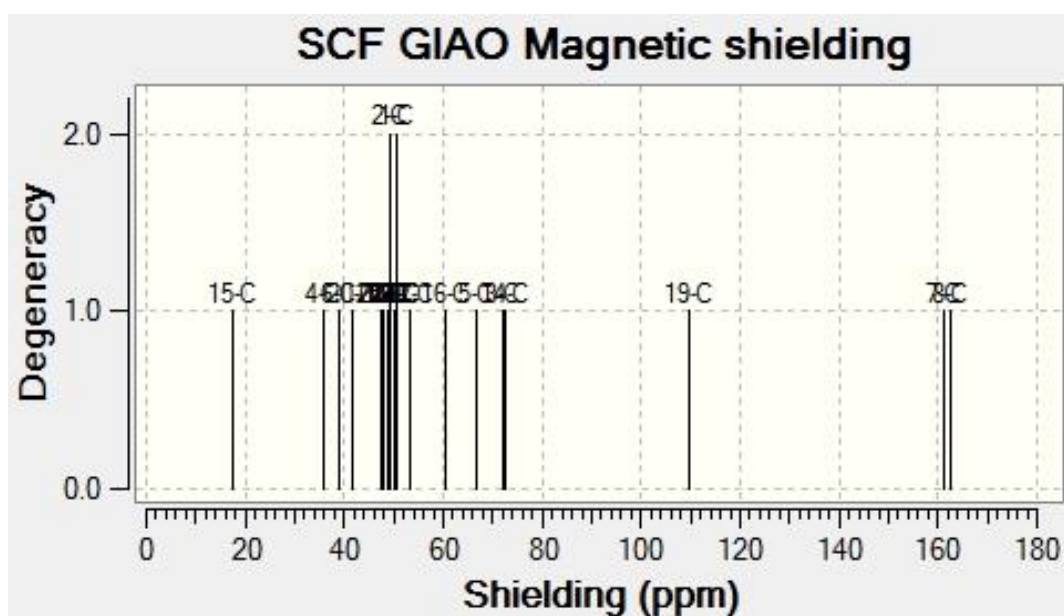
**Ek 193.** Molekül (2e2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



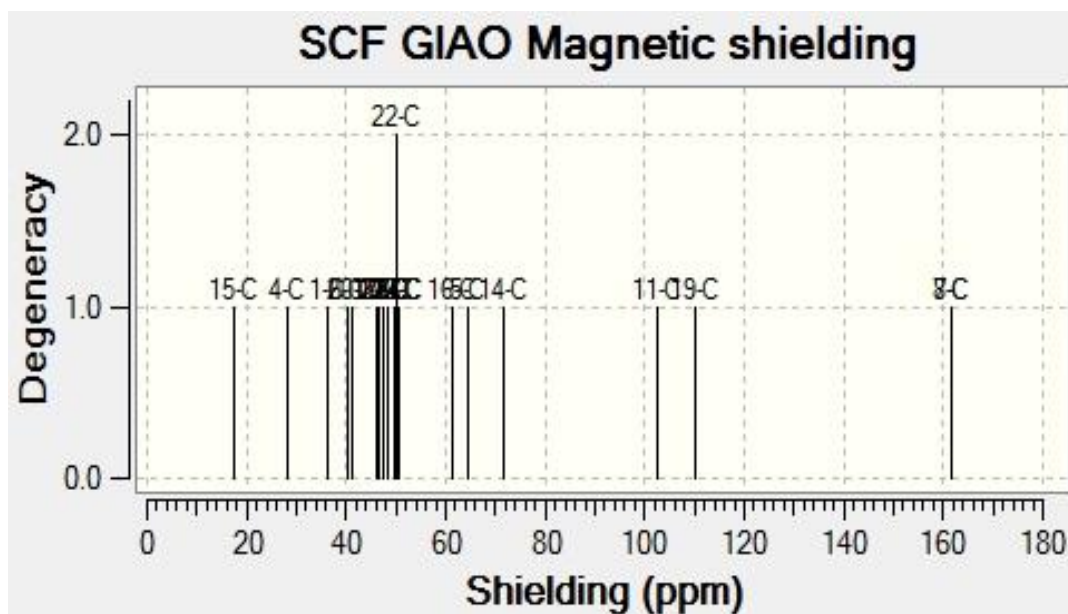
**Ek 194.** Molekül (2f1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



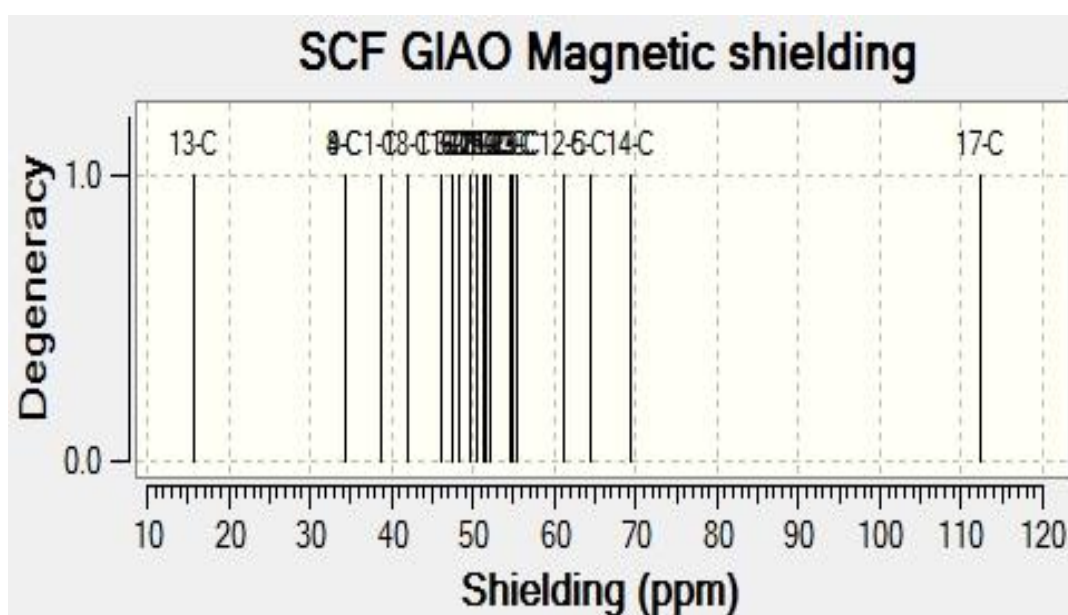
**Ek 195.** Molekül (2f2)'in <sup>13</sup>C-NMR-G spektrumu.



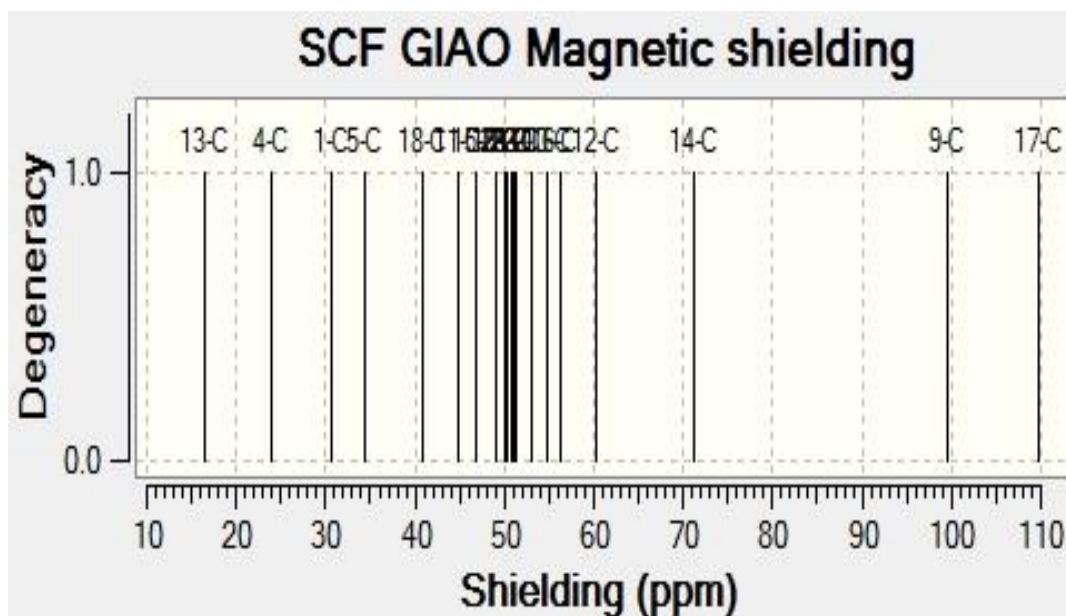
**Ek 196.** Molekül (2g1)'in <sup>13</sup>C-NMR-G spektrumu.



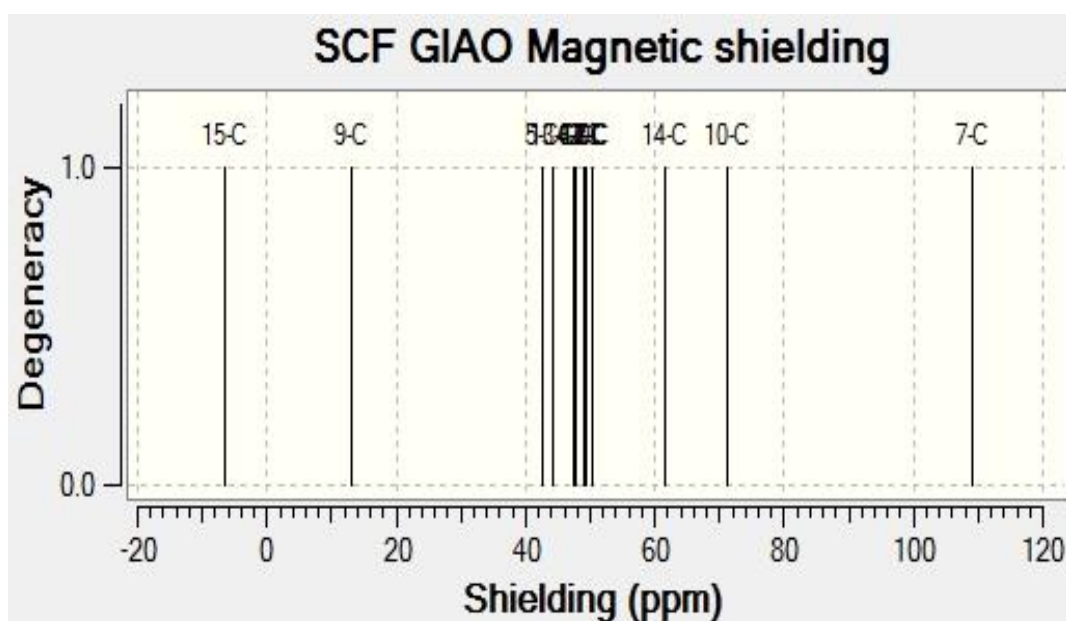
Ek 197. Molekül (2g2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



Ek 198. Molekül (2h1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



**Ek 199.** Molekül (2h2)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.



**Ek 200.** Molekül (3)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR-G spektrumu.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mehmet YILDIZ  
Doğum Yeri ve Tarihi : Korkuteli/1985

### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Dokuz Eylül Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bil. Öğr.  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce  
Bilimsel Faaliyetleri : 12. Fiziksel Kimya Kongresi Poster Sunumu

### İş Deneyimi

Stajlar : Afyonkarahisar Yüreğil Koralkim O.O. Fen Bil. Öğr.  
Projeler : -  
Çalıştığı Kurumlar : Antalya Yazır Fevziye Polat O.O. Fen Bil. Öğr.,  
Afyonkarahisar Yüreğil Koralkim O.O. Fen Bil. Öğr., Ardahan/Göle 100. Yıl O.O. Fen  
Bil. Öğr., Bursa/Gürsu H.H. Tinç O.O. Fen Bil. Öğr.

### İletişim

Adres : Kurtuluş Mah. Asmalı Cad. No:77/1 Gürsu/Bursa  
E-Posta Adresi : mhmtlyldz07r@gmail.com.tr

**Tarih:14.03.2019**