



**AROMATİK SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN
SENTEZLENMESİ, YAPILARININ
SPEKTROSKOPİK VE TEORİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Burak ARATAN

Eskişehir 2019

**AROMATİK SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ,
YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE TEORİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

Burak ARATAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Türkay Aytekin AYDIN

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ekim 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burak ARATAN'ın "Aromatik Schiff Bazı Türevlerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Spektroskopik ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi" başlıklı tezi 23/10/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Dr. Öğr. Üyesi Türkay Aytekin AYDIN

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Dilek ELMALI

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

ÖZET

AROMATİK SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Burak ARATAN

Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ekim 2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Türkay Aytekin AYDIN

Bu tez çalışmasında, aldehit olarak salisilaldehit, amin olarak 4-bromoanilin, 4-aminofenol, 4-metoksianilin, 4- aminoasetofenon, 2-nitroanilin, 4-aminobenzonitrile kullanılarak altı farklı Schiff bazı türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazı türevleri İnfrared, Nükleer Manyetik Rezonans, Ultraviyole-Görünür Bölge spektroskopileri ile deneysel olarak incelenmiştir. ChemOffice 2015, ChemAxon MarvinSketch ve Gaussian 09W paket programları kullanılarak teorik hesaplamaları yapılmış, elde edilen bulgular, deneysel gözlem sonuçları ile kıyaslanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Schif Bazı, IR, NMR, UV-Vis, DFT, B3YLP, HOMO, LUMO

ABSTRACT

SYNTHESIS OF AROMATIC SCHIFF BASE DERIVATIVES THIS INVESTIGATION OF STRUCTURES BY SPECTROSCOPIC AND THEORETICAL METHODS

Burak ARATAN

Department of Atomic and Molecular Physics

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, October 2019

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Türkay Aytekin AYDIN

In this study, six different Schiff base ligands were synthesized using salicylaldehyde as aldehyde and 4-bromoaniline, 4-aminophenol, 4-methoxyaniline, 4-aminoacetophenone, 2-nitroaniline, 4-aminobenzonitrile, as amine. The synthesized Schiff base derivatives were examined experimentally by Infrared, Nuclear Magnetic Resonance, Ultraviolet-Visible Spectroscopy. ChemOffice 2015, ChemAxon MarvinSketch and Gaussian 09W package programs were used for the theoretical calculations and the findings were compared with the experimental observation results.

Keywords: Schiff Base, IR, NMR, UV-Vis, DFT, B3YLP, HOMO, LUMO

TEŞEKKÜR

Bu tez süresince desteğini, bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, her türlü olanağı sağlayan ve yönlendiren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Türkay Aytekin AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sürecimde yardım ve desteğini gördüğüm Dr. Öğr. Üyesi Halil Berber ve Dr. Öğr. Üyesi Dilek ELMALI hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında arkamda duran, bana gereken tüm desteği veren sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Burak ARATAN

23/10/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Burak ARATAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
GÖRSELLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.1.1. Schiff bazlarının uygulama alanları	4
1.2. İnfrared spektroskopisi	5
1.3. Nmr spektroskopisi	14
1.4. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi	17
1.5. Teorik Yöntemler	18
1.5.1. Geometri optimizasyonu	19
1.5.2. Moleküler elektrostatik potansiyel	19
1.5.3. Moleküler orbitaller	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM	21
2.1. 2-(((4-bromofenil)imino)metil)fenol (L1) Schiff Bazının Sentezi	23
2.2. 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol (L2) Schiff Bazının Sentezi	23
2.3. 2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol (L3) Schiff Bazının Sentezi	24
2.4. 4'-((2-hidroksibenzildene)amino)asetofenon (L4) Schiff Bazının Sentezi	25
2.5. 2-(((4-nitrofenil)imino)metil)fenol (L5) Schiff Bazının Sentezi	26
2.6. 4-((2-hidroksibenzildine)amino)benzonitril (L6) Schiff Bazının Sentezi	27

3.	FT-IR SPEKTROSKOPİSİ YORUMLARI	28
3.1.	L1 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması	28
3.2.	L2 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması	31
3.3.	L3 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması	33
3.4.	L4 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması	37
3.5.	L5 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması	40
3.6.	L6 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Sonuçları İle Karşılaştırılması	43
4.	^1H NMR ve ^{13}C NMR SPEKTROSKOPİSİ YORUMLARI	47
4.1.	L1 Molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi	47
4.2.	L2 Molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi	53
4.3.	L3 Molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi	59
4.4.	L4 Molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi	65
4.5.	L5 Molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi	71
4.6.	L6 Molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi	77
5.	AROMATİK SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN KONFORMASYON VE ENERJİ HESAPLAMALARI	83
6.	AROMATİK SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN ELEKTRONİK YAPI İNCELEMELERİ	88
7.	SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	96
	KAYNAKÇA	97
	EKLER	106

ÖZGEÇMİŞ	118
-----------------------	------------



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1. L1 molekülüne ait titreşim dalga sayıları	29
Tablo 3.2. L2 molekülüne ait titreşim dalga sayıları	32
Tablo 3.3. L3 molekülüne ait titreşim dalga sayıları	35
Tablo 3.4. L4 molekülüne ait titreşim dalga sayıları	38
Tablo 3.5. L5 molekülüne ait titreşim dalga sayıları	41
Tablo 3.6. L6 molekülüne ait titreşim dalga sayıları	44
Tablo 4.1. L1'in teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları	51
Tablo 4.2. L1'in teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları	51
Tablo 4.3. L2'nin teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları	57
Tablo 4.4. L2'nin teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları	57
Tablo 4.5. L3'ün teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları	63
Tablo 4.6. L3'ün teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları	63
Tablo 4.7. L4'ün teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları	69
Tablo 4.8. L4'ün teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları	69
Tablo 4.9. L5'in teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları	75
Tablo 4.10. L5'in teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları	75
Tablo 4.11. L6'nın teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları	81
Tablo 4.12. L6'nın teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları	81
Tablo 5.1. Aromatik Schiff bazı türevlerinin moleküler özellikleri	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Aldehit ve birincil aminlerden Schiff bazı elde edilmesi	1
Şekil 1.2.	2-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik formları	2
Şekil 1.3.	Schiff bazlarının oluşumu	3
Şekil 1.4.	BF ₃ molekülü için kartezyen yer değiştirme koordinatları	7
Şekil 1.5.	Üç atomlu bir molekülün titreşimleri	8
Şekil 1.6.	İnfrared grup dalga sayıları	11
Şekil 1.7.	Protonun manyetik alandaki yönelimi	15
Şekil 2.1.	L1 Schiff bazı sentezi	22
Şekil 2.2.	L2 Schiff bazı sentezi	23
Şekil 2.3.	L3 Schiff bazı sentezi	24
Şekil 2.4.	L4 Schiff bazı sentezi	25
Şekil 2.5.	L5 Schiff bazı sentezi	26
Şekil 2.6.	L6 Schiff bazı sentezi	27
Şekil 3.1.	L1'in IR korelasyon grafiği	31
Şekil 3.2.	L2'in IR korelasyon grafiği	34
Şekil 3.3.	L3'ün IR korelasyon grafiği	37
Şekil 3.4.	L4'ün IR korelasyon grafiği	40
Şekil 3.5.	L5'in IR korelasyon grafiği	43
Şekil 3.6.	L6'nın IR korelasyon grafiği	46
Şekil 4.1.	L1'in deneysel ¹ H NMR spektrumu	48
Şekil 4.2.	L1'in deneysel ¹³ C NMR spektrumu	49
Şekil 4.3.	L1'in teorik ¹ H NMR spektrumu	50
Şekil 4.4.	L1'in teorik ¹³ C NMR spektrumu	50
Şekil 4.5.	L1'in ¹ H NMR korelasyon grafiği	52
Şekil 4.6.	L1'in ¹³ C NMR korelasyon grafiği	52
Şekil 4.7.	L2'nin deneysel ¹ H NMR spektrumu	54
Şekil 4.8.	L2'nin deneysel ¹³ C NMR spektrumu	55
Şekil 4.9.	L2'nin teorik ¹ H NMR spektrumu	56
Şekil 4.10.	L2'nin teorik ¹³ C NMR spektrumu	56
Şekil 4.11.	L2'nin ¹ H NMR korelasyon grafiği	58
Şekil 4.12.	L2'nin ¹³ C NMR korelasyon grafiği	58

Şekil 4.13. L3'ün deneysel ^1H NMR spektrumu	60
Şekil 4.14. L3'ün deneysel ^{13}C NMR spektrumu	61
Şekil 4.15. L3'ün teorik ^1H NMR spektrumu	62
Şekil 4.16. L3'ün teorik ^{13}C NMR spektrumu	62
Şekil 4.17. L3'ün ^1H NMR korelasyon grafiği	64
Şekil 4.18. L3'ün ^{13}C NMR korelasyon grafiği	64
Şekil 4.18. L4'ün deneysel ^1H NMR spektrumu	66
Şekil 4.19. L4'ün deneysel ^{13}C NMR spektrumu	67
Şekil 4.20. L4'ün teorik ^1H NMR spektrumu	68
Şekil 4.21. L4'ün teorik ^{13}C NMR spektrumu	68
Şekil 4.22. L4'ün ^1H NMR korelasyon grafiği	70
Şekil 4.23. L4'ün ^{13}C NMR korelasyon grafiği	70
Şekil 4.24. L5'in deneysel ^1H NMR spektrumu	72
Şekil 4.25. L5'in deneysel ^{13}C NMR spektrumu	73
Şekil 4.26. L5'in teorik ^1H NMR spektrumu	74
Şekil 4.27. L5'in teorik ^{13}C NMR spektrumu	74
Şekil 4.28. L5'in ^1H NMR korelasyon grafiği	76
Şekil 4.29. L5'in ^{13}C NMR korelasyon grafiği	76
Şekil 4.30. L6'nın deneysel ^1H NMR spektrumu	78
Şekil 4.31. L6'nın deneysel ^{13}C NMR spektrumu	79
Şekil 4.32. L6'nın teorik ^1H NMR spektrumu	80
Şekil 4.33. L6'nın teorik ^{13}C NMR spektrumu	80
Şekil 4.34. L6'nın ^1H NMR korelasyon grafiği	82
Şekil 4.35. L6'nın ^{13}C NMR korelasyon grafiği	82
Şekil 5.1. L1'e ait PEY tarama grafiği	84
Şekil 5.2. L2'ye ait PEY tarama grafiği	84
Şekil 5.3. L3'e ait PEY tarama grafiği	85
Şekil 5.4. L4'e ait PEY tarama grafiği	85
Şekil 5.5. L5'e ait PEY tarama grafiği	86
Şekil 5.6. L6'ya ait PEY tarama grafiği	86
Şekil 6.1. L1'in en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri	88
Şekil 6.2. L2'nin en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri	89
Şekil 6.3. L3'ün en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri	89

Şekil 6.4.	L4'ün en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri	90
Şekil 6.5.	L5'in en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri	90
Şekil 6.6.	L6'nın en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri	91
Şekil 6.7.	Schiff bazı ligandlarına ait UV-Vis spektrumu	92
Şekil 6.8.	L1'e ait MEP haritası	93
Şekil 6.9.	L2'ye ait MEP haritası	94
Şekil 6.10.	L3'e ait MEP haritası	94
Şekil 6.11.	L4'e ait MEP haritası	95
Şekil 6.12.	L5'e ait MEP haritası	95
Şekil 6.13.	L6'ya ait MEP haritası	96



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\bar{v}$	: Dalga Sayısı
μ	: Manyetik Moment
γ	: Jiromanyetik Sabiti
θ	: Açık
$\hat{H}$	: Hamiltonian İşlemcisi
ψ	: Dalga Fonksiyonu
d	: Kristal Katmanları Arası Mesafe
E	: Potansiyel Enerji
h	: Planck Sabiti
H_0	: Uygulanan Manyetik Alan Şiddeti
k	: Yay sabiti
m	: Manyetik Kuantum Sayısı
ν	: Frekans
B3YLP	: Becke 3 Lee–Yang–Parr
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
DMSO	: Dimetilsolfoksit
FMOs	: Sınır orbitalleri
HOMO	: İşgal edilmiş en yüksek enerji seviyesindeki moleküler orbital
IR	: İnfrared
L1	: 2-(((4-bromofenil)imino)metil)fenol
L2	: 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol
L3	: 2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol
L4	: 4'-((2-hidroksibenzildene)amino)asetofenon
L5	: 2-(((4-nitrofenil)imino)metil)fenol
L6	: 4-((2-hidroksibenzildene)amino)benzonitril
LUMO	: İşgal edilmemiş en düşük enerji seviyesindeki moleküler orbital
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PED	: Potansiyel Enerji Dağılımı
PEY	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür

VEDA : Titreşim Enerjisi Dağılımı Analizi



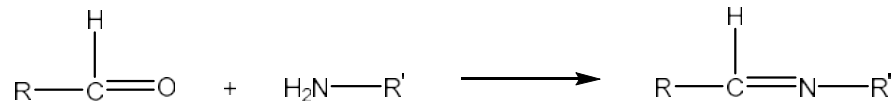
1. GİRİŞ

Yaklaşık 150 yıl önce Hugo Schiff tarafından [1], ilk kez sentezlenen, aldehit ve ketonların birincil aminlerle yaptığı kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşan Schiff bazları, uzun yıllardır incelenmeye ve çeşitli formlardaki yapıları araştırılmaya devam edilmektedir. Günümüzde ise Schiff bazlarının optik özellikleri [2, 3], yarıiletken uygulamaları [4, 5], enerji depolama potansiyelleri [6-9], biyolojik aktiviteleri [10], antibakteriyel, antioksidant, antikanser, antipas, antiçürüme özellikleri [11-19], kimyasal sensör uygulamaları [20], güncel çalışma alanlarındandır.

Bu tez çalışmasında aldehit olarak salisilaldehit [21], amin olarak 4-bromoanilin [22], 4-aminofenol [23], 4-metoksianilin [24], 4- aminoasetofenon [25], 2-nitroanilin [26], 4-aminobenzonitrile [27] kimyasal bileşikler kullanılarak aromatik Schiff bazı türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen aromatik Schiff bazı türevleri deneysel olarak İnfrared (IR), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Ultraviyole-Görünür (UV-Vis) Bölge spektroskopik yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Her bir molekül için yirmibeş farklı konformasyon durumu incelenmiş, en kararlı moleküler yapı tespit edilmiştir. Moleküllerin modellenmesi ve teorik hesaplamaların yapılması için ChemOffice [28], MervinSketch [29], Gaussian 09W [30], Gaussview 5 [31], VEDA 4 [32, 33], paket programlarından yararlanılmıştır. Deneysel gözlemler ve teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerin birbirleri ile olan uyumluluğu araştırılmış, sentezlenen aromatik Schiff bazı türevlerinin elektrokimyasal incelenmiştir.

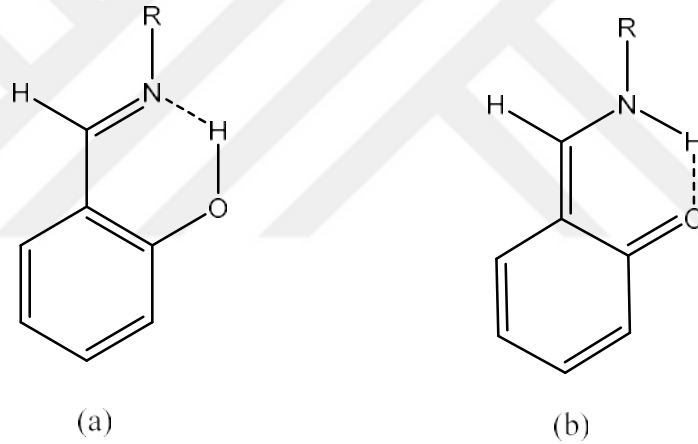
1.1. Schiff Bazları

Schiff bazları 1864 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir, ligand olarak ise 1930 yıllarında Pfeiffer tarafından kullanılmıştır. Schiff bazları, aldehit ve ketonların birincil aminlerle yaptığı kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşmaktadır. Yapılarında imin grubu bulunur (C=N) ve genel formülleri $R-CH=NR$ şeklindedir [1].



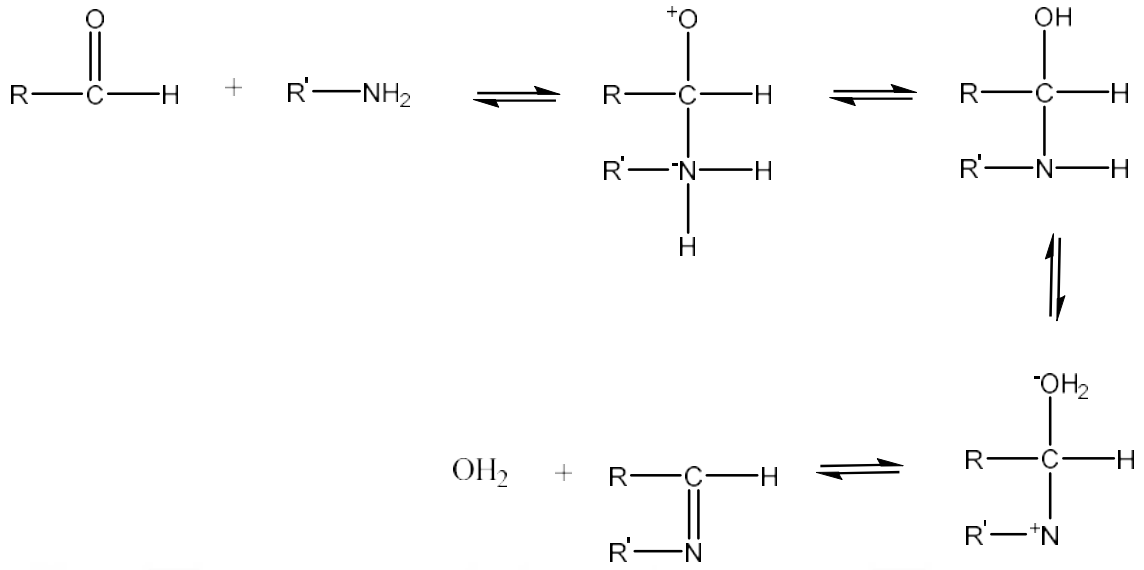
Şekil 1.1. Aldehit ve birincil aminlerden Schiff bazı elde edilmesi

Farklı yapılarda bulunabilen Schiff bazlarından, 2-Hidroksi Schiff bazları oldukça ilgi çekmektedir. Bunlar molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı tautomerik yapılara sahip olabilen moleküllerdir. Tautomerizm ise bir moleküler yapı içerisindeki atomların farklı düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine dönüşüp dengeye gelebilen izomere denir. 2-Hidroksi Schiff bazlarının genellikle enol-imin (O-H) ve keto-amin (N-H) olarak iki farklı yapısı bulunur. Bu yapılarda, hidroksi O atomu ile imin N atomu arasında molekül içi O-H...N hidrojen bağı var ise enol-imin ve N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağı varsa keto-amin formu olduğunu gösterir [34]. Şekil 1.2’de gösterildiği gibi enol-imin yapısında C-O atomları birbirlerine tek bağ ile bağlı iken C=N çift bağa sahiptir, keto-amin yapısında ise C=O atomları birbirlerine çift bağ ile bağlanmışken C-N tek bağ ile bağlanmıştır [35].



Şekil 1.2. 2-hidroksi Schiff bazlerinin tautomerik formları (a) enol-imin (b) keto-amin

Schiff bazlarının oluşumu Şekil 1.3’de gösterildiği gibi tersinirdir ve farklı adımlardan oluşur. İlk olarak nükleofilik özelliği bulunan amin, karbonil grubuna bağlanır, daha sonrasında azot atomu bir protonunu kaybederken, azot atomundan ayrılan hidrojen oksijen atomuna bağlanır. Sonraki adımda ise protonlanmış -OH grubu, azot atomundan ayrılan ikinci hidrojen atomu ile bağ yaparak su molekülünü oluşturur ve yapıdan ayrılır, karbon ile azot atomları ise birbirleriyle çift bağ yaparak Schiff bazı yapısını oluşturur.



Şekil 1.3. Schiff bazlarının oluşumu

Schiff bazları azot atomuna bağlı bir hidrojen içermedikleri için oldukça kararlı bir durumdadırlar. Salisilaldehit bileşiğinin orto konumundaki hidroksil grubunda bulunan protonun ayrılması sonucu hidrojendeki yük anyonik bir uç oluşumuna yol açar. Buradaki oksijen, bağlı bulunduğu aromatik halka ile kısmi çift bağ özelliği gösterip rezonansa girerek aromatik halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durumun sonucu olarak, aromatik halka üzerinde elektron verici ya da elektron çekici sübstitüentler de etkilenmiş olur ve böylece bir elektron çifti bulunan azot atomu üzerinde negatif yük birikimi olur [35]. C=N bağı etrafındaki dönme, C=C bağına göre çok daha kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar çünkü karbona göre daha elektronegatif olan C=N bağında polarizasyona neden olmaktadır. C=N bağında bulunan azot atomuna bağlı elektronegatif bir grup var ise elektronegatif grup azota ait elektronları karbon atomuna doğru iter, polarizasyon azalır ve kovalent çift bağ karakteri artmış, yani bileşiğin kararlılığı artmış olur [35].

Schiff bazı bileşiklerinin hidrojen bağına sahip olmaları için, orto pozisyonunda OH grubuna sahip olan aromatik aldehit içermesi gerekmektedir. Bu durumda Şekil 1.2’de gösterildiği gibi O-H...N ve O...H-N olarak iki farklı molekül içi hidrojen bağı oluşma ihtimali doğar ve bu ihtimal molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı olan sübstitüentle ilgili değildir. Hidroksil grubuna sahip olan Schiff bazlarının IR spektrumları, Schiff bazları için karakteristik olan C=N gerilme titreşimi frekanslarının

gözlenmesi için alınır. Orto-hidroksi grubundaki hidrojenin C=N bağındaki azot atomu ile yapması muhtemel olan hidrojen bağından kaynaklı olan O-H gerilme titreşim frekansındaki kaymalar incelenir. Kompleks oluşması ile birlikte O-H bandının kaybolması beklenir. Genelde IR spektrumlarına bakıldığında hidrojen bağına sahip olmayan bileşiklerin -OH gerilme titreşim frekansları 3600 cm^{-1} civarında görülürken hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde bu değer $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ gibi geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenmektedir. Ayrıca azometin grubunda yer alan alkil veya aril grupların sterik olarak birbirini itmesi ile moleküldeki düzlemsellik artar ve daha uygun bir konumda hidrojen bağı oluşumu ihtimali artmakta, sonucunda ise moleküldeki hidrojen bağı güçlenmektedir [36, 37].

Schiff bazları termokromik ve fotokromik özellikler gösteren karakteristiklere sahiptir. Fotokromizm, ışık etkisi ile, termokromizm ise ısı etkisi ile, molekülün farklı renkte bir moleküle dönüşmesi durumudur ve her iki durum da tersinir bir süreçtir. Bu etkiyi ortaya çıkaran etkilerden biri, hidroksi oksijen atomundan azot atomuna olan proton transferidir. Termokromik özellik gösteren Schiff bazları olabildiğince düzlemsel bir yapıya sahip ve birbirleri ile sıkı istif oluşturacak düzene gelme eğilimindedirler, fotokromik özellikte olan bileşikler ise düzlemsel olmayıp daha gevşek istiflenme eğiliminde olurlar [38-40].

Schiff bazları metal atomları ile kompleks oluşturabilmektedirler. Fakat bazik özellikleri düşük olduklarından dolayı, metaller ile kararlı bir kompleks oluşturabilmeleri için moleküle rahatlıkla hidrojen atomu verebilecek hidroksil gibi bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu komplekslerin özellikleri içerisindeki ligand ve metal iyonlarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Schiff bazlarının metal kompleksleri sınıflandırılırken, bileşiklerde donör atom olarak bulunan azot atomları dikkate alınır [41, 42].

1.1.1. Schiff bazlarının uygulama alanları

Schiff bazları oldukça geniş uygulama ve araştırma alanlarına sahiptir. Sanayi uygulamalarında kullanılmak üzere son zamanlarda organik epoksi reçine [43], paslanma önleyici kaplama [19], çürüme önleyici kaplama [17, 19], renk pigmenti [44] olarak kullanımları vardır. Doğrusal olmayan optik özellik göstermelerinden dolayı Schiff baz bileşikleri optik haberleşme, veri depolama, optik anahtarlama, optik sensörler, optik

sınırlama gibi alanlarda çalışma ve araştırma konusu olmuştur [2, 3, 45, 46]. Organik yarı iletken aygıtlar, güneş hücreleri, diyot ve transistörler, ile ilgili araştırma ve uygulamalar günümüzde yoğun olarak devam etmektedir [4, 5, 47]. Günümüz teknoloji dünyasının en önemli sorunlarından biri olan enerji depolama konusunda, özellikle batarya ile süper kapasitör araştırmalarında, Schiff baz temelli elektrodların geliştirilmesi, bataryalarda kullanılmak üzere elektrokimyasal maddelerin araştırılması ve bu malzemelerin iletkenliklerinin incelenmesi son dönemlerdeki popüler çalışma konularındandır [6-9]. Schiff bazları antibakteriyel, antikanser, antitümör, antivirüs, antialerjik, vb. özellikler göstermesi sebebiyle farmakoloji alanında ilaç etken maddesi olarak oldukça fazla kullanımı vardır [10-19].

1.2. İnfrared (IR) spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan infrared ışınlarının moleküller veya fonksiyonel gruplar tarafından soğurulması esasına dayalı bir yöntemdir. N₂, O₂, Cl₂ gibi homonükleer moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını soğururlar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared ışın molekül ile etkileştiği zaman bu ışın soğurulur ve bu moleküldeki kimyasal bağların titreşmesine neden olur. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, dalga sayısına veya frekansa göre yakın, orta ve uzak infrared olmak üzere üç spektral bölgeye ayrılmıştır

Yakın infrared bölgesi (NIR): Spektrumun yakın infrared bölgesi görünür bölgeye en yakın olanıdır. Yakın infrared bölgesinde alınan spektrumların en büyük yararı tek hidrojen atomu içeren fonksiyonel grupların nitel olarak belirlenmesini sağlamasıdır. Yakın infrared bölgesi hidrojen bağının, çözünen-çözelti etkileşimlerinin, organometaliklerin ve organik bileşiklerin incelenmesi ve nitel analizi için de kullanılır

Orta infrared bölgesi (MIR): Bu bölgede spektrumu alınan bir organik bileşiğin tanımlanması iki adımlı bir süreçtir. İlk adım yaklaşık 3600cm⁻¹' den 1200cm⁻¹' e kadar olan bölgedeki ışınları kapsayan grup frekans bölgesinin incelenerek hangi fonksiyonel grupların mevcut olduğunun belirlenmesidir. İkinci adım ise bilinmeyen numunenin spektrumunun ilk adımda bulunan fonksiyonel grupların hepsini içine alan saf bileşiklerin spektrumları ile karşılaştırılmasıdır.

Uzak infrared bölgesi (FIR): Uzak infrared bölgesi özellikle inorganik moleküller için kullanılır. Uzak infrared bölgesi tek bilgi sağlayabilir. Örneğin, organometalik ve inorganik moleküllerin temel titreşimleri ağır atomlar ile bu moleküllerdeki zayıf bağlar nedeniyle uzak infrared bölgesinde gözlenir. Ayrıca kristal metallerin örgü titreşimleri de bu bölgede gözlenir ve yarıiletkenlerdeki elektronların valans band ile iletim bandı arasındaki geçişlerine ait dalga sayıları da bu bölgedeki dalga sayılarına karşılık gelir [48, 49].

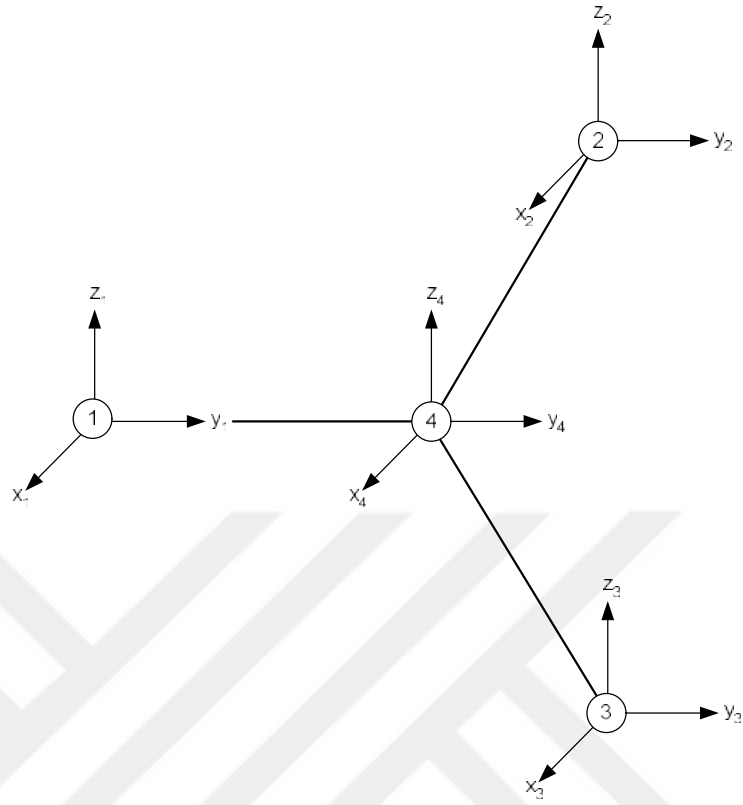
İnfrared ışınlarının dalga boylarının 10^3nm ile $3 \times 10^5\text{nm}$ arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde genel olarak 2500 nm ile $25\ 000\text{ nm}$ arasındaki infrared ışınları kullanılır. İnfrared spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayıları ile temsil edilirler [50]. Bir ışık dalgasının dalga sayısı dalga boyunun tersi olarak tanımlanır ve

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (1.1)$$

ile ifade edilir [51]. Buna göre 2500nm ile $25\ 000\text{nm}$ dalga boyu aralığı dalga sayısı cinsinden 400cm^{-1} ile 4000cm^{-1} aralığına denk gelir.

Bir madde infrared ışınını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışın soğurmaları olayını klasik ve kuantum mekaniksel teori ile açıklamak mümkündür. Klasik elektrodinamiğe göre bir sistemin elektrik dipol momentindeki periyodik değişimler sistemin ışın yayınlamasına neden olur. Yayınlanan ışının frekansı bu dipol titreşimlerinin frekansı ile aynı olur. Soğurma ise yayınlamanın tersi bir olaydır yani sistem yayınladığı frekansa eşit frekanslı ışını soğurabilir. İnfrared spektroskopisi genellikle madde üzerine gelen ışının soğurulması ile ilgilidir [51].

Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı hesaplanabilir [52]. Uzayda bir noktayı tanımlamak için üç koordinata ihtiyaç duyulur. N noktayı uzayda tanımlayabilmek için her birinin üç koordinata ihtiyacı vardır. Her bir koordinat, çok atomlu moleküldeki her bir atom için bir tane serbestlik derecesine sahiptir. Bu nedenle N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ ' dir. Bir molekülün kartezyen koordinatları bir kartezyen koordinat sistemi ve uzayda belirli olan bir orijin cinsinden tanımlanabilir. Böylece molekül bu eksenlere göre hareket etmek ve dönmek için serbesttir [51]. BF_3 molekülü için kartezyen yer değiştirme koordinatları Şekil 1.4'de gösterilmiştir.

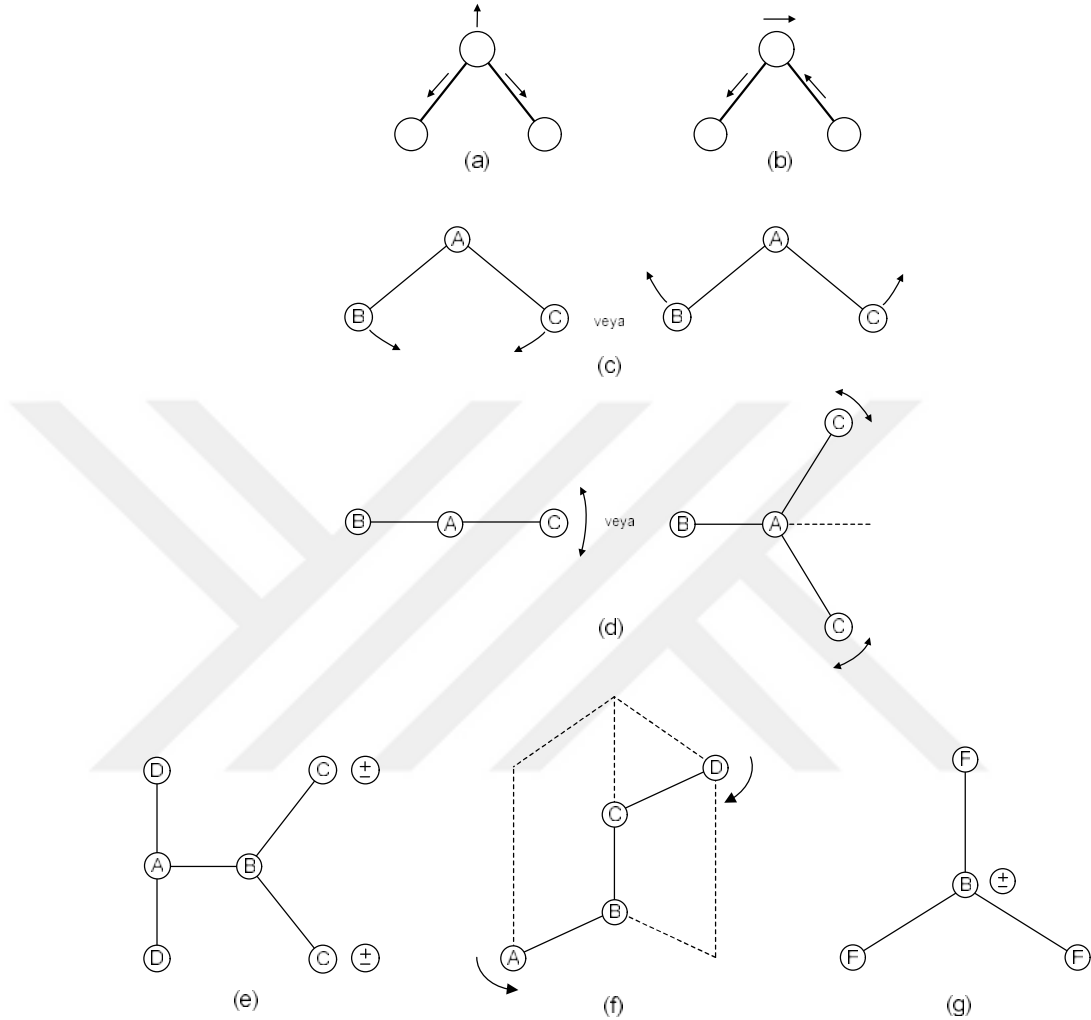


Şekil 1.4. BF_3 molekülü için kartezyen yer değiştirme koordinatları [53]

Molekül titreşimleri genel olarak esneme ve bükülme titreşimleri olmak üzere iki grupta toplanır. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dörde ayrılır.

Esneme titreşimleri (stretching): Esneme, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve simetrik veya asimetrik olabilir. Bir başka deyişle, bağın eksenini doğrultusundaki uzama ve kısılma hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısılması simetrik esneme titreşimidir. Bağlardan bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması da asimetrik esneme titreşimidir. Örneğin, bir yayla birbirine bağlı iki top eşzamanlı olarak yay merkezinden dışarıya doğru veya merkeze doğru hareket edebilir. Bu iki hareket simetrik esneme titreşimleri olarak tanımlanır. Yine bir yayla birbirine bağlı iki top birlikte eşzamanlı olarak biri dışarı diğeri içeri doğru hareket edebilir. Bu hareketler de asimetrik esneme titreşimleri olarak adlandırılır. Kısaca esneme titreşimleri simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Bağ esneme titreşimleri sembolik olarak ν ile

gösterilir [52]. Simetrik esneme titreşimi ν_s ve asimetrik esneme titreşimi ν_{as} ile temsil edilir (Şekil 1.5 (a), (b)).



Şekil 1.5. Üç atomlu bir molekülün titreşimleri [53]. (a) Simetrik esneme titreşimi, (b) asimetrik esneme titreşimi, (c) makaslama (scissoring) titreşimi, (d) düzlem içi yana sallanma (rocking) titreşimi, (e) düzlem dışı arkaya sallanma (wagging) titreşimi, (f) burulma (twisting) titreşimi ve (g) Düzlem dışı açılı bükülmesi (out of plane bending) titreşimi.

Açı bükülme titreşimleri (bending): Bükülme titreşimleri iki atom arasındaki bağ açısının değişmesi veya bir grup atomun molekülün geriye kalan kısmına göre hareketinden yani grubu oluşturan atomların dışındaki atomların hareketinden dolayı gözlenir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve faz önemsizdir. Açı tercihe göre artma veya azalma şeklinde çizilir [52]. Düzlemde açı bükülme titreşimlerini tanımlamak için kullanılan özel terimler ise şunlardır:

Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının değişmesidir. Yer değiştirme vektörleri bağlara dik doğrultuda ve zıt yöndedir. İki bağ arasındaki açı tercihe göre artacak veya azalacak şekilde çizilebilir. Açı bükülme titreşimlerinden makaslama Şekil 1.5 (c)’ deki gibi gösterilebilir. Bir BAC açısının makaslama titreşimi δ ile temsil edilir [52].

Düzlem içi yana sallanma (rocking): İki bağ arasındaki açının veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının değişmesi ile oluşan titreşim hareketidir. İkinci durumda CAC grubu bir bütün olarak hareket eder ve grubun açısı BA bağına göre değişir. AC bağ uzunlukları ve CAC açısı sabit kalır. Yer değiştirme vektörleri çift yönlü oklarla gösterilir. Sallanma titreşimleri ρ_r (AC) veya ρ_r (AC₂) ile gösterilir (Şekil 1.5 (d)) [52].

Düzlem dışı arkaya sallanma (wagging): Bir bağ ve bir düzlem veya iki bağı tanımladığı bir düzlem arasındaki açının değişmesidir. Arkaya sallanma titreşimi Şekil 1.5 (e)’ de gösterilmiştir. ABCD atomlarının hepsi yani molekülün tüm atomları denge konumunda paralel yüzeylelidir ve C atomu bu düzleme dik yönde hareket eder. Düzlemde yukarı doğru olan yer değiştirmeler “+” ile, düzlemde aşağıya doğru olan yer değiştirmeler ise “-” ile gösterilir. Arkaya sallanma titreşimleri ρ_w ile gösterilir [52].

Burulma (twisting): τ ile gösterilen bu titreşimde iki düzlem arasındaki açı değişir. Basit bir örnek Şekil 1.5 (f)’ de gösterilmiştir. Bu örnekte, BAC atomları ile BCD atomları tarafından tanımlanan düzlemler arasındaki açı değişir. Bu düzlemler arasında bir mesafe vardır. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Tüm simetri işlemleri altında burulma titreşimleri (τ) değişmez kalır. Yani bağı deformasyonu söz konusu değildir [52].

Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending): π ile gösterilen bu titreşimde genellikle simetrik olan bir düzlemin bir atomun hareketi ile yok edilmesidir. BF₃’ teki merkez atomun hareketi Şekil 1.5 (g)’ de gösterildiği gibi simetrik düzlemi yok eder. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde gözlenir ve genellikle ‘şemsiye’ titreşimi olarak bilinir [52].

Farklı fonksiyonel gruplar içeren çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının incelenmesinde karakteristik grup frekanslarından yararlanılır. Grup frekansları ve bu frekansların karakteristik tabloları bir molekülde hangi fonksiyonel grubun olup olmadığını bilmemize yardımcı olur. Grup frekanslarında meydana gelen kaymalar ise

molekölün yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlar. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden hemen hemen bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır [52].

Moleküldeki atomların hepsi kendi harmonik salınımlarını temel titreşimde yaparlar. Bu nedenle çok atomlu moleküllerde izole titreşim görülmeyebilir. Eğer molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara göre daha hafif (OH, NH, NH₂, CH, CH₂, CH₃ gibi) atomlar veya halojenler (CCl, CBr, F, Cl) gibi ağır atomlar içerirse o zaman izole titreşim fikri doğrulanabilir yani böyle grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettikleri kabul edilir. Bunun nedeni daha hafif veya daha ağır olan bu atomların harmonik salınım genliklerinin aynı moleküldeki diğer atomlarındakinden nispeten daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Birden fazla bağ içeren grupların (C≡C, C≡N, C=C, C=N, C=O gibi) titreşimleri de eğer gruplar bir konjüge sisteme ait değilse molekülün geri kalan kısmından nispeten bağımsız olabilir. Bir organik fonksiyonel grubun frekansı, atomların kütleleri ile bu atomlar arasındaki bağın kuvvet sabiti arasındaki ilişkiyi veren,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_i}} \quad (1.2)$$

harmonik salıncı frekansı ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Burada k kuvvet sabiti, m_i ise indirgenmiş kütle gösterir. Pek çok organik ve inorganik fonksiyonel gruba ait grup frekansları bellidir ve bunları Şekil 1.6.'da gösterildiği gibi çeşitli karakteristik grup frekansları tablolarından bulmak mümkündür.

Moleküllerin iskelet titreşimleri genellikle 1400cm⁻¹ ile 700cm⁻¹ arasındaki bölgede, moleküldeki lineer veya dallanmış zincir yapılar yüzünden gözlenirler. Bu bölgeye “parmak izi” bölgesi de denir [51]. Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül içi etkiler ve molekül dışı etkiler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılır. Grup frekanslarını etkileyen molekül içi etkiler ise titreşimsel çiftlenim (kapling), komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki olmak üzere üçe ayrılır [54].

Titreşimsel çiftlenim: Bir atoma bağlı iki titreşim olduğu veya bir molekülde frekansları birbirine çok yakın iki titreşim olduğu zaman titreşimsel çiftlenim gözlenir. Örneğin, A=X gibi bir bağa sahip molekülün esneme titreşimi için temel titreşim frekansı ν₁ olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen X=A=X bağı için ν'₁ < ν₁ ve ν'₂ > ν₁ frekanslarında iki

esneme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni AX_2 molekülündeki titreşimlerin birbirini etkilemesi ve iki $A=X$ bağının olması sebebiyle ν_1 frekanslı titreşim bandı yerine ν'_1 ve ν'_2 frekanslı iki titreşim bandının gözlenmesidir [54].

Grup	ν/cm^{-1}	Grup	ν/cm^{-1}
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{O}-\text{H}$	3600
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$>\text{N}-\text{H}$	3350
$>\text{C}-\text{H}$	2960	$>\text{P}=\text{O}$	1295
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$>\text{S}=\text{O}$	1310
$>\text{C}=\text{C}<$	1650	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$>\text{C}-\text{C}<$	900	$=\text{C}-\text{H}$	1100
$-\text{S}-\text{H}$	2500	$\text{C}-\text{H}$	1000
$-\text{N}=\text{N}-$	1600	$\text{C}-\text{H}$	1450
$>\text{C}=\text{O}$	1700	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100		
$>\text{C}-\text{F}$	1100		
$>\text{C}-\text{Cl}$	650		
$>\text{C}-\text{Br}$	560		
$>\text{C}-\text{I}$	500		

Şekil 1.6. İnfrared grup dalga sayıları [53]

Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi: Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine neden olur. Dolayısıyla, titreşim frekansı azalır. Komşu bağın etkisiyle frekansın azalmasına neden olan bu etkiye komşu bağın kuvvet sabiti etkisi adı verilir. Örneğin $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ gibi $\text{X}=\text{Y}$ çift bağı içeren grupların

esneme titreşim frekansları X–Y gibi tek bağ içeren grupların titreşim frekanslarından daha büyüktür. Bunun nedeni, X=Y bağının kuvvet sabitinin X–Y bağının kuvvet sabitinin hemen hemen iki katı olmasıdır. X=Y grubuna ait titreşimler komşu grupların bağlanmasına karşı çok duyarlıdır [54].

Elektronik etki: Bağı elektron yoğunluğunda değişikliğe neden olan elektronik etki, indüktif etki ve rezonans etki olmak üzere iki şekilde gözlenir [54].

İndüktif etki: Söz konusu bağı elektron yoğunluğunu arttıran pozitif etki ve söz konusu bağı elektron yoğunluğunu azaltan negatif etki olmak üzere ikiye ayrılır. Bir bağı elektron yoğunluğunda değişikliğe neden olan bu etkiler bağı kuvvet sabitinin ve dolayısıyla titreşim frekansının değişmesine neden olurlar. Söz konusu bağı elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etki ile titreşim frekansı artarken negatif indüktif etki sonucu titreşim frekansı azalır [54].

Rezonans etki: Rezonans etki ise çift bağ karakterinin azalmasına ve bağı zayıflamasına neden olur. Rezonans etki ile çift bağı tek bağa dönüşme olasılığı yüksektir. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur yani grup titreşim frekansı azalır [54].

İnfrared spektrumunda grup frekanslarının kaymasına neden olan molekül dışı etkiler dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki şekilde olabilir [54].

Dipolar etkilenme: Polar çözücülerde çözünen moleküllere ait bazı atomların çözücüde bulunan zıt yüklü atomlarla dipol oluşturması sonucu grup frekanslarının değişmesi dipolar etkilenme yüzündendir. Örneğin aseton molekülündeki $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})$ karbonilin, molekül gaz halindeyken titreşimi 1742 cm^{-1} de, molekül sıvı haldeyken titreşimi ise 1719 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Polar çözücülerde çözünen ile çözücü arasında etkileşim söz konusu olduğu için değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar gözlenebilir [54].

Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağı ile etkilenme sonucu grup frekanslarında meydana gelen kaymalar dipolar etkilenmeden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Hidrojen bağının oluşabilmesi için molekül içindeki hidrojenle veya molekül dışındaki hidrojenle etkileşmeye girebilecek elektronegatif grupların molekülde bulunması gerekir. Hidrojen bağı bir molekülün X–H grubu ile bir başka molekülün Y atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır. Hidrojen bağı ($\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$), elektronegatif X atomu (O, N, F

gibi) ile bir veya daha fazla ortaklanmamış elektron çiftine sahip Y atomu arasında meydana gelir. Y atomunun elektron verme yeteneği ne kadar yüksek olursa hidrojen bağı da o kadar kuvvetli olur. Hidrojen bağı X–H bağına zayıflattığı için, X–H esneme titreşim frekanslarının azalmasına buna karşılık H...Y bağı nedeniyle X–H bükülme titreşim frekanslarının artmasına neden olur. Buna en iyi örnek primer amidler ($R-NH_2C=O$) verilebilir. Primer amidlerde hidrojen bağları normal bağlara göre çok zayıftır. Fakat bulundukları grubun frekansının düşmesine neden olurlar. Frekans kaymasının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır. Çözünen ile etkileşmeyen çözücüler hidrojen bağının etkisini azaltabilir hatta çok seyreltik çözeltiler hidrojen bağının etkisini yok edebilirler. Daha konsantre çözeltilerde veya daha yoğun fazda X–H...Y hidrojen bağı oluşur [54].

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında alınan infrared spektrumları farklıdır. Moleküllerin en iyi spektrumu gaz fazında alınır. Gaz fazında moleküller serbestçe dönebilirler ve dönme enerji seviyeleri moleküller arası etkileşimlerden çok az etkilenir. Sıvı veya katı fazda moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infrared spektrumlarında dönme enerji seviyelerine ait bandlar gözlenmezken titreşim bandları keskin olarak gözlenir. Faz değişimi sonucu titreşim frekanslarında kayma gözlenir. Moleküller arası etkileşimlerden dolayı bir molekülün simetrisi genellikle kristal fazda gaz faza (izole) göre daha azdır. Simetrideki bu değişim aktif ve inaktif infrared titreşimlerin yarılmasına neden olur. Kristal örgüdeki moleküller arası etkileşimler gaz faza göre frekans kaymalarına neden olur. Kristal fazda alınan spektrumlarda örgü modları yani kristal örgü içindeki bir molekülün ötelenme ve dönme hareketlerinin neden olduğu titreşimler gözlenir. Frekanslarının genellikle düşük olmasına rağmen bu titreşimler yüksek frekans bölgesinde kombinasyon bandları şeklinde gözlenebilirler [50, 55].

1.3. NMR spektroskopisi

Çekirdeklerin manyetik bir alanda radyo dalgalarını absorplayarak rezonans olmasına dayanan spektroskopi yöntemine nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi denir. NMR spektroskopisi moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında

kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem sayesinde atom çekirdeğinin manyetik özelliklerine göre, incelenen moleküle ait yapı iskeletinin aydınlatılmasında önemli bir rol oynar [48].

Çekirdekler, kendi eksenleri etrafında dönen yüklü taneciklerdir ve bu hareketleri esnasında çevrelerinde bir elektrik alan, dolayısı ile de bir manyetik alan meydana getirirler ve bunların da bir manyetik momentleri vardır. Bu tanecikler bir dış manyetik alan içerisinde oldukları sırada belirli bir potansiyel enerjileri (E) olur. Bu potansiyel ise parçacığın manyetik momentine (μ) ve manyetik alan şiddetine bağlıdır [56].

$$E = \mu H_0 \quad (1.3)$$

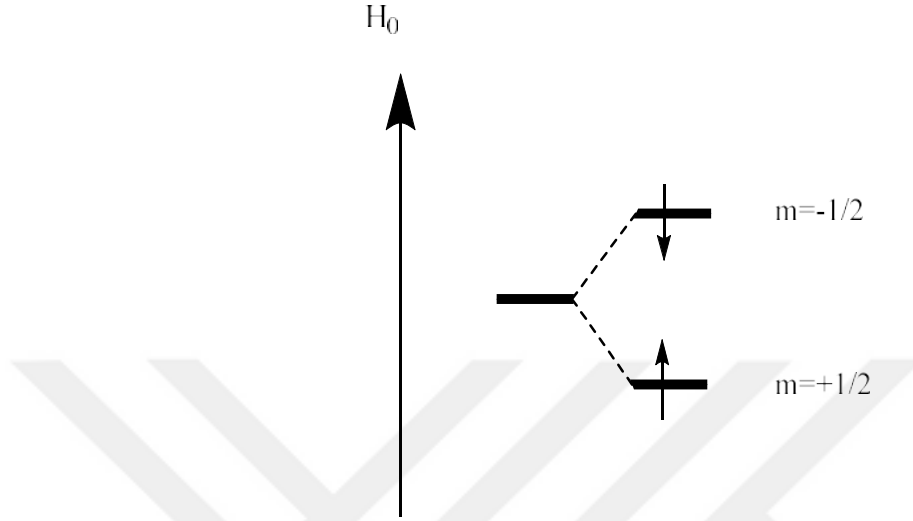
Burada, E: potansiyel enerji, μ : manyetik moment, H_0 : uygulanan manyetik alan şiddetidir. NMR yönteminde NMR aktif bir çekirdeğin manyetik moment, çekirdeğin jiromanyetik sabitine ve manyetik kuantum sayısına bağlıdır.

$$\mu = \gamma \frac{hm}{2\pi} \quad (1.4)$$

Burada, γ jiromanyetik sabiti, m: manyetik kuantum sayısı, h: planck sabitidir. Her elementin kendine özgü bir jiromanyetik sabiti ve spin kuantum sayısı (I) vardır ve bu ayırt edici bir özelliktir. Bir elementin NMR spektrumunun incelenebilmesi için, manyetik momentinin sıfırdan farklı bir sayı, spin kuantum sayısının ise sıfırdan büyük olması gerekmektedir. Atom çekirdeklerinin spin kuantum sayıları, çekirdekdeki proton ve nötron sayılarına bağlı farklılık göstermektedir. Bir çekirdeğin spin sayısı, o çekirdeğe ait olan proton (p) ve nötronların (n) spin sayılarının toplamına eşittir dolayısı ile bir atomun izotopları da birbirlerinden farklı spin kuantum sayılarına sahip olur. Bir atomda; p=tek sayı, n= tek sayı olursa I=tam sayı olur ve çekirdek küresel olmayan yük dağılımı gösterir, P=çift, n=çift sayı olursa I=0 olur ve tanecikler birbirlerine ters yönde döndüğü için çekirdeğin spin ve manyetik özellikleri olmaz. Başka bir durumda ise p+n=tek sayı olur bu durumda ise I=1/2 veya bunun katları şeklinde değere sahip olur. Bu tür çekirdeklerde küresel yük dağılımı gözlenir ve manyetik özellikler vardır. I=1/2 olduğu için en çok ^1H ve ^{13}C atomlarına ait NMR ölçümleri yapılır [56].

Manyetik özellik gösteren bir çekirdek güçlü bir manyetik alana mağruz bırakıldığında iki farklı enerji seviyesi gözlenir. Protonun bulunabilceği bu enerji seviyeleri, manyetik kuantum sayısına ile $m=2I+1$ kuralına göre belirlenir. Manyetik kuantum sayısı $+I \dots -I$ aralığında, $\Delta m=1$ olmak koşulu ile tüm değerleri alabilir.

Protonlara ait manyetik momentlerin bir kısmı manyetik alan vektörü ile aynı yönelime sahip olurken bir kısmı ise ters yönlü olarak konumlanırlar [56]. (Şekil 1.7)



Şekil 1.7. Protonun manyetik alandaki yönelimi

NMR spektroskopisi basitçe, bir manyetik alan üreticisi, radyo frekansı vericisi ve alıcısı, dedektör ve sinyal kaydediciden oluşan bir sistem ile alınır. Analizi yapılmak istenen bir numune çözülerek çözelti haline getirilmelidir. Kullanılacak olan çözücü ise inert olmalı ve analizi yapılması istenen madde ile etkileşime girmemelidir. Düşük kaynama noktasına sahip olmalı, nonpolar olmalı ve hiç proton içermemelidir. Genellikle çözücü olarak yapısındaki protonları döteryum ile değiştirilen çözücüler kullanılır, dötero kloroform, dötero dimetilsülfoksit, dötero aseton örnek çözücüler olarak gösterilebilir.

NMR analizlerinde, herhangi bir molekülün yapısında olan kimyasal çevreleri farklı çekirdekler, dış manyetik alanla farklı şekilde etkileştiklerinden, farklı frekanslarda rezonans olurlar, sonucunda ise spektrumda farklı yer ve şekilde sinyal verirler. Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin ifade edilebilir olması amacı ile ppm skalası geliştirilmiştir ve NMR aktif çekirdeklerin kimyasal kayma değerleri, bu skalada sinyal veren bir standardın sinyaline olan uzaklığı ile belirtilir ve δ sembolü ile gösterilir. ^1H (proton) ve ^{13}C -NMR analizlerinde sıfır noktasında sinyal veren Tetrametilsilan (TMS) bileşiği referans olarak kullanılır [48, 56].

Bir çekirdeğin kimyasal kayması, kimyasal çevresine göre değişir. Bu kimyasal çevre ise; çekirdeğin etrafındaki elektron yoğunluğundan ve komşu grupların oluşturduğu manyetik alandan etkilenir. Bir atom, manyetik alanın etkisine girdiğinde sadece çekirdeğe uygulanan manyetik alandan değil, etrafındaki elektronların oluşturmuş oldukları manyetik alanlardan da etkilenirler. Elektronlar oluşturdukları ikincil manyetik alan ile uygulanan dış manyetik alanın etkisini azaltırlar sonucunda ise çekirdeklere etki eden manyetik alan azalır ve bu çekirdekleri rezonansa getirmek için daha yüksek bir manyetik alana ihtiyaç olunur, sonucunda ise çekirdeğin frekansı yukarı alana kayar ve NMR sinyali düşük ppm değerinde görülür. Bazı durumlarda ise elektronların manyetik alanı dış manyetik alanı destekler ve tam tersi bir durum gözlenir [48, 56, 57].

Aromatik halkalar, alkinler, alkenler ve karbonil bileşikleri gibi yapılarında π -elektronları olan bileşiklerde, dışarıdan uygulanan manyetik alanın etkisi ile ikinci bir manyetik alan oluşur. Oluşan manyetik alanın harici manyetik alan ile zıt yönlendiği bölgelerde perdeleme, paralel yönlendiği bölgelerde antiperdeleme meydana gelir. Perdeleme, rezonans durumu için gerekli olan manyetik alanın daha yüksek olmasına, anti-perdeleme ise bu manyetik alanın daha düşük olmasına yol açar. Sonucunda ise spektrum değerlerinde kaymalar meydana gelir [57].

1.4. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumda ultraviyole ve görünür bölgeleri kapsayan bir ışının, bir moleküldeki atomların bağ elektronlarını uyarması esasına dayanan spektroskopik yöntem ultraviyole ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi denir. Elektronların uyarılması, temel haldeki titreşim ve dönme enerjisi seviyelerinden, uyarılmış haldeki titreşim ve dönme seviyelerine geçişi olacak şekilde gerçekleşmektedir. Elektromanyetik spektrumda, uzak ultraviyole 10-200 nm, yakın ultraviyole 200-400 nm, görünür bölge ise 400-800 nm aralığında yer almaktadır. Ultraviyole ve görünür bölgelere karşılık gelen enerjilere sahip elektromanyetik ışınlar, moleküllerdeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden spektroskopide bu iki bölge aynı anda kullanılmaktadır. Bu spektroskopik yöntem bağ elektronları ile ilgili olduğundan dolayı elektronik spektroskopi olarak da adlandırılmaktadır [48].

Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi Beer-Lambert yasasına dayanmaktadır. Tekrenk ışık kaynağından I_0 şiddeti ile çıkan bir ışık demeti genişliği d cm olan bir tüpteki çözeltinin içerisinden geçerken, çözeltide bulunan moleküller tarafından absorplanarak şiddeti azalır. Işığın şiddetindeki bu azalma ise Beer-Lambert denklemi ile verilmektedir.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon dc = A \quad (1.5)$$

Burada I_0 : ışık demetinin kaynaktan çıktı zamanki şiddeti, I : ışık demetinin tüpün içerisinden geçtikten sonraki şiddeti, c : çözeltinin derişimi (mol/L), d : örnek tüpünün kalınlığı (cm), ϵ : molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm), A : absorbansı temsil etmektedir. I/I_0 oranına ise geçirgenlik adı verilir ve T ile gösterilir [48].

Moleküller herhangi bir uyarılma durumunda değil iken taban elektronik seviyedelerdir, bir uyarılma durumunda ise üst elektronik seviyelere geçerler. Çok sayıda atoma sahip olan moleküllerde titreşim alt seviyeleri çok fazla olmakla beraber seviyeler arasındaki mesafelerin birbirine çok yakın olmasından dolayı UV spektrumlarında soğurmalar kesikli değil band şeklinde elde edilir. Elde edilen soğurma bandlarının önem arz eden özellikleri spektrumdaki yerleri ve şiddetleridir. Burada elektronik spektrumda karşılık gelen dalga boyu, elektronik geçişin gerçekleşmesi için gerekli olan enerjiyi vermektedir [48].

Ultraviyole ve görünür bölgede belli başlı soğurma geçiş türleri bulunmaktadır. $\pi \rightarrow \pi^*$ soğurması, doymamış bileşiklerinde bulunan π bağlarında yer alan elektronların, genellikle 200-700 nm dalga boyu aralığındaki ışınları soğurması ile yaptığı geçişlerdir. $n \rightarrow \pi^*$ soğurması, doymamış bileşiklerde bağ oluşumuna katılmayan elektronları bulunan moleküllerdeki n elektronlarında, 200-700 nm dalga boyu aralığındaki ışınların soğurulması ile yaptığı geçişlerdir. $n \rightarrow \sigma^*$ soğurması, doymuş bileşiklerde bağ oluşumuna katılmayan elektronları bulunan moleküllerdeki n elektronlarında, 150-250 nm dalga boyu aralığındaki ışınları soğurması ile yaptığı geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ soğurması, doymuş bileşiklerde bulunan C-C ile C-H atomların arasındaki σ bağlarında yer alan elektronların, 180 nm dalga boyundan da düşük dalga boylarına sahip ışınları soğurması ile yaptığı geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \pi^*$ ile $\pi \rightarrow \sigma^*$ soğurmaları, yapısında doymuş ve doymamış bağ bulunan bileşiklerin σ ve π elektronlarının, 130-180 nm dalga boyu aralığındaki ışınları soğurması ile yaptığı geçişlerdir [48].

1.5. Teorik Yöntemler

Bir bileşiğin yapısı ve genel özellikleri deneysel yöntemler ile rahatlıkla belirlenebilir, fakat teorik yöntemler ile söz konusu bileşiğin özelliklerinin önceden belirlenmesi yapılacak olan çalışma hakkında planlama aşamasında daha fazla fikir sahibi olmak açısından avantaj sağlar. Çeşitli teorik hesaplama yazılımları ile söz konusu molekülleri modelleyerek farklı geometrilerini incelenebilir, enerjileri hesaplanabilir, IR, NMR, UV gibi spektrumları teorik olarak hesaplanabilir, elektronik yapıları hakkında bilgi edinilebilir.

Moleküllere ait teorik hesaplamaların yapılabilmesi için bir takım yöntem ve teoriler geliştirilmiştir [58]. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi de (DFT) [59, 60], elektron olasılık yoğunluğunun hesaplanmasına dayanan bir yöntemdir. Bu teori moleküllerin fiziksel, kimyasal ve elektronik yapıları ile ilgili özelliklerinin hesaplanmasında yoğun olarak kullanılmış ve farklı alanlarda birçok çalışma yapılmış olup, deneysel veriler ile tutarlı sonuçlar vermiştir [50-66]. Söz konusu hesaplamaların daha hızlı bir şekilde yapılabilmesi için Gaussian [30] gibi bilgisayar yazılımları geliştirilmiştir. Ancak Gaussian programı içerisinde yer alan DFT gibi teorilerle hesaplamaların yapılabilmesi için, program içerisinde bulunan B3LYP [67, 68] gibi bir takım fonksiyoneller ile 6-31G+(2d,p) [68, 69] şeklinde olan baz setlerinin de işleme dahil edilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında teorik hesaplamalar için Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Bu bilgisayar programı içerisinde, farklı hesaplama yöntemleri, bu yöntemler için birçok teori ve baz setleri barındırmaktadır. Program ile atom ya da moleküllere ait enerjiler hesaplanabilir, geometrik yapı optimizasyonları yapılabilir, atom ve moleküllere ait titreşim frekansları, dipol momentleri hesaplanabilir. Potansiyel enerji yüzeyleri taranarak en düşük ve en yüksek noktalar bulunabilir, NMR, elektron ilgisi, iyonlaşma enerjileri, elektrostatik potansiyel, elektron yoğunluğu gibi özellikler atom ya da moleküller için hesaplanabilir. Bu hesaplamalar molekül ya da atomlar için gaz fazında, çözelti içerisinde, temel halleri veya uyarılmış hallerinde ve farklı sıcaklıklarda bulunabilir.

1.5.1. Geometri optimizasyonu

Bir molekülde, molekülün kovalent yapısında değişiklik olmaksızın, tek bağlarda atomların dönüşüyle üç boyutlu düzenlenme yapılması ile molekülün farklı konformasyonları (dizilimleri) bulunmuş olur. Moleküllerin enerjileri, molekülün bağlarının uzunlukları ve açıları ve burulma açıları gibi serbestlik derecelerinin fonksiyonlarıdır. Bu parametrelerin değiştirilmesi ile molekülün farklı geometrileri belirlenebilir. Bu parametrelere göre molekülün enerjisinin değişimini veren yüzeye Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY) denir. Bir molekül için PEY bilinirse, molekülün kararlı durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktalar bulunabilir. PEY çok sayıda minimum ve maksimum içerir ve bu minimumlara “yerel minimum” denir. Yerel minimumların en düşük enerjili olanına ise “global minimum” adı verilir. İki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerjili nokta “eyer noktası” olarak isimlendirilir ve eyer noktası kararlı iki yapı arasındaki geçiş durumuyla ilgilidir. Bir fonksiyonun kararlı noktalarını bulma işlemine optimizasyon denir. PEY üzerindeki minimum enerjili noktayı ve moleküler koordinatları bulma işlemine ise geometri optimizasyonu denir. Geometri optimizasyonu başlangıç geometrisinden başlayarak optimizasyon süresi boyunca PEY’i 0 dereceden başlayarak 360 dereceye kadar tarar ve bir minimum bulmaya çalışır. Bulunan minimum noktasında temsil edilen moleküler dizilim üzerinden Gaussian programı ile tekrardan yapı optimizasyonu yapılır ve nihai optimize yapıya ulaşılmış olunur. Moleküler yapı ile ilgili, hesaplanması istenen tüm özellikler bu yapı üzerinden hesaplanır [70].

1.5.2. Moleküler elektrostatik potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel birim yük ile sistemin moleküler yük dağılımı arasındaki etkileşimi tanımlar. Bir molekül için Moleküler elektrostatik potansiyel fonksiyonu hem çekirdek hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamından oluşur. Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, moleküller arası etkileşimlerin ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir katkıya sahiptir. Teorik hesaplamalar sonucunda, moleküle ait elektrostatik potansiyel haritasını elde ederiz. Bu harita molekülün yüzeyine dağılmış ve renklerle kodlanmıştır. Haritada elektron yoğunluğunun en fazla olduğu bölge kırmızı ile elektron yoğunluğunu en az olduğu bölge mavi renk ile temsil edilir [69, 71].

1.5.3. Moleküler orbitaller

Moleküllerin kimyasal reaksiyonlarını anlamak için öncü orbitaller hakkında bilgi edinmeye ihtiyaç vardır. Öncü orbitalleri, işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ve işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) olmak üzere iki tanedir. Bir moleküle elektron eklendiğinde LUMO'ya eklenir ve elektron söküldüğünde ise HOMO'dan sökülür. Dolayısıyla bir moleküle elektron eklemek veya çıkarmak için gerekli enerjiyi belirlemede öncü orbitaller kullanılır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ise molekülün uyarılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Enerji farkı ne kadar küçükse molekül o kadar kolay uyarılabilir [69, 71].



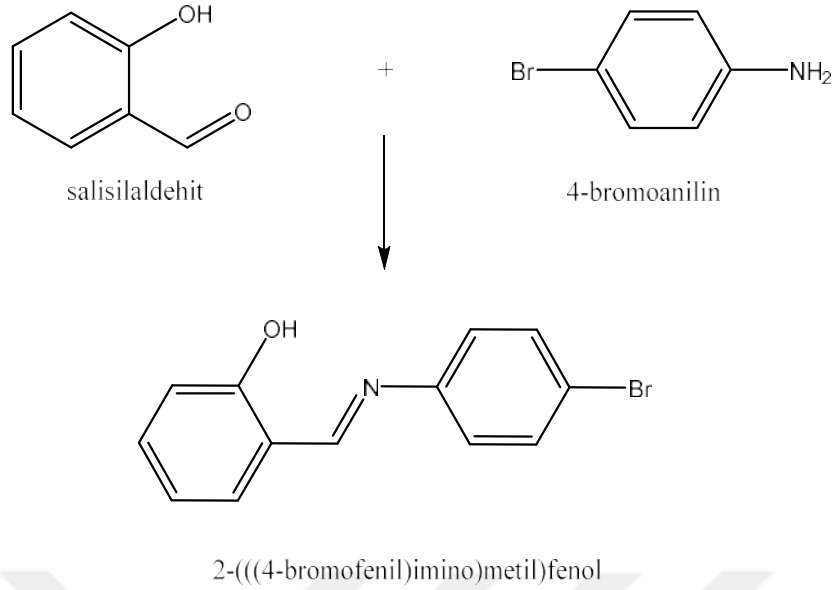
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen altı farklı aromatik Schiff bazı türevi için Sigma Aldrich firmasından temin edilen ve her biri %99 saflık değerlerine sahip olan, aldehit olarak salisilaldehit, amin olarak 4-bromoanilin, 4-aminofenol, 4-metoksianilin, 4-aminoasetofenon, 2-nitroanilin, 4-aminobenzonitrile, ve metanol kullanılmıştır.

Sentezlenen aromatik Schiff bazı türevlerine ait yapılar, infrared (IR), nükleer manyetik rezonans (NMR), ultraviyole ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopik yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Moleküllerin IR (4000-400 cm^{-1}) spektrumları Bruker Vertex 80V cihazı ile KBr disk yöntemi kullanılarak vakum altında kaydedilmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR ölçümleri ise Bruker Ultra Shield Plus-400 MHz cihazı ile yapılmış olup, çözücü olarak dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Teorik hesaplamalarda ise ChemOffice, MarvinSketch, Gaussian, Gaussview, VEDA paket programlarından yararlanılmıştır.

2.1. 2-(((4-bromofenil)imino)metil)fenol (L1) Schiff Bazının Sentezi

Aşağıdaki şekil 2.1’de verilen 2-(((4-bromofenil)imino)metil)fenol aromatik Schiff bazının sentezi için, 0,01 mol salisilaldehit ve 0,01 mol 4-bromoanilin ayrı tüplerde, 20 ml metanol içerisinde çözülür. Her iki çözelti de ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile 60 santigrat dereceye kadar ısıtıldıktan sonra, salisilaldehit çözeltisi yavaşça 4-bromoanilin çözeltisinin içerisine eklenir. Yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında çökmesi beklenir. Meydana gelen ligand kristalleri süzülür, metanol ile yıkanır ve kurutulur.

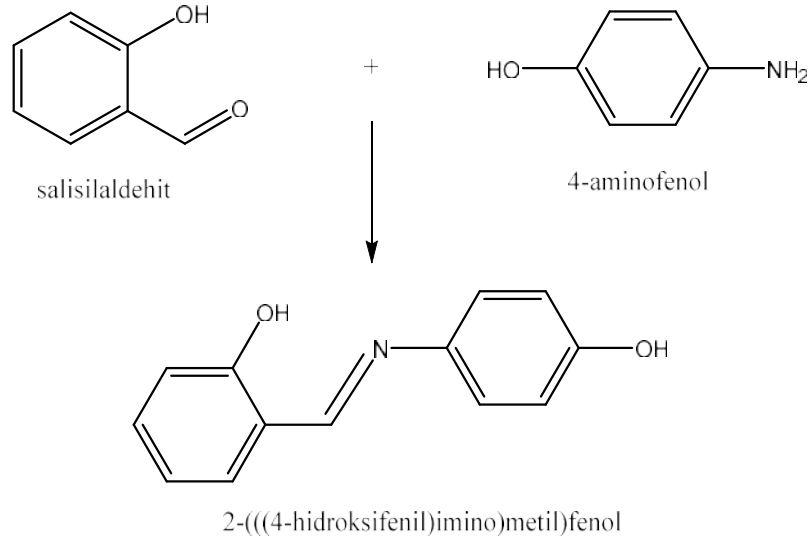


Şekil 2.1. L1 Schiff bazı sentezi

2-(((4-bromofenil)imino)metil)fenol: Bileşik açık sarı renkte ve toz halinde elde edilmiştir. IR (KBr): 3360 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 3080 ; 3062 ; 3041 ; 2903 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1616 cm^{-1} $\nu(\text{N=C})$. ^1H NMR (400 MHz, dmso) δ 12.80 (s, 1H), 8.95 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.64 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 2H), 7.42 (t, $J = 8.2\text{ Hz}$, 1H), 7.38 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.01 – 6.93 (m, 2H), 4.40 – 2.16 (m, 9H), -0.01 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, dmso) δ 164.46 (s), 160.64 (s), 147.95 (s), 134.01 (s), 133.00 (s), 132.75 (s), 124.04 (s), 119.95 (s), 119.73 (s), 119.70 (s), 117.08 (s), 39.95 (dp, $J = 41.9, 20.9\text{ Hz}$)

2.2. 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol (L2) Schiff Bazının Sentezi

Aşağıdaki şekil 2.2’de verilen 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol aromatik Schiff bazının sentezi için, 0,01 mol salisilaldehit ve 0,01 mol 4-aminofenol ayrı tüplerde, 20 ml metanol içerisinde çözülür. Her iki çözelti de ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile 60 santigrat dereceye kadar ısıtıldıktan sonra, salisilaldehit çözeltisi yavaşça 4-aminofenol çözeltisinin içerisine eklenir. Yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında çökmesi beklenir. Meydana gelen ligand kristalleri süzülür, metanol ile yıkanır ve kurutulur.

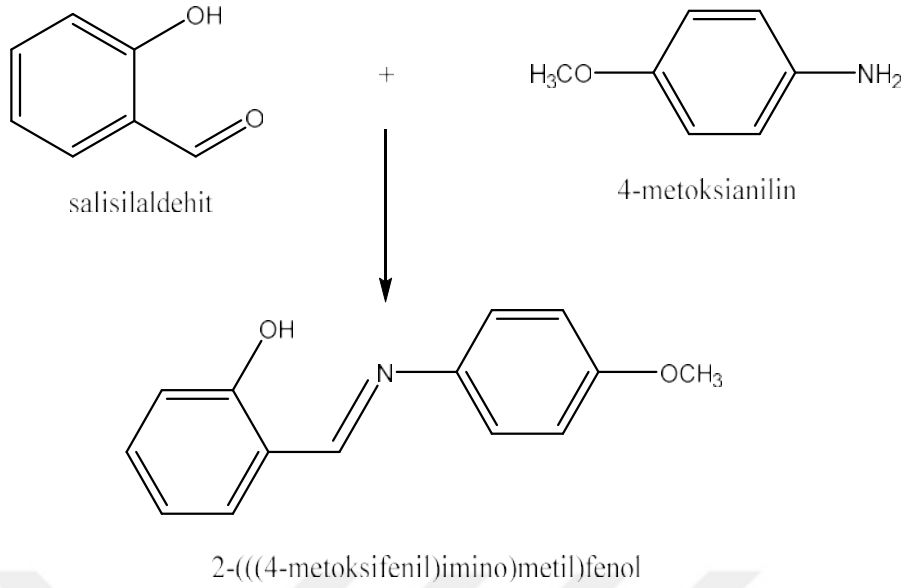


Şekil 2.2. L2 Schiff bazı sentezi

2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol: Bileşik kavun içi renginde ve toz halinde elde edilmiştir. IR; 3392 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 3047; 2993; 2971 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1616 cm^{-1} $\nu(\text{N=C})$. ^1H NMR (400 MHz, dmso) δ 13.45 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 7.60 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.96 (t, $J = 9.2$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.28 – 2.35 (m, 4H), 0.00 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, dmso) δ 160.66 (s), 160.58 (s), 157.41 (s), 139.62 (s), 132.97 (s), 132.65 (s), 123.12 (s), 119.87 (s), 119.43 (s), 116.91 (s), 116.39 (s), 50.57 – 28.79 (m).

2.3. 2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol (L3) Schiff Bazının Sentezi

Aşağıdaki şekil 2.3’de verilen 2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol aromatik Schiff bazının sentezi için, 0,01 mol salisilaldehit ve 0,01 mol 4-metoksianilin ayrı tüplerde, 20 ml metanol içerisinde çözülür. Her iki çözelti de ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile 60 santigrat dereceye kadar ısıtıldıktan sonra, salisilaldehit çözeltisi yavaşça 4-metoksianilin çözeltisinin içerisine eklenir. Yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında çökmesi beklenir. Meydana gelen ligand kristalleri süzülür, metanol ile yıkanır ve kurutulur.

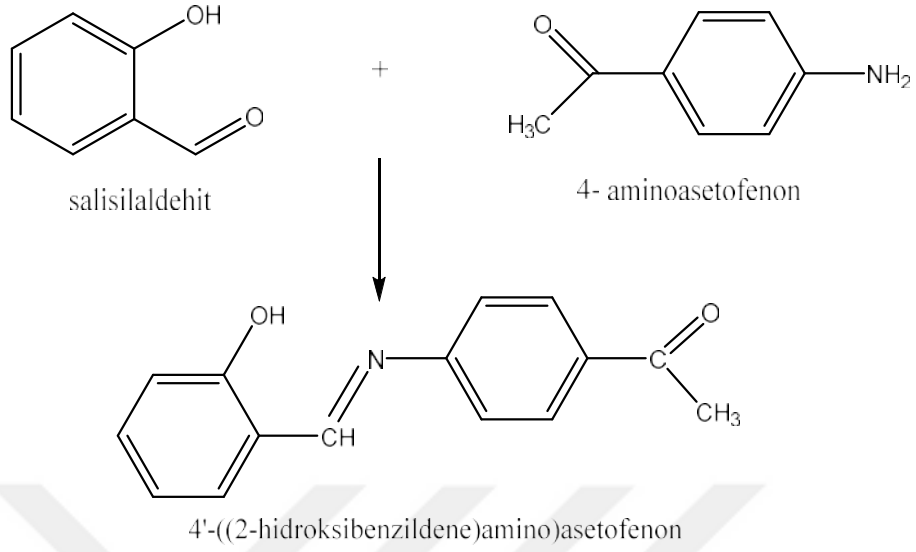


Şekil 2.3. L3 Schiff bazı sentezi

2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol: Bileşik açık sarı renkte ve toz halinde elde edilmiştir. IR; 2989 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 3050; 3012; 2912; 2841 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1621 cm^{-1} $\nu(\text{N=C})$. ^1H NMR (400 MHz, dmso) δ 13.32 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 7.61 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.96 (t, $J = 9.9$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.04 (dd, $J = 171.7, 169.2$ Hz, 4H), -0.01 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, dmso) δ 161.73 (s), 160.60 (s), 158.95 (s), 141.15 (s), 133.22 (s), 132.78 (s), 123.09 (s), 119.83 (s), 119.50 (s), 116.95 (s), 115.09 (s), 55.83 (s), 51.35 – 30.12 (m).

2.4. 4'-((2-hidroksibenzildene)amino)asetofenon (L4) Schiff Bazının Sentezi

Aşağıdaki şekil 2.4'de verilen 4'-((2-hidroksibenzildene)amino)asetofenon aromatik Schiff bazının sentezi için, 0,01 mol salisilaldehit ve 0,01 mol 4-aminoasetofenon ayrı tüplerde, 20 ml metanol içerisinde çözülür. Her iki çözelti de ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile 60 santigrat dereceye kadar ısıtıldıktan sonra, salisilaldehit çözeltisi yavaşça 4-aminoasetofenon çözeltisinin içerisine eklenir. Yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında çökmesi beklenir. Meydana gelen ligand kristalleri süzülür, metanol ile yıkanır ve kurutulur.

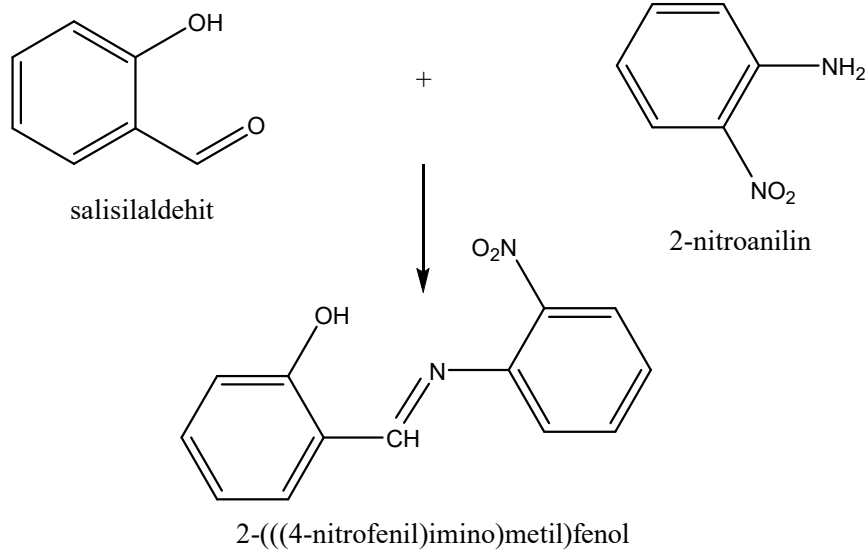


Şekil 2.4. L4 Schiff bazı sentezi

4'-((2-hidroksibenzildene)amino)asetofenon: Bileşik açık sarı renkte ve toz halinde elde edilmiştir. IR; 3333 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 3055; 3032; 3001; 2942 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1617 cm^{-1} $\nu(\text{N=C})$. ^1H NMR (400 MHz, dmso) δ 12.70 (s, 1H), 8.99 (s, 1H), 8.03 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.44 (td, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1H), 6.99 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.29 – 3.02 (m, 2H), 2.59 (s, 2H), -0.02 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, dmso) δ 197.48 (s), 165.29 (s), 160.75 (s), 152.79 (s), 135.33 (s), 134.35 (s), 133.06 (s), 130.20 (s), 122.06 (s), 119.78 (s), 119.77 (s), 117.15 (s), 39.93 (dp, $J = 42.0, 21.0$ Hz), 27.21

2.5. 2-(((4-nitrofenil)imino)metil)fenol (L5) Schiff Bazının Sentezi

Aşağıdaki şekil 2.5’de verilen 2-(((4-nitrofenil)imino)metil)fenol aromatik Schiff bazının sentezi için, 0,01 mol salisilaldehit ve 0,01 mol 2-nitroanilin ayrı tüplerde, 20 ml metanol içerisinde çözülür. Her iki çözelti de ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile 60 santigrat dereceye kadar ısıtıldıktan sonra, salisilaldehit çözeltisi yavaşça 2-nitroanilin çözeltisinin içerisine eklenir. Yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında çökmesi beklenir. Meydana gelen ligand kristalleri süzülür, metanol ile yıkanır ve kurutulur.

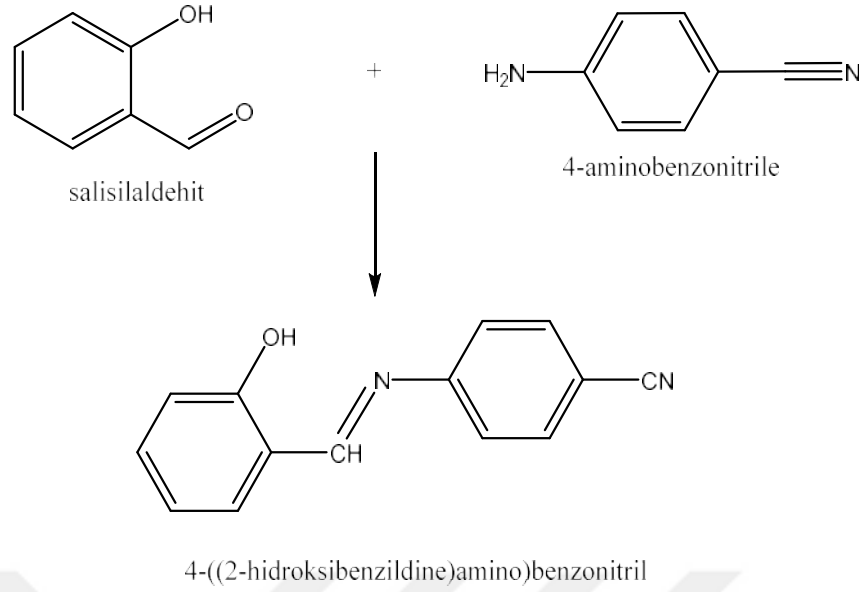


Şekil 2.5. *L5 Schiff bazı sentezi*

2-(((4-nitrofenil)imino)metil)fenol: Bileşik açık kavun içi renginde ve toz halinde elde edilmiştir. IR; 3413 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 3100 ; 3068 ; 3040 ; 2943 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1614 cm^{-1} $\nu(\text{N=C})$. ^1H NMR (400 MHz, dmso) δ 12.29 (s, 1H), 8.99 (s, 1H), 8.33 – 8.27 (m, 2H), 7.72 (dd, $J = 7.9, 1.5\text{ Hz}$, 1H), 7.61 – 7.57 (m, 2H), 7.46 (td, $J = 8.0, 1.7\text{ Hz}$, 1H), 7.00 (dd, $J = 11.7, 4.4\text{ Hz}$, 2H), 4.28 – 2.27 (m, 24H), -0.03 (d, $J = 3.6\text{ Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, dmso) δ 166.06 (s), 160.68 (s), 155.08 (s), 134.79 (s), 132.86 (s), 125.52 (s), 122.95 (s), 119.91 (s), 119.85 (s), 117.21 (s), 39.93 (dp, $J = 42.0, 21.0\text{ Hz}$).

2.6. 4-((2-hidroksibenzildine)amino)benzonitril (L6) Schiff Bazının Sentezi

Aşağıdaki şekil 2.6’da verilen 4-((2-hidroksibenzildine)amino)benzonitril aromatik Schiff bazının sentezi için, 0,01 mol salisilaldehit ve 0,01 mol 4-aminobenzonitrile ayrı tüplerde, 20 ml metanol içerisinde çözülür. Her iki çözelti de ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile 60 santigrat dereceye kadar ısıtıldıktan sonra, salisilaldehit çözeltisi yavaşça 4-aminobenzonitrile çözeltisinin içerisine eklenir. Yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında çökmesi beklenir. Meydana gelen ligand kristalleri süzülür, metanol ile yıkanır ve kurutulur.



Şekil 2.6. *L6 Schiff bazı sentezi*

4-((2-hidroksibenzildine)amino)benzonitril: Bileşik açık sarı renkte ve toz halinde elde edilmiştir. IR; 3142 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 3067; 3056; 2982; 2936 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 2227 cm^{-1} $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$, 1616 cm^{-1} $\nu(\text{N}=\text{C})$ ^1H NMR (400 MHz, dmso) δ 12.43 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 7.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H), 7.71 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H), 7.46 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.00 (t, $J = 8.3$ Hz, 3H), 4.37 – 2.25 (m, 21H), -0.01 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, dmso) δ 165.89 (s), 160.68 (s), 153.09 (s), 134.59 (s), 134.15 (s), 132.98 (s), 122.95 (s), 119.85 (s), 119.78 (s), 119.28 (s), 117.19 (s), 109.26 (s), 51.04 – 29.65 (m).

3. FT-IR SPEKTROSKOPİSİ YORUMLARI

Sentezlenmiş olan aromatik Schiff bazı türevlerine ait deneysel infrared spektrumları, KBr disk yöntemi kullanılarak vakum ortamında alınmıştır. İnfrared titreşimlerine ait teorik hesaplamalar ise optimize edilmiş moleküler yapılar üzerinden Gaussian 09 programı içerisinde yer alan DFT, B3YLP, 6-31G+(2d,p) hesaplama yöntem ve baz setleri seçilerek, molekülün oda sıcaklığı ve gaz fazında olduğu varsayılarak yapılmıştır. Hesaplanan bu titreşim modları üzerinden, VEDA programı kullanılarak potansiyel enerji dağılım (PED) tanımlamaları yapılmıştır [32, 33]. Gaussian programı ile bulunan titreşim modlarına ait titreşim frekansları, 1700 cm^{-1} 'e kadar olan değerler için 0,958 ile, 1700 cm^{-1} 'in altındaki değerler için ise 0,938 katsayıları ile ölçeklendirilmiştir [72].

Aromatik Schiff bazı türevlerine ait deneysel gözlem ve teorik hesaplama sonuçları karşılaştırılmalı olarak tablolar halinde verilmiş, birbirleri ile olan uyumlulukları araştırılıp grafikler halinde gösterilmiştir. Deneysel ve teorik infrared spektrumları ise Ek'ler bölümünde sunulmuştur.

3.1. L1 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması

L1 molekülüne ait olan Tablo 3.1'de verilen deneysel ve teorik IR titreşimlerine bakıldığında, OH gerilme titreşimi 3360 cm^{-1} 'de omuz biçiminde olduğu gözlenirken, bu titreşim modu teorik olarak 3046 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. C-OH gerilme titreşimi 1305 cm^{-1} 'de deneysel olarak, teorik olarak ise 1303 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki karakteristik C-H gerilme titreşiminin $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu C-H gerilme titreşiminin 3080 , 3062 , 3041 , 2903 cm^{-1} frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak 3073 , 3067 , 3060 , 2918 cm^{-1} frekans değerlerinde bulunmuştur. Moleküldeki C=C aromatik halka titreşiminin $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu titreşimin 1616 , 1585 , 1567 cm^{-1} frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak 1637 , 1600 , 1575 cm^{-1} frekans değerlerinde bulunmuştur. Schiff bazlarına ait olan karakteristik C=N bağına ait gerilme titreşimi frekansı ise 1616 cm^{-1} 'de gözlenirken, yapılan teorik hesaplamada 1637 cm^{-1} frekans değerinde bulunmuştur.

Deneyisel ve teorik bulgular arasındaki farkların nedeni ise molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerdir. Başlangıç bileşikler olan salisilaldehite ait C=O gerilme titreşiminin [73] (1665 cm^{-1}) ve 4-bromoaniline ait N-H gerilme titreşimlerinin [74] (3400 cm^{-1} , 3500 cm^{-1}) alınan spektrumda gözlenmemesi, bu bağların parçalanıp C=N bağı oluşturması (1616 cm^{-1}) ile açıklanır. Serbest OH gerilme titreşimlerinin 3650 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlemlendiği bilinmektedir [80], L1'e ait IR spektrumunda bu OH gerilme titreşiminin, molekül içi hidrojen bağı etkisi ile daha düşük frekanslara kaydığı gözlenmesi, molekül yapısının enol-imin (O-H...N) biçimine uyduğu sonucunu doğurmuştur. Bu değerlerin literatürdeki çalışmalar ile de uyumlu olması [62–65, 75–79], 2-(((4-bromofenil)imino)metil)fenol aromatik Schiff bazı bileşiğinin başarı ile sentezlendiğini sonucunu desteklemektedir.

Tablo 3.1. L1 molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Mod	Denesel	Teorik		P.E.D.
	IR	ν^b	ν^c	
1	3360 om	3180	3046	$\nu\text{OH}(95)$
2	3080 o	3208	3073	$\nu\text{CH}(95)$
3	3062 o	3202	3067	$\nu\text{CH}(95)$
4	3041 o	3195	3060	$\nu\text{CH}(93)$
5	2903 o	3046	2918	$\nu\text{CH}(99)$
6	1616 çk	1666	1637	$\nu\text{NC}(74) + \nu\text{CC}(49)$
7	1585 k	1628	1600	$\nu\text{CC}(63)$
8	1567 çk	1603	1575	$\nu\text{CC}(10) + \delta\text{HCC}(12)$
9	1530 z	1536	1509	$\delta\text{HOC}(23) + \delta\text{HCC}(13)$
10	1491 çz	1518	1492	$\delta\text{CCC}(10) + \delta\text{HCC}(48)$
11	1452 z	1493	1467	$\delta\text{CCC}(20)$
12	1432 o	1457	1432	$\delta\text{HOC}(30)$
13	1375 o	1400	1376	$\delta\text{HCN}(53)$
14	1305 çz	1326	1303	$\nu\text{OC}(46) + \delta\text{HCC}(77)$
15	1248 k	1269	1247	$\nu\text{NC}(12) + \delta\text{HCC}(14) + \delta\text{HCN}(16)$
16	1211 çz	1217	1196	$\nu\text{NC}(33) + \nu\text{CC}(10) + \delta\text{HCC}(10)$
17	1159 çz	1180	1159	$\delta\text{HCC}(70)$
18	1114 k	1139	1119	$\delta\text{HCC}(25) + \delta\text{CCC}(11)$
19	1083 o	1094	1075	$\nu\text{CC}(53) + \delta\text{HCC}(16)$

Tablo 3.1. (Devam) *L1* molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

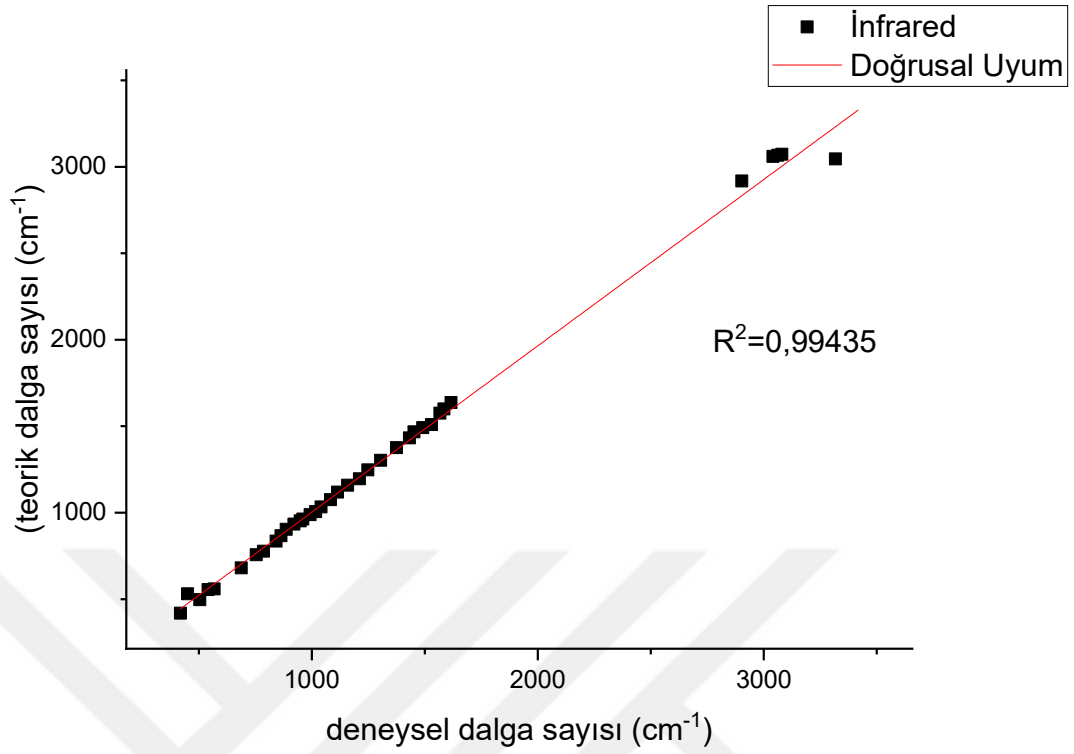
20	1041 z	1051	1033	$\nu_{\text{CC}}(53)$
21	1017 z	1024	1006	$\delta_{\text{CCC}}(26)$
22	993 çz	1006	988	$\tau_{\text{HCNC}}(78)$
23	961 z	980	963	$\tau_{\text{HCCC}}(77)$
24	949 z	969	952	$\tau_{\text{HCCC}}(68) + \tau_{\text{CCCC}}(15)$
25	921 çz	951	934	$\tau_{\text{HCCC}}(70) + \tau_{\text{CCCC}}(10)$
26	887 çz	920	904	$\delta_{\text{CCC}}(58)$
27	864 o	882	867	$\tau_{\text{HCCC}}(59)$
28	842 k	850	835	$\tau_{\text{HCCC}}(92) + \tau_{\text{HOCC}}(24)$
29	786 z	791	777	$\delta_{\text{CCC}}(16)$
30	754 çk	771	757	$\tau_{\text{CCCC}}(16)$
31	688 z	693	681	$\delta_{\text{CCC}}(27) + \delta_{\text{CCC}}(10)$
32	568 çz	569	559	$\tau_{\text{HCCC}}(10) + \tau_{\text{CCCC}}(35) + \pi_{\text{NCCC}}(10)$
33	541 k	565	555	$\delta_{\text{CCC}}(22)$
34	505 çz	506	497	$\delta_{\text{CCN}}(21)$
35	450 çz	451	531	$\delta_{\text{CCO}}(51)$
36	419 çz	427	419	$\tau_{\text{HCCC}}(11)$

^açk: çok kuvvetli, k: kuvvetli, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, gn: geniş, om: omuz

^bÖlçeklenmemiş değerler.

^cÖlçeklenmiş değerler. 1700 cm^{-1} 'e kadar olan değerler 0,958 ile, 1700 cm^{-1} 'in altındaki değerler 0,938 ile ölçeklendirilmiştir [71].

L1 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik IR verileri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak ve incelemek için çizilen korelasyon grafiği Şekil 3.1'de verilmektedir ve bu korelasyon değeri 0.99435 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.1. L1'in IR korelasyon grafiği

3.2. L2 Molekülünün Deneyel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması

L2 molekülüne ait olan Tablo 3.2'de verilen deneyel ve teorik IR titreşimlerine bakıldığında, OH gerilme titreşimi 3392 cm^{-1} 'de geniş bir sinyal biçiminde olduğu gözlenirken, bu titreşim modu teorik olarak 3664 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. C-OH gerilme titreşimi 1285 cm^{-1} 'de deneyel olarak, teorik olarak ise 1267 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki karakteristik C-H gerilme titreşiminin $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu C-H gerilme titreşimi $3047, 2993, 2971\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $3071, 3030, 2984\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Moleküldeki C=C aromatik halka titreşiminin $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu titreşimin 1616 cm^{-1} frekans değerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak 1639 cm^{-1} frekans değerinde bulunmuştur. Schiff bazlarına ait olan karakteristik C=N bağına ait gerilme titreşimi frekansı ise 1616 cm^{-1} 'de gözlenirken, yapılan teorik hesaplamada 1639 cm^{-1} frekans değerinde bulunmuştur. Deneyel ve teorik bulgular

arasındaki farkların nedeni ise molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerdir. Başlangıç bileşikleri olan salisilaldehite ait C=O gerilme titreşiminin [73] (1665 cm^{-1}) ve 4-aminofenole ait N-H gerilme titreşimlerinin [81] (3290 cm^{-1} , 3350 cm^{-1}) alınan spektrumda gözlenmemesi, bu bağların parçalanıp C=N bağı oluşturması (1616 cm^{-1}) ile açıklanır. Serbest OH gerilme titreşimlerinin 3650 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlendiği bilinmektedir [80], L1'e ait IR spektrumunda bu OH gerilme titreşiminin, molekül içi hidrojen bağı etkisi ile daha düşük frekanslara kaydığı gözlenmesi, molekül yapısının enol-imin (O-H...N) biçimine uyduğunu göstermektedir. Bu değerlerin literatürdeki çalışmalar ile de uyumlu olması [62–65, 75-79], 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol aromatik Schiff bazı bileşiğinin başarı ile sentezlendiği sonucunu desteklemektedir.

Tablo 3.2. L2 molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Mod	Deneyisel	Teorik		P.E.D.
	IR	ν^b	ν^c	
1	3392 gn	3825	3664	$\nu\text{OH}(100)$
2	3047 çz	3206	3071	$\nu\text{CH}(98)$
3	2993 çz	3163	3030	$\nu\text{CH}(95)$
4	2971 çz	3115	2984	$\nu\text{CH}(75)$
5	1616 çk	1668	1639	$\nu\text{NC}(37) + \nu\text{CC}(36)$
6	1508 z	1536	1509	$\delta\text{HCC}(18)$
7	1458 k	1493	1467	$\delta\text{CCC}(21)$
8	1443 z	1463	1438	$\delta\text{HOC}(25) + \delta\text{HCC}(25)$
9	1383 z	1402	1378	$\nu\text{NC}(12) + \delta\text{HCN}(52)$
10	1367 çz	1371	1347	$\nu\text{CC}(27) + \delta\text{HCC}(14)$
11	1317 çz	1328	1305	$\nu\text{CC}(12) + \nu\text{OC}(14)$
12	1282 z	1319	1296	$\nu\text{OC}(24) + \delta\text{HCC}(16)$
13	1258 z	1289	1267	$\nu\text{OC}(45)$
14	1241 k	1270	1248	$\nu\text{CC}(16) + \delta\text{HCC}(11) + \delta\text{HCN}(12)$
15	1211 o	1212	1191	$\nu\text{NC}(18)$
16	1186 o	1193	1172	$\nu\text{CC}(14) + \delta\text{HOC}(46) + \delta\text{HCC}(21)$
17	1151 z	1179	1158	$\nu\text{CC}(14) + \delta\text{HCC}(73)$
18	1107	1130	1110	$\nu\text{CC}(37) + \delta\text{HCC}(30)$
19	1030	1051	1033	$\delta\text{HCC}(21)$
20	1007	1021	1003	$\delta\text{CCC}(71)$

Tablo 3.2. (Devam) *L2* molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

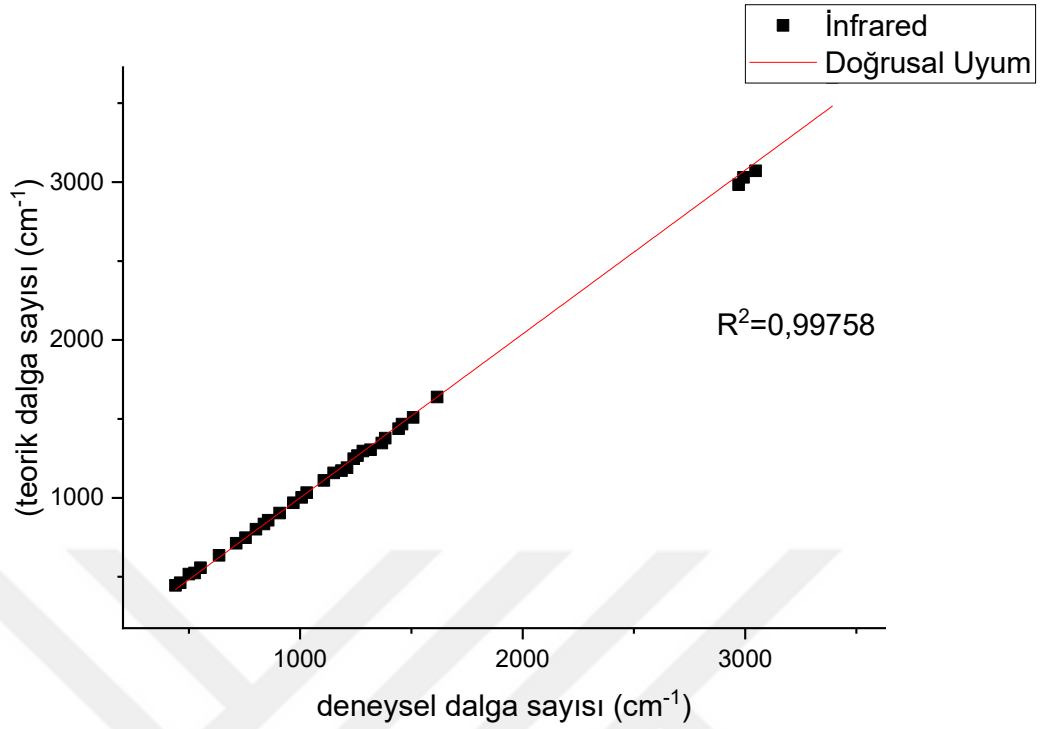
21	970	989	969	$\tau\text{HCNC}(14) + \tau\text{HCNC}(60)$
22	908	919	903	$\delta\text{CCC}(43)$
23	857	873	858	$\tau\text{HOCC}(14) + \tau\text{HCCC}(57) + \tau\text{CCCC}(14)$
24	838 k	849	834	$\tau\text{HCNC}(32) + \tau\text{HCCC}(23) + \pi\text{OCCC}(17)$
25	802 z	815	801	$\nu\text{OC}(16) + \tau\text{HCCC}(36)$
26	755 o	760	747	$\tau\text{CCCC}(10) + \pi\text{OCCC}(16)$
27	713 çz	725	712	$\pi\text{OCCC}(14) + \pi\text{NCCC}(12)$
28	636 çz	648	636	$\delta\text{CCC}(24) + \delta\text{CCC}(15)$
29	552 çz	567	557	$\tau\text{CCCC}(49)$
30	526 z	534	524	$\pi\text{OCCC}(30)$
31	500 çz	526	517	$\delta\text{CCC}(26) +$
32	461 çz	470	462	$\tau\text{HCCC}(12) + \tau\text{CCCN}(14)$
33	440 çz	453	445	$\delta\text{OCC}(61)$

^açk: çok kuvvetli, k: kuvvetli, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, gn: geniş, om: omuz

^bÖlçeklenmemiş değerler.

^cÖlçeklenmiş değerler. 1700 cm^{-1} 'e kadar olan değerler 0,958 ile, 1700 cm^{-1} 'in altındaki değerler 0,938 ile ölçeklendirilmiştir [71].

L2 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik IR verileri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak ve incelemek için çizilen korelasyon grafiği Şekil 3.2'de verilmektedir ve bu korelasyon değeri 0.99758 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2. L2'nin IR korelasyon grafiği

3.3. L3 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması

L3 molekülüne ait olan Tablo 3.3'de verilen deneysel ve teorik IR titreşimlerine bakıldığında, OH gerilme titreşimi frekansı 2989 cm^{-1} değerinde gözlenirken, bu titreşim modu teorik olarak 2994 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. C-OH gerilme titreşimi 1299 cm^{-1} 'de deneysel olarak, teorik olarak ise 1297 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki karakteristik C-H gerilme titreşiminin $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu C-H gerilme titreşimi $3050, 3012, 2912, 2841\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $3055, 3039, 2899, 2866\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Moleküldeki C=C aromatik halka titreşiminin $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu titreşimin $1621, 1603, 1570\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $1638, 1588, 1558\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Schiff bazlarına ait olan karakteristik C=N bağına ait gerilme titreşimi frekansı ise 1621 cm^{-1} 'de gözlenirken, yapılan teorik hesaplamada 1638 cm^{-1} frekans değerinde bulunmuştur. Deneysel ve teorik

bulgular arasındaki farkların nedeni ise molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerdir. Başlangıç bileşiklerindeki olan salisilaldehite ait C=O gerilme titreşiminin [73] (1665 cm^{-1}) ve 4-metoksianiline ait N-H gerilme titreşimlerinin [82] (3350 cm^{-1} , 3420 cm^{-1}) alınan spektrumda gözlenmemesi, bu bağların parçalanıp C=N bağını oluşturması (1621 cm^{-1}) ile açıklanır. Serbest OH gerilme titreşimlerinin 3650 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlemlendiği bilinmektedir [80], L1'e ait IR spektrumunda bu OH gerilme titreşiminin, molekül içi hidrojen bağı etkisi ile daha düşük frekanslara kaydığı gözlemlenmesi, molekül yapısının enol-imin (O-H...N) biçimine uyduğunu göstermektedir. Bu değerlerin literatürdeki çalışmalar ile de uyumlu olması [62-65, 75-79], 2-(((4-metoksifenil)imino)metil)fenol aromatik Schiff bazı bileşiğinin başarı ile sentezlendiği sonucunu desteklemektedir.

Tablo 3.3. L3 molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Mod	Deneyisel	Teorik		P.E.D.
	IR	ν^b	ν^c	
1	3050 ν_{CH}	3206	3055	$\nu_{\text{CH}}(83)$
2	3012 ν_{CH}	3189	3039	$\nu_{\text{CH}}(95)$
3	2989 ν_{OH}	3142	2994	$\nu_{\text{OH}}(94)$
4	2912 ν_{CH}	3043	2899	$\nu_{\text{CH}}(98)$
5	2841 ν_{CH}	3008	2866	$\nu_{\text{CH}}(91)$
6	1621 k	1667	1638	$\nu_{\text{NC}}(35) + \nu_{\text{CC}}(17) + \delta_{\text{HOC}}(18)$
7	1603 o	1616	1588	$\nu_{\text{NC}}(12) + \nu_{\text{CC}}(21) + \delta_{\text{HOC}}(14)$
8	1570 o	1610	1558	$\nu_{\text{CC}}(42) + \delta_{\text{CCC}}(22)$
9	1510 k	1533	1506	$\delta_{\text{HOC}}(16)$
10	1492 ν_{CH}	1504	1478	$\delta_{\text{HCH}}(72) + \tau_{\text{HCOC}}(33)$
11	1468 z	1494	1468	$\delta_{\text{CCC}}(23) + \tau_{\text{HCOC}}(12)$
12	1456 z	1474	1448	$\delta_{\text{HCH}}(85)$
13	1441 z	1460	1465	$\nu_{\text{CC}}(10)$
14	1409 o	1454	1429	$\nu_{\text{CC}}(12) + \delta_{\text{HCC}}(12)$
15	1362 z	1398	1374	$\nu_{\text{NC}}(11) + \delta_{\text{HCN}}(55)$
16	1299 o	1320	1297	$\nu_{\text{CC}}(36) + \nu_{\text{OC}}(39)$
17	1247 ν_{CH}	1269	1247	$\nu_{\text{CC}}(16) + \delta_{\text{HCC}}(10)$
18	1188 ν_{CH}	1205	1184	$\nu_{\text{NC}}(16)$
19	1150 o	1172	1152	$\nu_{\text{CC}}(14) + \delta_{\text{HCC}}(56) + \delta_{\text{HCH}}(26) + \tau_{\text{HCOC}}(49)$
20	1109 o	1133	1113	$\delta_{\text{HCC}}(22)$

Tablo 3.3. (Devam) *L3* molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

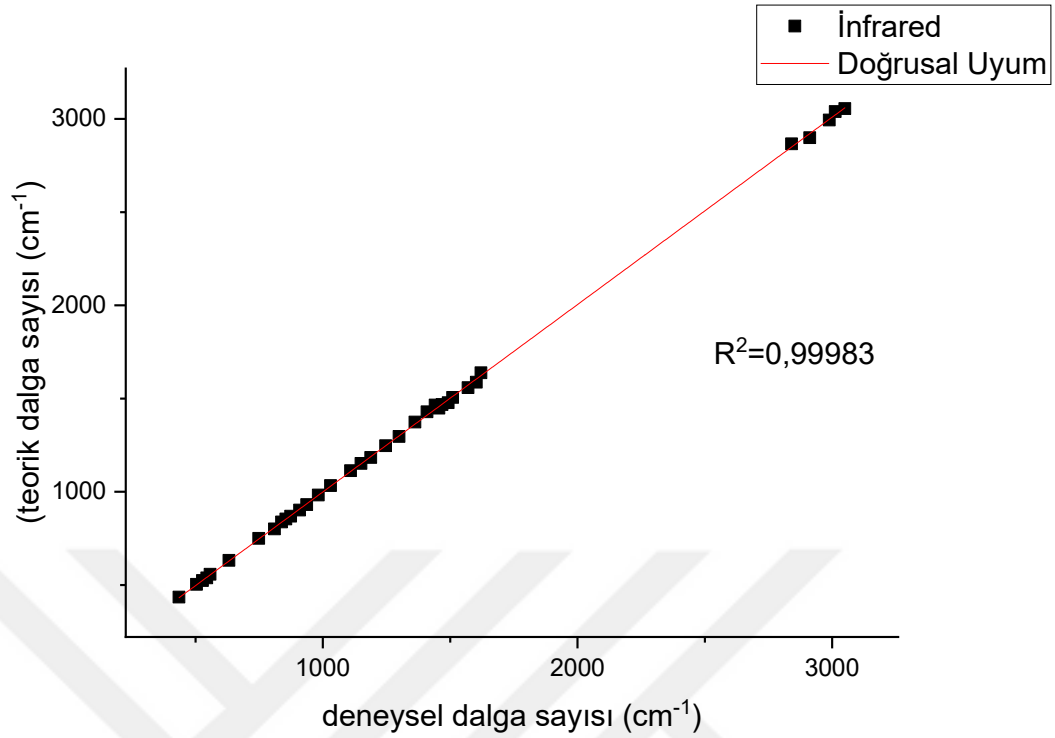
21	1030 çk	1051	1033	$\nu\text{OC}(73) + \nu\text{CC}(51)$
22	982 z	1001	983	$\tau\text{HCNC}(81) + \tau\text{HCCC}(61)$
23	937 çz	948	931	$\tau\text{HCCC}(66)$
24	909 z	918	902	$\delta\text{CCC}(39)$
25	874 z	885	869	$\tau\text{HCCC}(30)$
26	855 çz	869	854	$\delta\text{CCC}(19)$
27	838 çk	853	838	$\tau\text{HCCC}(56) + \pi\text{OCCC}(13)$
28	810 k	815	801	$\tau\text{HCCC}(17)$
29	748 k	763	750	$\tau\text{HCCC}(41)$
30	631 z	643	632	$\delta\text{CCC}(48)$
31	557 çz	568	558	$\delta\text{CCC}(11) + \tau\text{CCCC}(46)$
32	544 o	548	538	$\pi\text{OCCC}(18)$
33	527 çz	534	524	$\delta\text{CCC}(22) + \delta\text{COC}(23)$
34	504 çz	513	504	$\delta\text{CNC}(12) + \delta\text{NCC}(14)$
35	435 çz	443	435	$\delta\text{OCC}(71) + \delta\text{CCC}(14)$

^açk: çok kuvvetli, k: kuvvetli, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, gn: geniş, om: omuz

^bÖlçeklenmemiş değerler.

^cÖlçeklenmiş değerler. 1700 cm^{-1} 'e kadar olan değerler 0,958 ile, 1700 cm^{-1} 'in altındaki değerler 0,938 ile ölçeklendirilmiştir [71].

L3 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik IR verileri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak ve incelemek için çizilen korelasyon grafiği Şekil 3.3'de verilmektedir ve bu korelasyon değeri 0.99983 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.3. L3'ün IR korelasyon grafiği

3.4. L4 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması

L4 molekülüne ait olan Tablo 3.4'de verilen deneysel ve teorik IR titreşimlerine bakıldığında, OH gerilme titreşimi frekansı 3333 cm^{-1} değerinde gözlenirken, bu titreşim modu teorik olarak 3056 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. C-OH gerilme titreşimi 1280 cm^{-1} 'de deneysel olarak, teorik olarak ise 1298 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki karakteristik C-H gerilme titreşiminin $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu C-H gerilme titreşimi $3055, 3032, 3001, 2942 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $3078, 3034, 3018, 2919 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Moleküldeki C=C aromatik halka titreşiminin $1650\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu titreşimin $1617, 1596, 1573 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $1637, 1606, 1568 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Schiff bazlarına ait olan karakteristik C=N bağına ait gerilme titreşimi frekansı ise 1617 cm^{-1} 'de gözlenirken, teorik olarak 1669 cm^{-1} frekans değerinde bulunmuştur. Moleküldeki C=O gerilme

titreşimi 1675 cm^{-1} frekans değerinde gözlenirken, teorik olarak 1669 cm^{-1} frekans değerinde bulunmuştur. Deneysel ve teorik bulgular arasındaki farkların nedeni ise molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerdir. Başlangıç bileşikler olan salisilaldehite ait C=O gerilme titreşiminin [73] (1665 cm^{-1}) ve 4-aminoasetofenon ait N-H gerilme titreşimlerinin [83] (3400 cm^{-1} , 3500 cm^{-1}) alınan spektrumda gözlenmemesi, bu bağların parçalanıp C=N bağı oluşturması (1617 cm^{-1}) ile açıklanır. Serbest OH gerilme titreşimlerinin 3650 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlemlendiği bilinmektedir [80], L1'e ait IR spektrumunda bu OH gerilme titreşiminin, molekül içi hidrojen bağı etkisi ile daha düşük frekanslara kaydığı gözlenmesi, molekül yapısının enol-imin (O-H...N) biçimine uyduğunu göstermektedir. Bu değerlerin literatürdeki çalışmalar ile de uyumlu olması [62–65, 75-79], 4'-((2-hidroksibenzildene)amino)asetofenon aromatik Schiff bazı bileşiğinin başarı ile sentezlendiği sonucunu desteklemektedir.

Tablo 3.4. L4 molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Mod	Deneysel	Teorik		P.E.D.
	IR	ν^b	ν^c	
1	3333 gn	3190	3056	$\nu\text{OH}(87)$
2	3055 çz	3213	3078	$\nu\text{CH}(99)$
3	3032 çz	3168	3034	$\nu\text{CH}(87)$
4	3001 çz	3151	3018	$\nu\text{CH}(85)$
5	2942 çz	3047	2919	$\nu\text{CH}(99)$
6	1675 çk	1743	1669	$\nu\text{OC}(87)$
7	1617 k	1666	1637	$\nu\text{NC}(48) + \nu\text{CC}(23)$
8	1596 k	1634	1606	$\nu\text{CC}(10)$
9	1573 o	1596	1568	$\nu\text{CC}(23) + \delta\text{CCC}(10)$
10	1493 o	1527	1501	$\delta\text{HOC}(25) + \delta\text{HCC}(10)$
11	1457 o	1480	1454	$\nu\text{OC}(11) + \delta\text{HCH}(81) + \delta\text{HCC}(11)$
12	1410 o	1444	1419	$\nu\text{CC}(30) + \delta\text{HCC}(21)$
13	1356 o	1401	1377	$\nu\text{CC}(10) + \delta\text{HCN}(53)$
14	1280 k	1321	1298	$\nu\text{OC}(38) + \delta\text{HCC}(54)$
15	1265 k	1269	1247	$\nu\text{CC}(49) + \nu\text{NC}(13) + \delta\text{HCC}(49) + \delta\text{HCN}(17)$
16	1192 o	1218	1197	$\nu\text{CC}(12) + \nu\text{NC}(12)$
17	1172 k	1195	1174	$\delta\text{HCC}(41)$
18	1154 o	1180	1159	$\delta\text{HCC}(70)$
19	1112 z	1136	1116	$\nu\text{CC}(34) + \delta\text{HCC}(57)$

Tablo 3.4. (Devam) *L4* molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

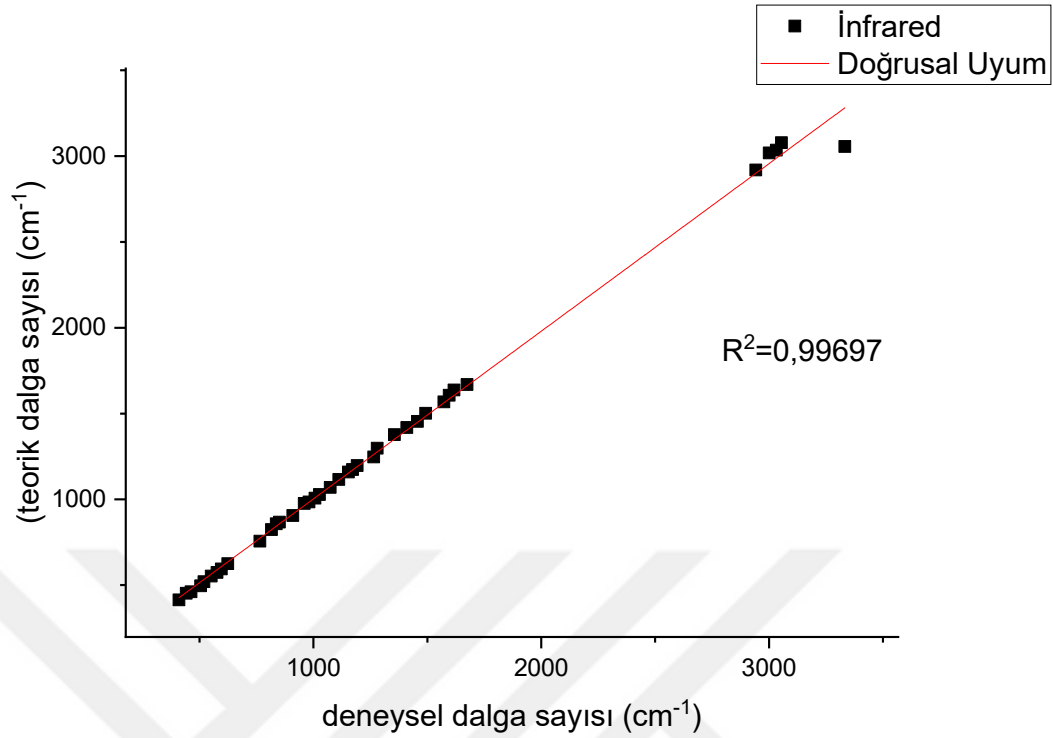
20	1074 z	1089	1070	$\nu_{\text{CC}}(28) + \tau_{\text{HCCC}}(10)$
21	1027 çz	1046	1028	$\nu_{\text{CC}}(53) + \delta_{\text{HCC}}(14) + \delta_{\text{HCH}}(10) + \tau_{\text{HCCC}}(13)$
22	1007 z	1025	1007	$\delta_{\text{CCC}}(18)$
23	981 z	1003	985	$\tau_{\text{HCNC}}(67) + \tau_{\text{HCCC}}(59) + \tau_{\text{CCCC}}(13)$
24	960 z	993	976	$\tau_{\text{HCCC}}(12) + \tau_{\text{CCCC}}(17)$
25	910 z	922	906	$\delta_{\text{CNC}}(10) + \delta_{\text{CCN}}(14)$
26	851 o	883	867	$\tau_{\text{HCCC}}(34) + \pi_{\text{OCCC}}(16)$
27	837 k	873	858	$\tau_{\text{HCCC}}(64) + \pi_{\text{OCCC}}(16)$
28	816 o	839	824	$\tau_{\text{HCCC}}(71)$
29	765 k	771	757	$\delta_{\text{CCC}}(36) + \tau_{\text{HCCC}}(60) + \tau_{\text{CCCC}}(14)$
30	624 z	637	626	$\delta_{\text{CCC}}(35) + \delta_{\text{NCC}}(11)$
31	596 z	606	595	$\tau_{\text{HCCC}}(24) + \pi_{\text{CCCC}}(10)$
32	577 z	585	575	$\nu_{\text{CC}}(11) + \delta_{\text{OCC}}(34)$
33	552 çz	563	553	$\delta_{\text{CCC}}(26) + \pi_{\text{OCCC}}(14)$
34	520 z	531	521	$\pi_{\text{OCCC}}(11)$
35	505 z	506	497	$\delta_{\text{NCC}}(20)$
36	463 çz	471	462	$\delta_{\text{OCC}}(26) + \delta_{\text{CCC}}(23)$
37	442 çz	461	453	$\delta_{\text{OCC}}(16)$
38	410 çz	423	415	$\tau_{\text{HCCC}}(21) + \tau_{\text{CCCC}}(13)$

^açk: çok kuvvetli, k: kuvvetli, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, gn: geniş, om: omuz

^bÖlçeklenmemiş değerler.

^cÖlçeklenmiş değerler. 1700 cm^{-1} 'e kadar olan değerler 0,958 ile, 1700 cm^{-1} 'in altındaki değerler 0,938 ile ölçeklendirilmiştir [71].

L4 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik IR verileri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak ve incelemek için çizilen korelasyon grafiği Şekil 3.4'de verilmektedir ve bu korelasyon değeri 0.99983 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4. L4'ün IR korelasyon grafiği

3.5. L5 Molekülünün Deneysel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması

L5 molekülüne ait olan Tablo 3.5’de verilen deneysel ve teorik IR titreşimlerine bakıldığında, OH gerilme titreşimi frekansı 3413 cm^{-1} değerinde band olarak gözlenirken, bu titreşim modu teorik olarak 3157 cm^{-1} ’de hesaplanmıştır. C-OH gerilme titreşimi 1340 cm^{-1} ’de deneysel olarak, teorik olarak ise 1344 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki karakteristik C-H gerilme titreşiminin $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu C-H gerilme titreşimi $3100, 3068, 3040, 2943\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $3092, 3064, 3034, 2918\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Moleküldeki C=C aromatik halka titreşiminin $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu titreşimin $1601, 1586\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $1612, 1582\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Schiff bazlarına ait olan karakteristik C=N bağına ait gerilme titreşimi frekansı 1614 cm^{-1} ’de gözlenirken, teorik olarak 1644 cm^{-1} frekans değerinde bulunmuştur. Nitro grubundaki asimetrik N-O

gerilme titreşim frekansı 1565 cm^{-1} , simetrik N-O gerilme titreşim frekansı ise 1340 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken teorik olarak 1554 cm^{-1} ve 1344 cm^{-1} frekans değerlerinde bulunmuştur. Deneysel ve teorik bulgular arasındaki farkların nedeni ise molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerdir. Başlangıç bileşikleri olan salisilaldehite ait C=O gerilme titreşiminin [73] (1665 cm^{-1}) ve 2-nitroanilin ait N-H gerilme titreşimlerinin [84] (3400 cm^{-1} , 3500 cm^{-1}) alınan spektrumda gözlenmemesi, bu bağların parçalanıp C=N bağı oluşturması (1617 cm^{-1}) ile açıklanır. Serbest OH gerilme titreşimlerinin 3650 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlemlendiği bilinmektedir [80], L1'e ait IR spektrumunda bu OH gerilme titreşiminin, molekül içi hidrojen bağı etkisi ile daha düşük frekanslara kaydığı gözlenmesi, molekül yapısının enol-imin (O-H...N) biçimine uyduğunu göstermektedir. Bu değerlerin literatürdeki çalışmalar ile de uyumlu olması [62–65, 75-79], 2-(((4-nitrofenil)imino)metil)fenol aromatik Schiff bazı bileşiğinin başarı ile sentezlendiği sonucunu desteklemektedir.

Tablo 3.5. L5 molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Mod	Deneysel	Teorik		P.E.D.
	IR	ν^b	ν^c	
1	3413 gn	3269	3157	$\nu\text{OH}(99)$
2	3100 çz	3228	3092	$\nu\text{CH}(91)$
3	3068 çz	3199	3064	$\nu\text{CH}(99)$
4	3040 çz	3168	3034	$\nu\text{CH}(89)$
5	2943 çz	3046	2918	$\nu\text{CH}(99)$
6	1614 o	1673	1644	$\nu\text{NC}(51)$
7	1601 o	1640	1612	$\nu\text{CC}(59)$
8	1586 o	1610	1582	$\nu\text{CC}(18)$
9	1565 k	1581	1554	$\nu\text{ON}(39)$
10	1508 k	1531	1504	$\delta\text{HCC}(20)$
11	1483 o	1505	1479	$\delta\text{HCC}(17)$
12	1456 o	1493	1467	$\nu\text{OC}(10) + \delta\text{HCC}(69) + \nu\text{CC}(10)$
13	1423 z	1446	1421	$\nu\text{CC}(11) + \delta\text{HOC}(40) + \delta\text{HCC}(10)$
14	1371 z	1407	1383	$\delta\text{HCN}(54)$
15	1340 çk	1368	1344	$\nu\text{ON}(71) + \nu\text{CC}(63) + \nu\text{OC}(39)$
16	1270 o	1291	1269	$\delta\text{HCC}(40)$
17	1246 z	1266	1244	$\nu\text{CC}(16) + \delta\text{HCC}(13) + \delta\text{HCN}(16)$
18	1227 z	1254	1232	$\delta\text{HCC}(36)$

Tablo 3.5. (Devam) *L5* molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

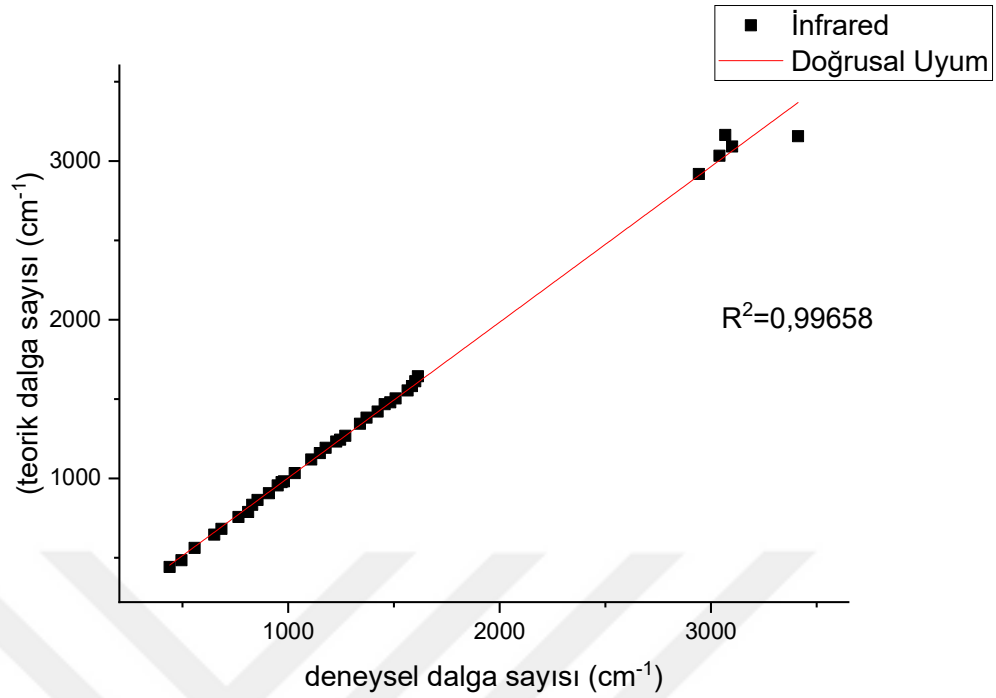
19	1177 o	1214	1193	$\nu\text{CC}(12) + \nu\text{NC}(14)$
20	1150 o	1180	1159	$\delta\text{HCC}(99) + \nu\text{CC}(21)$
21	1109 o	1139	1119	$\nu\text{CC}(24) + \delta\text{HCC}(11)$
22	1031 z	1051	1033	$\nu\text{CC}(80) + \delta\text{HCC}(20)$
23	980 çz	998	981	$\tau\text{HCNC}(77) + \tau\text{HCCC}(30) +$
24	969 çz	993	976	$\tau\text{HCCC}(11) + \tau\text{CCCC}(18)$
25	950 çz	972	955	$\tau\text{HCCC}(84) + \tau\text{CCCC}(10)$
26	909 çz	922	906	$\delta\text{CCC}(28)$
27	855 o	879	864	$\tau\text{HCCC}(71) + \pi\text{OCCC}(13) + \delta\text{ONO}(27)$
28	830 z	848	833	$\delta\text{ONO}(23)$
29	811 z	802	788	$\tau\text{HOCC}(15) + \tau\text{HCCC}(14) +$ $\pi\text{OCON}(32) + \delta\text{CCC}(17)$
30	765 o	771	757	$\tau\text{HCCC}(27) + \pi\text{OCCC}(18) +$ $\tau\text{CCCC}(10)$
31	684 z	694	682	$\delta\text{CCC}(22)$
32	650 çz	657	645	$\delta\text{CCC}(46)$
33	557 çz	572	562	$\delta\text{CCC}(12) + \tau\text{CCCC}(12) + \pi\text{OCCC}(16)$
34	495 z	493	484	$\tau\text{CCNC}(10)$
35	439 çz	450	442	$\delta\text{OCC}(43) + \tau\text{CCCC}(10)$

^açk: çok kuvvetli, k: kuvvetli, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, gn: geniş, om: omuz

^bÖlçeklenmemiş değerler.

^cÖlçeklenmiş değerler. 1700 cm^{-1} 'e kadar olan değerler 0,958 ile, 1700 cm^{-1} 'in altındaki değerler 0,938 ile ölçeklendirilmiştir [71].

L5 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik IR verileri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak ve incelemek için çizilen korelasyon grafiği Şekil 3.5'de verilmektedir ve bu korelasyon değeri 0.99658 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.5. L5'in IR korelasyon grafiği

3.6. L6 Molekülünün Deneyel IR Gözlem Verileri ve Teorik Hesaplama Sonuçları İle Karşılaştırılması

L6 molekülüne ait olan Tablo 3.6'da verilen deneyel ve teorik IR titreşimlerine bakıldığında, OH gerilme titreşimi frekansı 3142 cm^{-1} değerinde gözlenirken, bu titreşim modu teorik olarak 3010 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. C-OH gerilme titreşimi 1273 cm^{-1} 'de deneyel olarak, teorik olarak ise 1299 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki karakteristik C-H gerilme titreşiminin $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu C-H gerilme titreşimi $3067, 3056, 2982, 2936 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $3078, 3048, 3010, 2934 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Moleküldeki C=C aromatik halka titreşiminin $1650\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenmektedir. İncelenen molekülde bu titreşimin $1595, 1564 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde olduğu gözlenirken, teorik olarak $1581, 1564 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde bulunmuştur. Schiff bazlarına ait olan karakteristik C=N bağına ait gerilme titreşimi frekansı ise 1616 cm^{-1} 'de gözlenirken, teorik olarak 1635 cm^{-1} frekans değerinde bulunmuştur. Moleküldeki C≡N bağına ait olan gerilme titreşim frekansı 2227 cm^{-1} değerinde gözlenirken, teorik olarak 2228 cm^{-1} değerinde

bulunmuştur. Deneysel ve teorik bulgular arasındaki farkların nedeni ise molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerdir. Başlangıç bileşikler olan salisilaldehite ait C=O gerilme titreşiminin [73] (1665 cm^{-1}) ve 4-aminobenzonitrile ait N-H gerilme titreşimlerinin [85] (3400 cm^{-1} , 3500 cm^{-1}) alınan spektrumda gözlenmemesi, bu bağların parçalanıp C=N bağını oluşturması (1616 cm^{-1}) ile açıklanır. Serbest OH gerilme titreşimlerinin 3650 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlemlendiği bilinmektedir [80], L1'e ait IR spektrumunda bu OH gerilme titreşiminin, molekül içi hidrojen bağı etkisi ile daha düşük frekanslara kaydığı gözlenmesi, molekül yapısının enol-imin (O-H...N) biçimine uyduğunu göstermektedir. Bu değerlerin literatürdeki çalışmalar ile de uyumlu olması [62–65, 75-79], 4-((2-hidroksibenzildine)amino)benzonitril aromatik Schiff bazı bileşiğinin başarı ile sentezlendiği sonucunu desteklemektedir.

Tablo 3.6. L6 molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Mod	Deneysel	Teorik		P.E.D.
	IR	ν^b	ν^c	
1	3142 gn	3143	3010	$\nu\text{OH}(96)$
2	3067 çz	3213	3078	$\nu\text{CH}(95)$
3	3056 çz	3182	3048	$\nu\text{CH}(78)$
4	2982 çz	3142	3010	$\nu\text{CH}(96)$
5	2936 çz	3063	2934	$\nu\text{CH}(98)$
6	2227 o	2326	2228	$\nu\text{NC}(89)$
7	1616 k	1665	1635	$\nu\text{NC}(34)$
8	1595 çk	1609	1581	$\nu\text{NC}(17) + \nu\text{CC}(14) + \delta\text{HOC}(14)$
9	1564 k	1592	1564	$\nu\text{CC}(27)$
10	1502 o	1541	1514	$\delta\text{HCC}(12)$
11	1489 o	1532	1505	$\delta\text{HOC}(16)$
12	1453 k	1461	1436	$\nu\text{CC}(37) + \delta\text{HOC}(28)$
13	1392 z	1403	1379	$\nu\text{NC}(14) + \delta\text{HCN}(20)$
14	1358 z	1370	1346	$\nu\text{CC}(40)$
15	1311 çz	1335	1312	$\delta\text{HCC}(51) +$
16	1273 çz	1322	1299	$\nu\text{CC}(30) + \nu\text{OC}(23)$
17	1237 k	1275	1253	$\nu\text{CC}(14) + \nu\text{NC}(14) + \delta\text{HCN}(13)$
18	1228 z	1254	1232	$\nu\text{CC}(18) + \delta\text{HCC}(21)$
19	1191 o	1218	1197	$\nu\text{CC}(30) + \delta\text{HCC}(13)$
20	1172 k	1193	1172	$\nu\text{CC}(10) + \delta\text{HCC}(12)$

Tablo 3.6. (Devam) *L6* molekülüne ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

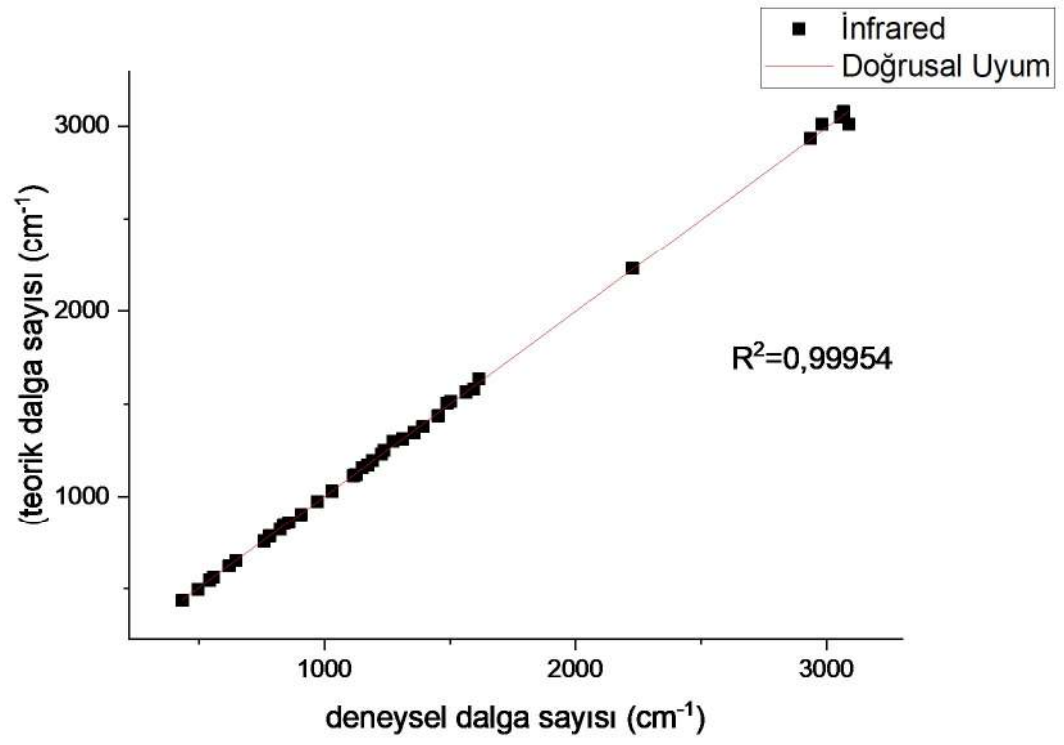
21	1150 o	1180	1159	$\delta\text{HCC}(52)$
22	1126 çz	1141	1121	$\delta\text{HCC}(30)$
23	1116 çz	1135	1115	$\nu\text{CC}(11) + \delta\text{HCC}(31)$
24	1030 çz	1050	1032	$\nu\text{CC}(53) + \delta\text{CCC}(69)$
25	972 çz	993	976	$\tau\text{HCCC}(85) + \tau\text{CCCC}(22)$
26	907 çz	921	905	$\delta\text{CCC}(32)$
27	858 z	875	860	$\tau\text{HCCC}(39) + \tau\text{HOCC}(30) + \tau\text{CCCC}(11)$
28	838 k	866	851	$\nu\text{CC}(10) + \delta\text{CCC}(22) + \tau\text{HCCC}(27) + \pi\text{NCCC}(13)$
29	823 o	835	820	$\tau\text{HCCC}(80)$
30	781 z	797	783	$\nu\text{OC}(10) + \delta\text{CCC}(25)$
31	760 çk	770	756	$\nu\text{OC}(10) + \delta\text{CCC}(25) + \tau\text{HCCC}(56)$
32	647 z	662	650	$\delta\text{CCC}(20)$
33	621 çz	633	622	$\delta\text{CCC}(29)$
34	558 z	570	560	$\delta\text{CCC}(38) + \delta\text{NCC}(42)$
35	542 z	555	545	$\tau\text{CCCC}(28)$
36	497 çz	505	494	$\delta\text{CNC}(19) + \delta\text{CCC}(10) + \delta\text{NCC}(13) + \tau\text{NCCC}(20)$
37	434 çz	444	436	$\delta\text{OCC}(43)$

^açk: çok kuvvetli, k: kuvvetli, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, gn: geniş, om: omuz

^bÖlçeklenmemiş değerler.

^cÖlçeklenmiş değerler. 1700 cm^{-1} 'e kadar olan değerler 0,958 ile, 1700 cm^{-1} 'in altındaki değerler 0,938 ile ölçeklendirilmiştir [71].

L6 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik IR verileri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak ve incelemek için çizilen korelasyon grafiği Şekil 3.6'da verilmektedir ve bu korelasyon değeri 0.99954 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.6. L6'nın IR korelasyon grafiği

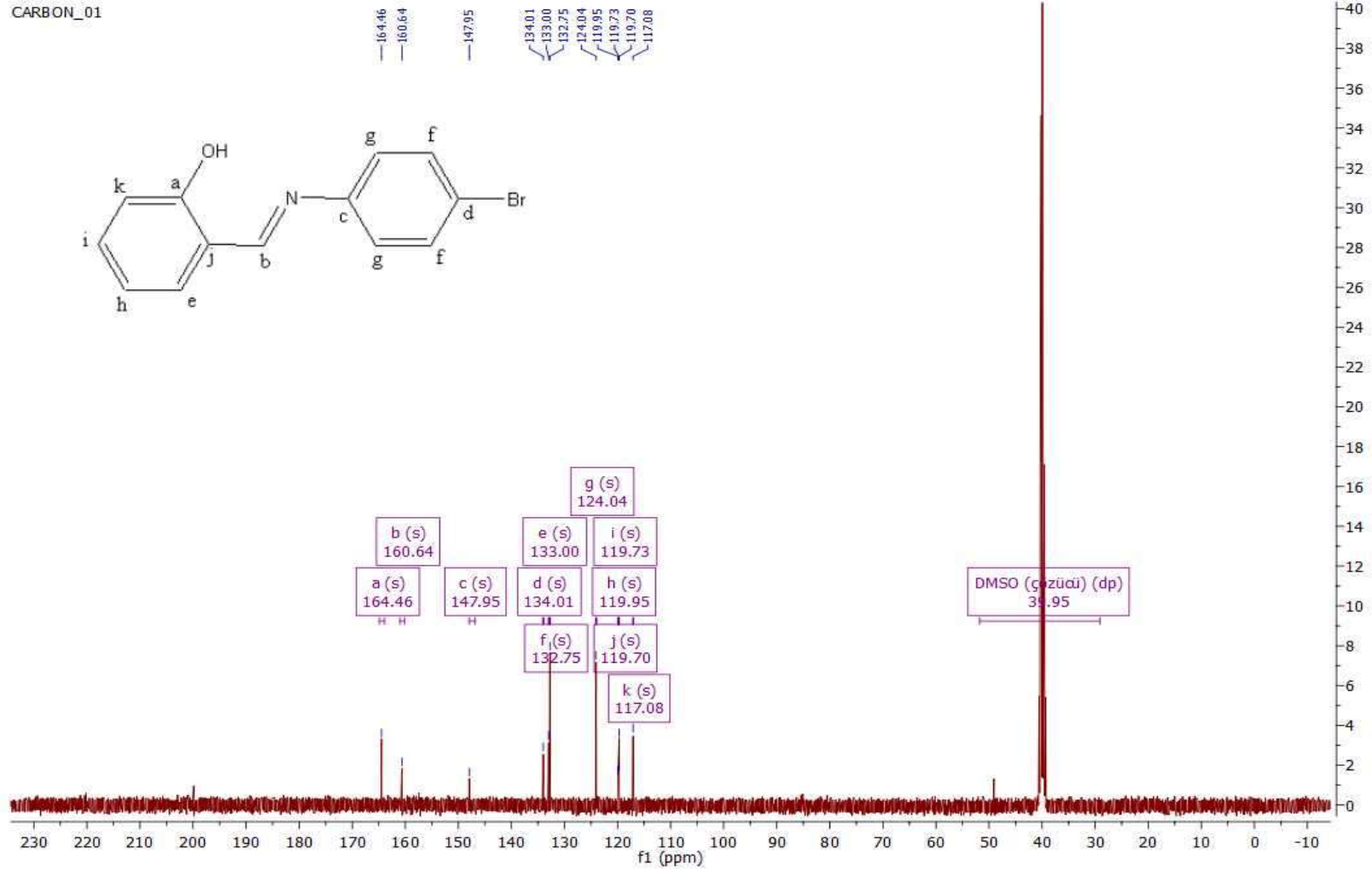
4. ^1H NMR ve ^{13}C NMR SPEKTROSKOPİSİ YORUMLARI

Sentezlenmiş olan aromatik Schiff bazı türevlerine ait deneysel ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları alınırken çözücü olarak DMSO bileşiği kullanılmıştır. NMR spektrumlarına ait teorik hesaplamalar ise optimize edilmiş yapılar üzerinden Gaussian 09 programı ile, programın içerisinde yer alan DFT, B3YLP, 6-31G+(2d,p) hesaplama yöntem ve baz setleri seçilerek, moleküllerin oda sıcaklığı ve gaz fazında olduğu varsayılarak bulunmuştur.

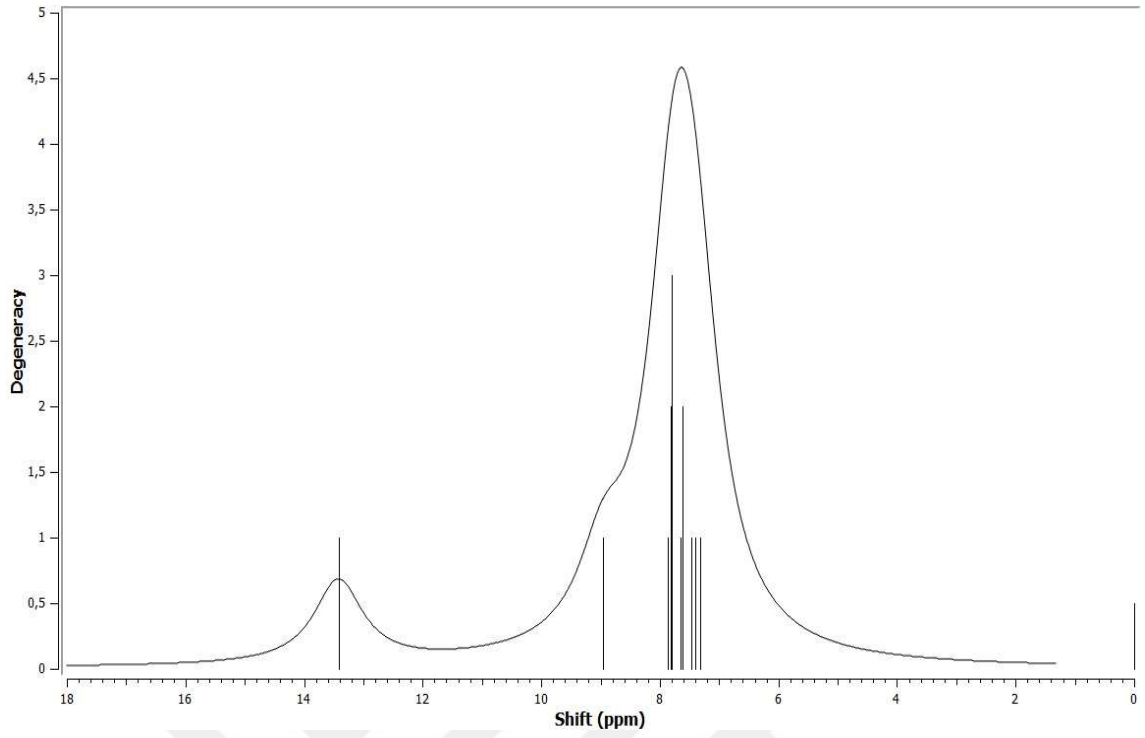
4.1. L1 Molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

L1 molekülüne ait olan deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.1 ile Şekil 4.2’de, teorik hesaplamalarla elde edilen spektrumlar ise Şekil 4.3 ile Şekil 4.4’de verilmektedir. Protonların kimyasal kaymalarına bakıldığında, oksijene bağlı olan proton 12,80 ppm değerinde gözlenirken, imino protonu 8,95 ppm ve aromatik halka protonları ise 7,66 ile 6,97 ppm aralığında gözlenmiştir. Karbon atomlarına bakıldığında, aromatik halkadaki karbon atomlarının 117,08 ile 134,01 ppm aralığında olduğu gözlenirken, karbon atomuna göre daha elektronegatif olan N ve O atomlarının etkisi altında b ve a ile kodlanan karbon atomlarının sırası ile 160,64 ile 164,46 ppm değerlerinde olduğu, aşağı alana kaydığı gözlenmiştir.

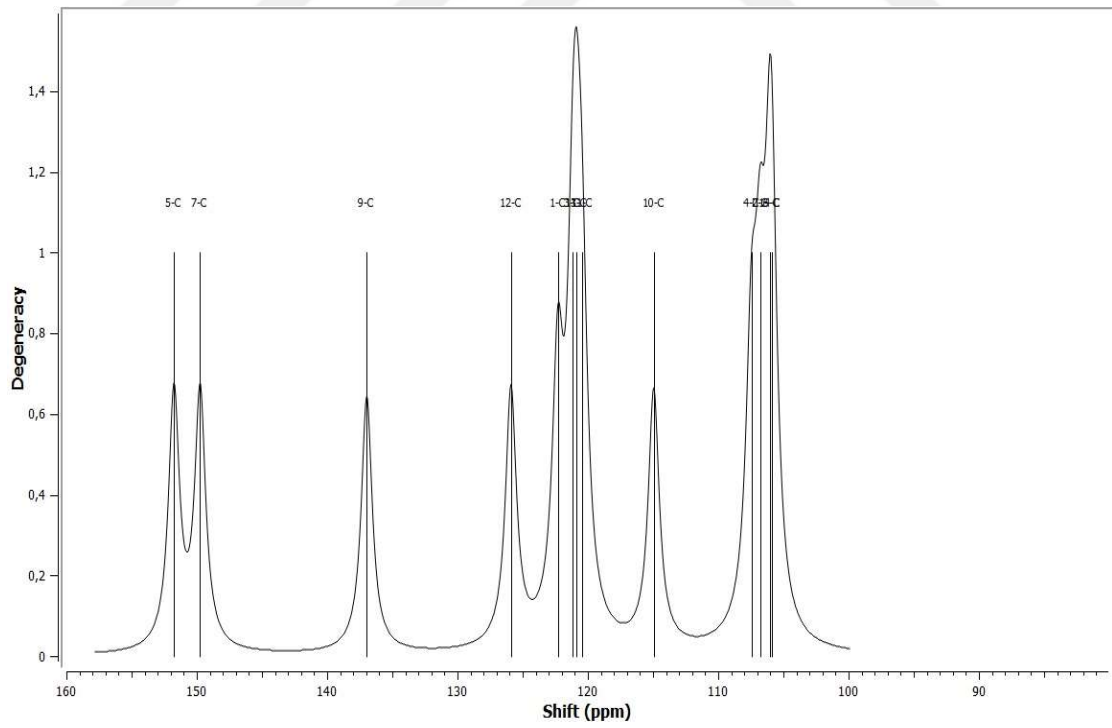
CARBON_01



Şekil 4.2. L1'in deneysel ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.3. L1'in teorik ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.4. L1'in teorik ^{13}C NMR spektrumu

L1 molekülüne ait deneysel ve teorik ^1H NMR verilerinin karşılaştırması Tablo 4.1’de, ^{13}C NMR verilerinin karşılaştırması ise Tablo 4.2’de sunulmaktadır.

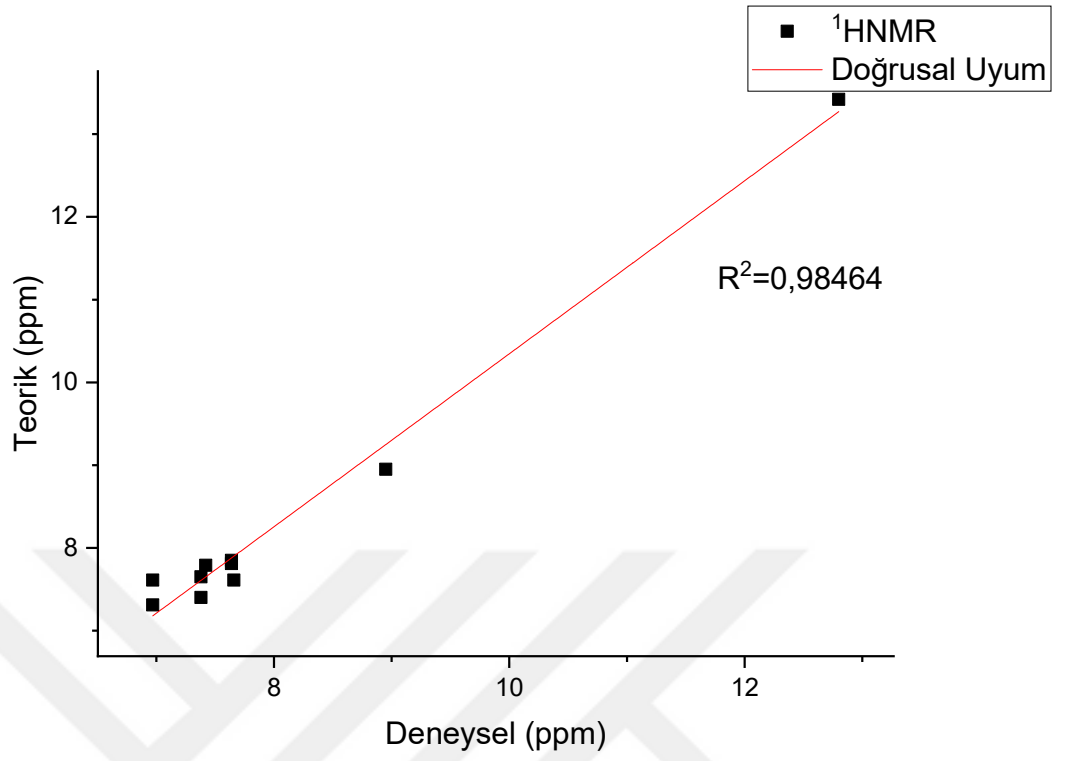
Tablo 4.1. *L1’in teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları*

Deneyssel	Teorik	H
12,80	13,42	a
8,95	8,95	b
7,66	7,61	c
7,64	7,85 - 7,81	d
7,42	7,79 - 7,40	e
7,38	7,65	f
6,97	7,61 - 7,31	g

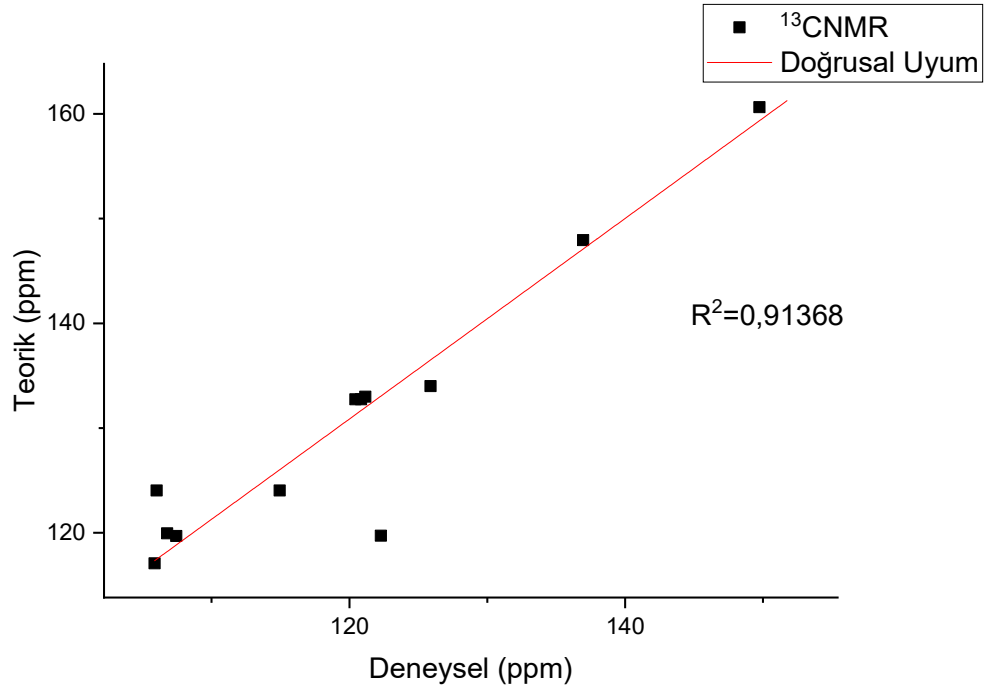
Tablo 4.2. *L1’in teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları*

Deneyssel	Teorik	C
164,46	151,74	a
160,64	149,74	b
147,95	136,96	c
134,01	125,89	d
133,00	121,16	e
132,75	120,85 - 120,44	f
124,04	114,94	g
119,95	106,78	h
119,73	122,29	i
119,70	107,44	j
117,08	105,87	k

L1 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik NMR verilerinin arasındaki ilişkiyi anlamak amacı ile çizilen korelasyon grafikleri, ^1H NMR için Şekil 4.5’de, ^{13}C NMR için ise Şekil 4.6’da verilmektedir. Bu uyum değerleri sırası ile 0,98464 ve 091368 olarak bulunmuştur.



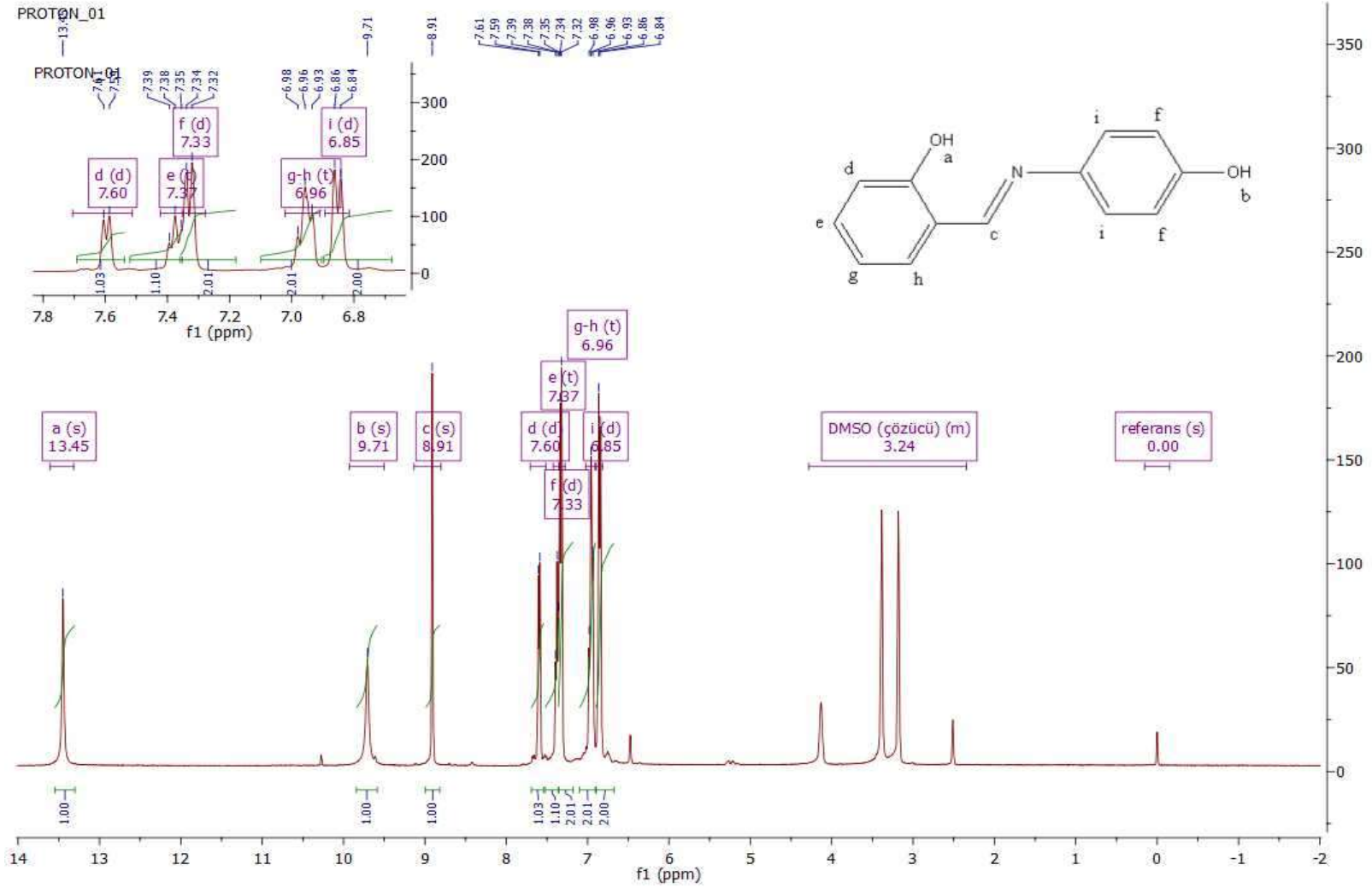
Şekil 4.5. *L1*’in ¹H NMR korelasyon grafiği



Şekil 4.6. *L1*’in ¹³C NMR korelasyon grafiği

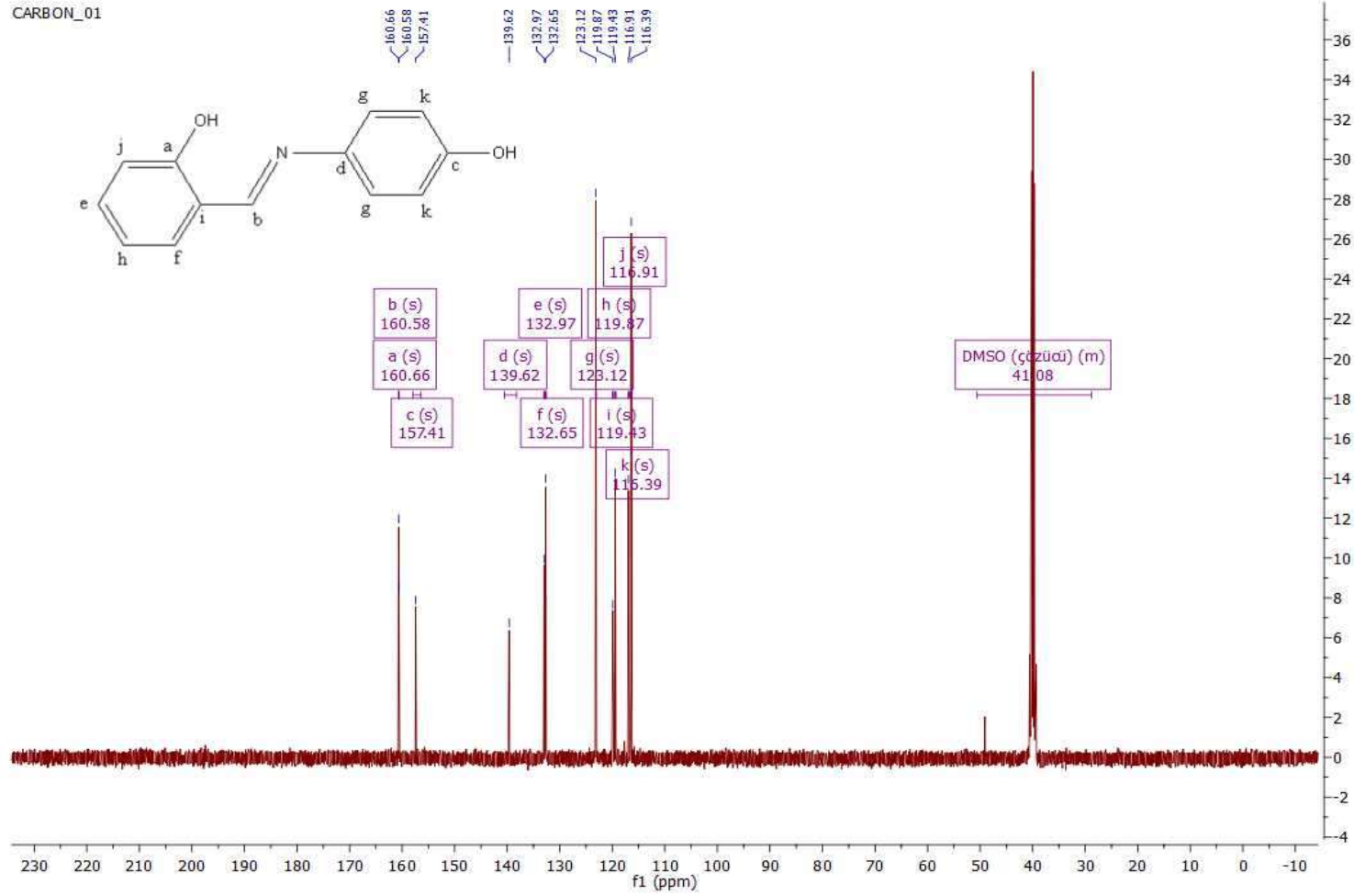
4.2. L2 Molekölünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

L2 molekülüne ait olan deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de, teorik hesaplamalarla elde edilen spektrumlar ise Şekil 4.9 ile Şekil 4.10’da verilmektedir. Protonların kimyasal kaymalarına bakıldığında, aromatik halkada orto konumunda bulunan oksijene bağlı olan proton 13,45 ppm değerinde gözlenirken, diğer aromatik halkanın para konumunda olan oksijene bağlı protonun kimyasal kayma değeri 9,71 ppm’de gözlenmiştir. Her iki değer de O-H’da bulunan protonu temsil etmesine rağmen kimyasal kayma değerlerinin farklı olmasının nedeni, orto konumunda bulunan oksijene bağlı hidrojen atomunun, azot atomu ile yapmış olduğu hidrojen bağı neticesinde proton üzerindeki perdelemenin azalması ve aşağı alana kaymanın olmasıdır. İmino protonu 8,91 ppm ve aromatik halka protonları ise 7,60 ile 6,85 ppm aralığında gözlenmiştir. Karbon atomlarına bakıldığında, aromatik halkadaki karbon atomlarının 116,39 ile 139,62 ppm aralığında olduğu gözlenirken, karbon atomuna göre daha elektronegatif olan N ve O atomlarının etkisi altında a, b, c ile kodlanan karbon atomlarının sırası ile 160,66; 160,58 ve 157.41 ppm değerlerinde olduğu, aşağı alana kaydığı gözlenmiştir.

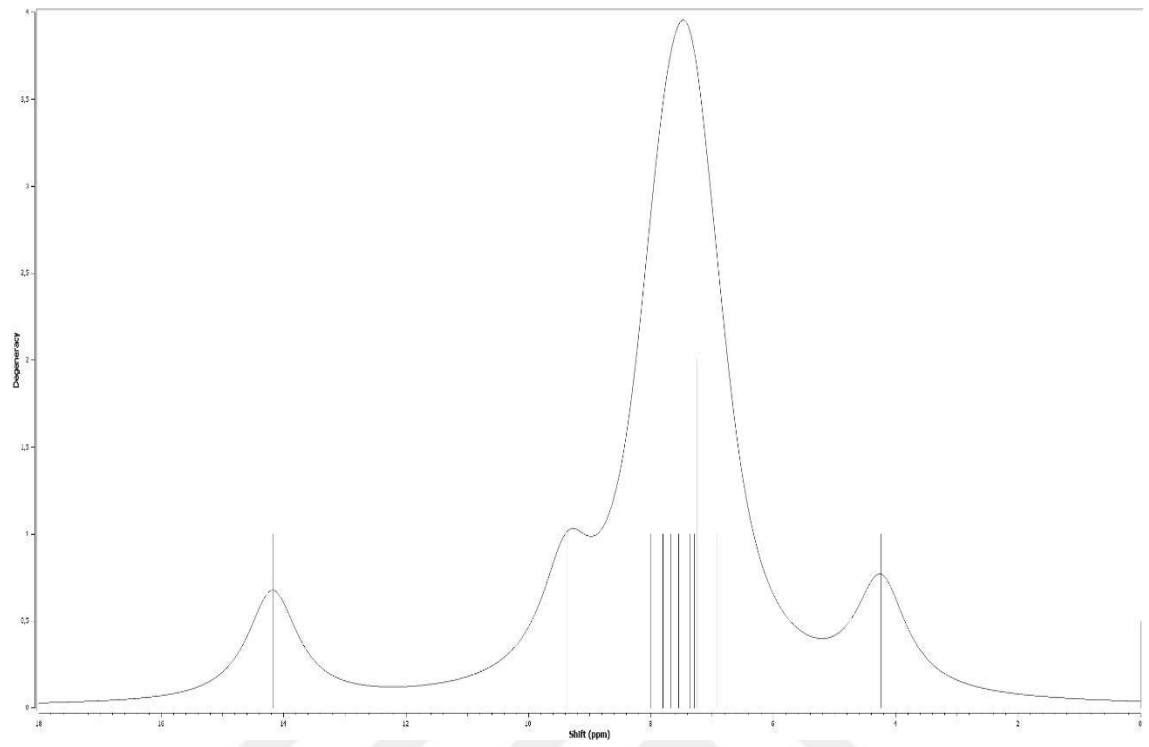


Şekil 4.7. L2'nin deneysel ^1H NMR spektrumu

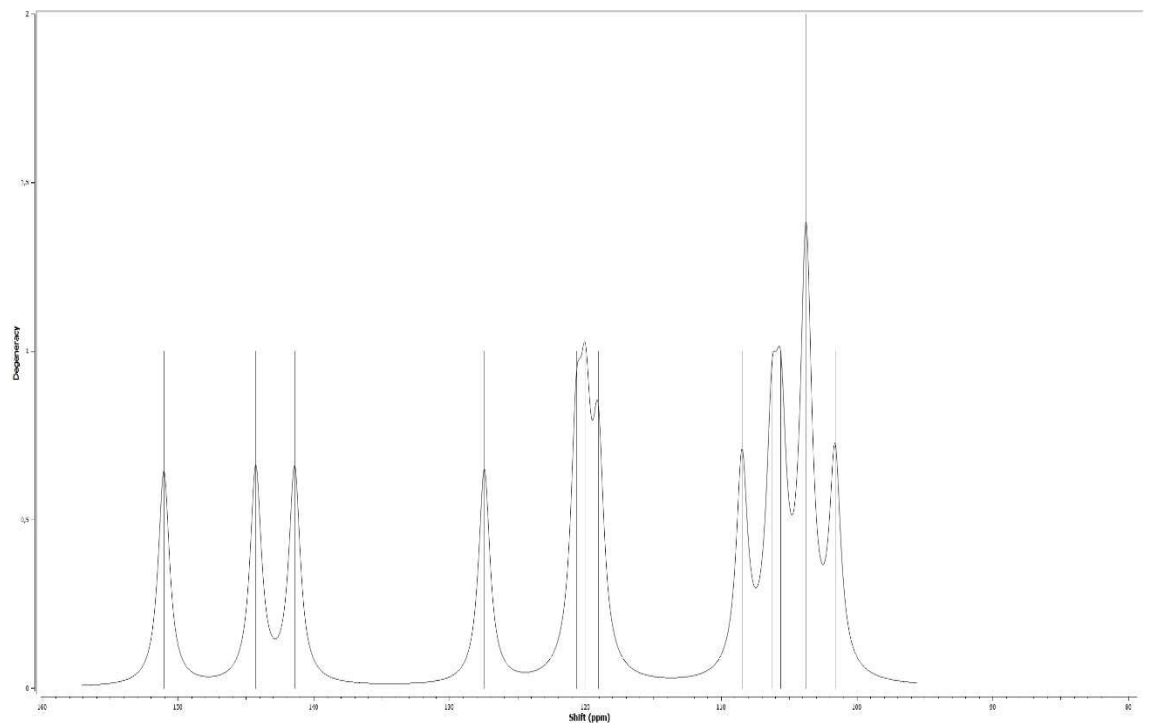
CARBON_01



Şekil 4.8. L2'nin deneysel ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.9. *L2*'nin teorik ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.10. *L2*'nin teorik ^{13}C NMR spektrumu

L2 molekülüne ait deneysel ve teorik ^1H NMR verilerinin karşılaştırması Tablo 4.3’de, ^{13}C NMR verilerinin karşılaştırması ise Tablo 4.4’de sunulmaktadır.

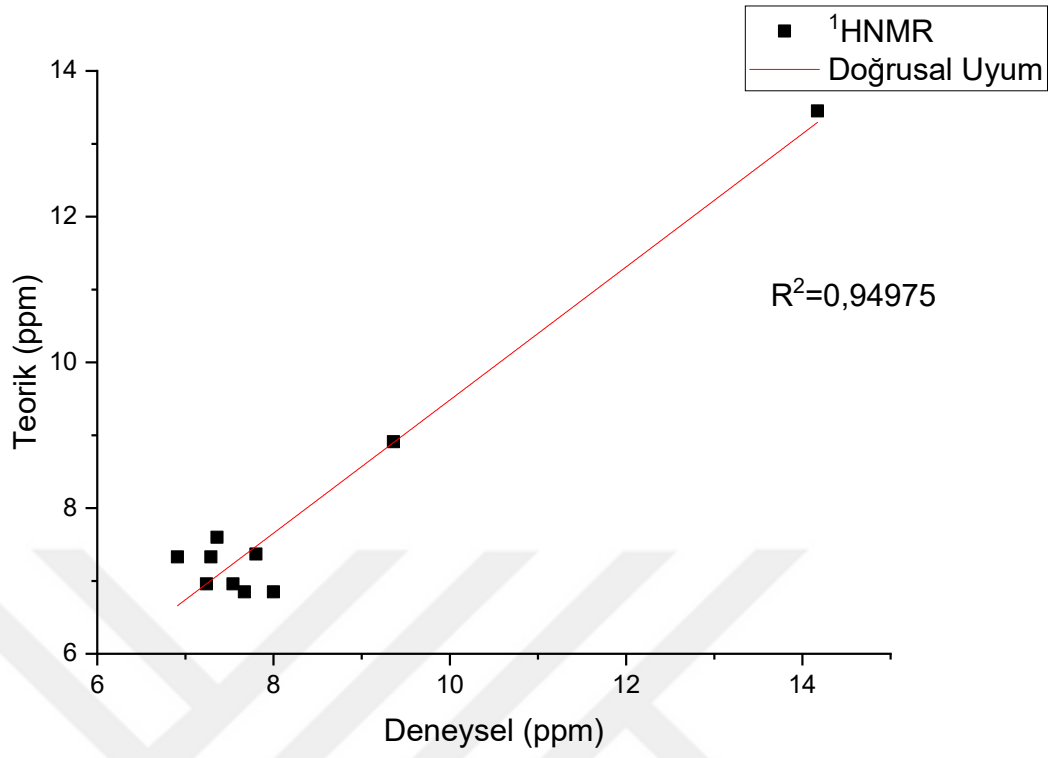
Tablo 4.3. L2’nin teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneyisel	Teorik	H
13,45	14,17	a
9,71	4,24	b
8,91	9,36	c
7,60	7,36	d
7,37	7,80	e
7,33	7,29 - 6,91	f
6,96	7,54	g
6,96	7,24	h
6,85	8,00 - 7,67	i

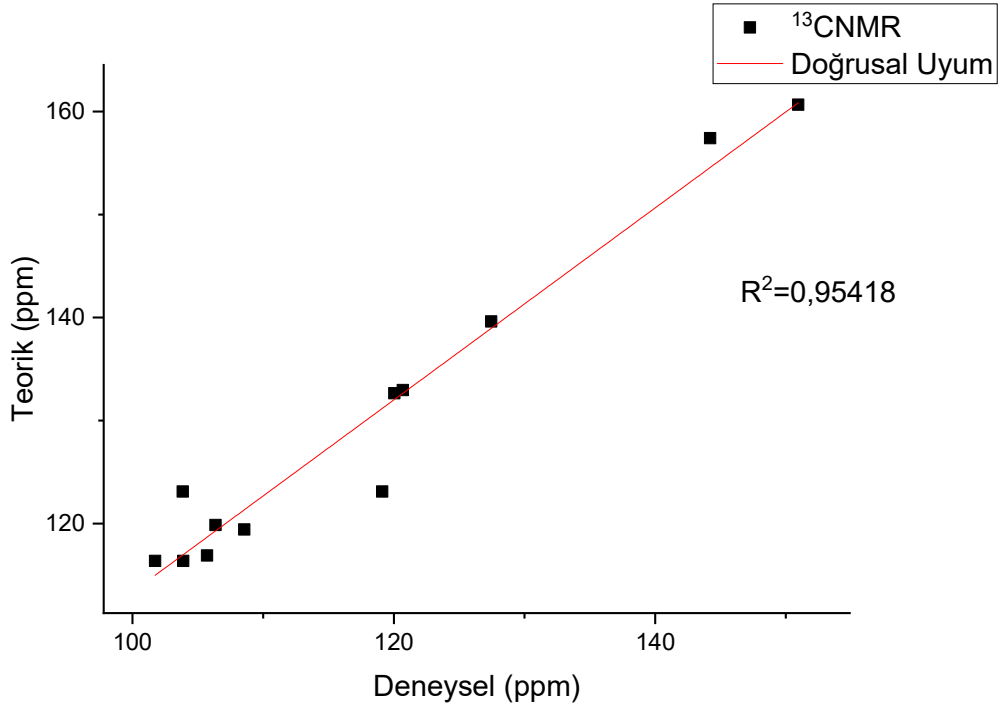
Tablo 4.4. L2’nin teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneyisel	Teorik	C
160,66	150,95	a
160,58	141,36	b
157,41	144,21	c
139,62	127,45	d
132,97	120,69	e
132,65	120,04	f
123,12	119,11 - 103,85	g
119,87	106,36	h
119,43	108,56	i
116,91	105,71 - 101,73	j
115,39	103,88	k

L2 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik NMR verilerinin arasındaki ilişkiyi anlamak amacı ile çizilen korelasyon grafikleri, ^1H NMR için Şekil 4.11’de, ^{13}C NMR için ise Şekil 4.12’de verilmektedir. Bu uyum değerleri sırası ile 0,94975 ve 0,95418 olarak bulunmuştur.



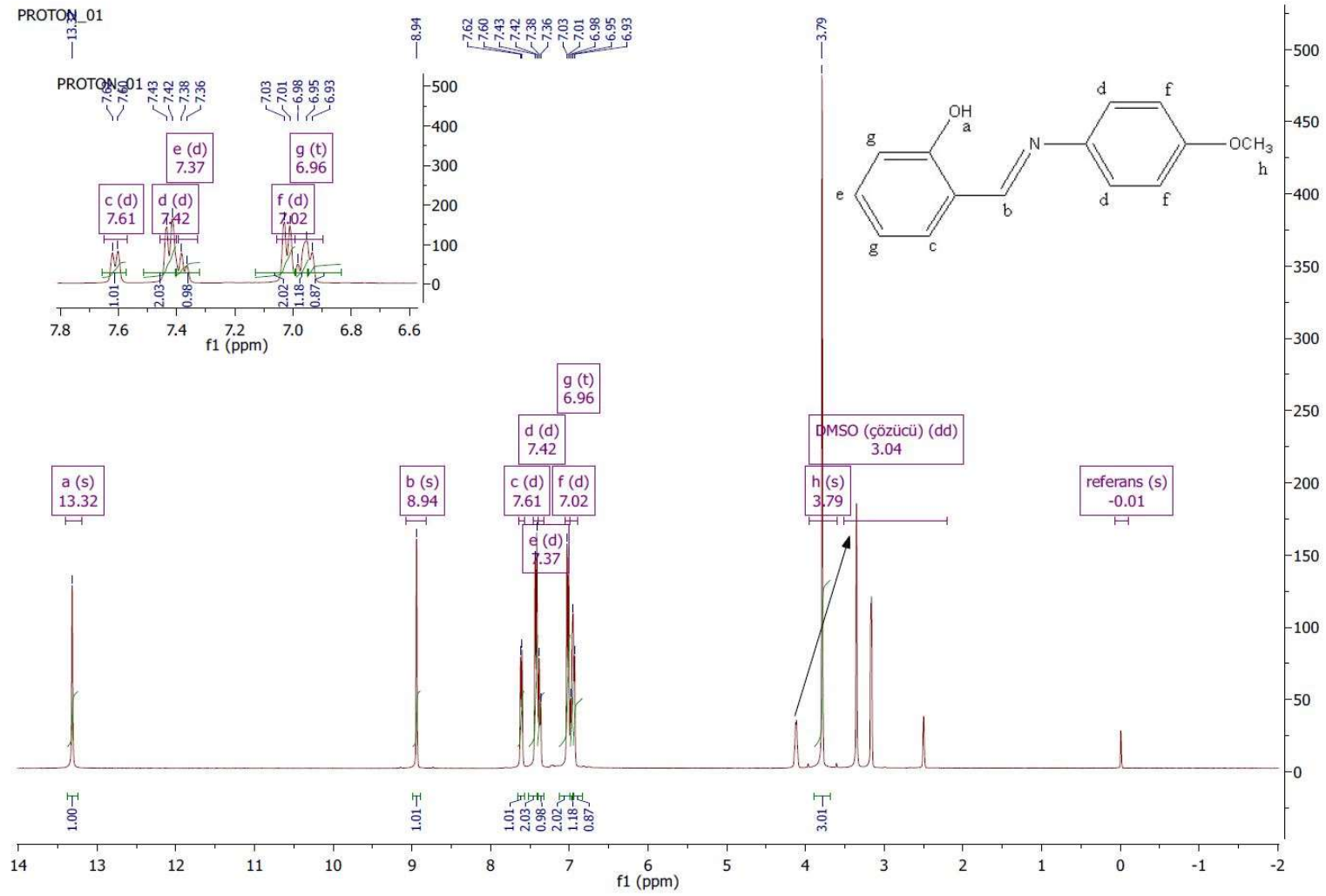
Şekil 4.11. L2'nin ^1H NMR korelasyon grafiği



Şekil 4.12. L2'nin ^{13}C NMR korelasyon grafiği

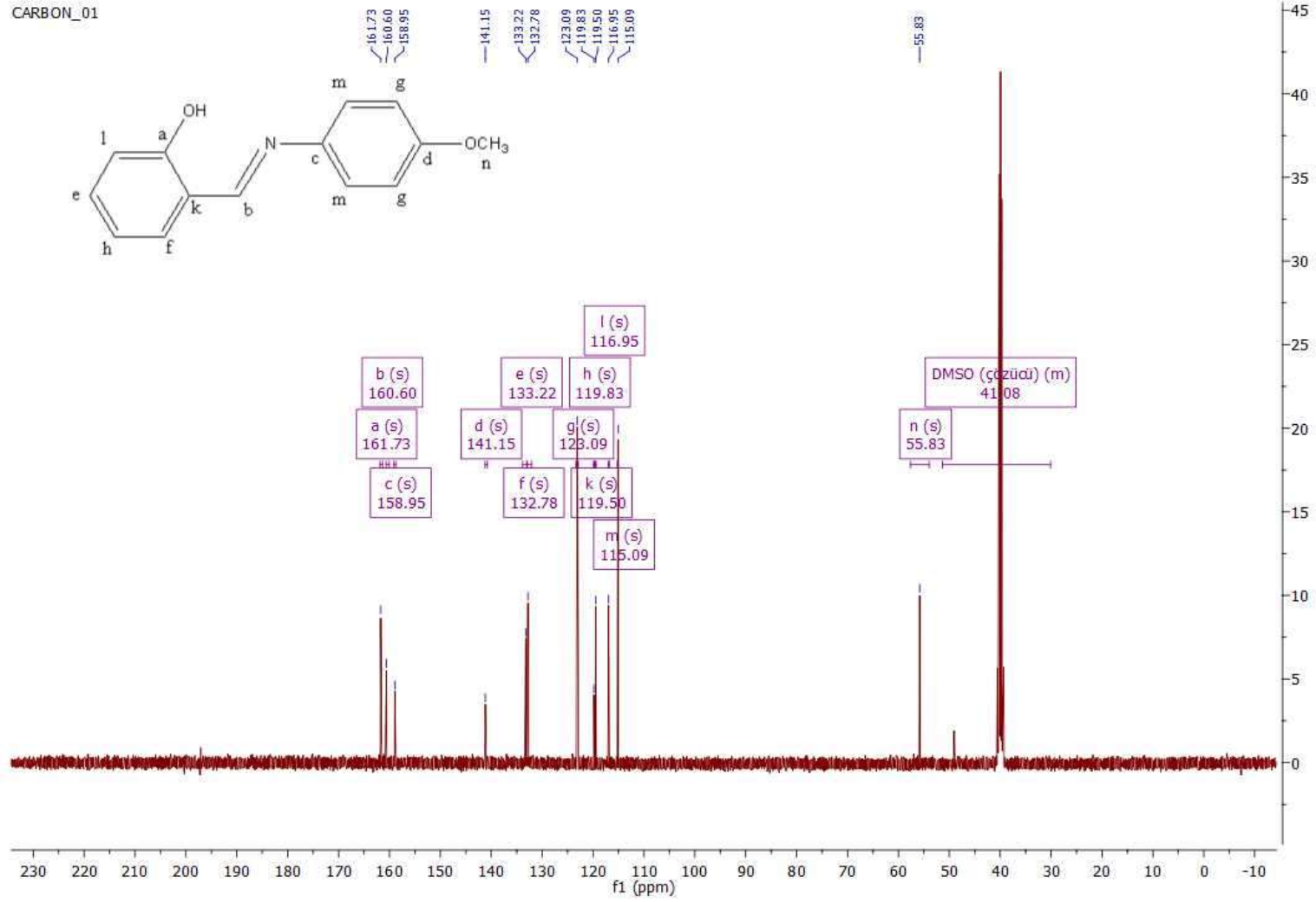
4.3. L3 Molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

L3 molekülüne ait olan deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.13 ile Şekil 4.14’de, teorik hesaplamalarla elde edilen spektrumlar ise Şekil 4.15 ile Şekil 4.16’da verilmektedir. Protonların kimyasal kaymalarına bakıldığında, aromatik halkada orto konumundaki oksijene bağlı olan proton 13,32 ppm değerinde gözlenirken, imino protonu 8,95 ppm ve aromatik halka protonları ise 7,66 ile 6,97 ppm aralığında, metoksi grubundaki karbona bağlı protonların ise 3,79 ppm değerinde oldu görülmüştür. Karbon atomlarına bakıldığında, aromatik halkadaki karbon atomlarının 115,09 ile 141,15 ppm aralığında olduğu gözlenirken, karbon atomuna göre daha elektronegatif olan N ve O atomlarının etkisi altında a, b ve c ile kodlanan karbon atomlarının sırası ile 161,73; 160,60; ve 158,95 ppm değerlerinde olduğu, aşağı alana kaydığı gözlenmiştir.

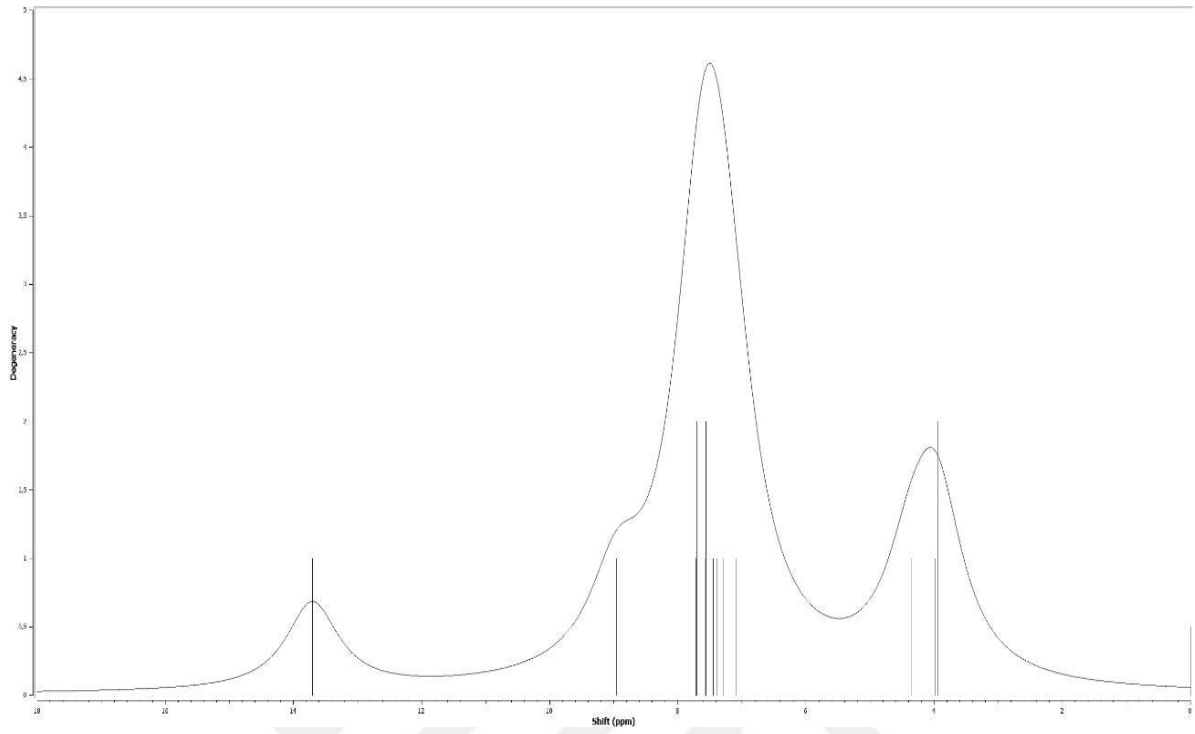


Şekil 4.13. L3'ün deneysel ¹H NMR spektrumu

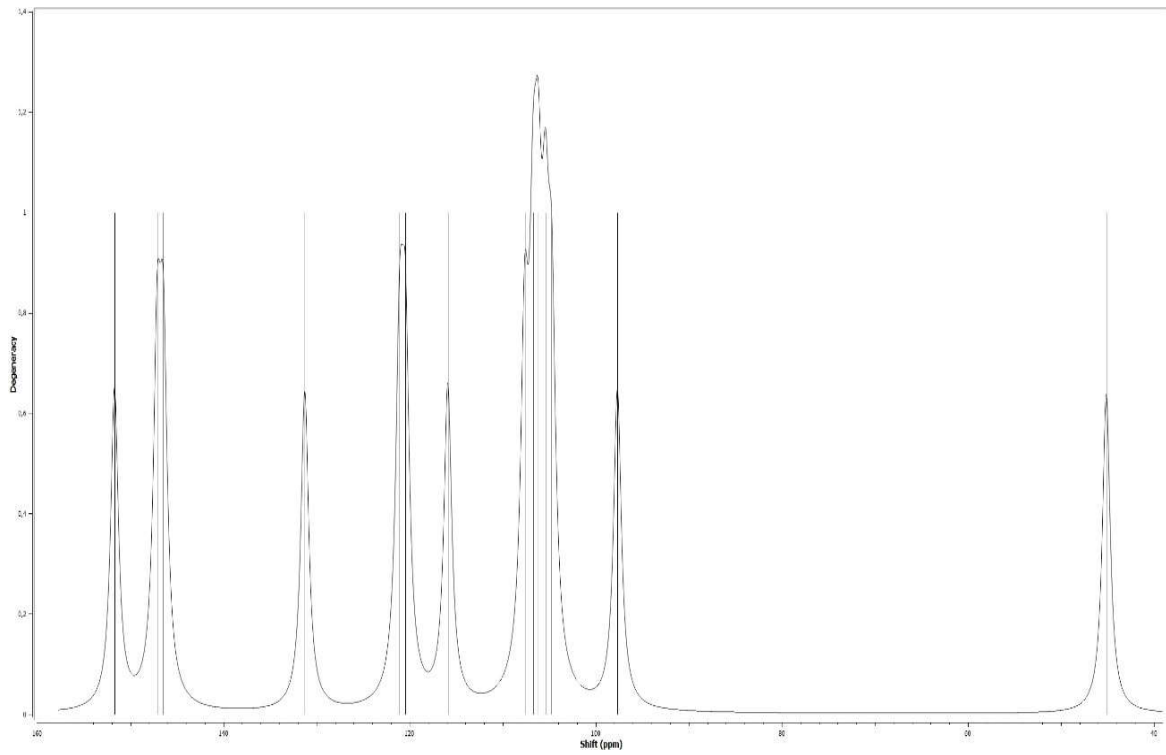
CARBON_01



Şekil 4.14. L3'ün deneysel ¹³C NMR spektrumu



Şekil 4.15. $L3$ 'ün teorik 1H NMR spektrumu



Şekil 4.16. $L3$ 'ün teorik ^{13}C NMR spektrumu

L3 molekülüne ait deneysel ve teorik ^1H NMR verilerinin karşılaştırması Tablo 4.5’de, ^{13}C NMR verilerinin karşılaştırması ise Tablo 4.6’da sunulmaktadır.

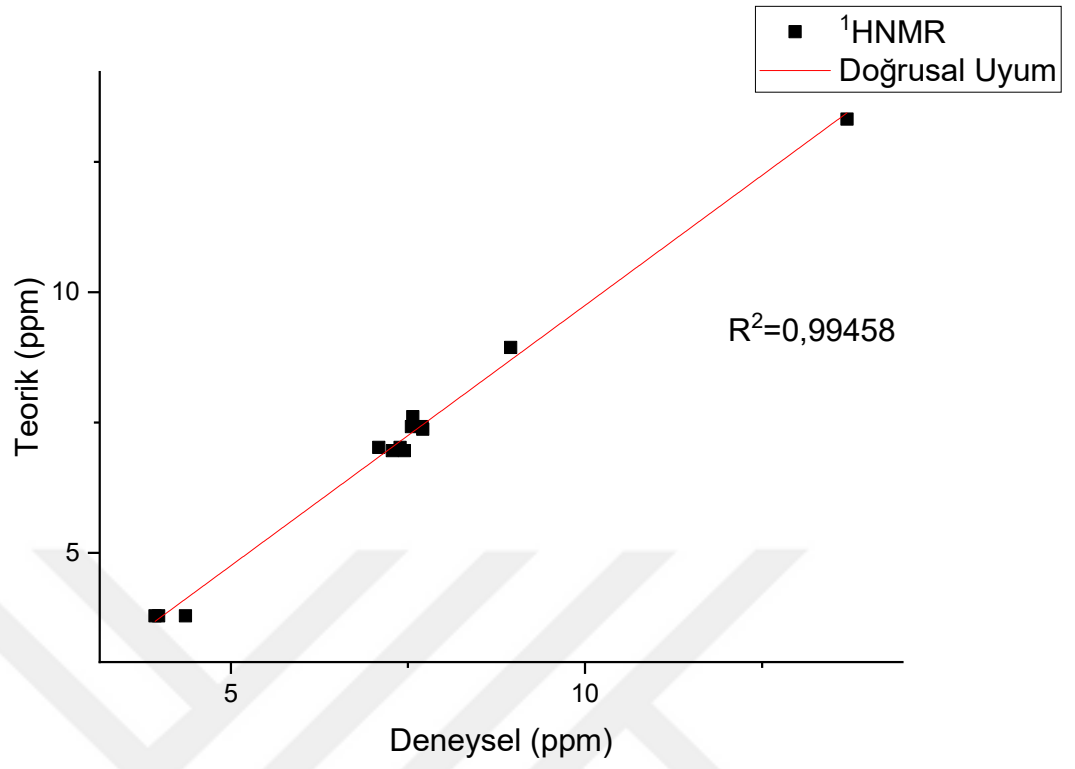
Tablo 4.5. L3’ün teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneyisel	Teorik	H
13,32	13,70	a
8,94	8,95	b
7,61	7,57	c
7,42	7,70 - 7,55	d
7,37	7,71	e
7,02	7,39 - 7,09	f
6,96	7,45 - 7,28	g
3,79	4,36 - 3,98 - 3,93	h

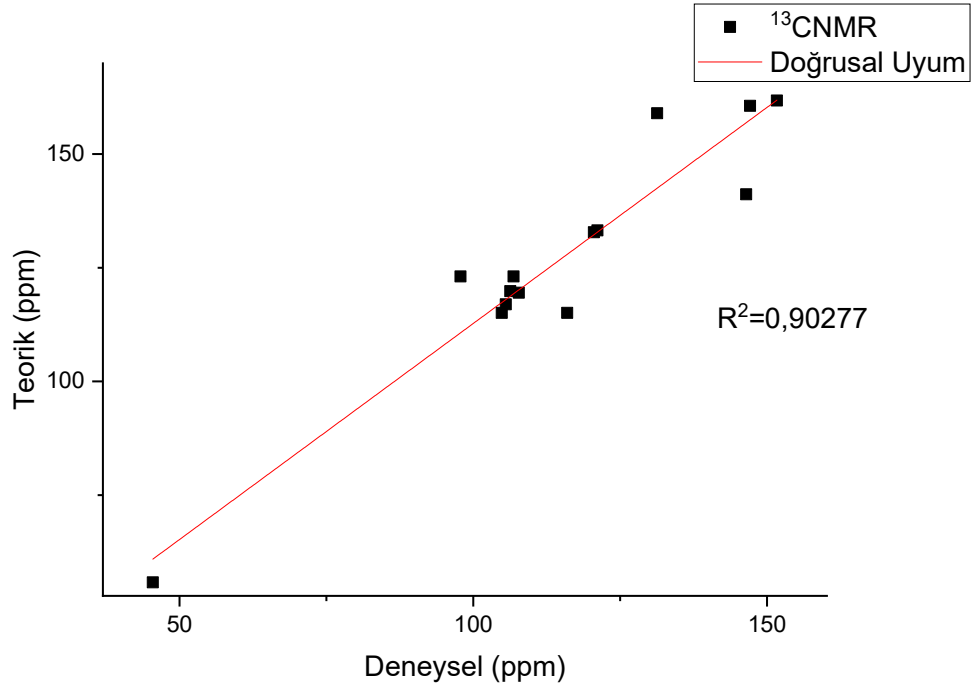
Tablo 4.6. L3’ün teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneyisel	Teorik	C
161,73	151,69	a
160,60	147,12	b
158,95	131,31	c
141,15	146,46	d
133,2	121,15	e
132,78	120,53	f
123,09	106,85 - 97,82	g
119,83	106,31	h
119,50	107,75	k
116,95	105,53	l
115,09	115,99 - 104,86	m
55,83	45,45	n

L3 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik NMR verilerinin arasındaki ilişkiyi anlamak amacı ile çizilen korelasyon grafikleri, ^1H NMR için Şekil 4.17’de, ^{13}C NMR için ise Şekil 4.18’de verilmektedir. Bu uyum değerleri sırası ile 0,99458 ve 0,90277 olarak bulunmuştur.



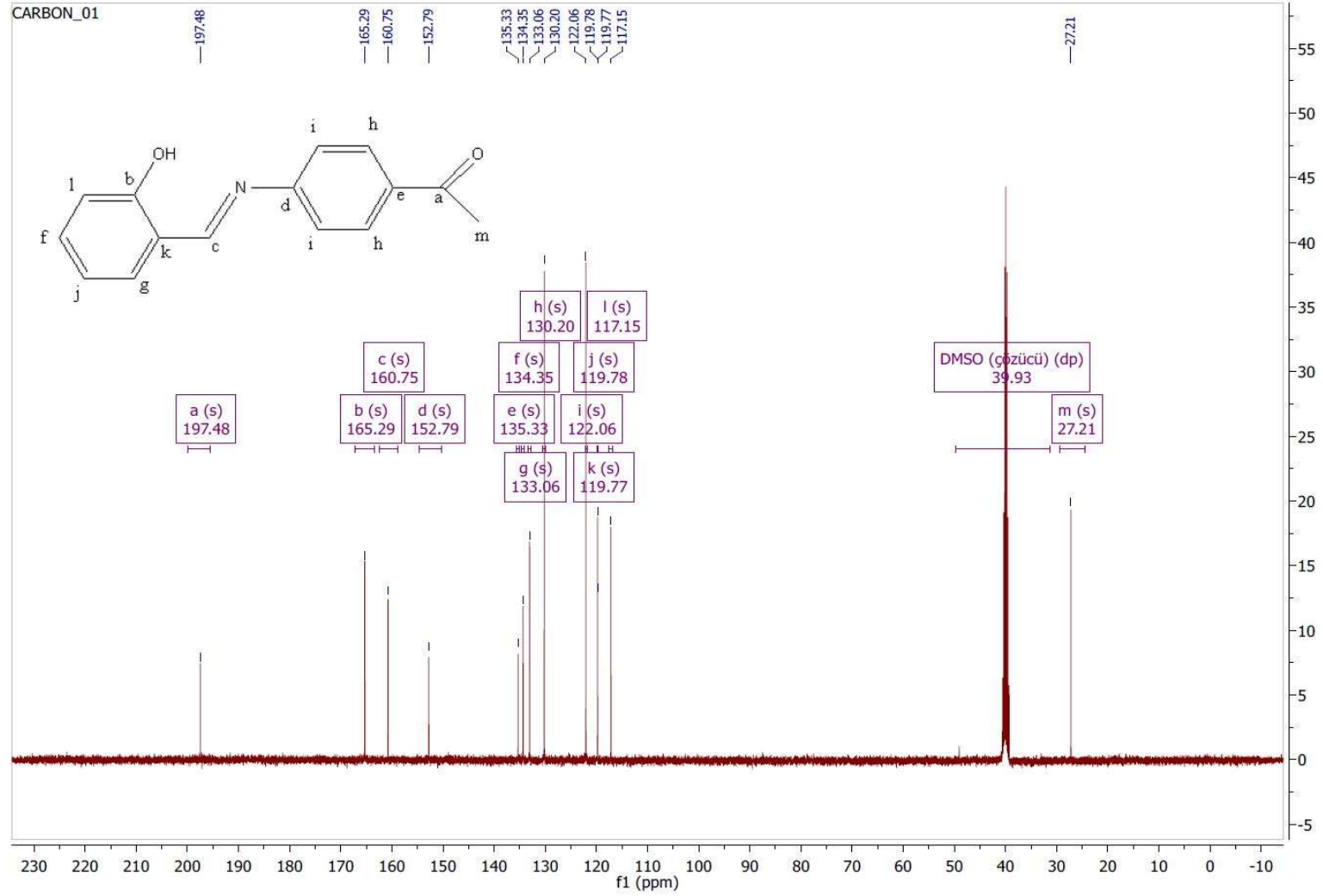
Şekil 4.17. L3'ün ^1H NMR korelasyon grafiği



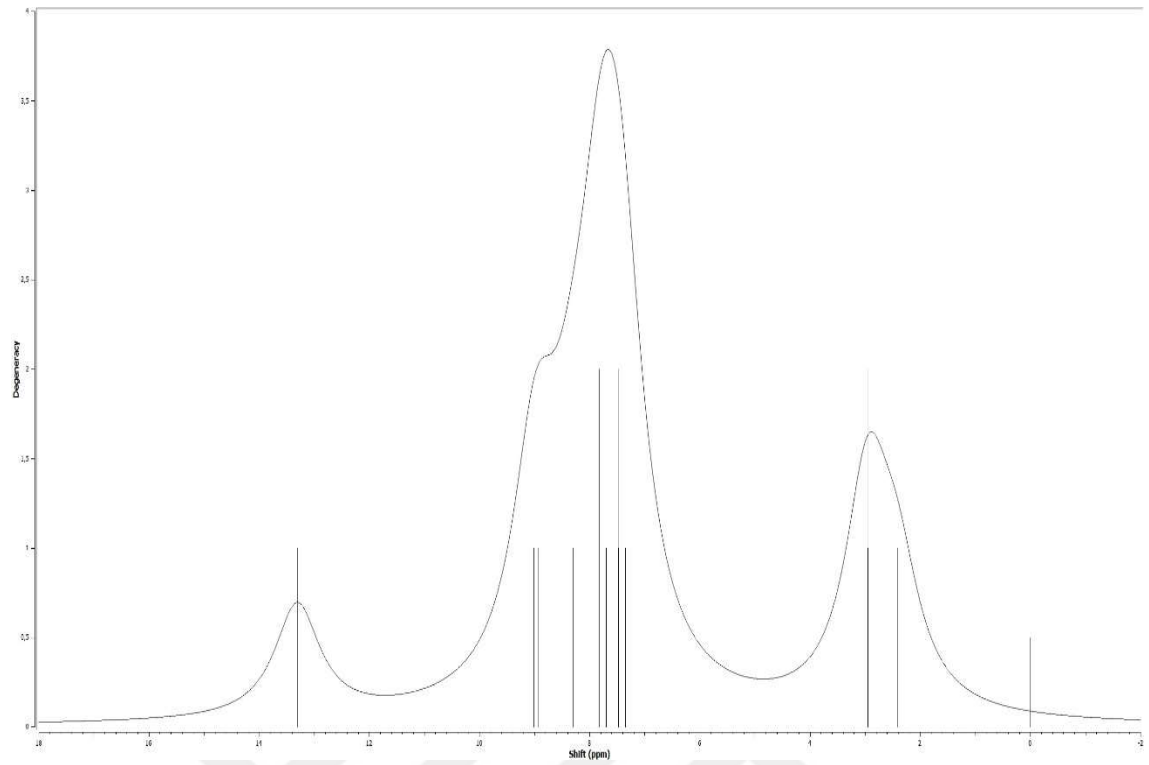
Şekil 4.18. L3'ün ^{13}C NMR korelasyon grafiği

4.4. L4 Molekölünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

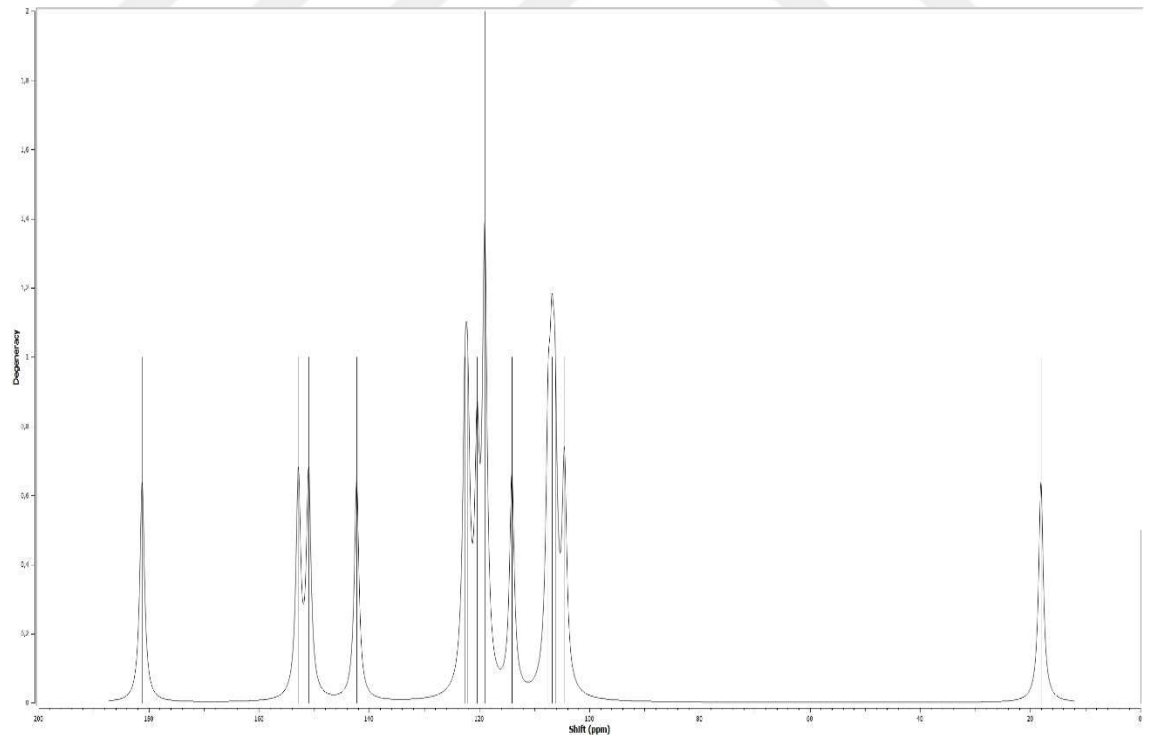
L4 molekülüne ait olan deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de, teorik hesaplamalarla elde edilen spektrumlar ise Şekil 4.21 ile Şekil 4.22’de verilmektedir. Protonların kimyasal kaymalarına bakıldığında, aromatik halkada orto konumundaki oksijene bağlı olan proton 12,70 ppm değerinde gözlenirken, imino protonu 8,99 ppm ve aromatik halka protonları ise 8,03 ile 6,99 ppm aralığında, metil grubundaki karbona bağlı protonların ise 2,59 ppm değerinde olduğu görülmektedir. Karbon atomlarına bakıldığında, aromatik halkadaki karbon atomlarının 117,15 ile 134,35 ppm aralığında olduğu gözlenirken, karbon atomuna göre daha elektronegatif olan N ve O atomlarının etkisi altında b, c, d ile kodlanan karbon atomlarının sırası ile 165,79; 160,75; ve 152,79ppm değerlerinde olduğu, aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. a atomu ile ona bağlı olan O atomları arasındaki çift bağın etkisi ile a atomu üzerindeki elektron yoğunluğu O atomuna kaymış ve a atomundaki perdeleme etkisi azaldığından kimyasal kayma değeri 197,48 ppm olarak ölçülmüştür. a atomuna bağlı metil grubuna ait m atomunun kimyasal kayma değeri ise 27,21 ppm olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.20. *L4*'ün deneysel ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.21. L4'ün teorik ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.22. L4'ün teorik ^{13}C NMR spektrumu

L4 molekülüne ait deneysel ve teorik ^1H NMR verilerinin karşılaştırması Tablo 4.7’de, ^{13}C NMR verilerinin karşılaştırması ise Tablo 4.8’de sunulmaktadır.

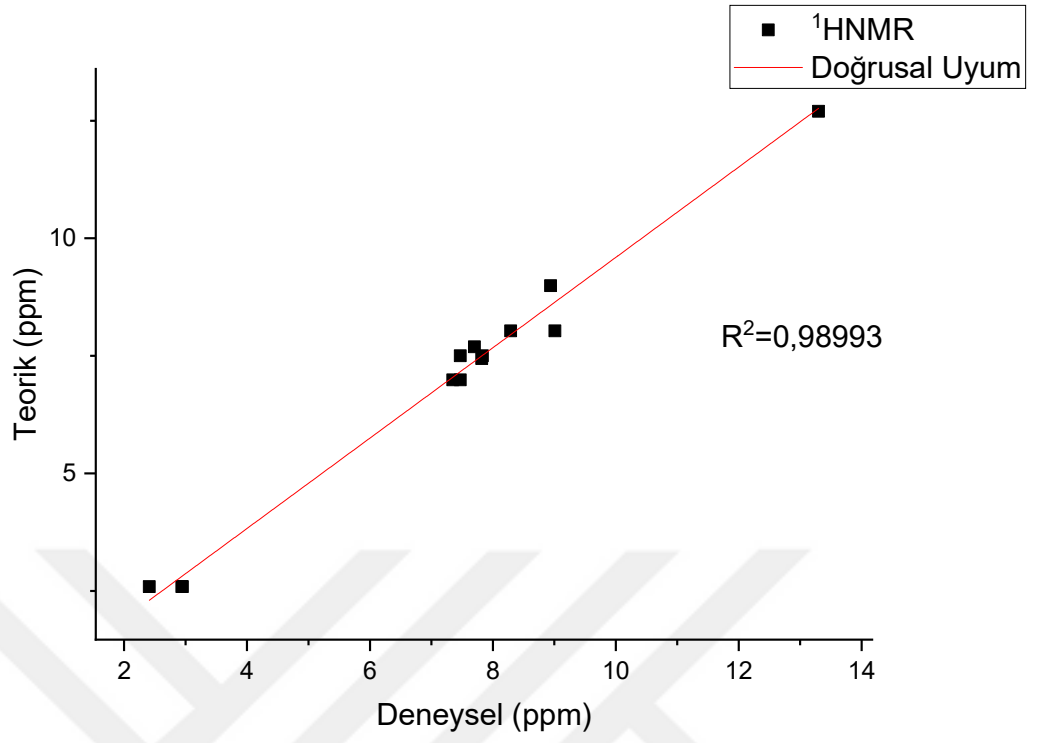
Tablo 4.7. L4’ün teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneyisel	Teorik	H
12,70	13,30	a
8,99	8,94	b
8,03	9,01 - 8,29	c
7,69	7,70 - 7,47	d
7,50	7,83	e
7,44	7,82	f
6,99	7,47 - 7,35	g
2,59	2,95 - 2,94 - 2,41	i

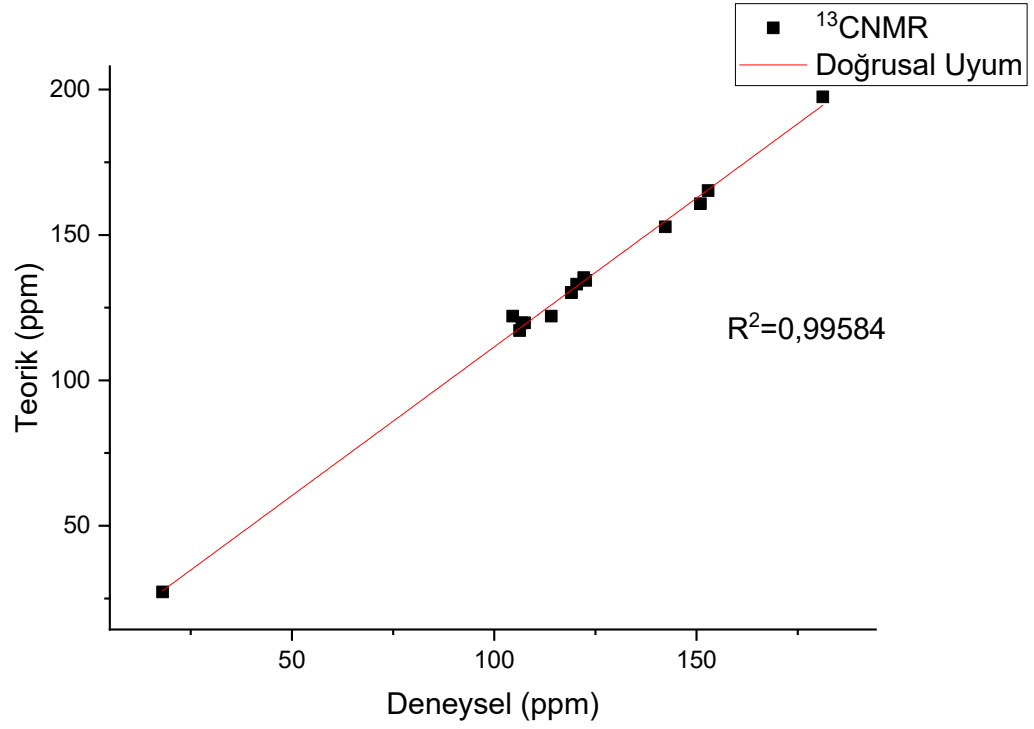
Tablo 4.8. L4’ün teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneyisel	Teorik	C
197,48	181,21	a
165,26	152,86	b
160,75	150,98	c
152,79	142,28	d
135,33	122,14	e
134,35	122,62	f
133,06	120,40	g
130,20	119,04 - 119,02	h
122,06	114,09 - 104,56	i
119,78	106,84	j
119,77	107,50	k
117,15	106,27	l
27,21	18,05	m

L4 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik NMR verilerinin arasındaki ilişkiyi anlamak amacı ile çizilen korelasyon grafikleri, ^1H NMR için Şekil 4.23’de, ^{13}C NMR için ise Şekil 4.24’de verilmektedir. Bu uyum değerleri sırası ile 0,98993 ve 0,99548 olarak bulunmuştur.



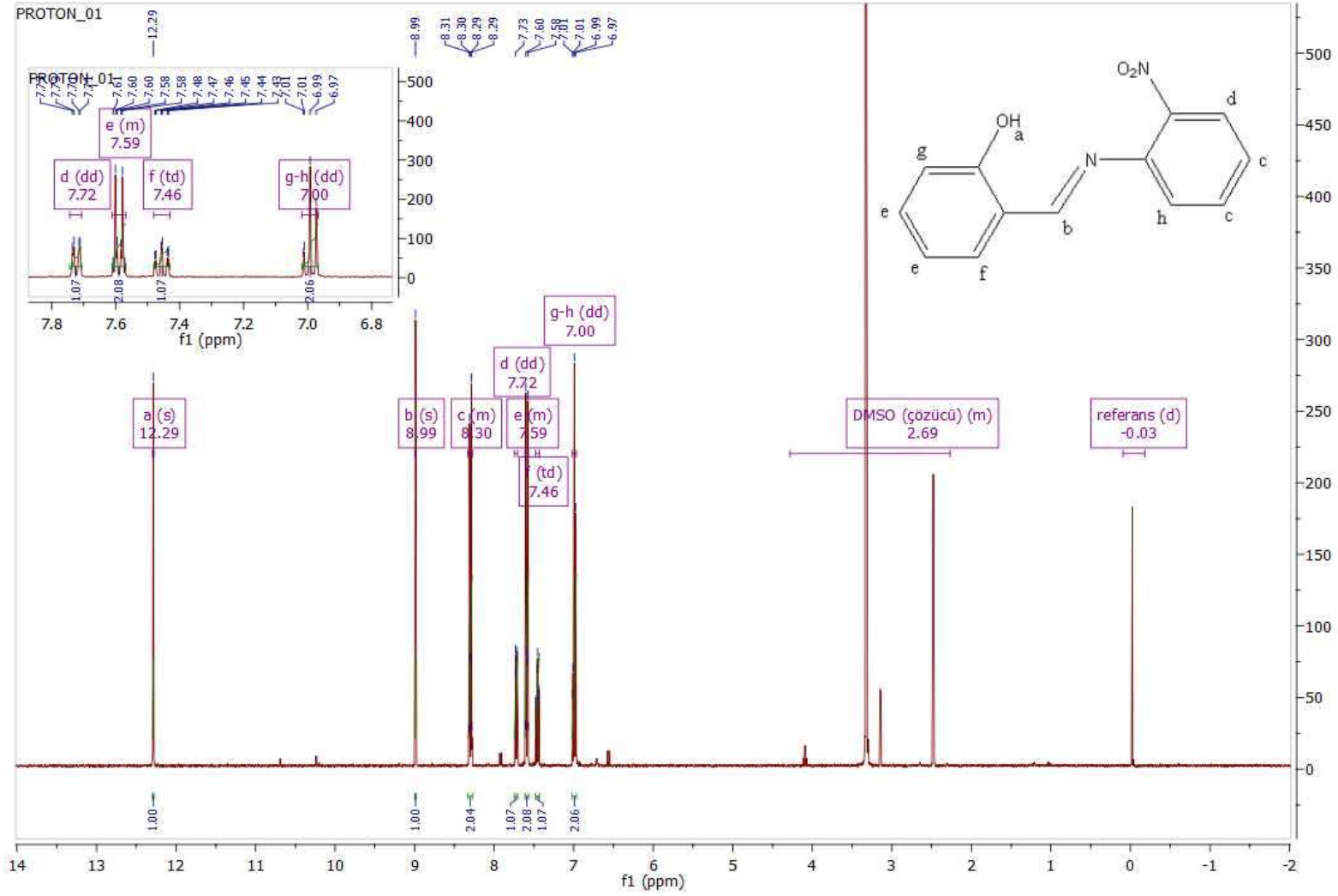
Şekil 4.23. *L4*'ün ¹H NMR korelasyon grafiği



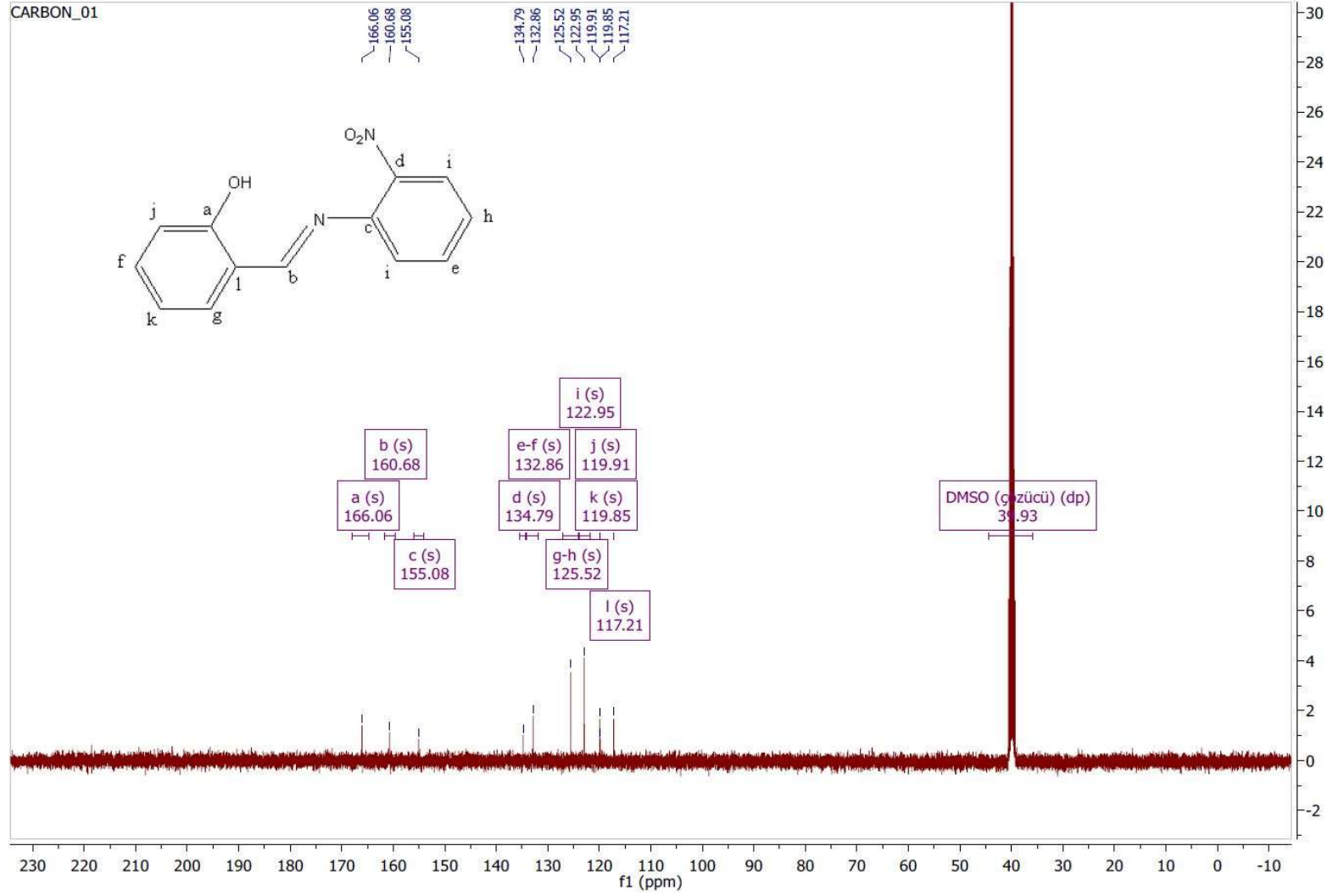
Şekil 4.24. *L4*'ün ¹³C NMR korelasyon grafiği

4.5. L5 Molekölünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

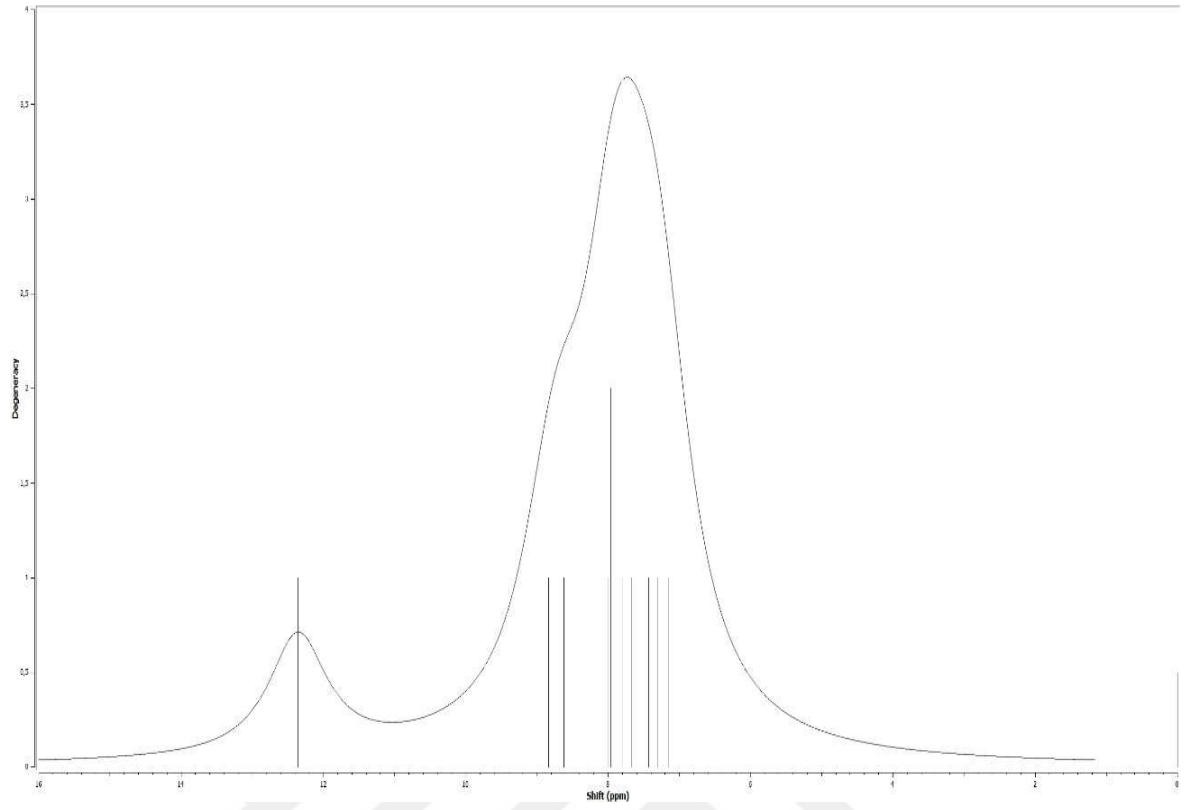
L5 molekülüne ait olan deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da teorik hesaplamalarla elde edilen spektrumlar ise Şekil 4.27 ile Şekil 4.28'de verilmektedir. Protonların kimyasal kaymalarına bakıldığında, aromatik halkda orto konumunda bulunan oksijene bağlı olan proton 12,29 ppm değerinde gözlenirken, imino protonu 8,99 ppm ve aromatik halka protonları ise 8,30 ile 7,00 ppm aralığında gözlenmiştir. Karbon atomlarına bakıldığında, aromatik halkadaki karbon atomlarının 117,21 ile 134,7 ppm aralığında olduğu gözlenirken, karbon atomuna göre daha elektronegatif olan imino N ve O atomlarının etkisi altında b, c ve a ile kodlanan karbon atomlarının sırası ile 160,68; 155,08; 166,06 ppm değerlerinde olduğu, yani aşağı alana kaydığı gözlenmiştir.



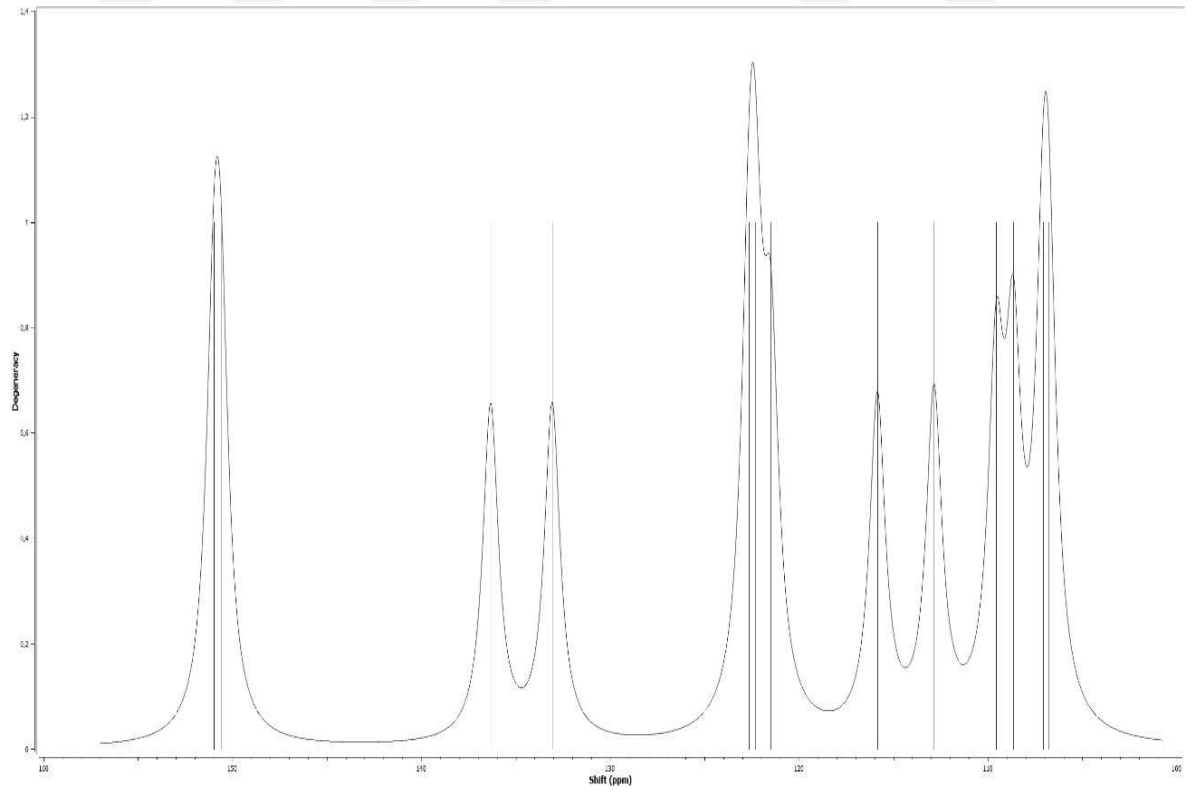
Şekil 4.25. L5'in deneysel ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.26. L5'in deneysel ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.27. *L5*'in teorik ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.28. *L5*'in teorik ^{13}C NMR spektrumu

L5 molekülüne ait deneysel ve teorik ^1H NMR verilerinin karşılaştırması Tablo 4.9’da, ^{13}C NMR verilerinin karşılaştırması ise Tablo 4.10’da sunulmaktadır.

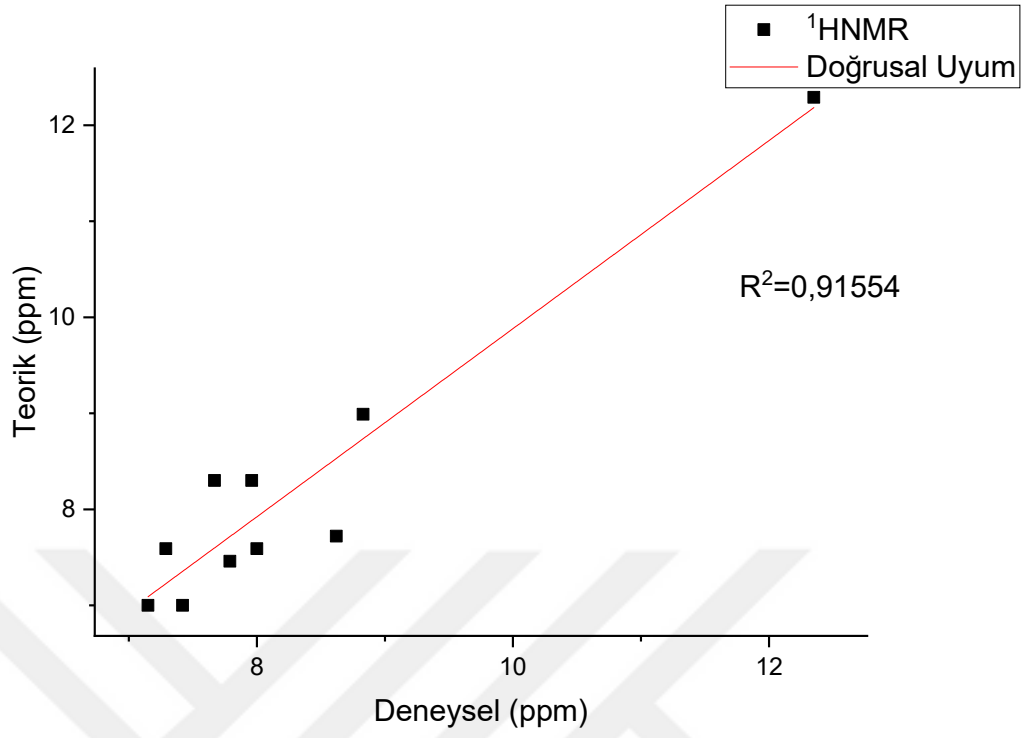
Tablo 4.9. L5’in teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneyisel	Teorik	H
12,29	12,35	a
8,99	8,83	b
8,30	7,96 - 7,67	c
7,72	8,62	d
7,59	8,00 - 7,29	e
7,46	7,79	f
7,00	7,42 - 7,15	g

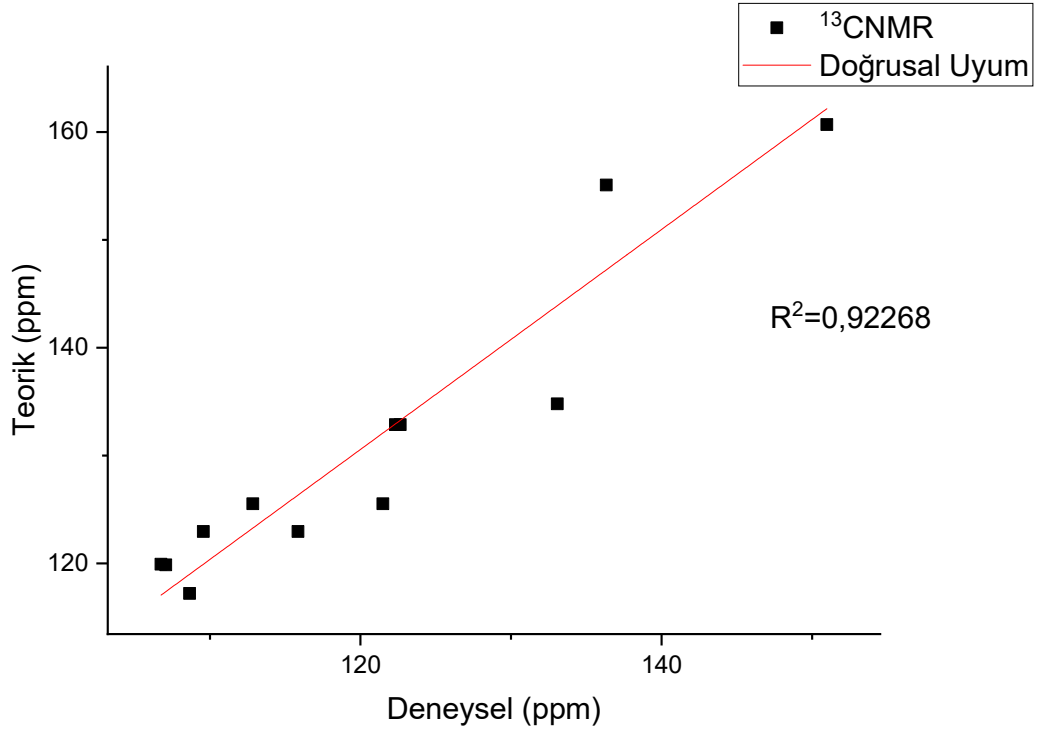
Tablo 4.10. L5’in teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneyisel	Teorik	C
166,06	150,61	a
160,68	150,98	b
155,08	136,33	c
134,79	133,07	d
132,86	122,64	e
132,86	122,33	f
125,52	121,49	g
125,52	112,85	h
122,95	115,85 - 109,56	i
119,91	106,75	j
119,85	107,07	k
117,21	108,65	l

L5 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik NMR verilerinin arasındaki ilişkiyi anlamak amacı ile çizilen korelasyon grafikleri, ^1H NMR için Şekil 4.29’da, ^{13}C NMR için ise Şekil 4.30’da verilmektedir. Bu uyum değerleri sırası ile 0,91554 ve 0,92268 olarak bulunmuştur.



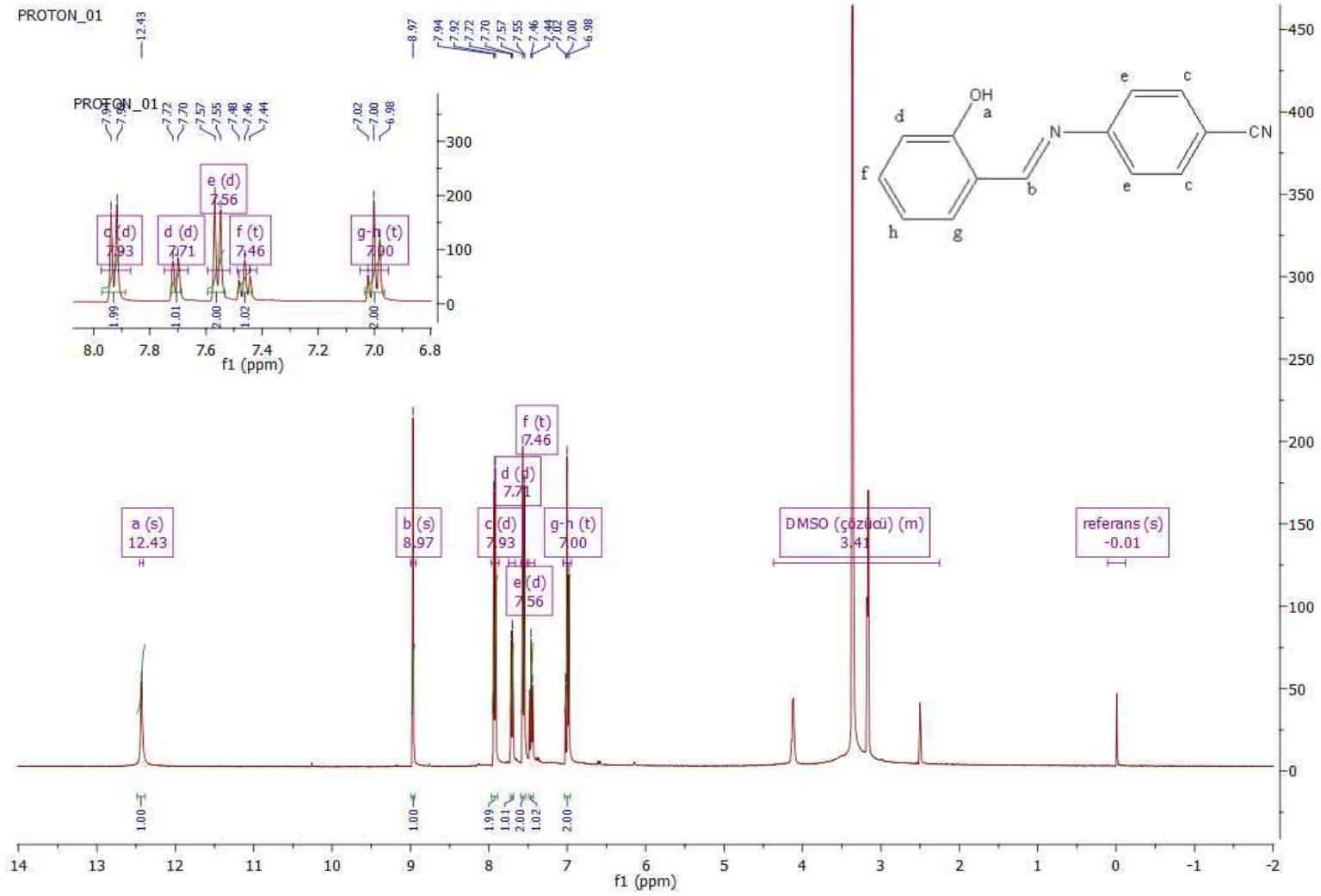
Şekil 4.29. L5'in ^1H NMR korelasyon grafiği



Şekil 4.30. L5'in ^{13}C NMR korelasyon grafiği

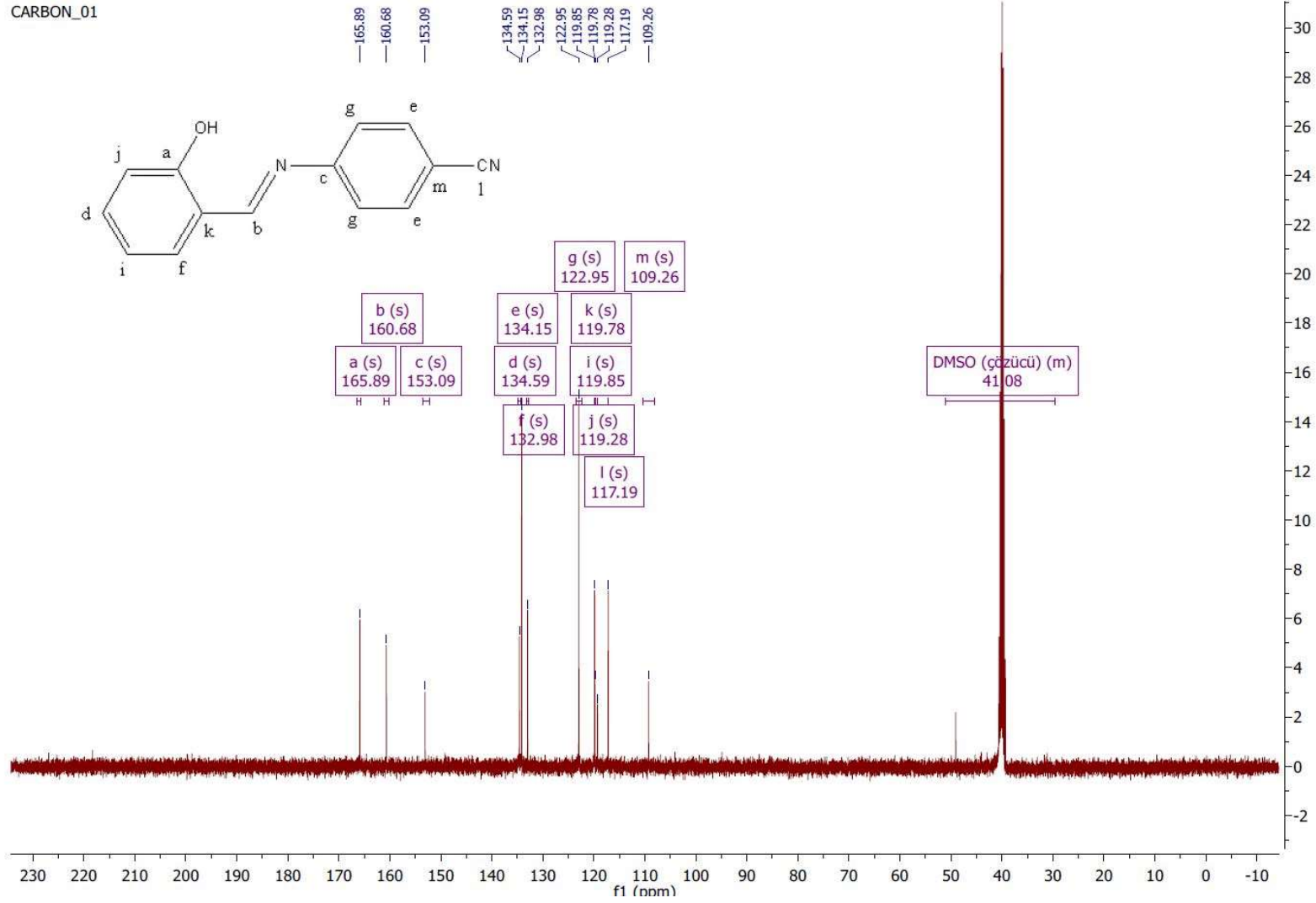
4.6. L6 Molekölünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR Yöntemleri İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

L6 molekülüne ait olan deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de teorik hesaplamalarla elde edilen spektrumlar ise Şekil 4.33 ile Şekil 4.34’de verilmektedir. Protonların kimyasal kaymalarına bakıldığında, oksijene bağlı olan proton 12,43 ppm değerinde gözlenirken, imino protonu 8,97 ppm ve aromatik halka protonları ise 7,92 ile 7,00 ppm aralığında gözlenmiştir. Karbon atomlarına bakıldığında, aromatik halkaladakilere karbon atomlarının 117,19 ile 134,59 ppm aralığında olduğu gözlenirken, karbon atomuna göre daha elektronegatif olan imino N ve O atomlarının etkisi altında b, c ve a ile kodlanan karbon atomlarının sırası ile 160,68; 153,09 ile 165,89 ppm değerlerinde olduğu, aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. m atomu ise yukarı alana kayarak 109,26 ppm değerinde gözlenmiştir.

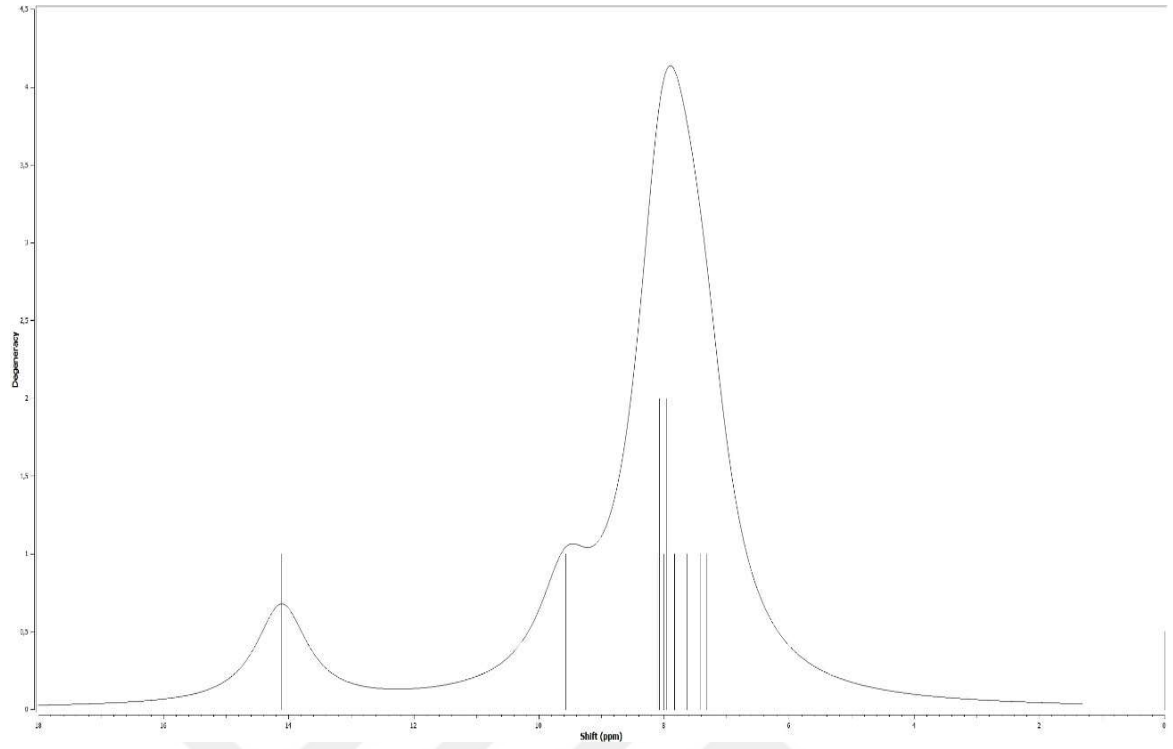


Şekil 4.31. L6'nin deneysel ^1H NMR spektrumu

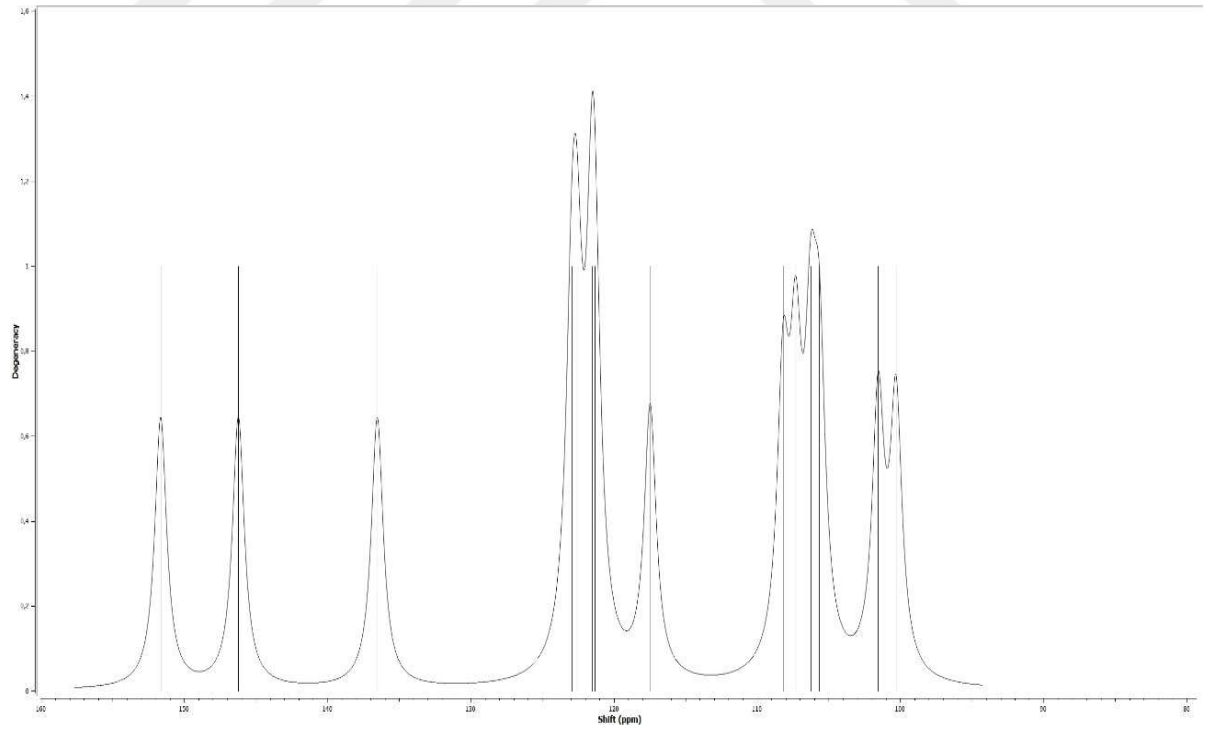
CARBON_01



Şekil 4.32. L6'nın deneysel ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.33. L6'nin teorik ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.34. L6'nin teorik ^{13}C NMR spektrumu

L6 molekülüne ait deneysel ve teorik ^1H NMR verilerinin karşılaştırması Tablo 4.11’de, ^{13}C NMR verilerinin karşılaştırması ise Tablo 4.12’de sunulmaktadır.

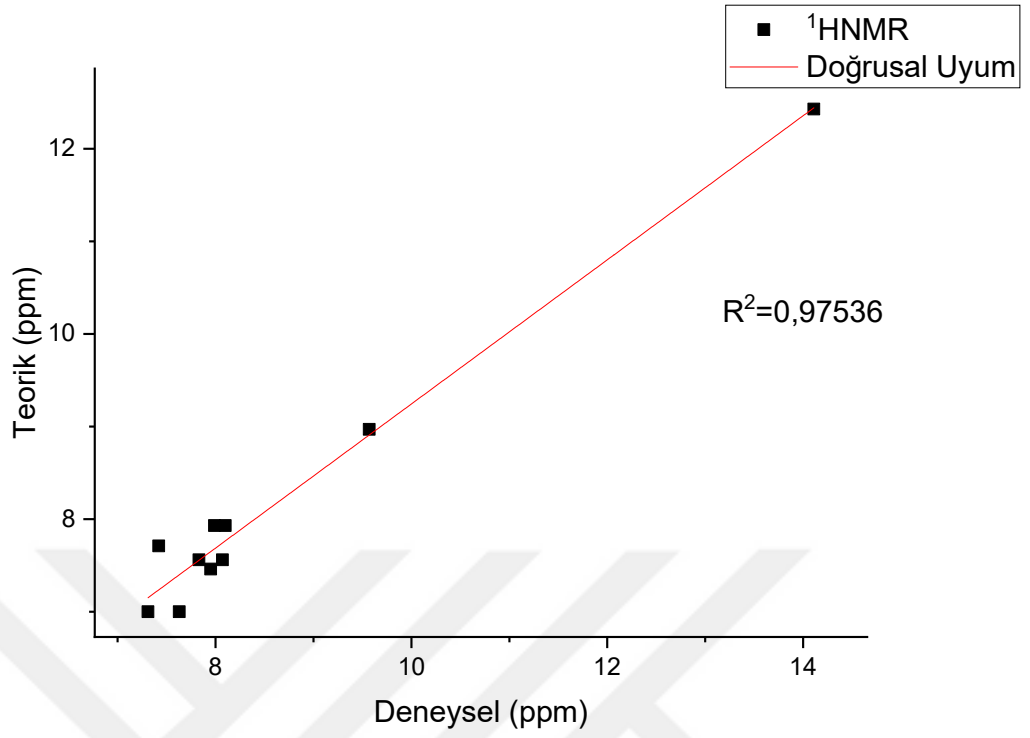
Tablo 4.11. L6’nın teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneysel	Teorik	H
12,43	14,11	a
8,97	9,57	b
7,93	8,10 - 7,99	c
7,71	7,42	d
7,56	8,07 - 7,83	e
7,46	7,95	f
7,00	7,63	g
7,00	7,31	h

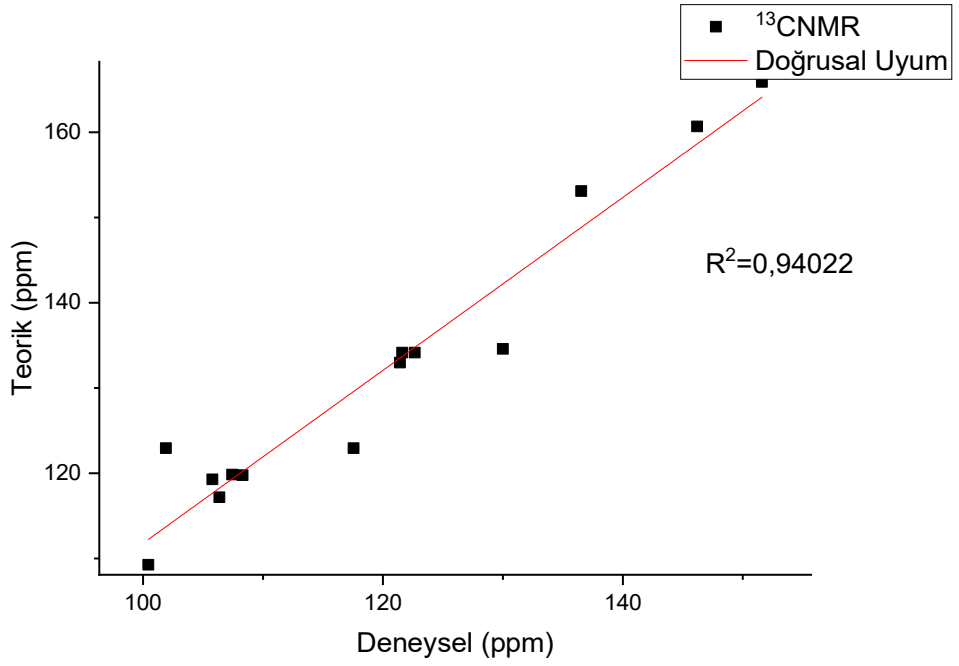
Tablo 4.12. L6’nın teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları (ppm)

Deneysel	Teorik	C
165,89	151,60	a
160,68	146,20	b
153,09	136,54	c
134,59	130,00	d
134,15	122,65 - 121,61	e
132,98	121,42	f
122,95	117,55 - 101,9	g
119,85	107,43	i
119,28	105,78	j
119,78	108,30	k
117,19	106,37	l
109,26	100,44	m

L6 Schiff bazına ait olan deneysel ve teorik NMR verilerinin arasındaki ilişkiyi anlamak amacı ile çizilen korelasyon grafikleri, ^1H NMR için Şekil 4.35’de, ^{13}C NMR için ise Şekil 4.36’da verilmektedir. Bu uyum değerleri sırası ile 0,97536 ve 0,94022 olarak bulunmuştur.



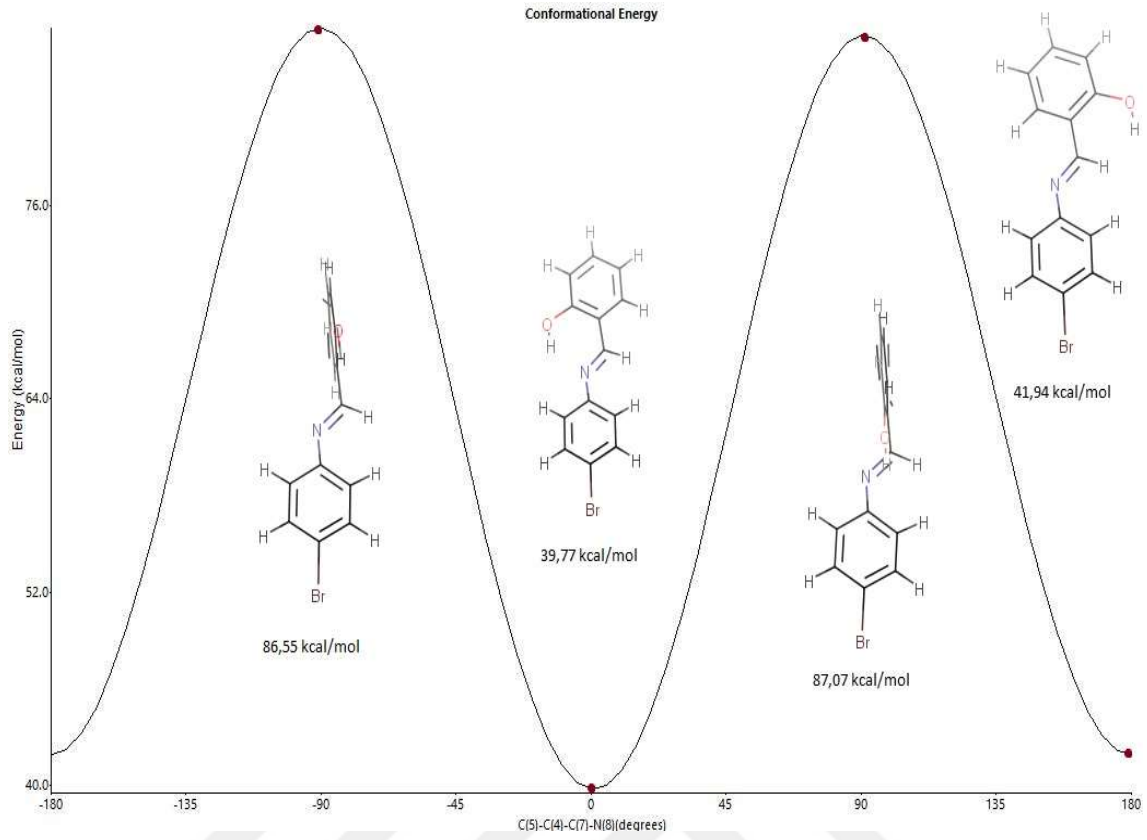
Şekil 4.35. L6'nın ¹H NMR korelasyon grafiği



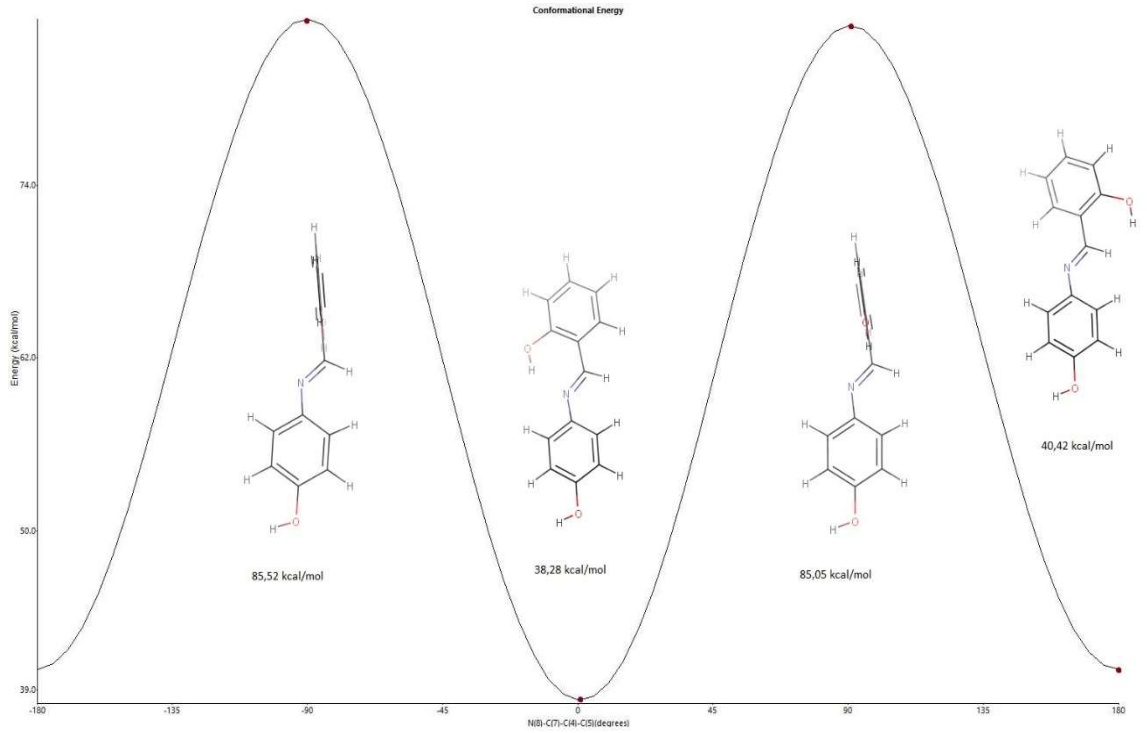
Şekil 4.36. L6'nın ¹³C NMR korelasyon grafiği

5. AROMATİK SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN KONFORMASYON VE ENERJİ HESAPLAMALARI

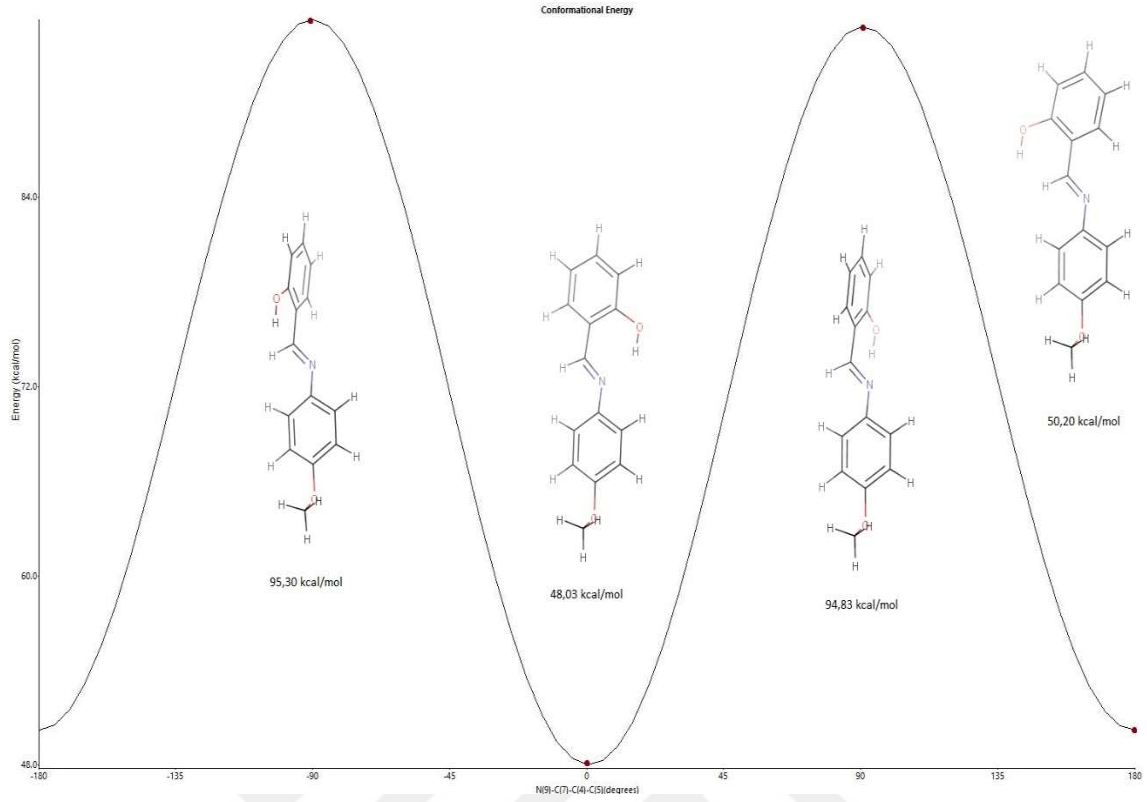
Bir moleküle ait olan özelliklerin hesaplanabilmesi için ilk olarak söz konusu molekülün geometrisi bilinmelidir. Bir molekül daima en kararlı yani en az enerjiye sahip olduğu duruma gelme isteğindedir dolayısı ile modellenen molekülde, molekülü oluşturan atomların dizilimlerinin (konformasyonlarının), molekülün en kararlı halini temsil etmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında ChemOffice paket programında bulunan ChemDraw yazılımı ile molekülün 2 boyutlu geometrisine ait çizimleri yapılmış, sonrasında ise Chem3D yazılımı ile molekülün 3 boyutlu yapıları elde edilmiştir. Moleküllere ait en kararlı konformasyonun belirlenmesi için, MarvinSketch programı ile 3 boyutlu yapılar üzerinden, her bir aromatik Schiff baz molekülü için yirmibeş farklı konformasyonun molekül oluşum enerjileri incelenip, en düşük enerjili olanı belirlenmiş olup Ek'ler bölümünde verilmiştir. [29, 78, 86, 87] Belirlenen bu en düşük enerjili yapı üzerinden Chem3D paket programı ile N-C-C-C atomları üzerinden PEY taraması yapılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır. Her bir molekül için potansiyel enerji yüzeylerinin açığa göre enerji değişimlerini gösteren grafikler Şekil 5.1–5.6 ile verilmektedir. Grafik eğrileri üzerinde kırmızı noktalar ile gösterilen açığa karşılık gelen molekül geometrisi ve bu geometriye karşılık gelen enerji değeri verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, tüm aromatik Schiff bazı molekülleri için en düşük enerjili geometrik yapı, düzlem geometrisine en yakın olan yapı olarak bulunmuştur. Bu durum, sentezlenen aromatik Schiff bazı türevlerinin termokromik özelliğe sahip olduğu sonucunu doğurmaktadır.



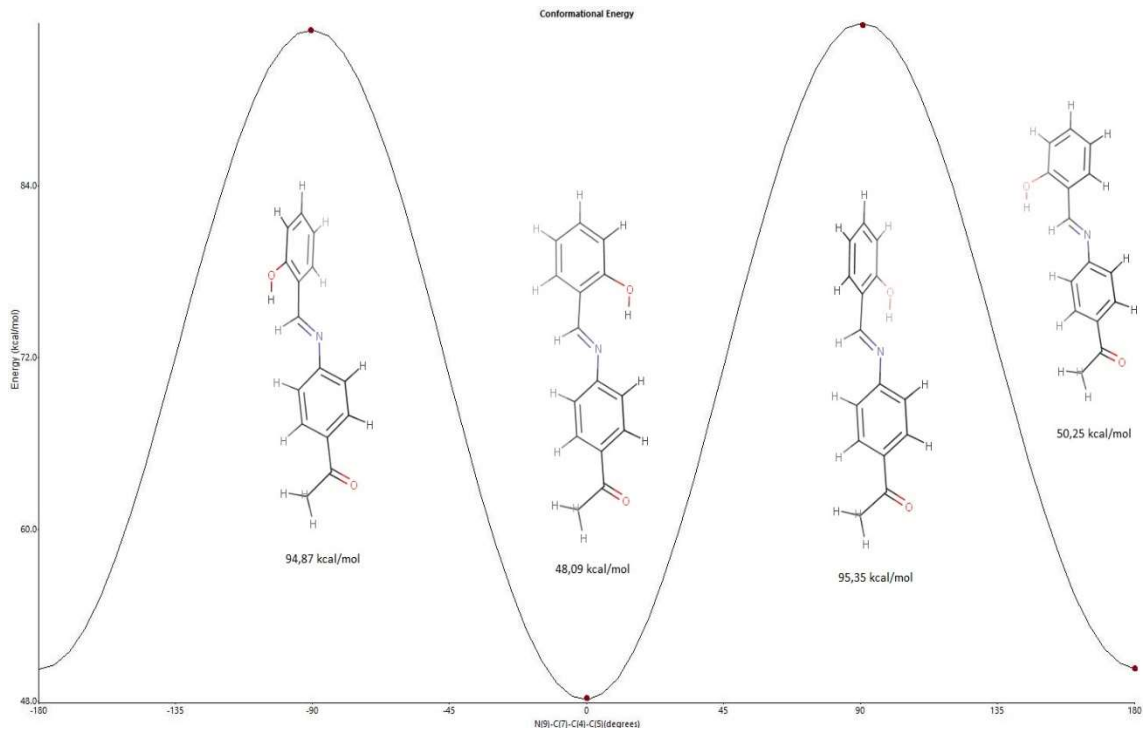
Şekil 5.1. L1'e ait PEY tarama grafiği



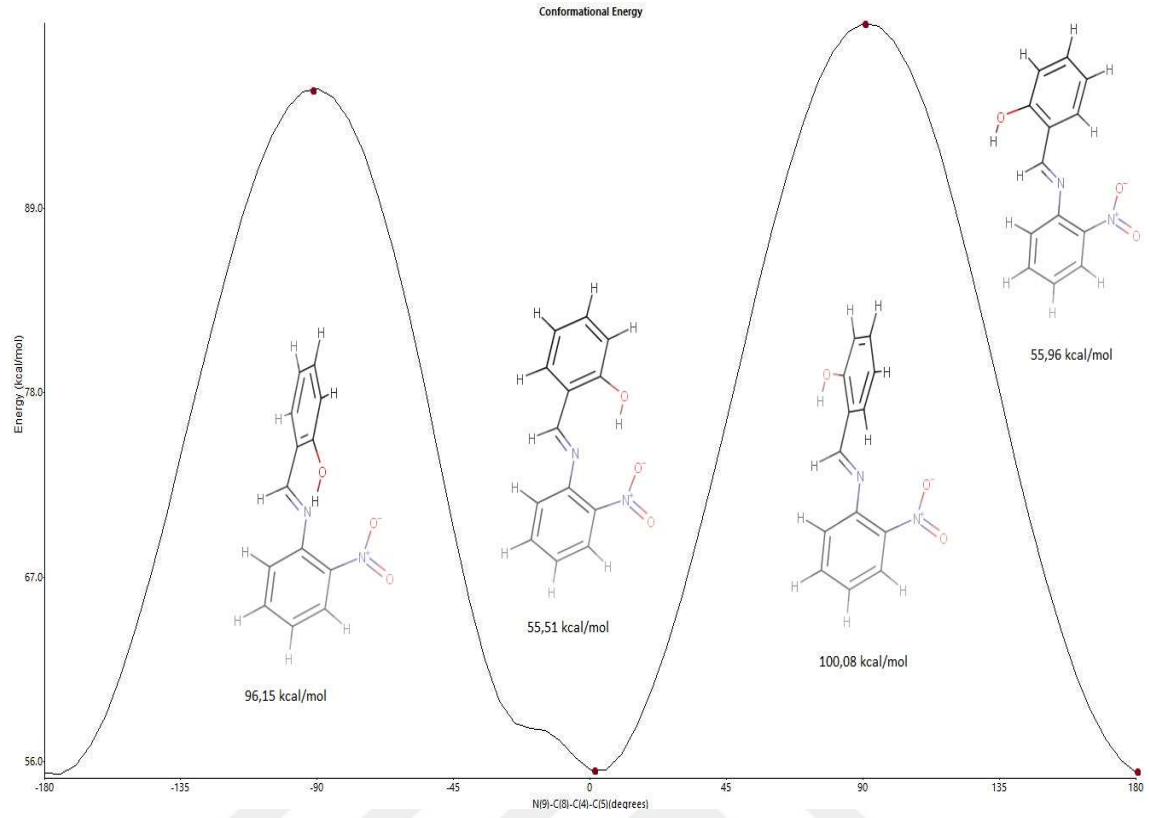
Şekil 5.2. L2'ye ait PEY tarama grafiği



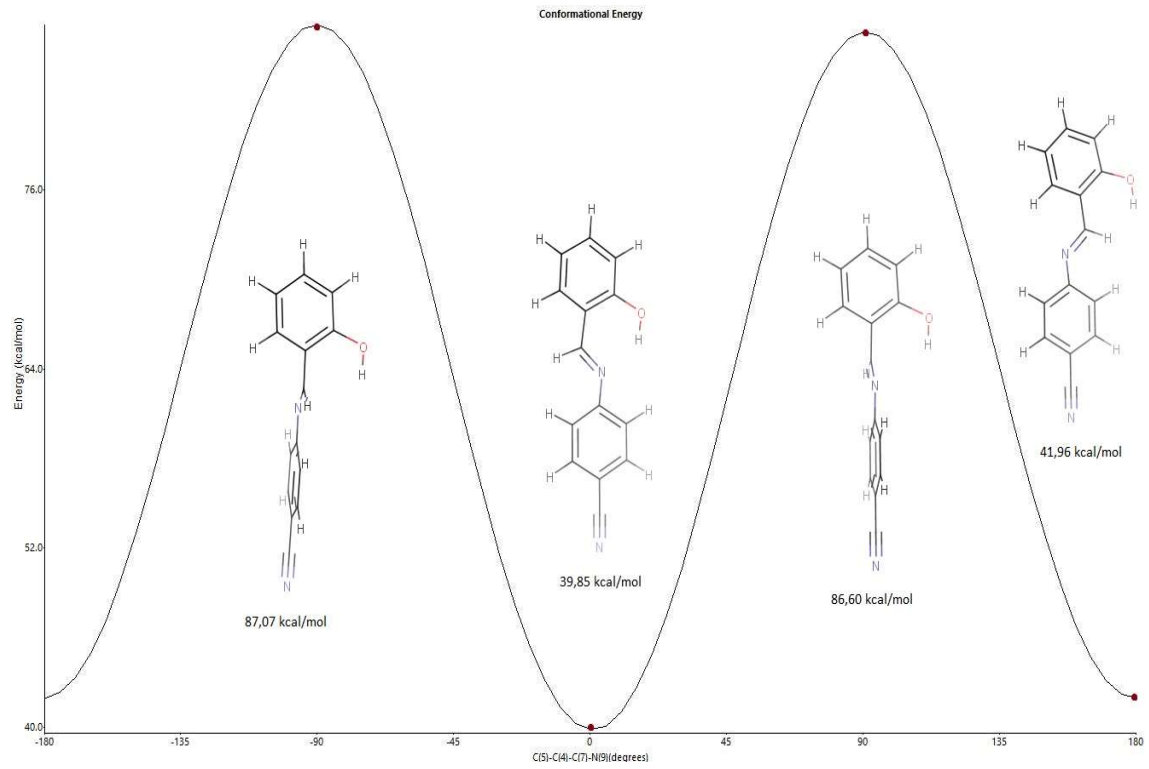
Şekil 5.3. L3'e ait PEY tarama grafiği



Şekil 5.4. L4'e ait PEY tarama grafiği



Şekil 5.5. L5'e ait PEY tarama grafiği



Şekil 5.6. L6'ya ait PEY tarama grafiği

Yukarıda gösterildiği gibi belirlenmiş olan en kararlı geometrik yapı üzerinden, Gaussian programı ile DFT, B3LYP, 6-31G+(2d,p) yöntem ve baz setleri seçilerek her bir molekülün yapısı optimize edilmiştir. Bu işlem için moleküllerin oda sıcaklığında (298 K) ve gaz fazında olduğu varsayılmıştır. Aynı parametreler kullanılarak, optimize edilen yapılar üzerinden her aromatik Schiff bazı türevi için moleküllerin toplam enerjileri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.1’de verilmiştir.

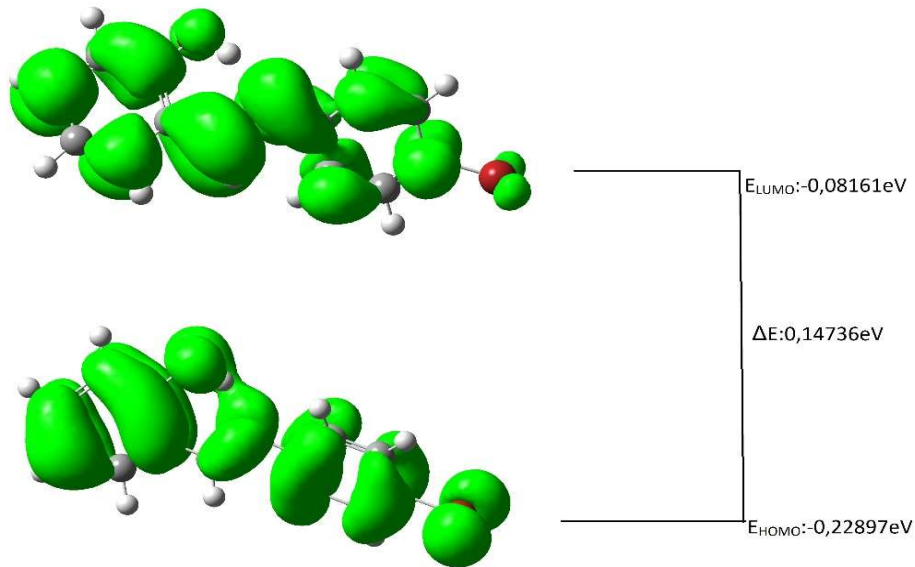
Tablo 5.1. *Aromatik Schiff bazı türevlerinin moleküler özellikleri*

Moleküler Özellikler (B3LYP/6-31G+(2d,p)	E_{toplam} (kcal/mol)	μ_{toplam} (debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta L-H$ (eV)
L1	-2010111	2,489569	-0,22897	-0,08161	0,14736
L2	-443819	1,67036	-0,21442	-0,07431	0,14011
L3	-468482	3,677294	-0,21354	-0,0701	0,14344
L4	-492408	4,803789	-0,23424	-0,0907	0,14354
L5	-524944	5,908157	-0,23625	-0,09901	0,13724
L6	-454497	5,559358	-0,23755	-0,1019	0,13565

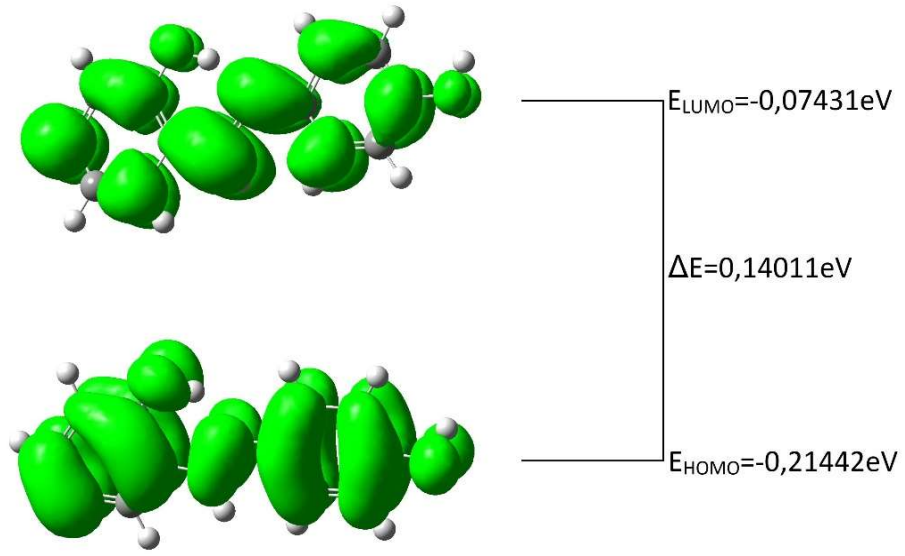
6. AROMATİK SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN ELEKTRONİK YAPI İNCELEMELERİ

İşgal edilmiş en yüksek enerji seviyesindeki moleküler orbitaller (HOMO) ve işgal edilmemiş en düşük enerji seviyesindeki moleküler orbitaller, sınır orbitalleri (FMOs) olarak adlandırılırlar. Bu sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı (HOMO-LUMO) molekül içi elektronik geçişler, yük transferleri gibi elektronik özellikler ile beraber moleküle ait optik özelliklerin belirlenmesinde önemli parametrelerdir.

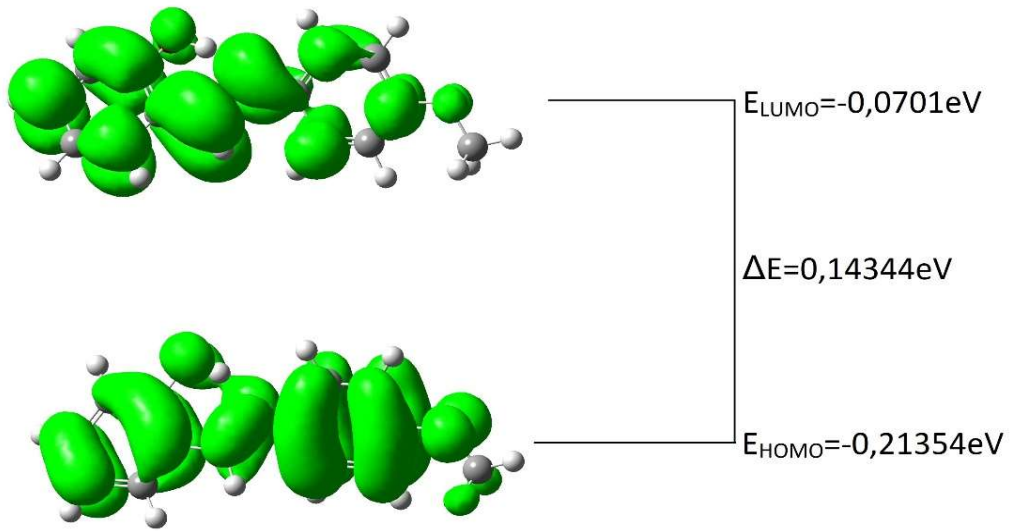
Optimize yapılar üzerinden DFT, B3LYP, 6-31G+(2d,p) yöntem ve baz setleri seçilerek Gaussview programı ile hesaplamaları yapılan Schiff baz ligandlarına ait HOMO, LUMO değerleri, moleküllerin gaz fazında ve oda sıcaklığında olduğu varsayılarak elde edilmiş olup, aşağıda bulunan Şekil 6.1–6.6’da verilmektedir. Bu şekiller her bir molekülün HOMO ve LUMO enerjilerinin yoğunlaştığı alanları göstermektedir. Moleküllerde HOMO’ların imin bağı ve aromatik halkalar üzerinde yoğunlaştığı görülürken, LUMO’ların ise, azometin grubunu aromatik halkalara bağlayan bağlar üzerinde ve aromatik halkalar üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.



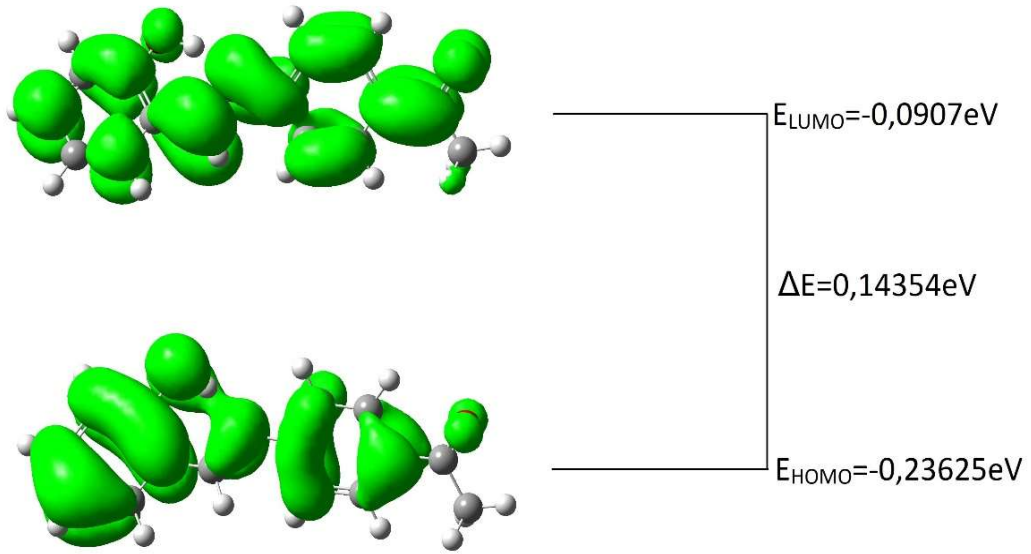
Şekil 6.1. L1'in en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri



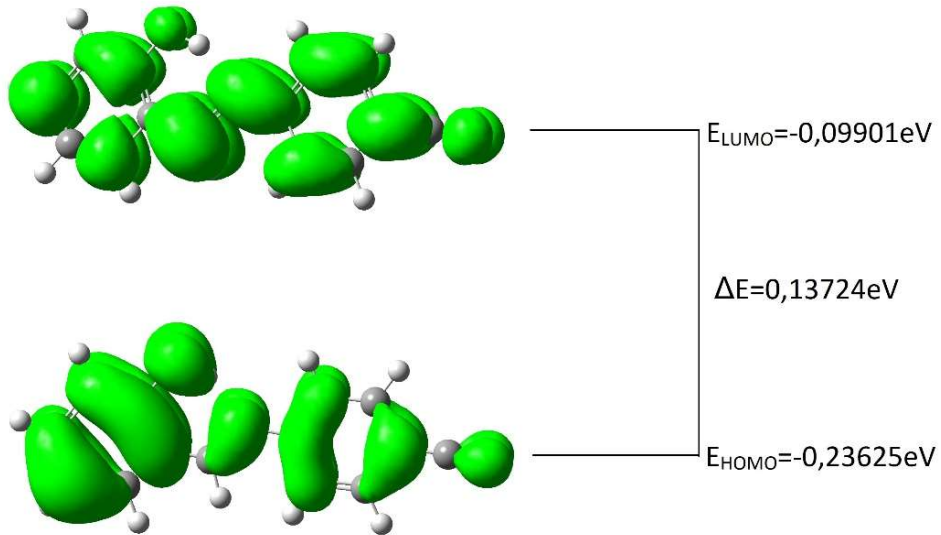
Şekil 6.2. L2'nin en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri



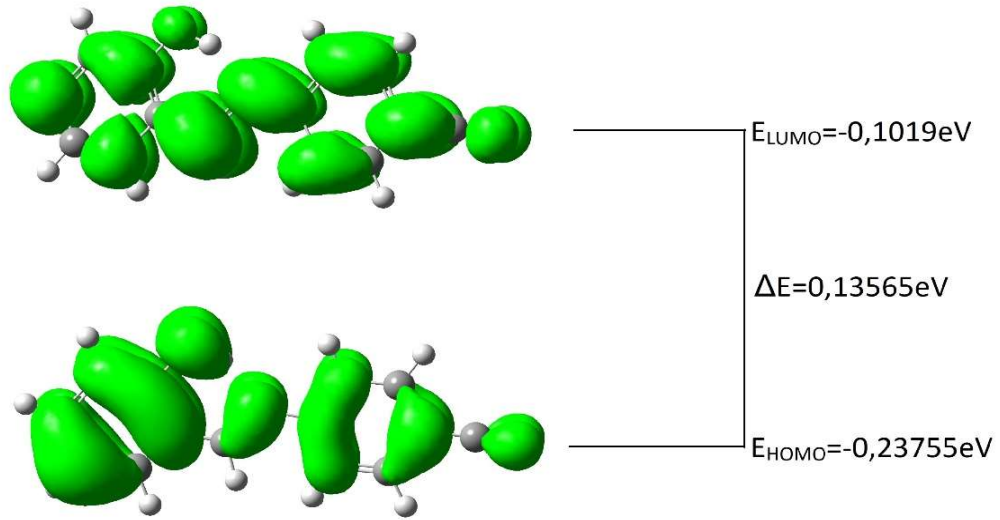
Şekil 6.3. L3'ün en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri



Şekil 6.4. L4'ün en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri

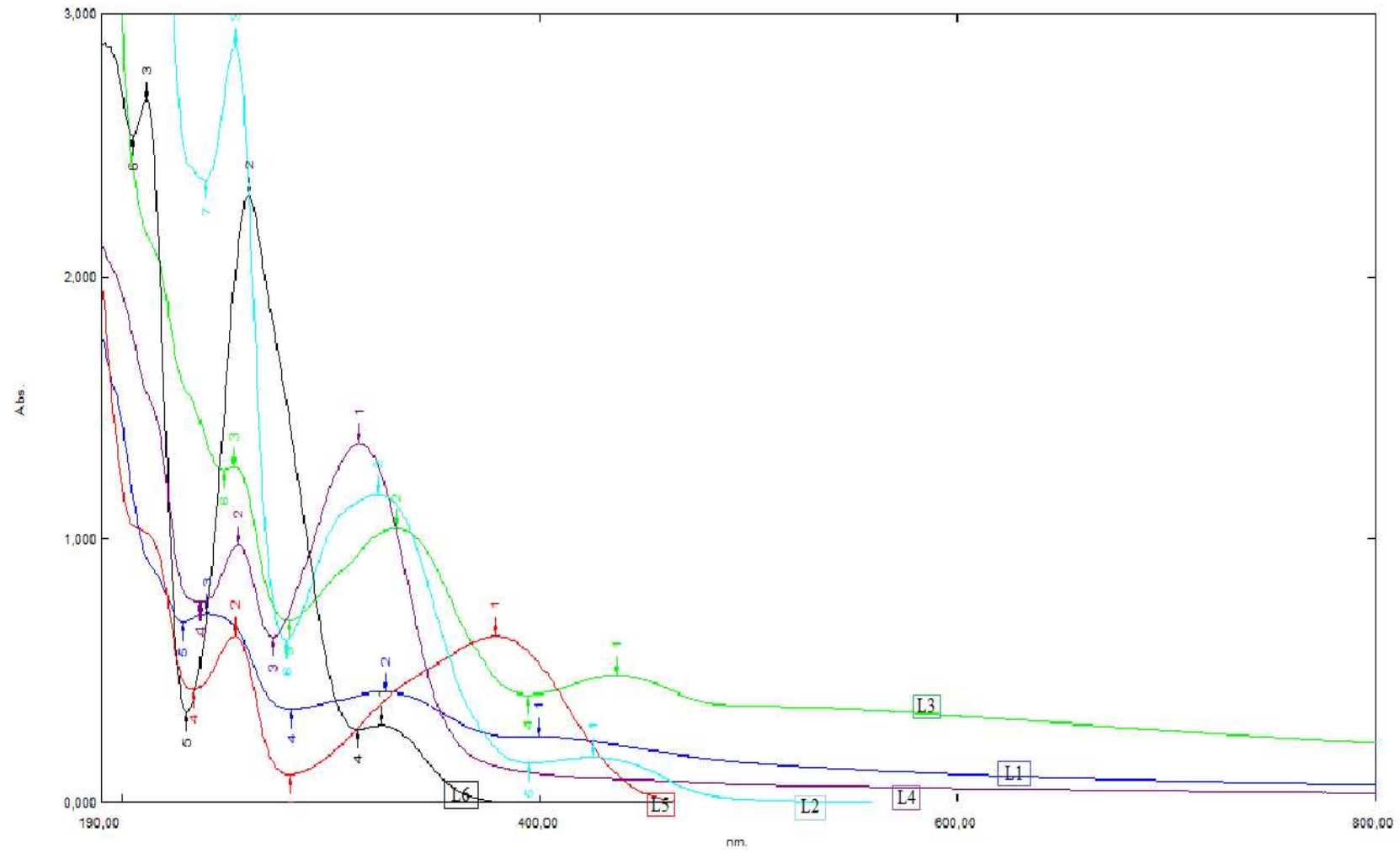


Şekil 6.5. L5'in en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri



Şekil 6.6. L6'nın en yüksek işgal edilmiş ve en düşük işgal edilmemiş orbitalleri

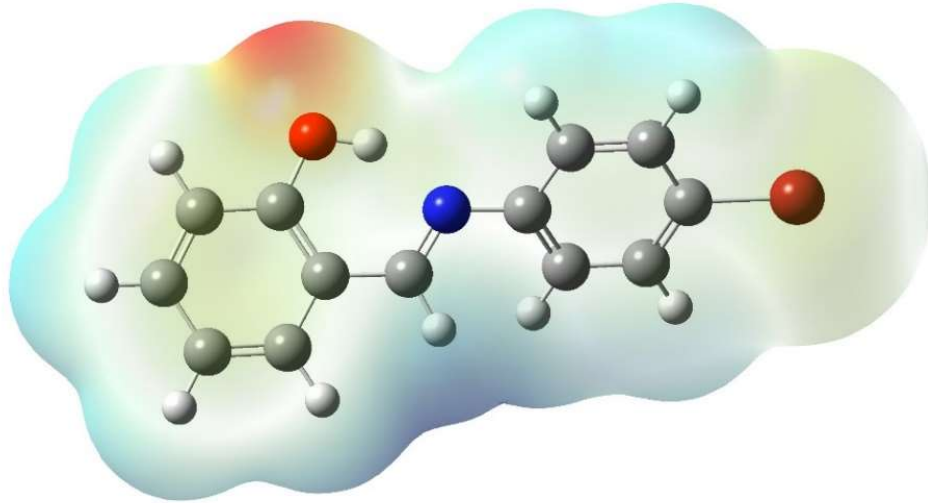
Schiff bazı molekülleri genellikle, 300-400 nm dalga boyuna karşılık gelen bandlarda azometin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri gözlenirken, fenil halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri daha yüksek enerjili olan 200-300 nm dalga boyu civarına denk gelen band aralığına karşılık gelir. Şekil 6.7.'de verilen, aromatik Schiff bazı türevlerine ait UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında alınmış, çözücü olarak ise saf su kullanılmıştır. Spektrum üzerinde L1 lacivert, L2 mavi, L3 yeşil, L4 mor, L5 kırmızı, L6 siyah renk ile temsil edilmektedir. Sentezlenen moleküllerin tümünde $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu görülürken, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yoğun bir şekilde aromatik halkalarda, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin ise C=N bağı üzerinde yoğunlaştığı, L1'de 326 nm, L2'de 322 nm, L3'de 330 nm, L4'de 314 nm, L5'de 380 nm, L6'da 324 nm dalga boylarında olduğu sonucuna varılmıştır.



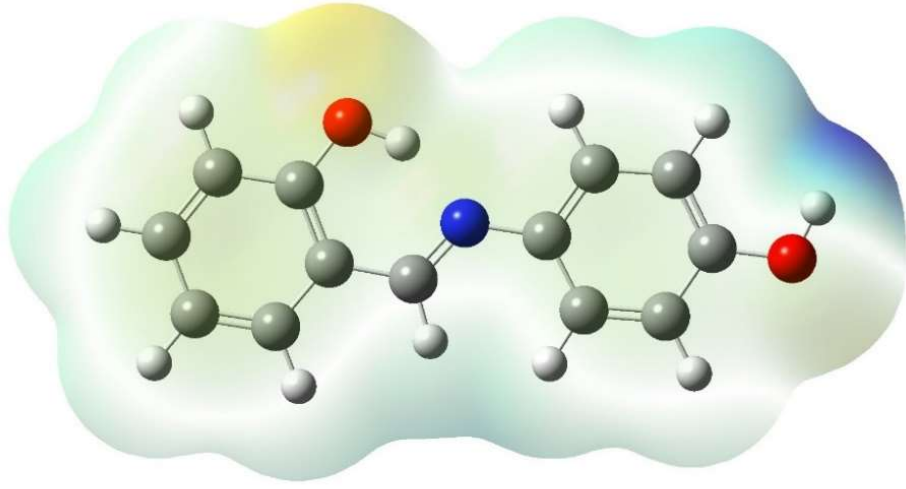
Şekil 6.7. Schiff bazı ligandlarına ait UV-Vis spektrumu

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları bir molekülün pozitif veya negatif reaktiflere karşı olan reaktivitesini değerlendirmenin, molekül içerisindeki hidrojen bağlarının, molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin anlaşılabilmesi için etkin olarak kullanılmaktadır. MEP yüzeylerine bakıldığında mavi renk ile temsil edilen negatif elektrostatik bölgeler nükleofilik merkezlerdir. Kırmızı renk ile temsil edilen pozitif elektrostatik bölgeler ise elektrofilik merkezlerdir. Bir başka deyişle, kırmızı bölgelerde elektron yoğunluğu mavi ile temsil edilen bölgelere kıyasla yüksektir.

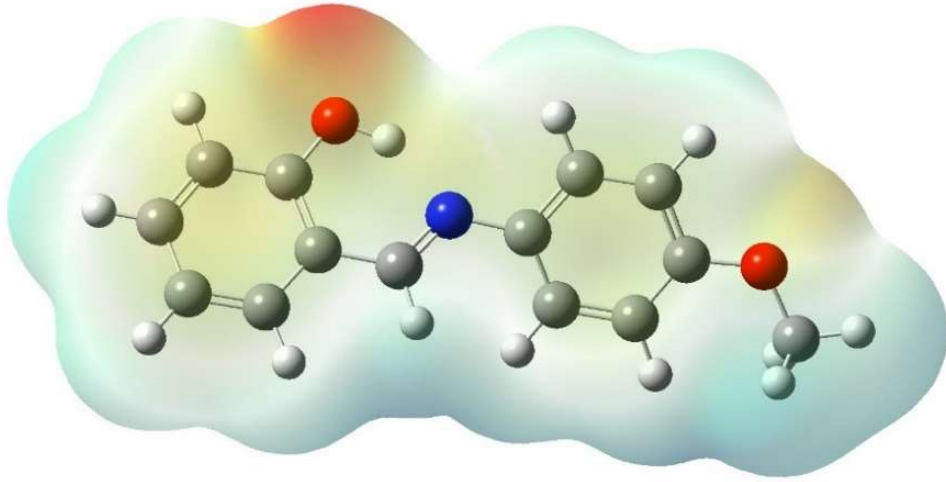
Aromatik Schiff bazı türevlerine ait moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, optimize yapılar üzerinden Gaussview programıyla DFT, B3LYP, 6-31G+(2d,p) yöntem ve baz setleri kullanılarak elde edilmiş olup her molekül için aşağıda sırası ile verilmiştir. (Şekil 6.8–6.13)



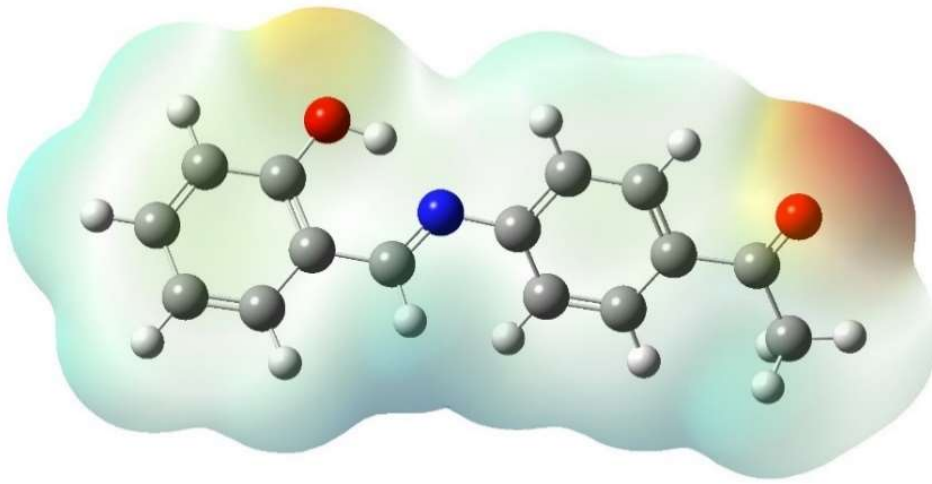
Şekil 6.8 *L1* 'e ait MEP haritası



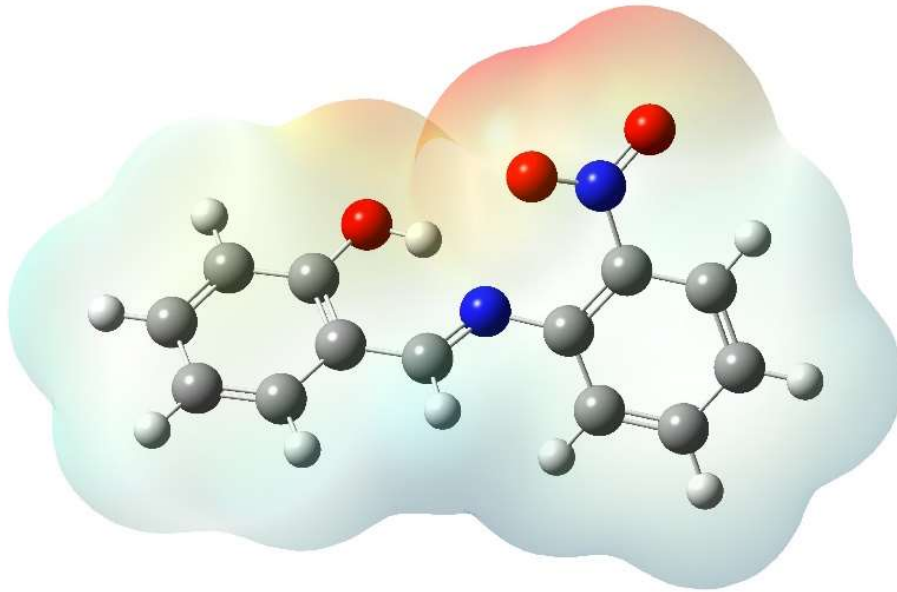
Şekil 6.9 L2'ye ait MEP haritası



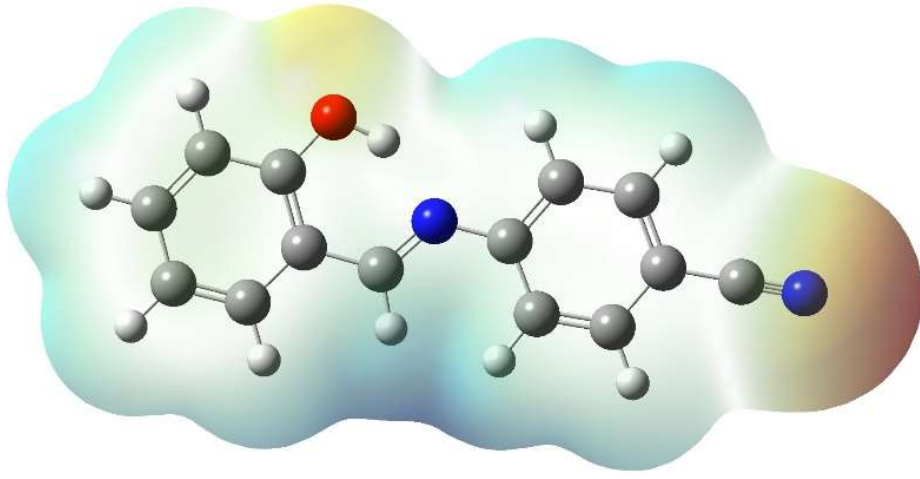
Şekil 6.10. L3'e ait MEP haritası



Şekil 6.11. *L4'e ait MEP haritası*



Şekil 6.12. *L5'e ait MEP haritası*



Şekil 6.13 *L6*'ya ait MEP haritası

7. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, aldehit olarak salisilaldehit, amin olarak ise sırası ile 4-bromoanilin, 4-aminofenol, 4-metoksianilin, 4- aminoasetofenon, 2-nitroanilin, 4-aminobenzonitrile kimyasal bileşikleri kullanılarak altı farklı aromatik Schiff bazı türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu moleküllerin yapıları IR, NMR, UV-Görünür bölge spektroskopik yöntemleri ve teorik hesaplamalar ile aydınlatılmıştır. Elde edilen bulgular sonucunda aromatik Schiff bazı türevlerinin başarı ile sentezlendiği sonucuna varılmıştır.

Moleküllerin modellemeleri yapıldıktan sonra gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyleri taraması sonucunda, her bir ligandın en kararlı hallerinin trans formunda olduğu görülmüştür. Ayrıca moleküler yapıların düzlemsel forma yakın olmaları, Schiff baz ligandlarının termokromik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Her bir moleküle ait moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelendiğinde pozitif potansiyel bölgesi hidrojen atomları çevresinde iken, negatif potansiyel bölgelerinin O ve N atomları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Moleküllerin dipol momentleri ise sırası ile 2.489539, 1.697036, 3.677294, 4.803789, 5.908157, 5.559358 debye olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen maddeler elektrokimyasal özelliğe sahip maddeler olarak gelecek çalışmalarda kullanılabilir. Ayrıca sentezlenen moleküller ligand olarak kullanıp çeşitli metal atomları ile kompleks bileşikleri sentezlenebilir. Sentezlenen aromatik Schiff bazı metal komplekslerin biyolojik aktiflikleri, manyetik ve iletkenlik özellikleri incelenebilir. İlaç, farmakoloji ve yarıiletken teknolojileri alanındaki kullanım potansiyelleri değerlendirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] “Hugo Schiff.” In the collection *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, fasc. 48, vol. 2. Berlin, 1916. Pages 1566–67.*
- [2] G.N. Ngubeni, J. Britton, J. Mack, E. New, I. Hancox, Marx Walker, et al. Spectroscopic and nonlinear optical properties of the four positional isomers of 4 α -(4-tert-butylphenoxy)phthalocyanine *J. Mater. Chem. C*, 2015,3, 10705-10714
- [3] H. Hou, Y. Wei, Y. Song, Y. Zhu, L. Li, Y. Fan Two novel two-dimensional double-sheet layered manganese(ii) coordination polymers: synthesis, crystal structures and third-order nonlinear optical properties *Inorg. Chem.*200241154068-4075
- [4] Labrunie A, Gorenflot J, Babics M, Aleveque O, Dabos-Seignon S, Balawi AH, Kan ZP, Wohlfahrt M, Levillain E, Hudhomme P, Beaujuge PM, Laquai F, Cabanetos C, Blanchard P. Triphenylamine-based push-pull sigma-C-60 dyad as photoactive molecular material for single-component organic solar cells: synthesis, characterizations, and photophysical properties. *Chem Mater* 2018;30:3474–85.
- [5] McGehee MD, Heeger AJ. Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers. *Adv Mater* 2000;12:1655–68.
- [6] K. Nakahara, J. Iriyama, S. Iwasa, M. Suguro, M. Satoh, E.J. Cairns High-rate capable organic radical cathodes for lithium rechargeable batteries *J. Power Sources*, 165 (2007), pp. 870-873
- [7] Vlad, A. et al. Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage. *Sci. Rep.* 4, 4315 (2015).
- [8] Zhang, J., Xu, L., Wong, W.-Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes *Coordination Chemistry Reviews*, 355, pp. 180-198. (2018)
- [9] A. A. Vereshchagin, P. S. Vlasov, A. S. Konev, P. Yang, G. A. Grechishnikova, O. V. Levin. Novel highly conductive cathode material based on stable-radical organic framework and polymerized nickel complex for electrochemical energy storage devices *Electrochim. Acta* 2019, 295, 1075– 1084.

- [10] A.M. Ajlouni, Q. Abu-Salem, Z.A. Taha, A.K. Hijazi, W.A. Momani Synthesis, characterization, biological activities and luminescent properties of lanthanide complexes with [2-thiophenecarboxylic acid, 2-(2-pyridinylmethylene)hydrazide] Schiff bases ligand *J. Rare Earth*, 34 (2016), pp. 986-993
- [11] M.T. Kaczmarek, M. Zabiszak, M. Nowak, R. Jastrzab Coord. Synthesis and Crystal Structure of a Polymeric Copper(II) Complex Derived from 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyde Oxime with Antibacterial Activities *Chem. Rev.*, 370 (2018), pp. 42-54
- [12] Elshaarawy, R. F. M., Mustafa, F. H. A., Sofy, A. R., Hmed, A. A., & Janiak, C. A new synthetic antifouling coatings integrated novel aminothiazole-functionalized ionic liquids motifs with enhanced antibacterial performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019 7(1), 102800.
- [13] R. Nair, A. Shah, S. Baluja, and S. Chanda, "Synthesis and antibacterial activity of some Schiff base complexes," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 71, no. 7, pp. 733–744, 2006.
- [14] Tüzün, B. Investigation of pyrazoly derivatives schiff base ligands and their metal complexes used as anti-cancer drug. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2019, 117663.
- [15] M. Gulcan, S. Özdemir, A. Dünder, E. Ispir, and M. Kurtoglu, "Mononuclear complexes based on pyrimidine ring azo schiff-base ligand: Synthesis, characterization, antioxidant, antibacterial, and thermal investigations," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 640, no. 8-9, pp. 1754–1762, 2014.
- [16] Sakthikumar, K., Dhavethu Raja, J., Vijay Solomon, R., & Sankarganesh, M. (2019). Density functional theory molecular modelling, DNA interactions, antioxidant, antimicrobial, anticancer and biothermodynamic studies of bioactive water soluble mixed ligand complexes. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 37(10), 2498–2514.

- [17] Elshaarawy, R. F. M., Mustafa, F. H. A., van Geelen, L., Abou-Taleb, A. E. A., Tadros, H. R. Z., Kalscheuer, R., & Janiak, C. (2017). Mining marine shell wastes for polyelectrolyte chitosan anti-biofoulants: Fabrication of high-performance economic and ecofriendly anti-biofouling coatings. *Carbohydrate Polymers*, 172, 352–364.
- [18] Elshaarawy, R. F. M., Mustafa, F. H. A., Sofy, A. R., Hmed, A. A., & Janiak, C. (2019). A new synthetic antifouling coatings integrated novel aminothiazole-functionalized ionic liquids motifs with enhanced antibacterial performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102800.
- [19] Chaitra, T. K., Mohana, K. N., Gurudatt, D. M., & Tandon, H. C. (2016). Inhibition activity of new thiazole hydrazones towards mild steel corrosion in acid media by thermodynamic, electrochemical and quantum chemical methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 521–531.
- [20] Berhanu, A. L., Gaurav, Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., & Kim, K. H. (2019). A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74–91.
- [21] Sigma-Aldrich Co., Salicylaldehyde. Retrieved on 2018-05-24.
- [22] M. Gomberg and W. E. Bachmann (1941). "*p*-Bromobiphenyl". *Organic Syntheses; Collective Volume, 1*, p. 113
- [23] Nomenclature of Organic Chemistry : IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013 (Blue Book). Cambridge: *The Royal Society of Chemistry*. 2014. p. 690.
- [24] Nomenclature of Organic Chemistry : IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013 (Blue Book). Cambridge: *The Royal Society of Chemistry*. 2014. p. 669
- [25] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 4'-Aminoacetophenone, CID=7468, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4'-Aminoacetophenone> (accessed on Oct. 31, 2019)

- [26] Gerald Booth (2007). "Nitro Compounds, Aromatic". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [27] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 4-Aminobenzonitrile, CID=13396, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Aminobenzonitrile> (accessed on Oct. 31, 2019)
- [28] Strack, Dieter (2001). "ChemOffice Ultra 2000". *Phytochemistry*. **57** (1): 144.
- [29] ChemAxon - Introducing a cheminformatics company & its software portfolio 1 Dec 2018. Retrieved 24 April 2019.
- [30] Gaussian 09, Revision B.01. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [31] Dennington RD, Keith TA, Millam JM, GaussView 5.0.8, Gaussian Inc., Wallingford CT 2008.
- [32] Jamróz, M.H. Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 Program, Warsaw, 2004.
- [33] Jamróz MH. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): Scopes and limitations. *Spectrochimica Acta Part A* 2013: 114; 220-230.

- [34] Tanak, H., Açar, A. and Büyükgüngör, O. (2012). Quantum-chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies of (E)-2-[(2-Bromophenyl)iminomethyl]-4-trifluoromethoxyphenol. *Spectrochimica Acta Part A*, 87, 15-24.
- [35] Allen, F.H., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen, A.G. and Taylor, R. (2004). Typical interatomic distances: organic compounds. International Tables for *Crystallography*, Vol. C, (Editör: E. Prince), 3. baskı, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 790-811.
- [35] Antonov L (2013). Tautomerism: Methods and Theories (1st ed.)
- [36] Freedman, Harold, H., 1961. "Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen". *J Am Chem Soc.* 83, 2900-2905.
- [37] Fiarowski, A., Glowiak, T., Koll, A., 1999. "Strengthening of the intramolecular O-H...N hydrogen bonds in Schiff bases as a result of steric repulsion". *J Mol Struct.* 484, 75-89.
- [38] Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J., Flavian, S., 1964. Topochemistry. Part VI. Experiments on Photochromy and Thermochromy of Crystalline Anils of Salicylaldehydes *Journal of Chemical Society*, 2041-2051.
- [39] Hadjoudis, E., Photochromic and thermochromic anils., *Mol. Eng.*, 5(4) (1995) 301-337.
- [40] Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*, 43 (1987) 1345-1360.
- [41] Busch, D. H. 1967. *Helv. Chim. Acta*, 171.
- [42] Wasiak, W. Urmaniak, W. 1997. , *Journal of Chromotography A*, 757, 137-143.
- [43] Waśkiewicz, S., Zenkner, K., Langer, E., Lenartowicz, M. & Gajlewicz, I. Organic coatings based on new Schiff base epoxy resins. *Prog. Org. Coatings* (2013).

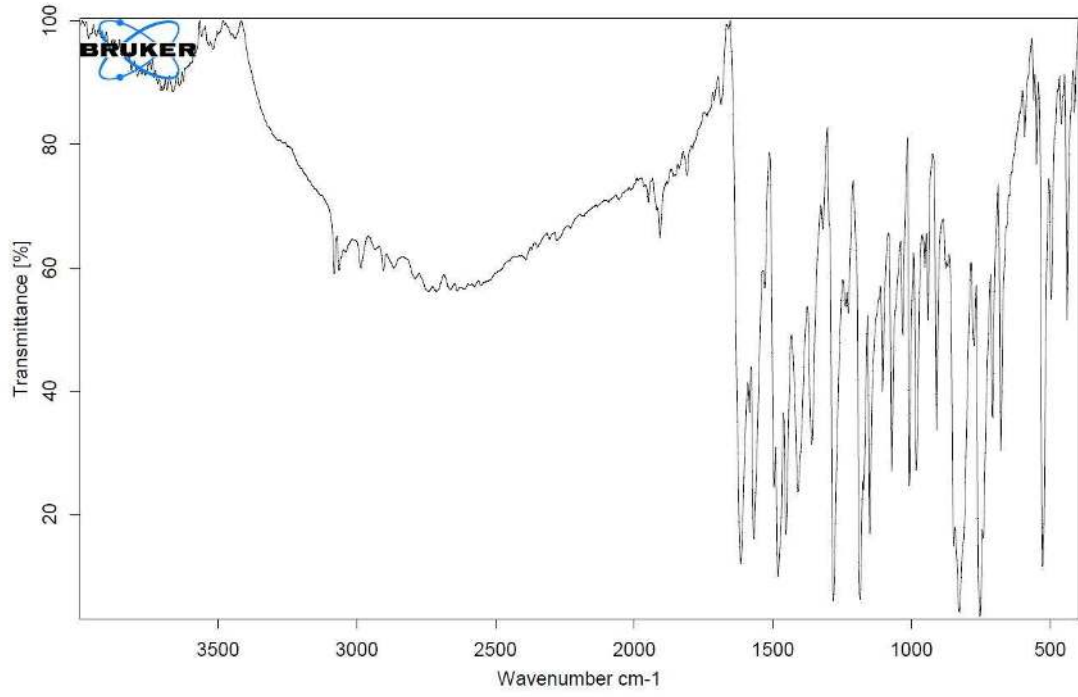
- [44] Wahba, O. A. G., Hassan, A. M., Naser, A. M. & Hanafi, A. M. G. Green synthesis and spectroscopic studies of some complexes compounds as pigments and their applications in paints. *Pigment Resin Technol.* 46, 286–295 (2017).
- [45] Kumawat, L. K., Mergu, N., Singh, A. K. & Gupta, V. K. A novel optical sensor for copper ions based on phthalocyanine tetrasulfonic acid. *Sensors Actuators, B Chem.* (2015).
- [46] Zhang, J., Xu, L. & Wong, W. Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coordination Chemistry Reviews* (2018).
- [47] Fukagawa, H. *et al.* Universal Strategy for Efficient Electron Injection into Organic Semiconductors Utilizing Hydrogen Bonds. *Adv. Mater.* 1904201, 1904201 (2019).
- [48] Brielle, Esther S.; Arkin, Isaiah T. (2018). "Site-Specific Hydrogen Exchange in a Membrane Environment Analyzed by Infrared Spectroscopy". *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 9 (14): 4059–4065
- [49] Ingle, J.D., Spectrochemical Analysis, *Pretice Hall, New Jersey, USA* (1988)
- [50] Stuart, B., Modern İnfrared Spectrosopy, *John Wiley and Sons, Chichester, UK* (1996)
- [51] Smith, B.C., Fundamentals of Fourier Transform İnfrared Spectroscopy, *CRC Pres, Boca Raton, USA* (1996)
- [52] M. Türkay Aytekin Aydın, Hofmann-CBA-tipi bazı konak ve konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopik ve gravimetrik yöntem ile incelenmesi. *Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı* (2005)
- [53] Wilson, E.B., Molecular Vibrations, *McGraw-Hill, New York, USA* (1955)
- [54] Banwell, C.N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, *McGraw-Hill, London, UK* (1983)
- [55] Nakamoto, K., İnfrared and Raman Spectra of İnorganic and Coordination Compounds Part B, *John Wiley and Sons, New York, USA* (1997)

- [56] Paudler, William. Nuclear Magnetic Resonance. *Boston: Allyn and Bacon Chemistry Series. pp. 9–11. (1974)*
- [57] L. M. Jackman and S. Sternhell Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. *Elsevier Ltd. Pages 385-440. (1969)*
- [58] Lowe, J. P., 1993. Quantum Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, 713s, USA.
- [59] Atkins, P. W., Friedman, R. S., 1997. Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., *Oxford University Press Inc., 276s, New York.*
- [60] Young, D. C., 2001. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. John Wiley & Sons, Inc. 370s, New York.
- [61] Sakthikumar, K., Dhaweethu Raja, J., Vijay Solomon, R. & Sankarganesh, M. Density functional theory molecular modelling, DNA interactions, antioxidant, antimicrobial, anticancer and biothermodynamic studies of bioactive water soluble mixed ligand complexes. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **37**, 2498–2514 (2019).
- [62] Ermiş, E., Durmuş, K., Aygüzer, Ö. U., Berber, H. & Güllü, M. A new 2,2'-oxydianiline derivative symmetrical azomethine compound containing thiophene units: Synthesis, spectroscopic characterization (UV–Vis, FTIR, ¹H and ¹³C NMR) and DFT calculations. *J. Mol. Struct.* (2018).
- [63] Sıdır, İ., Sıdır, Y. G., Berber, H. & Demiray, F. Electronic structure and optical properties of Schiff base hydrazone derivatives by solution technique for optoelectronic devices: Synthesis, experiment and quantum chemical investigation. *J. Mol. Struct.* (2019).
- [64] Wang, Y., Yu, Z., Sun, Y., Wang, Y. & Lu, L. Synthesis, vibrational spectral and nonlinear optical studies of N-(4-hydroxy-phenyl)-2-hydroxybenzaldehyde-imine: A combined experimental and theoretical investigation. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **79**, 1475–1482 (2011).
- [65] H. Tanak, A.A. Ağar, O. Büyükgüngör. Experimental (XRD, FT-IR and UV–Vis) and theoretical modeling studies of Schiff base (E)-N'-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-2-phenoxyaniline *Spectrochim. Acta Part A*, **118** (2014), pp. 672-682

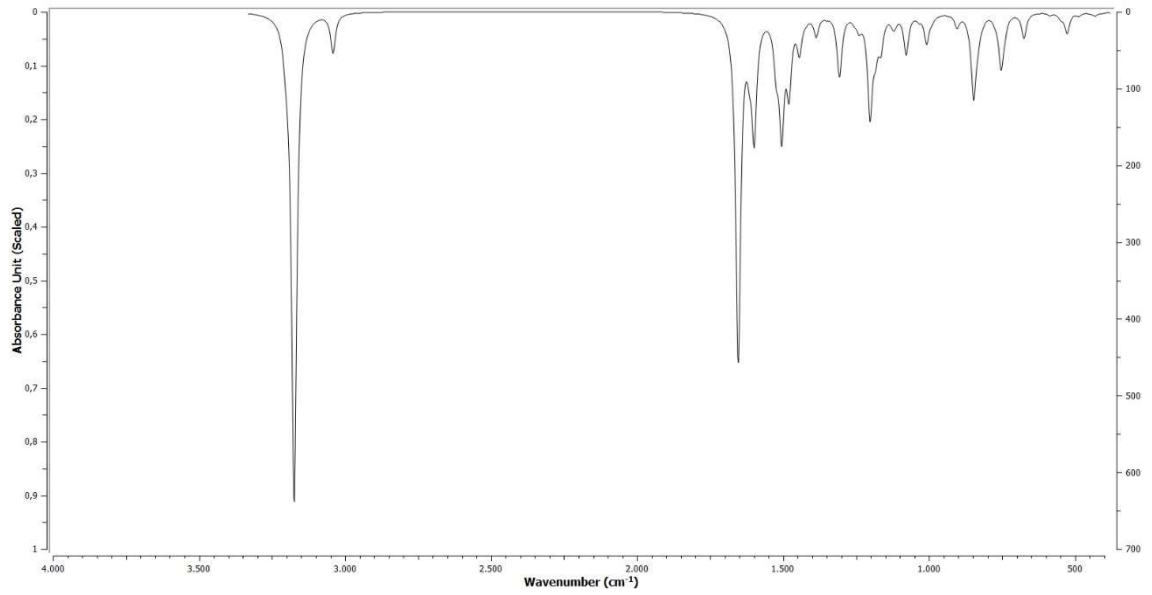
- [66] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa Experimental and theoretical study of a novel synthesized thiophene compound *J. Mol. Struct.*, 1137 (2017), pp. 50-59
- [67] Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136: B864-B871.
- [68] Becke, A. D., 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5660.
- [69] Foresman, J. B., Frisch, A. E., 1996, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 305s, USA.
- [70] Comba, P., Hambley, T. W., 1995. Molecular modelling of inorganic compounds. VCH, 326s, Weinheim, Germany, 14-26.
- [71] N.B. Teran, G.S. He, A. Baev, Y.R. Shi, M.T. Swihart, P.N. Prasad, et al. Twisted thiophene-based chromophores with enhanced intramolecular charge transfer for cooperative amplification of third-order optical nonlinearity.
- [72] Sundaraganesan N, Ilakiamani S, Salem H, Wojciechowski PM, Michalska D. FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochim. Acta A* 2005: 61; 2995-3001.
- [73] <https://spectrabase.com/spectrum/9UVSUhBxnJq>
- [74] <https://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR000017.PDF>
- [75] Mohammed Imadadulla, K.H. Shivaprasad, M.K. Amshumali, Koodlur Sannegowda Lokes C.P. Keshavananda Prabhu, Nemakal Manjunatha, Aralekallu Shambhulinga, Synthesis and characterization of novel imine substituted phthalocyanine for sensing of l-cysteine *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 834, 1 February 2019, Pages 130-137
- [76] Y. Wang, Z. Yu, Y. Sun, Y. Wang, L. Lu *Spectrochim. Acta A*, 79 (2011), pp. 1475-1482
- [77] S. Panigrahi, P.K. Misra The effect of solvent on electronic absorption bands of some Benzylideneanilines *J. Mol. Liq.*, 224 (2016), pp. 53-61

- [78] Ayoub Kanaani, Davood Ajloo, Hamzeh Kiyani, Hasan Ghasemian, Mohammad Vakili & Mina Feizabadi Molecular structure, spectroscopic investigations and computational study on the potential molecular switch of (E)-1-(4-(2 hydroxybenzylideneamino)phenyl)ethanone May 2016 *Molecular Physics* 114(13):1-17
- [79] Türkay Aytekin, Dilek Elmalı, Halil Berber, Filiz Şişman *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering* 2016 - Volume: 17 Number: 2
- [80] <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrumtable.html#ir-table-by-compound>
- [81] <https://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR007115.PDF>
- [82] https://spectrabase.com/spectrum/CdYlhxeEHM?a=SPECTRUM_CdYlhxeEHM
- [83] https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_99-92-3_IR1.htm
- [84] <https://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR008548.PDF>
- [85] <https://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR001201.PDF>
- [86] Zaręba, P., Jaśkowska, J., Czekaj, I. & Satała, G. Design, synthesis and molecular modelling of new bulky Fananserine derivatives with altered pharmacological profile as potential antidepressants. *Bioorganic Med. Chem.* (2019).
- [87] Ancin, N. A., Öztaş, S. G., Küçükterzi, Ö. & Öztaş, N. A. Theoretical investigation of N-trans-cinnamylidene-m-toluidine by DFT method and molecular docking studies. *J. Mol. Struct.* (2019).

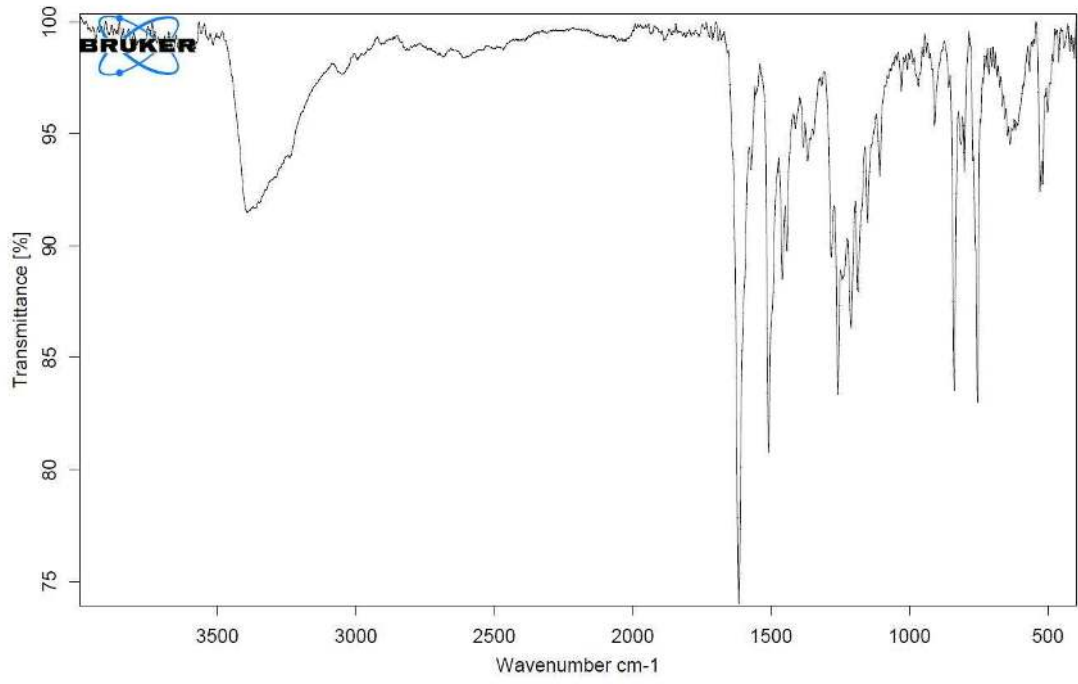
EKLER



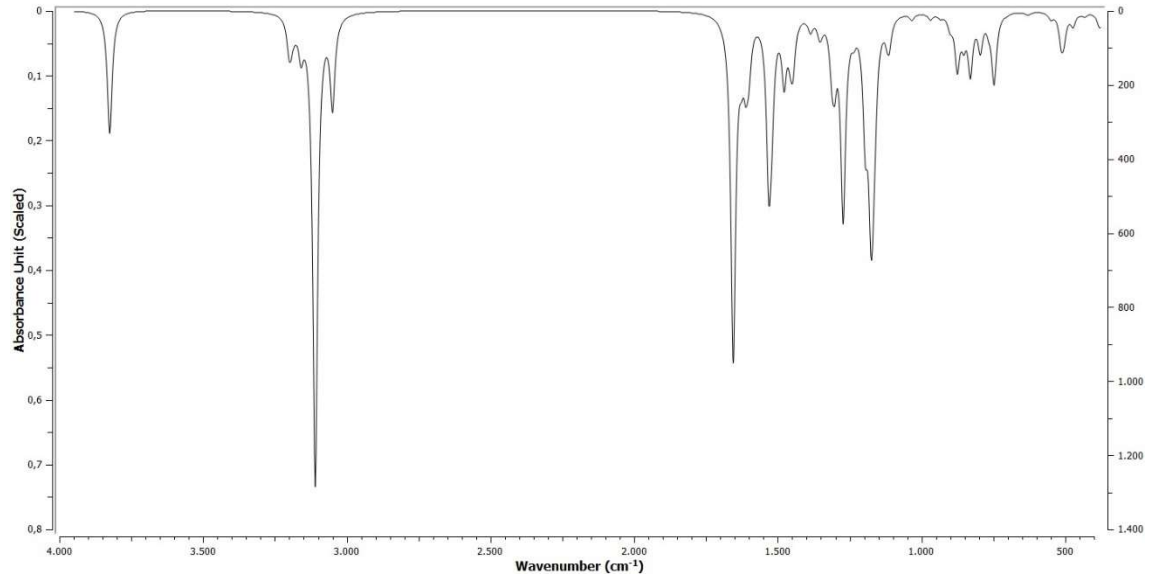
Ek 1. L1'in deneysel IR spektrumu



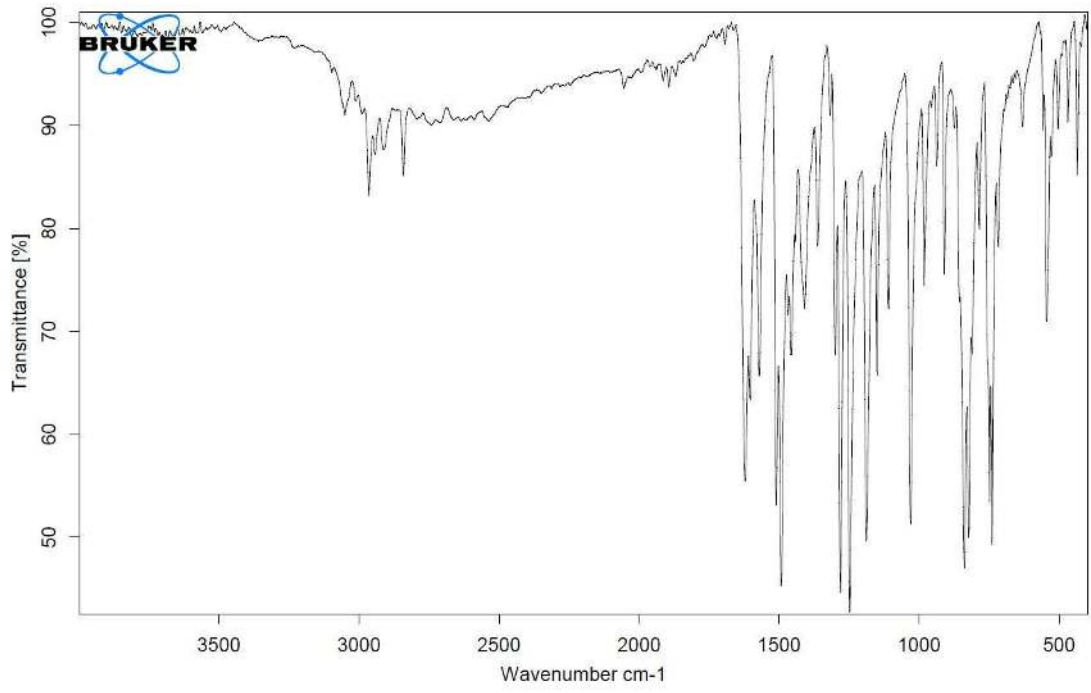
Ek 2. L1'in teorik IR spektrumu



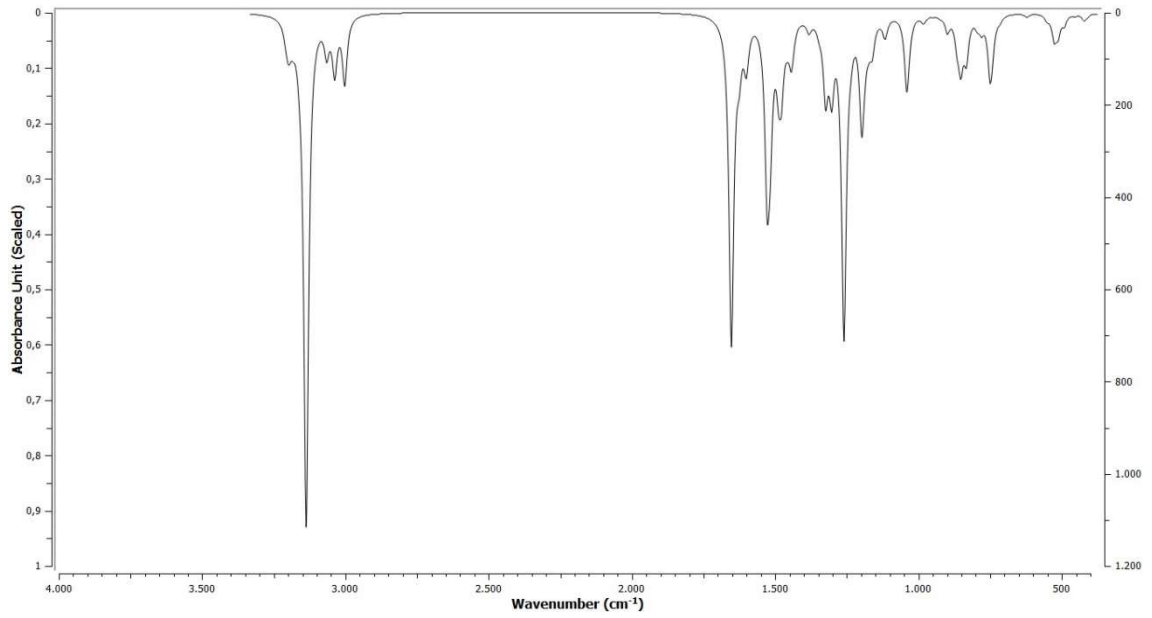
Ek 3. *L2'nin deneysel IR spektrumu*



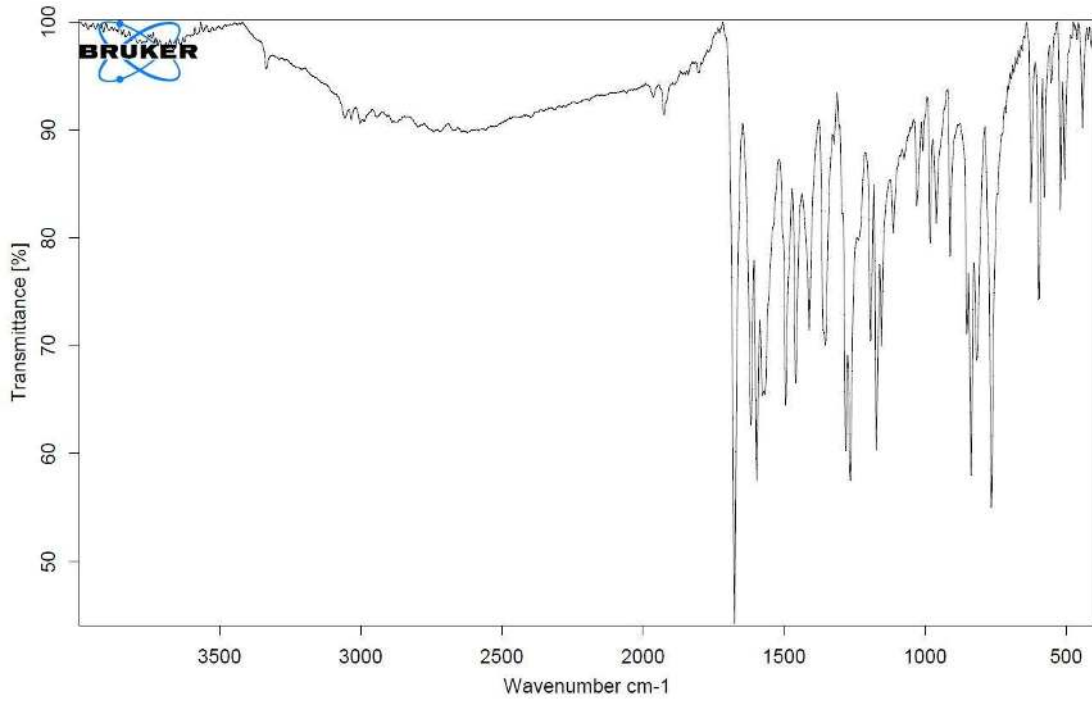
Ek 4. *L2'nin teorik IR spektrumu*



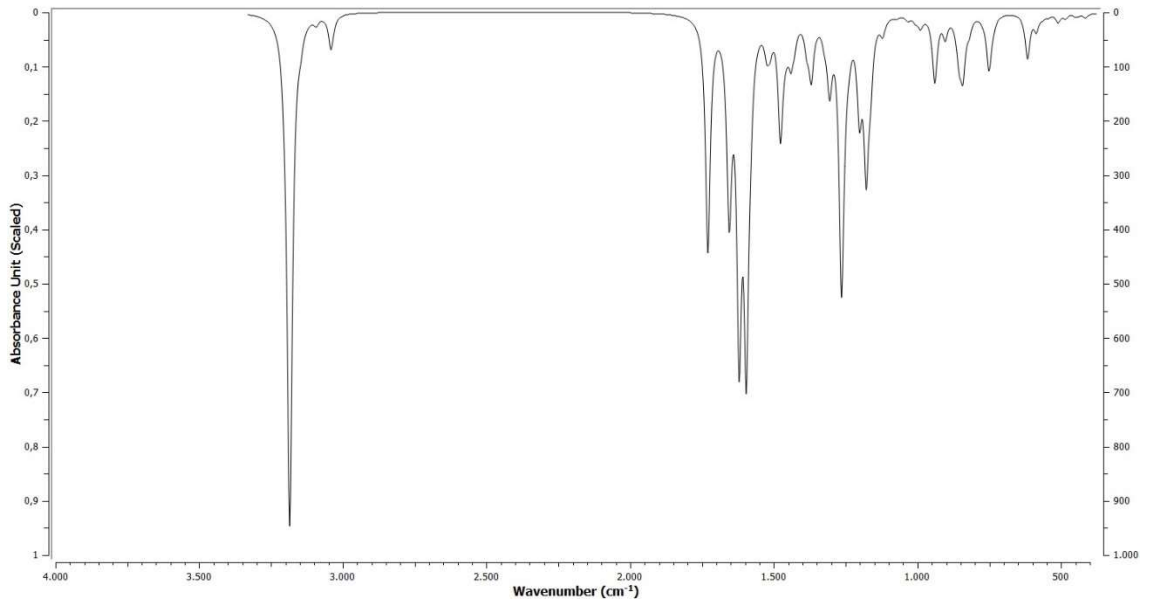
Ek 5. *L3'ün deneysel IR spektrumu*



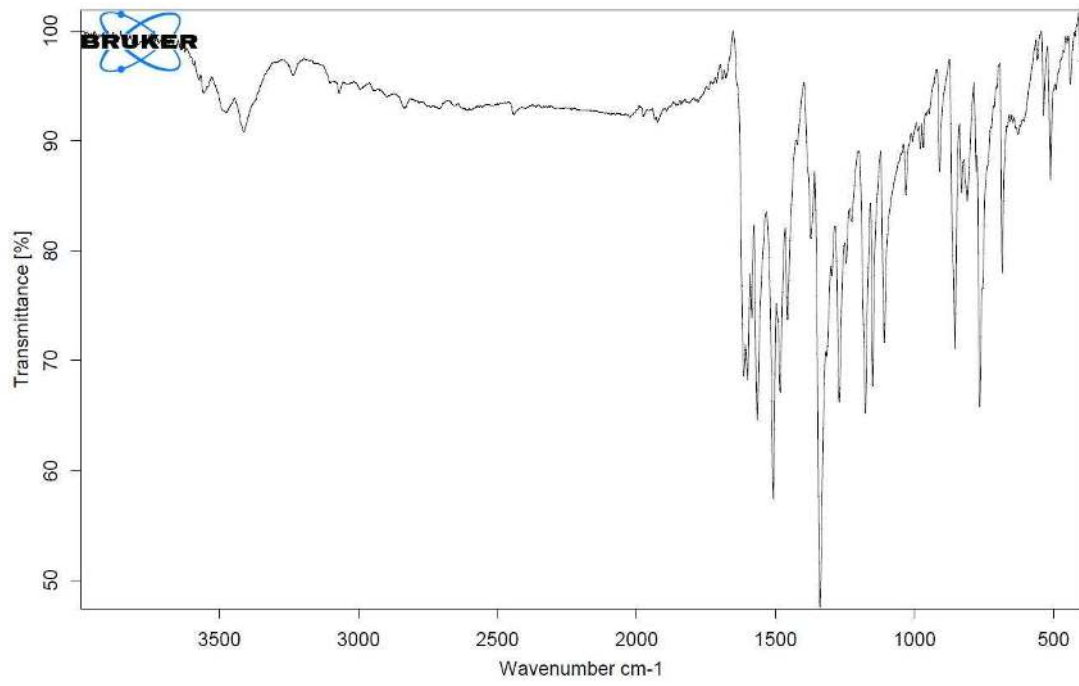
Ek 6. *L3'ün teorik IR spektrumu*



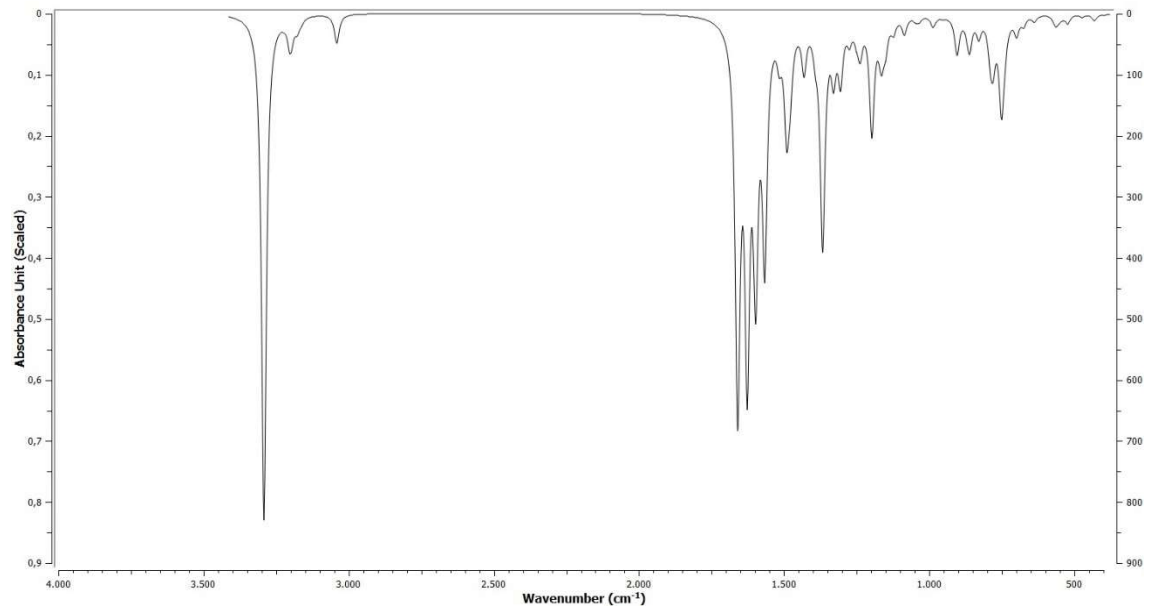
Ek 7. *L4'ün deneysel IR spektrumu*



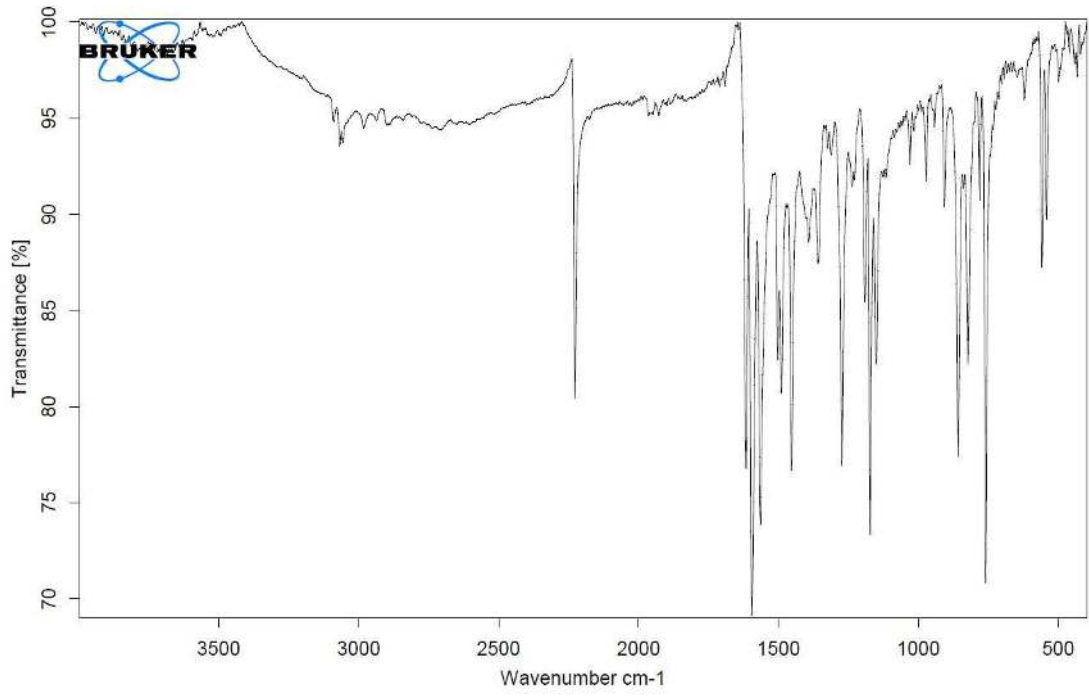
Ek 8. *L4'ün teorik IR spektrumu*



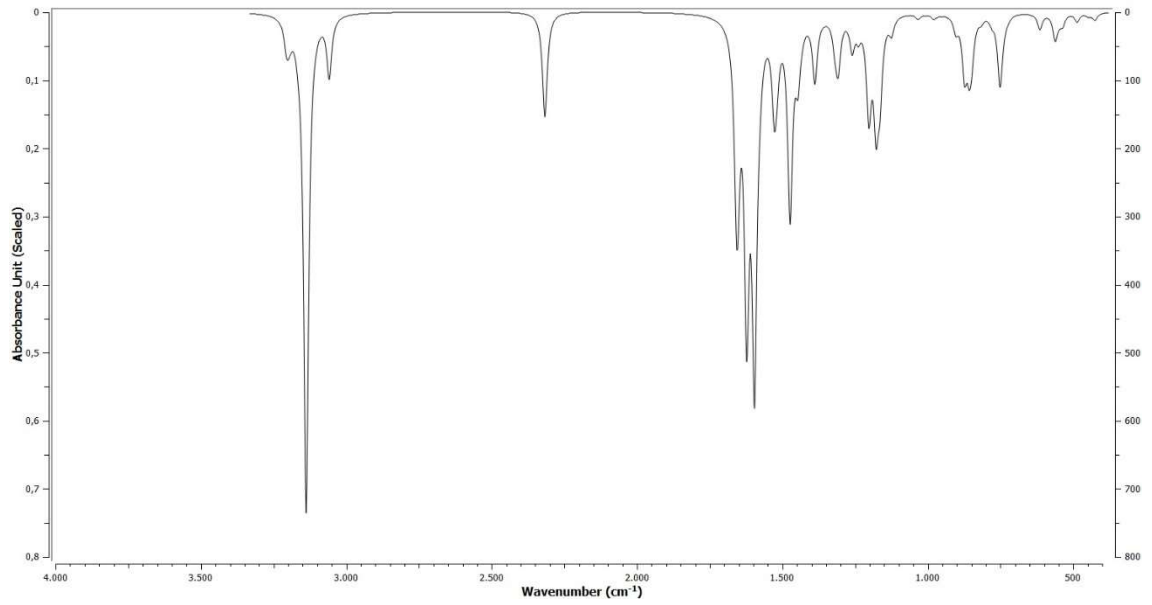
Ek 9. *L5'in deneysel IR spektrumu*



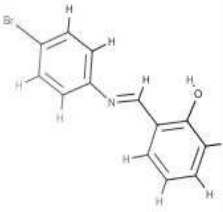
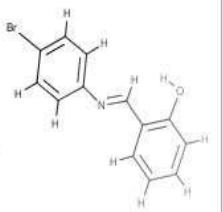
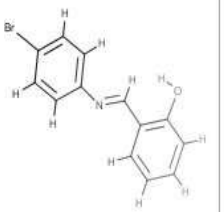
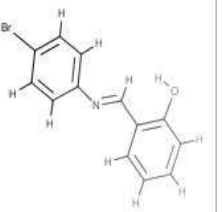
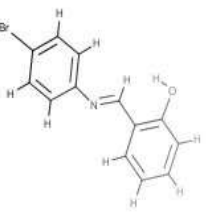
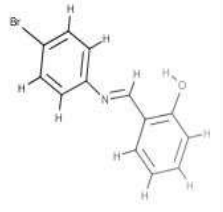
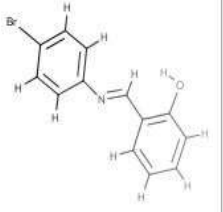
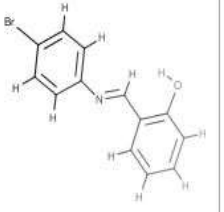
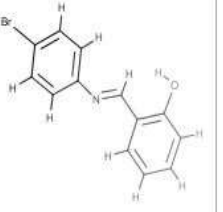
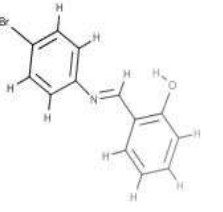
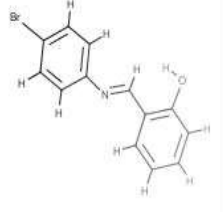
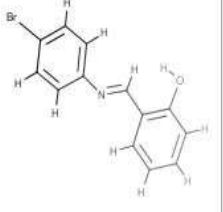
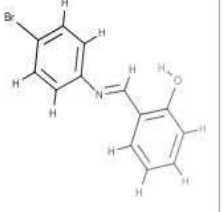
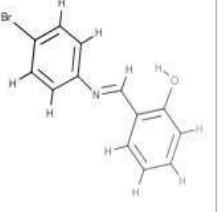
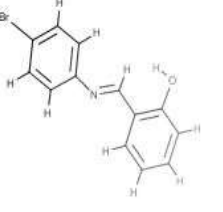
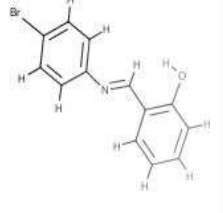
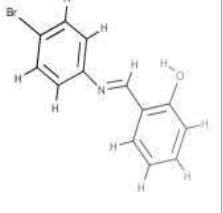
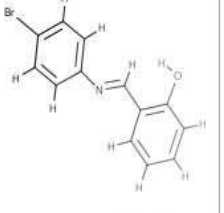
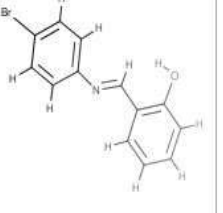
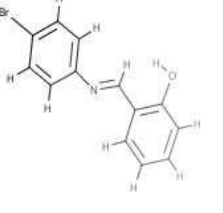
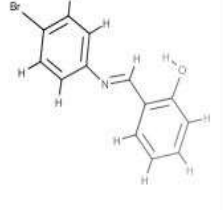
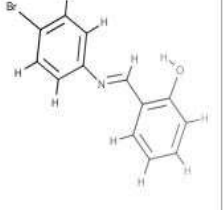
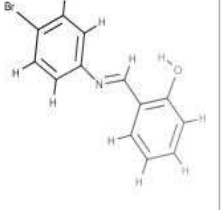
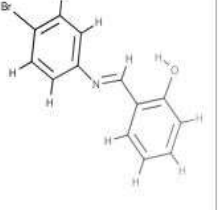
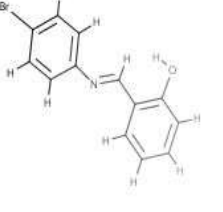
Ek 10. *L5'in teorik IR spektrumu*



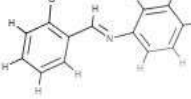
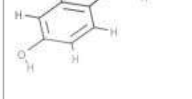
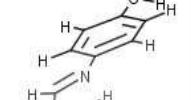
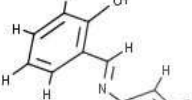
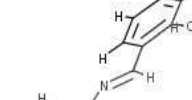
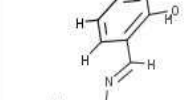
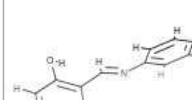
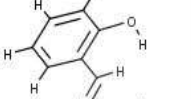
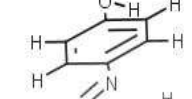
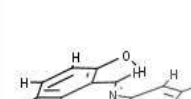
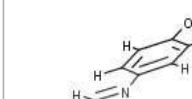
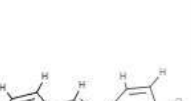
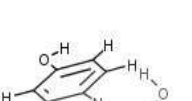
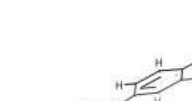
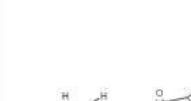
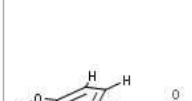
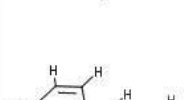
Ek 9. *L6'nin deneysel IR spektrumu*



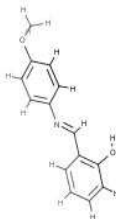
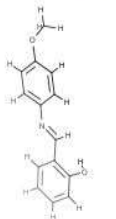
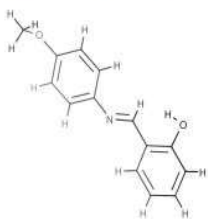
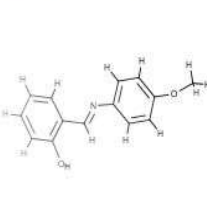
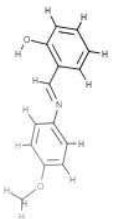
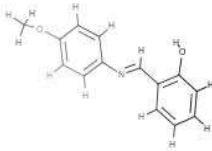
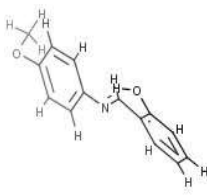
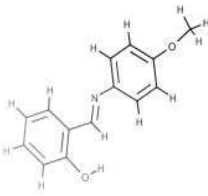
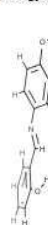
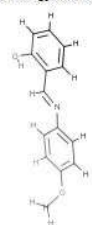
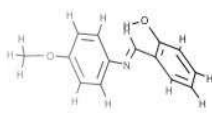
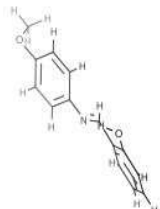
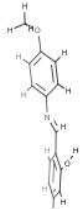
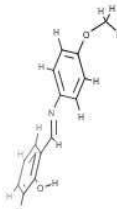
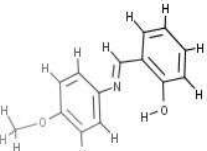
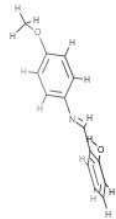
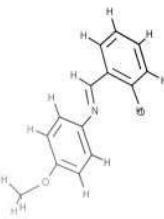
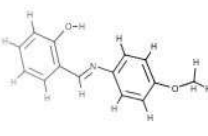
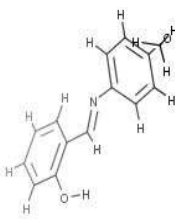
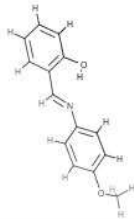
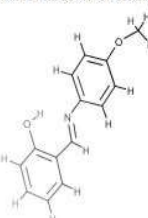
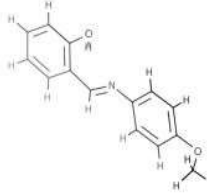
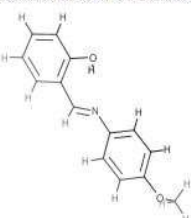
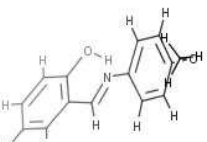
Ek 10. *L6'nin teorik IR spektrumu*

Conf: 1 Energy: 36.87 kcal/mol	Conf: 2 Energy: 37.24 kcal/mol	Conf: 3 Energy: 37.43 kcal/mol	Conf: 4 Energy: 37.43 kcal/mol	Conf: 5 Energy: 37.48 kcal/mol
				
Conf: 6 Energy: 37.74 kcal/mol	Conf: 7 Energy: 37.75 kcal/mol	Conf: 8 Energy: 37.77 kcal/mol	Conf: 9 Energy: 37.8 kcal/mol	Conf: 10 Energy: 37.8 kcal/mol
				
Conf: 11 Energy: 37.83 kcal/mol	Conf: 12 Energy: 37.84 kcal/mol	Conf: 13 Energy: 37.85 kcal/mol	Conf: 14 Energy: 37.93 kcal/mol	Conf: 15 Energy: 37.93 kcal/mol
				
Conf: 16 Energy: 38.0 kcal/mol	Conf: 17 Energy: 38.03 kcal/mol	Conf: 18 Energy: 38.12 kcal/mol	Conf: 19 Energy: 38.13 kcal/mol	Conf: 20 Energy: 38.15 kcal/mol
				
Conf: 21 Energy: 38.3 kcal/mol	Conf: 22 Energy: 38.39 kcal/mol	Conf: 23 Energy: 38.62 kcal/mol	Conf: 24 Energy: 38.67 kcal/mol	Conf: 25 Energy: 38.86 kcal/mol
				

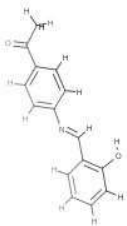
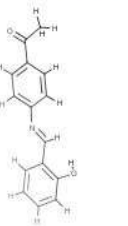
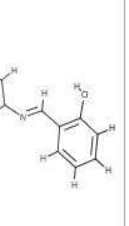
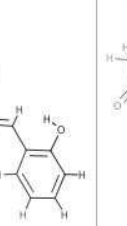
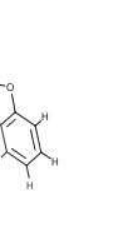
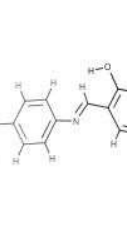
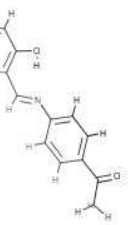
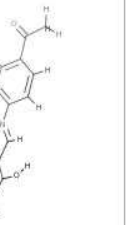
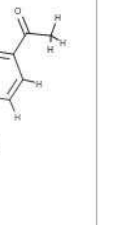
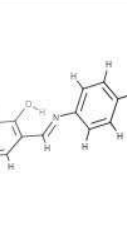
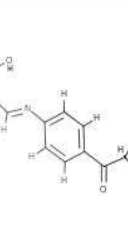
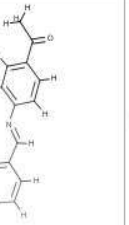
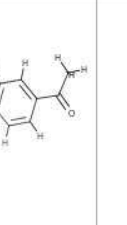
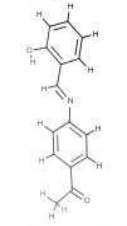
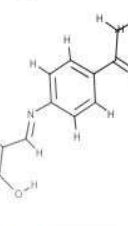
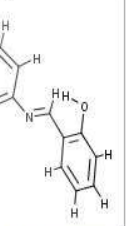
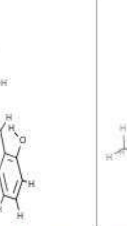
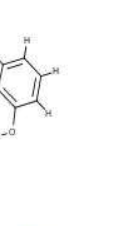
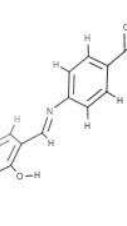
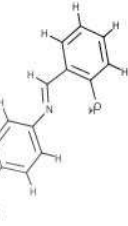
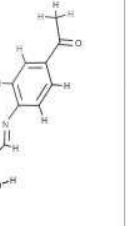
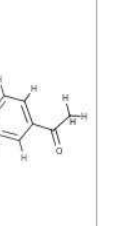
Ek 11. *L1* 'in farklı konformasyonları ve enerji değerleri

Conf: 1 Energy: 38.26 kcal/mol	Conf: 2 Energy: 38.26 kcal/mol	Conf: 3 Energy: 38.29 kcal/mol	Conf: 4 Energy: 38.29 kcal/mol	Conf: 5 Energy: 38.6 kcal/mol
				
Conf: 6 Energy: 38.6 kcal/mol	Conf: 7 Energy: 38.6 kcal/mol	Conf: 8 Energy: 38.75 kcal/mol	Conf: 9 Energy: 38.77 kcal/mol	Conf: 10 Energy: 38.78 kcal/mol
				
Conf: 11 Energy: 38.8 kcal/mol	Conf: 12 Energy: 38.8 kcal/mol	Conf: 13 Energy: 38.83 kcal/mol	Conf: 14 Energy: 38.83 kcal/mol	Conf: 15 Energy: 38.85 kcal/mol
				
Conf: 16 Energy: 38.92 kcal/mol	Conf: 17 Energy: 38.92 kcal/mol	Conf: 18 Energy: 39.03 kcal/mol	Conf: 19 Energy: 39.03 kcal/mol	Conf: 20 Energy: 39.03 kcal/mol
				
Conf: 21 Energy: 39.03 kcal/mol	Conf: 22 Energy: 39.16 kcal/mol	Conf: 23 Energy: 39.24 kcal/mol	Conf: 24 Energy: 39.24 kcal/mol	Conf: 25 Energy: 39.39 kcal/mol
				

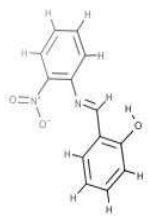
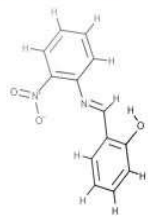
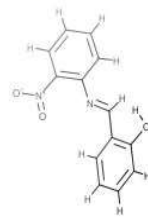
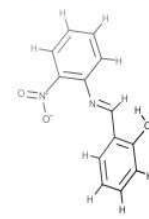
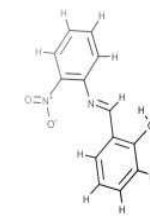
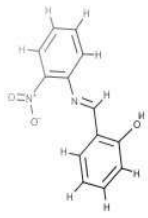
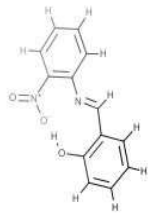
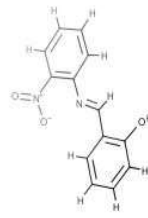
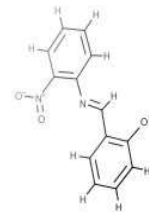
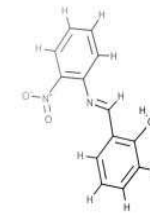
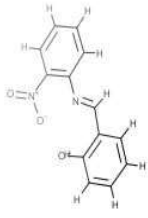
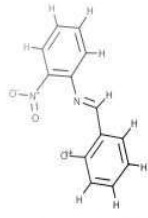
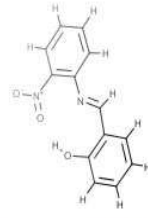
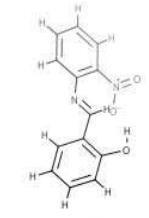
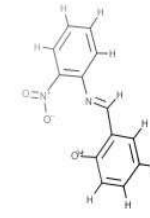
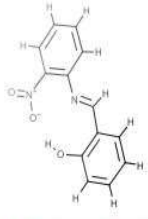
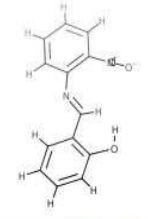
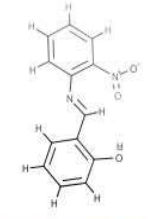
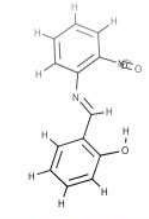
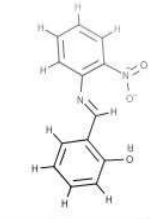
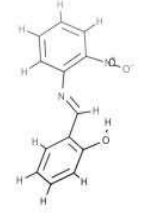
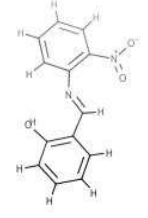
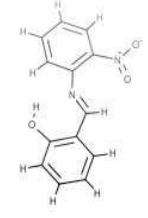
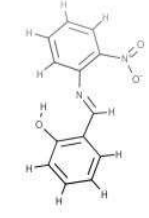
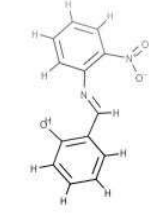
Ek 12. L2'nin farklı konformasyonları ve enerji değerleri

Conf: 1 Energy: 43.32 kcal/mol	Conf: 2 Energy: 43.38 kcal/mol	Conf: 3 Energy: 43.38 kcal/mol	Conf: 4 Energy: 43.52 kcal/mol	Conf: 5 Energy: 43.53 kcal/mol
				
Conf: 6 Energy: 43.56 kcal/mol	Conf: 7 Energy: 43.57 kcal/mol	Conf: 8 Energy: 43.58 kcal/mol	Conf: 9 Energy: 43.68 kcal/mol	Conf: 10 Energy: 43.79 kcal/mol
				
Conf: 11 Energy: 43.79 kcal/mol	Conf: 12 Energy: 43.83 kcal/mol	Conf: 13 Energy: 43.98 kcal/mol	Conf: 14 Energy: 44.14 kcal/mol	Conf: 15 Energy: 44.18 kcal/mol
				
Conf: 16 Energy: 44.2 kcal/mol	Conf: 17 Energy: 44.24 kcal/mol	Conf: 18 Energy: 44.31 kcal/mol	Conf: 19 Energy: 44.44 kcal/mol	Conf: 20 Energy: 44.45 kcal/mol
				
Conf: 21 Energy: 44.49 kcal/mol	Conf: 22 Energy: 44.5 kcal/mol	Conf: 23 Energy: 44.53 kcal/mol	Conf: 24 Energy: 44.61 kcal/mol	Conf: 25 Energy: 45.28 kcal/mol
				

Ek 13. L3 'ün farklı konformasyonları ve enerji değerleri

Conf: 1 Energy: 45.46 kcal/mol	Conf: 2 Energy: 45.48 kcal/mol	Conf: 3 Energy: 45.53 kcal/mol	Conf: 4 Energy: 45.53 kcal/mol	Conf: 5 Energy: 45.8 kcal/mol
				
Conf: 6 Energy: 45.88 kcal/mol	Conf: 7 Energy: 46.02 kcal/mol	Conf: 8 Energy: 46.05 kcal/mol	Conf: 9 Energy: 46.14 kcal/mol	Conf: 10 Energy: 46.2 kcal/mol
				
Conf: 11 Energy: 46.51 kcal/mol	Conf: 12 Energy: 47.07 kcal/mol	Conf: 13 Energy: 47.29 kcal/mol	Conf: 14 Energy: 47.7 kcal/mol	Conf: 15 Energy: 47.79 kcal/mol
				
Conf: 16 Energy: 47.81 kcal/mol	Conf: 17 Energy: 47.89 kcal/mol	Conf: 18 Energy: 48.08 kcal/mol	Conf: 19 Energy: 48.33 kcal/mol	Conf: 20 Energy: 48.33 kcal/mol
				
Conf: 21 Energy: 48.36 kcal/mol	Conf: 22 Energy: 48.37 kcal/mol	Conf: 23 Energy: 48.61 kcal/mol	Conf: 24 Energy: 49.27 kcal/mol	Conf: 25 Energy: 49.27 kcal/mol
				

Ek 14. L4'ün farklı konformasyonları ve enerji değerleri

Conf: 1 Energy: 47.59 kcal/mol	Conf: 2 Energy: 47.88 kcal/mol	Conf: 3 Energy: 47.89 kcal/mol	Conf: 4 Energy: 48.19 kcal/mol	Conf: 5 Energy: 48.34 kcal/mol
				
Conf: 6 Energy: 48.38 kcal/mol	Conf: 7 Energy: 48.42 kcal/mol	Conf: 8 Energy: 49.1 kcal/mol	Conf: 9 Energy: 49.17 kcal/mol	Conf: 10 Energy: 49.17 kcal/mol
				
Conf: 11 Energy: 49.56 kcal/mol	Conf: 12 Energy: 49.97 kcal/mol	Conf: 13 Energy: 49.97 kcal/mol	Conf: 14 Energy: 50.35 kcal/mol	Conf: 15 Energy: 50.65 kcal/mol
				
Conf: 16 Energy: 50.67 kcal/mol	Conf: 17 Energy: 50.77 kcal/mol	Conf: 18 Energy: 50.86 kcal/mol	Conf: 19 Energy: 50.92 kcal/mol	Conf: 20 Energy: 50.94 kcal/mol
				
Conf: 21 Energy: 52.0 kcal/mol	Conf: 22 Energy: 60.25 kcal/mol	Conf: 23 Energy: 60.29 kcal/mol	Conf: 24 Energy: 61.81 kcal/mol	Conf: 25 Energy: 61.84 kcal/mol
				

Ek 15. *L5'in farklı konformasyonları ve enerji değerleri*

Conf: 1 Energy: 39.19 kcal/mol	Conf: 2 Energy: 39.19 kcal/mol	Conf: 3 Energy: 39.25 kcal/mol	Conf: 4 Energy: 39.29 kcal/mol	Conf: 5 Energy: 39.34 kcal/mol
Conf: 6 Energy: 39.34 kcal/mol	Conf: 7 Energy: 39.48 kcal/mol	Conf: 8 Energy: 39.51 kcal/mol	Conf: 9 Energy: 39.53 kcal/mol	Conf: 10 Energy: 39.58 kcal/mol
Conf: 11 Energy: 39.58 kcal/mol	Conf: 12 Energy: 39.7 kcal/mol	Conf: 13 Energy: 39.7 kcal/mol	Conf: 14 Energy: 39.77 kcal/mol	Conf: 15 Energy: 39.79 kcal/mol
Conf: 16 Energy: 40.0 kcal/mol	Conf: 17 Energy: 40.0 kcal/mol	Conf: 18 Energy: 40.16 kcal/mol	Conf: 19 Energy: 40.37 kcal/mol	Conf: 20 Energy: 40.37 kcal/mol
Conf: 21 Energy: 40.55 kcal/mol	Conf: 22 Energy: 40.55 kcal/mol	Conf: 23 Energy: 40.56 kcal/mol	Conf: 24 Energy: 40.56 kcal/mol	Conf: 25 Energy: 40.58 kcal/mol

Ek 16. L6'nın farklı konformasyonları ve enerji değerleri

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burak ARATAN
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Bursa / 1989
E-Posta : burakaratan@eskisehir.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2016, Lisans, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü
- 2019, Yüksek Lisans Eskişehir Teknik Üniversitesi Atom ve Molekül Fiziği
Bilim Dalı
- 2019, Araştırma Görevlisi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi
Dekanlığı