

2-Etoksi-6-[(E)-[(2-Hidroksifenil)imino]metil]fenol Türevi Schiff Bazlarının Sentezi ve Teorik Çalışmalar

Halil BERBER¹, Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ², Ulku Dilek UYSAL^{*3}

^{1,3}Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

²Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 26470, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 14.02.2020, Kabul / Accepted: 05.06.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

Anahtar Kelimeler

Schiff bazı,
DFT,
SAS,
MEP,
HOMO-LUMO

Özet: 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazları (4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol; 5S1 ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol); 5S2 bileşikleri sentezlenmiştir. Karakterizasyonu ¹H ve ¹³C NMR, elemental analiz ve FT-IR Spektrometresi ile yapılmıştır. Bileşiklerin ve olası tautomer formlarının kararlı konformasyonları teorik hesaplamalarla belirlenmiştir. Tüm hesaplamalar; kararlı konformasyonlar kullanılarak ve vakumda B3LYP/6-311g(2d,p) yöntemiyle yapılmıştır. Hesaplamalarda bileşiklerin enerjileri, kararlı taotomer formları, H-bağları, Mulliken yükleri, dipol momentleri, Çözücüyle erişilebilen yüzey alanı (Solvent accessibility surface), Moleküler elektrostatik potansiyel değerleri (MEP) (Molecular electrostatic potentials values), HOMO, LUMO ve enerji bant aralığı enerjileri (HOMO, LUMO and band gap energies) hesaplamaları yapılmıştır. Deneysel ve teorik IR, ¹H ve ¹³C NMR uyumu incelenmiştir.

Synthesis and Theoretical Studies of 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol Derivative Schiff Bases

Keywords

Schiff base,
DFT,
SAS,
MEP,
HOMO-LUMO

Abstract: 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol derivative Schiff bases (4-chloro-2-((3-ethoxy-2-hydroxybenzylidene)amino)phenol; 5S1 and 2-((3-ethoxy-2-hydroxybenzylidene)amino)-4-methylphenol; 5S2 have been synthesized and characterized with ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR and elemental analysis in this study. The stable conformers and possible tautomer forms of Schiff base derivatives have been determined in theoretical calculations. All the calculations considering for the energetically stable conformers were performed with Gaussian09 program by using B3LYP/6-311g(2d,p) level of theory. The Gibbs Free energies, stable tautomer forms, H-bond, Mulliken charges, dipole moments, solvent accessibility surface areas (SAS), molecular electrostatic potential values, HOMO, LUMO and band gap energies (E_{GAP}) were also calculated. The consistency between the theoretical and experimental ¹H-NMR, ¹³C-NMR and IR spectra has also been investigated.

1. Giriş

Nobel ödüllü kimyager Hugo Schiff tarafından ilk kez sentezlenen Schiff bazları; imin (-CH=N-) içeren, aldehit ve ketonların aminler ile nükleofilik katılma reaksiyonu ile oluşan kondenzasyon ürünü bileşiklerdir [1]. Schiff bazları ve kompleksleri kemosensör [2, 3], katalitik [4], optik anahtar [5], solvatokromik [6, 7], floresans materyal [6], boyar madde [8] olarak kullanımları, sıvı kristal özellikleri [9] ve diğer kullanımları [10-12] nedeniyle boyarmadde, ilaç ve plastik sanayi gibi birçok alanda

yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları yapılarında azometin grubu bulundurmaları nedeniyle [13-14] biyolojik aktivite çalışmalarında da çok kullanılmaktadır [12, 15-17]. Ancak aktivite mekanizması tam olarak anlaşılamadığından Schiff bazları ve bileşikleriyle ilgili olarak ileri araştırmalar devam etmektedir [12, 18-22]. Redoks-aktif metal merkezini kullanarak Schiff bazlarının metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar ön ilaç stratejileri için ışık aktiflenebilir- light-activatable- inorganik terapatik ajan olarak biyoorganik ve ilaç kimyasında da kullanımı için umut vericidir [23, 24].

*İlgili yazar: duysal@eskisehir.edu.tr

21. yy'daki makalelerde genel olarak Schiff bazlarının ve komplekslerinin fonksiyonel materyel özellikleri ve uygulamalarına yoğunlaşmıştır [12, 25]. Son yıllarda deneysel çalışmaların teorik çalışmalarla sıklıkla desteklendiği görülmektedir. Bu nedenlerle Schiff bazlarının ve bileşiklerinin yapısal, fizikokimyasal, deneysel ve teorik özelliklerinin incelenmesine hala ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, iki 2-etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazı sentezlenmiş ve yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. En kararlı geometrileri teorik hesaplamalarla belirlenerek olası tautomer formları çizilmiştir. Toplam Elektronik ve Termal Enerjileri hesaplanarak tautomer kararlılıkları belirlenmiştir. Tüm tautomer formlarının olası molekül içi H-bağları ve Mulliken yükleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin dipol moment değerleri hesaplanmış, bileşiklerin ve tüm tautomer formlarının çözücüyle erişilebilen yüzey alanları şekilleri, moleküler elektrostatik potansiyel değerlerine ait şekiller, HOMO-LUMO şekilleri ve bant aralığı enerji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin teorik ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR spektrumları hesaplanarak deneysel verileriyle uyumu incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar ve hazırlama teknikleri

3-Etoksi-2-hidroksibenzaldehit, 2-amino-4-klorofenol, 2-amino-4-metilfenol ve etil alkol Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik safıktadır ve ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

2.2. Analizler ve karakterizasyon çalışmaları

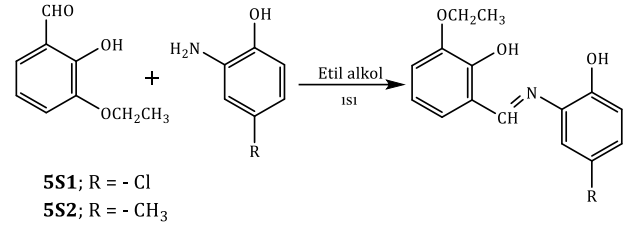
2.2.1. Analizler

¹H ve ¹³C NMR deneyleri; Agilent 400 MHz NMR Spektrometresi ile dötoralı dimetil sülfoksit (DMSO-d₆) ile, elementel analiz deneyleri LECO-932 CHNS-O Analizör Elementel analiz ile ve FT-IR spektroskopi deneyleri (KBr pelletleri olarak) Perkin Elmer FT-IR (100) Spektrometresi ile yapılmıştır. Kullanılan bütün kimyasallar analitik safıktadır ve ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

2.2.2. Sentez ve karakterizasyon

Şekil 1'de sentez reaksiyonu verilen 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazı 4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (**5S1**) ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (**5S2**) etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve sonrasında bu ürünler vakum

desikatöründe kurutulmuştur. **5S1** ve **5S2**'nin yapıları; Karakterizasyon çalışmaları; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları ile ilgili ayrıntılar "Sonuç ve Tartışma" bölümünde verilmiştir.



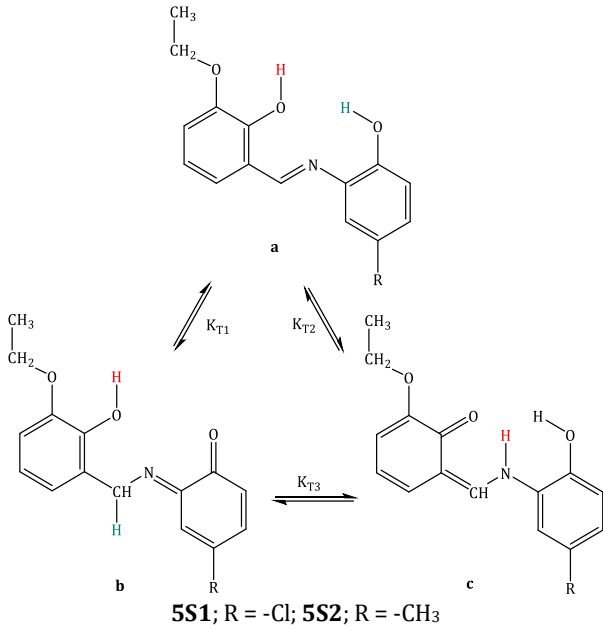
Şekil 1. 4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (**5S1**) ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (**5S2**) sentez reaksiyonları

4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (**5S1**): 1,66 g (0,01 mol) 3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 15 mL etil alkolde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözelti; 1,43 g (0,01 mol) 2-amino-4-klorofenol'ün 15 mL etil alkolde çözünmüş çözeltisine ısıtılarak yavaşça eklenmiştir. Oluşan ürünün saflığı (**5S1**) ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Oluşan ürün etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve desikatörde kurutulmuştur.

2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (**5S2**): 1,66 g (0,01 mol) 3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 15 mL etil alkolde çözünmüştür. Bu çözelti; 1,23 g (0,01 mol) 2-amino-4-metilfenol'ün in 15 mL of etil alkolde çözünmüş çözeltisine ısıtılarak ve yavaşça eklenmiştir. Oluşan ürünün saflığı (**5S2**) ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Oluşan ürün etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve desikatörde kurutulmuştur.

2.3. Teorik hesaplamalar

Teorik hesaplamalar; CS ChemBioDraw Ultra 16.0.1.4 for Microsoft Windows [26], Gaussian09 [27], and GaussView 5.0.9 [28], programları kullanılarak yapılmıştır. Intel(R) Core(TM) i7 X 990, 3.33 GHz, L3 Cache 24 MB, LGA 1366 socket, X58 chipset iş istasyonu kullanılmıştır. Teorik hesaplamalarda her bir bileşiğin en kararlı konformasyonunu belirlemek için -CH=N-, -OH ve -OCH₂CH₃ grupları baz alınarak farklı geometrilere ait moleküller çizilmiştir. Bu bileşiklerin herbiri Chem3D programına aktarılmış ve "MM2 Minimize" modu ile minimize edilerek aralarında en düşük enerjili olan geometri belirlenmiştir. Hesaplamalar en düşük enerjili geometriler kullanılarak yapılmıştır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin en kararlı konformasyonları ve tautomer formları (**a**, **b** ve **c**) (Şekil 2) kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Tüm teorik hesaplamalar vakumda B3LYP/6-311g(2d,p) yöntemi ile yapılmıştır.



Şekil 2. Bileşikler ve olası tautomer formları (a, b ve c)

3. Bulgular

Sentezlenen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin yapıları; FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz spektroskopik teknikler ile aydınlatılmıştır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz sonuçları aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir. Verilen bilgiler yapıların doğruluğunu kanıtlamaktadır.

3.1. 4-Kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol bileşiğinin karakterizasyonu (5S1)

FT-IR (KBr, disk, ν cm⁻¹), 3435 (O-H), 3050 (C-H, aromatik), 2976-2923 (C-H, alifatik), 1639 (C=N), 1506-1429 (C=C, aromatik), 1092 (C-O, aromatik). ¹H NMR (400 MHz, dmsö) δ 9,53 (s, 1H), 8,92 (s, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,13 (d, J = 78 Hz, 1H), 7,02 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 6,90 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 6,82 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 6,78 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 4,02 (q, J = 6,9 Hz, 2H), 1,31 (t, J = 6,9 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, dmsö) δ 161,55 (s), 152,62 (s), 149,20 (s), 147,71 (s), 134,20 (s), 128,95 (s), 128,70 (s), 124,30 (s), 120,00 (s), 119,70 (s), 118,27 (s), 116,79 (s), 116,75 (s), 64,38 (s), 15,26 (s). Elementel analiz, C₁₅H₁₄ClNO₃, Hesaplanan (Bulunan), %: C, 61,76 (61,36); H, 4,84 (4,94); N, 4,80 (4,85).

3.2. 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol bileşiğinin karakterizasyonu (5S2)

FT-IR (KBr, disk, ν cm⁻¹), 3435 (O-H), 3153, 3118, 3079, 3067, 3042, 3012 (C-H, aromatik), 2979, 2914-2872 (C-H, alifatik), 1612 (C=N), 1500 (C=C, aromatik), 1118 (C-O, aromatik). ¹H NMR (400 MHz, dmsö) δ 13,47 (s, 1H), 11,40 (s, 1H), 9,08 (s, 1H), 8,28 (s, 1H), 8,05 (dd, J = 9,0, 2,4 Hz, 1H), 7,23 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,11 (d, J = 3,6 Hz, 1H), 7,08 (s, 1H), 6,86 (t, J = 7,9 Hz, 1H), 4,04 (q, J = 7,0 Hz, 2H), 2,47 (s, 2H),

1,32 (t, J = 6,9 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, dmsö) δ 164,94 (s), 158,13 (s), 151,78 (s), 147,56 (s), 140,31 (s), 135,69 (s), 124,66 (s), 124,26 (s), 119,70 (s), 118,87 (s), 117,46 (s), 116,75 (s), 115,64 (s), 64,46 (s), 31,14 (s), 15,22 (s). Elementel analiz, C₁₆H₁₇NO₃, Hesaplanan (Bulunan), %: C, 70,83 (70,54); H, 6,32 (6,29); N, 5,16(5,238).

5S1 ve **5S2** bileşiklerinin FT-IR spektrumunda karakteristik C=N pikleri (**5S1**; 1639 cm⁻¹, **5S2**; 1612 cm⁻¹) ve beklenen O-H pikleri (**5S1**; 3435 cm⁻¹, **5S2**; 3435 cm⁻¹) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit karbonil piki (yaklaşık 1660-1700 cm⁻¹) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 3440 cm⁻¹ ve 3360 cm⁻¹) pikler gözlenmemiştir. Bu sonuç ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

5S1 ve **5S2** Bileşiklerinin ¹H NMR spektrumunda karakteristik CH=N pikleri (**5S1**; 8,92 ppm, **5S2**; 9,08 ppm) gözlenmiştir. Beklenen O-H pikleri (**5S1**, etoksi süstitüentinin bulunduğu aromatik halkadaki -OH skala dışında olduğu için gözlenmemiştir, -Cl süstitüentinin bağlı olduğu aromatik halkadaki -OH piki ise 9,53 ppm'de gözlenmiştir; **5S2**; etoksi süstitüentinin bulunduğu aromatik halkadaki -OH 13,47 ppm'de gözlenmiştir, -Cl süstitüentinin bağlı olduğu aromatik halkadaki -OH piki ise 11,40 ppm'de gözlenmiştir) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit hidrojen piki (yaklaşık 10 ppm) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 3;5 ppm) gözlenmemiştir. Bu sonuçlar ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

5S1 ve **5S2** Bileşiklerinin ¹³C NMR spektrumunda karakteristik CH=N pikleri (**5S1**; 161,552 ppm, **5S2**; 164,94 ppm) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit karbonu piki (yaklaşık 195 ppm) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 150 ppm) pikler gözlenmemiştir. Bu sonuçlar ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

3.3. Teorik hesaplamalar

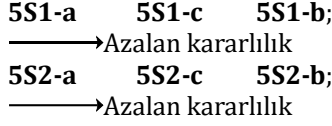
3.3.1. Enerji ve tautomer kararlılık hesaplamaları

Enerji hesaplamaları freq B3LYP/6-311g(2d,p) kullanılarak vakumda yapılmıştır. Hesaplanan Toplam Elektronik ve Termal Enerji (Sum of electronic and thermal Free Energies; SETFE) değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin ve olası tautomer formlarının vakumda SETFE enerjileri

Bileşikler	SETFE (kkal/mol)	Bileşikler	SETFE (kkal/mol)
5S1-a	-828754,736	5S2-a	-564992,788
5S1-b	-828723,483	5S2-b	-564962,718
5S1-c	-828750,326	5S2-c	-564966,258

Tablo 1'den en kararlı bileşiğin -828754,736 kcal/mol ile **5S1-a** ve -564992,788 kcal/mol ile **5S2-a** olduğu gözlenmiştir. Tautomer kararlılığı için **5S1**; **a**, **c** ve **b** şeklinde **5S2**; **a**, **c** ve **b** şeklinde olduğu gözlemlendi. Bileşiklerin kararlılık sıralaması ise aşağıda verildiği gibidir:



Tautomer kararlılığı için; **a-b** tautomeri (K_{T1}), **a-c** tautomeri (K_{T2}) ve **b-c** tautomeri (K_{T3}) olacak şekilde eşitlik 1, 2 ve 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.



$\Delta G_{K_{T1}}$ 'in artı değeri; olası **a** tautomer formunun kararlı olması, $\Delta G_{K_{T2}}$ 'nin artı değeri; olası **a** tautomer formunun kararlı olması ve $\Delta G_{K_{T3}}$ 'ün artı değeri; olası **b** tautomer formunun kararlı olması anlamına gelmektedir.

Tablo 2. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tautomer dengeleri (K_T)

Tautomer dengeleri (K_T) (kcal/mol)		
K_{T1}^1	K_{T2}^2	K_{T3}^3
31,253	4,411	-26,842
K_{T1}^1	K_{T2}^2	K_{T3}^3
30,070	26,530	-3,540

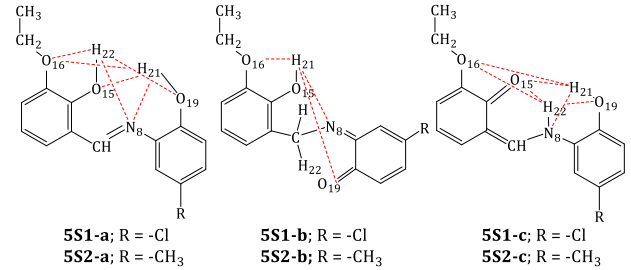
$$^1\Delta G_{K_{T1}} = G_b - G_a; ^2\Delta G_{K_{T2}} = G_c - G_a; ^3\Delta G_{K_{T3}} = G_c - G_b$$

5S1 bileşiğinin tüm tautomer formları (Şekil 2) içerisinde en kararlı tautomer formunun **a** tautomer formu (K_{T1} ve K_{T2}) olduğu Tablo 2'den görülmektedir. Tablo 2'deki sonuçlardan (**a-b**) ve (**a-c**) tautomer dengelerinde **a** tautomer formlarının baskın olduğu görülmektedir. Fakat K_{T2} 'nin sayısal değerinin düşük olması (**a-c**) arasındaki olası tautomer formunda denge **a** formundan yana olsa da **c** tautomer formunun da dengede bulunduğu anlamına gelmektedir. (**b-c**) tautomer dengesinde (K_{T3}) ise denge **c** tautomer formundan yana baskın olduğu görülmektedir. Tautomer formlarından **b** tautomerin kararlı olmadığı, **c** tautomer formunun kararlı olduğu olduğu söylenebilir. Sonuç olarak **5S1** tautomerlerinden **a** tautomerin en kararlı form olduğu söylenebilir. **5S2**

bileşiğinin tüm tautomer formları (Şekil 2) içerisinde kararlı tautomer formunun hem K_{T1} (**a-b**) hem de K_{T2} (**a-c**) **a** tautomer formundan yana ve (**b-c**) tautomer dengesinde K_{T3} 'de ise denge **c** tautomer formundan yana baskın olduğu olduğu Tablo 2'den görülmektedir. Bu sonuçlardan (**a-b**) ve (**a-c**) tautomer **a** tautomer formlarının ve (**b-c**) tautomer dengesinde ise **c** tautomer formunun kararlı olduğu söylenebilir. K_T sonuçlarından **b** tautomer formunun kararlı olmadığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak **5S2** tautomerlerinden **a** tautomerin en kararlı form olduğu söylenebilir. **5S1** ve **5S2** tautomer formlarından **b** formunun kararlı olmaması **a** ve **c** formlarının kararlı olması molekül içi H-bağından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.3.2. H-bağı ve kararlılık

5S1 ve **5S2** Bileşiklerinin olası H-bağları tüm tautomer formları çizilerek işaretlenmiş ve Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. **5S1** ve **5S2** bileşiklerini ve olası tautomer formları (**a**, **b** ve **c**)

Molekül içi H-bağları; vakumda "freq B3LYP/6-311g(2d,p)" modu ile yapılan hesaplamalarla belirlenmiş ve Tablo 3'te verilmiştir.

5S1 ve **5S2** bileşiklerinin olası molekül içi H-bağları incelendiğinde her iki bileşiğin **a** tautomer formunda üç olası H-bağı (**O16...H22**, **N8...H21** ve **O15...H21**) gösterdiği gözlenmiştir (Tablo 3). Bu durum molekül içi H-bağından dolayı **a** tautomer formunun kararlı olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin **b** tautomer formlarında ise sadece bir olası molekül içi H-bağı (**O16...H22**) gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum **b** tautomer formunun diğer tautomer formlara göre daha kararsız olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin **c** tautomer formlarında ise dört olası molekül içi H-bağı (**N8...H21**, **O15...H21**, **O15...H22** ve **O19...H22**) gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum **c** tautomer formunun diğer tautomer formlara göre en kararlı olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin kararlılıklarına geometrilerinin yanı sıra olası molekül

Tablo 3. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin olası molekül içi H-bağlarının değerleri (Å)

Bileşik	N8...H21	O15...H21	O16...H21	O19...H21	O16...H22	O15...H22	N8...H22	O19...H22
5S1-a	2,0027	2,7320	5,3038	-	2,0064	-	3,7314	4,31295
5S1-b	4,7602	-	2,0532	7,0935	-	-	-	-
5S1-c	2,4114	2,4851	4,9748	-	4,1448	1,5371	-	2,5035
5S2-a	2,0046	2,7204	5,2916	-	2,0059	-	3,7321	4,2984
5S2-b	4,8139	-	2,0480	7,18453	-	-	-	-
5S2-c	2,3512	2,7679	5,2053	-	4,2169	1,5985	-	2,6074

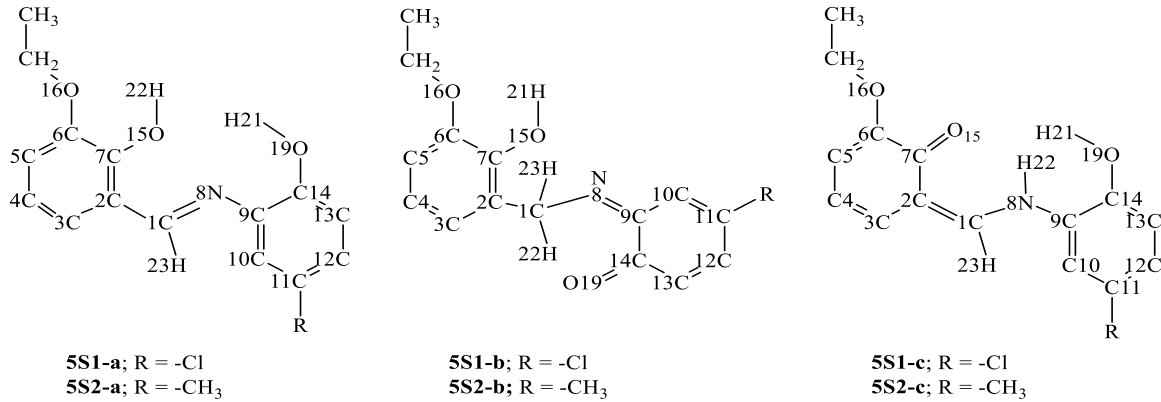
İçerik H-bağının katkısı sağladığı düşünülmektedir. Bileşiklerin hesaplanan tautomer kararlılıklarında **b** tautomer formunun en kararlı form oluşunu; bileşiklerdeki aromatik halkalardan birinin aromatikliğinin bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat **b** tautomer formunda bir molekül için H-bağının bileşiklerin kararlılığını yeterince arttırmadığından en kararlı form olarak gözlenmiştir. Bileşiklerin **c** tautomer formlarında aromatik halkanın bozulmasına rağmen dört olası molekül için H-bağı **c** tautomer formunu kararlı hale getirdiği düşünülmektedir. Bu durumdan dolayı **c** tautomer formlarının **b** tautomer formlarına göre daha kararlı olduğu söylenebilir. Bileşiklerin **a** tautomer formlarındaki her iki aromatik halkanın bozulduğu da gözlenmiştir. Bu duruma ek olarak üç olası molekül için H-bağı **a** tautomer formunu daha da kararlı hale getirmiştir. Sonuç olarak bileşiklerin **a** tautomer formlarının en kararlı formlar olduğu gözlenmiştir.

3.3.3. Mulliken yükleri

Atomik yükler bileşikteki elektronca zengin ve elektronca yoksun atomları göstermektedir. Bu atomlar elektrofillerin ve nükleofillerin atak yapacağı merkezlerdir. Bir nükleofilin elektronca hangi en yoksun atoma ve bir elektrofilin ise elektronca hangi en zengin atoma atak yapacağı tahmin edilebilmektedir. Ayrıca çözücü-çözünen etkileşiminin de hangi atomlar arasında olacağı,

molekül için ve moleküller arası H-bağının hangi atomlar arasında olacağı önceden tahmin edilebilmektedir. Bileşiklerin ligant olarak kullanılması durumunda da koordine kovalent bağın hangi atom veya atomlar arasında olacağı tahmin edilebilmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (**a**, **b** ve **c**) işaretlenmiş şekilleri Şekil 4'de, Mulliken charges değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

5S1 ve **5S2** bileşiklerinde **a** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 16O, 19O, 8N ve 15O olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. Elektronca yoksun karbon merkezlerinin sırası ile 6C, 14C, 7C, 1C ve 9C olduğu ve nükleofilik saldırıların bu merkezlere olacağı düşünülmektedir. H-bağı yapan hidrojen atomlarının yükleri sırası ile 21H ve 22H olduğu ve bu atomların ile elektronca zengin merkezler arasında H-bağı olduğu anlaşılmaktadır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **b** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 16O, 19O, 16O ve 8N olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. Elektronca yoksun karbon merkezleri sırası ile 14C, 6C, 7C, 9C ve 1C olduğu ve nükleofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. H-bağı yapan atomlarının yüklerinin sırası 21H ve 22H şeklinde olduğu düşünülmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **c** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 15O, 19O, 8N ve 15O olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 4. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (**a**, **b** ve **c**) olası molekül için H-bağlarının gösterimleri

Tablo 4. **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Mulliken Yük Değerleri

Bileşik	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	9C	10C	11C
5S1-3a	0,206	-0,011	-0,081	-0,097	-0,111	0,316	0,219	0,201	-0,059	-0,053
5S1-3b	0,063	-0,030	-0,057	-0,091	-0,124	0,323	0,242	0,131	-0,040	-0,045
5S1-3c	0,173	-0,112	-0,081	-0,104	-0,117	0,276	0,326	0,147	-0,065	-0,043
5S2-3a	0,197	-0,008	-0,084	-0,098	-0,114	0,316	0,217	0,177	-0,066	-0,033
5S2-3b	0,069	-0,027	-0,057	-0,092	-0,125	0,322	0,236	0,114	-0,045	-0,046
5S2-3c	0,220	-0,249	-0,057	-0,115	-0,108	0,149	0,251	0,173	-0,057	-0,124
Bileşik	12C	13C	14C	8N	15O	16O	19O	21H	22H	
5S1-3a	-0,033	-0,070	0,278	-0,439	-0,433	-0,503	-0,459	0,273	0,262	
5S1-3b	-0,012	-0,077	0,349	-0,344	-0,483	-0,502	-0,354	0,267	0,076	
5S1-3c	-0,038	-0,061	0,269	-0,247	-0,532	-0,414	-0,432	0,270	0,149	
5S2-3a	-0,065	-0,080	0,285	-0,438	-0,432	-0,503	-0,465	0,272	0,260	
5S2-3b	-0,038	-0,086	0,356	-0,353	-0,482	-0,504	-0,362	0,263	0,053	
5S2-3c	-0,066	-0,079	0,141	-0,453	-0,453	-0,324	-0,349	0,243	0,268	

Elektronca yoksun karbon merkezleri sırası ile **5S1** için 7C, 6C, 14C, 1C ve 9C, **5S2** için 7C, 1C, 9C, 6C ve 14C olduğu ve nükleofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. H-bağı yapan hidrojen atomlarının yüklerinin sırası ile **5S1** için 21H ve 22 H, **5S2** için 22H ve 21 H olduğu ve bu atomlar ile elektronca zengin merkezler arasında H-bağı olduğu anlaşılmaktadır.

3.3.4. Dipol moment değerleri

Dipol moment bileşiğin yük dağılımının eşit olup olmadığını anlamamıza yarayan bir değerdir. Dipol momentin sayısal değerinin yüksek olması bileşikte polarlaşmanın fazla olduğunu, düşük olması ise az olduğunu gösterir. Ayrıca dipol moment çözücü-çözünen etkileşiminde de rol oynamaktadır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin hesaplanan dipol moment değerleri Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Dipol Moment Değerleri (Debye)

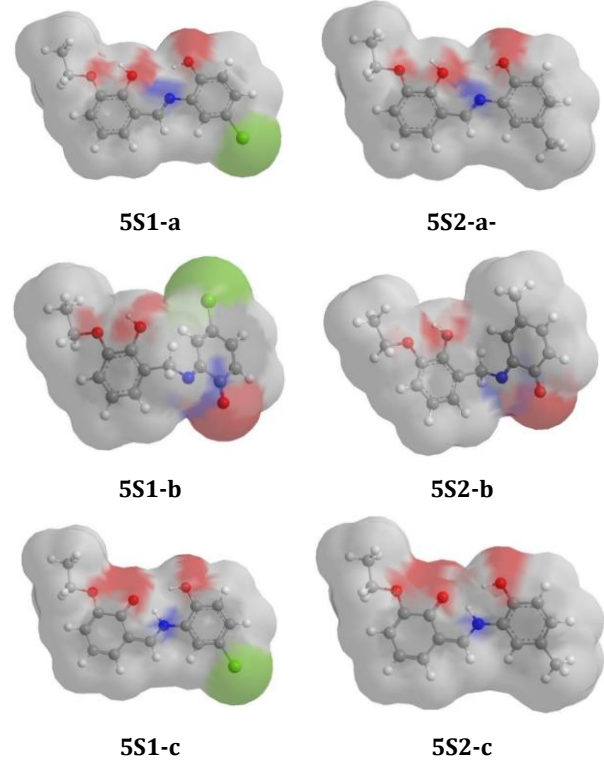
Bileşik	Dipol	Bileşik	Dipol
5S1-a	6,891	5S2-a	4,833
5S1-b	5,171	5S2-b	6,608
5S1-c	2,199	5S2-c	3,116

5S1 bileşiğinin **a** tautomer formunun dipol momentinin, **5S2** bileşiğinin **a** tautomer formunun dipol moment değerinden daha fazla olmasının R süstitüenti kaynaklı olduğu düşünülmektedir. **5S1** bileşiminde R süstitüenti -Cl iken **5S2** bileşiminde ise -CH₃ tür. Cl atomunun C atomundan daha elektronegatif olması, **5S1** bileşiğinin daha polarize olmasına neden olmakta ve bu durum da **5S1** molekülünün dipol momentinin fazla olmasına neden olmaktadır. Fakat bileşiklerin diğer tautomer formlarında (**b** ve **c**) süstitüentlerin bahsedilen etkisinin tam ters olduğu görülmektedir. Bu durum; bileşiğin tautomer yapılarında (**b** ve **c**) aromatikliğin bozulması ile geometrinin düzlemselliğinin bozulması kaynaklıdır. Tautomer form **c**'de dipol momentin düşük olmasının; muhtemel yük dağılımının daha az polarize olacak şekilde olmasından kaynaklandığı söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının polar çözücülerde daha iyi çözünebileceği sonucuna varılabilir.

3.3.5. Çözücüyle erişilebilen yüzey alanı (SAS)

5S1 ve **5S2** bileşiklerinin ve tautomer formlarının "Çözücüyle Erişilebilen Yüzey Alanı" (Solvent Accessibility Surface; SAS) şekilleri, Şekil 5'de verilmiştir. Çözücü ile etkileşim bölgelerini gösteren SAS, spesifik çözünen-çözücü etkileşimlerini açıklamak için çok kullanışlıdır. Kırmızı bölgeler, polar ya da polar protik çözücülerin bileşiklerdeki oksijen atomu ile etkileşeceği bölgelerini gösterir. Mavi bölgeler, polar ya da polar protik çözücülerin bileşiklerdeki azot atomuyla etkileşeceği bölgeleri gösterir. Yeşil bölgeler, polar ya da polar protik

çözücülerin bileşikteki -Cl atomuyla etkileşeceği bölgeleri gösterir. Gri bölgeler, apolar çözücülerin bileşikteki benzen halkaları ve diğer doymuş hidrokarbonlarla etkileşeceği bölgeleri gösterir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin polar ya da polar protik çözücülerin polar atomlar (N, O ve Cl) ile apolar çözücülerin ise polaritesi düşük atomlar (C) ile etkileştiği görülmektedir.

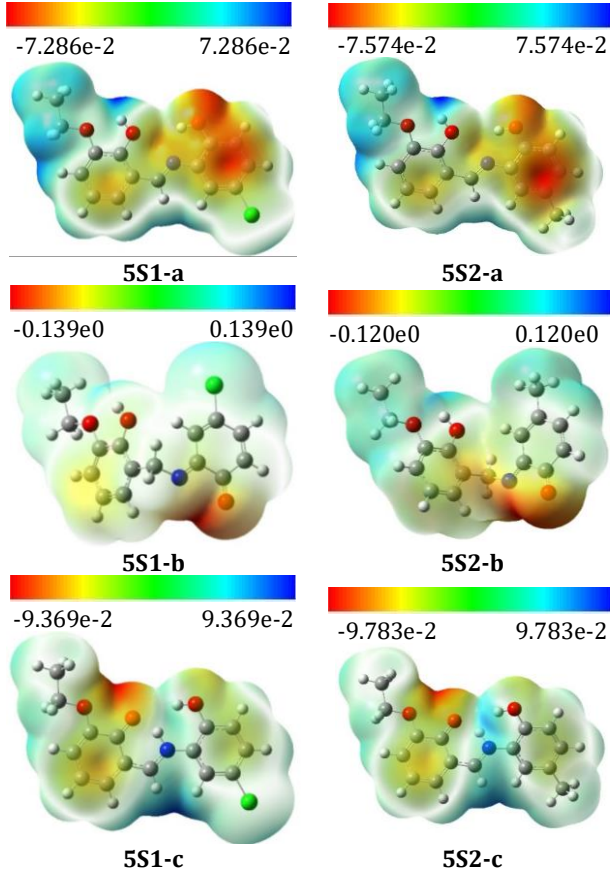


Şekil 5. **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Tüm Tautomer Formlarının (**a**, **b** ve **c**) SAS şekilleri

3.3.6. Moleküler elektrostatik potansiyel değerleri (MEP)

5S1 ve **5S2** bileşiklerinin ve tautomer formlarının "Moleküler Elektrostatik Potansiyel Değerleri" ne (Molecular Electrostatic Potentials Values; MEP) ait yüzey şekilleri, Şekil 6'da verilmiştir. MEP, bir molekülün elektrostatik potansiyeli hakkında bilgi verir ve nispi polariteyi anlamak için bir görsel metot sağlar. MEP yüzeyi için kırmızı renk elektron bakımından zengin veya kısmen negatif yüklü bölgeleri, mavi renk elektron eksikliği olan veya kısmen pozitif yüklü bölgeleri ve sarı renk elektronca daha zayıf bölgeleri göstermektedir. Şekil 6'da **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının elektronca en zengin bölgelerin (kısmi negatif) -Cl ve -CH₃ içeren aromatik halkanın, elektronca daha zayıf olan bölgelerin ise imin (-CH=N-) azotu ve -OCH₂CH₃ süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın olduğu görülmektedir. Elektronca en zayıf olan bölgelerin ise özellikle -OCH₂CH₃ süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkadaki -OH, -OCH₂CH₃, CH=N- ve aromatik halkadaki hidrojenler olduğu görülmektedir. Bileşiklerinin **b** ve **c** tautomer formların da elektronca en zengin bölgelerin karbonil

oksiyeni ile azot atomunda olduğu, elektronza en zayıf -OH, -OCH₂CH₃, -CH=N- ve aromatik halkadaki hidrojenler olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre muhtemel elektrofilik atağın elektronca zengin olan, nükleofilik atağın ise elektronca zayıf olan bu bölgelere olacağı söylenebilir. Ayrıca polaritenin ve dipolün bileşiklerin genelinde yük dağılımının homojen olmadığı ve nispeden düzensiz olduğu görülmektedir.



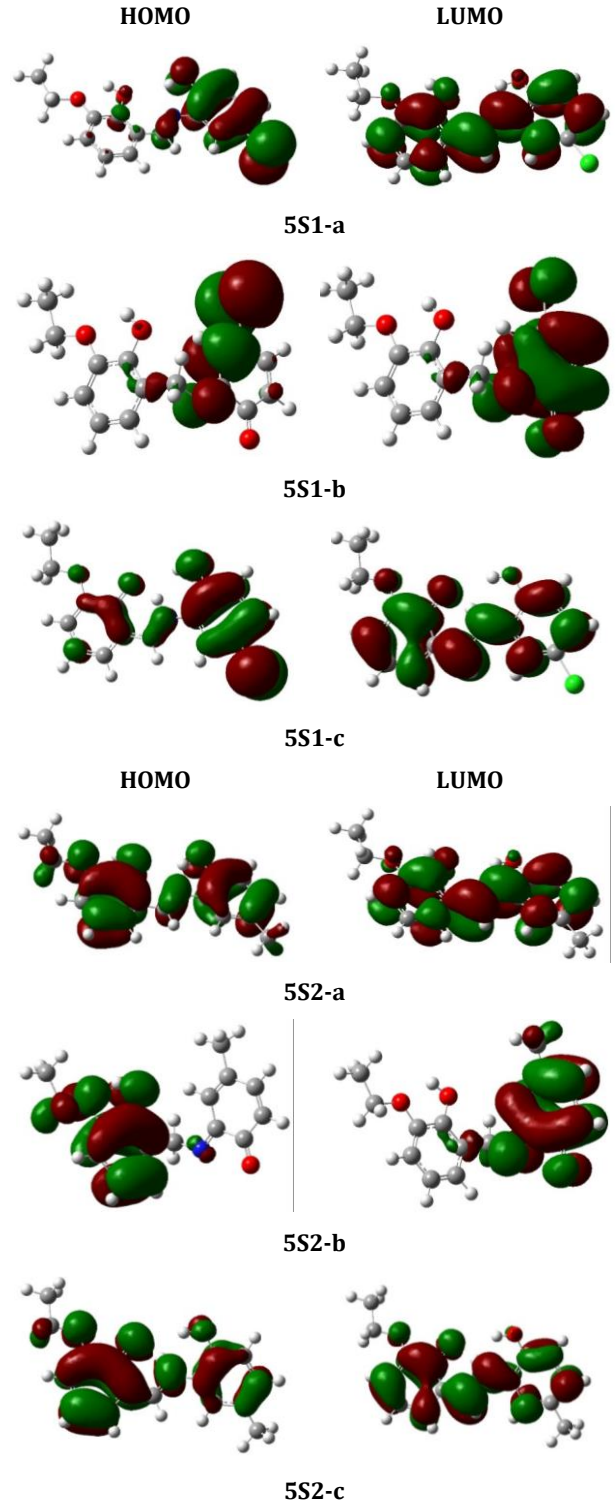
Şekil 6. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (a, b ve c) MEP'e ait şekilleri

3.3.7. HOMO, LUMO ve bant aralığı enerjileri

5S1 ve 5S2 bileşiklerinin ve tüm tautomer formlarının "En yüksek enerjili ortaklanmış moleküler orbital" (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO), "En düşük enerjili ortaklanmamış moleküler orbital" (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) ve "Bant Aralığı Enerji" değerleri ($E_{\text{Gap}} = \text{LUMO-HOMO}$) Tablo 6'da, HOMO-LUMO şekilleri ise Şekil 7'de verilmiştir.

Tablo 6. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin HOMO, LUMO ve Bant Aralığı (GAP) Enerji Değerleri

Bileşikler	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)
5S1-a	-8,081	-6,097	1,984
5S2-a	-8,667	-6,097	2,570
5S1-b	-8,479	-6,885	1,594
5S2-b	-8,792	-7,077	1,715
5S1-c	-8,075	-6,179	1,896
5S2-c	-8,459	-6,108	2,352



Şekil 7. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (a, b ve c) HOMO ve LUMO şekilleri

Bant Aralığı Enerji Değerleri; elektron transfer özelliklerini belirlediği için çok önemli bir parametredir. Özellikler bileşiğin iletkenliğini anlamaya ilişkin bilgiler verir. E_{GAP} değeri sıfır olan bileşikler iletken, sayısal değeri arttıkça yarı iletken ve yalıtkan özellik göstermektedir [29-32]. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin a tautomer formlarının, her ikisinin de yarı iletken olduğu 5S1'in iletkenliğe daha yakın olduğu söylenebilir. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin b tautomer formlarının iletkenliğe daha yakın olduğu c

tautomer formunun ise **a** tautomer formuna benzer özellik gösterdiği sonucuna varılabilir.

Şekil 7'de **5S1** bileşiğinin **a** tautomer formunda HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkada lokalize olmuşken LUMO, her iki aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **a** tautomer formunda HOMO ve LUMO her iki aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S1** bileşiğinin **b** tautomer formunda HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkanın bir bölümü ile azot atomu üzerinde lokalize olmuşken LUMO, -Cl içeren aromatik halka ile azot atomu üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **b** tautomer formunda HOMO -OCH₂CH₃ süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın ve oksijen atomlarının üzerinde lokalize olmuşken LUMO -CH₃ süstitüentinin bulunduğu aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S1** bileşiğinin **c** tautomer formunda

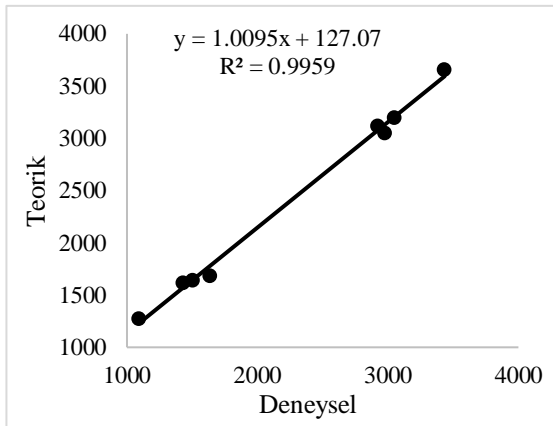
HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkanın ve -OCH₂CH₃ içeren aromatik halkanın bir bölümü ile imin üzerinde lokalize olmuşken LUMO, her iki aromatik halkanın ve imin grubu üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **c** tautomer formunda HOMO ve LUMO her iki aromatik halkanın ve imin grubu üzerinde lokalize olmuştur.

3.3.8. Deneysel ve teorik IR verileri

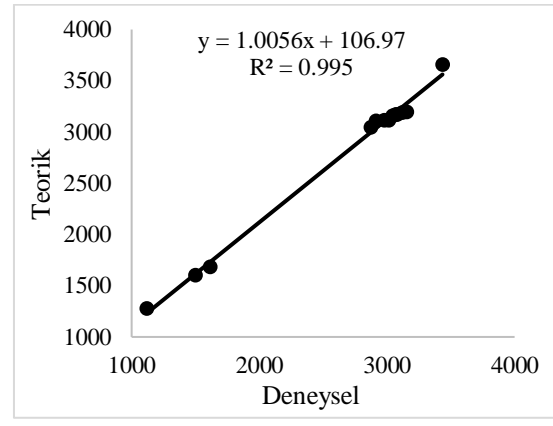
“SONUÇLAR VE TARTIŞMA” bölümünde deneysel IR spektrumlarına ait yapı karakterizasyon bilgileri ayrıntılı olarak verilen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının teorik IR spektrumlarına ait bilgiler, deneysel ve teorik IR korelasyon grafikleri Tablo 7 ve Şekil 8'de görülmektedir. Korelasyon grafiği oluşturulurken teorik sonuçların ortalamaları alınmıştır.

Tablo 7. **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Seçilmiş Deneysel ve Teorik IR Verileri (ν , cm⁻¹)

Fonksiyonel gruplar	Deneysel 5S1	Teorik 5S1-a	Deneysel 5S2	Teorik 5S2-a
O-H, aromatik	3435	3741 3566	3435	3743 3572
C-H, aromatik	3050	3212 3212 3206 3195 3192 3174	3153 3118 3079 3067 3042 3012	3193 3191 3171 3168 3159 3112
C-H, alifatik	2976 2923	3117 3114 3048	2979 2914 2872	3117 3113 3100 3068 3048 3047 3023
C=N	1639	1684	1612	1682
C=C, aromatik	1506 1429	1650 1635 1615 1614	1500	1643 1625 1615 1534
C-O, aromatik	1092	1256 1280 1292	1118	1257 1279 1296



5S1-5S1-a



5S2-5S2-a

Şekil 8. **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Deneysel-Teorik IR Korelasyon Grafiği (ν , cm⁻¹) (Teorik değerlerin aritmetik ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)

Tablo 7'den deneysel ve teorik sonuçların yakın olduğu fakat birebir örtüşmediği gözlenmiştir. Çizilen korelasyon grafiğinden sonuçların iyi bir korelasyon gösterdiği gözlenmiştir. Bileşiklerden **5S1**'in korelasyonu $R^2=0,9950$ ve **5S2**'in korelasyonu $R^2=0,9912$ olarak hesaplanmıştır. **5S2** bileşiğinin daha iyi korelasyon verdiği gözlenmiştir. Bu bileşikler (ve buna benzer bileşikler) için deneysel-teorik IR verilerinin korelasyon gösterdiği söylenebilir.

3.3.9. Deneysel ve teorik NMR veriler

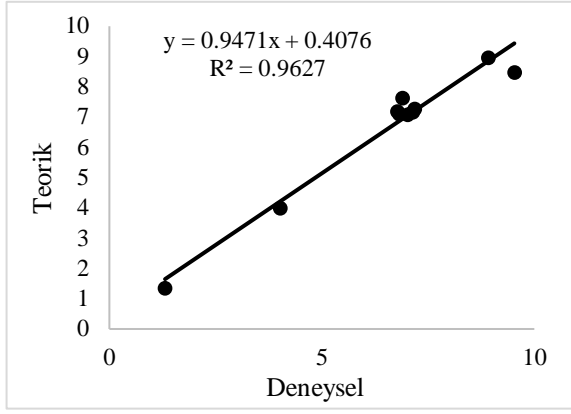
“SONUÇLAR VE TARTIŞMA” bölümünde deneysel ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumuna ait yapı

karakterizasyon bilgileri ayrıntılı olarak verilen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin deneysel ve teorik (a tautomer formu) ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri ve ilgili korelasyon grafikleri Tablo 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Korelasyon grafiği oluşturulurken teorik sonuçların ortalamaları alınmıştır, her iki bileşik için deneysel ve teorik değerlerden **a** ve **22a** grafikte kullanılmamıştır.

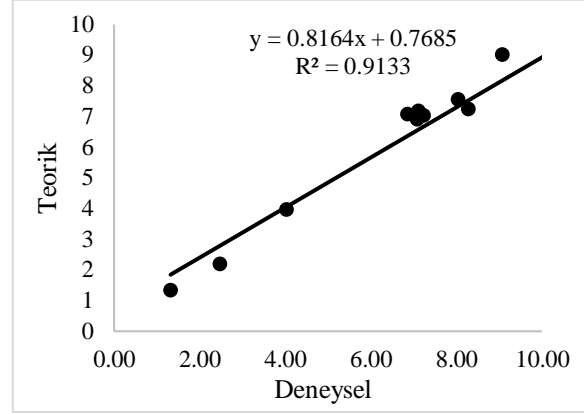
Tablo 8'de her iki bileşiğin **a** ve **22a** atomlarının değerlerinin çok farklı diğer atomların ise birebir örtüşmediği fakat yakın olduğu gözlenmiştir. Tablo 8 kullanılarak çizilen deneysel ve teorik NMR korelasyonu grafiklerinin iyi korelasyon verdiği

Tablo 8. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin Deneysel ve Teorik NMR Verileri (ppm)

5S1		5S2		
Atom	5S1 Deneysel	Atom	5S2 Deneysel	
a		22a	13,47	
b	9,53	21b	11,40	
c	8,92	23c	9,08	
d	7,18	24d	8,28	
e	7,13	28e	8,05	
f	7,02	26f	7,23	
g	6,90	27g	7,11	
h	6,82	25h	7,08	
i	6,78	29i	6,86	
j	4,02	30j	4,04	
		31j	3,985	
k	1,31	32k	1,853	
		33k	2,361	
		34k	2,367	
			1,32	
			32l	1,382
			33l	1,382
			34l	1,281
5S1		5S2		
Atom	5S1 Teorik	Atom	5S2 Teorik	
a		22a	6,714	
b	8,480	21b	8,380	
c	8,968	23c	9,017	
d	7,267	24d	7,254	
e	7,158	27e	7,574	
f	7,086	26f	7,048	
g	7,629	28g	7,178	
h	7,106	29h	6,912	
i	7,186	25i	7,091	
j	3,990	30j	3,986	
	3,991	31j	3,985	
k	1,382	35k	1,853	
	1,382	36k	2,361	
	1,279	37k	2,367	
			1,32	
			32l	1,382
			33l	1,382
			34l	1,281
^{13}C NMR				
Atom	5S1 Deneysel	Atom	5S2 Deneysel	
a	161,55	1a	164,94	
b	152,62	7b	158,13	
c	149,20	14c	151,78	
d	147,71	6d	147,56	
e	134,20	9e	140,31	
f	128,95	12f	135,69	
g	128,70	11g	124,66	
h	124,30	3h	124,26	
i	120,00	10i	119,70	
j	119,70	13j	118,87	
k	118,27	2k	117,46	
l	116,79	5l	116,75	
m	116,75	4m	115,64	
n	64,38	17n	64,46	
o	15,26	18o	31,14	
			15,22	
			18p	14,6794

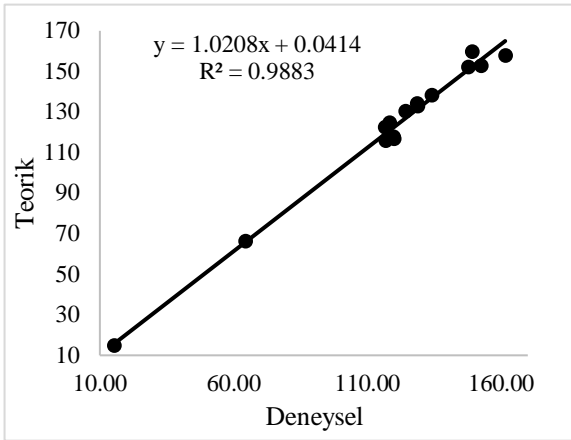


5S1-5S1-a

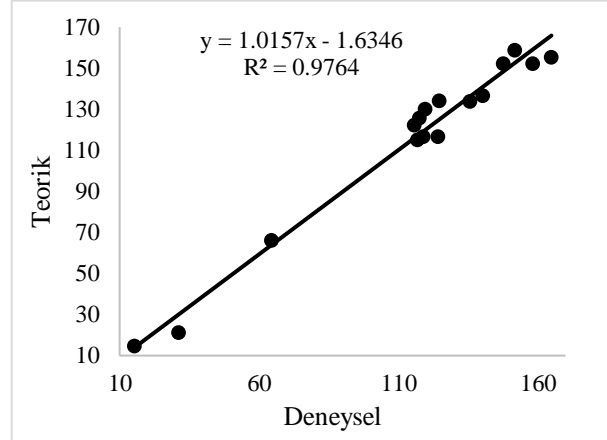


5S2-5S2-a

Şekil 9. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin DeneySEL-Teorik ¹H NMR Korelasyon Grafiği (ppm), (Teorik değerlerin ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)



5S1-5S1-a



5S2-5S2-a

Şekil 10. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin DeneySEL-Teorik ¹³C NMR Korelasyon Grafiği (ppm), (Teorik değerlerin ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)

gözlenmiştir. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin korelasyonları sırası ile ¹H NMR, R²=0,9627 ve R²=0,9133, ¹³C NMR R²=0,9883 ve R²=0,9764 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre deneysel ve teorik sonuçların iyi bir korelasyon verdiği sonucuna varılabilir.

4. Tartışma ve Sonuç

3-Etoksi-2-hidroksibenzaldehit ile 2-amino-4-klorofenol ve 2-amino-4-metilfenol bileşikler kullanılarak, 4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (5S1) ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (5S2) bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak yapıların doğru ve saf olduğu kanıtlandı. 5S1 ve 5S2 bileşiklerin teorik hesaplamaları için ilk önce kararlı konformasyonları belirlendi. Konformasyon için CH=N- grubuna göre cis ve trans geometriler ve aynı zamanda -OH ve -OCH₂-CH₃ süstituentlerin geometrileri değiştirilerek en kararlı bileşiklerin geometrileri belirlendi. Her bir bileşiğin en kararlı geometrileri kullanılarak olası tautomer formları belirlendi. Belirlenen en kararlı enerjiye sahip bileşikler ile tüm teorik hesaplamalar yapıldı.

Bileşiklerin tüm hesaplamaları sonunda SETFE enerjilerine göre tüm tautomerler arasında en kararlı molekülün 5S1-a (-828754,736 kkal/mol) ve 5S2-a (-564992,788 kkal/mol) olduğu belirlendi. SETFE enerjileri kullanılarak hesaplanan tautomerlerde, a-b tautomer dengesinin hem 5S1 hem de 5S2'de a tautomerlerden yana olduğu (5S1 KT₁=31,253 kkal/mol ve 5S2 KT₁=30,070 kkal/mol), a-c tautomer dengesinin hem 5S1 hem de 5S2'de yine a tautomerlerden yana olduğu (5S1 KT₂=4,411 kkal/mol ve 5S2 KT₂=26,530 kkal/mol) gözlemlendi. Olası b-c tautomerler arasındaki dönüşümde ise tautomer dengenin c tautomerlerden yana olduğu (5S1 KT₃=-26,842 kkal/mol ve 5S2 KT₃=-3,540 kkal/mol) gözlemlendi. 5S1 ve 5S2 bileşiklerin a tautomer formlarında N₈...H₂₁, O₁₆...H₂₂ ve O₁₅...H₂₁ arasında kuvvetli (5S1 sırası ile; 2,0027 Å, 2,0064 Å ve 2,7320 Å, 5S2 sırası ile; 2,0046 Å, 2,0059 Å ve 2,7204 Å) molekül içi H-bağları olduğu gözlemlendi. Kuvvetli H-bağlarının varlığı a tautomer formunun kararlılığında oldukça önemli rol oynadığı sonucuna varılır. Atomik yüklerin, 5S1 ve 5S2 bileşiklerinde a tautomer formlarında elektronca en zengin atomların 160, 190, 8N ve 150 olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı, elektronca yoksun karbon merkezleri 6C, 14C, 7C, 1C ve 9C olduğu ve nükleofil

atakların bu merkezlere olacağı söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin a tautomer formlarının dipol momentlerinin yüksek olduğu gözlemlendi (**5S1**; 6,891 Debye ve **5S2** 4,833 Debye), bu durumda her iki bileşiğin a tautomer formlarının polar çözücülerde (protik ve/veya aprotik) daha iyi çözülebileceğini düşündürmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin SAS şekillerine göre, polar ya da polar protik çözücülerin polar atomlar (N, O ve Cl) ile apolar çözücülerin ise polaritesi düşük atomlar (C) ile etkileşim göstereceği sonucuna varılır. Hesaplanan MEP şekillerine göre, **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin a tautomer formlarının elektronca en zengin bölgelerin -Cl ve -CH₃ içeren aromatik halkanın olduğu ve muhtemel elektrofilik atağın elektronca zengin olan bu merkezlerde gerçekleşeceği, elektronca daha zayıf olan bölgelerin ise imin (-CH=N-) azotu ve -OCH₂CH₃ süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın olduğu ve muhtemel nükleofilik atağın ise elektronca zayıf olan bu bölgelere olacağı düşünülmektedir. E_{GAP} hesaplama sonuçlarına göre **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin a tautomer formlarının, her ikisinin de yarı iletken olduğu **5S1**'in iletkenliğe daha yakın olduğu söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin a tautomer formlarının deneysel-teorik IR grafiklerinden sonuçların bire bir örtüşmediği fakat iyi bir korelasyon gösterdiği gözlemlendi (**5S1**'in korelasyonu R²=0,9950 ve **5S2**'in korelasyonu R²=0,9912). Bu sonuçlara göre bu ve buna benzer moleküllerin teorik IR verilerinin deneysel IR verileri ile uyumlu olacağı söylenebilir. Benzer şekilde **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin NMR sonuçları da bire bir örtüşmediği fakat iyi bir korelasyon gösterdiği gözlemlendi (korelasyonları sırası ile ¹H NMR, R²=0,9627 ve R²=0,9133, ¹³C NMR R²=0,9883 ve R²=0,9764). Bu değerlere göre deneysel ve teorik sonuçların iyi bir korelasyon verdiği sonucuna varılabilir. NMR korelasyonlarının sonuçlarına göre bu ve buna benzer moleküllerin teorik NMR verilerinin deneysel NMR verileri ile uyumlu olacağı söylenebilir

Teşekkür

Bu çalışmanın yazarları, 1509F633 and 1102F027 numaralı proje çalışmaları kapsamındaki desteklerinden dolayı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler. Yazarlar bu çalışmada kullanılan Gauss View 5.0 programı (Proje No: 1304F064) nedeniyle de Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler.

Kaynakça

- [1] Schiff, H., 1864. The syntheses and characterization of Schiff base, Liebigs Annalen der Chemie. 3, 343-349.
- [2] Berhanu, A. L., Mohiuddin, G. 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.
- [3] Yu, X., Wang, K., Cao, D., Liu, Z., Guan, R., Wu, Q., Xu, Y., Sun, Y., Zhao, X., 2017. A diethylamino pyridine formyl Schiff base as selective recognition chemosensor for biological thiols, Sensors and Actuators B-Chemical, 250, 132-138.
- [4] Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N., Saini, V., 2013. Review Article: Schiff bases: A versatile pharmacophore, Journal of Catalysis, 893512, 1-14.
- [5] Sidir, I., Sidir, Y. G., Berber, H., Demiray, F., 2019. Electronic structure and optical properties of Schiff base hydrazone derivatives by solution technique for optoelectronic devices: Synthesis, experiment and quantum chemical investigation, Journal of Molecular Structure, 1176, 31-46.
- [6] Sidir, Y. G., Aslan, C., Berber, H., Sidir, I., 2019. The electronic structure, solvatochromism, and electric dipole moments of new Schiff base derivatives using absorbance and fluorescence spectra, Structural Chemistry, 30(3), 835-851.
- [7] Sidir, Y. G., Pirbudak, G., Berber, H., Sidir, I., 2017. Study on Electronic and Photophysical Properties Of Substitute-((2-Phenoxybenzylidene)Amino)Phenol Derivatives: Synthesis, Solvatochromism, Electric Dipole Moments And DFT Calculations, Journal of Molecular Liquids, 242, 1096-1110.
- [8] Liua, Y., Maa, L., Yang, S., Liu, M., Huang, H., Wen, Y., Deng, F., Li, Y., Zhang, X., Wei, Y., 2018. Synthesis and Biological Imaging of Fluorescent Polymeric Nanoparticles with AIE Feature via The Combination of RAFT Polymerization and Post-Polymerization Modification, Dyes and Pigments, 158, 79-87.
- [9] Gowda, A., Roy, A., Kumar, S., 2017. Synthesis and Mesomorphic Properties of Novel Schiff Base Liquid Crystalline EDOT Derivatives, Journal of Molecular Liquids, 225, 840-847.
- [10] Dhar, D. N., Taploo, C. L., 1982. Schiff Bases and Their Applications, Journal of Scientific & Industrial Research, 41, 501-506.
- [11] Alreja, P., Kaur, N., 2018. Probing Anion and Cation with Novel Salicylidene Schiff Base Receptor Appended with 1, 10-Phenanthroline: Mimicking INHIBIT Molecular Logic Gate, Inorganica Chimica Acta, 480, 127-131.
- [12] Liu, X., Hamon, J.-R., 2019. Recent Developments In Penta-, Hexa- And Heptadentate Schiff Base ligands and Their Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 389, 94-118.

- [13] de Souza, A. O., Galetti, F. C. S., Silva, C. L., Bicalho, B., Parma, M. M., Fonseca, S. F., Marsaioli, A. J., Trindade, A. C. L. B., Freitas, G. R. P., Bezerra, F. S., Andrade-Neto, M., de Oliveira, M. C. F., 2007. Antimycobacterial and Cytotoxicity Activity of Synthetic and Natural Compounds, *Quimica Nova*, 30, 1563–1566.
- [14] Guo, Z., Xing, R., Liu, S., Zhong, Z., Ji, X., Wang, L., Li, P., 2007. Antifungal properties of Schiff bases of Chitosan, N-substituted Chitosan and Quaternized Chitosan, *Carbohydrate Research*, 342, 1329–1332.
- [15] Sztanke, K., Maziarka, A., Osinka, A., Sztanke, M., 2013. An Insight into Synthetic Schiff Bases Revealing Antiproliferative Activities in Vitro, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21, 3648–3666.
- [16] Abdel-Rahman, L. H., Abu-Dief, A. M., Aboelez, M. O., Hassan Abdel-Mawgoud, A. A., 2017. DNA Interaction, Antimicrobial, Anticancer Activities and Molecular Docking Study of Some New VO(II), Cr(III), Mn(II) And Ni(II) Mononuclear Chelates Encompassing Quaridentate Imine Ligand, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biolog*, 170, 271–285.
- [17] Utreja, D., Singh, S., Kaur, M., 2015. Schiff Bases and their Metal Complexes as Anti-Cancer Agents: A Review, *Current Bioactive Compounds*, 11(4), 215–230.
- [18] Carreno, A., Zuniga, C., Paez-Hernandez, D., Gacitua, M., Polanco, R., Otero, C., Arratia-Perez, R., Fuentes, J.A., 2018. Study of The Structure–Bioactivity Relationship of Three New Pyridine Schiff Bases: Synthesis, Spectral Characterization, DFT Calculations and Biological Assays, *New Journal of Chemistry*, 42, 8851–8863.
- [19] Berber, H., Uysal, U. D., 2015. Bazı Diimin Türevi Schiff Bazlarının Sentezi, Geometrilere Ve Tautomer Yapılarının Kararlılıklarının DFT Yöntemi ile Hesaplanması, *Anadolu University Journal of Science and Technology B-Theoretical Sciences*, 3(2), 105–107.
- [20] Aydoğdu, A., Uysal, U. D., Berber, H., 2017. Newly Synthesized Schiff Bases: Structure Analysis, Theoretical IR, UV, ^1H , ^{13}C -NMR Spectra and Structure-Activity Relationship, *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 98. ISSN:2150-3494, DOI: 10.4172/2150-3494-C1-009.
- [21] Ercengiz, D., Berber, H., Uysal U. D., 2017. Theoretical IR, UV, ^1H And ^{13}C -NMR Spectra Of Certain Schiff Bases Derived Substituted-2-Aminophenol and Hydroxyl Benzaldehyde, *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 102. ISSN:2150-3494, DOI: 10.4172/2150-3494-C1-009.
- [22] Uysal, U. D., Berber, H., Ercengiz, D., 2018. Theoretical Investigation on Solvent Dependent Shift and Electronic Transition Properties of Certain Schiff Bases, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A*, 4(1), 111–130.
- [23] Erxleben, A., 2018. Transition Metal Salen Complexes in Bioinorganic and Medicinal Chemistry, *Inorganica Chimica Acta*, 472, 40–57.
- [24] Holbrook, R.J., Weinberg, D.J., Peterson, M.D., Weiss, E.A., Meade, T.J., 2015. Light-Activated Protein Inhibition through Photoinduced Electron Transfer of a Ruthenium (II)–Cobalt (III) Bimetallic Complex, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 3379–3385.
- [25] Liu, X., Manzur, C., Novoa, N., Celedón, S., Carrillo, D., Hamon, J.-R., 2018. Multidentate Unsymmetrically-Substituted Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Functional Materials Properties, and Applications to Catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 357, 144–172.
- [26] CS ChemBioDraw Ultra 16.0.1.4 for Microsoft Windows.
- [27] 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 GA, 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, Jr J. A., 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, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., 2009. (Gaussian, Inc., Wallingford CT 06492 USA.)
- [28] Dennington, R., Keith, T. A., Millam, J. M., 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- [29] Sıdır, İ., 2017. Density Functional Theory Design D-D-A Type Small Molecule with 1.03 eV Narrow Band Gap: Effect of Electron Donor Unit for Organic Photovoltaic Solar Cell, *Molecular Physics*, 115 (19), 2451–2459.
- [30] Ghomrasni, S., Ayachi, S., Alimi, K., 2015. New Acceptor–Donor–Acceptor (A–D–A) Type Copolymers for Efficient Organic Photovoltaic

Devices, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 76, 105–111.

Organic Solar Cell Application, Synthetic Metals, 198, 314–322.

[31] Azazi, A., Mabrouk, A., Chemek, M., Kreher, D., Alimi, K., 2014. DFT Modeling of Conjugated Copolymers Photophysical Properties: Towards

[32] Ridley, B. K., 1999. Large-Band Gap Semiconductors, Turkish Journal of Physics, TUBITAK, 23, 577-582.