

2-((2-Hidroksibenziliden)amino)-4-Nitrofenol Schiff Bazının Teorik Olarak İncelenmesi ve Bazı Quantum Kimyasal Parametrelerinin Hesaplanması

Halil BERBER*¹, Ülkü Dilek UYSAL¹

¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 08.07.2021, Kabul / Accepted: 04.11.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Konformasyon analizi,
Schiff bazı,
Tautomerizm,
H-bağı,
NBO,
DFT

Özet: 2-((2-Hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol Schiff bazı bileşiğinin konformasyon analizi; DFT yönteminde, B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılmış ve bileşiğin *cis* ve *trans* izomerlerinin konformasyonları teorik olarak hesaplanarak en kararlı konformasyonlar belirlenmiştir. Toplam enerjileri ve dihedral açıları hesaplanarak *keto* ve *enol* formlarının tautomer kararlılıkları belirlenmiştir. *Enol* tautomer formundaki molekülün *keto* tautomer formuna dönmesi sürecindeki enerji değişimleri yorumlanmıştır. Bileşiğin kararlı konformasyonu ile IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV-Vis., dipol moment, H-bağları, atomik yükleri (NBO), HOMO, LUMO ve bant aralığı enerjileri (E_{GAP}), moleküler elektrostatik potansiyel şekli (MEP) ve çözücü erişilebilir yüzey alanı (SASA) hesaplamaları yapılmıştır. Molekülün optik ve metalik iletkenlik gibi elektronik özelliklere sahip aday molekül olduğu düşünülmektedir. SASA şeklinden molekülün polar ve polar protik çözücülerle güçlü etkileşim merkezlerinin olduğu ve biyolojik sistemler için de aktif merkezler içerdiği düşünülmektedir.

The Conformation Analysis and Certain Theoretical Calculations of 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-4-nitrophenol

Keywords

Conformation analysis,
Schiff base,
Tautomerism,
H-bond,
NBO,
DFT

Abstract: A conformation analysis of Schiff base compound 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-4-nitrophenol was done by DFT (B3LYP method and 6-311G++(d,p) basis set) method and possible *cis* and *trans* conformations were also calculated theoretically. Then the most stable conformation was determined. By calculating total energies and dihedral angles, the tautomer stabilities of *keto* and *enol* forms of the molecules were determined. The energy changes during conversion of the molecule in the form of an *enol* tautomer, to the *keto* form has been interpreted. The IR, ¹H, ¹³C NMR and UV-Vis. spectra, dipole moment, H-bond, natural bond orbital (NBO), HOMO, LUMO and band gap energy (E_{GAP}), solvent accessibility surface (SASA) and molecular electrostatic potentials values (MEP) were calculated for the most stable conformation of the molecule. From its SASA shape, the molecule is thought to have strong interaction centers with polar and polar protic solvents and to contain active centers for biological systems. The molecule is thought to be a candidate molecule with electronic properties such as optical and metallic conductivity.

1. Giriş

Schiff bazları gibi küçük organik moleküller kolay ve düşük maliyetle sentezlenebilmeleri nedeniyle uzunca yıllardır büyük ilgi çekmektedir. Çözücülerle etkileşim kapasitesi ve farklı yük taşımaları onların optoelektronik uygulamalarına olanak sağlar [1-3]. Bu moleküller; diodlar, fotovoltaikler, laserler, mikroelektronikler, transistörler ve dedektörler gibi fonksiyonel optoelektroniklerin dizaynında büyük rol alır [4]. Bu küçük moleküllerin moleküller arası

etkileşimlerini arttırmak için çeşitli heteroatomların bağlanmasıyla elektron delokalizasyonu ve yüksek yük taşıma kapasitesi kolaylıkla artırılabilir. Literatürde Schiff bazları ve komplekslerinin kemosensör [5], katalitik [6], solvatokromik [7], boyar madde [8] olarak kullanımlarına ve sıvı kristal özellikleri [9] nedeniyle de birçok alanda kullanımlarına yönelik çalışmalar mevcuttur. Ayrıca Schiff bazları biyolojik aktivite çalışmalarında da kullanılmaktadır [10-12]. Ancak aktivite mekanizması tam olarak aydınlatılmadığından Schiff bazı ile ilgili

*İlgili yazar: hlberber@eskisehir.edu.tr

yapı-aktivite çalışmaları son yıllarda ağırlık kazanmıştır [13-17].

Bu makale kapsamında çalışılan 2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol (8S5) Schiff bazı bir azometin bağı, bir süstitüe -NO₂ grubu ve iki süstitüe -OH grubu içermektedir. Söz konusu ligant ilk kez Argauer ve arkadaşları tarafından metal şelatlarının floresans çalışmalarında kullanılmak üzere sentezlenmiştir [18]. Literatürde 8S5 ligandının Vanadyum (IV) ile oluşturduğu Schiff bazlarının sentez, spektroskopi, elektrokimya ve termal uygulamalarına [19], Fe³⁺, Mn²⁺ ve Ru²⁺ iyonları ile ekstraksiyonuna dayalı spektrofotometrik tayinlerine [20-22] ve antimikrobiyal aktivitesinin araştırılmasına [23] yönelik çalışmalar mevcuttur. Ancak literatürde 8S5 kodlu Schiff bazına ait herhangi bir teorik çalışmaya rastlanamamıştır.

Grubumuz tarafından bu çalışmada kullanılan Schiff bazı ve ilgili bir seri Schiff bazı daha önceki çalışmalarımızda sentezlenmiş, deneysel ve teorik çalışmalardan oluşan çeşitli çıktılarla literatüre katkı sağlanmıştır [13-17, 24-27]. Bu çalışmada, 2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol (8S5) Schiff bazının en kararlı *cis* ve *trans* izomerlerinin konformasyonları (Tablo 1) teorik hesaplamalarla belirlenerek olası en kararlı konformasyonlar belirlenmiştir. Toplam enerjileri ve dihedral açıları hesaplanarak *keto* ve *enol* tautomer formlarının tautomer kararlılıkları belirlenmiştir.

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H17 ve H18'in *keto* formuna (8S5_m1_1_K1 ve 8S5_m1_1_K2) dönüşümünde N8'e bağlanması sürecinde bağ uzunluğu ile enerji değişimine ait konformasyon incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Teorik hesaplamalarda; CS ChemBioDraw Ultra 16.0.1.4, Microsoft Windows [28], Gaussian09 [29] ve GaussView 5.0.9 [30] programları kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar DFT yönteminde, B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel setleri kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyon, scan konformasyon (Scanning Potential Energy Surfaces) ve NBO (Natural Bond Orbital) hesaplamaları vakumda yapılmıştır. NMR hesaplamaları DMSO'da yapılmıştır. Uyarma enerjileri (UV-Vis.); aseton (AS), asetonitril (ASCN), kloroform (CHCl₃), diklorometan (DCM), N,N-dimetilformamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), etil alkol (ETOH), metil alkol (METOH) ve vakum (V) fazlarında yapılmıştır.

3. Bulgular

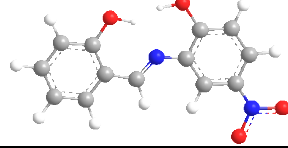
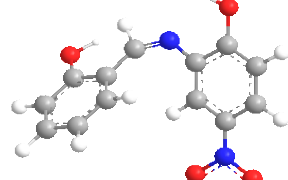
3.1. Cis-Trans izomerliği analizi

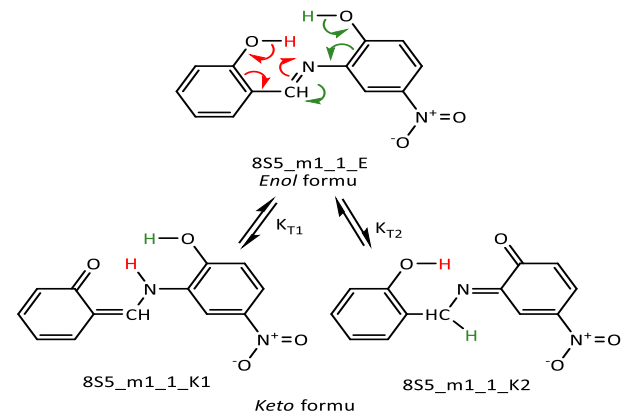
Konformasyon analizi için; ChemDraw programında çizilen *cis* ve *trans* izomer bileşiklerinin

geometrilerine ait enerjileri Chem3D programında MM2 ile minimize edilerek belirlenmiştir. Ayrıca moleküllerin *cis* ve *trans* izomerlerinin konformasyonları; MarvinSketch 19.27.0 programında [31] konformasyon hesaplaması ile belirlenmiştir. Bu konformasyonlar tekrar Chem3D programında MM2 ile minimize edilerek enerjileri belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonunda en kararlı *trans* izomeri (8S5_m1_1) ve en kararlı *cis* izomeri (8S5_m50_50) konformasyonları belirlenmiştir (Ek A-D) ve Tablo 1'de verilmiştir.

8S5_m1_1 kararlı *trans* izomere ait konformasyonu kullanılarak olası tautomer formları çizilmiştir. Çizilen *enol* tautomer formu 8S5_m1_1_E, *keto* tautomer formları ise 8S5_m1_K1 ve 8S5_m1_K2 olarak isimlendirilmiştir (Şekil 1). *Keto* tautomer formları da Chem3D programında MM2 ile minimize edilmiş ve enerjisi hesaplanmıştır (Ek D).

Tablo 1. Schiff bazının en kararlı *cis* ve *trans* izomerleri

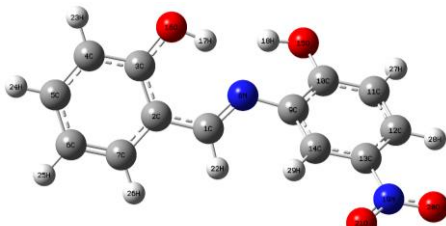
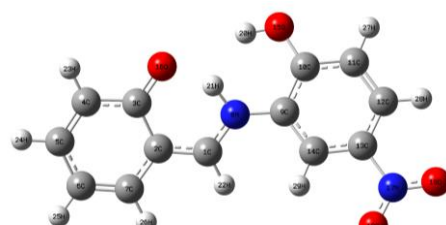
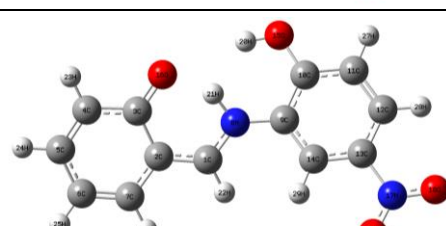
	8S5_m1_1 <i>Trans</i> Konformasyon Toplam Enerji: 1,869 kcal/mol
	8S5_m50_50 <i>Cis</i> Konformasyon Toplam Enerji: 20,7601 kcal/mol



Şekil 1. Çalışılan bileşiğin *enol* ve *keto* tautomer formları. (E: Enol formu, K1: Olası tautomer formu, K2: Olası tautomer formu)

Belirlenen *enol* (8S5_m1_1_E) ve *keto* (8S5_m1_1_K1 ve 8S5_m1_1_K2) tautomer formu bileşiklerinin optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin scan konformasyon hesaplamaları yapılarak kararlı konformasyonları tekrar araştırılmıştır. Yapılan tüm konformasyon hesaplamaları sonunda 3_8S5_m1_1_E_opt (Ek E), 2_8S5_m1_1_K1_opt (Ek F) ve 1_8S5_m1_1_K2_opt (Ek G) en kararlı konformasyonlar olarak belirlenmiştir (Tablo 2). Hesaplamalarda bu konformasyonlar kullanılmıştır.

Tablo 2. Schiff bazı bileşiğinin *enol* ve *keto* formlarının konformasyon hesaplamaları

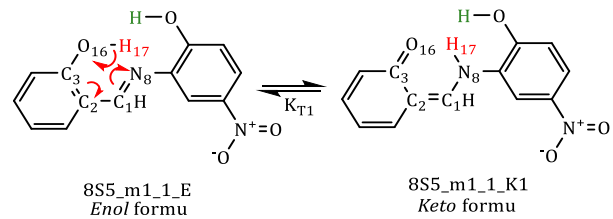
Molekül	Dihedral açı (Å)	Enerji (kcal/mol)	Konformasyon
3_8S5_m1_1_E_opt	3C-2C-1C-8N	-4,2	
	9C-10C-15O-18H	0,7	
	2C-3C-16O-17H	-1,2	
2_8S5_m1_1_K1_opt	22H-1C-8N-21H	-180	
	9C-10C-15O-20H	-6	
		-572255,530	
1_8S5_m1_1_K2_opt	21H-1C-8N-9C	58	
	2C-3C-16O-20H	24	
		-572255,530	

3.2. Keto-enol tautomerlik analizi

Moleküllerin olası tautomer formlarının bilinmesi, reaksiyonların ve spektroskopik analizlerin sonuçlarının anlaşılabilirliği açısından önemlidir. Molekülünün (3_8S5_m1_1_E_freq) ve olası tautomer formlarının (3_8S5_m1_1_K1 ve 3_8S5_m1_1_K2) vakum ve çözücü fazında yapılan hesaplama sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

K_{T1} tautomeri, *enol* formu (3_8S5_m1_1_E_freq) ile K1 *keto* formu (3_8S5_m1_1_K1) arasındaki tautomer denge değerlerini göstermektedir. K_{T2} tautomeri ise, *enol* formu (3_8S5_m1_1_E_freq) ile K2 *keto* formu (3_8S5_m1_1_K2) arasındaki tautomer denge değerlerini göstermektedir.

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H17'nin *keto* formuna (8S5_m1_1_K1) dönüşümünde N8'e bağlanması (proton göçü) ile ilgili enerji değişimi scan hesaplaması ile belirlenmiştir (Şekil 2). Dönüşüm esnasındaki bağ uzunlukları ve toplam enerjileri Tablo 4'de verilmiştir. Bu dönüşüm esnasında elde edilen scan grafiği Şekil 3'de verilmiştir (8scan_8S5_m1_1_E_Scan_O16H17).

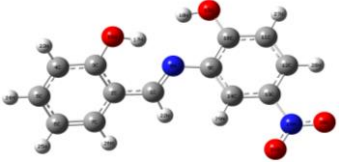
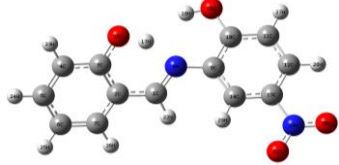
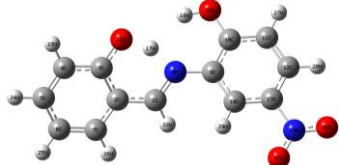

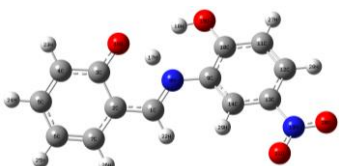
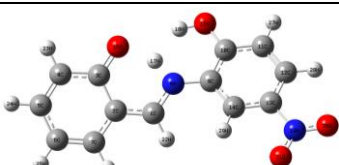
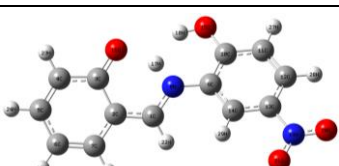
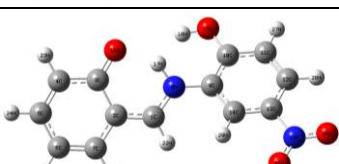
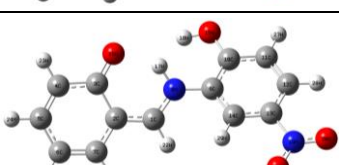
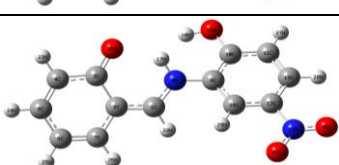


Şekil 2. Schiff bazı bileşiğindeki H17'nin K_{T1} tautomerlik dönüşümünde kayması

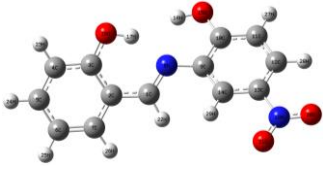
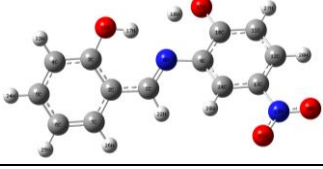
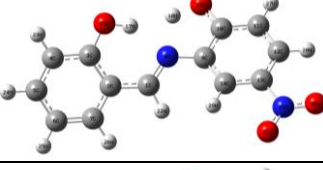
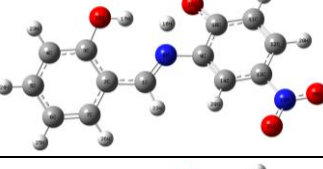
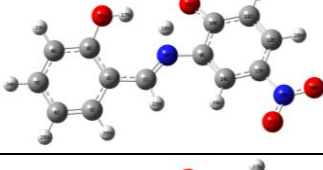
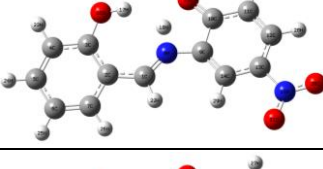
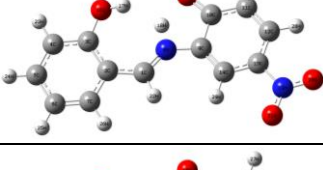
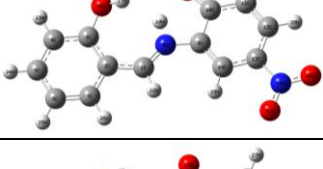
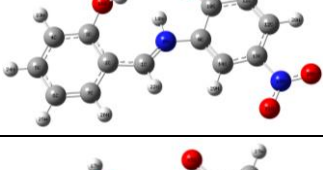
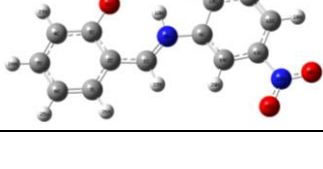
Tablo 3. Schiff bazı tautomerlerinin farklı çözücülerdeki enerjileri

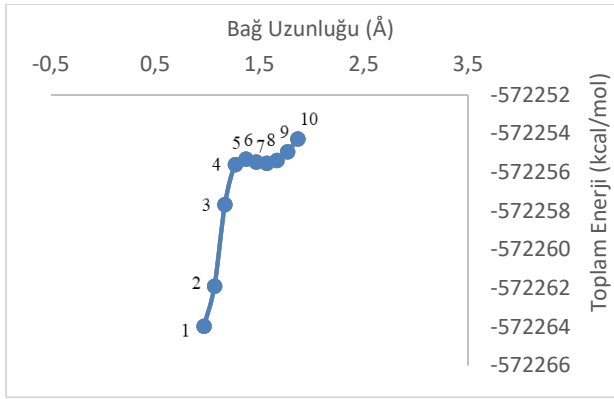
Molekül		Molekül		Tautomer			
3_8S5_m1_1_E_freq	2_8S5_m1_1_K1_freq	1_8S5_m1_1_K2_freq	E	K1	E	K2	
Çözücü	SETFE (kcal/mol)	Çözücü	SETFE (kcal/mol)	Çözücü	SETFE (kcal/mol)	K_{T1}^* (kcal/mol)	K_{T2}^{**} (kcal/mol)
AS	-572167,233	AS	-572160,946	AS	-572131,098	6,287	36,135
ASCN	-572167,558	ASCN	-572161,245	ASCN	-572131,416	6,313	36,142
CHCl ₃	-572165,129	CHCl ₃	-572158,735	CHCl ₃	-572128,751	6,394	36,378
DCM	-572166,366	DCM	-572160,059	DCM	-572130,159	6,307	36,207
DMF	-572165,659	DMF	-572159,307	DMF	-572129,355	6,352	36,304
DMSO	-572167,667	DMSO	-572161,343	DMSO	-572131,519	6,324	36,148
ETOH	-572167,366	ETOH	-572161,066	ETOH	-572131,229	6,300	36,138
V	-572157,321	V	-572150,221	V	-572119,648	7,100	37,673
METOH	-572167,516	METOH	-572161,206	METOH	-572131,375	6,310	36,140

Tablo 4. Schiff bazı bileşiğinin K_{T1} tautomerlik dönüşümde değişen bazı parametreler ve değerleri

Scan Geometri No	Toplam enerji (kcal/mol)	Molekülün değişen bağ uzunlukları (Å)						Scan geometri
		O16-H17	C3-O16	C3-C2	C2-C1	C1-N8	N8-H17	
1	-572263,960	0,97	1,35	1,42	1,45	1,29	1,83	
2	-572261,889	1,07	1,34	1,42	1,44	1,30	1,62	
3	-572257,671	1,17	1,32	1,43	1,43	1,31	1,39	
4	-572255,596	1,27	1,30	1,45	1,42	1,35	1,22	
5	-572255,309	1,37	1,29	1,45	1,41	1,32	1,14	
6	-572255,456	1,47	1,28	1,468	1,40	1,33	1,09	
7	-572255,523	1,57	1,27	1,47	1,40	1,33	1,06	
8	-572255,375	1,67	1,27	1,47	1,39	1,34	1,05	
9	-572254,930	1,77	1,26	1,47	1,39	1,34	1,03	
10	-572254,263	1,88	1,26	1,48	1,39	1,34	1,03	

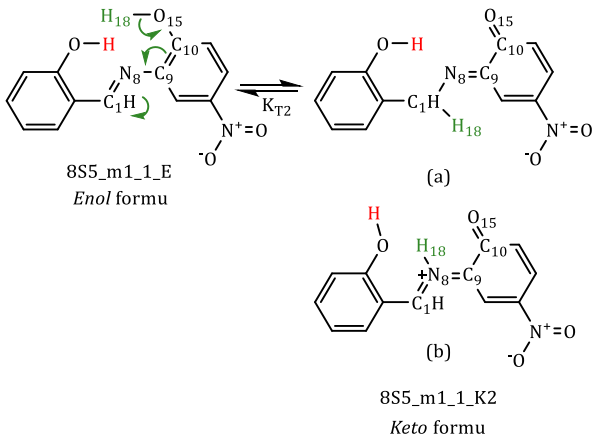
Tablo 5. Schiff bazı bileşiğinin K_{T2} tautomerlik dönüşümde değişen bazı parametreler ve değerleri

Scan Geometri No	Toplam enerji (kcal/mol)	Molekülün değişen bağ uzunlukları (Å)							Scan geometri
		H18-O15	O15-C10	C10-C9	C9-N8	N8-C1	C1-H18	N8-H18	
1	-572264,067	0,97	1,35	1,42	1,41	1,29	-	2,19	
2	-572259,499	1,07	1,35	1,42	1,41	1,29	-	2,07	
3	-572250,287	1,17	1,34	1,42	1,41	1,30	-	1,83	
4	-572242,893	1,72	1,31	1,43	1,40	1,30	-	1,38	
5	-572240,841	1,37	1,29	1,45	1,40	1,30	-	1,21	
6	-572241,009	1,47	1,28	1,45	1,39	1,30	-	1,29	
7	-572241,703	1,57	1,27	1,46	1,39	1,30	-	1,09	
8	-572242,351	1,67	1,26	1,46	1,39	1,30	-	1,07	
9	-572242,819	1,77	1,26	1,46	1,39	1,30	-	1,05	
10	-572248,837	1,87	1,25	1,46	1,39	1,31	-	1,05	

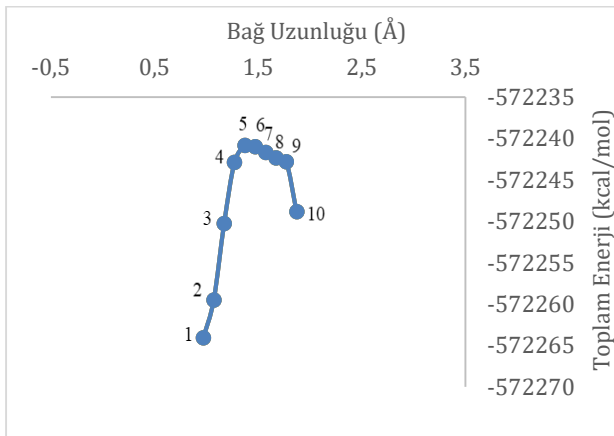


Şekil 3 Schiff bazı bileşiğinin K_{T1} tautomerlik dönüşümünde O16-H17 bağ uzunluğu-toplam enerji ilişkisi

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H18'nin *keto* formuna (8S5_m1_1_K2) dönüşümünde N8'e bağlanması ile ilgili enerji değişimi de scan hesaplaması ile belirlenmiştir (Şekil 4). Dönüşüm esnasındaki bağ uzunluğu ve toplam enerjileri Tablo 5'de verilmiştir. Bu dönüşüm esnasında elde edilen scan grafiği de Şekil 5'de verilmiştir (9scan_8S5_m1_1_E_Scan_O15H18).



Şekil 4. Schiff bazı bileşiğindeki H18'nin K_{T2} tautomerlik dönüşümünde kayması (a) beklenen H18 kayması, (b) gözlenen H18 kayması



Şekil 5 Schiff bazı bileşiğinin K_{T2} tautomerlik dönüşümünde H18- N8 bağ uzunluğu ve toplam enerji ilişkisi

Tautomer hesaplaması ile belirlenen kararlı enol formu (3_8S5_m1_1_E_freq) diğer hesaplamalarda da

kullanılmıştır (UV-Vis., NBO, NMR, HOMO-LUMO, MEP ve SASA).

B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile vakumda frekans hesaplamasındaki geometriden belirlenen H-bağı değerleri Tablo 6'da verilmiştir. Molekül içi H-bağının molekülün kararlılığına etkisi büyüktür. Bu kararlılık *enol* ve *keto* formlarındaki tautomer dengesinde de görülmektedir (Tablo 6). *Enol* formunda iki güçlü H-bağı (1,800 (H17...N8) ve 2,192 (H18...N8)) ve *keto* formlarında ise bir güçlü H-bağı (K1:1,544 (H21...O16) ve K2: 1,943 (H20.....N8)) gözlenmiştir.

Tablo 6. Schiff bazı bileşiğinin tautomerlik dönüşümündeki hidrojen bağı analizi

Bağ uzunluğu (Å)	Bağ uzunluğu (Å)			
	H17...N8	H18...N8	H17...O15	H18...O16
3_8S5_m1_1_E	1,800	2,192	3,294	3,231
Bağ uzunluğu (Å)	Bağ uzunluğu (Å)			
	H21...O16	H21..O15	H20..O16	H20..N8
2_8S5_m1_1_K1	1,544	2,624	2,726	2,373
Bağ uzunluğu (Å)	Bağ uzunluğu (Å)		Bağ uzunluğu (Å)	
	H20.....N8	H20.....O15		
1_8S5_m1_1_K2	1,943	3,062		

3.4. NBO analizi

Moleküldeki (3_8S5_m1_1_E) elektronca zengin ve elektronca yoksun merkezler atomik yüklerin hesaplanması ile belirlenmektedir. Elektronca zengin ya da yoksun atom ve merkezlerin bilinmesi reaksiyonlarda elektrofillerin veya nükleofillerin atak yapacağı merkezi bilmemize ve reaksiyon mekanizmasını anlamamıza yardımcı olmaktadır. Atomik yüklerin bilinmesinin bir diğer avantajı çözücü-çözünen arasındaki etkileşimi, molekül içi veya moleküller arası H-bağını tahmin etmemize olanak sağlamaktadır. Diğer taraftan bu sayede bazik ve asidik atomları da tahmin edilebilmektedir. Molekülün biyolojik aktif bir özelliğinin olması durumunda aktivitenin hangi atom veya fonksiyonel gruptan olacağı tahmin edilebilmektedir. Molekülün,

kompleks reaksiyonlarda ligant olarak kullanılması durumunda ise koordine kovalent bağın hangi atomlar arasında olacağı anlaşılabilir. NBO hesaplaması kararlı *enol* formu için B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile vakumda Gaussian NBO Version 3.1 ile yapılmıştır. Hesaplanan yükler Tablo 7'de verilmiştir. Bileşiğin, elektrofiller, elektrofilik merkezler ve asitler (protik veya Lewis) ile etkinleşecek elektronca en zengin (nükleofilik) merkezleri O16 (-0,675), O15 (-0,651) ve N8 (-0,574) atomlarıdır. Bileşiğin nükleofiller, nükleofilik merkezler ve bazlar (hidroksi veya Lewis) ile etkinleşecek elektronca en zayıf (elektrofilik) merkezleri H17 (0,500) ve H18 (0,487) atomlarıdır.

Tablo 7. Schiff bazı bileşiğinin doğal atomik yükleri (NBO)

Atom no	Doğal yük*	Atom no	Doğal yük*
C1	0,178	O16	-0,675
C2	-0,198	H17	0,500
C3	0,380	H18	0,487
C4	-0,254	N19	0,484
C5	-0,148	O20	-0,384
C6	-0,240	O21	-0,393
C7	-0,139	H22	0,173
N8	-0,574	H23	0,223
C9	0,081	H24	0,210
C10	0,354	H25	0,212
C11	-0,240	H26	0,207
C12	-0,167	H27	0,228
C13	0,051	H28	0,244
C14	-0,194	H29	0,244
O15	-0,651		

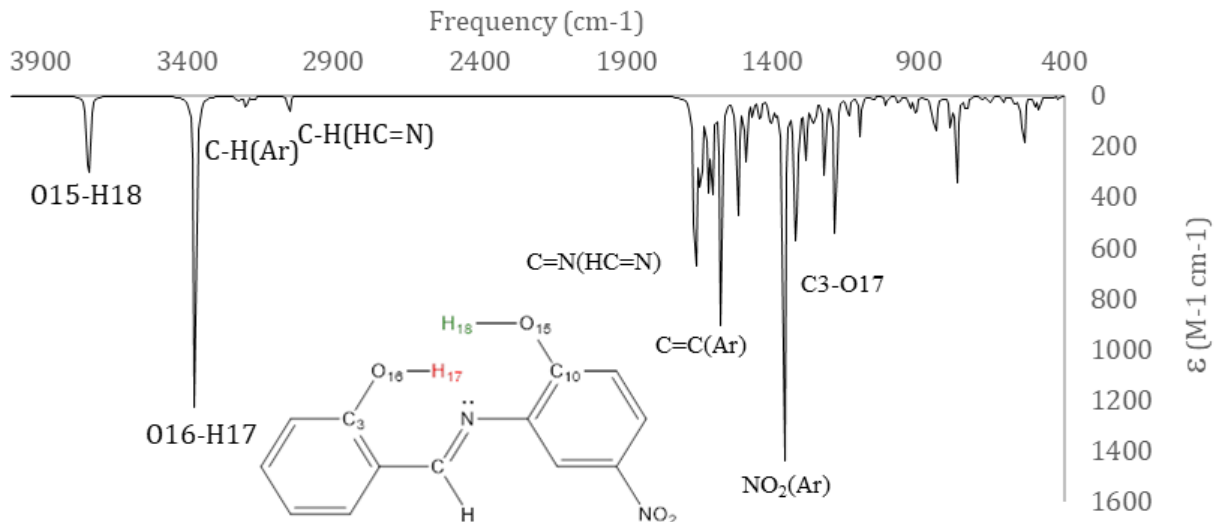
* Negatif yük değerleri elektronca zengin, pozitif yük değerleri ise elektronca yoksun olduğu anlamına gelmektedir.

3.5. IR spektrum analizi

Molekülün teorik olarak IR spektrumunun çizdirilmesi ve frekans değerlerinin bilinmesi, moleküldeki fonksiyonel grupları açıklamak için önemlidir. Özellikle deneysel IR spektrumunda açıklanamayan bazı piklerin, teorik olarak molekülün geometrisinde değişiklikler yapılarak hesaplama ile açıklanabilmektedir. Ayrıca teorik hesaplama ile belirlenen IR frekans değerlerinden, deneysel ortamdaki molekülün geometrisi veya geometrileri tahmin edilebilmektedir. Molekülün (3_8S5_m1_1_E) B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan frekans hesaplaması sonucunda elde edilen ve Excel programında çizdirilen IR grafiği Şekil 6'da ve seçilmiş titreşim frekans değerleri ise Tablo 8'da verilmiştir. Bileşiğin sentezlendiğini kanıtlayan en belirgin fonksiyonel grup HC=N grubudur ve literatürde gözlenmesi gereken frekans değerinde hesaplandığı gözlemlendi (1642,30 cm⁻¹). Bileşiğin varlığını kanıtlayan diğer pikler ise literatür değerlerine uygun hesaplandığı gözlemlendi.

3.6. NMR spektrum analizi

Teorik NMR ile hesaplanan kimyasal kayma değerlerinin önceden bilinmesi, deneysel NMR kimyasal kayma değerlerini açıklamakta yardımcı olmaktadır. Ayrıca deneysel olarak açıklanamayan bazı kimyasal kayma değerleri teorik hesaplama ile açıklanabilmektedir. Molekülün (3_8S5_m1_1_E) B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan NMR (DMSO) hesaplaması sonucunda elde edilen kimyasal kayma (ppm) değerleri Tablo 9'da verilmiştir. NMR spektroskopisinde bileşiğin sentezlendiğini kanıtlayan en belirgin kimyasal kayma değeri HC=N grubundaki kimyasal kayma değeridir ve literatürde gözlenmesi gereken ppm değerinde hesaplandığı gözlemlendi (22H:8,970 ve 1C:172,920 ppm). Bileşiğin varlığını kanıtlayan diğer kimyasal kayma değerleri ise literatür değerlerine uygun hesaplandığı gözlemlendi.



Şekil 6. Schiff bazı bileşiğinin teorik IR spektrumu

Tablo 8. Schiff bazı bileşiğinin seçilmiş teorik IR spektrum verileri ($\nu \text{ cm}^{-1}$)

O15-H18	O16-H17	C-H(Ar)	C-H (HC=N)	HC=N	C=C(Ar)	Ar-NO ₂ (C13-N19)	Ar-OH (C3-O16)	Ar-OH (C10-O15)
		3277,00			1618,33			
		3217,97			1604,47			
		3201,33			1573,61			
3736,98	3371,90	3200,91	3051,94	1642,30	1525,71	1359,53	1319,13	1310,89
		3194,28			1514,76			
		3175,11			1489,13			
		3164,28			1464,44			

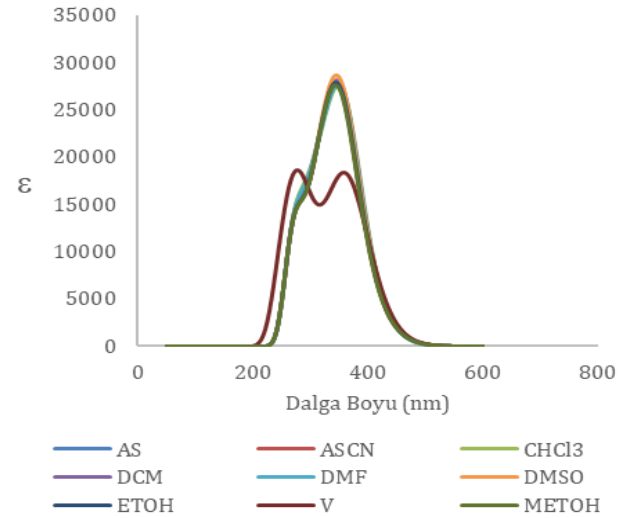
Tablo 9. Çalışılan molekülün ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayma değerleri

Atom no	Kimyasal kayma (ppm)
1C	172,920
3C	169,132
10C	164,465
13C	149,067
9C	142,686
5C	141,264
7C	140,250
12C	129,768
2C	124,052
6C	124,031
4C	121,159
14C	119,099
11C	118,816
17H	11,659
22H	8,970
28H	8,368
29H	8,314
26H	7,779
24H	7,740
23H	7,246
27H	7,230
25H	7,204
18H	6,900

3.7. UV spektrum analizi

Teorik olarak UV-Vis. hesaplamalarından molekülün vakum ve çözücü fazlarında dalga boyu (λ_{max}), değerleri ve çözücü-çözünen etkileşimleri tahmin edilebilmektedir. Önceden sentezi gerçekleştirilmemiş bir molekülün istenen dalga boyuna (λ_{max}) ait molekül, hesaplamalar ile tasarlanabilir ve daha sonra sentezi gerçekleştirilebilir. Bu ve buna benzer veriler önceden teorik hesaplama ile tahmin edilebilmektedir. Molekülün (3_8S5_m1_1_E) TD-SCF B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan UV-Vis. hesaplaması sonucunda elde edilen veriler kullanılarak Excel programında UV-Vis. spektrumu çizilmiştir ve Şekil 7'de verilmiştir. Bu grafikten

okunan dalga boyu (λ_{max}) değerleri ise Tablo 10'de verilmiştir.

**Şekil 7.** Çalışılan molekülün vakum ve farklı çözücülerdeki UV-Vis. spektrumları**Tablo 10.** Schiff bazı bileşiğinin vakum ve farklı çözücülerdeki λ_{max} değerleri

Molekül	Teorik UV-Vis. (nm)		$\Delta\lambda_{1\text{max}}$	$\Delta\lambda_{2\text{max}}$
	$\lambda_{1\text{max}}$	$\lambda_{2\text{max}}$		
DMSO	275,5	348,1	4,4	12,1
ASCN	278,8	344,8	1,1	15,4
DMF	277,8	348,1	2,1	12,1
METOH	278,8	343,7	1,1	16,5
ETOH	278,8	348,8	1,1	11,4
AS	279,9	344,8	0,0	15,4
DCM	277,7	348,1	2,2	12,1
CHCl ₃	278,8	349,2	1,1	11,0
V	279,9	360,2	0,0	0,0

$$\Delta\lambda_{1\text{max}} = \lambda_{1\text{Vakum}} - \lambda_{1\text{Çözücü}}; \Delta\lambda_{2\text{max}} = \lambda_{2\text{Vakum}} - \lambda_{2\text{Çözücü}}$$

Tablo 10 ve Şekil 7'de 343,7-360,2 nm ($\lambda_{2\text{max}}$) dalga boyuna ait elektronik geçişlerin n- π^* geçişlerine, spektrumda omuz olarak görünen (275,5-279,9 nm ($\lambda_{1\text{max}}$) dalga boyuna ait elektronik geçişlerin ise π - π^* geçişlerine ait olması söz konusudur. Bileşiğin çözücü-çözünen etkileşimi belirlemek için, vakum ile çözücü arasındaki kimyasal kayma değerleri hesaplandı ($\Delta\lambda_{1\text{max}}$ ve $\Delta\lambda_{2\text{max}}$). π - π^* elektronik geçişlerinin çözücülerden neredeyse hiç etkilenmediği $\Delta\lambda_{1\text{max}}$ (1,1-4,4) değerlerinden anlaşılmaktadır. n- π^* elektronik geçişlerinin ise çözücülerden etkilendiği $\Delta\lambda_{2\text{max}}$ (11,0-16,5) değerlerinden anlaşılmaktadır.

3.8. Kuantum kimyasal parametrelerin hesaplanması (dipol moment, HOMO ve LUMO)

Dipol moment değeri, moleküldeki yük dağılımı hakkında bilgi verir. Ayrıca dipol momentin yüksek olması yük dağılımının, moleküldeki farklı atom, grup ya da bölgelerde yoğun olması, düşük olması ise az olduğunu anlamına gelmektedir. Dipol moment aynı zamanda çözücü-çözünen etkileşimini de anlamamıza yardımcı olmaktadır. B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile vakumda frekans hesaplamasındaki dipol moment değerleri Tablo 11'de verilmiştir. Bileşiğin enol formunda yüksek (5,078-6,141) ve keto formlarında ise düşük (K1:3,302-3,612; K2:1,609-2,958) dipol moment değerleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar bileşiğin enol formunun polar ve keto formlarının ise daha düşük polar karaktere sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 11. Schiff bazı bileşiğin dipol moment değerler

Molekül					
3_8S5_m1_1_E		2_8S5_m1_1_K1		1_8S5_m1_1_K2	
Dipol moment (Debye)		Dipol moment (Debye)		Dipol moment (Debye)	
AS	6,103	AS	3,602	AS	2,901
ASCN	6,132	ASCN	3,609	ASCN	2,944
CHCl ₃	5,887	CHCl ₃	3,545	CHCl ₃	2,591
DCM	6,016	DCM	3,579	DCM	2,775
DMF	5,943	DMF	3,560	DMF	2,670
DMSO	6,141	DMSO	3,612	DMSO	2,958
ETOH	6,115	ETOH	3,605	ETOH	2,919
V	5,078	V	3,302	V	1,609
METOH	6,128	METOH	3,608	METOH	2,939

HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO arasındaki enerji boşluğu (E_{GAP}) moleküllerin kimyasal davranışlarını ve reaktivitesini açıklamaya yardımcı olur. Reaksiyonlarda, nükleofilin HOMO'su ile elektrofilin LUMO'su reaksiyona girer. E_{GAP} değerinin sayısal olarak büyük veya küçük olması reaksiyonun mekanizmasını ve reaksiyon koşullarını belirlemektedir.

E_{GAP} değerinin sayısal olarak büyük veya küçük olması görünür bölgedeki molekülün rengini tahmin edebilmek için önemlidir. E_{GAP} değerinin sayısal olarak küçük olması konjugasyon göstermekte ve daha düşük enerjide uyarılmasına neden olmaktadır. E_{GAP} değerinin sayısal olarak yüksek olması ise konjugasyon olasılığı çok daha az olmakta ve daha yüksek enerjide uyarılmasına neden olmaktadır.

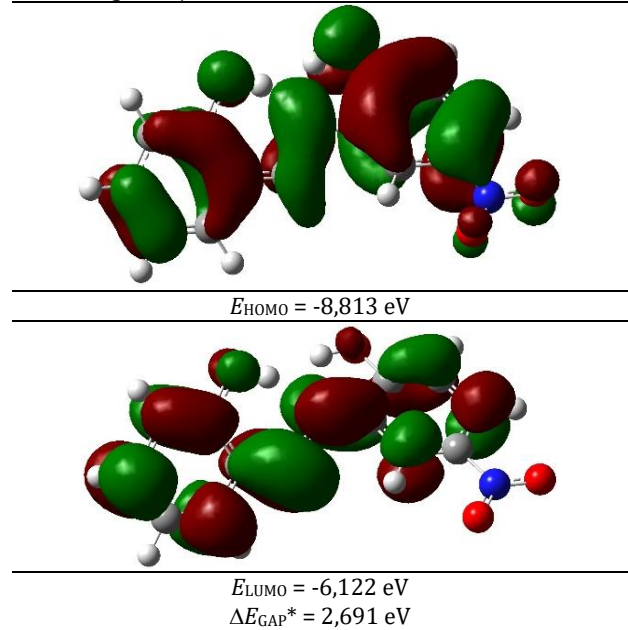
Düşük enerjili E_{GAP} değerlerine sahip moleküller düşük enerjiler tarafından uyarılabildiklerinden, sıklıkla bazı ilginç optik özellikler gösterirler. Ayrıca molekül içi elektron transferi (çözültide) ve metalik iletkenlik (katı halde) gibi elektronik özellik gösterirler.

E_{GAP} değerleri sıfıra yaklaşan moleküller genellikle yüksek oranda konjugasyona sahip özelliklerinden dolayı Güneş pili malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bu ve buna benzer özelliklerden dolayı HOMO, LUMO

ve E_{GAP} enerji değerlerinin önceden bilinmesi molekülün özelliklerinin tahmin edilebilmesi açısından önemlidir. DFT TD-SCF B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan hesaplama ile belirlenen HOMO, LUMO ve E_{GAP} enerji değerleri ve şekilleri Tablo 12'de verilmiştir.

Hesaplanan ΔE_{GAP} , 2,691 eV değeri, bileşiğin reaksiyonlarda reaktif olması, metaller için iyi bir ligand, iletken özellikler göstermesi, konjugasyona sahip ve renkli bileşik olması anlamına gelmekte ve bu alanlar için aday bileşik olması anlamına gelmektedir.

Tablo 12. Schiff bazı bileşiğine ait HOMO, LUMO değerleri ve bant aralığı enerjileri

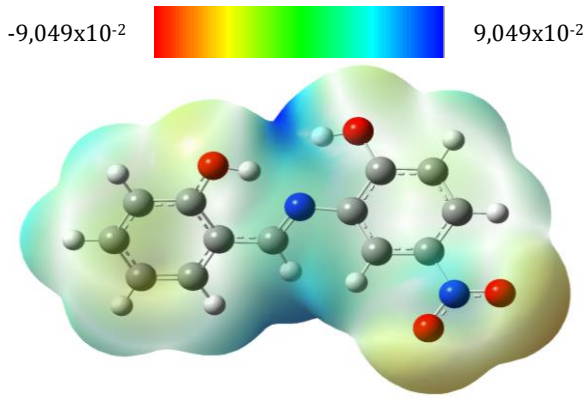


$$*\Delta E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

3.9. MEP yüzey analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel enerji haritaları, moleküllerin yük dağılımlarını üç boyutlu olarak ve molekülün yüklü bölgelerini görsel olarak görmemize imkân sağlar. Moleküllerin birbirleriyle nasıl etkileştiğini belirlemek için yük dağılımları bilgisi önemlidir. Ayrıca dipol moment, elektronegatiflik ve kısmi yükler ile ilgili görsel bilgiler verir ve bir molekülün polaritesi tahmin edilebilir. DFT B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile hesaplanan MEP haritası Şekil 8'de verilmiştir.

MEP haritasından bileşiğin elektrofiller ve nükleofiller ile reaksiyon verecek merkezlerinin olduğunu (-OH ve CH=N), -OH ve -NO₂ gruplarından dolayı polarlaşmaya neden olması yük dağılımının eşit olmadığı ve polar merkezlerin oluşması ile bileşiğin polar ve yüksek dipole sahip olması anlamına gelmektedir. Çözücü-çözünen etkileşiminde polar ve polar protik çözücülerini tercih etmesi, moleküller arası etkileşimlerde H-bağı yapabilecek merkezlerin olması biyolojik sistemler açısından da biyolojik aktiviteye sahip aday olması söz konusudur.

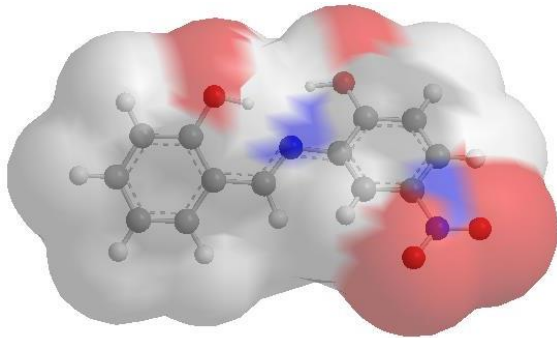


Şekil 8. Schiff bazı bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

3.10. SASA yüzey analizi

SASA (çözücü erişilebilirlik yüzey alanı; solvent accessible surface area), çözücü ortamında çözünmüş veya çözünecek bir molekülün çözücü molekülü ile nasıl etkileşime girdiğini görmemize yardımcı olan bir görseldir. Çözücü-çözünen etkileşimi dışında biyolojik sistemlerde de molekülün biyolojik sistemle etkileşme derecesini anlamak için önemlidir. DFT B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile hesaplanan SASA haritası Şekil 9'da verilmiştir.

SASA haritası, polar ve polar protik çözücülerin bileşikteki -OH, -NO₂ ve imin azotu (CH=N) ile, apolar çözücülerin ise aromatik halkadaki C ve H'ler ile etkileşeceği anlamına gelmektedir. Özellikle biyolojik sistemlerde de bu merkezler ile aktivite göstereceği anlaşılmaktadır.



Şekil 9. Schiff bazı bileşiğinin çözücü erişilebilirlik yüzey alanı (SASA)

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışılan molekülün tüm konformasyon hesaplamaları sonunda Ek E; Ek F ve Ek G'de ayrıntıları verilen 3_8S5_m1_1_E_opt, 2_8S5_m1_1_K1_opt ve 1_8S5_m1_1_K2_opt konformasyonlarının en kararlı konformasyonlar olduğu belirlenmiştir (Tablo 2). Hesaplamalarda bu konformasyonlar kullanılmıştır.

Tablo 3'deki, bu çalışma kapsamındaki molekülün ve olası tautomer formlarının farklı çözücülerdeki

hesaplamaları incelendiğinde; K_{T1} tautomer değerlerinin vakum ve tüm çözücülerde pozitif sayısal değerlerinde olması (yaklaşık 6-7), *enol* tautomer formlarının kararlı olduğu, dengenin *enol* formuna doğru olduğu anlaşılmaktadır. K_{T1} tautomer dengesinde sayısal değerlerin 6-7 kcal/mol arasında bir değere sahip olması her iki tautomer arasında büyük enerji farkı olmadığını göstermektedir. *Enol* tautomer formundaki molekülün *keto* tautomer formuna dönmesi değişimindeki enerji değişiminin çok az olması, değişen reaksiyon koşullarında (çözücü, sıcaklık ve basınç gibi) iki tautomer formunda reaksiyon ortamında bulunabileceği anlamına gelmektedir. K_{T2} tautomer değerlerinin tüm fazlarda pozitif ve sayısal değerlerinin de yüksek olması (36-37 kcal/mol), bu tautomer form için de *enol* tautomer formlarının kararlı olduğu, dengenin *enol* formuna doğru olduğu anlaşılmaktadır. K_{T2} tautomer dengesinde sayısal değerlerin tüm fazlar için yaklaşık 36 kcal/mol gibi bir değere sahip olması her iki tautomer arasında büyük enerji farkı olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlardan, K_{T2} tautomer formunun reaksiyon ortamında oluşma olasılığının düşük ihtimal olduğu anlamına gelmektedir.

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H17'nin *keto* formuna (8S5_m1_1_K1) dönüşümünde N8'e bağlanması (proton transferi) ile ilgili enerji değişimine ait hesaplamalar (Şekil 2, Tablo 4 ve Şekil 3) incelendiğinde 2.scan geometride -572261,889 kcal/mol enerjisinde O16'ya bağlı hidrojenin (H17) 1,07Å bağ uzunluğunda koptuğu ve C3 ve O16 arasında 1,34Å bağ uzunluğunda ise karbonil oluşmaya başladığı görülmektedir. Şekil 3 incelendiğinde H17 hidrojeninin kopması sürecinde enerjinin 4.scan geometrisine kadar yükseldiği N8 bağlanma süreci başladığında ise düşmeye başladığı görülmektedir. 6.Scan geometride karbonilin olduğu (*keto* formu) ve 8.scan geometride ise H17'nin N8 bağlandığı görülmektedir. *Keto* formunun olduğu andaki (8.scan geometri) enerji -572255,375 kcal/mol karbonil bağ uzunluğu (C3-O16) 1,27Å ve protonun göçtüğü N-H bağ uzunluğu ise N8-H17 1,05Å olarak yeniden düzenlendiği görülmektedir. Hidrojenin (H17) beklenildiği gibi oksijenden koparak (O16) bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip elektronca zengin azota (N8) göçtüğü gözlenmiştir.

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H18'nin *keto* formuna (8S5_m1_1_K2) dönüşümünde N8'e bağlanması (proton göçü) ile ilgili enerji değişimine ait hesaplamalar (Şekil 4, Tablo 5 ve Şekil 5) incelendiğinde H18'in rezonans formda bağlanması gereken C1 atomuna (Şekil 4. (a)) göçmediği N8 atomuna (Şekil 4. (b)) göçtüğü gözlenmiştir. Protonun (H18) elektro zayıf bir karbon atomuna (C1) bağlanmayı tercih etmeyeceği tam tersine elektronca zengin olan bağ oluşumunda da kullanılmayan elektronlara sahip azota göçmeyi tercih ettiği gözlenmiştir. Bu durumdan dolayı K2 tautomer formu kararlı olmamaktadır. H18 hidrojeninin olası bir

tautomer formunda azot atomuna (N8) bağlanacağı sonucuna varılmaktadır. H18'in oksijen atomunun 2.scan geometride koştığı enerji 572259,499 kcal/mol ve O15-H18 bağ uzunluğu 1,07Å olarak gözlenmiştir. 6.Scan geometride karbonilin (O15-C10) oluştuğu ve bu geometrideki enerjinin -572241,009 kcal/mol ile bağ uzunluğunun ise 1,28Å olduğu gözlenmiştir. Bu süreçteki enerji değişimi Şekil 5'ten görülmektedir. H18 hidrojenin azota bağlanma sürecinde enerji düşüşü gözlenmiş ve 9.scan geometride protonun (H18) azota göçtüğü enerji -572242,819 kcal/mol N8-H18 bağ uzunluğunun 1,05Å karbonil (C10-O15) bağ uzunluğu ise 1,26Å olduğunda keto formuna döndüğü gözlenmiştir.

B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile vakumda frekans hesaplamasındaki geometriden belirlenen en kararlı enol formunun (3_8S5_m1_1_E_freq) H-bağı değerleri incelendiğinde; 3_8S5_m1_1_E_freq_g enol tautomerinde H17.....N8 arasında güçlü (1,800) ve H18.....N8 (2,192) arasında ise daha az güçlü H-bağı bağlarına sahip olduğu, H17.....O15 (3,294) ve H18.....O16 (3,231)'de ise daha zayıf bir olası H-bağı olduğu söylenebilir. 3_8S5_m1_1_K1_freq_g keto tautomerinde aromatik halkanın bozulmuş olmasına rağmen güçlü molekül için H-bağlarından (H21.....O16: 1,544; H21.....O15: 2,624; H20.....O16: 2,726; H20.....N8:2,373) dolayı kararlı bir tautomer form (K_{T1} yaklaşık 6-7) olarak davrandığı görülmektedir. K_{T2} tautomer formunun kararsız olması yine zayıf molekül içi H-bağlarından H20.....N8 (1,943); H20.....O15 (3,062) kaynaklandığı söylenebilir (Tablo 6).

Moleküldeki (3_8S5_m1_1_E) NBO (Natural Bond Orbital) hesaplamalarından doğal atomik yükler incelendiğinde; C2-C7 karbon atomlarının bulunduğu aromatik halkanın C9-C14 karbon atomların bulunduğu aromatik halkadaki atom yüklerine göre daha fazla elektronca zengin (daha düşük negatif değerlere sahip) olduğu görülmektedir (Tablo 7), C2-C7 karbon atomlarının yüklerinin daha fazla olması O16 atomunun mezomerik olarak halkaya elektron itmesinden kaynaklanmaktadır. C9-C14 karbon atomların bulunduğu aromatik halkada O15 atomu mezomerik olarak elektron iterken NO₂ grubu ise elektron çekmektedir. Bu durum da aromatik halkadaki atomların yüklerinin daha az olmasına neden olmaktadır (Tablo 7). Tüm hidrojenler arasında en az elektron içeren yani en elektronca yoksun (daha yüksek pozitif değere sahip) hidrojenler H17 (0,500) ve H18 (0,487) hidrojenleridir. Daha yüksek pozitif değere sahip hidrojenler genellikle asidik hidrojenlerdir. Bu sonuçlara göre en asidik iki hidrojenin H17 ve H18 hidrojenlerinin olduğu ve bunların içerisinde ise en asidik olanın ise H17 olduğu sonucuna varılır. MOPAC2016 paket programında [32] PM6 metodu ile teorik pK_a hesaplaması yapılmıştır (H17; pK_a=05,946 ve H18; pK_a=07,741) ve NBO ile olası asidik olarak belirlenen hidrojenlerin asitlikleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Tablo 7).

Molekülün (3_8S5_m1_1_E) B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan frekans hesaplaması sonucunda elde edilen teorik IR verilerinden O-H pikleri iki ayrı pik olarak geldiği Şekil 6'da görülmektedir. O-H piklerinden; O15-H18; 3736,98 cm⁻¹'de O16-H17 ise 3371,90 cm⁻¹'de iki keskin pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkadaki C-H pikleri ise beklenildiği gibi 3164-3277 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Özellikle bu bileşiğin sentezlendiğini kanıtlayan HC=N piki yine beklenildiği gibi 1642 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca, Ar-NO₂ (C13-N19) ait pik 1359,53 cm⁻¹, Ar-OH (C3-O16) ait pik 1319,13 cm⁻¹ ve Ar-OH (C10-O15) cm⁻¹'de geldiği görülmüştür (Tablo 8; Şekil 6). Teorik olarak hesapla belirlenen fonksiyonel gruplara ait IR frekans değerlerinin literatür değerleri ile uyumlu olduğu ve bu sonuçlara göre de yapının doğruluğunu kanıtlandığı sonucuna varılabilir [33-35].

Molekülün (3_8S5_m1_1_E) B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan NMR (DMSO) hesaplamasından elde edilen kimyasal kayma (ppm) değerlerinden; molekülün (3_8S5_m1_1_E) yapısında 13 karbon ve 10 hidrojen bulunmaktadır (C₁₃H₁₀N₂O₄). Hesaplama sonunda tüm karbon (¹³C) ve hidrojenlere (¹H) ait pikler gözlenmiştir. Molekülün sentezlendiğini kanıtlayan imin (HC=N) grubundaki hidrojenin 1H pikinin kimyasal kayma değeri (22H: 8,970 ppm) literatürdeki değerler ile uyumlu olarak gelmiştir. 18H ait 1H pikinin (18H:6,900) ise 17H pikine yakın (17H: 11,659) gelmesi beklenirken farklı geldiği gözlenmiştir (Tablo 9). Diğer karbon ve hidrojenlere ait ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayna değerleri incelendiğinde literatür değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir [36-38].

Molekülün (3_8S5_m1_1_E) TD-SCF B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan UV-Vis. hesaplaması sonucunda elde edilen verilerden tüm çözücülere ait spektrumların neredeyse bire bir örtüştüğü görülmektedir (Şekil 7). Tüm çözücülerde moleküle ait biri omuz olmak üzere iki pik gözlenmiştir. Vakum fazında ise çözücülerde omuz olarak gözlenen pikin ayrı olarak geldiği gözlenmiştir. Vakumdaki piklerin, çözücü fazı piklerinden farklı olması çözücü-çözünen etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı çözücü fazındaki spektrumların neredeyse örtüşmüş olmaları molekülün çözücü-çözünen etkileşiminden etkilenmediği anlaşılmaktadır. Tablo 10'de verilen λ_{2max} değerleri (361,3-345,9 nm) n- π^* geçişlerine λ_{1max} değerleri ise (282,1-272,2 nm) π - π^* geçişlerine aittir. Vakum fazı ile çözücü fazları arasında dalga boylarında (λ_{1max} ve λ_{2max}) beklenen kaymalar gözlenmiştir. π - π^* geçişlerine (λ_{1max}) ait kaymaların daha az (3,3-9,9 nm) olması, π - π^* geçişlerinin çözücüden daha az etkilendiği anlamına gelmektedir. Aynı şekilde n- π^* geçişlerine (λ_{2max}) ait değerleri kaymalar ise daha fazla (15,4-6,6 nm) olduğu gözlenmiş ve bu durumun n- π^* geçişlerinin çözücüden daha fazla etkilendiği anlamına gelmektedir.

Vakumdaki B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan frekans hesaplamalarından elde edilen dipol moment değerlerinden 3_8S5_m1_1_E_freq formunda dipol moment değerlerinin yüksek olduğu (yaklaşık 5-6 Debye), 2_8S5_m1_1_K1_freq formunda yaklaşık 3 Debye ve 1_8S5_m1_1_K2_freq ise en düşük olduğu (yaklaşık 1-2 Debye) gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre 3_8S5_m1_1_E_freq formunda yük belli atom, grup ve bölgelerde yoğunlaşmış olduğu diğer iki formda ise moleküle yayıldığı anlaşılmaktadır. Hidrojen ve karbona kıyasla azot ve oksijenin elektronegatiflikleri daha yüksek olmasının molekül yapısındaki değişen fonksiyonel grupların (keto-enol formlarının) yük dağılımının da değişmesine neden olduğunu düşündürmektedir (Tablo 11).

Molekülün HOMO ve LUMO enerjileri sırası ile -8,813 eV (140,683 nm) ve -6,122 eV (202,522 nm) dir. $\Delta E_{GAP} = 2,691$ ise olarak hesaplanmıştır. ΔE_{GAP} enerji değerinin çok büyük olmaması bu molekülün yüksek reaktivite ve daha düşük kararlılık göstermesi, optik ve metalik iletkenlik gibi elektronik özelliklere sahip aday molekül olması anlamına gelmektedir. Ayrıca $\Delta E_{GAP} = 2,691$ (460,737 nm) olması molekülün görünür bölgede ve mor renk aralığında bir renk göstermesi beklenmektedir. Görünür bölge, mor renk: 400 nm (3,10 eV)-435 (2,85 eV) [39].

MEP hesaplama sonunda çizdirilen haritada molekülün elektronca zengin bölgeler kırmızı, elektronca yoksun bölgeler mavi ve aradaki sarı-yeşil renkler ise elektronca orta derecede olduğunu göstermektedir. Elektronca daha zengin halkanın sübstitüent içermeyen fenol halkasının ve elektronca daha az zengin halkanın ise nitro sübstitüe fenol halkasının olduğu görülmektedir. Oksijenlere bağlı hidrojenler ile imin grubun daki hidrojenlerin en fazla elektronca yoksun hidrojenler olduğu görülmektedir. Ayrıca imin grubu azotunun da elektronca yoksun olduğu görülmektedir. İmin azotu sübstitüe içermeyen fenole bağlı muhtemel molekül içi H-bağından dolayı elektronca yoksun olduğu söylenebilir. Ayrıca fenol hidrojeninin H-bağından dolayı fenol oksijeninin de karbonile dönebileceği gösterdiği rezonanstı anlaşılmaktadır. Molekülün bir nükleofil veya elektronca zengin bir merkez varlığında ilk atağın fenol hidrojenlerinin olduğu görülmektedir. Elektrofilik bir atak veya elektronca yoksun bir merkez varlığında ise ilk etkileenecek atomların oksijen atomları ve sübstitüent içermeyen fenol halkası olduğu görülmektedir. Polar ve polar protik çözücü varlığında da bu merkezler etkin rol oynayacak merkezler olacağı söylenebilir. Ayrıca haritadan molekülün çok güçlü elektrofilik veya elektronca zengin ve yoksun merkezlerin olmadığı yük dağılımının molekülün geneline polarlaşma olmadan dağıldığı anlaşılmaktadır.

Şekil 5'te SASA şeklinden görüldüğü gibi, kırmızı bölgeler oksijen atomları üzerinde, mavi bölgeler ise imin azotu, Nitro azotu ve nitroya bağlı karbon

atomunda olduğu görülmektedir. Bu bölgeler, molekülün polar ve polar protik çözücülerle güçlü etkileşim merkezlerini gösterir. Ayrıca bu bölgeler biyolojik sistemler için de aktif merkezlerdir. Bu merkezler polar protik çözücüler ve protik merkezlere sahip biyolojik sistemler ile H-bağı yapacak merkezlerdir. Bu moleküllerin uygun merkezler ile etkileşimleri molekülün boyutuna ve geometrisine bağlı olarak değişik aktivite göstereceklerdir.

Teşekkür

Bu çalışmanın yazarları, 20ADP188 numaralı proje çalışmalarını kapsamındaki desteklerinden dolayı Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler. Yazarlar Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP No 1102F027) kapsamında alınan Gaussian 09 ve Gauss View 5.0 programını (Proje No: 1304F064) bu çalışmada kullandıklarından Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığına da teşekkür ederler.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Kaltenbrunner, M., White, M.S., Glowacki, E.D., Sekitani, T., Someya, T., Sarıçiftçi, N.S., Bauer, S. 2012. Ultrathin And Lightweight Organic Solar Cells With High Flexibility. Nature Communications, 3(770), 1-7.
- [2] Sidir, I., Gülseven Sidir, Y., Khan, N. Berber, H. 2021. Optoelectronic And Photonic Properties Of Π -Conjugated Benzonitrile Derivative Bis-Schiff Base By Solution Technique, Optik. International Journal for Light and Electron Optics, 241, 166825.
- [3] 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.
- [4] Bin, H., Yao, J., Yang, Y., Angunawela, I., Sun, C., Gao, L. Ye, L., Qiu, B., Xue, L., Zhu, C., Yang, C., Zhang, Z. G., Ade, H. 2018. High-Efficiency All-Small-Molecule Organic Solar Cells Based On An Organic Molecule Donor With Alkylsilyl-Thienyl Conjugated Side Chains. Advanced Materials, 30(27) 1706361.

- [5] 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.
- [6] Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N., Saini, V. 2013. Review Article: Schiff bases: A versatile pharmacophore. *Journal of Catalysis*, 893512, 1-14.
- [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., Maoa, 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] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Aydoğdu, A., Uysal, U. D., Berber, H. 2017. Newly Synthesized Schiff Bases: Structure Analysis, Theoretical IR, UV, 1H, 13C-NMR Spectra and Structure-Activity Relationship. *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 98.
- [14] Ercengiz, D., Berber, H., Uysal U. D. 2017. Theoretical IR, UV, 1H And 13C-NMR Spectra Of Certain Schiff Bases Derived Substituted-2-Aminophenol and Hydroxyl Benzaldehyde. *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 102.
- [15] 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.
- [16] Berber, H., Aydoğdu Erdönmez, A., Uysal, U. D. 2020. 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-Hidroksifenil)imino]metil]fenol Türevi Schiff Bazlarının Sentezi ve Teorik Çalışmalar (Synthesis and Theoretical Studies of 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol Derivative Schiff Bases). *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(2), 419-431.
- [17] Uysal, U. D., Ercengiz, D., Karaosmanoğlu, O., Berber, B., Sivas, H., Berber, H. 2021. Theoretical And Experimental Electronic Transition Behaviour Study of 2-((4-(Dimethylamino)Benzylidene)Amino)-4-Methylphenol and Its Cytotoxicity. *Journal of Molecular Structure*, 1227.
- [18] Argauer, R. J., White, C. E. 1964. Effect of Substituent Groups on Fluorescence of Metal Chelates. *Analytical Chemistry*, 36(11), 2141-2144.
- [19] Kianfar, A. H., Paliz, M., Roushani, M., Shamsipur, M. 2011. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Thermal Study of Vanadyl Tridentate Schiff Base Complexes. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82(1), 44-48.
- [20] Mandhare, D. B., Barhate, V. D. 2016. Development of Extractive Spectrophotometric Method For The Determination Of Iron (III) With Schiff Base 2-[(2-Hydroxyphenylimino) Methyl]-4-Nitrophenol. *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, 8(4), 89-91.
- [21] Mandhare, D. B., Barhate, V. D. 2016. Development of Extractive Spectrophotometric Method for The Determination of Manganese (II) with Schiff Base 2-[(2-Hydroxyphenylimino)Methyl]-4-Nitrophenol. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 3(3), 421-423.
- [22] Mandhare, D. B., Barhate, V. D. 2015. Development of Extractive Spectrophotometric Method for The Determination Of Ruthenium (III) with Schiff Base 2-[(2-Hydroxyphenylimino) Methyl]-4-Nitrophenol. *Journal of Applicable Chemistry*, 4 (4), 1243-1247.
- [23] Fasina, T. M., Ejiah, F. N., Dueke-Eze, C. U., Idika, N. 2013. Substituent Effect on The Antimicrobial Activity of Schiff Bases Derived from 2-Aminophenol and 2-Aminothiophenol. *International Journal of Biological Chemistry*, 7 (2), 79-85.
- [24] Ercengiz, D. 2019. Alüminyumun orto hidroksi schiff bazları kullanılarak spektrofotometrik tayinleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi,

- Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Eskişehir.
- [25] Aydoğdu Erdönmez, A. 2019. Sübstitüe 2-aminofenol ve hidroksi benzaldehitten türetilen Schiff bazı ile alüminyumun spektrofotometrik tayini, Anadolu Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 83s, Eskişehir.
- [26] Sübstitüe 2-aminofenol ile sübstitüe hidroksi benzaldehit türevi bileşiklerinden oluşan bazı Schiff bazlarının sentezi, spektroskopik çalışması ve çeşitli numunelerde metal tayininde kullanımının araştırılması. 1509F633 Proje Yürütücülüğü (genel amaçlı proje), 25.12.2015-01.12.2017.
- [27] Berber, H., Uysal, U. D., Aydoğdu, A. 2017. Theoretical Study on The Stability, Acidity Constants and Molecular Electronic Properties of Certain O-Hydroxy Schiff Bases and Their Tautomers. Journal of the Turkish Chemical Society, Section A', 4 (1), 77-92.
- [28] CS ChemBioDraw Ultra 16,0,1,4 for Microsoft Windows.
- [29] 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.
- [30] Dennington, R., Keith, T. A., Millam, J. M. 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- [31] MarvinSketch 19.27.0, <https://chemaxon.com/> (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [32] MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016) (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [33] Erdik, E. 2015. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 5. Baskı, Gazi Kitabevi Ankara.
- [34] Infrared Spectroscopy Absorption Table, https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [35] IR Spectrum Table & Chart, <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [36] Balcı, M. 2015. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık-Akademik Kitaplar, ISBN: 97897570642372007, Ankara, Ender Erdik, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [37] https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem251/SS13_HOVIG/Spectroscopy%20tables.pdf (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [38] <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/orgpage/nmr.htm> (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [39] Christie, R. M. 2001. Colour Chemistry. 2nd edition. Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, CB40WF, UK, 333s.