

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Halil BERBER^{1*}, Ülkü Dilek UYSAL¹,

**BAZI DİİMİN TÜREVİ SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ, GEOMETRİLERİ VE
TAUTOMER YAPILARININ KARARLILIKLARININ DFT YÖNTEMİ İLE
HESAPLANMASI**

ÖZ

Bu çalışmada, daha önce tarafımızdan sentezlemiş olan bazı diimin Schiff bazı moleküllerinin teorik hesaplamaları Gaussian paket programında DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) yöntemi ile yapılmıştır. Moleküllerin kararlı tautomer yapıları, olası geometrileri ve sentez basamaklarının kararlılıkları teorik olarak hesaplanmıştır. Deneysel verimler teorik hesaplama sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Tautomer, Teorik hesaplama, DFT, Diimin Schiff bazı

**THEORETICAL INVESTIGATION OF SYNTHESIS OF CERTAIN DIIMINE
SCHIFF BASES, GEOMETRIES AND STABILITY OF TAUTOMER STRUCTURES
BY DFT**

ABSTRACT

In this study, theoretical calculations of certain diimine Schiff bases synthesized by us were fulfilled using Gaussian package program with DFT (Density Functional Theory). Stable tautomer structures, possible geometries and stability of synthesis steps of the studied molecules were calculated theoretically. The calculated data were compared with those experimental ones.

Keywords: Formazan, Tautomerism, Theoretical calculation, DFT.

¹ Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, TÜRKİYE

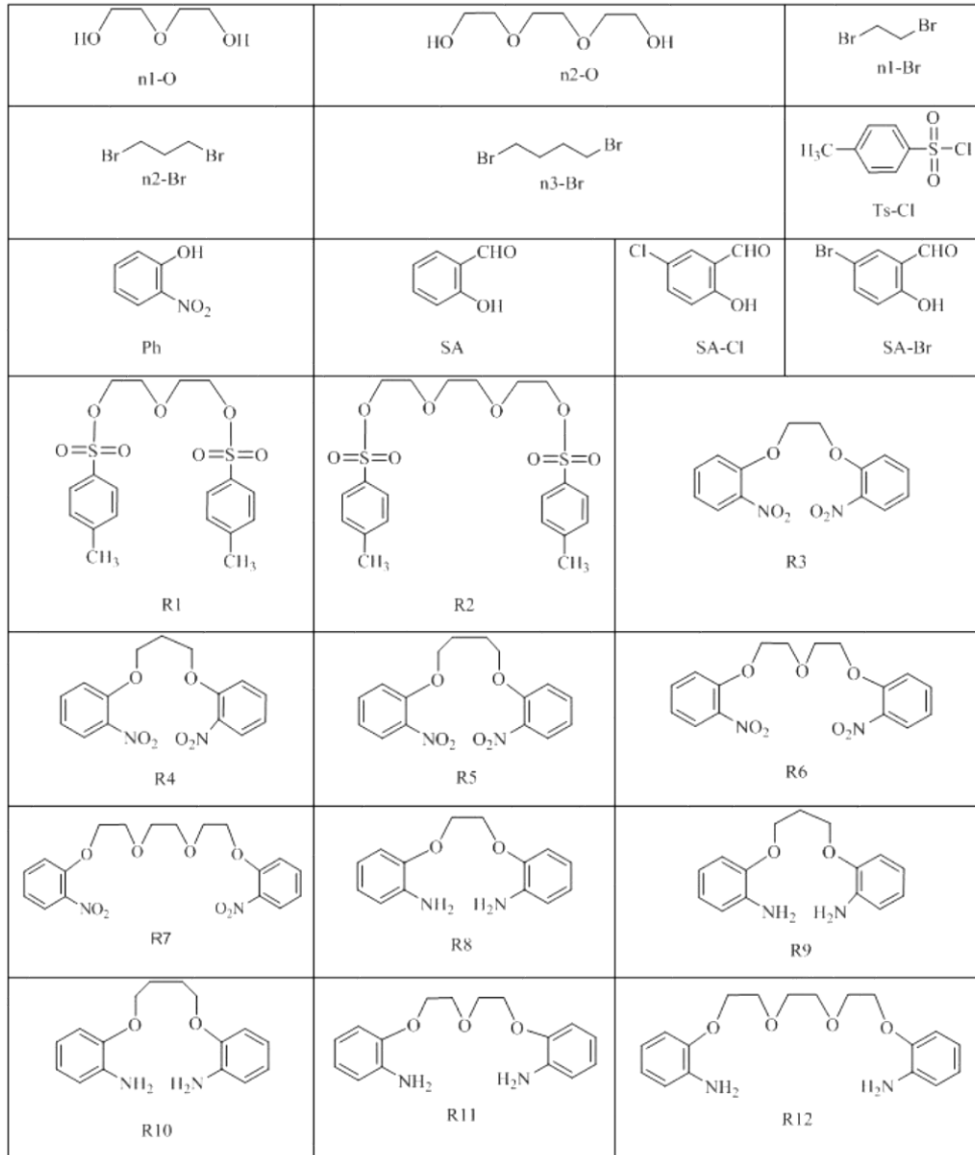
* E-mail: hlberber@anadolu.edu.tr

Geliş: 28 Mayıs 2015 **Düzeltilme:** 03 Temmuz 2015 **Kabul:** 07 Temmuz 2015

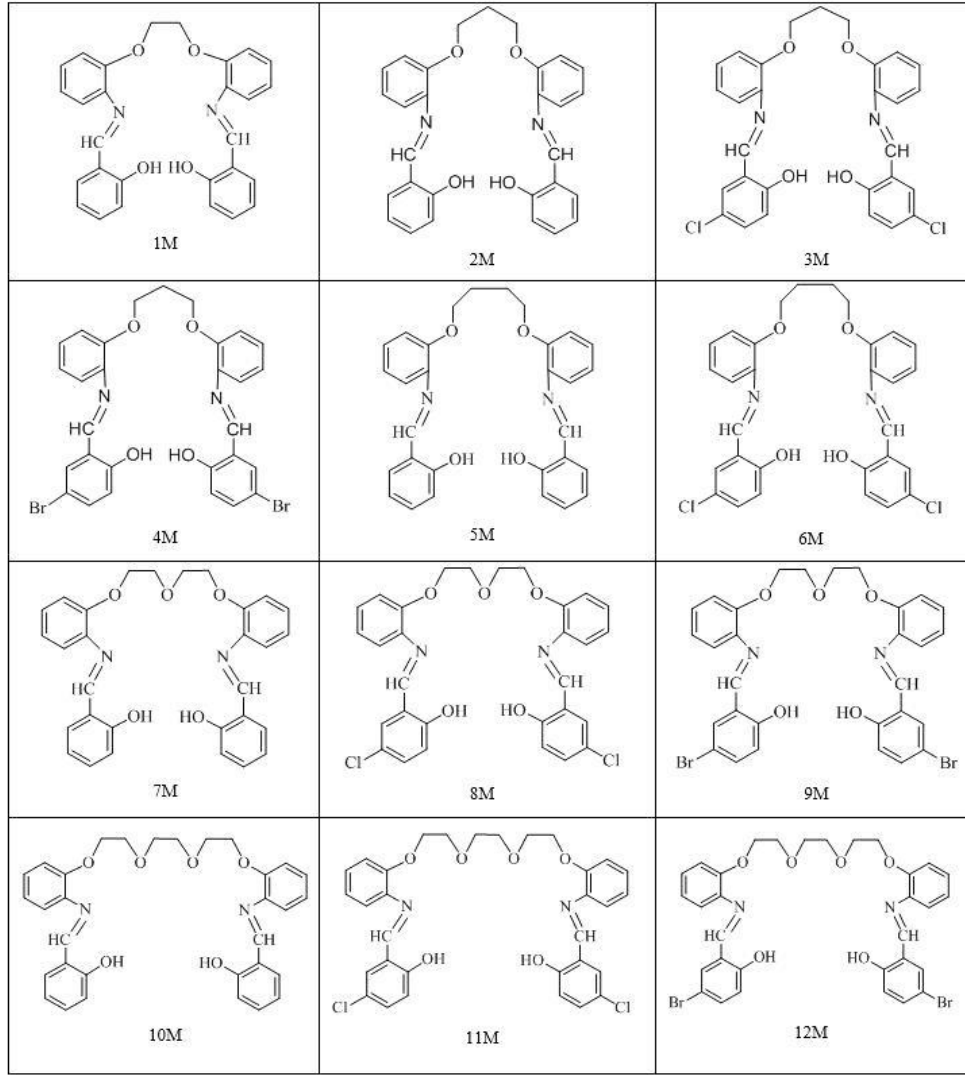
1.GİRİŞ

Schiff bazları $C=N$ grubu içeren ve $RCH=NR'$ genel formülüyle gösterilen bileşiklerdir. Bu bileşikler koordinasyon kimyasında ligant olarak (Reiss vd. 2009; Durmuş ve Atahan, 2011; Pattanayak vd. 2013), fotokromik bileşik olarak (Ohshima vd. 2004), LED olarak (Pinna vd. 2006), korozyon inhibitörü olarak (Soltani vd. 2010), fotometrik sensör olarak (Jang vd. 2013; Yadavi vd. 2013) kullanılmaktadır. Ayrıca antibakteriyel, antifungal, antikanser, antioksidan, antiinflamatör, antiviral aktiviteye de sahiptir (Kumar vd. 2009; Moura vd. 2012; Abu-Dief ve Mohamed 2015). Bu sebeplerle Schiff bazlarının ve komplekslerinin IR, UV-Vis, 1H -NMR, kütle spektrometrik tayinleri, elementel analiz gibi deneysel, elektronik özellikleri, non lineer optik aktiviteleri, teorik karakterizasyon çalışmaları gibi teorik çalışmalar uzunca yıllardır yapılmaktadır (Turkoğlu, 2007; Eshtiagh-Hosseini vd. 2010; Naiya vd. 2010; Tang vd. 2011; Türkoğlu vd. 2011; Abu-Dief ve Mohamed 2015).

Bu çalışmada, daha önceden tarafımızdan sentezlemiş olan bazı Schiff bazı moleküllerinin (Şekil 1 ve Şekil 2) (Türkoğlu vd. 2011) teorik hesaplamaları Gaussian paket programı ile yapılmıştır. Moleküllerin, olası reaksiyon mekanizmaları, kararlı tautomer yapıları, olası geometrileri hesaplanmıştır. Hesaplanan veriler ile deneysel sonuçlar karşılaştırılıp korelasyonları araştırılmıştır.



Şekil 1. Schiff bazı sentezinde kullanılan başlangıç molekülleri ve kısaltma isimleri



Şekil 2. Schiff bazı molekülleri ve kısaltma isimleri

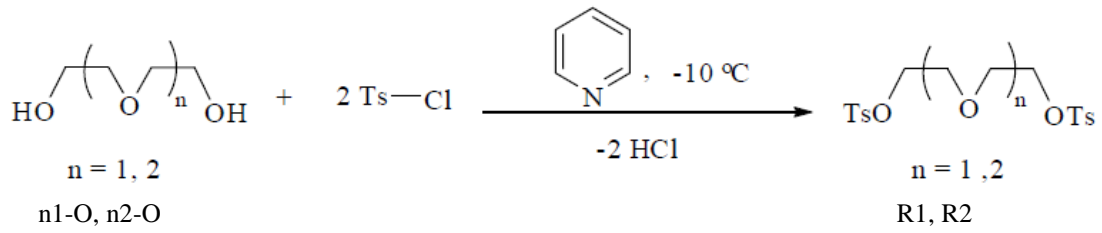
2. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Şekil 2’de verilen Schiff bazı moleküllerinin nötr ve tautomer formlarının hesaplamalarında, CS ChemOffice Pro 12.0 for Microsoft Windows (CS ChemBioDraw Ultra 12.0, 2010) ve Gaussian 09 (Frisch vd., 2009) programları ve 2 Adet 6 çekirdekli Intel Core i7 980X işlemci, 3.33GHz, L3 Cache 12 MB, LGA 1366 soket, X58 chipset iş istasyonu kullanılmıştır. ChemDraw programında çizilen moleküller Chem3D programına aktarılıp minimize edilerek Gaussian verileri elde edilmiştir. Bu veriler Gaussian programında hesaplanmıştır. Gaussian programındaki optimizasyon hesaplamalarında DFT (B3LYP) metot ve 3-31g (rhf/3-21g) temel seti, sıvı faz frekans hesaplamalarında DFT (B3LYP) metot ve 6-311++G(d,p) temel seti (rb3lyp/6-311++g(d,p) scrf=(iefpcm, solvent=metanol)) ile hesaplamalar yapılmıştır.

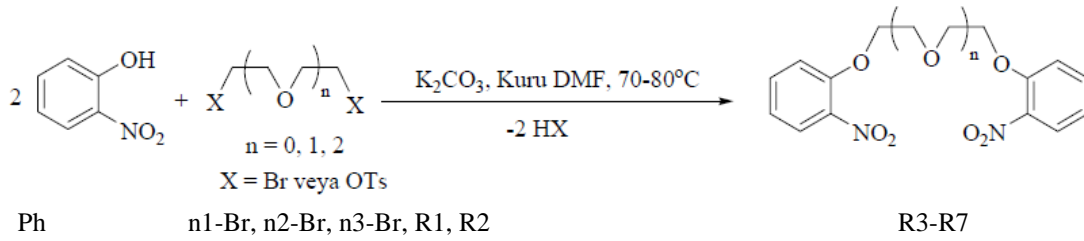
2.1.Schiff Bazı Moleküllerinin Sentez Yöntemi

Enerji değerleri yardımıyla Şekil 3’de 4 aşamada verilen reaksiyonların kararlılıkları ve deneysel verimlerle uyumu araştırılmıştır (Turkoğlu, 2007).

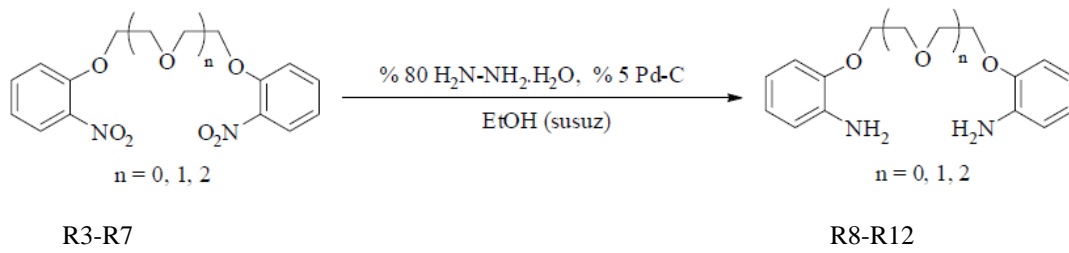
1. Aşama



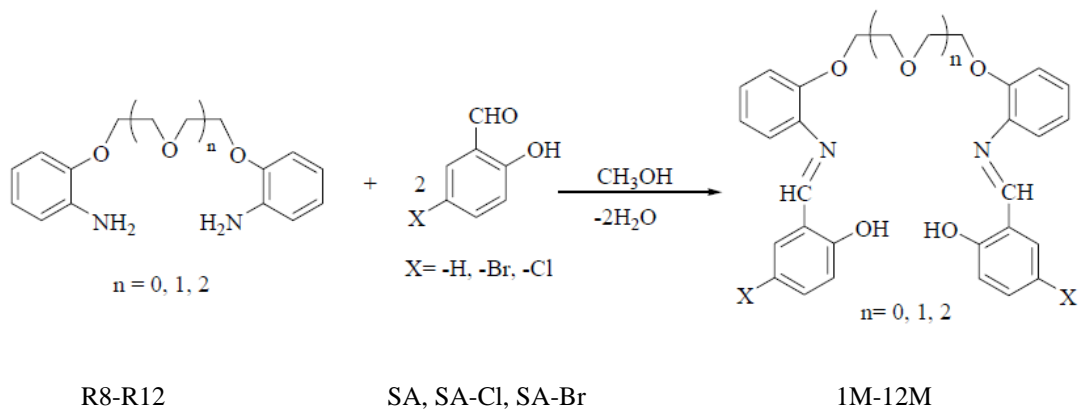
2. Aşama



3. Aşama



4. Aşama



Şekil 3. Schiff bazı moleküllerinin sentez yöntemi.

2.2. Enerji Hesaplamaları

Schiff bazı moleküllerinin sentezinde kullanılan başlangıç moleküllerinin, sentezlenen Schiff bazlarının nötr ve tautomer formlarının kararlılıklarında enerji hesaplamaları; Elektronik ve zero-point enerji toplamı (SEZPE), Elektronik ve termal enerji toplamı (SETE), Elektronik ve termal entalpi toplamı (SETEN, H), Elektronik ve termal serbest enerji toplamı (SETFE, G), Termal (E), Entropi (S) ve Oluşum ısısı (HOF) olarak hesaplanmıştır.

2.3. Verim Hesaplamaları

Verim hesaplamalarında serbest enerji değerleri aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanarak kullanılmıştır:

$$\Delta G: G_U - G_R \text{ (kcal/mol)} \quad (1)$$

(Ü=Ürünler; R=Reaktantlar; ΔG: Serbest enerji değişimi)

2.4. Tautomer Hesaplamaları

Tautomer hesaplamalarında serbest enerji ve toplam enerji değerleri aşağıdaki eşitliklere dikkate alınarak hesaplanmıştır:

$$\Delta E_T = E_{T(a)} - E_{T(b)} \text{ (kcal/mol)} \quad (2)$$

$$\Delta G = G_b - G_a \text{ (kcal/mol)} \quad (3)$$

a: tautomer formu, b: tautomer formu

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Schiff Bazı Sentezinde Kullanılan Başlangıç Molekülleri ve Sentezlenen Schiff Bazlarına Ait Hesaplamalar

Hesaplama Yöntemi bölümünde belirtilen sentez yöntemi ve enerji hesaplamaları kullanılarak Schiff bazı moleküllerinin sentezinde kullanılan başlangıç moleküllerinin, sentezlenen Schiff bazlarının nötr ve tautomer formlarının kararlılıklarının belirlenmesi için enerji hesaplamaları Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiştir. Bu tablolarda verilen enerji değerlerinden ve Şekil 3’de verilen Schiff bazı sentez reaksiyonlarının kararlılıklarının deneysel verimlerle uyumu araştırılmıştır (Turkoğlu, 2007). Schiff bazı oluşum mekanizmasının Tablo 1 ve Tablo 2’deki serbest enerjileri (ΔG) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama Eşitlik 1 kullanılmıştır. Schiff bazı moleküllerinin sentezinin deneysel verimleri ve teorik enerjileri Tablo 3’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Schiff bazı moleküllerinin sentezinde kullanılan başlangıç moleküllerinin hesaplanan enerji değerleri.

Molekül	(SEZPE) ^a (Hartree/Particle)	(SETE) ^b (Hartree/Particle)	(SETEN) ^c (Hartree/Particle)	(SETFE) ^d (Hartree/Particle)	E ^e kcal/mol	S ^f cal/mol-Kelvin	D ^g (Debye)	HOF ^h (atomik birim)
n1-O	-384,076	-384,068	-384,067	-384,110	97,157	90,368	4,228	-384,223
n2-O	-537,893	-537,883	-537,882	-537,929	137,851	97,704	4,892	-538,103
n1-Br	-5226,892	-5226,887	-5226,886	-5226,923	39,135	78,093	0,000	-5226,949
n2-Br	-5266,190	-5266,184	-5266,183	-5266,222	56,703	80,485	2,683	-5266,275
n3Br	-5305,487	-5305,480	-5305,479	-5305,523	76,099	92,810	0,000	-5305,601
Ts-Cl	-1279,764	-1279,754	-1279,753	-1279,799	85,616	96,377	9,041	-1279,891
R1	-2021,961	-2021,939	-2021,938	-2022,009	252,000	0,000	1,375	-2022,341
R2	-2175,771	-2175,746	-2175,745	-2175,823	293,260	165,125	12,738	-2176,213
R3	-1101,395	-1101,380	-1101,379	-1101,438	167,721	124,295	5,346	-1101,647
R4	-1140,697	-1140,681	-1140,680	-1140,741	186,092	127,124	8,932	-1140,978
R5	-1179,993	-1179,975	-1179,975	-1180,039	205,525	135,052	0,330	-1180,303
R6	-1255,212	-1255,194	-1255,193	-1255,259	208,309	139,444	9,873	-1255,526
R7	-1409,020	-1409,000	-1408,999	-1409,067	247,416	144,163	6,156	-1409,394
R8	-803,009	-802,995	-802,994	-803,049	183,647	115,726	2,142	-803,288
R9	-842,307	-842,293	-842,292	-842,347	201,948	117,001	2,662	-842,615
R10	-881,601	-881,585	-881,584	-881,642	220,298	121,671	4,115	-881,936
R11	-956,822	-956,806	-956,805	-956,865	223,610	125,964	4,353	-957,163
R12	-1110,642	-1110,623	-1110,622	-1110,690	263,778	142,526	5,728	-1111,043

^aElektronik ve zero-point enerji toplamı^bElektronik ve termal enerji toplamı^cElektronik ve termal entalpi toplamı^dElektronik ve termal serbest enerji toplamı^eE (Termal)^fEntropi^gDipol moment^hOluşum ısısı

Tablo 2. Schiff bazı moleküllerinin nötr ve tautomer formlarının hesaplanan enerji değerleri.

Molekül	(SEZPE) ^a (Hartree/Particle)	(SETE) ^b (Hartree/Particle)	(SETEN) ^c (Hartree/Particle)	(SETFE) ^d (Hartree/Particle)	E ^e kcal/mol	S ^f cal/mol-Kelvin	D ^g (Debye)	HOF ^h (atomik birim)
1M	-1491,753	-1491,733	-1491,732	-1491,799	301,461	142,145	1,892	-1492,213
1MA	-1491,753	-1491,731	-1491,730	-1491,802	303,122	151,304	2,293	-1492,214
1MB	-1491,753	-1491,731	-1491,730	-1491,802	303,123	151,302	2,293	-1492,214
1MAB	-1491,747	-1491,724	-1491,723	-1491,798	304,844	157,831	4,632	-1492,210
2M	-1530,725	-1530,703	-1530,702	-1530,776	322,059	154,129	6,050	-1531,217
2MA	-1530,715	-1530,692	-1530,691	-1530,766	323,377	156,988	5,982	-1531,207
2MB	-1530,724	-1530,703	-1530,702	-1530,774	322,530	150,690	7,890	-1531,217
2MAB	-1530,719	-1530,697	-1530,696	-1530,768	323,336	151,204	8,075	-1531,212
3M	-2449,929	-2449,904	-2449,903	-2449,982	311,144	166,298	7,445	-2450,400
3MA	-2449,920	-2449,894	-2449,893	-2449,977	313,065	177,053	9,529	-2450,393
3MB	-2449,928	-2449,903	-2449,902	-2449,984	312,246	171,802	9,438	-2450,401
3MAB	-2449,924	-2449,899	-2449,898	-2449,978	313,250	168,014	11,332	-2450,398
4M	-6672,996	-6672,972	-6672,971	-6673,050	311,860	167,098	7,174	-6673,469
4MA	-6672,989	-6672,962	-6672,961	-6673,047	313,544	180,184	9,084	-6673,462
4MB	-6672,996	-6672,971	-6672,970	-6673,051	312,925	170,921	9,512	-6673,470
4MAB	-6672,993	-6672,967	-6672,966	-6673,047	313,719	170,638	11,011	-6673,467
5M	-1570,021	-1569,999	-1569,998	-1570,068	340,421	148,732	3,538	-1570,541
5MA	-1570,019	-1569,996	-1569,995	-1570,070	342,310	158,097	5,178	-1570,541
5MB	-1570,019	-1569,996	-1569,995	-1570,070	342,313	158,087	5,177	-1570,541

5MAB	-1570,019	-1569,995	-1569,994	-1570,071	343,591	161,626	4,696	-1570,543
6M	-2489,225	-2489,200	-2489,200	-2489,275	329,528	159,804	0,547	-2489,726
6MA	-2489,224	-2489,198	-2489,197	-2489,278	331,406	169,705	3,357	-2489,726
6MB	-2489,224	-2489,198	-2489,197	-2489,278	331,404	169,703	3,358	-2489,726
6MAB	-2489,225	-2489,197	-2489,196	-2489,282	333,342	181,180	2,615	-2489,728
7M	-1645,222	-1645,199	-1645,198	-1645,273	343,015	158,599	2,861	-1645,745
7MA	-1645,218	-1645,195	-1645,194	-1645,270	344,110	159,232	7,735	-1645,743
7MB	-1645,566	-1645,543	-1645,542	-1645,619	342,727	162,917	3,984	-1646,089
7MAB	-1645,566	-1645,540	-1645,539	-1645,622	344,305	174,390	5,307	-1646,089
8M	-2564,828	-2564,801	-2564,800	-2564,885	331,422	179,759	6,366	-2565,329
8MA	-2564,828	-2564,801	-2564,801	-2564,884	331,906	174,880	8,326	-2565,330
8MB	-2564,828	-2564,801	-2564,801	-2564,884	331,906	174,879	8,326	-2565,330
8MAB	-2564,828	-2564,800	-2564,799	-2564,887	333,657	185,073	9,980	-2565,332
9M	-6792,644	-6792,618	-6792,617	-6792,701	330,927	176,442	5,987	-6793,145
9MA	-6792,644	-6792,617	-6792,616	-6792,701	331,997	179,626	7,931	-6793,146
9MB	-6787,493	-6787,467	-6787,466	-6787,549	334,147	174,709	7,970	-6788,000
9MAB	-6787,493	-6787,466	-6787,465	-6787,551	335,290	179,756	9,644	-6788,001
10M	-1798,823	-1798,799	-1798,798	-1798,875	384,385	162,398	5,435	-1799,411
10MA	-1798,826	-1798,800	-1798,799	-1798,882	386,446	173,833	5,628	-1799,416
10MB	-1798,826	-1798,800	-1798,799	-1798,882	386,446	173,840	5,629	-1799,416
10MAB	-1798,830	-1798,805	-1798,804	-1798,885	387,177	170,207	8,087	-1799,422
11M	-2718,050	-2718,023	-2718,022	-2718,108	374,306	181,533	3,517	-2718,619
11MA	-2718,055	-2718,027	-2718,026	-2718,115	375,556	187,544	5,108	-2718,625

11MB	-2718,056	-2718,028	-2718,027	-2718,115	375,535	185,561	7,396	-2718,626
11MAB	-2718,060	-2718,031	-2718,030	-2718,122	376,922	192,650	7,212	-2718,632
12M	-6945,823	-6945,795	-6945,794	-6945,883	374,175	187,398	5,044	-6946,392
12MA	-6945,828	-6945,800	-6945,800	-6945,887	374,933	183,375	6,695	-6946,398
12MB	-6940,351	-6940,324	-6940,323	-6940,409	378,312	181,984	4,939	-6940,927
12MAB	-6945,833	-6945,803	-6945,802	-6945,895	376,859	195,802	8,447	-6946,404

^aElektronik ve zero-point enerji toplamı ^bElektronik ve termal enerji toplamı ^cElektronik ve termal entalpi toplamı ^dElektronik ve termal serbest enerji toplamı ^eE(Termal) ^fEntropi ^gDipol moment ^hOluşum ısısı

Tablo 3. Schiff bazı moleküllerinin sentezinin deneysel verimleri ve teorik enerjilerinin karşılaştırılması.

Reaksiyon	(SETFE) ^d (Hartree/Particle)				$\delta\Delta G^d$ (kcal/mol)	% Deneysel Verim ^e	Kararlılık Sıralaması	$\delta\Delta G$ kcal/mol	
	G_R^a	G_U^b		$\delta\Delta G^c$					
n1-O + Ts-Cl \rightleftharpoons R1 + 2HCl	-384,110	-1279,799	-2022,009	-460,845	-5119,187	-3212305,499	61	R1	-3212305,499
n2-O + 2Ts-Cl \rightleftharpoons R2 + 2HCl	-537,929	-1279,799	-2175,823	-460,845	-5119,182	-3212302,361	45	R2	-3212302,361
n1-Br + 2Ph \rightleftharpoons R3 + 2HBr	-5226,923	-512,053	-1101,438	-2574,766	-2048,155	-1285223,177	49	R6	-1767647,565
n2-Br + 2Ph \rightleftharpoons R4 + 2HBr	-5266,222	-512,053	-1140,741	-2574,766	-2048,159	-1285225,687	70	R7	-1767643,800
n3-Br + 2Ph \rightleftharpoons R5 + 2HBr	-5305,523	-512,053	-1180,039	-2574,766	-2048,156	-1285223,805	73	R4	-1285225,687
R1 + 2Ph \rightleftharpoons R6 + 2Ts-Cl	-2022,009	-512,053	-1255,259	-1279,799	-2816,955	-1767647,565	81	R5	-1285223,805
R2 + 2Ph \rightleftharpoons R7 + 2Ts-Cl	-2175,823	-512,053	-1409,067	-1279,799	-2816,949	-1767643,800	87	R3	-1285223,177
R3 + 2H ₂ \rightleftharpoons R8	-1101,438			-803,049	298,389	187239,993	85	R10	40787,695
R4 + 2H ₂ \rightleftharpoons R9	-1140,741			-842,347	298,394	187243,130	96	R11	45807,719
R5 + 2H ₂ \rightleftharpoons R10	-1180,039			-881,642	298,397	187245,013	65	R12	50200,240
R6 + 2H ₂ \rightleftharpoons R11	-1255,259			-956,865	298,394	187243,130	73	R8	53337,755

R7 + 2H ₂ ⇌ R12	-1409,067			-1110,690	298,377	187232,463	80	R9	59926,537
R8 + SA ⇌ 1M + 2H ₂ O	-803,049	-420,842	-1491,799	-76,455	-1683,343	-1056303,066	87	9M	-7515940,841
R9 + SA ⇌ 2M + 2H ₂ O	-842,347	-420,842	-1530,776	-76,455	-1683,022	-1056101,638	92	12M	-7515537,657
R9 + SA-Cl ⇌ 3M + 2H ₂ O	-842,347	-880,474	-2449,982	-76,455	-3521,493	-2209747,598	98	4M	-7512719,922
R9 + SA-Br ⇌ 4M + 2H ₂ O	-842,347	-2994,396	-6673,050	-76,455	-11972,405	-7512719,922	95	6M	-4862731,104
R10 + SA ⇌ 5M + 2H ₂ O	-881,642	-420,842	-1570,068	-76,455	-1683,019	-1056099,755	97	8M	-2209989,430
R10 + SA-Cl ⇌ 6M + 2H ₂ O	-881,642	-2994,396	-2489,275	-76,455	-7749,335	-4862731,104	60	3M	-2209747,598
R11 + SA ⇌ 7M + 2H ₂ O	-956,865	-420,842	-1645,273	-76,455	-1683,002	-1056088,597	86	11M	-2209611,422
R11 + SA-Cl ⇌ 8M + 2H ₂ O	-956,865	-880,474	-2564,885	-76,455	-3521,879	-2209989,430	68	1M	-1056303,066
R11 + SA-Br ⇌ 9M + 2H ₂ O	-956,865	-2994,396	-6792,701	-76,455	-11977,538	-7515940,841	72	2M	-1056101,638
R12 + SA ⇌ 10M + 2H ₂ O	-1110,690	-420,842	-1798,875	-76,455	-1682,778	-1055948,364	70	5M	-1056099,755
R12 + SA-Cl ⇌ 11M + 2H ₂ O	-1110,690	-880,474	-2718,108	-76,455	-3521,276	-2209611,422	84	7M	-1056088,597
R12 + SA-Br ⇌ 12M + 2H ₂ O	-1110,690	-2994,396	-6945,883	-76,455	-11976,895	-7515537,657	84	10M	-1055948,364

^aG_R Reaktiflerin serbest enerjileri, ^bG_Ü: Ürünlerin serbest enerjileri, ^cΔG: G_Ü – G_R (Reaksiyonun serbest enerjileri),

^dΔG: Reaksiyonun serbest enerjileri (kcal/mol), ^eDeneysel verim (Turkoğlu, 2007)

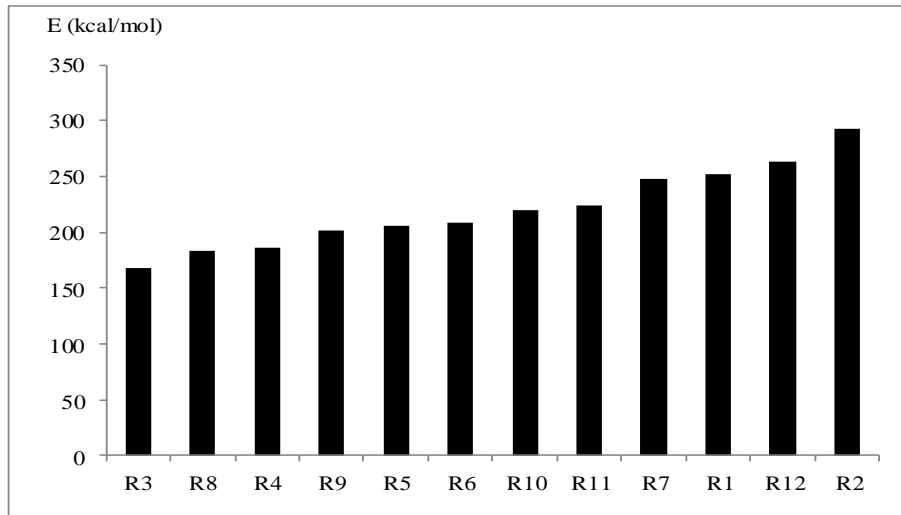
3.1.1. Schiff Bazı Moleküllerinin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Moleküllerinin Kararlılıkları

Şekil 1’de verilen Schiff bazı moleküllerinin sentezinde kullanılan başlangıç (R1-R12) ve Şekil 2’de verilen Schiff bazı moleküllerinin (1M-12M) toplam enerjilerine göre kararlılıkları Tablo 3’de verilmiştir. Kararlılık sıralamaları Tablo 4 ve Şekil 4’de de özetlenmiştir.

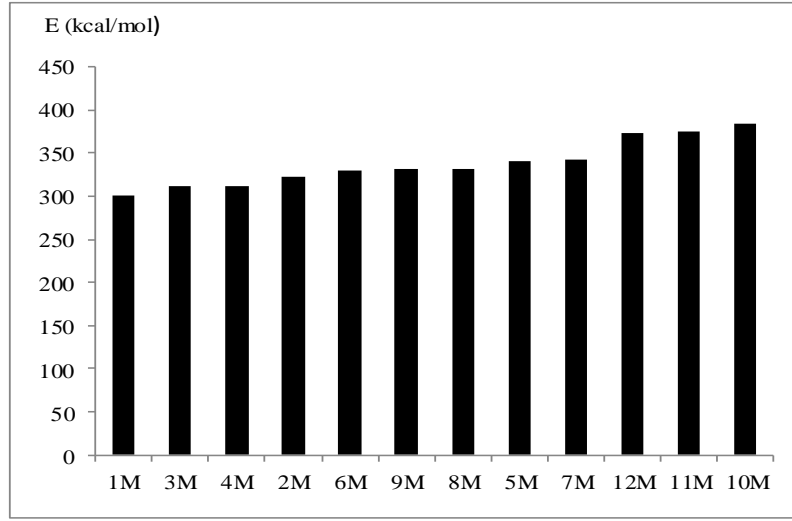
Tablo 4. Schiff bazı moleküllerinin sentezinde kullanılan başlangıç moleküllerinin (R1-R12) ve Schiff bazı moleküllerinin (1M-12M) toplam enerjileri.

Molekül	E ^a kcal/mol	Molekül	E ^a kcal/mol
R3	167,721	1M	301,461
R8	183,647	3M	311,144
R4	186,092	4M	311,860
R9	201,948	2M	322,059
R5	205,525	6M	329,528
R6	208,309	9M	330,927
R10	220,298	8M	331,422
R11	223,610	5M	340,421
R7	247,416	7M	343,015
R1	252,000	12M	374,175
R12	263,778	11M	374,306
R2	293,260	10M	384,385

^aE(Termal)



(a)



(b)

Şekil 4. (a) Schiff bazı moleküllerinin sentezinde kullanılan başlangıç moleküllerinin kararlılık sıralaması. (b) Schiff bazı moleküllerinin kararlılık sıralaması.

R1-R12 moleküllerinin toplam enerji kararlılıkları (E , kcal/mol) incelendiğinde en kararlı yani en düşük enerjiye sahip molekülün R3 ve en reaktif yani en yüksek enerjiye sahip molekülün R2 olduğu gözlenmiştir. Kararlılık sıralaması aşağıdaki gibidir:

$$R3 < R8 < R4 < R9 < R5 < R6 < R10 < R11 < R7 < R1 < R12 < R2$$

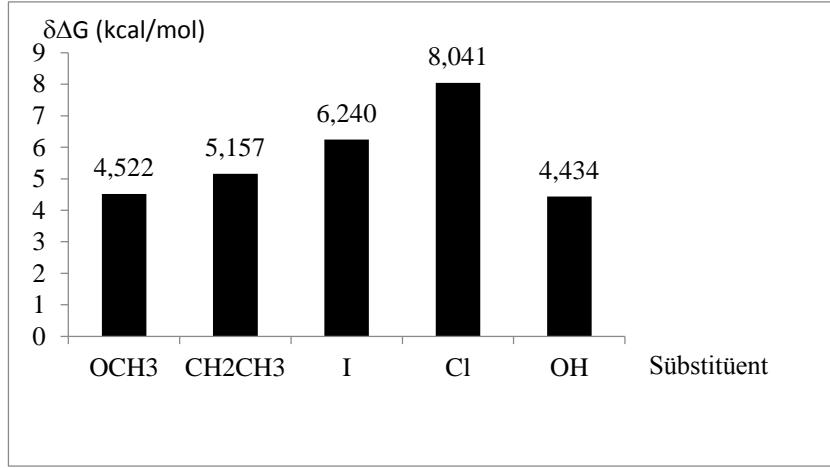
1M-12M Moleküllerinin toplam enerji kararlılıklarında (E , kcal/mol) en kararlı yani en düşük enerjiye sahip molekülün 1M ve en reaktif yani en yüksek enerjiye sahip molekülün 10M olduğu gözlenmiştir. Bu duruma ait kararlılık sıralaması aşağıda verilmiştir:

$$1M < 3M < 4M < 2M < 6M < 9M < 8M < 5M < 7M < 12M < 11M < 10M$$

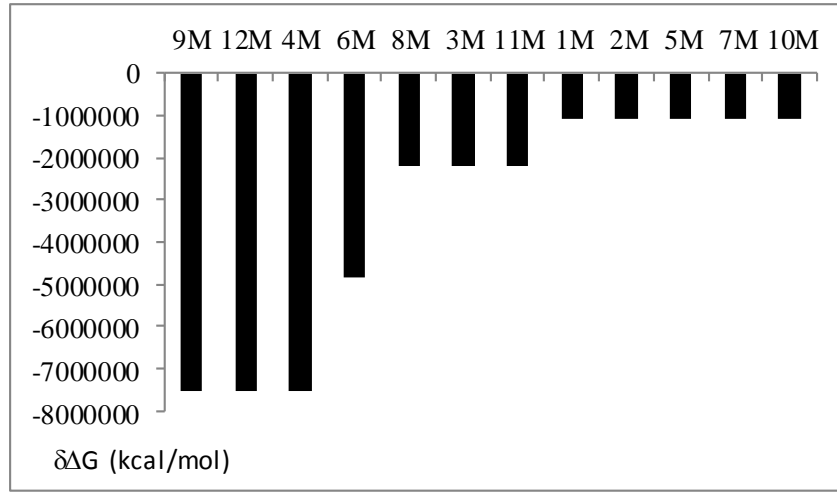
Şekil 3'de verilen Schiff bazı sentezi aşamasında oluşan ürünlerin (R1-R12 ve 1M-12M) kararlılıkları araştırıldığında Şekil 1'deki R1-R12 ve Şekil 2'deki 1M-12M moleküllerinin $\delta\Delta G$ (kcal/mol) enerjilerine ait kararlılık sıralaması Tablo 5 ve Şekil 5'de verilmiştir. Çizelge 6.3'de verilen kararlılık sıralamasında moleküllerinin $\delta\Delta G$ enerjileri düşük enerjiden yüksek enerjiye doğru sıralanmıştır.

Tablo 5. Schiff bazı moleküllerinin kararlılık sıralaması.

Moleküllerin Kararlılık Sıralaması	$\delta\Delta G$ kcal/mol	Moleküllerin Kararlılık Sıralaması	$\delta\Delta G$ kcal/mol
R1	-3212305,499	9M	-7515940,841
R2	-3212302,361	12M	-7515537,657
R6	-1767647,565	4M	-7512719,922
R7	-1767643,800	6M	-4862731,104
R4	-1285225,687	8M	-2209989,430
R5	-1285223,805	3M	-2209747,598
R3	-1285223,177	11M	-2209611,422
R10	40787,695	1M	-1056303,066
R11	45807,719	2M	-1056101,638
R12	50200,240	5M	-1056099,755
R8	53337,755	7M	-1056088,597
R9	59926,537	10M	-1055948,364



(a)



(b)

Şekil 5. (a) Schiff bazı moleküllerinin sentezinde kullanılan başlangıç moleküllerinin kararlılık sıralaması (R1-R12). (b) Schiff bazı moleküllerinin kararlılık sıralaması (1M-12M).

Tablo 5 incelendiğinde; R1-R12 moleküllerin enerjilerinin sıralanmasında üç farklı grup molekül yer almaktadır. İlk grupta R1 ve R2 molekülleri tosil klorürden sentezlenen kararlılığı en fazla yani enerjisi en düşük olan moleküllerdir. İkinci grupta R3-R7 molekülleri nitro (-NO₂) süstitüenti içeren moleküllerdir, ilk grup moleküllerine göre enerjileri daha fazla olan moleküllerdir. İkinci grup moleküllerin kararlılıkları ise R6<R7<R4<R5<R3 şeklinde sıralanmıştır. İki benzen halkası arasındaki grubun zincir uzunluğunun artışına paralel enerjide azalma görülmektedir. Diğer bir ifade ile halkalar arasındaki grubun zincir uzunluğu arttıkça kararlılık artmıştır. Üçüncü grup R8-R12 molekülleri, ikinci grup R3-R7 moleküllerindeki -NO₂ süstitüentinin -NH₂'ye indirgenmiş olduğu moleküllerdir. Üçüncü grup moleküllerin kararlılık sıralaması R10<R11<R12<R8<R9 şeklindedir. Buradaki kararlılık sıralaması iki benzen halkası arasındaki grubun zincir uzunluğuna paralel bir şekilde değişim göstermemiştir. Buradaki farklılık muhtemelen molekülün geometrisindeki değişiklikten olduğu düşünülmektedir.

1M-12M Schiff bazı molekülleri, R1-R12 moleküllerinin salisil aldehit, 4-klorosalisil aldehit ve 4-bromosalisil aldehit moleküllerinin reaksiyonu sonucu elde edilecek moleküllerdir. 1M-12M Schiff bazı moleküllerinin kararlılıkları, salisil aldehit, 4-klorosalisil aldehit ve 4-bromosalisil aldehit moleküllerine ve geometrilerine göre değişim göstermektedirler. Schiff bazı moleküllerinde kararlılık sıralaması üç farklı aldehit moleküllerine (4-bromosalisil aldehit, 4-klorosalisil aldehit, salisil aldehit)

göre gruplanma göstermektedir. En düşük enerjili Schiff bazı molekülleri 4-bromosalisil alhehit'ten sentezlenen moleküllerdir, ikinci sırada 4-klorosalisil aldehitten sentezlenen moleküller son grupta ise salisil aldehitten sentezlenen moleküller yer almaktadır. Bu durum aşağıda da gösterilmiştir:

4-bromosalisil alhehit türevi molekülleri 9M < 12M < 4M	4-klorosalisil aldehit türevi molekülleri 6M < 8M < 3M < 11M	salisil aldehit türevi molekülleri 1M < 2M < 5M < 7M < 10M
---	--	--

En kararlı Schiff bazı molekülleri 4-bromosalisil alhehit türevi molekülleri, ikinci sırada 4-klorosalisil aldehit türevi molekülleri ve son sırada salisil aldehit türevi molekülleridir.

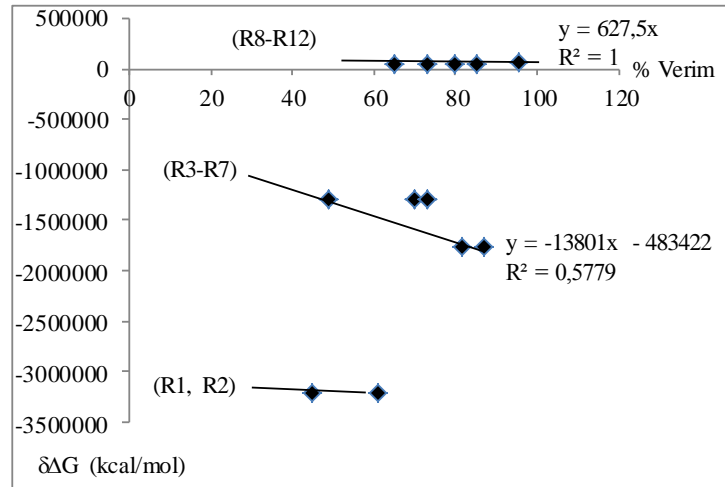
3.2. Schiff Bazı Moleküllerinin Reaksiyon Kararlılıklarının Deneysel Verim ile Karşılaştırılması

Schiff bazı sentezi aşamasında oluşan ürünlerin (R1-R12 ve 1M-12M) hesaplanan $\delta\Delta G$ (kcal/mol) enerjileri ile deneysel % verimlerinin uyumları Tablo 6 ve Şekil 6'da verilmiştir. Tablo 6'da verilen kararlılık sıralamasında moleküllerinin $\delta\Delta G$ enerjileri düşük enerjiden yüksek enerjiye doğru sıralanmıştır.

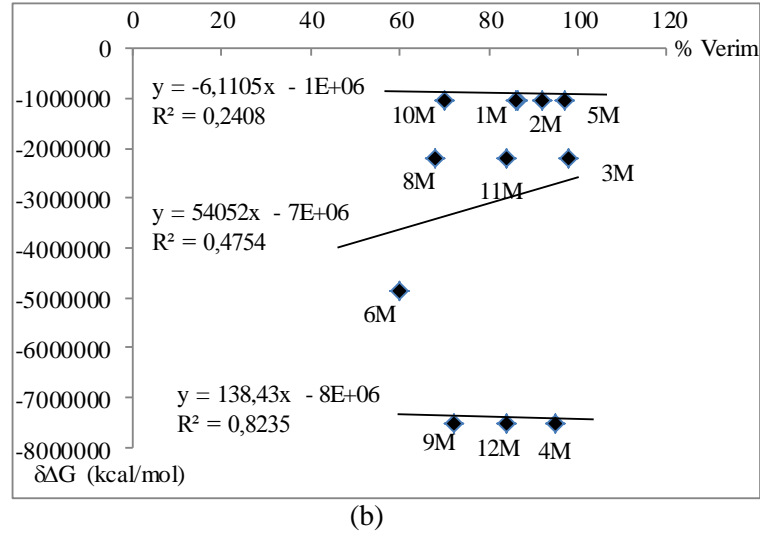
Tablo 6. Schiff bazı moleküllerinin enerjileri ile deneysel verimleri.

Moleküllerin Kararlılık Sıralaması	$\delta\Delta G$ kcal/mol	% Deneysel Verim ^a	Moleküllerin Kararlılık Sıralaması	$\delta\Delta G$ kcal/mol	% Deneysel Verim ^a
R1	-3212305,499	61	1M	-1056303,066	87
R2	-3212302,361	45	2M	-1056101,638	92
R3	-1285223,177	49	3M	-2209747,598	98
R4	-1285225,687	70	4M	-7512719,922	95
R5	-1285223,805	73	5M	-1056099,755	97
R6	-1767647,565	81	6M	-4862731,104	60
R7	-1767643,800	87	7M	-1056088,597	86
R8	53337,755	85	8M	-2209989,430	68
R9	59926,537	96	9M	-7515940,841	72
R10	40787,695	65	10M	-1055948,364	70
R11	45807,719	73	11M	-2209611,422	84
R12	50200,240	80	12M	-7515537,657	84

^aDeneysel verim (Turkoğlu, 2007)



(a)



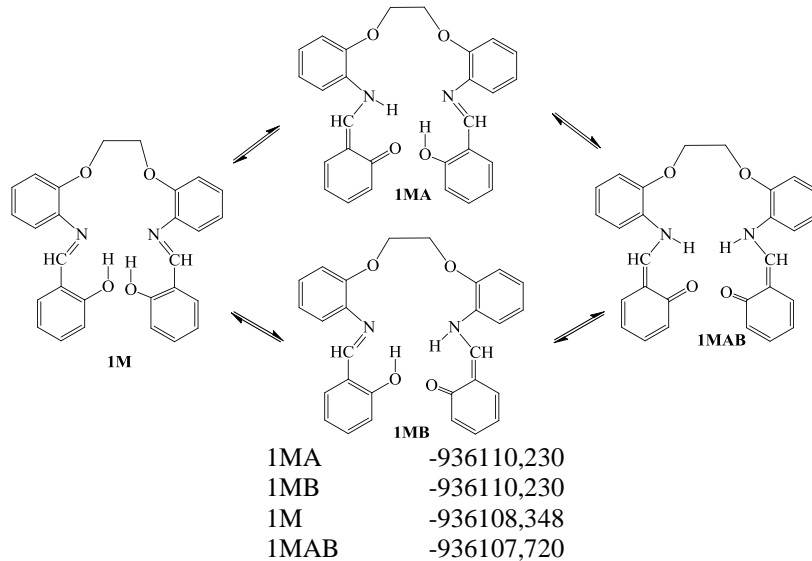
Şekil 6. (a) Schiff bazı moleküllerinin sentezinde kullanılan başlangıç moleküllerinin $\delta\Delta G$ (kcal/mol) - % deneysel verim grafiği (R1-R12). (b) Schiff bazı moleküllerinin $\delta\Delta G$ (kcal/mol) - % deneysel verim grafiği (1M-12M).

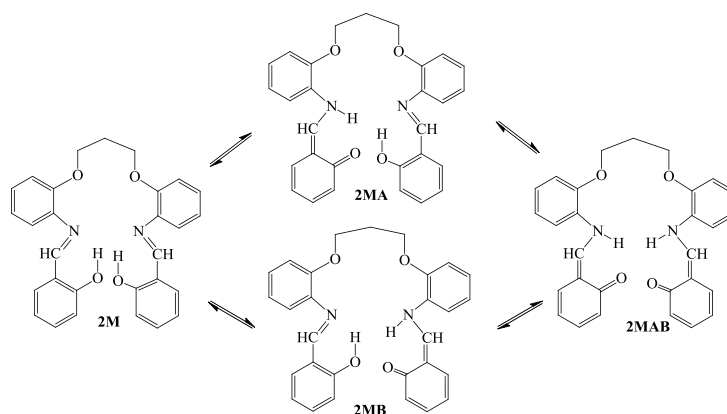
R1-R12 Molekülleri üç farklı grup molekül içerdiği için yine üç farklı korelasyon incelendi. Şekil 6. (a)'da R3-R7 moleküllerinin $\delta\Delta G$ - % deneysel verime ait korelasyonun $R^2=0,5779$ ve R8-R12 moleküllerinin $\delta\Delta G$ - % deneysel verime ait korelasyonu ise $R^2=1$ olarak hesaplandı. En iyi korelasyonun R8-R12 moleküllerinde olduğu gözlenmiştir.

Şekil 6. (b)'de 1M-12M moleküllerinin $\delta\Delta G$ - % deneysel verime ait en iyi korelasyonun 4M, 9M, 12M ($R^2=0,8235$) moleküllerine ait olduğu, ikinci sırada 3M, 6M, 8M, 11M ($R^2=0,4754$) ve en düşük korelasyonun ise 1M, 2M, 5M, 10M ($R^2=0,2408$) moleküllerine ait olduğu gözlenmiştir

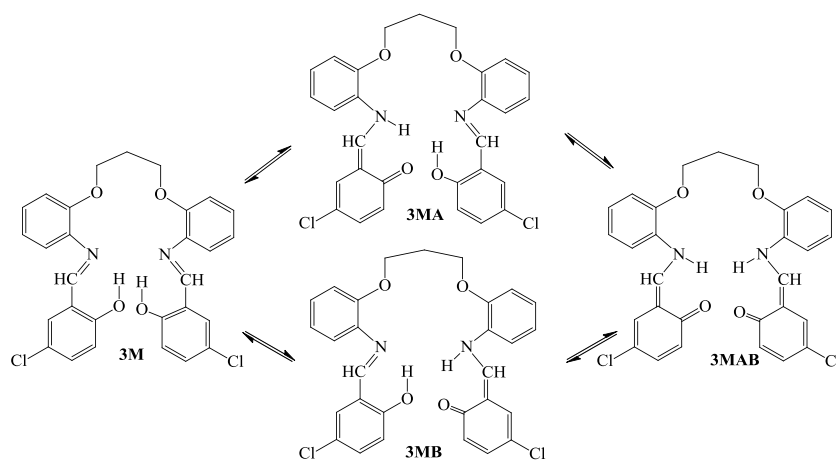
3.3 Schiff Bazı Moleküllerinin Tautomer Kararlılıklarının İncelenmesi

Şekil 2'deki Schiff bazı moleküllerinin tüm olası tautomer formlarının enerjileri hesaplanmış ve tüm enerjileri Tablo 2'de toplu olarak verilmiştir. Kararlılıklarının karşılaştırılmasında serbest enerji değerleri kullanılmıştır (G, kcal/mol). Şekil 7'de Schiff bazı moleküllerinin tüm olası tautomer formları ve serbest enerjileri (G, kcal/mol) verilmiştir. Şekil 7'de her bir molekül grubuna ait olası tautomer formları enerjileri düşük enerjiden yüksek enerjiye doğru olacak şekilde düzenlenilerek verilmiştir.

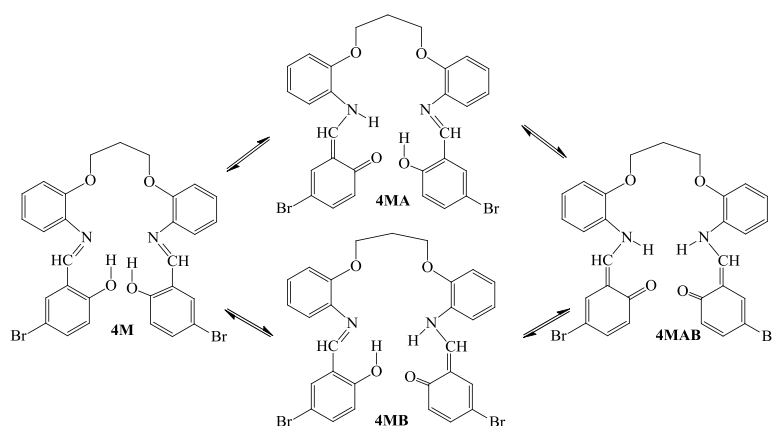




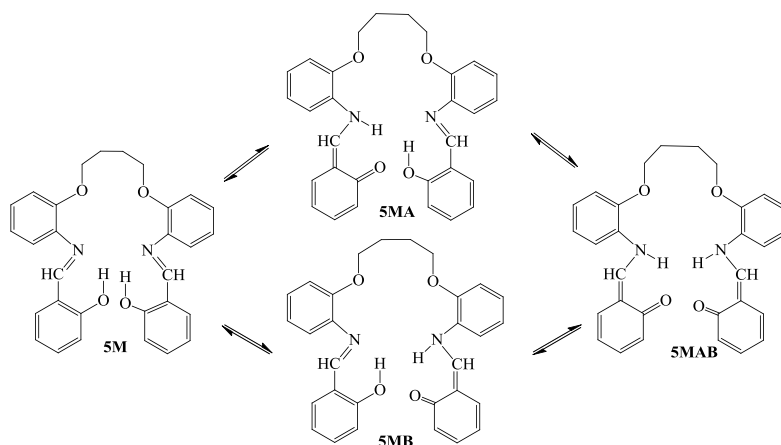
2M	-960566,532
2MB	-960565,277
2MAB	-960561,512
2MA	-960560,257



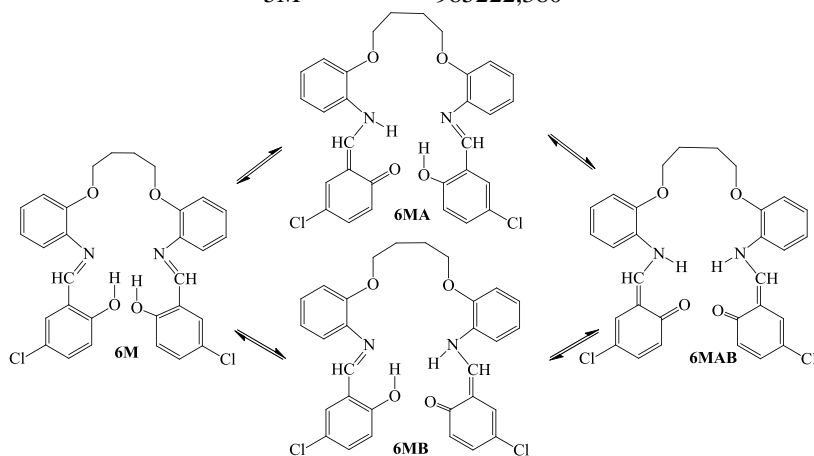
3MB	-1537372,310
3M	-1537371,055
3MAB	-1537368,545
3MA	-1537367,917



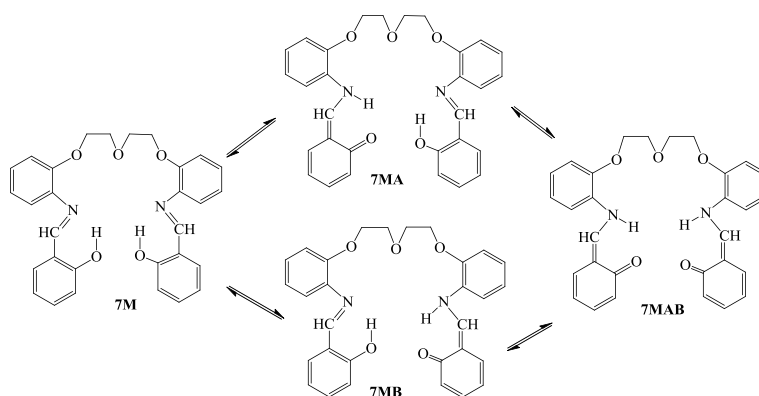
4MB	-4187359,522
4M	-4187358,894
4MA	-4187357,012
4MAB	-4187357,012



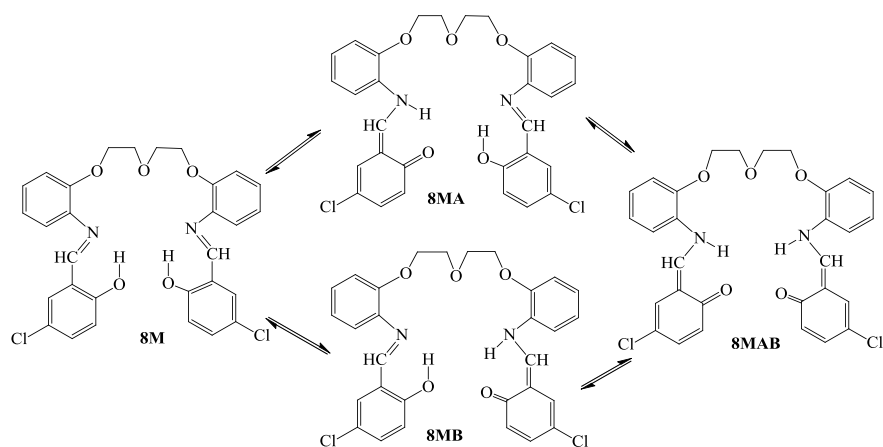
5MAB	-985224,263
5MA	-985223,635
5MB	-985223,635
5M	-985222,380



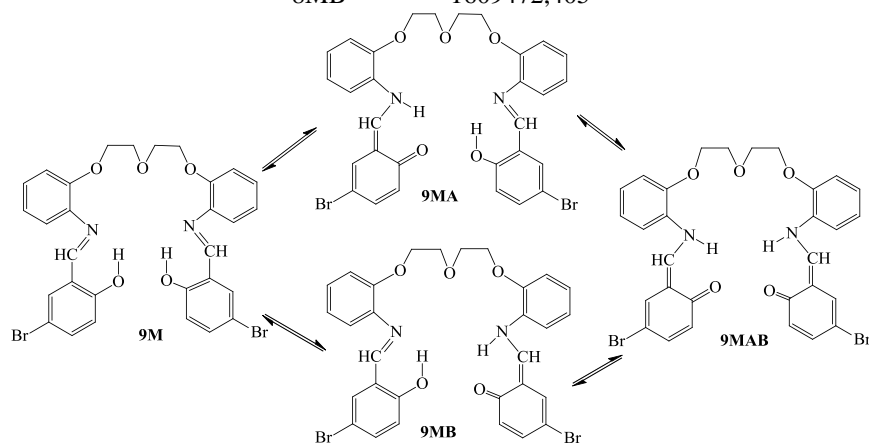
6MAB	-1562031,923
6MA	-1562029,413
6MB	-1562029,413
6M	-1562027,530



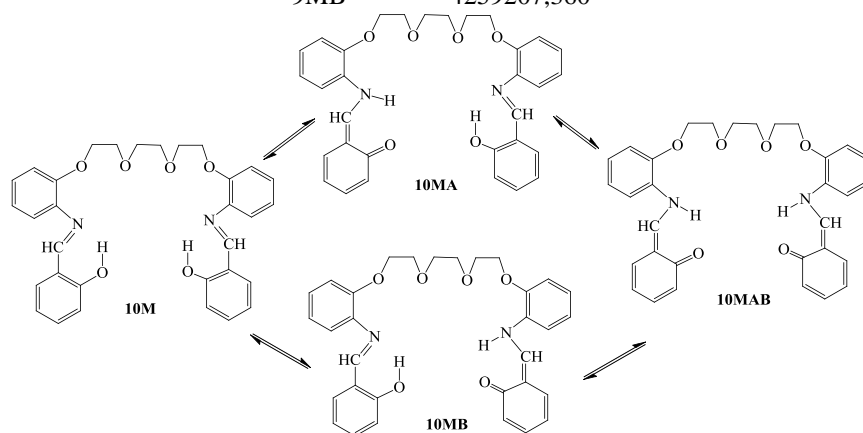
7MAB	-1032632,742
7MB	-1032630,859
7M	-1032413,743
7MA	-1032411,861



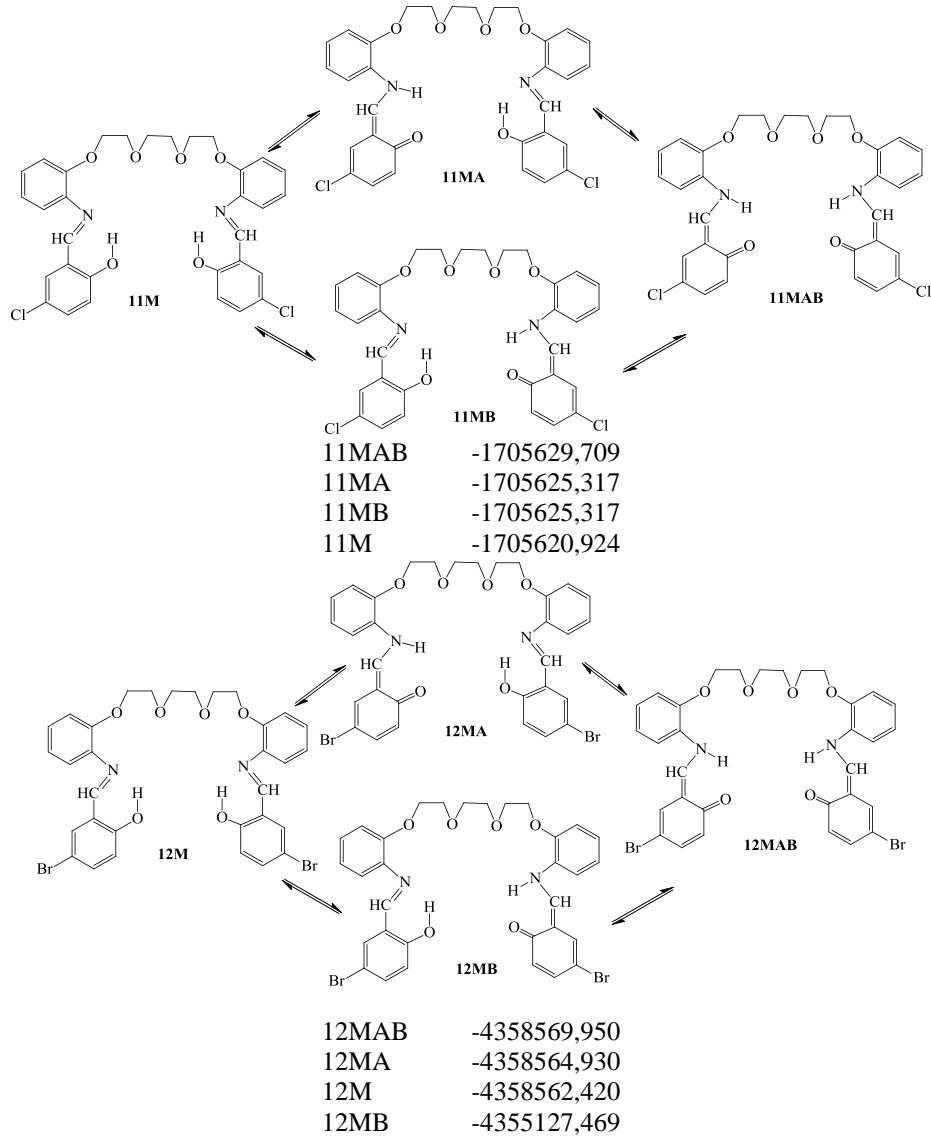
8MAB -1609474,287
 8M -1609473,032
 8MA -1609472,405
 8MB -1609472,405



9M -4262440,256
 9MA -4262440,256
 9MAB -4259208,615
 9MB -4259207,360



10MAB -1128805,734
 10MA -1128803,852
 10MB -1128803,852
 10M -1128799,459



Şekil 7. Schiff bazı moleküllerinin tautomer formları ve kararlılıkları (ΔG , kcal/mol).

Şekil 7 incelendiğinde her bir molekül grubunun tautomer formlarının kararlılıklarının farklı olduğu gözlemlendi. Tablo 7’de her bir molekül grubunun en kararlı olan tautomer formlarının azalan kararlılığına göre yani düşük enerjili den yüksek enerjili forma göre sıralamaları verilmiştir. 5M, 6M, 7M, 8M, 10M, 11M ve 12M moleküllerinin en kararlı tautomer formlarının AB formu olduğu, 3M ve 4M moleküllerinin B formu olduğu ve 2M ve 9M moleküllerinin ise tautomer göstermeyen formda olduğu görülmüştür.

Tablo 7. Schiff bazı moleküllerinin tautomer formlarının kararlılığı (ΔG , kcal/mol).

1MA	2M	3MB	4MB	5MAB	6MAB	7MAB	8MAB	9M	10MAB	11MAB	12MAB
1MB	2MB	3M	4M	5MA	6MA	7MB	8M	9MA	10MA	11MA	12MA
1M	2MAB	3MAB	4MA	5MB	6MB	7M	8MA	9MAB	10MB	11MB	12M
1MAB	2MA	3MA	4MAB	5M	6M	7MA	8MB	9MB	10M	11M	12MB

Azalan kararlılık

1M-12M moleküllerinin kararlılıkları Tablo 8’de verilmiştir. Kararlılık sıralaması düşük enerjiden yüksek enerjiye doğru yapılmıştır.

Tablo 8. Schiff bazı moleküllerinin kararlılığı (ΔG , kcal/mol).

12M	-4358562,420
9M	-4262440,256
4M	-4187358,894
11M	-1705620,924
8M	-1609473,032
6M	-1562027,530
3M	-1537371,055
10M	-1128799,459
7M	-1032413,743
5M	-985222,380
2M	-960566,532
1M	-936108,348

↓ Azalan kararlılık

En düşük enerjili molekülün yani en kararlı molekülüm 12M en reaktifin yani yüksek enerjili molekülün ise 1M olduğu gözlenmiştir.

Tablo 9’da 1M-12M moleküllerinin ve olası tautomer formlarının kararlılıkları düşük enerjiden yüksek enerjili forma doğru sıralanmıştır.

Tablo 9. Schiff bazı moleküllerinin ve olası tautomer formlarının kararlılığı (ΔG , kcal/mol).

12MAB	-4358569,950	3MB	-1537372,310
12MA	-4358564,930	3M	-1537371,055
12M	-4358562,420	3MAB	-1537368,545
12MB	-4355127,469	3MA	-1537367,917
9M	-4262440,256	10MAB	-1128805,734
9MA	-4262440,256	10MA	-1128803,852
9MAB	-4259208,615	10MB	-1128803,852
9MB	-4259207,360	10M	-1128799,459
4MB	-4187359,522	7MAB	-1032632,742
4M	-4187358,894	7MB	-1032630,859
4MA	-4187357,012	7M	-1032413,743
4MAB	-4187357,012	7MA	-1032411,861
11MAB	-1705629,709	5MAB	-985224,263
11MA	-1705625,317	5MA	-985223,635
11MB	-1705625,317	5MB	-985223,635
11M	-1705620,924	5M	-985222,380
8MAB	-1609474,287	2M	-960566,532
8M	-1609473,032	2MB	-960565,277
8MA	-1609472,405	2MAB	-960561,512
8MB	-1609472,405	2MA	-960560,257
6MAB	-1562031,923	1MA	-936110,230
6MA	-1562029,413	1MB	-936110,230
6MB	-1562029,413	1M	-936108,348
6M	-1562027,530	1MAB	-936107,720

Moleküllerin kararlılıkları kendi gruplarını koruduğu (A, B, AB) ve sıralamanın ise Tablo 8 ile aynı olduğu gözlenmiştir. Moleküllere ait her hangi bir tautomer formunun farklı moleküllerdeki kararlılık sıralaması arasında yer almadığı her tautomer grubunun (A, B, AB) kendi molekülü içinde sıralama gösterdiği gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 1102F027). Bu çalışma, 19 Ocak 2011 tarihinde kaybettiğimiz hocamız Sayın Prof. Dr. Cemil Öğretir'e adanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abu-Dief, A. M. ve Mohamed, I. M.A. (2015). A Review on Versatile Applications of Transition Metal Complexes Incorporating Schiff Bases, Review Article, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, In Press, Accepted Manuscript, available online 16 May 2015, doi:10.1016/j.bjbas.2015.05.004.
- CS ChemOffice Pro for Microsoft Windows.
- Durmus, S.; Atahan, A.; Zengin, M. (2011). 1-Amino-2-Hydroxy-4-Naphthalenesulfonic Acid Based Schiff Bases or Naphtho[1,2-d]oxazoles: Selective Synthesis and Photophysical Properties. *Spectrochimica Acta A* 84, 1–5.
- Eshtiagh-Hosseini, H.; Housaindokht, M. R.; S. Beyramabadi, A.; Tabatabaie, S. H. M.; Esmaili, A. A.; Khoshkholgh, M. J. (2011). Synthesis; Experimental and Theoretical Characterization of N,N'-Dipyridoxyl (1,4-butanediamine) Schiff-Base Ligand and Its Cu(II) Complex. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 78(3), 1046-50.
- Gaussian 09. Revision B.01. M.J. Frisch. G.W. Trucks. H.B. Schlegel. G.E. Scuseria. M.A. Robb. J.R. Cheeseman. G. Scalmani. V. Barone. B. Mennucci. G.A. Petersson. H. Nakatsuji. M. Caricato. X. Li. H.P. Hratchian. A.F. Izmaylov. J. Bloino. G. Zheng. J.L. Sonnenberg. M. Hada. M. Ehara. K. Toyota. R. Fukuda. J. Hasegawa. M. Ishida. T. Nakajima. Y. Honda. O. Kitao. H. Nakai. T. Vreven. J.A. Montgomery Jr. J.E. Peralta. F. Ogliaro. M. Bearpark. J.J. Heyd. E. Brothers. K.N. Kudin. V.N. Staroverov. R. Kobayashi. J. Normand. K. Raghavachari. A. Rendell. J.C. Burant. S.S. Iyengar. J. Tomasi. M. Cossi. N. Rega. J.M. Millam. M. Klene. J.E. Knox. J.B. Cross. V. Bakken. C. Adamo. J. Jaramillo. R. Gomperts. R.E. Stratmann. O. Yazyev. A.J. Austin. R. Cammi. C. Pomelli. J.W. Ochterski. R.L. Martin. K. Morokuma. V.G. Zakrzewski. G.A. Voth. P. Salvador. J.J. Dannenberg. S. Dapprich. A.D. Daniels. O. Farkas. J.B. Foresman. J.V. Ortiz. J. Cioslowski. D.J. Fox. (2009). Gaussian Inc.. Wallingford. CT.
- Jang, Y.K.; Nam, U.C.; Kwon, H.L.; Hwang, I.H.; Kim, C. (2013). A Selective Colorimetric and Fluorescent Chemosensor Based-on Naphthol for Detection of Al³⁺ and Cu²⁺. *Dyes and Pigments* 99, 6–13.
- Kumar, A.; Ahmad, P.; Maurya, R.A.; Singh, A.B.; Srivastava, A.K. (2009). Novel 2-aryl-naphtho[1,2-d]oxazole Derivatives as Potential PTP-1B Inhibitors Showing Antihyperglycemic Activities. *European Journal of Medicinal Chemistry* 44, 109–116.
- Moura, K.C.G.; Carneiro, P.F.; Pinto, M.C.F.R.; Silva, J.A.; Malta, V.R.S.; Simone, C.A.; Dias, G.G.; Jardim, G.A.M.; Cantos, J.; Coelho, T.S.; Silva, P.E.A.; Silva Jr., E.N. (2012). *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 20, 6482–6488.
- Naiya, S.; Drew, M. G.B.; Estarellas, C.; Frontera, A.; Ghosh, A. (2010). Hydrogen-Bond Assisted Stabilization of the Less Favored Conformation of A Tridentate Schiff Base Ligand in Dinuclear Nickel(II) Complex: An Experimental and Theoretical Study. *Inorganica Chimica Acta* 363(14), 3904-3913.

- Ohshima, A.; Momotake, A.; ve Arai, T. (2004). Photochromism, Thermochromism, and Solvatochromism of Naphthalene-Based Analogues of Salicylideneaniline in Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 162, 473–479.
- Pattanayak, P.; Pratihari, J.L.; Patra, D.; Brandao, P.; Mal, D.; ve Felix, V. (2013). Synthesis, Crystal Structure, Spectral Properties and Catalytic Activity of A Binuclear Copper(II) Complex Containing A Schiff Base Ligand. *Polyhedron* 59, 23–28.
- Pinna, R.; Jamme, F.; Rutten, F.J.M.; Smith, E.F.; Willis, M.R.; Briggs, D.; McCoustra, M.R.S. (2006). Towards A Fully Optimised Organic LED Device: Analysis of Surface Synthesis using Coupling Reactions by ToF-SIMS. *Applied Surface Science* 252, 6672–6675.
- Reiss, A.; Florea, S.; Caproiu, T.; Stanica, N. (2009). Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Some Transition Metals with the Schiff Base N-(2-furanylmethylene)-3-Aminodibenzofuran. *Turkish Journal of Chemistry* 33, 775–783.
- Soltani, N.; Behpour, M.; Ghoreishi, S.M.; Naeimi, H. (2010). Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by Some Double Schiff Bases. *Corrosion Science* 52, 1351–1361.
- Tang, G.D.; Zhao J.Y.; Li, R. Q.; Yuan-Cao ve Zhang, Z. C. (2011). Synthesis, Characteristic and Theoretical Investigation of the Structure, Electronic Properties and Second-Order Nonlinearity of Salicylaldehyde Schiff Base and Their Derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 78(1), 449-457.
- Türkoğlu, G. Bazı Difenolik Schiff Bazlarının Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz-2007, Eskişehir.
- Türkoglu, G.; Berber, H.; Dal, H.; ve Öğretir, C. (2011). Synthesis, characterization, tautomerism and theoretical study of some new Schiff base derivatives. *Spectrochimica Acta Part A* 79, 1573–1583.
- Yadavi, M.; Badiei, A.; Ziarani, G.M. (2013). A novel Fe³⁺ ions Chemosensor by Covalent Coupling Fluorene onto the Mono, Di- and Tri-Ammonium Functionalized Nanoporous Silica Type SBA-15. *Applied Surface Science* 279, 121–128.