

**T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI YENİ DİFONKSİYONEL LİGANDLARIN GAUSSİAN PROGRAMI İLE
TEORİK HESAPLAMALARI VE DENEYSEL VERİLERLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve KAÇAK
(133101003)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Nazmiye SABANCI

**Eylül-2019
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Merve KAÇAK tarafından hazırlanan "Bazı yeni difonksiyonel ligandların Gaussian programıyla teorik hesaplamaları ve deneysel verilerle karşılaştırılması" adlı tez çalışması 19/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Tarık ARAL

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Nazmiye SABANCI

Üye

Doç. Dr. İbrahim TEĞİN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖN SÖZ

Teorik hesaplamalar herhangi bir maddenin karakterizasyonunda araştırmacılara en az deneysel veriler kadar yol gösterici olduğundan bu çalışmaların yapılması uygun görülmüştür. Teorik çalışmalar, sentezlenmiş olan bileşiklerin karakterizasyonunda ek karakterizasyon metodu olarak kullanılmaktadır. Nasıl ki elementel analizde teorik değerler baz alınarak deneysel verilerin doğruluğu ve sentezi yapılan bileşiklerin yapıları hakkında bilgi veriyorsa teorik çalışmalar da aynı şekilde düşünülebilir.

Literatürden alınan bazı Schiff bazı ligandlarının Gaussian 09 paket programında B3LYP metodu ve 6-31G temel seti aracılığıyla öncelikle optimizasyon çalışmalarını yapılmıştır. GaussView 5 programını ile teorik hesaplama çalışmalarını yapılan bileşiklerin 3 boyutlu yapıları çizilmiştir. Ligandların optimisizasyonları hem gaz hem de çözücü fazında gerçekleştirilmiştir. Optimizasyonları yapılan bu ligandların yine aynı metot ve temel set kullanılarak çeşitli özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır. Sonrasında homo-lumo orbitalleri hesaplanarak orbitallerin şekilleri görüntülenmiş ve geçiş enerjileri belirlenmiştir. Bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açıları hesaplanmıştır ve sonuçlar tablolar halinde gösterilmiştir. Ayrıca IR ve NMR hesapları yapılmıştır. Teorik olarak bulmuş olduğumuz tüm sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılıp, olumlu sonuç alınmıştır.

Bu tezin hazırlanması ve tüm çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ve benden manevi desteğini esirgemeyen, büyük bir özveri ile çalışmalarına ışık tutan tez danışmanım değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi. Nazmiye SABANCI'ya ve çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen Doç.Dr. İbrahim TEĞİN hocama da sonsuz teşekkür ederim.

Benden hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, göstermiş oldukları fedakârlıktan dolayı sevgili aileme ayrıca bana ve diğer kardeşlerime yıllarca babalık yapmış olan, abim Hacı BAYKARA'ya en içten duygularım ile sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İleride benimle gurur duymasını istediğim 40 günlük kızım Damla Lina'ya bana anneliği tattırdığı için sonsuz teşekkür ederim.

Merve KAÇAK
SİİRT-2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ.....	viii
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hesaplamalı Kimya.....	1
1.1.1. Kuantum kimyası	2
1.1.1.1. Ab initio	6
1.1.1.2. Semi empirik yöntemler.....	6
1.1.1.3. DFT metodu	9
1.1.2. Moleküler mekanik yöntemler.....	12
1.1.2.1. Moleküler mekanik uygulamaları	13
1.2. Temel Set (Basis Set).....	14
1.3. Schiff Bazları	14
1.3.1. Schiff bazları sentezi.....	15
1.3.2. Dehidrojenasyon (oksidasyon) yöntemi	16
1.3.3. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden elde etme yöntemi	17
1.3.4. Schiff bazlarının kullanım alanları ve biyolojik aktiviteleri.....	18
1.3.5. Schiff bazlarının termokromik ve fotokromik etkileri.....	18
1.3.6. Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri	19
1.3.6.1. pH'n etkisi	19
1.3.6.2. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi.....	20
1.3.6.3. Sulu ortamın etkisi	20
1.3.6.4. Schiff bazlarının izomerleri	21
1.3.7. Schiff bazlarının reaksiyonları.....	21
1.3.7.1. Nikel katalizörlüğünde hidrojenin katılması.....	21
1.3.7.2. Sodyum siyanoborhidrür (NaBH ₃ CN) katılması	21
1.3.7.3. Schiff bazlarının hidrolize uğratılması	22
1.3.7.4. Bir keton veya aldehitten Kishner indirgenmesiyle.....	22
1.4.3. Gaussian 09 paket programı	22
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	25
3. MATERYAL VE METOT.....	28
3.1. Kullanılan Bilgisayar Programları	28
3.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları	28

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. L1 ligandı.....	30
4.2. L2 ligandı.....	36
4.3. L3 ligandı.....	41
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	47
6. KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	55



TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4. 1. L1 ligandı için bağ uzunlukları.....	35
Tablo 4. 2. L1 ligandı için bazı açı değerleri	35
Tablo 4. 3. L1 ligandı için bazı dihidral açısı değerleri	35
Tablo 4. 4. L2 ligandı için bazı bağ uzunlukları	37
Tablo 4. 5. L2 ligandı için bazı açı değerleri	38
Tablo 4. 6. L2 ligandı için bazı dihedral açısı değerleri.....	38
Tablo 4. 7. L3 ligandı için bazı bağ uzunlukları	42
Tablo 4. 8. L3 ligandı için bazı açı değerleri	43
Tablo 4. 9. L3 ligandı için bazı dihedral açısı değerleri.....	43



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1. Hesaplamalı kimya yöntemleri.....	2
Şekil 1. 2. Kuantum Kimyası bölümleri	3
Şekil 1. 3. DFT yöntemleri	11
Şekil 1. 4. Karbonil amin oluşumu	15
Şekil 1. 5. Schiff bazı oluşumu.....	16
Şekil 1. 6. İmin oluşumu.....	16
Şekil 1. 7. Schiff bazı sentezi	16
Şekil 1. 8. Schiff bazı oluşum yöntemleri	17
Şekil 1. 9. Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonu	17
Şekil 1. 10. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma	19
Şekil 1. 11. Ketonlardan schiff bazı eldesi.	21
Şekil 1. 12. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi	21
Şekil 1. 13. İmin bileşiklerinden ikincil amin eldesi	21
Şekil 1. 14. Schiff bazlarının hidrolizi.....	22
Şekil 1. 15. Kishner indirgenmesi	22
Şekil 4. 1. Bir Schiff bazının genel yapısı	29
Şekil 4. 2. L1 ligandının iki boyutlu yapısı	30
Şekil 4. 3. L1 ligandının üç boyutlu yapısı.....	31
Şekil 4. 4. L1 ligandının HOMO orbitali	32
Şekil 4. 5. L1 ligandının LUMO orbitali	33
Şekil 4. 6. L1 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik IR spektrumu	33
Şekil 4. 7. L1 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik H-NMR spektrumu.....	34
Şekil 4. 8. L2 ligandının iki boyutlu yapısı	36
Şekil 4. 9. L2 ligandının üç boyutlu yapısı.....	37
Şekil 4. 10. L2 ligandının HOMO orbitali	39
Şekil 4. 11. L2 ligandının LUMO orbitali	39
Şekil 4. 12. L2 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik IR spektrumu	40
Şekil 4. 13. L2 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik H-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4. 14. L3 ligandının iki boyutlu yapısı	41
Şekil 4. 15. L3 ligandının üç boyutlu yapısı.....	42
Şekil 4. 16. L3 ligandının HOMO orbitali	44
Şekil 4. 17. L3 ligandının LUMO orbitali	44
Şekil 4. 18. L3 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik IR spektrumu	45
Şekil 4. 19. L3 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik H-NMR spektrumu.....	45

KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ

Kısaltma

Açıklamaları

E_{B3LYP}^{XC}	: B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{B88}^B	: Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
E_{LDA}^X	: Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{LYP}^L	: LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN3}^C	: Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
AM	: Austin Modeli
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee Yang karma metodu
CNDO	: Diferansiyel örtüşmenin tamamen ihmali
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
GTO	: Gaussian Tipi Orbitaler
GO	: Geometri Optimizasyonu
HOMO	: Dolu olan en yüksek enerjili orbital
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
INDO	: Diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmali
LUMO	: Boş olan en düşük enerjili moleküler orbital
MINDO	: Değiştirilmiş diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmali
MO	: Moleküler orbital
MM	: Moleküler mekanik
MNDO	: Düzenlenmiş diatomik örtüşme ihmali
NDDO	: Diatomik diferansiyel örtüşme ihmali
PM3	: Parametrik Model 3
IR	: İnfrared
UV	: Ultraviyole
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
QM	: Kuantum mekanik
SCF	: Self consisted field- öz uyum alanı
HF	: Hartree-Fock
KM	: Kuantum Mekaniği
SE-MO	: Semiempirik moleküler orbital
STO	: Staler tipi orbitaler
STQN	: Senkron Transit Klavuzlu Quasi-Newton
TMS	: İzotropik koruma değerlerinin
ZINDO	: Zerner diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmali

<u>Simge</u>	<u>Kısaltma</u>
A	: Angström
E	: Molekülün toplam enerjisi
ET	: Toplam enerji
h	: Planck sabiti
K	: Kuvvet sabiti
Kcal/mol	: Kilo kalori /mol
OH⁻	: Hidroksit
λ	: Dalga boyu
ρ	: Elektron yoğunluğu
ψ	: Dalga fonksiyonu
δ	: Yoğunluk



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI YENİ DİFONKSİYONEL LİGANDLARIN GAUSSIAN PROGRAMI İLE TEORİK HESAPLAMALARI VE DENEYSEL VERİLERLE KARŞILAŞTIRILMASI

Merve KAÇAK

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nazmiye SABANCI

Eylül-2019, 55+xi sayfa

Bu çalışmada bazı difonksiyonel schiff bazı ligandlarının elektronik ve geometrik özellikleri, enerji değerleri, NMR ve titreşim frekansları kuantum kimyasal hesaplamalar ile incelenmiştir ve deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Ligandların geometrik yapılarının optimizasyonu DFT metodu ile Gaussian 09 programı kullanılarak, B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G temel seti düzeyinde gerçekleştirilmiştir. Optimizasyonlar hem gaz fazı hem de DMF fazında yapılmıştır. Ayrıca HOMO ve LUMO sınır orbitalleri için yüzey görüntüleri çizilmiş ve enerji değerleri aynı yöntemle elde edilmiştir. HOMO LUMO geçişi için uyarılma enerjileri hesaplanmıştır. NMR hesaplamaları deneysel çalışma ile uyum içinde olması açısından DMSO varlığında yapılmıştır. Mukayese sonucunda teorik verilerle deneysel verilerin örtüştüğü görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: DFT, Homo-Lumo, Schiff bazları

ABSTRACT

MS THESIS

**THEORETICAL CALCULATION OF SOME NEW DIFFUNCTIONAL
LIGANDS WITH GAUSSIAN PROGRAM AND COMPARISON WITH
EXPERIMENTAL DATA**

Merve KAÇAK

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science
In Chemistry**

Supervisor: Asst. Prof Nazmiye SABANCI

September, 2019, 55+xi pages

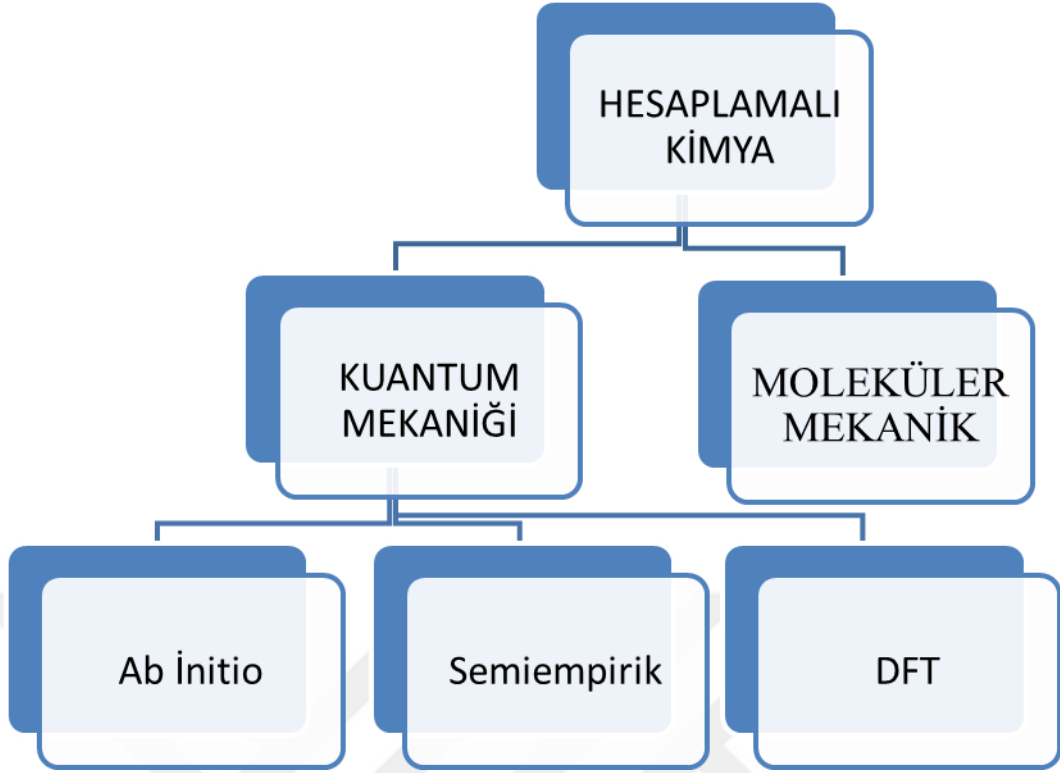
In this study, electronic and geometric properties, energy values, NMR and vibration frequencies of some difunctional schiff base ligands were examined by quantum chemical calculations and compared with experimental data. The optimization of the geometric structures of the ligands was carried out by using DFT method and Gaussian 09 program with B3LYP functional and 6-31G basis set level. Optimizations were made in both the gas phase and the DMF phase. In addition, surface images for HOMO and LUMO boundary orbitals were drawn and energy values were obtained by the same method. The excitation energies were calculated for the HOMO LUMO transition. NMR calculations were made in the presence of DMSO to be consistent with the experimental study. As a result of the comparison, it was seen that the theoretical and experimental data coincided.

Keywords: DFT, Homo-Lumo, Schiff bases

1. GİRİŞ

1.1. Hesaplamalı Kimya

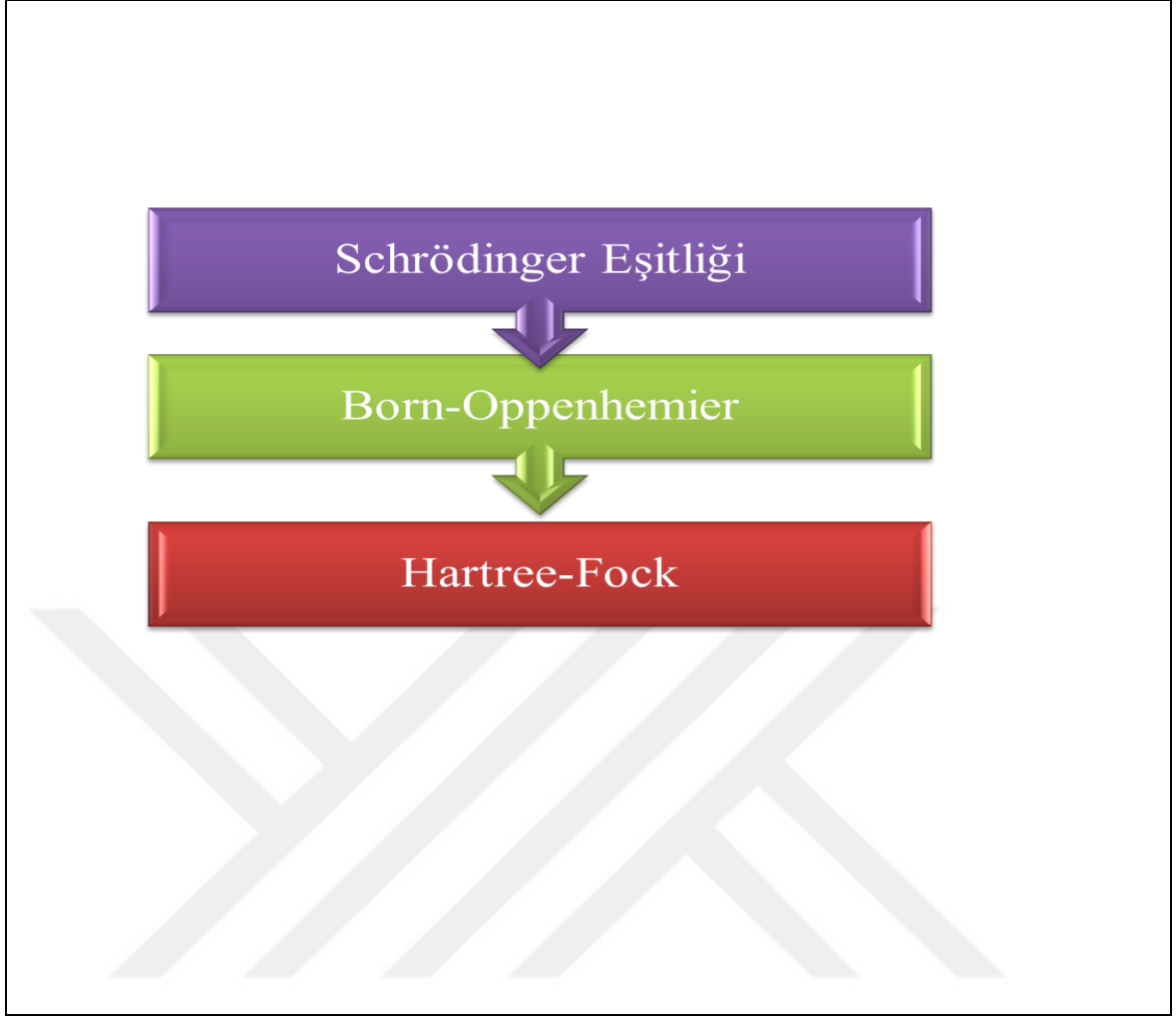
Kimya geleneksel olarak deneysel bir bilim dalıdır (Erdem, 2006). Eskiden herhangi bir molekülle çalışmadan önce doğada bulunduğu haliyle çalışılırdı veya o molekül sentezlenirdi. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte bilgisayar donanım ve yazılımlarındaki gelişmeler sayesinde bu çalışmalar yapılmış ve hesapsal kimya alanında bu tür zorunluluklar olmadan çalışmalar daha rahat yapılmıştır. Bu sayede özelliği incelenmek istenen bir molekülün incelenmesi hesapsal olarak yapılabilenmektedir. Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlayan bir kimya dalıdır. Hesaplamalı kimyada ise bilgisayar donanım ve yazılımlarını kullanarak kimyasal problemlerin çözümünü sağlayan bir kimya dalıdır. Genelde teorik olarak çalışan kimyacılar kimyasal problemlere öncelikle matematiksel yöntemlerin kullanıldığı bu yazılım veya programlarla yaklaşır ve elde ettikleri sonuçları yine bu yazılım veya programlarla yorumlar, bu şekilde deneysel ve teorik kimya arasında bir bağlantı kurmuş olurlar. Genellikle moleküllerin yapı ve özelliklerini hesaplamak için teorik kimya yöntemlerini kullanırlar. Hesaplamalı kimyada kararlı moleküller dışında, ayrıca kararsız, kısa ömürlü ürünlerle hatta ara ürünlerle de çalışılabilir ve bu moleküllerin geçiş halleriyle de çalışılabilir. Hesaplamalı veya diğer adıyla hesapsal kimyada sonuçları normalde deneysel çalışmalar sonucu edilen bilgiler yorumlanırken, bazende gözlemlenmeyen kimyasal olayları da tahmin yürütebilmektedir. Sonuçları teorik olarak tahmin yürüterek bulmak isteyen veya yapılmış olan deneysel çalışmalarını destek vermek isteyenler için hesaplamalı kimya yöntemleri aşağıda şematize edilmiştir.



Şekil 1. 1. Hesaplama kimya yöntemleri

1.1.1. Kuantum kimyası

Moleküler mekanik hesaplamalarında klasik fizik kuralları uygulanıp kullanılırken, kuantum mekaniğinde ise elektron ve moleküllerin yapı ve özelliklerini tayin eden metotlardan yararlanır. Kuantum mekaniği; kimya biliminin temel alt dallarından biridir. Kuantum mekaniği; Newtonyım mekaniği ve klasik elektromanyetik teorilerinden temelde daha teoriktir (Çelik, 2007). Bu nedenle atomik seviyedeki teorilerin açıklayamadığı teorileri bile daha net bir şekilde açıklamayı sağlar. Kuantum mekaniğine göre, elektronlar dalgaya benzer ve elektronlar tanecik değildirler (Çelik, 2007). Kuantum mekaniği, elektronlar ile çekirdek arasındaki etkileşimleri ve elektronların özelliklerini tanımlamak ve de molekülün enerjisini hesaplayabilmek için Schrödinger eşitliğini kullanır (Can, 1992).



Şekil 1. 2. Kuantum kimyası bölümleri

Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger 'in bulduğu bize kuantum sistemi hakkında bilgi veren bir araç dalga fonksiyondur. Bir sistemin dalga fonksiyonlarını ve enerji durumlarını belirleyebilmek için türetilen bir denklemdir. Zaman-bağımsız denklem (genel) haliyle;

$H\Psi=E\Psi$ şeklinde ifade edilebilir.

Bu denklemde;

Ψ ; Parçacıkların koordinatlarını tanımlayan dalga fonksiyonunu,

E; Sistemin enerjisini belirtirken,

H; Hamilton operatörü olarak da bilinen bu ifade bir sistemde sistemdeki parçacıkların kinetik ve potansiyel enerji terimlerini ifade eder ve enerjilerini bulmaya yarayan operatörü içerir. H operatörü molekülünün dalga fonksiyonunun sisteme etki etmesi sistemin enerjisini verir.

Born-oppenheimer yaklaşımında temelde çekirdeğin ve elektronların hareketi ayrı ayrı ele alınır. Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için çekirdeğin ve elektronların hareketi ayrı alınır. Elektronun kütesinin çekirdek kütesinden oldukça küçük olması sebebiyle çekirdeğin hareketi göz ardı ediliyor. Daha doğrusu çekirdeğin büyük kütleyle sahip olması deviniminin küçük olmasına neden olduğu için, elektronun hareketi kaile alınıyor ve çekirdeğin hareketi bu yüzden ihmal ediliyor. Buna bağlı olarak toplam dalga fonksiyonu elektronlara bağlı olduğundan sadece elektronik dalga fonksiyonu belirlenebiliyor. İşte bu şekilde çok elektronlu yapıların çözümü ve Schrödinger eşitliğinin çözümü için çekirdekler hareketsiz kabul edildiğinden çekirdeğin kinetik enerjisi Hamiltonyen denkleminde sıfır kabul edilir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \tilde{N}_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{IA}} + \sum_{I=1}^N \sum_{j>I}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\zeta-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.1)$$

Çekirdekler arası itici potansiyel terimi ise çekirdeklerin arasındaki mesafe değişmez kabul edildiği için bir sabite eşit olacaktır. Bu durumda Hamiltonyen sadece elektronlara bağlı olacağından elektronik Hamiltonyen olarak kabul edilir. Bu durumda toplam enerji, elektronik enerji ile sabit olan çekirdekler arasındaki itme teriminin toplamı kabul edilecektir.

$$E_{\zeta} = \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \hat{H}_e \psi_e = \hat{H}_e \hat{\psi}_e \quad \mathbf{E}_{Top} = \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_{\zeta} \quad (1.2)$$

Hartree Fock yöntemi ya da diğer adıyla öz uyumlu alan yöntemi karmaşık atomlar için kullanılan bir yaklaşıklık metodudur (Gece, 2010). Bu yaklaşımda her bir elektronun birbirleriyle etkileşmelerinin ve sabit bir çekirdek potansiyelinde bulunmasının ortalama etkisi hesaba katılır. Ayrıca, elektronların potansiyel enerjilerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği varsayılır. Çok elektronlu sistemlerdeki elektronlar için her bir elektronu ayrı ayrı dalga fonksiyonlarıyla tanımlar. İşte elektronların ayrı ayrı dalga fonksiyonlarının denklemlerini Hartree yazmıştır. Atomların toplam dalga fonksiyonundaki düzenlemeleri ise Fock yapmıştır. Öz uyumlu alan yönteminde sistemin dalga fonksiyonu seçilirken anti simetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilir.

Hartree Fock yönteminin temelinde asıl amaç çok elektron problemini tek elektron problemine indirmektir (Akgün, 2013). Örneğin; yalnızca bir elektron üzerinden inceleme yapılırsa bunun sadece atomun çekirdek alanına ilerlemediğini farklı elektronların da uyguladığı alanda da ilerleyip hareketine ettiğini görürüz. Bu seçilmiş olan yalnızca bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplayabilmek için, bütün elektronların olduğu Schrödinger eşitliğini ve çekirdeğin sahip olduğu coulomb potansiyelini çözmeliyiz (Akgün, 2013). k indisli R_k pozisyonunda bulunan elektron için Schrödinger denklemi,

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{ze^2}{4\pi \hat{I}_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \psi_k^{(1)}(R_k) = E \psi_k^{(1)}(R_k) \quad (1.3)$$

$V_k^{(0)}$, geriye kalan bütün elektronları kapsayacak şekilde coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi \hat{I}_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi(R)|^2}{|r - r_j|} d\mathbf{t}_j \quad (1.4)$$

Bu teori ilk zamanlarda çok elektronlu atomlar için türetilmiş sonradan ise moleküllere uygulanmıştır. Öncelikle çok elektronlu olan bir atomun her bir elektronuna sıfırıncı yaklaşımda gerçeğe uyabilecek bir dalga fonksiyonu oluşturulur. Başlangıç için böylece sıfırıncı yaklaşımda N yaklaşık dalga fonksiyonu, N elektronlu sistem için başlatılır. Daha sonra m olarak veya başka bir isimle de isimlendirilip seçtiğimiz bir elektronun dışındaki elektronların ve çekirdeğin rastgele oluşturduğu alan hesaplanır. Bu alan seçtiğimiz m elektronun içinde hareket ettiği V_m potansiyel alanını verir. Schrödinger eşitliğinde bulduğumuz ortalama potansiyeli yerleştirirsek 1.mertebe dalga fonksiyonunu m elektronu için bulabiliriz. Bu işlemi sırayla kalan elektronlar içinde tekrarlarız. Bu döngü bu şekilde devam ettirilerek döngü sonlandırılıp Hartree Fock limit değerine ulaşır (Çağlayan, 2015). Döngünün her bir adımında ortalama dalga fonksiyonları ile potansiyel alan birbirine göre düzenlediği için öz uyumlu kelimesi bundan adını almıştır (Akgün, 2013).

1.1.1.1. Ab initio

Ab initio terimi “ve başlangıçtan itibaren” anlamına gelir (Tekpetek, 2014). Ab initio yöntemi, yarı deneysel yöntem ile moleküler mekanik yöntemi ile aynı değildir. Çünkü bu yöntemde, deneysel yolların kullanılmadığı, teorik yolların kullanıldığı kuantum kimyasal hesaplamaları kullanılır. Ab initio hesapları genel olarak nitel hesaplamalarda kullanılır ve sonuçları çok iyidir ve sonuçların kesinliği molekül küçüldükçe artar. Bu yöntemin avantajı, moleküllerin en ufak haliyle yapıldığında kesinliğe yaklaşıyor olmasıdır. Ab initio da farklı iki matematiksel yöntemden yararlanır. Bunlar; Density Functional Theory (DFT) ve Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) yöntemleridir (Akgün, 2013). En fazla kullanılan ab initio yaklaşımı, temel yaklaşımın merkezi alan yaklaşımı olduğu ve temelinde elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyelin alındığı Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Bu yaklaşım, frekanslarının hesaplanması ayrıca molekül geometrisinin tayini için kullanışlıdır. DFT yönteminde ise, molekül dalga fonksiyonları hesaplanması gerekirken elektron olasılık yoğunluk (ρ) fonksiyonu hesaplanır. Bunun nedeni ise molekül özelliklerini tayin etmek için çok daha kesin sonuçlar vermesidir. Ab initio metodunun temeli kuantum fiziğine dayanır. Deneysel parametreler yoktur, daha çok matematiksel ve daha kapsamlıdır şeklinde kısaca özetleyebiliriz. Ab initio yönteminde, Bornoppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin hareketi ihmal edilmekte ve elektronlarının hareketi göz önünde tutulup, çekirdeğin etrafında hareket edildiği kabul ediliyor. Bu yöntemde deneysel metodlara nazaran bilgisayarda daha fazla zamana ihtiyaç vardır. Hesaplama sonuçlarının doğruluğu yüksek çıkmasına rağmen maliyeti yüksek olduğundan çok küçük moleküllerle çalışılmaktadır. Ab initio hesaplamalarında genelde gaussian tipi orbital (GTO) basis seti kullanılmaktadır. Dezavantajlarından bazıları; yöntemin pahalı olması ve bilgisayarda fazlasıyla yer tutmasıdır.

1.1.1.2. Semi empirik yöntemler

Yarı deneysel, diğer adıyla semi empirik yöntem, moleküler mekanik ve Ab initio yöntemleri arasında yer alan bir yöntemdir ve kuantum mekaniğini kullanılır (Akgün, 2013). Hesaplamalarında ise kuantum mekaniğinin yanında ayrıca bazı deneysel parametreler kullanarak Schrödinger denklemini çözmek için birçok yaklaşım kullanılır (Katırcı, 2005). Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerlere yakın

sonuçlar vereceği yöntemler mevcuttur (Akgün, 2013). Hesaplama süresi ab initio yöntemlere göre çok daha kısa sürer. Semi empirik yöntemler, deneysel verilere uygulanabilecek ekle getirilmiş ab initio yöntemlerinden faydalanarak hesaplama hızında artış sağlarlar (Gece, 2010). Yarı deneysel yöntemlerde kullanılan metotlar, Schrödinger denklemindeki HF'yi basitleştirmek üzere türetilen parametreleri hesaplamak için kullanılır (Erdoğan, 2012). Basitletirme için u yollar uygulanır. Öncelikle Hamilton'un basitletirmesi ile balanılır. Sonrasında da bazı integralleri değerlendirip, dalga fonksiyonlarının basitleştirilmesi ile devam eder. Yarı deneysel metotların hesaplamalarında kuantum fiziğinden yararlanılır. Kullanılan bu metotlarda deneysel parametrelerin türetilmesi için ab initio ve deneysel metotların gerekli verileri alınır. Tüm bu metotlar genelde yüzlerce atom içeren molekül sistemleri için kullanılır.

1.1.1.2.1. INDO metodu

Diferansiyel akımanın orta derecede ihmal edilmesinin anlamıdır. Floresan boyalar ve organik yarı iletkenler, büyük organik sistemler üzerinde uyarılmış durum hesaplamaları yapmak için kullanılan en yaygın yarı deneysel tekniktir. John Pople tarafından bulunan diferansiyel örtüşme (CNDO/2) yönteminin geliştirilmesiyle kullanılan yarı empirik bir kuantum yöntemidir. CNDO/2'de yöntemindeki gibi iki elektronlu integrallerde kullanılan sıfır farklı örtüşme bu yöntemde de kullanılır, fakat farklı olarak aynı atom üzerinde bulunan orbitallerin integrallerini kullanmaz. Elektronlar arası aynı atom üzerindeki itme türündeki orbitaller arasındaki diferansiyel rtmeleri dikkate alınır fakat farklı atomlardaki orbitaller arasındaki diferansiyel rtmeleri ihmal edilir. INDO metodu PM3, AM1, MNDO, MINDO/3 gibi metotlardan daha hızlıdır (elik, 2007). Ayrıca; SINDO, MINDO ve ZINDO gibi diğer bazı yöntemlerin temelini oluşturmaktadır (Babayiğit, 2008).

1.1.1.2.2. MINDO/3 metodu

Dewar'ın geliştirdiği metotların ilkidir MINDO/3 metodu. Diferansiyel rtmenin düzeltilip yarı yarıya ihmal edilmesi, olarakta tanımlanabilir. Moleküllerin doğru geometrisini ve oluşum ısısını INDO ya da CNDO metotlarına göre daha iyi hesaplar. Bu yüzden çok daha geniş alanlarda kullanılmıştır (elik, 2007). Bu metot INDO'u yeniden düzenlenmesiyle; özellikle kükürt içeren bileşikler, kimyasal sistemler, karbokasyonlar, polinitro organik bileşiklerin oluşum entalpilerini ve moleküllerin olası geometrilerini tahmin etmek için kullanılır. Ayrıca bu metot; klasik

olmayan karbokasyonlar, karbokasyonlar polinitro organik bileşiklerini ayırt etmek içinde çok iyi bir metottur (Çelik, 2007). MNDO/3 metodunun problemler için, AM1 ve MNDO metotlarına göre sonuçları daha iyi olmasına rağmen; AM1 VE MNDO metotları daha kesin sonuçlar verir.

1.1.1.2.3. MINDO metodu

MINDO metodunu geliştirmelerinin amacı, bağlanma enerjilerini yeterince hassas hesaplamak ve deneysel verilere uygun olacak şekilde oluşma ısılarını hesaplayabilecek parametreler geliştirmektir (Eren, 2014). Tüm bunlar düzeltilebilmesine karşın moleküllerin geometrileri yeterince hassasiyetle hesaplanamıyordu (Eren, 2014). Bunun için Dewar ve arkadaşları MNDO yani Modified Neglect of Diatomic Overlap metodunu geliştirdi (Katırcı, 2005). MNDO metodu; hidrojen bağı, nitro grupları, dört üyeli halkalı bileşikler için çokta başarılı değildir. MNDO metodu fosfor içeren bileşikler için daha doğru sonuçları verir.

1.1.1.2.4. AMI metodu

AM1 ya da Austin Model 1 olarak bilinen bu metot, kuantum kimyasında moleküler elektronik yapının hesabı için kullanılan yarı deneysel bir yöntemdir. AM1 yöntemi de diğer yöntemler gibi Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirildi. Bu metot, diferansiyel diatomik çakışan atomların integral yaklaşımına dayanır. AM1 metod, aslında çekirdek itme terimlerindeki değişimleri içeren MNDO'nun yeniden düzenlenmiş halidir (Tekpetek, 2014). AM1 metodu; yakın mesafelerdeki atomların itilmesinin azaltılması ile ve MNDO denklemindeki atom çekirdeğindeki atomları merkez dışı çekici ve itici gauss fonksiyonlarının eklenmesi ile değiştirip, geliştirdi. MNDO yöntemi NDO yaklaşımı ile eletronların itmesinden kaynaklanan problemi ortadan kaldıracak parametreler geliştirir. Bu şekilde AM1 metodunun performansı artmış olur. AM1 metodu, daha çok hidrojen bağı bileşiklerle ilgilenir fakat nitro bileşikleri, fosfor-oksijen bağı bileşikler ve peroksit bağı bileşikleri hesaplayamaz. AM1 metodu, moleküllerin oluşum ısılarıyla ilgili hesaplar yapar ve birden fazla reaksiyon için ayrıca aktivasyon enerji değerleri de üretebilir. Ayrıca yaptığı tüm bu hesaplama sonuçları, MNDO metoduyla yapılan hesaplama sonuçlarından daha doğrudur (Çelik, 2007). Buna rağmen AM1 metodunda parametre karmaşıklığı artmış, MNDO'da 7 iken bu metotta 16 lara kadar yükselebilmektedir. Bu metodun oksijen-nitro

bileşikleri için de enerji değerlerini pozitif olarak hesaplayıp ayrıca fosfor başını da çok kısa hesapladığı görülmüştür.

1.1.1.2.5. PM3 metodu

PM3 ya da parametrelili model sürüm 3 olarak ta adlandırılan, hesapsal kimyada kullanılan yarı ampirik bir yöntem çeşididir. Yöntemi ilk olarak JJP Stewart 1989'da geliştirip, yayınlamıştır. Ayrıca, moleküler elektronik yapının kuantum hesabı için de kullanılır. PM3 metodu, Diferansiyel Diatomik Çakışan integral yaklaşımının ihlaline göre çalışır. Bu metod, işlevsel olarak AM1 metoduna benzetilmek için, MNDO'nun tekrar parametrize edilerek geliştirilmiş halidi. düzenlenmiş hali AM1 ve MNDO'daki hataları tamamı ile olmasada büyük ölçüde azalttı (Katırcı, 2005). Örneğin moleküller; dipol momentlerinin, geometrilerinin, hidrojen bağlarının ve oluşma ısılarının, hassaslıklarını kaybettirmeden hesaplama yapabilmeyi sağlar. Bu metod asıl olarak organik moleküller içinde kullanılır. Buna rağmen birçok element grubu için de kullanılabilmesi için parametreler mevcuttur. PM3 metodu genellikle, yapı tespitinde diğer metodlara göre en iyisidir denilebilir. PM3, ağır elementler ve periyodik cetvelin 2. Sırasında yer alan elementler için, MNDO metodu ve AM1 MNDO metoduna göre sonuçları çok daha iyidir (Eren, 2014).

Aslında PM3 yöntemi; biçim ve kullandığı denklemler olarak AM1 yöntemine benzer fakat kullanılan parametre sayısı farklıdır. Ayrıca; PM3 yöntemi parametre değerlerini kullanırken optimize edilmiş olarak kabul eder, AM1 yöntemi ise; bazı spektroskopik ölçümlerden parametre değerlerini alıp kullanır.

1.1.1.3. DFT metodu

DFT (Density Functional Theory) yani yoğunluk fonksiyonel kuramı olarak bilinen bu metod; elektron yoğunluğunu inceleyip, molekül ve atom sistemlerinin tanımını kuantum mekaniğine göre tanımlar. DFT ile ilgili ilk teoriler 1920'lerde Thomas Fermi Dirac tarafından ortaya atıldı (Akgün, 2013). Daha sonra ise 1950'lerde Slater'in kuantum mekanik çalışmalarının sonucu olarak bulduğu yöntemlere dayanır(Akgün, 2013). Sistemin elektron yoğunluğunun ve enerjisinin bir uyum içinde olduğu DFT yöntemi sayesinde anlaşıldı. Yöntemin amacı, elektron yoğunluğu fonksiyonları ile enerjiyi, düzenlemek ve birleştirmektir. DFT metodunun en büyük avantajı, birden fazla atomla bile hesaplama yapılabilmesidir (Yıldız, 2011). DFT metodu; deneysel verilere kıyasla daha iyi sonuçlar vermektedir. Ayrıca; HF metoduna

kıyasla daha fazla kullanılmakta ve HF metodunun verdiği sonuçlara göre daha yakın sonuçlar verir. Bu modelde enerji ifadesi olarak kullanılan ρ elektron yoğunluğu DFT modelinin ana düşüncesini yansıtır (Akgün, 2013). $E(\rho)$ toplam enerji olup yoğunluğa bağlıdır. DFT metodunda, moleküllerin birbirlerine olan etki veya tepki hareketlerinin tümünü elektron ilgisi olarak ifade edilip öte yandan yoğunluk olasılığı,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \int d\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \quad (1.5)$$

olarak bilinir (Yıldız, 2011). HF metodu incelerken bir sistemin toplam enerjisini,

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{Çekirdek} + E^{Coulomb} + E^{degis-tokus} \quad (1.6)$$

$E^{iç}$: Çekirdekteki tek elektron etkileşme enerjisi

$E^{Çekirdek}$: çekirdek yeri için çekirdekler arası itici enerji

$E^{Coulomb}$: Elektronlar arasındaki itme enerjisi

$E^{degis-tokus}$: Korelasyon enerjisi

Elektron yoğunluk mantisini $\rho(\vec{r})$, $E^{degis-tokus}$ yerine kullanılırdı.

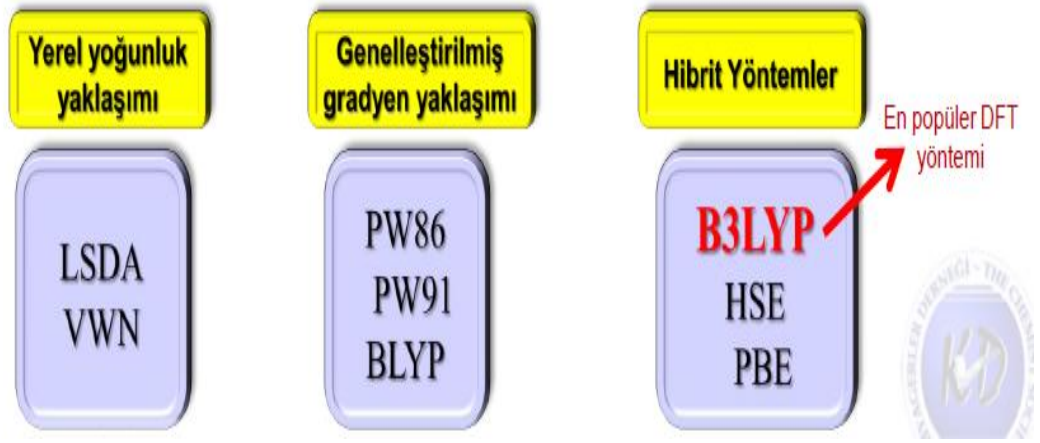
Aşağıdaki denklemde bunun yerine bulunan $E_{xc}(\rho)$ olarak bilinen korelasyon enerjisi kullanılır.

O halde DFT metodundaki enerji ifadesi,

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{xc}[\rho] \quad (1.7)$$

şeklini alır.

Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan metotlara aşağıdaki örnekler verilebilir;



Şekil 1. 3. DFT yöntemleri (Kınal, 2013)

1.1.1.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

HF metodu dalga mekaniğine dayandığı için, değiş tokuş enerjisinde sonuçları iyi değildir (Yalçın, 2015). Ayrıca; HF metodu korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz. HF metodu, kinetik enerjye uyabilecek ifadeler yaratır. DFT metodu, HF metodunun tam tersidir. Yani; kinetik enerji için etkili sonuçlar elde edemezken, korelasyon enerjisi için etkili sonuçlar elde eder. Bütün bu nedenlerden dolayı, tam enerji ifadesi için DFT modelleri ve HF metodu yerine bu iki metodun her ikisini de enerjileri toplam elektron enerjisinde kullanılmıştır. Tüm bunların sonucunda karma modeller üretilmiştir. Bu karma yöntemler tek başına; bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri ve toplam enerjiyi bir modelden daha iyi hesaplayabilmektedirler. Bu karma yöntemlerden en fazla kullanılanlardan biriside Becke-tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyonu kuramından ve Lee-Yang-Parr isimli modeldir.

Yapılan çalışmalarda en fazla kullanılan enerji fonksiyonellerinden bazıları;

Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN,

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27 (Yalçın, 2015). Teorik çalışmalarda çok sık kullanılır. Bu ve benzeri enerji fonksiyonellerinden faydalanarak bir karma enerji modeli oluşturulabilir.

Becke'nin korelasyon yani ilgi enerjisi (Exc) ve değiş tokuş enerjisi için oluşturduğu karma model aşağıda gösterilmiştir.

$$E_{\text{karma}}^{\text{xc}} = C_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + C_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (1.8)$$

Denklemden c ifadesi sabittir. 1993 yılında Becke'nin hazırladığı karma modeller B3LYP ve BLYP'dir (Yalçın, 2015). Fakat, en iyi sonucu veren karma modellerden biri LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma model olarak nitelendirilen B3LYP'dir. (Dalgıç, 2007). B3LYP modelinin korelasyon ve değiş tokuş enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LYA}^X + C_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (1.9)$$

Yukarıda C_0 , C_1 ve C_2 ile ifade edilen katsayı terimleri deneysel verilerden elde edilen sabitlerdir ve sırayla değerleri; 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. O halde bir molekülün toplam elektron enerjisi B3LYP modelinde

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (1.10)$$

olarak gösterilir.

1.1.2. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemleri; herhangi bir molekülün sahip olduğu atomların yerleştirilmesi ve de molekülün sahip olduğu potansiyel enerjisinin değişiminin nasıl olduğunu tanımlayan eşitliklerin bir serisidir.

Moleküler mekanik hesaplamaları, bir molekülün sistemindeki elektronlarıyla direkt bir şekilde ilgilenmez. Bunun yerine çekirdek arasındaki etkileşimlere dayanan hesaplamaları oluşturur. Parametre içerisindeki kuvvet sabitinde elektronik etkiler vardır. Bu tür bir yaklaşım, moleküler mekanik hesaplamalarını diğer yöntemlere göre epeyce maliyeti az bir hesaplama olmasına neden olur. Bu da binlerce atomu içeren çok büyük sistemler için kullanılmasına izin verir (Elik, 2006).

Kimyasal bir sistemde moleküler sistemleri modellemek, atomlar arasındaki etkileşimleri, moleküller arası ve molekül içi kuvvet alanlarını hesaplayabilmek için klasik mekanik metotların kullanıldığı mekanik hesaplamalardır. Moleküler mekanikte atomlar küre olarak ve kimyasal bağlar da yay olarak düşünülür. Küre olarak düşünülen atomların kütleleri elementlere bağlıyken, yay olarak düşünülen kimyasal bağlarda bağların tekli veya üçlü bağlı olmamasına bağlıdır. Bağların bu şekilde bağlı olması sertliğin değişmesine neden olur. Moleküllerdeki birbirine bağlı olan atomlar arasında

itme ve çekmeye sebep olabilecek farklı yük ve kuvvetler vardır. Tüm bunlar, dihidral açı ve bağ acısı gibi değişiklere sebep olur. Moleküler mekanik; peptitler, oligonukleotitler, proteinler, binlerce atomlu moleküller, organikler, sakkaridler, solvent ve vakum ortamı sadece temel hale MD metodu aracılığıyla kinetik ve termodinamik özelliklerin hesaplamalarında kullanılabilir. Moleküler mekanik klasik fizikten farklıdır çünkü kolomb etkileşimleri gibi eşitlikleri kullanır. Moleküler mekaniğin hızlı olma sebepleri; bağ yapmayan etkileşimleri belirlemesi, kullandığı kuvvet alanlarını deneysel verilerle birleştirmesi ve elektronik etkileri hesaba katmadığı için moleküler mekanik hızlıdır.

1.1.2.1. Moleküler mekanik uygulamaları

- Moleküler mekanik genellikle, biyolojik, inorganik ve polimerik sistemlerin
 - ✓ Yüze,
 - ✓ Yapı,
 - ✓ Termodinamik,
 - ✓ Dinamik özelliklerinin incelenmesinde kullanılır (Can, 1992).
- Biyolojik aktivite çeşitlerinden olan
 - ✓ Protein stabilitesi,
 - ✓ Enzim katalizi,
 - ✓ Protein katlanması,
 - ✓ DNA, protein ve membran komplekslerinde yani moleküler tanınmada,
 - ✓ Küçük moleküllerin büyük moleküllere bağlanırken ki enerjilerinin belirlenmesi,
 - ✓ Aminoasitlerin pKa'larının bulunmasıyla ilgili hesaplamalarda.
 - ✓ Biyomoleküler fonksiyonla ilgili yani konformasyonel değişiklik ilgili kullanılabilir (Can, 1992).

Ayrıca bazı paket programlar moleküler mekanik metodunu içerir. Bu paket programlara verilebilecek örnekler:

- ✓ GAUSSIAN
- ✓ AMBER
- ✓ LAMMPS
- ✓ XPLOR
- ✓ HYPERCHEM
- ✓ CHARMM

- ✓ DL_POLY
- ✓ GROMACS
- ✓ NAMD

(Can, 1992).

1.2. Temel Set (Basis Set)

Bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonlarını HF orbitallerine göre düzenler. Bu fonksiyon kümelerine “basis set” ya da “basis fonksiyonları” denir (Katırcı, 2005). Bir molekül de iki tip orbitalden faydalanılır. Bunlar; gaussian tipi orbital (GTO) ve slater tipi orbital (STO)’ den yararlanır (Katırcı, 2005).

Temel set terimi; kuantum kimyasal hesaplamalarında herhangi bir sistemde istenilen kimyasal özellikleri tekrar elde etmek için optimize edilmiş atomik orbitalleri temsil eden daraltılmış gaussian tipi fonksiyon tiplerine uygulanır. Bazı temel setler, atomik orbitaller için önerilir. Minimal temel setler, bu önerilen setler arasındadır ve sistemdeki her bir atomu tanımlayabilmek için gerekli olan minimum sayıdaki atomik orbital baz fonksiyonlarını ihtiva ederler (Kazici, 2013). STO-3G minimal temel sete bir örnek olarak verilebilir. Temel fonksiyon başına üç tane Gaussian tipi orbital kullanılarak, bu temel set Slater tipi orbitallere benzetilebilir. Minimal temel setler, kimyasal bağların nitel özelliklerini bulmak için iyi bir araç olmasına rağmen, moleküler enerjiler için iyi sonuç vermezler. Split valans temel seti diğer setlerden bir tanesidir. Bu set, baz fonksiyonlarına ek olarak değerlik atomik yörüngelere yarırlar. 3-21G temel setine örnek olarak bakılırsa, üç tane ilkel gaussian (İG) fonksiyonunun daraltılmasından iç orbitaller oluşur. İki tane İG nin daraltılmasıyla değerlik orbitallerinin iç kısmı oluşur ve tek İG ise dış kısmını oluşturur (Kazici, 2013). Özetle 4 seviye temel set vardır.

Bunlar;

- ✓ Polarizasyon Basis Set: 6-31G*, 6-31G** gibi.
- ✓ Difüzyon Fonksiyonları: 6-31+G*, 6-31+G** gibi.
- ✓ Minimal Temel Set (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
- ✓ Split-Valence Temel Set: 4-21G, 6-31G gibi.

(Erdem, 2006)

1.3. Schiff Bazları

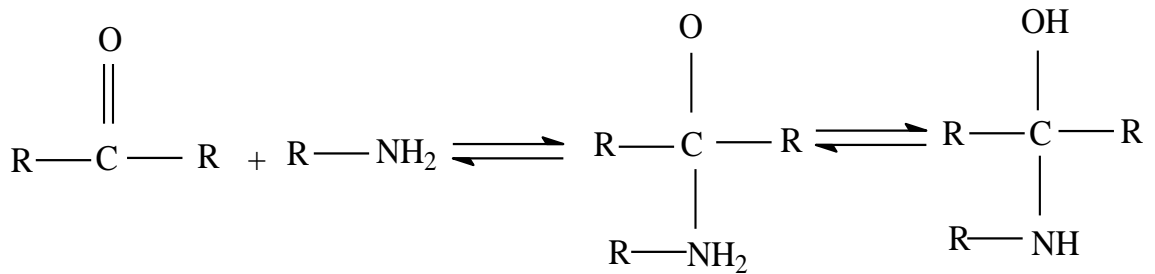
Pfeiffer tarafından ilk defa ligand olarak kullanılmıştır (Temel ve Şekerci, 2001). Ketonların birincil aminlerle (R-NH₂) ve aldehitlerle yoğunlaşması neticesinde oluşan Schiff bazları, yapılarında imin grubu (C=N) bulundurur. Genel formülleri R-CH=N-R' şeklinde gösterilir (burada R ve R' alkil veya aril grubu). Yapısal özelliklerinin değişken olması ve esnekliğinin çok olmasından ötürü birden fazla Schiff bazı incelenip, kompleksleri sentezlenebilmiştir (Raman ve ark., 2003).

Aldehit ve aminlerin çeşidi çok olduğundan, çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Fakat bütün Schiff bazlarının ligand olarak iyi olduğu kanısına varılmamalıdır. Örnek olarak Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu bulunduran Schiff bazlarında yer alan, en iyi ligandlar olarak düşenebileceğimiz gruplar, imin grubuna orta durumunda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi bağlı olan gruplardır (Karataş, 2007).

1.3.1. Schiff bazları sentezi

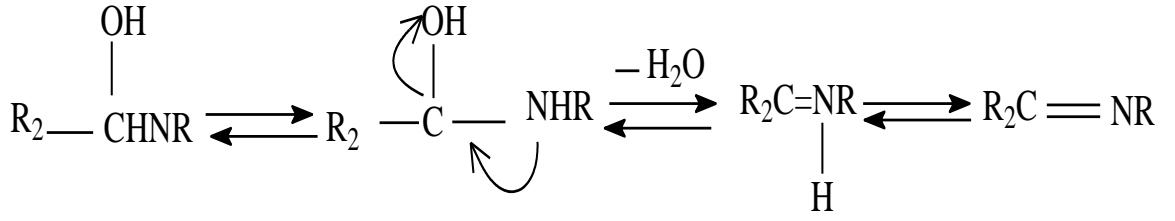
Shiff bazlarının oluşumu primer aminlerle karbonil bileşiklerinin reaksiyonu sonucu iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta karbonil grubu ile primer aminin etkileşimi sonucunda öncelikle bir ara bileşik olan karbonil amin oluşur. İkinci basamakta ise oluşan bu ara bileşik olan karbonil amin bileşiğinin dehidrasyonu sonucu Schiff bazı oluşmuş olur. Schiff bazları bir alifatik veya aromatik karbonil bileşiğine nükleofilik katılma ile hemiaminal oluşumu ve takiben dehidrasyon ile bir imin oluşumu şeklinde sentezlenir (Mohamed, 2010).

1. Basamak: katılma



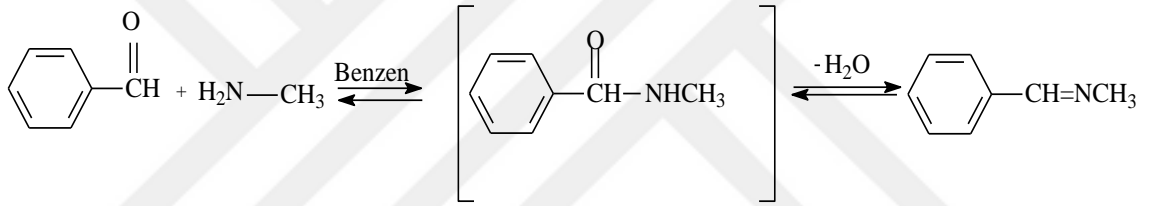
Şekil 1. 4. Karbonilamin oluşumu

2. Basamak: Ayrılma

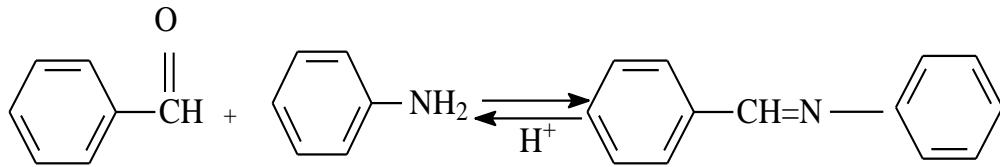


Şekil 1. 5. Schiff bazı oluşumu

Schiff bazları elde edilirken amonyak kullanıldığında; Schiff bazları bekletildiğinde polimerleşen, dayanıksız bir yapıya sahip olur. Daha dayanıklı bileşikler elde edebilmek için amonyağın yerine birincil aminler kullanılabilir. İmin oluşması pH'la bağlantılıdır (Kılıçaslan, 2013).



Şekil 1. 6. İmin oluşumu

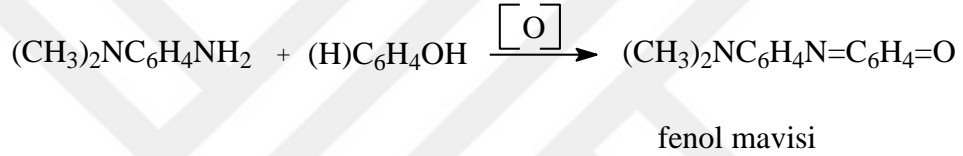
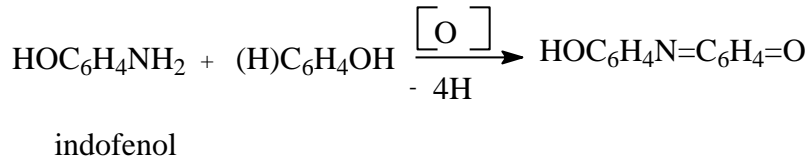
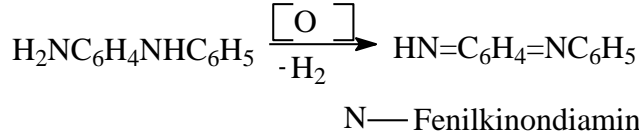


Şekil 1. 7. Schiff bazı sentezi

1.3.2. Dehidrojenasyon (oksidasyon) yöntemi

RCHNHR şeklindeki aminlerin oksidasyon işlemiyle yapılarında bulunan iki hidrojen atomunun uzaklaştırılarak Schiff bazı oluşturulur (Altınar, 2015). Permanganatın asetonadaki çözeltisi, peroksidisülfat veya kromik asit çözeltileri oksitleyici olarak kullanılır. Karbonil bileşiklerinin sentezi, Schiff bazlarının asidik ortamda bu yöntemle hidroliziyle oluşur.

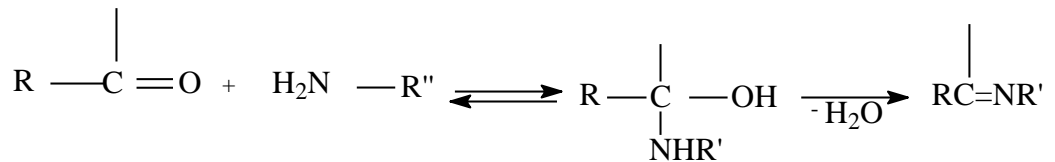
Sodyumhipokloritler veya kurşundioksit; kinonoid sistemleri içeren kinoiminlerin oluşmasında rol oynayan indofenoller gibi oksitleyici reaktiflerdi (Kazancı, 2010).



Şekil 1. 8. Schiff bazı oluşum yöntemleri

1.3.3. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden elde etme yöntemi

Aldehit veya ketonların eşdeğer miktarlardaki alınıp çözücü olarak primer aminlerle ya da çözücü olmadan soğuk veya sıcakta etkileştirilerek sentezlenebilir. Ketonlar genel olarak aldehitlerden daha yavaş tepkimeye girerler. Bu yüzden ısıtılma anında, ısıtılmış birer katalizör olan toryum dioksit (ThO₂) ve çinko klorür (ZnCl₂) gibi bir katalizör üzerinden reaktanların buhar fazındayken geçirilmesiyle tepkime oluşur (Mavi, 2015).



Şekil 1. 9. Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonu

Tepkime iki adımda gerçekleşir. Öncelikle aldehit ile primer amin etkileştirme işleminde öncelikle bir hidroksilamin, sonrasında suyun uzaklaştırılmasıyla Schiff bazı oluşmuş olur (Tuna, 2010). Hidroksilamin oluşumunda genelde oluşum olmadan önce su kaybı kendiliğinden meydana gelir. Amin fazla kullanıldığında Schiff baz sentezinde, alkiliden-bisamin $RR'C(NHR'')_2$ oluşur. Amini kaybederek aldehitle etkileşmesi sonucu Schiff baz oluşmuş olur (Mavi, 2015).

1.3.4. Schiff bazlarının kullanım alanları ve biyolojik aktiviteleri

Schiff bazları biyolojik aktifliklerinden ötürü hem biyokimya hem de kimyada çeşitli alanlarda önemli bir yere sahiptir. Tıp alanında da bazı kompleksleri kimyasal reaksiyonlarda bazı substratlara oksijen taşıyıcı olarak kemoterapi alanında kullanılır. Bazı Schiff bazların kompleksleri yapılarında bulunan bazı gruplardan dolayı boya endüstrisinde kullanılır. Ayrıca polimer teknolojisinde anti-statik madde olarak polimerler için de kullanılabilir. Bilindiği üzere α -Amino grup asitler ($RCH(NH_2)COOH$) organizmada protein sentezinde kullanılır (Tuna, 2010). Schiff bazlar bu önemli yapıların sentezinde kullanılan önemli bir ara bileşiktir. Schiff bazlarının ayrıca fotokromik özelliği de bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı radyasyon şiddetini ölçme ve şiddetini kontrol etme, optik bilgisayarlar ve görüntü sistemlerini kontrol etme gibi değişik alanlarda kullanılabilenmektedirler. Bunların yanı sıra böcek öldürücü, mantar öldürücü ilaçların ve parfümün üretiminde kullanılabilme ihtimalleri vardır. Bu bileşiklerin analitik kimyada kullanımlarındaki önemi ise; enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, sentetik oksijen taşıyıcı, ayrıca bazı metal iyonlarına karşı seçici olması ve spesifik reaksiyon vermesinden dolayı, spektrofotometrik reaktif olarak kullanılabilmesidir (Erturan ve ark., 1997). Bütün özelliklerinin yanı sıra yapısal ve biyolojik önemlerinden ötürü fazlasıyla üzerinde çalışılabilen bileşiklerdir (Helmut, 1976).

1.3.5. Schiff bazlarının termokromik ve fotokromik etkileri

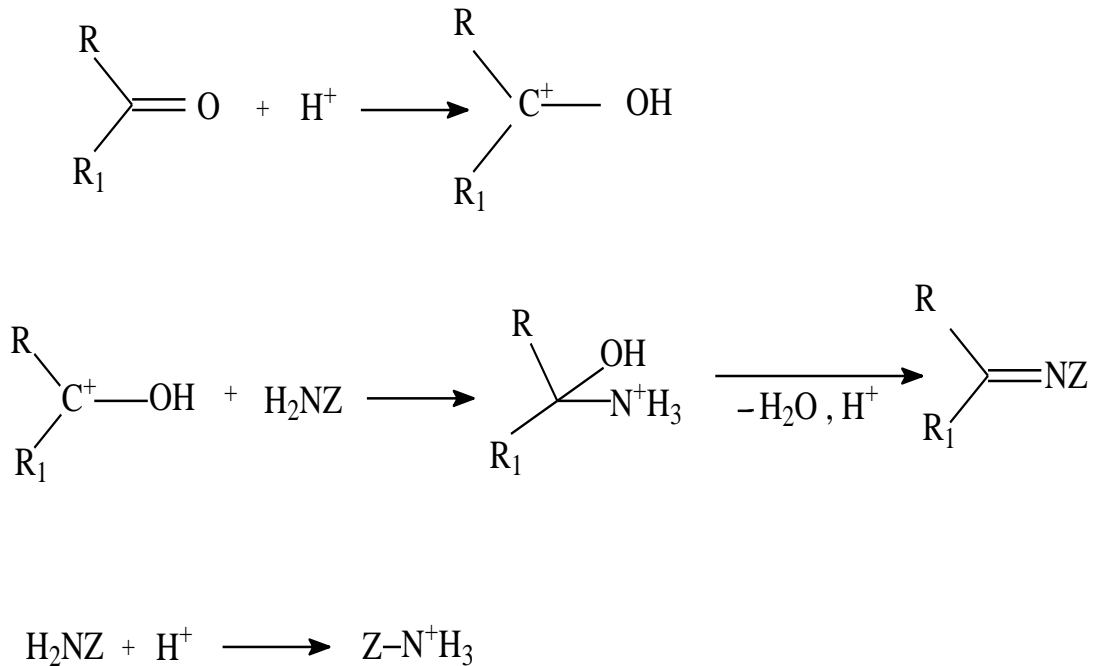
Schiff bazlarının yapısında bulunan hidroksi O atomundan imine N atomuna doğru proton transferiyle termokromik ve fotokromik özellikleriyle de sınıflara ayrılabilir. Işıma ile etkileşince renk değiştirme yani fotokromizm özelliğini bulundurmaları, radyasyonu ölçüp şiddetini kontrol edebilme, optik bilgisayarlar ve görüntü sistemleri gibi benzeri değişik yerlerde kullanılabilmelerine neden olmuştur (Yeap ve ark., 2003). Bir molekülün bu sefer ışıkla değil de ısı etkisiyle renkli farklı bir

moleküle dönüşmesi ise termokromizm olarak adlandırılır. Hem termokromizm hem de fotokromizm tersinirdir. Schiff bazlarının termokromizm ve fotokromizm özelliklerini göstermesinin en önemli nedeni hem molekül hem de kristal yapısından kaynaklanmaktadır. Yani proton transferini bu iki özelliği göstermesinin tek nedeni olmadığı bundan dolayı anlaşılmış olur. Fotokromizm özellik gösteren Schiff bazları gevşek bir şekilde sıralanıp istiflendiği için düzlemsel değildir. Termokromizm özellik gösteren Schiff bazları ise sıkı bir şekilde istiflendiği için düzlemsel bir yapıya sahiptir. Fotokromik bileşikler oluşurken trans-keto durumuyla oluşurken, termokromik bileşikler ise cis-keto durumuyla oluşur. (Mavi, 2015). Termokromik moleküller sıkı ve düzlemsel paketlenmelerinden dolayı cis-trans dönüşümü olamamakla birlikte, fotokromik moleküllerde bu dönüşüm çok rahat bir şekilde olmaktadır.

1.3.6. Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri

1.3.6.1. pH'nin etkisi

Ayrılma-katılma reaksiyonları bilindiği üzere kondenzasyon reaksiyon mekanizmasının temelini oluşturur. İşte bu yüzden ortamın pH'ı azometin bileşiklerinin oluşması için çok önemlidir. Tepkimenin pH'a bağlılığını ortaya koyan denklem Şekil 1.10'da verilmiştir (Akpolat, 2008).



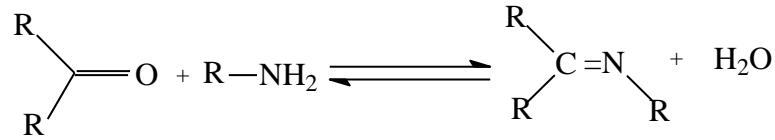
Şekil 1. 10. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma

1.3.6.2. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

Schiff bazlar ile aromatik aldehytlerin reaksiyonunda, reaksiyon hızı düşüktür. Bunun nedeni ise para pozisyonundayken aromatik aminlerin elektron çekici sübstütientler içermesidir. Buna örnek olarak NO₂ gibi gruplar, azottaki ortaklanmamış elektronları halkaya dağıtıp reaksiyon hızını düşürmede yardımcı olur. Aromatik aminlerde aynı şekilde para pozisyonda elektronları itici grupların bulunması halinde ise reaksiyon hızı artmış olur. Bu gruba örnek olarak ise -OH verilebilir. -OH halkaya elektron verdiği için reaksiyon hızı yükselmiş olur (Altınar, 2015).

1.3.6.3. Sulu ortamın etkisi

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan aril sübstitüe imin ve N-alkil yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde önemli ölçüde kaymaya meyillidirler (Akpolat, 2008). Genellikle kondenzasyon yapılırken suyun azeotrop oluşturacak şekilde destilasyon yöntemiyle uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır (Akpolat, 2008). Formaldehit gibi α - pozisyonunda bir sübstütient taşımayan aldehytlerde genellikle âminlerle iyi bir kondenzasyon yapamazlar (Değirmencioğlu, 2010). Bunun nedeni ise, en baştan itibaren teşekkül etmiş olan iminler sonradan polimerik ve dimerik kondenzasyona kadar ilerleyebilirler. Alifatik aldehytler ve tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerin kondenzasyonları çok daha başarılı olur. Genelde aminler ile dallanmış olarak α -pozisyonunda bulunan alifatik aldehytlerin kondensasyonları verimli gerçekleşir (Akpolat, 2008). Oda sıcaklığında bulunan tersiyer alifatik aldehytler yaklaşık olarak kantitatif miktarlarda imin verirler (Akpolat, 2008). Aromatik aldehytler genelde reaksiyonda bulunan su uzaklaştırılmadan bile kolay bir şekilde kondense olabilirler. Aldehytler, ketonlara göre imin verme konusunda daha çok reaktiflik gösterirler. Tepkimenin yüksek sıcaklıkta asit kataliziyle ve ayrıca uzun süren tepkime ortamında bulunan suyun uzaklaştırılmasıyla verimi iyi schiff bazları elde edilebilir.



Şekil 1. 11. Ketonlardan schiff bazı eldesi.

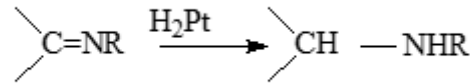
1.3.6.4. Schiff bazlarının izomerleri

Azometinlerin anti izomerleri halinde bulunurlar. Alkenlerdeki cis izomerine karşın olan izomere cis ve trans izomerine karşı olan izomere anti-izomeri denir (Akpolat, 2008). Fakat bu tip izomerler arasında enerji farkı çok azdır. Bu nedenle izolasyonları imkansız yakındır. Bunları analiz ederken kılınlabilecek diğer metotlar; IR, UV-VIS, kütle, NMR ve Fotokimyasal metodlarıdır (Baran, 2009).

1.3.7. Schiff bazlarının reaksiyonları

1.3.7.1. Nikel katalizörlüğünde hidrojenin katılması

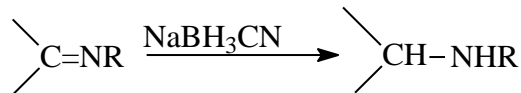
Nikel katalizörlüğünde hidrojenin imin bileşiklerine eklenmesiyle sekonder âminler oluşur (Altınar, 2015).



Şekil 1. 12. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi

1.3.7.2. Sodyum siyanoborhidrür (NaBH₃CN) katılması

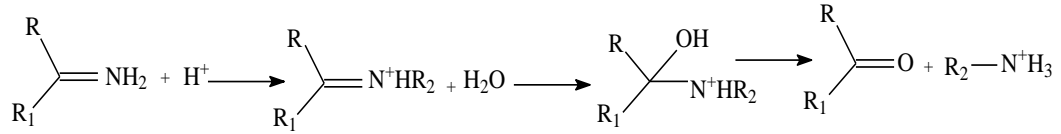
Metal hidrür olarak bilinen sodyum siyanoborhidrür (NaBH₃CN) imin bileşiklerine eklenmesiyle imin indirgenip ikincil amin oluşmuş olur (Altınar, 2015).



Şekil 1. 13. İmin bileşiklerinden ikincil amin eldesi

1.3.7.3. Schiff bazlarının hidrolize uğratılması

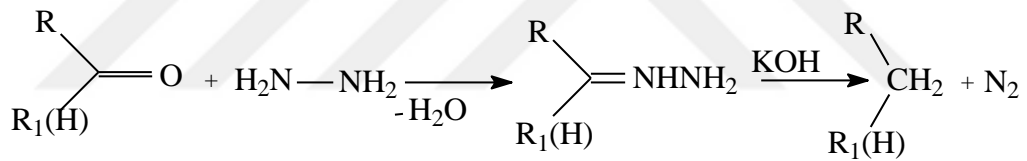
Asidik ortamda Schiff bazları hidrolize uğratıldığında karbonil ve amonyum iyonu oluşur (Karakoç, 2016).



Şekil 1. 14. Schiff bazlarının hidrolizi

1.3.7.4. Bir keton veya aldehitten Kishner indirgenmesiyle

Bir keton veya aldehit Kishner indirgenmesi yöntemiyle bir baz veya hidrazinle etkileştirilerek 200 °C 'de yaklaşık olarak ısıtılıp reaksiyona sokulduğunda bir alkan ve azot gazı oluşmuş olur (Altiner, 2015).



Şekil 1. 15. Kishner indirgenmesi

1.4.3. Gaussian 09 paket programı

1970 yıllarından beri pek çok araştırmacı tarafında kullanılan Gaussian programı, genel olarak bir kristalin veya molekülün; manyetik, elektronik, yapısal vb. kimyasal ve fiziksel özelliklerini hesaplar. Tüm bu ve benzer hesaplamaları kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerini kullanarak yapar (Foresman ve Frisch, 1996; Frisch ve Trucks, 2003). Ayrıca, geniş bir yelpaze oluşturan ve farklı şartlar altında bulunan moleküler sistemleri modellemek için tasarlanmıştır. Gaussian 09 paket programıyla hesaplanabilen nicelikleri sıralarsak bunlar sırasıyla;

- Tek nokta enerjisi
- Titreşim frekansları

- Raman ve infrared spektrumları ve IR yoğunlukları
- Anharmonik titreşim analizi
- Dipol momentleri ve atomik yük dağılımı
- Termokimyasal parametreleri
- Elektron afiniteleri ve iyonlaşma potansiyelleri
- Moleküler orbitaller (HOMO, LUMO vs.)⁰³
- Reaksiyon mekanizması
- Kuadratik yapılandırma etkileşimi (QCI)
- Manyetik duyguluk ve NMR perdeleme
- Optik rotasyonlar
- Elektrostatik potansiyeller
- Titreşim-dönme çiftlenimi
- Yarı deneysel hesaplama yöntemleri
- Aşırı ince yapı spektrum tensörleri ve tensörü
- Spin-spin çiftlenim sabitleri
- Moleküllerin optimum geometrik parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açılar vs.) (Kan, 2013).
- Kutuplanabilirlik (polarizability) Aşırı kutuplanabilirlik (hyperpolarizability)
- Reaksiyon enerjileri ve bağ enerjileri

Tüm bu sıralanan nicelikler uyarılmış durumdaki veya taban durumundaki sistemler için hesaplama yapmaya elverişlidir. Bu programda bu özellikler belirlenirken bazı hesaplama yöntemleri kullanılır. Bu hesaplama yöntemlerimden bazılarını sıralarsak bunlar,

- Moller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2, MP4 gibi)
- Moleküler Mekanik (MM) yöntemler
- Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (B3LYP hibrid fonksiyoneli, GGA, LDA gibi) (Kan, 2013)
- Öz uyumlu alan metodu (Hartree-Fock, RHF, UHF, open-shell Hartree-Fock) (Kan, 2013)

Hesaplamalar gaz fazı veya çözelti fazı sistemlerinde, temel veya uyarılmış hallerde yapılabilmektedir (Foresman, Frisch, 1996; Frisch ve Trucks, 2003). Gauss View5 gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian

çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzüdür. (Foresman ve Frish, 1996). Gauss view programı ile moleküller görselleştirir, döndürmemize ve hareket ettirmemize imkân verir. Bu program ile karmaşık haldeki hesaplamalarda da rahatlıkla giriş dosyaları hazırlanabilir. Gaussian programı ile hesaplanan verilerin sonuçları grafiksel olarak incelenmesine imkân verir (Akgün, 2013). Hesaplamalar gaz fazı veya çözelti fazı sistemlerinde, temel veya uyarılmış hallerde yapılabilmektedir (Foresman ve Frisch 1996; Frisch ve Trucks, 2003). NMR Özelliklerinin Tahmini: Tek hedefli enerji hesaplamaları bağlamında, NMR anahtar kelimesini içeren teorik ^1H ve ^{13}C NMR hesaplamaları yapılabilmektedir (Foresman ve Frisch, 1996; Alkorta ve Elguero, 1998; Kupka ve ark., 1999; Prakash ve ark., 2000; Rasul ve ark., 2000; Reddy ve ark., 2003; Yuksek ve ark., 2005; Yuksek ve ark., 2007; Pihlasalo ve ark., 2007; Yuksek ve ark., 2008; Zielinska ve ark., 2008; Auer, 2009; Martin ve ark., 2009; Seif ve Ahmad, 2010; Alkorta ve Elguero, 2010).

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Baykara ve ark. (2013), bazı difonksiyonel Schiff bazı ligandı ve bazı metal kompleksleri sentezlemişlerdir. Ayrıca bileşikleri elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-VIS, manyetik duyarlılık ölçümleri, molar iletkenlik ölçümleri ve termal gravimetrik analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Ek olarak, DPPH süpürücü, metal şelatlayıcı ve bileşiklerin antibakteriyel aktivitelerini vitro yöntemlerle incelemişlerdir. Co (II) tarafından gözlemlenen en düşük DPPH süpürücü aktivite% 36,28 ve en yüksek ligand %52,00 olarak bulmuşlardır. Bileşiklerin redoks potansiyellerini belirlemek için döngüsel bir voltametik çalışma da yapmışlardır. ¹H-NMR, HOMO-LUMO ve ligandın haritalanmış elektron yoğunluğu gibi bazı teorik çalışmalar da başarıyla gerçekleştirmişlerdir.

Ebrahimi ve ark. (2014), tarafından yapılan çalışmada Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) ve Pb (II) 'nin yeni bir metal (II) kompleksleri serisi, o- den türetilen bir salen tipi schiff baz ligandını sentezlemişlerdir ve bu schiff baz vanilin ve 4-metil-1,2-fenilendiamindir. Bu schiff bazı; elementel analiz, spektral (IR, UV-Vis, ¹H NMR ve ¹³C NMR) molar iletkenlik ölçümleri ve termal analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Moleküler geometri, çalışılan bileşiklerin mulliken atomik yükleri, deneysel değerlere güvenilir sonuçlara ulaşmak için DFT yöntemi kullanılarak teorik olarak incelemişlerdir. Çalışılan bileşiklerin teorik ¹³C kimyasal kayma sonuçları, B3LYP, PBEPBE ve PW91PW91 yöntemlerinde ve optimize edilmiş geometriden başlayarak standart 6-311 + G (d, p) bazında hesaplanmış ve sonuçların karşılaştırılması, B3LYP / 6-311 + G (d, p) 'nin gözlenen kimyasal kaymalarla iyi bir uyum sağladığını görmüşlerdir.

Saibaba ve ark.(2017), tarafından yapılan çalışmada 6,6 '- (1E, 1'Z) - (1,2-fenilenebis (azan-1-il-1-iliden)) bis (metan-1-il-1-iliden) bir schiff bazı bileşiği olan (2,4-diiyodofenol) (PMDP) sentezlemişlerdir. Sentezlenen PMDP'nin yapısı, DFT yöntemi kullanılarak optimize etmişlerdir. Moleküler geometri HOMO, LUMO enerjileri ve (d, p) temel optimizasyon geometrisinden başlayarak B3LYP yönteminde ve standart 6-311 + G standartlarında olduğu belirlemişlerdir.

Salva ve ark. (2003), tarafından yapılan çalışmada DFT yöntemi (B3LYP / 6-31 +G*) kullanılarak B6 vitamini analoglarının oluşumu ve Bader'in AIM teorisine göre optimize edilmiş schiff bazın yapıları yoğunluk yükü fonksiyonlarının topolojisi üzerine

bir araştırma yapmışlardır. Gaz fazı hesaplamaları için B6 Vitamini analogları bir yardımcı su molekülü içerdiği ve bu hesaplamalar, üç aralığa bölünebilen reaksiyon yolu boyunca tüm ara maddelerin geçiş yapılarının geometrilerinin tanımlanmasıyla sonuçlanmıştır. Karbinolamin oluşumu ve imin oluşturmuşlardır. Karbinolamin ana üründür ve dehidrasyon deneysel kanıtlara göre reaksiyonun sınırlayıcı adımı olduğunu gözlemlemişlerdir. Karbinolamin oluşum mekanizmasının detayları, moleküler kompleksin yardımcı su molekülünün, gelen aminin karbonil grubuna nükleofilik saldırısına izin vermek için gerçek bir reaktif olarak kilit rolünü vurguladığını da gözlemlemişlerdir.

Jafari ve ark.(2017), tarafından yapılan çalışmada 2-aminopiridinden türetmişlerdir. Schiff bazı metal (II) kobalt (II) (1), bakır (II) (2), nikel (II) (3) ve çinko (II) (4) kompleksleri sentezleyip karakterize etmişlerdir. Kompleks 1, iki ligand molekülünden ve Co iyonundan (CoII₂) oluşurken kompleksi 4, ZnL (0-NH₂-Py) oluşturmuşlardır. Komplekslerin yapı ve elektronik özelliklerini DFT hesaplamaları kullanılarak analiz etmişlerdir.

Rezvan ve Maleki (2018) tarafından yapılan çalışmada ise 4-ikameli benzaldehit ve 5, 8 diaminokinoksalinin kondanse olmasından elde edilen schiff bazlarının moleküler yapısı ve optik özelliklerini araştırmışlardır. Bu Schiff bazları DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz kümeleri kullanılarak bu bileşiklerin doğrusal, doğrusal olmayan optik özellikleri ve HOMO-LUMO moleküler orbital analizi incelemişlerdir .Ayrıca, sınır moleküler orbitallerden türetilmiş bazı kuantum kimyasal parametreleri de incelemişlerdir..

Dey ve ark. (2015) , tarafından yapılan çalışmada schiff bazı mononükleer bakır (II) kompleksi, 2-metoksi-6- (3-morfolinopropil-iminometil) fenol, [Cu (HL) (2)] (Cl₄) (2)] merkez nokta H₂O (1) element analizi ve farklı spektroskopik tekniklerle sentezleyip karakterize etmişlerdir. Kompleks (1) 'in yapısı, tek kristalli X ışını kırınım analizi ile doğrulamışlardır. Mononükleer kompleksin kristal yapısı, bakır atomuna bağlı iki schiff baz ligandı ve koordine edici olmayan türler olarak iki perklorat iyonu sergilediğini gözlemlemişlerdir. Kompleks (1)'deki her iki ligandda morfolin halkasının atomunun protonlandığı zwitteri olduğu gözlemlemişlerdir. Spektral geçişleri araştırmak için ise DFT ve TDDFT hesaplamaları yapmışlardır.

Ermiş (2017), tarafından yapılan çalışmada yeni bir schiff baz türevi, 2 - [(2-hidroksi-5-tiofen-2-il-benziliden) -amino] -6-metil-benzoik asit (5), bir tiyofen halkası ve N, donör grupları, 2-hidroksi-5- (tiyofen-2-il) benzaldehit (3) ve 2-amino-6-

metilbenzoik asidin yoğunlaştırma reaksiyonu ile başarılı bir şekilde hazırlamışlardır. Schiff baz türevinin karakterizasyonunu ise deneysel olarak UV-Vis, FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopik metotlar ve elementel analiz ile yapmışlardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)) hesaplamaları, optimize edilmiş moleküler geometri, titreşim frekansları, H1 ve C^{13} NMR kimyasal kaymalarını, UV-Vis. spektroskopik parametreler, HOMO LUMO enerjileri ve bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası ve teorik sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırmasını yapmışlardır. Ayrıca, elektronik ve termal serbest enerjinin (SETFE) toplamı, atomik yükler, solvent ortamındaki bileşiğin dipol momenti gibi enerjik davranışları B3LYP yöntemi kullanılarak belirlemişlerdir. Elde edilen deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğunu ve sentezlenen schiff baz türevi için önerilen moleküler yapıyı desteklediği sonucuna ulaşmışlardır.

Abdel ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada bir dizi Fe (III), Ni (II) ve Cu (II) kompleksi, $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ moleküler formülü ile sentezlemişlerdi. L'nin bir schiff baz ligand olduğu $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, antranilik asidin 2-hidroksi-benzaldit kondenzasyonu ile elde etmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin yapıları, temel analizler, UV-Vis., FT-IR, manyetik moment ve iletkenlik ölçümleri kullanılarak tanımlamışlardır. Sonuçlar, Fe (III) ve Cu (II) kompleksleri için oktahedral geometri önerirken, Ni (II) kompleksinde kare düzlemsel bir geometri olduğu sonucuna varmışlardır. Bileşikleri 3B geometrisini doğrulamak ve seçilen elektronik parametreleri (örneğin; kimyasal potansiyel, sertlik ve elektrofiliklik endeksi) tahmin etmek için DFT hesaplamalarını yapmışlardır.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada literatürden alınan bazı schiff bazlarının birinci ligand 1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan ve 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehitden sentezlenmiş olan [N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan] ligandır. (Temel ve ark., 2006). [N,N'-bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)bütan] (Temel ve ark., 2006) ve [N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,3-bis-(*o*-aminofenoksi) propan] (Temel ve ark., 2007) ligandları olup, bu çalışmada sırasıyla kısaca L1, L2 ve L3 olarak adlandırılmıştır.

Gaussian 09 paket programıyla çeşitli teorik hesaplamalarının yapılması ve deneysel değerlerle karşılaştırılması yapılmıştır. Tüm kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 09 paket programı ile B3LYP fonksiyoneli/6-31G temel seti düzeyinde gerçekleştirilmiştir. DFT metodu, diğer yöntemlere kıyasla daha doğru sonuçlar vermesi ve aynı zamanda hesapsal olarak düşük maliyetli olması sebebiyle daha kullanışlıdır ve daha çok tercih edilmektedir. Bu özellikler DFT yöntemini farklı bileşik türleri için daha pratik ve uygulanabilir kılmaktadır. HOMO-LUMO enerji düzeylerinin hesaplanması ve geometrik optimizasyonlar, NMR ve frekans hesaplamaları B3LYP /6-31G düzeyinde yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Bilgisayar Programları

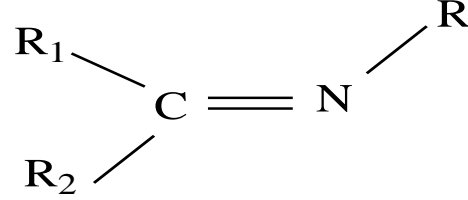
Bu çalışmada ele alınan yapılar, Gauss-View 05 programı ile çizilmiş, geometrik optimizasyonlar, HOMO-LUMO enerji düzeyleri, IR ve NMR hesaplamaları Gaussian 09 programı ile yapılmıştır. Ligandların iki boyutlu çizimleri ise Chemwindow programı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları

İşlemci: Inter(R) Core (TM) İ3 CPU 4000M @ 2.40 GHz 64 bit işletim sistemi yüklü bellek 4.00 GB.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Schiff bazları yapısal olarak, bir aldehit veya ketondaki karbonil grubunun bir imin veya azometin grubuyla yer değiştirdiği aldehit veya ketonların azot analogudur. Schiff bazlarının genel yapısı Şekil 4.1’de gösterildiği şekildedir.



R^1, R^2 ve R^3 = alkil veya aril

Şekil 4. 1. Bir Schiff bazının genel yapısı

Schiff bazları, en yaygın şekilde kullanılan organik bileşiklerden bazılarıdır. Pigment, boya, katalizör, organik sentezlerde ara ürünler, korozyon inhibitörleri ya da polimer stabilizörleri olarak kullanılırlar (Dhar ve Taploo, 1982).

Ayrıca Schiff bazları, antifungal, antibakteriyel, antimalarial, antiproliferatif (hücre büyümesini engelleyen), anti-imflamatuvar, antiviral ve antipiretik etkinlik olmak üzere çok çeşitli biyolojik aktivite özelliği göstermeleri sebebiyle farmasötik ve tıbbi alanlarda da önem kazanmıştır. İmin ya da azometin grupları doğal ve doğal olmayan birçok bileşikte yer almaktadır. Bu bileşiklerde bulunan imin grubu, bileşiklerin biyolojik aktiviteleri için kritik öneme sahiptir (Cleiton ve ark., 2011). Azometinin azot atomu, hücre bileşenlerinin aktif merkezleri ile hidrojen bağı oluşumuna katılabilir ve normal hücre proseslerine girebilir. Bunlardan başka Schiff bazları koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır ve inorganik biyokimya ve optik materyallerin gelişmesinde kilit nokta olarak yer almıştır (Kajal ve ark., 2013).

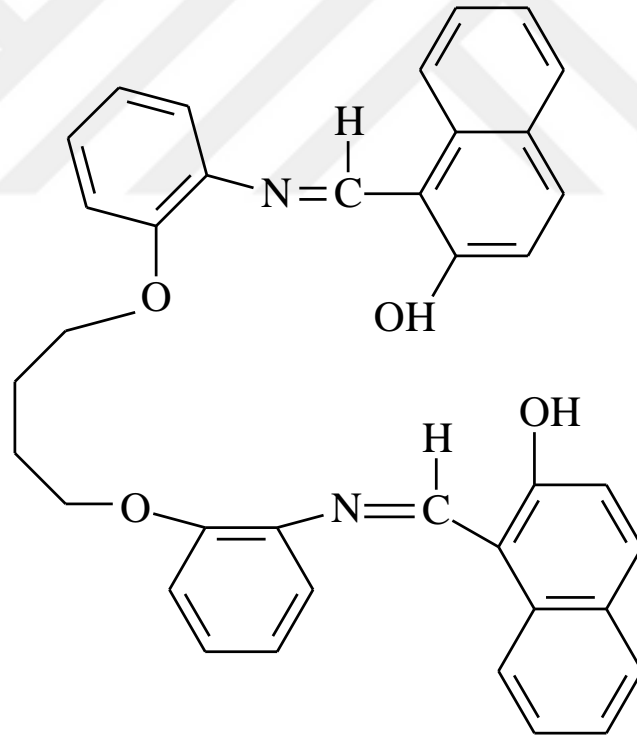
Schiff bazlarının çok çeşitli uygulama alanına sahip olması ve biyolojik olarak öneme sahip olmaları nedeniyle literatürde yer alan 3 farklı Schiff bazı ligandı ele alınmıştır. Bu ligandlar sırayla, [N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehid)-1,4-bis-(*o*-aminofenoksi) bütan] (Temel ve ark., 2006). [N,N'-bis(salisilaldehid)-1,4-bis(4-kloro-2-aminofenoksi) bütan] (Temel ve ark., 2006) ve [N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-

karbaldehiden)-1,3-bis-(*o*-aminofenoksi) propan] (Temel ve ark., 2007) ligandları olup, bu çalışmada sırasıyla kısaca L1, L2 ve L3 olarak adlandırılmıştır.

Ligandların hepsi öncelikle GaussView 05 programı ile çizilerek girdi dosyaları oluşturulmuş ve daha sonra ilgili anahtar kelimeler kullanılarak bu yapıların DFT yöntemi ile B3LYP fonksiyoneli kullanılarak 6-31G temel seti düzeyinde optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Optimizasyonlar hem gaz fazı hem de DMF fazında yapılmıştır. Ayrıca frekans ve NMR hesaplamaları yapılmıştır.

4.1. L1 ligandı

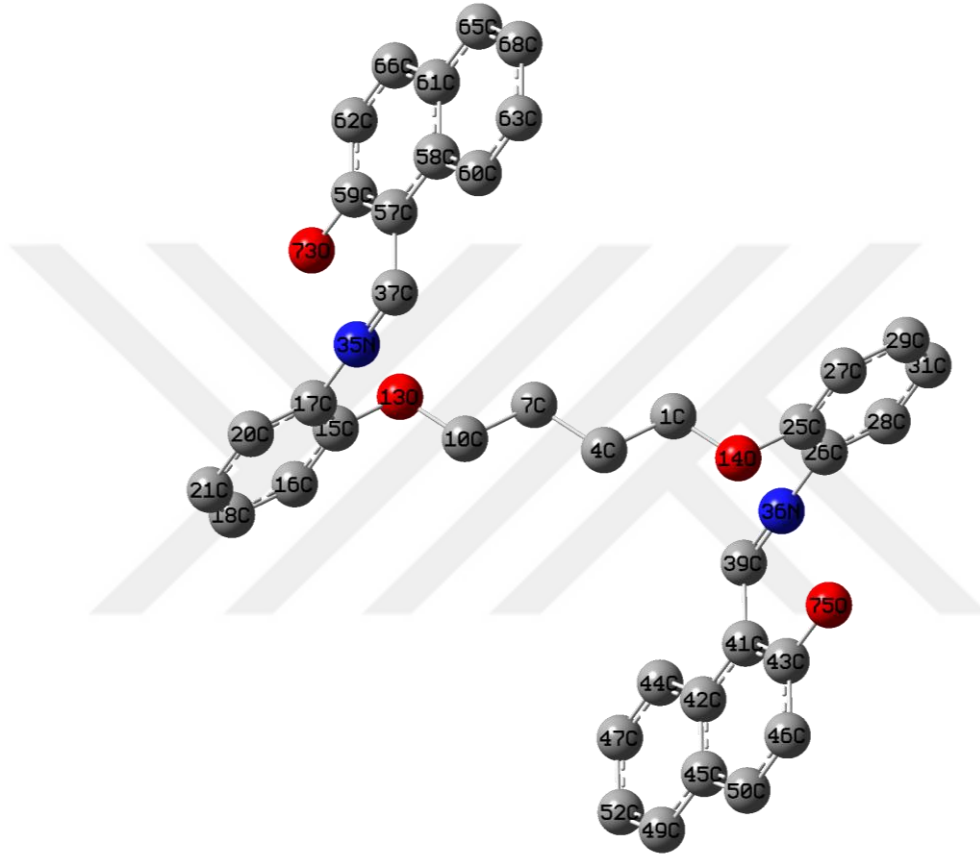
Çalışmada ele alınan birinci ligand 1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan ve 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehitden sentezlenmiş olan [N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan] ligandır. (Temel ve ark., 2006). L1 ligandının 2 boyutlu yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2. L1 ligandının iki boyutlu yapısı

L1 ligandının yukarıdaki Şekil 4.2'de verilen yapısı önce GaussView 05 programı ile çizilmiş ve bu yapı daha sonra DFT yöntemi ile B3LYP/6-31G temel seti düzeyinde öncelikle gaz fazında optimize edilmiştir. Daha sonra ise DMF ortamında optimize

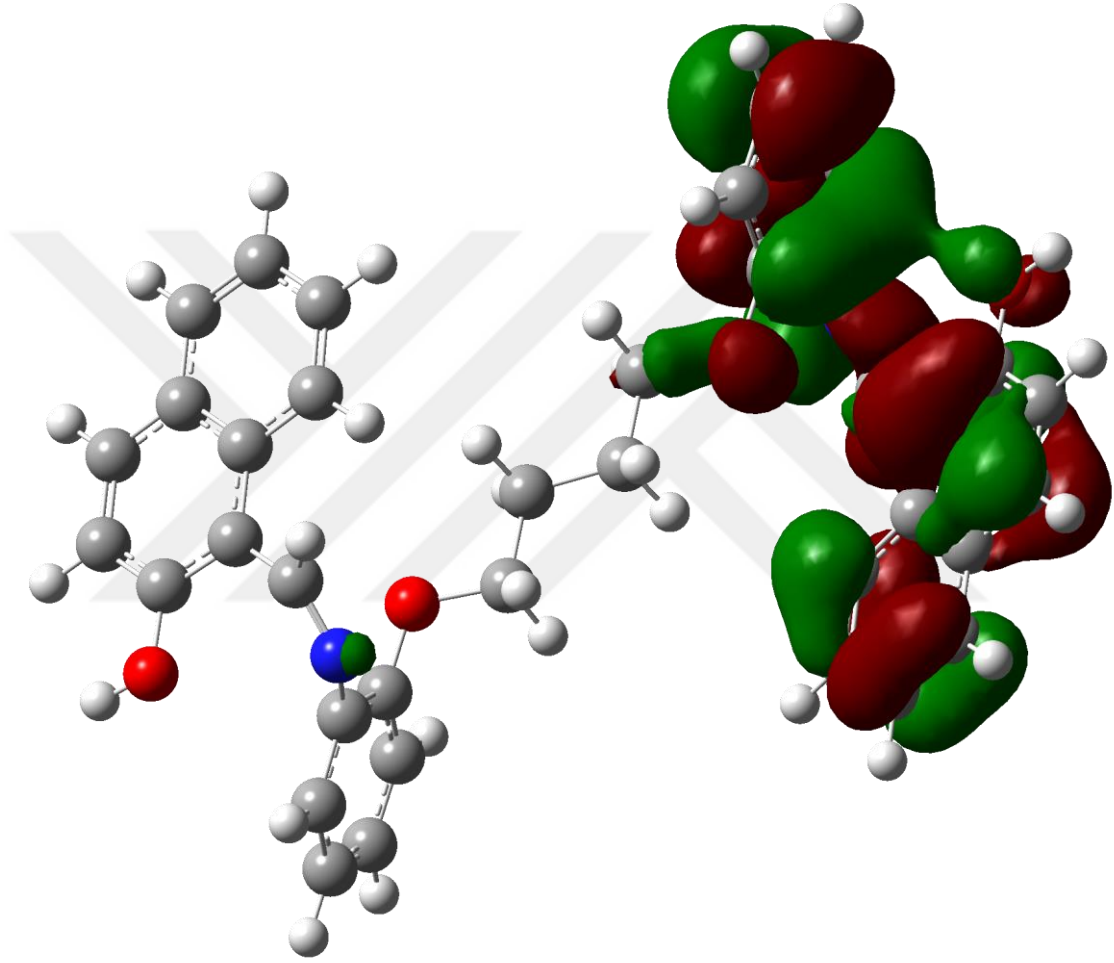
edilmiştir. L1 ligandının optimizasyon sonra elde edilen üç boyutlu yapısı ve atom numaralandırmaları Şeki.4.3 'de yer almaktadır. Sade olması açısından karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomlarına şekillerde yer verilmemiştir. Şekillerde karbon atomları gri, azot atomları mavi ve oksijen atomları ise kırmızı ile gösterilmektedir.



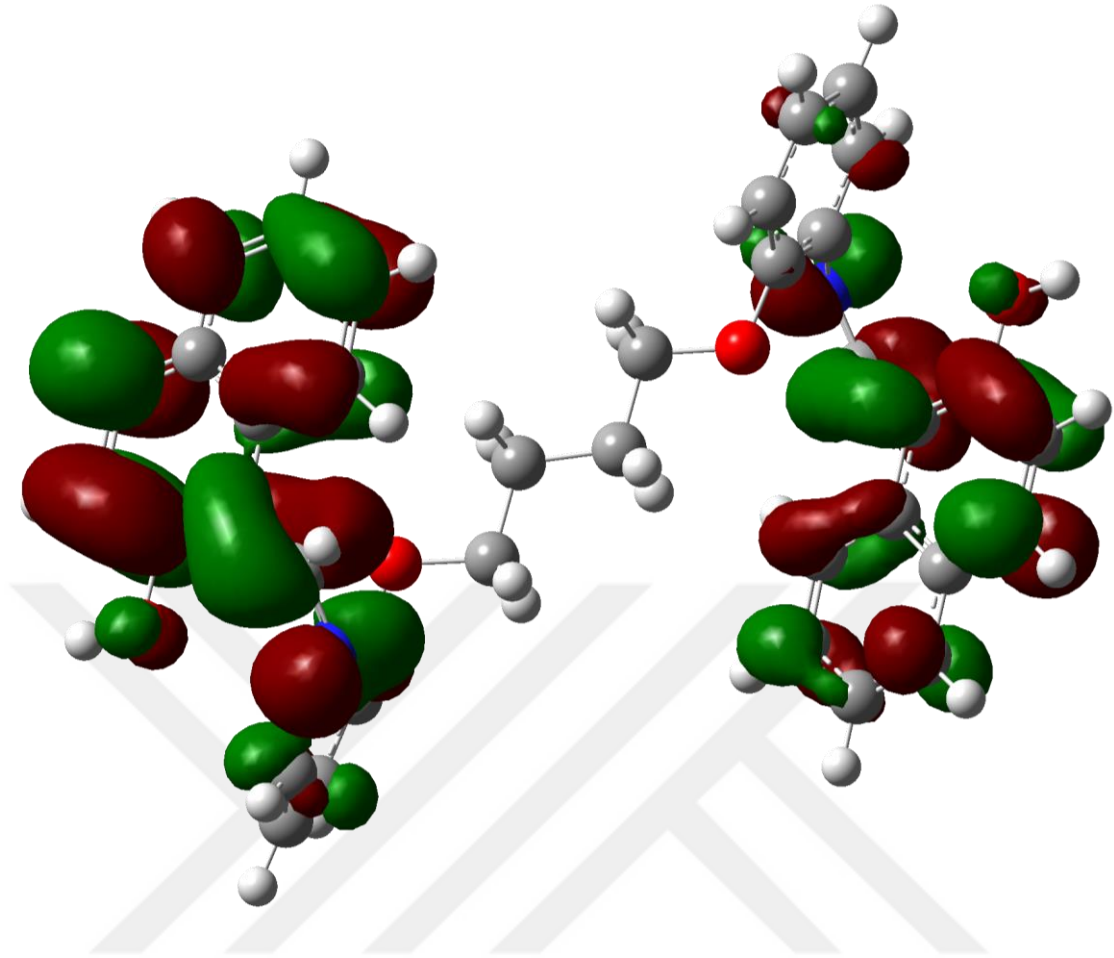
Şekil 4. 3. L1 ligandının üç boyutlu yapısı

Ligandların sınır orbitalleri, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (Highest occupied molecular orbital, HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), ve enerji değerleri de yine DFT yöntemi ile B3LYP/6-31G düzeyinde hesaplanmıştır. HOMO, elektron verme yeteneğini temsil eden en dıştaki moleküler orbitali, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eden en içteki orbitali ifade etmektedir. Daha düşük HOMO-LUMO enerji farkı hem molekül içi yük transferini hem de daha düşük kimyasal reaktivliği belirtir. Kimyasal reaktivlik

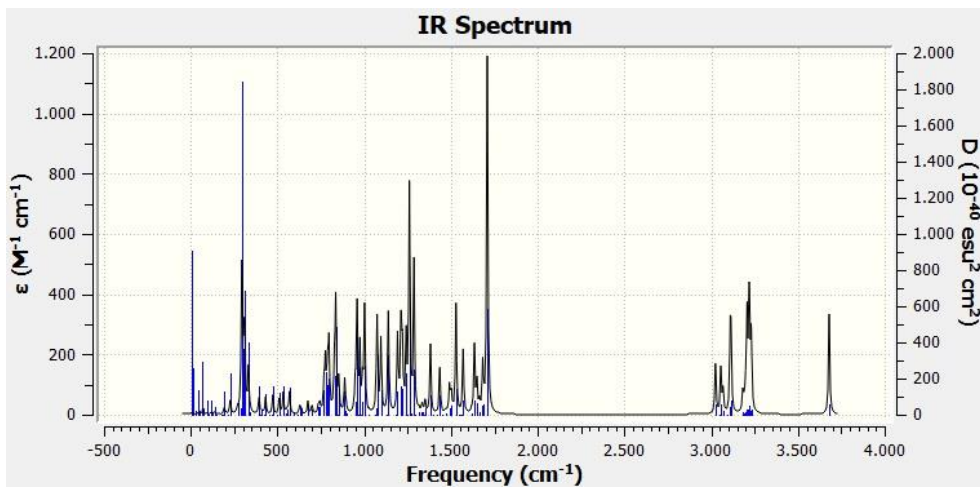
açısından hem HOMO hem de LUMO temel orbitallerdir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de L1 ligandı için HOMO ve LUMO orbitalleri ile bu orbitallerin enerji değerleri görülmektedir. L1 ligandının HOMO ve LUMO yapılarının enerji değerleri sırasıyla -5.7887 eV ve -1.6087 eV olarak bulunmuştur. Buna göre HOMO-LUMO geçişi için uyarılma enerjisi $\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) = -1.6087 \text{ eV} - (-5.7887 \text{ eV}) = 4.18 \text{ eV}$.



Şekil 4. 4. . L1 ligandının HOMO orbitali (E= -5.7887eV)

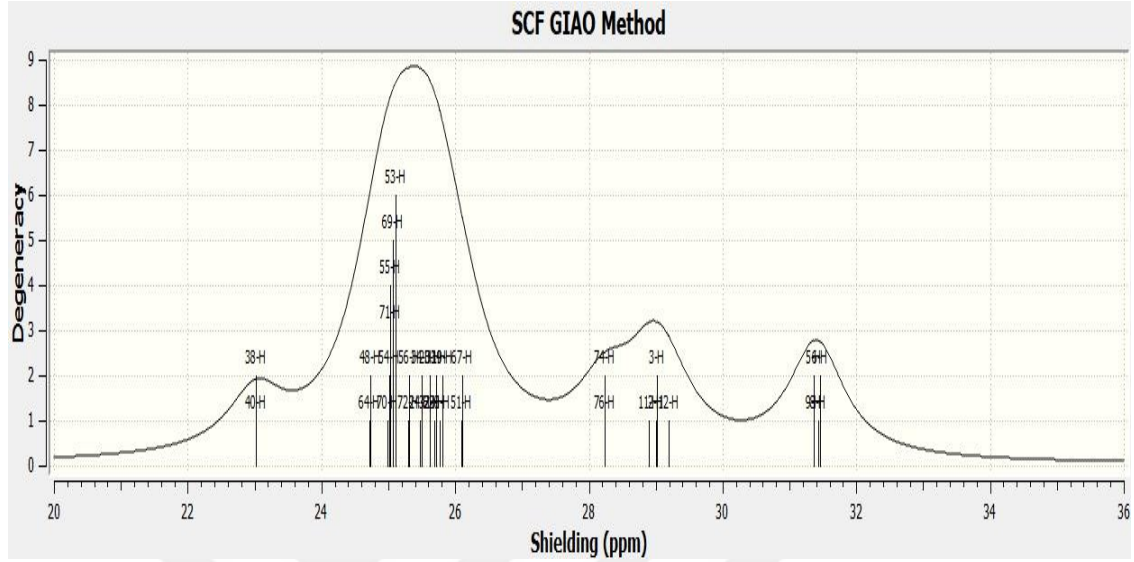


Şekil 4. 5. L1 ligandının LUMO orbitali ($E = -1.6087\text{eV}$)



Şekil 4. 6. L1 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik IR spektrumu

Yapılmış olan deneysel çalışma verilerine göre L1 ligandı için IR bantları (KBr cm-1): 3045 (arom., C-H), 2931 (aliph., C-H), 1629 (-C = N), 1259 (fen., C = O) gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 7. L1 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik H-NMR spektrumu

Yapılmış olan deneysel çalışma verilerine göre L1 ligandı için ¹H-NMR spektrumları (ppm, DMSO-d₆'da): δ=14.2 (s, 2H, -OH), δ = 9.38 (s, 2H, -HC = N-), δ =8.22 (d, 2H, J = 7,6 Hz aromatik H1), δ = 8,06 (d, 2H, J = 7,6 Hz, aromatik H2), δ = 7.86 (t, 2H, J=8.7 Hz aromatik H3) δ, =7,68 (d, 2H, J = 9,3Hz, aromatik H4), δ = 7,61 (d, 2H, J=7,5 Hz, aromatik H5), δ = 7,55 (t, 2H, J = 8,0 Hz, aromatik H6), δ = 7.44 (t, 2H, J = 8.5 Hz,aromatik H7), δ = 7.34 (t, 2H, J = 7,7 Hz, aromatik H8), = 7,28 (d, 2H, J = 8,8 Hz, aromatik H9), δ = 7.20 (d, 2H, J = 7.8 Hz, aromatik H10), δ = 3,56 (t, 4H, J = 10,2Hz,0-CH2-), δ = 2,50 (p, 4H, J = 13,1 Hz, -CH2-) gözlemlenmiştir.

Geometrik optimizasyon sonucu L1 ligandına ait bazı teorik bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri sırasıyla Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4. 1. L1 ligandı için bağ uzunlukları

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Uzunluk(Å)
N35-C37	1.287	N36-C39	1.287
O73-H74	0.975	N36-C26	1.408
O73-H74	1.388	O75-H75	0.975
O13-C10	1.474	C39-C41	1.481
N35-C17	1.409	O14-C25	1.406

Tablo 4. 2. L1 ligandı için bazı açı değerleri

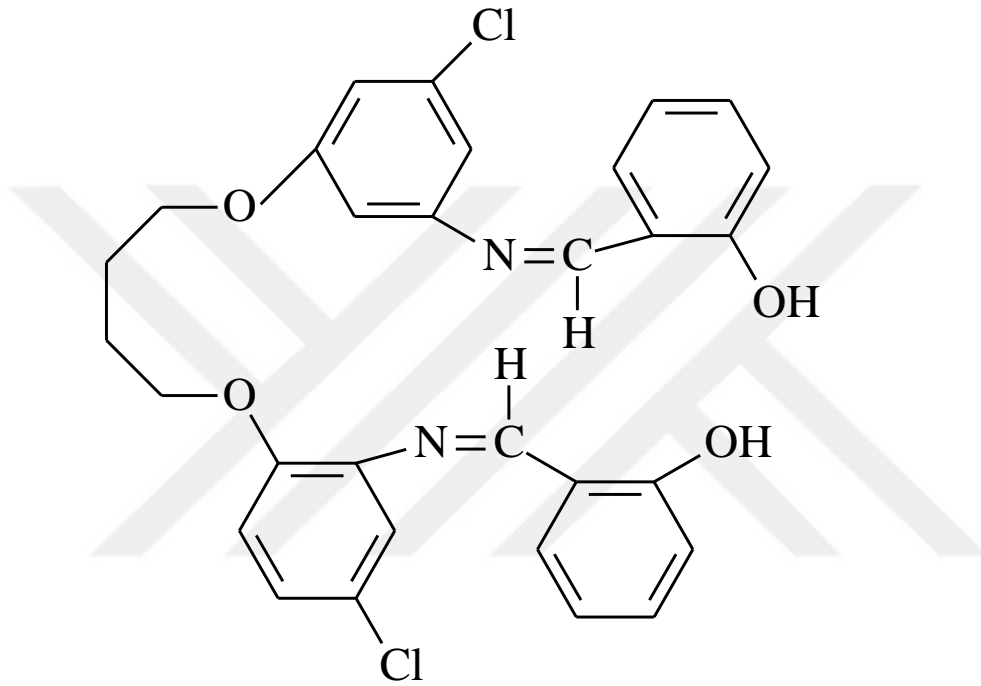
Bağ	Açı (°)	Bağ	Açı (°)
C35-N35-C17	127.057	C1-O14-C25	115.678
C15-O13-C10	31.286	C15-O13-C10	115.726
C25-O14-C1	115.678	H76-O75-C43	112.086
H74-O73-C59	112.100	N36-C39-C41	131.032
C39-N36-C26	114.470	N35-C37-C57	26.368

Tablo 4. 3. L1 ligandı için bazı dihedral açısı değerleri

Bağ	Dihedral Açısı (°)	Bağ	Dihedral Açısı (°)
H74-O73-C59-C57	9.532	C41-C39-N36-C25	-6.385
C57-C37-N35-C17	6.366	N36-C26-C25-O14	6.018
N35-C17-C15-O13	-6.030	C44-C42-C41-C39	-3.702
H76-O75-C43-C41	-9.153	O75-C43-C41-C39	179.465

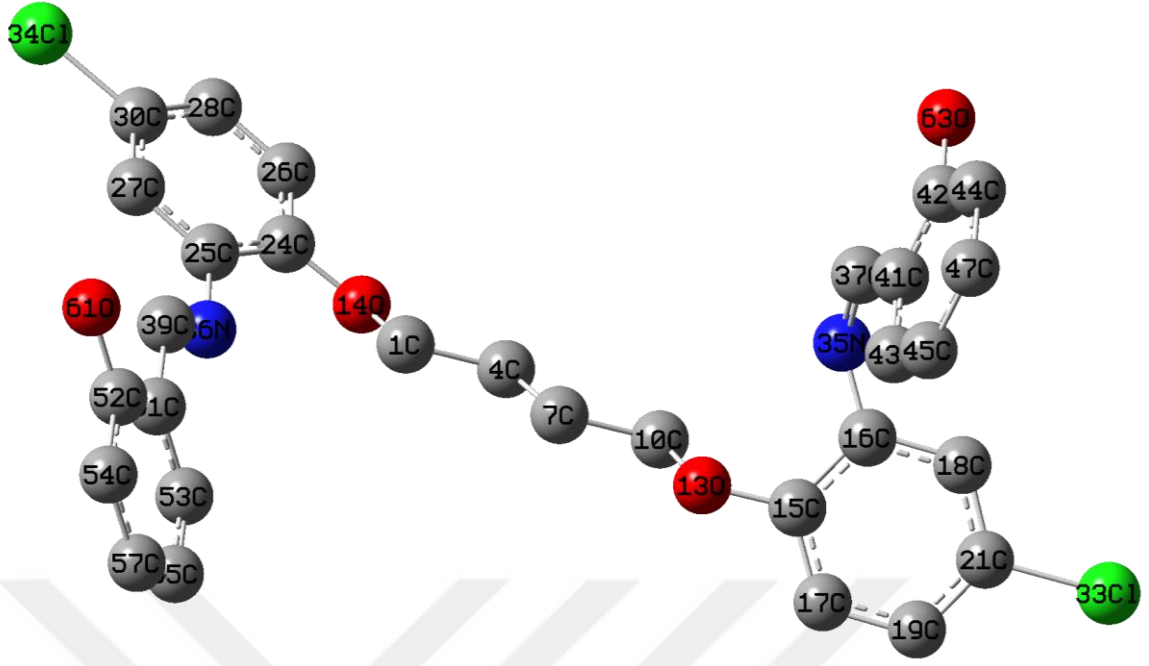
4.2. L2 ligandı

İkinci ligand ise, 1,4-bis(4-kloro-2-aminofenoksi) bütan ve salisilaldehitten sentezlenmiş olan [N,N'-bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(4-kloro-2-aminofenoksi) bütan]'dır (Temel ve ark., 2006). L2 ligandının yapısı 2 boyutlu yapısı Şekil 4.8'de, geometrik optimizasyon sonucu elde edilen 3 boyutlu yapısı Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 8. L2 ligandının iki boyutlu yapısı

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de L2 ligandı için HOMO ve LUMO orbitalleri ile bu orbitallerin enerji değerleri görülmektedir. L2 ligandının HOMO ve LUMO yapılarının enerji değerleri sırasıyla -6.0243 eV ve -1.9659 eV olarak bulunmuştur. Buna göre HOMO-LUMO geçişi için uyarılma enerjisi $\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) = -1.9659 \text{ eV} - (-6.0243 \text{ eV}) = 4.0584 \text{ eV}$ olarak bulunur.



Şekil 4. 9. L2 ligandının üç boyutlu yapısı

Geometrik optimizasyon sonucu L2 ligandına ait bazı teorik bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri sırasıyla Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4. 4. L2 ligandı için bazı bağ uzunlukları

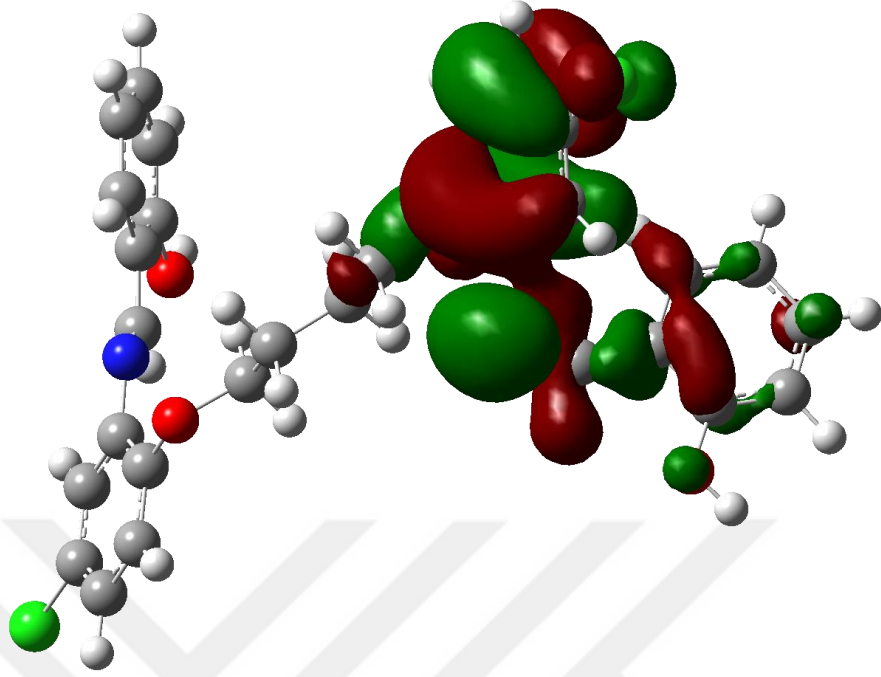
Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Uzunluk (Å)
C34-C30	1.832	C10-O13	1.480
H31-C27	1.082	N35-C16	1.410
O61-H62	0.975	O63-H64	0.975
C39-N36	1.295	C21-Cl33	1.831
O14-C1	1.473	O14-C24	1.385

Tablo 4. 5. L2 ligandı için bazı açı değerleri

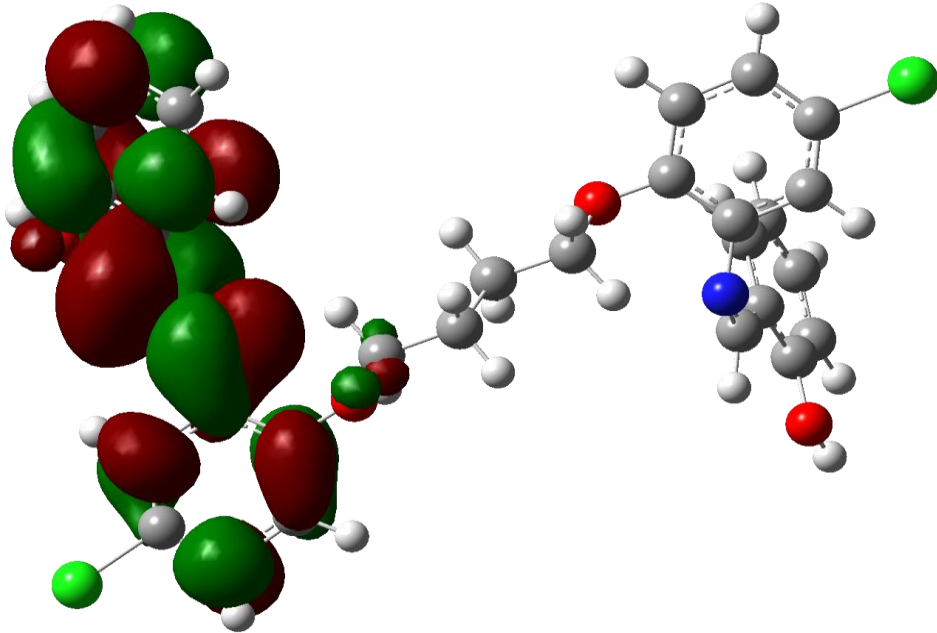
Bağ	Açı (°)	Bağ	Açı (°)
Cl33-C21-C19	119.020	C52-O61-H62	111.937
C42-O63-H64	111.988	C25-N36-C39	121.924
H12-C10-O13	108.401	C1-O14-C24	122.157
N35-C37-H38	29.2740	C41-C37-H38	114.422
H64-O63-C42	111.988	Cl34-C30-C27	118.993

Tablo 4. 6. L2 ligandı için bazı dihedral açısı değerleri

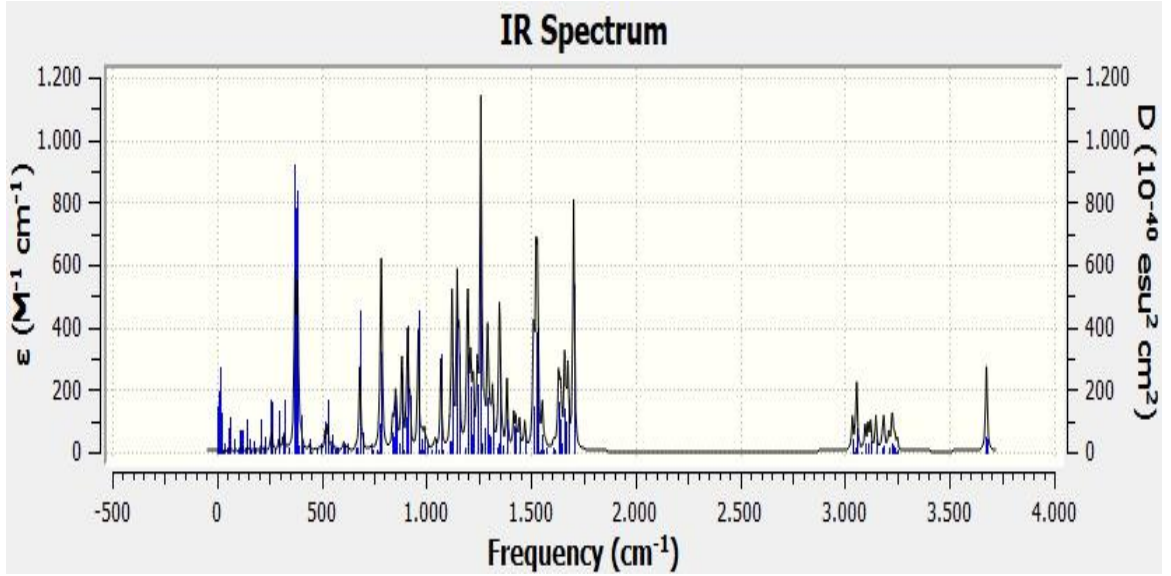
Bağ	Dihedral Açı	Bağ	Dihedral Açı
H64-O63-C42-C44	-2.152	N36-C25-C25-O14	-2.071
N35-C37-C41-C43	-25.158	H62-O61-C52-C54	-0.714
Cl33-C21-C19-H23	0.053	Cl34-C30-C28-H32	0.457
O13-C15-C17-H20	3.2654	O13-C10-C7-H9	-56.047
C24-O14-C1-H2	83.446	H40-C39-C36-C25	-5.720



Şekil 4. 10. L2 ligandının HOMO orbitali ($E = -6.0243$ eV)

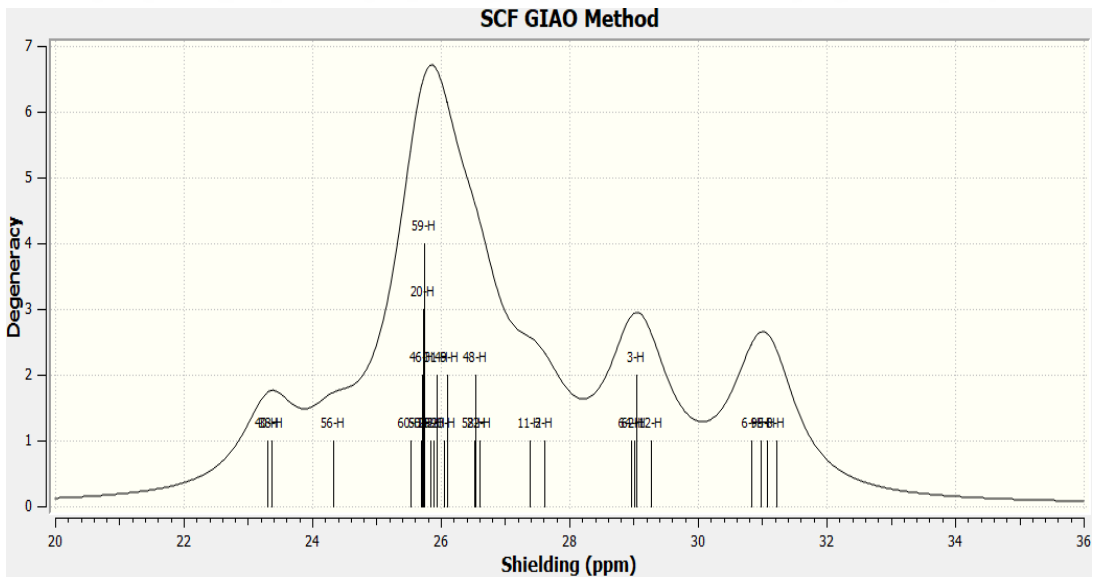


Şekil 4. 11. L2 ligandının LUMO orbitali ($E = 1.9659$ eV)



Şekil 4. 12. L2 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik IR spektrumu

Yapılmış olan deneysel çalışma verilerine göre L2 ligandı için IR bantları (KBr, ν , cm^{-1}): 3037 (arom, C-H), 2931, 2872 (aliph., C-H), 2732 (intramoleküler hidrojen band-OH), 1621 (-C = N), 1288 (fen., C = O) gözlemlenmiştir.

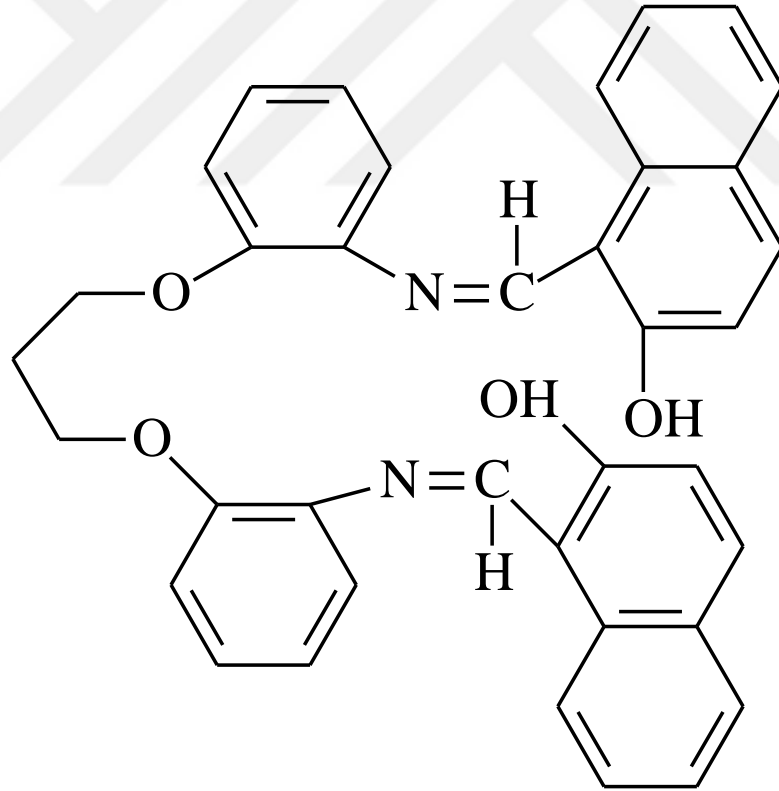


Şekil 4. 13. L2 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik H-NMR spektrumu

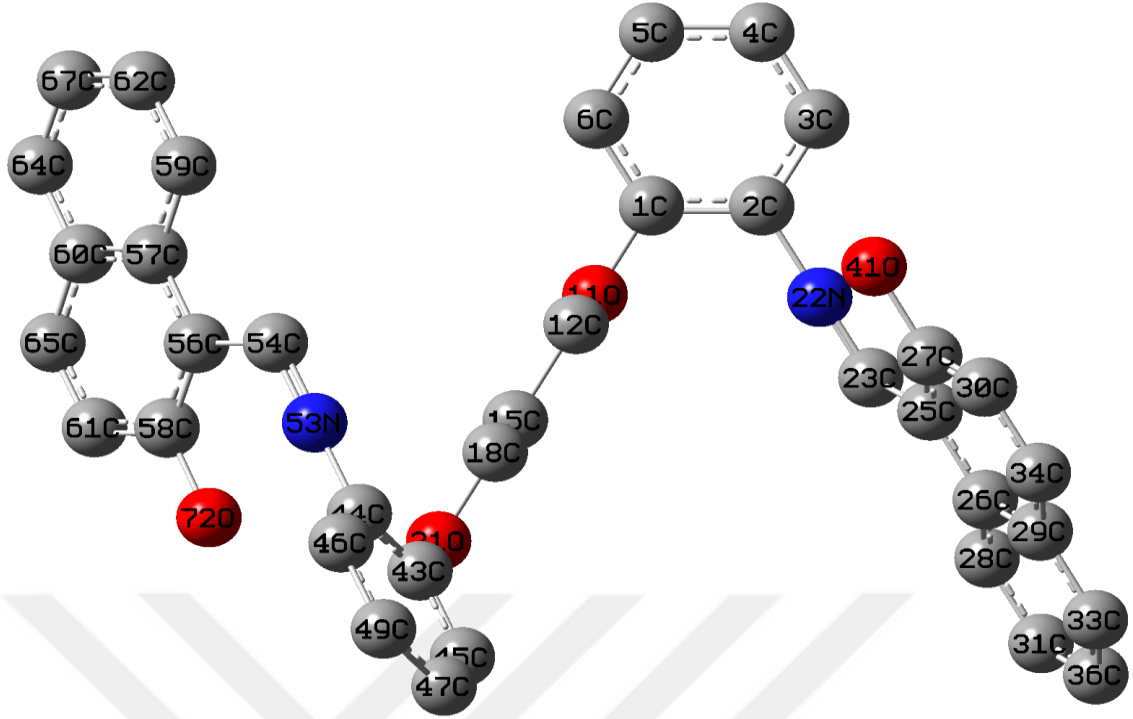
Yapılmış olan deneysel çalışma verilerine göre L2 ligandı için ^1H NMR için (DMSO- d_6), δ , ppm): 13.90 (s, 2H, -OH), 8.72 (s, 2H, -HC = N-), 7.40–6.84 (m, 16H, aromatik H), 4.15 (t, 4H, J = 5.1 Hz, O-CH $_2$ -), 2.09 (s, 4H, J = 4,2 Hz, -CH $_2$ -) gözlemlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumu için ise; (DMSO- d_6 , δ , ppm): 26.09 (-CH $_2$ -), 68.27 (-OCH $_2$ -), 113.02, 113.99, 117.38, 177.41, 118.73, 119.19, 119.36, 120.85, 127.97, 131.93, 132.19, 132.84 (aromatik), 161.66 (C = N) gözlemlenmiştir.

4.3. L3 ligandı

Üçüncü ligand (L3), 1,3-bis-(*o*-aminofenoksi)propan ve 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehitten elde edilen [N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,3-bis-(*o*-aminofenoksi)propan]'dır (Temel ve ark., 2007). L3 ligandının yapısı 2 boyutlu yapısı Şekil 4.14'te, geometrik optimizasyon sonucu elde edilen 3 boyutlu yapısı Şekil 4.15'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 14. L3 ligandının iki boyutlu yapısı



Şekil 4. 15. L3 ligandının üç boyutlu yapısı

Geometrik optimizasyon sonucu L3 ligandına ait bazı teorik bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri sırasıyla Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’da listelenmiştir.

Tablo 4. 7. L3 ligandı için bazı bağ uzunlukları

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Uzunluk (Å)
N22-C2	1.415	O21-C18	1.475
O21-C43	1.406	O72-C58	1.388
O72-H73	0.975	N53-C54	1.287
N22-C23	1.290	O11-C12	1.473
N53-C44	1.411	O11-C1	1.389

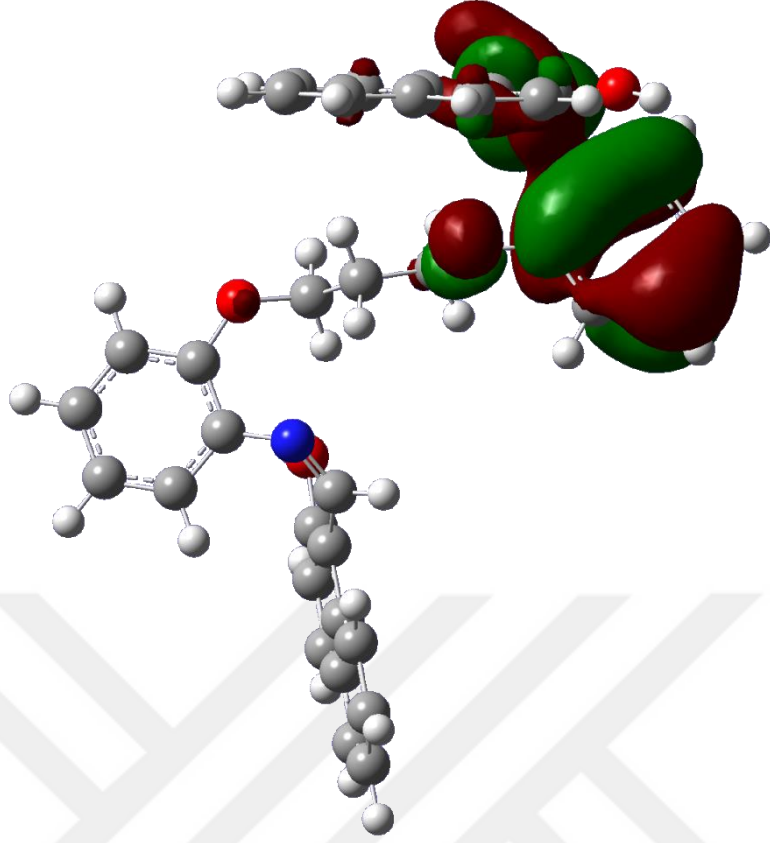
Tablo 4. 8. L3 ligandı için bazı açı değerleri

Bağ	Açı(°)	Bağ	Açı(°)
N22-C2-C3	122.87197	O21-C43-C44	120.592
O21-C18-H20	108.78149	O72-C58-C56	118.045
O72-H73-H58	40.68507	N53-C54-H55	114.339
N22-C23-C25	130.03893	O11-C12-H14	109.765
N53-C44-C46	118.70700	O11-C1-C6	117.374

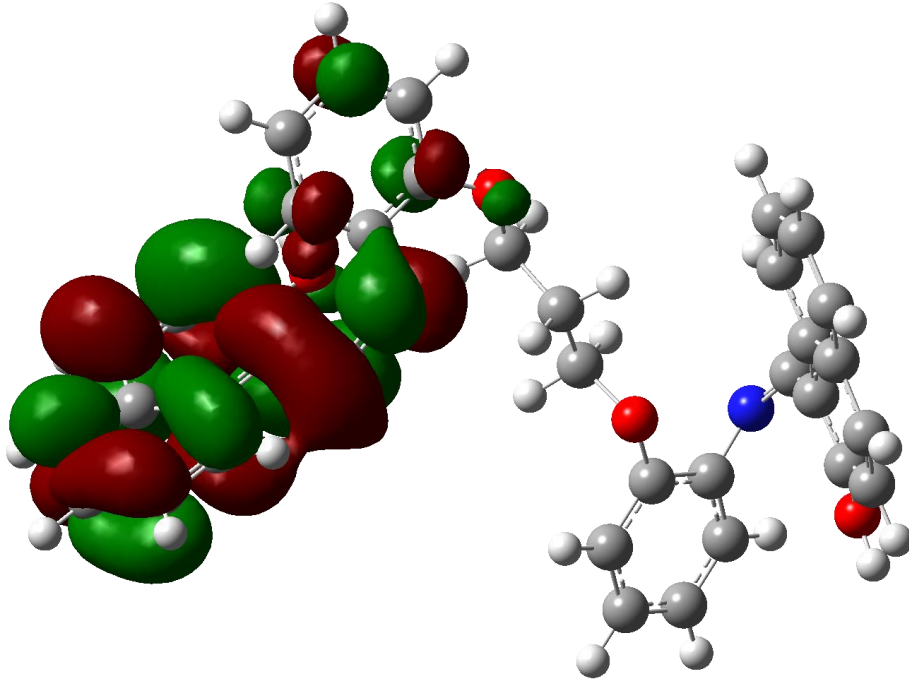
Tablo 4. 9. L3 ligandı için bazı dihedral açısı değerleri

Bağ	Dihedral Açı	Bağ	Dihedral Açı
C3-C2-N22-C23	43.233	H32-C28-C31-H37	-0.999
H42-O41-C27-C25	-174.832	H66-C61-C65-H70	-0.711
C1-O11-C12-H13	102.721	C54-N53-C44-C46	-119.523
H19-C18-O21-C43	-63.809	C56-C58-O72-H73	-171.621
C43-C44-N53-C54	66.690	H69-C64-C60-C57	179.777

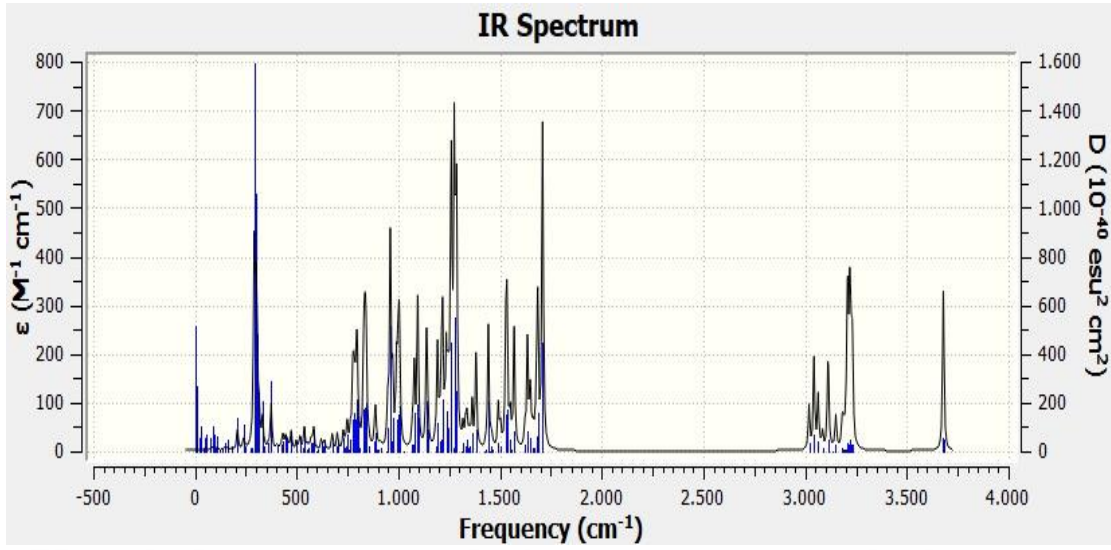
Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de L3 ligandı için HOMO ve LUMO orbitalleri ile bu orbitallerin enerji değerleri yer almaktadır. L3 ligandının HOMO ve LUMO yapılarının enerji değerleri sırasıyla -5.3810 eV ve -1.6375 eV olarak belirlenmiştir. Buna göre HOMO-LUMO geçişi için uyarılma enerjisi $\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) = -1.6375 \text{ eV} - (-5.3810 \text{ eV}) = 3.7435 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 16. L3 ligandının HOMO orbitali ($E = -5.3810\text{eV}$)

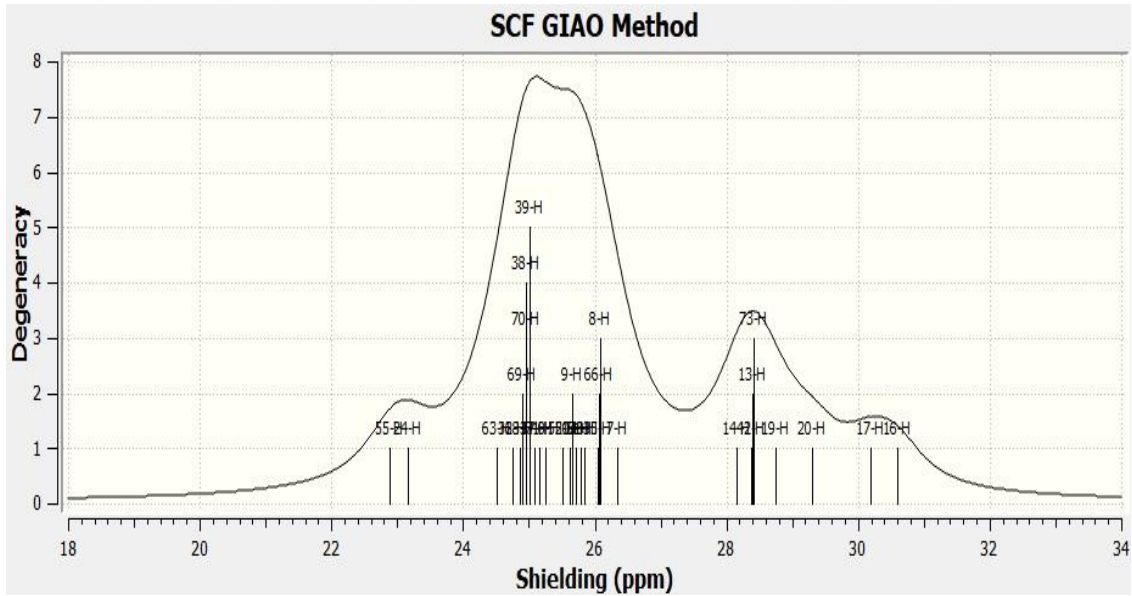


Şekil 4. 17. L3 ligandının LUMO orbitali ($E = -1.6375\text{eV}$)



Şekil 4. 18. L3 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik IR spektrumu

Yapılmış olan deneysel çalışma verilerine göre L3 ligandı için Karakteristik IR bantları (KBr cm^{-1}): 3038 (arom., C-H), 2957 (aliph., C-H), 1624 (-C = N), 1256 (fen.,C-O) gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 19. L3 ligandının B3LYP/6-31G temel seti ile hesaplanan teorik H-NMR spektrumu

Yapılmış olan deneysel çalışma verilerine göre L3 ligandı için; H-NMR spektrumları (ppm, DMSO içerisinde d_6): 8 = 2.43 (p, 2H, -CH₂, J = 5.8 Hz), 3.37

(t,4H, -OCH₂, J = 9,4 Hz), 7.20-8.39 (m, 20H, aromatik H), 4.56 (d, 2H, -OH, J = 5.4Hz), 9.51 (d, 2H, -CH = N, J = 9,4 Hz) ppm.¹³C NMR spektrumları için ise; (ppm,DMSO-d₆) C₁: 29.4, C₂: 65.5, C₃: 149.3, C₄: 113.6, C₅: 128.6, C₆: 120.3, C₇: 121.7, C₈: 138.8,C₉: 178.3, C₁₀: 108.4, C₁₁:134.4, C₁₂: 125.7, C₁₃: 126.4, C₁₄: 123.7, C₁₅: 127.1, C₁₆: 129.5, C₁₇:130.0, C₁₈: 117.4, C₁₉: 149.5 pp gözlemlenmiştir.



5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Schiff bazları, kimya dışında da çok geniş uygulama alanı bulan ve oldukça geniş bir spektrumda biyolojik etkinlik gösteren organik bileşiklerdir. Özellikler farmasötik ve tıbbi alanlarda da öneme sahip olmaları sebebiyle bu çalışmada bazı difonksiyonel schiff bazı ligandlarının elektronik ve geometrik özellikleri, enerji değerleri, NMR ve titreşim frekansları kuantum kimyasal hesaplamalar ile incelenmiştir ve deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Ligandların geometrik yapılarının optimizasyonu DFT metodu ile Gaussian 09 programı kullanılarak B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G temel seti düzeyinde gerçekleştirilmiştir. Optimizasyonlar hem gaz fazı hem de DMF fazında yapılmıştır. Ayrıca homo ve lomo sınır orbitalleri için yüzey görüntüleri ve enerji değerleri aynı yöntemle elde edilmiştir ve homo lomo geçişi için uyarılma enerjileri hesaplanmıştır. NMR hesaplamaları deneysel çalışma ile uyum içinde olması açısından DMSO fazında yapılmıştır.

L1 ligandı için IR spektrumunda 2356 cm^{-1} 'de gözlenen geniş band, moleküller arası hidrojen bağ yapmış $-\text{OH}$ grubunun gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Ligand, (O-H...O-H) hidrojen bağı etkileşiminden kaynaklanan 3406 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf bir absorpsiyon piki göstermektedir. Ligandın IR-spektrumunda 1259 cm^{-1} 'de görülen band fenolik C-O gerilme frekansına işaret etmektedir. Teorik IR spektrumunda 3000 cm^{-1} 'in hemen üzerindeki pikler aromatik C-H gerilmesine ait iken 3000 cm^{-1} 'in altındaki pikler alifatik C-H gerilme pikleridir. Deneysel olarak belirlenen pikler ise aromatik C-H için 3045 cm^{-1} , alifatik CH için 2931 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Bunların eğilme titreşimleri 600 cm^{-1} 'den önce gelmektedir. $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler aromatik C=C bağı gerilme titreşimlerine aittir. C-O gerilme titreşimleri 1000 cm^{-1} 'in civarında, C-O eğilme titreşimleri ise $600-800\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almaktadır. C=N gerilme titreşim piki 1600 cm^{-1} civarında gözlenmektedir.

L1 ligandı için NMR spektrumunda pikler yayvan bir şekildedir. Aromatik halkaya bağlı fenolik O-H 10 ppm civarında yer alır. Fakat buradaki spektrumda 24 ppm civarındadır. $26-24\text{ ppm}$ arası pikler aromatik halka C-H pikleridir.

Ligand 2'ye ait teorik IR spektrumu incelendiğinde aromatik CH grubuna ait pikler 3000 cm^{-1} 'in hemen üzerinde görülmektedir. Alifatik CH gerilme pikleri ise deneysel verilere uygun olarak 2872 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. Yine deneysel sonuçlar ile uygun olarak molekül içi H bağı OH grubuna ait titreşim 2800 cm^{-1} civarında

gözlenmektedir. Diğer ligandlarda olduğu gibi burada da C=N gerilme titreşim piki 1600 cm^{-1} civarında yer almaktadır.

L2 ligandı için NMR spektrumunda 26-24 ppm arası pikler aromatik halka CH pikleridir. NH₂ grubu aromatik halkaya bağlı olduğundan aromatik OH grupları gibi spektrumda aromatik CH'lardan yüksek manyetik alanda rezonansa gelirler.

Ligand 3'ün yapısı ligand2 yapısına benzediğinden hem IR hem de NMR spektrumlarında da benzerlikler bulunmaktadır. Teorik IR spektrumunda 3000 cm^{-1} 'in hemen üzerindeki pikler aromatik CH gerilmesine ait iken 3000 cm^{-1} 'in altındaki pikler alifatik CH gerilme pikleridir. Deneysel olarak belirlenen pikler ise aromatik CH için 3045 cm^{-1} , alifatik CH için 2931 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Bunların eğilme titreşimleri 600 cm^{-1} 'den önce gelmektedir. 1000-1500 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik C=C bağı gerilme titreşimlerine aittir. C-O gerilme titreşimleri 1000 cm^{-1} 'in civarında, C-O eğilme titreşimleri ise 600-800 cm^{-1} aralığında yer almaktadır. C=N gerilme titreşim piki 1600 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. NMR spektrumunda pikler yayvandır. NMR spektrumunda Aromatik halkaya bağlı fenolik O-H 10 ppm civarında yer alır. Fakat buradaki spektrumda 24ppm civarındadır. 26-24 ppm arası pikler aromatik halka C-H pikleridir.

Schiff bazı ligandlarının elektronik ve geometrik özellikleri, enerji değerleri, NMR ve titreşim frekansları kuantum kimyasal hesaplamalar ile incelenmiştir ve deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Mukayese sonucunda teorik verilerle deneysel verilerin örtüştüğü görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Abdel, A. M., Ismael ,M.M., Abdou,A., 2017. Synthesis, Characterization, Antimicrobial Evaluation and DFT Calculations of Fe(III), Ni(II) and Cu(II) Complexes of Tridentate ONO Donor Ligand, *Journal of Pharmaceutical and Applied Chemistry*, 3, 3, 259-266.
- Akgün, M.,2013. Aminoprimidin Moleküllerinin Dimerik Yapılarının Ab İnito Dft Yöntemi İle İncelenerek Titreşim Frekanslarının Hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Kültür Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü* ,İstanbul, 22-25.
- Akpolat, Ş.S.,2008. Alifatik Diaminlerden Elde Edilen Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 16-17.
- Alkorta, I. and Elguero, J., 2010. Influence of the basis set on the calculation of the absolute ¹³C shieldings of methyl derivatives (CH₃X with X= CH₃, CN, NH₂, NO₂, OH, F) with special emphasis in the cases of X=Cl, Br, SH, SeH, and PH₂, *Structural Chemistry*, 21, 755-759.
- Alkorta, I. and Elguero, J., 1998. Ab initio hybrid DFT.GIAO calculations of the shielding produced by carbon-carbon bonds and aromatic rings in 1HNMR spectroscopy, *New Journal of Chemistry*, 381-385.
- Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N., Saini, V., 2013. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore, *Journal of Catalysts*, vol. Article ID 893512, 14 pages., <https://doi.org/10.1155/2013/893512>
- Altın, S., 2015. Amino Tiyofen Bileşiklerinden İmin Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Spektroskopik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çorum ,3-6.
- Auer, A.A., 2009. High-level ab-initio calculation of gas-phase NMR chemical shifts and secondary isotope effects of methanol, *Chemical Physics Letters*, 467, 230-232.
- Babayiğit, İ., 2008. BC₂N Nano Tüpler, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,15-16.
- Baran, T., 2009. Heterosiklik ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Rize, 8-9.
- Baykara, H., İlhan, S., Öztomsuk, A., Seyitoğlu, M.S., Levent A., Okumuş, V., Dündar, A.,2013. Synthesis and Characterization of a New Difunctional Ligand and Its Metal Complexes: An Experimental, Theoretical, Cyclic Voltammetric, and Antimicrobial Study, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* , 45:12,1795–1807.
- Can, 1992. İlaç Tasarımında Kuantum Kimya Uygulamaları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, *Fen Fakültesi*, Kimya Bölümü, Gebze-Kocaeli, 28-31.
- Chen, D., Martel, A.E., Sun, Y., 1989. New Synthetic Cobalt Schiff-Base Complexes As Oxygen Carriers, *Inorganic Chemistry*, 28, 2647-2652.

- Da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V., de Fátima, Â. 2011. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, 2(1), 1-8.
- Çağlayan, Ç., 2015. Fluorourasil Molekülünün Su komplekslerinin Titreşim Frekanslarının Ab-İnito Dft Yöntemi İle Hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Kültür Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 46-48.
- Çelik, S., 2007. Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin Titreşim Frekanslarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir,17-27.
- Dalgıç, S., 2007. Halofuran Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı*, Ankara 13,14.
- Dhar, D.N. and Taploo, C.L., 1982. Schiff bases and their applications, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 41(8):501–6.
- Dey, S., Ghosh, K., Halder S., Rizzoli, C., Roy P., 2015. Synthesis, characterization and DFT calculations of N,O Schiff base complex of copper(II) ,Indian, *Journal of Chemistry*, Vol. 54A,1451-1458.
- Değirmencioğlu, A., 2010. Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Adana,11-12.
- Ebrahimi, H.P., Hadi, J.S., Abdalnabi, Z.A., Bolandnazar, Z., 2014. Spectroscopic, thermal analysis and DFT computational studies of salen-type Schiff base complexes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 485-492.
- Erdoğan, Ş., 2012. Urazolun Proton Transfer Tepkimelerinin Ab İnito Moleküler Orbital Yöntemleri İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, 15-16.
- Elik, M., 2006. Bazı Antioksidanların Yapısal Moleküller Orbital Yöntemleriyle İncelenmesi Özelliklerinin ve Etkinliklerinin, Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı 17,21.
- Erdem, S., 2006. Hesapsal Organik Kimya Ders Notları, Marmara Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü* , İstanbul, 11-14.
- Eren, B., 2014. Aminotoluen Molekülünün Hesapsal Yöntemlerle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Tekirdağ, 43-44.
- Ermiş, E., 2018. Synthesis, spectroscopic characterization and DFT calculations of novel Schiff base containing thiophene ring, *Journal of Molecular Structure*, *Journal of Molecular Structure*,1156,91-114.
- Foresman, B. J. and Frisch, Æ., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, *Pittsburgh, XXV., Libraries Australia*, Australia, 302.
- Gaber, M. and Issa, R.M., 1989. Studies Of Ti(IV) And Zr(IV) Chelates With N2O2 Schiff-Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde With Aromatic Diamines, *Thermochimica Acta*, 155, 309-316.

- Gece, G., 2010. Korozyon İnhibitör Olarak Kullanılan Bazı Organik Bileşiklerin İnhibisyon Etkinliklerinin Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-22.
- Helmut, S., 1976. Metal Ions in Biological Systems, *Marcel Dekker Inc*, New York, s.2-50 .
- Housecroft, C.E. and Sharpe, A.G., 2008. Inorganic Chemistry third edition, *Pearson Education Limited*, England, 1137.
- Erturan S., Yalçın M., Cankurtaran, H., Kunt, G., 1997. *XI. Kimya Kongresi*, Kongre Özetleri Kitabı, 494-495.
- Erdem, S., 2006. Hesapsal Organik Kimya Ders Notları, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* , 3-78.
- Frisch, Æ. and Trucks, G. W., 2003. Gaussian 03 User's Reference, *Gaussian Inc.*, Wallingford, USA, 330.
- Merrick, J. P., Moran, D., Radom, L. 2007. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11683-11700.
- Jafari, M., Salehi, M., Kubicki, M., Arab, A., Khaleghian, A., 2017. DFT studies and antioxidant activity of Schiff base metal complexes of 2-aminopyridine. Crystal structures of cobalt(II) and zinc(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 329-335.
- Kan, H., 2013. NiMnIn Mikrotopaklarının Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle Elektronik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 12-16.
- Kazici, M., 2013. Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (B3LYP) Metotlarıyla X-Metoksi-3,4-Dihidronaftalin -3,4-One Moleküllerinin Optimize Moleküler Yapıları, İr ve Nmr Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi ,İsparta ,36-38.
- Karataş, E., 2007. S-triazin Bileşiklerinin Polimerik ve Monomerik Schiff Bazlarının Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Konya 36-4.
- Karakoç, M., 2016. Çok Dişli Schiff Bazlarının Mangan Kompleksleri:Sentezi, Karakterizasyonu ve Kataliz Aktivitesi, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Nevşehir, 12-13.
- Kınal, A., 2013. Teorik Kimya ve Bilgisayar Yazılımları ile Kozmetik Ürün Tasarımı, *3.Kozmetik Kongresi*, Antalya, 18-19.
- Kılıçaslan, H., 2013. Değişik Uçlu Schiff Bazlarının Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 10-13.
- Katırcı, R., 2005. Karbonil Ylidlerin Halkalaşma Tepkimelerinde Regioselektivitenin Hesaplamalı Kimya Yöntemleri ile Modellenmesi: α , β -Konjuge Ketonlar, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 13-17.

- Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N., Saini, V., 2013. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore, *Journal of Catalysts*, vol, article ID 893512, 14 pages. <https://doi.org/10.1155/2013/893512>).
- Kupka, T., Pasterna, G., Lodowski, P., Szeja, W., 1999. GIAO-DFT prediction of accurate NMR parameters in selected glucose derivatives, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 37, 421-426.
- Li, C. and Chang, T.C. 1991. Studies on thermotropic liquid-crystalline polymers .2. Synthesis and properties of poly(azomethine-ether) , *European Polymer Journal*, 27, 1, 35-39.
- Mavi, V., 2015. Azo ve İmin Grupları İçeren Bazı Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, 8-12.
- Martin, N.H., Loveless, D.M., Main, K.L., Wade, D.C., 2006. Computation of through-space NMR shielding effects by small-ring aromatic and antiaromatic hydrocarbons, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 25, 389-395.
- Mohamed, G.G. and Zayed, M.A., 2010. Metal complexes of a novel Schiff base derived from sulphametrole and varelaldehyde. Synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity, *Journal of Mol. Structure*, 62-71.
- Prakash, G.K.S., Bae, C., Wang, Q., Rasul, G., Olah, G.A., 2000. Tris(trimethylsilyl)sulfonium and Methylbis(trimethylsilyl)sulfonium Ions: Preparation, NMR spectroscopy, and Theoretical Studies 1, *Journal of Chemistry*, 65, 7646-7649.
- Pihlasalo, J., Klika, K.D., Murzin, D.Yu., Nieminen, V., 2007. Conformational equilibria of citral, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 814, 33-41.
- Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S., Kulandaisamy, A., 2003. Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity, *Proc. Indian Acad. Sci. , Journal of Chemical Sciences* , 115-16.
- Rasul, G., Prakash, G.K.S., Olah, G.A., 2000. Protonated and Methylated Dimethyl Sulfoxide Cations and Dications. DFT/GIAO-MP2 NMR Studies and Comparison with Experimental Data 1, *Journal of Chemistry* , 65, 8786-8789.
- Reddy, V.P., Rasul, G., Prakash, G.K., Olah, G.A., 2003. ¹³C NMR/DFT/GIAO Studies of Phenylene Bis(1,3-dioxolanium) Dications and 2,4,6-Triphenylene Tris(1,3-dioxolanium) Trication, *Journal of Chemical*, 68, 3507-3510
- Rezvan, V.H. and Maleki, B.P., 2018. Structural and Optical Properties of Some 5, 8-Diaminoquinoxaline Schiff Bases: Quantum Chemical Calculations, *Pelagia Research Library Der Chemica Sinica*, , 9(1):544-554.
- Saibaba, S.L.S., Kamalesu, S., Babu, A.A., Swarnalatha, K., 2017. Spectroscopic and DFT Investigations on a New Macrocyclic Schiff Base Compound of o-Phenylenediamine, *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology* , 45.98 , 2321-9653.
- Salva, A., Donoso, J., Frau, J., Munoz, F., 2003. DFT Studies on Schiff Base Formation of Vitamin B6 Analogues , *Journal of Physical Chemistry* , 107, 9409-9414.

- Seif, A. and Ahmad, T.S., 2010. A computational NPA and NMR study of Li-capped armchair GaN Nanotubes, *Central European Journal of Chemistry*, 8(4), 913-918.
- Tekpetek, T., 2014. Amoksislin Molekülünün Moleküler Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekirdağ 16-21.
- Temel, H. and Şekerci, M., 2001. Novel complexes of manganese(III), cobalt(II), copper(II), and zinc(II) with Schiff base derived from 1,2-bis(p-aminophenoxy)ethane and salicylaldehyde, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 31,5.
- Tuna, S., 2010. Amin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora, Tezi, Fırat Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 9-30.
- Temel, H., İlhan, S., Aslanoğlu, M., Kılıç, A., Eşref, T., 2006. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies of Novel Transition Metal Complexes with Quadridentate Schiff Base, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 53, 1027-1031.
- Temel, H. and İlhan, S., 2006. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies of Novel Transition Metal Complexes with N,N'-bis(salicylaldehydene)-1,4 bis(4chloro-2-aminophenoxy)butane¹, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 33, No. 12, pp. 918-921.
- Temel, H., İlhan, S., Aslanoğlu, M., Alp, H., 2007. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies of Novel Transition Metal Complexes with [N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehid)-1,3-bis-(o-aminofenoksi)propan], *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 46A, pp. 1109-1112.
- Yeap, G., Ishizawa, N., Tiong, H.S., Suda, K., 2003. Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, *Journal of Molecular Structure*, 658, 87-99.
- Yalçın, Y., 2015. 4-(Metilsülfail)fenilboronik Asit Molekülünün Titreşim Spektrumlarının Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı*, Nevşehir, 27-28.
- Yıldız, N.T., 2011. Mikrospektroskopi Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı*, Edirne, 79-82.
- Yüksek, H., Gürsoy, O., Çakmak, İ., Alkan, M., 2005. Synthesis and GIAO NMR calculations for some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: comparison of theoretical and experimental ¹H and ¹³C chemical shifts, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43, 585-587.
- Yukse, H., Gürsoy, Ö., Cakmak I., Baykara, H., Alkan, M., 2007. Synthesis and GIAO NMR calculations for some novel 1-acetyl-4-arylideneamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: comparison of theoretical and experimental ¹H and ¹³C chemical shifts, *Asian Journal of Spectroscopy*, 11, 43-50.
- Yüksek, H., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Cakmak, I., Ocak, Z., Baykara, H., Aktaş O., Ağyel, E., 2008. Synthesis, determination of pKa values and GIAO NMR calculations of some new 3-alkyl-4-(p-methoxybenzoylamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Journal of Molecular Structure*, 873, 142-148.

Zielińska, A., Paradowska, K., Jakowski, J., Wawer, I., 2008. ^{13}C CP MAS NMR and GIAO-CHF/DFT calculations of flavonoids: Morin, kaempferol, tricetin, genistein, formononetin and 3,7-dihydroxyflavone, *Journal of Molecular Structure*, 873, 109-116.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı Merve Kaçak
Doğum Yeri ve Tarihi Siirt 20.09.1987
Telefon 05315725114
E-posta mervebaykara682@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Gazi Lisesi	2006
Üniversite	: Siirt Üniversitesi	2013
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi	2019