

T.C
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**Kiral Simetrik Schiff Bazlarının Linear Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik
Olarak Hesaplanması**

MUKADDER YILMAZ

DANIŞMAN
Yard. Doç. Dr. KIVILCIM ŞENDİL

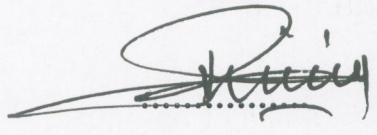
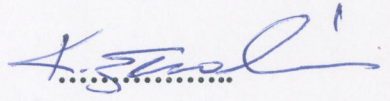
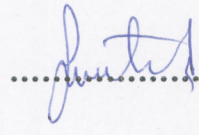
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mayıs-2013

KARS

T.C Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Mukadder YILMAZ' ın Yard. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL' in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “Kiral Simetrik Schiff Bazlarının Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak Hesaplanması ” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy ile kabul edilmiştir.

.../.../2013

Adı ve Soyadı	İmza
Başkan: Prof. Dr. Haydar YÜKSEK	
Üye : Yard. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL	
Üye : Yard. Doç. Dr. Gökçen UĞURLU	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../2013 gün ve .../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmada çıkış bileşiği olarak 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit sentezlenmiştir. ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR ı alınıp, X-ışınları analizi ile yapısını tam olarak aydınlatılmıştır. Daha sonra 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ile 4-metoksi- α -metilbenzilamin, 3,3-dimetil-2-bütülin, α -metilbenzilamin reaksiyonlarından Schiff bazları hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR spektrumları alınmıştır ve yorumlanmıştır. DFT metotları yapısı üzerine teorik hesaplamaları gerçekleştirmek için kullanılan, ¹H ve ¹³C spektrumu ve bazı lineer olmayan optik özellikler (örneğin, dipol moment, doğrusal polarizibite ve ilk hiperpolarizabilite gibi) ve bileşiklerin HOMO-LUMO enerji boşlukları hesaplanmıştır. Moleküllerin kimyasal aktifliğini anlamak için moleküller elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritası çıkarılmıştır.

Tez çalışmamda emeği geçen değerli hocam, Yard. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL ve teorik hesaplamalara yardım eden Yard. Doç. Dr. Güventürk UĞURLU ile onun Yüksek Lisans öğrencisi Burcu ÖZKAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım esnasında ve tezin hazırlanması sürecinde katkılarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşım Yüksek Lisans öğrencisi Mehmet OĞUZ 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her evresinde bana maddi manevi destek sağlayan değerli aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER	SAYFA NO
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. SCHIFF BAZLARI	2
2.1. Schiff Bazlarının Sentezi	2
2.2. Diimin Bileşikleri ve Kompleksleri	5
2.2.1. Asimetrik diimin bileşikleri	5
2.2.2. Simetrik diimin bileşikleri	9
2.3. Tautomerlik	15
2.3.1. Valans tautomerisi	15
2.3.2. Proton tautomerisi	15
2.4. Schiff Bazlarında Tautomerizm	17
2.5. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri	20
2.6. UV-Visible Spektroskopisi ile Tautomerizmin İncelenmesi	21
2.7. Schiff Bazlarının Stereokimyası	22
2.8. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı	22
2.9. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi	25
3. TEORİK BİLGİLER	31
3.1. Molekül Modelleme	31
3.2. Hartree-Fock (HF)	31
3.3. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler	34
3.4. Molekül Geometrisi ve Optimizasyonu	35
3.5. Gauss View	36
3.6. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	37

3.7.Homo Lumo Enerjileri	38
3.7.1. Yüksek LUMO – düşük HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)	38
3.7.2.Düşük LUMO – düşük HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)	38
3.7.3.Yüksek LUMO – Yüksek HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)	39
3.7.4.Düşük LUMO – yüksek HOMO (dar HOMO – LUMO aralığı)	39
3.7.5.Doğrusal Olmayan (Nonlinear) Optik (NLO) Özellikler	39
4. KİMYASAL YÖNTEMLER	41
4.1. Moleküler Mekanik Yöntem	41
4.2. Yarı Deneysel Moleküler Orbital Yöntemleri	41
4.3. Ab initioMoleküler Orbital Yöntemleri	42
5. ENERJİDEN HESAPLANAN ÖZELLİKLER	43
5.1.Geometrik Optimizasyon	43
5.2. Dipol Moment	43
5.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	44
6. MATERYAL VE YÖNTEM	45
6.1. Materyal	45
6.2. Yöntem	46
6.2.1. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit Sentezi	46
6.2.2. 5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metilbenzilamin Schiff Bazının Hazırlanması	47
6.2.3. 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi- α -metilbenzilamin Schiff bazının Hazırlanması	47
6.2.4 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütülamın Schiff Bazının Hazırlanması	48
7. BULGULAR	50
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
8.1. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit'in HF ve DFT yöntemi ile hesaplamaları	54
8.1.1. X-Işınları Analizi	54
8.1.2. ^{13}C NMR Spektrumu	59
8.1.3. Non-linear optik özellikler	60
8.1.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel(MEP)	61

8.2. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilaminin HF ve DFT hesaplamaları	63
8.2.1. ^1H Hesaplamaları	64
8.2.2. ^{13}C NMR Hesaplamaları	65
8.2.3. Non- Linear Optik Özellikler	67
8.2.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel(MEP)	68
8.3. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilaminin HF ve DFT hesaplamaları	70
8.3.1. Yapı Parametreleri	70
8.3.2. Non- Linear Optik Özellikler	73
8.3.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel(MEP)	74
8.4. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin HF ve DFT hesaplamaları	77
8.4.1. Yapı Parametreleri	77
8.4.2. Non- Linear Optik Özellikler	79
8.4.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel(MEP)	80
9. KAYNAKLAR	83
10. EKLER	91
ÖZGEÇMİŞ	104

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}$: Derece
Å	: Angstrom
R	: Alkil
Ar	: Aril
mL	: Mililitre
CDCl ₃	: Dötorokloroform
EtOH	: Etil alkol
MetOH	: Metil alkol
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
UV	: Ultraviyole
HF	: Hartree-Foçt
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Orbital
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Orbital
NLO	: Non- linear optik özellikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil:2.1 Aldehit ve ya keton'un primer aminle reaksiyonu	2
Şekil:2.2 İminlerde $>C=N-$ bağının yapısı	3
Şekil:2.3 Asimetrik diimin bileşiği	5
Şekil:2.4 Simetrik diimin bileşikleri	9
Şekil:2.5 o-Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapılar	17
Şekil:2.6 İmin-enamin tautomerisi	18
Şekil:2.7 Tautomerik ve PT-formunun rezonans formları	19
Şekil:2.8 Enol-imin ve keto-amin tautomerik dengesi	19
Şekil:2.9 Schiff bazlarının konformasyonu	22
Şekil:2.10 Sterik itme sonucu O...N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi	24
Şekil:2.11 2-hidroksi-1-naftaldehit ile çeşitli aminoasitlerin tepkimesinden oluşan Schiff bazı	26
Şekil:2.12 $Na[Ni(L)(X)]H_2O$ kompleksi için önerilen yapı	27
Şekil:2.13 Pirel-2-karboksialdehitten sentezlenmiş semikarbazon türevi	28
Şekil:2.14 Transaminasyon tepkimesi	28
Şekil:2.15 Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri oluşumu	29
Şekil:2.16 5-kloro salisilaldehitten sentezlenen Schiff bazları	30
Şekil:2.17 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	36
Şekil:6.1 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit sentez reaksiyonu	46
Şekil:6.2 5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metilbenzilamin bileşiğinin sentez reaksiyonu	47
Şekil:6.3 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi- α -metilbenzilamin bileşiğinin sentez reaksiyonu	48
Şekil:6.4 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütilamin bileşiğinin sentez reaksiyonu	49
Şekil:8.1 5,5'-metilenbissalisilaldehit bileşiğinin kristal yapısı	54
Şekil:8.2 5,5'-metilenbissalisilaldehitin kristal yapısının paketlenmiş formu	55
Şekil:8.3 ^{13}C NMR kaymalarının karşılaştırılması	60
Şekil:8.4 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel	62
Şekil:8.5 5,5'- metilenbissalisilaldehitin sınır orbitalleri	63
Şekil:8.6 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin molekülünün yapısı	64

Şekil:8.7	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin bileşiğinin ^{13}C kimyasal kaymalarının karşılaştırılması	67
Şekil:8.8	α - metil benzilamin bileşiğinin MEP hesaplamaları	69
Şekil:8.9	α - metil benzilamin bileşiğinin sınır orbitalleri	70
Şekil:8.10	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilaminin yapısı	71
Şekil:8.11	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α - metil benzilamin bileşiğinin MEP hesaplamaları	75
Şekil:8.12	4-metoksi- α - metil benzilamin bileşiğinin sınır orbitalleri	76
Şekil:8.13	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütilamin yapısı	77
Şekil:8.14	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütilamin bileşiğinin MEP hesaplamaları	81
Şekil:8.15	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütilamin bileşiğinin sınır orbitalleri	82

TABLolar DİZİNİ

Tablo:1	5,5'-metilenbissalisilaldehit bileşğinin yapısal özellikleri ve kristal verileri	56
Tablo:2	5,5'-metilenbissalisilaldehit bileşğinin hidrojen bağları	57
Tablo:3	5,5'-metilenbissalisilaldehitin HF ve B3LYP/6-311+g(d,p) tarafından optimize geometrik parametreleri	58
Tablo:4	5,5'-metilenbissalisilaldehit bileşğinin CDCl ₃ çözücüsünde ¹³ C NMR deneysel ve teorik kimyasal kaymaları	59
Tablo:5	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit'in dipol momentini (μ), lineer (α), polarizibilitesi, hiperpolarizibilitesi (β) enerji hesaplamaları	61
Tablo:6	5,5'-metilenbissalisilaldehitten α- metil benzilamin bileşğinin CDCl ₃ çözücüsünde ¹ H NMR deneysel ve teorik kimyasal kaymaları	65
Tablo:7	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α-metil benzilamin bileşğinin ¹³ C kimyasal kaymaları	66
Tablo:8	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α-metil benzilamin bileşğinin dipol momentini (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β) enerji hesaplamaları	68
Tablo:9	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi-α-metil benzilamin molekülünün bağ uzunlukları	72
Tablo:10	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi-α-metil benzilamin molekülünün bağ açıları	73
Tablo:11	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi-α-metil benzilamin bileşğinin dipol momentini (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β) enerji hesaplamaları	74
Tablo:12	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütilamin molekülünün bağ uzunlukları	78
Tablo:13	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütilamin molekülünün bağ açıları	79
Tablo:14	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi-α-metil benzilamin bileşğinin dipol momentini (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β) enerji hesaplamaları	80

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge:7.1	5,5'metilen-bis-salisilaldehit bileşığının FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR verileri	50
Çizelge:7.2	5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metilbenzilamin bileşığının FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR verileri	51
Çizelge:7.3	5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi- α -metilbenzilamin bileşığının FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR verileri	52
Çizelge:7.4	5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütılamin bileşığının FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR verileri	53

ÖZET

Bu tez çalışmasında ilk olarak, kiral simetrik diimin bileşiklerinin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit bileşiğinin yapı parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu) HF ve B3LYP/6-311+g(d,p) seviyesinde hesaplandı.

Çalışma grubumuz tarafından daha önceden başlangıç maddesinden sentezlenen 3 yeni kiral simetrik diimin bileşiklerinin (4-metoksi- α -metilbenzilamin, 3,3-dimetil-2-bütülamın ve α -metilbenzil amin) DFT ve HF metodları kullanılarak bazı lineer olmayan optik özellikleri (örneğin dipol moment, doğrusal polarizite ve ilk hiperpolarizabilite gibi) ve bileşiklerin HOMO-LUMO enerji aralıkları hesaplanmıştır.

2013, Anahtar kelimeler: Kiral Schiff Bazı, DFT hesaplamaları, NMR, Non- linear optik özellikler, Dipol Moment

ABSTRACT

In this thesis, the structural parameters (bond length, bond angle) of 5,5'-Methylene-bis-salicylaldehyde compound, which was used as the starting material for obtaining the chiral symmetric diimin compounds by the HF and B3LYP/6-311+g(d,p) were calculated.

Some of the nonlinear optical properties (for example dipol moment, linear polarizability and hyperpolarizability and HOMO-LUMO energy gaps of 3 new chiral symmetric diimin compounds (4-metoxy- α -methylbenzylamine, 3,3-Dimethyl-2-butylamine, α -methylbenzylamine) synthesized by our group from the starting material have been calculated by DFT and HF metods.

2013, Key words : Chiral Schiff base, X-ray diffraction, DFT calculation, NMR, Non-linear optical propertie

1.GİRİŞ

İlk kez 1964 yılında Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından primer aminlerle aldehit ve ketonun kondezyasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları(imin) adı ile bilinir. Bileşikleri $RR'C=NR''$ yapısıyla bilinir [1]. Schiff bazları genelde kristal katılardır. Ancak aromatik olmayan aminlerden oluşan schiff bazları yağimsı olabildiği için bazen bozunmadan destillenebilirler. Zayıf bazik özelliğine sahip olan Schiff bazları kuvvetli asitlerle çözünebilir, fakat tuz oluşturma özellikleri düşüktür. Bununla birlikte su, alkol, aromatik aminler ve fenollerle tepkime verebilirler. Schiff bazlarının adlandırılması ve sınıflandırılması Schiff bazlarına azometinler veya iminler de denilmektedir. En yaygın adlandırma alkiliden amin şeklindeki adlandırmadır. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun adına -imin kelimesi eklenerek veya -aldimin ve - ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılırlar. Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, elektrokimyasal elektron transferi, fotokromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca ligandların önemli bir sınıfıdır ve günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur.

Bu bileşikler supra moleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir. Schiff bazı türevlerinin biyolojide, klinik, farmokolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu kaydedilmiştir. İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligant olarak kullanılması ilk defa 1831 yılında Preiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazı yapısında ligandlar ve ligantların bakır komplekslerini de sentezlemeyi başarmışlardır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir. Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir [2-3].

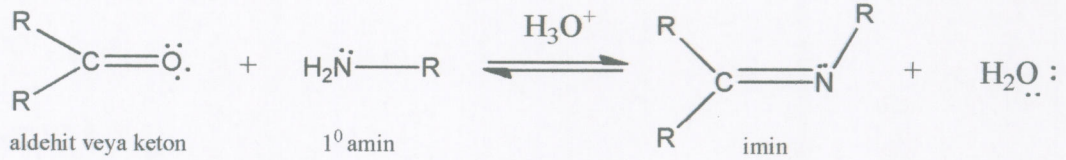
Çalışmamızda 3 kiral optikçe aktif bileşiğin (4-metoksi- α -metilbenzilamin, 3,3-dimetil-2-bütülin, α -metilbenzilamin) reaksiyonlarından çalışma grubumuz tarafından

sentezlenen optikçe aktif 3 yeni schiff bazlarının [4] (5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi- α -metilbenzilamin, 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütüilamin,5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metilbenzilamin) teorik (örneğin, dipol moment, doğrusal polarizabilite ve ilk hiperpolarizabilite gibi) yapılmıştır.

2.SCHİFF BAZLARI

2.1.Schiff Bazlarının Sentezi

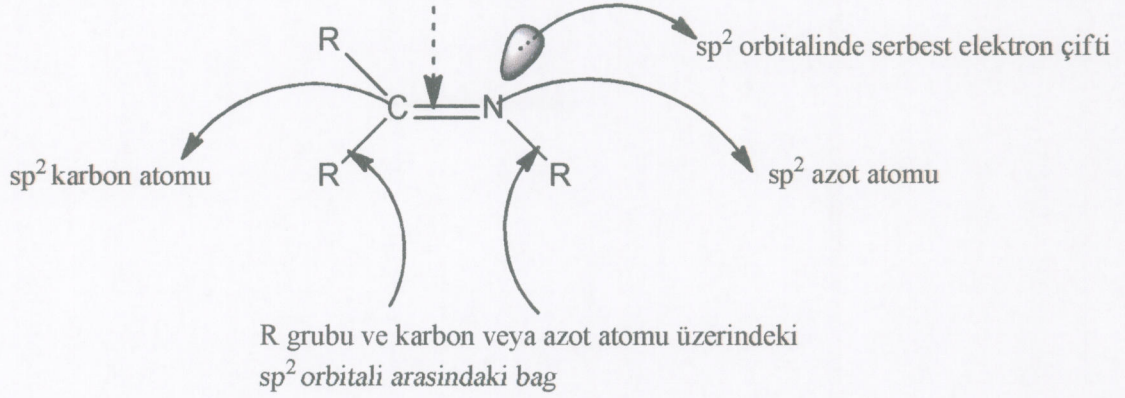
İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir. Aldehitler ve ketonlar birincil aminlerle (RNH_2) tepkime vererek iminler ($\text{RCH} = \text{NR}$ veya $\text{R}_2\text{C} = \text{NR}$) olarak adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bileşikleri oluştururlar [5].



Şekil 2.1 Aldehyt ve ya keton'un primer aminle reaksiyonu

İminler bir sp^2 karbon atomu ve bir azot atomunun düzlemsel üç köşeli yapısına sahiptir. Her biri diğer atomla bir s bağı oluşturmak için bir sp^2 orbitalini ve p bağı oluşturmak için düzleme dik p-orbitalini kullanır. Karbon diğer iki sp^2 orbitalini azot ise birini gruplarla bağ yapmada kullanır. Ayrıca azot atomu üzerinde bir serbest elektron çifti vardır [6].

p- orbitalleri C-N p-bagi olusturmak üzere bir araya gelir.
C-N s-bagi karbon ve azot atomlarının sp^2 orbitalleri arasında

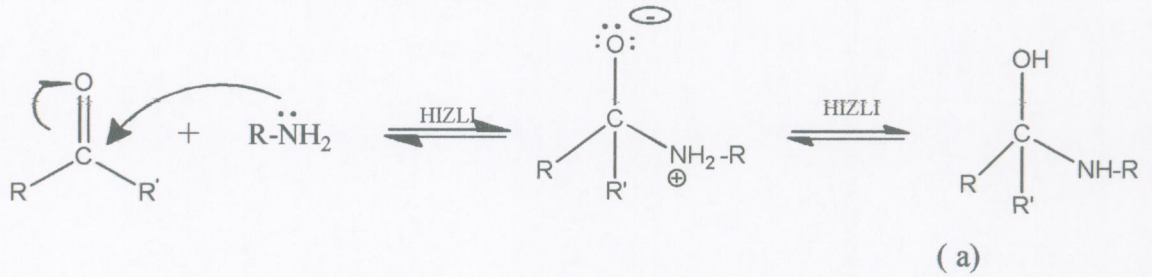


Şekil 2.2 İminlerde $>C=N-$ bağının yapısı

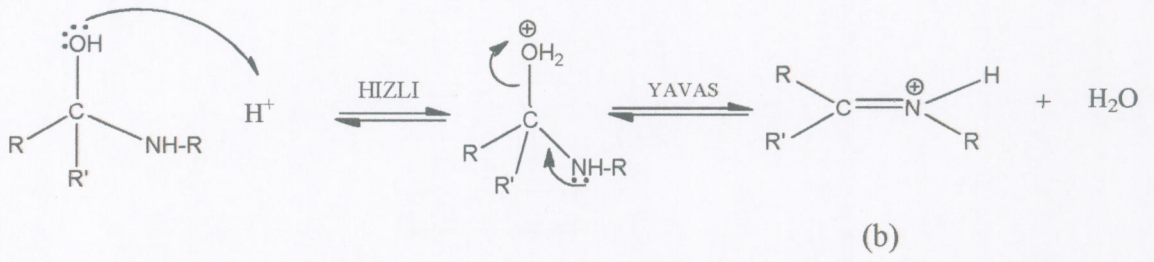
Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, birincil amin, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bir nükleofil olarak davranır. Tepkimenin birinci basamağı, karbon-oksijen π bağının ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir hücumdur [7].

Schiff bazlarının oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir:

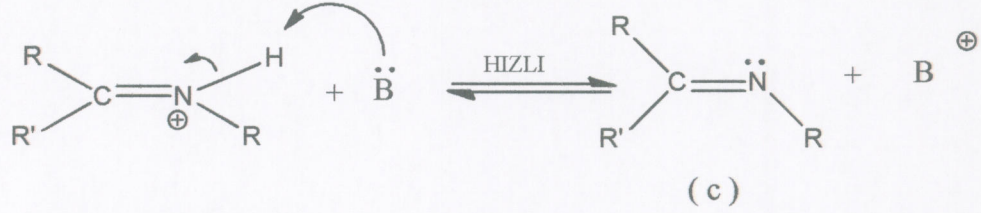
1.basamakta; amin bileşiği karbonil bileşiğine nükleofilik olarak katılır.



2.basamakta; karbinolamin bileşiği (a) asidik ortamda dehidrasyon uğrar ve iminyum iyonu (b) oluşur.



3. basamakta; iminyum iyonundan proton transfer edilir ve imin bileşiği (c) oluşur.



Bu katılma tepkimesi pH'a karşı çok duyarlıdır; belirli bir pH ya kadar asitlik arttıkça tepkime hızı da artar. $\text{pH} < 3$ olduğunda, amin bileşikleri de birer Lewis bazı olduğundan protonlanır ve serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Bu durumda, hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime dizisinde hız belirleyen basamak olur. Asitliğin azalması ile 1. basamak daha hızlı, 2. basamak daha yavaş yürür. En uygun $\text{pH} = 3-4$ aralığıdır ve bu pH da tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Uygun PH da aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin ve yeterli hızda ayrılmanın olabilmesi için gerekli olan asitte bulunmaktadır.

Schiff bazları kuvvetli asidik ortamda su ile ısıtıldığı zaman başlangıç ürünlerine (karbonil bileşiği ve amin) dönüşür. Bu nedenle susuz ve suyun tutunabileceği ortamlarda çalışılmalıdır [8].

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta oluşan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. α -pozisyonunda

dallanmış bulunan alifatik aldehytler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehytler oda sıcaklığında hemen hemen eser miktarda imin verirler. Aromatik aldehytler düşük sıcaklıklarda ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler ve reaksiyonda oluşan suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler. Aromatik aldehytlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda aldehytte para konumunda elektron çekici bir süstitüentin bulunmasının reaksiyon hızını artırdığı görülürken, bu grubun aromatik aminlerin para pozisyonunda bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı görülmüştür. Aldehytler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip Schiff bazlarını oluştururken, bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Schiff bazı elde etmek için katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturulacak bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir. İmin vermek konusunda ketonların aldehytlerden daha az reaktif oluşları, ketonlardaki sterik engelin daha fazla oluşuyla açıklanır [9].

2.2.Diimin Bileşikleri ve Kompleksleri

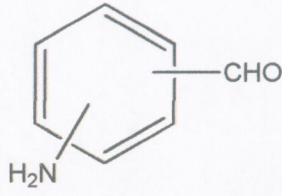
Diimin bileşikleri yapısında iki tane azometin grubu bulunan Schiff bazı ligantlarıdır. Bu bileşikleri, imin bağı oluşturulan karbon ve azot atomlarının birbirine olan konumlarına göre iki sınıfa ayırabiliriz;

2.2.1.Asimetrik diimin bileşikleri



Şekil.2.3 Asimetrik diimin bileşiği

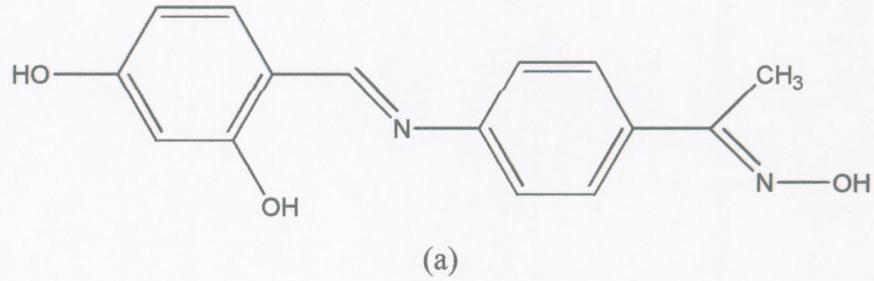
Bu bileşikler aynı aromatik halkada hem aldehyt hem de amino grubu içeren bir çıkış bileşiği gerektirmektedir.



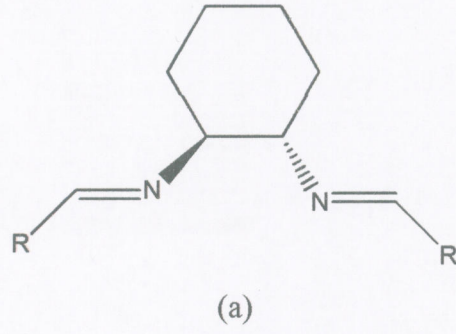
biçiminde bu tip bileşikler, hem molekül içi hem de moleküller arası kondezyasyon tepkimeleri ile hemen bozunabileceğinden kararsızdır. Bu nedenle asimetric diimin bileşikleri tek kademede elde edilemezler.

Scifinder, Web of science, Elsevier-Science Direct, Springer Link, Wiley-Interscience, Taylor and Francis veri tabanlarında ‘diiminler’(diimines) başlığı altında, 1997 yılından günümüze kadar yapılan çalışmalar araştırıldığında, makale adında veya içeriğinde diimin terimini içeren 15000’den fazla makaleye ulaşılmış ve bu makaleler arasında, asimetric diimin bileşiklerine rastlanmamıştır. ‘Asimetric diiminler’ başlığı altında yapılan araştırma sonucu elde edilen bir çalışmada, asimetric diimin olarak adlandırılan bileşik imin-hidroksilimin yapısındadır. Elde edilen diğer çalışmalarda ise incelenen bileşikler simetric diimin yapısında olup, kirallikten kaynaklanan bir asimetricten söz edildiği belirlenmiştir. Bu çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir [10].

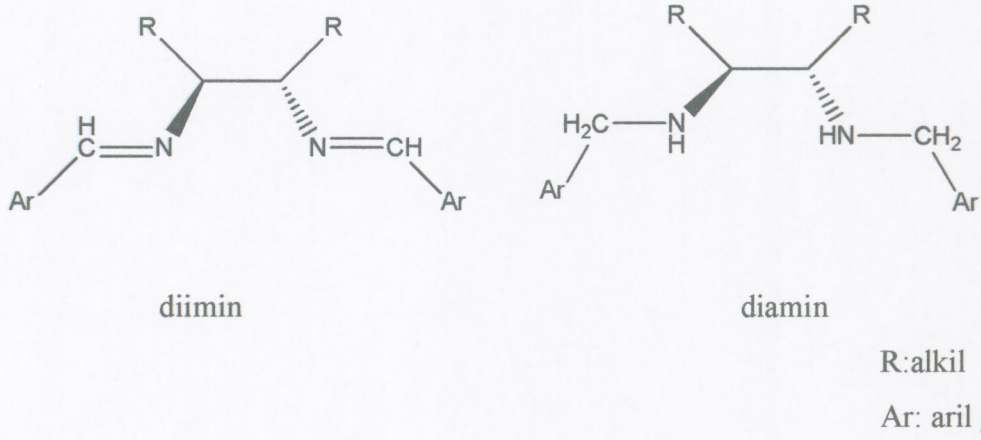
Canpolat, E., ve grubu eşit miktarlarda 4-hidroksisalisilaldehit ile p-aminoasetofenonoksim bileşiklerinin kondenzasyonundan, imin-hidroksilimin bileşiği (a) elde etmişler ve bu ligantın Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir [11].



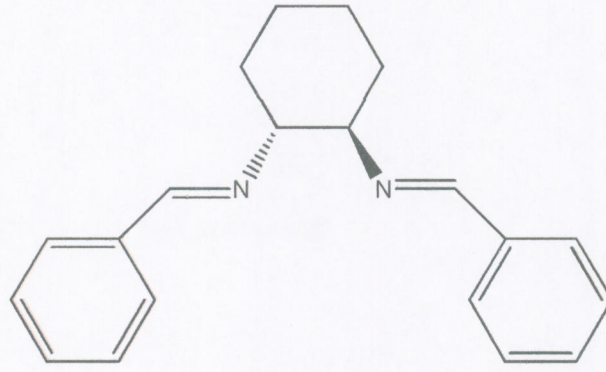
Liu, H. ,ve arkadaşları etil grubunu dietilçinko varlığında, çeşitli imin bileşiklerinin yapısına asimetric olarak katmışlar ve aktivatör olarak akiral ve rasemik yapıdaki diimin bileşiklerini (a) kullanmışlardır [12].



Borriello, C., ve arkadaşları α -D-mannoz ve α -D-glukozdan kiral diimin ve diamin ligantlarını sentezlemişler ve bu ligantları, stireni bakır katalizli ortamda siklopropanlamak için kullanmışlardır [13].

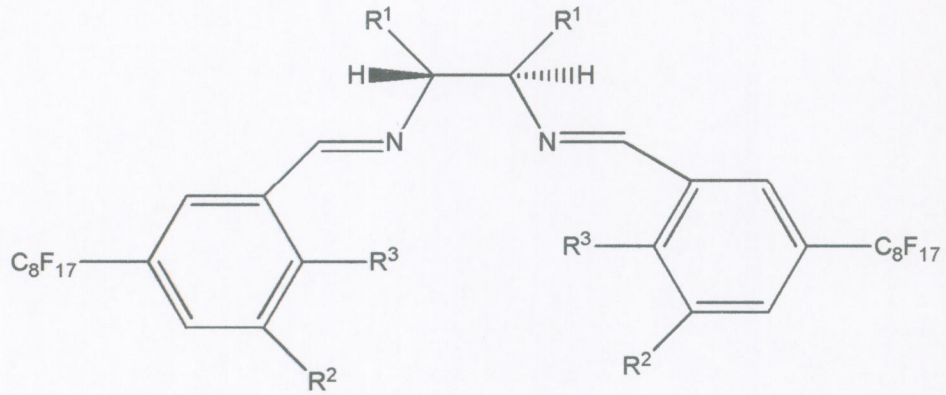


Gago, S., ve arkadaşları 2 mol benzaldehit ile 1 mol (1R, 2R)-sikloheksan -1,2-diamin bileşiğinin kodenizasyonu sonucunda, simetrik ve kiral yapıdaki (1R,2R)-N,N'-dibenzilidensikloheksan-1,2-diamin bileşiğini (a) elde etmişler ve bu diimin bileşiğinin dioksomolibdenyum (VI) kompleksini sentezlemişlerdir [14].

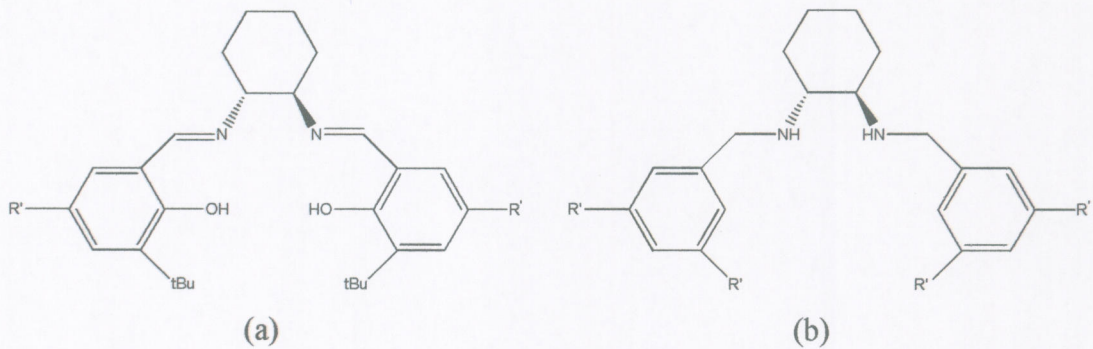


(a)

Maillard, D., ve arkadaşları perfloroalkil süstitüenti taşıyan kiral diimin ve diamin ligantlarını sentezleyerek, çeşitli süstitüe ketonların katalitik hidrojenlenmesinde kullanılmışlardır. Bu ligantlardan bir tanesi aşağıda verilmiştir [15].



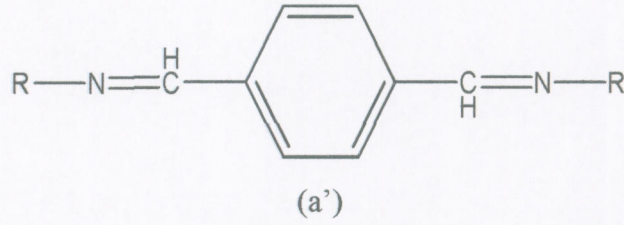
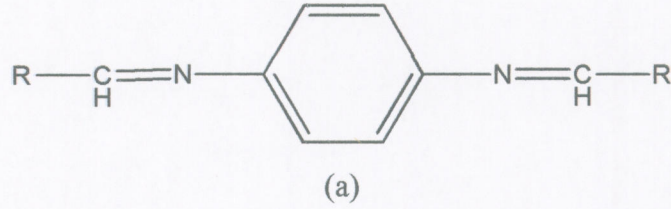
Shepperson, I., ve arkadaşları yapısında $-\text{NO}_2$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}$, $-\text{Br}$, $t\text{-Bu}$, $-\text{CH}_3$ gibi süstitüentleri içeren diimin (a) ve diamin (b) yapısında, kiral, iki ve dört dişli ligatlar sentezlemişlerdir [16].



2.2.2.Simetrik diimin bileşikleri

Bu bileşikler doğrudan sentezlenebilir:

- i)1 mol diamin bileşiği ile 2 mol aldehit bileşiğinin kondenzasyonu ile oluşan diiminler(a),
- ii)1 mol dialdehit bileşiği ile 2 mol amin bileşiğinin kondenzasyonu ile oluşan diiminler (a'),



R: alkil, aril grubu

Şekil 2.4 : Simetrik diimin bileşikleri (a,a')

Simetrik diimin bileşikleri ile ilgili literatür özetleri her biri farklı alanlarda yapılmış toplam 25 adet çalışma ile sınırlandırılmıştır. Bu çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Mishra, L., ve arkadaşları diimin yapısındaki N,N'-bis(salisiliden)-p-fenilendiamin ve N,N'- bis(salisiliden)benzidin bileşiklerini ve bu dört dişli ligantların Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişler [17].

Boghaei, D. M., ve Mohabi, S., süstitüe fenilendiamin ve 1,3-naftalendiamin bileşiklerini kullanarak yapısında 2 imin bağı bulunan diimin bileşiklerini sentezlemişler; bu bileşiklerin vanadil komplekslerinin sikloheksanın hava ile yükseltgenmesinde seçici katalizör olarak kullanabileceğini belirtmişlerdir [18].

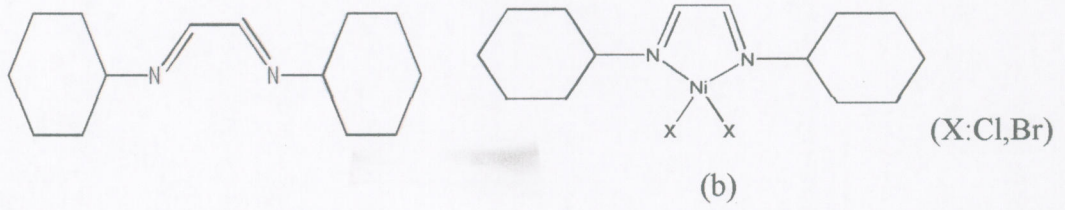
Patel, N. H., ve arkadaşları çalışmalarının birinde N,N'-di(o-hidroksifenil)-tereftaldehitediimin ligantını ve bu ligantın Mn(II),Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) katyonlarını, başka bir çalışmada da aynı ligantın La(III), Ce(III), Pr(III), Sm(III) ve Nd(III) katyonlarını içeren koordinasyon polimerlerini sentezlemişlerdir [19,20].

Kumar, D. N., ve Garg, B. S., N,N'-di(salisiliden)-1,2-fenilendiamin ve N,N'-di(salisiliden)-3,4-diaminotoluen, 4-nitro-N,N'-di(salisiliden)-1,2-fenilendiamin ve N,N'-di(salisiliden)-etilendiamin ligantlarını ve bunların Co(II) komplekslerini sentezlemişler; bu komplekslerin spektral ve termal özelliklerini incelemişlerdir [21].

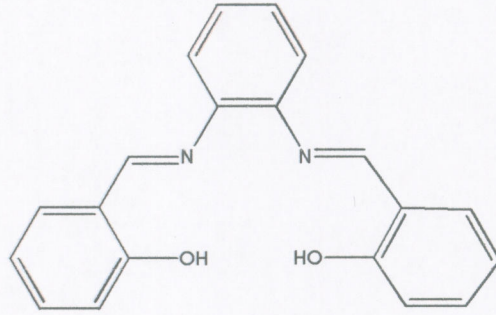
Bayandon, J., ve arkadaşları trans-1,2-diaminosikloheksanınperfloroalkil süstitüenti taşıyan, N,N'-dibenzil türevlerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin metal komplekslerinin asimetric reaksiyonlarda kiral katalizör olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir [22].

Coventry, D. N., ve arkadaşları α -diimin yapısındaki 2,3-dimetil-N,N'-bis(sikloheksil)diaza-1,4-bütadien, bis(2,8-(4-metoksifenilimino)) asenaften ve bis(2,8-(2,6-diisopropilfenilimino))-asenaften bileşiklerini ve bunların Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir [23].

O'Reilly, R.K., ve arkadaşları stireni radikalik olarak polimerleştirmek için α -diimin ligantının (a), [(Ligant)NiX₂] yapısındaki Ni(II) komplekslerini (b) katalizör olarak kullanmışlardır. Bu polimerleşme yöntemi halojen atomu transferi esasına dayanır [24].



Gholivand, M. B., ve arkadaşları aşağıda gösterilen N,N'-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin ligantını kullanarak, Al(III) iyonlarına karşı seçici PVC membran elektrot yapmışlardır [25].



Hesemann, P., ve arkadaşları (1R, 2R)-sikloheksandiamin ile sübtitüe benzaldehitten aromatik diimin bileşikleri sentezlemişler; çinko ve trifloroasetik asit kullanarak bu diimin bileşiklerinden trans-3,4-diaril-2,5-diazabisiklo[4.4.0]dekan bileşiğini elde etmişlerdir [26].

Choi, Y. K., ve arkadaşları 1,2-bis(naftilidenimino)etan, 1,3-bis(naftilidenimino)propan, 1,4-bis(naftilidenimino)bütan ve 1,5-bis(naftilidenimino)pentan ligantlarını ve bu ligantların Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin tiyonil klorürün karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesine olan katalitik etkilerini incelemişlerdir [27].

Aranha, P. E., ve arkadaşları sübtitüe salisilaldehit bileşiklerini kullanarak N,N'-bis(salisiliden)-etilendiamin ligantlarını sentezlemişler ve bunların Cr(III) komplekslerini elde etmişlerdir [28].

Yaftian, M. R., ve arkadaşları N_2O_2 tipinde ve dört dişli olan bis(2-hidroksipropiyofenone)-1,2-propandiimin ligantının Ni(II) kompleksini sentezleyerek, kristal yapısını X-ray ile incelemişlerdir. Ayrıca bu ligant Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarının sulu sodyum nitrat fazından, organik metilen klorür fazına ekstraksiyonunu sağlamaktadır [29].

Baysal, A., ve Buldağ, A., N_2O_2 tipinde ve dört dişli olan 2,2'-{1,2-fenilen-bis[(E)-metilidennitrilo]}dipiridin-3-ol ligantını ve bu ligantın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerini sentezlemişler; komplekslerin yapılarını IR, UV-Vis, LC-MS spektrumları, element analizi ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile aydınlatmışlardır [30].

Salomao, G. C., ve arkadaşları diimin yapısındaki salen ligantının Fe(III) ve Mn(III) metal komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişler; kompleksleri H_2O_2 ortamında, sikloheksanın sikloheksanole yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanmışlardır. Kompleksler %100 seçicilik ve iyi katalitik etki göstermektedir [31].

Ünver, H., ve arkadaşları N,N' -bis-(2-hidroksi-1-naftilmetiliden)-1-metil-1,2-diaminoetan- N,N',O,O' -Ni(II) kompleksini sentezlemişler ve bu kompleksin solvatokromik özelliğini DMSO, metanol, THF ve kloroform gibi çözücülerde UV-GB spektrofotometresi ile incelemişlerdir [32].

Chattopadhyay, S., ve arkadaşları N,N' -bis-(1-piridin-2-yl-etiliden)-propan -1,3-diamin ligantının, $[CuL(ClO_4)_2]$ yapısındaki oktahedral ve mononükleer Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleks sodyumazit, amonyumtiyosiyanat ve sodyumnitritin metanoldeki çözeltileri ile muamele edildiğinde, perklorat iyonu sırasıyla SCN^- , N_3^- ve NO_2^- iyonlarıyla yer değiştirir. Oluşan yeni komplekslerde koordinasyon sayısı beştir ve tüm komplekslerin yapıları X-ray kristalografisi ile aydınlatılmıştır [33].

Rodriguez-Douton, M.J., ve grubu manganez (II) ve manganez(III) klorür, asetat, asetilasetonat ve perklorat tuzlarını kullanarak, N,N'-(1,2-fenilen)-bis(3-hidroksisalisilidenimin) ligantının manganez(III) komplekslerini sentezlemişlerdir [34].

Ligantın yapısı X-ray, komplekslerin yapıları IR, H-NMR, LC-MS spektrumları, element analizi ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin redoks potansiyelleri siklik ve puls voltametri ile belirlenmiştir.

Ambroziak, K, ve arkadaşları süstitüe salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftilaldehit bileşiklerini kullanarak kiral ONNO tipi ligantlar sentezlemişlerdir. Birinci aşamada amino grubu içeren mono imin bileşiğini sentezlemişler, ikinci aşamada bu imin bileşiğinin aldehit ile kondenzasyonundan diimin ligantını elde etmişlerdir [35].

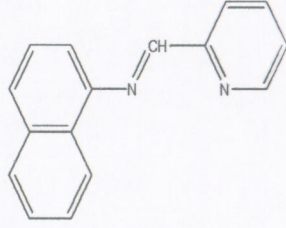
Hu, W., ve grubu süstitüe olarak crown-eter gruplarının bağlı olduğu diimin ligantlarını ve bu bileşiklerin Co(II) komplekslerini sentezlemişler; bu kompleksleri misel çözelti sisteminde bis(4-nitrofenil)fosfatın katalitik hidrolizinde enzim olarak kullanılmışlardır. Reaksiyon mekanizması UV-GB absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir [36].

Mandal, S., ve Mukherjee, R., 1,3-bis[(2-dimetilaminoetil)iminometil]benzen ligantının, $[Cu_2L_2][ClO_4]_2 \cdot H_2O$ yapısındaki binükleer Cu(I) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleksi önce azot atmosferinde MeCN ile muamele edip, sonra O_2 atmosferinde beklettiklerinde fenokso/hidroksoköprülü $[Cu_2(L-O)(OH)(ClO_3)_2] \cdot 1,5H_2O$ yapısındaki Cu(II) kompleksini elde etmişlerdir. Bu durum, aromatik halkadaki hidroksilasyonun bir sonucudur [37].

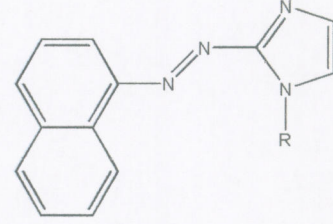
Correia, I., ve grubu $pyr_2en(N,N'$ -etenebis(piridoksiliminato)) ve $(SO_3-sal)_2en$ ligantlarını sentezlemişler; bu ligantların yapısındaki imin gruplarını $NaBH_4$ ile amin grubuna indirgeyerek $Rpyr_2en(N,N'$ -etlenebis(piridoksilaminato)) ve $R(SO_3-sal)_2en$ ligantlarını elde etmişlerdir. Bütün ligantlar ile Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin önemli özelliği suda çözünebilmeleridir. $Rpyr_2en$ ligantının Ni(II) ve Cu(II) metalleri ile kompleksleşmesini sulu ortamda pH- potansiyometri ve UV-GB spektrometri ile

çalışmışlar ve kompleks oluşum sabitlerini belirlemişlerdir. Ligant/metal oranının bütün Cu(II) komplekslerinde 1:1, bazik pH 'da ve aşırı ligant varlığında Ni(II) komplekslerinde 2:1 olduğunu belirlemişlerdir [38].

Das, D., ve grubunun sentezledikleri α/β -naftil-(2-piridilmetilen)amin bileşiği, (-N=C-C=N-) yapısında bir diimin ligantı olup şelat gibi davranır; 1-alkil-2-(naftil- α/β -azo)imidazol bileşiği ise bir azoimin ligantı olup tek dişlidir. Diimin ligantı sodyumazit varlığında [ZnL(N₃)₂] kompleksini oluşturur ve bu kompleks fotoaktif değildir [39].



α -naftil-(2-piridilmetilen)amin



R: metil,etil

1-alkil-2-(naftil- α -azo)imidazol

Correia, I., ve grubu diğer bir çalışmalarında süstitüe salisilaldehitin ve o-vanilin ile etilendiamin ile kondenzasyonundan sal₂en, (o-van)₂en, (SO₃-sal)₂en ligantlarını sentezlemişler; bu ligantları indirgeyerek Rsal₂en, R(o-van)₂en, R(SO₃-sal)₂en bileşiklerini elde etmişlerdir. Ligantların vanadyum(IV,V) komplekslerini sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir [40].

Hosseini, M., ve arkadaşları N,N'-orto-fenilen(salisilaldimin-asetilasetonimin) ve N,N'-orto-fenilen(salisilaldimin-2-hidroksi-1-naftaldimin) bileşiklerini sentezleyerek, 0,5 molarlık sülfürik asitli ortamda çeliğin korozyonunu önlemek için inhibitör olarak kullanmışlardır [41].

2.3. Tautomerlik

Atomların göreceli durumlarının değişmiş olduğu izomer yapılara tautomer denir. Tautomerler rezonans sınır formülleri olmayıp, enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve atomların uygun hareketleri ile birbirine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. Tautomerik değişme bir kimyasal tepkime gibi kabul edilebilir. Çünkü tautomeride her zaman bir σ bağı kopması ve oluşması vardır [42].

2.3.1. Valans tautomerisi: Bir molekülde atomlar arası uzaklıkların değişmesi şeklinde düşünülebilir. Bu değişme esnasında herhangi bir atomun molekülden ayrıldığı bir ara ürün mevcut değildir.



2.3.2. Proton tautomerisi: Moleküldeki bir atomdan bir proton ayrılır ve yine aynı molekülün başka bir atomuna bağlanır.

a) Keto –enol tautomerisi: Karbonil karbonuna bağlı olan α C-H bağındaki deprotonlanma ve karbonil oksijenindeki protonlanma ile oluşan izomerizasyona denir. Keto- enol tautomerisi verebilen bileşiklerde gerek keton gerekse enol hali bir proton kaybederek, tek bir enolat ara ürününü verebilir.

b) İmin –enanim tautomerisi: İminler, $>C=N$ bağına α konumunda komşu karbon atomuna bağlı proton içerdiğinden, enanim oluşturmak üzere tautomerleşebilirler. Enanim bileşiğinde başlangıçtaki karbonil karbonuna komşu α hidrojeni kaybedilmiştir. Enanimler: İkincil aminlerin aldehit veya ketonlarla oluşturdukları, $>C=C<$ atomuna bağlı amin grubu içeren bileşiklerdir.

Tautomerlik ile ilgili çeşitli veri tabanlarında 1997 yılından günümüze kadar yapılan araştırmada, 40000'den fazla çalışma bulunmuştur. Bu literatürlerden birkaçının özetleri aşağıda verilmiştir.

Ertan, N., ve Gürkan, P., para ve meta konumunda $-OC_2H_5$, $-CH_3$, $-Cl$, $-COOH$ ve $-NO_2$ süstitüentlerini taşıyan azopridon boyaları ve bunların Cu(II) komplekslerini sentezlemişler, boyaların göstermiş olduğu azo-hidrazon tautomerliğini incelemişlerdir [43].

Boyaların UV absorpsiyon maksimumları, çözücü polarlığı arttıkça yüksek dalgaboyuna kayma göstermiştir. Aynı etki hidrazon formuna ait maksimumda da gözlenmiştir.

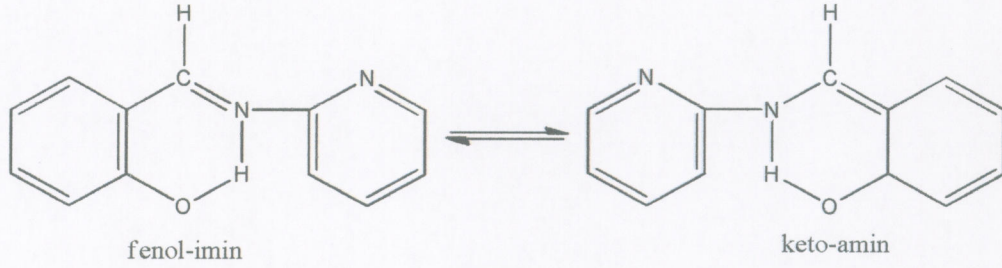
Özbey, S., ve arkadaşları monoazo yapısındaki 1-bütül-3-siyano-6-hidroksi-4-metil-5-(2-nitrotiyazolilazo)-2(1H)-pidon bileşiğinin göstermiş olduğu azo-hidrazon tautomerliğini X-ray kristalografisi ile incelemişlerdir [44].

Nazır, H., ve arkadaşları N-(2-piridil)-salisiliden ve N-(2-piridil)-2-okso-1-naftaliden-metilamin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Naftaldimin bileşiği polar ve apolar çözücülerde fenol-imin tautomerliği gösterirken, salisialdimin bileşiği göstermez. UV-GB spektroskopisi ile elde edilen bu sonuçları IR ve 1H -NMR verileri desteklemektedir [45].

Ünver, H., ve arkadaşları N-(3-piridil)-2-okso-1-naftaliden-metilamin bileşiğinin yapısını element analizi, IR, H-NMR ve X-ray ile aydınlatmışlar; fenol-imin keto-amin tautomerliğine çözücü polarlığının, asidik ve bazik ortamın etkilerini UV-GB spektroskopisi ile incelemişlerdir. Keto-amin tautomeri DMSO, etanol, kloform, benzen ve sikloheksanın bazik çözeltileri ile kloform ve benzenin asidik çözeltilerinde; fenol-imin tautomeri DMSO ve etanolün asidik çözeltilerinde daha baskındır [46].

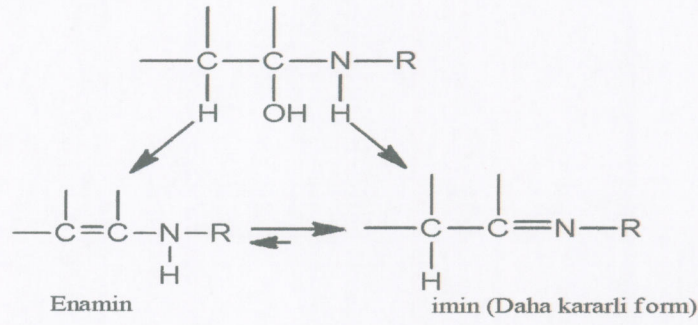
2.4.Schiff Bazlarında Tautomerizm

Schiff bazların tautomerizm özellikleri termokromik ve fotokromik karakteristiklerini ayırt etmekte önemli bir rol oynarlar. Schiff bazlarının bazıları keto-enol tautomerizm gibi proton transferinin söz konusu olduğu tautomerik özellik göstermektedir. Genellikle orto hidroksi grup içeren aldehytlerden oluşan bu tür bileşiklerde fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur. Schiff bazlarında enol-imin ve keto-amin tautomerizmi, bileşiklerin biyolojik aktiflik göstermeleri ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına sebep olur. Bu tür bileşiklerin tautomerik formlarına örnek Şekil 2.5 'de gösterilmektedir [47].



Şekil 2.5. o-Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapılar

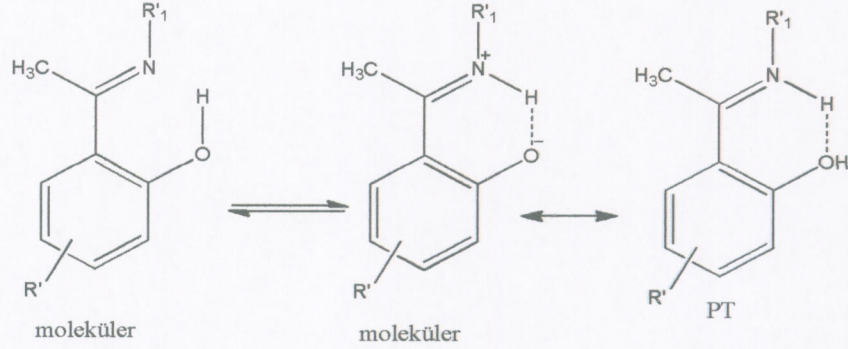
Ayrıca, 3- ve/veya 5-pozisyonlarında elektron çekici substitüentlerin varlığında ve keton o- hidroksiasetofenon tipi bileşikler olduğunda tautomerleşme görülmektedir. Schiff bazı olarak bilinen bazı imin bileşikleri Şekil 2.6' da gösterildiği gibi, imin-enamin tautomer dengesine sahiptirler. Karbonil bileşikleri α -hidrojeni taşıyorsa primer aminlerle reaksiyonunda ilk katılma ürünü bir imin olan, karbon-azot çift bağı içeren bileşik oluşturmak için dehidrasyona uğrarlar. Tercih edilen ürün enaminden ziyade imindir. Enamin, yalnızca azot atomunda hidrojen olmadığı zaman karardır ($R_2C=CR-NR_2$). Aksi takdirde, imin formu daha baskındır. Enamin başlangıçta oluşsa bile, hızlı bir şekilde daha kararlı imin formuna dönüşerek tautomerleşirler [48].



Şekil 2.6. İmin-enamin tautomerisi

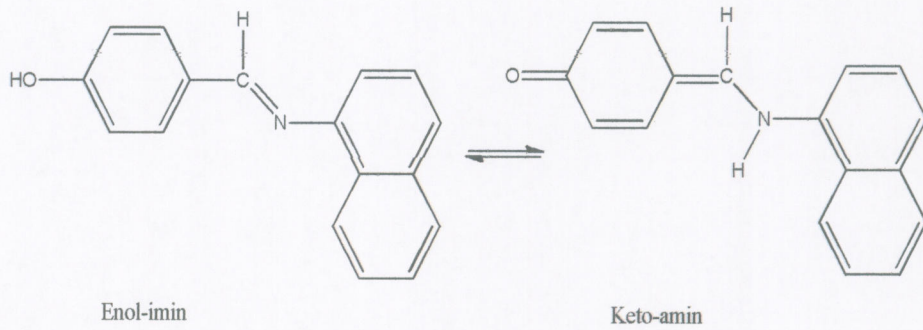
Orto konumunda -OH grubu bulunan Schiff bazları çözültide molekül içi hidrojen bağı oluşumuna bağlı olan polar ve apolar çözücülerde, keto-amin (O...H-N) ve enol-imin (O-H...N) arasında tautomerik dengenin varlığı görülmüştür. Katı halde, NMR çalışmalarına dayanan, keto-amin ve enol-imin her iki formda kristal halde gösterilmelerine rağmen, çözücü polaritelerine bağlı olan naftaldimin türevlerinde keto-amin formu baskın iken, salisilaldimin türevlerde enol-imin formunun baskın olduğu bulunmuştur. Bu tür bileşiklerde imino grubun imin azotu ve orto pozisyonunda -OH grubu arasında kısa hidrojen bağları bulunması ile açıklanmaktadır. Aynı zamanda bu bağlar kristal halde X-ray analiz yöntemi ile de belirlenmiştir. Bazı örneklerde fenol grubunda ki hidrojen, imin azotuna tamamıyla transfer edilmiştir. Diğer bir deyişle, enol-imin, keto-amin dengesinde üstün taraf keto-amin halidir. Bu tautomerik formların oluşumu Schiff bazlarının hidrojen bağı oluşturma yeteneklerine ve çözücü polaritesine bağlıdır. Bazı Schiff bazlarında, salisilaldiminler için, kristal halde OH-tautomerik formu baskın olması nedeniyle NH-form kararsız kılar. Ogawa tarafından ilk defa salisilaldimin bileşiklerinin NH-form yapısı belirlenmiştir. Daha sonraki NMR çalışmalarında salisilidenanilin Schiff bazları molekül içi hidrojen bağı oluşturarak düşük sıcaklıkta NH-formunun kararlı olduğunu bulmuşlardır. Schiff bazlarında çözücü polaritesi ve pH 'a bağlı olan tautomerik denge değişimi, salisiliden Schiff bazlarından ziyade, naftaliden Schiff bazlarında incelenmiştir. Büyük benzen halkası içeren 2-hidroksi-naftalidin türevleri keto-amin ve enol-imin dengesi her iki tautomerik formda bulunan salisilaldehit Schiff bazları ile karşılaştırılmıştır. Aromatik yapının rezonans ve delokalizasyon enerjisinden dolayı naftaldiimin Schiff bazlarının NH-formu popülasyonunun, salisilaldimin türevlerinden daha büyük olduğu beklenilmektedir [49].

Hansen ve Filarowski çalışmalarında, o-hidroksi açılaromatik Schiff bazlarının PT-formlarını NMR ve DFT hesaplamaları ile tanımlamışlardır. Sentezlenen bileşiklerin tautomer yapıları ^{13}C -NMR yöntemiyle döteryum izotop etkileri kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 2.7' de gösterildiği gibi, elektronik faktörler kadar sterik faktörleri de değişken olan bu tür bileşiklerin proton transfer ölçüsü değerlendirilmiştir [50].



Şekil 2.7. Tautomerik ve PT-formunun rezonans formları

Yıldız ve arkadaşları bir seri antimikrobiyal aktiviteleri gösteren Schiff bazlarını sentezlemişler daha sonra da bu bileşiklerin çözelti ve katı halde tautomerik dengelerini ve hidrojen bağı özelliklerini IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve X-ray kristalografik teknikler kullanarak incelemişlerdir [51] (Şekil 2.8).



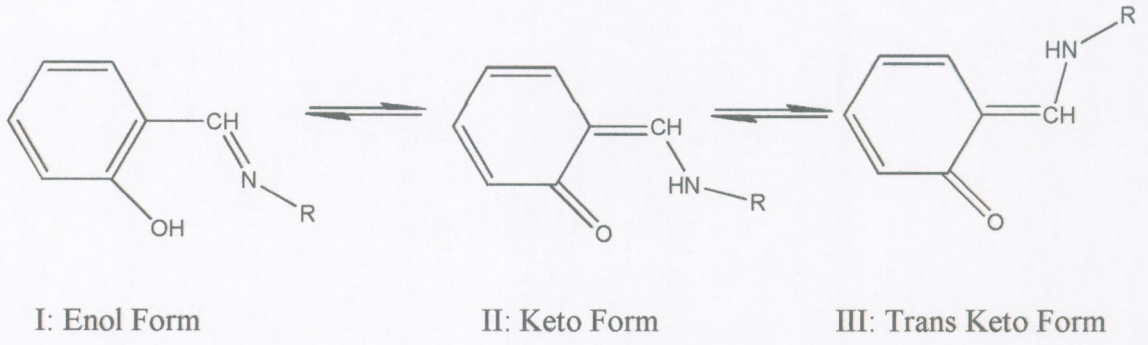
Şekil 2.8. Enol-imin ve keto-amin tautomerik dengesi

Schiff bazlarında tautomer yapıları belirlemede kütle spektrometre yöntemi de kullanılmaktadır.

Nedeltsheva ve arkadaşları bazı aromatik Schiff bazlarını GC/MS yöntemi ile gaz fazında keto-amin ve enol-imin tautomerik denge yapılarını araştırmışlardır.

2.5.Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Katı hal çalışmalarında Schiff bazı bileşiklerinin aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun varlığı hem termokromik (ısıyla renk değiştirme) hemde fotokromik (ışıkla renk değiştirme) etkilerin temel şartı olarak kabul edilebilir. o-Hidroksi Schiff bazlarının büyük bir bölümü ışık ve ısı etkisiyle proton transferi meydana getirirler. Bu özellikleri onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir. Termokromik türler cis-keto form ile meydana gelirken fotokromik türler transketo formla oluşmaktadır. Cis-trans dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün değilken fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanmaktadır. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3,5 Å olması gerektiği bildirilmiştir. Bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlamaktadır. Değerin 3,5 Å'dan daha düşük olması moleküler dönmeyi engellediğinden molekülün fotokromizm göstermesine engel olmaktadır [52]. Kristal formda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergiler; I: Enol formu; düşük sıcaklarda kararlı, II: Keto formu; Yüksek sıcaklıklarda kararlı, III: Trans keto formu; düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapı



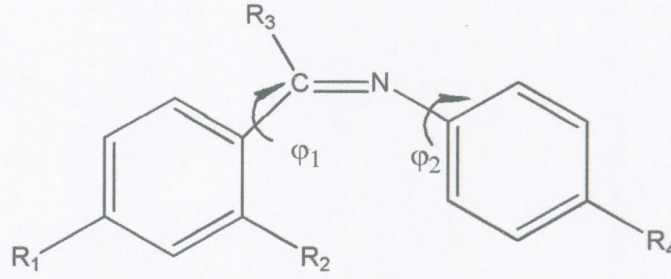
2.6. UV-Visible Spektroskopisi ile Tautomerizmin İncelenmesi

Bazı 2-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik özellikleri çözelti halde UV-Visible spektroskopi yöntemiyle polar ve apolar çözücülerde çalışılmıştır. Spektrumlarda görülen absorpsiyon bandlarına göre molekülün keto-amin veya enol-imin hangi tautomer yapıda bulunduğu belirlenmektedir. Bu tür bileşiklerin spektrumlarında görülen 400 nm den daha büyük yeni bir band bazı çözücülerde asidik ortamda ve polar çözücülerde elde edilmiştir, ama bu band bazı apolar çözücülerde elde edilememiştir. 2-hidroksibenzaldehitin anilin ve türevlerinden elde edilen bileşiklerin, polar ve apolar çözücülerde UV-Vis. Spektrumları alındığında 400 nm üstünde hiçbir zaman bir band gözlenmemektedir. Ancak asidik ortamda 400 nm üstünde bir band gözlenebilmiş ve gözlenen bu bandın enol-imin keto-amin tautomerizm dengesinden kaynaklandığı bildirilmiştir [53].

Koll çalışmasında, keto yapıda Schiff bazlarının zwitter iyonik yapıdan daha az olduğunu göstermiştir. Schiff bazlarda çözücü polaritesinin artması ile UV-Vis spektrumunda bazı değişiklikler elde edilmiştir. Proton transfer formları uzun dalga absorpsiyon bandlarını ortaya çıkartmaktadır. Bu durumda güçlü asit ve baz çözeltilerinde uzun dalga absorpsiyonu görülmektedir. Ayrıca değişen pH aralığında sulu çözeltilerde Schiff bazlarının uzun-dalga absorpsiyonu gösterdiği görülmüştür. [54].

2.7. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarının enerjisel olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan (nonplanar) konformasyondur. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi N-Ar süstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile φ_2 açısı ile döndürülmüş iken aldehit, azometin grubu ile aynı konumdadır ($\varphi_1=0^\circ$). Bu konformasyon, kuantum mekaniği hesaplamaları ile doğrulanmıştır.



Şekil 2.9 Schiff bazlarının konformasyonu

Schiff bazlarının düzlemsel olmayan (nonplanar) yapıları, sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin, amin tarafındaki R_4 grubu (Şekil2.5) elektron çekici bir grup ise φ_2 açısı büyümekte, elektron verici bir grup ise φ_2 açısı küçülmektedir. o-Hidroksi süstitüe olan Schiff bazlarında OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki yapmaktadır. Örneğin, N-fenilbenzaldimin de (R_2 : H) φ_2 açısı 55.2° iken, N-fenilsalisilaldiminde (R_2 :OH) bu açı 49° olarak bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir. N-Fenil-2-hidroksi-1-naftaldiminin açısı kristal halinde 41.3° iken, dioksan çözeltisinde 48° olarak ölçülmüştür [55].

2.8.Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto konumunda -OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tür molekül içi hidrojen bağı vardır;

[O-H . . . N(enol form) veya O . . .H-N (keto form)] tipi molekül içi hidrojen bağı yaparlar.

Hidrojen bağının tipi;

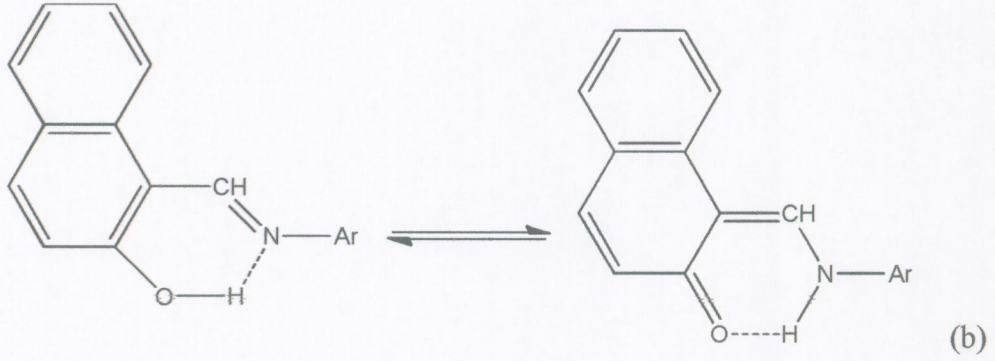
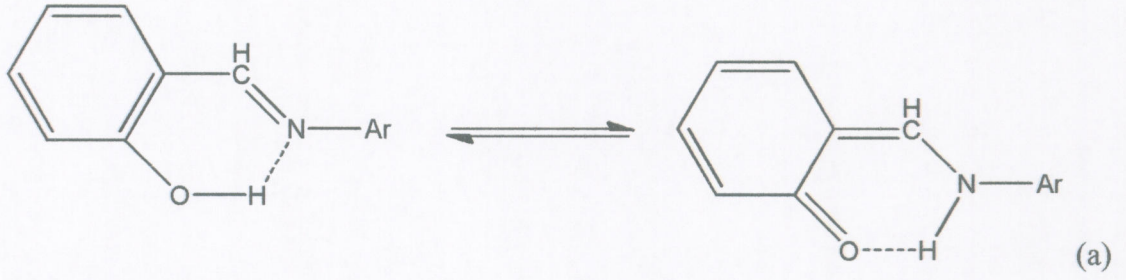
i) İmin azot atomuna bağlı süstitüentlere bağlı değildir.

ii)Molekülün stereokimyasına bağlı değildir.

iii)Aldehitin türüne bağlıdır.

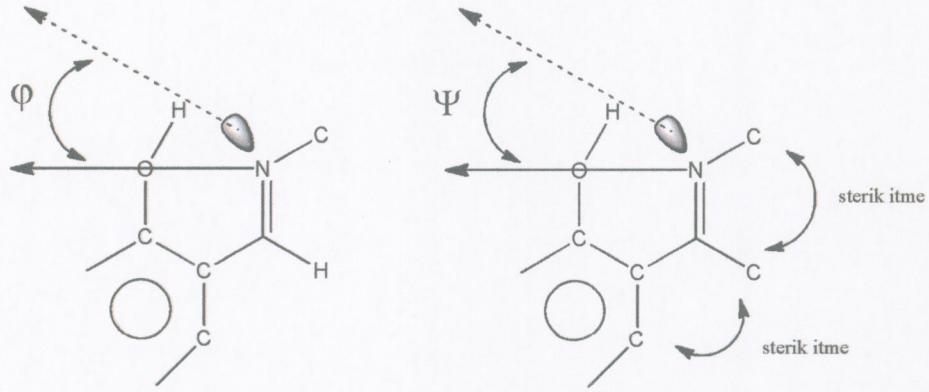
Fenol –imin keto amin tautomerliği gösterirler. Tautomerlik dengesi çözücü polarlığına ve ortamın asitliğine bağlıdır. Polar çözücülerde genellikle salisilaldimin bileşikleri fenol-imin tautomeri halinde bulunurken; keto-amin tautomerin ve fenol- imin tautomerin baskın olduğu naftaldimin bileşikleri bilinmektedir.

Salisilaldimin (a) ve naftaldimin bileşiklerinde (b) fenol- imin keto-amin tautomerlik dengesi aşağıdaki gibidir;



Hidrojen bağının varlığı IR, $^1\text{H-NMR}$ gibi spektroskopik yöntemler ile de bulunmuştur. Örneğin IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300-3300\text{cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir. Yapılan araştırmalara göre azometin grubu üzerinde yer alan alkil veya aril gruplarının sterik olarak birbirlerini itmesi moleküldeki hidrojen bağının kuvvetlenmesine neden olmaktadır. Bu durum, sterik itme sonucu

moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artması ile daha uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkan tanınmasının bir sonucudur [56].



Şekil 2.10 Sterik itme sonucu O...N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi

Molekül içi hidrojen bağı ile ilgili literatür özetleri aşağıda verilmiştir.

Popovic, Z., ve arkadaşları simetrik diimin yapısındaki N,N'-bis(1-naftaldimin)-o-fenilendiamin kloroform (1/1) bileşiğinin (a), molekül içi (O-H...N) ve (O...H-N) tipi hidrojen bağı yaptığını X-ray kristalografisi ile belirlemişlerdir. Moleküldeki iki imin bağından sadece bir tanesi fenol-imin keto-amin tautomerliği göstermektedir [57].

Golubev, N. S., ve arkadaşları 3-karboksi-5-metil-salisilidenanilin bileşiğinin ne tür molekül içi hidrojen bağı (O-H...N), (O⁻...H-N⁺) yaptığını ve dötero- kloroformda hangi tautomerik formun baskın olduğunu belirlemek için ¹H ve ¹³C-NMR tekniklerini kullanmışlardır [58].

Mandal, A., ve arkadaşları 2-(N-benzil- α -iminoetil)naftol bileşiklerindeki molekül içi proton transfer reaksiyonunu, absorpsiyon ve flüoresans spektroskopileri ile oda sıcaklığında ve 77 K'de incelemişler; suda ve etanolde nötral, asidik ve bazik ortamda çalışmışlardır [59].

Mukhopadhyay, M., ve arkadaşları salisiliden-3,4,7-metilamin bileşiğindeki molekül içi proton transfer reaksiyonnu bazı polar protik ve aprotik çözücülerde, oda sıcaklığında ve 77 K'de absorpsiyon, emisyon ve flüoresans spektroskopileri ile çalışmışlardır [60].

Yıldız, M., ve arkadaşları N-[2-hidroksi-1-naftiliden]-2,5-dikloroanilin bileşiğindeki enol-keto tautomerliğini polar ve apolar çözücülerde, asidik ve bazik ortamda UV-GB spektroskopisi ile çalışmışlardır. Bileşiğin yapısını X-ray ile incelediklerinde, (N...H-O) tipi güçlü hidrojen bağı içerdiğini belirlemişlerdir [61].

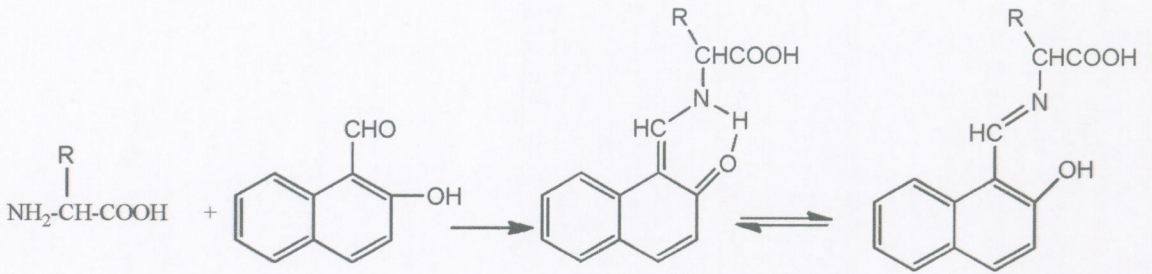
Dominiak, P. M., ve arkadaşları 2-hidroksi-5-metil-isoftalaldehit, 3,5-dinitro-N-salisiliden-etilamin ve 3-nitro-N-salisiliden-sikloheksilamin bileşiklerinde ne tür molekül içi hidrojen bağının olduğunu X-ray kristalografisi ile belirlemişlerdir [62].

Özek, A., ve arkadaşları 1-[(4-nitrofenilamino)metilen]-naftalen-2(1H)-on bileşiğinin yapısını X-ray ile incelemişler ve bileşiğin katı halde keto-amin formda olduğunu (N-H...O) tipi hidrojen bağı içerdiğini belirlemişlerdir [63].

2.9. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi

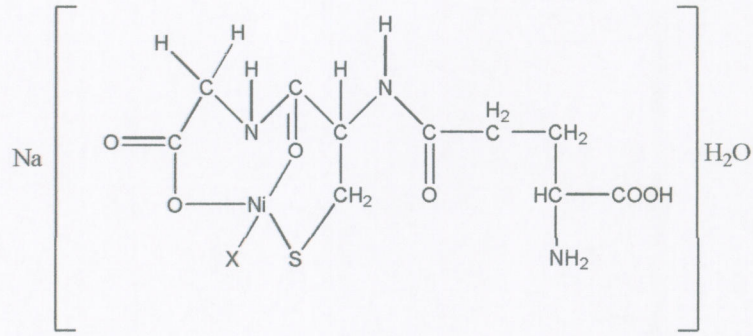
Schiff Bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır. Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilirler (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca gungisid (mantar öldürücü) ve insektisit (böcek öldürücü) ilaçların bileşiminde de bulunabilirler. Schiff

bazıları birçok önemli bileşiğin (arendiazonyum nitratları, Narilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler, β -laktamlar, vb.) hazırlanmasında ara üründür. Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler. Böylece daha komplike aminler elde edilebilir. Salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık tabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bildirilmiştir. Amino asitlerden elde edilen pek çok Schiff bazının Sn kompleksinin antitümör ve antibakteriyel aktivite gösterdiği bildirilmiştir [64]. Fotosentezde fotosistem (II) enziminde mevcut olduğu bilinen manganın yeri ve koordinasyonun belirlenmesiyle ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Canlılar için hayati öneme sahip olan suyun oksijene yükseltgenmesinde bu enzimdeki mangan-cluster çok önemli rol oynamaktadır. Bugüne kadar mangan-cluster 'in fotosistem (II) enziminde D1 ve D2 polipeptitlerine bağlı olduğu bulunmuştur. Ancak dört Mn 'dan oluşan bu mangan-cluster' in D1 ve D2 polipeptidlerinde hangi amino asitlerin fonksiyonel grubuna bağlı olduğu ve koordinasyonununda nasıl olduğuna dair kesin sonuca gidilememiştir. Diğer taraftan özellikle inorganik kimyacılar aynı fonksiyona sahip olabilecek ve mangan(III) içeren çok değişik kompleksler sentezleyerek yapılarını aydınlatmaya çalışmakta ve aynı fonksiyonu gösterip göstermediğini araştırmaktadırlar.



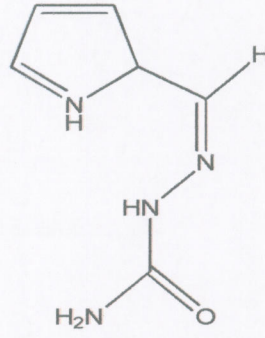
Şekil 2.11 2-hidroksi-1-naftaldehit ile çeşitli aminoasitlerin tepkimesinden oluşan schiff bazı

Nikel bileşikleri insan karsinojenleridir. Hücre içi Ni(II) neoplastik transformasyondan sorumludur. Bu sebeple nikel karsinogenezinde pek çok birbirinden ayrı içerik geliştirilmiştir. Bunların içinde oksidatif içerik; Nikel(II) komplekslerinin canlıdaki DNA katalizi redoks reaksiyonlarında oluşumunu amaçlamış olup bunların ürünleri DNA'yı oksitlemektedir. Sırayla, DNA'nın oksidatif hasarında oluşan bazı ürünler neoplastik transformasyonu sağlayabilecek mutasyonları indüklemektedir. Böyle ürünler modifiye edilmiş bazıları, karbon merkezli radikallerin bazı addüktlerini, DNA'nın fosfo-şeker karakterindeki tekli ve çiftli parçalanmaları içermektedir. Alternatif mekanizmalarda DNA onarma enzimlerinin hibisyonunu veya kromatin kondenzasyonunun ve spesifik gen ekspresyonunun değişimini açıklamaktadır [65].



Şekil 2.12 Na[Ni(L)(X)]H₂O kompleksi için önerilen yapı

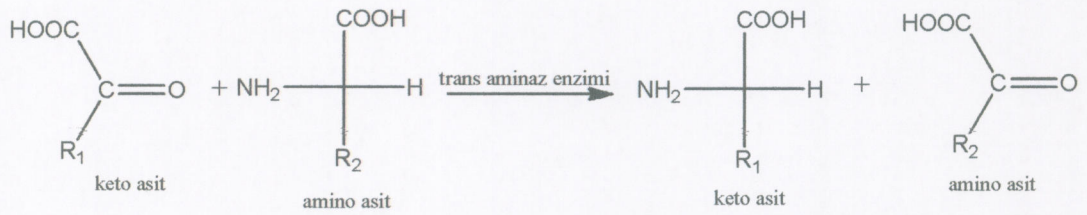
Tiosemi karbazonlar ve bunların bileşikleri; farmakolojik aktivitelerinden dolayı dikkat çekmektedirler. Tiosemi karbazonlar; genelde sülfür ve hidrazin nitrojen atomuna bağlanarak geçiş metali iyonlarıyla kısaçaplayıcı bağ gibi hareket ederler. Metal kompleksleri; serbest tiosemi karbazonlar ve semi karbazonlarla kıyaslandığında daha büyük bir aktivite göstermektedirler. Antikanser, fungusit, antibakteriyel, antiviral, anti-fugal, anti HIV, anti tümör ve diğer biyolojik aktiviteler gibi sayısız uygulamaları vardır [66].



Şekil 2.13 Pirok-2-karboksialdehitten sentezlenmiş semikarbazon türevi

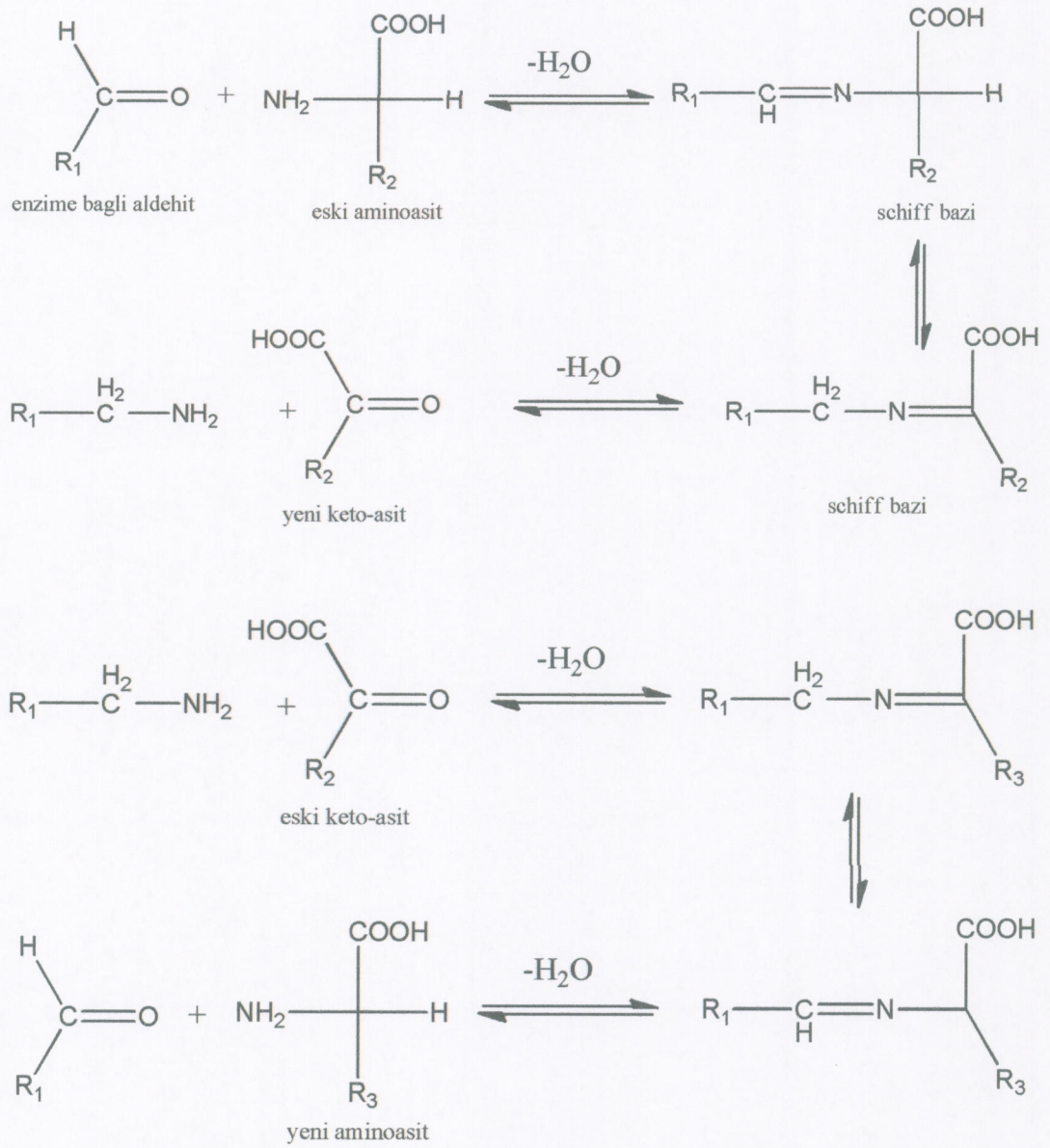
Örneğin aromatik halkada bir veya daha fazla halojen atomları olan salisilaldehit türevlerinin Schiff bazları antifungal ve antibakteriyel aktiflikler göstermektedirler.

Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. α -Amino asitlerin ($RCH(NH_2)COOH$) biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda amino asit içermemesi halinde organizma ihtiyaç fazlası bir amino asidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu amino aside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası amino asidin amino grubu bir keto-aside taşınır.



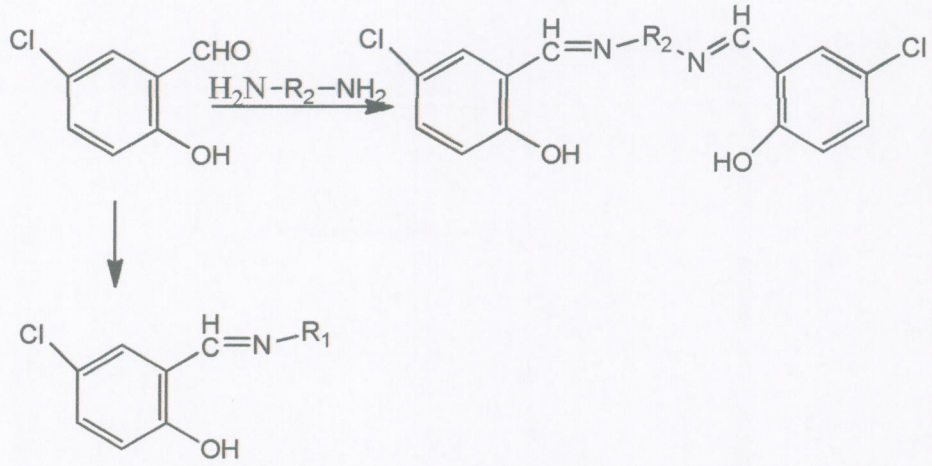
Şekil 2.14. Transaminasyon tepkimesi

Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi Schiff baz ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülür.



Şekil 2.15 Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri oluşumu

Shi ve arkadaşları, 5-kloro-salisilaldehitten bir seri Schiff bazları sentezlemişler ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir [67].



Şekil 2.16 5-kloro salisilaldehitten sentezlenen Schiff bazları

Bu incelemeler sonucunda 5-kloro-salisilaldehitten türevli Schiff bazlarının potansiyel, antimikrobiyal özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Genellikle Schiff bazı türevlerinin antimikrobiyal aktifliğinin artması yapıda bulunan hidrofilik ve aromatikliğe bağlı olduğu görülmüştür. Hetero atomlar bileşiklerin aktifliklerinin artmasında önemli bir role sahiptir [68].

Gaballa, A. S., ve arkadaşları salisilaldehit ve 2-furaldehitin orto ve para- fenilendiamin ile kondenzasyonundan Schiff bazları elde etmişler ve bunların $[Pt(L)(H_2O)_2]Cl_2 \cdot nH_2O$ formülünde komplekslerini sentezlemişler; hem serbest ligantların hem de komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir [69].

Boghaei, D. M., ve arkadaşları N,N'-bis (3-hidroksisalisiliden) etilendiamin ligantının Cu(II) kompleksini sentezlemişler ve bu kompleksin hyvan serum albümini ile olan etkileşimini fizyolojik pH da ($pH = 7$) ve oda sıcaklığında siklik voltametri (CV) ve difaransiyel puls voltametri (DPV) kullanarak incelemişlerdir [70].

Zhong, X., ve grubu (2E,2'E)-2,2'-(bütan-2,3-diyliden)bis(hidrazinkarbotiyoamit) ligantının mononükleer ve oktahedral Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve Zn(II) komplekslerinin yapısını X-ray ile aydınlatmışlardır. Ligandın ve komplekslerin antitümör aktivitelerini incelediklerinde

tüm bileşiklerin aktif olduğunu, ancak Cu(II) kompleksinin daha etkili olduğunu belirlemişlerdir [71].

Silvestri, A., ve grubu 5-trietilamonyummetilsalisiliden-ortofenilendiimin ligandının Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin hayvan timüs DNA'sı ile olan etkileşimlerini UV-Vis absorpsiyon, flouresans spektrumları ve dönüşümlü dikroizm voltametrisi ile incelemişler, Cu(II) kompleksinin Zn(II) kompleksinden 10 kat daha fazla tkileştiğini belirlemişlerdir [72].

3.TEORİK BİLGİLER

3.1.Molekül Modelleme

Moleküler modelleme; bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarda hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküller modellemenin fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayi ve malzeme bilimi gibi geniş bir uygulama alanı vardır [73].

3.2.Hartree-Fock (HF)

Moleküler bir sistem için Schrödinger denklemi $H\Psi = E\Psi$ olarak verilir. Bu sistem için hamiltoniyen operatörü aşağıdaki şekilde yazılır.

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha^2 + e^2 \left[\sum_{\alpha < \beta}^N \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i < j}^n \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_\alpha^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right] \quad \text{Eş 3.1}$$

Born Oppenheimer yaklaşımı elektrondan çok ağır olan çekirdeklerin, bağıl olarak daha yavaş hareket ettiği için sabit kabul edilebileceğini ve elektronların çekirdek etrafında hareket ettiğini varsayar. Böylece, çok elektronlu sistemin toplam dalga fonksiyonu Ψ , çekirdek ve elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazıla bilinir.

$$\Psi = \Psi_\phi \Psi_e \quad \text{Eş 3.2}$$

Born-Oppenheimer yaklaşımından gidilen metotlarda amaç elektronik Schrödinger denklemini çözmektir (çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir).

Schrödinger denklemi,

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{Eş.3.3.}$$

şeklinde yazılır.

Eş 3.1 ile verilen hamiltoniyen ifadesi Born-Oppenheimer yaklaşımı yapıldığında ayrı ayrı H_0 , H_1 ve H_2 operatörleri olarak yazılır.

$$H_0 = e^2 \sum_{\alpha \neq \beta} \sum \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad \text{Eş.3.4.}$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \right) = \sum_{i=1}^n h_1(i) \quad \text{Eş.3.5.}$$

$$H_2 = \sum_{i \neq j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Eş.3.6.}$$

Buradaki problem H_2 teriminin değişkenlerine ayıramamasıdır. Bunun giderilmesi için Hartree bağımsız parçacık modelini öne sürmüştür. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin potansiyel alanı ve diğer elektronlardan kaynaklanan ortalama bir potansiyel etkisinde hareket eder.

$$\sum_{i \neq j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \sum_i^n V_1^{et}(i) \quad \text{Eş 3.5}$$

Böylece, çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır ve çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak verir.

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, n) \rightarrow \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad \text{Eş 3.6}$$

Buna Hartree çarpımı denilir.

Hartree toplam dalga fonksiyonu elektron koordinatlarına göre anti simetrik değildir. Bu Pauli dışarlama ilkesi ile çelişir. Bunun düzeltilmesi Fock ve Slater tarafından sistemin dalga fonksiyonu bir determinant (Eş. 3.7) şeklinde yazılarak yapılmıştır.

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N) \\ \phi_1(r_2)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_2) \\ \dots \\ \phi_1(r_N)\phi_2(r_N)\dots\phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{Eş 3.7}$$

Anti simetrik dalga fonksiyonlarına göre etkin potansiyel Ek. 3.8 ile verilmiştir.

$$V_1^{et}(i) = \sum_{j=1}^n \int \phi_j(j) \frac{e^2}{r_{ij}} (1 - P_{ij}) \phi(j) dT_i = \sum_{j=1}^n \langle \phi_j(j) | (1 - P_{ij}) \phi_j(j) \rangle \quad \text{Eş 3.8}$$

Burada, P_{ij} elektronların koordinatlarını değiştiren operatör;

$$P_{ij} [\phi_i(1)\phi_j(2)] = \phi_i(2)\phi_j(1) \quad \text{Eş 3.9}$$

Çok elektronlu sistemlerde enerjinin beklenen değeri Eş. 3.10 ile verilmiştir.

$$E = \langle \phi | H \phi \rangle = \langle \phi | H_0 \phi \rangle + \left\langle \phi \left| \sum_{i=1}^n h_1(i) \phi \right. \right\rangle + \left\langle \phi \left| \sum_{i < j}^n \sum_{i < j}^n h_2(ij) \phi \right. \right\rangle \quad \text{Eş 3.10}$$

Φ Sistemin Slater determinantı dalga fonksiyonudur. Determinant tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımının lineer kombinasyonudur. Buna göre enerjinin beklenen değeri Eş 3.11 ile verilir.

$$\begin{aligned}
E &= E_0 + \sum_{i=1}^n \langle \phi_i(i) h_1(i) \phi_i(i) \rangle + \sum_{i < j}^n \sum_{j=1}^n \langle \phi_i(i) \phi_j(j) h_2(ij) \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle \\
&\quad - \langle \phi_i(i) \phi_j(j) h_2(ij) \phi_i(j) \phi_j(i) \rangle \\
&= E_0 + \sum_{i=1}^n \langle \phi_i(i) h_1(i) \phi_i(i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | h_2(ij) (1 - P_{ij}) \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle
\end{aligned}
\tag{Eş 3.11}$$

Eş. 3.11 'de çift katlı toplam ifadesindeki ilk terim Coulomb etkileşimini ve ikinci terim değiş tokuş etkileşimini gösterir. Sistemin taban durum enerjisine karşılık gelen dalga fonksiyonu varyasyon prensibinden, dalga fonksiyonunun ortanormal olması Lagrange çarpımı yardımı ile yapılır. Bu işlemlerden sonra Hartree-Fock (HF) eşitliği;

$$F(i)\phi = \sum_j \varepsilon_{ij} \phi_j$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

şeklinde yazılır. Burada n elektronların ve Fock operatörlerinin (F) sayısıdır.

Bu ifadenin matris gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$F\phi = \varepsilon\phi = \begin{pmatrix} \phi_1 & \phi_2 & \dots & \phi_n \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \dots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \dots & \dots & \varepsilon_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{n1} & \dots & \dots & \varepsilon_{nn} \end{bmatrix}
\tag{Eş 3.13}$$

3.3. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

Atomik ve molekül sistemlerin dipol momentleri, nötr bir atom için atomu oluşturan pozitif ve negatif yüklerin çekim merkezleri üst üste gelerek atomik dipol moment sıfır olur, molekül sistemlerde ise elektronların ve çekirdeklerin molekül içinde dağılımına göre iki sınıfa ayrılabilir. Bunlardan apolar moleküllerde negatif ve pozitif yük dağılımları tam simetrik olursa her iki cins yükün çekim merkezleri üst üste gelir

ve dipol moment sıfır olur ve polar moleküllerde negatif ve pozitif yüklerin çekim merkezleri birbirine nazaran kaymış olurlar, böylece molekül sürekli dipol momente sahip olur. Yani moleküler dipol moment moleküllerin asimetrikliğinin bir ölçüsüdür. Moleküler sistemlere bir dış elektrik alan uygulandığı zaman moleküldeki yük dağılımı bozulduğu gibi, sürekli dipol moment belirli doğrultuda yönelebilir [74].

3.4. Molekül Geometrisi ve Optimizasyonu

Molekülün geometrisinden; moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve molekülün uzay yapısı anlaşılmaktadır. Molekülün minimum enerjisine karşılık gelen, moleküldeki atomların uzay yerleşimlerini bulmaya geometrik optimizasyon denir. Bunun genel için program algoritması;

i) Moleküldeki atomların başlangıç koordinatları verilir.

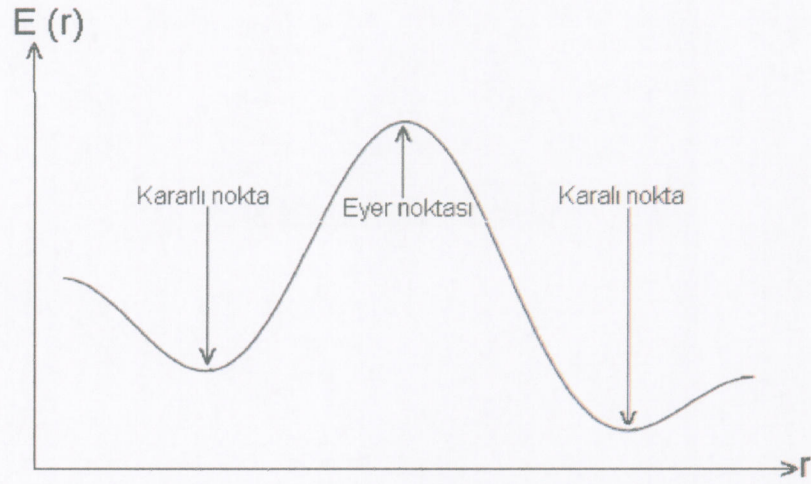
ii) Molekülün enerjisi

iii) Moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet hesaplanır.

iv) Eğer moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet sıfır ise geometrik optimizasyon tamamlanır.

v) Moleküldeki atomların uzay yerleşkesi, üzerlerine etki eden kuvveti azaltacak şekilde değiştirilir [75].

Bir molekülün yapısındaki değişikliklere karşı sistemin enerjisinin değişim grafiği potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak bilinir. PES de Şekil 2.10'da görüldüğü gibi birden fazla maksimum, minimum veya eyer noktaları olabilir. Bu noktalara karşılık gelen yapılar kararlı yapılar olarak bilinir. Bu kararlı noktalar enerjinin birinci ve ikinci türevi ile belirlenir. Bu noktalarda enerjinin birinci türevi sıfırdır. Eğer ikinci türevlerin tamamı pozitif ise o nokta yerel minimum, tamamı negatif ise yerel maksimum sadece bir tanesi negatif ise eyer noktası denir [76].



Şekil:2.17 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

3.5. Gauss view

Gauss View bir grafik ara yüzdür. Gauss View hesaplamaları yapılacak olan molekülün giriş dosyasını oluşturur. Molekülün hesaplamalarının yapılması için gaussian'a gönderir ve çıkış verilerini grafiksel olarak verir. Moleküler orbitallerin şeklini, elektron yoğunluk yüzeylerini, elektrostatik potansiyel yüzeylerini ve titreşim frekanslarına karşı gelen infrared spektrumlarını verir [77].

Gaussian kullanıcılarına üç fayda sağlar.

1)Molekülü görselleştirir büyük molekülleri bile hızlı bir şekilde tasarlar, küçük mouse hareketiyle; döndürme, çevirme ve yaklaştırma hareketi yapılır.

2)Gauss View, Gaussian hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır. Optimizasyonlar, yapı geçişi hesaplamaları, periyodik sınır hesaplamaları ve daha başka ileri metotların kompleks imput dosyalarını hazırlar.

3)Gauss View grafik tekniklerinin birçok çeşidini kullanan Gaussian sonuçlarının gözden geçirilmesini sağlar (IR, Raman, NMR ve diğer spektrumlar, elektrostatik potansiyel enerjisi, atomik yükler, vb...)

3.6. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Hohenberg ve Kohn teoremi, bir molekülün taban durum elektronik enerjisini sistemin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunun (ρ) fonksiyonu cinsinden ifade eder. Bu da yoğunluk fonksiyonu teorisinin (DFT) temelini oluşturur. Burada bir molekül, çevresini elektron bulutu saran sabitleştirilmiş çekirdek kümesi olarak düşünülür. Elektron bulutu bu modelin esasıdır. Yani çekirdekler sanki elektron gazına gömülmüş gibi dikkate alınır. Çekirdeğin elektron bulutu üzerine etkisi bir dış potansiyel olarak bilinir [78]. Enerjinin beklenen değeri, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak Eş. 3.14 ile verilir.

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \psi[\rho] H \psi[\rho] \rangle \\
 &= \langle \psi[\rho] T \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] V_{ee} \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] V_{ne} \psi[\rho] \rangle \\
 &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]
 \end{aligned}
 \tag{Eş. 3.14}$$

Eş. 3.14' de dış potansiyelin enerji katkısı V_{ne} elektron yoğunluğu kullanılarak ifade edilebilir (Eş. 3.15-Eş. 3.16).

$$V_{ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Ze^2}{r_{i\alpha}} = \sum_{i=1}^n v(r_i)
 \tag{Eş.3.15}$$

$$V_{ne}[\rho] = \int \psi^*(1, \dots, n) \psi(1, \dots, n) \sum_i v(r_i) dr_1, \dots, dr_n = \int \rho(r) v(r) dr
 \tag{Eş.3.16}$$

Burada bütün elektronlar aynı dış potansiyel $V(r)$ etkisindedir. Toplam elektronik enerji fonksiyonu Eş. 3.17 ile verilir.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr
 \tag{Eş.3.17}$$

3.7. HOMO - LUMO Enerjileri

HOMO – LUMO enerjilerine bakarak molekülleri reaktivitelerine göre şöyle genelleştirebiliriz:

HOMO – LUMO aralığı geniş olan ($> 1.5\beta$) moleküller kendi kendileri ile reaksiyon vermezler. Mesela dimerleşme, polimerleşmesi, vs gerçekleşmez. Eğer HOMO enerjisi çok düşükse ($< \alpha + \beta$), bu molekül Lewis asitleri ile reaksiyona girmez. (Lewis asitinin LUMO'sunun enerjisine yakın olabilmesi için kendi HOMO'su yüksek enerjili olmalı.) Eğer LUMO'nun enerjisi çok yüksekse ($> \alpha - \beta$) bu moleküller, Lewis bazları ile reaksiyona girmez. Burada Lewis asit ve Lewis baz terimlerini çok genel anlamda elektron açısından eksik ve elektron fazlalığı olan maddeler için kullanılmaktadır [79].

Bu genelleştirmenin altında molekülleri daha alt sınıflara ayırabiliriz. Bu sınıflandırma 4 ana kategoride yapılabilir:

3.7.1.Yüksek LUMO – Düşük HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)

Termodinamik açıdan kararlı dayanıklı, kimyasal açıdan inert, örneğin doymuş hidrokarbonlar, florokarbonlar ve bazen de eterler bu sınıfa girer.

3.7.2.Düşük LUMO – Düşük HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)

Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı, kimyasal olarak Lewis asidi gibi davranırlar (yani elektrofil özellik taşırlar) LUMO ne kadar düşükse reaktivlik o kadar artar. (Boş MO'nun enerjisi düşük olduğu için elektron fazlalığı olan başka bir molekül HOMO elektronlarını bu LUMO'ya kolayca aktarabilir) Örneğin LUMO enerjileri $E = \alpha$ 'ya yakın olan karbokasyonlar en kuvvetli asitliğe ve elektrofil özelliğe sahiptirler. Onları boranlar (boranes) ve bazı metal katyonlar izler [80].

3.7.3.Yüksek LUMO – Yüksek HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)

Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı, kimyasal olarak Lewis bazı olarak davranırlar (yani nükleofil özellik taşırlar) HOMO ne kadar yüksekse reaktivlik o kadar artar. (HOMO'sundaki elektronları reaksiyona girdiği diğer maddenin LUMO'suna aktaracağından HOMO'su yüksek olursa diğer maddenin LUMO'suna yakın olacağından elektronlarını kolayca verebilir. Örneğin HOMO enerjileri $E = \alpha'$ 'ya yakın olan karbanyonlar en kuvvetli bazlardır ve nükleofil özelliğe sahiptirler. Bunları NH_2^- ve $-\text{RO}^-$ (alkoksit) grupları izler. Nötr azot içeren bileşikler (aminler, heteroaromatikler) ve oksijen bazları (su, alkoller, eterler, karboniller) yalnızca çok kuvvetli Lewis asitleri ile reaksiyona baz olarak davranırlar [81].

3.7.4.Düşük LUMO – Yüksek HOMO (dar HOMO – LUMO aralığı)

Termodinamik açıdan kararlı olabilirler, kimyasal olarak kendi kendilerine reaksiyona girerler (self-reactive), dimerleşme, polimerleşme vs. Kimyasal olarak ayrıca amfoterik özellik taşırlar. Yani hem Lewis asitleri hem de bazları ile reaksiyon verirler. Örneğin polienler bu grubun çoğunu oluştururlar [82].

3.7.5.Doğrusal Olmayan (Nonlinear) Optik (NLO) Özellikler

Moleküllerin optik özellikler polarizabilite ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarizabilitesi, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizabiliteye çok büyük katkısı vardır. Bir molekül dış bir \mathfrak{E} elektrik alanına konulduğunda molekülde yeni bir yük düzenlenmesi meydana gelir ki bu molekülün dipol momenti μ_e 'nin,

$$\mu_e = \mu_e (\mathfrak{E} = 0) + (1/2)\alpha\mathfrak{E} + (1/6)\beta\mathfrak{E}^2 + \dots$$

Eş.3.18

denkleminde göre değişmesine neden olur. Burada, μ_e ($\mathfrak{E} = 0$) elektrik alan bulunmadığı durumdaki molekülün dipol momentini, α dipol polarizebilitesini, β ikinci derece polarizebilite veya birinci derece hiperpolarizabiliteyi (first hyperpolarizability) gösterir. α (polarizebilite) özelliği bir \mathfrak{E} elektrik alanı etkisi altında moleküler elektronik dağılımla birleştirilen lineer optik özellik olarak düşünülürken β ise lineer olmayan optik özellik olarak düşünülür. Bir sistemin toplam enerjisinin Taylor seri açılımı,

$$E(\mathfrak{E}) = E(0) - \mu_i \mathfrak{E}_i - (1/2) \alpha_{ij} \mathfrak{E}_i \mathfrak{E}_j - (1/6) \beta_{ijk} \mathfrak{E}_i \mathfrak{E}_j \mathfrak{E}_k + \dots \quad \text{Eş.3.19}$$

Şeklinde dir.

Burada $E(0)$ sistemin elektrik alan olmadığı durumdaki toplam enerjisidir. Alt indisler kartezyen koordinatları belirtir ve çarpımlar bu kartezyen koordinatlar (x, y,z) üzerinden yapılır. Zayıf elektrik alanlar için lineer α polarizebilite özelliği moleküler materyalleri karakterize eder. Büyük elektrik alanlar için lineer olmayan etkiler önemlidir ve materyaller β lineer olmayan optik özellikleriyle karakterize edilirler. Bir molekülün nonlineer optik özelliklerin hesaplanmasında ortalama statik polarizebilite için,

$$\alpha_{ort} = \frac{1}{3} (\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad \text{Eş:3.20}$$

anizotropik polarizebilite için,

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2 \right]^{1/2} \quad \text{Eş:3.21}$$

ve toplam statik hiperpolarizebilite için ise;

$$\beta_{top} = \left[(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2 \right]^{1/2} \quad \text{Eş:3.22}$$

ifadeleri kullanılır.

Yön değiştiren (ossilasyon yapan) alanlar için (elektromagnetik radyasyon gibi) bu özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir. Frekansın sıfıra gitmesi durumunda bu özellikler statik özellikler olarak bilinir [83].

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekölün enerjisinde ve diğer bir çok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekölün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir [84].

4.KİMYASAL YÖNTEMLER

4.1.Moleküler Mekanik Yöntem

Bir moleköl yarı deneysel metodlar kullanılamayacak kadar büyük ise çözüm için Moleküler Mekanik Yöntemi kullanılabilir. Bu metotta, bir bileşiğin toplam enerjisinin bulunması için, dalga fonksiyonunun bilgisayarla hesaplanmasına gerek kalmadan, basit cebirsel açılımlar kullanır [85]. Enerji açılımı, bağ gerilmesi, aç, dönü, hidrojen bağı gibi moleküller arası kuvvetlerle ilgili enerjiyi tanımlamak için harmonik osilatör denklemleri gibi klasik basit denklemlerden oluşur. Bu denklemlerdeki sabitlerin tümü deneysel verilerden veya ab initio hesaplamalarından elde edilmelidir. Moleküler mekaniğin avantajı, çok büyük moleküllerin modelleştirilmesine olanak sağlayabilmesidir. Dezavantajı ise bazı kimyasal özellikleri örneğin uyarılmış elektronik durumlarla ilgili hesaplamaları içermemesidir [86].

4.2.Yarı Deneysel Moleküler Orbital Yöntemleri

MOPAC, Hyper Chem ve Gaussian gibi programların içinde yer alan AM1, MNDO, MINDO, PM3 gibi, "Yarı deneysel Yöntemler" de hesaplamaları basitleştirmek için deneysel bilgilerden elde edilen parametreler kullanılır. İncelenen sistem tipi için uygun parametreler bulunduğunda, Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümü yapılır. Hesaplamalarda yapılan yaklaşımlar sonucu doğacak hataları düzeltmek ve elde edilen

sonucun deneysel sonuçlarla mümkün olabildiğince uyuşması için, hesaplama değerleri parametrize edilir. Yarı deneysel Moleküler Orbital (MO) yöntemlerinde ab initio yöntemlerden farklı olarak, Fock matriksini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir kısmı ihmal edilir. Hesaplamalarda sadece valans elektronları dikkate alınır ve temel fonksiyonlar Slater tipi orbitallerle tanımlanır. Bu metodlar çok büyük moleküllere uygulanır, genellikle büyük sistemlerde ab initio veya DFT (YogunlukFonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılır. Bir molekülün, moleküler orbitalleri, atomik yükleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgilerini elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve süstitüent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir [87]. Kristal yapıların incelenmesinde deneysel X-Ray yapılarına uyumlu geometriler elde edilmesinde ve yapı-aktivite ilişkilerinin incelenmesinde kullanılabilir [88].

4.3. Ab initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio terimi latin kökenli olup "Başlangıçtan Beri" anlamındadır. Schrödinger denkleminin yazılarak çözülmesine dayanır. Bu hesaplamalar, deneysel parametre içermeyen doğrudan teorik prensiplerden türetilmiştir. Ab initio hesaplamaların en yaygın tipi, Hartree Fock hesaplamaları diye adlandırılan merkezi alan yaklaşıklığıdır. Bu yaklaşıtırmada, Coulomb elektron-elektron itmesi başlangıçta hesaplamalara özellikle alınmaz. Bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılmaktadır. Ab initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama türüdür. Bu nedenle hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji degerinden daha büyüktür. HF hesaplamalarında ikinci yaklaşıtırma, dalga fonksiyonun, tek elektronlu sistemler için hesaplanmış fonksiyonlarla, tanımlanma zorunluluğudur. En sık kullanılan fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller veya Gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonudur (doğrusal toplamı). Dalga fonksiyonu, atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından (doğrusal toplamı) veya daha sık olarak kullanılan temel fonksiyonların lineer kombinasyonlarından (doğrusal toplamı) oluşturulmuştur. Bu yaklastırmalar nedeniyle çoğu HF hesaplamaları HF limitinden daha büyük bir enerji degeri verir. Ab initio hesaplamalarında kullanılan temel fonksiyonlar STO-3G veya 6-31G** gibi kısaltmalarla gösterilir. Birçok ab initio hesaplamaları, HF hesaplamalarıyla

baslar, daha sonra korelasyon olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder. Bu korelasyon metodlarının bazıları, Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MPn, n burada düzeltme derecesidir), Genelleştirilmiş Valans Bağ (GVB) metodu, Coupled Cluster Teorisi (CC) dir. Bu metodların hepsi düzeltme hesaplarını içerir. Yarı deneysel ve ab initio yöntemler, hesaplama süresi ve sonucun kesinliği ölçütleri ile birbirlerinden farklıdır. Yarı-deneysel hesaplar göreceli olarak daha ucuzdur ve iyi parametre kümelerinin olduğu sistemler için yeterli yaklaşıklıkla enerji değerini hesaplarlar. Ab initio hesaplamalar ise birçok sistem için yüksek kalitede sayısal sonuçlar sağlar [89].

5. ENERJİDEN HESAPLANAN ÖZELLİKLER

5.1. Geometrik Optimizasyon

Geometrik optimizasyon, bir moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını amaçlar. Geometrik optimizasyon işlemi enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi alınarak yapılır. Bu işlem yapılırken moleküle ait birden fazla kararlı yapı bulunabilir. Geometri optimizasyonun amacı kararlı noktaları tespit ederek hangisinin en kararlı olduğunu bulmaktır [90].

5.2. Dipol Moment

Moleküle ait geometri özelliklerinin ortaya çıkarılmasında bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomik koordinatlar kullanılırken, moleküle ait elektronik dağılımın tanımlanmasında dipol momentler kullanılır [91].

En basit elektrik momenti olan dipol moment vektörel bir niceliktir ($\vec{\mu} = \vec{q}r$) ve moleküldeki yük dağılımının bir göstergesidir. İki zıt yük arasındaki elektrik dipol momentinin yönü negatif yükten pozitif yüke doğru olup, büyüklük ifadesi yüke ve uzaklığa bağlı olarak değişir [92].

Molekül içinde farklı elektronegatifliğe sahip atomlar arasında meydana gelen ve bağ doğrultusunda bir vektör ile gösterilen dipoller bağ dipol momentleri olarak isimlendirilir [93].

5.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel $V(\vec{r})$, moleküler sistemin pozitif nokta yük ile etkileşim enerjisini tanımlar ve bir molekülün reaksiyon bölgelerinin bulunması için kullanılır. Ayrıca moleküler elektrostatik potansiyel, elektron yoğunluğu, hidrojen bağı etkileşimleri, elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonları daha iyi anlayabilmek için açıklayıcı bir özelliktir [94]. Gerçek fiziksel özellikler için, $V(\vec{r})$ deneysel veya hesaplamalı kuramlar aracılığı ile tanımlanır [95]. $V(\vec{r})$ sadece elektronik dağılımı gösteren elektron yoğunluğu fonksiyonunun aksine, hem çekirdek dağılımından hem de elektronik dağılımdan gelen katkıları da içerir.

$$V(\vec{r}) = \sum Z_A / |\vec{R}_A - \vec{r}| - \int p(\vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'| d^3 r' \quad \text{Eş:3.23}$$

Eşitlik 3.23' de Z_A , çekirdeğin yükü \vec{R}_A , çekirdeğin A'da konumlanmasını gösterirken $p(\vec{r}')$, molekülün elektron yoğunluk fonksiyonunu ve \vec{r}' ise hayali integral değişkenini tanımlamaktadır [96].

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasında negatif (kırmızı) bölgeler elektrofilik tepkinirliği, pozitif bölgeler (mavi) ise nükleofilik tepkinirliği göstermektedir. Elektrofiller, artı yük içeren ya da elektronegatif atomların elektron almasından dolayı elektronca fakirleşip, kısmi artı yüklü hale gelen moleküllerdir. Nükleofiller ise, eksi yük içeren ya da serbest elektron çifti içeren moleküllerdir. Bunlar belirlenerek bir molekülün reaksiyon aktivitesinin hangi bölgelerinde yüksek olduğu tespit edilebilir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Materyal

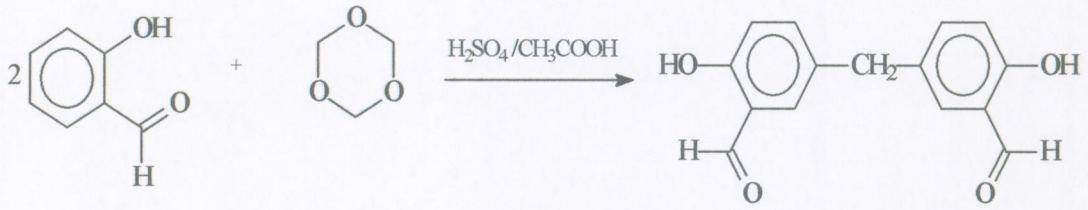
Bu tez çalışması Kars Kafkas Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma laboratuvarı ve Kars Kafkas Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü ile tamamlanmıştır. Tez çalışmasında kullanılan salisilaldehit, trioksan, asetik asit, sülfürik asit, kullanılan kiral amin (α -metilbenzilamin,),çözücü olarak, aseton, etanol, metanol, dietileter, metilen klorür, izopropil alkol, DMF, asetonitril Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanılan NMR spektrumları Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Prof.Dr. Metin Balcı Laboratuvarında Varian Mercury marka 400'lük NMR cihazında alınmıştır. FT-IR spektrumları ve X-RAY yine aynı üniversitede alınmıştır. Bütün hesaplamalar DFT ve HF teorilerinin B3LYP/6-311+G(d,p) seviyelerinde oluşturulmuştur. Schiff bazlarının geometrileri gaz fazında optimize edilmiştir. Optimize edilen schiff bazlarının yapıları verilmiştir. NMR hesaplamaları için çoğunlukla GIAO (Gauge Including Atomic Orbital) metot kullanılarak yapılmaktadır. ^1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kaymalarını hesaplamak için bu yöntem kullanılmıştır. Bütün Schiff bazları dipol moment, polarizibilite, hiperpolaribilite gibi non- linear optik özellikleri aynı enerji seviyelerinde DFT ve HF teorileri kullanılarak hesaplanmıştır. Optimize edilmiş Schiff bazlarının moleküler elektrostatik potansiyeli(MEP) sınır orbitalleri HOMO(en yüksek enerjili dolu orbital) ve LUMO(en düşük enerjili boş orbital) hesapları aynı metotlar kullanılarak hesaplanmıştır.

6.2.Yöntem

Çalışmamızda ilk basamak olarak salisilaldehitten, 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit sentezlenmiş olup kiral aminlerle uygun ortamlarda tepkimesinden üç adet yeni optikçe aktif schiff bazı elde edilmiştir. Çalışmamızdan elde edilen 3 yeni optikçe aktif schiff bazının yapısı aydınlatılmıştır.

6.2.1. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit Sentezi



Şekil:6.1 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit sentez reaksiyonu

69 mL (80 g, 0,655 mol) yeniden destillenmiş salisilaldehit 50 mL glasiyal asetik asitte çözüldü. 7,0g (0,206 mol) trioksan, formaldehit (Salisilaldehit formaldehit = 16:1) içerisinde çözüldükten sonra hazırlanan ilk çözeltiye ilave edildi. Oluşan bu karışıma azot atmosferi altında 90-950 C'de 0,5 mL H₂SO₄ ve 2,5 mL glasiyal asetik asitten oluşan karışım damla damla ilave edildi. Tepkimeye bu sıcaklıkta 22 saat devam edildi. Bu süre sonunda tepkime karışımı 3/1 buz-su oranı içeren buzlu suya aktarıldı ve 1 gece bu ortamda tutuldu. Bu karışımdan katı madde süzülerek alındı ve iki kez 100 mL'lik petrol eteri ile ekstraksiyon yapıldı. Su fazındaki ekstratlar fazla salisilalitin geri kazanılması amacıyla kullanıldı. Organik faza geçen madde, çözücüsü uçurulduktan sonra asetonda kristallendirildi(e.n: 141-142⁰C, verim %48). Element analiz ve FT-IR sonuçları literatürle uyumlu olduğu görüldü.

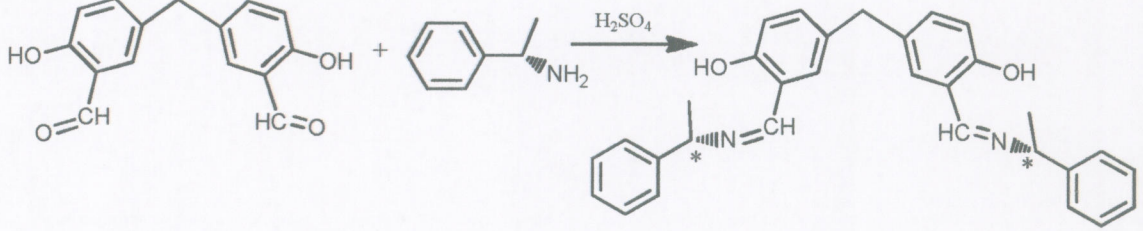
FT-IR : Ek Şekil 6.1

¹H-NMR : Ek Şekil 6.2

¹³C-NMR : Ek Şekil 6.3

6.2.2. 5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metilbenzilamin Schiff Bazının Hazırlanması

Başlangıç maddesi olan 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit (3,36 mmol, 0,84g) bir balona alınarak 5 mL metilen klorürde çözüldü. Optikçe aktif amin, α -metilbenzilaminden 7,72 mmol etanol içerisindeki çözeltisinden, aldehit çözeltisi üzerine damla damla ilave edilerek yarım saat karışması sağlandı. Tepkime ortamına 2-3 damla derişik sülfürik asit ilave edilerek tepkime 2-3 saat devam ettirildi. Daha sonra balon içeriği saf suda çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen maddenin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları alındı.



Şekil:6.2 5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metilbenzilamin bileşiğinin sentez reaksiyonu

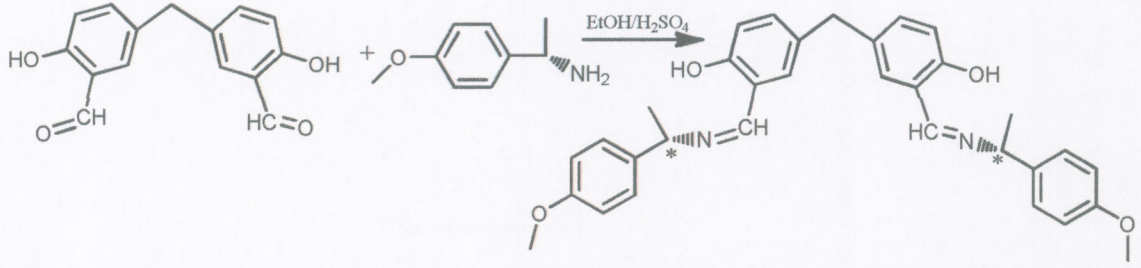
FT-IR : Ek Şekil 6.5

^1H -NMR : Ek Şekil 6.6

^{13}C -NMR : Ek Şekil 6.7

6.2.3. 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi- α -metilbenzilamin Schiff Bazının Hazırlanması

Başlangıç maddesi olan 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit (3,36 mmol, 0,84g) bir balona alınarak 5 mL etil alkolde çözüldü. Optikçe aktif amin olan 4-metoksi- α -metilbenzilaminden 7,72 mmol etanol içerisindeki çözeltisinden, aldehit çözeltisi üzerine damla damla ilave edilerek yarım saat karışması sağlandı. Tepkime ortamına 2-3 damla derişik sülfürik asit ilave edilerek tepkime 2-3 saat devam ettirildi. Daha sonra balon içeriği saf suda çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen maddenin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR 'ı alındı.

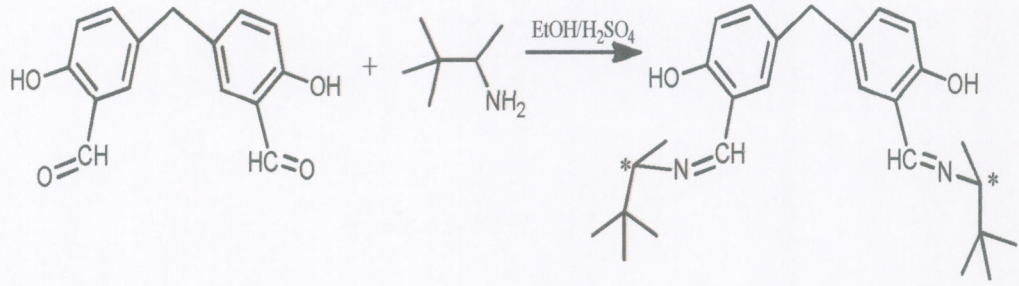


Şekil: 6.3 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi-α-metilbenzilamin bileşiğın sentez reaksiyonu

- FT-IR : Ek Şekil 6.8
¹H-NMR : Ek Şekil 6.9
¹³C-NMR : Ek Şekil 6.10

6.2.4 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütülin Şiff Bazının Hazırlanması

Başlangıç maddesi olan 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit (3,36 mmol, 0,84g) bir balona alınarak 5 mL etil alkolde çözüldü. Optikçe aktif amin 3,3-dimetil-2-bütülininden 7,72 mmol etanol içerisindeki çözeltilisinden, aldehit çözeltilisi üzerine damla damla ilave edilerek yarım saat karışması sağlandı. Tepkime ortamına 2-3 damla derişik sülfürük asit ilave edilerek tepkime 2-3 saat devam ettirildi. Daha sonra balon içeriği saf suda çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen maddenin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları alındı.



Şekil:6.4 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütülin bileşğinin sentez reaksiyonu

FT-IR : Ek Şekil 6.11

¹H-NMR : Ek Şekil 6.12

¹³C-NMR : Ek Şekil 6.13

7. BULGULAR

Çizelge 7.1 5,5'-metilen-bis-salisilaldehit bileşiğinin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR verileri

FT-IR(KBr) Şekil 10.1	1600 cm ⁻¹ (C=C) Aromatik 1648 cm ⁻¹ (C=O) 2840 cm ⁻¹ (C-H) Aldehit 2900 cm ⁻¹ (C-H) Alifatik 3433 cm ⁻¹ (O-H) 3050-3100 cm ⁻¹ (C-H) Aromatik
¹ H-NMR(DMSO) Şekil 10.2	δ=7,35-731 (m) (Aromatik H) δ=6,95-6,93(d) (Aromatik H) δ=9,83 (m) (Aldehit H) δ=10,91 (s) (Hidroksil H) δ=3,95 (s) (Köprü metilenik CH ₂)
¹³ C-NMR(CDCl ₃) Şekil 10.3	δ= 196,7 (Aldehit 2C) δ= 118,3 (Aromatik C) δ= 120,7 (Aromatik C) δ=132,2 (Aromatik C) δ=133,5 (Aromatik C) δ=137,8 (Aromatik C) δ=160,5 (Aromatik C) δ=39,7 (-CH ₂)

Çizelge 7.2 5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metilbenzilamin bileşiğinin FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ verileri

<p>FT-IR(KBr) Şekil 10.10</p>	<p>1589 cm^{-1} (C=N) 1632 cm^{-1} (C=C) Aromatik 2971 cm^{-1} (C-H) 3058 cm^{-1} (C-H) Aromatik 3433 cm^{-1} (O-H)</p>
<p>$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ Şekil 10.11</p>	<p>$\delta=1,62$ (d), (-CH₃) $\delta=4,51$ (q), (2H), (-CH) $\delta=3,86$ (s), (2H), (-CH₂) $\delta=6,90-7,38$(m),(16H),(Aromatik CH) $\delta=8,34$ (s), (2H), (-HC=N) $\delta=13,41$ (broad s) (2H), (OH)</p>
<p>$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ Şekil 10.12</p>	<p>$\delta=117,3$ (Aromatik C) $\delta=118,9$ (Aromatik C) $\delta=126,6$ (Aromatik C) $\delta=127,5$ (Aromatik C) $\delta=128,9$ (Aromatik C) $\delta=131,5$ (Aromatik C) $\delta=133,1$ (Aromatik C) $\delta=144,1$(Aromatik C) $\delta=159,7$ (Aromatik C) $\delta=163,6$ (Olefenik C=N) $\delta=68,8$ (C-N) $\delta=40,0$ (-CH₂) $\delta=25,1$ (CH₃)</p>

Çizelge 7.3 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi- α -metilbenzilamin bileşiğinin FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ verileri

FT-IR(KBr) Ek Şekil 10.4	1585 cm^{-1} (C=N) 1600 cm^{-1} (C=C) Aromatik 2950 cm^{-1} (C-H) Alifatik 3050-3100 cm^{-1} (C-H) Aromatik 3100-3400 cm^{-1} (O-H)
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) Ek Şekil 10.5	$\delta=1,63$ (d) 3H, (CH ₃) $\delta=4,40$ (m) (1H, CH) $\delta=3,80$ (s) 3H, (-OCH ₃) $\delta=3,88$ (s) 2H (-CH ₂) $\delta=6,98-7,32$ (m) (Aromatik H) $\delta=8,81$ (s) (-CH=N) $\delta=13,70$ (broad s) (OH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) Ek Şekil 10.6	$\delta=20,1$ (-CH ₃) $\delta=55,5$ (-OCH ₃) $\delta=40,0$ (-CH ₂) $\delta=114,4$ (Aromatik C) $\delta=117,3$ (Aromatik C) $\delta=119,0$ (Aromatik C) $\delta=127,8$ (Aromatik 2C) $\delta=131,7$ (Aromatik C) $\delta=133,2$ (Aromatik C) $\delta=136,2$ (Aromatik C) $\delta=159,1$ (Olefenik C=N) $\delta=159,8$ (-OCH ₃) $\delta=163,5$ (C-OH)

Çizelge 7.4 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütülamın bileşğının FT-IR, ¹H- NMR, ¹³C-NMR verileri

<p>FT-IR(KBr) Ek Şekil 10.7</p>	<p>1585 cm⁻¹ (C=N) 1650 cm⁻¹ (C=C) Aromatik 1600-2000 cm⁻¹ Aromatik overton b. 2900 cm⁻¹ (C-H) Alifatik 3050 cm⁻¹ (C-H) Aromatik 3300-3400 cm⁻¹ (O-H)</p>
<p>¹H-NMR(DMSO) Ek Şekil 10.8</p>	<p>δ=0,90-0,91-0,93 (s) (özdeş -CH₃) δ=1,22 (s) (-CH₃) δ=3,07 (m) (-CH) δ=3,86 (s) (-CH₂) δ=6,8-7,14 (m) (Aromatik CH) δ=8,24 (s) (-HC=N) δ=13,62 (broad s) (OH)</p>
<p>¹³C-NMR(DMSO) Ek Şekil 10.9</p>	<p>δ=18,7-19,5-20,0 (özdeş-CH₃) δ=40,1 (quarternar -C) δ=70,8 (quarternar -C) δ=34,2 (2C), (-CH₂), (CH₃) δ=118,8 (Aromatik,quarternar C) δ=131,4 (Aromatik,quarternar C) δ=160,0 (Aromatik,quarternar C) δ=117,3 (Aromatik C) δ=131,3 (Aromatik C) δ=132,9 (Aromatik C) δ=162,9 (Olefenik C=N)</p>

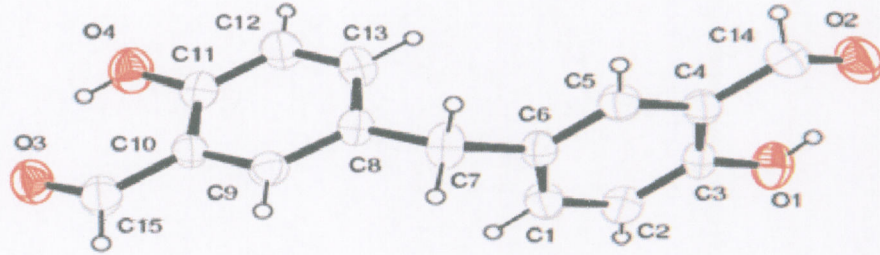
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit'in HF ve DFT yöntemi ile hesaplamaları

8.1.1. X-Işınlari Analizi

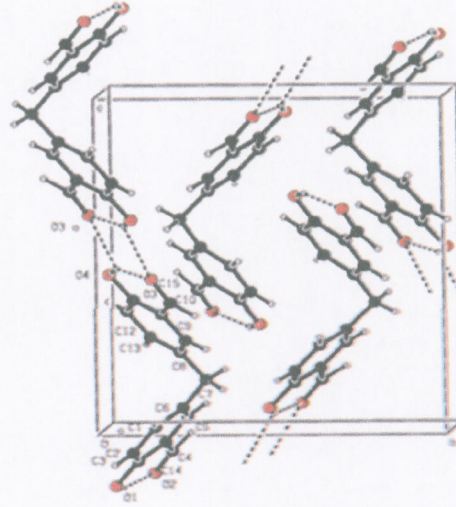
Yapıda O-C bağ uzunluğu 1,224(6)-1,365(5) Å aralığındadır. C-C, C-H ve O-H bağ uzunlukları ise mükemmel aralıktadır. O-C-C bağ açısı 117,8(4)⁰ ve 123,7(4)⁰ dir. C6-C7-C8 bağ açıları 112,7(4)⁰ ve yapıdaki diğer bağ açıları beklenen değerdedir. İnversiyon merkezinin bulunduğu yerde C6-C7-C8 bağ açısı 112,7(4)⁰ dir. Yapıda C7 atomu inversiyon merkezinde bulunmaktadır. Yapıda bulunan benzen halkaları düzlemseldir. C1-C6-C7-C8, C9-C8-C7-C6 ve C13-C8-C7-C6 torsiyon açıları sırasıyla -59,8, 132,6, -500 dür. İki yapı C atomuna göre birbirine doğru bükülmüştür.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit'in kristal yapısı Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1 5,5'-metilenbissalisilaldehit bileşiğinin kristal yapısı

Kristal yapısı ve kristalin paketlenmiş formu Şekil 8.2' de gösterilmiştir.



Şekil 8.2 5,5'-metilenbissalisilaldehitin kristal yapısının paketlenmiş formu

Karbon oksijen atomlarına bağlı hidrojenler geometrik olarak yerleştirilmiş ve rafine edilmiştir. Rafine edilen 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit'in bütün detayları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 5,5'-metilenbissalisilaldehit bileşiminin yapısal özellikleri ve kristal verileri

Deneysel formül	$C_{15}H_{12}O_4$	
Formül ağırlığı	356,3	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalga boyu	0,71073 Å	
Kristal sistem	monoklinik	
Alan grup	P21/n	
Birim hücre boyutları	$a = 7,8156(5) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11,7496(8) \text{ Å}$	$\beta = 94,660(4)^\circ$
	$c = 13,2532(9) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Hacim	$1213,02(14) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Yoğunluk (hesaplanmış)	$1,403 \text{ g / c m}^3$	
Absorpsiyon katsayısı	$0,102 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	536	
Kristal yapısı	$0,20 + 0,02 + 0,02 \text{ mm}^3$	
Veri toplama için Θ aralığı	$2,3 - 26,4^\circ$	
İndeks aralıkları	$-9 < h < 9, -13 < k < 14, -16 < l < 16$	
Toplanan yansımalar	16946	
Bağımsız yansımaları	2492 [Rint = 0.106]	
Tam olarak $\Theta = 26,4^\circ$	99,9 %	
Mak. ve min. transmission	0,990 ve 0,976	
Aritma metodu	F^2 de tam matriks	
Veri / koltuk/ parametreler	1058 / 0 / 178	
Goodness-of-fit on F2	1,036	
Son R indeksleri [$F2 > 2\sigma(F2)$]	$R1 = 0,071, wR2 = 0,147$	
R indeksleri (bütün verileri)	$R1 = 0,167, wR2 = 0,194$	
Tepe ve delik arasındaki en büyük farklılık	$0,143 \text{ ve } -0,200 \text{ e Å}^{-3}$	

Yapı moleküller arası hidrojen bağlarıyla kristal yapıda paketlenmiştir. Yapıda iki tane molekül içi iki tane molekül dışı O-H-O hidrojen bağı vardır. Tablo 2' de gösterilmiştir.

Tablo 2 5,5'-metilenbissalisilaldehit bileşiğinin hidrojen bağları

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O(1)-H(1O) \cdots O(2)	0,82	1,89	2,608(4)	146
O(4)-H(4O) \cdots O(3)	0,82	1,94	2,650(4)	145
O(4)-H(4O) \cdots O(3) ^a	0,82	2,57	3,087(4)	123

(a) 3-x,-y,1-z

B3LYP/6-311+g(d,p) ve HF seviyelerinde optimize edilen 5,5'-metilenbissalisilaldehit için teorik hesaplamalar deneysel verilerle karşılaştırılarak Tablo 3'de verilmiştir.

Deneysel ve teorik geometrik parametrelerin tam olarak uyumlu olmadığı görülmektedir. Bu duruma teorik hesaplamaların gaz fazında yapılmasından kaynaklanmaktadır.

Deneysel ve teorik veriler arasındaki bazı farklılıklar olmasına rağmen, optimize edilen yapı molekülünün diğer özelliklerinin hesaplanması, hesaplamada kullanılan baz setleri ve metod açısından kabul edilebilir düzeydedir.

Tablo 3 5,5'-metilenbissalisilaldehitin HF ve B3LYP/6-311+g(d,p) tarafından optimize geometrik parametreleri

Parametre	Metotlar			Parametre	Metotlar		
	HF	B3LYP/6-311+g(d,p)	Deneysel		HF	B3LYP/6-311+g(d,p)	Deneysel
Bağ uzunlukları(Å)				Bağ açıları(°)			
O1-C3	1,348	1,365	1,363	C5-C6-C7	121,37	121,23	122,8
O4-C11	1,348	1,366	1,360	C1-C6-C7	121,26	121,10	120,3
C6-C5	1,378	1,388	1,364	C9-C8-C13	117,37	177,61	116,6
C1-C6	1,395	1,403	1,393	C4-C3-O1	118,68	118,40	121,3
C8-C27	1,518	1,519	1,512	C4-C3-C2	119,66	119,68	120,7
C3-C4	1,387	1,404	1,396	C3-C4-C14	121,28	121,42	121,2
C5-C4	1,395	1,403	1,404	C6-C5-C4	122,21	122,23	122,6
C10-C9	1,388	1,399	1,405	C6-C7-C8	114,98	115,06	112,7
C10-C11	1,394	1,407	1,387	C9-C10-C11	119,19	118,99	118,9
C13-C12	1,385	1,391	1,382	C11-C10-C15	121,10	121,23	121,8
O3-C15	1,187	1,214	1,237	O4-C11-C10	118,33	118,21	122,3
O2-C14	1,188	1,214	1,224	C5-C6-C1	117,40	117,65	116,9
C6-C7	1,518	1,519	1,512	C9-C8-C7	121,42	121,35	122,5
C9-C8	1,386	1,393	1,380	C13-C8-C7	121,19	121,01	120,9
C8-C13	1,388	1,400	1,387	O1-C3-C2	121,65	121,91	118,1
C3-C2	1,390	1,397	1,371	C3-C4-C5	119,06	118,84	118,1
C4-C14	1,484	1,480	1,437	C5-C4-C14	119,64	119,72	120,7
C2-C1	1,377	1,388	1,380	C8-C9-C10	122,10	122,11	122,3
C10-C15	1486	1,482	1,454	C1-C2-C3	119,97	120,12	119,0
C12-C11	1,383	1,394	1,374	C9-C10-C15	119,70	119,77	119,3
				C8-C13-C12	121,82	121,61	122,6
				O4-C11-C12	121,99	122,09	117,8

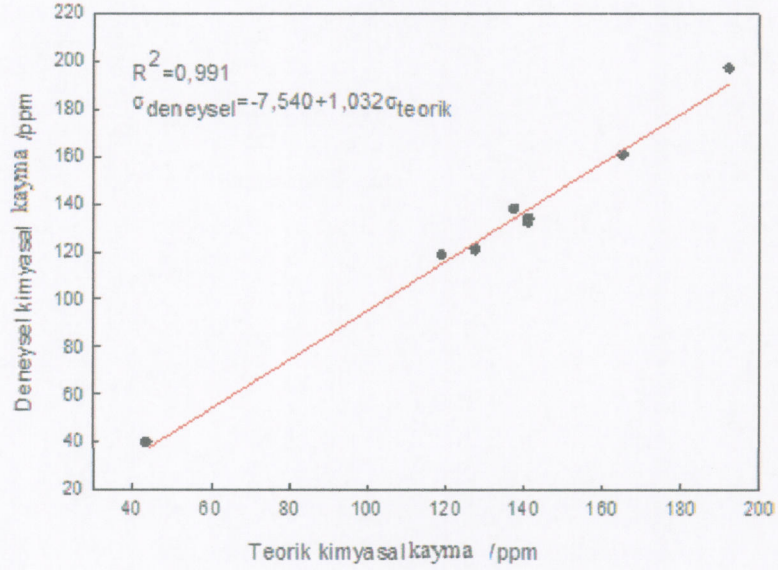
8.1.2. ^{13}C NMR Spektrumu

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit'in gaussian G09 programı ile DFT, B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile minimize edildikten sonra GIAO metoduna göre ^{13}C kayma değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda TMS referans alınmıştır. Hesaplanan ^{13}C değerleri deneysel verilerle karşılaştırılarak Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4 5,5'-metilenbissalisilaldehit bileşiğinin CDCl_3 çözücüsünde ^{13}C NMR deneysel ve teorik kimyasal kaymaları

Atom pozisyonu	Deneysel	Teorik B3LYP/6-311+G(d,p)
C1,C13	120,70	127,35
C2,C13	137,80	137,25
C3,C17	133,50	140,99
C4,C16	132,20	140,76
C5,C15	118,30	118,74
C6,C14	160,50	165,02
C7,C19	196,70	192,18
C23	39,70	43,71

Tablo 4'den de görüldüğü gibi hesaplanan ^{13}C NMR pikleri deneysel verilerle son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Teorik olarak hesaplanan değerler ile deneysel elde edilen ^{13}C NMR kaymalarının karşılaştırılmasını daha iyi yapabilmek için deneysel datalarla hesaplanan değerlere karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 8.3 ^{13}C NMR kaymalarının karşılaştırılması

Şekilde de görüldüğü gibi teorik ve deneysel kaymalar arasında lineer bir ilişki vardır. Deneysel ve teorik veriler arasında $\sigma_{\text{deneysel}}=1,031(+0,040)$ $\sigma_{\text{teorik}}-7,5401(+5,701)$ şeklinde olduğu gözlenmiştir ($R=0,991$). R değerinin 1'e yakın olması molekülün teorik ve deneysel kimyasal kaymalarının uyumlu olduğunun bir göstergesidir.

8.1.3. Non-linear optik özellikler

Non-linear optik etkiler elektro manyetik alanların ilişkisinden ortaya çıkar. NLO telekominasyon, sinyal işlemi, optik bağlantılar gibi alanlarda yeni teknolojiler için son derece önemlidir.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit'in dipol momenti (μ), lineer polarizabilitesi (α), hiperpolarizabilitesi (β), HF ve DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) gibi farklı bazları kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit'in dipol momentini (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β) enerji hesaplamaları

Parametre	Metot	
	HF	DFT (B3LYP/6-311+G(d,p))
μ (D)	8,5007	8,3013
α (\AA^3)	25,6	26,3
β (e.s.u.)	1.3996×10^{-30}	$2,5428 \times 10^{-30}$
Elektronik enerji (a.u.)	-874,6774	-879,9501

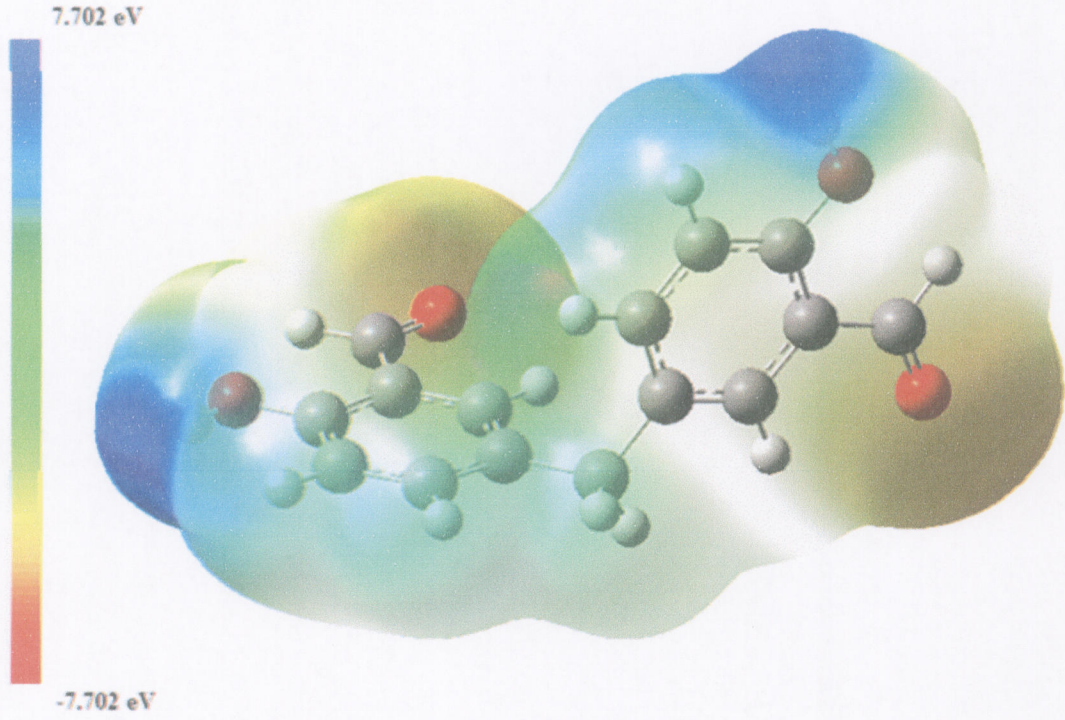
Polarizibilite(α) ve Hiperpolarizibilite(β) Gaussian 09 çıktısında hesaplandığı için atomik birim(a.u) olarak verilmiştir. Hesaplanan değerler elektrostatik (e.s.u) birimine çevrilmiştir ($1 \text{ a.u.} = 8,639 \cdot 10^{-33} \text{ e.s.u.}$).

Molekül sistemlerinin NLO özellikleri çalışmalarında üre ile karşılaştırma yapılmaktadır. Üre'den daha yüksek olduğu görülmektedir ($\mu=1,3732\text{D}$, $\alpha=3,8312 \text{ \AA}^3$ ve $\beta=0,37289 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$). Bu yüzden hesaplanan değerler Tablo 6'da görüldüğü gibi üre için rapor edilen değerlerden daha büyük olduğu görülür. Bu sonuçlar göstermektedir ki 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit molekülünün non-linear optik materyal olarak iyi bir aday olduğu görülmektedir.

8.1.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel(MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel elektron yoğunluğu ile ilgilidir. Moleküler elektrostatik potansiyel, moleküldeki elektrofilik ve nükleofilik tepkimelerin olabileceği bölgelerin belirlenmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Optimize edilmiş 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit molekülünün moleküler elektrostatik potansiyeli Şekil 8.4' de verilmiştir.

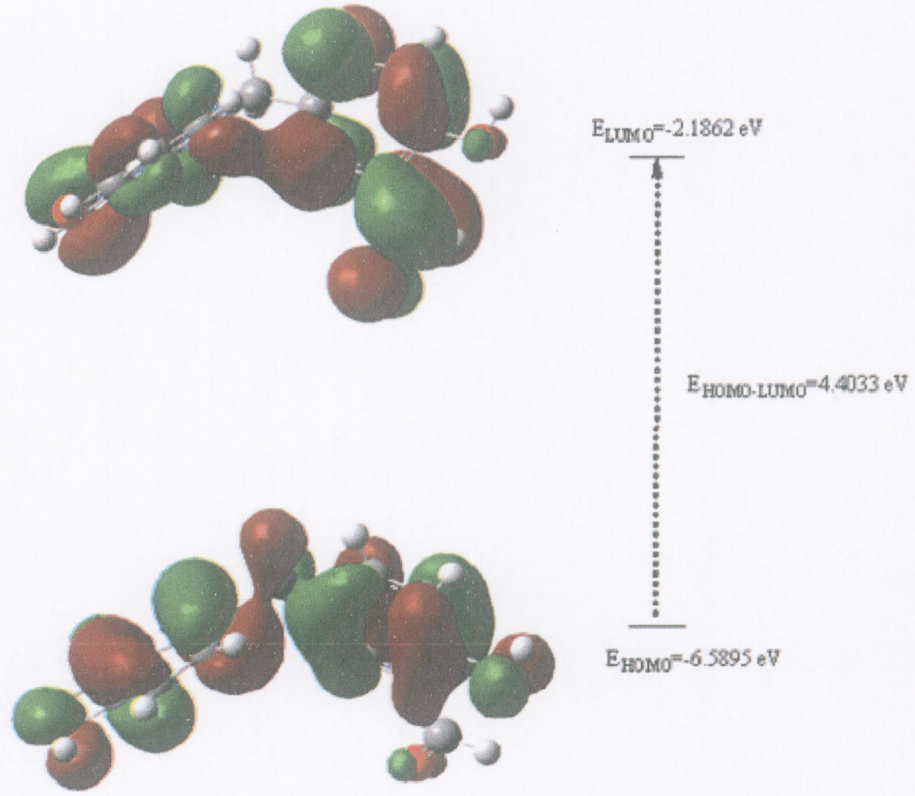


Şekil 8.4 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit molekülünün moleküler elektrostatik potansiyeli

Elde edilen MEP haritasından molekülün yüzeyindeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle gösterilmiştir. Kırmızı çoğunlukla elektronegatif elektrostatik potansiyellere sahip bölgeyi, mavi çoğunlukla pozitif elektrostatik potansiyellere sahip bölgeyi temsil eder.

(MEP) şeklinden de görüldüğü gibi karbonil grubu çevresi negatif yüklü bölgeye sahipken pozitif bölge -OH grubu etrafında görülmektedir. Bu durum molekül içi hidrojen bağının oluşabildiğini gösterir. Gerçekten de X-ray analizinin sonuçları bunu doğrulamaktadır.

Sınır orbitalleri HOMO(en yüksek enerjili dolu orbital) ve LUMO(en düşük enerjili boş orbital) elde edilmiştir. Şekil 8.5' de verilmiştir.



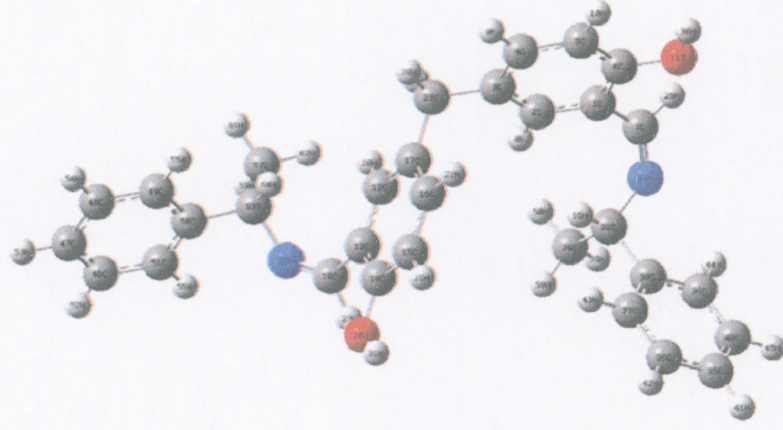
Şekil.8.5 5,5'- metilenbissalisilaldehitin sınır orbitalleri

Şekilden de görüldüğü gibi HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki enerji farkları yapının kararlılığı hakkında bize fikir vermektedir. ΔE (HOMO-LUMO) arasındaki 4,4033 eV'luk fark molekülün kolay uyarılabilmesini ve kararlılığını göstermektedir.

8.2. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilaminin HF ve DFT hesaplamaları

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilaminin gaussian G09 programı ile DFT ve B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile minimize edildikten sonra GIAO metoduna göre ^{13}C ve ^1H değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama TMS referans alınmıştır.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin molekülü Şekil 8.6'daki gibidir.



Şekil 8.6: 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin molekülünün yapısı

8.2.1. ^1H Hesaplamaları:

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilaminin hidrojen atomlarının çevresi ve molekül simetrik bir yapıya sahip olduğundan dolayı deneysel olarak sadece 13 pik gözlenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi teorik olarak hesaplamaların değerleri ile deneysel veriler son derece uyumludur. Sadece H30-H31 atomlarının kimyasal kaymalarında bir farklılık görülmektedir. Hesaplamalarda kimyasal kaymalar deneysel değerlerden önemli derecede düşüktür. Bu fenolik protonların moleküler arası hidrojen bağı yapmasından kaynaklanmaktadır. Başka bir deyişle deneysel veriler dötörkloroform çözeltilisinde alınırken hesaplamalar gaz fazında yapılır. Fenolik proton ile çözücü moleküllerinin ilişkisinin bu farklılığa sebep olduğu düşünülmektedir.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin molekülünün deneysel ve teorik ^1H NMR kaymaları şekilde verilen atom numaralarına göre Tablo 6' da verilmiştir.

Tablo 6 5,5'-metilenbissalisilaldehitten α - metil benzilamin bileşiminin CDCl_3 çözücüsünde ^1H NMR deneysel ve teorik kimyasal kaymaları

Atom pozisyon	Deneysel	Teorik
H8,H18	7,18	7,17
H9,H22	7,15	7,14
H10,H21	6,90	6,97
H30,H31	13,41	3,68
H28,H29	3,86	3,76
H26,H27	8,34	8,68
H64,H65	4,51	4,21
Hm	1,62	1,62
H44,H56	7,38	8,15
H45,H54	7,28	7,16
H41,H53	7,08	7,07
H43,H55	6,93	6,89
H42,52	6,98	6,95

Hm= H58, H59, H60- H61, H62, H63

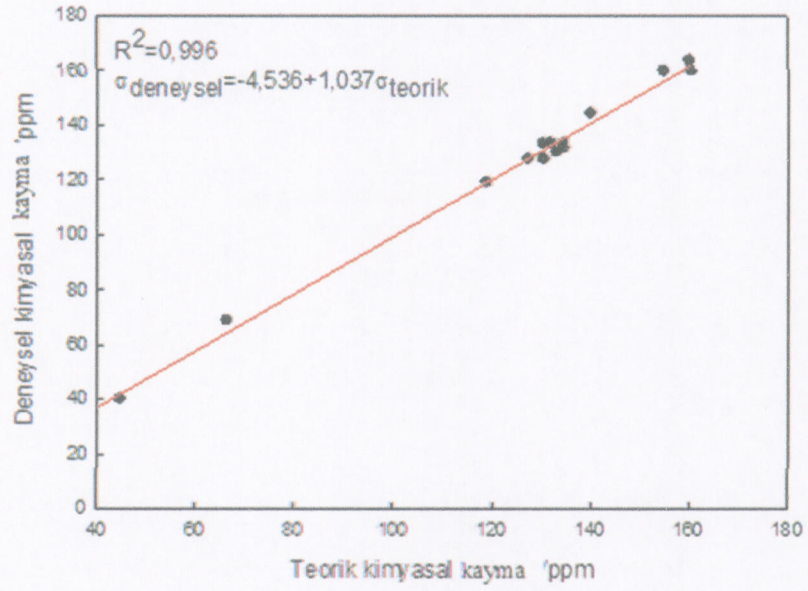
8.2.2. ^{13}C NMR Hesaplamaları

^{13}C kimyasal kaymaları ve hesaplanan değerler karşılaştırılmalı olarak Tablo 7'de verilmiştir. Tablo 7' de de görüldüğü gibi deneysel değerlerle hesaplanan değerler uyum içerisindedir.

Tablo 7 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin bileşiminin ^{13}C kimyasal kaymaları

Atom pozisyon	Deneysel	Teorik B3LYP/6-311+G(d,p)
C3,C7	144,10	140,16
C4,C16	131,50	134,73
C5,C15	118,90	119,08
C6,C14	159,70	160,49
C2,C12	133,10	134,59
C1,C13	127,50	127,55
C7,C19	163,60	160,16
C32,C33	68,80	66,47
C34,C57	25,10	28,96
C38,C50	159,70	154,91
C35,C47	127,50	130,68
C39,C51	133,10	132,19
C40,C46	129,90	133,26
C36,C48	133,10	131,65
C37,C49	133,15	130,56
C23	40,00	44,72

Teorik olarak hesaplanan değerler, deneysel elde edilen değerlere karşı Şekil 8.7'de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 8.7: 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehyden α -metil benzilamin bileşiğinin ^{13}C kimyasal kaymalarının karşılaştırılması

Şekil 8.7'de görüldüğü gibi teorik ve deneysel kaymalar arasında lineer bir ilişki vardır. Deneysel ve teorik veriler arasında $\sigma_{\text{deneysel}} = 1,36(-+0,040)\sigma_{\text{teorik}} - 4,545(-+5,701)$ bulunmaktadır ($R = 0,996$). R değerlerinin 1'e yakın olması molekülün teorik ve deneysel kimyasal kaymalarının uyumlu olduğunun bir göstergesidir.

8.2.3. Non- Linear Optik Özellikler

Bir molekülün aktif olarak non-linear optik özellikler gösterebilmesi için hiperpolarizibilite, moleküler polarizibilite ve dipol moment değerlerinin yüksek olması gerekmektedir.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehyden α -metil benzilaminin dipol momentini (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β), HF ve DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) gibi farklı bahsetleri kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin bileşiminin dipol momenti (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β) enerji hesaplamaları

Parametre	Metot	
	HF	DFT (B3LYP/6-311+G(d,p))
μ (D)	5,83	5,64
α (\AA^3)	53,3	58,3
β (e.s.u.)	1,9018x10-30	2,7113x10-30
Elektronik enerji(a.u.)	-1450,3175	-1459,6672

Polarizibilite(α) ve Hiperpolarizibilite(β) Gaussian 09 çıktısında hesaplandığı için atomik birim(a.u) olarak verilmiştir. Hesaplanan değerler elektrostatik (e.s.u) birimine çevrilmiştir (1.a.u=8,639.10-33e.s.u).

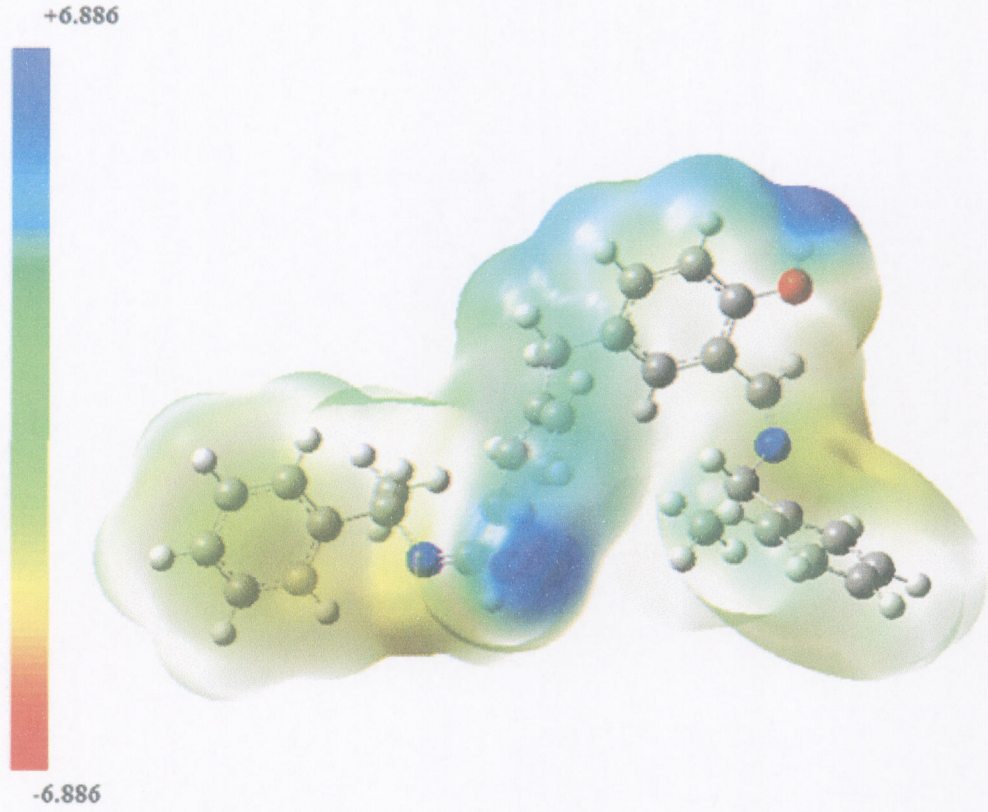
Molekül sistemlerinin NLO özellikleri çalışmalarında üre ile karşılaştırma yapılmaktadır. Üre'den daha yüksek olduğu görülmektedir ($\mu=1,3732D$, $\alpha=3,8312 \text{ \AA}^3$ ve $\beta=0,37289.10-30$ esu).

Bu sonuçlardan 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilaminin non-linear optik materyal olarak iyi bir aday olduğu görülmektedir.

8.2.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel(MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel elektron yoğunluğu ile ilgilidir. Moleküler elektrostatik potansiyel, moleküldeki elektrofilik ve nükleofilik tepkimelerin olabileceği bölgelerin belirlenmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Optimize edilmiş 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin molekülünün moleküler elektrostatik potansiyeli Şekil 8.8' de verilmiştir.

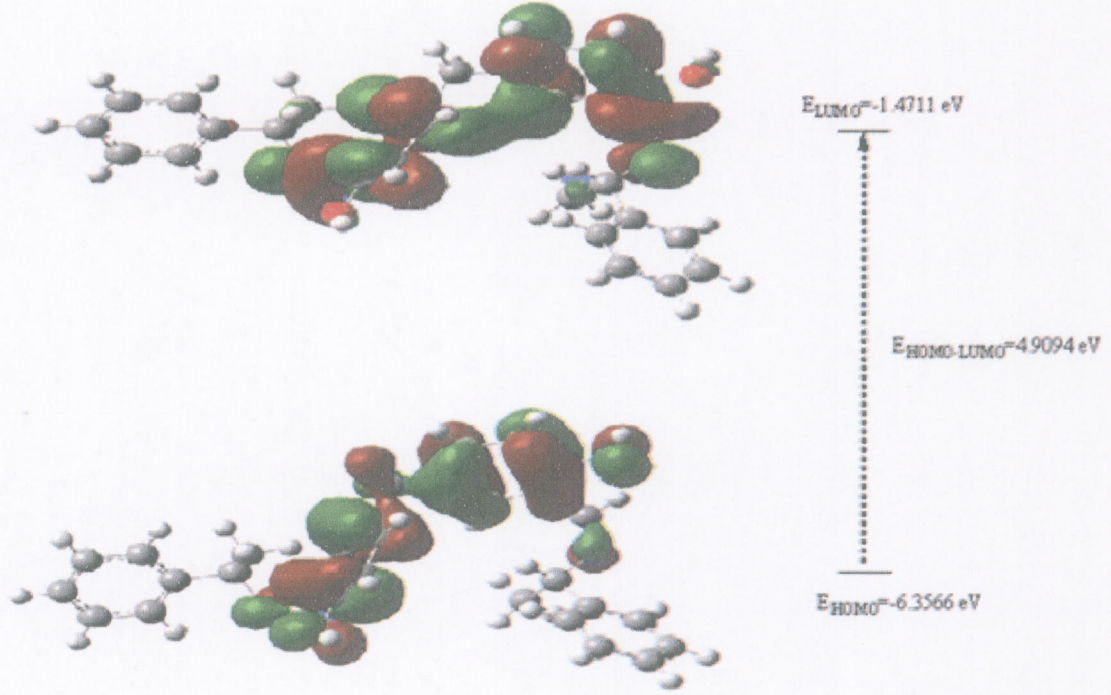


Şekil 8.8 α - metil benzilamin bileşiğinin MEP hesaplamaları

Elde edilen MEP haritasından molekülün yüzeyindeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle gösterilmiştir. Kırmızı çoğunlukla elektronegatif elektrostatik potansiyellere sahip bölgeyi, mavi çoğunlukla pozitif elektrostatik potansiyellere sahip bölgeyi temsil eder.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten α -metil benzilamin molekülünün MEP haritasında negatif bölge C=N grubu etrafında ve benzen halkası etrafında gözlemlenirken, pozitif bölge OH grubu etrafında gözlemlendi. Bu durum molekül içi N...H-O hidrojen bağları yapmasını mümkün kılmaktadır. Elde ettiğimiz schiff bazlarından uygun kristal elde edemediğimizden dolayı X-ray analizi ile karşılaştırılamamıştır.

Sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ve LUMO (en düşük enerjili boş orbital) elde edilmiştir. Şekil 8.9’ da verilmiştir.



Şekil 8.9 α- metil benzilamin bileşiğinin sınır orbitalleri

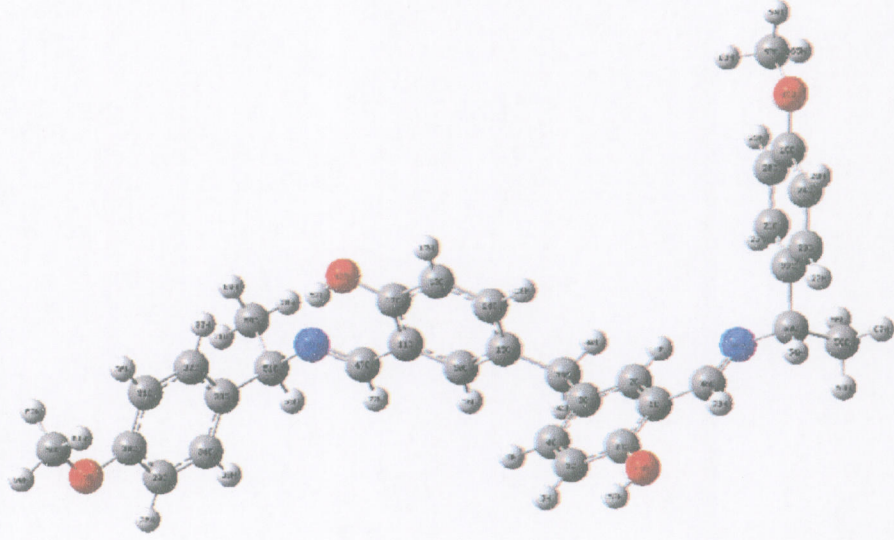
Şekilden de görüldüğü gibi HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki enerji farkları yapının kararlılığı hakkında bize bir fikir verir. (HOMO-LUMO) arasındaki 4,9094 eV’luk fark molekülün kolay uyarılabilmesini ve kararlılığını gösterir.

8.3. 5,5’-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi-α-metil benzilaminin HF ve DFT hesaplamaları

8.3.1. Yapı Parametreleri

5,5’-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi-α-metil benzilaminin gaussian G09 programı ile DFT ve B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile minimize edilmiştir. Schiff bazının geometrisi gaz fazında minimize edilmiştir.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilaminin yapısı Şekil 8.10'da verilmiştir.



Şekil 8.10 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilaminin yapısı

Kiral simetrik schiff bazının seçilmiş yapı parametreleri hesaplamaları için molekül parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu torsiyon açıları) Tablo 9-10 ' da verilmiştir. Elde ettiğimiz schiff bazına uygun kristal elde edilemediğinden dolayı X-ray analizi yapılamamıştır.

Tablo 9 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilamin molekülünün bağ uzunlukları

Parametre	Metot	
	HF	DFT
C1-C2	1,396	1,4067
C1-C6	1,3891	1,4064
C1-C46	1,4816	1,4735
C2-C3	1,3822	1,3936
C2-H7	1,0744	1,0859
C3-C4	1,3956	1,4058
C3-C39	1,5195	1,521
C4-C5	1,395	1,3915
C4-H8	1,0762	1,0868
C5-C6	1,3914	1,4002
C5-H9	1,0773	1,0883
C6-O43	1,3546	1,3729
O43-H53	0,9428	0,9658
C47-N49	1,2574	1,2858
C47-H72	1,0879	1,009
C46-H73	1,0835	1,0978
N49-C51	1,455	1,4653
C46-N48	1,253	1,2773
O42-H52	0,955	0,9984

Tablo 10 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilamin molekülünün bağ açıları

Parametre	Metot	
	HF	DFT
C2-C1-C6	118,423	122,50
C2-C1-C46	121,36	121,3464
C6-C1-C46	120,4408	120,4895
C1-C2-C3	122,4585	122,5044
C1-C2-H7	117,2448	117,025
C4-C3-C39	121,1223	120,9186
C1-C6-O43	118,5061	118,1654
C5-C6-O43	121,3647	121,6229
C1-C46-N48	122,4627	122,4825
C47-N49-C51	119,3162	119,242
C46-N48-C50	118,5702	117,827

8.3.2. Non- Linear Optik Özellikler

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilaminin dipol momentini (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β), HF ve DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) gibi farklı bahsetleri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilamin bileşığının dipol momentini (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β) enerji hesaplamaları

Parametre	Metot	
	HF	DFT (B3LYP/6-311+G(d,p))
μ (D)	3,176	3,162
α (\AA^3)	101,00	212,59
β (e.s.u.)	3,5330327x10 ³¹	3,9558724x10 ³¹
Elektronik enerji(a.u.)	-1677,87453134	-1688,47960383

Polarizibilite(α) ve Hiperpolarizibilite(β) Gaussian 09 çıktısında hesaplandığı için atomik birim(a.u) olarak verilmiştir. Hesaplanan değerler elektrostatik (e.s.u) birimine çevrilmiştir (1.a.u=8,639.10⁻³³e.s.u).

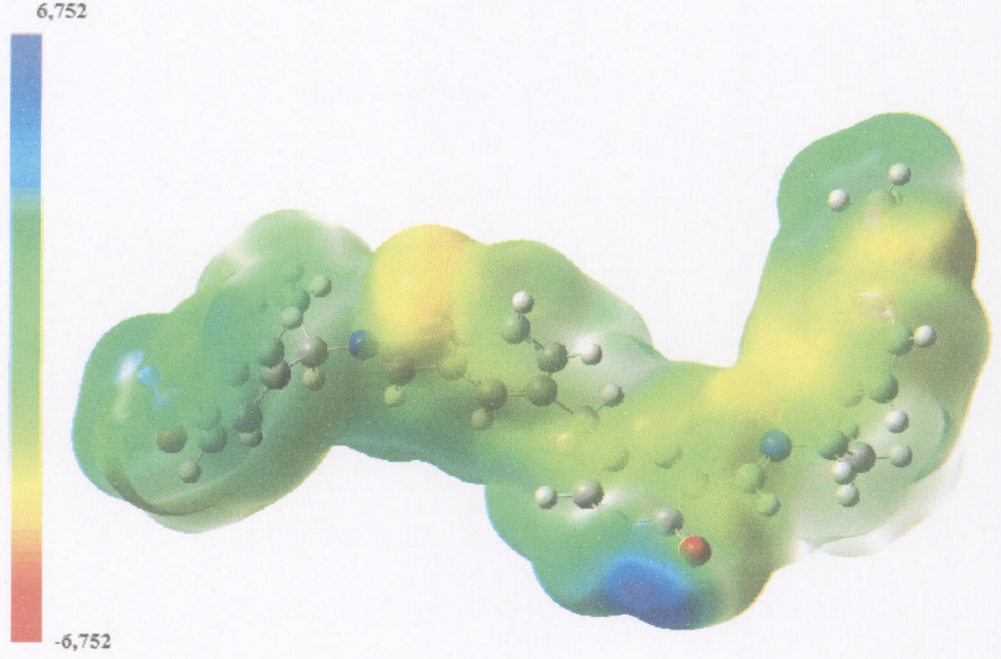
Molekül sistemlerinin NLO özellikleri çalışmalarında üre ile karşılaştırma yapılmaktadır. Üre'den daha yüksek olduğu görülmektedir ($\mu=1,3732D$, $\alpha=3,8312 \text{ \AA}^3$ ve $\beta=0,37289.10^{-30}$ esu).

Tablo 10'da görüldüğü gibi bu sonuçlar 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilaminin non-linear optik materyal olarak iyi bir aday olduğu görülmektedir.

8.3.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel(MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel elektron yoğunluğu ile ilgilidir. Moleküler elektrostatik potansiyel, moleküldeki elektrofilik ve nükleofilik tepkimelerin olabileceği bölgelerin belirlenmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Optimize edilmiş 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilamin molekülünün moleküler elektrostatik potansiyeli Şekil 8.11' de verilmiştir.

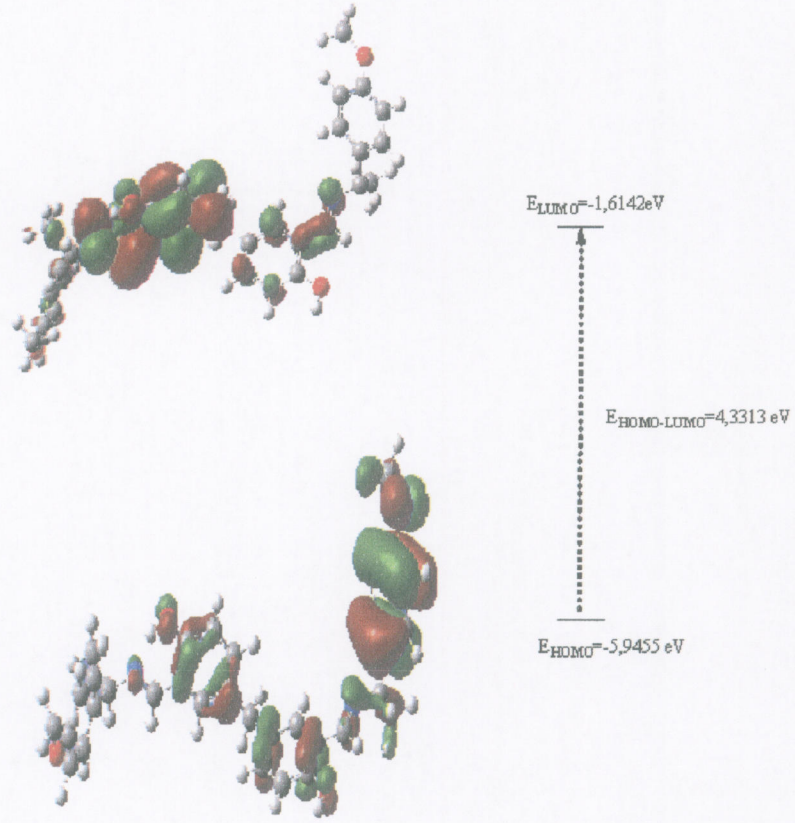


Şekil 8.11 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α - metil benzilamin bileşiğinin MEP hesaplamaları

Elde edilen MEP haritasından molekülün yüzeyindeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle gösterilmiştir. Kırmızı çoğunlukla elektronegatif elektrostatik potansiyellere sahip bölgeyi, mavi çoğunlukla pozitif elektrostatik potansiyellere (elektropozitif) sahip bölgeyi temsil eder.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilamin bileşiğinin haritasında negatif bölge C=N grubu etrafında gözlemlenirken pozitif bölge O-H grubu etrafında gözlemlenmiştir. Bu durum molekül içi hidrojen bağ yapmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca moleküldeki diğer negatif bölge metoksi grubu çevresindedir (O-CH₃).

Sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ve LUMO (en düşük enerjili boş orbital) elde edilmiştir. Şekil 8.12' de verilmiştir.



Şekil 8.12 4-metoksi- α - metil benzilamin bileşiğinin sınır orbitalleri

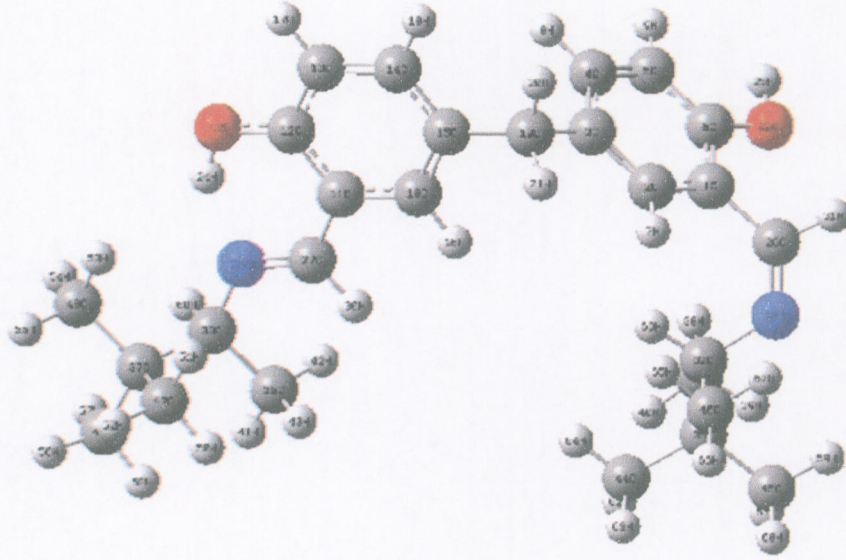
Şekilden de görüldüğü gibi HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki enerji farkları yapının kararlılığı hakkında bize bir fikir verir. (HOMO-LUMO) arasındaki 4,3313 eV'luk fark molekülün kolay uyarılabilmesini ve kararlılığını gösterir.

8.4. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin HF ve DFT hesaplamaları

8.4.1. Yapı Parametreleri

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin gaussian G09 programı ile DFT ve B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile minimize edilmiştir. Schiff bazının geometrisi gaz fazında minimize edilmiştir.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin yapısı Şekil 8.13'de verilmiştir.



Şekil 8.13 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin yapısı

Kiral simetrik schiff bazının seçilmiş yapı parametreleri hesaplamaları için molekül parametreler(bağ açısı, bağ uzunluğu torsiyon açıları) Tablo 12-13' de verilmiştir. Elde ettiğimiz Schiff bazına uygun kristal elde edilemediğinden dolayı X-ray analizi yapılamamıştır.

Tablo 12 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin bağ uzunlukları

Parametre	Metot	
	HF	DFT
Bağ Uzunluğu		
C1-C2	1,3914	1,4019
C1-C6	1,3864	1,4012
C1-C26	1,5016	1,4953
C2-C3	1,3854	1,3954
C2H7	1,0757	1,0845
C3-C4	1,3902	1,399
C3-C19	1,5191	1,5208
C4-C5	1,3804	1,3896
C4-H8	1,0759	1,0847
C5-C6	1,3874	1,3956
C5-H9	1,0773	1,0865
C6-O22	1,3524	1,3706
O22-H25	0,9406	0,9629
C26-N28	1,2484	1,2703
C26-H31	1,083	1,0935
C27-H30	1,0834	1,0947
C27-N29	1,2536	1,2804
C33-N29	1,4605	1,4665
C23-H24	0,9538	0,9975

Tablo 13 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin bağ açıları

Parametre	Metot	
	HF	DFT
Bağ Açısı		
C2-C1-C6	118,4014	118,1061
C2-C1-C26	121,9138	119,1249
C6-C1-C26	119,529	119,1249
C1-C2-C3	122,4802	122,4672
C1-C2-H7	118,2464	118,3181
C4-C3-C19	121,1977	121,0795
C1-C6-O22	117,656	117,3092
C5-C6-O22	122,1491	122,3036
C1-C26-N28	129,4301	130,0539
C27-N29-C33	123,1517	122,9022
C26-N28-C32	123,0182	122,4923

8.4.2. Non- Linear Optik Özellikler

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin dipol momenti (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β), HF ve DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) gibi farklı bahsetleri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 14'de verilmiştir.

Tablo 14 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 4-metoksi- α -metil benzilamin bileşiminin dipol momentini (μ), lineer polarizibilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β) enerji hesaplamaları

Parametre	Metot	
	HF	DFT (B3LYP/6-311+G(d,p))
μ (D)	3,176	3,162
α (\AA^3)	101,00	212,59
β (e.s.u.)	$3,5330327 \times 10^{-31}$	$3,9558724 \times 10^{-31}$
Elektronik enerji(a.u.)	-1677,87453134	-1688,47960383

Polarizibilite(α) ve Hiperpolarizibilite(β) Gaussian 09 çıktısında hesaplandığı için atomik birim(a.u) olarak verilmiştir. Hesaplanan değerler elektrostatik (e.s.u) birimine çevrilmiştir (1.a.u=8,639.10⁻³³e.s.u).

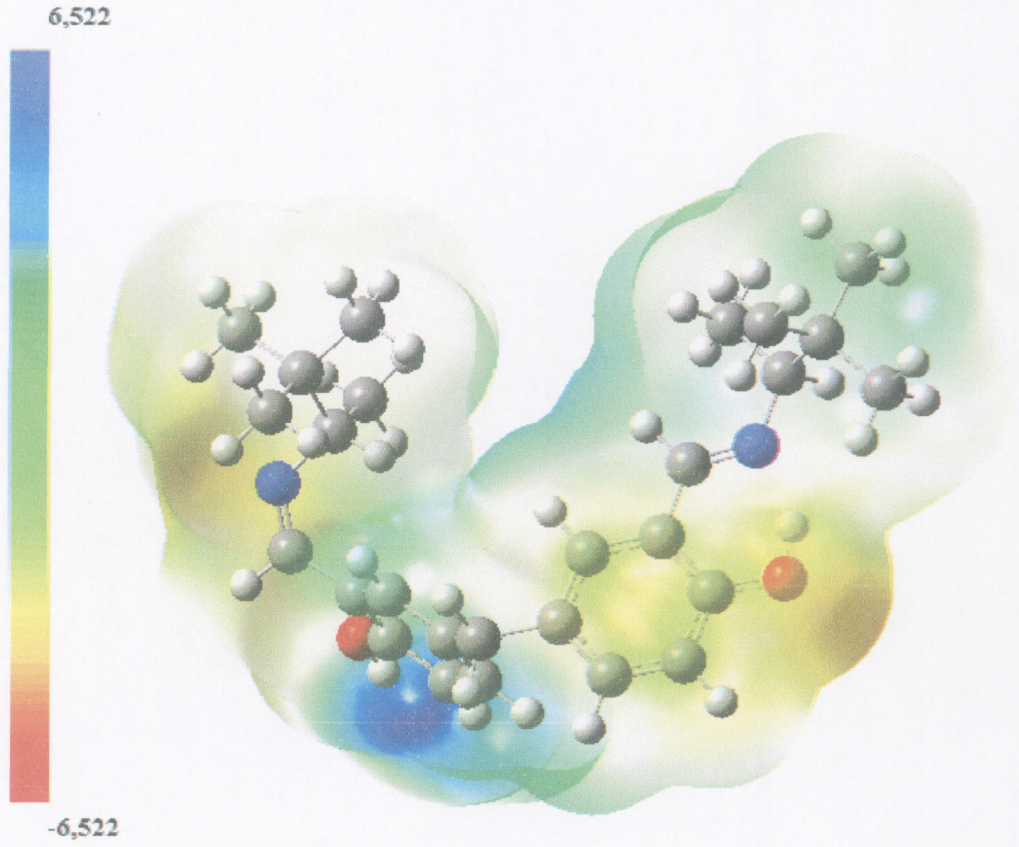
Molekül sistemlerinin NLO özellikleri çalışmalarında üre ile karşılaştırma yapılmaktadır. Üre'den daha yüksek olduğu görülmektedir ($\mu=1,3732D$, $\alpha=3,8312 \text{\AA}^3$ ve $\beta=0,37289.10^{-30}$ esu).

Tablo 13'de görüldüğü gibi bu sonuçlar göstermektedir ki 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin benzilaminin non-linear optik materyal olarak iyi bir aday olduğu görülmektedir.

8.4.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel(MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel elektron yoğunluğu ile ilgilidir. Moleküler elektrostatik potansiyel, moleküldeki elektofilik ve nükleofilik tepkimelerin olabileceği bölgelerin belirlenmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Optimize edilmiş 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülamın molekülünün moleküler elektrostatik potansiyeli Şekil 8.14' de verilmiştir.

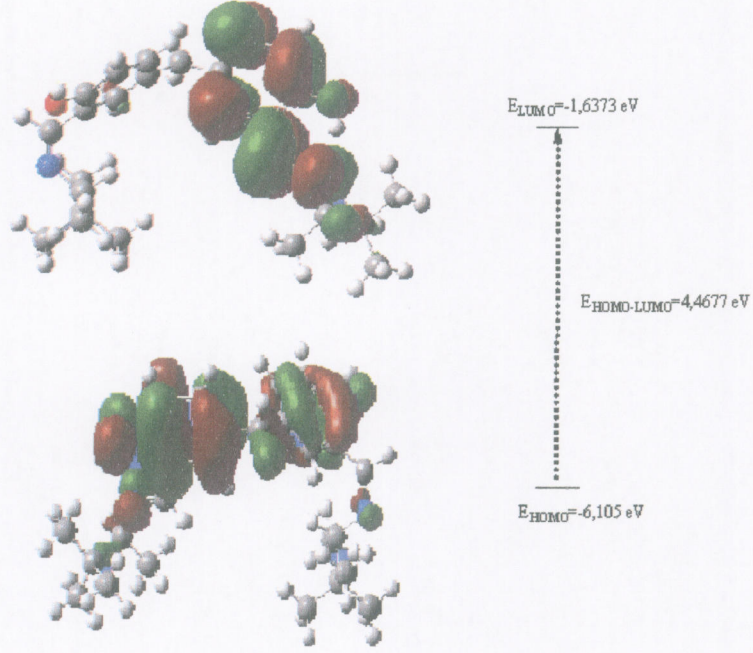


Şekil 8.14 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülamın bileşiğinin MEP hesaplamaları

Elde edilen MEP haritasından molekülün yüzeyindeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle gösterilmiştir. Kırmızı çoğunlukla elektronegatif elektrostatik potansiyellere sahip bölgeyi, mavi çoğunlukla pozitif elektrostatik potansiyellere (elektropozitif) sahip bölgeyi temsil eder.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülamın bileşiğinin haritasında negatif bölge C=N gurubu etrafında gözlemlenirken pozitif bölge O-H grubu etrafında gözlemlenmiştir. Bu durum molekül içi hidrojen bağ yapmasını mümkün kılmaktadır.

Sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ve LUMO (en düşük enerjili boş orbital) elde edilmiştir. Şekil 8.15' de verilmiştir.



Şekil 8.15 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitten 3,3-dimetil-2-bütülinin bileşiğinin sınır orbitalleri

Şekilden de görüldüğü gibi HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki enerji farkları yapının kararlılığı hakkında bize bir fikir verir. (HOMO-LUMO) arasındaki 4,4677 eV'luk fark molekülün kolay uyarılabilmesini ve kararlılığını gösterir.

9. KAYNAKLAR

1. Park, S., Mathur, V. K. and Planalp, Roy P., "Syntheses, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt(II) Schiff Base Complexes" *Polyhedron*, 17: (2-3), 325-330, (1998).
2. Helmut, S., *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 5,2-50p (1976).
3. Helmut, S., *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 5,2-50p (1976).
4. Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E., 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(19), 6075-6082
5. Patai, S., *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, New York, 238-247 (1970).
6. Solomons, G., Fryhle, C., Çeviri Editörleri: Okay, G., Yıldırım, Y., *Organik Kimya, Literatür Yayıncılık*, İstanbul (2002).
7. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York (2001).
8. Nartop, D., "Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Hazırlanan Aminlerden Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21-24 (2006).
9. Köksal, H., Geçiş metallerinin naftilsalisilaldiminlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.SÜ., Fen Bil. Enst., K.Maraş, 86 s, (1996).
10. Ünver, H., "2-hidroksi-1-naftaldehit ile 4-halosübitüeanilin'den Elde Edilen Schiff Bazı Ligandlarının Kristal ve Moleküler Yapılarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-3 (2000).
11. Canpolat, E., Yazıcı, A., Kaya, M., "Studies on mononuclear chelates derived from substituted Schiff-base ligands (Part 10): synthesis and characterization of a new 4-hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)", *Journal of Coordination Chemistry*, 60:473-480 (2007).

12. Liu, H., Zhhang. S. J., Mi, A. Q., Jiang, Y. Z., Gong, L. Z., "Discovery of chiral catalysts by asymmetric activation for highly enantioselective diethylzinc addition to imines: using racemic and achiral diimines as effective activators", *Tetrahedron: Asymmetry*, 16:2091-2907 (2005).
13. Borriello, C., Cucciolito, M. E., Panunzi, A., Ruffo, F., "Novel chiral diimines and diamines derived from sugars in copper-catalysed asymmetric cyclopropanation", *Tetrahedron: Asymmetry*, 12:2467-2471 (2001).
14. Gago, S., Rodriguez-Borges J. E., Teixeira, C., Santos, A. M., "Synthesis, characterization and catalytic studies of bis(chloro)dioxomolybdenum(VI)-chiral dimine complexes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236:1-6 (2005).
15. Maillard, D., Pozzi, G., Quici, S., Sinou, D., "Asymmetric hydrogen transfer reduction of ketones using chiral perfluorinated and diamines", *Tetrahedron*, 58:3971-3976 (2002).
16. Shepperson, I., Quici, S., Pozzi, G., Nicoletti, M., O'Hagan, D., "C₂-symmetric fluorinated diamines and diimines as ligands for metal-catalysed asymmetric cyclopropanation of styrene", *Eur. J. Org. Chem.*, 4545-4551 (2004).
17. Mishra L., Bindu, K., Bhattacharya, S., "Spectroscopic studies, structure simulation and phenol binding property of dimetallo-cyclophanes derived from tetradentate Schiff bases", *Inorganic Chemistry Communications*, 7:777-780
18. Boghaei, D. M., Mohebi, S., "Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene", *Tetrahedron*, 58:5357-5366 (2002).
19. Patel, N. H., Patel, K. M., Patel, K. N., Patel, M. N., "Coordination chain polymers of some transition metals with Schiff base", *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31:1031-1039 (2001).
20. Patel, N. H., Panchal, P. K., Patel, M. N., "Synthesis and characterization of coordination polymers of trivalent lanthanides with a Schiff base", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35:107-110(2005).
21. Kumar, D. N., Garg, B. S., "Some new cobalt(II) complexes. Synthesis, characterization and thermal studies", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69:607-616 (2002).

22. Bayardon, J., Sinou, D., Holeczkecht, O., Mercks, L., Pozzi, G., "Fluorous derivatives of (1R, 2R)-diaminocyclohexane as chiral ligands for metal-catalyzed asymmetric reactions", *Tetrahedron: Asymmetry*, 16:2319-2327 (2005).
23. Coventry, D. N., Batsanov, A. S., Goeta, A. E., Howard, J. A. K., Marder, T. B., "Synthesis and molecular structures of α -diimines and their nickel and palladium dichloride complexes", *Polyhedron*, 23:2789-2795 (2004).
24. O'Reilly, R. K., Shaver, M. P., Gibson, V. C., "Nickel(II) α -diimine catalysts for the atom transfer radical polymerization of styrene", *Inorganica Chimica Acta*, 359:4417-4420 (2006).
25. Gholivand, M. B., Ahmadi, F., Rafiee, E., "A Novel Al(III) selective electrochemical sensor based on N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine complexes", *Electroanalysis*, 18:1620-1626 (2006).
26. Hesemann, P., Moreau, J. J. E., Soto, T., "An easy and clean synthesis of chiral 3,4-diaryl-2,5-diazabicyclo[4.4.0]decanes by reductive intramolecular coupling of chiral diimines", *Synthetic Communications*, 33:183-189 (2003).
27. Choi, Y. K., Kim, W. S., Chung, K., Chung, M. W., Nam, H. P., "Catalytic effect of transition metal(II)-N,N'-bis(naphthaldehyde) diimines on reduction of thionyl chloride", *Microchemical Journal*, 65:3-15 (2000).
28. Aranha, P. E., dos Santos, M. P., Romera, S., Dockal, E. R., "Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes", *Polyhedron*, 26:1373-1382 (2007).
29. Yafian, M. R., Rayati, S., Safarali, R., Torabi, N., Khavasi, H. R., "A New tetradentate N₂O₂-type Schiff base ligand. Synthesis, extractive properties towards transition metal ions and X-ray crystal structure of its nickel complex", *Transition Metal Chemistry*, 32:374-378 (2007).
30. Baysal, A., Buldağ, A., "Synthesis and spectroscopic characterization of transition metal(II) complexes with a novel N₂O₂ donor ligand", *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33:190-193 (2007).
31. Salomao, G. C., Olsen, M. H. N., Drago, V., Fernandes, C., Filho, L. C., Antunes, O. A. C., "Oxidation of cyclohexane promoted by [Fe(III)(Salen)Cl] and [Mn(III)Cl]", *Catalysis Communications*, 8:69-72 (2007).

32. Ünver, H., Elmalı, A., Karakaş, A., Kara, H., Donmez, E., "Synthesis, spectroscopic studies and nonlinear optical behavior of N,N'-bis-(2-hydroxy-1-naphthylmethlidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N'O,O'-nickel(II)", *Journal of Molecular Structure*, 800:18-22 (2006).
33. Chattopadhyay, S., Drew, M. G. B., Ghosh, A., "Synthesis, characterization, and anion selectivity of copper(II) complexes with a tetradentate Schiff base ligand", *Inorganica Chimica Acta*, 359:4519-4525 (2006).
34. Rodriguez-Douton, M. J., Fernandez, M. I., Gonzalez-Noya, A. M., Maneiro, M., Pedrido, R., Romero, M. J., "Novel manganese(III) complexes with the Schiff base N,N'-1,2-phenylene-bis(3-hydroxysalicylideneimine)", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 36:655-662 (2006).
35. Ambroziak, K., Szypa, M., "A synthesis of unsymmetrical chiral salen ligands derived from 2-hydroxynaphthaldehyde and substituted salicylaldehydes", *Tetrahedron Letters*, 48:3331-3335 (2007).
36. Hu, W., Wang, Y., Yan, J., Li, J.-Z., Meng, X.-G., Hu, C.-W., Zeng, X.-C., "Hydrolysis of BNPP catalyzed by the crowned Schiff base Co(II) complexes in micellar solution", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27:1085-1092 (2006).
37. Mandal, S., Mukherjee, R., "A new tyrosinase model with 1,3-bis [(2-dimethylaminoethyl) iminomethyl] benzene: binuclear copper(I) and phenoxo/hydroxo-bridged dicopper(II) complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 359:4019-4026 (2006).
38. Correia, I., Dornyei, A., Jackush, T., Avecilla, F., Kiss, T., Pessoa, J. C., "Water-soluble Sal2en- and reduced Sal2en-type ligands: Study of their Cu(II) and Ni(II) complexes in the solid state and in solution", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2819-2830 (2006).
39. Das, D., Chand, B. G., Sarker, K. K., Dinda, J., Sinha, C., "Zn(II)-azide Complexes of dimine and azoimine functions: synthesis, spectra and X-ray structures", *Polyhedron*, 25:2333-2340 (2006).
40. Correia, I., Pessoa, J. C., Duarte, M. T., Da Piedade, M. F. M., Jackush, T., Kiss, T., Castro, M. M. C. A., Geraldes, C. F. G. C., Avecilla, F., "Vanadium(IV and V) complexes of Schiff base and reduced Schiff bases derived from the reaction of aromatic o-hydroxyaldehydes and diamines: Synthesis, characterization and solution studies", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 732-744 (2005).

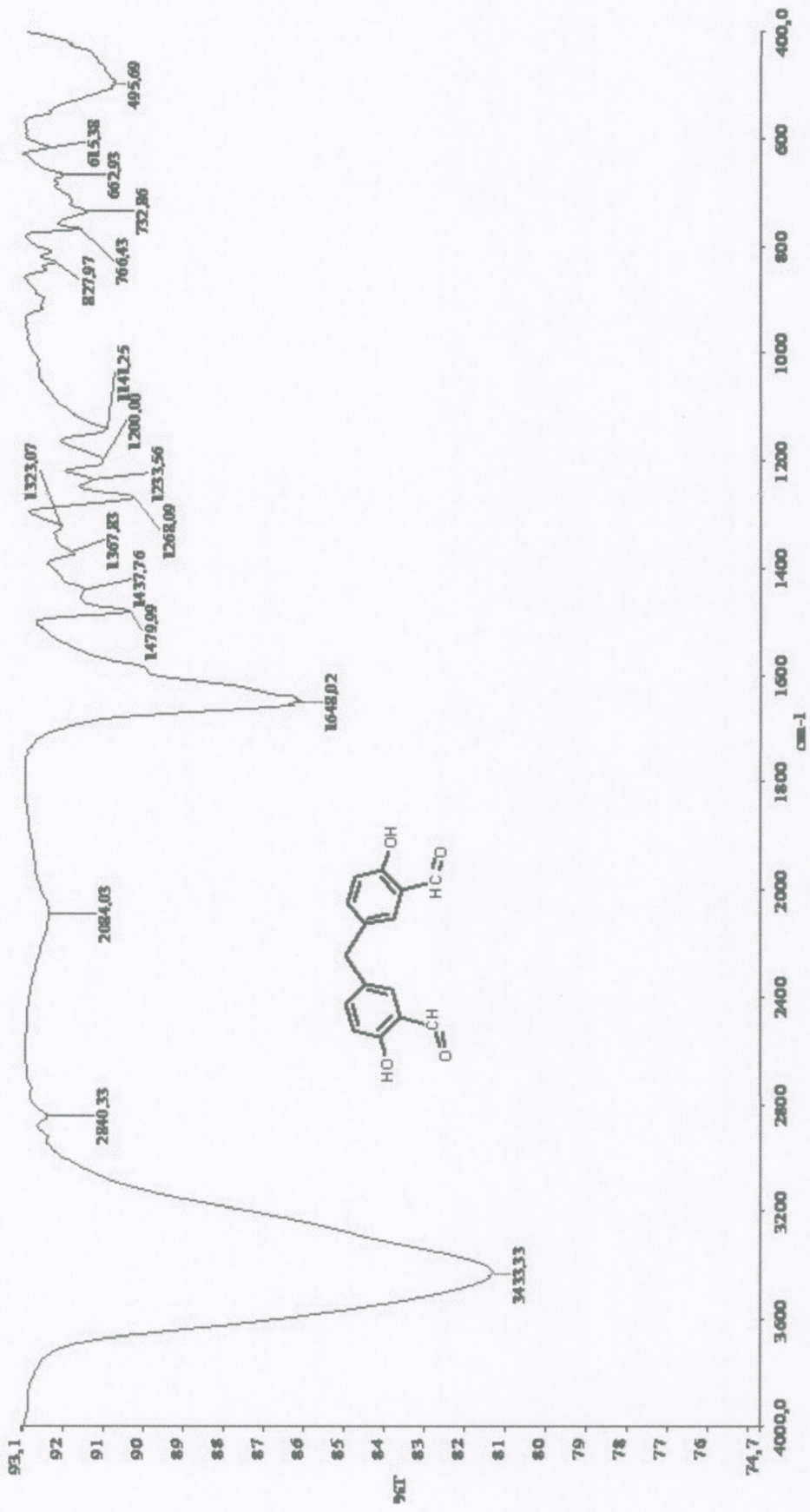
41. Hosseini, M., Mertens, S. F. L., Ghorbani, M., Arshadi, M. R., "Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media", *Materials Chemistry and Physics*, 78:800-808 (2003).
42. Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D. M., Durlu, T. N., "Keto-enol tautomerism, conformations and structure of 1-[n-(4-chlorophenyl)]-aminomethylidene-2(1H)naphthalenone", *Journal of Chemical Crystallography*, 31:203-209(2001).
43. Ertan, N., Gürkan, P., "Synthesis and properties of some azo pyridone dyes and their Cu(II) complexes", *Dyes and Pigments*, 33:137-147 (1997).
44. Özbey, S., Kendi, E., Ertan, N., "Crystal structure of hydrazone from of 1-butyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-(2-nitrothiazolylazo)-2(1H)-pyridone", *Dyes and Pigments*, 33:251-258 (1997).
45. Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M. N., Ülkü, D., "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphtylidenemethylamine", *Journal of Molecular Structure*, 524:241-250 (2000).
46. Ünver, H., Yıldız, M., Zengin, D. M., Özbey, S., Kendi, E., "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in N-(3pyridil)-2-oxo-1-naphtylidenemethylamine", *Journal of Molecular Structure*, 441:1-1 (1998).
47. Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N. ve Ülkü, D., *J. Mol. Struct.*, 524, 241 (2000).
48. Morrison, R.T. ve Boyd, R. N., *Organic Chemistry*, 6th ed. (1992).
49. Matijevic-Sosa, J., Vinkovic, M. ve Vikic-Topic, D., *Croatica Chemica Acta*, 79, 489-495 (2006).
50. Hansen, P.E. ve Filarowski, A., "Characterisation of the PT-form of ohydroxy acylaromatic Schiff bases by NMR spectroscopy and DFT calculations," *J. Mol. Struct.*, 707, 69-75 (2004)
51. Yıldız, M., Ünver, H., Dülger, B., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T.N., *J. Mol. Struct.*, 738, 253-260 (2005).
52. Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, I., "Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses, *Tetrahedron* 43, 1345-1360 (1987).
53. Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., *Coord. Chem. Rev.* 7,385 (1972).
54. Walsh, C.T., Orme-Johnson, *Biochemistry*, 26, 4901 (1987)

55. Garnovski, A. D., Nivorozhkin, A. L., Minkin, V. I., *Coord. Chem. Rev.*, 126, 169 (1993).
56. Filarowski, A., Głowiak, T., Koll, A., Strengthening of the intramolecular
57. Popovic, Z., Roje, V., Pavlovic, G., Calogovic, D. M., Giester, G., "The first example of the ketoamino-enolimino forms of daimine Schiff base naphthaldimine parts: the crystal and molecular structure of N,N'-bis(1-naphthaldimine)-o-phenylenediamine chloroform (1/1) solvate at 200 K", *Journal of Molecular Structure*, 597:39-47 (2001).
58. Golubev, N. S., Smirnov, S. N., Tolstoy, P. M., Sharif, S., Toney, M. D., Denisov, G. S., Limbach, H. H., "Observation by NMR of the tautomerism of an intramolecular OHOHN-charge relay chain in a model Schiff base", *Journal of Molecular Structure*, 844-845:19-327 (2007).
59. Mandal, A., Fitzmavrice, D., Waghorne, E., Koll, A., Filarowski, A., Quinn, S., Mukherjee, S., "Proton transfer reaction of a new orthohydroxy schiff base at room temperature and 77K", *Spectrochimica Acta Part A*, 60:805-813 (2004).
60. Mukhopadhyay, M., Banerjee, D., Koll, A., Filarowski, A., Mukherjee, S., "Proton transfer reaction of a new orthohydroxy Schiff bases in some protic and aprotic solvents at room temperature and 77K", *Spectrochimica Acta Part A*, 62:126-131 (2005).
61. Yıldız, M., Ünver, H., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A., Durlu, T. N., "Tautomeric properties and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]-2,5-Dichloroaniline", *Cryst. Res. Technol.*, 41:600-606 (2006).
62. Dominiak, P. M., Grech, E., Barr, G., Teat, S., Mllinson, P., Wozniak, K., "Neutral and ionic hydrogen bonding in Schiff bases", *Chem. Eur. J.*, 9:963-970 (2003).
63. Özek, A.ü, Yüce, S., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu M., Büyükgüngör, O., "1-[(4-nitrophenylamino)methylene]-naphthalen-2(1H)-one", *Acta Crystallographica Section E*, 60:826-827 (2004).
64. Çelebier, M., "Schiff Bazlarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri" Ankara Ün., Yüksek Lisans Tezi, FY 85 (2004).
65. Şakıyan, İ., "Bazı amino asit ve aldehitlerin schiff bazlarının ve mangan(III) komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması " projesi kesin raporu. A. Ü: Bilimsel Araştırma Projesi, No: 2001 070 50 47, Ankara (2005).
66. Chandra, S., Kumar, A., *Spectrochimica Acta Part A* 67, 697-701 (2007)

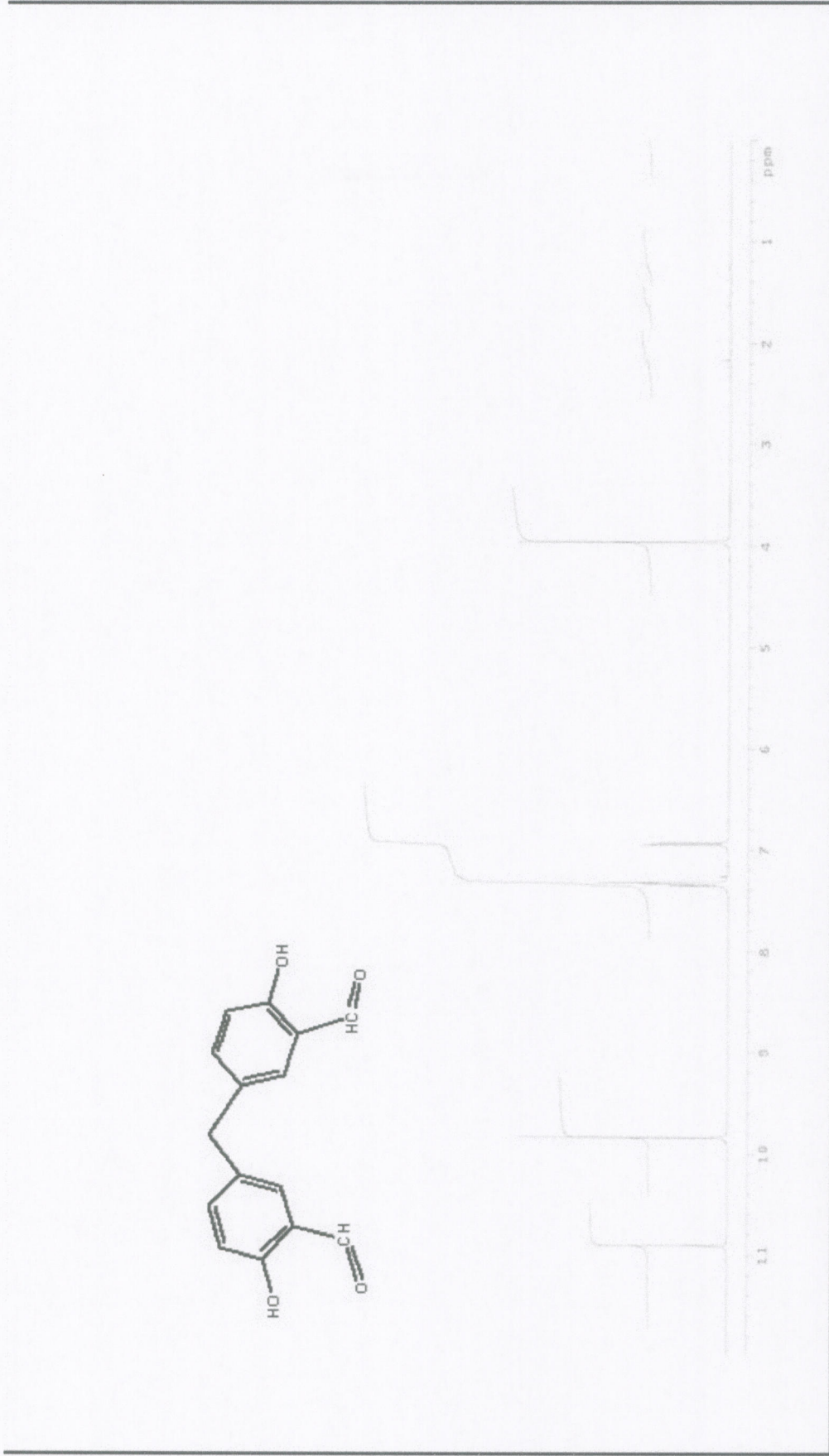
67. Fessenden, Ralph, J., Fessender, Joan, *Organik Kimya 6. Baskı*, (2001).
68. Shi, L., Ge, H.-M., Tan, S.-H., Li, H.-Q., Song, Y.-C., Zhu, H.-L. ve Tan, R.-X., *Eur. J. Med. Chem.*, 1-7(2006).
69. Gaballa, A.S., Asker, M. S., Barakat, A. S., Teleb, S. M., “Synthesis, characterization and biological activity of some platinum(II) complexes with Schiff bases derived from salicylaldehyde, 2-furaldehyde and phenylenediamine”, *Spectrochimica Acta Part A*, 67:114-121 (2007).
70. Boghaei, D. V., Farvid, S. S., Gharagozlou, M., “Interaction of copper (II) complex of compartmental Schiff base ligand N,N'-bis(3-hydroxysalicylidene)ethylenediamine with bovine serum albumin”, *Spectrochimica Acta Part A*, 66:650-655 (2007).
71. Zhong, X., Yi, Sun, J., Wei, H.-L., Liu, W.-S., Yu, K.-B., “Synthesis and crystal structure of some transition metal complexes with a novel bis-Schiff base ligand and their antitumor activities”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41:1090-1092 (2006).
72. Silvestri, A., Barone, G., Anselmo, D., Riela, S., Liveri, V. T., “The interaction of native DNA with Zn(II) and Cu(II) complexes of 5-triethylammonium methyl salicylidene orto-phenylendiimine”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101:841-848 (2007).
73. Höltje, H. D., Sippl W., Rognan D., Folkers G., “Molecular Modelling”, 2nd ed. Wiley – VCH, Rome, 18-78 (2003).
74. Koch, W., Holthausen, M. C., “A Chemist Guide to Density Functional Theory”, Wiley-VCH, 176-177 (2001).
75. İnternet: Specifying the geometry of molecules, http://chemweb.ucc.ie/courses/RPB/CM3109/09_06_L2.doc (2005).
76. Foresman, J. B., Frisch, A., “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition”, Gaussian Inc., Pittsburgh, 276 (1996).
77. Foresman, James B., Frisch, Eileen A. “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, Institute of Physics, Charles University, Prague, Printed in the U.S.A., 3-4 (1996).
78. Veszpremi, T., Feher, M., “Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications”, Kluwer Academic, New York, 76-195 (1999).
79. Coulson, C.A., ve Languet- Higgins, H.C., *Proc. Roy. Soc. A.*, 192, 16 (1947).

80. Dewar, M.J.S., ve Dougherty, R.C., *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, Newyork (1975).
81. Hammond, G.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 334 (1975).
82. Coohson, R.F., *Chem. Rev.*, 74, 5 (1974).
83. Prasad, P. N. , Williams, D. J. , " Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", John Wiley & Soons, New York, 631-635 (1991).
84. Buckingham, A. D. , " Permanent and induced molecular moments and longrange intermolecular forces ", *Adv. Chem. Phys.*,12: 107-115 (1967).
85. Hinchliffe A., *Modelling Molecular Structures*, John Wiley&Sons, New York (1997).
86. Hinchliffe A., *Modelling Molecular Structures*, John Wiley&Sons, New York (1997).
87. Frisch A and Frisch MJ., *Gaussian 98 Users Reference*, Second edition Gaussian Inc.,USA (1999).
88. Yenikaya C. and Ogretir C.,Yenikaya Yenikaya C., Ögretir C., article in press, A quantum chemical study on structure of cocrystal of triphenylphosphine oxide and hydroquinone, *Journal of Molecular Structure: Theochem C.* (2005).
89. Foresman JB. And Frisch A.,M, *Exploring Chemistry with electronic structure Methods*, Second edition, Gaussian Inc.USA (1996).
90. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd, 440-462 (1999).
91. Enchev, V., Chorbadjiev, S., Jordanov, B., *Comparative Study of the Structure of Rhodanine, Isohodanine, Thiazoidine-2, 4-Dione, and Thiorhodanine*, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vo1. 38, NO.9, 1110-1120 (2002).
92. Fessenden R.J., Fessenden, J.S., *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi Ltd. Ankara (1990).
93. Griffiths, D.J., *Introduction to Electrodynamics*, 3rd ed., Prentice Hall (1999).
94. Luque ve ark., Luque, F.J., Lopez J.M., Orozco, M., 2000. *Theor. Chem. Acc.* 103, 343 (2000).
95. Politzer, P., Truhlar, D.G., *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*. Plenum, New York. (1981).
96. Politzer, P., Murray, J.S., *Theor. Chem. Acc.* 108, 134 (2002).

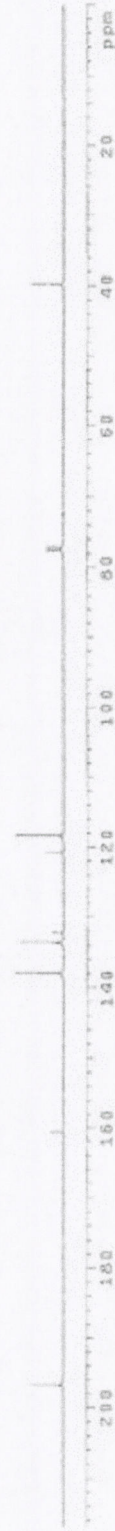
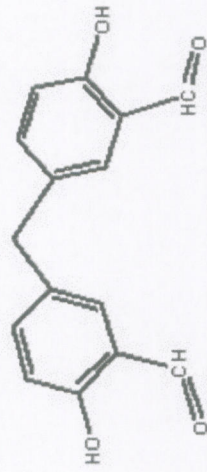
10. EKLER



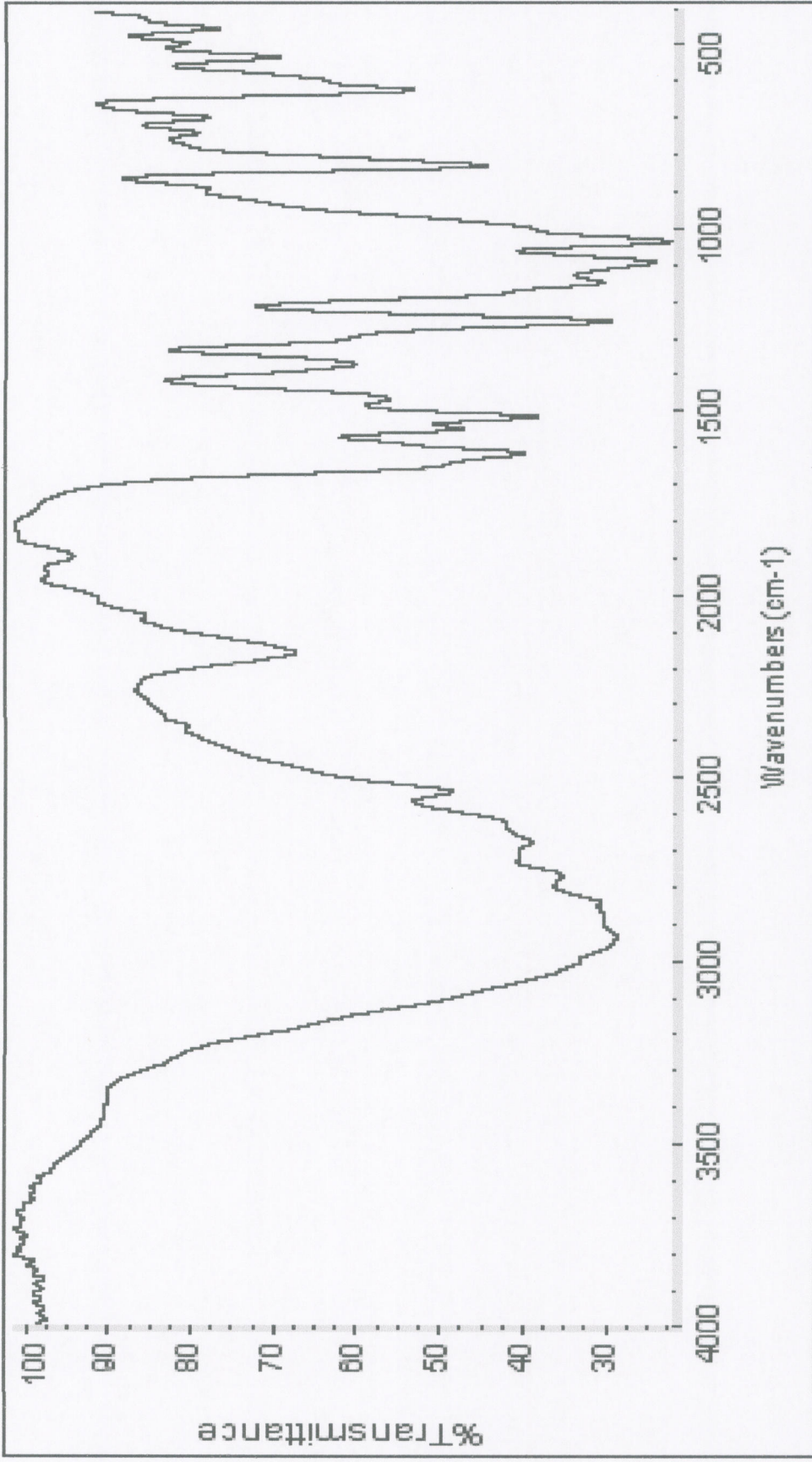
Şekil 10.1 5,5' Metilen-bis-salisilaldehitin FT-IR spektrumu



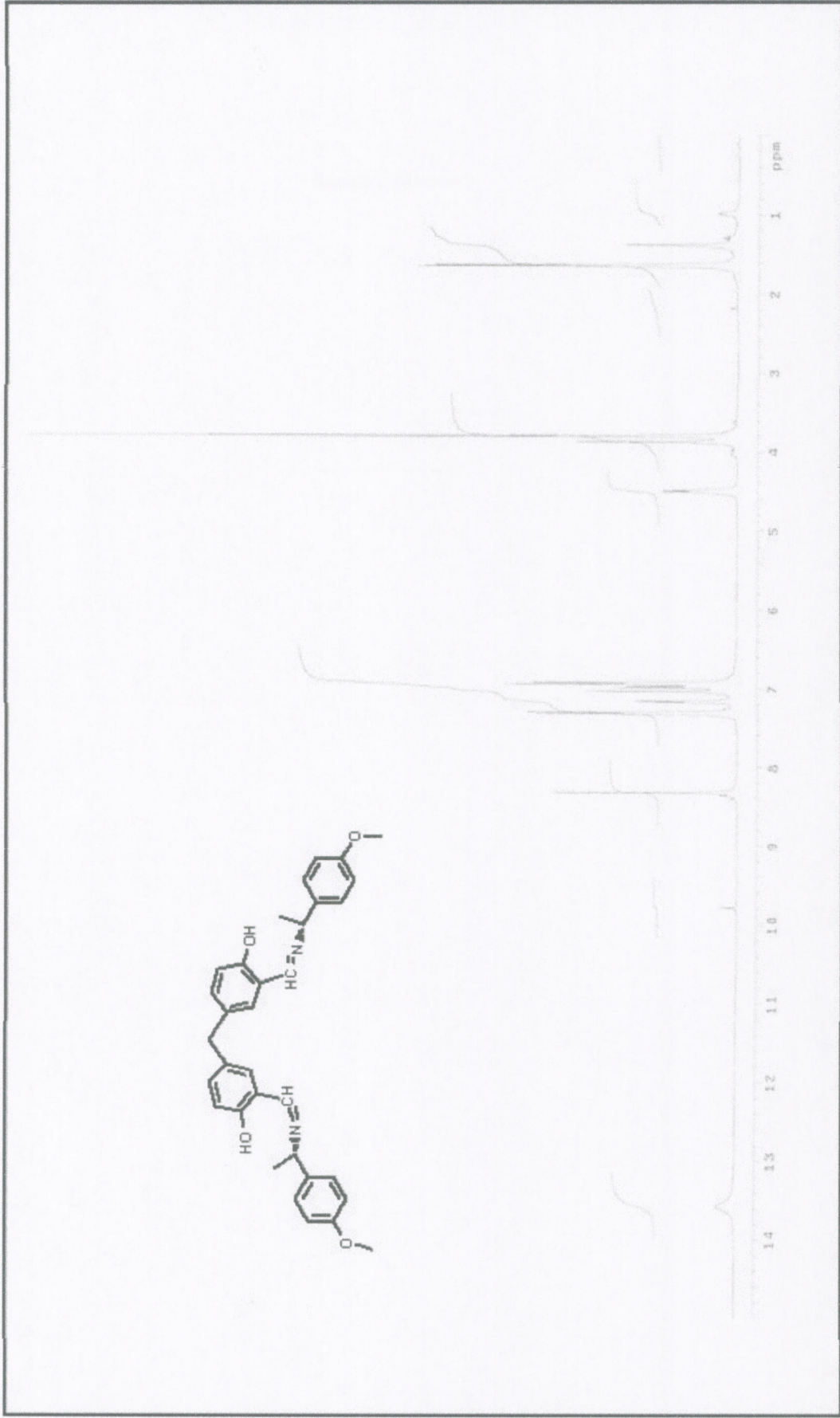
Şekil 10.2 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin ¹H-NMR spektrumu



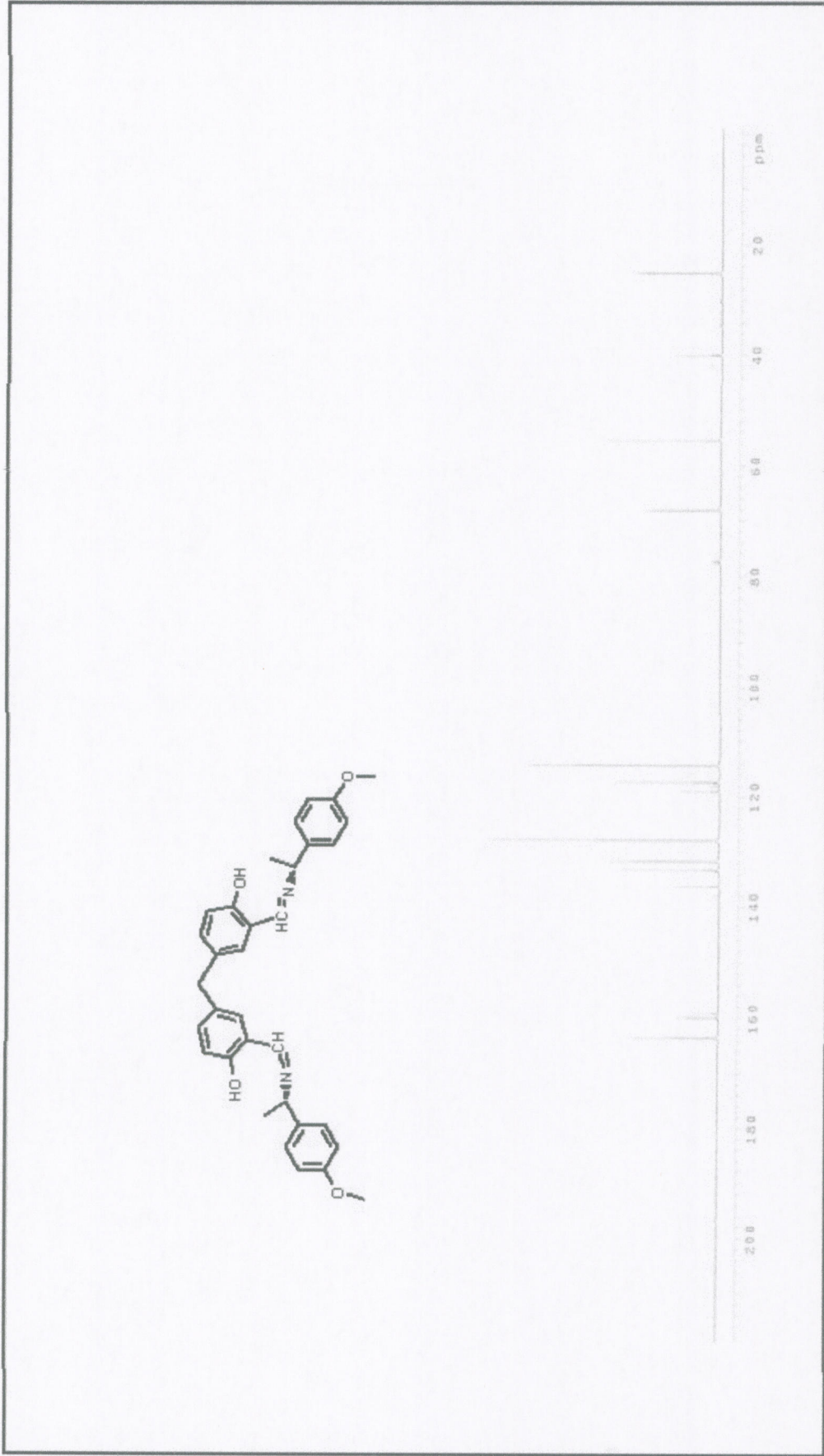
Şekil 10.3 5,5' Metilen-bis-salisilaldehitin ¹³C-NMR spektrumu



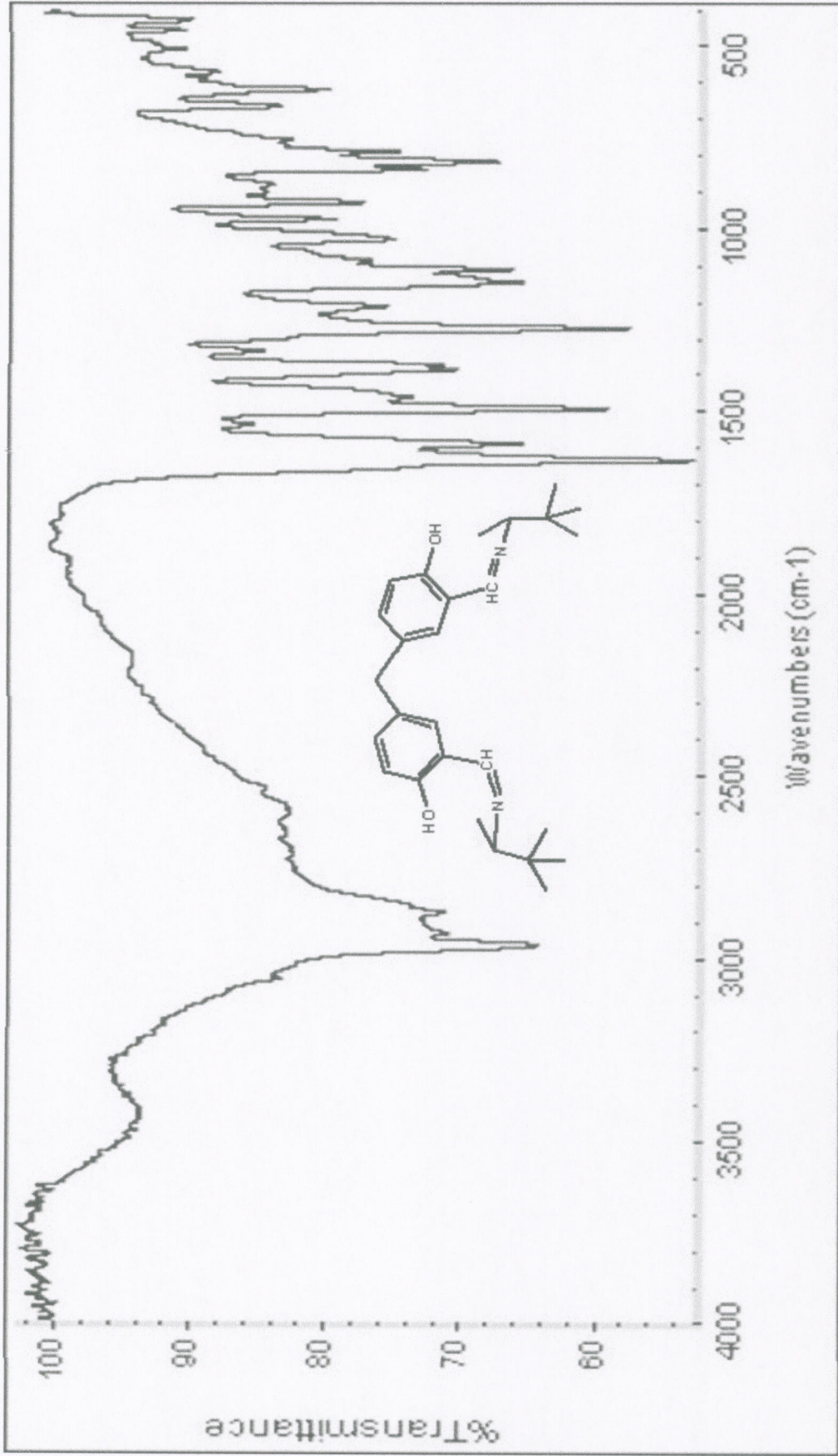
Şekil10.4 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi-α-metil-benzilamin bileşğin FT-IR spektrumu



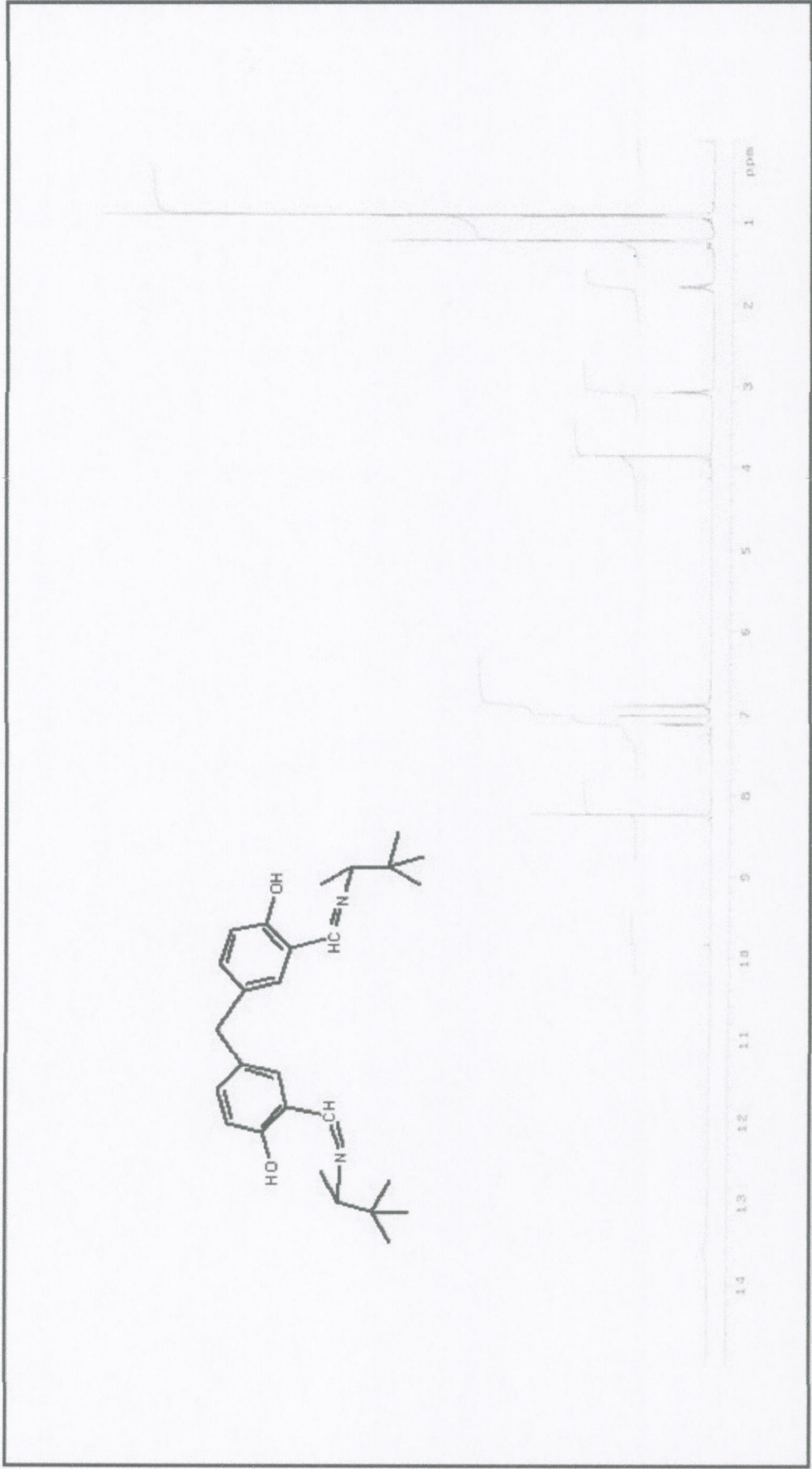
Şekil 10.5 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi- α -metil-benzilamin bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



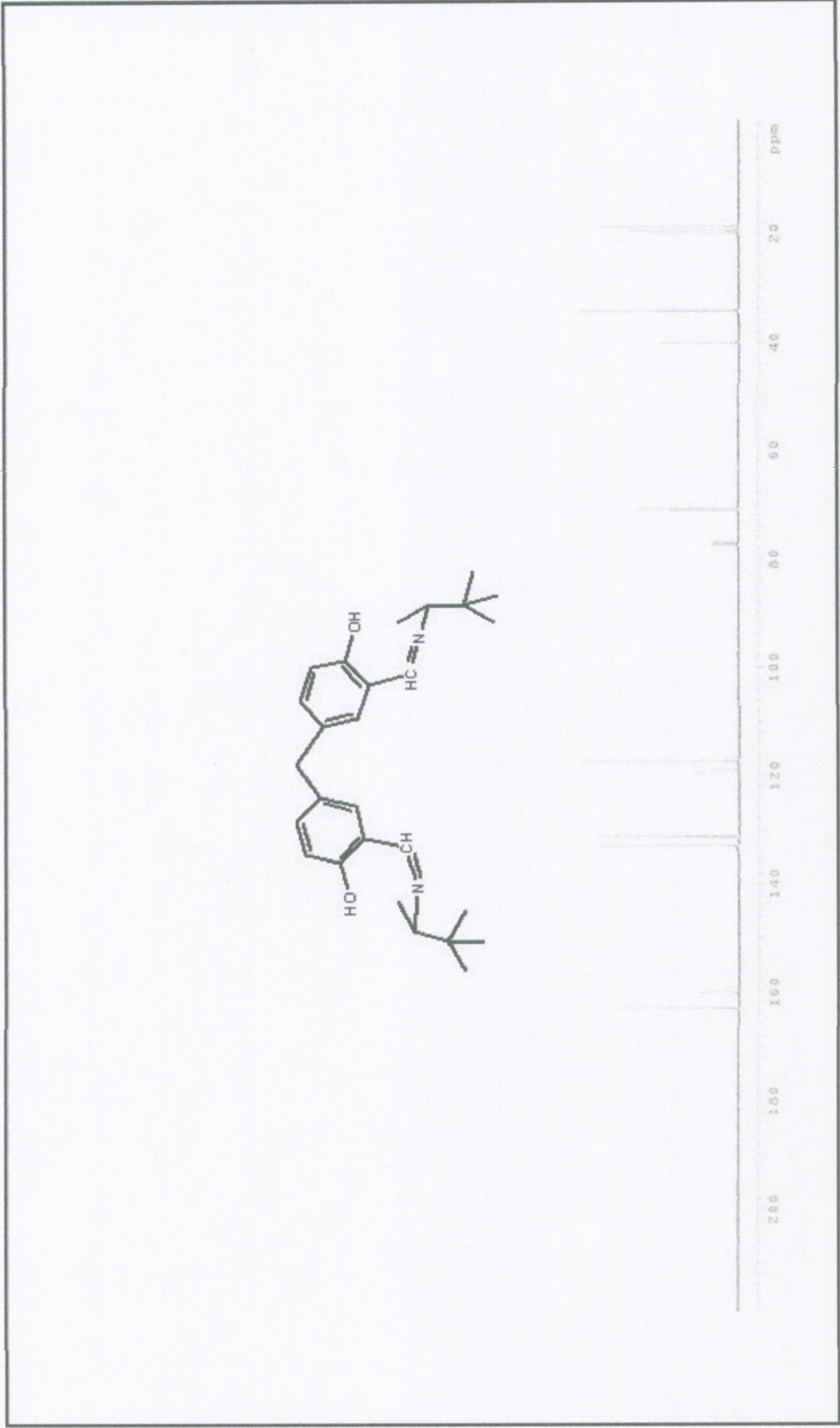
Şekil 10.6 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-4-metoksi- α -metil-benzilamin bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



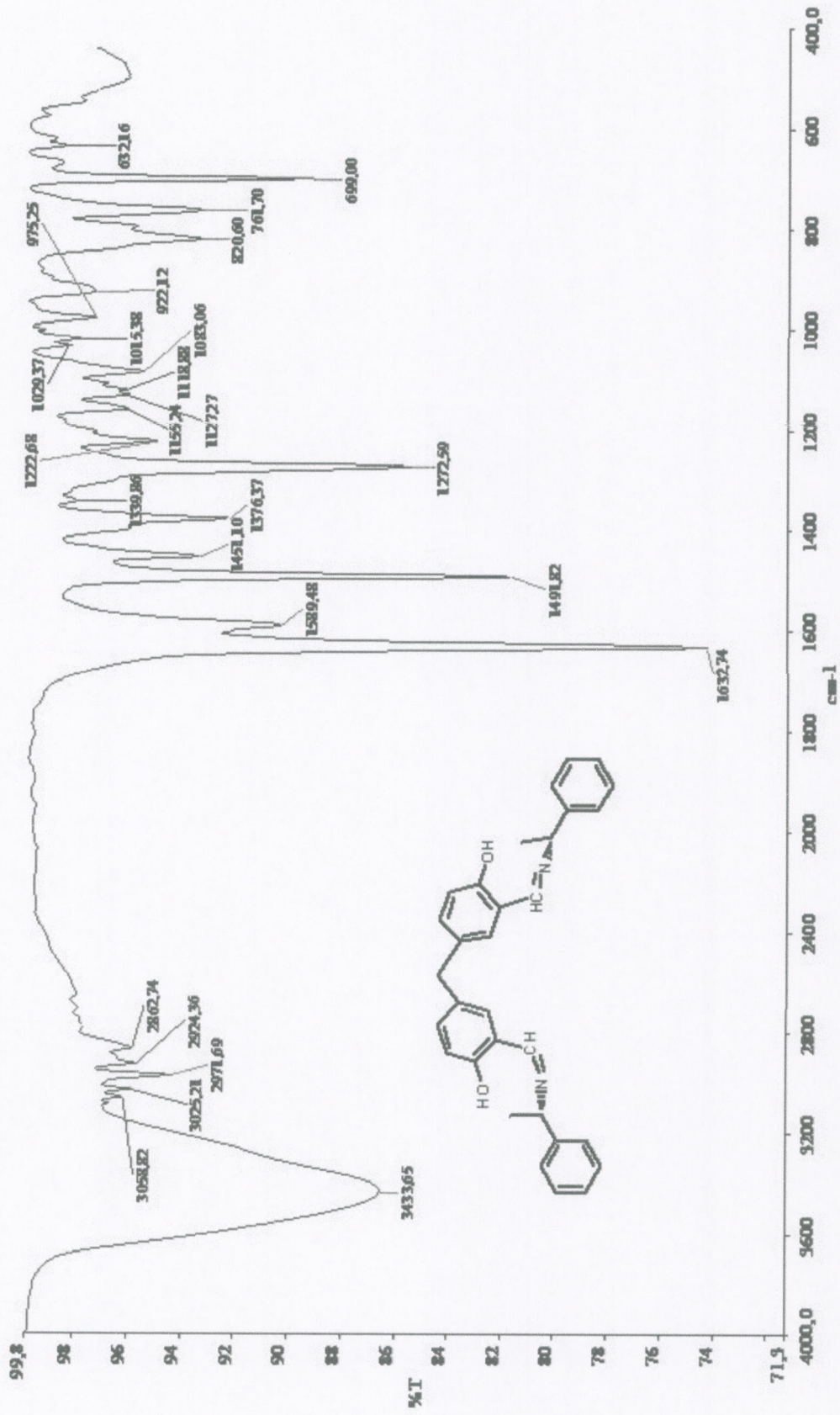
Şekil 10.7 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3'-dimetil-2-bütülinin bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 10.8 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütülamın bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



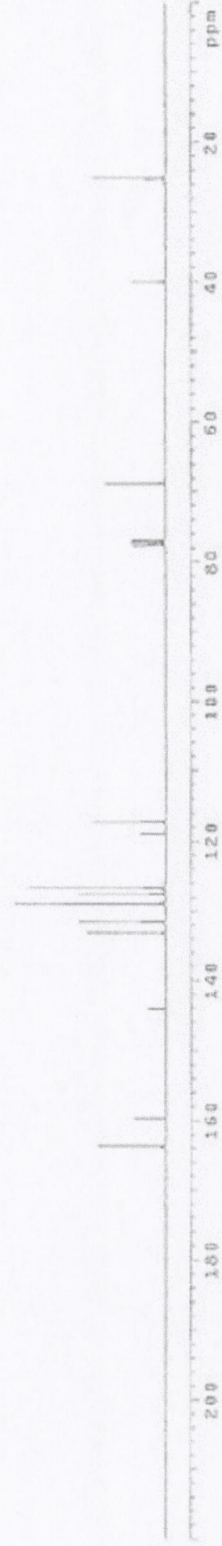
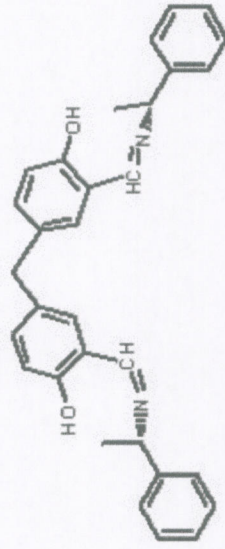
Şekil 10.9 5,5'-Metilen-bis-salisiliden-3,3-dimetil-2-bütülamın bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 10.10 5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metil benzilamin bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 10.11 5,5'-Metilen-bis-salisiiden- α -metil benzilamin bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 10.12 5,5'-Metilen-bis-salisiliden- α -metil benzilamin bileşiginin ¹³C-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mukadder YILMAZ

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum tarihi: 01.11.1986

Medeni Hali: Bekar

Eğitim Durumu (Kurum ve yıl)

İlköğretim : Ziya Gökalp İlköğretim Okulu (1993-2001)

Lise : Bayrampaşa Tuna Lisesi (2001-2004)

Lisans : Kars Kafkas Üniversitesi(2006-2010)

Yüksek Lisans : Kars Kafkas Üniversitesi (2011- 2013Devam ediyor)