

**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI YENİ KİRAL SCHIFF BAZLARIN ¹H ve ¹³C-NMR
SPEKTRUMLARININ TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

**DUYGU TOPLU YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. İSMAİL ÇAKMAK**

**EYLÜL – 2010
KARS**

Bu tez çalışması 108T982 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI YENİ KİRAL SCHIFF BAZLARIN ^1H ve ^{13}C -NMR
SPEKTRUMLARININ TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ

DUYGU TOPLU YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. İSMAİL ÇAKMAK

EYLÜL – 2010
KARS

T.C Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Duygu TOPLU YILMAZ' ın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK' ın danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Bazı Yeni Kiral Schiff Bazların ¹H ve ¹³C-NMR Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

24/09/ 2010

Adı ve Soyadı

imza

Başkan: Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun / / 2010 gün ve / sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖN SÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bazı yeni kiral schiff bazların ^1H NMR ve ^{13}C NMR teorik tayini Gaussian G03 paket programı kullanılarak GIAO metodu ile B3LYP seviyelerinde teorik olarak hesaplandı. Başka bir çalışmada bulunan deneysel verilerle, hesaplanan teorik veriler karşılaştırıldı. Elde edilen teorik verilerle deneysel veriler karşılaştırıldı. Deneysel verilerle teorik verilerin yakın olduğu görüldü yapılan deney sonuçlarının doğru olduğu ispatlandı.

Teorik NMR hesaplaması konusunda çalışmama olanak veren ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlanmama imkan sağlayan Sayın Danışman Hocam Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK' a NMR deneysel çalışmaları yaparak sonuçları benimle paylaşan ve çalışmamın her aşamasında manevi desteğini yanımda hissettiğim Yrd. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL' e ve öğrencisi Halil Çalışkan'a ve NMR teorik hesaplamalarda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Hacı Baykara' ya, eşime ve maddi manevi hiçbir desteği benden esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Duygu TOPLU YILMAZ
Kars 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	İ
ABSTRACT	İi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	İv
RESİMLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Giriş	1
2. TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1 NMR Spektroskopisine Genel Bakış	3
2.1.1 NMR Spektroskopisinin Çalışma Prensibi	4
2.2 Rezonans Olayı	5
2.2.1 Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı	5
2.2.2 Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği	6
2.3 Kimyasal Kayma	8
2.3.1 NMR Spektroskopisinde Standart Kullanılması	10
2.4 Proton (^1H)-NMR ve Karbon-13 (^{13}C)-NMR	11
2.4.1 ^1H ve ^{13}C Çekirdeklerinin Karşılaştırılması	12
2.5 ^1H NMR ve ^{13}C NMR ile ilgili Kaynak Araştırması	13
3. GENEL BİLGİLER	16
3.1 Schiff Bazların Kullanım Alanları	16
3.2 Schiff Bazlarının Sınıflandırılması ve Adlandırılması	17
3.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı	21
3.4 Schiff Bazlarında pH'ın Etkisi	21
3.5 Schiff Bazlarında Tautomerizm	22
3.6 Schiff Bazlarının Sterokimyası	24
4. MATERYAL VE METOT	25
4.1 GAUSSIAN NMR Hesaplamaları	25

4.2 Hesaplama Kimyası	26
4.2.1 Moleküler Mekanik Metotları	26
4.2.2 Elektronik Yapı Metotları	26
4.2.3 Gaussian Programının Kullandığı Metotlar	27
4.2.4 Yoğunluk Fonksiyonları Metodu	29
4.2.5 Tek Hedefli Enerji Hesaplamaları	30
4.2.6 Geometri Optimizasyonu	30
4.2.7 Frekans Hesaplamaları	30
4.2.8 NMR Özelliklerinin Tahmini	31
5. BULGULAR	31
5.1 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin ¹ H-NMR Spektrumunun Teorik Olarak Hesaplanması	
5.2 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 4-metoksi α-benzil aminden elde edilen Schiff bazının ¹ H-NMR Spektrumunun Teorik olarak hesaplanması	39
5.3 (I) No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR Spektrumunun Teorik Olarak Hesaplanması	42
5.4. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 3,3- dimetil-2- bütülaminden hazırlana Schiff bazının ¹ H-NMR Spektrumunun Teorik olarak hesaplanması	45
5.5. (II) No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR Spektrumunun Teorik Olarak Hesaplanması	49
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	51
7. KAYNAKLAR	53
8. EKLER	60
ÖZGEÇMİŞ	65

ÖZET

Bu çalışmada bazı yeni kiral schiff bazların ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının deneysel olarak bulunan değerleri teorik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR'ı deneysel olarak başka bir çalışmada elde edilmiştir. Teorik verilere Gaussian 03W paket programı kullanıldı. Bu program yardımıyla 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit, 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 4-metoksi α -benzil aminden elde edilen Schiff bazı, 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 3,3- dimetil-2- bütülaminden hazırlanan Schiff bazı için teorik verileri ayrı ayrı hesaplandı. Deneysel olarak bulunan ^1H ve ^{13}C -NMR değerlerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR teorik tayini Gaussian G03 paket programı kullanılarak GIAO metodu ile B3LYP seviyelerinde teorik olarak hesaplandı. Hesaplamalarda TMS (Tetrametilsilan) referans alındı. Elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların tutarlı olduğu yapılan deneylerin teorik verilere yakın olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Teorik NMR hesaplaması, GIAO, B3LYP, ^1H NMR, ^{13}C NMR

ABSTRACT

In this work some new chiral Schiff base ^1H and ^{13}C -NMR spectra experimental values are compared with theoretical values. ^1H NMR and ^{13}C NMR of these compounds experimentally referenced from another study. For the theoretical values Gaussian 03W packet program were used. With the help of this program, theoretical values for Schiff base derived from 5.5'-methylene-bis-salisilaldehyd, 5.5'-methylene-bis-salisilaldehyd and 4-methoxy-benzyl amine and Schiff base derived from 5.5'-methylene-bis-salisilaldehyd and 3,3-dimethyl-2-butyl amine calculated separately. By using Gaussian G03 packet program with GIAO method, we calculated the theoretical values in B3LYP levels for experimental values for ^1H NMR and ^{13}C NMR and theoretical values of ^1H NMR and ^{13}C NMR. In calculations TMS (Tetramethylsilan) taken as a reference. Obtained results showed that experimental and theoretical values are very close to each other.

Keywords: Schiff base, The Theoretical NMR calculations, GIAO, B3LYP, ^1H NMR, ^{13}C NMR

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B3LYP	: 3 Değişken Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
¹³ C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
CW	: Devamlı Dalga
CHF	: Çift Hatree Fock
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
FT NMR	: Fourier Dönüşümlü Nükleer Manyetik Rezonans
GIAO	: Gauge Independent or Invariant or Including Atomic Orbital
¹ H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
I	: Spin Kuantum Sayısı
IGLO	: Invudial Localized Orbital
IR	: İnfrared Spektroskopisi
LORG	: Localized or Loaco Orbital Origin
MP2	: 2. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori
MP4	: 2. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori
NH ₄ NO ₃	: Amonyum Nitrat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ppm	: Milyonda bir (parts per million)
<i>rf</i>	: Radyo Frekansı
RHF	: Sınırlandırılmış Hatree Fock
SCF	: Tutarlı Alan
TMS	: Tetrametilsilan

ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.1	NMR spektrometresinin şeması	5
Şekil 2.2.2	Spini $\frac{1}{2}$ olan bir çekirdeğin B_0 dış manyetik alana konulduğunda oluşan yönelimler	7
Şekil 2.3.1	Perfloro-4-etil-3,4-dimetilhegzan-3yl karbanyonun yapısı	10
Şekil 2.3.1.1	Tetrametilsilan sinyali ve organik bileşiklerin rezonans bölgesi	10
Şekil 2.5.1	Bifenil iskeleti ve bifenil'in numaralandırılmış gösterimi.	15
Şekil 2.5.2	Adamante	15
Şekil 3.2.1	Schiff bazlarının oluşum mekanizması	17
Şekil 3.2.2	Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazı mekanizması	18
Şekil 3.2.3	1,8 diamino-3,6 dioksaoktan türevli yeni tip <i>vic</i> -dioksimler	20
Şekil 3.4.1	Schiff bazlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma.	22
Şekil 3.5.1	Schiff bazlarında tautomerizm	22
Şekil 3.5.2	<i>o</i> -Hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin tautomerizmi.	23
Şekil 3.5.3	Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar.	23
Şekil 3.5.4	Alifatik β -diketonların monoazometinli türevlerinin tautomer yapıları.	24
Şekil 3.6.1	Schiff bazlarının konformasyonu	24
Şekil 5.1.1	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması	37
Şekil 5.1.2	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması	38
Şekil 5.2.1	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 4-metoksi α -benzil aminden elde edilen (I) Schiff Bazı	39
Şekil 5.2.2	(I) no'lu bileşiğin 3 boyutlu gösterimi	40
Şekil 5.2.3	(I) no'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması	42

Şekil 5.3.1	(I) no'lu bileşiğin 3 boyutlu gösterimi	43
Şekil 5.3.2	(I) no'lu bileşiğin ¹³ C-NMR deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması	45
Şekil 5.4.1	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 3,3-dimetil-2-bütülaminden elde edilen (II) Schiff Bazı	46
Şekil 5.4.2	(II) nolu bileşiğin 3 boyutlu gösterimi	46
Şekil 5.4.3	(II) nolu bileşiğin ¹ H-NMR deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması	48
Şekil 5.5.1	(II) nolu bileşiğin 3 boyutlu gösterimi	49
Şekil 5.5.2	(II) nolu bileşiğin ¹³ C-NMR deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması	51
Ek Şekil 1	5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin ¹ H NMR spektrumu	60
Ek Şekil 2	(I) nolu bileşiğin ¹ H NMR spektrumu	61
Ek Şekil 3	(I) nolu bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu	62
Ek Şekil 4	(II) nolu bileşiğin ¹ H NMR spektrumu	63
Ek Şekil 5	(II) nolu bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu	64

RESİMLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Resim 5.1.1 ChemBioDraw Ultra 11.0 programının görünüşü	31
Resim 5.1.2 ChemBio3D Ultra 11.0 programının görünüşü	32
Resim 5.1.3 ChemBio3D Ultra 11.0 programı Calculation menüsünden Gaussian Interface seçeneğinin görünüşü	33
Resim 5.1.4 Gaussian 03W programından File menüsünde input dosyasının çağrılışının görünüşü	34
Resim 5.1.5 Gaussian 03W programından File menüsünde input dosyasının görünüşü	34
Resim 5.1.6 Gaussian 03W programı çalıştırılmasının görünüşü	35

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.2.1 NMR için önemli olan bazı elementlerin spin kuantum sayısı, doğada bulunma oranı ve jromanyetik sabiti(T^{-1} , s^{-1}).	6
Tablo 4.2.3 Gaussian programında sık kullanılan metotlar ve bu metotların anahtar kelimeleri	27
Tablo 5.1.1 5,5'- Metilen-bis-salisilaldehit bileşiğinin 1H -NMR değerlerinin deneysel ve teorik değerleri	38
Tablo 5.2.1 (I) no'lu bileşiğin 1H -NMR değerlerinin deneysel ve teorik değerleri	41
Tablo 5.3.1 (I) no'lu bileşiğin ^{13}C -NMR deneysel ve teorik değerleri	45
Tablo 5.4.1 (II) nolu bileşiğin 1H -NMR deneysel ve teorik değerleri	48
Tablo 5.5.1 (II) nolu bileşiğinin ^{13}C -NMR deneysel ve teorik değerleri	50

1. GİRİŞ

1.1 Giriş

Elektromanyetik enerjinin madde ile etkileşmesi sonucunda ışınımların davranışları incelenerek moleküllerin, atomların, çekirdek yapısı ve çevresi hakkında bilgi veren kuantum mekaniksel metotlar spektroskopi olarak adlandırılır. Bu çalışmada çekirdekleri inceleyen bir bilim dalı olan Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) üzerine yapılmıştır.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisinin temelini 1920'li yıllarda Stern ve Gerlach tarafından yapılan gümüş atomu elektronunun manyetik alan içinden geçerken iki farklı yönde sapması deneyiyle atılmıştır. 1930'lu yıllarda ise Rabi ve Ark. Stern ve Gerlach deneyinin teyidi niteliğinde ancak homojen olmayan bir manyetik alan içinde hidrojen ve döteryum manyetik momentlerini işaretleriyle birlikte belirlediler. Ancak Rabi ve Ark., asıl önemli çalışmalarını 1938 yılında homojen bir manyetik alana konan numuneye radyo frekansı (*rf*) bölgesinde bir elektromanyetik enerji uygulayarak momentin durgun manyetik alanla etkileşmesi sonucunda $\Delta E = \pm \mu B$ enerjisinin oluşacağı ve oluşabilecek geçişin $V = \Delta E/h$ bağıntısına uygun ölçüleceğini tespit etmişler ve bu çalışma Rabi'ye 1944 yılında Nobel Ödülünü kazandırmıştır.

1945 yılında ise Edward M. Purcell, Henry C. Torrey ve Robert V. Pound basit bir radar teknolojisine dayalı *rf* spektroskopisini geliştirdi ve balmumundan gelen ilk NMR sinyali gözlemlendi.

Proctor ve Yu farkında olmadan NH_4NO_3 molekülündeki çekirdeklerden gelen farklı rezonans frekanslarının elde edilmesi ve benzer sonuçların başka moleküllerden de bulunmasıyla "kimyasal kayma" olarak isimlendirilen NMR için önemli bir kavramı ortaya çıkarmışlardır. Böylece NMR spektroskopisi molekül yapısı tayininde de kullanılmaya başlanmıştır.

1953 yılları başlarında ayırım gücü düşük olan ilk NMR cihazları piyasaya çıkmaya başlamıştır.

1958'li yıllarda R. Andrew ve I. Lowe çizgi genişliğini azaltıcı yöntemler üzerinde çalışmalarda bulunmuşlardır.

1960'lı yıllarda NMR Avrupa'ya girmiş ve bu sahada ilerlemeler daha çok hızlandı. İlk yapılan cihazlar, manyetik alan şiddeti 1,41 (60 MHz), 1,87 (80 MHz), 2,20 (90 MHz) ve 2,35 (100 MHz) Tesla olan mıknatıslardan oluşmaktaydı. 1970'li yıllardan sonra

ayrım gücü ve hassasiyeti yüksek, sıvı helyum sıcaklığında (4 K) çalışan süper iletken mıknatıslar üretilmeye başlandı. Bunlar 200, 250, 300, 400, 500, 600, 750 ve 800 MHz ile çalışan cihazlardır. Bugün gelişmiş ülkelerin sıradan kimya bölümlerinde bile birkaç tane 200-400 MHz NMR cihazı bulunmaktadır.

1966 yılına gelindiğinde ise R. Ernst ve W. Anderson NMR spektroskopisi için hatırı sayılır bir çalışma ortaya koymuşlardır. Aslında E. Hahn'ın düşüncesinin uygulaması olan bu çalışmada çok çizgili bir spektrumu ayırt etmek için kısa süreli puls tekniklerine dayalı Fourier Dönüşüm (FD) NMR spektroskopisi geliştirilmiştir.

1971 yılında J. Jeener, puls dizilerinin uygulamasına dönük ve sonuçlarının iki farklı frekans ölçeğine göre ayrılmasını sağlayan yeni yöntemler tasarlamıştır. Bu düşünce R. Ernst ve R. Freeman tarafından iki boyutlu NMR olarak geliştirilmiştir.

1980'li yılların başında makro moleküllerin yapısını tayin etmeye yönelik çalışmalar ışığında K. Wüthrich ve A. Bax tarafından geliştirilen puls dizileri yardımıyla moleküllerin üç boyutlu yapıları belirlenmeye başlanmıştır.

NMR spektroskopisi zamanla deneysel çalışmalar için cazip hale gelmiştir. Bu cihazlar kimyacıların yanı sıra; fizikçi, biyokimyacı, eczacı ve hekimler tarafından da moleküllerin yapı tayininde ve bazı fiziksel özelliklerin incelenmesinde kullanılmaktadır. Tıp biliminde tanı ve tedavi amaçlı uygulanmaya başlanan NMR görüntüleme yöntemi her geçen gün yaygınlaşmakta olup, başta röntgen cihazlarının kullanımını zamanla tamamen ortadan kaldıracaktır[1,2].

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 NMR Spektroskopisine Genel Bakış

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi moleküllerde bulunan atomların elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlemlenmesine dayanır. NMR ultraviyole, görünür alan, infrared spektroskopileri gibi madde de bulunan iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiş bir metottur, daha da önemlisi metotlar topluluğudur. Bu metotla ölçülen enerji farkı diğer metotlarla ölçülen enerji farkından binlerce defa daha küçüktür. Bu kadar küçük enerji farklarını ölçmek daha zor olduğundan NMR spektroskopisi cihazları diğer spektroskopi cihazlarına göre daha ayrıntılı ve daha pahalıdır. Kısaca NMR spektroskopisinin temel amacı molekülün yapısı hakkında bilgi etmektir[3,4,23].

NMR spektroskopisi çalışmalarında iki türlü spektrometre kullanılmaktadır.

Bunlar;

- 1) Devamlı dalga (CW) veya frekans taramalı,
- 2) Pulslu veya Fourier dönüşümlü (FT NMR)' dir.

Devamlı dalga taramalı NMR spektroskopisinin prensibi, öteki spektroskopi prensiplerine benzer yani, ışın kaynağını frekansı yavaş yavaş değiştirilirken hangi frekanslarda absorpsiyon olduğu bir monitörle kaydedilir. Pulslu cihazlarda numune sabit radyo frekansı ışın bantlarıyla, periyodik olarak ışınlanır[3].

NMR yöntemi atomik demet manyetik rezonans yöntemiyle benzer özelliklere sahiptir.

Temel farkları;

- 1) Katı ve sıvı haldeki maddelerdeki çekirdeği içeriyor olması
- 2) Rezonansın, rezonansa soğrulan radyo frekans gücü gözlemek suretiyle gözleniyor olmasıdır[5].

Bu metodun diğer spektroskopi metotlarından farkı ise;

- 1) Işın enerjisinin öteki metotlarda olduğu gibi elektronlar tarafından değil, çekirdekler tarafından absorblanması.
- 2) Aralarındaki enerji farkı ölçülecek seviyelerin maddede normal olarak hazır olmaması ancak madde üzerine dışarıdan uygulanan şiddetli bir manyetik alan tarafından ortaya çıkarılmasıdır[3].

2.1.1 NMR Spektroskopisinin Çalışma Prensibi

NMR spektrometreleri temel olarak dört ana bölümden oluşur,

1) **Mıknatıslar:** Mıknatıs cihazın en önemli parçalarından biridir. Bunun nedeni cihazın çalışması büyük ölçüde mıknatısa bağlıdır. Cihazın hem hassaslığı hem de ayırma gücü mıknatısın vereceği alan şiddetine ve bu alanın homojenliğine bağlıdır (bir mıknatısın homojenliği tekrarlanabilir olmalıdır). Cihazın en pahalı kısmı mıknatıstır. Geçmişten günümüze kullanılan mıknatıslar: elektromıknatıslar, daimi mıknatıslar ve süper iletken bobinli mıknatıslar olmak üzere üç kısma ayrılabilir. Elektromıknatıslar günümüzde çok az kullanılmaktadır, daimi mıknatıslar ise geçmişte proton NMR da kullanılmış ancak bunlar sıcaklığa duyarlı olduklarından günümüzde kullanılmamaktadır. Bugün Fourier dönüşümlü cihazlarda en çok kullanılan süper iletken bobinli mıknatıslardır. Süper iletkenliğin devamlı olabilmesi için bobin sıvı helyum içinde tutulur. Sıvı helyum çok pahalı ve çok uçucu olduğundan sıvı helyumlu Dewar kabı, sıvı azotlu Dewar kabı içinde tutulur.

Süper iletken mıknatıslar, numunenin bulunduğu bölgede milyarda birkaç farkla uzunca bir süre sabit kalabilmektedir (veri biriktirme esnasında). Bu da daimi mıknatıstan yaklaşık 100 defa daha büyük bir hassaslık demektir.

2) **Radyo Frekans Vericisi :** Radyo frekansı yayıncısından çıkan sinyaller manyetik alan şiddetine dik olan bir yönde bulunan iki bobine gönderilir.

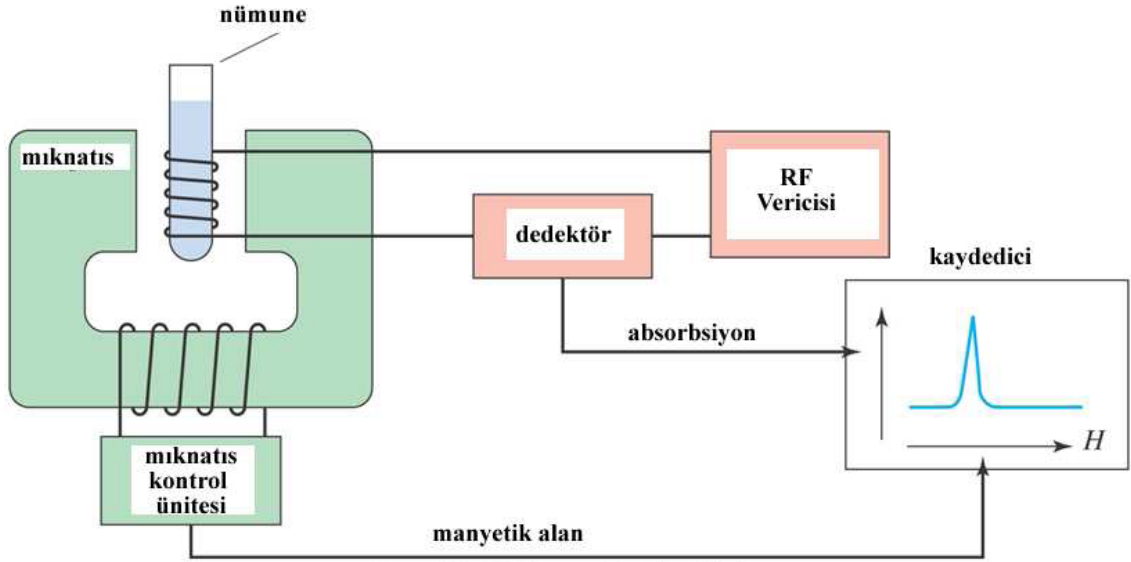
3) **Radyo Frekans Alıcısı :** Rezonans halindeki çekirdekler tarafından meydana getirilen radyo frekans sinyali, numunenin etrafını saran ve radyo frekansına dik halde bulunan bir detektör tarafından alınır. Alınan bu sinyal çok küçük olduğundan yüz bin kadar büyütülür.

4) **Kaydedici (Monitör):** NMR spektrumu bilgisayar ekranı kullanılarak kaydedilir ve rf vericinin frekansına ve manyetik alan şiddetine karşı sinyallerin grafiğe alınmasından ibarettir.

Kısaca NMR spektroskopisinin çalışma prensibini özetlersek;

Numune, mıknatısın kutup uçları arasında bulunur. Ölçülecek olan numune tüp içine yerleştirildikten sonra, mıknatısın oluşturduğu manyetik alan içine getirilir ve manyetik alanda var olan inhomojenliğin elimine edilebilmesi için tüp, ölçüm esnasında sürekli döndürülür. Manyetik alanda protonlar farklı enerji seviyelerine dağılırlar. Radyo

frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan (alan şiddeti ve elektromanyetik dalganın frekansı değiştirilebilen parametrelerdir), örnek üzerine gönderilir. Değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji absorblanır. Böylece kaybolan enerji, radyo frekansı alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafından sinyal olarak kaydedilir[2,3,4,18,23].



Şekil 2.1.1 NMR spektrometresinin şeması

2.2 Rezonans Olayı

2.2.1 Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı

Atom çekirdeğinin manyetik alan içindeki davranışından bahsetmeden önce çekirdeğin spin kuantum sayısından bahsetmek gerekir çünkü bir elementin NMR ile incelenebilmesi ilgili çekirdeğin spin kuantum sayısına bağlıdır.

Elektronda olduğu gibi atom çekirdeğinin de spin kuantum sayısı vardır. Çekirdeğin kuantum sayısı I , çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir. Bir elementin izotopları farklı spin kuantum sayısına sahiptir. Ancak, proton ve nötronların sayısı ile spin kuantum sayısı arasında geçerli olan bazı kurallar vardır.

Çekirdek spinleri için aşağıdaki kurallar verilebilir:

1) Atom kütle numaraları tek olan çekirdeklerin –atom veya kütle numaraları tek veya çift olsun- spin kuantum sayıları, $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ değerlerini alır. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , $I = 1/2$ olan çekirdeklerdir. ^{11}B ve ^{35}Cl için $I = 3/2$ ve ^{17}O için $I = 5/2$ dir. (bu

grupta tek proton ile çift nötron veya çift proton ile tek nötron içeren çekirdekler bulunur.)

2) Atom kütle numaraları çift ve atom numaraları tek olan çekirdeklerin spin kuantum sayıları $I= 1,2,3\dots$ değerlerini alır. Örneğin ^2H için $I= 1$ ve ^{14}N için $I= 2$ dir. (Bu grupta proton ile tek nötron içeren çekirdekler bulunur).

3) Atom kütle numaraları çift ve atom numaraları çift olan çekirdeklerin spin kuantum sayıları $I= 0$ dir, yani spinleri yoktur. ^{12}C , ^{16}O ^{32}S bu tür çekirdeklerdir.

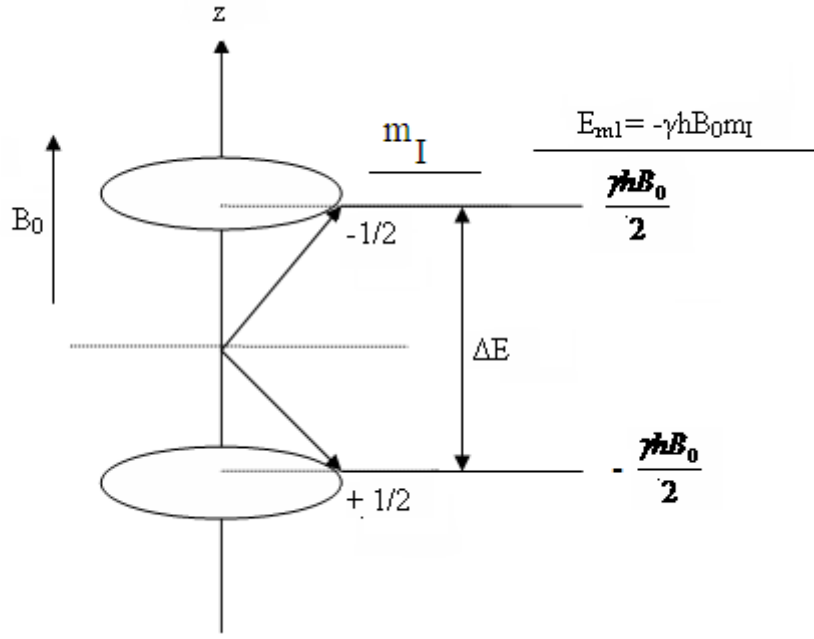
Spin kuantum sayısı, I , 0'dan büyük olan çekirdekler magnetik etkin çekirdekler, 0 olan çekirdekler ise magnetik etkin olmayan çekirdekler olarak bilinir. Organik yapıda çok bulunan çekirdeklerin H (proton) kolayca gözlenen NMR sinyalleri verir[2,4,17].

İzotop	İzotopların doğada Bulunma oranları (%)	Spin kuantum sayısı (I)	Jiromanyetik sabitini ($\gamma/10^7$)
^1H	99.99	1/2	26.751
^{13}C	1.11	1/2	6.726
^{14}N	99.635	1	1.932
^{15}N	0.365	1/2	-2.711
^{17}O	0.037	5/2	-36.2
^{19}F	100.00	1/2	25.16
^{31}P	100.00	1/2	10.83

Tablo 2.2.1 NMR için önemli olan bazı elementlerin spin kuantum sayısı, doğada bulunma oranı ve jiromanyetik sabiti ($\text{T}^{-1}, \text{s}^{-1}$).

2.2.2 Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği

Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisinin temeli, çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Bazı atom çekirdeklerinin yük ve kütlelerinin olmasının yanında bir de spin yani, iç açıl momentumları vardır. Çekirdeği küre biçiminde ve kendi eksenini etrafında dönen bir cisim olarak düşünebiliriz. Çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesi bir I kuantum sayısı ile belirlenir ve çekirdeğe I spinli çekirdek denir. Fizikte dönen bir yük veya çember biçimindeki bir telden geçen akım, $\vec{\mu}$ manyetik moment vektörü \vec{I} çekirdek spin açıl momentum vektörüne paraleldir[2,6].



Şekil 2.2.2 Spini $\frac{1}{2}$ olan bir çekirdeğin B_0 dış manyetik alana konulduğunda oluşan yönelimler

Spini $-\frac{1}{2}$ olan çekirdekler B_0 dış manyetik alanına konulduğunda Şekil 2.1 de gösterildiği gibi iki ayrı enerji seviyesine yarırlar. I spinli çekirdeğin oluşturduğu manyetik dipol moment,

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (2.2.1)$$

$\gamma = \frac{g_I \mu_N}{h}$ çekirdeğe özgü jromayetik oran olarak tanımlanır.

Burada g_I , çekirdeğin g-çarpanı ve μ_N çekirdek magnetonudur.

Manyetik alan z-ekseni boyunca uygulandığında

$$\vec{B}_0 = B_0 \hat{k} \text{ olduğunda}$$

Hamiltonyen,

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 \quad (2.2.2)$$

olarak yazılır, buradan

$$\vec{\mu}_I = \gamma \vec{I} = \gamma(I_x \hat{i} + I_y \hat{j} + I_z \hat{k}) \quad (2.2.3)$$

Olduğundan Hamiltonyen ifadesi,

$$\mathcal{H} = -\gamma I_z B_0 \quad (2.2.4)$$

Özdeğer denklemi $H\Psi = E\Psi$ kullanılarak enerji ifadesi için,

$$E_{m_1} = -\gamma h B_0 m_1 \quad (2.2.5)$$

denklemi elde edilir. Spini $-\frac{1}{2}$ olan çekirdeklerde $m_1 = +\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ değerlerine bağlı olarak oluşan iki enerji seviyesi arasında oluşabilecek geçişin frekansı,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \gamma h B_0$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.2.6)$$

ifadesinden hesaplanmaktadır. Bu ifadeye NMR da rezonans ifadesi denir. Denklem (2.2.6) da görüldüğü gibi yayınlanan fotonun frekansı sadece uygulanan dış manyetik alana bağlıdır[1].

2.3 Kimyasal Kayma

Rezonans olayının olabilmesi için

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

eşitliğinin sağlanması gerekir. Jiromanyetik sabitin γ , her element için farklı değerde olduğundan bahsetmiştik. Örneğin proton ele alındığında, proton için belirli bir jiromanyetik sabit vardır ve değişken ortamlarda bu değer sabittir. O halde rezonans olayına göre sabit bir manyetik alan içerisinde bulunan herhangi bir numunenin içerdiği tüm protonların aynı yerde, belli bir frekansta rezonans olması gerekirdi. Böyle bir durumda da rezonans olayı bize sadece molekül içinde proton olup olmadığını gösterirdi. Ancak molekülün yapısında proton olup olmadığını belirleyen daha basit yöntemler vardır. Farklı protonların aynı frekansta olmadığı gerçeği NMR spektroskopisinin gelişmesine katkı sağlamıştır.

Değişik kimyasal çevrede bulunan protonlar değişik alanlarda enerji absorblaması yapmaktadır. Çünkü, organik moleküllerde protonların veya ^{13}C atomlarının etrafındaki elektronlar, dış manyetik alana zıt yönde ikinci bir manyetik alan oluşturarak alan şiddetini azaltırlar. Sonuçta çekirdeğin göreceği manyetik alan azalacağı için çekirdek perdelenmiş olur ve moleküldeki çekirdekler çevrelerine bağlı olarak manyetik alandan değişik şekilde etkilenir. Buna göre;

$$H_0 = H_u - \sigma H_u = H_u (1 - \sigma)$$

yazılabilir. Burada H_u uygulanan alan, H_0 da uygulanan alandan çekirdek üzerine düşen alandır. Eşitlikte geçen σ perdeleme sabitidir. Bunun büyüklüğü de çekirdek etrafındaki

elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron yoğunluğu da elektronun çekirdek etrafındaki dağılımına, bu dağılım da çekirdeği ihtiva eden maddenin yapısına bağlıdır.

Kimyasal kayma spektrometrenin frekansına veya manyetik alan şiddetine bağlıdır. Çünkü çekirdeğin rezonans frekansını belirleyen elektronik perdeleme yukarıda belirtildiği gibi alan şiddetiyle orantılıdır. O halde kimyasal kayma spektrometrenin frekansından ve manyetik alan şiddetinden bağımsız olmalıdır. Spektrometrenin frekansı sabit tutularak manyetik alan şiddeti her tür çekirdeği, standardınki dahil rezonansa getirecek şekilde tarandığı bilindiğine göre;

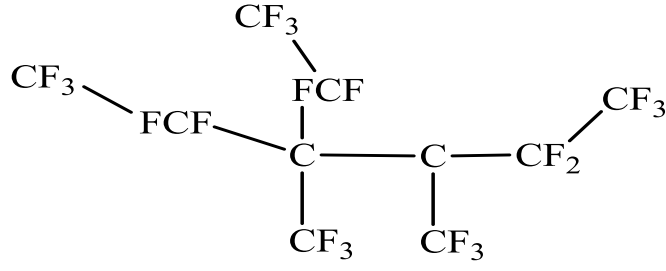
$$\text{Kimyasal kayma } = \delta = \frac{(H_{\text{standart}} - H_{\text{örnek}})}{H_0 / G}$$

yazılabilir. Burada H_{standart} ve $H_{\text{örnek}}$, sırasıyla standardı ve örneği rezonansa getiren manyetik alan şiddetidir. δ parametresi, çekirdeğe ait soğurma pikinin kimyasal kaymasını verir ve birimi yoktur[2,3,4].

Kimyasal kayma hesaplamalarında yaygın kullanılan metotlar; IGLO (İnvidual Localized Orbital), LORG (Localized or Loacaorbital Origin) ve GIAO (Gauge İndependent or İnvariant or İnculiding Atomic Orbital) dur. GIAO farklı çekirdekler ile daha büyük moleküllerin kimyasal kayması ile ilgili bilgi verir[19].

Lewars yapmış olduğu çalışmada piramidan, C_5H_5 , için NMR kimyasal kaymayı hesaplamasında GIAO hesaplama metodunu kullanmıştır. Lewars NMR kimyasal kaymanın piramidan atomlarının elektronik yapısının iki özelliği hakkında bilgi verebileceğini söylemiştir. Bunlar: apikal karbon yoğunluğunun fazla olduğu (bu, negatif yük fazlalığı ve yalın çift fazlalığı olduğunu gösterir.) ve altı interstiyel elektronu olduğundan, aromatik karakterde olma olasılığı vardır demiştir[20].

Grob ve arkadaşları perfloro-4-etil-3,4-dimetilhegzan-3yl karbanyon yapısal dinamik ^{19}F -NMR çalışmasında karbanyon kimyasal kayma anizotropi çalışmasında, genellikle yüksek manyetik korumanın artan elektron yoğunluğu ve yüksek rezonans alanla ilişkili olduğunu bununda çalışma kapsamındaki karbanyon içindeki karbon C_3 ün ^{13}C -NMR kimyasal kayma sonucunda olduğunu söylemiştir[21].



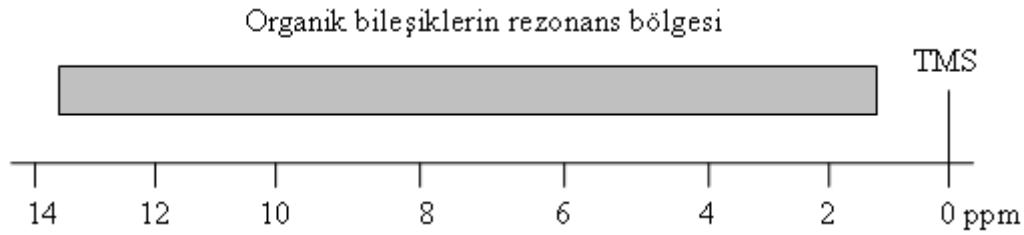
Şekil 2.3.1 Perfloro-4-etil-3,4-dimetilhegzan-3-yl karbanyonun yapısı.

Ab initio NMR kimyasal kayma hesaplamalarında ön görümsüz elektron korelasyonunun oluşturulması yetersiz ve hatta yanlış sonuç gibi durumlara neden olur[22].

2.3.1 NMR Spektrometresinde Standart Kullanılması

Rezonans yerlerinin belirlenebilmesi için standart bir sinyal alınır ve diğer rezonansların standart sinyalden olan uzaklığı Hz olarak verilir, böylece sinyallerin yeri saptanmış olur. NMR ölçümlerinde standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılır.

TMS'in kullanılması bu bileşiğin birçok özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bunlardan en önemlisi organik bileşiklerin %99'dan fazlası standart sinyalinin solunda rezonans olur.



Şekil 2.3.1.1 Tetrametilsilan sinyali ve organik bileşiklerin rezonans bölgesi.

Ayrıca bu maddenin

- 1) İnerit olması
- 2) Birçok çözücüde çözünmesi
- 3) Kaynama noktasının düşük (27 °C) de olması

gibi ek avantajları ve suda çözünmemesi gibi de bir dezavantajı vardır[2,3].

K. B. Wimberg ¹³C örtüleme değerlerini yeniden üretebilme kabiliyetini DFT metoduyla karşılaştırılması çalışmasında izotropik manyetik alan hesaplamasında; hesaplanan miktarın moleküldeki karbon çekirdeğinin örtüleme değeri olduğunu belirtmiştir. Ayrıca perdeleme ile kimyasal kayma değerlerinin birbirleri ile zıt yönde ve birbirleriyle ilişkili olduğunu söylemiştir. Deneysel kimyasal kayma değerinden örtülemeye geçişin aşağıdaki formülle sağlanacağını belirtmiştir;

$$\sigma = 186.4 - \delta$$

Burada σ perdeleme değeri, δ ise kimyasal kayma değeridir. 186.4 ise TMS in örtülenme değeridir[24].

Yüksek ve arkadaşları bazı yeni 4-Heteroarilidenamino-4,5-dihidro- ¹H-1,2,4-triazol-5-birinci türevleri molekülünün teorik ve deneysel verilerini ¹H-¹³C- kimyasal kaymasını GIAO NMR hesaplama yöntemiyle karşılaştırmışlar ve geometri optimizasyonunu Gaussian 03 paket programında bulunan B3LYP/6-311G ve HF/6-311G temel setlerle hesaplanmış ve hesaplama sonuçları ile deneysel verileri karşılaştırmak için TMS kullanılmıştır. TMS ile hesaplama sonuçları arasındaki fark hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar ile deneysel verilerin benzer olduğu görülmüştür[29].

2.4 Proton (¹H)-NMR ve Karbon-13 (¹³C)-NMR

Günümüzde kimya alanında iki farklı NMR spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektroskopileridir. Bu yöntemlerden faydalanılarak bir bileşikte kaç tür H ve C olduğu, hangi grupların birbirine komşu olduğu ve bu element veya grupların uzaydaki yönelimleri gibi molekül yapısını aydınlatmaya yarayan bilgiler elde edilmektedir[41].

İlk NMR deneyi 1945 yılında yapılmış olmasına rağmen, bir bileşiğin yapısının incelenmesi 1951 yılında gerçekleşmiştir. İlk olarak proton çekirdeklerinin verdiği sinyaller incelendi. ¹³C çekirdeklerinin incelenmesi ancak 1957 yılında Lauterbur tarafından gerçekleştirilmiştir. ¹³C çekirdeklerinin duyarlılıkları protona göre az olduğundan ¹³C NMR spektroskopisinin gelişimi bir süre ertelenmiş oldu. ¹³C NMR ile ilgili çalışmalar 60'lı yıllarda başlayıp bazı organik bileşiklerin spektrumları kaydedilmesine rağmen asıl çalışmalar 1965 yılında yapılmaya başlanmıştır. ¹³C NMR ölçüm sistemi farklı olduğunda 1970'li yıllarda ayırım gücü fazla ve daha hassas olan cihazlar piyasaya sürülmeye başlanmıştır. Daha sonra geliştirilen cihazlarda hem ¹³C

NMR hem de ^1H NMR ölçümleri yapılmaya başlanmıştır. Ancak ilk çıkan cihazlarda ^{13}C NMR ve ^1H NMR ölçümleri için ayrı problemler gerekirken günümüzde kullanılan cihazlarda tek bir komutla iki ölçüm arasında hemen geçiş sağlanabilmektedir. Teknolojideki gelişmeler NMR ölçüm sisteminde etkilemiş ve NMR ölçüm zamanlarını kısaltmıştır. Organik bileşiklerin yapı tayininde ^1H NMR ve ^{13}C NMR ölçüm yöntemi birbirini en iyi şekilde tamamlar. Örnek verilecek olursa, ^1H NMR spektrumlarında, protonun doğrudan bağlı olmadığı karbon atomları (nitril, karbonil, kuarterner karbon atomu gibi) gözlenemezken, bunlar ^{13}C NMR spektroskopisiyle rahatlıkla gözlenebilmekte ve karakteristik pikler vermektedir. O halde ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisini birbirinden ayırmak ve bunları ayrı ayrı düşünmek mümkün değildir[2].

2.4.1 ^1H ve ^{13}C Çekirdeklerinin Karşılaştırılması

^{13}C NMR spektroskopisi yukarıda da bahsedildiği gibi ^1H NMR spektroskopisinden 20 yıl sonra gelişmeye başlamıştır. Yapı tayininde çok önemli olan aynı zamanda ^1H NMR'dan ayrı düşünülmemeyen bu yöntemin geç gelişmesinin nedenini çekirdeğin yapısında aramak gerekmektedir. Karbon ve protonların çekirdeklerindeki farklılıkları karşılaştırmadan önce ortak özellikleri üzerinde durulmuştur.

Bir çekirdeğin NMR spektroskopisinde aktif olabilmesi için spin kuantum sayısının ($I \neq 0$) sıfırdan farklı olması gerektiği bahsedilmiştir. ^{13}C çekirdeğinin spin kuantum sayısı protonda olduğu gibi

$$I_{^{13}\text{C}} = \frac{1}{2} \quad I_{^1\text{H}} = \frac{1}{2}$$

O halde ^{13}C çekirdekleri,

$$M = 2I + 1$$

Formülüne göre ($m=2$) iki manyetik kuantum sayısına sahiptir. Bu sayılar

$$m_1 = +\frac{1}{2} \quad m_2 = -\frac{1}{2}$$

dir. Buradan ^{13}C çekirdeklerinin manyetik alanda, protonda olduğu gibi, iki ayrı enerji seviyesine yarılacağı anlaşılmaktadır[2].

Karbon atomunun doğada bilinen iki izotopu vardır. Bu izotopların doğada bulunma oranları;

$$^{12}\text{C} = \% 98.7$$

$$^{13}\text{C} = \% 1.108$$

Oranında bulunurlar. ^{12}C çekirdeğinin spin kuantum sayısı $I=0$ olduğundan ^{12}C çekirdeği NMR da aktif değildir. Formülde $I = 0$ değerini yerine koyduğumuz zaman $m=1$ değerini elde etmekteyiz bu da çekirdeklerinin manyetik alanda tek bir yönelmeye sahip oldukları , başka bir deyişle çekirdeklerinin enerji seviyelerinde herhangi bir yarılanmanın olmadığını ortaya koyar. Bu durum NMR spektroskopisinde aktif olan çekirdeklerin ^{13}C olduğunu ortaya koyar. ^{13}C çekirdeğinin doğada bulunma oranının $\% 1.108$ olduğu hatırlandığında ^{13}C NMR spektroskopisinin ^1H NMR spektroskopisine göre neden daha geç geliştiğinin bir nedenidir (proton ve karbon atom çekirdekleri spin kuantum sayıları NMR da aktif olma oranları göz önüne alındığında protonun karbondan yaklaşık yüz kat daha fazla olduğu görülmektedir)[2].

2.5 ^1H NMR ve ^{13}C NMR ile ilgili Kaynak Araştırması

Sebag ve arkadaşlarının tersiyer aminlerin konformasyon ve konfigürasyonlarının GIAO, ^{13}C NMR kimyasal kayma ve birden fazla bağımsız değişken regresyon analizi ile belirlenmesi çalışmasında, altı tersiyer aminin açık konformasyonel yapısı ^{13}C NMR kimyasal kayma ile elde edilen tahmini ampirik değerleri ^{13}C NMR kimyasal kayma ve geometri tayininde GIAO MM3 mekanik hesaplama yolu ile karşılaştırılmıştır. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^{13}C NMR kimyasal kayma değerinden sapma, ortalama sapma 0.8 ppm ve maksimum sapma 2.8 ppm olarak bulunmuştur. Tersiyer aminlerde birçok durum hızla değişmektedir bu yüzden deneysel ^{13}C kaymaları oda sıcaklığında ve birden fazla ağırlıktaki numunelerle çalışılmıştır[66].

Elder, monomerik lignin model bileşikleri için deneysel ve ab initio ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerini karşılaştırmıştır. Ligninin monomerik model bileşenleri olarak temsil edilen guaicyl, syringyl ve p-hidroksifenilin ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri ab initio GIAO metodu kullanılarak hesaplanmış ve literatürde bulunan deneysel verilerle

karşılaştırılmıştır. Sonuçlar en küçük regresyon analizi toplam veri kümesinde 0.96 ve bu değeri aşan verileri göstermektedir[67].

Silva ve arkadaşları sinamik asitler ve onların metil esterlerinin yapısını ^{13}C NMR kimyasal kayma ile çalışmışlardır. ^{13}C NMR kimyasal kayma hem DMSO çözümü hemde onların metil esterleri ile ilgili çözümlerini katı halde dört sinamik asit (p-metoksi, p-hidroksi, p-metil, p-klor) için kaydetti. Katı halde iki ana sonuç ortaya çıkmıştır. Bunlar:

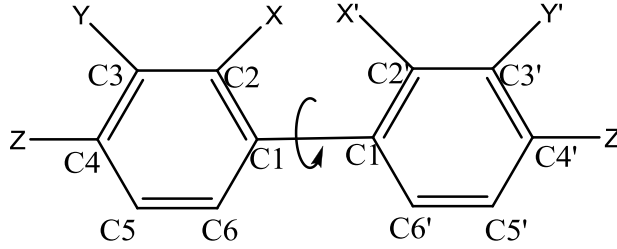
1. asitler ve esterlerin kimyasal kaymalarındaki aralarında en önemli fark kimyasal kaymaların C=O gruplarıyla ilişkili olması ve ortalama 173 ppm de asitlerin, 168 ppm de esterlerin görülmesidir.
2. hem asit hemde esterlerde karbonların sinyalleri Orta ve meta konumunda bölünmüştür.

Bu çalışma GIAO/B3LYP/6-31G* hesaplama yöntemi kullanılarak yapılmıştır[68].

Menge ve arkadaşları atrazine ve atrazine dimerleri için teorik deneysel ^{13}C NMR ve ^1H NMR değerlerini teorik ve deneysel olarak karşılaştırılmasını GIAO NMR hesaplama yöntemi kullanılarak yapmışlardır. Atrazinin (2-klor-4-etilamino-6-izopropil-amin-s-triazin) ve atrazine dimerlerinin ^{13}C NMR ve ^1H NMR tensör değerlerini hesaplamada hem Hatree-Fock (HF) hemde yoğunluk fonksiyonel teorisi uygulanmıştır. Atrazine hesaplanırken HF/6-31G*, HF/6-31G** ve HF/6-311+G(d,p) temel setleri kullanılmıştır. Atrazine için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplanırken B3LYP ve B3PW91 metotları ve 6-31G*, 6-31G** ve 6-311+G(d,p) temel setleri kullanılmıştır. Elde edilen teorik değerlerle deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmüştür[69].

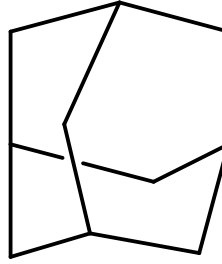
Ando ve arkadaşları katı halde aromatik grupların uyumunu tahmin etme çalışmalarında ^{13}C NMR kimyasal kayma yönteminden yararlanmışlardır. Aromatik karbonların kimyasal değişimlerini ve bifenil halkalarının arasındaki açılarını (θ) ve sübstitüent türevleri arasındaki ilişkileri sistematik olarak incelemişlerdir. C1, C2 ve katı haldeki bifenil grubunun C6 (δ_{C1} , δ_{C2} ve δ_{C6}) karbonundaki kimyasal değişimleri sistematik korelasyon ile gösterilmiştir. Sübstitüent benzenlerden, sübstitüent parametreleri çıkarılarak hesaplama için kullanılmaktadır. θ 'daki artışa tekabül eden δ_{C1} , δ_{C2} veya δ_{C6} artışı yüksek sinyallerden uzaktır. Sübstitüentler C6 ya eklendiğinde özellikle δ_{C6}

daki açı iyi bir şekilde ölçülebilmektedir. İzotropik çekirdek perdelemesi *ab initio* yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ve bu çalışmada GIAO-CHF metodu kullanılarak bifenil gruplarının deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür[70] .



Şekil 2.5.1 bifenil iskeleti ve bifenil'in numaralandırılmış gösterimi.

Topić ve arkadaşları adamante ve 2,4-Metan-2,4-dihidroadamante'nin ^{13}C NMR ve ^1H NMR izotropik kimyasal kayma hesaplamalı çalışmasını DFT metodu kullanarak gerçekleştirmişlerdir. ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerlerini HF, BLYP ve B3LYP/6-311 g(d,p) teori deresi ve adamante ve 2,4-Metan-2,4-dihidroadamante'nin geometri optimizasyonu BLYP/6-31G (d,p) ile hesaplanmış ve deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada deneysel ve teorik değerlerin uyumlu olduğu görülmüştür. İzotropik kaymayı hesaplamada standart olarak TMS kullanılmıştır. Bu çalışmada DFT metodu HF metodundan daha iyi sonuçlar vermiştir[71].



Şekil 2.5.2 Adamante

3. GENEL BİLGİLER

3.1 Schiff Bazların Kullanım Alanları

Schiff bazları ilk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiş [25] ve 1937 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır[26].

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 önlemleri yüzünden üzerinde çok çalışan bileşiklerdir[27, 28]. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek bir çok schiff bazı bulunmuştur[29,30]. Son on yılda N_2O_2 dört dişli schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır[31]. Bunun nedeni schiff bazlarının metal şelatlarının molekül yapılarından kaynaklanmaktadır. Elektron çekici ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe schiff bazı komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur[32]. Bazı schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır: platin komplekslerinin anti tümör aktivite göstermesi[33], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması, taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [34], Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği[35], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgemesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir[31].

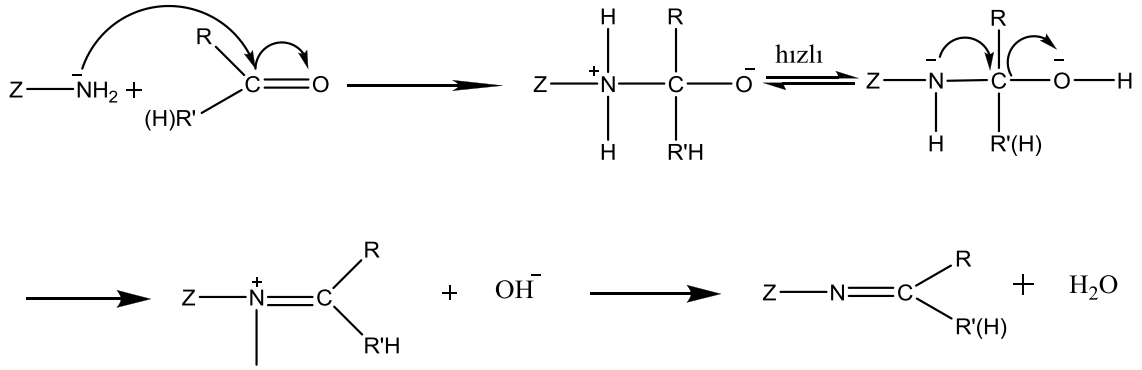
Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hemde kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilir. Böylece daha komplike aminler elde edilir[36].

Schiff bazlarının kesin erime noktaları olduğundan karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olduklarından metal miktarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir[37].

3.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması ve Adlandırılması

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyonu sonucu yapısında imin grubu (C=N) oluşan maddeler schiff bazı olarak bilinir. Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklerle aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir.

Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 3.2.1 de verilmiştir.

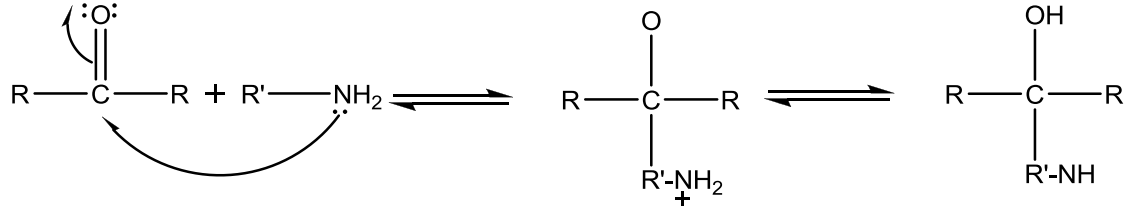


Şekil 3.2.1 Schiff bazların oluşum mekanizması

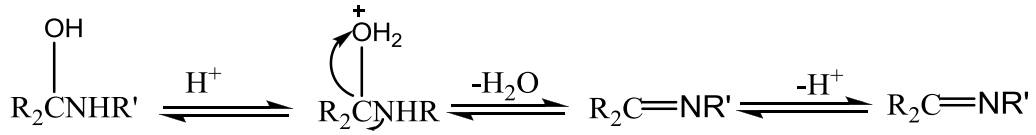
Her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşeninin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH veya asidite vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı artar[65]. Bu mekanizmaya(Şekil 3.2.1) göre, reaksiyon sonucunda bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidrasyonu sonucunda schiff bazı oluşur(Şekil 3.2.2). Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

Birinci basamakta:



İkinci basamakta:



Şekil 3.2.2 Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazı mekanizması

Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dört yüzlü katılma ürünü bir yarı asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. İminler oksijen yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridirler[51].

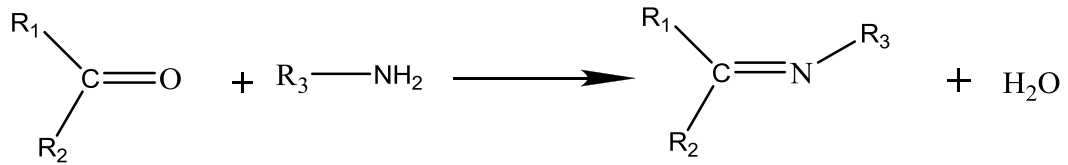
Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmaktadır. Yapısında bulunan donör atomları ile merkez atomuna bağlanırlar. Yapısında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilmektedirler. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda OH, SH gibi gruplar varsa bunlar metalle altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir[38].

Literatürde, Schiff bazlarının farklı isimlendirme yöntemleri kullanılmıştır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, imino veya salisiliden anilin şeklinde isimlendirilmiştir[65].

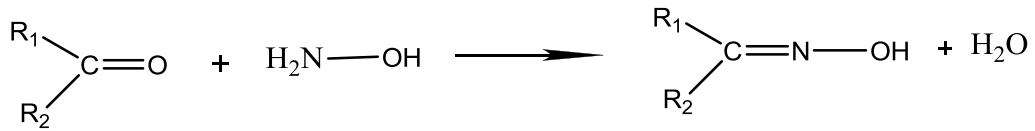
Schiff bazlarına azometinler veya iminler de denilmektedir. En yaygın adlandırma alkilinden amin şeklindeki adlandırmadır. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit

ya da ketonun adına –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılır[39]. Schiff bazlarının sınıflandırılması türetildikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Birçok sınıflandırma mümkün olmakla birlikte en genel tasnif bu şekilde yapılır. Bir kısım amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnek verecek olursak;

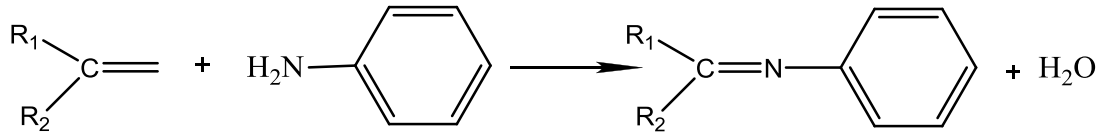
Primer aminden meydana gelen iminler:



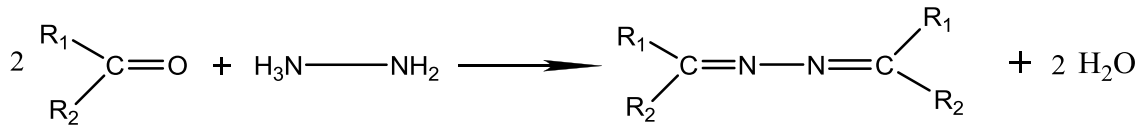
Hidroksil aminden meydana gelen oksimler (oksi-iminler)



Anilinden meydana gelen aniller



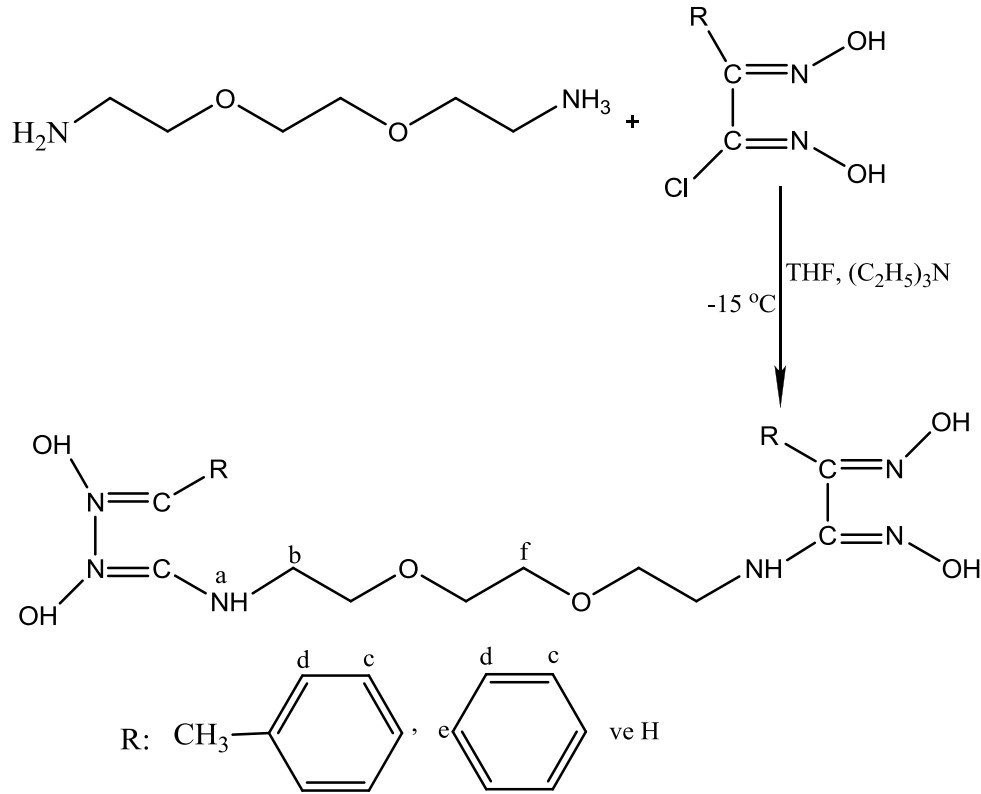
Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler



Oksimler, aldehitten meydana gelmişse aldoksim (piridin-4-aldoksim, piridin-3-aldoksim vb)[39] ketondan türemiş iseler ketoksim[40] adını alırlar. Hem alkalilerle hemde asitlere kaşı kararlıdırlar. Oksimler sadece hidroksil amin ile okso

bileşiklerinden değil, karbonil bileşiklerinin aktif metilen grubunun nitril asidin N=O grubu ile kondenzasyonu ile de elde edilebilirler.

Kılıç ve arkadaşları, alifatik primer amin grubu içeren 1,8-diamino-3,6- dioksaoktan ile anti-klorgliksim türevlerinin tepkimesinden yeni tip *vic*-dioksim ligandları sentezlemişlerdir(Şekil 3.3). Elde edilen dioksimlerin Ni(II), Cu (II) ve Co(II) komplekslerini polimerik yapıda izole edip, yapılarını analitik ve Spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır[46].



Şekil 3.2.3 1,8 diamino-3,6 dioksaoktan türevli yeni tip *vic*-dioksimler

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait $^1\text{H-NMR}$ pikleri yaklaşık 9.00-13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti*-, *syn*-, ve *amphi*-, geometrik izomer durumlarına göre $^1\text{H-NMR}$ piklerinde farklılık gözlenir. *Anti*- izomerler için 10.00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, *amphi*- izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve *syn*- izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve $^1\text{H-NMR}$ pikleri kaybolur[47]. 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksimino) piperazin'in *anti*

formunun, ¹H-NMR spektrumunda O-H protonları için 11.40 ppm'de tek pik gözlenirken, *amphi*-formun spektrumunda ise 13.00 ve 12.20 ppm'de iki pik gözlenir[50]. 1,2- Asena ftlendioksim'in ¹H-NMR spektrumunda, oksim protonlarına karşılık 10.20 ppm'de tek pik gözlenmesi yapının *anti*-formunda olduğunu göstermektedir[49].

Babahan ve arkadaşları tarafından antikloroglioksimden sentezlenen bazı anti-dioksim bileşikleri için ¹³C-NMR değerleri NHC=NOH 146 ppm ve HC=NOH 141-142 ppm olarak verilmiştir[50].

3.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

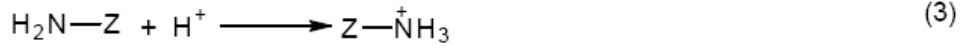
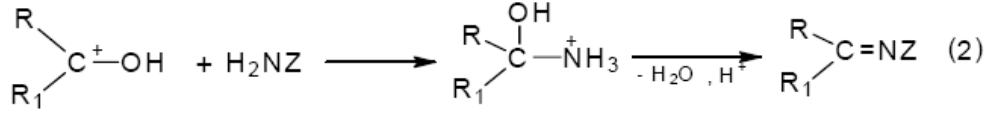
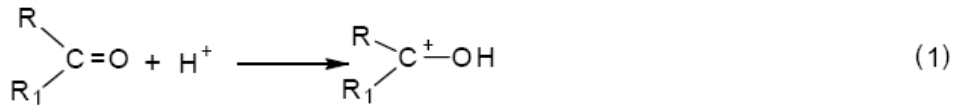
Orto konumunda OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H·····N veya O·····H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehytin türüne bağlıdır[42].

Hidrojen bağının varlığı IR, ¹H-NMR gibi Spektroskopik yöntemler ile de bulunmuştur. Örneğin IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹ de görülen OH gerileme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir[43].

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristalloğrafisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda [42, 44, 45] çok kuvvetli O·····H-N şeklinde (Bağ uzunluğu 1,936 ÅA⁰) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1,362 Å iken keto amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijen bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının kısaldığı görülmüştür[42].

3.4 Schiff Bazlarında pH' ın Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonların mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizma Şekil 3.4.1 de gösterilmiştir.

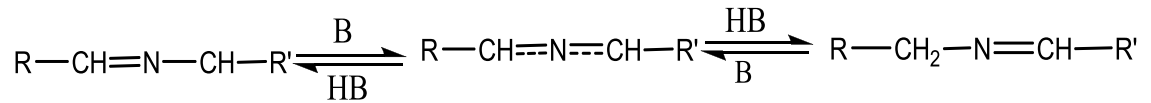


Şekil 3.4.1 Schiff bazlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma.

Görülüyor ki reaksiyonda H⁺ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak aşırısından kaçınmak gerektiğini (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar (pH=3-4'de çalışmalıdır)[52].

3.5. Schiff Bazlarında Tautomerizm

Atomların birbirine göre durumunun değiştiği yapılara tautomer denir. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar (Şekil 3.5.1). Bu tautomerleşme de bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır.

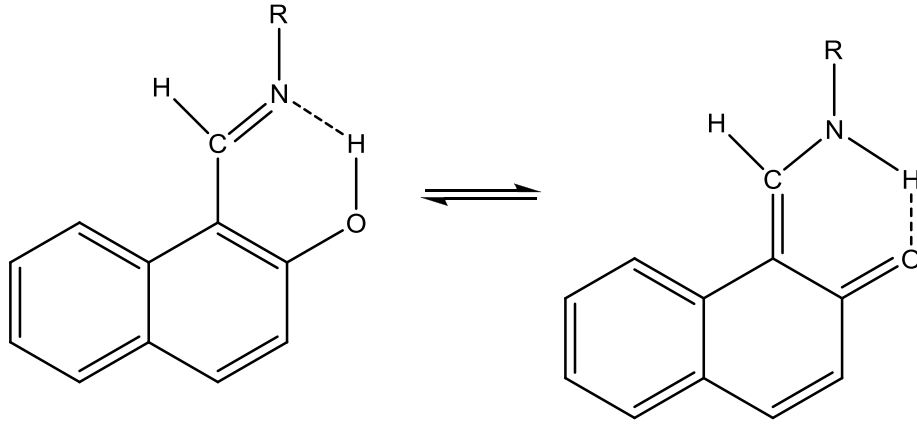


Şekil 3.5.1 Schiff bazlarında tautomerizm (B: Baz; HB: Asit)

Bu şekildeki tautomerizm, pridoksal ve α-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik öneme sahiptir.

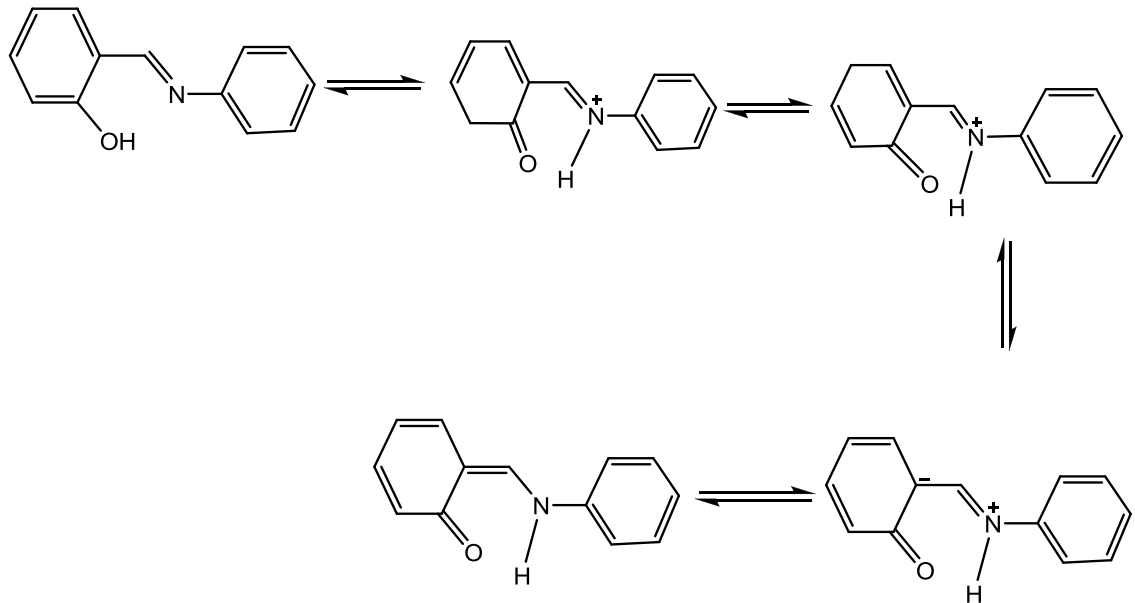
o-Hidroksi içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve ketoamin olmak üzere iki tür tautomerik formun varlığı ¹³C-NMR , ¹H-NMR, UV-Vis

spektroskopik yöntemleri ve X ışınları kristallografisi yöntemi ile belirlenmiştir[53, 54, 55, 56, 57].



Şekil 3.5.2 o-Hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin tautomerizmi.

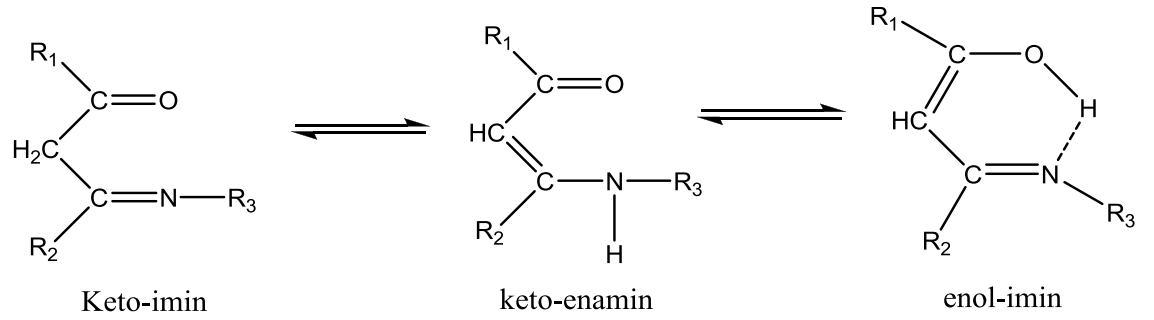
o-Hidroksi Schiff bazlarının fenol halkasındaki sübstitüentler hidrojen bağının kuvvetini etkilediği gibi tautomerik dengenin de değişmesine neden olmaktadır. OH grubuna göre o- ve p- pozisyonunda elektron çekici grupların varlığı asitliğinin artmasını sağladığı gibi, keto yapısını rezonans ve indüktif etkiyle kararlı halde tutabildiği için hidrojenin azot atomuna göçmesine neden olur(Şekil 3.5.3) . böyle bir proton transferi keto tautomer oranını artırmaktadır.



Şekil 3.5.3 Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar.

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1971 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterildi[34]. 2-Hidroksi-1naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazları üzerine yapılan daha sonraki çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV-Vis ve NMR spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir[62, 63].

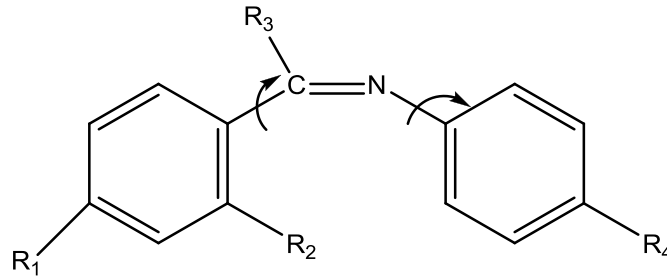
Alifatik β -diketonların monoazometinli türevleri, keto \leftrightarrow imin, keto \leftrightarrow enamin ve enol \leftrightarrow imin olmak üzere üç tane tautomer formülüne sahiptir.



Şekil 3.5.4 Alifatik β -diketonların monoazometinli türevlerinin tautomer yapıları.

3.6 Schiff Bazlarının Sterokimyası

Schiff bazlarının enerjisel olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan (nonplanar) konformasyondur. Şekil 3.6.1 de 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 3.6.1 Schiff bazlarının konformasyonu

Schiff bazlarının düzlemsel olmayan (nonpolar) yapıları, sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin, amin tarafındaki R_4 grubu(Şekil 3.6.1)

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-fenilbenzaldiminde (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 halde ve 41.3° iken, dioksan çözeltisinde 48° olarak ölçülmüştür[64]. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı türde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1 GAUSSIAN NMR Hesaplamaları

Gaussian 03W, bilgisayarlı teorik hesap programlarından biridir. Bu çalışmada teorik NMR hesaplamaları için Gaussian 03W programı kullanılmıştır.

Gaussian 03W programıyla;

- Atom ve moleküllerin enerjilerini
- Yapı parametrelerini
- Enerjiye bağlı titreşim frekanslarını
- Kuvvet sabitlerini
- Dipol momentlerini
- Termokimyasal özelliklerini
- Elektron ilgisini ve iyonlaşma enerjilerini
- IR ve Raman spektraları
- Bağ ve reaksiyon enerjileri
- Reaksiyon gidiş yolu (patway),
- Moleküler orbitaller
- Atomik yükler
- Multipole momentler
- NMR özellikleri,
- Spin- spin kapling sabitleri
- Optik çevirmelerini

hesaplayabiliriz. Bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde kristal yapılarında, temel veya uyarılmış hallerde bulunabilir[7,8,9].

Gaussian kullanıcılarına üç fayda sağlar.

- 1) Molekölü görselleştirir büyük molekülleri bile hızlı bir şekilde tasarlar, küçük bir mouse hareketiyle; döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemi yapılır.
- 2) Gauss View, Gaussian hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır. Optimizasyonlar, yapı geçişi hesaplamaları, periyodik sınır hesaplamaları ve daha başka ileri metotların kompleks input 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...)[7,9].

4.2 Hesaplama Kimyası

Hesaplama kimyası, moleküler spektroskopi, moleküler yapı, kimyasal reaksiyonlar ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Teorisi olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntemde benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanır[7].

4.2.1 Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler yapının basit klasik mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Moleküllerinin yapılarını ve özelliklerini tahmin edebilmek için klasik fizik yasaları kullanılmaktadır. Molekölün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu molekül yapısını bulmak için kullanılan bir hesaplama yöntemidir. SYBYL, MM3, QUANTA, AMBER, CHARM ve HYPERCHEM kullanılan programlardan bazılarıdır. Bu yöntemin oldukça hızlı olması ve temel haldeki sistemin enerjisini hesaplayabilmesi avantajlarından. Ancak bu yöntemle elektronik yapıya bağlı olan özellikler elde edilemez[7,8].

4.2.2 Elektronik Yapı Metodu

Elektronik yapı metotları, hesaplamaların kaynağı olarak Kuantum mekaniği yasaları kullanılır. Kuantum mekaniği bir molekölün enerjisini ve diğer büyüklükleri,

$$H\Psi = E\Psi$$

Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Elektronik yapı yöntemlerinde çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşılır. İki önemli elektronik yapı modeli bulunmaktadır:

- Yarı Denel metotlar (Semi Empirical Methods): Temel setleri AM1, MINDO/3 ve PM3'tür. Hesaplamaların basitleştirilmesi için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanmaktadır.
- Başlangıç Metotları(Ab Initio Methods) : yarı denel metotlar ve moleküler mekanik metotlara benzememektir. Hesaplamalarda deneysel metotlar kullanılmamaktadır[7,8]. GIAO hesaplama metotlarından olan ab initio hesaplama metodunun oldukça geniş kullanım alanı vardır. NMR kimyasal kaymayı bulmada ab initio hesaplaması birçok faydalı amaca hizmet eder.

Bunlardan birkaçını şöyle sıralayabiliriz:

- Moleküllerin yapısını belirlemede yardımcı olur.
- Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılmasında bir test niteliği taşır.
- Böyle bir yolla sonuçlar açıklanabilir, farklı kimyasal kaymalar incelenebilir[24].

4.2.3 Gaussian Programının Kullandığı Metotlar

Gaussian programı birçok metot tarafından kapsanmıştır. Çoğunlukla (bilhassa saf maddelerde) tam sonuçlar sağlar[10]. Aşağıda Gaussian programında sık kullanılan metotlar, bunların anahtar kelimeleri ve kullanılabilirlikleri verilmiştir.

Anahtar kelimeler	Metod	Kullanılabilirlik
HF	Hatree-Fock İstikrarlı alan	2. türev yoluyla
B3LYP	Becke-stili-3-Değişken Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu kullanır.)	2. türev yoluyla
MP2	2. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori	2. türev yoluyla
MP4	2. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori	Yalnızca enerjiler

Tablo 4.2.3 Gaussian programında sık kullanılan metotlar ve bu metotların anahtar kelimeleri

Bu metotların yanında Gaussian da kullanılan diğ er metotları da özetlersek;

Hesaplama:

RHF: sınırlanmış (restricted) Hatree-Fock

CHF: çift (coupled) Hatree-Fock

SCF: tutarlı alan (self-consistent field)

DFT: yoğunluk fonksiyonu teorisi (density-functional theory)

B3PW91: Becke 3 Perdew-Wang

CCSD(T)

Temel Setler:

STO-3G

3-21G

3-21G(d,p)

6-31G

6-31G(d)

6-31G(d,p)

6-31 + G(d)

6-31G+(d,p)

6-31++G(d,p)

6-311G

6-311G(d,p)

6-311+G(d,p)

6-311+G(2d,p)

6-311+G(2df,p)

6-311++G

6-311++G(d,p)

6-311++G(2df,p)

6-311++G(3df,2p)

cc-aug-pVTZ

QZP

Alkorta ve diğ erleri yaptıkları çalışmada küçük molekül lü maddeler için GIAO hesaplamalarında performans değ erlendirmelerinde HF<BLYP<B3LYP

değerlendirmesini yapmıştır. Aromatik olmayan Totomerlerde B3LYP ve HF hesaplamalarının BLYP metoduna tercih edildiği, küçük moleküllerin büyük moleküllere göre temel setlerin (6-31+ G gibi) daha iyi sonuçlar verdiği, basit nokta hesaplamalarından olan HF ve MP2'nin çok küçük hata verdiği ancak basit nokta hesaplaması olan B3LYP'nin MP2'ye göre daha güvenilir olduğu, IGLO ve LORG'un kaliteli sonuçlar vermediği GIAO hesaplamalarının IGLO ve LORG'dan daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmiştir[11].

Perczel ve diğerleri yapmış oldukları teorik çalışmada For-Gly-NH₂ ve For-L-Ala- NH₂ protein yapı birimlerinin konformasyonları doğrudan belirlenmesi yönünde çok boyutlu NMR deneylerinin teorik ve deneysel karşılaştırmasında GIAO-RHF ve GIAO-MP2 hesaplamalarını kullanmış ve deneysel ve teorik verilerin uyumlu olduğu görülmüştür[12].

Atomlar birbirlerine yaklaştıklarında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluğu bozular. Yük dağılımının yeniden oluşması kutuplaşmaya neden olur. Bunu gidermek için eklenen temel fonksiyonlara “polarize fonksiyonlar” denir. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p”, ve geçiş metalleri için “f” harfleri kullanılır. Buna örnek olarak 6-31G(d,p) gösterilebilir.

Molekülün uyarılmış seviyede veya iyon durumunda bulunduğu durumda molekül etrafındaki elektron yoğunluğu dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlara “difüze fonksiyonlar” denir. Eklenen difüze fonksiyonlarını dahil etmek için “+” veya “++” işareti kullanılır. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için “+” işareti , hem ağır atomlar hem de hidrojen atomu için “++” işareti kullanılır. 6-31+G ve 6-31++G setleri örnek verilebilir.

Temel fonksiyonların sayısı arttıkça hesaplama süresi artar. Bu nedenle yapılacak hesaplamada amaçlanan sonuca ulaşmak için uygun setler seçilmelidir[7].

4.2.4 Yoğunluk Fonksiyonu Metotları (DFT)

DFT metotları GIAO NMR metotlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıç yöntemleriyle benzerlikleri vardır. DFT, B3LYP gibi NMR için MP2'ye göre bazı hesaplama avantajları vardır. Uygulama süresi ve disk depolama talebi DFT metodu

için MP2'den daha küçüktür. DFT hesaplamaları en az başlangıç metodu (ab initio) kadar Hatree-Fock teorisine gereksinim duymaktadır[8,13].

Kupka ve diğerleri formidamidin deneysel ve teorik değerlerini GIAO-NMR yoluyla hesaplamışlardır. Bu çalışmada DFT yaklaşımı kullanarak formidamidin genişletilmiş MO (molekül orbitalleri) hesaplamasının sonuçlarını bildirmektedir. Dört yeni yoğunluk fonksiyonu (BLYP, B3LYP, B3P86 ve B3PW91) performansı ab-initio Hatree-Fock (HF) ve post-Hatree-Fock metotlarıyla MP2 elektron korelasyonu da dahil edilerek karşılaştırılmıştır. Temel setlerden olan 6-31G, B3P86 ve B3PW91 DFT hesaplamasından daha kaliteli olduğu ve deneysel ve teorik verilerin uyumlu olduğu ön görülmüştür[14].

Alkorta ve diğerleri karbon- karbon bağlarını ve aromatik halkaların ¹H NMR spektroskopisi ile elde ettikleri deneysel verileri ab-initio hibrit DFT-GIAO hesaplaması yöntemiyle karşılaştırmış ve deneysel ve teorik verilerin uyumlu olduğunu görmüşlerdir[15].

Barfield ve diğerleri amino pirimidin ve aminobenzenin ¹³C, ¹⁵N ve ¹H NMR kimyasal kaymasını elektron yoğunluğu ve amin grup oryantasyonu arasındaki ilişkiyi DFT-GIAO çalışmasıyla hesaplamıştır[16].

4.2.5 Tek hedefli Enerji Hesaplamaları

Gaussian ile tek hedefli enerji hesaplamaları, ele alınan molekülün belirlenmiş geometrik yapısına ilişkin bir enerji hesabıdır. Bu hesaplama sonuçlarının doğruluğu ele alınan molekülün giriş (input) için kullanılan stüktürlerine bağlıdır. Bulunan enerji değeri Hatree cincindedir (1 Hatree 627,51 kcal/mol' dür.) [8].

4.2.6 Geometri Optimizasyonları

Geometrik optimizasyon, bir moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını amaçlar. Bu işlem yapılırken enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi alınarak yapılır[7].

4.2.7 Frekans Hesaplamaları

Frekans hesaplamaları farklı amaçlar için kullanılmaktadır[8].

- Metotların IR ve Raman spektralarının tahmini,

- Bir geometri optimizasyonu için güç sabitlerinin hesabı,
- Potansiyel enerji yüzeylerinde durağan kısımların doğasının tespit edilmesi.

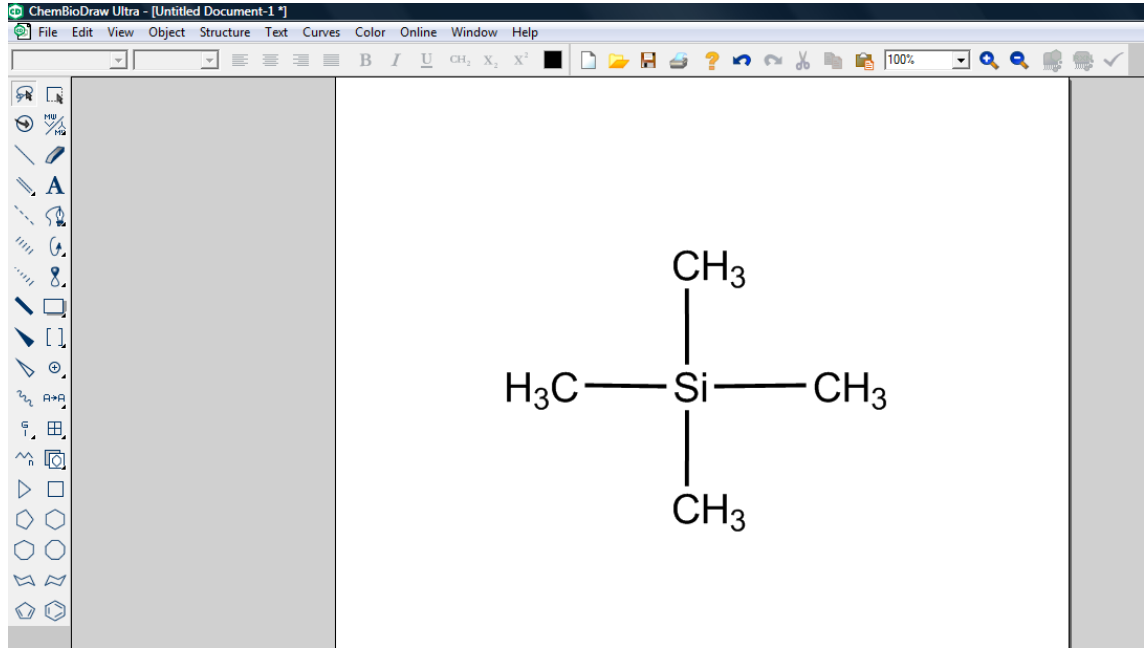
4.2.8 NMR Özelliklerinin Tahmini

Tek hedefli enerji hesaplamaları bağlamında, NMR anahtar kelimesini içeren teorik ^1H ve ^{13}C NMR hesaplamaları yapılabilmektedir[8].

5. BULGULAR

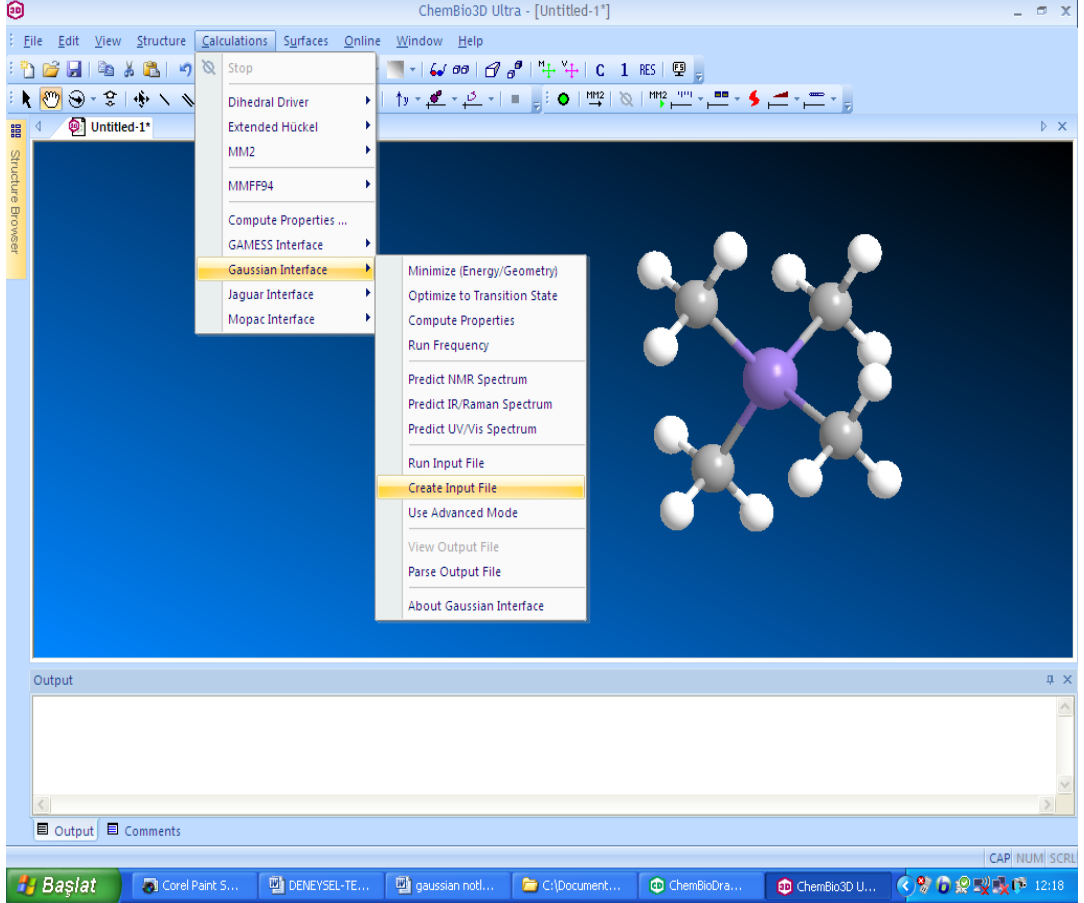
5.1 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin ^1H -NMR Spektrumunun Teorik Olarak Hesaplanması

B çalışmada teorik verilere ulaşmak için Gaussian 03W programı kullanılmıştır[72]. Teorik verilere ulaşmak için öncelikle TMS'in yapısı ChemBioDraw Ultra 11.0 programıyla çizildi.



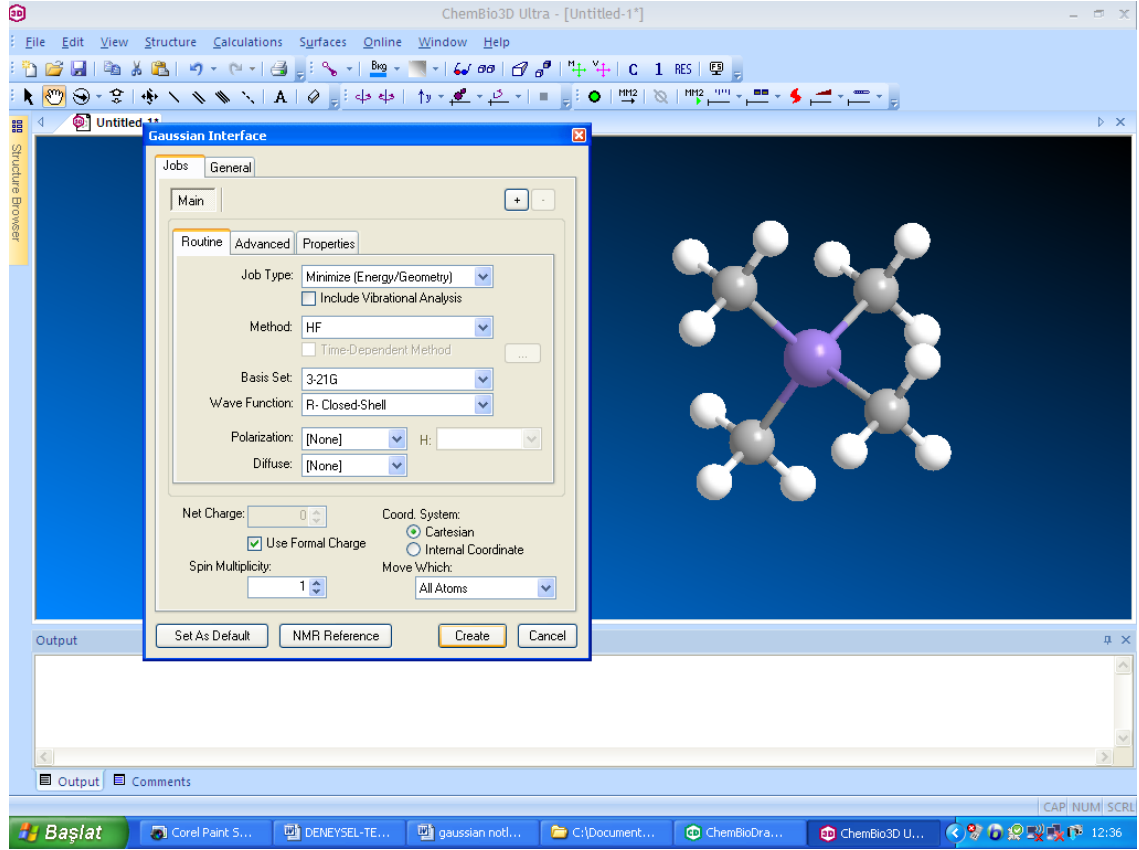
Resim 5.1.1 ChemBioDraw Ultra 11.0 programının görünüşü

Daha sonra çizilen bu yapı ChemBio3D Ultra 11.0 programına kopyalandı. Ve bu yapı için input dosyası şöyle oluşturuldu:



Resim 5.1.2 ChemBio3D Ultra 11.0 programının görünüşü

Calculation menüsünden Gaussian Interface ve oradan Create Input File seçeneğini seçtiğimizde burada aşağıdaki Gaussian Interface menüsü karşımıza gelecektir.

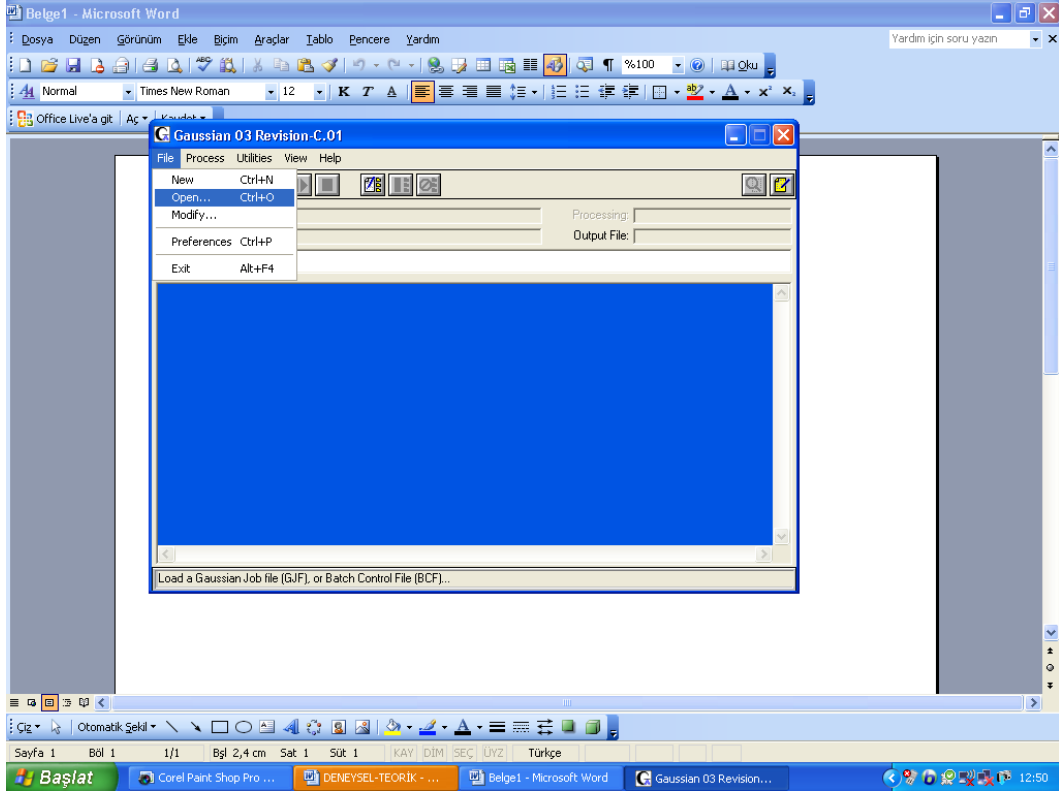


Resim 5.1.3 ChemBio3D Ultra 11.0 programı Calculation menüsünden Gaussian Interface seçeneğinin görünüşü

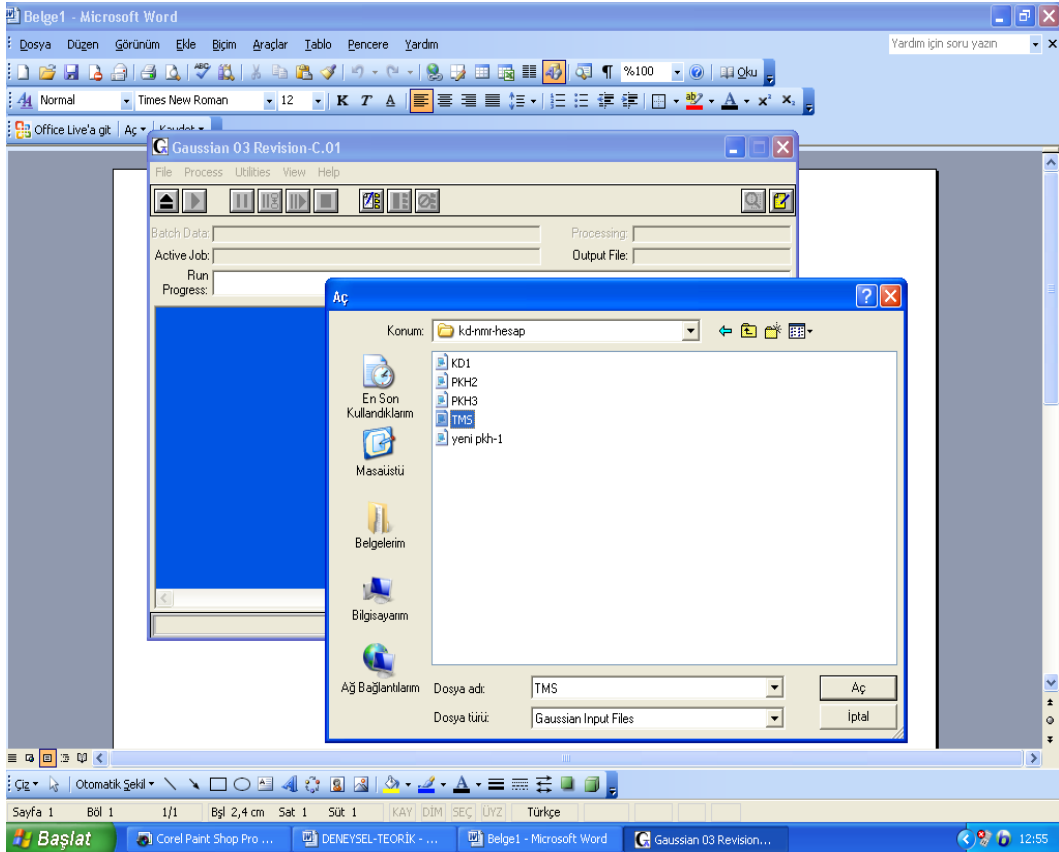
Burada metodu HF (Hatee-Fock) ve basis set'i 3-21G seçtiğimizde create butonuna bastığımızda TMS için input dosyası oluşturulur.

Oluşturulan input dosyasının Gaussian 03W programında çalıştırılmak üzere şu yol takip edilir:

- 1) Gaussian 03W programından File menüsüne girilir, Open butonuna tıklanarak input dosyası çağrılır.

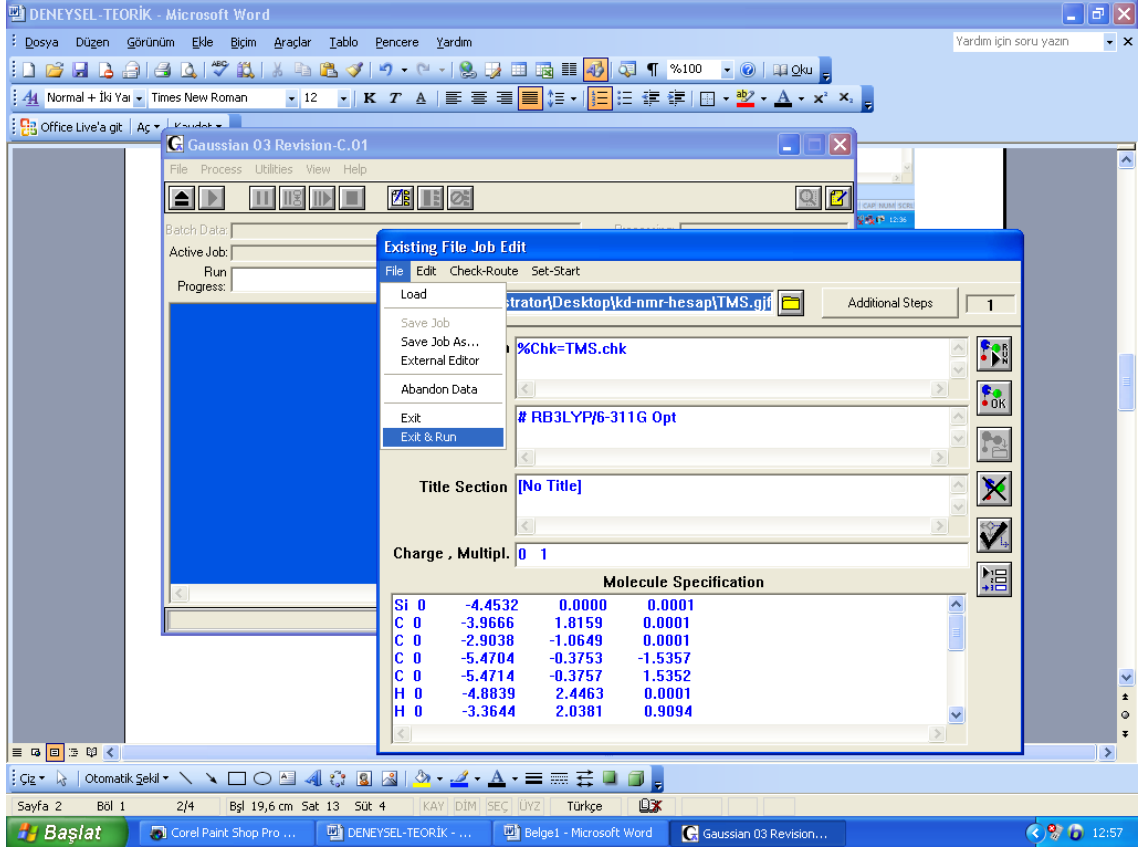


Resim 5.1.4 Gaussian 03W programından File menüsünde input dosyasının çağrılışının görünüşü



Resim 5.1.5 Gaussian 03W programından File menüsünde input dosyasının görünüşü

- 2) Çağrılan input dosyasının içeriği Existing File Job Menüsüne gelecektir. Bu menüden File linkinden Exit butonuna tıklandığında menüden çıkış yapılır. Exit&Run butonu tıklandığında ise Gaussian 03W programı çalıştırılır.



Resim 5.1.6 Gaussian 03W programı çalıştırılmasının görünüşü

- 3) Bu program bittiğinde output dosyası oluşur.

6 H **Isotropic = 32.8941** Anisotropy = 9.7111
XX= 29.1597 YX= -0.2678 ZX= 1.1713
XY= -0.2686 YY= 33.1808 ZY= -4.2015
XZ= 1.1667 YZ= -4.1933 ZZ= 36.3418
Eigenvalues: 28.8966 30.4176 39.3682

7 H **Isotropic = 32.9010** Anisotropy = 9.7067
XX= 31.2323 YX= -2.9139 ZX= -2.4757
XY= -2.9207 YY= 35.9187 ZY= 3.2403
XZ= -2.4776 YZ= 3.2344 ZZ= 31.5519
Eigenvalues: 28.9080 30.4228 39.3721

8 H **Isotropic = 32.8970** Anisotropy = 9.7086
XX= 36.6981 YX= 4.0213 ZX= 1.1954

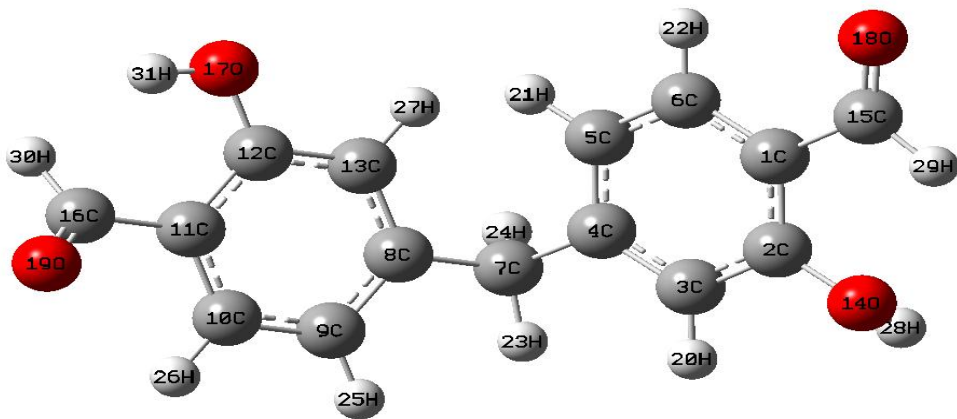
XY= 4.0301 YY= 32.8512 ZY= 0.2874
 XZ= 1.1983 YZ= 0.2872 ZZ= 29.1416
 Eigenvalues: 28.8996 30.4220 39.3694
 9 H **Isotropic = 32.9007** Anisotropy = 9.7020
 XX= 29.0978 YX= 0.7307 ZX= 0.1422
 XY= 0.7280 YY= 37.4566 ZY= -3.6671
 XZ= 0.1406 YZ= -3.6822 ZZ= 32.1477
 Eigenvalues: 28.9106 30.4228 39.3687
 10 H **Isotropic = 32.9007** Anisotropy = 9.7012
 XX= 31.1625 YX= -1.9659 ZX= -3.1086
 XY= -1.9620 YY= 30.6281 ZY= 2.5005
 XZ= -3.1150 YZ= 2.5086 ZZ= 36.9114
 Eigenvalues: 28.9069 30.4270 39.3681
 11 H **Isotropic = 32.8962** Anisotropy = 9.7008
 XX= 36.9228 YX= 0.9659 ZX= 3.9958
 XY= 0.9636 YY= 29.1963 ZY= -0.0694
 XZ= 4.0070 YZ= -0.0698 ZZ= 32.5695
 Eigenvalues: 28.8992 30.4260 39.3634
 12 H **Isotropic = 32.8975** Anisotropy = 9.7119
 XX= 29.7024 YX= -0.6848 ZX= -0.8412
 XY= -0.6828 YY= 39.1850 ZY= 1.0861
 XZ= -0.8432 YZ= 1.0906 ZZ= 29.8053
 Eigenvalues: 28.9035 30.4170 39.3721
 13 H **Isotropic = 32.8967** Anisotropy = 9.7159
 XX= 29.7185 YX= -0.7498 ZX= -0.4408
 XY= -0.7526 YY= 29.6191 ZY= -0.1547
 XZ= -0.4337 YZ= -0.1609 ZZ= 39.3526
 Eigenvalues: 28.8995 30.4167 39.3739
 14 H **Isotropic = 32.8956** Anisotropy = 9.7060
 XX= 39.3212 YX= -0.1658 ZX= -0.6169
 XY= -0.1704 YY= 29.5651 ZY= 0.7636
 XZ= -0.6229 YZ= 0.7651 ZZ= 29.8004
 Eigenvalues: 28.9019 30.4186 39.3663
 15 H **Isotropic = 32.8975** Anisotropy = 9.7073
 XX= 32.4426 YX= 3.8538 ZX= 0.1779
 XY= 3.8470 YY= 37.2102 ZY= -0.5358
 XZ= 0.1790 YZ= -0.5336 ZZ= 29.0397
 Eigenvalues: 28.9019 30.4217 39.3690
 16 H **Isotropic = 32.8998** Anisotropy = 9.7023
 XX= 36.5682 YX= -2.5885 ZX= -3.2497
 XY= -2.5822 YY= 30.6866 ZY= 2.1212
 XZ= -3.2404 YZ= 2.1225 ZZ= 31.4445
 Eigenvalues: 28.9073 30.4240 39.3679
 17 H **Isotropic = 32.8961** Anisotropy = 9.7064
 XX= 32.7451 YX= -0.2321 ZX= 4.0514
 XY= -0.2276 YY= 29.2758 ZY= -1.3747
 XZ= 4.0403 YZ= -1.3746 ZZ= 36.6674
 Eigenvalues: 28.8970 30.4242 39.3670

Output dosyasından alınan hidrojen (H) atomu değerlerinin ortalaması alınır.

Ortalama Hidrojen= 32.8977

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit içinde TMS de anlatıldığı gibi başta Chem Bio Draw Ultra 11.0 da yapısı çizildi. Ardından yapı Chem Bio 3D Ultra 11.0'a kopyalanarak input dosyası oluşturuldu. Oluşturulan input dosyası Gaussian 03w programında çalıştırılarak teorik verilere ulaşıldı. Program sonucu elde edilen output dosyasındaki hidrojen değerlerinden TMS hidrojen değerleri çıkarılarak 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit için teorik verilere ulaşıldı.

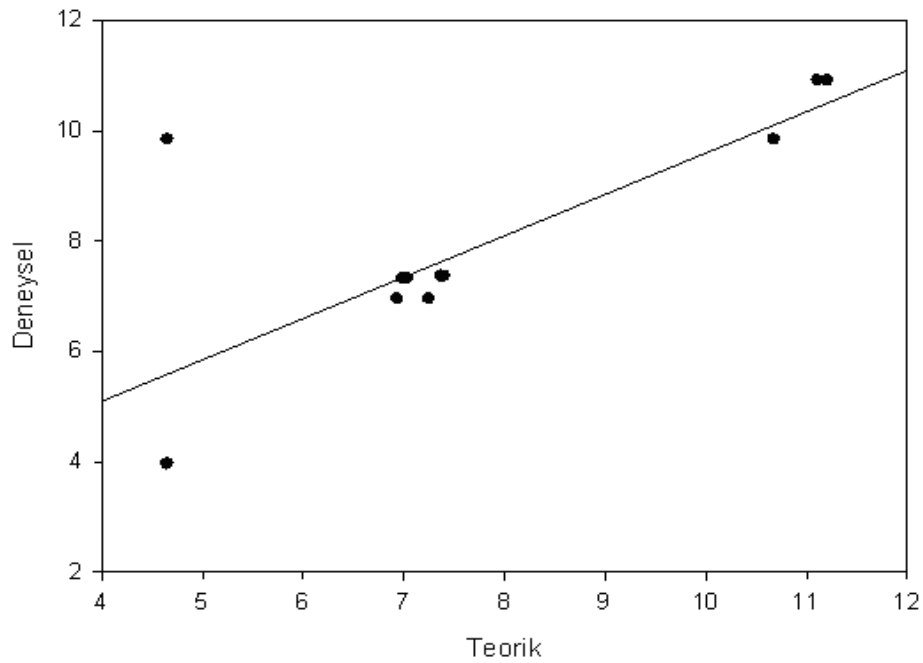
5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin numaralanmış 3 boyutlu görünümü Şekil 5.1.1. de verilmiştir. Bileşiğin yapısı Gaussian G03 programı ile DFT B3LYP/6-311G metodu ile minimize edildikten sonra GIAO metoduna göre ^1H kayma değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda TMS referans alındı. Hesaplanan ^1H - değerleri deneysel verilerle Tablo 5.1.1 ve Şekil 5.1.2 de gösterildiği gibi karşılaştırıldı. Deneysel verilerle teorik veriler arasında $Y_{\text{deneysel}} = 0,75X_{\text{teorik}} + 2,09$ şeklinde bir ilişki olduğu gözlemlendi. Burada eğim 1 olması gerekirken 0,75 ve aynı şekilde kesim noktası da 0 olması gerekirken 2,09 olarak bulundu. Bunun nedeni 28 numaralı -OH protonunun çok fazla hata vermesinden ileri gelmektedir. Bu protonun bağlı olduğu oksijen atomu elektronlarının halka üzerinde delokalize olma ihtimali vardır.



Şekil 5.1.1 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit bileşiğinin 3 boyutlu gösterimi.

Hidrojen No	Deneyisel	B3LYP/ 6-311G	Fark
20H	7,2527	6,953	0,2997
21H	7,4050	7,358	0,047
22H	7,0389	7,319	-0,2801
23H	4,6559	3,955	0,7009
24H	4,6524	3,955	0,6974
25H	6,9955	7,319	-0,3235
26H	7,3754	7,358	0,0174
27H	6,9367	6,953	-0,0163
28H	4,6552	9,839	-5,1838
29H	11,113	10,910	0,203
30H	10,679	9,839	0,84
31H	11,2056	10,910	0,2956

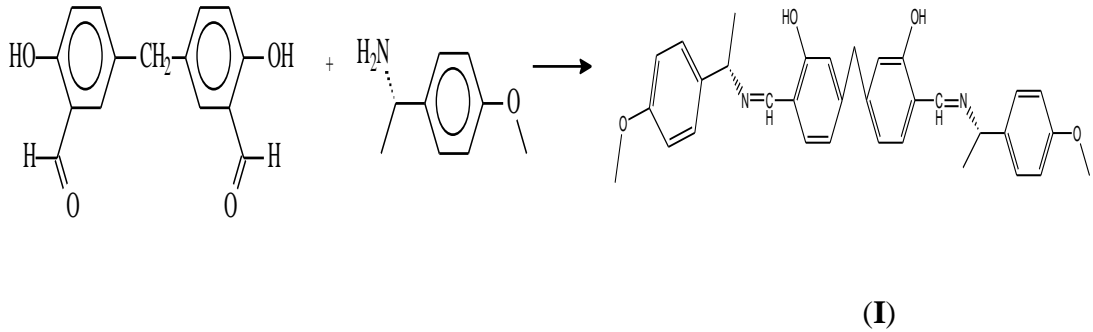
Tablo 5.1.1 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit bileşiminin ^1H -NMR değerlerinin deneyisel ve teorik değerleri



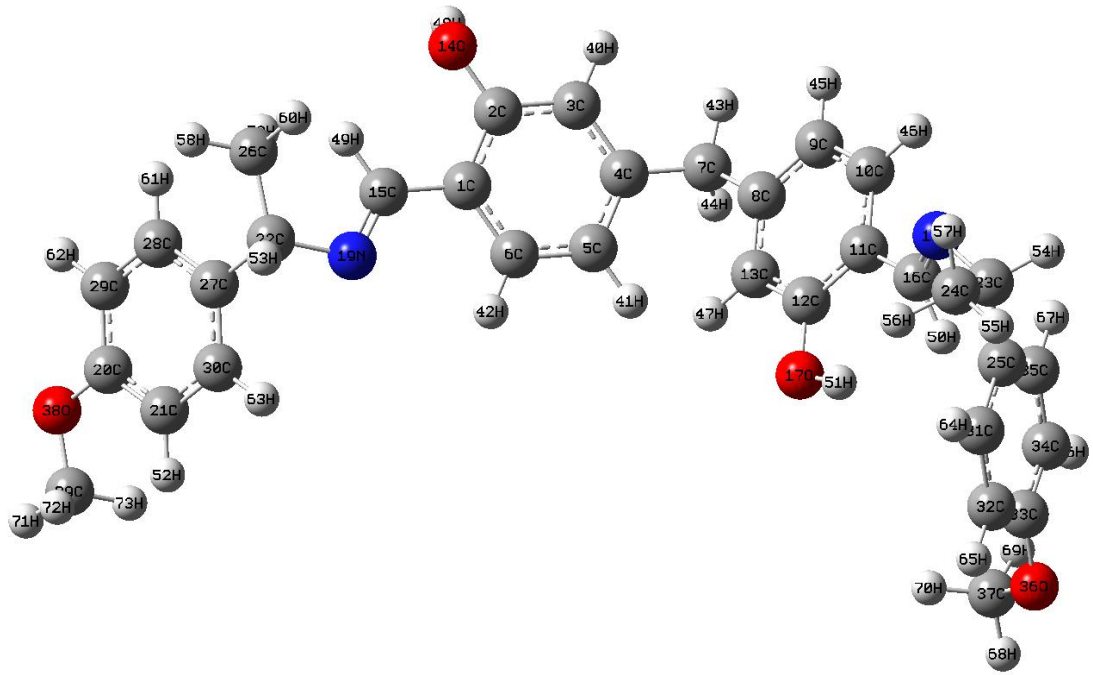
Şekil 5.1.2 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin deneyisel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması

5.2 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 4-metoksi α -benzil aminden elde edilen Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumunun Teorik olarak hesaplanması

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 4-metoksi α -benzil aminden hazırlanan Schiff bazının elde edilmesi Şekil 5.2.1 de ve numaralanmış 3 boyutlu görünümü Şekil 5.2.2 de verilmiştir. Bileşiğin yapısı Gaussian G03 programı ile DFT B3LYP/6-311G metodu ile minimize edildikten sonra GIAO metoduna göre ^1H kayma değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda TMS referans alındı. Hesaplanan ^1H değerleri deneysel verilerle Tablo 5.2.1 ve Şekil 5.2.3 de gösterildiği gibi karşılaştırıldı. Elde edilen schiff bazının teorik değerlerine ulaşmak için 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin teorik değerlerine ulaşmak için yapılan uygulamanın aynısı yapılmıştır. Deneysel verilerle teorik veriler arasında $Y_{\text{deneysel}} = 0,85X_{\text{teorik}} - 0,1579$ şeklinde bir ilişki olduğu gözlemlendi. Burada eğim 1 olması gerekirken 0,85 ve aynı şekilde kesim noktası da 0 olması gerekirken 0,1579 olarak bulundu. Bulunması gereken sonuçlara oldukça yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2.1 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 4-metoksi α -benzil aminden elde edilen (I) Schiff Bazı

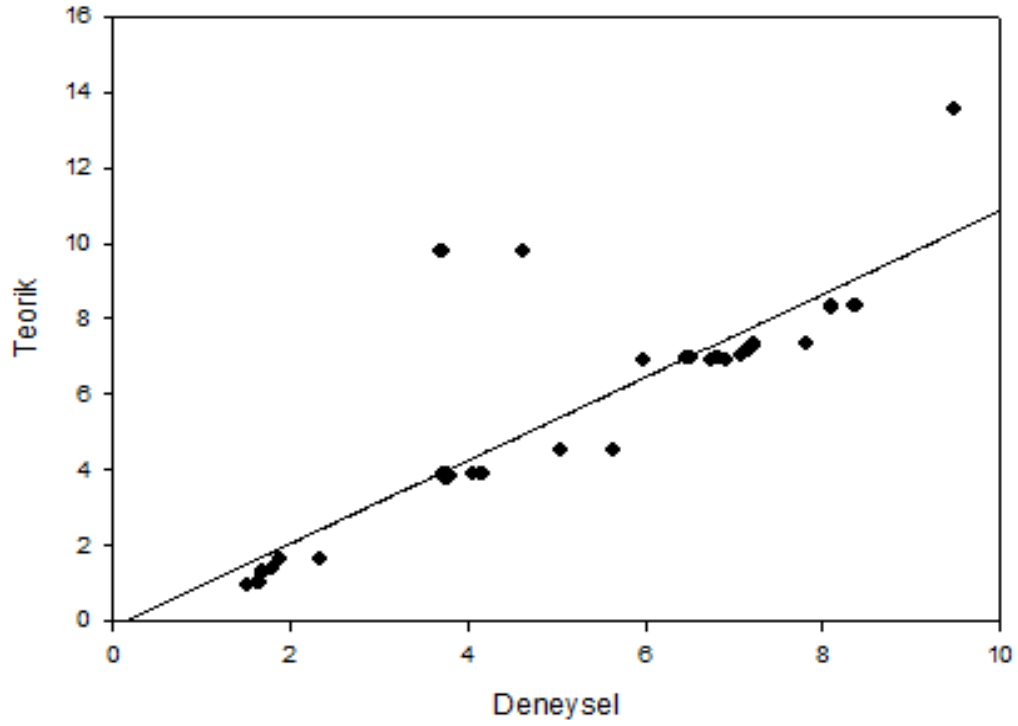


Şekil 5.2.2 (I) no'lu bileşiğin 3 boyutlu gösterimi

Hidrojen No	B3LYP/ 6-31G	Deneysel	Fark
40H	5,989	6,9160	-0,927
41H	6,8191	6,9860	-0,1669
42H	8,3706	8,3560	0,0146
43H	3,7271	3,8880	-0,1609
44H	3,7624	3,8880	-0,1256
45H	6,8022	6,9860	-0,1838
46H	8,3502	8,3560	-0,0058
47H	6,7461	6,9160	-0,1699
48H	3,7047	9,7870	-6,0823
49H	9,4746	13,5569	-4,0823
50H	7,8164	7,3240	0,924
51H	4,6346	9,7870	-5,1524
52H	6,5255	6,9650	-0,4395
53H	5,6401	4,5010	1,1391
54H	5,0576	4,5000	0,5576

⁵⁵ H	1,5144	0,9680	0,5464
⁵⁶ H	1,6842	1,2830	0,4012
⁵⁷ H	2,3332	1,6370	0,6962
⁵⁸ H	1,6428	0,9820	0,6608
⁵⁹ H	1,8954	1,6200	0,2754
⁶⁰ H	1,8063	1,3710	0,4353
⁶¹ H	7,0768	7,0300	0,0468
⁶² H	6,9019	6,9160	-0,0141
⁶³ H	8,1046	8,3100	-0,2054
⁶⁴ H	7,2378	7,3030	-0,0652
⁶⁵ H	7,1426	7,1540	-0,0114
⁶⁶ H	6,4600	6,9370	-0,477
⁶⁷ H	7,1731	7,1730	0,0001
⁶⁸ H	4,1594	3,8680	0,2914
⁶⁹ H	3,7617	3,7560	0,0057
⁷⁰ H	3,7994	3,8000	-0,0006
⁷¹ H	4,0497	3,8680	0,1817
⁷² H	3,784	3,7560	0,028
⁷³ H	3,7985	3,8000	-0,0015

Tablo 5.2.1 (I) no'lu bileşğin ¹H-NMR değerlerinin deneysel ve teorik değerleri



Şekil 5.2.3 (I) no'lu bileşiğin ¹H-NMR deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması

5.3 (I) No'lu Bileşiğin ¹³C-NMR Spektrumunun Teorik Olarak Hesaplanması

¹³C-NMR değerlerinin karşılaştırılmasında referans olarak yine TMS değerleri kullanılır. Ancak burada TMS'in karbon değerlerinin ortalaması alınır. Burada yine TMS'in output dosyasından yararlanılır. TMS'in output dosyasında karbon için değerler aşağıdaki gibi bulunmuştur:

²C **Isotropic = 190.4458** Anisotropy = 8.8536
 XX= 187.7586 YX= 1.4050 ZX= -0.1967
 XY= 1.3977 YY= 195.9768 ZY= -1.0918
 XZ= -0.2011 YZ= -1.0780 ZZ= 187.6021
 Eigenvalues: 187.4580 187.5313 196.3482

³C **Isotropic = 190.3773** Anisotropy = 8.8639
 XX= 187.7816 YX= -0.4395 ZX= 1.7264
 XY= -0.4319 YY= 187.9878 ZY= -2.0696
 XZ= 1.7309 YZ= -2.1076 ZZ= 195.3626
 Eigenvalues: 187.3988 187.4466 196.2866

⁴C **Isotropic = 190.4525** Anisotropy = 8.9398
 XX= 190.5151 YX= -2.7293 ZX= -3.2654
 XY= -2.7075 YY= 189.9117 ZY= 2.8725

XZ= -3.2567 YZ= 2.9081 ZZ= 190.9307

Eigenvalues: 187.4548 187.4904 196.4124

⁵C Isotropic = 190.4152 Anisotropy = 8.8353

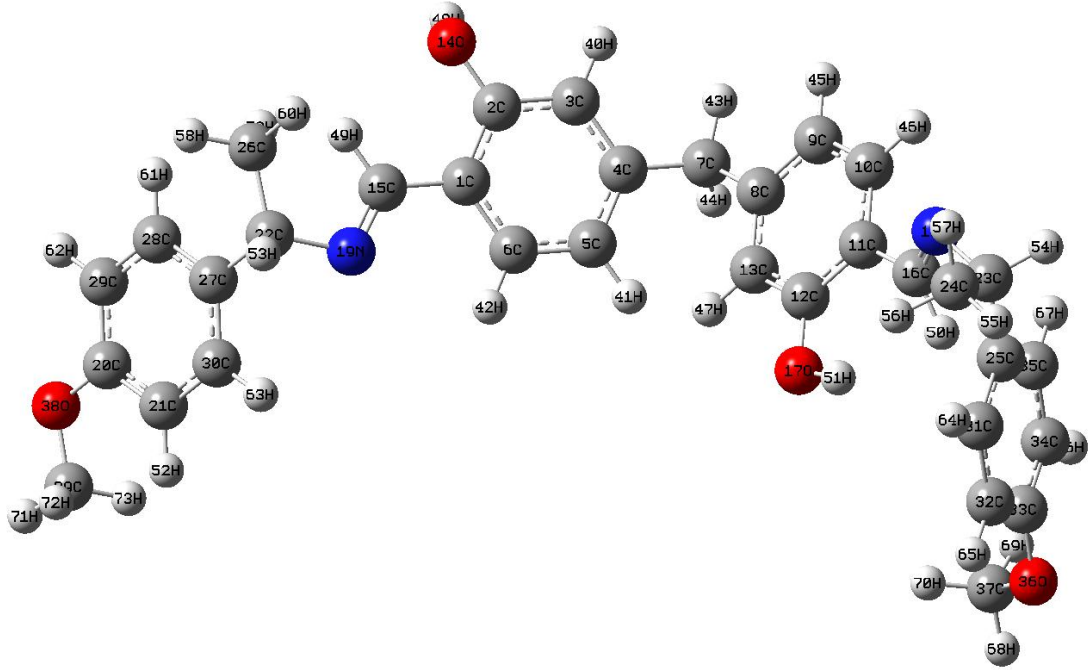
XX= 195.6077 YX= 1.7318 ZX= 1.6346

XY= 1.6997 YY= 187.8739 ZY= 0.3907

XZ= 1.6527 YZ= 0.3943 ZZ= 187.7639

Eigenvalues: 187.4116 187.5286 196.3054

Ortalama Karbon: 190.4227



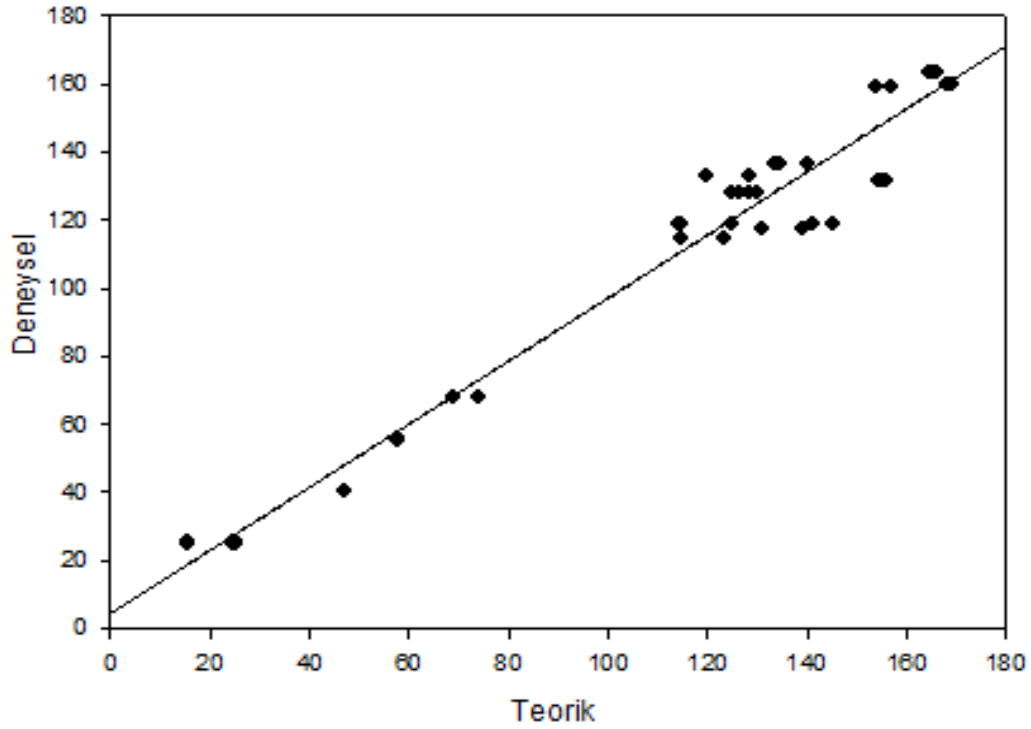
Şekil 5.3.1 (I) no'lu bileşiğin 3 boyutlu gösterimi

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 4-metoksi α -benzil aminden hazırlanan Schiff bazının numaralanmış 3 boyutlu görünümü Şekil 5.3.1 de verilmiştir. Bileşiğin yapısı Gaussian G03 programı ile DFT B3LYP/6-311G metodu ile minimize edildikten sonra GIAO metoduna göre ¹³C kayma değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda TMS referans alındı. Hesaplanan ¹³C değerleri deneysel verilerle Tablo 5.3.1 ve Şekil 5.3.2 de gösterildiği gibi karşılaştırıldı. Deneysel verilerle teorik veriler arasında $Y_{\text{deneysel}} = 0,9714X_{\text{teorik}} + 4,5107$ şeklinde bir ilişki olduğu gözlemlendi. Burada eğim 1 olması gerekirken 0,97 ve aynı şekilde kesim noktası da 0 olması gerekirken 4,5107 olarak bulundu.

Karbon No	B3LYP/ 6-31G	Deneysel	Fark
1C	130,2525	127,834	2,4185
2C	164,4231	163,515	0,9081
3C	119,8213	133,170	-13,3487
4C	154,4865	131,659	22,8275
5C	128,6018	127,834	0,7678
6C	134,2424	136,213	-1,9706
7C	47,1495	40,061	7,0885
8C	155,7361	131,659	24,0771
9C	128,5162	133,170	-4,6538
10C	133,44	136,213	-2,773
11C	126,6368	127,834	-1,1972
12C	165,9367	163,515	2,4217
13C	124,7336	127,834	-3,1004
15C	156,9796	159,082	-2,1024
16C	154,0738	159,082	-5,0082
20C	168,44	159,841	8,599
21C	114,5251	119,022	-4,4969
22C	68,9888	68,001	0,9878
23C	73,999	68,001	5,998
24C	24,9158	25,101	-0,1852
25C	141,3206	119,022	22,2986
26C	15,6591	25,101	-9,4419
27C	145,2488	119,022	26,2268
28C	131,1754	117,344	13,8314
29C	123,3208	114,354	8,9668
30C	140,234	136,213	4,021
31C	134,7945	136,213	-1,4185
32C	125,1645	119,022	6,1425
33C	169,2522	159,841	9,4112
34C	114,8711	114,354	0,5171

³⁵ C	139,1441	117,344	21,8001
³⁷ C	57,7352	55,507	2,2282
³⁹ C	57,7127	55,507	2,2057

Tablo 5.3.1 (I) no'lu bileşiğin ¹³C-NMR deneysel ve teorik değerleri

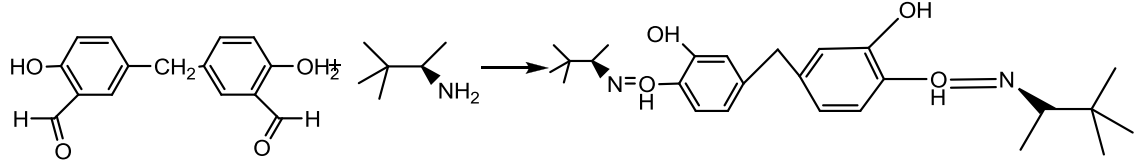


Şekil 5.3.2 (I) no'lu bileşiğin ¹³C-NMR deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması

5.4. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 3,3- dimetil-2- bütülaminden hazırlana Schiff bazının ¹H-NMR Spektrumunun Teorik olarak hesaplanması

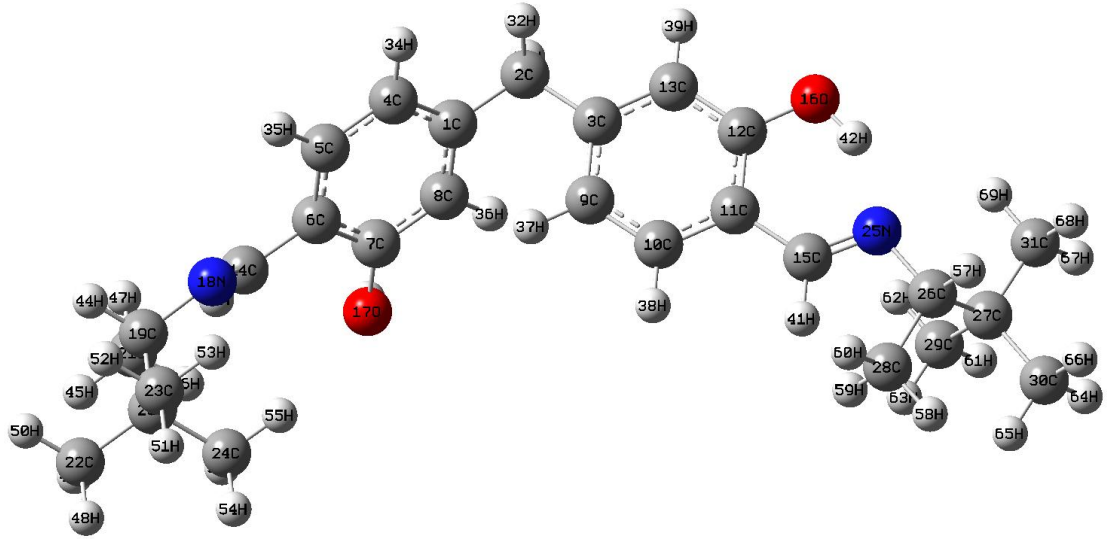
5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 3,3-dimetil-2-bütülaminden hazırlanan Schiff bazının elde edilmesi Şekil 5.4.1 de ve numaralanmış 3 boyutlu görünümü Şekil 5.4.2 de verilmiştir. Bileşiğin yapısı Gaussian G03 programı ile DFT B3LYP/6-311G metodu ile minimize edildikten sonra GIAO metoduna göre ¹H kayma değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda TMS referans alındı. Hesaplanan ¹H - değerleri deneysel verilerle Tablo 5.4.1 ve Şekil 5.4.3 de gösterildiği gibi karşılaştırıldı. Deneysel verilerle teorik veriler arasında $Y_{\text{deneysel}} = 0,9337X_{\text{teorik}} + 0,3370$ şeklinde bir ilişki olduğu gözlemlendi.

Burada eğim 1 olması gerekirken 0,93 ve aynı şekilde kesim noktası da 0 olması gerekirken 0,3370 olarak bulundu.



(II)

Şekil 5.4.1 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 3,3-dimetil-2-bütülaminden elde edilen (II) Schiff Bazı

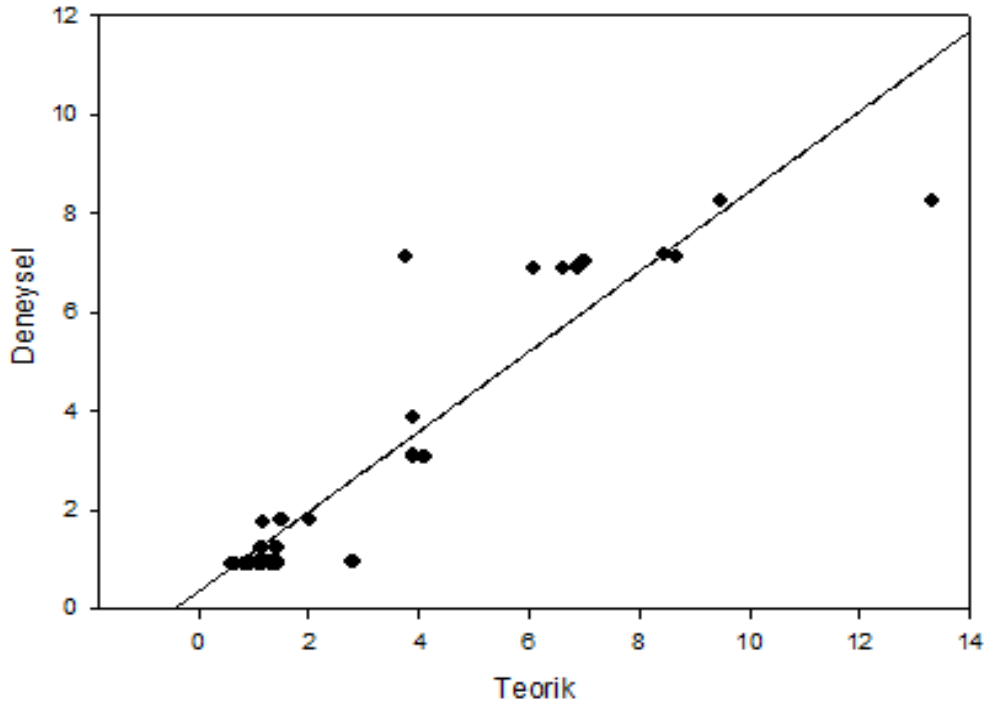


Şekil 5.4.2 (II) nolu bileşiğin 3 boyutlu gösterimi.

Hidrojen No	B3LYP/ 6-31G	Deneysel	Fark
32H	3,8903	3,092	0,7983
33H	3,9161	3,863	0,0531
34H	6,8762	6,909	-0,0328
35H	8,4507	7,145	1,3057
36H	6,0863	6,888	-0,8017
37H	6,6253	6,888	-0,2627
38H	7,0195	7,018	0,0015
39H	6,9975	7,024	-0,0265
40H	9,4984	8,248	1,2504
41H	8,6685	7,139	1,5295
42H	13,3316	8,248	5,0836
43H	3,7759	7,124	-3,3481
44H	4,1041	3,077	1,0271
45H	1,4775	1,783	-0,3055
46H	1,1696	1,767	-0,5974
47H	1,5409	1,798	-0,2571
48H	1,1	0,919	0,181
49H	1,4235	0,919	0,5045
50H	1,1527	0,919	0,2337
51H	0,9075	0,936	-0,0285
52H	1,201	0,936	0,265
53H	2,8016	0,936	1,8656
54H	0,6058	0,903	-0,2972
55H	0,9312	0,903	0,0282
56H	0,8867	0,903	-0,0163
57H	4,0781	3,077	1,0011
58H	1,4539	1,238	0,2159
59H	1,3798	1,238	0,1418
60H	1,1532	1,221	-0,0678
61H	0,6617	0,903	-0,2413

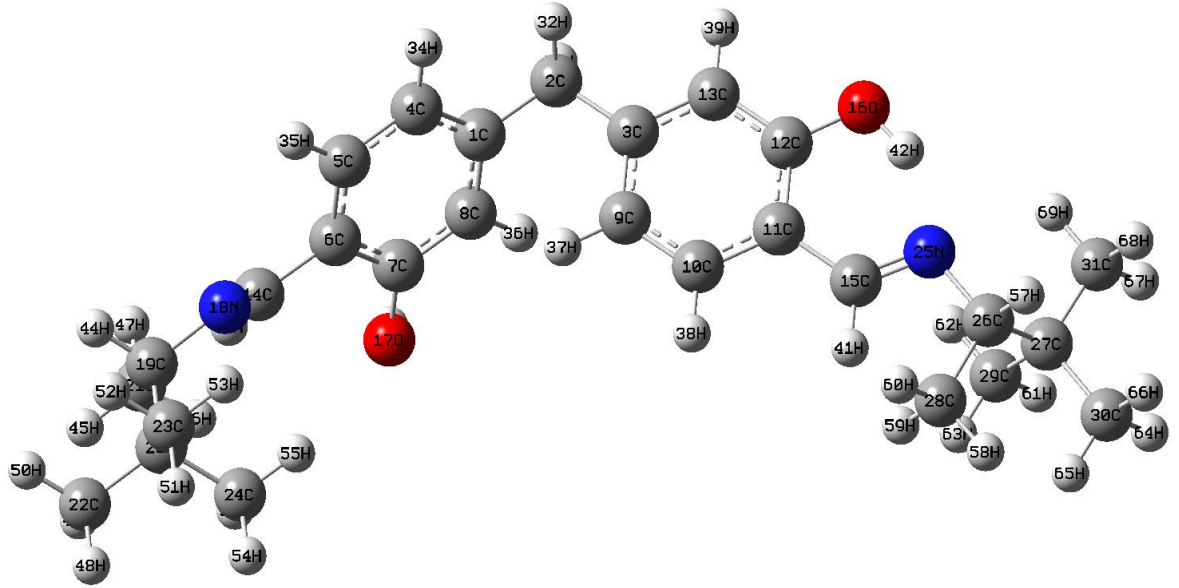
^{62}H	0,8211	0,903	-0,0819
^{63}H	0,8922	0,903	-0,0108
^{64}H	1,09	0,919	0,171
^{65}H	1,3218	0,919	0,4028
^{66}H	1,1281	0,919	0,2091
^{67}H	0,9642	0,936	0,0282
^{68}H	1,2823	0,936	0,3463
^{69}H	2,041	1,814	0,227

Tablo 5.4.1 (II) nolu bileşğin ^1H -NMR deneysel ve teorik değerleri



Şekil 5.4.3 (II) nolu bileşğin ^1H -NMR deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması.

5.5. (II) No'lu Bileşiğin ¹³C-NMR Spektrumunun Teorik Olarak Hesaplanması

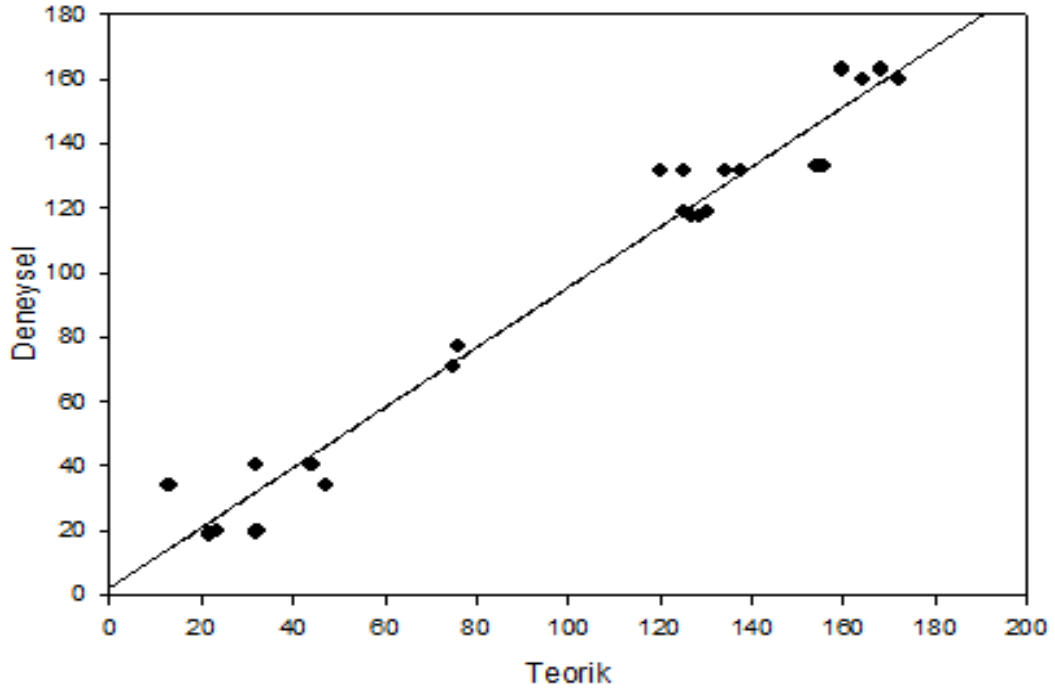


Şekil 5.5.1 (II) nolu bileşiğin 3 boyutlu gösterimi.

5,5'-Metilen-bis-salisilaldehit ve 3,3-dimetil-2-bütülaminden hazırlanan Schiff bazının numaralanmış 3 boyutlu görünümü Şekil 5.5.1 de verilmiştir. Bileşiğin yapısı Gaussian G03 programı ile DFT B3LYP/6-311G metodu ile minimize edildikten sonra GIAO metoduna göre ¹³C kayma değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda TMS referans alındı. Hesaplanan ¹³C - değerleri deneysel verilerle Tablo 5.5.1 ve Şekil 5.5.2 de gösterildiği gibi karşılaştırıldı. Deneysel verilerle teorik veriler arasında $Y_{\text{deneysel}} = 0,9827 X_{\text{teorik}} + 2,0675$ şeklinde bir ilişki olduğu gözlemlendi. Burada eğim 1 olması gerekirken 0,98 ve aynı şekilde kesim noktası da 0 olması gerekirken 2,0675 olarak bulundu.

Karbon No	B3LYP/ 6-31G	Deneysel	Fark
¹ C	153,9933	132,858	21,1353
² C	47,2994	34,217	13,0824
³ C	155,4788	132,858	22,6208
⁴ C	128,7492	117,299	11,4502
⁵ C	134,0476	131,257	2,7906
⁶ C	130,428	118,832	11,596
⁷ C	164,4049	160,046	4,3589
⁸ C	120,0879	131,356	-11,2681
⁹ C	126,7201	117,299	9,4211
¹⁰ C	137,6352	131,257	6,3782
¹¹ C	125,2638	118,832	6,4318
¹² C	172,3116	160,046	12,2656
¹³ C	125,2572	131,356	-6,0988
¹⁴ C	159,5321	162,961	-3,4289
¹⁵ C	168,4157	162,961	5,4547
¹⁹ C	76,2312	76,957	-0,7258
²⁰ C	44,5462	40,084	4,4622
²¹ C	13,1242	34,217	-21,0928
²² C	31,7544	19,484	12,2704
²³ C	31,9809	40,084	-8,1031
²⁴ C	23,3485	20,0	3,3485
²⁶ C	74,766	70,839	3,927
²⁷ C	44,0593	40,084	3,9753
²⁸ C	12,7852	34,217	-21,4318
²⁹ C	21,8578	18,787	3,0708
³⁰ C	31,7832	19,484	12,2992
³¹ C	32,4181	20,0	2,4181

Tablo 5.5.1 (II) nolu bileşiminin ¹³C-NMR deneysel ve teorik değerleri.



Şekil 5.5.2 (II) nolu bileşiğin ¹³C-NMR deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 5,5'-metilen-bis-salisilaldehit ve bu bileşiklerden elde edilen schiff bazların 1H ve 13C NMR spektrumları teorik olarak incelendi. Tablo 5.1.1 de Metilen-bis-salisilaldehit bileşiğinin 1H-NMR teorik ve deneysel değerleri verilmiştir. Burada 28 numaralı hidrojen haricinde teorik ve deneysel veriler arasındaki farklar oldukça küçüktür. Bunun nedeni hidrojene göre daha elektronegatif olan oksijen atomun elektronları kendine çekmesinden ileri geldiği şeklinde tahmin edilmektedir.

Şekil 5.2.1'de 5,5'-metilen-bis-salisilaldehit ve 4-metoksi alfa-benzilaminden elde edilen I nolu bileşiğin yapısı ve Tablo 5.2.1 de bu bileşiğin teorik ve deneysel 1H-NMR değerleri verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi teorik ve deneysel veriler arasında çok büyük bir fark bulunmamaktadır. Ancak oksijene bağlı hidrojen atomları yukarıda açıklandığı nedenden dolayı biraz daha fazla sapma göstermişlerdir. Burada deneysel ve teorik veriler arasında $Y=0.85X-0.1579$ şeklinde doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Burada birebir ilişki olsaydı 0.85'in 1 ve -0.15792'in de 0 olması gerekirdi ki bulunan değerler iyi bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.3.1’de I nolu bileşiğe ait ^{13}C teorik ve deneysel veriler görülmektedir. Burada $Y=0.97+4.5$ şeklinde bir fonksiyon olduğu gözlemlendi. Bu da sonuçların birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.4.1’de II nolu bileşiğin teorik ve deneysel ^1H NMR değerleri verilmiştir. Burada yapılan regresyon analizinde eğim 0.9 ve kesim noktası 0.3 olarak bulundu. Bu değerler olması gereken 1 ve 0 değerine çok yakın.

Tablo 5.5.1’ de II nolu bileşiğin teorik ve deneysel ^{13}C NMR değerleri verilmektedir. Burada yapılan regresyon analizinde eğim 0.98 ve kesim 2 olarak bulundu. Bu değerler teorik ve deneysel veriler arasındaki uyumun oldukça iyi olduğunu göstermektedir.

Buradaki sonuçlardan anlaşılacağı üzere deneysel ve teorik veriler arasında oldukça iyi uyum vardır. Sadece oksijen ve azot gibi elektronegativitesi yüksek atomlara bağlı çekirdeklerde büyük oranda sapma görülmektedir. Bu durum elektron dağılımının asimetrik özellik göstermesinden ileri gelmektedir.

Bu çalışmalarda yapılan hesaplamalar bir bileşiğe ait teorik NMR değerleri hesaplandıktan sonra deneysel veriler ile karşılaştırılmasının yapı aydınlatmada kolaylık sağlayacağı anlaşılmaktadır.

7. KAYNAKLAR

1. Şaka, İ., “Çarpım İşlemci Teorisinin Spin-1 İçeren Sistemlere Genelleştirilmesi ve Bazı Çoklu- Kuantum NMR Deneilerine Uygulamaları”, Doktora Tezi; Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
2. Balcı, M., “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, ISBN: 975-7064-23-8, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.
3. Gündüz, T., “İnstrümental Analiz”, ISBN: 978-975-7313-43-4, Gazi Kitapevi, Ankara, 2007.
4. Erdik, E., “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, ISBN: 975-7373-04-1, Gazi Kitapevi, Ankara, 2007.
5. Krane. K. S., “Nükleer Fizik”, ISBN: 975-8624-89-3, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
6. Güleç, A., “Çekirdek Magnetik Rezonans Bilgisayarlarında ÇMR Puls Dizilerinin Kullanımı” Yüksek Lisans Tezi; Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
7. Sayır, Z., “Bazı Geçiş Metal (II) Klorür Komplekslerin Yapısal ve Spektroskopik Parametrelerinin Gaussian 03 Programı ile İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi; Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
8. Baykara, H., “Bazı Yeni Kiral Grup İhtiva Eden Vinil Bileşiklerinin Sentezi ve Polimerizasyonu” Doktora Tezi; Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
9. Barone, G., Paloma, L. G., Duca, D., Silvestri, A., Riccio R., and Bifulco, G., “Structure Validation of Natural Products by Quantum- Mechanical GIAO Calculation of ^{13}C NMR Chemical Shifts” Chem. Eur. J., 14, s3233 (2002).
10. Ferraro, M.B., “B3LYP density functional calculations of ^1H and ^{13}C Nuclear Shielding Constant of Same Unsymmetric N, N'-dipyridyl Ureas and a Further Insight into Their Molecular Conformations” Journal of Polymer Science., 528, s199-209 (1999).
11. Alkorta, I., Elguero, J., “GIAO Calculation of Chemical Shifts in Heterocyclic Compounds” Structural Chemistry, 14, s378-387 (2003).
12. Perczel, A., Császár, A. G., “Toward Direct Determination of Conformations of Protein Building Units from Multidimensional NMR Experiments I. A

- Theoretical Case Study of For-Gly-NH₂ and For-L-Ala-NH₂” Journal of Computational Chemistry, 21, s882 (2000).
13. Wiberg, K.B., “Comparison of Density Functional Theory Models Ability to Reproduce Experimental ¹³C-NMR Shielding Values” Journal of Computational Chemistry, 20, s1299 (1999).
 14. Kupka, T., Gerothanassis, I.P., Demetropoulos, I.N., “Density Functional Study of A Model Amide. Prediction of Formamide Geometry, Dipole Moment, IR Harmonic Vibration $\nu_c = 0$ and GIAO NMR Shieldings” Journal of Molecular Structure (Theochem), 531, s143 (2000).
 15. Alkorta, I., Elguero, J., “ Ab-initio Hybrid DFT-GIAO Calculation of The Shielding Produced by Carbon-Carbon Bonds and Aromatic Rings in ¹H NMR Spectroscopy” New J. Chem., s381-385 (1998).
 16. Barfield, M., Fagerness, P., “ Density Functional Theory/ GIAO Studies of The ¹³C, ¹⁵N and ¹H NMR Chemical Shifts in Aminopyrimidines and Aminobenzenes: Relationship to Electron Densities ND Amine Group Orientations” J. Am. Chem. Soc., 119, s8699 (1997).
 17. Marek, R., Antonin, L., “¹⁵N NMR Spectroscopy in Structural Analysis” Current Organic Chemistry, 6, s35-66 (2002).
 18. <http://www.fatih.edu.tr/~besat/Teaching/Kim%202008/b9/NMR.pdf> (Nisan 2010)
 19. Yüksek, H., Cakmak, I., Sadi, S., Alkan, M., Baykara, H., “Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4- Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,3-triazol-5-one Derivates: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H- and ¹³C- Chemical Shifts” Int.J.Mol.Sci., 6, s219-229 (2005).
 20. Lewars, E., “Pyramidane 2. Further Computational Studies: Potential Energy Surface, Basicity and Acidity, Electron-Withdrawing and Electron-Donating Powe, Ionization Energy and Electron Affinity, Heat of Formation and Strain Energy, and NMR Chemical Shifts” Journal of Molecular Structure (Theochem), 507, s165-184 (2000).
 21. Grob, U., Pfeiefer, D., “On the Structure of the Perfluorinated F-4-ethyl-3,4-dimethyl-hexan-3-yl Carbanion: A structural Dynamic ¹⁹F-DNMR Study” Journal of Fluorine Chemistry, 113, s17-26 (2002).

22. Shiel, H. U., Müller, T. and Gauss, J., "NMR Spectroscopic and Quantum Chemical Characterization of the (E)- and (Z)- Isomers of the Penta-1,3-dienyl-2-cation" *Journal of Physical Organic Chemistry*, 16, s577-581 (2003).
23. Ziessow, D., "Modern Computational Techniques in NMR Spectroscopy", *Journal of Molecular Structure*, 463, s197-200 (1999).
24. Wimberg, K. B., "Comparision of Density Functional Theory Models' Ability to Reproduce Experimental ¹³C-NMR Shielding Values" *Journal of Computational Chemistry*, 20, s1299-1303 (1999).
25. Schiff H., *Liebigs Annalen der Chemie* 150: 197
26. Pfeiffer P., Hesse T., Pfintzner H., Scholl W., Thielert H., *Inere Komplexalze der Adlimin und Azoreihe*, 149: 217-269.
27. Helmut, S., 1976 *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel dekker Inc., New York , 5, 2-50 p.
28. Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E., 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (19), 6075-6082.
29. Huili C. And Chang T.C., Studies on the thermotropic liquid crystalline Polymer. I. Synthesis and properties of polyamide-azometine ether, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, (28), 3625-3638, 1990.
30. Huili C. And Chang T.C., Studies on the thermotropic liquid crystalline Polymer. II. Synthesis and properties of polyamide-azometine ether, *Eur. Polym. J.*, (27), No. 1, 35-39, 1991.
31. Gaber M. And Issa R.M., Studies of Ti(IV) and Zr(IV) chelates with N₂O₂ schiff bases of 2-hydroxy-1-naphtaldehyde with Aromatic diamines, *Thermochimica Acta*, (155), 309-316, 1989.
32. Reddy K.H. and Lingappa Y., Synthesis and Characterization of copper (II) complexes of physiologically active tridentate schiff bases, *Indian J. Of Chemistry, A* (33), 919-923, 1994.
33. Kuduk J., New platinum(II) complexes with schiff base ligands, *Transition Metal Chemistry* (19), 296-298, 1994.
34. Chen D., Martell A.E. Sun Y., New synthetic cobalt schiff base complexes as oxygen carries, *Inorganic Chemistry*, (28), 2647-2652, 1989.

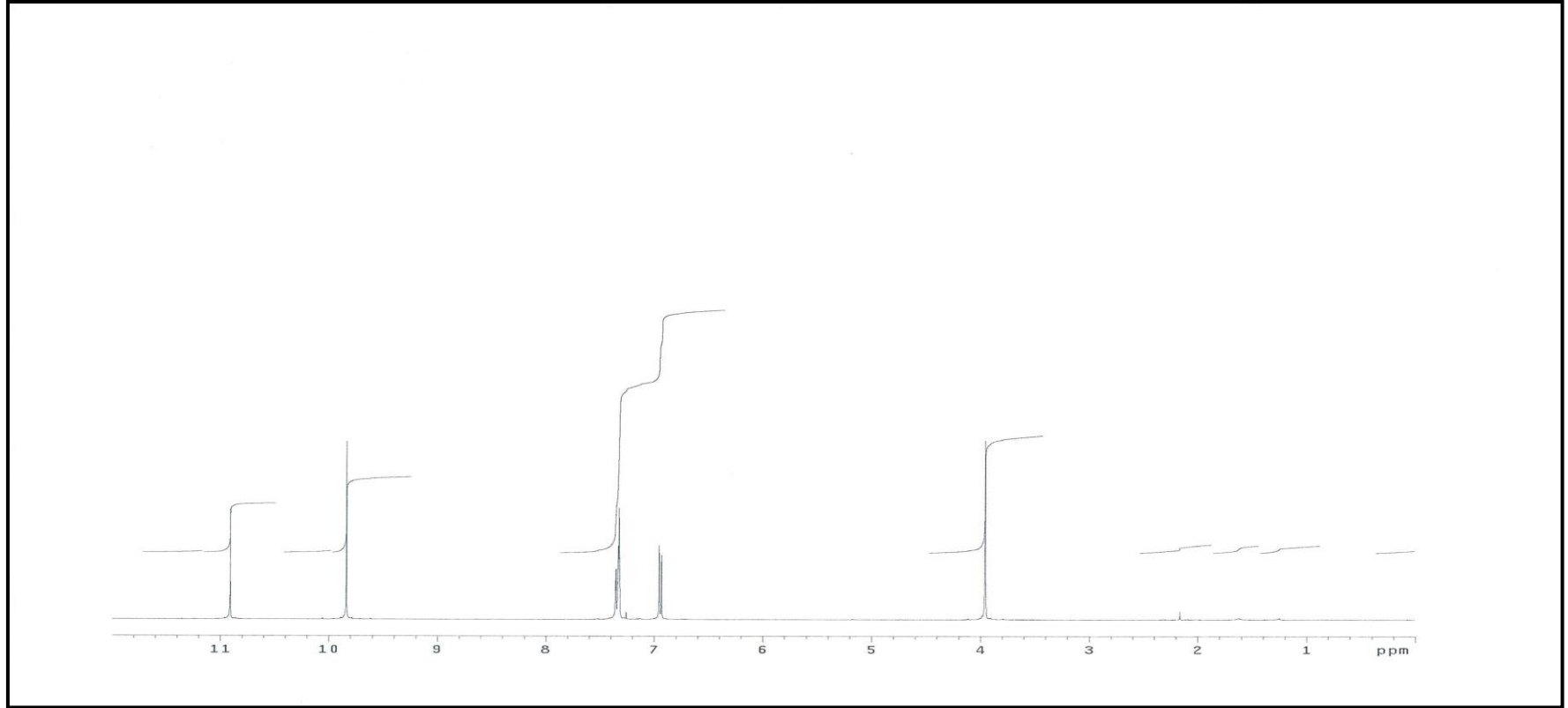
35. Salman S.R., Farrant R.D., Lindon J.C., Studies of tautomerism in 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance, *Spectroscopy Letters*, 24 (9), 1071-1078, 1991.
36. C. Feri, *Reaktionen der organischen Synthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart. S.900, (1978).
37. Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T., 1988, Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin araştırılması İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
38. Pfeiffer P., Hesse T., Pfintzner H., Scholl W., Thielert H., *Inere Komplexalze der Adlimin und Azoreihe*, 149: 217-269.
39. Sylvan E. Forman, *Synthesis of Oximes*, *J. Org. Chem*; 29(11) 3323-3327, (1964).
40. Isagai R., Isagai K., *Nippan Kagaku Zasshi*, 88 (12), 1292, (1962).
41. Kaban, A., "Uluslar arası NMR spektrum Kütüphanesinin Tasarlanamsı ve geliştirilmesi" Yüksek Lisans Tezi; Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
42. Gavranic M., Kaitner B. And Mestrovic E., Intramolecular N-H...O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial π -electron delocalization N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N-(α -naphthyl) and N-(β -naphthyl)-2-oxy-1-naphthaldimine, *Journal of Chemical Crystallography*, (26), No.1 1996.
43. Harold H. Freedman, *Intramolecular H-Bonds, I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen*, *J. Am. Chem. Soc.*; 83 (13); 2900-2905, (1961).
44. Kaitner B. and Pavlonic G., A Reinvestigation of the quinoidal effect in N-n-propyl-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Acta Cryst.*, sec. C, (52), 2573-2575, 1996.
45. Hökelek T., Gündüz N., Havyalı Z., Kılıç Z., Schiff bases and their complexes with metal ions I. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthaldimine (I) and Bis(2-hydroxy- κ N) nickel(II) (2), *Acta Cryst.*, C (51), 880-884, 1995.
46. Kılıç, A., Durgun, M., Taş, E. and Yılmaz, İ., "Novel vic-dioxime Ligands and Their Poly-Metal Complexes Bearing 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane: Synthesis,

- Characterization, Spectroscopy and Electrochemistry. *Transition Met. Chem.*, 33, 29-37. 2008.
47. Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ and Bedük, A.D. 1991. The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1031.
 48. Gök. Y., “Yeni vic-dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi., Trabzon. 1981.
 49. Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., “Synthesis of Some Organo-Metalic Compounds of 1,2- Acenaptylene-Dion Dioxime and Comparision With B Model Compounds. *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, 13(6), 666-682. 1983.
 50. Babahan, İ., Anıl, H. and Sarıkavaklı, N., “Synthesis of vic-dioxime Derivates with Hydrazone Side Groups and Their Metal Complexes. *Turkish J. Of Chemistry*, 30(5), 563-571. 2006.
 51. Karakaplan, M., “Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi; Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
 52. Aydın, H., “5- Fenil-6H-1,3,4-Tiyadiazin-2-Aminin, Salisilaldehit Türevleri İle Schiff Bazı Ligandlarının ve Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi; Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
 53. Isse. A. A., Vianello. A.E., *J.Mol. Catal.*, 70, 197, (1991).
 54. Salman, S.R., Farrant, R. D., Lindon. J. C., Carpenter, T. A. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 31, 991-994, (1993).
 55. Gerlad O. Dudek *Spectroscopic Studies of keto-enol equilibria. XI. Optical rotatory dispersion in Aromatic Schiff bases*, *J. Org. Chem*, 32 (6), 2016-2017 , (1967)
 56. Salman, S.R., Shawkat. S. H., Al-Obaidi. G. M., *Canadian J. Of Spectroscopy*, 35, 25-27, (1990).
 57. Kaitner, B., Pavlonic, G., A Reinvestigation of the Quinoidal Effect in N-n-Propyl-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Acta Cryst. Sec. C52*, 2573-2575, (1996).

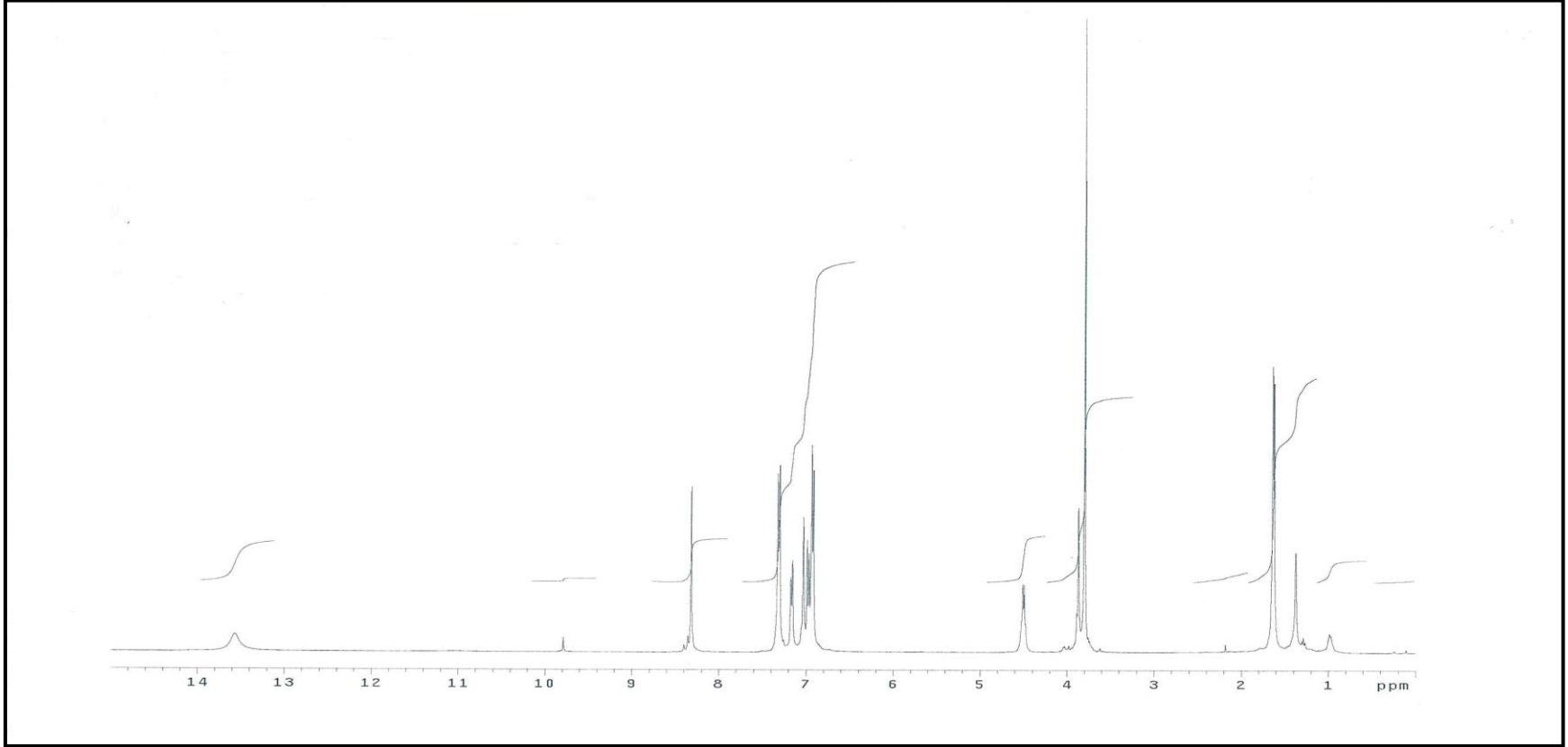
58. Filarowski, A., Glowiak, T., Koll, A., "Strengthening of the intramolecular O...H...N hydrogen Bonds in Schiff bases as a result of steric repulsion", *Journal of Molecular Structure* 484, 75-89, (1999).
59. Filarowski, A., Koll, A., Glowiak, T., "Proton transfer equilibrium in the intramolecular hydrogen bridge in sterically hindered Schiff bases", *Journal of Molecular Structure* 615, 97-108, (2002).
60. Wozniak, K., He, H., Klinowski, J., Jones, W., "Intramolecular Hydrogen bonding in N-Salicylideneanilines", *Journal of Chemical Society Faraday Trans* 91(1), 77-85, (1995).
61. G. O. Dudek, R.H. Holm, "A Nuclear Magnetic Resonance Study of keto-enol equilibria in schiff bases", *J. Am. Chem. Soc.*; 83(18); 3914-3914, (1961).
62. Gerald O. Dudek, Stanley M., "Bloom Tautomerism in 1,5-dianilino-4,8-naphthoquinones", *J.Org.Chem.*; 36(1); 235-237, (1971).
63. Gerald O. Dudek, "Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VIII. Schiff Base Spectroscopic Correlations", *J. Org. Chem.*; 30(2); 548-552, (1965).
64. Garnovski, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V. I., *Coord. Chem. Rev.*, 126. 1-69 (1993).
65. Özbülbul, A., "Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi; Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
66. Sebag, A. B., Forsyth, D. A., Plante, M. A., "Conformation and Configuration of Tertiary Amines via GIAO-Derived ^{13}C NMR Chemical Shifts and a Multiple Independent Variable Regression Analysis" *J. Org. Chem.* 66, 7967-7963. 2001.
67. Elder, T., "Correlation of Experimental and Ab Initio ^{13}C NMR Chemical Shifts for Monomeric Lignin Model Compounds", *Journal of Molecular Structure*, 505, 257-267. 1999.
68. Silva, A. M. S., Alkorata, I., Elguero, J., Silva, V. L.M., "A ^{13}C NMR study of the Structure of Four Cinnamic Acids and Their Methyl Esters", *Journal of Molecular Structure*, 595, 1-6, 2000.

69. Meng, Z., Carper, W. R., "GIAO NMR Calculation for Atrazine and Atrazine Dimers: Comparison of Theoretical and Experimental ^1H and ^{13}C Chemical Shifts", *Journal of Molecular Structure* 588, 45-53. 2002.
70. Ando, S., Hironaka, T., Kurosu, H., Ando, I., " ^{13}C NMR Chemical Shift as a Probe for Estimating The Conformation of Aromatic Groups in The Solid State. I. Biphenyls" *Magnetic Resonance In Chemistry*, 38, 241-250. 2000.
71. Topić, D. V., Pejov, L., "Computational Studies of the ^{13}C and ^1H NMR Isotropic Chemical Shifts Using Density Functional Optimized Geometries. Adamantane and 2,4-Methano-2,4-dehydroadamantane as Case Studies" *Croatica Chemica Acta*, 73, 1057-1075, 2000.
72. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09 (Revision A.1)*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

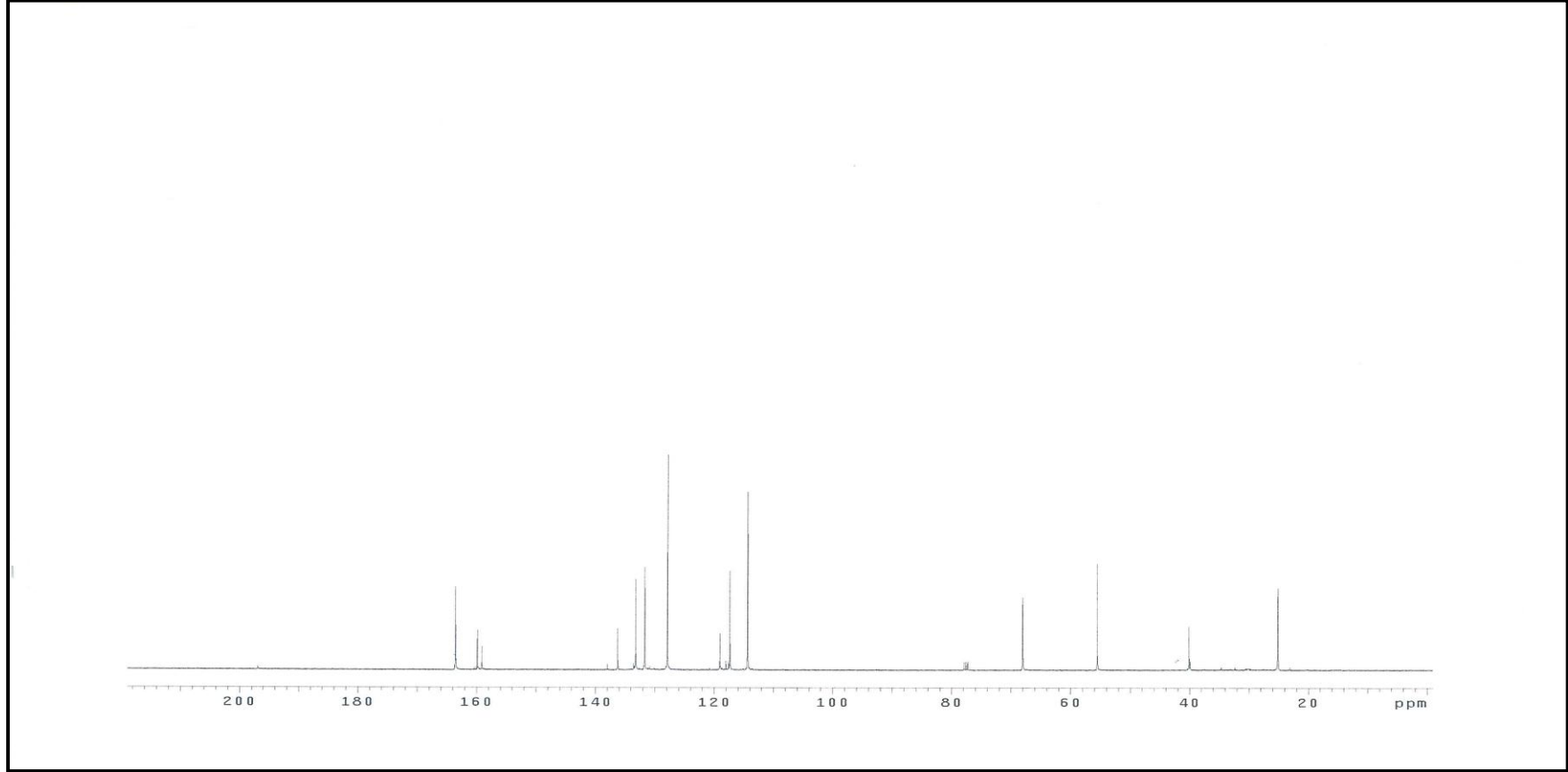
8. EKLER



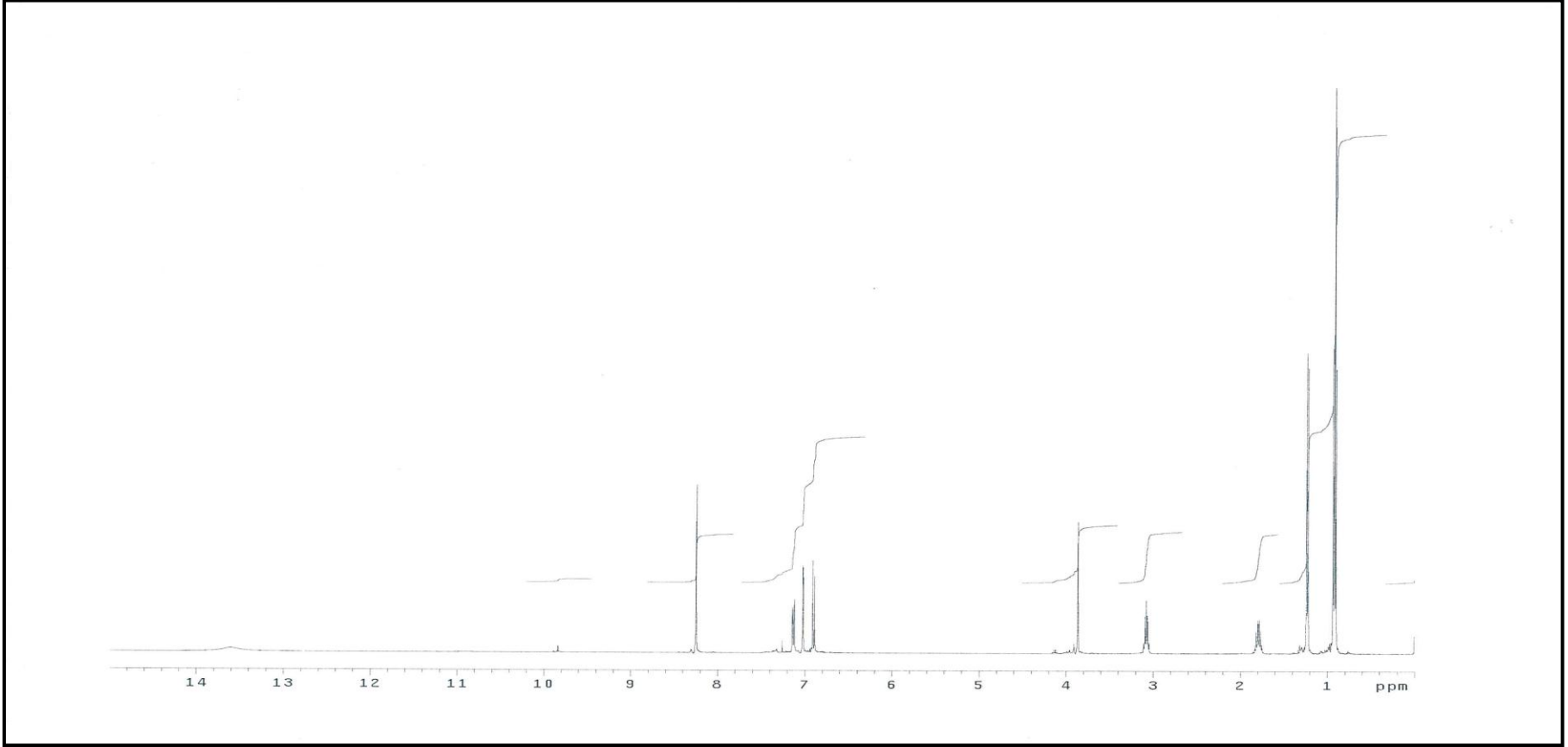
Ek Şekil 1. 5,5'-Metilen-bis-salisilaldehitin ^1H NMR spektrumu



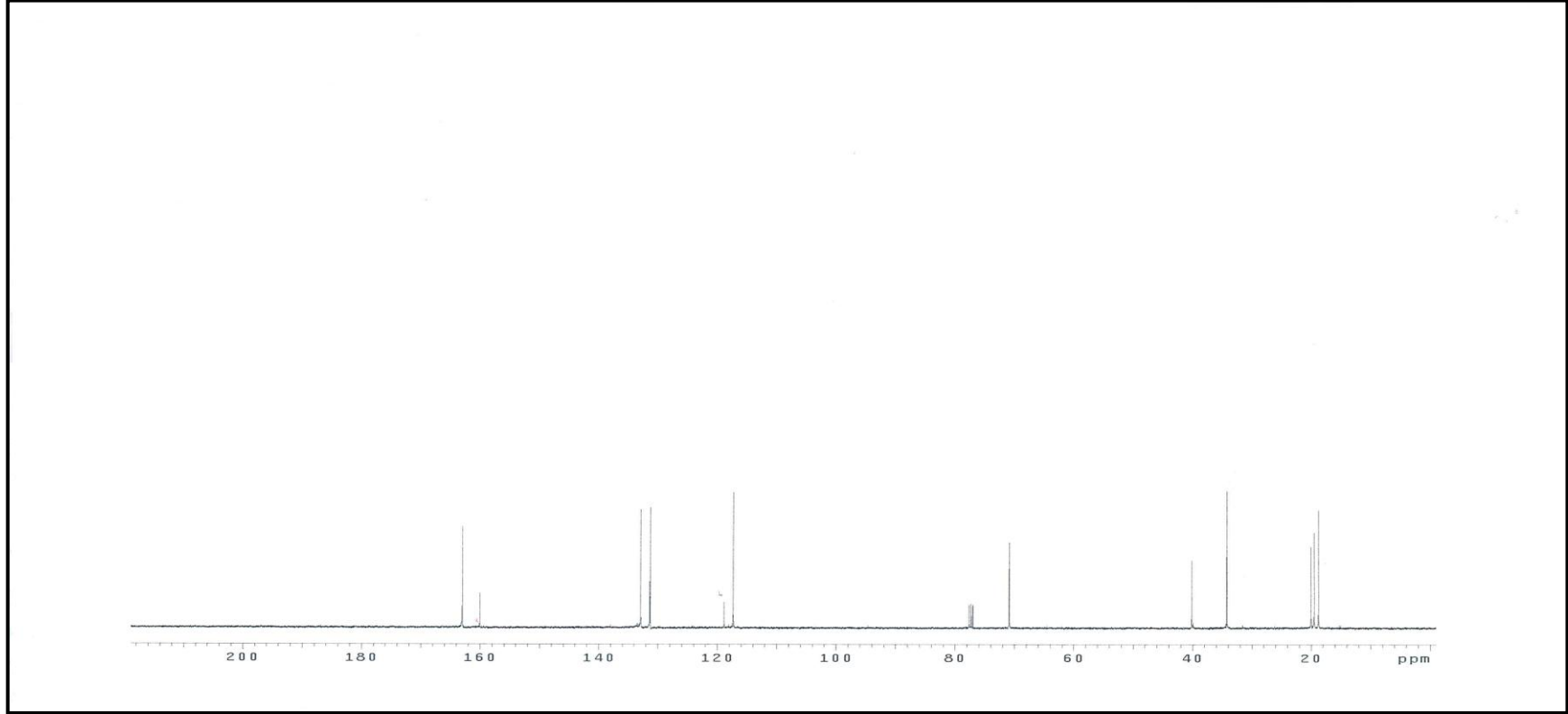
Ek Şekil 2. (I) nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu



Ek Şekil 3. (I) nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.



Ek Şekil 4. (II) nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu.



Ek Şekil 5. (II) nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Kars'ta doğdu. İlk ve orta öğretimini Kars'ta tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi'nden 2008 yılında "Kimya Mühendisi" unvanı ile mezun oldu. 2008 yılı Eylül ayında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı üniversitede öğrenimini sürdürmekte olan Duygu TOPLU YILMAZ Ankara'da bir akrilik fabrikasında kalite kontrol müdürlüğü yapmaktadır.