

## PAPER DETAILS

TITLE: 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-Hidroksifenil)imino]metil]fenol Türevi Schiff Bazlarının Sentezi ve Teorik Çalışmalar

AUTHORS: Halil BERBER,Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ,Ülkü Dilek UYSAL

PAGES: 419-431

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/969051>

## 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-Hidroksifenil)imino]metil]fenol Türevi Schiff Bazlarının Sentezi ve Teorik Çalışmalar

Halil BERBER<sup>1</sup>, Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ<sup>2</sup>, Ulku Dilek UYSAL<sup>\*3</sup>

<sup>1,3</sup>Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

<sup>2</sup> Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 26470, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 14.02.2020, Kabul / Accepted: 05.06.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Schiff bazı,  
DFT,  
SAS,  
MEP,  
HOMO-LUMO

**Özet:** 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazları (4-kloro-2-[(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino]fenol; **5S1** ve 2-[(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino]-4-metilfenol); **5S2** bileşikleri sentezlenmiştir. Karakterizasyonu <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR, elemental analiz ve FT-IR Spektrometresi ile yapılmıştır. Bileşiklerin ve olası tautomer formlarının kararlı konformasyonları teorik hesaplamalarla belirlenmiştir. Tüm hesaplamalar; kararlı konformasyonlar kullanılarak ve vakumda B3LYP/6-311g(2d,p) yöntemiyle yapılmıştır. Hesaplamalarda bileşiklerin enerjileri, kararlı taotomer formları, H-bağları, Mulliken yükleri, dipol momentleri, Çözücüyle erişilebilen yüzey alanı (Solvent accessibility surface), Moleküler elektrostatik potansiyel değerleri (MEP) (Molecular electrostatic potentials values), HOMO, LUMO ve enerji bant aralığı enerjileri (HOMO, LUMO and band gap energies) hesaplamaları yapılmıştır. Deneyel ve teorik IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR uyumu incelenmiştir.

## Synthesis and Theoretical Studies of 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol Derivative Schiff Bases

### Keywords

Schiff base,  
DFT,  
SAS,  
MEP,  
HOMO-LUMO

**Abstract:** 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol derivative Schiff bases (4-chloro-2-[(3-ethoxy-2-hydroxybenzylidene)amino]phenol; **5S1** and 2-[(3-ethoxy-2-hydroxybenzylidene)amino]-4-methylphenol; **5S2** have been synthesized and characterized with <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR and elemental analysis in this study. The stable conformers and possible tautomer forms of Schiff base derivatives have been determined in theoretical calculations. All the calculations considering for the energetically stable conformers were performed with Gaussian09 program by using B3LYP/6-311g(2d,p) level of theory. The Gibbs Free energies, stable tautomer forms, H-bond, Mulliken charges, dipole moments, solvent accessibility surface areas (SAS), molecular electrostatic potential values, HOMO, LUMO and band gap energies ( $E_{GAP}$ ) were also calculated. The consistency between the theoretical and experimental <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and IR spectra has also been investigated.

### 1. Giriş

Nobel ödüllü kimyager Hugo Schiff tarafından ilk kez sentezlenen Schiff bazları; imin (-CH=N-) içeren, aldehit ve ketonların aminler ile nükleofilik katılma reaksiyonu ile oluşan kondenzasyon ürünü bileşiklerdir [1]. Schiff bazları ve kompleksleri kemosensör [2, 3], katalitik [4], optik anahtar [5], solvatokromik [6, 7], floresans materyal [6], boyar madde [8] olarak kullanımları, sıvı kristal özellikleri [9] ve diğer kullanımları [10-12] nedeniyle boyarmadde, ilaç ve plastik sanayi gibi birçok alanda

yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları yapılarında azometin grubu bulundurmaları nedeniyle [13-14] biyolojik aktivite çalışmalarında da çok kullanılmaktadır [12, 15-17]. Ancak aktivite mekanizması tam olarak anlaşılamadığından Schiff bazları ve bileşikleriyle ilgili olarak ileri araştırmalar devam etmektedir [12, 18-22]. Redoks-aktif metal merkezini kullanarak Schiff bazlarının metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar ön ilaç stratejileri için ışık aktivebilir- light-activatable- inorganik terapatik ajan olarak biyoinorganik ve ilaç kimyasında da kullanımı için umut vericidir [23, 24].

\*İlgili yazar: duysal@eskisehir.edu.tr

21. yy'daki makalelerde genel olarak Schiff bazlarının ve komplekslerinin fonksiyonel materyel özellikleri ve uygulamalarına yoğunlaşmıştır [12, 25]. Son yıllarda deneysel çalışmaların teorik çalışmalarla sıklıkla desteklendiği görülmektedir. Bu nedenlerle Schiff bazlarının ve bileşiklerinin yapısal, fizikokimyasal, deneysel ve teorik özelliklerinin incelenmesine hala ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, iki 2-etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazı sentezlenmiş ve yapıları  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. En kararlı geometrileri teorik hesaplamalarla belirlenerek olası tautomer formları çizilmiştir. Toplam Elektronik ve Termal Enerjileri hesaplanarak tautomer kararlılıkları belirlenmiştir. Tüm tautomer formlarının olası molekül içi H-bağları ve Mulliken yükleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin dipol moment değerleri hesaplanmış, bileşiklerin ve tüm tautomer formlarının çözücüyle erişilebilen yüzey alanları şekilleri, moleküler elektrostatik potansiyel değerlerine ait şekiller, HOMO-LUMO şekilleri ve bant aralığı enerji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin teorik  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve IR spektrumları hesaplanarak deneysel verileriyle uyumu incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kimyasallar ve hazırlama teknikleri

3-Etoksi-2-hidroksibenzaldehit, 2-amino-4-klorofenol, 2-amino-4-metilfenol ve etil alkol Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır ve ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

### 2.2. Analizler ve karakterizasyon çalışmaları

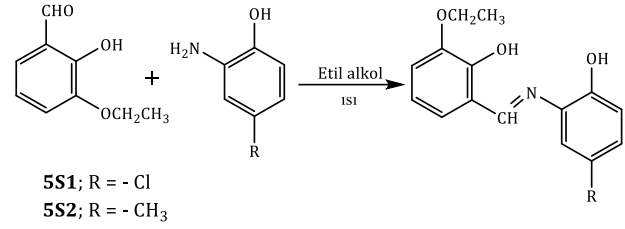
#### 2.2.1. Analizler

$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR deneyleri; Agilent 400 MHz NMR Spektrometresi ile dötoralı dimetil sülfoksit (DMSO- $d_6$ ) ile, elementel analiz deneyleri LECO-932 CHNS-O Analizör Elementel analiz ile ve FT-IR spektroskopi deneyleri (KBr pelletleri olarak) Perkin Elmer FT-IR (100) Spektrometresi ile yapılmıştır. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır ve ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

#### 2.2.2. Sentez ve karakterizasyon

Şekil 1'de sentez reaksiyonu verilen 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazları 4-kloro-2-[(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino]fenol (**5S1**) ve 2-[(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino]-4-metilfenol (**5S2**) etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve sonrasında bu ürünler vakum

desikatöründe kurutulmuştur. **5S1** ve **5S2**'nin yapıları; Karakterizasyon çalışmaları; FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları ile ilgili ayrıntılar "Sonuç ve Tartışma" bölümünde verilmiştir.



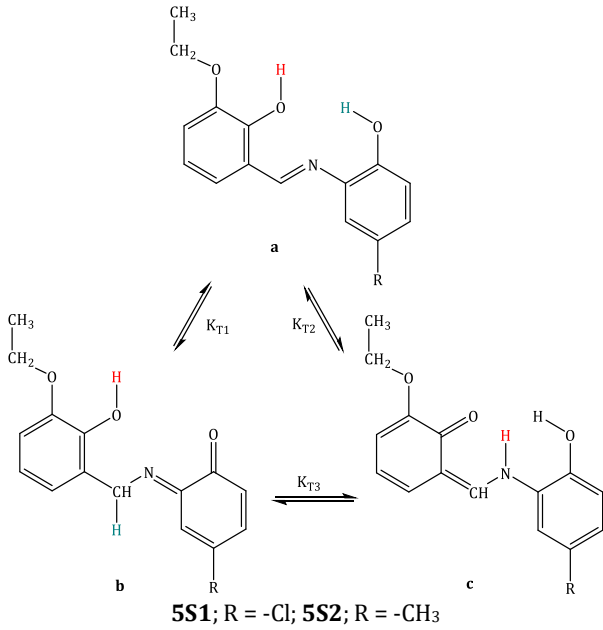
**Şekil 1.** 4-kloro-2-[(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino]fenol (**5S1**) ve 2-[(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino]-4-metilfenol (**5S2**) sentez reaksiyonları

4-kloro-2-[(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino]fenol (**5S1**): 1,66 g (0,01 mol) 3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 15 mL etil alkolde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözelti; 1,43 g (0,01 mol) 2-amino-4-klorofenol'ün 15 mL etil alkolde çözünmüş çözeltisine ısıtılarak yavaşça eklenmiştir. Oluşan ürünün saflığı (**5S1**) ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Oluşan ürün etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve desikatörde kurutulmuştur.

2-[(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino]-4-metilfenol (**5S2**): 1,66 g (0,01 mol) 3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 15 mL etil alkolde çözünmüştür. Bu çözelti; 1,23 g (0,01 mol) 2-amino-4-metilfenol'ün in 15 mL of etil alkolde çözünmüş çözeltisine ısıtılarak ve yavaşça eklenmiştir. Oluşan ürünün saflığı (**5S2**) ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Oluşan ürün etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve desikatörde kurutulmuştur.

### 2.3. Teorik hesaplamalar

Teorik hesaplamalar; CS ChemBioDraw Ultra 16.0.1.4 for Microsoft Windows [26], Gaussian09 [27], and GaussView 5.0.9 [28], programları kullanılarak yapılmıştır. Intel(R) Core(TM) i7 X 990, 3.33 GHz, L3 Cache 24 MB, LGA 1366 socket, X58 chipset iş istasyonu kullanılmıştır. Teorik hesaplamalarda her bir bileşiğin en kararlı konformasyonunu belirlemek için -CH=N-, -OH ve -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> grupları baz alınarak farklı geometrilere ait moleküller çizilmiştir. Bu bileşiklerin herbiri Chem3D programına aktarılmış ve "MM2 Minimize" modu ile minimize edilerek aralarında en düşük enerjili olan geometri belirlenmiştir. Hesaplamalar en düşük enerjili geometriler kullanılarak yapılmıştır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin en kararlı konformasyonları ve tautomer formları (**a**, **b** ve **c**) (Şekil 2) kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Tüm teorik hesaplamalar vakumda B3LYP/6-311g(2d,p) yöntemi ile yapılmıştır.



**Şekil 2.** Bileşikler ve olası tautomer formları (a, b ve c)

### 3. Bulgular

Sentezlenen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin yapıları; FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve elementel analiz spektroskopik teknikler ile aydınlatılmıştır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve elementel analiz sonuçları aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir. Verilen bilgiler yapıların doğruluğunu kanıtlamaktadır.

#### 3.1. 4-Kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol bileşiğinin karakterizasyonu (5S1)

FT-IR (KBr, disk,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>), 3435 (O-H), 3050 (C-H, aromatik), 2976-2923 (C-H, alifatik), 1639 (C=N), 1506-1429 (C=C, aromatik), 1092 (C-O, aromatik). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, dmso)  $\delta$  9,53 (s, 1H), 8,92 (s, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,13 (d,  $J$  = 78 Hz, 1H), 7,02 (d,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 6,90 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H), 6,82 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 1H), 6,78 (d,  $J$  = 7,7 Hz, 1H), 4,02 (q,  $J$  = 6,9 Hz, 2H), 1,31 (t,  $J$  = 6,9 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, dmso)  $\delta$  161,55 (s), 152,62 (s), 149,20 (s), 147,71 (s), 134,20 (s), 128,95 (s), 128,70 (s), 124,30 (s), 120,00 (s), 119,70 (s), 118,27 (s), 116,79 (s), 116,75 (s), 64,38 (s), 15,26 (s). Elementel analiz, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub>, Hesaplanan (Bulunan), %: C, 61,76 (61,36); H, 4,84 (4,94); N, 4,80 (4,85).

#### 3.2. 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol bileşiğinin karakterizasyonu (5S2)

FT-IR (KBr, disk,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>), 3435 (O-H), 3153, 3118, 3079, 3067, 3042, 3012 (C-H, aromatik), 2979, 2914-2872 (C-H, alifatik), 1612 (C=N), 1500 (C=C, aromatik), 1118 (C-O, aromatik). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, dmso)  $\delta$  13,47 (s, 1H), 11,40 (s, 1H), 9,08 (s, 1H), 8,28 (s, 1H), 8,05 (dd,  $J$  = 9,0, 2,4 Hz, 1H), 7,23 (d,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 7,11 (d,  $J$  = 3,6 Hz, 1H), 7,08 (s, 1H), 6,86 (t,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 4,04 (q,  $J$  = 7,0 Hz, 2H), 2,47 (s, 2H),

1,32 (t,  $J$  = 6,9 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, dmso)  $\delta$  164,94 (s), 158,13 (s), 151,78 (s), 147,56 (s), 140,31 (s), 135,69 (s), 124,66 (s), 124,26 (s), 119,70 (s), 118,87 (s), 117,46 (s), 116,75 (s), 115,64 (s), 64,46 (s), 31,14 (s), 15,22 (s). Elementel analiz, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>, Hesaplanan (Bulunan), %: C, 70,83 (70,54); H, 6,32 (6,29); N, 5,16(5,238).

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinin FT-IR spektrumunda karakteristik C=N pikleri (**5S1**; 1639 cm<sup>-1</sup>, **5S2**; 1612 cm<sup>-1</sup>) ve beklenen O-H pikleri (**5S1**; 3435 cm<sup>-1</sup>, **5S2**; 3435 cm<sup>-1</sup>) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit karbonil piki (yaklaşık 1660-1700 cm<sup>-1</sup>) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 3440 cm<sup>-1</sup> ve 3360 cm<sup>-1</sup>) pikler gözlenmemiştir. Bu sonuç ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

**5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda karakteristik CH=N pikleri (**5S1**; 8,92 ppm, **5S2**; 9,08 ppm) gözlenmiştir. Beklenen O-H pikleri (**5S1**, etoksi süstitüentinin bulunduğu aromatik halkadaki -OH skala dışında olduğu için gözlenmemiştir, -Cl süstitüentinin bağlı olduğu aromatik halkadaki -OH piki ise 9,53 ppm'de gözlenmiştir; **5S2**; etoksi süstitüentinin bulunduğu aromatik halkadaki -OH 13,47 ppm'de gözlenmiştir, -Cl süstitüentinin bağlı olduğu aromatik halkadaki -OH piki ise 11,40 ppm'de gözlenmiştir) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit hidrojen piki (yaklaşık 10 ppm) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 3;5 ppm) gözlenmemiştir. Bu sonuçlar ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

**5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda karakteristik CH=N pikleri (**5S1**; 161,552 ppm, **5S2**; 164,94 ppm) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit karbonu piki (yaklaşık 195 ppm) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 150 ppm) pikler gözlenmemiştir. Bu sonuçlar ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

### 3.3. Teorik hesaplamalar

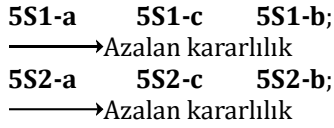
#### 3.3.1. Enerji ve tautomer kararlılık hesaplamaları

Enerji hesaplamaları freq B3LYP/6-311g(2d,p) kullanılarak vakumda yapılmıştır. Hesaplanan Toplam Elektronik ve Termal Enerji (Sum of electronic and thermal Free Energies; SETFE) değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

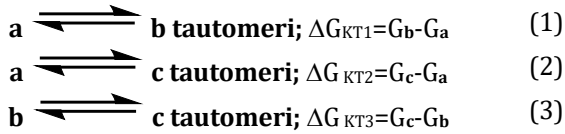
**Tablo 1.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin ve olası tautomer formlarının vakumda SETFE enerjileri

| Bileşikler   | SETFE (kkal/mol) | Bileşikler   | SETFE (kkal/mol) |
|--------------|------------------|--------------|------------------|
| <b>5S1-a</b> | -828754,736      | <b>5S2-a</b> | -564992,788      |
| <b>5S1-b</b> | -828723,483      | <b>5S2-b</b> | -564962,718      |
| <b>5S1-c</b> | -828750,326      | <b>5S2-c</b> | -564966,258      |

Tablo 1'den en kararlı bileşiğin -828754,736 kcal/mol ile **5S1-a** ve -564992,788 kcal/mol ile **5S2-a** olduğu gözlenmiştir. Tautomer kararlılığı için **5S1**; **a**, **c** ve **b** şeklinde **5S2**; **a**, **c** ve **b** şeklinde olduğu gözlemlendi. Bileşiklerin kararlılık sıralaması ise aşağıda verildiği gibidir:



Tautomer kararlılığı için; **a-b** tautomeri ( $K_{T1}$ ), **a-c** tautomeri ( $K_{T2}$ ) ve **b-c** tautomeri ( $K_{T3}$ ) olacak şekilde eşitlik 1, 2 ve 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.



$\Delta G_{KT1}$ 'in artı değeri; olası **a** tautomer formunun kararlı olması,  $\Delta G_{KT2}$ 'nin artı değeri; olası **a** tautomer formunun kararlı olması ve  $\Delta G_{KT3}$ 'ün artı değeri; olası **b** tautomer formunun kararlı olması anlamına gelmektedir.

**Tablo 2.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tautomer dengeleri ( $K_T$ )

| Tautomer dengeleri ( $K_T$ ) (kcal/mol) |            |            |
|-----------------------------------------|------------|------------|
| $K_{T1}^1$                              | $K_{T2}^2$ | $K_{T3}^3$ |
| 31,253                                  | 4,411      | -26,842    |
| $K_{T1}^1$                              | $K_{T2}^2$ | $K_{T3}^3$ |
| 30,070                                  | 26,530     | -3,540     |

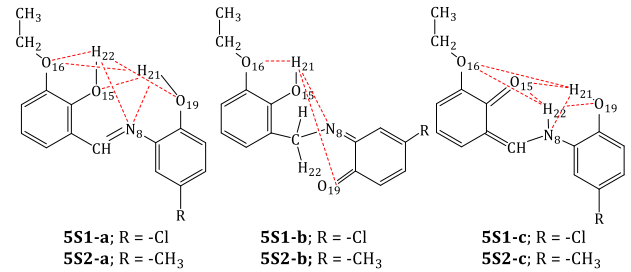
$$^1\Delta G_{KT1} = G_b - G_a; ^2\Delta G_{KT2} = G_c - G_a; ^3\Delta G_{KT3} = G_c - G_b$$

**5S1** bileşiğinin tüm tautomer formları (Şekil 2) içerisinde en kararlı tautomer formunun **a** tautomer formu ( $K_{T1}$  ve  $K_{T2}$ ) olduğu Tablo 2'den görülmektedir. Tablo 2'deki sonuçlardan (**a-b**) ve (**a-c**) tautomer dengelerinde **a** tautomer formlarının baskın olduğu görülmektedir. Fakat  $K_{T2}$ 'nin sayısal değerinin düşük olması (**a-c**) arasındaki olası tautomer formda denge **a** formundan yana olsa da **c** tautomer formunun da dengede bulunduğu anlamına gelmektedir. (**b-c**) tautomer dengesinde ( $K_{T3}$ ) ise denge **c** tautomer formundan yana baskın olduğu görülmektedir. Tautomer formlarından **b** tautomerin kararlı olmadığı, **c** tautomer formunun kararlı olduğu olduğu söylenebilir. Sonuç olarak **5S1** tautomerlerinden **a** tautomerin en kararlı form olduğu söylenebilir. **5S2**

bileşiğinin tüm tautomer formları (Şekil 2) içerisinde kararlı tautomer formunun hem  $K_{T1}$  (**a-b**) hem de  $K_{T2}$  (**a-c**) **a** tautomer formundan yana ve (**b-c**) tautomer dengesinde  $K_{T3}$ 'de ise denge **c** tautomer formundan yana baskın olduğu olduğu Tablo 2'den görülmektedir. Bu sonuçlardan (**a-b**) ve (**a-c**) tautomer **a** tautomer formlarının ve (**b-c**) tautomer dengesinde ise **c** tautomer formunun kararlı olduğu söylenebilir.  $K_T$  sonuçlarından **b** tautomer formunun kararlı olmadığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak **5S2** tautomerlerinden **a** tautomerin en kararlı form olduğu söylenebilir. **5S1** ve **5S2** tautomer formlarından **b** formunun kararlı olmaması **a** ve **c** formlarının kararlı olması molekül içi H-bağından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.3.2. H-bağı ve kararlılık

**5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin olası H-bağları tüm tautomer formları çizilerek işaretlenmiş ve Şekil 3'de verilmiştir.



**Şekil 3.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin olası tautomer formları (**a**, **b** ve **c**)

Molekül içi H-bağları; vakumda "freq B3LYP/6-311g(2d,p)" modu ile yapılan hesaplamalarla belirlenmiş ve Tablo 3'te verilmiştir.

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinin olası molekül içi H-bağları incelendiğinde her iki bileşiğin **a** tautomer formunda üç olası H-bağı (**O16...H22**, **N8...H21** ve **O15...H21**) gösterdiği gözlenmiştir (Tablo 3). Bu durum molekül içi H-bağından dolayı **a** tautomer formunun kararlı olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin **b** tautomer formlarında ise sadece bir olası molekül içi H-bağı (**O16...H22**) gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum **b** tautomer formunun diğer tautomer formlara göre daha kararsız olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin **c** tautomer formlarında ise dört olası molekül içi H-bağı (**N8...H21**, **O15...H21**, **O15...H22** ve **O19...H22**) gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum **c** tautomer formunun diğer tautomer formlara göre en kararlı olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin kararlılıklarına geometrilerinin yanı sıra olası molekül

**Tablo 3.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin olası molekül içi H-bağlarının değerleri (Å)

| Bileşik      | <b>N8...H21</b> | <b>O15...H21</b> | <b>O16...H21</b> | <b>O19...H21</b> | <b>O16...H22</b> | <b>O15...H22</b> | <b>N8...H22</b> | <b>O19...H22</b> |
|--------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| <b>5S1-a</b> | 2,0027          | 2,7320           | 5,3038           | -                | 2,0064           | -                | 3,7314          | 4,31295          |
| <b>5S1-b</b> | 4,7602          | -                | 2,0532           | 7,0935           | -                | -                | -               | -                |
| <b>5S1-c</b> | 2,4114          | 2,4851           | 4,9748           | -                | 4,1448           | 1,5371           | -               | 2,5035           |
| <b>5S2-a</b> | 2,0046          | 2,7204           | 5,2916           | -                | 2,0059           | -                | 3,7321          | 4,2984           |
| <b>5S2-b</b> | 4,8139          | -                | 2,0480           | 7,18453          | -                | -                | -               | -                |
| <b>5S2-c</b> | 2,3512          | 2,7679           | 5,2053           | -                | 4,2169           | 1,5985           | -               | 2,6074           |

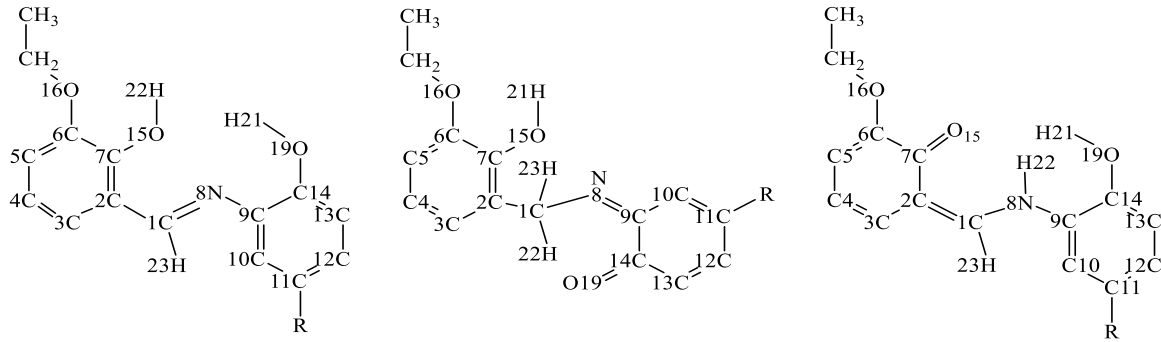
İçerik H-bağının katkısı sağladığı düşünülmektedir. Bileşiklerin hesaplanan tautomer kararlılıklarında **b** tautomer formunun en kararsız form oluşunun; bileşiklerdeki aromatik halkalardan birinin aromatikliğinin bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat **b** tautomer formunda bir molekül içi H-bağının bileşiklerin kararlılığını yeterince arttıramadığından en kararsız form olarak gözlenmiştir. Bileşiklerin **c** tautomer formlarında aromatik halkanın bozulmasına rağmen dört olası molekül içi H-bağı **c** tautomer formunu kararlı hale getirdiği düşünülmektedir. Bu durumdan dolayı **c** tautomer formlarının **b** tautomer formlarına göre daha kararlı olduğu söylenebilir. Bileşiklerin **a** tautomer formlarındaki her iki aromatik halkanın bozulmadığı da gözlenmiştir. Bu duruma ek olarak üç olası molekül içi H-bağı **a** tautomer formunu daha da kararlı hale getirmiştir. Sonuç olarak bileşiklerin **a** tautomer formlarının en kararlı formlar olduğu gözlenmiştir.

### 3.3.3. Mulliken yükleri

Atomik yükler bileşikteki elektronca zengin ve elektronca yoksun atomları göstermektedir. Bu atomlar elektrofillerin ve nükleofillerin atak yapacağı merkezlerdir. Bir nükleofilin elektronca hangi en yoksun atoma ve bir elektrofilin ise elektronca hangi en zengin atoma atak yapacağı tahmin edilebilmektedir. Ayrıca çözücü-çözünen etkileşiminin de hangi atomlar arasında olacağı,

molekül içi ve moleküller arası H-bağının hangi atomlar arasında olacağı önceden tahmin edilebilmektedir. Bileşiklerin ligant olarak kullanılması durumunda da koordine kovalent bağın hangi atom veya atomlar arasında olacağı tahmin edilebilmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (**a**, **b** ve **c**) işaretlenmiş şekilleri Şekil 4'de, Mulliken charges değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **a** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 16O, 19O, 8N ve 15O olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. Elektronca yoksun karbon merkezlerinin sırası ile 6C, 14C, 7C, 1C ve 9C olduğu ve nükleofilik saldırıların bu merkezlere olacağı düşünülmektedir. H-bağı yapan hidrojen atomlarının yükleri sırası ile 21H ve 22H olduğu ve bu atomlar ile elektronca zengin merkezler arasında H-bağı olduğu anlaşılmaktadır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **b** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 16O, 19O, 16O ve 8N olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. Elektronca yoksun karbon merkezleri sırası ile 14C, 6C, 7C, 9C ve 1C olduğu ve nükleofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. H-bağı yapan atomlarının yüklerinin sırası 21H ve 22H şeklinde olduğu düşünülmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **c** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 15O, 19O, 8N ve 15O olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır.



**5S1-a;** R = -Cl  
**5S2-a;** R = -CH<sub>3</sub>

**5S1-b;** R = -Cl  
**5S2-b;** R = -CH<sub>3</sub>

**5S1-c;** R = -Cl  
**5S2-c;** R = -CH<sub>3</sub>

**Şekil 4.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (**a**, **b** ve **c**) olası molekül içi H-bağlarının gösterimleri

**Tablo 4.** **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Mulliken Yük Değerleri

| Bileşik       | 1C     | 2C     | 3C     | 4C     | 5C     | 6C     | 7C     | 9C    | 10C    | 11C    |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| <b>5S1-3a</b> | 0,206  | -0,011 | -0,081 | -0,097 | -0,111 | 0,316  | 0,219  | 0,201 | -0,059 | -0,053 |
| <b>5S1-3b</b> | 0,063  | -0,030 | -0,057 | -0,091 | -0,124 | 0,323  | 0,242  | 0,131 | -0,040 | -0,045 |
| <b>5S1-3c</b> | 0,173  | -0,112 | -0,081 | -0,104 | -0,117 | 0,276  | 0,326  | 0,147 | -0,065 | -0,043 |
| <b>5S2-3a</b> | 0,197  | -0,008 | -0,084 | -0,098 | -0,114 | 0,316  | 0,217  | 0,177 | -0,066 | -0,033 |
| <b>5S2-3b</b> | 0,069  | -0,027 | -0,057 | -0,092 | -0,125 | 0,322  | 0,236  | 0,114 | -0,045 | -0,046 |
| <b>5S2-3c</b> | 0,220  | -0,249 | -0,057 | -0,115 | -0,108 | 0,149  | 0,251  | 0,173 | -0,057 | -0,124 |
| Bileşik       | 12C    | 13C    | 14C    | 8N     | 15O    | 16O    | 19O    | 21H   | 22H    |        |
| <b>5S1-3a</b> | -0,033 | -0,070 | 0,278  | -0,439 | -0,433 | -0,503 | -0,459 | 0,273 | 0,262  |        |
| <b>5S1-3b</b> | -0,012 | -0,077 | 0,349  | -0,344 | -0,483 | -0,502 | -0,354 | 0,267 | 0,076  |        |
| <b>5S1-3c</b> | -0,038 | -0,061 | 0,269  | -0,247 | -0,532 | -0,414 | -0,432 | 0,270 | 0,149  |        |
| <b>5S2-3a</b> | -0,065 | -0,080 | 0,285  | -0,438 | -0,432 | -0,503 | -0,465 | 0,272 | 0,260  |        |
| <b>5S2-3b</b> | -0,038 | -0,086 | 0,356  | -0,353 | -0,482 | -0,504 | -0,362 | 0,263 | 0,053  |        |
| <b>5S2-3c</b> | -0,066 | -0,079 | 0,141  | -0,453 | -0,453 | -0,324 | -0,349 | 0,243 | 0,268  |        |



Elektronca yoksun karbon merkezleri sırası ile **5S1** için 7C, 6C, 14C, 1C ve 9C, **5S2** için 7C, 1C, 9C, 6C ve 14C olduğu ve nükleofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. H-bağı yapan hidrojen atomlarının yüklerinin sırası ile **5S1** için 21H ve 22 H, **5S2** için 22H ve 21 H olduğu ve bu atomlar ile elektronca zengin merkezler arasında H-bağı olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.3.4. Dipol moment değerleri

Dipol moment bileşiğin yük dağılımının eşit olup olmadığını anlamamıza yarayan bir değerdir. Dipol momentin sayısal değerinin yüksek olması bileşikte polarlaşmanın fazla olduğunu, düşük olması ise az olduğunu gösterir. Ayrıca dipol moment çözücü-çözünen etkileşiminde de rol oynamaktadır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin hesaplanan dipol moment değerleri Tablo 5'te verilmiştir.

**Tablo 5. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin Dipol Moment Değerleri (Debye)**

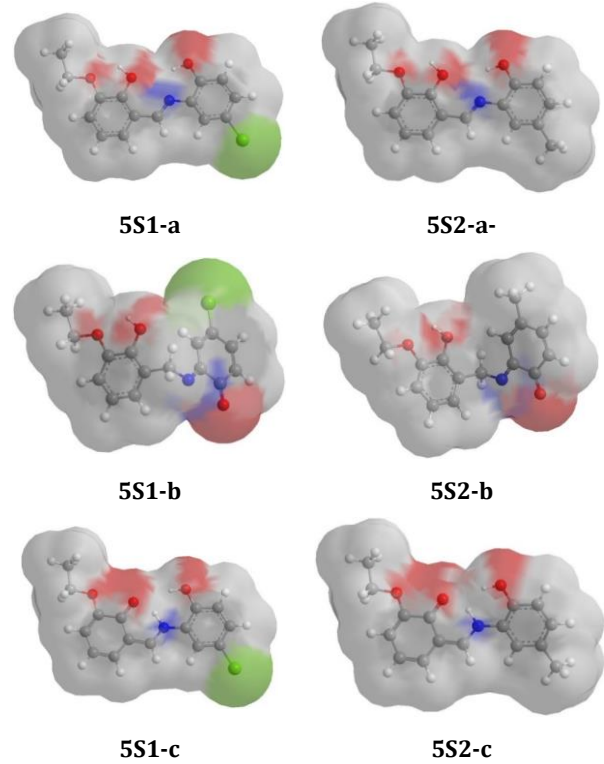
| Bileşik      | Dipol | Bileşik      | Dipol |
|--------------|-------|--------------|-------|
| <b>5S1-a</b> | 6,891 | <b>5S2-a</b> | 4,833 |
| <b>5S1-b</b> | 5,171 | <b>5S2-b</b> | 6,608 |
| <b>5S1-c</b> | 2,199 | <b>5S2-c</b> | 3,116 |

**5S1** bileşiğinin **a** tautomer formunun dipol momentinin, **5S2** bileşiğinin **a** tautomer formunun dipol moment değerinden daha fazla olmasının R süstitüenti kaynaklı olduğu düşünülmektedir. **5S1** bileşiğinde R süstitüenti -Cl iken **5S2** bileşiğinde ise -CH<sub>3</sub> tür. Cl atomunun C atomundan daha elektronegatif olması, **5S1** bileşiğinin daha polarize olmasına neden olmakta ve bu durum da **5S1** molekülünün dipol momentinin fazla olmasına neden olmaktadır. Fakat bileşiklerin diğer tautomer formlarında (**b** ve **c**) süstitüentlerin bahsedilen etkisinin tam ters olduğu görülmektedir. Bu durum; bileşiğin tautomer yapılarında (**b** ve **c**) aromatikliğin bozulması ile geometrinin düzlemselliğinin bozulması kaynaklıdır. Tautomer form **c**'de dipol momentin düşük olmasının; muhtemel yük dağılımının daha az polarize olacak şekilde olmasından kaynaklandığı söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının polar çözücülerde daha iyi çözünebileceği sonucuna varılabilir.

### 3.3.5. Çözücüyle erişilebilen yüzey alanı (SAS)

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinin ve tautomer formlarının "Çözücüyle Erişilebilen Yüzey Alanı" (Solvent Accessibility Surface; SAS) şekilleri, Şekil 5'de verilmiştir. Çözücü ile etkileşim bölgelerini gösteren SAS, spesifik çözünen-çözücü etkileşimlerini açıklamak için çok kullanışlıdır. Kırmızı bölgeler, polar ya da polar protik çözücülerin bileşiklerdeki oksijen atomu ile etkileşeceği bölgelerini gösterir. Mavi bölgeler, polar ya da polar protik çözücülerin bileşiklerdeki azot atomuyla etkileşeceği bölgeleri gösterir. Yeşil bölgeler, polar ya da polar protik

çözücülerin bileşikteki -Cl atomuyla etkileşeceği bölgeleri gösterir. Gri bölgeler, apolar çözücülerin bileşikteki benzen halkaları ve diğer doymuş hidrokarbonlarla etkileşeceği bölgeleri gösterir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin polar ya da polar protik çözücülerin polar atomlar (N, O ve Cl) ile apolar çözücülerin ise polaritesi düşük atomlar (C) ile etkileştiği görülmektedir.

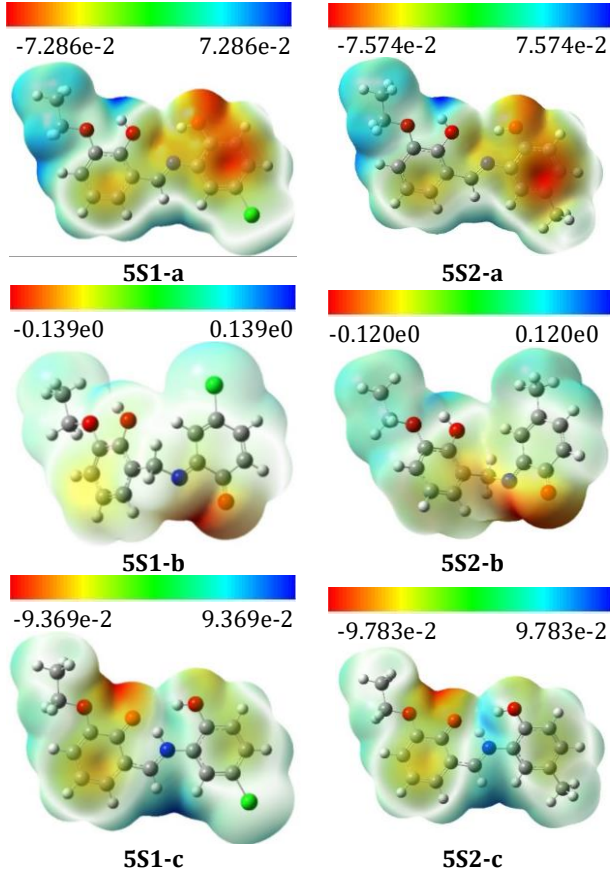


**Şekil 5. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin Tüm Tautomer Formlarının (a, b ve c) SAS şekilleri**

### 3.3.6. Moleküler elektrostatik potansiyel değerleri (MEP)

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinin ve tautomer formlarının "Moleküler Elektrostatik Potansiyel Değerleri" ne (Molecular Electrostatic Potentials Values; MEP) ait yüzey şekilleri, Şekil 6'da verilmiştir. MEP, bir molekülün elektrostatik potansiyeli hakkında bilgi verir ve nispi polariteyi anlamak için bir görsel metot sağlar. MEP yüzeyi için kırmızı renk elektron bakımından zengin veya kısmen negatif yüklü bölgeleri, mavi renk elektron eksikliği olan veya kısmen pozitif yüklü bölgeleri ve sarı renk elektronca daha zayıf bölgeleri göstermektedir. Şekil 6'da **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının elektronca en zengin bölgelerin (kısmi negatif) -Cl ve -CH<sub>3</sub> içeren aromatik halkanın, elektronca daha zayıf olan bölgelerin ise imin (-CH=N-) azotu ve -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın olduğu görülmektedir. Elektronca en zayıf olan bölgelerin ise özellikle -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkadaki -OH, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH=N- ve aromatik halkadaki hidrojenler olduğu görülmektedir. Bileşiklerinin **b** ve **c** tautomer formlarında elektronca en zengin bölgelerin karbonil

oksiyeni ile azot atomunda olduğu, elektronza en zayıf -OH, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH=N- ve aromatik halkadaki hidrojenler olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre muhtemel elektrofilik atağın elektronca zengin olan, nükleofilik atağın ise elektronca zayıf olan bu bölgelere olacağı söylenebilir. Ayrıca polaritenin ve dipolün bileşiklerin genelinde yük dağılımının homojen olmadığı ve nispeten düzensiz olduğu görülmektedir.



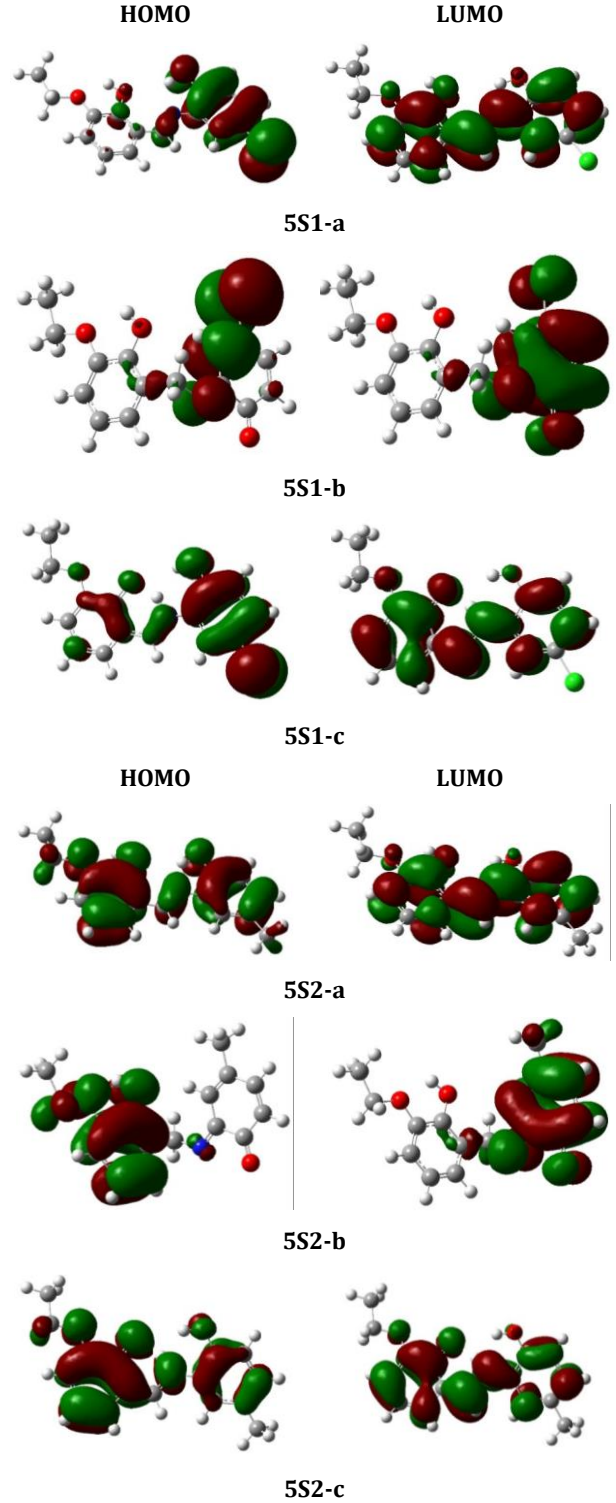
Şekil 6. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (a, b ve c) MEP'e ait şekilleri

### 3.3.7. HOMO, LUMO ve bant aralığı enerjileri

5S1 ve 5S2 bileşiklerinin ve tüm tautomer formlarının "En yüksek enerjili ortaklanmış moleküler orbital" (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO), "En düşük enerjili ortaklanmamış moleküler orbital" (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) ve "Bant Aralığı Enerji" değerleri ( $E_{\text{Gap}} = \text{LUMO-HOMO}$ ) Tablo 6'da, HOMO-LUMO şekilleri ise Şekil 7'de verilmiştir.

Tablo 6. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin HOMO, LUMO ve Bant Aralığı (GAP) Enerji Değerleri

| Bileşikler | HOMO (eV) | LUMO (eV) | GAP (eV) |
|------------|-----------|-----------|----------|
| 5S1-a      | -8,081    | -6,097    | 1,984    |
| 5S2-a      | -8,667    | -6,097    | 2,570    |
| 5S1-b      | -8,479    | -6,885    | 1,594    |
| 5S2-b      | -8,792    | -7,077    | 1,715    |
| 5S1-c      | -8,075    | -6,179    | 1,896    |
| 5S2-c      | -8,459    | -6,108    | 2,352    |



Şekil 7. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (a, b ve c) HOMO ve LUMO şekilleri

Bant Aralığı Enerji Değerleri; elektron transfer özelliklerini belirlediği için çok önemli bir parametredir. Özellikler bileşiğin iletkenliğini anlamaya ilişkin bilgiler verir.  $E_{\text{GAP}}$  değeri sıfır olan bileşikler iletken, sayısal değeri arttıkça yarı iletken ve yalıtkan özellik göstermektedir [29-32]. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin a tautomer formlarının, her ikisinin de yarı iletken olduğu 5S1'in iletkenliğe daha yakın olduğu söylenebilir. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin b tautomer formlarının iletkenliğe daha yakın olduğu c



tautomer formunun ise **a** tautomer formuna benzer özellik gösterdiği sonucuna varılabilir.

Şekil 7’de **5S1** bileşiğinin **a** tautomer formunda HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkada lokalize olmuşken LUMO, her iki aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **a** tautomer formunda HOMO ve LUMO her iki aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S1** bileşiğinin **b** tautomer formunda HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkanın bir bölümü ile azot atomu üzerinde lokalize olmuşken LUMO, -Cl içeren aromatik halka ile azot atomu üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **b** tautomer formunda HOMO -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın ve oksijen atomlarının üzerinde lokalize olmuşken LUMO -CH<sub>3</sub> süstitüentinin bulunduğu aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S1** bileşiğinin **c** tautomer formunda

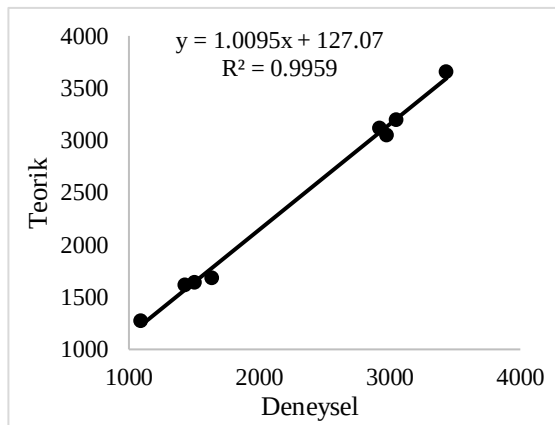
HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkanın ve -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> içeren aromatik halkanın bir bölümü ile imin üzerinde lokalize olmuşken LUMO, her iki aromatik halkanın ve imin grubu üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **c** tautomer formunda HOMO ve LUMO her iki aromatik halkanın ve imin grubu üzerinde lokalize olmuştur.

### 3.3.8. Deneysel ve teorik IR verileri

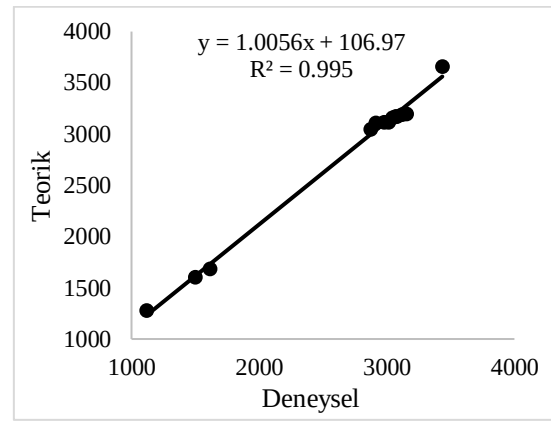
“SONUÇLAR VE TARTIŞMA” bölümünde deneysel IR spektrumlarına ait yapı karakterizasyon bilgileri ayrıntılı olarak verilen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının teorik IR spektrumlarına ait bilgiler, deneysel ve teorik IR korelasyon grafikleri Tablo 7 ve Şekil 8’de görülmektedir. Korelasyon grafiği oluşturulurken teorik sonuçların ortalamaları alınmıştır.

**Tablo 7. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin Seçilmiş Deneysel ve Teorik IR Verileri (v, cm<sup>-1</sup>)**

| Fonksiyonel gruplar | Deneysel 5S1 | Teorik 5S1-a                                 | Deneysel 5S2                                 | Teorik 5S2-a                                         |
|---------------------|--------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| O-H, aromatik       | 3435         | 3741<br>3566                                 | 3435                                         | 3743<br>3572                                         |
| C-H, aromatik       | 3050         | 3212<br>3212<br>3206<br>3195<br>3192<br>3174 | 3153<br>3118<br>3079<br>3067<br>3042<br>3012 | 3193<br>3191<br>3171<br>3168<br>3159<br>3112         |
| C-H, alifatik       | 2976<br>2923 | 3117<br>3114<br>3048                         | 2979<br>2914<br>2872                         | 3117<br>3113<br>3100<br>3068<br>3048<br>3047<br>3023 |
| C=N                 | 1639         | 1684                                         | 1612                                         | 1682                                                 |
| C=C, aromatik       | 1506<br>1429 | 1650<br>1635<br>1615<br>1614                 | 1500                                         | 1643<br>1625<br>1615<br>1534                         |
| C-O, aromatik       | 1092         | 1256<br>1280<br>1292                         | 1118                                         | 1257<br>1279<br>1296                                 |



**5S1-5S1-a**



**5S2-5S2-a**

**Şekil 8. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin Deneysel-Teorik IR Korelasyon Grafiği (v, cm<sup>-1</sup>) (Teorik değerlerin aritmetik ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)**

Tablo 7'den deneysel ve teorik sonuçların yakın olduğu fakat birebir örtüşmediği gözlenmiştir. Çizilen korelasyon grafiğinden sonuçların iyi bir korelasyon gösterdiği gözlenmiştir. Bileşiklerden **5S1**'in korelasyonu  $R^2=0,9950$  ve **5S2**'in korelasyonu  $R^2=0,9912$  olarak hesaplanmıştır. **5S2** bileşiğinin daha iyi korelasyon verdiği gözlenmiştir. Bu bileşikler (ve buna benzer bileşikler) için deneysel-teorik IR verilerinin korelasyon gösterdiği söylenebilir.

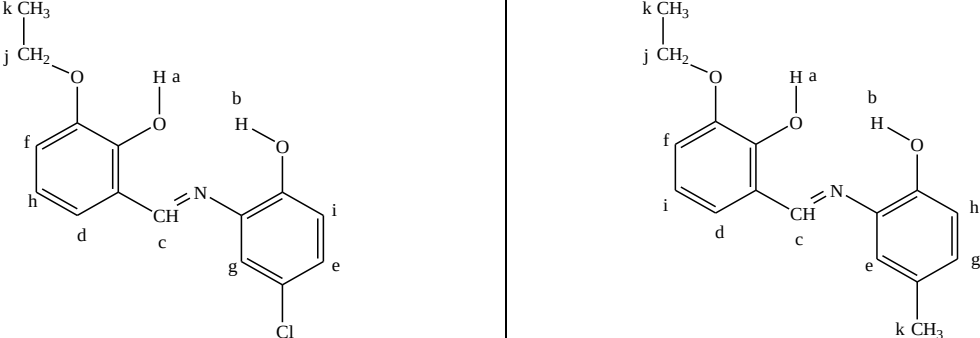
### 3.3.9. Deneysel ve teorik NMR veriler

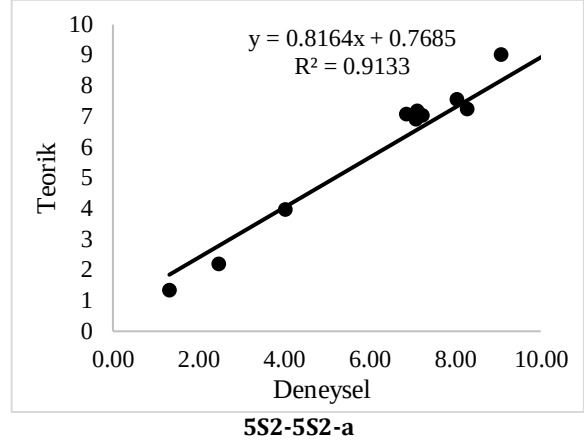
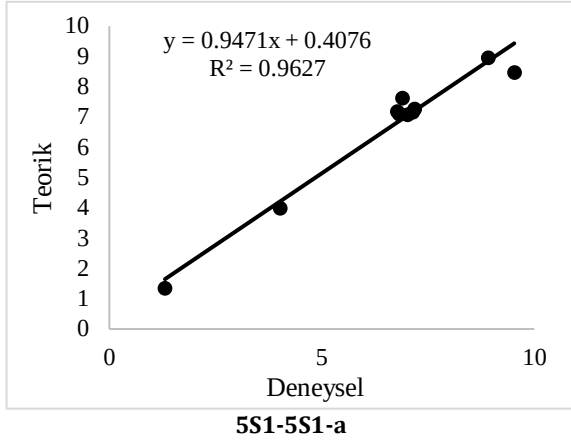
“SONUÇLAR VE TARTIŞMA” bölümünde deneysel  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumuna ait yapı

karakterizasyon bilgileri ayrıntılı olarak verilen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin deneysel ve teorik (**a** tautomer formu)  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri ve ilgili korelasyon grafikleri Tablo 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Korelasyon grafiği oluşturulurken teorik sonuçların ortalamaları alınmıştır, her iki bileşik için deneysel ve teorik değerlerden **a** ve **22a** grafikte kullanılmamıştır.

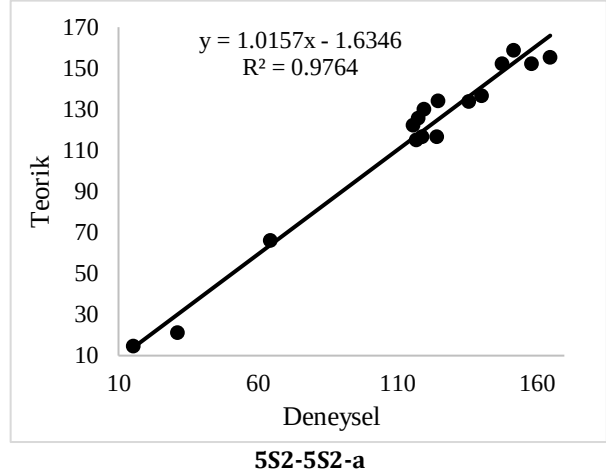
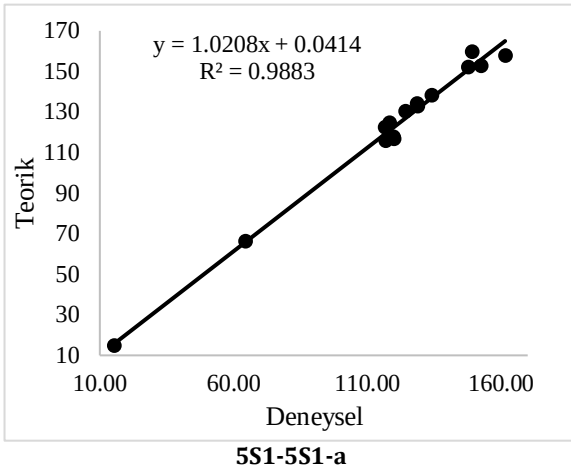
Tablo 8'de her iki bileşiğin **a** ve **22a** atomlarının değerlerinin çok farklı diğer atomların ise birebir örtüşmediği fakat yakın olduğu gözlenmiştir. Tablo 8 kullanılarak çizilen deneysel ve teorik NMR korelasyonu grafiklerinin iyi korelasyon verdiği

**Tablo 8. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin Deneysel ve Teorik NMR Verileri (ppm)**

|  |              | <b><math>^1\text{H}</math> NMR</b> |            |              |            |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------|------------|--------------|------------|------------|
| Atom                                                                               | 5S1 Deneysel | Atom                               | 5S1 Teorik | 5S2 Deneysel | Atom       | 5S2 Teorik |
| <b>a</b>                                                                           |              | <b>22a</b>                         | 6,789      | 13,47        | <b>22a</b> | 6,714      |
| <b>b</b>                                                                           | 9,53         | <b>21b</b>                         | 8,480      | 11,40        | <b>21b</b> | 8,380      |
| <b>c</b>                                                                           | 8,92         | <b>23c</b>                         | 8,968      | 9,08         | <b>23c</b> | 9,017      |
| <b>d</b>                                                                           | 7,18         | <b>24d</b>                         | 7,267      | 8,28         | <b>24d</b> | 7,254      |
| <b>e</b>                                                                           | 7,13         | <b>28e</b>                         | 7,158      | 8,05         | <b>27e</b> | 7,574      |
| <b>f</b>                                                                           | 7,02         | <b>26f</b>                         | 7,086      | 7,23         | <b>26f</b> | 7,048      |
| <b>g</b>                                                                           | 6,90         | <b>27g</b>                         | 7,629      | 7,11         | <b>28g</b> | 7,178      |
| <b>h</b>                                                                           | 6,82         | <b>25h</b>                         | 7,106      | 7,08         | <b>29h</b> | 6,912      |
| <b>i</b>                                                                           | 6,78         | <b>29i</b>                         | 7,186      | 6,86         | <b>25i</b> | 7,091      |
| <b>j</b>                                                                           | 4,02         | <b>30j</b>                         | 3,990      | 4,04         | <b>30j</b> | 3,986      |
|                                                                                    |              | <b>31j</b>                         | 3,991      |              | <b>31j</b> | 3,985      |
| <b>k</b>                                                                           | 1,31         | <b>32k</b>                         | 1,382      |              | <b>35k</b> | 1,853      |
|                                                                                    |              | <b>33k</b>                         | 1,382      | 2,47         | <b>36k</b> | 2,361      |
|                                                                                    |              | <b>34k</b>                         | 1,279      |              | <b>37k</b> | 2,367      |
|                                                                                    |              |                                    |            | 1,32         | <b>32l</b> | 1,382      |
|                                                                                    |              |                                    |            |              | <b>33l</b> | 1,382      |
|                                                                                    |              |                                    |            |              | <b>34l</b> | 1,281      |
| <b><math>^{13}\text{C}</math> NMR</b>                                              |              |                                    |            |              |            |            |
| <b>a</b>                                                                           | 161,55       | <b>1a</b>                          | 157,7234   | 164,94       | <b>1a</b>  | 155,2117   |
| <b>b</b>                                                                           | 152,62       | <b>7b</b>                          | 152,7238   | 158,13       | <b>7b</b>  | 152,2131   |
| <b>c</b>                                                                           | 149,20       | <b>14c</b>                         | 159,8256   | 151,78       | <b>14c</b> | 158,7783   |
| <b>d</b>                                                                           | 147,71       | <b>6d</b>                          | 152,1344   | 147,56       | <b>6d</b>  | 152,1132   |
| <b>e</b>                                                                           | 134,20       | <b>9e</b>                          | 138,3229   | 140,31       | <b>9e</b>  | 136,3475   |
| <b>f</b>                                                                           | 128,95       | <b>12f</b>                         | 132,7771   | 135,69       | <b>11f</b> | 133,5237   |
| <b>g</b>                                                                           | 128,70       | <b>11g</b>                         | 134,1579   | 124,66       | <b>12g</b> | 134,1078   |
| <b>h</b>                                                                           | 124,30       | <b>3h</b>                          | 130,4164   | 124,26       | <b>10h</b> | 116,4713   |
| <b>i</b>                                                                           | 120,00       | <b>10i</b>                         | 116,8660   | 119,70       | <b>3i</b>  | 129,9171   |
| <b>j</b>                                                                           | 119,70       | <b>13j</b>                         | 117,8039   | 118,87       | <b>13j</b> | 116,5378   |
| <b>k</b>                                                                           | 118,27       | <b>2k</b>                          | 124,7415   | 117,46       | <b>2k</b>  | 125,4440   |
| <b>l</b>                                                                           | 116,79       | <b>5l</b>                          | 115,9040   | 116,75       | <b>5l</b>  | 114,9859   |
| <b>m</b>                                                                           | 116,75       | <b>4m</b>                          | 122,3535   | 115,64       | <b>4m</b>  | 122,1575   |
| <b>n</b>                                                                           | 64,38        | <b>17n</b>                         | 66,0895    | 64,46        | <b>17n</b> | 65,9110    |
| <b>o</b>                                                                           | 15,26        | <b>18o</b>                         | 14,6266    | 31,14        | <b>20o</b> | 20,9490    |
|                                                                                    |              |                                    |            | 15,22        | <b>18p</b> | 14,6794    |



**Şekil 9.** 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin DeneySEL-Teorik  $^1\text{H}$  NMR Korelasyon Grafiği (ppm), (Teorik değerlerin ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)



**Şekil 10.** 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin DeneySEL-Teorik  $^{13}\text{C}$  NMR Korelasyon Grafiği (ppm), (Teorik değerlerin ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)

gözenmiştir. **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin korelasyonları sırası ile  $^1\text{H}$  NMR,  $R^2=0,9627$  ve  $R^2=0,9133$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR  $R^2=0,9883$  ve  $R^2=0,9764$  olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre deneySEL ve teorik sonuçların iyi bir korelasyon verdiği sonucuna varılabilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

3-Etoksi-2-hidroksibenzaldehit ile 2-amino-4-klorofenol ve 2-amino-4-metilfenol bileşiklerini kullanarak, 4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (**5S1**) ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (**5S2**) bileşiklerini sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak yapıların doğru ve saf olduğu kanıtlandı. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin teorik hesaplamaları için ilk önce kararlı konformasyonları belirlendi. Konformasyon için  $\text{CH}=\text{N}$ - grubuna göre cis ve trans geometriler ve aynı zamanda  $-\text{OH}$  ve  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  süstituentlerin geometrileri değiştirilerek en kararlı bileşiklerin geometrileri belirlendi. Her bir bileşiğin en kararlı geometrileri kullanılarak olası tautomer formları belirlendi. Belirlenen en kararlı enerjiye sahip bileşikler ile tüm teorik hesaplamalar yapıldı.

Bileşiklerin tüm hesaplamaları sonunda SETFE enerjilerine göre tüm tautomerler arasında en kararlı molekülün **5S1-a** (-828754,736 kkal/mol) ve **5S2-a** (-564992,788 kkal/mol) olduğu belirlendi. SETFE enerjileri kullanılarak hesaplanan tautomerlerde, **a-b** tautomer dengesinin hem **5S1** hem de **5S2**'de **a** tautomerlerden yana olduğu (**5S1**  $\text{KT}_1=31,253$  kkal/mol ve **5S2**  $\text{KT}_1=30,070$  kkal/mol), **a-c** tautomer dengesinin hem **5S1** hem de **5S2**'de yine **a** tautomerlerden yana olduğu (**5S1**  $\text{KT}_2=4,411$  kkal/mol ve **5S2**  $\text{KT}_2=26,530$  kkal/mol) gözlemlendi. Olası **b-c** tautomerler arasındaki dönüşümde ise tautomer dengenin **c** tautomerlerden yana olduğu (**5S1**  $\text{KT}_3=-26,842$  kkal/mol ve **5S2**  $\text{KT}_3=-3,540$  kkal/mol) gözlemlendi. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin a tautomer formlarında  $\text{N}_8\cdots\text{H}_{21}$ ,  $\text{O}_{16}\cdots\text{H}_{22}$  ve  $\text{O}_{15}\cdots\text{H}_{21}$  arasında kuvvetli (**5S1** sırası ile; 2,0027 Å, 2,0064 Å ve 2,7320 Å, **5S2** sırası ile; 2,0046 Å, 2,0059 Å ve 2,7204 Å) molekül içi H-bağları olduğu gözlemlendi. Kuvvetli H-bağlarının varlığı **a** tautomer formunun kararlılığında oldukça önemli rol oynadığı sonucuna varılır. Atomik yüklerin, **5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **a** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların 160, 190, 8N ve 150 olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı, elektronca yoksun karbon merkezleri 6C, 14C, 7C, 1C ve 9C olduğu ve nükleofil

atakların bu merkezlere olacağı söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının dipol momentlerinin yüksek olduğu gözlemlendi (**5S1**; 6,891 Debye ve **5S2** 4,833 Debye), bu durumda her iki bileşiğin **a** tautomer formlarının polar çözücülerde (protik ve/veya aprotik) daha iyi çözünbileceğini düşündürmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin SAS şekillerine göre, polar ya da polar protik çözücülerin polar atomlar (N, O ve Cl) ile apolar çözücülerin ise polaritesi düşük atomlar (C) ile etkileşim göstereceği sonucuna varılır. Hesaplanan MEP şekillerine göre, **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının elektronca en zengin bölgelerin -Cl ve -CH<sub>3</sub> içeren aromatik halkanın olduğu ve muhtemel elektrofilik atağın elektronca zengin olan bu merkezlerde gerçekleşeceği, elektronca daha zayıf olan bölgelerin ise imin (-CH=N-) azotu ve -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın olduğu ve muhtemel nükleofilik atağın ise elektronca zayıf olan bu bölgelere olacağı düşünülmektedir. E<sub>GAP</sub> hesaplama sonuçlarına göre **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının, her ikisinin de yarı iletken olduğu **5S1**'in iletkenliğe daha yakın olduğu söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının deneysel-teorik IR grafiklerinden sonuçların bire bir örtüşmediği fakat iyi bir korelasyon gösterdiği gözlemlendi (**5S1**'in korelasyonu R<sup>2</sup>=0,9950 ve **5S2**'in korelasyonu R<sup>2</sup>=0,9912). Bu sonuçlara göre bu ve buna benzer moleküllerin teorik IR verilerinin deneysel IR verileri ile uyumlu olacağı söylenebilir. Benzer şekilde **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin NMR sonuçları da bire bir örtüşmediği fakat iyi bir korelasyon gösterdiği gözlemlendi (korelasyonları sırası ile <sup>1</sup>H NMR, R<sup>2</sup>=0,9627 ve R<sup>2</sup>=0,9133, <sup>13</sup>C NMR R<sup>2</sup>=0,9883 ve R<sup>2</sup>=0,9764). Bu değerlere göre deneysel ve teorik sonuçların iyi bir korelasyon verdiği sonucuna varılabilir. NMR korelasyonlarının sonuçlarına göre bu ve buna benzer moleküllerin teorik NMR verilerinin deneysel NMR verileri ile uyumlu olacağı söylenebilir

## Teşekkür

Bu çalışmanın yazarları, 1509F633 and 1102F027 numaralı proje çalışmaları kapsamındaki desteklerinden dolayı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler. Yazarlar bu çalışmada kullanılan Gauss View 5.0 programı (Proje No: 1304F064) nedeniyle de Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler.

## Kaynakça

- [1] Schiff, H., 1864. The syntheses and characterization of Schiff base, Liebigs Annalen der Chemie. 3, 343-349.
- [2] Berhanu, A. L., Mohiuddin, G. I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., Kim, K.-H., 2019. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors, Trac-Trends in Analytical Chemistry, 116, 74-91.
- [3] Yu, X., Wang, K., Cao, D., Liu, Z., Guan, R., Wu, Q., Xu, Y., Sun, Y., Zhao, X., 2017. A diethylamino pyridine formyl Schiff base as selective recognition chemosensor for biological thiols, Sensors and Actuators B-Chemical, 250, 132-138.
- [4] Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N., Saini, V., 2013. Review Article: Schiff bases: A versatile pharmacophore, Journal of Catalysis, 893512, 1-14.
- [5] Sidir, I., Sidir, Y. G., Berber, H., Demiray, F., 2019. Electronic structure and optical properties of Schiff base hydrazone derivatives by solution technique for optoelectronic devices: Synthesis, experiment and quantum chemical investigation, Journal of Molecular Structure, 1176, 31-46.
- [6] Sidir, Y. G., Aslan, C., Berber, H., Sidir, I., 2019. The electronic structure, solvatochromism, and electric dipole moments of new Schiff base derivatives using absorbance and fluorescence spectra, Structural Chemistry, 30(3), 835-851.
- [7] Sidir, Y. G., Pirbudak, G., Berber, H., Sidir, I., 2017. Study on Electronic and Photophysical Properties Of Substitute-((2-Phenoxybenzylidene)Amino)Phenol Derivatives: Synthesis, Solvatochromism, Electric Dipole Moments And DFT Calculations, Journal of Molecular Liquids, 242, 1096-1110.
- [8] Liua, Y., Maoa, L., Yang, S., Liu, M., Huang, H., Wen, Y., Deng, F., Li, Y., Zhang, X., Wei, Y., 2018. Synthesis and Biological Imaging of Fluorescent Polymeric Nanoparticles with AIE Feature via The Combination of RAFT Polymerization and Post-Polymerization Modification, Dyes and Pigments, 158, 79-87.
- [9] Gowda, A., Roy, A., Kumar, S., 2017. Synthesis and Mesomorphic Properties of Novel Schiff Base Liquid Crystalline EDOT Derivatives, Journal of Molecular Liquids, 225, 840-847.
- [10] Dhar, D. N., Taploo, C. L., 1982. Schiff Bases and Their Applications, Journal of Scientific & Industrial Research, 41, 501-506.
- [11] Alreja, P., Kaur, N., 2018. Probing Anion and Cation with Novel Salicylidene Schiff Base Receptor Appended with 1, 10-Phenanthroline: Mimicking INHIBIT Molecular Logic Gate, Inorganica Chimica Acta, 480, 127-131.
- [12] Liu, X., Hamon, J.-R., 2019. Recent Developments In Penta-, Hexa- And Heptadentate Schiff Base ligands and Their Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 389, 94-118.

- [13] de Souza, A. O., Galetti, F. C. S., Silva, C. L., Bicalho, B., Parma, M. M., Fonseca, S. F., Marsaioli, A. J., Trindade, A. C. L. B., Freitas, G. R. P., Bezerra, F. S., Andrade-Neto, M., de Oliveira, M. C. F., 2007. Antimycobacterial and Cytotoxicity Activity of Synthetic and Natural Compounds, *Quimica Nova*, 30, 1563–1566.
- [14] Guo, Z., Xing, R., Liu, S., Zhong, Z., Ji, X., Wang, L., Li, P., 2007. Antifungal properties of Schiff bases of Chitosan, N-substituted Chitosan and Quaternized Chitosan, *Carbohydrate Research*, 342, 1329–1332.
- [15] Sztanke, K., Maziarka, A., Osinka, A., Sztanke, M., 2013. An Insight into Synthetic Schiff Bases Revealing Antiproliferative Activities in Vitro, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21, 3648–3666.
- [16] Abdel-Rahman, L. H., Abu-Dief, A. M., Aboelez, M. O., Hassan Abdel-Mawgoud, A. A., 2017. DNA Interaction, Antimicrobial, Anticancer Activities and Molecular Docking Study of Some New VO(II), Cr(III), Mn(II) And Ni(II) Mononuclear Chelates Encompassing Quaridentate Imine Ligand, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biolog*, 170, 271–285.
- [17] Utreja, D., Singh, S., Kaur, M., 2015. Schiff Bases and their Metal Complexes as Anti-Cancer Agents: A Review, *Current Bioactive Compounds*, 11(4), 215–230.
- [18] Carreno, A., Zuniga, C., Paez-Hernandez, D., Gacitua, M., Polanco, R., Otero, C., Arratia-Perez, R., Fuentes, J.A., 2018. Study of The Structure–Bioactivity Relationship of Three New Pyridine Schiff Bases: Synthesis, Spectral Characterization, DFT Calculations and Biological Assays, *New Journal of Chemistry*, 42, 8851–8863.
- [19] Berber, H., Uysal, U. D., 2015. Bazı Diimin Türevi Schiff Bazılarının Sentezi, Geometrilere Ve Tautomer Yapılarının Kararlılıklarının DFT Yöntemi ile Hesaplanması, *Anadolu University Journal of Science and Technology B-Theoretical Sciences*, 3(2), 105–107.
- [20] Aydoğdu, A., Uysal, U. D., Berber, H., 2017. Newly Synthesized Schiff Bases: Structure Analysis, Theoretical IR, UV,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra and Structure-Activity Relationship, *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 98. ISSN:2150-3494, DOI: 10.4172/2150-3494-C1-009.
- [21] Ercengiz, D., Berber, H., Uysal U. D., 2017. Theoretical IR, UV,  $^1\text{H}$  And  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra Of Certain Schiff Bases Derived Substituted-2-Aminophenol and Hydroxyl Benzaldehyde, *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 102. ISSN:2150-3494, DOI: 10.4172/2150-3494-C1-009.
- [22] Uysal, U. D., Berber, H., Ercengiz, D., 2018. Theoretical Investigation on Solvent Dependent Shift and Electronic Transition Properties of Certain Schiff Bases, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A*, 4(1), 111–130.
- [23] Erxleben, A., 2018. Transition Metal Salen Complexes in Bioinorganic and Medicinal Chemistry, *Inorganica Chimica Acta*, 472, 40–57.
- [24] Holbrook, R.J., Weinberg, D.J., Peterson, M.D., Weiss, E.A., Meade, T.J., 2015. Light-Activated Protein Inhibition through Photoinduced Electron Transfer of a Ruthenium (II)–Cobalt (III) Bimetallic Complex, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 3379–3385.
- [25] Liu, X., Manzur, C., Novoa, N., Celedón, S., Carrillo, D., Hamon, J.-R., 2018. Multidentate Unsymmetrically-Substituted Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Functional Materials Properties, and Applications to Catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 357, 144–172.
- [26] CS ChemBioDraw Ultra 16.0.1.4 for Microsoft Windows.
- [27] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato, M., Li X, Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., 2009. (Gaussian, Inc., Wallingford CT 06492 USA.)
- [28] Dennington, R., Keith, T. A., Millam, J. M., 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- [29] Sıdır, İ., 2017. Density Functional Theory Design D-D-A Type Small Molecule with 1.03 eV Narrow Band Gap: Effect of Electron Donor Unit for Organic Photovoltaic Solar Cell, *Molecular Physics*, 115 (19), 2451–2459.
- [30] Ghomrasni, S., Ayachi, S., Alimi, K., 2015. New Acceptor–Donor–Acceptor (A–D–A) Type Copolymers for Efficient Organic Photovoltaic



Devices, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 76, 105–111.

Organic Solar Cell Application, Synthetic Metals, 198, 314–322.

[31] Azazi, A., Mabrouk, A., Chemek, M., Kreher, D., Alimi, K., 2014. DFT Modeling of Conjugated Copolymers Photophysical Properties: Towards

[32] Ridley, B. K., 1999. Large-Band Gap Semiconductors, Turkish Journal of Physics, TUBITAK, 23, 577-582.