

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**BAZİ BENZOTİYAZOL SİKLİF BAZLARI ÇEREN  $C_{12}H_{18}N_3OS$  VE  
 $C_{11}H_{15}N_4S$  MOLEKÜLLERİNİN GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Selim KAYA**

**İN SAN 2013  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**BAZİ BENZOTİYAZOL ŞEKLİ BAZLARI ÇEREN  $C_{12}H_{18}N_3OS$  VE  
 $C_{11}H_{15}N_4S$  MOLEKÜLLERİNİN GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Fizikçi Selim KAYA**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**

**“DOKTOR (FİZİK)”**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi : 15/03/2013**

**Tezin Savunma Tarihi : 12/04/2013**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK**

**Trabzon 2013**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalında**

**Selim KAYA Tarafından Hazırlanan**

**BAZI BENZOT YAZOL SCH FF BAZLARI ÇEREN C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS VE  
C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 19/03/2013 gün ve 1498 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK**



**Üye : Prof. Dr. Hüseyin KARAL**



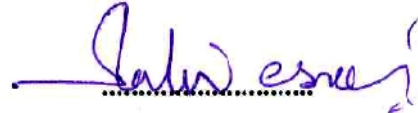
**Üye : Prof. Dr. İsmail DEMİRCİ OĞLU**



**Üye : Prof. Dr. Ali Hakan KOBYA**



**Üye : Prof. Dr. Kadir ESMER**



**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu çalı mada kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak bazı benzotiyazol Schiff bazları içeren  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  moleküllerin geometrik yapıları, elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak incelendi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak gerçekleştirildi.

Doktora tez çalı malarımnda deneysel ve teorik bilgi yönünden yararlandı ım, öğrencilerimin her aşamasında hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Uğur ÇEVREK'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Sakarya Üniversitesinde çalı malarım boyunca ilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın izlenmesinde değerli katkılarından dolayı bölümümüz öğretim üyesi Prof. Dr. Hüseyin KARAL'a ve Üniversitemiz Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. İsmail DEMİRCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yardımlarından ve desteklerinden dolayı Gümüşhane Üniversitesi öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Salih Mustafa KARABİDAK'a ve Yrd. Doç. Dr. Necati ÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak katkısı olan herkese teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, maddi ve manevi destekleriyle sürekli olarak yanımda olan aileme en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Selim KAYA

Trabzon 2013

## TEZ BEYANNAMES

Doktora Tezi olarak sundu um “Bazı Benzotiyazol Schiff Bazları çeren  $C_{12}H_{18}CLN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}CLN_4S$  Moleküllerinin Geometrik, Elektronik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak ncelenmesi” ba lıklı bu çalı mayı ba tan sona kadar danı manım Prof. Dr. U ur Çevik’in sorumlulu unda tamamladı ımı, verileri kendim topladı ımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuarlarda yaptı ımı, ba ka kaynaklardan aldı ım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdi imi, çalı ma sürecinde bilimsel ara tırma ve etik kurallara uygun olarak davrandı ımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul etti imi beyan ederim. 15/03/2013

Selim KAYA

## Ç NDEK LER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ BEYANNAMES .....	IV
Ç NDEK LER.....	V
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
EK LLER D Z N .....	X
TABLolar D Z N .....	XIV
SEMBOLLER D Z N .....	XV
1. GENEL B LG LER.....	1
1.1. Giri .....	1
1.2. Benzotiyazol.....	3
1.3. nfrared Spektroskopisi .....	5
1.3.1. Klasik Kurama Göre nfrared So urma ve nfrared Aktiflik .....	5
1.3.2. Kuantum Mekanik Teoriye Göre nfrared So urma ve nfrared Aktiflik.....	6
1.4. ki Atomlu Moleküllerin Titre im Enerji Seviyeleri .....	8
1.4.1. Harmonik Titre ici Modeli .....	9
1.4.2. Anharmonik Titre ici Modeli.....	11
1.5. Çok Atomlu Moleküllerin Yapabilece i Temel Titre im Hareketleri .....	12
1.5.1. Gerilme Titre imleri (Stretching): $\nu$ .....	13
1.5.1.1. Simetrik Gerilme: $\nu_s$ .....	13
1.5.1.2. Asimetrik (anti-simetrik) Gerilme: $\nu_a$ .....	13
1.5.2. Açık Bükülme (bending) Titre imleri: $\delta$ .....	13
1.5.2.1. Makaslanma (scissoring): $\delta_s$ .....	13
1.5.2.2. Sallanma (rocking): $\rho_r$ .....	13
1.5.2.3. Dalgalanma (wagging): $\omega$ .....	14
1.5.2.4. Kıvrırma (twisting): $t$ .....	14
1.5.3. Burulma (torsion): $\tau$ .....	14

1.5.4.	Düzlem D <sub>1</sub> 1 Açık Bükülmesi (out of plane bending): $\gamma$ .....	14
1.6.	Grup Frekansları.....	16
1.6.1.	Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler .....	17
1.6.1.1.	Molekül içi Etkiler .....	18
1.6.1.2.	Molekül D <sub>1</sub> 1 Etkiler.....	18
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	20
2.1.	Materyal ve Hesaplama Metotları .....	20
2.1.1.	Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopisi.....	20
2.1.1.1.	Ab-initio Moleküler Orbital Yöntemleri .....	20
2.1.1.2.	Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF).....	22
2.1.1.3.	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) .....	26
2.1.1.4.	B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	28
2.1.1.5.	Yarı-deneysel (semi-emprical) Moleküler Yöntemler .....	29
2.1.2.	Gaussian 03W Programı.....	30
2.1.3.	GaussView 3.0.....	31
2.2.	HOMO, LUMO Orbital Enerjileri.....	31
2.3.	Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	32
2.3.1.	Spektroskopisi Olarak Magnetik Rezonans .....	32
2.3.2.	Nükleer Magnetik Rezonansın Temel İlkeleri .....	33
2.3.2.1.	Boltzmann Dağılımı .....	37
2.3.2.2.	Kimyasal Kayma .....	38
2.3.2.3.	Spin-Spin Çiftlenimi.....	41
2.4.	NMR Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar .....	44
2.4.1.	GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) Yöntemi.....	45
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	46
3.1.	2-Amino-6-(N-izopropil) Amidin-2 Metil-benzotiyazol Hidroklorik (C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS) Molekülü.....	46
3.1.1.	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS Molekülünün En Uygun Geometrilere.....	46
3.1.2.	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS Molekülü IR Spektrumu .....	54
3.1.3.	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS Molekülünün HOMO ve LUMO Enerjileri .....	62
3.1.4.	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS Molekülünün <sup>13</sup> C ve <sup>1</sup> H Kimyasal Kaymaları.....	65
3.2.	2 Amino-6-(N-izopropil) Amidinbenzotiyazol Hidroklorik (C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> S) Molekülü .....	70

3.2.1.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülünün En Uygun Geometrileri.....	70
3.2.2.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülü Infrared Spektrumları.....	78
3.2.3.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülünün HOMO ve LUMO Enerjileri .....	86
3.2.4.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülünün $^{13}C$ ve $^1H$ Kimyasal Kaymaları.....	88
4.	SONUÇLAR .....	93
5.	ÖNER LER .....	98
6.	KAYNAKLAR.....	99
7.	EKLER.....	105
ÖZGEÇM		



## Doktora Tezi

### ÖZET

BAZI BENZOT YAZOL SCHIFF BAZLARI İÇEREN  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  VE  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Selim KAYA

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Uğur ÇEVREK

2013, 104 Sayfa, 18 Ek Sayfalar

Gaussian 03W ve GaussView 3.0 paket programlarıyla Yönlük Fonksiyoneli Teorisi (DFT/B3LYP ve DFT/BLYP) ve *ab-initio* yöntemler içerisinde Hartree-Fock (HF) metodu fonksiyonelleri kullanılarak farklı yapıda benzotiyazol Schiff bazları içeren 2-Amino-6-(N-izopropil) Amidin-2 Metil-benzotiyazol hidroklorik ( $C_{12}H_{18}ClN_3OS$ ) ve 2-amino-6-(N-izopropil) amidinbenzotiyazol hidroklorik ( $C_{11}H_{15}ClN_4S$ ) moleküllerinin yapıları, elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak incelendi.

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  moleküllerin moleküler yapısı taban halde HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanıldı. Moleküllerin kararlı yapıları bulundu ve yapısal parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları hesaplandı.

Bu moleküllerin, infrared titreşim frekans değerleri ve <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı. Ayrıca moleküllerin en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO, eV), en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO, eV) denge durumunda HF ve DFT-B3LYP ve DFT-BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak 12 farklı temel sette incelendi. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik (kcal/mol) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri hesaplandı.

Bu çalışmada elde edilen teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldı. Hesaplanan sonuçların deneysel sonuçlarla iyi uyumlu oldukları görüldü.

**Anahtar Kelimeler:**  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$ , B3LYP, BLYP, HF, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C, IR, Yapı Analizi, Titreşim İyileştirme, IR spektrumları

PhD. Thesis

SUMMARY

THE THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRICAL, ELECTRONIC  
AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME SCHIFF BASES  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$   
AND  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  MOLECULES

Selim KAYA

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Physics Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Uur ÇEVK  
2013, 104 Pages, 18 Pages Appendix

In this study electronic and Spectroscopic property of some Schiff bases 2-amino-6-(*N*-isopropyl) amidino-2-methylbenzothiazole hydrochloride ( $C_{12}H_{18}ClN_3OS$ ) and 2-amino-6-(*N*-isopropyl)amidinobenzothiazole hydrochloride ( $C_{11}H_{15}ClN_4S$ ) molecules have been investigated by using Gauss-View and Gauss 03 package program.

The molecular structure of  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  and  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molecules at ground state have been found by HF, B3LYP and BLYP methods. The stable states of the molecules have been found by using geometrical optimization and the bond length and bond angles were calculated by using 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> and 6-31G<sup>++</sup>(d,p) basic sets. The infrared vibration frequencies and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shift values of these molecules were theoretically calculated. Obtained theoretical values were compared with experimental data. The most probable full molecular orbital energy states (HOMO, eV), the least probable empty orbital molecular orbital energy states (LUMO, eV) have been investigated using HF and B3LYP and BLYP methods with 6-31G, 6-31/G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> and 6-31G<sup>++</sup>(d,p) basic sets at 12 different sets at stable state. The hardness ( ) and electro negativity ( ) parameters were determined taking into account these energy values.

It was observed that theoretical and experimental values were in a good agreement within the uncertainty limits.

**Key Words:**  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  and  $C_{11}H_{15}ClN_4S$ , B3LYP, BLYP, , HF, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C, Structure Analysis, Vibration Labeling, IR Spectrums

## EK LLER D Z N

### Sayfa No

ekil 1.	2-amino-6-(N-izopropil) amidin-2 metil-benzotiyazol hidroklorik $C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülün sentezi (4).....	4
ekil 2.	2-amino-6-(N-izopropil) amidinbenzotiyazol hidroklorik $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülün sentezi (6).....	4
ekil 3.	ki atomlu bir molekülün ekli .....	8
ekil 4.	Harmonik titre en iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri. ....	10
ekil 5.	Anharmonik titre en iki atomlu molekülün enerji seviyeleri.....	12
ekil 6.	Molekül titre im türleri. (a) Simetrik-Asimetrik gerilme, (b) Açık bükülmesi, (c) Makaslama, (d) Sallanma, (e) Dalgalanma, (f) Kıvrırma, (g) Burulma, (h) Düzlem dışı açık bükülmesi [18]. ....	15
ekil 7.	Magnetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri ve dışı magnetik alandaki davranış 1. ....	34
ekil 8.	Bir atomun enerji kuantumu salması ya da so urması.....	35
ekil 9.	Hidrojen çekirde inin (protonun) magnetik alandaki enerji seviyeleri .....	37
ekil 10.	Uygulanan $\vec{B}_0$ magnetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde olu an $\vec{B}'$ alanı.....	39
ekil 11.	Uygulanan $\vec{B}_0$ magnetik alan sonucu 1/2 spinli bir çekirde in yalıtılmı ve yalıtılmamı durumlardaki enerji seviyeleri.....	39
ekil 12.	Spin-spin çiftleniminin ba yapan elektronlar üzerinden ematik gösterimi .41	
ekil 13.	$^1H-^{13}C$ skaler çiftleniminin $H^{13}CO_2^-$ 'nin enerji seviyeleri üzerindeki etkisi.42	
ekil 14.	2-Amino-6-(N-izopropil) Amidin-2 Metil-benzotiyazol hidroklorik ( $C_{12}H_{18}ClN_3OS$ ) molekülünün ematik gösterimi.....	46
ekil 15.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün deneysel ve teorik geometrik yapısı .....	47
ekil 16.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun HF/6-31G <sup>++</sup> (d,p) seti ile lineer gösterimi .....	50

ekil 17.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun HF/6-31G <sup>++</sup> (d,p) seti ile lineer gösterimi.....	50
ekil 18.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G <sup>++</sup> (d,p) seti ile lineer gösterimi.....	51
ekil 19.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G <sup>++</sup> (d,p) seti ile lineer gösterimi.....	51
ekil 20.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun BLYP/6-31G <sup>++</sup> (d,p) seti ile lineer gösterimi.....	52
ekil 21.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun BLYP/6-31G <sup>++</sup> (d,p) seti ile lineer gösterimi.....	52
ekil 22.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün HF ve B3LYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları.....	60
ekil 23.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün HF ve BLYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları.....	61
ekil 24.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün B3LYP ve BLYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları .....	61
ekil 25.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünün HF/6-31G, B3LYP/6-31G ve BLYP/6-31G modellerinde HOMO ve LUMO gösterimleri.....	63
ekil 26.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünü için hesaplanan <sup>13</sup> C-NMR de erlerinin deneysel verilere en uygun HF/6-31G seti ile lineer gösterimi.....	67
ekil 27.	$C_{12}H_{18}ClN_3OS$ molekülünü için hesaplanan <sup>1</sup> H-NMR de erlerinin deneysel verilere en uygun DFT/BLYP/6-31G seti ile lineer gösterimi .....	69
ekil 28.	2 amino-6-(N-izopropil) amidinbenzotiyazol hidroklorik ( $C_{11}H_{15}ClN_4S$ ) molekülünün ematik gösterimi .....	70
ekil 29.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün deneysel ve teorik geometrik yapısı .....	70
ekil 30.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun HF/6-31G <sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi .....	74
ekil 31.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun HF/6-31 G <sup>++</sup> (d,p) seti ile lineer gösterimi.....	74
ekil 32.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G <sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi .....	75
ekil 33.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G <sup>++</sup> (d,p) seti ile lineer gösterimi .....	75

ekil 34.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun BLYP/6-31G <sup>++</sup> seti ile lineer gösterimi.....	76
ekil 35.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun BLYP-6-31 G <sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi .....	76
ekil 36.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün HF ve B3LYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları.....	84
ekil 37.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün HF ve BLYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları.....	85
ekil 38.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün B3LYP ve BLYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları.....	85
ekil 39.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün HF/6-31G, B3LYP/6-31G ve BLYP/6-31G modellerinde HOMO ve LUMO gösterimleri.....	86
ekil 40.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünü için hesaplanan <sup>13</sup> C-NMR de erlerinin deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G <sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi .....	90
ekil 41.	$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünü için hesaplanan <sup>1</sup> H-NMR de erlerinin deneysel verilere en uygun HF/6-31 G <sup>++</sup> seti ile lineer gösterimi.....	92
Ek ekil 1.	GaussView ve Gaussian programlarının tematik gösterimi .....	105
Ek ekil 2.	Gaussian programındaki mevcut olan yöntemler .....	106
Ek ekil 3.	Gaussian programındaki mevcut olan setler .....	107
Ek ekil 4.	Gaussian için giri dosyası olu turma .....	107
Ek ekil 5.	Gaussview programı.....	108
Ek ekil 6.	Gaussview programında fare dü melerinin i levleri .....	108
Ek ekil 7.	Gaussview programında molekül yapısı .....	109
Ek ekil 8.	Gaussview programında elementler penceresi .....	109
Ek ekil 9.	Gaussview programında halka parçaları penceresi .....	110
Ek ekil 10.	Gaussview programında grup parçaları penceresi .....	110
Ek ekil 11.	Gaussview programında biyolojik parçalar ve temizleme penceresi.....	111
Ek ekil 12.	Gaussview programında hesaplama menüsü ve i türü paneli .....	112
Ek ekil 13.	Gaussview programında metot-temel setler ve dosya menüsü .....	113
Ek ekil 14.	Gaussview programından gaussian programına geçi .....	114

Ek ekil 15. Gaussview programında görsel ekiler .....	115
Ek ekil 16. Gaussview programında sonuçlar menüsü ve frekanslar .....	116
Ek ekil 17. Gaussview programında spectrum görüntüleri .....	117
Ek ekil 18. Ba uzunluk modifikasyon seçenekleri .....	117
Ek ekil 19. Ba açısı modifikasyon Seçenekleri .....	118
Ek ekil 20. NMR spectrumları görüntüleme .....	118
Ek ekil 21. NMR kimyasal kaymalar .....	119
Ek ekil 22. Bütadien yapısı .....	120
Ek ekil 23. Su molekülünün yapısı.....	121

## TABLolar D Z N

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri. ....	1
Tablo 2. Infrared spektral bölge.....	8
Tablo 3. Bazı grup frekansları .....	17
Tablo 4. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı .....	22
Tablo 5. C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve HF, B3LYP, BLYP metotları ile hesaplanan değerler ile karşılaştırılması .....	48
Tablo 6. C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS molekülünün bağ açılarının (A°) deneysel ve HF, B3LYP, BLYP metotları ile hesaplanan değerler ile karşılaştırılması .....	49
Tablo 7. C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS molekülünün teorik titreşim frekanslarının HF, B3LYP ve BLYP yöntemleri ile karşılaştırılması. ....	55
Tablo 8. C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS molekülü için teorik olarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, sertlik parametresi ve elektronegatiflik.....	64
Tablo 9. C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan <sup>13</sup> C-NMR değerlerinin deneysel değerler ile kıyaslanması .....	66
Tablo 10. C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan <sup>1</sup> H-NMR değerlerinin deneysel değerler ile kıyaslanması .....	68
Tablo 11. C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> S molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve HF, B3LYP, BLYP ile hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.....	71
Tablo 12. C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> S molekülünün bağ açılarının deneysel ve HF, DFT-B3LYP, DFT - BLYP metotları ile hesaplanan değerler ile karşılaştırılması .....	72
Tablo 13. C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> S molekülünün teorik titreşim frekanslarının HF, B3LYP ve BLYP yöntemleri ile karşılaştırılması .....	79
Tablo 14. C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> S Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan HOMO ve LUMO Enerjileri, Sertlik Parametresi ve Elektronegatiflik .....	87
Tablo 15. C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> S Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan <sup>13</sup> C-NMR değerlerinin deneysel değerler ile kıyaslanması .....	89
Tablo 16. C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> S Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan <sup>1</sup> H-NMR değerlerinin deneysel değerler ile kıyaslanması .....	91

## SEMBOLLER D Z N

AO	: Atomik Orbitaler
$\vec{B}_0$	: D1 manyetik alan vektörü
B3LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma Metodu
$c_{\mu i}$	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma Metodu
CC	: Çiftlenmi Öbek (Coupled cluster)
CI	: Konfigürasyon Etkile imi (Configuration interaction)
CSGT	: Ayar dönü ümlerinin sürekli seti (Continuous Set of Gauge Transformations)
$\delta$	: ba ıl kimyasal kayma, aç ı bükülme titre imi
$\delta_s$	: makaslanma (scissoring)
DFT	: Yo unluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
$\Delta E$	: Enerji fark ı
EA	: Elektron ilgisi (Electron Affinity)
$E_e$	: Toplam elektronik enerji
$E^T$	: Elektronların hareketinden do an kinetik enerji terimi
$E^V$	: Çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi
$E_{XC}$	: De i -toku kar ılıklı etkile im enerjisi
$E_{XC}^{KARMA}$	: Karma De i -toku kar ılıklı etkile im enerjisi
$E_{XC}^{HF}$	: HF De i -toku kar ılıklı etkile im enerjisi
$E_{XC}^{DFT}$	: DFT De i -toku kar ılıklı etkile im enerjisi
$E_{XC}^{B3LYP}$	: B3LYP De i -toku kar ılıklı etkile im enerjisi
	: Elektrik alan bile eni
HOMO	: En yüksek dolu moleköl orbital enerji
LUMO	: En dü ük bo moleköl orbital enerji
$e$	: Elektron yükü ( $1e=1.6 \cdot 10^{-19}C$ )
$\gamma$	: Düzlem d ı ı aç ı bükülmesi (out of plane bending)
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
HOMO	: En yüksek dolu moleköl orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)



IE	: yonlama enerjisi (Ionization Energy)
$J$	: Çiftlenim sabiti
$l$	: Spin kuantum sayısı
$\vec{I}$	: Açısall momentum vektörü
KBr	: Potasyum Bromür
LUMO	: En düşük bo moleköl orbital (Lowest Occupied Molecular Orbital)
MO	: Moleköl Orbitaler
MP2	: 2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	: 4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
$R$	: Atomik koordinatlar
$R_c$	: Denge noktası
$r_s$	: Yo unluk parametresi
$\vec{R}_0$	: Ayar orijini (Gauge origin)
$\rho$	: Elektron yo unlu u
$\rho_r$	: Sallanma (rocking)
$\sigma$	: Perdeleme sabiti
$\vec{p}$	: Momentum operatörü
	: Sertlik parametresi (Hardness)
$\tau$	: Burulma (torsion)
$T$	: Sıcaklık
$\iota$	: Kıvrırma (twisting)
$\lambda$	: Dalgaboyu
$\psi$	: Dalga fonksiyonu
	: Elektronegatiflik parametresi
$\chi_e$	: Anharmoniklik sabiti
$\omega$	: Dalgalanma
$\nu$	: Frekans, gerilme titre imi
$\nu_a$	: Asimetrik gerilme
$\nu_s$	: Simetrik gerilme
$V$	: Potansiyel enerji

## 1. GENEL B LG LER

### 1.1. Giri

Spektroskopi, enerji y¼kl¼ parçacıkların ya da fotonların madde ile etkilemesi ile madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi günümüzde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Tıptan ziraate olmak üzere birçok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin içyapısının çözümlenmesinde kullanılır. Elektromanyetik spektrum bölgesi aşağıda görüldüğü gibi belirli bölgelere ayrılmıştır.

Tablo 1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopi türü
Radyo Dalgaları	300 m - 3 m	NMR
Mikro Dalgalar	30 cm - 0,3 m	ESR ve Moleküler Dönme
Kızıl-ötesi	30 µm - 1 µm	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Mor ötesi	1 µm - 30 nm	Elektronik Geçişler ( D <sub>1</sub> )
X-I ışınları	10 nm - 30 pm	Elektronik Geçişler ( ç )
Gama-I ışınları	30 pm - 0,3 pm	Nükleer Geçişler

Bu çalışmada, kızıl-ötesi bölgede teorik olarak yapılan bir çalışmadır. Moleküller kızıl-ötesi ışınları soğurduktan sonra zaman zaman molekülleri oluşturan bağlar titreşim hareketi yaparlar. Bu hareketten kaynaklanan enerjiden yararlanarak moleküllerin titreşim modları hakkında bilgiye sahip olunur.

Maddelerin özellikleri onların oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri (fiziksel ve kimyasal) de yapılarında buldukları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanmaktadır. Bir moleküllerin yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Bu nedenle moleküllerin yapısının belirlenmesi ve yapı ile özellik arasındaki ilişkilerin araştırılması önemlidir.

Kuantum teorisinin geli tirilmesiyle, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya ba lanmıştır. Prensi olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bile i in yapısı ve kimyası deneysel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmu tur. Örne in, ilaç biliminde (farmakoloji) yeni ilaçların geli tirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında önbilgi elde edilir, ilaçta istenen özellikler belirlenir ve bu özelliklere uygun sentezler gerçekleştirilir [1].

Moleküllerin yapısını anlamak için genelde modeller üzerinde çalışılır. Bazı modeller sadece kararlı molekülleri de il, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve geçi hallerini modellemekte kullanılır. Bilgisayar yardımıyla kimya hesaplamaları içinde moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır: moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramı. Elektronik yapı kuramı içinde yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her ikisi de temel hesaplamaları gerçekleştirir. Molekül modelleme programları sayesinde moleküller bilgisayar ekranında döndürülerek de i ik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları çizilebilir [2].

Bu çalışmada Gauss-View [3] moleküler görüntüleme programı ve bilgisayarda Gaussian 03 [4] paket programı kullanılarak bazı benzotiyazol Schiff bazlarının  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  yapıları, elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak incelendi.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  moleküllerinin moleküler yapısı taban halde HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak moleküllerin geometrik kararlı durumu bulundu ve yapısal parametreleri ba uzunlukları, ba açıları hesaplandı.

Bu moleküllerin, infrared titre im frekans de erleri ve <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR kimyasal kayma de erleri teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik de erler, deneysel verilerle karşılaştırıldı. Moleküllerin en yüksek dolu molekül orbital enerjileri ( HOMO, eV), en düşük boş molekül orbital enerjileri ( LUMO, eV) denge durumunda HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak on iki farklı temel sette incelendi. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik ( ) ve elektronegatiflik ( ) parametreleri tanımlandı.

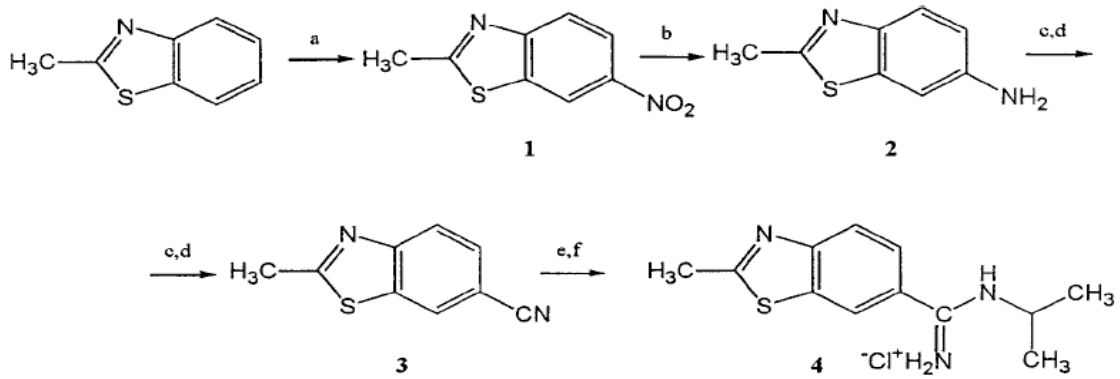
## 1.2. Benzotiyazol

1869 yılında ilk kez Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları, 1930'larda, Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmı tır [5]. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece (CN-, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4-2</sub>) gibi küçük moleküller kullanıldı ından, böylesine büyük moleküller ilginç birer ligand olarak kabul edilmi ve pek çok metaller Schiff bazı kompleksleri hazırlanmı tır. Günümüzde ise, Schiff bazlarının koordinasyon bile ikleri ara tırmacılar tarafından çok çalı ılan bir konu haline gelmi tir. Özellikle son yıllarda, sıvı kristal teknolojisinde kullanım alanlarının yaygınla ması, bu konuda yapılan çalı malar artmı tır. Tiyazolün mono-benze-türevi Benzotiyazol olarak adlandırılır. Benzotiyazolun kaynama noktası 234 °C olan ve Piridin halkasının benzen halkası ile kayna tırılması ile olu an yapıdır [6].

Benzotiyazol halka sistemi olu turma e ilimi yüksektir ve halka kapanması çok çe itli bile iklerde kolaylıkla olurken, iyi verimlerde ürün elde edilmektedir. Böylece aromatik aminlerle veya aromatik amin türevleri ile kükürdün yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan genellikle yeterli verimlerde Benzotiyazoller elde edilir [7].

Günümüzde tedavi amacıyla tüketilen ilaçlar arasında antimikrobiyal etkili olanların ilk sıralarda yer aldı ı görülmektedir. Ancak kullanılan ilaçlara karşı mikroorganizmaların rezistans kazanması veya istenilmeyen yan etkilerinin bulunması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Benzotiyazol bile iklerinin mevcut bakteriler ve bunların izolatlarına karşı mikrobiyolojik aktiviteleri ara tırılmaktadır. Benzotiyazol bile iklerinin bazı türevlerinin standart ilaçlardan dahi etkili oldu u bilinmektedir. Benzotiyazol türevleri antiviral, antibakteriyel, antimikrobiyal ve fungusidal (mantarları yok etme) aktiviteye sahip oldukları için büyük ilgi alanına sahip bile iklerdir. Ayrıca antiallerjik, ate dü ürücü ve sakinle tirici olarak, boyalar içerisinde ara reaktif olarak, bitki koruyucusu olarak, histamin H<sub>2</sub> antagonisti olarak ve foto rafik hassasla tırıcı olarak kullanılırlar [8].

Irena Caleta ve arkadaş ları tarafından deneysel olarak bazı benzotiyazol Schiff bazları içeren (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS ve C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S) molekülleri elde etmi lerdir [9]. Bu çalı mada elde edilen bu moleküllerin geometrik, spektroskopik ve elektronik yapılar teorik olarak incelendi.

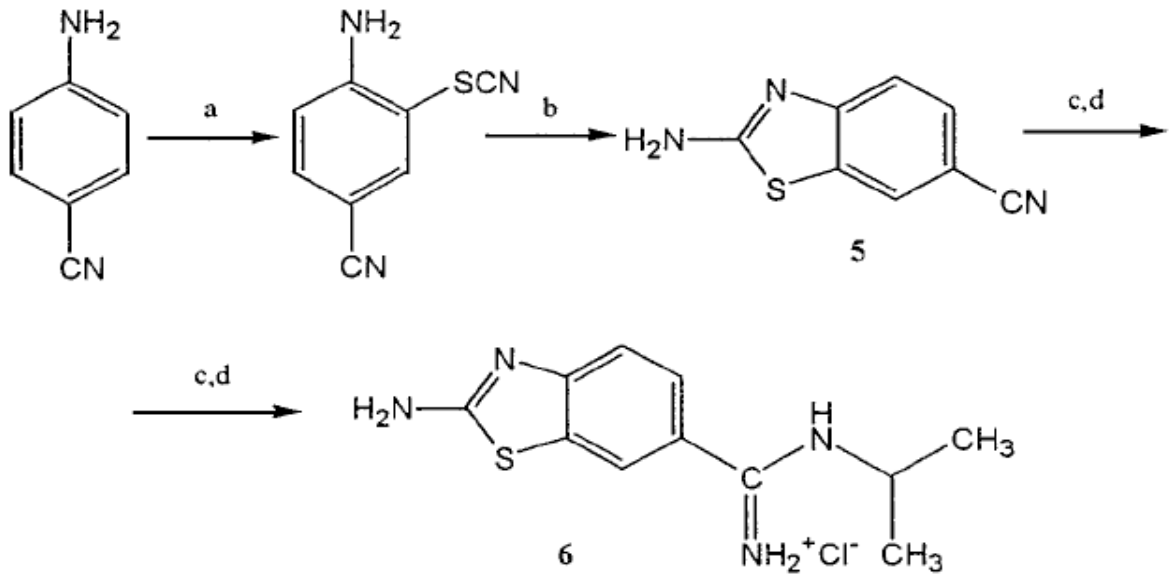


Reaksiyon Ko ullaarı: (a)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{MEOH}$

(c)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (d)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

(e)  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (f)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

ekil 1. 2-amino-6-(N-izopropil) amidin-2 metil-benzotiyazol hidroklorik  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}$  molekülün sentezi (4)



Reaksiyon Ko ullaarı: (a)  $\text{KSCN}/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$  (b)  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$

(c)  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (d)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

ekil 2. 2-amino-6-(N-izopropil) amidinbenzotiyazol hidroklorik  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{S}$  molekülün sentezi (6)

### 1.3. infrared Spektroskopisi

infrared spektroskopisi, maddenin infrared ışımlarının soğutulması üzerine kurulmuş bir spektroskopidir. Bir sistem yayımlayabildiği frekanslarda, başka bir frekans soğutulabilir.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi homonükleer ve  $CCl_4$  gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışımını soğutur ve infrared spektrumunu verirler. Homonükleer ve  $CCl_4$  gibi simetrik moleküller infrared ışımını absorplayamazlar; çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. infrared ışınlarını absorplayan maddelere “infrared Aktif Maddeler” denir.

Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışımın soğutulduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Titreşimle ilgili olan bu soğutma klasik teori ve kuantum mekaniksel teori olmak üzere iki kısımda incelenebilir [10, 11].

#### 1.3.1. Klasik Kurama Göre infrared Soğutma ve infrared Aktiflik

Klasik teoriye göre; bir molekül,  $\nu$  frekanslı bir ışımın soğutulduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti  $\vec{\mu}$  veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. Bu titreşim elektromanyetik spektrumun infrared bölgesinde gözlenir. Molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momenti Kartezyen koordinat sisteminde  $(\mu_x, \mu_y, \mu_z)$  üç bileşenli bir vektördür. Basit harmonik yaklaşım göre moleküller dipol momentin titreşim genliği bütün  $\phi$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumunda  $\vec{\mu}$  dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \phi_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[ \left( \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \phi_k^2} \right)_1 \phi_k^2 \right] + \dots \quad (1)$$

Bu denklemde  $k$ , bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla  $\phi_k$ 'nin birinci dereceden terimi alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol moment vektörü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right]_0 \phi_k \quad (2)$$

Klasik teoriye göre bir titre imin infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bile enlerinden en az birindeki de i imin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu a a ıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\left( \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial \phi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3)$$

olmalıdır [12].

### 1.3.2. Kuantum Mekanik Teoriye Göre nfrared So urma ve nfrared Aktiflik

Kuantum mekani ine göre,  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titre im enerji düzeyleri arasında geçi dipol momenti

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (4)$$

eklinde tanımlanır. Burada  $\mu_{nm}$ ,  $n$ . ile  $m$ . titre im enerji düzeyleri arasındaki ı nımın so urma iddetini gösteren geçi dipol momentidir (elektriksel dipol moment operatörü) ve üç bile ene sahiptir.  $\psi^{(n)}$ , üst enerji seviyesindeki molekülün titre im dalga fonksiyonu,  $\psi^{(m)}$ , taban enerji seviyesindeki molekülün titre im dalga fonksiyonu,  $\vec{\mu}$ , elektriksel dipol moment vektörü (operatörü),  $d\tau$  ise hacim elemanıdır. E itlik (2)'deki  $\mu$  de eri e itlik (4)'de yerine konursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} \phi_k \psi^{(m)} d\tau \right] \quad (5)$$

elde edilir.  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ortogonal oldu undan ( $n \neq m$ ) e itli in sa tarafındaki ilk terim sıfırdır.

Bu durumda elektriksel dipol momentteki de i imin ve (5) denkleminin sa tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir.

Çünkü  $m$ . düzeyinden  $n$ . düzeyine geçi olasılı ı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılı oldu ndan dolayı elektriksel dipol momentindeki de i im sıfırdan farklı oldu unda molekülün bir titre imi gözlenebilir.

Genel olarak  $m$ . ve  $n$ . düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak a a ıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(\phi_1)\psi_2^{(n)}(\phi_2)\dots\dots\psi_k^{(n)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (6)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(\phi_1)\psi_2^{(m)}(\phi_2)\dots\dots\psi_k^{(m)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (7)$$

(6) ve (7), (5)'deki integral ifadesinde kullanılırsa;

$$\int \left( \prod_k \psi_k^{(n)} \right) \phi \left( \prod_k \psi_k^{(m)} \right) \partial \tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} \partial \phi_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} \partial \phi_2 \dots\dots \dots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} \partial \phi_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} \partial \phi_{k+1} \quad (8)$$

eklinde olacaktır. (8) e itli i harmonik yakla ımla ifade edilmektedir. Sa taraftaki ilk terimler  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$ , nin ortogonal olabilmesi için  $k$ 'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.  $m$ . düzeyden  $n$ . düzeye geçi durumu ancak  $n - m = 1$  ( $n = \text{tek}$ ,  $m = \text{çift}$ ) olması durumunda mümkündür. Yani  $\nu_k$  frekanslı bir ı nım so urdu unda, sadece  $k$  modunun titre im sayısı bir birim kadar de i meli, di erlerinin kuantum sayısı de i memelidir.

Normal modların titre im dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel olu tururlar. Bu sebeple integralin de erini bulmak için, dalga fonksiyonları yerine simetrisilerinden yararlanılabilir. ntegral ifadesine, herhangi bir simetri i lemi uygulandı nda de i memesi gerekir. Taban titre im enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu  $\psi^{(m)}$  tüm simetri i lemleri altında de i mez ve tüm simetriktir. Üst uyarılmı titre im enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu  $\psi^{(n)}$  ise,  $\phi_k$  ile aynı simetri türünde oldu unda infrared aktiflik söz konusu olur.



Sonuç olarak;

$$\bar{\mu}_{nm} = (\delta \bar{\mu} / \delta \phi_k)_0 \int \psi^{(n)} \phi \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (9)$$

elde edilir. E itlik (9)'da  $\bar{\mu}_{nm} \neq 0$  olması durumunda geçi vardır. Görülüyor ki infraredde bir 1 nımın so urulabilmesi için molekülün titre im hareketi esnasında de i en bir elektrik dipol momentine sahip olması gerekir.

nfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır.

Tablo 2. nfrared spektral bölge

Bölge	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ (Hz)	Enerji (E)
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	$3.8 \cdot 10^{14}$ - $1.2 \cdot 10^{14}$	10-37 kcal/mol
Orta IR	2.5-50	4000-200	$1.2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12}$	1-10 kcal/mol
Uzak IR	50-1000	200-10	$6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$	0.1-1 kcal/mol

Yakın nfrared Bölge:  $12800 \text{ cm}^{-1}$  ile  $4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralı ındadır. Molekülün titre im frekanslarının üst ton ve harmoniklerinin gözlendi i bölgedir.

Orta nfrared Bölge:  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $200 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralı ındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titre imleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmı tır.

Uzak nfrared Bölge:  $200 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralı ındadır. Moleküllerin iskeletlerini olu turan a ır atomların titre imleri ile ço unlukla da örgü titre imlerinin gözlendi i bölgedir. [12-15]

#### 1.4. ki Atomlu Moleküllerin Titre im Enerji Seviyeleri

ki atomlu moleküllerin titre im enerji seviyeleri hesaplanırken atomların birbirlerine bir yayla ba lı oldu u varsayılır.



ekil 3. ki atomlu bir molekülün ekli

### 1.4.1. Harmonik Titre İci Modeli

Harmonik titre İci modeline göre bu yay esnek olarak hareket eder. Atomlar denge noktasından ( $R_c$ ) uzakla tı İnda İki atomlu molekülün moleküler potansiyel enerjisi artar. Denge noktası civarındaki  $x = R - R_c$  küçük yer de İ tirmeler İÇin potansiyel enerjiyi Taylor serisine açabiliriz.

$$V(x) = V(0) + \left( \frac{dV}{dx} \right)_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2V}{dx^2} \right)_0 x^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3V}{dx^3} \right)_0 + \dots \quad (10)$$

Buradaki 0 alt indisi  $x=0$  denge noktasındaki türevleri göstermektedir.  $V(0)=0$  alınabilir. Denge noktasında birinci türev de sıfırdır çünkü burada moleküler potansiyel e risi minimuma gitmektedir. Denge noktası civarındaki küçük yerde İ tirmeler İÇin üçüncü türev ihmal edilebilir. Yalnızca  $x^2$ 'ye ba lı terim kalmı tır. Böylece potansiyel enerjiyi a a İdaki gibi yazabiliriz.

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (11)$$

$$k = \left( \frac{d^2V}{dx^2} \right)_0 \quad (12)$$

$m_1$  ve  $m_2$  kütleli İki atomlu molekülün hamiltonyen denklemini a a İdaki gibi gösterebiliriz.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (13)$$

Buradaki h hamiltonyen denklemi bir toplam ekinde yazabiliriz. İlk terim kütle merkezi sisteminin hareketini ikinci terim de ba İl hareketi gösterir. Böylece  $\mu$  etkin kütle olmak üzere hamiltonyen denklemi a a İdaki gibi yazılabilir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (14)$$



### 1.4.2. Anharmonik Titre İci Modeli

Moleküler potansiyel enerjiyi Taylor serisine açtı ımızda kuadratik terimleri ihmal etmi tik, bu yalnızca bir yakla ımdır. Aslında gerçek molekülde ihmal edilen terimler özellikle denge noktasından olan büyük uzaklıklarda önemlidir ve bu sebepten dolayı harmonik yakla ıklık gerçek molekülün enerji seviyelerini bize vermez. Anharmonik yakla ıklık bize molekülün gerçek titre im enerji düzeylerini verir. Bu yakla ımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine e it de ildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gitgide azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir. Anharmonik yakla ıklıkta Morse potansiyel enerjisi kullanılır.

$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\}^2$$

$$a = \left( \frac{k}{2hcD_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

$D_e$  spektroskopik ayrı ma enerjisi,  $a$  moleküle ba lı bir sabittir. Hamilton i lemcisinde Morse potansiyel enerjisi yerine konularak titre im enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar\omega\chi_e \quad (19)$$

$$\omega\chi_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu} \quad \omega = \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Burada  $\chi_e$  anharmoniklik sabitidir. Enerji düzeyleri sınırlıdır ve kuantum sayısı büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldı ı görülür ( $n = 0, 1, \dots, n_{\max}$ ).

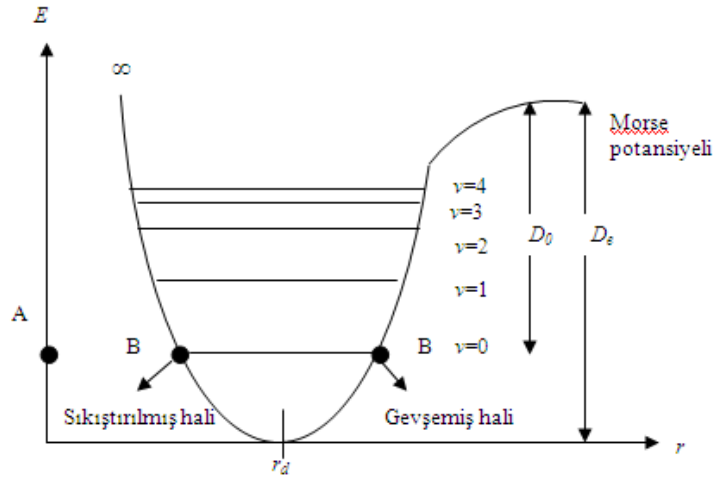
$$n_{\max} < \frac{hcD_e}{\hbar\omega/2} - \frac{1}{2} \quad (21)$$

bulunur. Sıfır noktası enerjisi

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left( 1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \quad (22)$$

olarak elde edilir. Aynı enerjiyi  $a$  ya da  $a'$  idaki gibi ifade edilir.

$$D_0 = D_e - E_0 / hc \quad (23)$$



ekil 5. Anharmonik titre en iki atomlu molekülün enerji seviyeleri.

### 1.5. Çok Atomlu Moleküllerin Yapabilecekleri Temel Titreşim Hareketleri

$N$  atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu  $x, y, z$  yer de titreşim koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla beraber hesaplanabilmektedir. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod) bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir. Fakat genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır.

$N$  atomlu bir molekülün  $3N$  tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa,  $3N - 6$  tane (molekül lineer ise  $3N - 5$ ) temel titreşim elde edilir [17]. Kapalı halka oluşturmeyen  $N$  atomlu bir molekülün  $N - 1$  bağ gerilmesi,  $2N - 5$  açılı bükülme (lineer ise  $2N - 4$ ) titreşimi vardır.

Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşim hareketi  $3N - 6$  temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimini dört grupta inceleyebiliriz [11].

### 1.5.1. Gerilme Titreimleri (Stretching): $\nu$

Bağın kendi ekseninde doğrudan doğruya, periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Yer de titreşim vektörleri bağ uzunluğundaki değişimi verir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ simgesi  $\nu$  ile gösterilir. Simetrik ve asimetrik (anti-simetrik) gerilme olarak ikiye ayrılır.

#### 1.5.1.1. Simetrik Gerilme: $\nu_s$

Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısalması hareketidir. (ekil 6.a).  $\nu_s$  ile gösterilir.

#### 1.5.1.2. Asimetrik (anti-simetrik) Gerilme: $\nu_a$

Moleküldeki bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalır (ekil 6.a).  $\nu_a$  ile gösterilir. Asimetrik gerilmenin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden daha yüksektir.

### 1.5.2. Açı Bükülme (bending) Titreşimleri: $\delta$

iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğraması hareketidir. Yer de titreşim vektörleri bağ doğrultusuna diktir.  $\delta$  ile gösterilir (ekil 6.b). Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.

#### 1.5.2.1. Makaslanma (scissoring): $\delta_s$

Yer de titreşim vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir (ekil 6.c).  $\delta_s$  ile gösterilir.

#### 1.5.2.2. Sallanma (rocking): $\rho_r$

Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden) bir bağ ya da iki bağ arasındaki açının bükülmesidir (ekil 6.d).  $\rho_r$  ile gösterilir.

### 1.5.2.3. Dalgalanma (wagging): $\omega$

Bir  $ba$  ile iki  $ba$  tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının de i imine neden olan titre im hareketidir ( ekil 6.e). Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomu bu düzleme dik hareket etmesidir.  $\omega$  ile gösterilir.

### 1.5.2.4. Kıvrırma (twisting): $t$

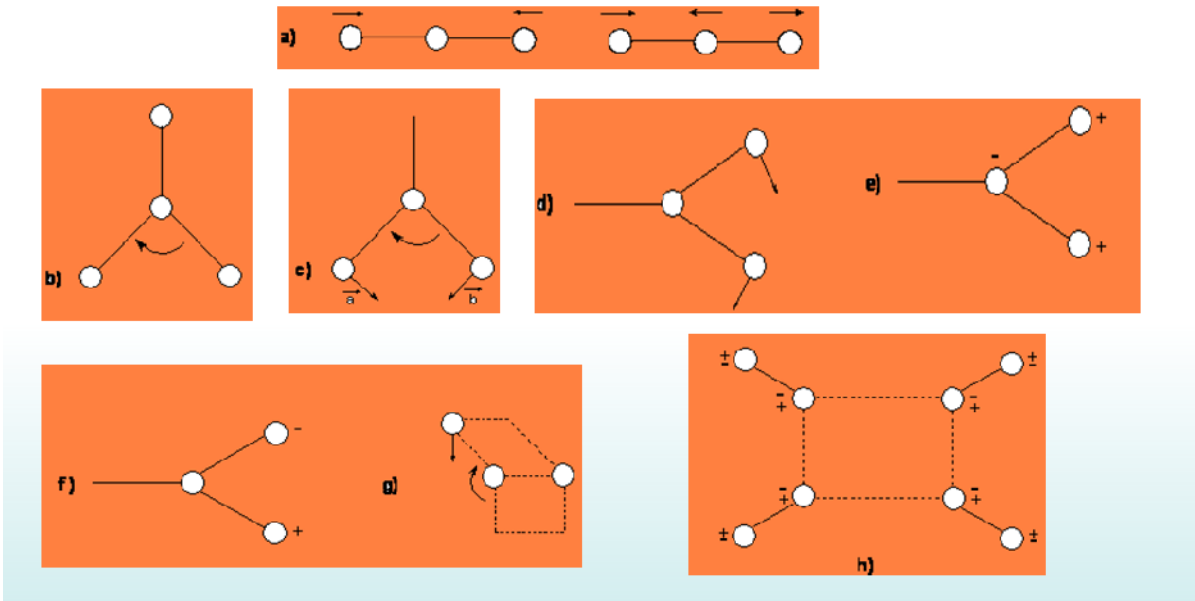
Bir  $ba$  ile  $ba$  düzlemi arasındaki açı de i imidir.  $t$  ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde  $ba$  ların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer de i tirme vektörleri  $ba$  do rultusuna dik ve zıt yöndedir ( ekil 6.f).

### 1.5.3. Burulma (torsion): $\tau$

ki düzlem arasındaki açının bir  $ba$  veya açığı bozarak (deforme ederek) periyodik olarak de i im hareketidir ( ekil 6.g).  $\tau$  ile gösterilir.

### 1.5.4. Düzlem Dı ı Açı Bükülmesi (out of plane bending): $\gamma$

Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik do rultudaki açı de i imidir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmi olur. Bu titre im hareketi  $\gamma$  ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka olu turan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı “ emsiye” (umbrella) titre imi olarak bilinir. ekildeki (+) ve (-), sırasıyla kâ ıt düzlemin üstüne ve altına olan hareketleri göstermektedir ( ekil 6.h)



ekil 6. Molekül titre im türleri. (a) Simetrik-Asimetrik gerilme, (b) Açık bükülmesi, (c) Makaslama, (d) Sallanma, (e) Dalgalanma, (f) Kıvrırma, (g) Burulma, (h) Düzlem dı ı açık bükülmesi [18].

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküllerin oda sıcaklığında taban titre im enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titre im enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda iddetli bandları birinci titre im düzeylerinden kaynaklanan ( $\nu = 0 \rightarrow 1$ ) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titre im frekanslarına temel titre im frekansı denir. Temel titre im bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları da bulunur. Temel titre im frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ( $2\nu$ ,  $3\nu$ ) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titre im frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları olur. Bu bandların iddeti, temel titre im bandlarına göre zayıftır. Bu titre imlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik artışı ile mümkündür.

Rezonans artışı ise, aynı simetri türünde olan bir titre im ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın olduğu durumlardaki etkileşimler için olasıdır. Bu durumda spektrumda iddetli bir temel titre im bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titre im bandı civarında gerçek değerlerden sapsımı farklı iki iddetli band gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır.

Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titre im, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır. İzotopik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır.



## 1.6. Grup Frekansları

Moleküllerin titre imsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu iki molekülde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta sönme verdikleri gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [19]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ( $-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) veya ağır atomlar ( $\text{C}-\text{Br}$ ,  $\text{C}-\text{F}$ ) içeren gruplardır.

Bağı kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişimi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karşılıklı bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar.

Gerilme (stretching) ve bükülme (bending) hareket şekillerinde, bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreiminin neden olduğu daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreim kipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu çeşitli molekülde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Tablo 3'te bazı grupların grup frekansları verilmiştir [20].

Tablo 3. Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titre im Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> )
-O-H gerilme	$\nu$ (OH)	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu$ (NH)	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu$ (CH)	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu$ (CH)	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu$ (CH <sub>3</sub> )	2960-2870
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )	2930-2850
-C-C gerilme	$\nu$ (CC)	2260-2100
-C-N gerilme	$\nu$ (CN)	2200-2000
-C-O gerilme	$\nu$ (CO)	1800-1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta$ (NH <sub>2</sub> )	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho_r$ (CH <sub>3</sub> )	1150-850
-S=O gerilme	$\nu$ (SO)	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu$ (CS)	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma$ (CH)	650-800

Moleküllerin normal titre imlerini iskelet ve karakteristik grup titre imleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titre imleri genellikle 1400-700 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titre im frekansları iskelet titre im frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

### 1.6.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [21].

### 1.6.1.1. Molekül İçi Etkiler

Titre imsel çiftlenim (coupling), kom u ba etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titre imsel Çiftlenim (Coupling): Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titre im veya bir atoma ba lı iki titre im arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titre imi teorik olarak  $1871\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap  $\text{CO}_2$ 'den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmı tır.),  $\text{CO}_2$  molekülünün infrared spektrumuna baktı ımızda  $1871\text{ cm}^{-1}$ 'de bir pik gözlenmeyip  $1340\text{ cm}^{-1}$  ve  $2350\text{ cm}^{-1}$  olmak üzere iki gerilme titre im gözlenmektedir. Bunun nedeni,  $\text{CO}_2$  molekülündeki titre imlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O ba ı olmasıdır. Bu olaya titre imsel çiftlenim denir.

Kom u Ba Etkisi: Bu etkide önemli olan ba lar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir ba a kom u olan ba ın kuvvet sabitinin küçülmesi, o ba ın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep oldu undan, ba ın titre im frekansı da dü er. Buna kom u ba etkisi denir. Bunun tersi de do rudur. Örne in, nitril ( $\text{R}-\text{C}=\text{N}$ , R: alkali radikal) bile iklerinde R yerine halojenler geldi i zaman titre im frekansının dü tü ü görülmektedir.

Elektronik Etki: Ba ın elektron yo unlu unda de i iklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. ndüktif etki ba ın elektron yo unlu unu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, di er gruplardaki elektron da ılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdi i yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [22].

### 1.6.1.2. Molekül Dışı Etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla oldu undan, molekül normal titre imini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan ba ka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen ba ı ile etkilenme olmak üzere iki çe ittir.

Dipolar (çift kutupsal) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla di er bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkile medir.

Örne in aseton molekülünün ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=O) gaz halindeki titre im frekansı 1738 cm<sup>-1</sup>, sıvı haldeki aynı titre imin frekansı 1715 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir [26]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm<sup>-1</sup> civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkile im olmaktadır. Dolayısıyla de i ik çözücülerde de i ik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir [23].

Hidrojen ba ı ile etkilenme: Hidrojen ba ından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Bir molekülün A-H molekülü ile di er molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamı elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkile me (A-H...B) olarak tanımlanır. A; hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B ba ı, normal kovalent ba a göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm<sup>-1</sup>'in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile deri ik çözeltilerinde assosiyatif (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen ba ının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen ba ıları O-H ba ının titre im dalga sayısını, 3560-3500 cm<sup>-1</sup>'den 3000-2500 cm<sup>-1</sup>'e yaklaşık 1000 cm<sup>-1</sup> kadar düşürür. Hidrojen ba ı sonucu aynı zamanda O-H ba ının so urma bandında da genişleme gözlemlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B ba ının oluşumu sonucunda de i ti inden, A-H titre im bantları da de i ebilir. Hidrojen ba ı A-H ba ını da zayıflattığı için gerilme titre im frekansı da düşer. Buna karşılık H...B ba ı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örne in primer amidlerde (R-NH<sub>2</sub>C=O) C=O gerilme titre imleri ve NH bükülme titre imlerinin frekansları hidrojen ba ına imkân sa layan bir ortamda çalılı ı zaman yaklaşık 40 cm<sup>-1</sup> düşer. C=O gerilme titre imleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm<sup>-1</sup>'de, parafin KBr içinde ise 1650 cm<sup>-1</sup> gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen ba ı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde 1620-1590 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen N-H gerilme titre imleri 1650-1620 cm<sup>-1</sup>'e yükselmektedir. [21].

## 2. YAPILAN ÇALI MALAR

### 2.1. Materyal ve Hesaplama Metotları

#### 2.1.1. Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi bir simülasyon metodudur. Fizik yasalarını esas alarak moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, spektroskopik büyüklükleri tahmin etmede kullanılır. Bu metot teorik hesaplamalar diye adlandırılır ve mekanik ile elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplaması, geometrik optimumla tırma ve frekans hesabı gibi i lemler için kullanılır.

Moleküler mekanik hesaplamalarda klasik fizik yasaları, elektronik yapı hesaplamalarında ise kuantum mekani i yasaları kullanılır. Kuantum mekani ine göre çok küçük sistemler için bir molekül enerjisi, Schrödinger denklemi ile verilir. Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün de ildir. Bu nedenle simülasyonla yakla ık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları ikiye ayrılır: Yarı deneysel metotlar ve *ab initio* metotlar.

Yarı deneysel metotlarda oldukça fazla deneysel veriye ihtiyaç vardır. MINDO, AMI, PM3 yarı deneysel metotlara örnektir. *Ab initio* metotlar ise moleküler mekanik ve yarı deneysel metotlar gibi de ildir. Moleküler hesaplama için ık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel de erler gerekmez [24, 25].

##### 2.1.1.1. Ab-initio Moleküler Orbital Yöntemleri

*Ab-initio* Latince kökenli bir kelime olup “ba langıçtan itibaren” anlamına gelir. Moleküllerin titre im spektrumların ve kuvvet alanlarının kuantum mekani sel *ab initio* yöntemler ile hesaplanması Pulay’ın 1969’daki çalı masına dayanır [26]. Bu çalı mada kuvvet veya gradyent metodu denilen bir metot önerilmi tir. Bu metot, çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yakla ım olarak bilinir. Bu çalı mada, atomlara etki eden kuvvetlerin *ab initio* metotlarla analitik olarak elde edilebilece i gösterilmi tir. Sonuçlar Hartree-Fock cinsinden elde edilmi tir.

kinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme oldu. *Ab initio* metotlardan biri olan Hartree-Fock (HF) metodu, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) için 1970–1980’li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesaplanması için kullanılmaktadır [26, 27].

*Ab-initio* hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanılabilir olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar ve kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntem olması ve bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplamasıdır. Ayrıca hesaplama süresi de moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilere ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır.

*Ab-initio* metotları olan Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir.

Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimumla tırma yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini, dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanının kısa sürmesi ve fazla maliyetli olmaması sebebiyle dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında dördüncü mertebelerden analitik türevler kullanılır.

Aşağıdaki tabloda  $E_e$  toplam elektronik enerjiyi,  $R$  atomik koordinatları, elektrik alan bileşenini temsil eder [27].

Tablo 4. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı

Enerji Türevi	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar.
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, kızıl ötesi ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri.
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR titreşimleri.
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti.

### 2.1.1.2. Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF)

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğeri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı “Öz Uyumlu Alan Teorisi”dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşımı kullanılır. Merkezi alan yaklaşımında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturduğu ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir. Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip oluruz.

Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çözümler hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (24)$$

İkinci terim  $N$  elektronlu sistemin Core Hamiltoniyenidir. Core Hamiltoniyeni elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur. İkinci terim  $j$  ve  $k$  elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşim enerjisidir.  $r_{jk}$ ,  $j$  ve  $k$  elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$H\psi = E\psi \quad (25)$$

Çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmeliyiz. Tek elektron dalga fonksiyonu;

$$\psi_{Q_k}(R_j) = \psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j) \quad (26)$$

şekilde tanımlanır.  $\psi$  yörünge hareketini,  $\Phi$  spini ifade eder.  $\psi_{Q_k}(R_j)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitalidir.

Bir yük yoğunluk dağınıklığı tek elektron dalga fonksiyonuyla ifade edilir;

$$\rho(r_j) = e|\psi_{Q_k}(R_j)|^2 \quad (27)$$

$r$  konumundaki bir yük ile bu yük dağınıklığı arasında bir etkileşim enerjisi meydana gelir. Bu enerji Coulomb etkileşim enerjisidir.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (28)$$

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir.

İmdi tek bir elektron alalım, bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürür. Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin Coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşim enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger denklemini çözmeliyiz.



$k$  indisli  $R_k$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi;

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \psi_k^{(1)}(R_k) = E \psi_k^{(1)}(R_k) \quad (29)$$

$V_k^{(0)}$  di er bütün elektronları içerecek ekildeki Coulomb etkile me enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi_Q(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (30)$$

$\psi_{Q_j}$  için  $\psi_{Q_j}^{(0)}$  dalga fonksiyonunu yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilir.

(0) üst indisi döngüyü ba latmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli Schrödinger e itli inde yerine konarak 1. dereceden geli tirilmi dalga fonksiyonunu  $\psi^{(1)}$  elde ederiz. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geli tirilmi potansiyel alanını ve 2. dereceden geli tirilmi dalga fonksiyonunu  $\psi^{(2)}$  elde ederiz. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyile tirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokuldu unda, döngü geli tirilmi dalga fonksiyonları arasındaki fark ( $i$ . elektronun  $n$ . geli tirilmi hal fonksiyonu ile aynı elektronunun  $(n+1)$ . mertebeden geli tirilmi hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir.

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \psi^{(j)} \rightarrow \psi \quad (31)$$

Bu teori ilk ba ta çok elektronlu atomlar için üretilmi ve daha sonra moleküle de uygulanmı tır. Bu yöntemi önce çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfırcı yakla ımda gerçe e uyumlu bir hal fonksiyonu kar ılık getirilir. Böylece sıfırcı yakla ımda  $N$  elektronlu sistem için  $N$  yakla ık dalga fonksiyonu ile  $i$  e ba lanır. Sonra rastgele  $i$ . elektron haricindeki di er elektronların ve çekirde in,  $i$ . elektron üzerinde olu turdu u ortalama elektriksel alan hesaplanır.

Bu alan  $i$ . elektronun içinde hareket ettiği  $V_i$  potansiyel alanını verir. Bu ortalama potansiyel Schrödinger e itli inde yerle tirilerek  $i$ . elektron için 1. merteye geli tirilmi dalga fonksiyonu bulunur. Bu sistem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani  $i$ . elektron için geli tirilmi , di er elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak di er bir elektrona etkileyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron için de 1. merteye geli tirilmi dalga fonksiyonu bulunur ve önceki basamaklarda bulunan tüm 1. merteye geli tirilmi dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile  $i$  lemler tekrarlanır. Böylece atomun tüm elektronları için 1. merteye geli tirilmi dalga fonksiyonları bulunur. lem tekrarlanarak elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1. merteye geli tirilmi dalga fonksiyonları konur. Ve  $i$  lemlere geli tirilmi dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani  $i$ . elektronun  $n$ . merteye geli tirilmi dalga fonksiyonu ile aynı elektronun  $(n+1)$ . merteye geli tirilmi dalga fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir, di er bir deyi le geli tirme daha fazla yapılamayacak hale gelene kadar devam edilir.

Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyile tirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokuldu unda, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit de erine ula tı nda döngü sonlandırılır. Döngünün her basama nda ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenledi i için ‘Öz Uyumlu sözcü ü’ de buradan gelmektedir. lemlerin son basama nda atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmu hal fonksiyonları toplulu u) öz uyumlu duruma gelir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına ba lı dalga fonksiyonları Atomik orbitaller (AO) olarak tanımlanır. Moleküler Orbitaller (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar.

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkile melerini gözardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkile melerinin çok önemli oldu u durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çe itli *ab-initio* metotlarda ‘Elektron Korelasyon Etkisi’ biçiminde, anlık elektron-elektron etkile melerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesi ile çözülmeye çalı ılır.

Configuration Interaction (CI), Density Functional theory (DFT) ve Coupled Cluster (CC) metotları elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları Post SCF metotları olarak adlandırılır.

DFT metotlarının Schrödinger dalga denkleminin çözümünde kullandıkları yaklaşım biçimi diğer post SCF metotlarındaki ile hemen hemen aynıdır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceğidir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, de i -toku ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil eder [27].

### 2.1.1.3. Yo unluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve *ab-initio* metotlarına alternatif olarak ortaya çıkan DFT, 1970'lerde katı hal hesaplamaları için kullanılan popüler bir metottur. Kuantum kimyasında 1990'lara kadar yeteri derecede doğru bir metot olarak kabul edilmedi. Bugünlerde ise DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir metottur. Ancak bu metot molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplamamaktadır. Bununla beraber, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

Karılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popüleritesinin artmasının sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-blo u metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir.

DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanır. Geçen kırk yıl üzerinde popüleritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964 de Hohenberg ve Walter Khon tarafından ileri sürülen teori [28] üzerine inşa edilmiştir. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. Diğer bir ifadeyle sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir ilişki vardır.

Dalga fonksiyonu yaklaşımında  $N$  tane elektron ihtiva eden bir sistemde her bir elektron için 3 tane olmak üzere (spini de katarsak 4)  $3N$  tane koordinat vardır. Elektron yoğunluğu ise  $N-1$  tane koordinat üzerinden integrali alınmış dalga fonksiyonunun karesidir. Diğer taraftan yoğunluk sistemdeki elektron sayısından bağımsız olarak sadece 3 koordinata bağılı dünülebilir.

Dalga fonksiyonunun karma ıklı 1 elektron sayısı ile artarken elektron yo unlu u sistemin büyüklü ünden ba ımsız olarak aynı sayıda de i kene ba lıdır. Farklı yo unlukların farklı temel hal enerjileri verdi i ispatlanmasına ra men tek problem bu iki niceli i birbirine ba layacak fonksiyoneldir. Dolayısıyla DFT metotlarının amacı elektron yo unlu unu enerji ile ili kilendirecek fonksiyoneller üretmektir [29, 30]. Burada terim olarak fonksiyon ve fonksiyonelin arasındaki farka dikkat etmek gerekir. Fonksiyon de i kenler setinden sayı üreten bir reçete iken fonksiyonel de i kenlere ba lı fonksiyondan sayı üreten reçetedir. Böylece dalga fonksiyonu ve elektron yo unlu u fonksiyon iken enerji dalga fonksiyonuna veya elektron yo unlu una ba lı fonksiyoneldir.

Yo unluk fonksiyoneli teorisi (DFT) moleküler orbitallerdeki elektron gazının yo unlu unun elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldur [31]. Sistemin temel haldeki özellikleri yük yo unlu unun fonksiyonlarıdır. Böylece  $\rho$  elektron yo unlu unun bir fonksiyonu olarak toplam elektronik enerjiyi yazabiliriz.

Kohn ve Sham çalı malarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilce ini göstermi lerdir [32].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (32)$$

$E^T$  elektronların hareketinden do an kinetik enerji terimi,  $E^V$ , çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimidir.  $E^J$ , elektron-elektron itme terimidir (elektron yo unlu unun Coulomb etkile im terimi).  $E^{XC}$  exchange corelasyon terimi geriye kalan elektron-elektron etkile imlerini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dı ındaki tüm terimler  $\rho$  elektron yo unlu unun bir fonksiyonudur.  $E^J$  a a ıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (33)$$

$E^T + E^V + E^J$ ,  $\rho$  yük da ılımının klasik enerji ifadesine uyar.  $E^{XC}$  “Exchange corelasyon terimi” kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından do an Exchange enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan olu ur.

Hohenberg ve Kohn,  $E^{xc}$ 'nin  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermişlerdir.  $E^{xc}$  yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{xc}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (34)$$

$\rho_\alpha$ ,  $\alpha$  spin yoğunluğu,  $\rho_\beta$ ,  $\beta$  spin yoğunluğu,  $\rho_\alpha + \rho_\beta$  elektron yoğunluğudur.  $E^{xc}$  genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşimlerini gösteren "Exchange" ve karşıt spin etkileşimlerini gösteren "correlation" kısımlarıdır.

$$E^{xc}(\rho) = E^x(\rho) + E^c(\rho) \quad (35)$$

Buradaki üç terim de  $\rho$  elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Exchange ve correlation kısımları da "Local fonksiyonlar" ve "Gradient-corrected fonksiyonlar" olmak üzere ikiye ayrılır. *Local fonksiyonlar*, yalnızca  $\rho$  elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlardır. *Gradient-corrected fonksiyonlar*,  $\rho$  elektron yoğunluğuna ve  $\nabla\rho$  gradyentine bağlı fonksiyonlardır. Maddelerin özellikleri onların oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri (fiziksel ve kimyasal) de yapılarında buldukları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanmaktadır. Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Bu nedenle moleküllerin yapısının belirlenmesi ve yapı ile özellik arasındaki ilişkilerin araştırılması önemlidir.

#### 2.1.1.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir fakat de i toku enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise de i toku ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde, kinetik enerji fonksiyonelleri (H28, TF27,...), de i toku enerji fonksiyonelleri (F30, D30,...) ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP,VWN,...) gibi enerji fonksiyonelleri çok sık kullanılan fonksiyonellerdir.

Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, de i toku ve korelasyon enerjisi XC için a a ıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (36)$$

Burada  $c$ 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelilik Becke karma metodu B3LYP'dir. Bu modelde de i toku ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (37)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırasıyla 0,2, 0,7 ve 0,8'dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (38)$$

olarak elde edilir [33, 34]. Özellikle vurgulamak gerekir ki de i toku ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir.

### 2.1.1.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) Moleküler Yöntemler

Yarı-deneysel yöntemler, deneysel sonuçların yanı sıra *ab-initio* moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara ve çok sayıda yaklaşıma dayanmaktadır. Yarı-deneysel yöntemler elektron-elektron etkilemelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri

kullanılır. Bir ba ka deyi le yarı-deneysel metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönü türerek çözerler.

Etkile im integralleri için yakla ık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab-initio* yöntemlerin hesaplama süresi ile kar ıla tırlamayacak kadar azdır. *Ab-initio* hesaplama metotlarının yetersiz kaldı ı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekle tirebilmeleri açısından avantajlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilen i gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

*Ab-initio* ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır. Bir sistemin de i im (variation) yöntemi ile hesaplanması u basamakları içerir: i) Sistem için bir hamiltoniyen ( $H$ ) yazılır, ii) De i ken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu ( $\psi$ ) seçilir, iii) Enerji minimumla tırılır.

Yarı-deneysel metotlarda *ab-initio* metotlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ancak yarı-deneysel metotlar deneysel verilere veya *ab-initio* verilerine ihtiyaç duyarlar ve *Ab-initio* metotları kadar kesin sonuçlar vermezler. Yarı-deneysel metotlardan en çok kullanılanları AM1, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO vb...

### 2.1.2. Gaussian 03W Programı

Bu çalı mada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçene ine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 03W [3] paket programı kullanılmı tır.

Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 03W [3] programında en çok kullanılan teori düzeylerinin kısaltmaları öyledir: HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP (Becke tipi 3-parametrelilik Yo unluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır.)), MP2 (2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), MP4 (4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), QCISD(T) (2. derece Konfigürasyon Etkile mesi (tekli, ikili, üçlü)).

Gaussian 03W [3] programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye ba lı olan titre im frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir.

Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergâhını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreimsel iddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

### 2.1.3. GaussView 3.0

GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde de iklik yapılabilmesine ve giriş verileri oluşturularak hesaplamaların yapılmasına imkan veren, Gaussian paket programlarına dâhil edilmiş olan bir grafik arayüzüdür [4].

Bu program molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde de iklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmı bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

## 2.2. HOMO, LUMO Orbital Enerjileri

Genellikle karlılığının bağ harfleri ile temsil edilen HOMO kısaltması en yüksek dolu molekül orbital (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO kısaltması ise en düşük boş molekül orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olarak ifade edilir. Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir. Moleküler sertlik parametreleri, Parr ve Pearson [35] tarafından önerilen sonlu fark formülünden elde edilir ve sertlik parametresi  $\chi$ 'nin i lemsel tanımı kullanılarak hesaplanır [36]:



$$\eta = \frac{1}{2}(IE - EA) \quad (39)$$

Burada  $IE$  ilk iyonlaşma enerjisini ve  $EA$  elektron ilgisini gösterir. Bu durum Koopman teoremi olarak bilinir. Sertlik de eri, en yüksek dolu molekül orbital enerjileri ( HOMO) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri ( LUMO) aracılığı ile a a ıdaki yaklaşıma sayılabilir:

$$\eta \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad (40)$$

Bu yaklaşımdan  $IE = -HOMO$  ve  $EA = -LUMO$  olduğu görülür. Literatürdeki bazı çalışmalarda, sertlik parametresi 'nin yük transferi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda daha düşük  $IE$  (daha yüksek HOMO) ve daha yüksek  $EA$  (daha düşük LUMO) (yani daha küçük demektir) daha güçlü yük transferi etkileimine karşılık geldiği belirtilmektedir [37-39]. Bu parametresinin yanında orbital enerji diyagramları için çok kullanılan elektronegatiflik parametresi açık biçimde a a ıdaki gibi tanımlanmıştır [41].

$$\chi = (IE + EA)/2 \quad (41)$$

Bu durum literatürdeki birçok çalışma göz önüne alınmıştır [35, 37-41]. Çalışmanın bu kısmında,  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  moleküllerinin en yüksek dolu molekül orbital enerjileri ( HOMO) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri ( LUMO), HF ve DFT-B3LYP ve DFT-BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G+, 6-31G++ ve 6-31G++(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilmiştir.

## 2.3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

### 2.3.1. Spektroskopi Olarak Magnetik Rezonans

Magnetik Rezonans, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığında zaman, rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi ekli, durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçer.

Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkilemeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopik ile u ra anları, incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürür. Bu nedenle, magnetik rezonans, de i ik spektroskopik incelemelerin yapılabilece i yararlı bir araç olarak kabul edilmi ve geli imini bu amaç do rultusunda sürdürmü tür.

Magnetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fizi i, katıhal fizi i ve kimyasal fizik alanlarında olmu tur. Daha sonraları, dü ük sıcaklıklar fizi i, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmu tur. Nükleer Magnetik Rezonans Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldü ü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmi ve organik bile iklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok ba arılı sonuçlar vermi tir. NMR spektroskopisinin, çok karma ık bile iklerin yapısal özelliklerini incelemede gösterdi i bu ba arısı onu, daha sonraki yıllarda, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmi tir.

Böylece ba langıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylı ı sa layan, magnetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç olmu tur. Gerçekte, magnetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelli i kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece ba arılı sonuçlar vermi tir.

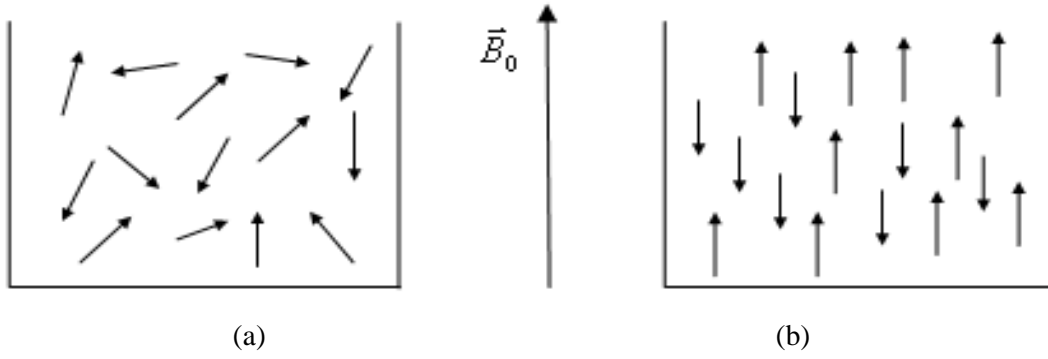
Magnetik rezonansın bir tomo rafi aracı olarak dü ünülmesi 1970'li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerine dı magnetik alana ek olarak uygulanan alan gradientlerine göre spin yo unlu unun uzaysal da ılımını resimleme i lemi NMR Görüntüleme ya da NMR Tomografi Tekni i olarak bilinmektedir. Bugün bu teknik, kliniklerde tanı ve tedavi amacıyla uygulanan bir tekniktir [42].

### 2.3.2. Nükleer Magnetik Rezonansın Temel İlkeleri

Magnetik rezonans, magnetik momentleri ve açısal momentumu olan magnetik sistemlerde bulunan bir olaydır. Magnetik rezonansın fizikle kayna masının nedenlerinden biri atomik düzeyde süreçler üzerine bilgi verme yetene idir. Ço u çekirdek spine ( $I$ ) sahiptir ve bunun sonucu olarak da açısal momentuma ( $\vec{I}$ ) ve magnetik momente ( $\vec{\mu}$ ) sahip olur.

Magnetik çekirdek denilen ve belirtilen özelliklere sahip (kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektrik yüküne sahip, kendi manyetik alanını yaratan (proton,  $^1\text{H}$  vb.)) bu çekirdeklere dışarıdan bir  $\vec{B}_0$  magnetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Magnetik bir çekirdek bir dış magnetik alana konulduğunda çubuk mıknatıs gibi davranarak alanla aynı yönlü ya da zıt yönlü olmak üzere iki yönelime sahip olur.

ekil 7, magnetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimlerini ve net çekirdek spinine sahip numunenin dış magnetik alan davranışını göstermektedir.



ekil 7. Magnetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri ve dış magnetik alandaki davranışını.

Çekirdek spin kuantum sayısı  $I$  ile gösterilmek üzere çekirdeğin açısal momentumunun maksimum gözlenebilir bileşeni

$$I_z = m_I (\max) \hbar \quad (42)$$

eklinde yazılabilir. Çekirdekler, spinlerine göre sınıflandırılabilir. Çekirdek spinleri  $I = 0$  olan, dolayısıyla açısal momentuma sahip olmayan çekirdeklere asla magnetik rezonans gözlenmez.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  izotopları buna örnek olarak verilebilir.  $I = 1/2$  spinine sahip olan çekirdekler için  $^1\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ;  $I = 1$  spinine sahip olan çekirdekler için  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ;  $I > 1$  olan çekirdeklere de  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  örnek olarak verilebilir.

Magnetik moment açısal momentumla doğrusal orantılıdır ve aralarında

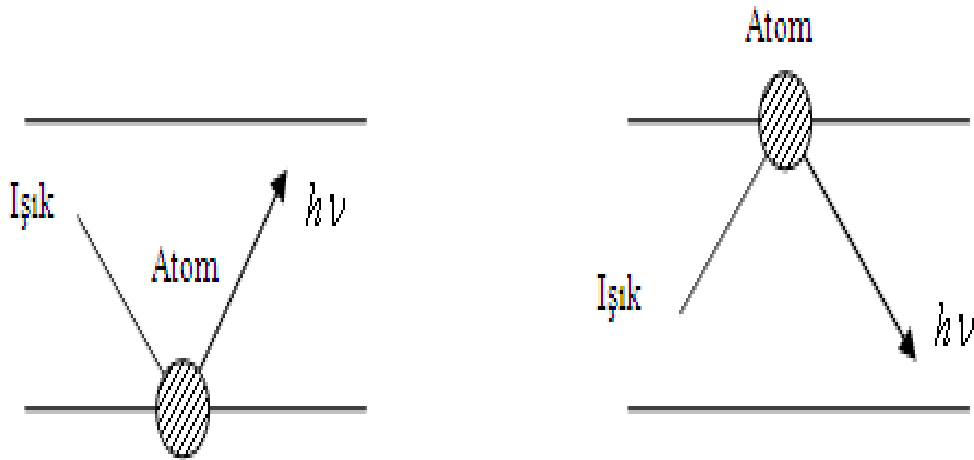
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (43)$$

eklinde bir ilişki vardır.

Burada  $\gamma$  jiromagnetik orandır ve farklı çekirdekler için farklı de erlere sahiptir (H için  $26753 \text{ s}^{-1}.\text{gauss}^{-1}$ ). Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler magnetik alana yerle tirildi inde farklı enerji seviyelerine sahip olacak ekilde yönelirler. Örne in proton, magnetik alan içinde iki izinli yönetime sahiptir. Bu enerji seviyeleri arasındaki  $\Delta E$  enerji farkı, bu farkı olu turan  $\nu$  frekanslı 1 nımın  $\Delta E = h\nu$  e itli ini sa lamasıyla olu ur. Rezonans artı olarak da bilinen bu e itlik magnetik rezonans spektroskopisinin temelini olu turur.

Rezonans kavramının kökeni klasik mekanikten gelmektedir. Basit bir örnekle öyle açıklanabilir. ki basit sarkaç dü ey olarak yan yana asıldıkları zaman birisinin hareketi öteki tarafından tekrarlanır. Yani, sarkaçlardan birisi durgun ve öteki hareketli ise hareketli tarafından durgun olana enerji aktarılır ve durgun olan da harekete koyulur. Sonra enerjisinin bir kesimini yeniden ilk sarkaca aktarır. Böylece, sönüm etkenlerinin olmadığı bir ortamda iki sarkaç arasında enerji akı ı sürer gider. Sarkaçların do al frekansları birbirine e it oldukları zaman, aralarındaki enerji alı -veri i en etkin duruma ula ır. te sarkaçların do al frekanslarının birbirine e it oldu u bu duruma rezonans denir.

Kuantum mekani inde rezonansa örnek olarak, ık ile maddenin etkile mesi verilebilir. Bu durumda atom ile elektromagnetik alan birbiri ile kenetlenen iki periyodik sistem olarak dü ünülür. Atomların do al frekansları geçi frekansları olarak bilinir ve gelen ık ın frekansı da ayarlanabilir. O halde elektromagnetik alanın frekansı, atomun do al frekansına ayarlandı ı zaman, bu kuantum mekaniksel sistem klasik mekanikteki sarkaç sistemi gibi davranır. Yani, ya elektromagnetik alandan atoma enerji aktarılır ya da ba langıçta uyarılmı durumda olan atomdan elektromagnetik alana enerji aktarılır. Bunlardan ilkinde enerji so urulması ve ikincisine de enerji salınması denir.



ekil 8. Bir atomun enerji kuantumu salması ya da so urması

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisinde  $\nu$  rezonans frekansının de eri RF (radyo frekans) bölgesine kar ılık gelmektedir.

Magnetik moment  $\vec{\mu}$  'nin uygulanan  $\vec{B}_0$  magnetik alanla etkile mesi yaygın olarak Zeeman etkile mesi olarak adlandırılmaktadır. Kuantum teorisine göre bu Zeeman etkile mesi hamiltoniyen ( $\hat{H}$ ) i lemcisi olarak kar ımıza çıkmaktadır ve

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (44)$$

eklindedir. Denklemd e  $\mu$  yerine e iti (42) ve (43) denklemleri kullanılarak yazılırsa,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (45)$$

elde edilir. Burada  $\vec{I}$ , kuantum mekaniksel bir i lemcisi olarak yorumlanmaktadır.  $\vec{I}$  'nin büyüklü ü  $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$  eklindedir.

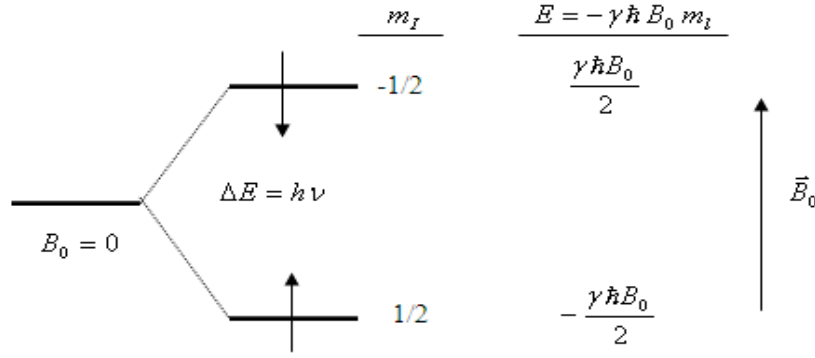
Uygulanan  $\vec{B}_0$  magnetik alanı  $z$  eksenine yönündedir ve çekirdek spininin  $z$  bile eni  $I_z = m_l \hbar$  eklinde oldu undan

$$E = -\gamma \hbar B_0 m_l \quad (46)$$

olur. Hamiltoniyene kar ılık gelen enerji özde eri bulunmu olur. Bu ba ıntı rezonans artı olan ( $E = h\nu$ ) ile birle tirilirse  $\Delta E = h\nu = \gamma B_0$  'dan

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (47)$$

elde edilir. Magnetik spin kuantum sayısı olan  $m_l, -I, -I+1, \dots, I-1, I$  de erlerini alıp toplam  $2I+1$  tanedir. O halde spin kuantum sayısı  $I$  olan çekirdek, magnetik alan içinde  $2I+1$  tane enerji seviyesine ayrılır.



ekil 9. Hidrojen çekirde inin (protonun) magnetik alandaki enerji seviyeleri

NMR’da etkile me hamiltoniyeni, sıvı ve katı maddeler için birçok terimden oluşur. Hareketli sıvılarda bu hamiltoniyen iki terimden ibarettir.

$$H = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (48)$$

Burada birinci terim kimyasal kayma, ikinci terimde spin-spin çiftlenim hamiltoniyenleridir. Zayıf çiftlenimli spin sistemleri için hamiltoniyen,

$$H = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} I_z S_z \quad (49)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada  $\Omega_I$ ,  $I$  spini için Larmor frekansdır [42, 43].

### 2.3.2.1. Boltzmann Da ılımı

Bir numune magnetik alan içine yerleştirildiğinde çekirdek nüfuslarının enerji seviyelerine göre dağılımı Boltzmann e itli i ile öngörülmü tür. Basitlik açısından  $I = 1/2$  olan çekirde i göz önüne alarak;  $m = +1/2$ ’ye karşılık gelen enerji seviyesi ( $\alpha$ ),  $m = -1/2$ ’ye karşılık gelen enerji seviyesi ise ( $\beta$ ) olarak kabul edilirse söz konusu sistem için Boltzmann e itli i

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \quad (50)$$

eklinindedir. Burada  $n_\alpha$  ve  $n_\beta$   $\alpha$  ve  $\beta$  enerji seviyelerindeki çekirdek sayısı,  $T$  sıcaklık,  $k$  ise ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) Boltzmann sabitidir. (42), (43) ve (46) e itlikleri kullanılarak (47) e itli inden

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\gamma \hbar B_0 / kT} = e^{-2\mu B_0 / kT} \quad (51)$$

bulunur. NMR için en geni magnetik alan aralıkları elveri li olsa bile enerji seviyeleri sadece milikaloriler mertebesinde ayrılmaktadır.

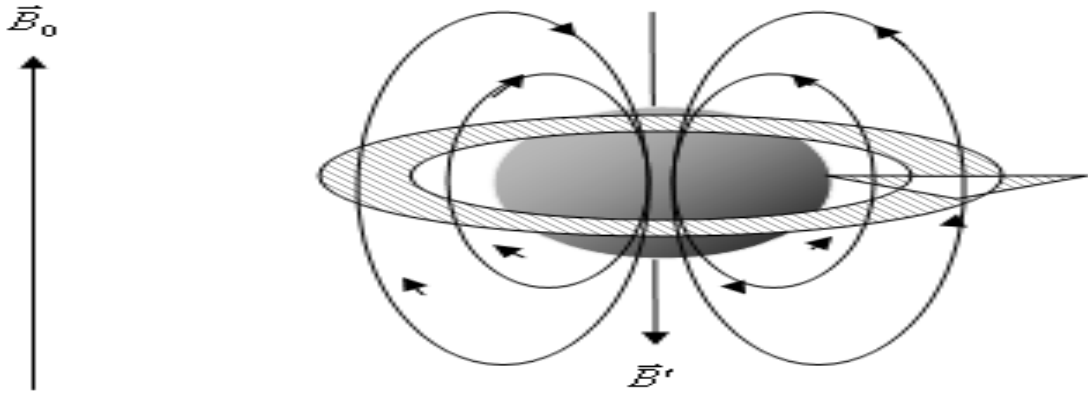
Bu nedenle üstel ifade son derece dü ük sıcaklıklar haricinde çok dü ük de erler almaktadır. Böylece yüksek sıcaklık yakla ıklı ı olarak  $e^{-x} \approx 1 - x$  alınırsa Boltzmann da ılımı

$$\frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha} = \frac{2\mu B_0}{kT} \quad (52)$$

eklinde olur. Son belirtilen durum için termal dengede alçak seviye enerjili çekirdeklerin sayısı sadece az bir miktar yukarı seviyedekilerden fazladır. Örne in oda sıcaklı ında 1,47 Teslalık magnetik alandaki protonun  $\Delta E$  de eri  $0,021 \text{ J.mol}^{-1}$ 'dir ve alçak seviye enerjili çekirdek sayısının yukarı seviyedekilerin sayısını bir miktar a ması geçi halini belirler [44].

### 2.3.2.2. Kimyasal Kayma

Yalıtılmı çekirdekler için denklem (47)'e göre rezonans frekansı  $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$  eklinindedir. Ancak çekirdekler yalıtılamayaca ından rezonans frekansında bir kayma meydana gelecektir. Bu kayma NMR spektroskopisinde "kimyasal kayma" olarak isimlendirilir. Kimyasal kayma elektronlarca olu turulan magnetik perdelemeden do ar. Bir sistem üzerine uygulanan  $\vec{B}_0$  dı magnetik alanı, küresel yapıdaki elektron da ılımında kutuplanma olu turur. Bu da molekül içinde bir akım do masına ve Lenz kanunu gere i ekil 10'daki gibi  $\vec{B}_0$ 'ın do rultusuna zıt küçük bir  $\vec{B}'$  magnetik alan olu masına neden olur.



ekil 10. Uygulanan  $\vec{B}_0$  magnetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde olu an  $\vec{B}'$  alanı

Böylece çekirde in görece i magnetik alanın büyüklü ü  $\vec{B}_{çek} = \vec{B}_0 - \vec{B}'$  ekinde olacaktır. Bu e itlik;

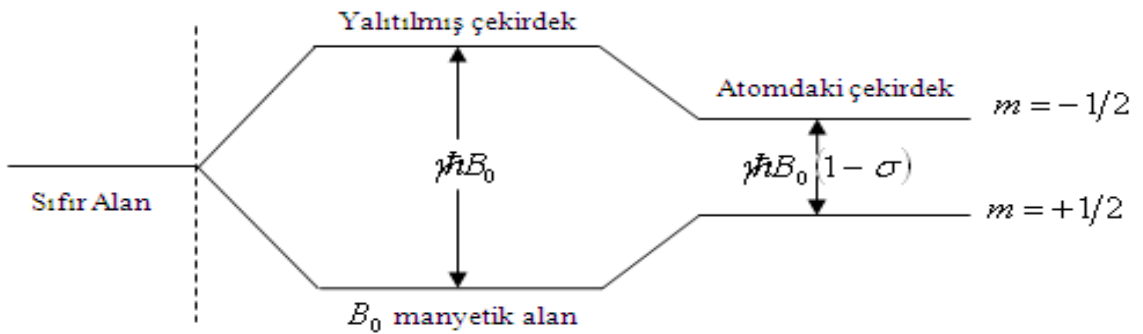
$$\vec{B}_{çek} = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = \vec{B}_0 (1 - \sigma) \quad (53)$$

biçiminde verilebilir. Burada  $\sigma$ ,  $\vec{B}'$  ve  $\vec{B}_0$  arasındaki orantı sabitidir ve perdeleme sabiti olarak isimlendirilir. Bu sonuca göre (29)'daki rezonans artı;

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (54)$$

eklinde yazılır.

Bu sonuca göre ekil 11'den anlaşılabilece i gibi atomdaki çekirde in rezonans frekansı saf çekirde inkinden farklıdır.



ekil 11. Uygulanan  $\vec{B}_0$  magnetik alan sonucu 1/2 spinli bir çekirde in yalıtılmı ve yalıtılmamı durumlardaki enerji seviyeleri



$\sigma$  perdeleme sabiti kimyasal kaymanın elverişli olmayan bir ölçüsüdür. Bu yüzden kimyasal kaymayı ilgili çekirdeğin ( $\nu$ ) ile seçilecek bir referans çekirdek ( $\nu_{ref}$ ) arasındaki rezonans frekansının farkı olarak ifade etmek daha uygundur. Bu fark NMR cihazının alan şiddeti ile orantılı olarak değişecektir. Bu fark cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünür ve  $10^6$  ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen, sabit kimyasal kayma bağıntısı elde edilir. Böylece kimyasal kayma  $\nu_{cihaz}$ , cihazın çalıştığı frekans olmak üzere

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{cihaz}} \cdot 10^6 \quad (55)$$

olarak yazılmaktadır. Bir magnetik alan diamagnetik ve paramagnetik akımlar olmak üzere molekülde iki çeşit elektrik akımına neden olabilir. Diamagnetik bir maddede bir dış alan tarafından meydana gelen mıknatıslanma bu alana zıt yönde olur. Paramagnetik maddede ise meydana gelen mıknatıslanma kendini oluşturan alan ile aynı yöndedir. Diamagnetik ve paramagnetik akımlar zıt doğrultuludurlar ve sırayla perdeleme yapar, perdelemenin kalkmasını sağlarlar. Bu sebepten perdeleme sabiti diamagnetik ve paramagnetik katkıların toplamı şeklinde

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (56)$$

verilebilir.

Burada  $\sigma_d$  pozitif,  $\sigma_p$  negatiftir. Çekirdek perdelemesine bu terimlerden katkı gelir:

$\sigma =$  Yerel diamagnetik + yerel paramagnetik + uzak akımlardan kaynaklı + diğer kaynaklar

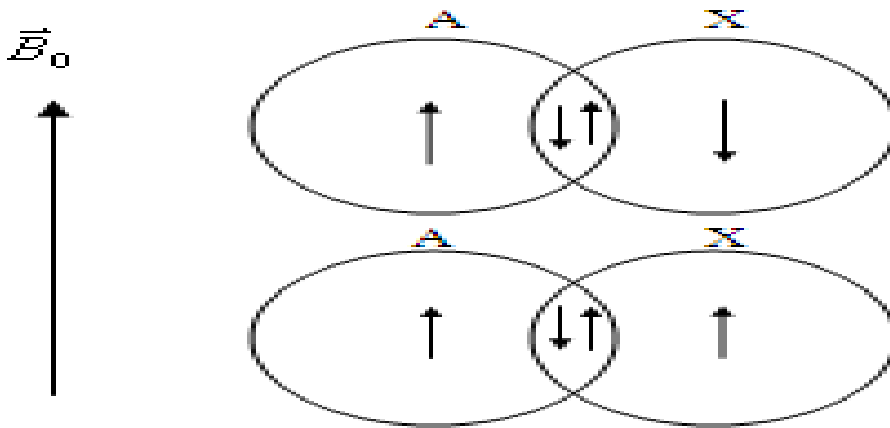
Buradaki ilk iki terim, çekirdeğe çok yakın elektronlardan kaynaklanır. Üçüncü terim diğer komşu çekirdeklerin etrafında dönen elektronlardan kaynaklanır. Son terim ise elektrik alan kaymaları, hidrojen bağı, çözelti kaymaları, çiftlenmemiş elektronlar gibi etkilerden kaynaklanır.

Kimyasal kayma yerel diamagnetik akımlardan gelen katkılar ve çekirdek etrafındaki elektron yoğunluuna bağlıdır. Elektron yoğunluğu ne kadar yüksek katkılı olursa perdeleme de o kadar etkili olur [45].

### 2.3.2.3. Spin-Spin Çiftlenimi

NMR spektroskopisinde kimyasal kaymanın yanı sıra incelenen moleküldeki magnetik çekirdekler arasındaki etkilemelerden kaynaklanan etkilerde belirleyici rol oynamaktadır. Uygulanan dış magnetik alan  $B_0$ 'dan bağımsız olan çekirdekler arasındaki bu magnetik etkilemeler, skaler çiftlenim,  $J$  çiftlenimi yada spin-spin çiftlenimi olarak bilinmektedir.

Herhangi iki çekirdek arasındaki etkileme şiddeti çiftlenim sabiti  $J$  ile tanımlanır.  $J$  daima frekans birimlerinde verilir. Genelde spin çiftlenim bilgisi uzaydan değil elektronlarla kimyasal bağlar üzerinden aktarılır. Örnek olarak  $I = 1/2$  çekirdek spinine sahip A ve X gibi kimyasal bağ ile bağlı iki çekirdek göz önüne alınabilir. Şekil 9'daki gibi A çekirdeğinin spin durumunun dış magnetik alana paralel, X çekirdeğinin ise paralel veya anti-paralel durumda olduğunu düşünülür. A ve X arasındaki bağın elektron çifti göz önüne alındığında Pauli dışarlama ilkesi gereği elektronların spin durumları birbirleriyle anti-paralel olmalıdır. Elektronlar konumu sabit tanecikler olmasa da yüksek olasılıkla bir elektronun A, diğer elektronun ise X çekirdeği civarında olduğunu kabul edilebilir.



AX molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalın oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir.

Şekil 12. Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden matematik gösterimi

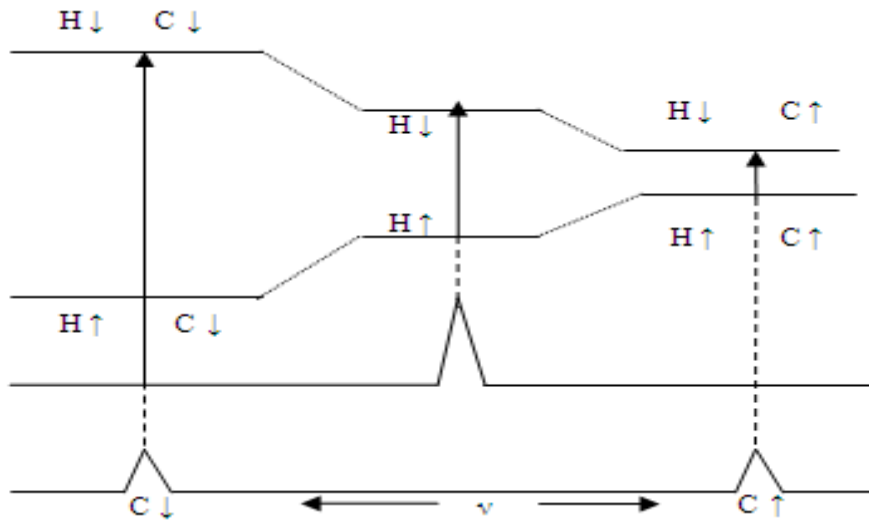
A ve X çekirdek spinlerinin anti paralel olduğu bir molekülde A çekirdeği ve yanındaki elektronun ve X çekirdeği ve onun yanındaki elektronun kararlı etkileşimi söz konusudur.

Bu da A ve X çekirdeklerinden oluşmuş sistemin enerjisinin çiftlenmiş elektronlarca düzeltilmiş anlamına gelmektedir. A ve X çekirdek spinlerinin paralel olduğu durumda ise A çekirdeği ve yanındaki elektron enerjisi bakımından kararlı, diğer elektron ve çekirdek daha kararsızdır ve sistemin enerjisi etkileşim olmadığı duruma göre daha fazladır.

A çekirdeği rezonansa geldiğinde spin yönelimini  $\vec{B}_0$ 'a göre tersine çevirir ve geçişi enerjisi X çekirdeğinin ilk yönelimine bağlı olduğundan iki spektral çizgi doğar. Bunlar arasındaki frekans farkı A ve X arasındaki etkileşimle orantılıdır. Çiftlenmiş etkileşim enerjisi küçüktür ve iki çizgi birbirine yakındır. Bu da moleküllerin NMR spektrumlarının ikililerden veya daha fazla çekirdek sistemleri için çoklu yarılmalardan oluştuğu sonucunu vermektedir.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molekülünde spin-spin çiftlenimi NMR çizgilerinin yarılmasına neden olmaktadır. Bu çizgilerin şiddetleri ve alanları farklıdır. Örneğin etanolde  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  çevresinden dolayı 4'e,  $\text{CH}_3$ 'de  $\text{CH}_2$  çevresinden dolayı 3'e yarılr. Bu yarıma sayısı komşu çekirdek sayısı ve çekirdeğin spin kuantum sayısı ile bulunur ve  $2nI+1$  denir. Burada  $n$ , aynı kimyasal çevreye sahip etkileşen çekirdek sayısı ve  $I$  ise etkileşen çekirdeğin spin kuantum sayısıdır.

$\text{CH}_2$ 'nin 4'e yarılan spektrumunun şiddet oranı 1:3:3:1,  $\text{CH}_3$ 'ün 3'e yarılan spektrumunun şiddet oranı ise 1:2:1 şeklindedir. Bunun daha iyi anlaşılabilmesi için içinde  $^{13}\text{C}$  bulunan format iyonu ( $\text{HCO}_2^-$ )'ye bakılabilir.



ekil 13.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  skaler çiftleniminin  $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ 'nin enerji seviyeleri üzerindeki etkisi

Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. Kili yarılması  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  spin çiftlenim bilgisini verir.

$\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$  biri  $^1\text{H}$  ve di eri  $^{13}\text{C}$  olmak üzere iki tane manyetik çekirdek vardır ve bunların her birinin spini  $1/2$  dir. Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. Dublet yarılması  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  spin-spin çiftlenim iddetini verir ve hem proton hem de karbon NMR spektrumunda aynıdır.  $^1\text{H}$  ikiye yarılr; ekil 13'de görüldü ü gibi  $^{13}\text{C}$  çekirde i  $m = +1/2$  (C ) durumunda olursa  $^1\text{H}$ 'in konumundaki manyetik alan dı alan ile zit yönlüdür ve  $^1\text{H}$  rezonansını daha dü ük bir frekansa kaydırır,  $m = -1/2$  (C ) durumunda ise yerel alan protondaki alanla aynı yönlüdür ve rezonansı daha yüksek bir frekansa kayar. Kısaca bir C karbonu protonu perdeler ve C karbonu perdelemeyi kaldırır. Böylece  $^1\text{H}$  ikilisinin iki bile eni iki çe it  $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$  molekülüne kar ılık gelir. C ve C karbon çekirde inin iki yönelimi arasındaki enerji farkı  $kT$  sıcaklık enerjisine kar ın küçük oldu undan iki çe it  $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$  özde tir ve  $^1\text{H}$  ikilisinin iki bile eni aynı iddetlidir. Spin-spin çiftlenimleri kuvvetli çiftlenim ve zayıf çiftlenim olmak üzere iki ekilde incelenebilir. Kuvvetli çiftlenimde spin-spin çiftlenim hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J \vec{I}_A \cdot \vec{I}_X \quad (57)$$

eklindedir.

A çekirde i ile X çekirde inin kimyasal kayma farkı spin-spin çiftlenimiyle kar ıla tırıldı nda çok küçükse zayıf çiftlenim söz konusudur. Zayıf çiftlenimler çekirde in z bile enleri arasında olu ur.

Bu durumda da spin-spin çiftlenim Hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J I_z(A) I_z(X) \quad (58)$$

eklindedir. Öte yandan

$$E = h J_{AX} m_A m_X \quad (59)$$

eklindedir ve denklemdeki  $m_A$  ve  $m_X$  iki çekirde in manyetik kuantum sayıları,  $J_{AX}$  ise spin-spin çiftlenim sabitidir.

Eğer anti-paralel çekirdek spinlerinin enerjileri baskın ise  $J_{AX} > 0$ , paralel spinlerin enerjileri baskın ise  $J_{AX} < 0$ 'dır. NMR için seçim artı  $\Delta m = \pm 1$  eklindedir ve bu denklem (59) ile birleştirilirse AX etkileşiminde, A spininin NMR frekansı  $-J_{AX}m_X$  kadar yer değiştirir. Denklem (54) dikkate alınarak A spinini için rezonans artı

$$\nu_A = \frac{\gamma_A B_0 (1 - \sigma_A)}{2\pi} - \sum_{X=A} J_{AX} m_X \quad (60)$$

olur. Burada A ile etkileşen tüm X spinleri üzerinden toplam alınır [46-48].

#### 2.4. NMR Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bir molekülün manyetik özellikleri arasında, molekülün NMR spektrumunu karakterize eden parametreler özellikle fizik ve kimya alanında çalışmalar için ilgi çekicidir. NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. Çok çeşitli çekirdeklerin çalışılmasında kullanılabilir:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ . NMR kimyasal kaymalar ve aynı zamanda dolaylı spin-spin çiftlenim sabitlerinin kuantum kimyasal hesaplamaları çok önemlidir. Çünkü deneysel NMR spektrumunun interpretasyonu açık değildir.

Absorpsiyon yerinin referans protonundan uzaklığına kimyasal kayma denir. Kimyasal kayma etkisi çok küçüktür. Birimi yoktur ve ppm (parts per million) ile ifade edilir. Kimyasal kayma değeri bir referansa göre bildirilir. En çok kullanılan referans tetrametilsilan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) (TMS)'dir. Spektrumdaki diğer protonların kaymaları buna göre değerlendirilir. TMS'nin avantajları şunlardır:

- i) Kimyasal olarak inerttir, madde ile reaksiyona girmez.
- ii) Magnetik olarak izotropiktir (Bütün protonların gölgelemesine itir.).
- iii) Organik çözücülerde çözünür ve uçucudur.
- iv) Tek ve keskin bir absorpsiyon piki verir.
- v) Bütün organik protonlardan daha yüksek sahada absorpsiyon yapar (daha fazla gölgelemeye). (Silisyum karbondan daha az elektronegatifdir.)

Bu çalışmada  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}$  ve  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{S}$  moleküllerinin NMR değerlerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmıştır.

### 2.4.1. GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) Yöntemi

GIAO yaklaşımı [49-52], atomik orbitaller  $|\chi_\mu\rangle$  için yerel ayar orijinlerinin seçimini içerir. Özellikle bunun anlamı atomik orbitallerde merkezlenmiş karılıklı olan çekirdeklerde “doğal” ayar orijini olarak seçilir. Manyetik özelliklerin hesaplanması, genellikle alan-bağımsız  $|\chi_\mu(0)\rangle$  fonksiyonlar yerine pertürbasyon-bağımlı temel fonksiyonlarda

$$\chi_\mu(\vec{B}) = \exp\left[-\frac{i}{2c}(\vec{B} \times \vec{R}_\mu) \cdot \vec{r}\right] \chi_\mu(\vec{0}) \quad (61)$$

ile gerçekleştirilir. Burada  $\vec{R}_\mu$ ,  $\chi_\mu$  temel fonksiyonunun durum vektörüdür ve  $\chi_\mu(\vec{0})$ 'da alan bağımsız temel fonksiyonları ifade eder.

Ekşitlik (61)'nin alan-bağımlı temel fonksiyonları literatürde ayar-içeren atomik orbitaller (Gauge Including Atomic Orbital) (GIAO'lar orijinal olarak ayar-değişmezli veya ayar-bağımsız atomik orbitaller diye biraz yanıltıcı olarak isimlendirildi. Bouman ve Hansen [53] tarafından önerilen isim, ayar-içeren atomik orbitaller 90'lı yılların başlarından beri standart olmuştur) veya London orbitalleri olarak tanımlanır.

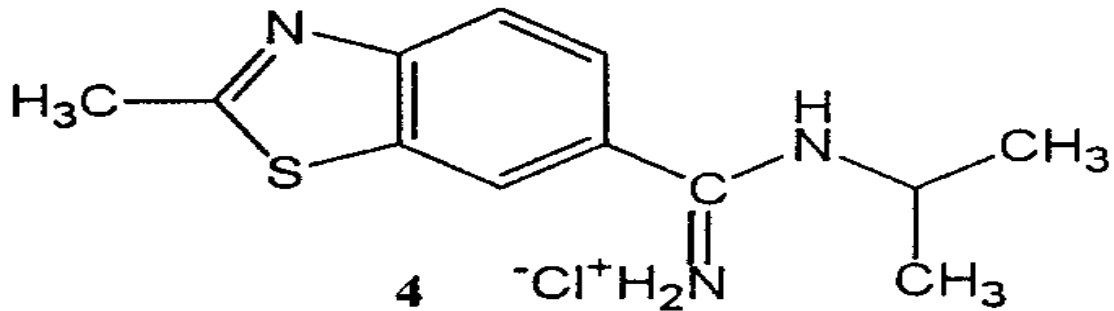
### 3. BULGULAR VE TARTI MA

#### 3.1. 2-Amino-6-(N-izopropil) Amidin-2 Metil-benzotiyazol Hidroklorik (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS) Molekülü

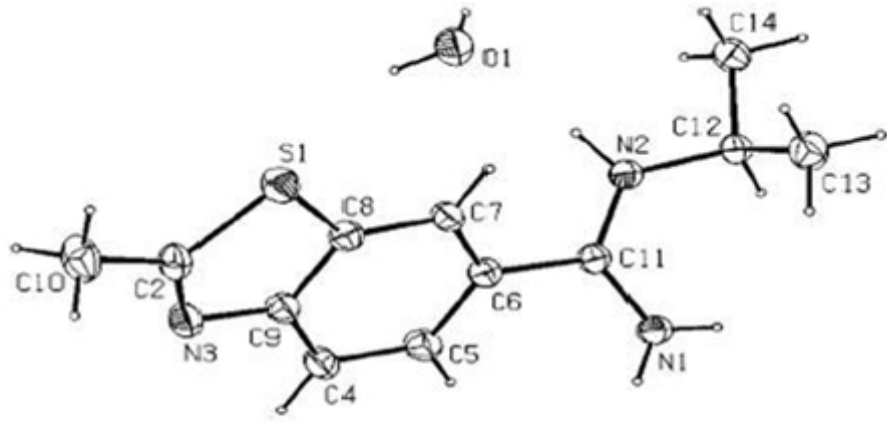
##### 3.1.1. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS Molekülünün En Uygun Geometrileri

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS molekülünün molekül yapısı taban halde HF ve DFT/B3LYP ve DFT/BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak optimize edildi. Molekülün atomlarını tanımlayan ba uzunlukları ve ba açıları temel halde elde edildi. Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan ba moleküllerden etkilenebilir. . Örne in aseton molekülünün ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=O) gaz halindeki titre im frekansı 1738 cm<sup>-1</sup>, sıvı haldeki aynı titre imin frekansı 1715 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmi tir. Bu çalı mada elde edilen tüm sonuçlar gaz fazında hesaplandı ndan deneysel sonuçların teorik sonuçlara uyması için setler sırayla HF metodunda 0,89, B3LYP metodunda 0,96 ve BLYP metodunda ise 0,94 uyum faktörleri ile çarpıldı.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS molekülünün ematik gösterimi ekil 14'de deneysel ve teorik geometrik yapısı ekil 15'te gösterilmi tir. Ba uzunluklarının deneysel ve hesaplanmı teorik verileri tablo 5'te, ba açılarının verileri ise tablo 6'da verilmi tir.

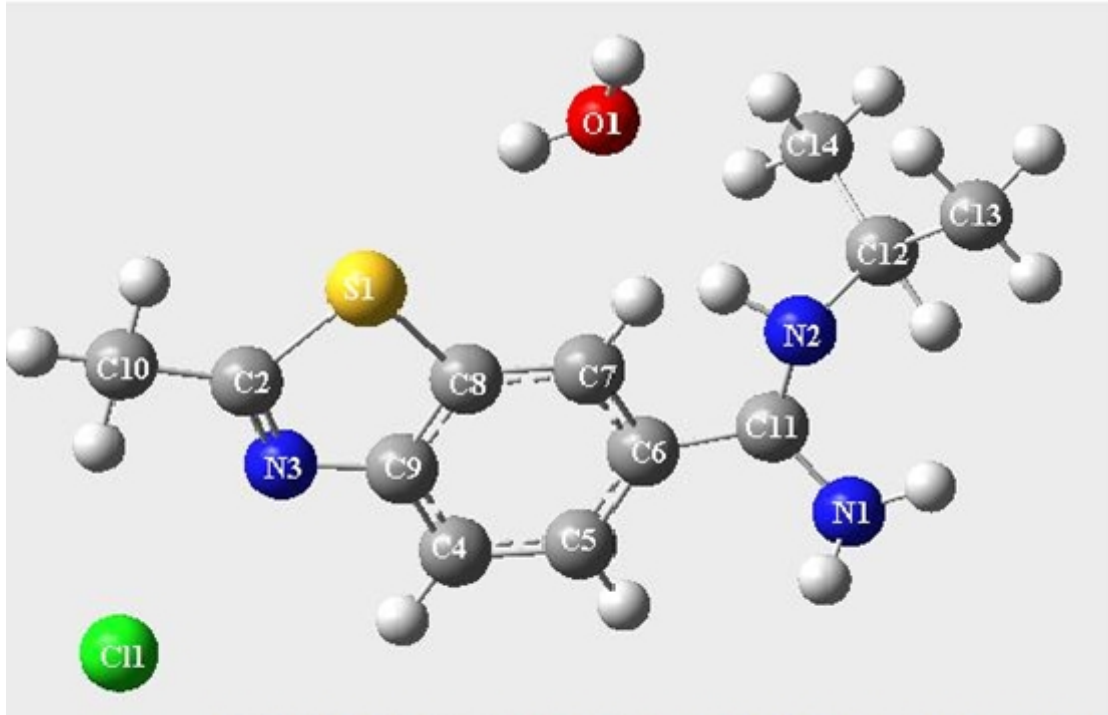


ekil 14. 2-Amino-6-(N-izopropil) Amidin-2 Metil-benzotiyazol hidroklorik (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS) molekülünün ematik gösterimi



Cl 1

Deneysel geometrik yapısı



HF-6-31 G++(d,p) Teorik Geometrik yapısı

ekil 15.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün deneyel ve teorik geometrik yapısı



Tablo 5. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülünün ba uzunluklarının deneysel ve HF, B3LYP, BLYP metotları ile hesaplanan de erler ile kar ıla tırılması

Uygulanan Metotlar		HF				B3LYP				BLYP			
Ba uzunlukları ( )	Deneysel [54]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)
S1-C2	1,745	1,833	1,832	1,832	1,761	1,857	1,864	1,863	1,776	1,745	1,880	1,870	1,876
S1-C8	1,731	1,807	1,804	1,804	1,745	1,812	1,812	1,812	1,749	1,731	1,845	1,840	1,840
N3-C2	1,299	1,271	1,272	1,272	1,270	1,300	1,296	1,296	1,299	1,299	1,303	1,302	1,304
N3-C9	1,394	1,398	1,399	1,398	1,385	1,399	1,402	1,402	1,384	1,394	1,404	1,402	1,403
C2-C10	1,498	1,484	1,486	1,487	1,497	1,489	1,489	1,489	1,496	1,498	1,495	1,496	1,496
C4-C9	1,391	1,387	1,388	1,388	1,393	1,403	1,402	1,402	1,403	1,391	1,408	1,409	1,409
C4-C5	1,381	1,380	1,381	1,380	1,377	1,390	1,392	1,392	1,386	1,381	1,402	1,404	1,404
C5-C6	1,405	1,400	1,400	1,400	1,402	1,417	1,414	1,414	1,416	1,405	1,427	1,428	1,427
C6-C7	1,392	1,390	1,390	1,390	1,386	1,406	1,404	1,404	1,401	1,392	1,412	1,418	1,418
C7-C8	1,395	1,377	1,380	1,380	1,385	1,391	1,392	1,392	1,393	1,395	1,398	1,400	1,400
C8-C9	1,407	1,393	1,393	1,393	1,395	1,416	1,417	1,416	1,417	1,407	1,420	1,421	1,419
C6-C11	1,485	1,481	1,481	1,481	1,484	1,480	1,480	1,480	1,478	1,485	1,505	1,505	1,503
N1-C11	1,318	1,327	1,328	1,329	1,328	1,355	1,344	1,344	1,353	1,318	1,360	1,362	1,361
N2-C11	1,316	1,306	1,307	1,307	1,300	1,316	1,326	1,326	1,309	1,316	1,315	1,317	1,316
N2-C12	1,475	1,477	1,477	1,477	1,473	1,492	1,491	1,490	1,476	1,475	1,498	1,502	1,498
C12-C13	1,516	1,530	1,530	1,530	1,527	1,535	1,539	1,536	1,536	1,516	1,538	1,537	1,545
C12-C14	1,515	1,528	1,528	1,529	1,527	1,540	1,533	1,533	1,533	1,515	1,540	1,539	1,540

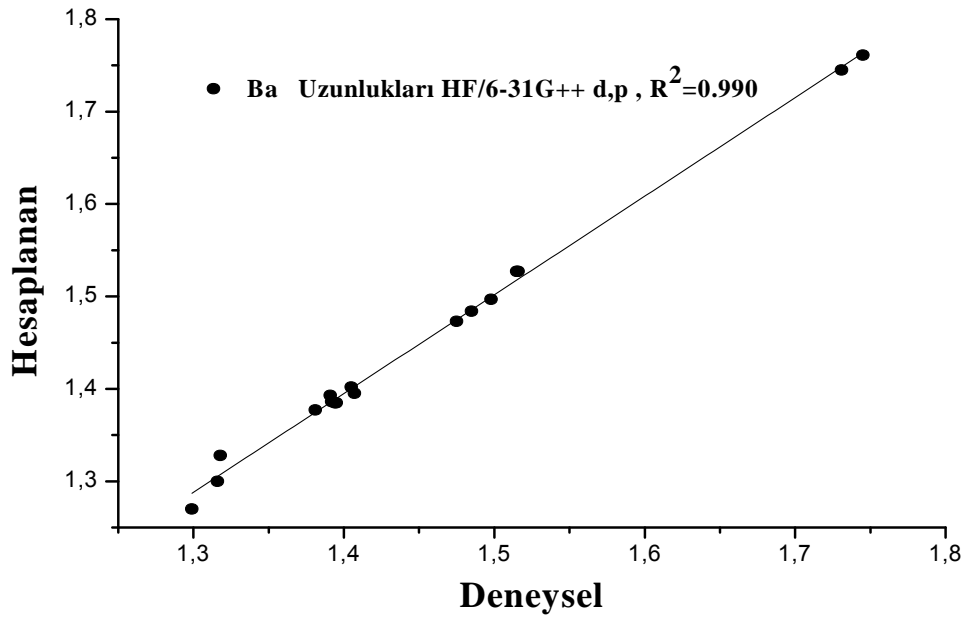
[54] M.M. Canto-Cavalheiro, A. Echevarria, M.A.S. de Souza, L. Cysne-Finkelstein, M.A.D. Torres and L.L. Leon, Effect on amidine derivatives on leishmania amazonensis axenic amastigotes. *Arzneimittel-*

*Forschung* 50 (2000), pp. 925

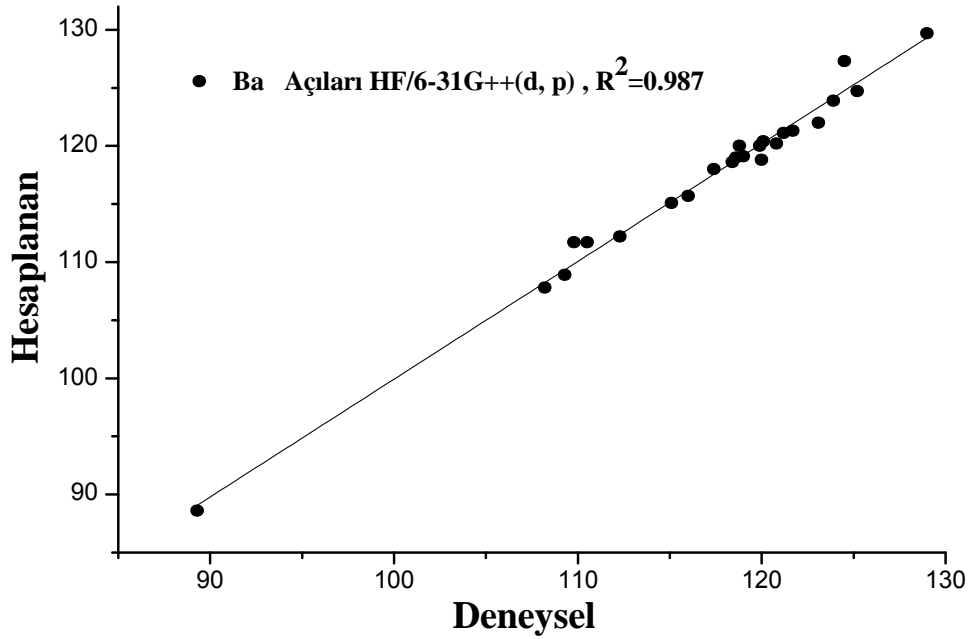
Tablo 6. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülünün ba açılarının (A°)deneysel ve HF, B3LYP,BLYP metotları ile hesaplanan de erler ile kar ıla tırılması

Uygulanan Metotlar		HF				B3LYP				BLYP			
Ba açları	Deneysel [55]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>-</sup>	6-31G <sup>-++(d-p)</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>-++(d-p)</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>-++(d-p)</sup>
C10-C2-N3	123,9 [54]	125,2	125,4	125,3	123,9	125,2	126,0	126,0	123,9	123,	126,2	126,4	126,2
C10-C2-S1	120,1 [54]	120,5	120,3	120,4	120,4	119,9	119,7	119,7	120,4	120,	121,5	121,4	121,3
C2-S1-C8	89,3	87,1	87,2	87,2	88,6	86,8	87,0	86,9	88,6	89,3	87,4	87,5	87,5
C2-N3-C9	110,5	113,9	113,8	113,9	111,7	112,8	113,5	113,5	111,2	110,	113,5	113,4	113,4
N3-C2-S1	116,0	114,3	114,2	114,3	115,7	114,8	114,2	114,2	115,6	116,	112,7	112,2	112,2
N3-C9-C8	115,1	115,2	115,5	115,2	115,1	115,7	115,4	115,4	115,4	115,	113,9	113,9	113,8
N3-C9-C4	125,2	124,5	124,5	124,5	124,7	124,7	124,5	124,6	125,0	125,	125,9	126,0	125,8
C4-C9-C8	119,9	120,3	120,3	120,4	120,0	119,7	120,0	120,0	119,4	119,	120,1	120,0	120,1
C9-C8-S1	109,3	109,5	109,5	109,5	108,9	109,8	109,9	109,9	109,1	109,	109,9	109,9	110,0
C9-C4-C5	119,0	119,1	119,0	119,0	119,1	119,0	119,2	119,2	118,9	119,	118,3	118,4	118,4
C4-C5-C6	120,8	120,2	120,2	120,2	120,2	120,6	120,3	120,3	120,9	120,	121,7	121,6	121,5
C5-C6-C7	121,2	121,0	120,9	120,9	121,1	121,1	121,0	121,1	121,0	121,	119,9	119,8	119,9
C6-C7-C8	117,4	118,1	118,1	118,2	118,0	117,4	118,0	118,1	117,5	117,	118,1	118,2	118,1
C7-C8-C9	121,7	121,3	121,2	121,2	121,3	122,2	121,3	121,3	122,1	121,	121,9	121,9	121,6
C7-C8-S1	129,0	129,1	129,3	129,3	129,7	127,9	128,7	128,8	128,7	129,	128,1	128,1	128,4
C7-C6-C11	120,0	118,7	118,8	118,8	118,8	119,1	119,7	119,7	119,5	120,	119,7	119,9	119,1
C5-C6-C11	118,8	120,2	120,2	120,2	120,0	119,7	119,2	119,2	119,4	118,	120,1	120,2	120,1
C6-C11-N1	118,4	118,0	118,1	118,0	118,6	117,0	118,3	118,3	117,0	118,	115,2	114,8	115,2
C6-C11-N2	118,6	119,5	119,7	119,7	119,0	120,8	119,6	119,6	120,8	118,	119,2	119,2	119,0
N1-C11-N2	123,1	122,2	122,0	122,1	122,0	122,0	122,0	122,0	122,1	123,	125,2	125,1	125,1
C11-N2-C12	124,5	126,7	126,6	126,6	127,3	125,3	124,6	124,6	126,0	124,	121,8	122,0	121,9
N2-C12-C13	109,8	111,7	111,9	111,9	111,7	109,5	110,6	110,6	109,9	109,	109,5	109,7	109,9
N2-C12-C14	108,2	107,6	107,7	107,7	107,8	108,5	108,5	108,4	108,9	108,	108,2	108,7	108,4
C13-C12-C14	112,3	112,0	111,9	112,0	112,2	112,5	112,0	111,9	112,3	112,	111,5	111,6	111,8

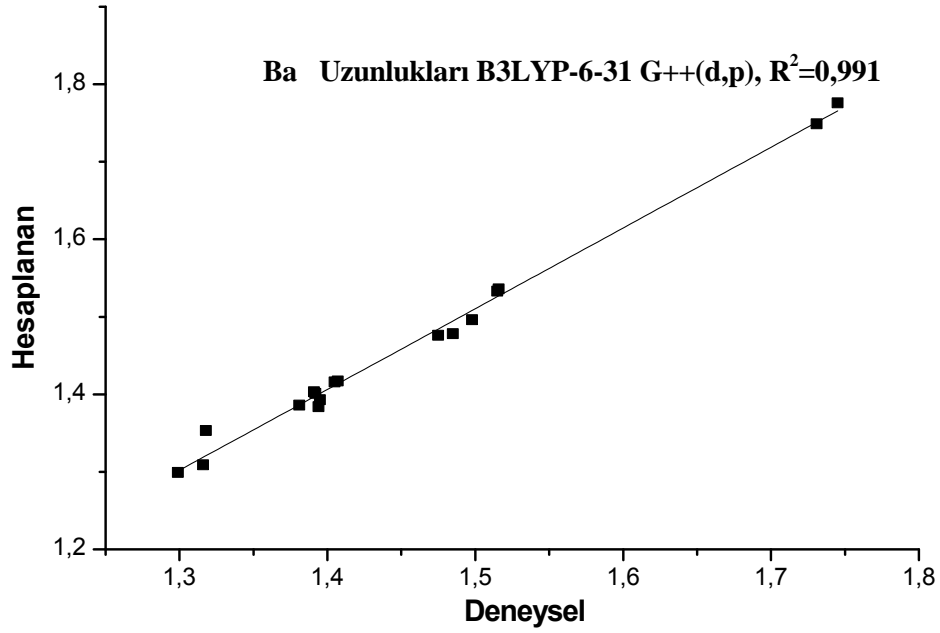
[55] M.A.H. de Zwart, H. van der Goot and H. Timmerman, Synthesis and copper-dependent antimycoplasmal activity of 1-amino-3-(2-pyridyl)isoquinoline derivatives. 2. Amidines. *J. Med. Chem.* 32 (1989), pp.



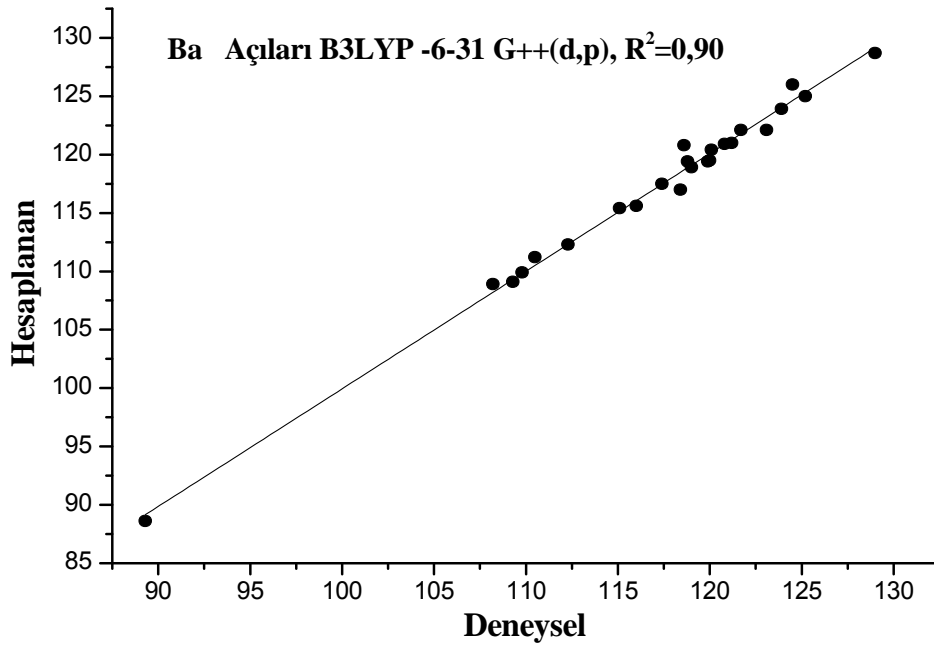
ekil 16.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi



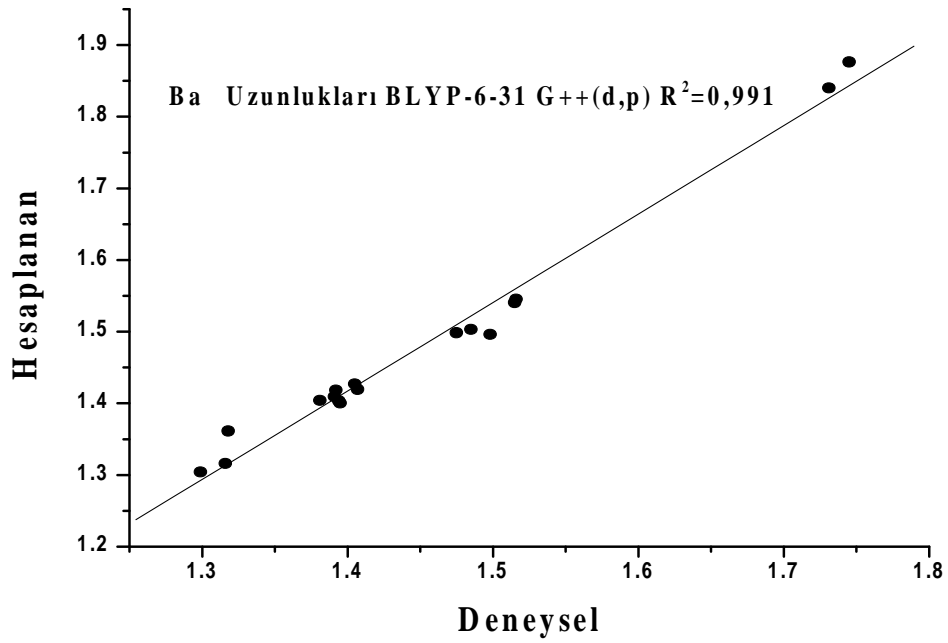
ekil 17.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi



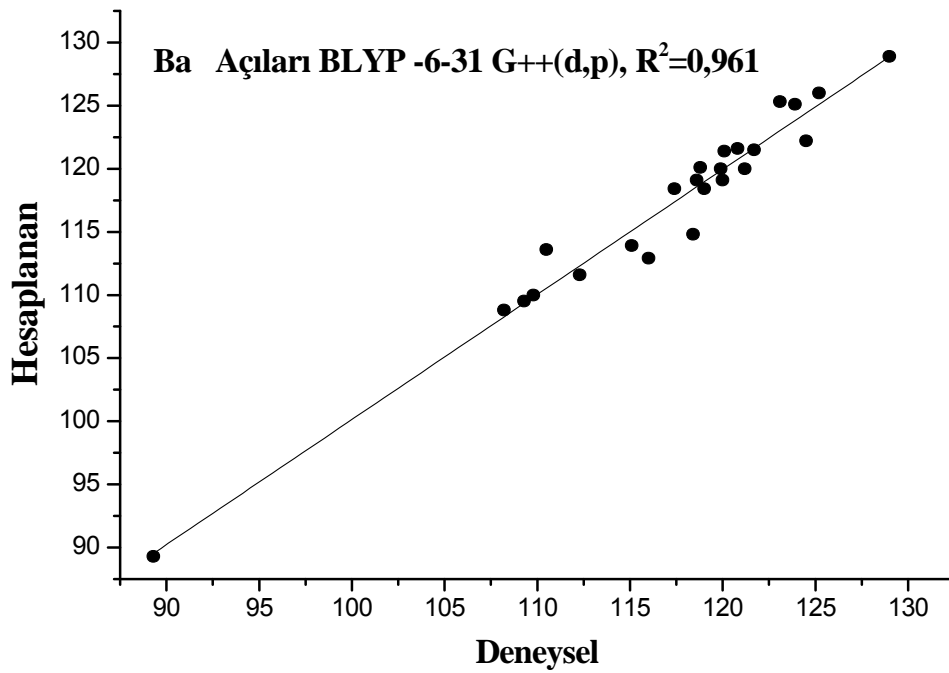
ekil 18.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi



ekil 19.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi



ekil 20. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun BLYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi



ekil 21. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun BLYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için deneysel verilere bakıldığında ba uzunluklarının bazıları literatürde S1-C2 için 1,745 Å, S1-C8 için 1,731 Å, N1-C11 için 1,318 Å, N2-C11 için 1,316 Å, N2-C12 için ise 1,475 Å olarak verildi [9].  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için deneysel verilere en yakın teorik ba uzunlukları verilerine DFT/B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmıştır.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için DFT/B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde teorik olarak ba uzunlukları sırasıyla S1-C2 için 1,776 Å, S1-C8 için 1,749 Å, N1-C11 için 1,353 Å, N2-C11 için 1,309 Å, N2-C12 için ise 1,476 Å olarak elde edildi.

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için ba açılarının bazıları literatürde C8-S1-C2 için 89,3°, N1-C11-N2 için 123,1°, C11-N2-C12 için ise 124,5° olarak verildi [9].  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için deneysel verilere en yakın teorik ba açıları verilerine HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmıştır.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde teorik ba açıları sırasıyla C8-S1-C2 için 88,6°, N1-C11-N2 için 122,0°, C11-N2-C12 için ise 127,3° olarak elde edildi.

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için HF, DFT/B3YLP ve DFT/BYLP metotları kullanılarak hidrojen ba larına bakıldı.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için literatürde N2-H-O ba ının ba uzunluğu 2,887 Å, ba açısı ise 159,9°, O-H-Cl ba ının ba uzunluğu 3,213 Å, ba açısı ise 167,6° olarak verildi [9]. Yapılan çalışmada  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için sadece HF metodunda N2-H-O hidrojen ba ının ba uzunluğu 2,84 Å, ba açısı ise 160,10°, O-H-Cl hidrojen ba ının ba uzunluğu 3,22 Å, ba açısı ise 162,26° olarak elde edildi.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için HF metodu ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilen tüm setlerdeki teorik geometrik veriler mevcut deneysel verilerle iyi uyum içindedir. B3YLP ve BYLP metotlarında ise bazı setler deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesine rağmen, bazı setlerde bu uyum daha azdır. Bundan dolayı literatürde verilen N2-H-O ve O-H-Cl hidrojen ba ları sadece HF yöntemiyle gözlenmiştir.

Genel olarak  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünde HF, yöntemlerinde kullanılan toplam 12 set için deneysel ve teorik değerler arasında yapılan değerlendirme sonucunda ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde, ba açılarında ise HF-6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlandı.

### 3.1.2. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS Molekülü IR Spektrumu

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülünün IR spektrumu 4000-400 cm<sup>-1</sup> orta IR bölgesinde ara tırlımı tır. Literatürde sadece C=N titre imleri verilmi tir. Çünkü di er titre imlere benzer titre imler literatürlerde çokça bulunmaktadır [9, 61, 62, URL-1]. Bununla birlikte bu molekülle ilgili teorik çalı ma literatürde yoktur. Fakat referans olarak ald ımız literatürde önemli olan ba ların titre imleri deneysel olarak verilmi tir [9]. Molekülün tam deneysel spektrumu elimizde yoktur. Eldeki deneysel IR de erleri ve moleküle benzer ba ka moleküllerin IR de erleri ile teorik olarak hesaplanan de erler kar ıla tırıldı. Yapılan teorik çalı mada HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>,6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanıldı. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum sa laması için uyum faktörleri ile çarpıldı. Çünkü deneysel sonuçlar katı ortamında, teorik sonuçlar ise gaz ortamında alındı ndan dolayı deneysel ve teorik sonuçlar arasında fark ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni katı ortamdaki atomlar arası etkile menin daha fazla olmasındandır.

Hesaplanan teorik IR titre imleri HF metodunda 0,89, B3LYP metodunda 0,96 ve BLYP metodunda 0,94 katsayıları ile çarpılarak deneysel sonuçlara yakla tırıldı. Serbest halde C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülü 36 atomlu moleküllerdir. Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldı nda,  $3N - 6$  ba ıntısı gere i 102 tane temel titre im elde edilecektir. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülünün frekansları i aretlendi ve i aretlenen bandlar hassas bir ekilde incelenerek tablo 7'de verildi.

Tablo 7. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS molekülünün teorik titre im frekanslarının HF, B3LYP ve BLYP yöntemleri ile karşılaştırılması.

Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++(d,p)</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++(d,p)</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++(d,p)</sup>
$\nu$ H <sub>2</sub> O asimetrik gerilme	3652	3660	3652	3760	3613	3632	3626	3728	3408	3427	3421	3505
$\nu$ N-H <sub>2</sub> asimetrik gerilme	3532	3532	3532	3495	3600	3565	3565	3592	3377	3379	3362	3377
$\nu$ N-H <sub>2</sub> asimetrik gerilme	3423	3420	3420	3465	3481	3444	3444	3471	3298	3313	3306	3263
$\nu$ H <sub>2</sub> O asimetrik gerilme	3300	3279	3272	3392	3112	3117	3115	3289	2973	2971	2980	3092
$\nu$ N-H <sub>2</sub> asimetrik gerilme	3183	3230	3227	3350	3075	3110	3110	3090	2964	2965	2965	2905
$\nu$ C-H ba gerilmesi	3042	3037	3037	3019	3038	3097	3097	3073	2957	2958	2971	2888
$\nu$ C-H ba gerilmesi	3026	3022	3022	3006	3038	3004	3086	3066	2898	2896	2896	2882
$\nu$ C-H ba gerilmesi	3024	3018	3018	3003	3012	3003	3031	3028	2883	2869	2874	2847
$\nu$ C-H <sub>3</sub> ba gerilmesi	2953	2948	2947	2945	3009	2996	3031	3017	2876	2864	2863	2836
$\nu$ C-H <sub>3</sub> ba gerilmesi	2946	2940	2939	2936	2997	3004	3004	3009	2872	2856	2855	2828
$\nu$ C-H <sub>2</sub> ve C-H <sub>3</sub> ba gerilmesi	2925	2919	2918	2911	2994	3003	3002	3002	2871	2852	2851	2822
$\nu$ C-H <sub>2</sub> ve C-H <sub>3</sub> ba gerilmesi	2917	2911	2910	2904	2976	2996	2995	2987	2854	2849	2848	2808
$\nu$ C-H <sub>2</sub> ve C-H <sub>3</sub> ba gerilmesi	2914	2910	2909	2902	2940	2990	2989	2984	2846	2849	2848	2805
$\nu$ C-H asimetrik gerilme	2912	2909	2908	2897	2934	2930	2930	2929	2800	2798	2797	2753
$\nu$ C-H asimetrik gerilme	2864	2859	2858	2883	2920	2930	2930	2927	2796	2791	2791	2751
$\nu$ C-H <sub>3</sub> simetrik gerilme	2854	2852	2852	2847	2882	2926	2926	2920	2787	2786	2787	2745
$\nu$ C-H <sub>3</sub> simetrik gerilme	2851	2847	2846	2841	2785	2912	2908	2904	2641	2639	2637	2730
$\rho_r$ C-H <sub>3</sub> -sallanma	2845	2842	2842	2834	2592	2907	2906	2515	2491	2494	2487	2364
$\delta_s$ N-H <sub>2</sub> makaslama	1673	1666	1664	1636	1649	1658	1657	1631	1659	1658	1655	1633
$\gamma$ N-H <sub>2</sub> açılı bükülmesi	1633	1622	1621	1619	1636	1602	1601	1588	1613	1609	1611	1593
$\nu$ C-N ba gerilmesi												



Tablo 7'nin devamı

Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++(d,p)</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++(d,p)</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++(d,p)</sup>
$\rho_r$ C-H-sallanma	1621	1612	1612	1607	1596	1593	1593	1581	1597	1593	1592	1587
$\nu$ C-N ba gerilmesi												
$\delta_s$ H <sub>2</sub> O makaslama	1604	1590	1590	1592	1579	1565	1564	1576	1541	1550	1550	1481
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1587	1578	1578	1568	1558	1557	1556	1528	1502	1493	1491	1436
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1569	1563	1563	1550	1544	1545	1545	1510	1476	1477	1481	1420
$\rho_r$ C-H-sallanma	1548	1536	1535	1499	1524	1528	1528	1489	1459	1467	1466	1399
$\rho_r$ C-H-sallanma	1481	1476	1476	1457	1495	1489	1488	1458	1446	1448	1449	1370
$\rho_r$ C-H-sallanma	1475	1471	1470	1453	1483	1479	1478	1446	1437	1438	1439	1359
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1467	1463	1463	1442	1475	1470	1470	1440	1423	1420	1419	1353
$\rho_r$ C-H-sallanma	1466	1461	1461	1434	1467	1466	1465	1437	1411	1409	1406	1351
$\rho_r$ C-H-sallanma	1457	1452	1452	1431	1459	1454	1454	1425	1398	1404	1402	1340
$\rho_r$ C-H-sallanma	1452	1449	1450	1424	1459	1451	1451	1422	1392	1396	1393	1337
$\rho_r$ C-H-sallanma	1450	1447	1447	1422	1455	1451	1450	1418	1390	1390	1389	1333
$\rho_r$ C-H-sallanma	1426	1421	1420	1397	1422	1409	1408	1389	1378	1381	1380	1305
$\rho_r$ C-H-sallanma	1411	1407	1407	1386	1408	1401	1400	1377	1369	1370	1365	1295
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1406	1401	1401	1375	1405	1397	1396	1357	1332	1331	1332	1276
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1403	1399	1398	1373	1400	1392	1392	1356	1328	1331	1330	1275

Tablo 7'nin devamı

Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1389	1382	1381	1366	1374	1311	1379	1347	1327	1321	1318	1266
$\rho_r$ C-H-sallanma												
$\delta_s$ C-H makaslama	1355	1349	1349	1319	1352	1276	1353	1318	1312	1314	1313	1239
$\rho_r$ C-H-sallanma	1334	1331	1331	1310	1324	1221	1319	1307	1284	1288	1286	1229
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1290	1287	1287	1263	1315	1311	1310	1287	1257	1259	1259	1210
$\nu$ C-C asimetrik gerilme	1233	1228	1228	1231	1294	1276	1276	1263	1235	1236	1242	1187
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1217	1213	1214	1180	1237	1221	1221	1241	1229	1230	1235	1167
$\rho_r$ C-H-sallanma												
$\delta_s$ C-H makaslama	1185	1180	1180	1158	1207	1179	1179	1153	1216	1225	1211	1084
$\nu$ C-C ba gerilmesi												
$\rho_r$ C-H-sallanma	1167	1164	1164	1151	1182	1166	1166	1149	1148	1163	1158	1080
$\rho_r$ C-H-sallanma	1151	1147	1147	1140	1161	1141	1141	1137	1109	1116	1113	1069
$\omega$ NH <sub>2</sub> dalgalanma												
$\rho_r$ C-H-sallanma	1146	1142	1142	1127	1141	1135	1135	1113	1078	1078	1077	1046
$\omega$ C-H dalgalanma												
$\rho_r$ C-H-sallanma	1132	1129	1129	1108	1131	1130	1129	1102	1069	1073	1074	1036

Tablo 7'nin devamı

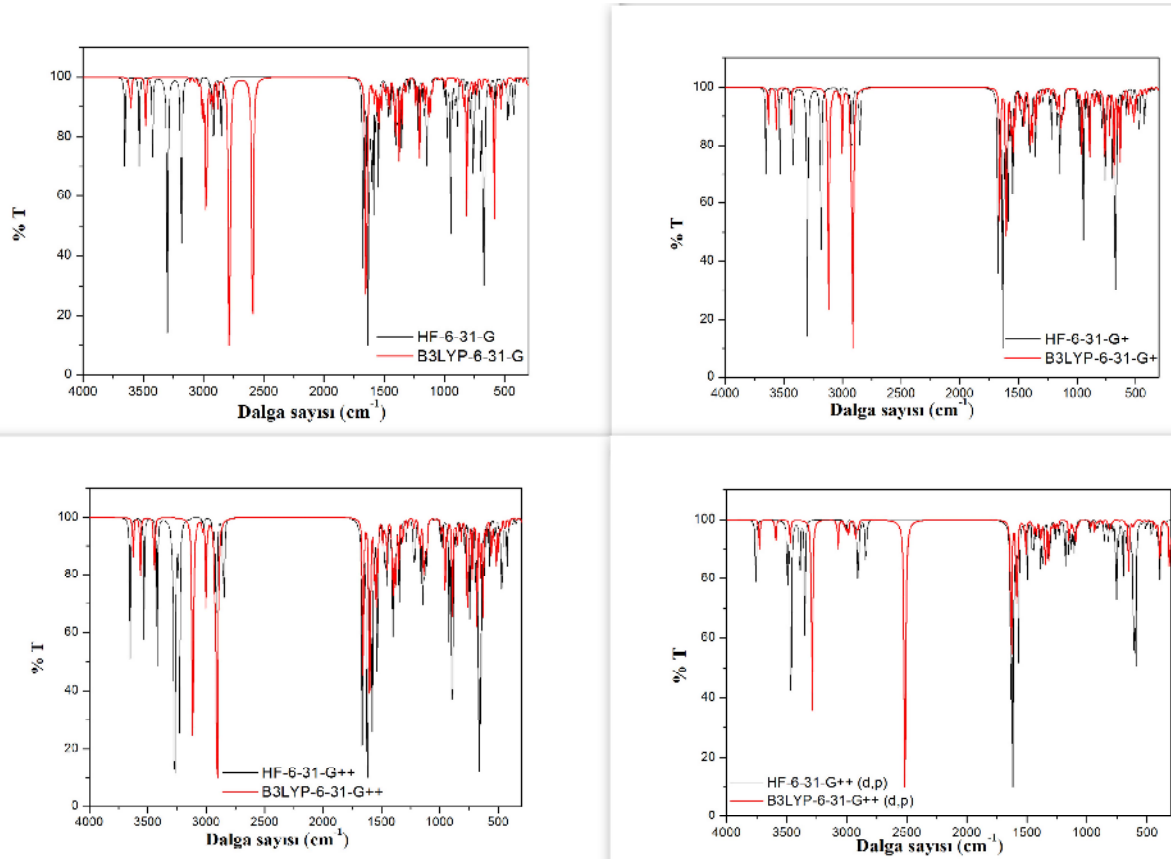
Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
$\rho_r$ C-H-sallanma	1125	1121	1120	1105	1126	1118	1118	1095	1060	1061	1061	1029
$\rho_r$ C-H-sallanma	1116	1112	1112	1094	1114	1106	1105	1072	1054	1049	1047	1008
$\rho_r$ C-H-sallanma	1059	1057	1057	1035	1100	1046	1045	1026	1046	1046	1044	964
$\nu$ S-C ba gerilmesi $\gamma$ C-C-C aç1 bükülmesi	1044	1043	1044	1023	1045	1032	1032	1008	1027	1014	1016	948
$\nu$ S-C ba gerilmesi $\gamma$ C-C-C aç1 bükülmesi	1038	1038	1039	994	1034	988	988	970	992	995	995	912
$\nu$ C-C ba gerilmesi	999	996	996	977	998	980	980	967	973	975	972	909
$\omega$ CH <sub>3</sub> dalgalanma	976	976	978	918	989	958	957	935	930	937	937	879
$\omega$ C-H dalgalanma	945	940	940	916	959	952	952	929	901	912	913	873
$\rho_r$ C-H-sallanma	942	932	932	908	959	936	936	920	898	905	897	865
$\omega$ C-H dalgalanma	935	921	921	902	937	898	898	908	888	896	876	854
$\rho_r$ C-H-sallanma	909	897	896	865	906	892	892	905	851	876	872	850
$\rho_r$ C-H-sallanma	891	889	889	855	869	866	866	870	838	845	844	817

Tablo 7'nin devamı

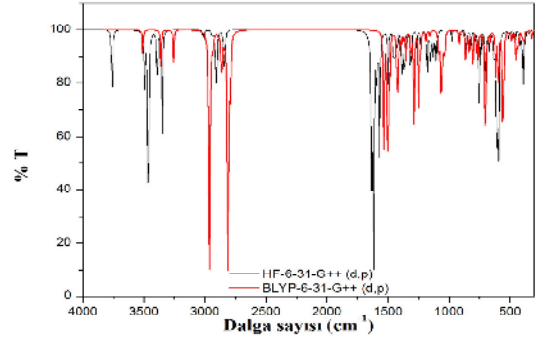
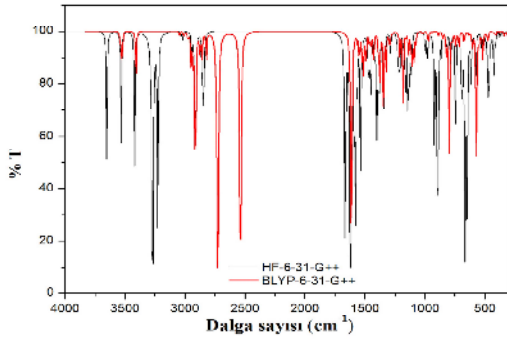
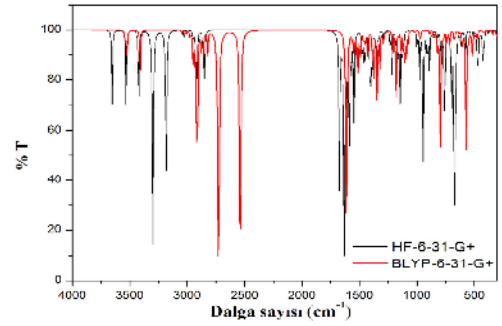
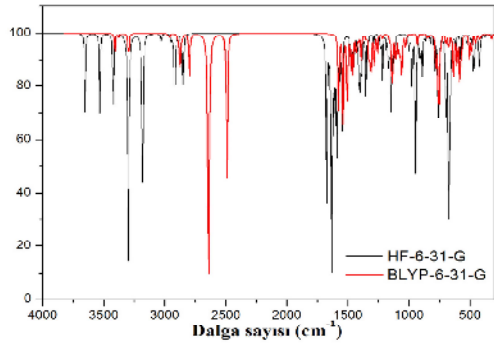
Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
$\gamma$ C-C-C aç ı bükülmesi	867	864	864	822	839	849	849	819	816	820	818	770
$\omega$ C-H dalgalanma	824	821	821	787	825	816	816	805	792	816	815	757
$\omega$ C-H dalgalanma	788	787	789	756	814	789	789	788	778	791	793	740
$\omega$ C-H ve N-H dalgalanma	786	783	783	737	787	764	764	733	756	757	756	689
$\omega$ C-H ve N-H dalgalanma	758	743	743	699	758	751	751	708	739	740	740	665
$\omega$ C-H ve N-H dalgalanma	698	693	692	675	732	722	722	679	697	695	697	638
$t$ H <sub>2</sub> O kıvrırma	675	665	665	635	688	683	682	652	673	668	669	613
$t$ N-H kıvrırma	664	651	651	628	645	652	652	630	635	643	643	592
$\gamma$ düzlem dı ı aç ı bükülmesi	651	650	648	612	618	630	629	614	607	613	613	577
$t$ N-H kıvrırma	618	616	616	600	585	602	602	598	568	566	567	562
$\gamma$ düzlem dı ı aç ı bükülmesi	618	616	616	600	585	602	602	598	568	566	567	562
$t$ N-H kıvrırma	618	616	616	600	585	602	602	598	568	566	567	562
$\omega$ CH <sub>3</sub> dalgalanma	578	578	578	593	564	558	558	540	509	534	533	508
$t$ N-H kıvrırma	556	558	558	543	547	545	544	529	505	503	503	497
$t$ N-H kıvrırma	525	525	525	512	541	534	534	507	502	493	492	476
$\omega$ C-H ve N-H dalgalanma	497	497	497	498	528	517	517	493	448	480	474	464
$t$ N-H kıvrırma	487	489	489	464	503	499	499	471	424	468	457	443
$t$ N-H kıvrırma	476	476	476	459	492	486	486	444	412	449	452	417
$t$ N-H kıvrırma	468	468	468	429	483	473	473	428	448	437	439	402
$t$ H <sub>2</sub> O kıvrırma	468	468	468	429	483	473	473	428	448	437	439	402

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için deneysel olarak literatürde  $1615-1655\text{ cm}^{-1}$  aralı ında karakteristik simetrik ve antisimetrik C-N gerilmesi gözlemlendi [9]. Benzer 2-metilbenzotiyazol ( $C_8H_7NS$ ) molekülü için C-N gerilmesi  $1615-1670$  aralı ında gözlemlendi [URL-1]. Tablo 7'ye bakıldığında  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için teorik olarak C=N gerilmesi  $1580-1640\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlendi.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için C-N gerilmesi HF metodu için  $1600-1635\text{ cm}^{-1}$ , B3LYP metodu için  $1580-1640\text{ cm}^{-1}$  ve BLYP metodunda ise  $1585-1615\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlendi. Bu verilere bakılarak bir değerlendirme yapıldığında literatürdeki deneysel verilere en uyumlu sonucu veren metodun HF metodu olduğu görüldü.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün HF ve B3LYP ve BLYP metodlarındaki teorik IR spektrumları ekil 22, ekil 23 ve ekil 24'de kıyaslanmıştır.

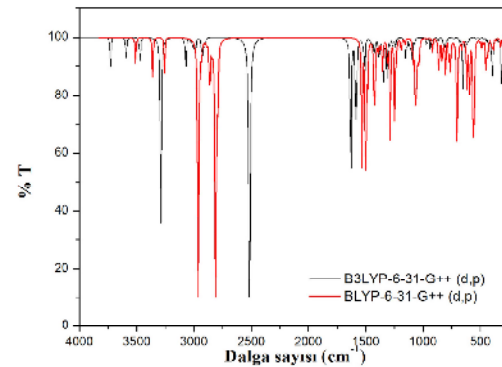
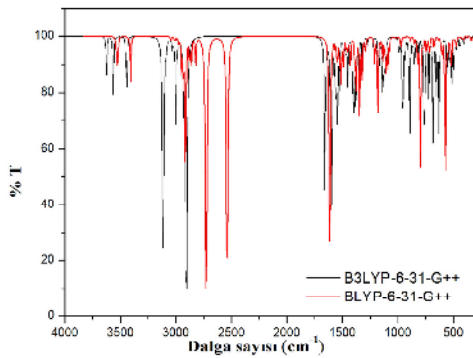
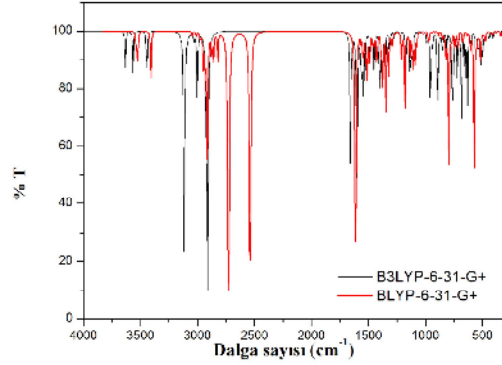
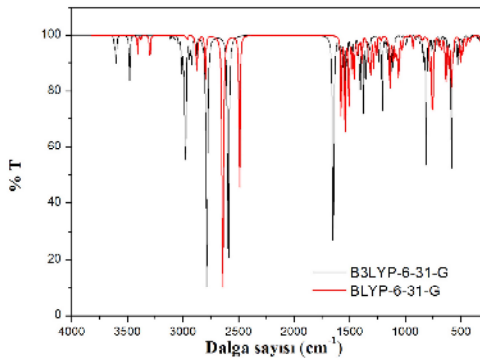
$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün moleküler yapısı taban halde (boşlukta) HF ve DFT/B3LYP ve DFT/BLYP metodları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak molekülünün frekansları hesaplandı ve hesaplanan bandlar hassas bir şekilde incelenerek IR spektrumları elde edilmiştir.



ekil 22.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün HF ve B3LYP metodlarında elde edilen teorik IR spektrumları



ekil 23.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün HF ve BLYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları



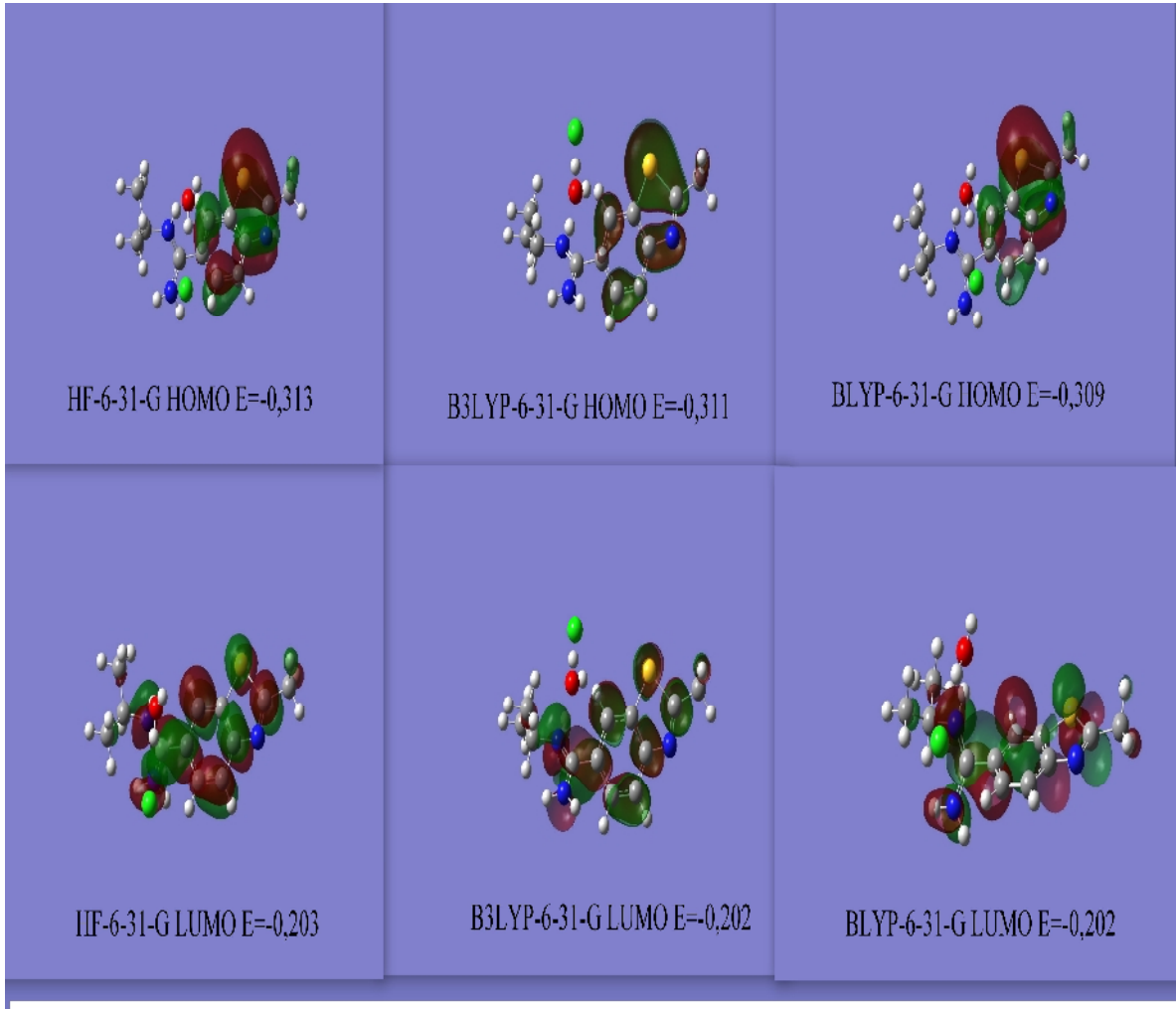
ekil 24.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün B3LYP ve BLYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları

### 3.1.3. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS Molekülünün HOMO ve LUMO Enerjileri

Çalı manın bu kısmında, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülü için en yüksek dolu molekül orbital enerjileri ( HOMO) ve en dü ük bo molekül orbital enerjileri ( LUMO), HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>,6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak elde edildi.

Bir moleküldeki en önemli orbitaller HOMO ve LUMO olarak adlandırılan sınır moleküler orbitallerdir. Bu orbitaller moleküler içi etkile meleri tanımlarlar. HOMO enerjisi elektron verme yatkınlı mı, LUMO enerjisi ise elektron alma yatkınlı mı belirler. Bu iki orbital arasındaki enerji farkı ise molekülün kimyasal kararlılı mın bir ölçüsüdür. Elektron iletkenli inin bir ölçümü olmasından dolayı HOMO ve LUMO enerji farkı elektriksel ta ima özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametredir.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülü için aynı metot ve aynı temel setler kullanılarak HOMO ve LUMO enerjileri elde edildi. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülü için teorik olarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, sertlik parametresi ( ) ve elektronegatiflik ( ) de erleri tablo 8' de verildi. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS molekülünün HF/6-31G, B3LYP/6-31G ve BLYP/6-31G modellerinde HOMO ve LUMO gösterimleri ekil 25' te verilmi tir.



ekil 25.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün HF/6-31G, B3LYP/6-31G ve BLYP/6-31G modellerinde HOMO ve LUMO gösterimleri



Tablo 8. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS molekülü için teorik olarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, sertlik parametresi ve elektronegatiflik

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> OS Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan HOMO ve LUMO Enerjileri												
Parametreler	6-31G Seti ile Hesaplanan											
	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
<b>HOMO</b>	-0,313	-0,313	-0,313	-0,322	-0,311	-0,311	-0,311	-0,321	-0,309	-0,297	-0,296	-0,298
<b>LUMO</b>	-0,203	-0,204	-0,204	-0,211	-0,202	-0,204	-0,204	-0,211	-0,202	-0,201	-0,201	-0,209
<b>= HOMO- LUMO</b>	-0,110	-0,109	-0,109	-0,11	-0,109	-0,107	-0,107	-0,11	-0,107	-0,096	-0,095	-0,089
<b>Sertlik parametresi</b>	0,0550	0,0545	0,0545	0,0555	0,0545	0,0535	0,0535	0,0550	0,0535	0,0480	0,0475	0,0445
<b>Elektronegatiflik</b>	0,2580	0,2585	0,2585	0,2665	0,2565	0,2575	0,2575	0,266	0,2555	0,2490	0,2485	0,2535

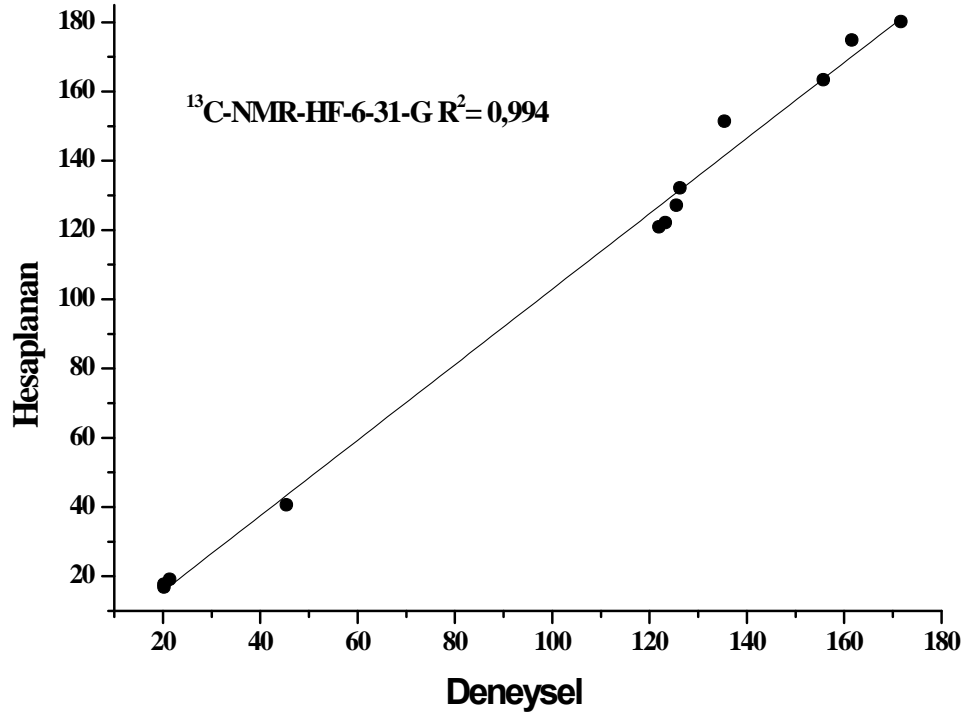
### 3.1.4. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS Molekülünün <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H Kimyasal Kaymaları

Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [59-61]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir.

Moleküllerin NMR değerlerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmıştır. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS molekülü için teorik olarak hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR değerleri ve <sup>1</sup>H-NMR değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması sırasıyla tablo 9 ve tablo 10 da verilmiştir. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS molekülünü için hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR değerlerinin deneysel verilere en uygun lineer gösterimi sırasıyla ekil 26 ve ekil 27'de verilmiştir.

Tablo 9. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>OS Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR de erlerinin deneysel de erler ile kıyaslanması

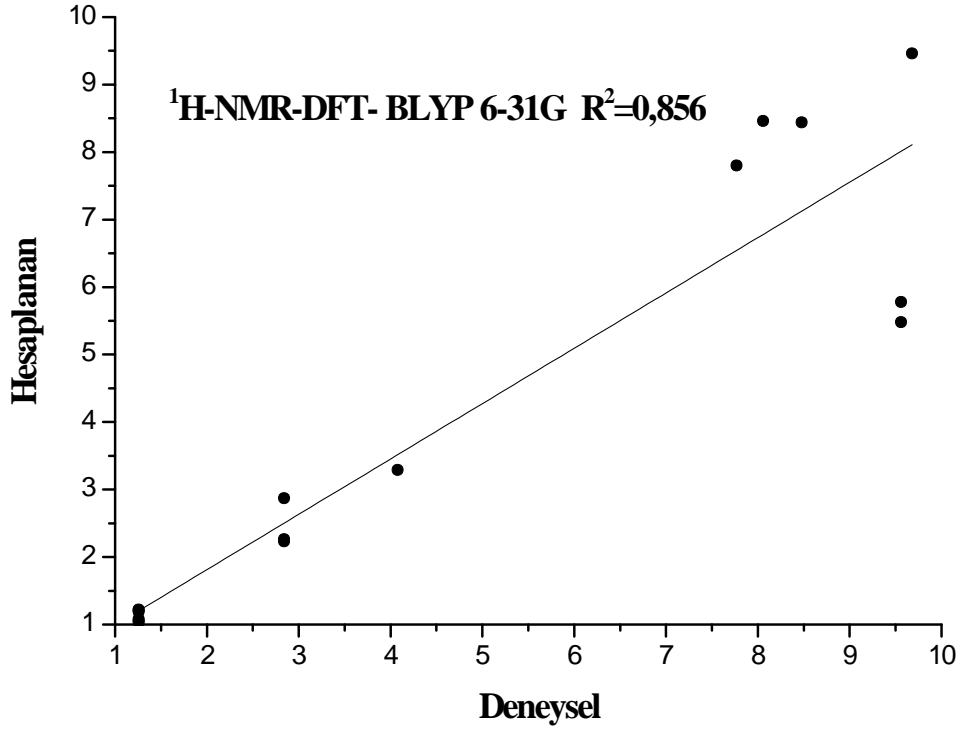
Uygulanan Metotlar		HF			B3LYP			BLYP		
<sup>13</sup> CNMR	Deneysel[54]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>
C2	171,64	180,16	179,84	190,05	168,92	167,82	170,43	164,73	166,34	163,43
C11	161,58	174,90	177,13	163,24	139,45	158,09	140,48	137,27	138,84	141,75
C8	155,73	163,41	162,77	147,18	139,17	156,66	138,98	140,47	140,48	131,02
C9	135,37	151,39	151,22	149,59	133,17	141,75	134,12	133,08	134,44	126,05
C6	126,26	132,14	132,27	135,24	122,95	140,92	123,50	123,59	124,28	119,50
C4	125,53	127,1	126,40	123,47	112,14	130,02	112,58	112,81	113,50	119,26
C7	123,27	122,13	122,13	129,36	111,54	126,58	111,97	111,10	111,90	112,89
C5	121,96	120,90	121,28	126,53	111,03	124,54	110,66	110,98	111,11	100,72
C12	45,38	40,61	40,53	42,58	43,98	52,29	44,91	49,86	50,88	46,67
C14	21,43	19,10	18,71	18,70	15,39	21,62	18,96	18,99	18,62	18,12
C13	20,23	17,71	17,32	18,11	14,95	19,33	16,75	17,11	15,78	17,20
C10	20,23	16,81	14,94	16,97	14,34	19,12	15,47	16,01	15,49	15,95



ekil 26.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}$  molekülünü için hesaplanan  $^{13}\text{C-NMR}$  de erlerinin deneysel verilere en uygun HF/6-31G seti ile lineer gösterimi

Tablo 10. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>OS Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan <sup>1</sup>H-NMR de erlerinin deneysel de erler ile kıyaslanması

Uygulanan Metotlar		HF			DFT-B3LYP			DFT BLYP		
<sup>1</sup> H NMR	Deneysel [54]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>
H8	8,06	9,68	10,17	10,13	9,53	9,40	9,39	8,46	8,74	9,39
H36	9,68	9,03	9,43	9,46	9,26	9,41	9,45	9,46	9,62	9,45
H7	8,48	7,56	7,75	7,75	8,79	8,57	8,58	8,44	8,64	8,58
H31	7,77	7,54	7,81	7,80	7,27	7,56	7,63	7,80	7,37	7,63
H19	9,56	5,65	5,66	5,63	5,23	5,66	5,63	5,78	5,65	5,64
H18	9,56	5,31	5,46	5,48	5,09	5,47	5,51	5,48	5,47	5,51
H21	4,08	3,19	3,38	3,37	3,03	3,21	3,18	3,29	3,17	3,18
H13	2,84	2,97	2,99	2,97	2,57	2,90	2,88	2,87	2,77	2,88
H30	2,84	2,18	2,22	2,22	2,31	3,29	2,22	2,26	2,27	2,23
H14	2,84	2,24	2,27	2,26	2,26	2,23	2,33	2,23	2,26	2,22
H29	1,26	1,54	1,60	1,62	1,13	1,22	1,22	1,22	1,20	1,22
H25	1,26	1,46	1,58	1,58	1,12	1,28	1,26	1,21	1,29	1,26
H28	1,26	1,40	1,53	1,54	1,11	1,28	1,26	1,19	1,28	1,26
H26	1,26	1,33	1,41	1,39	1,09	1,07	1,07	1,08	1,06	1,06
H27	1,26	1,12	1,19	1,15	0,93	0,94	0,94	1,05	1,02	0,94
H24	1,26	1,03	1,03	1,03	1,03	0,99	0,98	1,03	1,02	0,98



ekil 27.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünü için hesaplanan  $^1H$ -NMR de erlerinin deneysel verilere en uygun DFT/BLYP/6-31G seti ile lineer gösterimi

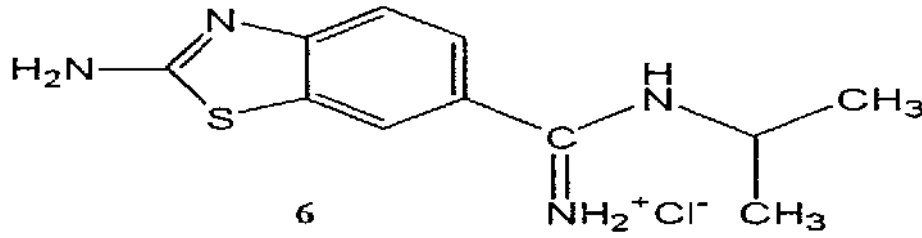
Optimize edilmi  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için 3 farklı metot ve 3 farklı temel setler kullanılarak NMR de erleri elde edilmi tir. Moleküllerin NMR de erinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmı tır.

Genel olarak  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünde HF, B3LYP ve BYLP yöntemlerinde kullanılan toplam 9 set için NMR de erleri incelenmi tir. Deneysel ve teorik de erler arasında yapılan de erlendirme sonucunda  $^{13}C$ -NMR ve  $^1H$ -NMR de erleri için deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi sırasıyla HF-6-31G ve DFT/BLYP 6-31G setinde rastlanmı tır.

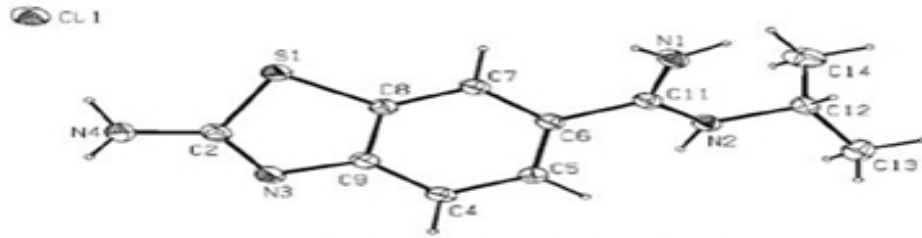
### 3.2. 2-Amino-6-(N-izopropil) Amidinbenzotiyazol Hidroklorik ( $C_{11}H_{15}ClN_4S$ ) Molekülü

#### 3.2.1. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülünün En Uygun Geometrileri

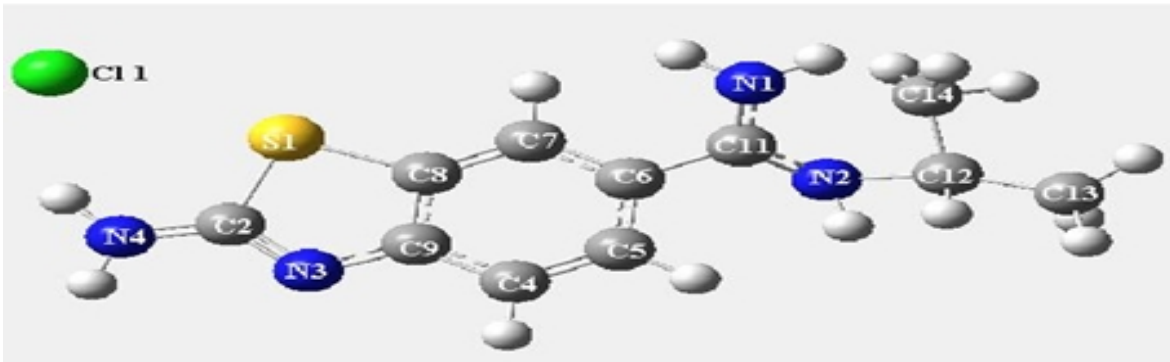
$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülün ematik gösterimi ekil 28’de, deneysel ve teorik geometrik yapısı ekil 29’da gösterilmi tir. Ba uzunluklarının deneysel ve hesaplanmı teorik verileri tablo11’de, ba açıların verileri ise tablo 12’de verilmi tir.



ekil 28. 2 amino-6-(N-izopropil) amidinbenzotiyazol hidroklorik ( $C_{11}H_{15}ClN_4S$ ) molekülünün ematik gösterimi



**Deneysel geometrik yapısı**



**HF-6-31 G+ Teorik geometrik yapısı**

ekil 29.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün deneysel ve teorik geometrik yapısı

Tablo 11. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S molekülünün ba uzunluklarının deneysel ve HF, B3LYP, BLYP ile hesaplanan de erler ile kar ıla tırılması

Uygulanan Metotlar		HF				B3LYP				BLYP			
Ba uzunlukları	Deneysel [54]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)
S1-C2	1,762	1,836	1,833	1,833	1,750	1,835	1,865	1,865	1,797	1,797	1,904	1,833	1,896
S1-C8	1,741	1,812	1,809	1,809	1,768	1,810	1,822	1,822	1,761	1,761	1,847	1,809	1,843
N3-C2	1,314	1,320	1,320	1,320	1,317	1,320	1,343	1,343	1,339	1,339	1,351	1,320	1,353
N3-C9	1,396	1,354	1,357	1,357	1,340	1,359	1,362	1,362	1,346	1,346	1,373	1,357	1,374
N4 -C2	1,343	1,303	1,305	1,305	1,304	1,306	1,315	1,315	1,314	1,314	1,326	1,305	1,327
C4-C9	1,389	1,401	1,401	1,401	1,406	1,402	1,415	1,415	1,416	1,416	1,426	1,401	1,425
C4-C5	1,390	1,371	1,374	1,374	1,370	1,373	1,384	1,384	1,380	1,380	1,392	1,373	1,394
C5-C6	1,403	1,409	1,409	1,409	1,409	1,409	1,426	1,426	1,424	1,424	1,438	1,409	1,439
C6-C7	1,398	1,408	1,408	1,408	1,408	1,408	1,426	1,426	1,423	1,423	1,439	1,408	1,439
C7-C8	1,387	1,362	1,364	1,364	1,364	1,363	1,376	1,376	1,376	1,376	1,384	1,364	1,387
C8-C9	1,409	1,413	1,412	1,412	1,418	1,413	1,436	1,436	1,438	1,438	1,449	1,412	1,448
C6-C11	1,481	1,447	1,450	1,450	1,448	1,447	1,441	1,441	1,437	1,437	1,444	1,450	1,448
N1-C11	1,320	1,333	1,333	1,334	1,328	1,338	1,357	1,357	1,350	1,350	1,371	1,333	1,372
N2-C11	1,316	1,325	1,324	1,324	1,319	1,324	1,349	1,349	1,342	1,342	1,367	1,324	1,367
N2-C12	1,474	1,479	1,480	1,480	1,472	1,479	1,485	1,485	1,474	1,474	1,497	1,480	1,502
C12-C13	1,517	1,530	1,530	1,530	1,528	1,530	1,540	1,540	1,536	1,536	1,553	1,530	1,553
C12-C14	1,522 [57]	1,528	1,527	1,527	1,525	1,528	1,536	1,536	1,532	1,532	1,548	1,527	1,547

[54] M.M. Canto-Cavalheiro, A. Echevarria, M.A.S. de Souza, L. Cysne-Finkelstein, M.A.D. Torres and L.L. Leon, Effect on amidine derivatives on leishmania amazonensis axenic amastigotes. *Arzneimittel-Forschung* 50 (2000), pp. 925

[57] K. Okumura, T. Shimazaki, Y. Aoki and H. Yamashita, New platelet fibrinogen receptor glycoprotein II B-III A antagonists-orallyactive series of *N*-alkylated amidines with A 6,6-bicyclic twemplate. *J. Med. Chem.* 41 (1998), pp. 4036-4052



Tablo 12. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>S molekülünün ba açılarının deneysel ve HF, DFT-B3LYP, DFT -BLYP metotları ile hesaplanan de erler ile kar ıla tırılması

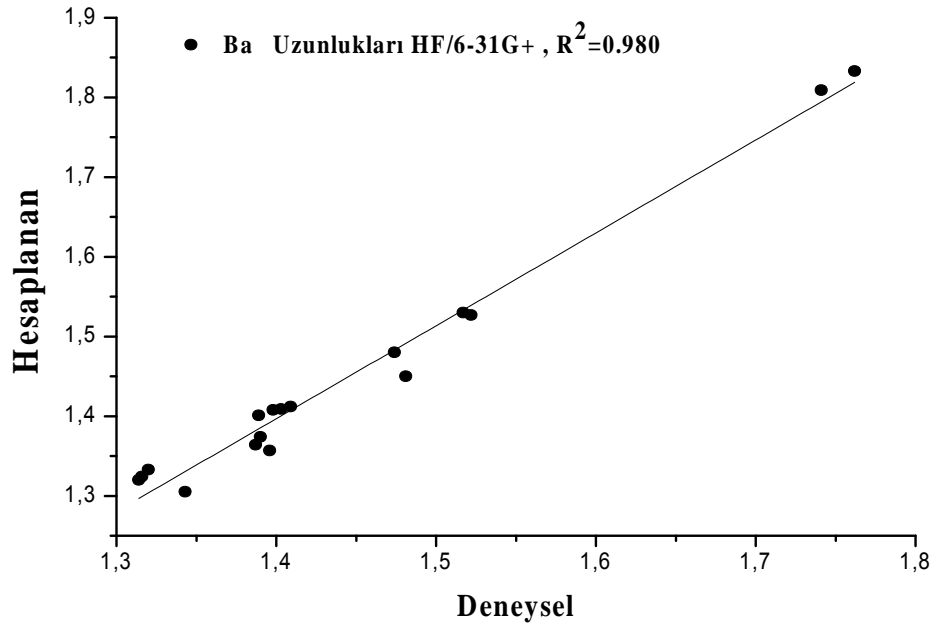
Uygulanan Metotlar		HF				B3LYP				BLYP			
Ba açları	Deneysel [55]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)
N4-C2-S1	118,4	120,4	120,3	120,3	120,1	120,4	118,9	118,9	119,1	118,1	118,3	118,4	118,3
N4-C2-N3	124,9	124,8	124,9	124,9	123,9	124,8	126,0	126,0	124,8	126,5	126,4	126,4	126,4
C2-S1-C8	88,2	86,3	86,5	86,5	87,6	86,3	85,8	85,8	87,1	85,1	85,3	85,4	85,4
C2-N3-C9	109,7	112,4	112,8	112,8	110,9	112,8	112,2	112,2	110,6	112,1	112,1	112,1	112,2
N3-C2-S1	116,7	114,7	114,7	114,7	116,0	114,7	115,1	115,0	116,0	115,3	115,2	115,2	115,2
N3-C9-C8	115,1	116,3	116,3	116,3	116,1	116,3	116,5	116,5	116,1	116,8	116,7	116,7	116,7
N3-C9-C4	126,0	124,6	124,6	124,6	125,1	124,6	124,6	124,7	125,1	124,4	124,5	124,5	124,5
C4-C9-C8	118,8	118,9	119,0	119,0	118,8	118,9	118,8	118,8	118,7	118,7	118,8	118,8	118,7
C9-C8-S1	110,2	109,7	109,7	109,7	109,3	109,7	110,3	110,3	110,0	110,6	110,5	110,6	110,6
C9-C4-C5	119,7	119,6	119,5	119,5	119,5	119,5	119,8	119,9	119,8	120,0	119,9	120,0	119,9
C4-C5-C6	120,7	121,2	121,1	121,1	121,5	121,2	121,2	121,3	121,4	121,2	121,3	121,3	121,3
C5-C6-C7	120,4	119,7	119,2	119,2	119,2	119,1	119,1	119,0	119,1	118,9	118,8	118,9	118,8

[55] M.A.H. de Zwart, H. van der Goot and H. Timmerman, Synthesis and copper-dependent antimycoplasmal activity of 1-amino-3-(2-pyridyl)isoquinoline derivatives. 2. Amidines. *J. Med. Chem.* 32 (1989), pp. 487–493

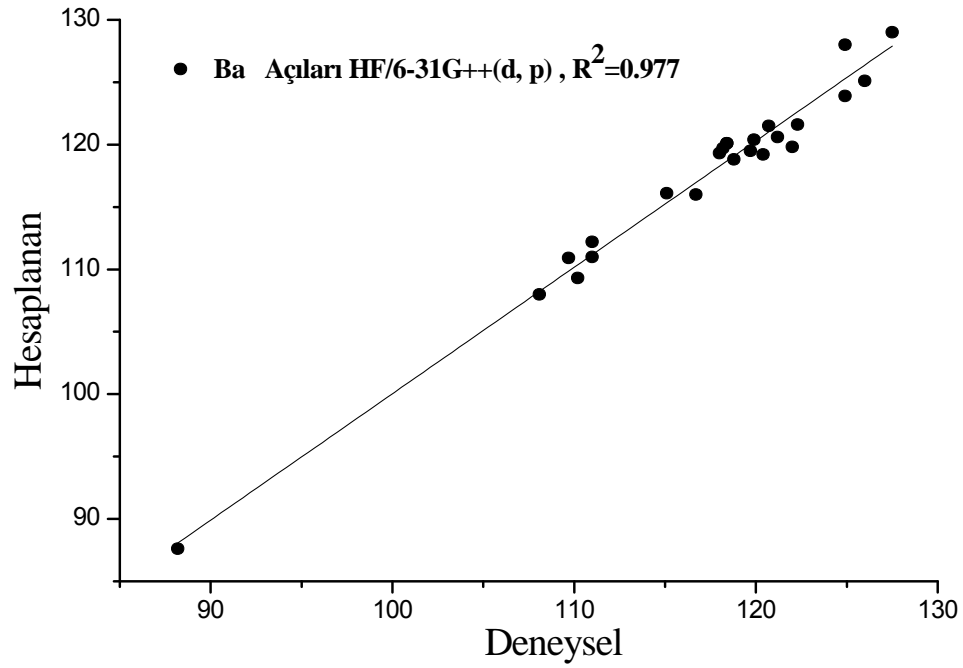
Tablo 12' nin devamı

Uygulanan Metotlar		HF				B3LYP				BLYP			
Ba açları	DeneySEL [55]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d-p)
C6-C7-C8	118,0	119,3	119,3	119,3	119,3	119,3	119,5	119,5	119,5	119,6	119,5	119,6	119,5
C7-C8-C9	122,3	121,7	121,6	121,6	121,6	121,6	121,4	121,5	121,4	121,4	121,5	121,4	121,5
C7-C8-S1	127,5	128,6	128,6	128,6	129,0	128,6	128,1	128,1	128,6	127,8	127,9	127,9	127,9
C7-C6-C11	118,4	120,1	120,0	120,0	120,1	120,0	120,2	120,2	120,2	120,3	120,3	120,3	120,3
C5-C6-C11	121,2	120,7	120,7	120,7	120,6	120,7	120,7	120,7	120,6	120,8	120,8	120,9	120,9
C6-C11-N1	118,2	119,9	119,7	119,7	119,7	119,8	120,3	120,4	120,4	120,7	120,5	120,6	120,6
C6-C11-N2	119,9	120,4	120,4	120,4	120,4	120,4	120,8	120,8	120,8	121,0	120,9	120,9	121,0
N1-C11-N2	122,0	119,6	119,8	119,8	119,8	119,6	118,8	118,8	118,7	118,3	118,4	118,4	118,4
C11-N2-C12	124,9	127,8	127,8	127,8	128,0	127,9	127,3	127,4	127,7	127,3	127,6	127,7	127,7
N2-C12-C13	108,1	107,8	107,9	107,9	108,0	107,8	108,5	108,5	108,6	108,7	108,0	108,2	108,1
N2-C12-C14	111,0	111,0	110,9	110,9	111,0	111,0	111,4	111,4	111,5	111,4	111,0	111,1	111,1
C13- C12-C14	111,0 [54]	112,1	112,2	112,2	112,2	112,1	111,9	112,0	112,0	112,0	112,3	112,4	112,4

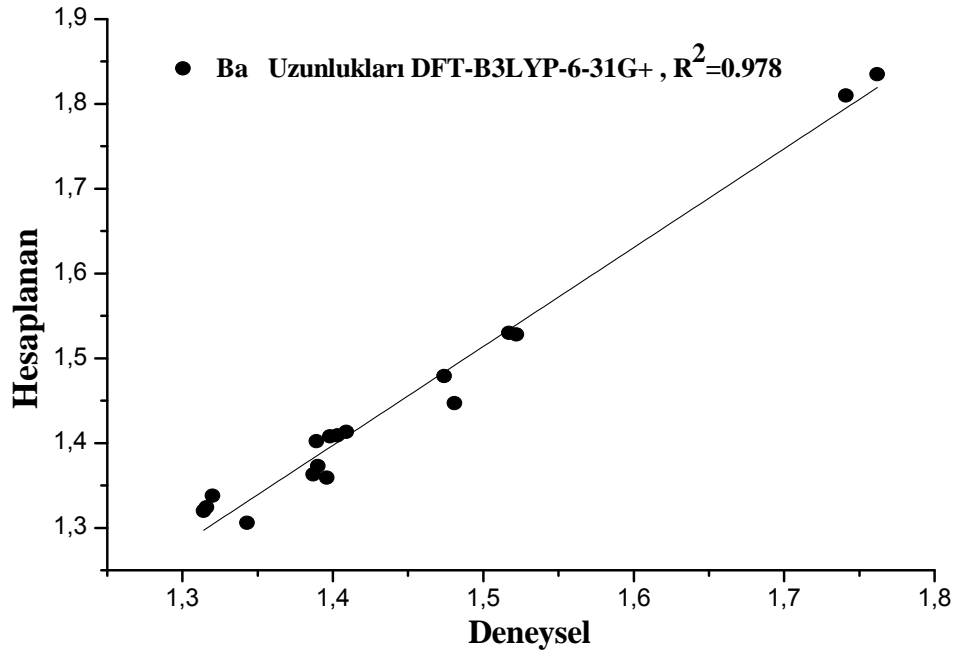
[55] M.A.H. de Zwart, H. van der Goot and H. Timmerman, Synthesis and copper-dependent antimycoplasmal activity of 1-amino-3-(2-pyridyl)isoquinoline derivatives. 2. Amidines. *J. Med. Chem.* 32 (1989), pp. 487-493



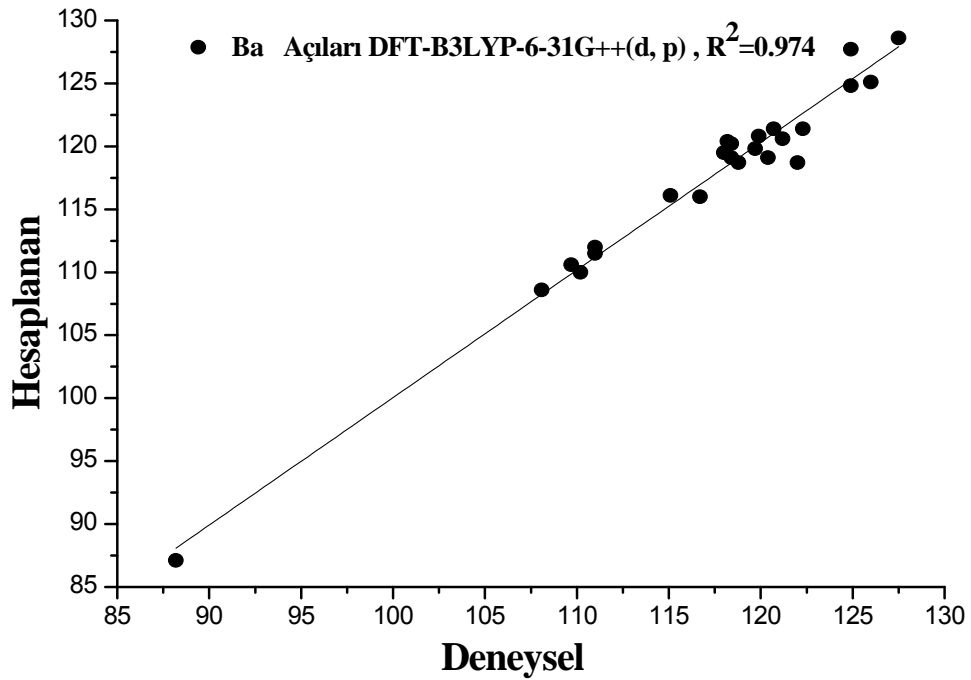
ekil 30.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun HF/6-31G<sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi



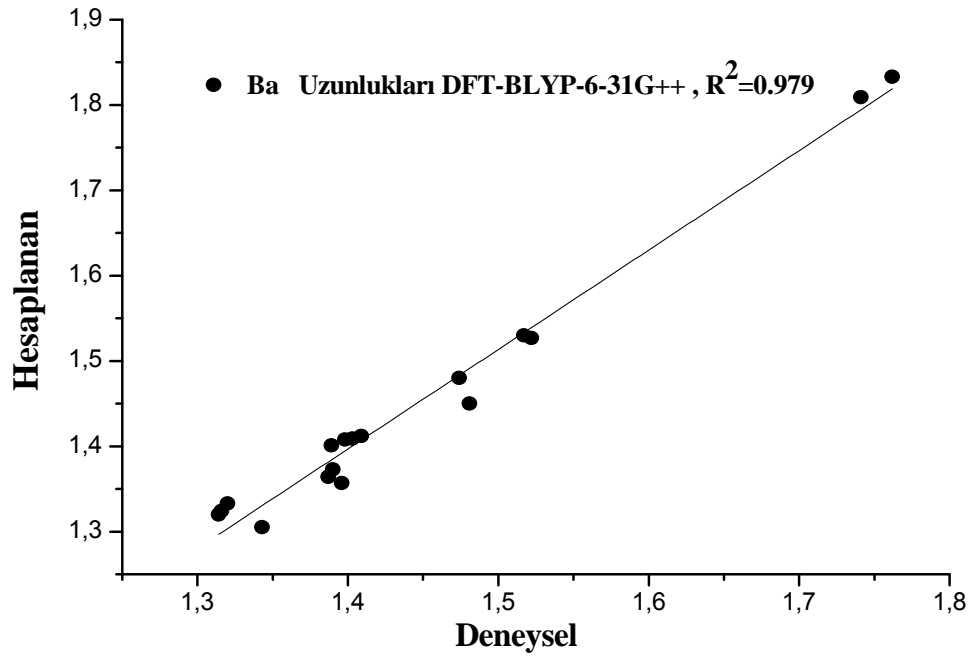
ekil 31.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun HF/6-31 G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi



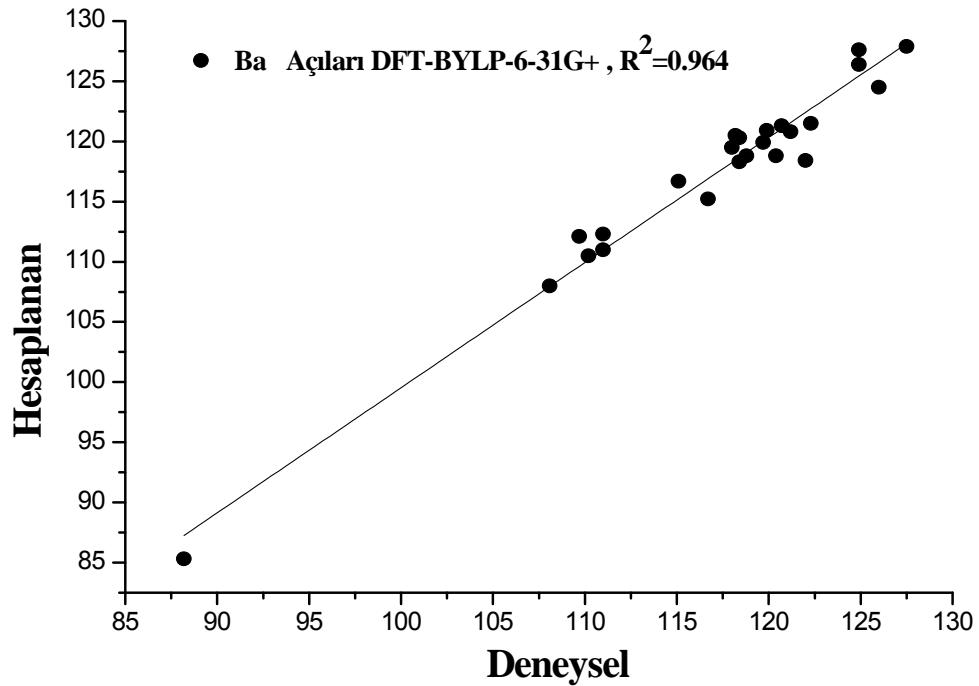
ekil 32.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G<sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi



ekil 33.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi



ekil 34.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba uzunluklarının deneysel verilere en uygun BLYP/6-31G<sup>++</sup> seti ile lineer gösterimi



ekil 35.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba açılarının deneysel verilere en uygun BLYP-6-31 G<sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi

HF, B3LYP, BLYP metotları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin titreim frekans ve kiplerinin hesaplanması için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullandık; çünkü kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger e itliinin çözümü ele alınarak sağlanır.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için deneysel verilere bakıldığında ba uzunluklarının bazıları literatürde S1-C2 için 1,762 Å, S1-C8 için 1,741 Å, N1-C11 için 1,320 Å, N2-C11 için 1,316 Å, N2-C12 için ise 1,474 Å olarak verildi [9].  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için deneysel verilere en yakın teorik ba uzunlukları verilerine HF/6-31G<sup>+</sup> setinde rastlanmıştır.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için HF/6-31G<sup>+</sup> setinde teorik olarak ba uzunlukları sırasıyla S1-C2 için 1,833 Å, S1-C8 için 1,809 Å, N1-C11 için 1,333 Å, N2-C11 için 1,324 Å, N2-C12 için ise 1,480 Å olarak elde edildi.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için ba açılarının bazıları literatürde C8-S1-C2 için 88,2°, N1-C11-N2 için 122,0°, C11-N2-C12 için ise 124,9° olarak verildi [9].  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için deneysel verilere en yakın teorik ba açıları verilerine HF/6-31 G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmıştır.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde teorik ba açıları sırasıyla C8-S1-C2 için 87,6°, N1-C11-N2 için 119,8°, C11-N2-C12 için ise 128,0° olarak elde edildi.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için HF, B3LYP ve BLYP metotları kullanılarak hidrojen ba larına bakıldı.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için literatürde N4-H-Cl ba ının ba uzunluğu 3,29 Å, ba açısı ise 168° olarak verildi [9]. Yapılan çalışmada  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için N4-H-Cl hidrojen ba ının ba uzunluğu 3,15 Å, ba açısı ise 163,0° olarak elde edildi.

Genel olarak  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için HF, B3LYP ve BLYP yöntemlerinde kullanılan toplam 12 set için deneysel ve teorik değerler arasında yapılan değerlendirme sonucunda ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi HF/6-31G<sup>+</sup> setinde, ba açılarında ise HF/6-31 G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmıştır.

### 3.2.2. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S Molekülü Infrared Spektrumları

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S molekülünün IR spektrumu 4000-400 cm<sup>-1</sup> orta IR bölgesinde ara tırlımı tır [9, 61, 62, URL-1]. Bununla birlikte bu moleküle ilgili teorik çalı ma literatürde yoktur. Fakat referans olarak aldı ımız literatürde önemli olan ba ların titre imleri deneysel olarak verilmi tir. Molekülün tam deneysel spektrumu elimizde yoktur. Eldeki deneysel IR de erleri ve moleküle benzer ba ka moleküllerin IR de erleri ile teorik olarak hesaplanan de erler kar ıla tırıldı. Yapılan teorik çalı mada HF ve DFT/B3LYP ve DFT/BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>,6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanıldı. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum sa laması için uyum faktörleri ile çarpıldı. Çünkü deneysel sonuçlar katı ortamında, teorik sonuçlar ise gaz ortamında alındı ından dolayı deneysel ve teorik sonuçlar arasında fark ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni katı ortamdaki atomlar arası etkile menin daha fazla olmasındandır. Teorik IR titre imleri gaz fazında hesaplandı ından deneysel sonuçların teorik sonuçlara uyması için setler sırayla HF metodunda 0,89, B3LYP metodunda 0,96 ve BLYP metodunda ise 0,94 uyum faktörleri ile çarpıldı.

Serbest halde C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S molekülü 32 atomlu moleküllerdir. Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldı ında,  $3N - 6$  ba ıntısı gere i 90 tane temel titre im elde edilecektir. X-1 inları ve grup teorisi yardımıyla bu titre imlerin hangi simetri türlerinde oldu u ve hangilerinin IR spektroskopisinde hangilerinin Raman spektroskopisinde gözlenece i bulunabilir.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S molekülünün frekansları i aretlendi ve i aretlenen bantlar hassas bir ekilde incelenerek tablo 13'de verildi.

Tablo 13. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>S molekülünün teorik titre im frekanslarının HF, B3LYP ve BLYP yöntemleri ile karşılaştırılması

Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
$\nu$ N-H <sub>2</sub> asimetric gerilme	3542	3539	3539	3544	3821	3595	3595	3595	3428	3420	3424	3424
$\nu$ N-H <sub>2</sub> asimetric gerilme	3471	3465	3465	3474	3744	3490	3490	3498	3311	3307	3309	3309
$\nu$ N-H <sub>2</sub> asimetric gerilme	3440	3436	3435	3445	3711	3476	3476	3476	3309	3306	3307	3307
$\nu$ N-H <sub>2</sub> asimetric gerilme	3430	3425	3425	3428	3700	3469	3469	3473	3303	3295	3301	3301
$\nu$ C-H ba gerilmesi	3039	3033	3033	3016	3278	3106	3106	3089	2965	2961	2960	2960
$\nu$ C-H ba gerilmesi	3009	3032	3029	2994	3246	3068	3068	3056	2929	2926	2926	2926
$\nu$ C-H ba gerilmesi	2999	2995	2995	2984	3235	3066	3066	3055	2926	2925	2923	2923
$\nu$ C-H ba gerilmesi	2991	2989	2989	2981	3227	3018	3017	3012	2885	2877	2878	2878
$\nu$ C-H <sub>2</sub> asimetric gerilme	2933	2927	2927	2920	3163	3008	3007	3001	2876	2868	2871	2871
$\nu$ C-H <sub>2</sub> asimetric gerilme	2925	2920	2919	2911	3155	2998	2998	2993	2866	2859	2867	2867
$\nu$ C-H <sub>2</sub> gerilme	2919	2914	2914	2907	3148	2995	2995	2990	2862	2856	2859	2859
$\nu$ C-H <sub>2</sub> simetric gerilme	2915	2910	2909	2902	3144	2930	2929	2931	2800	2796	2798	2798
$\nu$ C-H <sub>2</sub> simetric gerilme	2853	2850	2850	2852	3078	2927	2926	2924	2796	2792	2794	2794
$\nu$ C-H <sub>2</sub> simetric gerilme	2851	2848	2847	2843	3075	2923	2923	2921	2793	2790	2763	2763
$\nu$ N-H ba gerilmesi	2847	2844	2844	2838	3071	2634	2626	2540	2330	2386	2384	2384
$\delta_s$ N-H <sub>2</sub> makaslama	1665	1660	1659	1624	1728	1645	1644	1605	1633	1631	1631	1631
$\delta_s$ N-H <sub>2</sub> makaslama	1648	1640	1639	1614	1660	1618	1617	1600	1611	1619	1618	1618
$\nu$ C-N ba gerilmesi.												



Tablo 13' ün devamı

Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1602	1592	1592	1580	1658	1578	1578	1566	1570	1564	1563	1563
$\nu$ C-N ba gerilmesi												
$\rho_r$ N-H sallanma	1576	1570	1569	1554	1650	1556	1555	1545	1567	1563	1561	1561
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1551	1544	1544	1531	1643	1533	1532	1503	1446	1442	1442	1442
$\nu$ C-N ba gerilmesi	1517	1506	1505	1481	1636	1507	1506	1481	1424	1416	1418	1418
$\rho_r$ C-H-sallanma	1486	1477	1476	1463	1603	1487	1486	1461	1422	1414	1415	1415
$\tau$ C-H kıvrıma												
$\rho_r$ C-H-sallanma	1476	1472	1472	1448	1592	1478	1477	1447	1406	1400	1400	1400
$t$ C-H kıvrıma	1464	1460	1460	1437	1579	1466	1465	1436	1403	1397	1399	1399
$\delta_s$ C-H makaslama	1463	1460	1459	1433	1578	1463	1462	1433	1398	1393	1391	1391
$\rho_r$ C-H-sallanma	1457	1451	1451	1431	1572	1458	1458	1429	1383	1375	1374	1374
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1424	1418	1418	1404	1536	1423	1423	1407	1348	1343	1344	1344
$\delta_s$ C-H <sub>3</sub> makaslama	1420	1415	1415	1392	1532	1408	1408	1377	1340	1336	1336	1336
$\delta_s$ C-H <sub>3</sub> makaslama	1405	1401	1401	1376	1515	1394	1393	1359	1331	1325	1325	1325
$\rho_r$ C-H-sallanma	1370	1366	1365	1348	1478	1369	1368	1356	1303	1297	1295	1295
$\rho_r$ C-H-sallanma	1342	1337	1338	1331	1447	1346	1346	1343	1272	1266	1264	1264
$\rho_r$ C-H-sallanma	1333	1328	1328	1317	1438	1328	1327	1306	1267	1260	1260	1260

Tablo 13' ün devamı

Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
$\rho_r$ C-H-sallanma	1329	1321	1321	1309	1434	1321	1321	1296	1255	1253	1246	1246
$\rho_r$ C-H-sallanma	1290	1286	1285	1267	1392	1311	1311	1290	1245	1240	1240	1240
$\rho_r$ C-H-sallanma	1285	1281	1280	1247	1386	1264	1263	1254	1199	1197	1197	1197
$\rho_r$ N-H sallanma	1257	1252	1252	1226	1356	1263	1262	1236	1188	1187	1186	1186
$\nu$ C-C asimetric gerilme	1179	1177	1176	1154	1272	1170	1170	1149	1113	1109	1111	1111
$\delta_s$ C-H makaslama	1162	1159	1159	1145	1253	1161	1161	1142	1097	1092	1094	1094
$\nu$ C-N ba gerilmesi	1133	1130	1130	1110	1223	1136	1136	1118	1081	1077	1078	1078
$\delta_s$ C-H makaslama	1123	1121	1121	1103	1211	1120	1120	1098	1061	1057	1056	1056
$\nu$ C-C asimetric gerilme	1120	1118	1118	1096	1209	1113	1113	1097	1052	1048	1051	1051
$\nu$ C-C ba gerilmesi	1100	1096	1095	1085	1186	1077	1077	1068	1015	1012	1009	1009
$\rho_r$ N-H <sub>2</sub> sallanma												
$\nu$ N-C-N simetric gerilme	1091	1087	1087	1067	1177	1062	1061	1053	996	993	992	992
$\rho_r$ N-H <sub>2</sub> sallanma												
$\nu$ N-C-N simetric gerilme	1035	1034	1034	1028	1116	1019	1019	1014	957	957	958	958
$\rho_r$ N-H <sub>2</sub> sallanma												
$\nu$ S-C ba gerilmesi												
$\gamma$ C-C-C açi bükülmesi	1016	1018	1018	961	1096	957	955	918	898	896	900	900

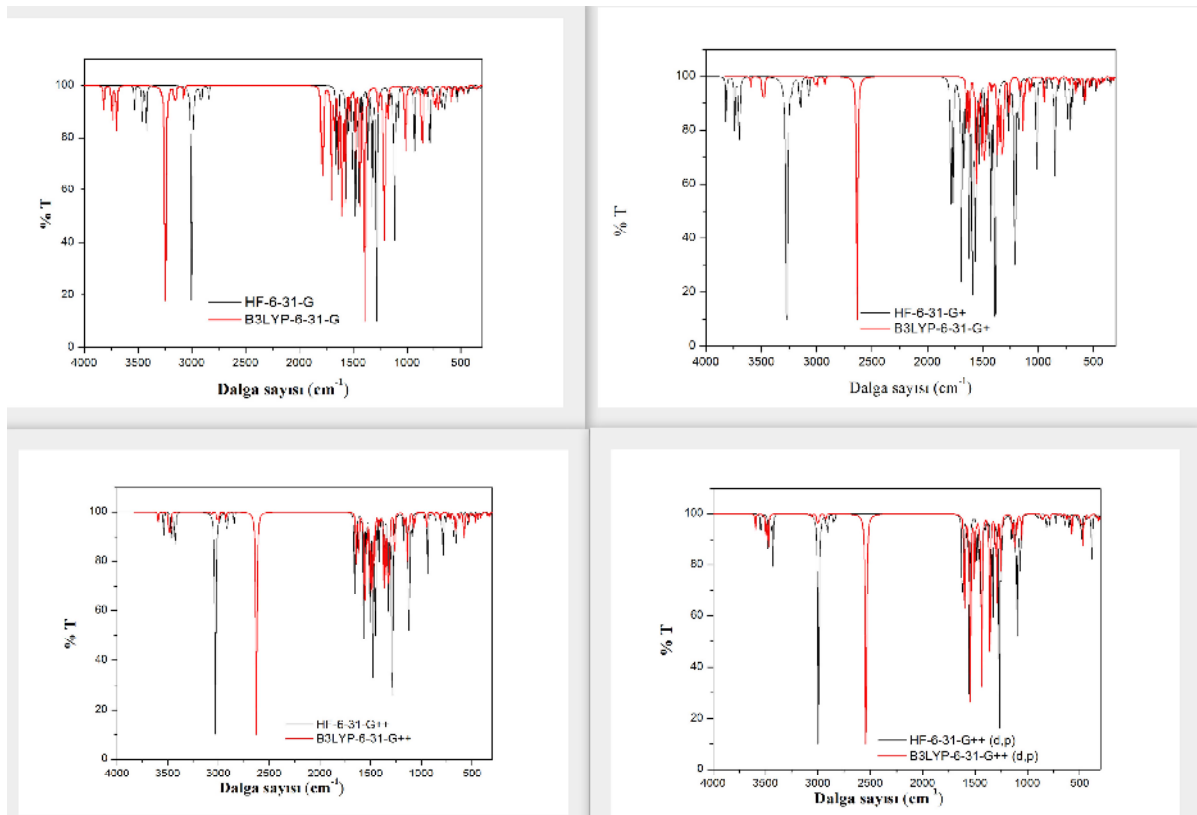
Tablo 13' ün devamı

Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
$\omega$ C-H dalgalanma	963	971	969	921	1039	945	948	917	889	891	890	890
$\omega$ C-H dalgalanma	945	944	943	914	1020	944	943	907	877	880	883	883
$t$ C-H kıvrıma	940	940	939	906	1014	926	925	903	872	874	878	878
$\omega$ NH <sub>2</sub> dalgalanma	933	932	932	899	1007	912	912	871	856	852	851	851
$\rho_r$ C-H-sallanma	910	908	908	873	981	882	880	856	823	821	820	820
$\rho_r$ C-H-sallanma	878	876	876	819	947	868	868	842	813	812	809	809
$\gamma$ C-C-C aç ı bükülmesi	863	861	860	809	931	828	828	817	782	779	776	776
$\omega$ C-H dalgalanma	821	819	820	796	886	815	814	796	765	762	760	760
$\omega$ CH <sub>3</sub> dalgalanma	801	797	798	786	864	795	795	785	747	745	747	747
$\omega$ N-H dalgalanma	792	784	786	730	854	733	736	709	686	685	689	689
$\omega$ C-N ve NH dalgalanma	760	756	758	705	820	713	713	694	664	664	664	664
$\gamma$ C-H-düzlem dı ı aç ı bükülmesi.	695	694	694	679	750	679	679	662	631	630	631	631
$\omega$ N-H dalgalanma	687	684	684	652	741	659	660	635	611	611	608	608
$t$ N-H kıvrıma	683	680	681	643	737	655	654	621	607	606	605	605
$\omega$ N-H dalgalanma	659	657	657	625	711	621	620	604	578	573	555	555
$\omega$ N-H dalgalanma	645	644	644	597	696	583	582	577	540	541	540	540

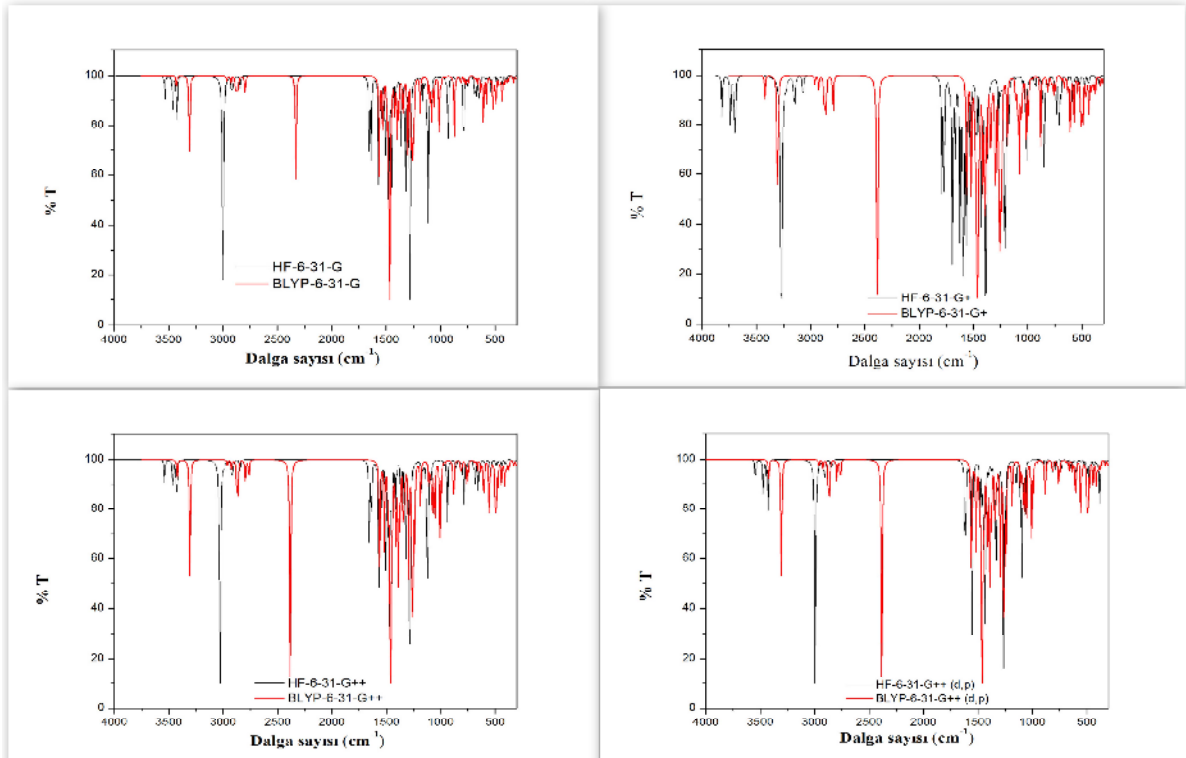
Tablo 13' ün devamı

Titre im modlarının i aretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)
$\gamma$ düzlem dı 1 aç ı bükülmesi	597	597	597	555	645	576	576	551	517	517	518	518
$t$ halkada kıvrırma												
$t$ N-H kıvrırma	589	590	589	524	635	565	565	529	514	507	501	501
$t$ N-H kıvrırma	545	543	542	520	588	534	534	502	500	501	499	499
$\gamma$ düzlem dı 1 aç ı bükülmesi	534	534	534	497	576	529	529	487	491	491	488	488
$t$ N-H kıvrırma												
$\gamma$ düzlem dı 1 aç ı bükülmesi	521	520	519	479	562	504	504	471	465	466	474	474
$t$ N-H kıvrırma												
$\gamma$ düzlem dı 1 aç ı bükülmesi	496	496	496	474	535	487	487	469	455	456	446	446
$t$ N-H kıvrırma												
$\rho_r$ NH <sub>3</sub> sallanma	479	479	479	437	517	469	469	452	434	434	441	441
$\rho_r$ NH <sub>3</sub> sallanma	442	442	442	416	477	446	445	419	416	415	413	413
$\rho_r$ NH <sub>3</sub> sallanma	435	435	435	413	470	426	425	407	402	402	400	400

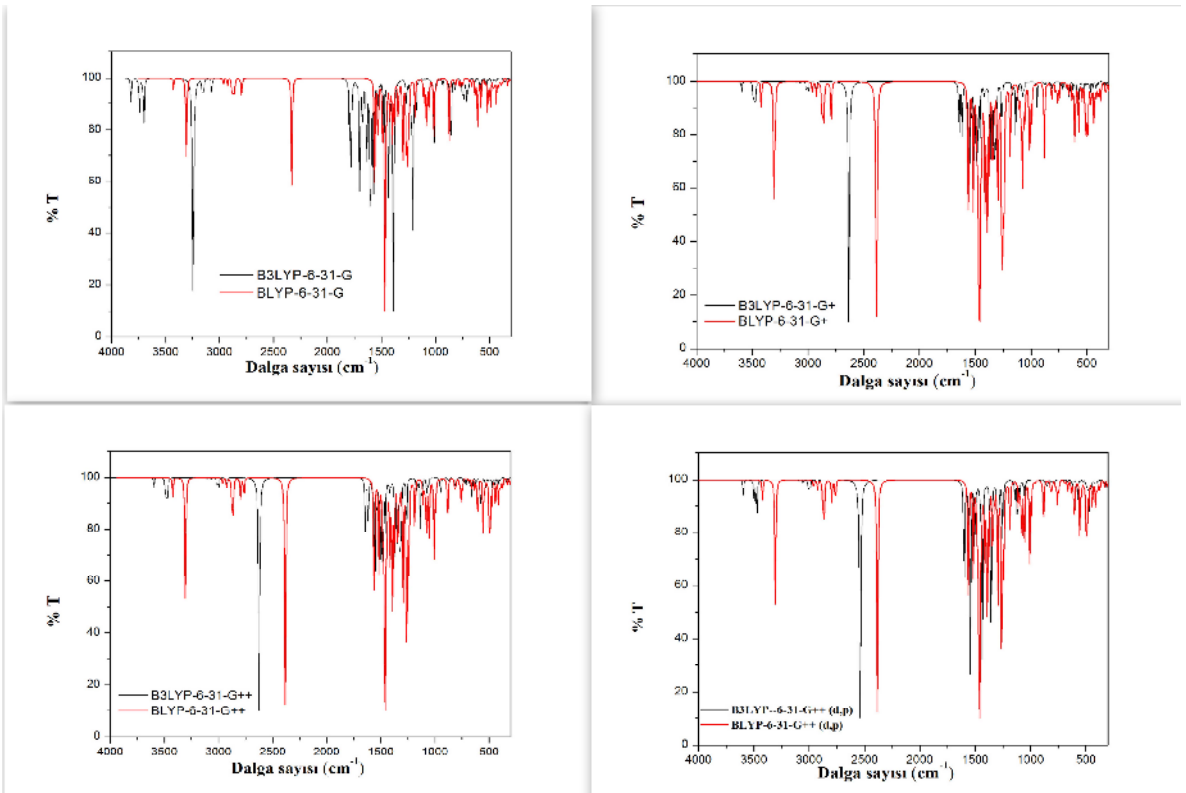
$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için literatürde deneysel olarak karakteristik simetrik ve antisimetrik C-N gerilmesi 1600-1650  $cm^{-1}$  aralı ında gözlendi. Benzer 2-Aminobenzotiyazol ( $C_7H_6N_2S$ ) molekülü için C-N gerilmesi 1530-1650  $cm^{-1}$  aralı ında gözlendi [URL-1]. Bu çalı mada  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için C-N gerilmesi 1570-1660  $cm^{-1}$  civarında gözlendi.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için C-N gerilmesi HF metodu için 1580-1650  $cm^{-1}$ , B3LYP metodu için 1580-1660  $cm^{-1}$  ve BLYP metodunda ise 1570-1620  $cm^{-1}$  civarında gözlendi. Bu verilere bakılarak bir de erlendirme yapıldı ında literatürdeki deneysel verilere en uyumlu sonucu veren metodun HF metodu oldu u görüldü.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün HF ve B3LYP ve BLYP metotlarındaki teorik IR spektrumları ekil 36, ekil 37 ve ekil 38’de kıyaslanmı tır.



ekil 36.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün HF ve B3LYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları



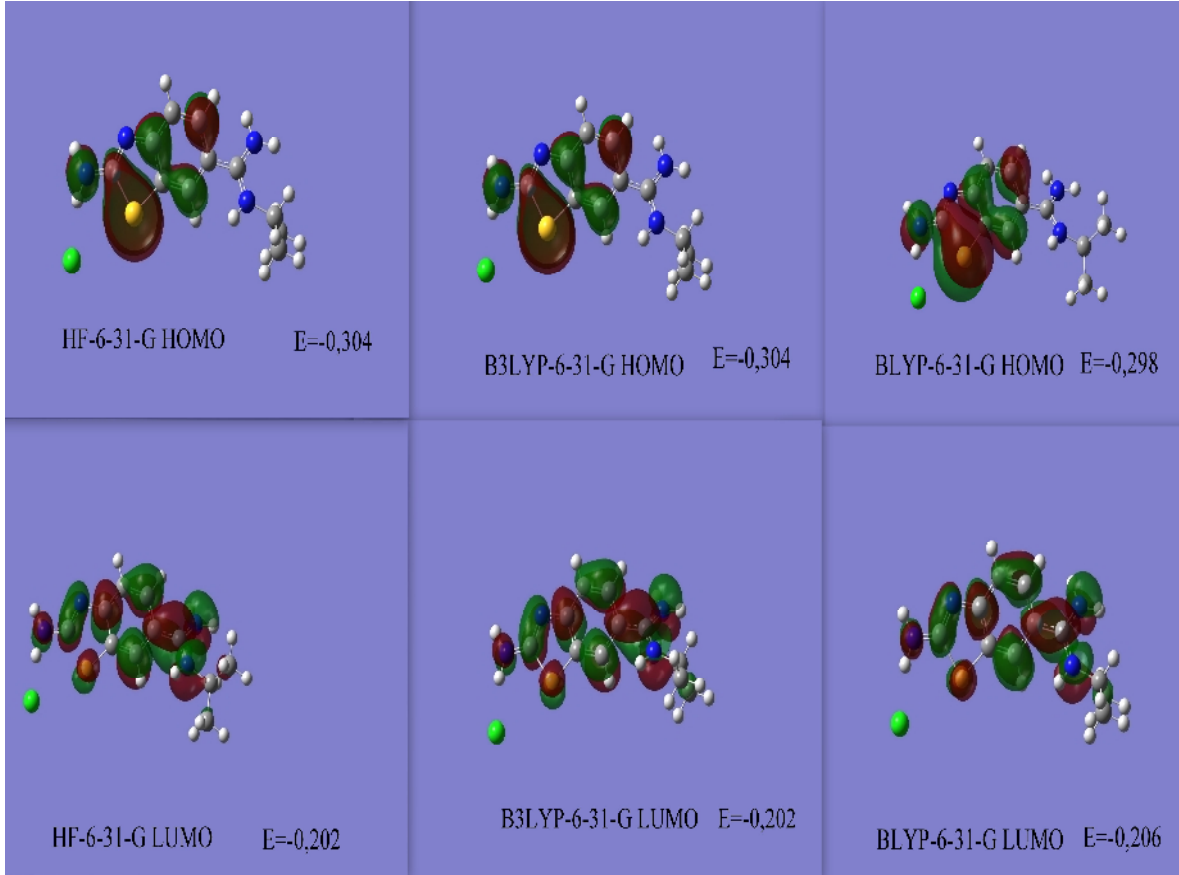
ekil 37.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün HF ve BLYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları



ekil 38.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün B3LYP ve BLYP metotlarında elde edilen teorik IR spektrumları

### 3.2.3. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülünün HOMO ve LUMO Enerjileri

Bu molekül için aynı metot ve aynı temel setler kullanılarak HOMO ve LUMO enerjileri elde edilmiştir.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için teorik hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, sertlik parametresi ( ) ve elektronegatiflik ( ) değerleri Tablo 14’te verilmiştir.



ekil 39.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün HF/6-31G, B3LYP/6-31G ve BLYP/6-31G modellerinde HOMO ve LUMO gösterimleri

Tablo 14. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan HOMO ve LUMO Enerjileri, Sertlik Parametresi ve Elektronegatiflik

C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> CIN <sub>4</sub> S Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan HOMO ve LUMO Enerjileri													
Parametreler	6-31G Seti ile Hesaplanan												
	HF				B3LYP				BLYP				
	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G <sup>++</sup> (d,p)	
<b>HOMO</b>	-0,304	-0,304	-0,304	-0,310	-0,304	-0,305	-0,305	-0,306	-0,298	-0,298	-0,298	-0,304	
<b>LUMO</b>	-0,202	-0,202	-0,202	-0,209	-0,202	-0,200	-0,200	-0,209	-0,206	-0,206	-0,206	-0,209	
= HOMO- LUMO	-0,102	-0,102	-0,102	-0,101	-0,102	-0,105	-0,105	-0,097	-0,092	-0,092	-0,092	-0,095	
<b>Sertlik parametresi</b>	0,051	0,051	0,051	0,0505	0,051	0,0525	0,0525	0,0485	0,046	0,046	0,046	0,0475	
<b>Elektronegatiflik</b>	0,253	0,253	0,253	0,2595	0,253	0,2525	0,2525	0,2575	0,252	0,252	0,252	0,2565	

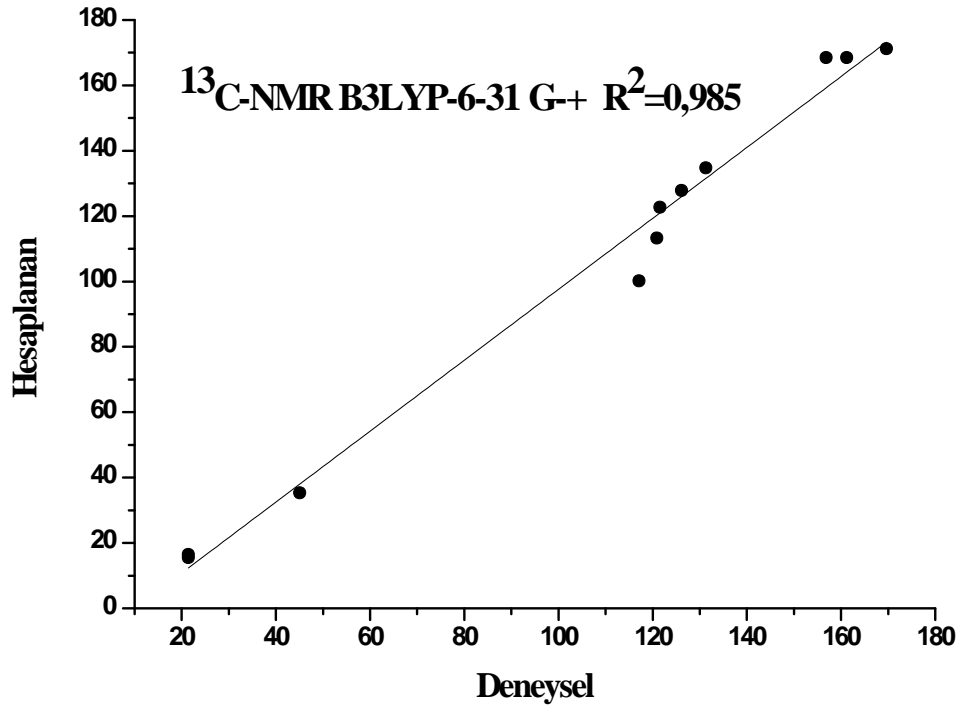


### 3.2.4. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>S Molekülünün <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H Kimyasal Kaymaları

Moleküllerin NMR de erinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmı tır. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>S molekülü için teorik olarak hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR de erleri ve <sup>1</sup>H-NMR de erlerinin deneysel de erler ile kıyaslanması sırasıyla tablo 15 ve tablo 16'de verilmi tir. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>S molekülü için hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR de erlerinin deneysel verilere en uygun lineer gösterimi sırasıyla ekil 40 ve ekil 41'de verilmi tir.

Tablo 15. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>S Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR de erlerinin deneysel de erler ile kıyaslanması

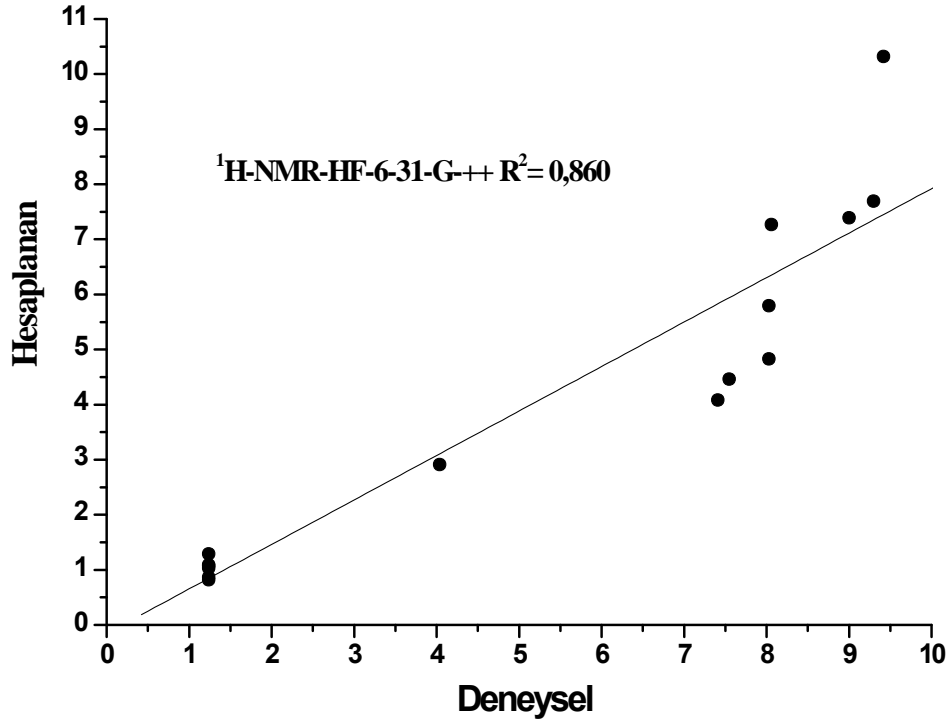
Uygulanan Metotlar		HF			B3LYP			BLYP		
<sup>13</sup> C NMR	Deneysel [55]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>
C2	169,66	171,37	171,23	171,45	161,61	163,69	163,76	159,11	161,54	161,57
C9	161,22	168,97	168,47	168,42	145,06	145,65	145,67	142,52	143,70	143,70
C11	156,87	168,78	168,51	168,36	138,32	139,34	139,65	134,84	133,73	134,14
C8	131,29	135,14	134,72	134,92	131,48	130,60	130,81	131,34	133,35	133,58
C5	126,16	128,42	127,82	127,75	106,39	106,40	106,62	104,97	105,22	105,49
C4	120,89	113,10	113,29	113,11	102,78	104,71	104,23	104,08	106,35	105,84
C7	121,59	122,90	122,74	122,53	99,75	100,71	100,01	99,28	100,03	99,19
C6	117,09	99,55	100,19	100,25	93,27	94,13	94,69	96,28	97,18	97,79
C12	45,05	35,25	35,30	35,42	35,10	35,98	35,84	40,47	41,56	41,38
C13	21,45	16,59	16,46	16,92	15,09	15,84	15,80	15,43	15,05	14,89
C14	21,45	15,88	15,54	16,07	14,16	14,67	14,63	15,61	15,01	14,81



ekil 40.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{S}$  molekülünü için hesaplanan  $^{13}\text{C-NMR}$  de erlerinin deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G<sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi

Tablo 16. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>CIN<sub>4</sub>S Molekölü için Teorik Olarak Hesaplanan <sup>1</sup>H-NMR de erlerinin deneysel de erler ile kıyaslanması

Uygulanan Metotlar		HF			B3LYP			BLYP		
<sup>1</sup> H NMR	Deneysel [55]	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>	6-31G	6-31G <sup>+</sup>	6-31G <sup>++</sup>
H32	9,42	10,32	10,37	10,32	10,32	10,33	10,33	10,36	10,37	10,36
H9	9,30	7,64	7,69	7,69	6,98	6,96	6,94	6,95	6,96	6,95
H8	9,00	7,34	7,39	7,39	6,94	6,90	6,92	6,93	6,90	6,90
H7	8,06	7,00	7,27	7,27	6,88	6,87	6,89	6,86	6,88	6,84
H14	8,03	5,70	5,86	5,79	5,65	5,55	5,68	5,68	5,67	5,65
H18	8,03	4,78	4,84	4,83	4,20	4,19	4,20	4,18	4,14	4,17
H20	7,55	4,12	4,43	4,46	3,56	4,05	4,09	3,53	3,88	4,01
H19	7,41	3,93	4,06	4,08	3,54	3,64	3,62	3,64	3,61	3,64
H31	4,04	2,78	2,86	2,91	2,90	2,90	2,96	2,91	2,88	2,90
H24	1,24	1,27	1,29	1,29	1,19	1,21	1,22	1,19	1,18	1,19
H27	1,24	1,08	1,09	1,09	1,09	1,09	1,10	1,06	1,06	1,05
H26	1,24	1,06	1,07	1,07	1,04	1,06	1,06	1,02	1,03	1,02
H25	1,24	0,97	1,03	1,03	0,96	0,96	0,97	0,93	0,95	0,95
H28	1,24	0,87	0,88	0,86	0,85	0,82	0,89	0,89	0,86	0,87
H29	1,24	0,79	0,82	0,82	0,78	0,79	0,76	0,75	0,74	0,72



ekil 41. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>S molekülünü için hesaplanan <sup>1</sup>H-NMR de erlerinin deneysel verilere en uygun HF/6-31 G<sup>++</sup> seti ile lineer gösterimi

Genel olarak C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>S molekülünde HF, DFT-B3YLP ve DFT-BYLP yöntemlerinde kullanılan toplam 9 set için NMR de erleri incelenmi tir. Deneysel ve teorik de erler arasında yapılan de erlendirme sonucunda <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR de erleri için deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi sırasıyla B3LYP/6-31G<sup>+</sup> ve HF/6-31G<sup>++</sup>setinde rastlanmı tır.

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalı mada Gauss-View [3] moleküler görüntüleme programı ve bilgisayarda Gaussian 03 [4] paket programı kullanılarak bazı benzotiyazol Schiff bazları  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  moleküler yapıların elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak incelendi. Bu çalı mada  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülleri, GaussView yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 03W [3] paket programına otomatik olarak giri verileri olarak girildi.

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  moleküllerinin moleküler yapısı taban halde (bo lukta) HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak moleküllerin kararlı yapıları geometrik optimizasyonu yapılarak bulundu ve yapısal parametreleri ba uzunlukları, ba açıları hesaplandı. Optimize edilmi geometrik yapısına ait ba uzunlukları için deneysel de erler ile hesaplanan de erler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmi tir.

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için HF yönteminde kullanılan 4 set sonucu ba uzunluklarında ve ba açılarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi HF/6-31 G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmı tır.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün ba uzunluklarının ve ba açılarının deneysel verilere en uygun HF/6-31 G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi ekil 16 ve ekil 17’de verildi.

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  Molekülü için B3LYP yönteminde kullanılan 4 set sonucu ba uzunluklarında ve ba açılarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmı tır.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün ba uzunluklarının ve ba açılarının deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi sırasıyla ekil 18 ve ekil 19’da verildi.

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için BLYP yönteminde kullanılan 4 set sonucu ba uzunluklarında ve ba açılarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi BLYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmı tır.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün ba uzunluklarının ve ba açıların deneysel verilere en uygun BLYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi sırasıyla ekil 20 ve ekil 21’de verildi.

Genel olarak  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünde HF, B3YLP ve BYLP yöntemlerinde kullanılan toplam 12 set için deneysel ve teorik de erler arasında yapılan de erlendirme sonucunda ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi B3LYP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde, ba açılarında ise HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmı tır.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için HF yönteminde kullanılan 4 set sonucu ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi HF/6-31 G<sup>+</sup> setinde, ba açılarında ise HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmı tır.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi HF/6-31G<sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi ekil 30 ve ba açılarında ise HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi ekil 31'de verildi.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için B3YLP yönteminde kullanılan 4 set sonucu ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi B3YLP/6-31G<sup>+</sup> setinde, ba açılarında ise B3YLP/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmı tır.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi B3YLP/6-31G<sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi ekil 32 ve ba açılarında ise B3YLP/6-31 G<sup>++</sup>(d,p) seti ile lineer gösterimi ekil 33'de verildi.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için BYLP yönteminde kullanılan 4 set sonucu ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi BYLP/6-31G<sup>++</sup> setinde, ba açılarında ise BYLP/6-31G<sup>+</sup> setinde rastlanmı tır.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi BYLP/6-31 G<sup>++</sup> seti ile lineer gösterimi ekil 34 ve ba açılarında ise BYLP/6-31G<sup>+</sup> seti ile lineer gösterimi ekil 35'de verildi.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için genel olarak  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için HF, B3YLP ve BYLP yöntemlerinde kullanılan toplam 12 set için deneysel ve teorik de erler arasında yapılan de erlendirme sonucunda ba uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi HF/6-31G<sup>+</sup> setinde, ba açılarında ise HF/6-31G<sup>++</sup>(d,p) setinde rastlanmı tır.

Her iki molekülün titre im frekansları teorik olarak hesaplanmı tır.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün titre im spektrumu 3700-400 cm<sup>-1</sup> orta IR bölgesinde ara tırlmı tır.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ise titre im spektrumu 3600-400 cm<sup>-1</sup> orta IR bölgesinde ara tırlmı tır.

Optimumla tırılan molekülün titre im frekanslarının tümü deneysel de erler ile uyumlu hale getirilebilmek için HF metodunda 0,89, B3LYP metodunda 0,96 ve BLYP metodunda 0,94 uyum faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve IR spektrumları çizildi.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün HF ve B3LYP ve BLYP metotlarında teorik IR spektrumları ekil 22, ekil 23 ve ekil 24'te verildi.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülünün teorik titre im frekanslarının HF, B3LYP ve BLYP yöntemleri ile kar ıla tırılarak elde edilen temel titre im hareketleri Tablo 7'de verildi.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için  $1615-1655\text{ cm}^{-1}$  aralı nda deneysel olarak literatürde gözlenen karakteristik simetrik ve antisimetrik C-N gerilmesi, bu çalı mada  $1580-1640\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlendi.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için C-N gerilmesi HF metodu için  $1600-1635\text{ cm}^{-1}$ , B3LYP metodu için  $1580-1640\text{ cm}^{-1}$  ve BLYP metodunda ise  $1585-1615\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlendi. Bu verilere bakılarak bir de erlendirme yapıldı nda literatürdeki deneysel verilere en uyumlu sonucu veren metodun HF metodu oldu u görüldü.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ise HF ve B3LYP ve BLYP metotlarında teorik IR spektrumları ekil 36, ekil 37 ve ekil 38'de verildi.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün temel titre im hareketleri Tablo 13'de verildi.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$  aralı nda deneysel olarak literatürde gözlenen karakteristik simetrik ve antisimetrik C-N gerilmesi, bu çalı mada  $1570-1660\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlendi.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için C-N gerilmesi HF metodu için  $1580-1650\text{ cm}^{-1}$ , B3LYP metodu için  $1580-1660\text{ cm}^{-1}$  ve BLYP metodunda ise  $1570-1620\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlendi. Bu verilere bakılarak bir de erlendirme yapıldı nda literatürdeki deneysel verilere en uyumlu sonucu veren metodun HF metodu oldu u görüldü. Teorik sonuçlarla gözlemlenen titre im hareketlerinin beklenen frekans de erleri içerisinde uyumlu oldu u gözlendi.

$C_{12}H_{18}ClN_3OS$  molekülü için  $3700-2800\text{ cm}^{-1}$  frekans aralı nda gerilme hareketi,  $2800-1600\text{ cm}^{-1}$  frekans aralı nda makaslama, aç ı bükülmesi ve sallanma hareketi,  $1600-400\text{ cm}^{-1}$  frekans aralı nda ise makaslama, gerilme, sallanma aç ı bükülmesi, dalgalanma, kıvrırma hareketleri gözlemlenmi tir.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için ise  $3600-1500\text{ cm}^{-1}$  frekans aralı nda gerilme,  $1500-1260\text{ cm}^{-1}$  frekans aralı nda kıvrırma, sallanma, makaslama, gerilme,  $1260-400\text{ cm}^{-1}$  frekans aralı nda ise gerilme, sallanma, makaslama, aç ı bükülmesi, dalgalanma ve kıvrırma hareketleri gözlemlenmi tir. Teorik sonuçlarla gözlemlenen temel titre im hareketlerinin beklenen frekans de erleri içerisinde uyumlu oldu u gözlendi.



Optimize edilen konfigürasyonların  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler deneysel verilerle karşılaştırıldı.

Moleküllerin en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO, eV), en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO, eV) denge durumunda HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak 12 farklı temel sette incelendi. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik ( $\chi$ ) ve elektronegatiflik ( $\chi$ ) parametreleri tanımlandı.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}$  molekülü için en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO), HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilmiştir.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}$  molekülünün (HOMO) ve (LUMO) orbital enerjilerinin HF, B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilmiş görünümleri Ekil 25'de verilmiştir.

Optimize edilmiş  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}$  molekülü için 3 farklı metot ve 3 farklı temel setler kullanılarak NMR değerleri elde edilmiştir. Moleküllerin NMR değerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmıştır.

HF Yönteminde kullanılan 3 temel set sonucu hesaplanan teorik değerlere en yakın deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi  $^{13}\text{C}$ -NMR değeri için HF/6-31G setinde ve  $^1\text{H}$ -NMR değeri için ise HF/6-31G<sup>++</sup> setinde rastlanmıştır.

DFT/B3LYP kullanılan 3 temel set sonucu hesaplanan teorik değerlere en yakın deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi  $^{13}\text{C}$ -NMR değeri için B3LYP/6-31G<sup>+</sup> setinde ve  $^1\text{H}$ -NMR değeri için ise B3LYP/6-31G<sup>++</sup> setinde rastlanmıştır. BLYP yönteminde kullanılan 3 temel set sonucu hesaplanan teorik değerlere en yakın deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi  $^{13}\text{C}$ -NMR değeri için BLYP/6-31G<sup>++</sup> setinde ve  $^1\text{H}$ -NMR değeri için ise BLYP/6-31G setinde rastlanmıştır.

Genel olarak  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{OS}$  molekülünde HF, B3LYP ve BLYP yöntemlerinde kullanılan toplam 9 set için NMR değerleri incelenmiştir. Deneysel ve teorik değerler arasında yapılan değerlendirme sonucunda  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR değerleri için deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi sırasıyla HF/6-31G ve BLYP/6-31G setinde rastlanmıştır. Teorik ve deneysel sonuçların hata sınırları içinde uyumlu oldukları görülmektedir.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için en yüksek dolu molekül orbital enerjileri ( HOMO) ve en düşük molekül orbital enerjileri ( LUMO), HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>,6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilmiştir.  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünün ( HOMO) ve ( LUMO) orbital enerjilerinin HF, B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>,6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p)temel setleri kullanılarak elde edilmiş görünümleri ekil 39'da verilmiştir.

Optimize edilmiş  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülü için 3 farklı metot ve 3 farklı temel setler kullanılarak NMR değerleri elde edilmiştir. Moleküllerin NMR değerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmıştır.

HF yönteminde kullanılan 3 temel set sonucu hesaplanan teorik değerlere en yakın deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi <sup>13</sup>C-NMR değeri için HF/6-31G<sup>+</sup> setinde ve <sup>1</sup>H-NMR değeri için ise HF/6-31G<sup>++</sup> setinde rastlanmıştır. B3LYP kullanılan 3 temel set sonucu hesaplanan teorik değerlere en yakın deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi <sup>13</sup>C-NMR değeri için B3LYP/6-31G<sup>+</sup> setinde ve <sup>1</sup>H-NMR değeri için ise B3LYP/6-31G<sup>++</sup> setinde rastlanmıştır. BLYP yönteminde kullanılan 3 temel set sonucu hesaplanan teorik değerlere en yakın deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi <sup>13</sup>C-NMR değeri için BLYP/6-31G setinde ve <sup>1</sup>H-NMR değeri için ise BLYP/6-31G<sup>++</sup> setinde rastlanmıştır.

Genel olarak  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  molekülünde HF, B3LYP ve BLYP yöntemlerinde kullanılan toplam 9 set için NMR değerleri incelenmiştir. Deneysel ve teorik değerler arasında yapılan değerlendirme sonucunda <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR değerleri için deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi sırasıyla B3LYP/6-31G<sup>+</sup> ve HF/6-31G<sup>++</sup> setinde rastlanmıştır. Teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Teorik ve deneysel sonuçların hata sınırları içinde uyumlu oldukları görülmektedir.

## 5. ÖNER LER

Yapılan çalı mada Gauss-View [3] moleküler görüntüleme programı ve bilgisayarda Gaussian 03 [4] paket programı kullanılarak bazı benzotiyazol Schiff bazları  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  moleküler yapıların elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak incelenmiştir.  $C_{12}H_{18}ClN_3OS$  ve  $C_{11}H_{15}ClN_4S$  moleküllerinin moleküler yapısı taban halde HF ve DFT/B3LYP ve DFT/BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G<sup>+</sup>, 6-31G<sup>++</sup> ve 6-31G<sup>++</sup>(d,p) temel setleri kullanılarak moleküllerin kararlı yapıları geometrik optimizasyonu yapılarak bulundu ve yapısal parametreleri ba uzunlukları, ba açılı hesaplandı. Bu moleküllerin, infrared titre im frekans de erleri ve <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR kimyasal kayma de erleri teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik de erler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

Günümüzde genelde X-ı nları, IR ve NMR çalı maları literatürde mevcuttur. Bununla birlikte teknolojinin gelişmesine paralel olarak daha kapsamlı gelişen bilgisayar sistemlerinde büyük ve karmaşık moleküler yapılar üzerinde çalı maların tekrar edilmesinde fayda olduğu düşünülmektedir.

Madde grubunun türevlerinin tek kristal olarak elde edilmesi, bu maddelerin X-ı nı verilerinin teorik olarak hesaplanan geometrilerle karşılaştırılması bu maddelerin hidrojen ba geometrilerinin belirlenmesi bunların NBO analizi, MEP haritalarının çizimiyle doğrulanması, teorik olarak termodinamik özelliklerinin belirlenmesi, lineer olmayan optik özelliklerinin belirlenmesi, e er maddeler anti mikrobik özellik gösteriyorsa biyolojik aktivite ölçümleri yapılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Cheng, L. T., Tam, W., Stevenson, S., H., Meredith, G.R., Rikken, G. ve Marder, S.R., Experimental investigation of Organic Molecular Nonlinear Optical Polarizabilities. 1. Methods and Results on Benzene and Stilbene Derivatives, J. Phys. Chem., 95 (2001) 10631-10643.
2. Dimoglo, A. ve Kandemirli, F., Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları Ders Notu, Gebze, Kocaeli, 2005.
3. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchan H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cami, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzales, C. ve Pople, J.A., Gaussian 03W, Revision 2004 E01, Gaussian, Inc., Wallingford Ct.
4. Foresman, B. J., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian Inc., 1996 261s.
5. Pfeiffer et al., Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe, Ann. Chem. 492 (1932) 81-127.
6. Görgün, K., Bazı Benzotiyazol Schiff Bazı Analogları Üzerinde Kimyasal Çalı ma, Doktora Tezi, Eski ehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eski ehir, 2008.
7. ireci N., Benzimidazol, Benzoksazol ve Benzotiyazol Türevlerinin Fosforillenmesi, Doktora Tezi, nönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2003.
8. Selim, M.A., Raslan M.A, Khalil M.A. ve Sayed S.M., Synthesis and Reactivity of 2-(2,2-Dicyano-1-methylvinyl)benzothiazole in Heterocyclic Synthesis: Convenient Route to Some Pyridazinone, Hydrazonoethyl, Thiophene, Phthalic Anhydride and Benzene Derivatives Incorporating a Benzothiazole Moiety J.Chim. Chem. Soc., 47 (2000) 527-533.

9. Caleta, I., Cetina, M., Hergold-Brundic, Antonija., Nagl., Ante. ve Karminski-Zamola, G., Synthesis and Crystal Structure Determination of 6-(*N*-Isopropyl)Amidino-2-Methylbenzothiazole Hydrochloride Monohydrate and 2-Amino-6-(*N*-Isopropyl)Amidinobenzothiazole Hydrochloride, Structural Chemistry., 14 (2003) 587-595.
10. Gündüz, T., nstrumental Analiz, Gazi Kitapevi Tic. Ltd. ti., 2002 749-769s.
11. Gans, P., Vibrating Molecules, Chapman and Hall, (1971) 18-59.
12. Bransden, B.H. ve Joachain, C. J., Physics of Atoms Molecules, Longman, 505 (1983) 386-387.
13. Banwell, C.N., Fundamentals of Molecular Spektroskopy, Mc Graw-Hill Berkshire, 16:11, 72 (1983) 124-128.
14. Woodward, L.A. Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, 1972.
15. Cotton, F. A., Chemical Applications of Group Theory, Wiley-Interscience, 18 (1970) 297-332.
16. Atkins, P.W. ve Friedman, R. S., Molecular Quantum Mechanics, Third Edition, Oxford University Press, 1997 335s.
17. Morehouse, R, L., Aytaç, K. ve Ülkü, D., Unit Cell Dimensions of Hoffman Pridine Complexes, Zeit. Kristallgr., 11,2 (1977) 145-157.
18. Alpert, N.L., Keiser, W.E. ve Szymanski, H. A., IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum Press, 1964 379s.
19. Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, VRN Company, 35 (1945) 190-241.
20. Rao, C., Chemical Application of Infrared Spectroscopy, Academic Press Inc., (1963) 50-85.
21. Colthup, N.B., Daly, L.H. ve Wiberley, S.E., Introduction to Infrared and Raman, Academic Press Inc., 1964.
22. Davies, M., Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, 1963
23. Albert., N.,L. , Keiser., W. E. ve Szymanski., H. A., IR theory and practica of infrared spectroscopy”, Second edition, Plenum press, 1970.
24. Jensen, F., Introducction to Computational Chemistry, John-Wiley and Sons Inc. New York, 1999.

25. Bahat, M., Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G\* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titre imsel spektroskopisi ile incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 2000.
26. Pulay, P., Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-11, Ed. By K. P. Lawley, John Wiley and Sons Inc. New York, 1987.
27. Haken, H. ve Wolf, H., C., Atom ve Kuantum Fiziği, çeviri: Okur, .., Değişim yayınları, 2000.
28. Hohenberg, P. ve Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864.
29. Parr R., G. ve Yang W., Density Functional Theory, Oxford University Press, 1989.
30. Bartolotti, L. J. ve Flurchick, K., An Introduction to Density Functional Theory, Rev. Comp. Chem., 7 (1996) 187-216.
31. Leach, A. R., Molecular Modeling: Principles and Applications, Addison Wesley Longman Ltd., 1996.
32. Kohn, W. ve Sham, L. J., Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. A, 140, 4 (1965) 1133-1138.
33. Becke, A. D., Density Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648-5652.
34. Cramer, J. C., Essential of Computational Chemistry: Theories and Models, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., (2004).266-267s.
35. Parr, R.G. ve Pearson, R.G., Absolute Hardness: Companion Parameter To Absolute Electronegativity, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7512-7516.
36. Chandra, A.K. ve Uchamaru, T., Hardness Profile: A Critical Study, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 3578-3582.
37. Mandal, K., Kar, T., Nandi, P.K. and Bhattacharyya, S.P., Theoretical Study of The Nonlinear Polarizabilities in H<sub>2</sub>N and NO<sub>2</sub> Substituted Chromophores Containing Two Hetero Aromatic Rings, Chem. Phys. Lett., 376 (2003) 116-124.
38. Nandi, P.K., Mandal, K. ve Kar, T., Effect of Structural Changes in Sesquifulvalene on The Intramolecular Charge Transfer and Nonlinear Polarizations- a Theoretical Study, Chem. Phys. Lett., 381 (2003) 230-238.
39. Nandi, P.K., Mandal, K. ve Kar, T., Theoretical Study Of Static Second- Order Nonlinear Optical Properties of Push-Pull Heteroquinonoid Dimmers, J. Mol. Struct.(Theochem), 760 (2006) 235-244.

40. Pearson, R.G., Absolute Electronegativity And Hardness Correlated With Molecular Orbital Theory, Pac. Natl. Acad. Sci., USA, 83 (1986) 8440-8441.
41. Dill, J.D. ve Pople, J.A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XV. Extended Gaussian-Type Basis Sets for Lithium, Beryllium, And Boron, J.Chem. Phys., 62 (1975) 2921-2923.
42. Apaydın, F., Manyetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, Ankara , 1991 600s.
43. Slichter, C.P., Manyetik Rezonansın İlkeleri, Ankara Üniversitesi Basımevi, 1984.
44. Günther, H., NMR Spectroscopy, Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry, Georg Thieme Verlag, 1995 581s.
45. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Press, 2000 452s.
46. Becker, E., D., High Resolution NMR, Academic Press, 2000 424s.
47. Kemp, W., NMR in Chemistry A Multi Nuclear Introduction, Macmilan Education Ltd., 1985.
48. Haris, R. K., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman Group (FE) Ltd., 1986 260s.
49. Hameka, H., F., On The Nuclear Magnetic Shielding in The Hydrogen Molecule, Mol. Phys., 1 (1958) 203-215.
50. Hameka, H. F., Relationship Between Proton Shielding Constants And Electric Dipole Moments in The Hydrogen Halides, Mol. Phys., 2 (1959) 64-74.
51. Ditchfield, R., Self-Consistent Perturbation Theory of Diamagnetism I. A Gauge-Invariant LCAO Method for NMR Chemical Shifts, Mol. Phys., 27 (1974) 789-807.
52. Wolinski, K., Hinton, J., F. ve Pulay, P., Efficient Implementation of The Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 8251-8260.
53. Hansen, A. E. and Bouman, T. D., Localized Orbital/Local Origin Method for Calculation and Analysis of NMR Shieldings. Applications to <sup>13</sup>C Shielding tensors, J. Chem. Phys., 82 (1985) 5035-5047.
54. Canto-Cavalheiro, M.M., Echevarria, A., De Souza, M.A.S., Cysne-Finkelstein, L., Torres, M.A.D. ve Leon, L.L., Effect on Amidine Derivatives on Leishmania Amazonensis Axenic Amastigotes, Arzneimittel-Forschung, 50 (2000) 925-928.
55. De Zwart, M.A.H., Van der Goot, H. ve Timmerman, H., Synthesis and Copper-Dependent Antimycoplasmal Activity of 1-amino-3-(2-pyridyl) Isoquinoline Derivatives. 2. Amidines, J. Med. Chem., 32 (1989) 487-493.

56. Caleta, I., Cetina, M., Hergold-Brundic, Antonija., Nagl., Ante. ve Karminski-Zamola, G., Synthesis and Crystal Structure Determination of 6-(*N*-Isopropyl)Amidino-2-Methylbenzothiazole Hydrochloride Monohydrate and 2-Amino-6-(*N*-Isopropyl)Amidinobenzothiazole Hydrochloride, Structural Chemistry., 14 (2003) 587-595.
57. Okumura, K., Shimazaki, T., Aoki, Y. ve Yamashita, H., New Platelet Fibrinogen Receptor Glycoprotein II B-III A Antagonists-Orallyactive Series of *N*-alkylated Amidines with a 6,6-Bicyclic Twemplate, J. Med. Chem., 41 (1998). 4036-4052.
58. Helgaker, T., Jaszunski, M. ve Ruud, K., Ab Initio Methods for The Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants, Chem. Rev., 99 (1999) 293-352.
59. Casanovas, J., Namba, A. M., Leon, S., Aquino, G. K. B., Da Silva, G.V.J. ve Aleman, C., Calculated and Experimental NMR Chemical Shifts of P-Menthane-3,9-diols. a Combination of Molecular Dynamics and Quantum Mechanics to Determine The Structure and The Solvent Effects, J. Org. Chem., 66 (2001) 3775-3782.
60. Sebag, A.B., Forsyth, D.A. ve Plante, M. A., Conformation and Configuration of Tertiary Amines Via GIAO-Derived <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts and a Multiple Independent Variable Regression Analysis, J. Org. Chem., 66 (2001) 7967-7973.
61. Caleta, I., Grdiša, M., Mrvoš-Sermek, D., Cetina, M., Tralic-Kulenovic, V., Pavelic, K.ve Karminski-Zamola, G., Synthesis, Crystal Structure and Antiproliferative Evaluation of Some New Substituted Benzothiazoles and Styrylbenzothiazoles, IL FARMACO, 59 (2004) 297-305.
62. Racane, L., Kulenovic, V. T., Mihalic, Zlatko., Pavlovic, G. ve Karminski-Zamola, G., Synthesis of New Amidino-Substituted 2-Aminothiophenoles: Mild Basic Ring Opening of Benzothiazole, Tetrahedron, 64 (2008) 11594-11602.
63. Ba o lu, A., 4-Aminomorfolin Molekülünün Titre im Frekanslarının ncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
64. Günay, N., Bromo ve Kloro Kumarin Karboksilatların Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak ncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009.
65. Avcı, D., Heteroatom çeren Bazı Aromatik Moleküllerin Lineer Olmayan Optik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak ncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2009.
66. Sekerci, M., Atalay, Y., Yakuphanolu, F., Avcı, D. ve Ba o glu, A., A Theoretical Study on 1-(thiophen-2-yl-methyl)-2-(thiophen-2-yl)-1*H*-Benzimidazole, Spectrochimica Acta Part A, 67 (2007) 503-50.



67. Izgi, T., Alver, O., Parlak, C., Aytakin, M.T. ve Senyel M. FT-IR and NMR Investigation of 2-(1-cyclohexenyl) Ethylamine: A Combined eExperimental and Theoretical Study, Spectrochimica Acta Part A, 68 (2007) 55–62.
68. Atalay, Y., Yakuphanoglu, F., Sekerci, M., Avcı, D. ve Basoglu, A., Theoretical Studies of Molecular Structure and Vibrational Spectra of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, Spectrochimica Acta Part A, 64 (2006) 68–72.
69. Atalay, Y. ve Avcı, D., Theoretical Studies of Molecular structure and vibrational Spectra of Melaminium Citrate, Spectrochimica Acta Part A, 67 (2007) 327–333.
70. [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi). Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS'.11 Temmuz 2012.
71. <http://www.gaussian.com>. 22 Mart 2013.

## 7. EKLER

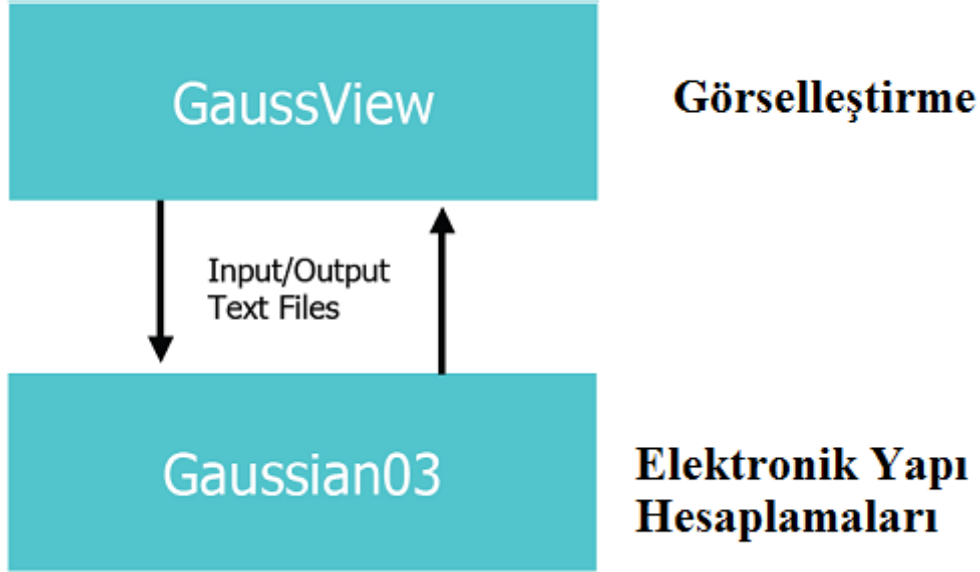
### Ek-1

#### Gaussview ve Gaussian

Gaussian ,moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir programdır.

Gaussian programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir.

GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş (input) dataları oluşturularak hesaplamaların yapılmasına imkan veren, Gaussian paket programlarına dahil edilmiş olan bir grafik arayüzüdür.



Ek 1. GaussView ve Gaussian programlarınınematik gösterimi

Gaussian programındaki mevcut olan yöntemler ek ekil-2 de verilmi tir.

Method Availabilities in *Gaussian 03*

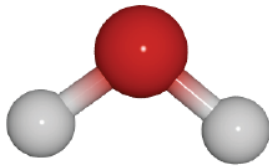
	SP, Scan	Opt, Force, BOMD	Freq	IRC	ADMP	Polar	Stable	ONIOM	SCRF	PBC
Molecular Mechanics	*	*	*					*		
AM1, PM3 (etc.)	*	*	<i>none</i>	*				*		
HF	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DFT methods	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CASSCF	*	*	*	*		*		*	*	
MP2	*	*	*	*		*		*		
MP3, MP4(SDQ)	*	*		*				*		
MP4(SDTQ), MP5	*							*		
QCISD, CCD, CCSD	*	*		*				*		
QCISD(T) or (TQ)	*							*		
BD	*							*		
OVGF	*									
CBS, G <sub>n</sub> , W1 methods	*									
CIS	*	*	*	*		*		*	*	
TD	*							*	*	
ZINDO	*							*		
CI	*	*		*				*		
GVB	*	*		*				*		

Ek ekil 2. Gaussian programındaki mevcut olan yöntemler

- Yarı deneysel (AM1, PM3, MNDO, ...)
- Yo unluk fonksiyoneli teorisi (B3LYP, MPW1PW91, ...)
- *Ab initio* (HF, MP2, CCSD, CCSD(T), ...)
- Hibrit (G2, G3, ...)

Dayanak Set	İçin de geçerlidir	Polarizasyon Fonksiyonlar	Yaygın Fonksiyonlar
STO-3G	H-Xe	+	
3-21G	H-Xe	* veya **	+
6-21G	LII-C <sub>1</sub>	(D)	
4-31G	H-Ne	(D) ya da (d, s)	
6-31G	H-Kr	(3DF, 3PD)	++
6-311G	H-Kr	(3DF, 3PD)	++
D95	H Cl dışında Na ve Mg	(3DF, 3PD)	++
D95V	H-Ne	(D) ya da (d, s)	++
SHC	LH-C <sub>1</sub>	*	
CEP-4G	H-Rn	* (Li-Ar için)	
CEP-31G	H-Rn	* (Li-Ar için)	
CEP-121g	H-Rn	* (Li-Ar için)	
LanL2MB	H-La, Hf-Bi		
LanL2dz	II, Li-La, IIf-Bi		
SDD , SDDAII	tüm ama Hr ve Ra		
cc-PV ( DTQ5 ) Z	Y-O-Nc B, Al-Ar, Ga-Kr	tanımına dahil	ile eklendi AUG- öneki
cc-pV6Z	H, B-Ne	tanımına dahil	ile eklendi AUG- öneki
SV	H-Kr		
SVP	H-Kr	tanımına dahil	
TZV ve TZVP	H Kr	tanımına dahil	
MidIX	H, KF, S, -Cl, I, Br	tanımına dahil	
EPR-II , EPR-III	Y, B, C, N, O, K	tanımına dahil	
UGBS	H-Lr	UGBS ( 1,2,3 ) P	
MTSmall	Y-Ar		
DGDZVP	H-Xe		
DGD/VP2	Hf, Al-Ar, Sc-Zn		
DGTZVP	II, Cf, Al-Ar		

Ek ekil 3. Gaussian programındaki mevcut olan setler



## Water Optimization Input File

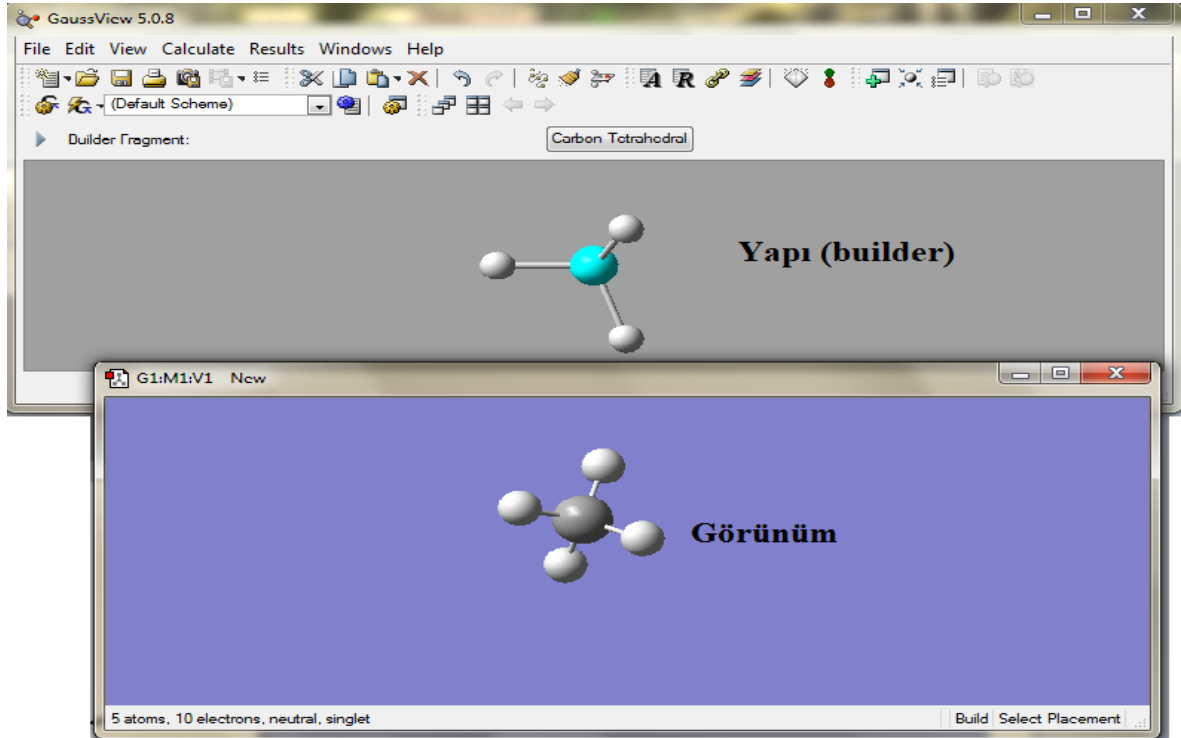
```

%mem=32mb
#p hf/6-31g opt
hf/6-31g optimization of water
0 1
o
h 1 oh
h 1 oh 2 ahoh
oh=0.9
ahoh=104.0

```

← system resources  
← computational model  
← type of calculation  
← title  
← charge & multiplicity  
← structure definition (z-matrix)  
← variable values

Ek ekil 4. Gaussian için giri dosyası olu turma

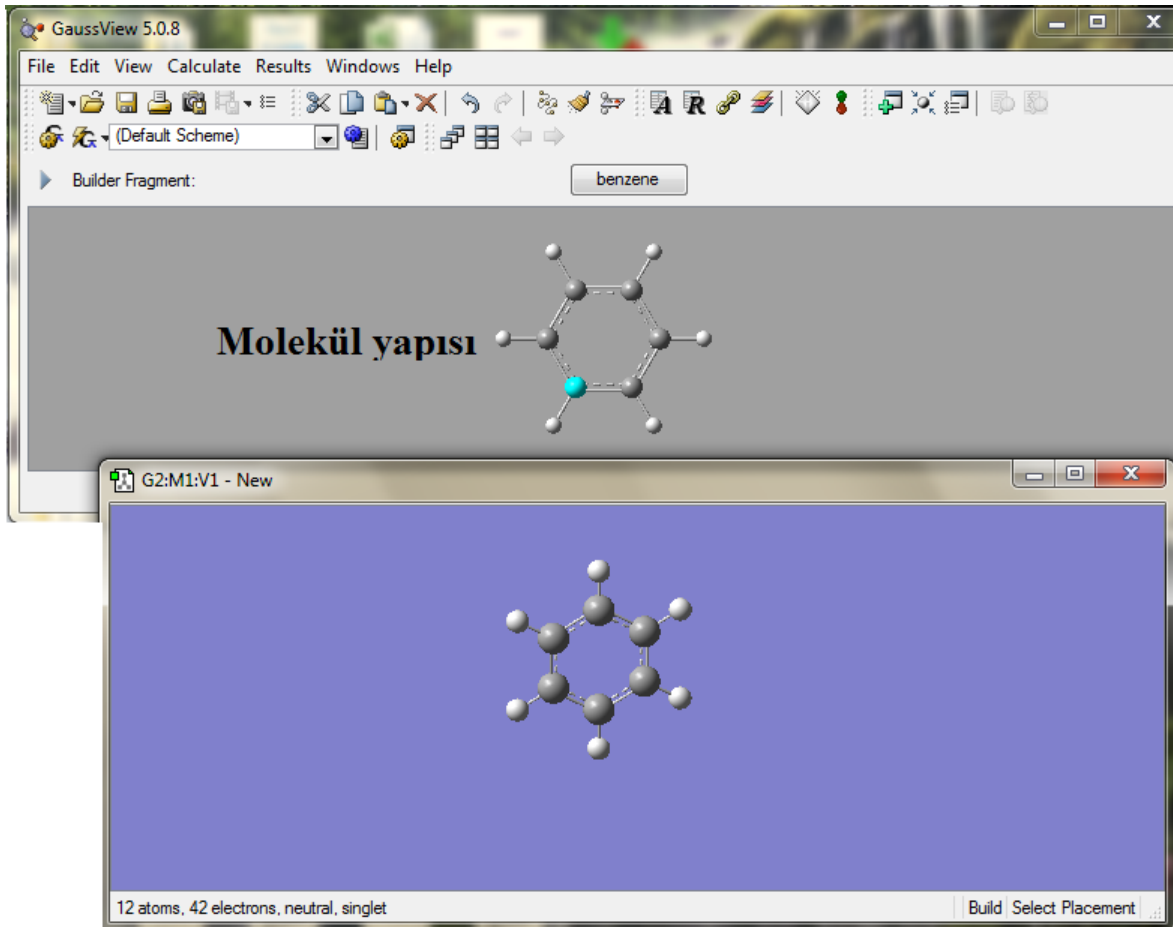


Ek ekil 5. Gaussview programı

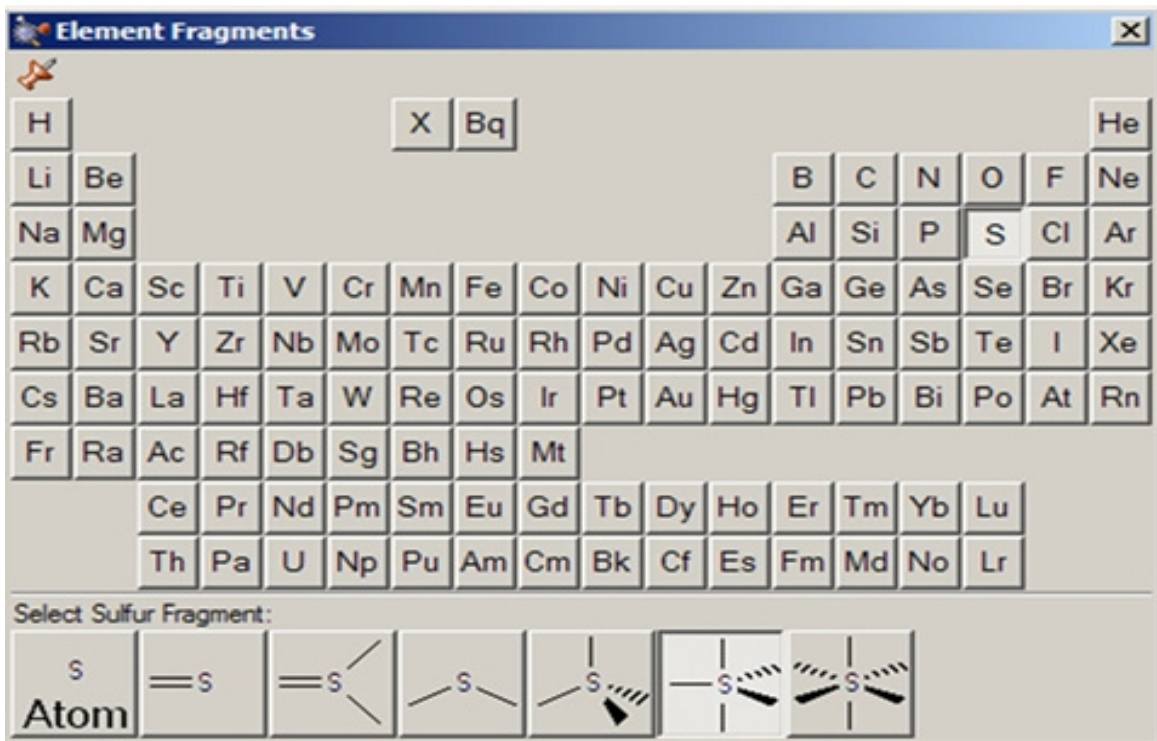
Moleküllerle etkile im üç tu lu fare hareketlerini etrafında tasarlanmı tır. Fare dü melerinin i levlerini açıklanmı tır:

Mouse Button		Action	Function
3-Button	1,2-Button Equiv.		
Left	Left	Click	Select or insert item.
		Shift-Click	Add to current selection (in selection mode only).
		Drag Left/Right	Rotate about Y axis.
		Drag Up/Down	Rotate about X axis.
Center	Shift-Left	Drag	Translate molecule.
Right	Ctrl-Left	Drag Left/Right	Rotate about Z axis.
		Drag Up /Down	Zoom in and out.
		Click in an open area	Display context menu.
		Shift-Click on atom	Highlight corresponding row in Atom List Editor.

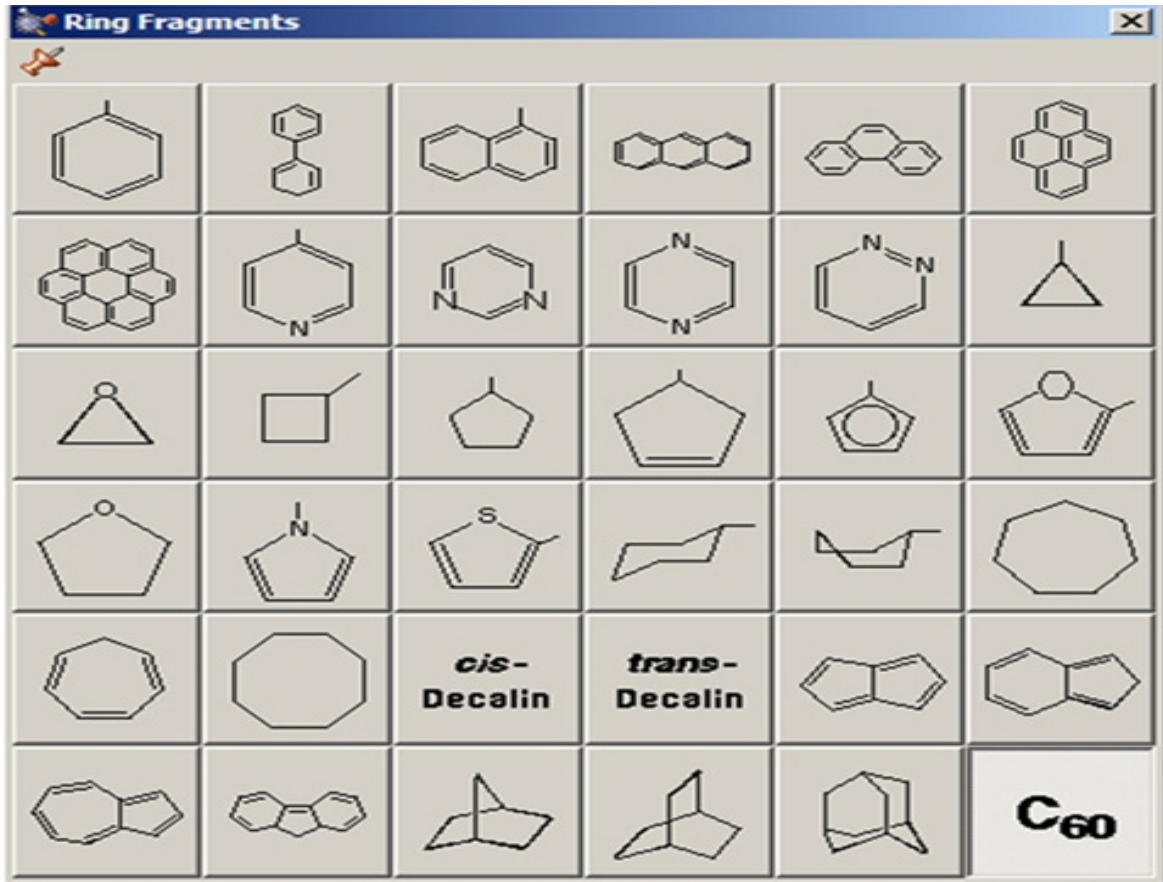
Ek ekil 6. Gaussview programında fare dü melerinin i levleri



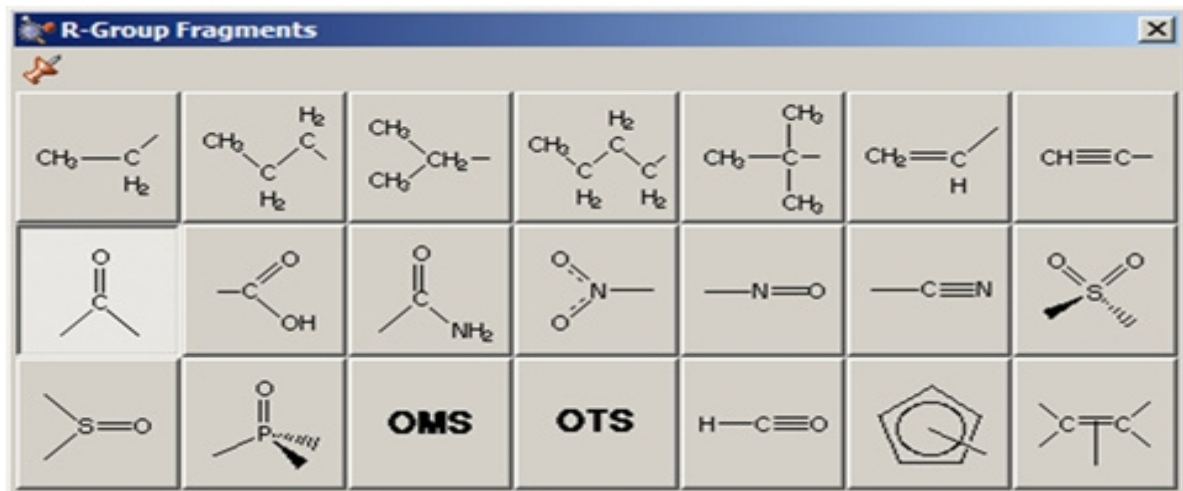
Ek ekil 7. Gaussview programında molekül yapısı



Ek ekil 8. Gaussview programında elementler penceresi

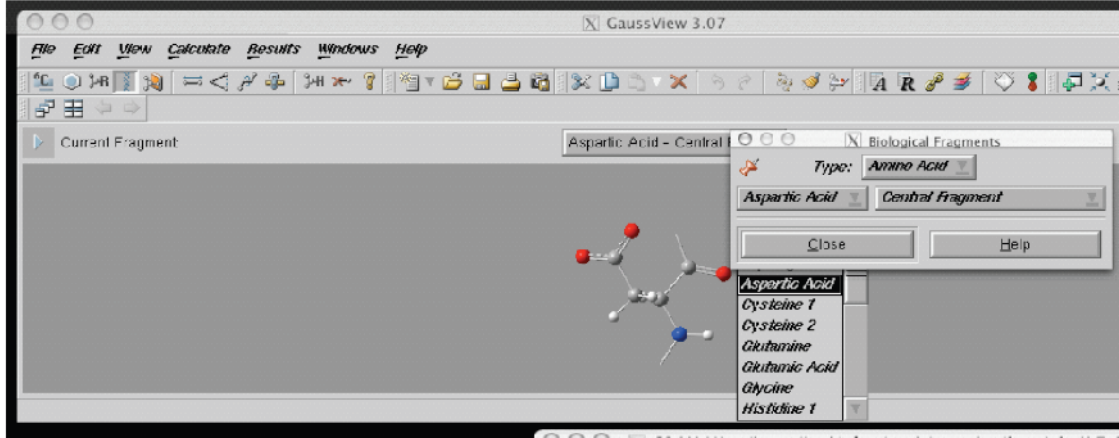


Ek ekil 9. Gaussview programında halka parçaları penceresi

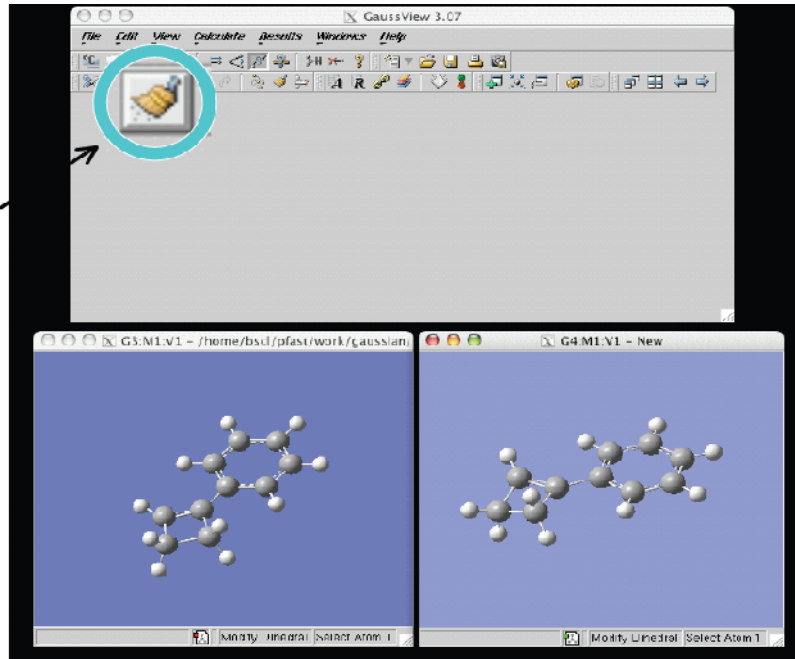


Ek ekil 10. Gaussview programında grup parçaları penceresi

## Biological Fragments:

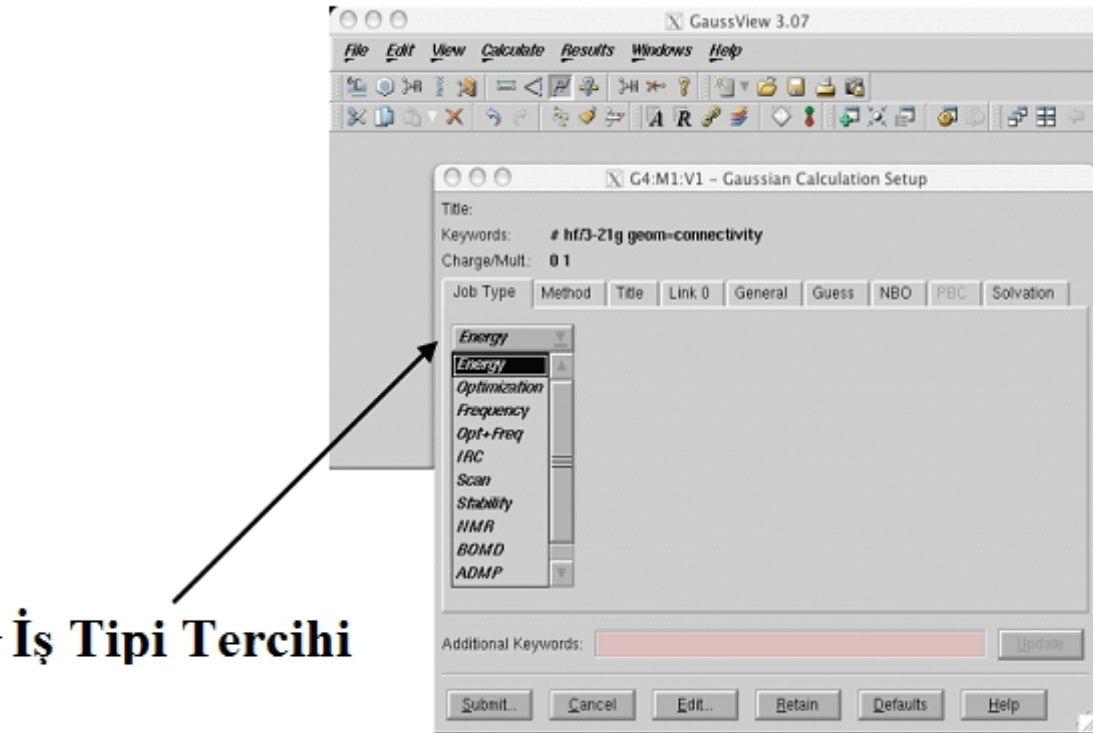
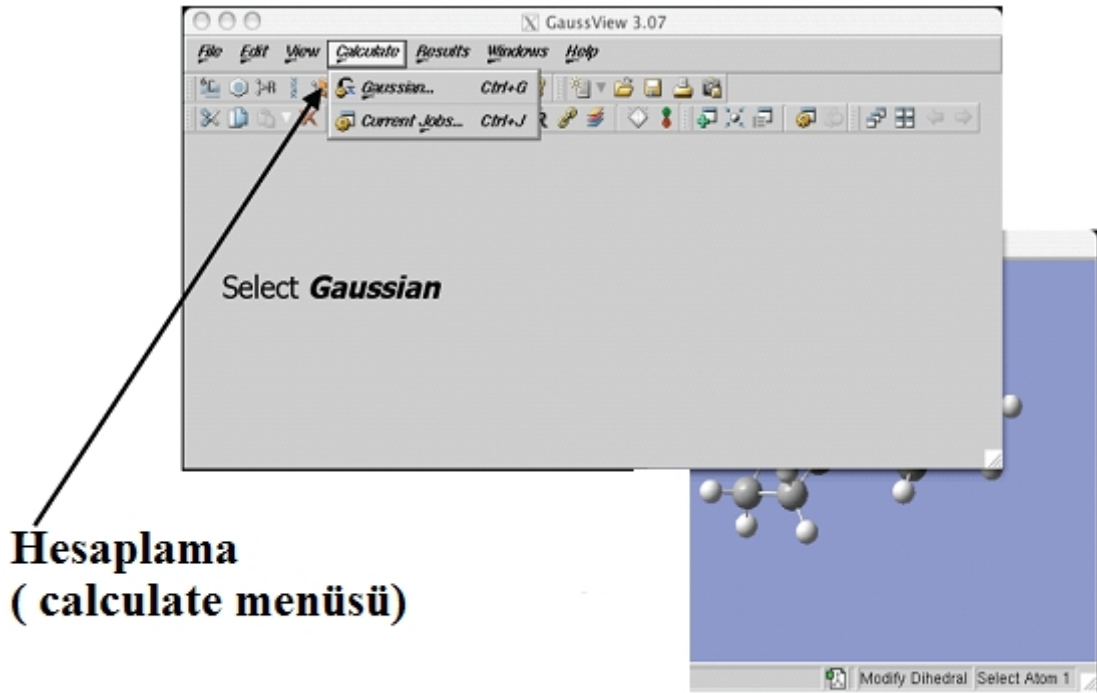


(Temizlemek)  
clean up

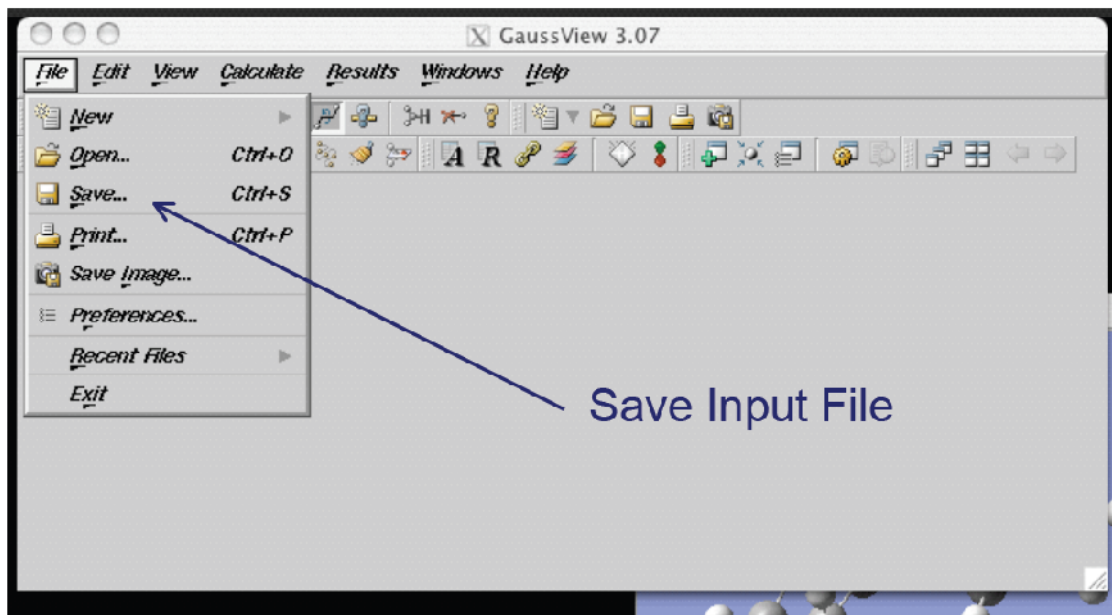
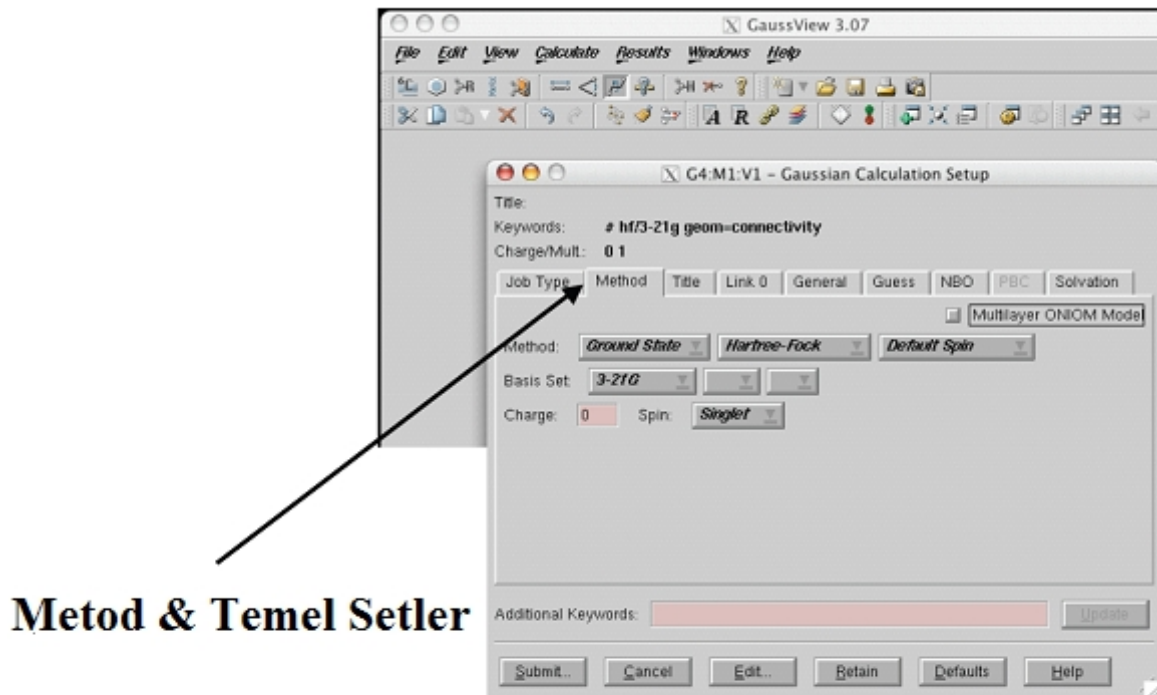


Ek ekil 11. Gaussview programında biyolojik parçalar ve temizleme penceresi

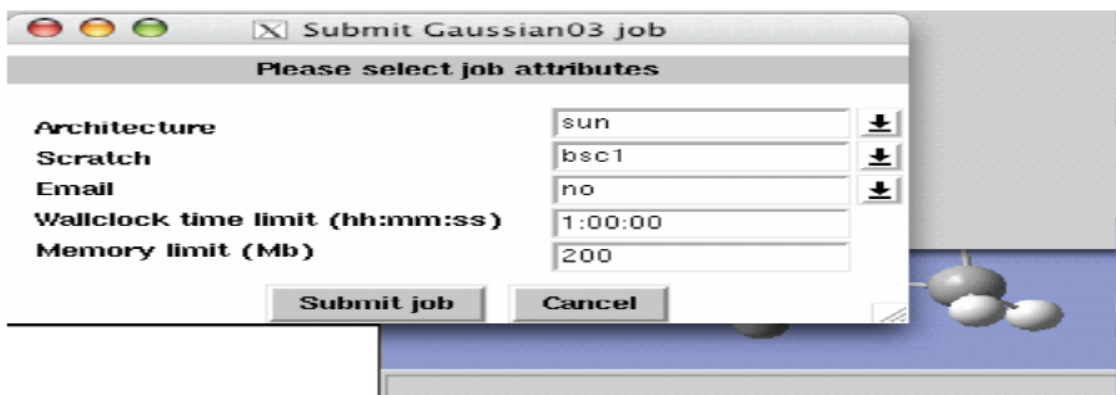
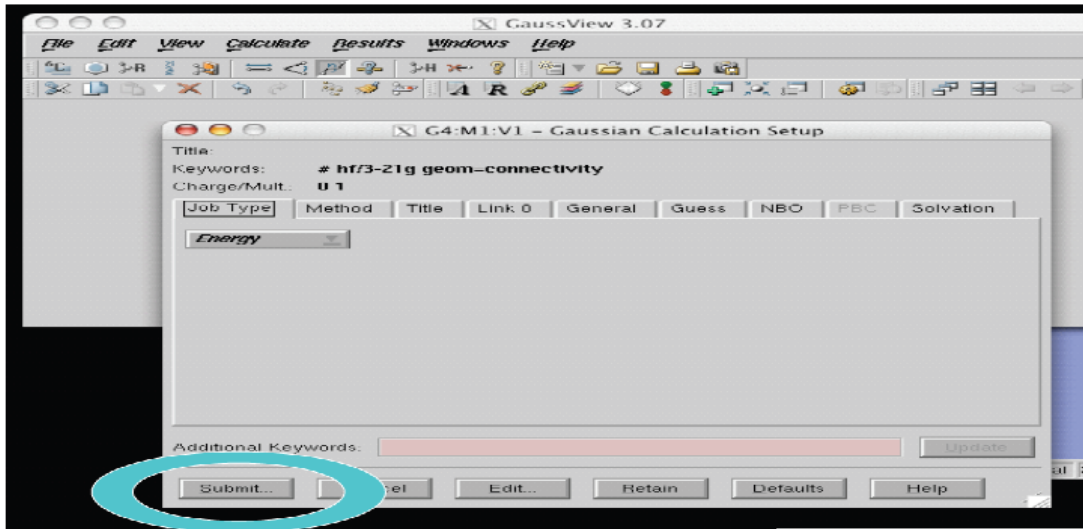
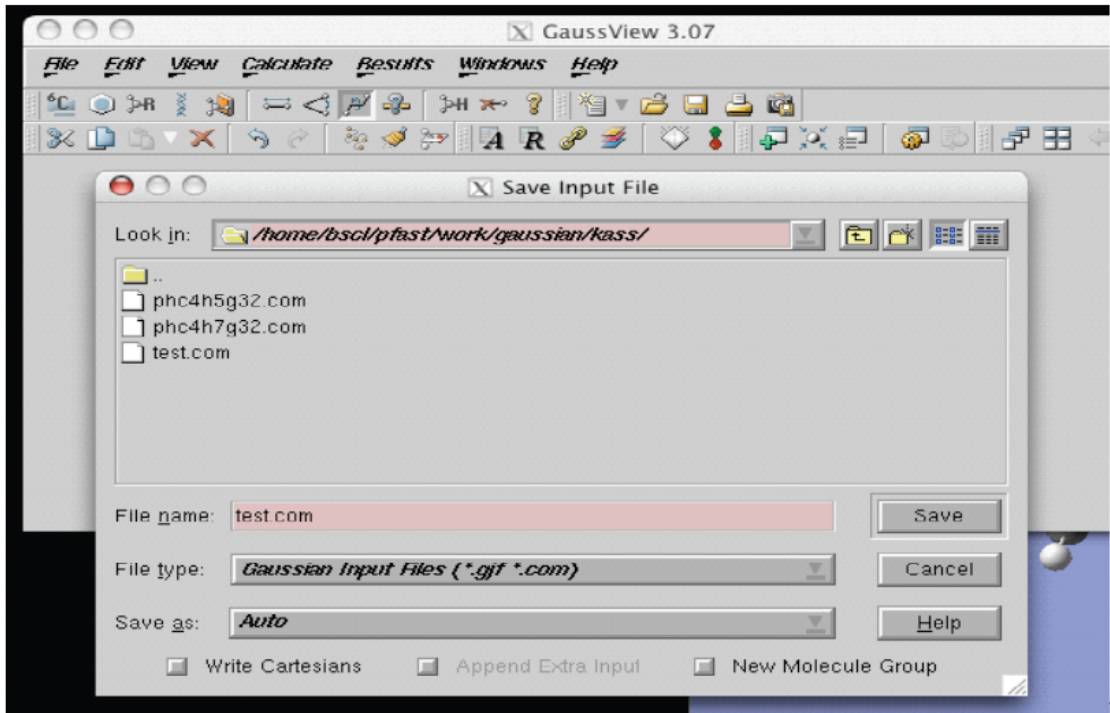




Ek ekil 12. Gaussview programında hesaplama menüsü ve i türü paneli

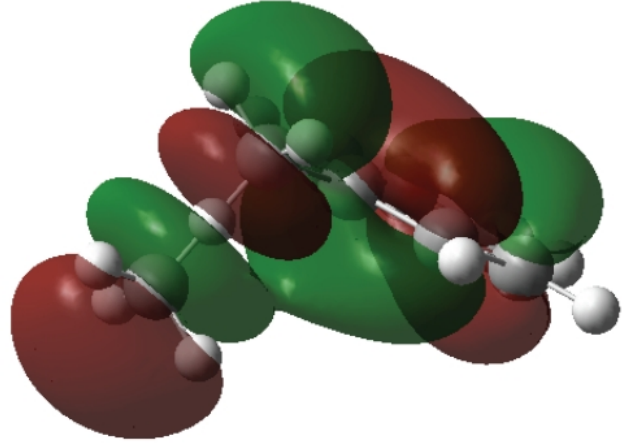
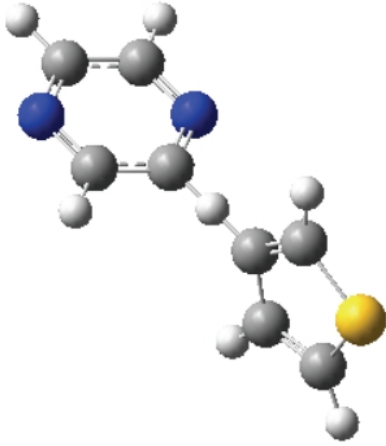


Ek ekil 13. Gaussview programında metod-temel setler ve dosya menüsü



Ek ekil 14. Gaussview programından gaussian programına geçi

### Görsel Şekiller

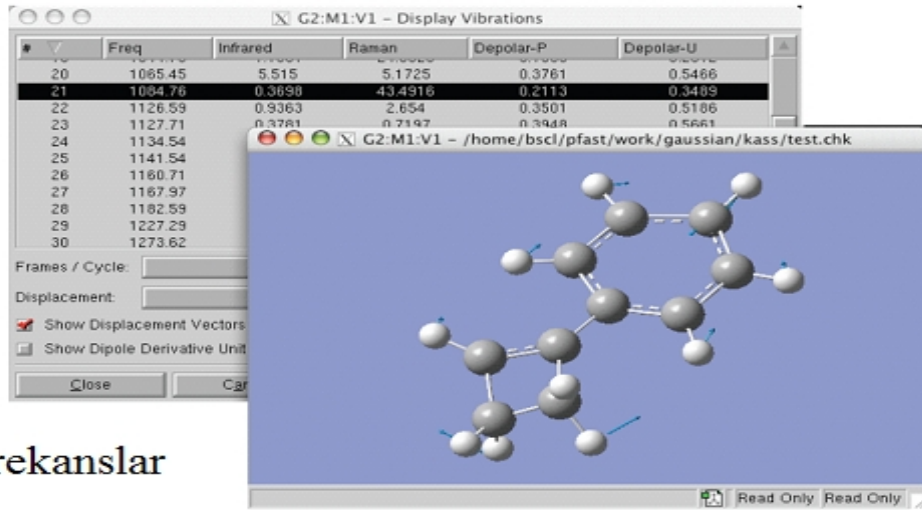
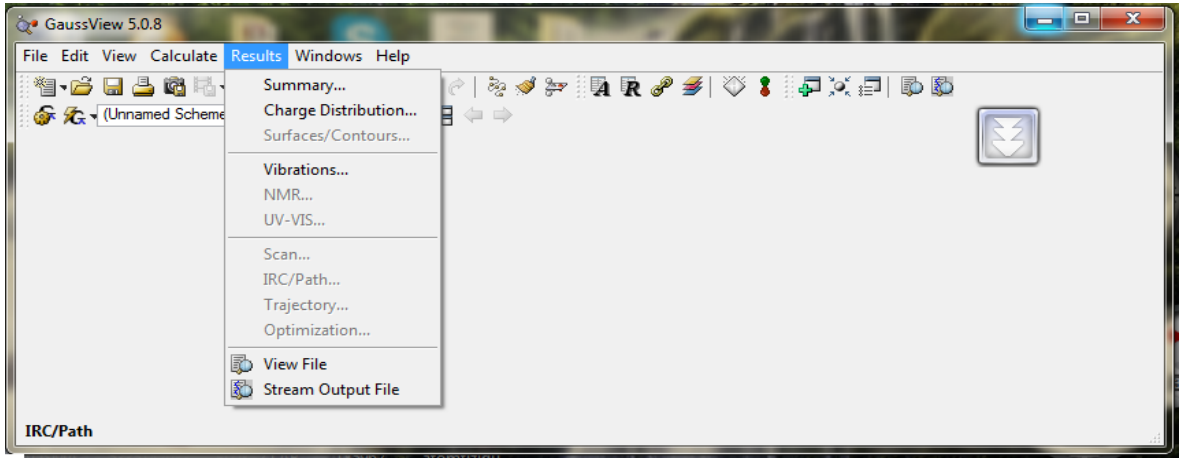


Ek ekill 15. Gaussview programında görsel ekill

Gaussview programı Gaussian programında çalı ılmı bir molekül için hesaplanmı olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sa lar. Bu sonuçlar;

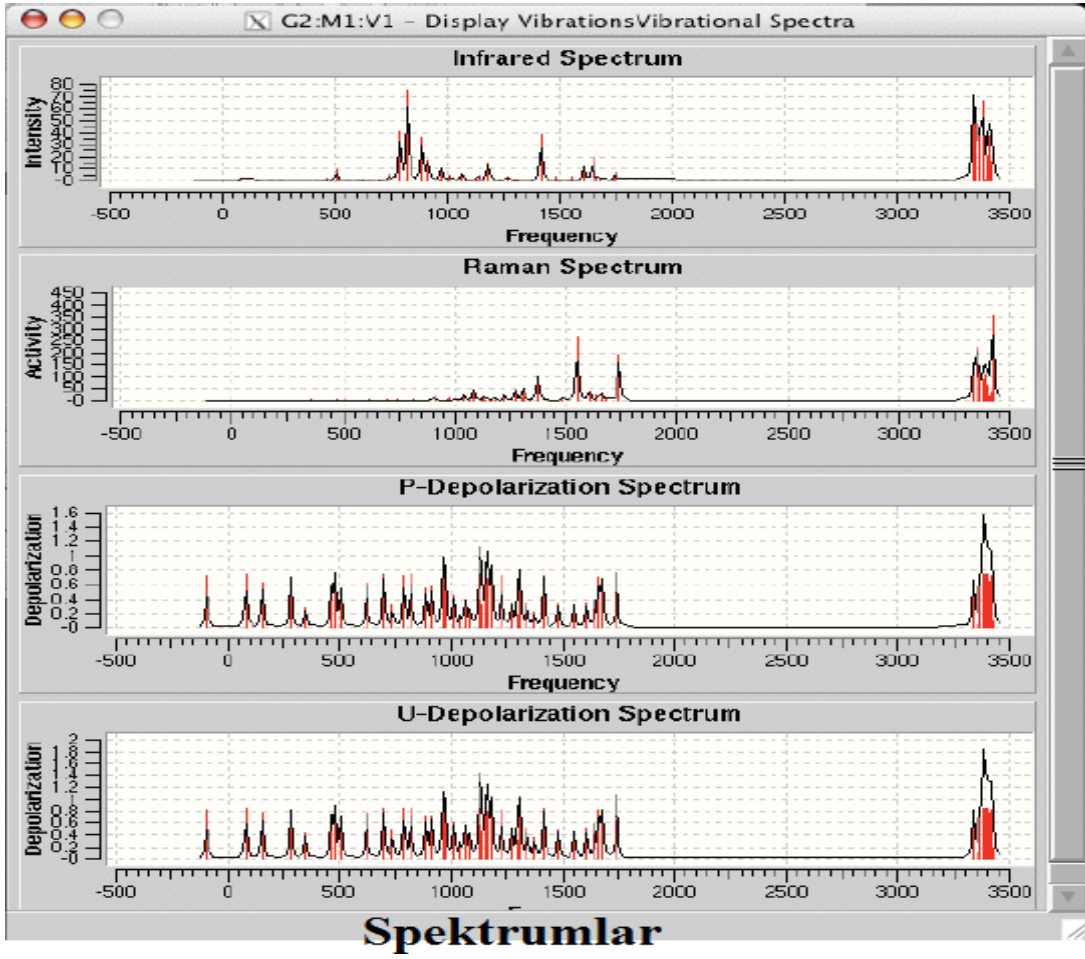
- optimize edilmi moleküler yapılar
- Moleküler orbitaller
- Elektrostatik potansiyel yüzeyler.
- Manyetik özellikleri için Yüzeyler.
- Atomik yükler
- Titre im frekansları kar ılık gelen normal modları animasyonu
- IR, Raman, NMR, VCD ve di er spektrumlar

Sonuçlar menüsü a a ıda verilmi tir. Sonuçlar menüsünde hesaplanmamı ö eler soluk görülür.

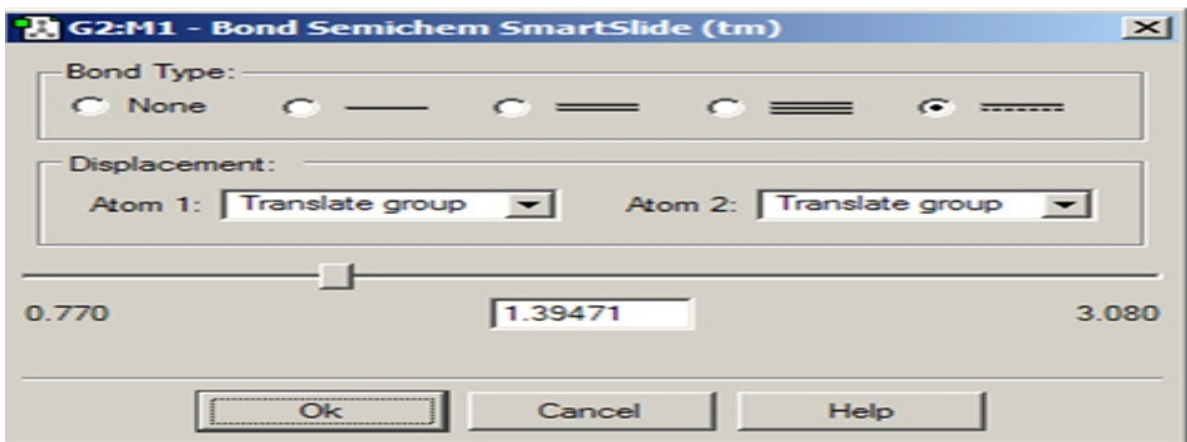
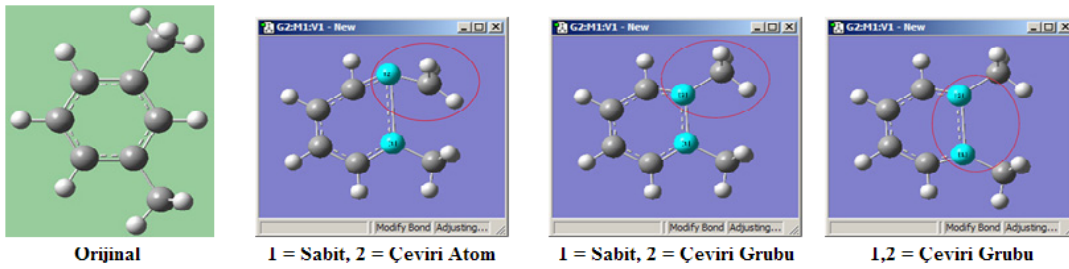


## Frekanslar

Ekil 16. Gaussview programında sonuçlar menüsü ve frekanslar

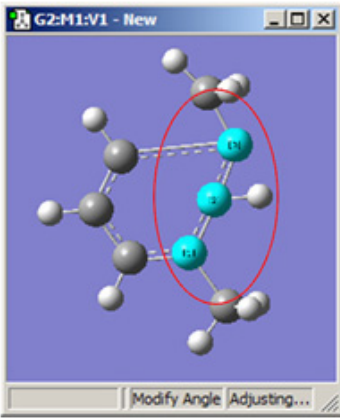
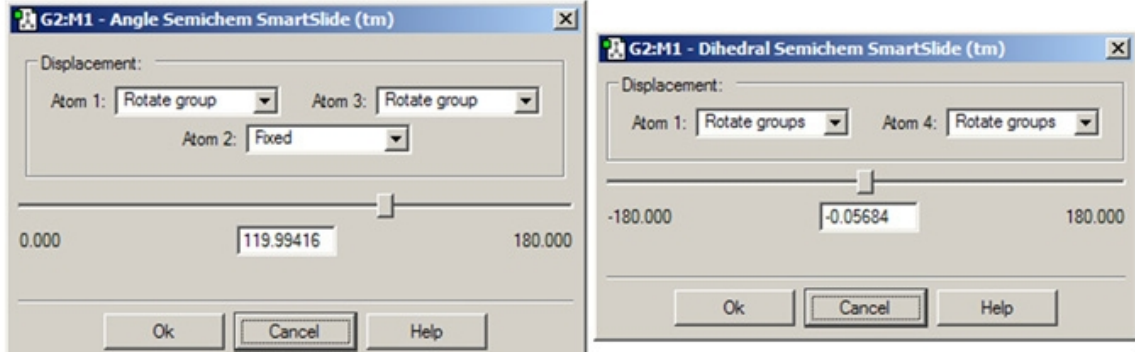


Ek ekil 17. Gaussview programında spectrum görüntüleri

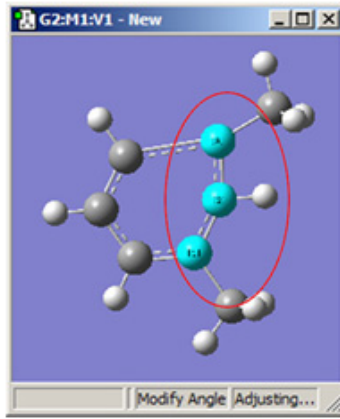


Ek ekil 18. Ba uzunluk modifikasyon seçenekleri

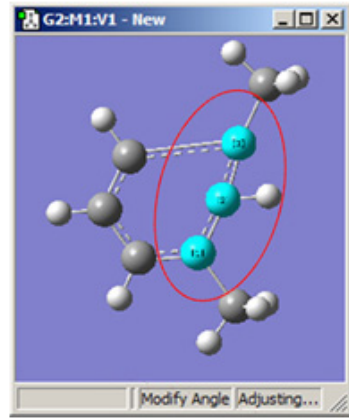




1,2 = Sabit, 3 = Döndür Atom

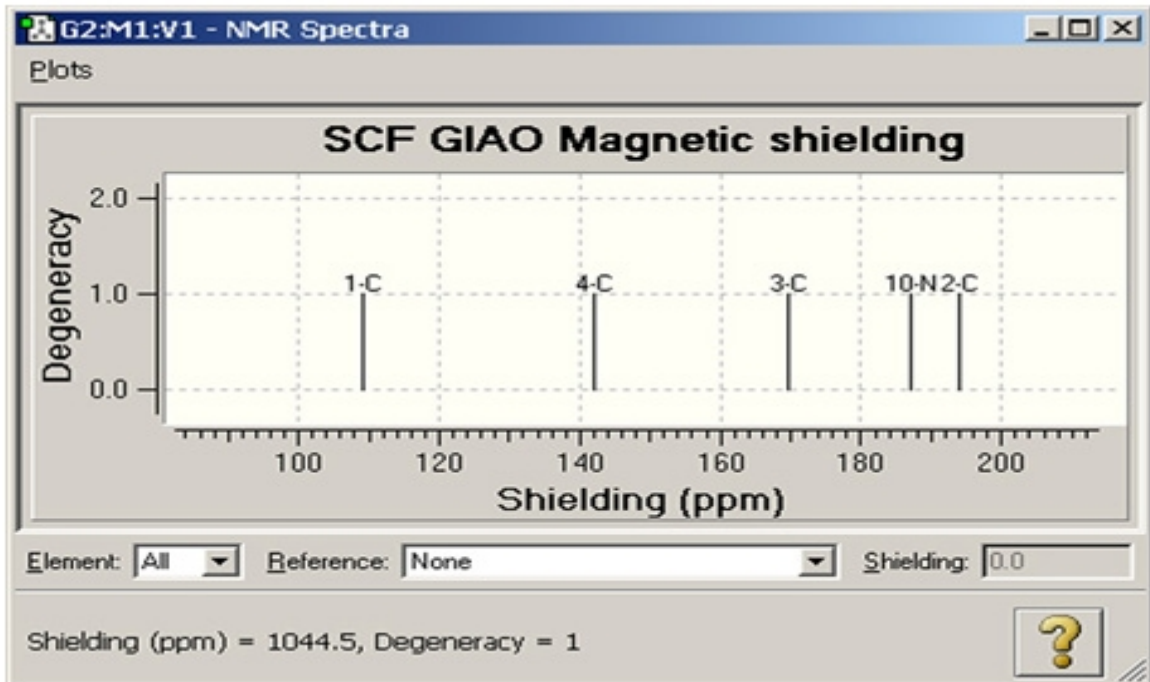


1,2 = Sabit, 3 = Döndür Grup

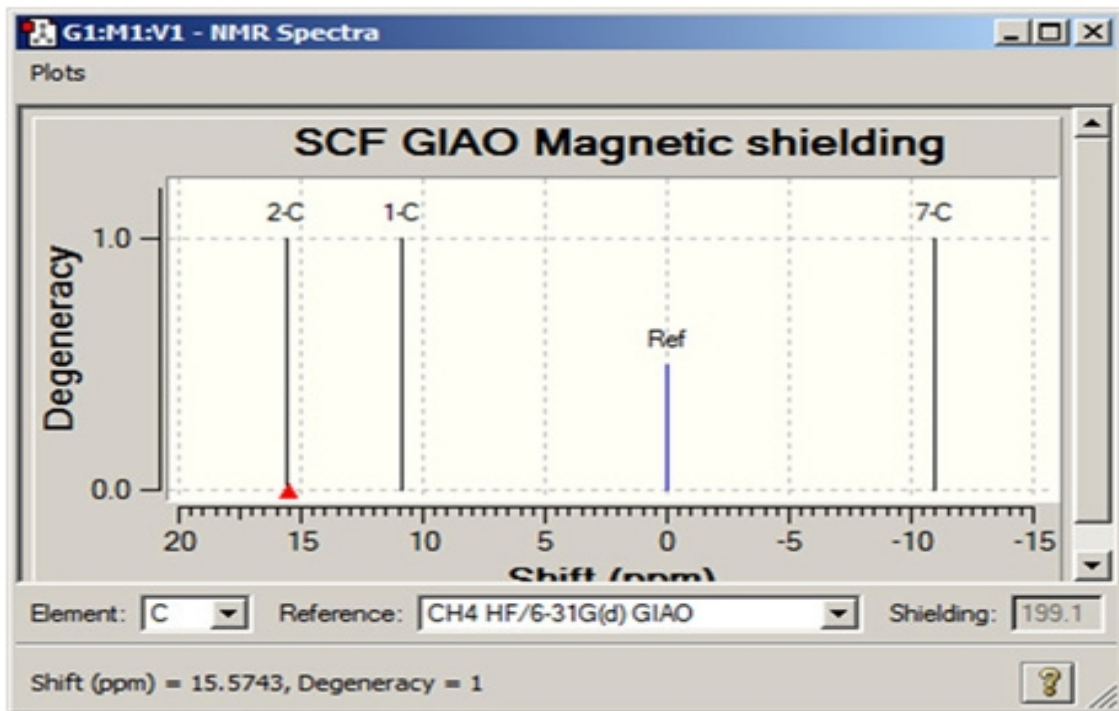


1,2 = Sabit, 3 = Çeviri Grubu

Ek ekil 19. Ba açısı modifikasyon Seçenekleri



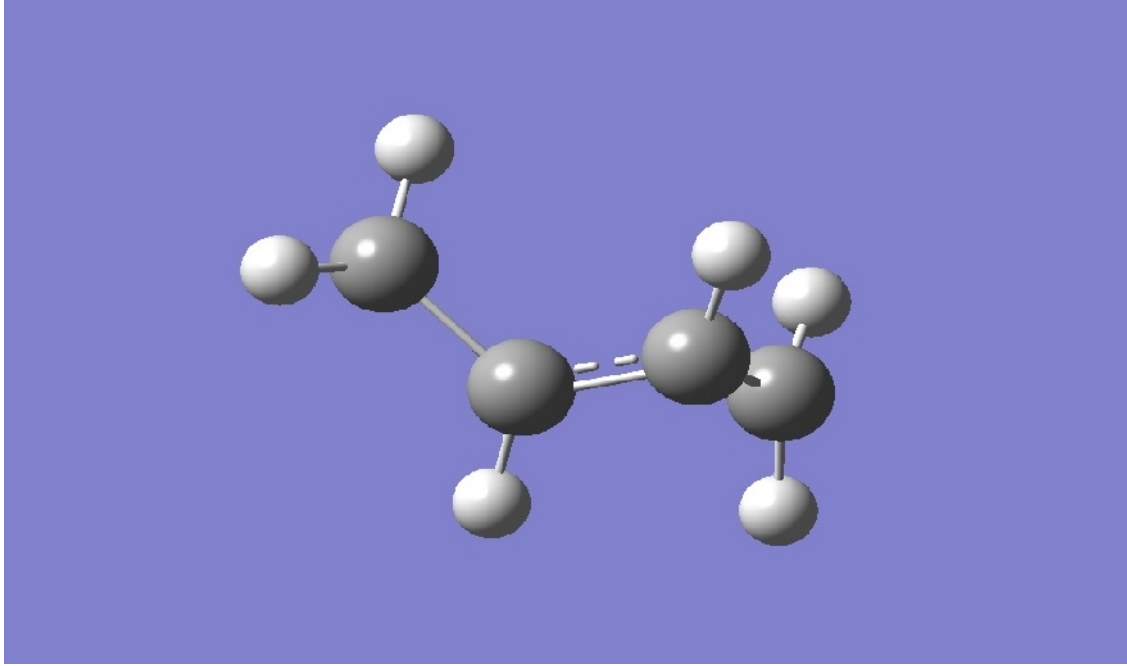
Ek ekil 20. NMR spektrumları görüntüleme



Ekil 21. NMR kimyasal kaymalar

<http://www.gaussian.com>



**Ek-2****Örnek Gaussian Program Çıktıları****A-) Bütadien Yapısı**

Ek ekil 22. Bütadien yapısı

```

HEADER
REMARK
HETATM  1  C      1   0.000  0.000  0.703
HETATM  2  C      1   0.000  0.000 -0.703
HETATM  3  C      1  -0.631  1.104  1.471
HETATM  4  C      1  -0.724 -1.266 -0.893
HETATM  5  H      1   0.458 -0.841  1.205
HETATM  6  H      1  -0.240  0.872 -1.270
HETATM  7  H      1  -1.609  1.449  1.172
HETATM  8  H      1  -0.027  1.808  2.026
HETATM  9  H      1  -0.272 -2.190 -0.587
HETATM 10  H      1  -1.783 -1.275 -1.067
CONNECT  1  2  3  5
CONNECT  2  1  4  6
CONNECT  3  1  7  8
CONNECT  4  2  9 10
CONNECT  5  1
CONNECT  6  2
CONNECT  7  3
CONNECT  8  3
CONNECT  9  4
CONNECT 10  4
END

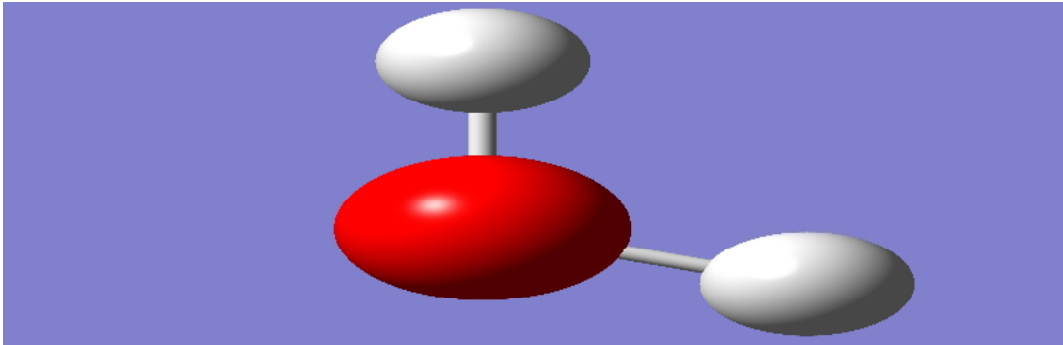
```

**B-) Propen Optimizasyonu**

```

#T RHF/6-31G(d) Opt Test
Propene CCCH=0 RHF/6-31G(d) Optimization
0 1
C
C 1 R2
C 2 R3 1 A3
H 1 R4 2 A4 3 0.
H 1 R5 2 A5 3 180.
H 2 R6 1 A6 4 180.
H 3 R7 2 A7 1 0.
H 3 R8 2 A8 1 D8
H 3 R8 2 A8 1 -D8
Variables:
R2=1.34
R3=1.52
R4=1.079
R5=1.081
R6=1.080
R7=1.089
R8=1.091
A3=120.01
A4=120.02
A5=120.03
A6=120.04
A7=109.469
A8=109.471
D8=120.0

```

**C-) Su molekülünün HF Enerjisi**

Ek ekil 23. Su molekülünün yapısı

```

#T RHF/6-31G(d) Test
0 1
O -0.464 0.177 0.0
H -0.464 1.137 0.0
H 0.441 -0.143 0.0

```

**D-) Benzen NMR**

Chk=benzene  
#T RHF/6-31G(d) NMR Test

```
0,1
6      0.000000  1.396619  0.000000
6      1.209508  0.698310  0.000000
6     -1.209508  0.698310  0.000000
6      1.209508 -0.698310  0.000000
6     -1.209508 -0.698310  0.000000
6      0.000000 -1.396619  0.000000
1      0.000000  2.483617  0.000000
1      2.150875  1.241808  0.000000
1     -2.150875  1.241808  0.000000
1      2.150875 -1.241808  0.000000
1     -2.150875 -1.241808  0.000000
1      0.000000 -2.483617  0.000000
```

**E-) Benzen (opt. structure from 3\_05a.log)**

%Chk=benz\_hf  
#T B3LYP/6-31G(d) Freq Test

```
0,1
C      0.000000  1.396619  0.000000
C      1.209508  0.698310  0.000000
C     -1.209508  0.698310  0.000000
C      1.209508 -0.698310  0.000000
C     -1.209508 -0.698310  0.000000
C      0.000000 -1.396619  0.000000
H      0.000000  2.483617  0.000000
H      2.150875  1.241808  0.000000
H     -2.150875  1.241808  0.000000
H      2.150875 -1.241808  0.000000
H     -2.150875 -1.241808  0.000000
H      0.000000 -2.483617  0.000000
```

## ÖZGEÇM

1981 yılında Gümü hane ili merkez Mescitli köyünde do du. İlk, orta ve lise öğrenimini Gümü hane'de tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde ba ladı 1 lisans e itimini 2004 yılında tamamladı.

Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans e itimine ba ladı. İlk yıl İngilizce hazırlık programına katıldı. 2007 yılında Atom ve Molekül Fizi i Anabilim Dalında “Bazı Saf Metaller için  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  iddet oranı ve floresans tesir kesitlerinin tayini” konulu tezi ile yüksek lisans e itimini tamamladı. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora e itimine ba ladı. 2009 yılında Gümü hane Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde Ö retim Görevlisi olarak göreve ba ladı. Halen Gümü hane Üniversitesi n aat Mühendisli i Bölümünde Ö retim Görevlisi olarak çalı an Selim KAYA İngilizce bilmektedir.