

**HETEROHALKALI BİLEŞİKLERİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL  
TEORİSİ İLE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ender MISIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**

**Dr. Öğr. Üyesi Serpil ERYILMAZ**

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2019**

**Ender MISIR** tarafından hazırlanan “**Heterohalkalı Bileşiklerin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ/OY ÇOKLUĞU ile Amasya Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Dr. Öğr. Üyesi Serpil ERYILMAZ

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum .....

**Başkan :** Doç. Dr. Arzu ÖZEK

Fizik Anabilim Dalı, Giresun Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum .....

**Üye :** Doç. Dr. Betül ERTAN

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum .....

Tez Savunma Tarihi: 21/01/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....  
Doç. Dr. Meryem EVECEN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ender MISIR

21/01/2019

# HETEROHALKALI BİLEŞİKLERİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Ender MISIR

AMASYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2019

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, heterohalkalı gruplar içeren 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol ve 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol moleküllerinin yapısal özellikleri spektroskopik ve kuramsal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Moleküllerin kristal geometrileri XRD tekniği, spektroskopik karakterizasyonları ise FT-IR ve NMR yöntemleri ile belirlenmiştir. Kuramsal analiz sürecinde; Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak moleküler geometri şekillenimleri, titreşim bantları ve kimyasal kayma değerleri gibi spektroskopik parametreleri incelenerek deneysel sonuçlarla birlikte değerlendirilmiştir. Ayrıca moleküllerin sahip oldukları öncü moleküler orbital (HOMO-LUMO) enerjileri, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, kimyasal sertlik ve yumuşaklık gibi birtakım reaktivite parametreleri ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları kuramsal olarak belirlenmiştir. Tüm kuramsal analizler Gaussian 09W paket programı ve GaussView 5.0 arayüz programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sayfa Adedi : 124  
Anahtar Kelimeler : Heterohalkalı bileşikler, XRD, FT-IR, NMR, YFT  
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Serpil ERYILMAZ

INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF HETEROCYCLIC  
COMPOUNDS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

M. Sc. Thesis

Ender MISIR

AMASYA UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2019

ABSTRACT

In this thesis study, 4-(4-bromophenyl)-2-(2-pyridinyl)thiazole and 4-(2-naphthyl)-2-(2-pyridinyl)thiazole molecules containing heterocyclic groups were investigated using spectroscopic and theoretical methods. The crystal geometries of the molecules were determined by XRD technique and their spectroscopic characterizations were determined by FT-IR and NMR methods. In the theoretical analysis process, the spectroscopic parameters such as molecular geometry configurations, vibration bands and chemical shift values were investigated by using Density Functional Theory (DFT), 6-311G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets, and findings were evaluated together with experimental results. In addition, the frontier molecular orbital (HOMO-LUMO) energies, ionization potential, electron affinity, chemical hardness and softness parameters and molecular electrostatic potential maps were determined theoretically. All theoretical analyses were performed using Gaussian 09W package program and GaussView 5.0 interface programs.

Page Number : 124  
Key Words : Heterocyclic compounds, XRD, FT-IR, NMR, DFT  
Supervisor : Asst. Prof. Serpil ERYILMAZ

## ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, tezimin her aşamasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serpil ERYILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmama yön veren moleküler yapıların sentez süreçlerini yönlendiren ve spektroskopik analizlerin değerlendirilmesinde değerli yorum ve önerileri ile katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Melek GÜL'e çok teşekkür ederim.

Moleküllere ait XRD verilerinin çözümlenmesi aşamasında yardımcı olan, değerli kristalografik bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Dr. Öğr. Üyesi Ersin İNKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca tez dönemi boyunca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması FMB-BAP 17-0255 Proje No'su ile Amasya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2.1. Heterohalkalı Bileşikler.....	4
2.2. Spektroskopik Analiz Yöntemleri.....	7
2.2.1. Kırmızı-ötesi (Infrared) spektroskopisi .....	9
2.2.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi .....	16
2.2.3. X-ışını spektroskopisi .....	24
2.3. Moleküler Yapı Analizlerinde Kuramsal Kavramlar .....	29
2.3.1. Moleküler mekanik (MM) yöntemler .....	32
2.3.2. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler .....	33
2.4. Kuantum Mekaniksel Kavramlar .....	35
2.4.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	36

<b>(devam) İçindekiler</b>	<b>Sayfa</b>
2.4.2. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı.....	36
2.4.3. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) .....	41
2.5. Baz Setleri.....	46
2.5.1. Minimal baz setleri.....	48
2.5.2. Bölünmüş değerlik baz setleri.....	48
2.5.3. Kutuplanmış baz setleri.....	49
2.5.4. Yaygın baz setleri.....	50
2.6. Öncü Moleküler Orbitaler.....	50
2.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel.....	52
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	55
3.1. Moleküllerin Sentez Süreci.....	55
3.1.1. 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S) (I) molekülünün eldesi..	55
3.1.2. 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülünün eldesi .....	56
3.2. Spektroskopik Analizler.....	56
3.3. X-ışını Kristalografik Analiz.....	57
3.4. Kuramsal Hesaplamalar .....	57
3.4.1 Gaussian 09W programı .....	58
3.4.2. GaussView 5.0 arayüz programı .....	58
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	60



<b>(devam) İçindekiler</b>	<b>Sayfa</b>
4.1. 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) Molekülüne Ait Analizler .....	60
4.1.1. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) kristalinin moleküler yapısı.....	60
4.1.2. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün IR analizi.....	67
4.1.3. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün NMR analizi.....	70
4.1.4. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün öncü moleküler orbital enerji analizi .....	75
4.1.5. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası .....	77
4.2. 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) Molekülüne Ait Analizler.....	78
4.2.1. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) kristalinin moleküler yapısı.....	78
4.2.2. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülünün IR analizi .....	86
4.2.3 ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülünün NMR analizi.....	90
4.2.4. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülünün öncü moleküler orbital enerji analizi.....	94
4.2.5. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası.....	96
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	98
KAYNAKLAR .....	102
ÖZGEÇMİŞ.....	108

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spectrum bölgeleri ve ilgili spektroskopi türleri .....	8
Çizelge 2.2. Kırmızı-ötesi bölge aralıkları.....	9
Çizelge 2.3. Moleküllerin temel titreşim türleri.....	15
Çizelge 2.4. Bazı çekirdeklerin spin kuantum sayıları ve manyetik moment değerleri .....	18
Çizelge 2.5. Enerji ifadesinin türevlerinden elde edilebilecek gözlenebilir nicelikler .....	30
Çizelge 4.1. (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S) (I) molekülüne ait kristalografik parametreler, veri toplama ve artım sürecine dair bilgiler .....	61
Çizelge 4.2. (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S) (I) molekülüne ait molekül içi hidrojen bağ geometrisi (Å, °) .....	62
Çizelge 4.3. (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S) (I) molekülü için bazı moleküler geometri parametreleri ...	63
Çizelge 4.4. (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S) (I) molekülünün deneysel ve kuramsal olarak elde edilen titreşim bantları ve türleri .....	68
Çizelge 4.5. (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S) (I) molekülünün deneysel ve kuramsal <sup>13</sup> C ve <sup>1</sup> H-NMR kimyasal kayma değerleri .....	73
Çizelge 4.6. (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S) (I) molekülünün HOMO-LUMO enerjileri, ΔE değerleri ve bazı reaktivite parametreleri .....	77
Çizelge 4.7. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülüne ait kristalografik parametreler, veri toplama ve artım sürecine dair bilgiler .....	79
Çizelge 4.8. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülüne ait molekül içi hidrojen bağ geometrisi (Å, °).. .....	80
Çizelge 4.9. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülü için bazı moleküler geometri parametreleri ....	82
Çizelge 4.10. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülünün deneysel ve kuramsal olarak elde edilen titreşim bantları ve türleri .....	87
Çizelge 4.11. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülünün deneysel ve kuramsal <sup>13</sup> C ve <sup>1</sup> H-NMR kimyasal kayma değerleri .....	93
Çizelge 4.12. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülünün HOMO-LUMO enerjileri, ΔE değerleri ve bazı reaktivite parametreleri .....	96

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı alifatik heterohalkalı bileşikler.....	5
Şekil 2.2. Bazı aromatik heterohalkalı bileşikler.....	5
Şekil 2.3. Piridin grubu içeren (a) nikotinamid ve (b) piridoksinin şematik gösterimi .....	6
Şekil 2.4. Tiyazol grubu içeren (a) tiyamin ve (b) penisilinin şematik gösterimi .....	7
Şekil 2.5. Elektromanyetik spektrum.....	8
Şekil 2.6. İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi.....	14
Şekil 2.7. Dış bir manyetik alan yokluğunda ve varlığında çekirdek spinlerinin yönelimleri.....	19
Şekil 2.8. $I=1/2$ ve $I=1$ değerleri için $B_o$ büyüklüğündeki bir dış manyetik alanda ortaya çıkabilecek enerji seviyeleri.....	21
Şekil 2.9. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan X-ışını tüpü düzeneği.....	25
Şekil 2.10. (a) Sürekli X-ışını oluşumu, (b) Karakteristik X-ışınlarının isimlendirilmesi.....	26
Şekil 2.11. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansıması.....	28
Şekil 2.12. Bölünmüş değerlik $p$ -orbitali.....	48
Şekil 2.13. $p$ orbitaline $d$ fonksiyonunun eklenmesi.....	49
Şekil 2.14. Öncü moleküler orbitaller diyagramı.....	51
Şekil 3.1. 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol molekülünün sentez şeması.....	55
Şekil 3.2. 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol molekülünün sentez şeması.....	56
Şekil 4.1. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı.....	60
Şekil 4.2. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün (a) YFT/B3LYP ve 6-311G(d,p) baz seti ile, (b) YFT/B3LYP ve 6-311++G(d,p) baz seti ile optimize edilmiş moleküler geometrileri için GaussView görüntüleri, toplam enerji ve dipol moment değerleri.....	62
Şekil 4.3. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü için deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve bağ açıları arasındaki korelasyon grafikleri.....	65
Şekil 4.4. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü için X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometri (siyah) ile optimize edilmiş moleküler geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren görsel.(a) B3LYP/6-311G(d,p), (b) B3LYP/6-311++G(d,p).....	66
Şekil 4.5. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün deneysel FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 4.6. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü için deneysel ve kuramsal titreşim frekans değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	70
Şekil 4.7. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün (a) APT, (b) $^1H$ -NMR spektrumları.....	72
Şekil 4.8. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü için deneysel ve kuramsal $^{13}C$ -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	75
Şekil 4.9. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü; (a) B3LYP/6-311G(d,p), (b)B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri ile elde edilen HOMO-LUMO diyagramları.....	76
Şekil 4.10. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü moleküler elektrostatik potansiyel haritası.....	78
Şekil 4.11. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı.....	79

**(devam) Şekiller Dizini**

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.12. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülünün (a) YFT/B3LYP ve 6-311G(d,p) baz seti ile, (b) YFT/B3LYP ve 6-311++G(d,p) baz seti ile optimize edilmiş moleküler geometrileri için GaussView görüntüleri, toplam enerji ve dipol moment değerleri.....	81
Şekil 4.13. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülü için deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve Bağ açıları arasındaki korelasyon grafikleri.....	84
Şekil 4.14. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülü için X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometri (siyah) ile optimize edilmiş moleküler geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren görsel. (a) B3LYP/6-311G(d,p), (b) B3LYP/6-311++G(d,p).....	85
Şekil 4.15. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülünün deneysel FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 4.16. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülü için deneysel ve kuramsal titreşim frekans değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	89
Şekil 4.17. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülünün (a) APT, (b) <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	92
Şekil 4.18. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülü için deneysel ve kuramsal <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	94
Şekil 4.19. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülü; (a) B3LYP/6-311G(d,p), (b) B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri ile elde edilen HOMO-LUMO diyagramları.....	95
Şekil 4.20. (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S) (II) molekülü moleküler elektrostatik potansiyel haritası.....	97

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$h$	Planck sabiti
$\nu$	Işıma frekansı
$\psi$	Dalga fonksiyonu
$\hat{H}$	Hamiltonyen işlemcisi
$\lambda$	Dalga boyu
$\mu_{ind}$	İndirgenmiş kütle
$c$	Işık hızı
$k$	Kuvvet sabiti
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı ölçeği
$\nu$	Titreşim kuantum sayısı
$\nu_s$	Simetrik gerilme
$\nu_{as}$	Asimetrik gerilme
$\alpha$	Makaslama
$\gamma$	Sallanma
$\omega$	Dalgalanma
$\delta$	Kıvrılma
$\mu$	Manyetik moment
$I$	Çekirdek spin kuantum sayısı
$m_I$	Çekirdek spin manyetik kuantum sayısı
$\text{Å}$	Angstrom
$\hat{F}$	Fock işlemcisi

$\rho$	Elektron yoğunluğu
$E_X$	Değiş-tokuş enerjisi
$E_C$	Korelasyon enerjisi
$E_{XC}$	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
$I$	İyonizasyon potansiyeli
$A$	Elektron ilgisi
$\chi$	Elektronegativite
$\eta$	Kimyasal sertlik
$S$	Kimyasal yumuşaklık

#### Kısaltmalar

#### Açıklama

<b>IR</b>	Kırmızı-ötesi (Infrared)
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform Infrared
<b>NMR</b>	Nükleer Manyetik Rezonans
<b>HF-SCF</b>	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan
<b>YFT</b>	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<b>APT</b>	Attached Proton Test
<b>HOMO</b>	Dolu En Yüksek Enerjili Moleküler Orbital
<b>LUMO</b>	Boş En Düşük Enerjili Moleküler Orbital
<b>OLED</b>	Işık Yayan Organik Diyot
<b>ppm</b>	Milyonda Bir Birim Ölçeği
<b>XAS</b>	X-ışını Absorbsiyon Spektroskopisi
<b>XES</b>	X-ışını Emisyon Spektroskopisi
<b>XPS</b>	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
<b>XRF</b>	X-ışını Floresans Spektroskopisi

<b>XRD</b>	X-ışını Kırınım Spektroskopisi
<b>UV</b>	Ultraviyole
<b>MM</b>	Moleküler Mekanik
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HFR</b>	Hartree-Fock-Roothaan
<b>SCF</b>	Öz Uyumlu Alan
<b>LCAO</b>	Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>YYY</b>	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
<b>YSYY</b>	Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı
<b>GGY</b>	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
<b>LYP</b>	Lee-Yang-Parr
<b>B3LYP</b>	LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli
<b>STO</b>	Slater Tip Orbital
<b>GTO</b>	Gaussian Tip Orbital
<b>TLC</b>	İnce Tabaka Kromatografisi
<b>RMSE</b>	Root Mean Square Error
<b>GIAO</b>	Gauge-Independent Atomic Orbital

## 1. GİRİŞ

Madde doğasını anlayabilmek; öncelikle maddeyi şekillendiren atom ya da moleküllerin sahip oldukları yapısal özelliklerinin belirlenmesi ile mümkün olmaktadır. Özellikle moleküler yapıların sergiledikleri fiziksel ve kimyasal özelliklerde, etkileşimlerinde, bağlanma türlerinde ve kimyasal reaksiyon yeteneklerinde gözlenen farklılıklar madde doğasını etkileyen unsurlardır.

Doğada var olan ya da laboratuvar koşullarında bir takım sentez süreçleri ile elde edilen moleküler yapıların özelliklerini belirleyebilmek için çeşitli spektroskopik, elektrokimyasal ve kromatografik analiz teknikleri kullanılmaktadır. Yapı analiz süreçlerinde kullanılan her bir teknik kendine özgü yöntemler ile moleküler sistemlerin karakterizasyonuna katkı sağlarken, araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçların bir arada değerlendirilmesi ve yorumlanması; incelenen ve ilerleyen süreçlerde incelenecek olan benzer yapıların da özelliklerinin belirlenmesine katkı sağlayacaktır.

Temeli elektromanyetik ışınla madde etkileşimi olan spektroskopik analiz yöntemlerinden Kırmızı-ötesi (Infrared) (IR) Spektroskopisi; moleküler yapıların titreşimsel hareketlerini inceleyerek sahip oldukları fonksiyonel grupların tayininde, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi; moleküler sistemleri çekirdeğin manyetik karakterine bağlı olarak inceleyerek yapısal iskeletinin, bağlanma özelliklerinin ve etkileşimlerinin tayininde kullanılan tekniklerdir. Araştırmacılar tarafından oldukça sık başvurulan bu yöntemler ile sentez süreci sonucu hedeflenen moleküler geometrilerin varlığı doğrulanabilmektedir.

Moleküler geometrinin belirlenmesinde yol gösterici özelliğe sahip bir diğer yöntem; keşfinden günümüze kadar gelen süreçte bilim dünyası çevrelerince artık bir bilim dalı olarak kabul edilen kristalografi tekniğidir. Bu teknikle, sentezlenen maddelerin katı, kristal formlarının karakteristik X-ışınları ile etkileşimi sonrası çeşitli yöntemler ile kristal yapıya ait; bağ uzunluğu, bağ açısı gibi moleküler yapı parametrelerinin ya da molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin belirlenebilmesi mümkündür.



Moleküllerin bir takım yapısal özelliklerinin belirlenmesinde deneysel süreçler kadar kuramsal temelli yaklaşımlar da araştırmacılardan oldukça büyük ilgi görmektedir. Moleküller kuantum mekaniksel sistemler olduklarından, yapısal özelliklerini inceleyebilmek için yine kuantum mekaniğinin öngörülerini temel alınmaktadır. Bunun için öncelikle sisteme ait tam Hamiltonyen işlemcisinin ifade edilmesi ve Schrödinger eşitliğinin çözüme ulaştırılması gerekmektedir. Ancak moleküller fazla sayıda elektrona sahip olan sistemler olduklarından, yapısındaki bazı matematiksel zorluklar nedeniyle Schrödinger eşitliğinin çözümü için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yaklaşımlardan biri *Ab-initio* yöntemler olarak bilinir ve çözümü oldukça güç olan çok elektronlu ya da moleküler sistemler için Schrödinger denkleminin çözümünde Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) gibi oldukça iyi sonuçlar veren matematiksel yaklaşımlar kullanır. HF-SCF yaklaşımı sistemin enerjisini; molekülün dalga fonksiyonuna göre; YFT yaklaşımı ise elektron yoğunluğuna göre ifade ederek çözüm önerilerinde bulunur. Bu ve buna benzer kuantum mekaniksel temelli yaklaşımların tümü yoğun ve karmaşık matematiksel ifadeler içermektedir, analitik çözümlere kısa süre zarfında ulaşmanın en güvenilir yolu ise çeşitli yazılım programları kullanmaktır.

Günden güne hızla ilerleyen teknoloji sayesinde çeşitli yazılım programları kullanılarak moleküler sistemler için; bilgisayar ekranını sanal bir laboratuvar ortamına dönüştüren modelleme programları geliştirilmiştir. Modelleme çalışmalarının güvenilirliği moleküler sistemi en iyi tanımlayacak, en doğru yöntemin seçilmesine bağlıdır. Moleküler modelleme programları; özellikle deneysel olarak incelenmesi mümkün bir takım spektroskopik analizler için karşılaştırma yapabilecek veriler sunmakla birlikte, oluşturulan karakterizasyon sayesinde bir takım bilgilerin önceden tahmin edilip sentezlenmesi tasarlanan bileşikler hakkında yüksek maliyet, zaman ve sarf malzeme kayıplarına neden olmadan araştırmacıya bir ön bilgi sağlayabilir. Ayrıca moleküler sistemlerin bazı yapı parametreleri, toplam enerjileri, atomik yük dağılımları, kutuplanabilirlik parametreleri, termokimyasal özellikleri ve titreşim frekansları, kimyasal kayma değerleri ve enerjisel davranışları gibi bir takım spektroskopik parametreleri v.b. [1] birçok özelliği hakkında kuramsal düzeyde bilgi sahibi olabilmek mümkündür.

Heterohalkalı bileşikler; halka içi atomlarından en az birinin karbon (C) dışında azot (N), kükürt (S), oksijen (O),... gibi atomlar içeren organik bileşiklerin önemli üyelerinden biri olma özelliği taşırlar. Sergilemiş oldukları çeşitli biyolojik aktivite özellikleri ile farmasötik önemlerinin yanı sıra birçok farklı endüstri dalında da uygulama alanına sahip bileşiklerdir [2-6]. Heterohalkalı gruplar içeren birçok bileşiğin sentez süreçlerine, spektroskopik ve kuramsal metotlar ile bir takım yapısal özelliklerinin belirlenmesine dair gerçekleştirilen birçok çalışma literatürde yerini almıştır [7-13].

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı; heterohalkalı gruplar içeren 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol ve 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol moleküllerinin yapısal özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemler ile belirlenmesi ve elde edilen bulguların literatürde yerini almasını sağlamaktır.

Bu amaca yönelik olarak X-ışını tek kristal kırınım tekniği, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR, APT gibi spektroskopik analiz yöntemleri ile yapısal özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Kuramsal analiz sürecinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak moleküler geometri şekillenimleri, titreşim bantları ve kimyasal kayma değerleri gibi spektroskopik parametreleri incelenerek deneysel sonuçlarla karşılaştırılması sağlanmıştır. Ayrıca moleküllerin sahip oldukları öncü moleküler orbital (HOMO-LUMO) enerjileri, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, kimyasal sertlik ve yumuşaklık gibi birtakım reaktivite parametreleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları kuramsal olarak incelenmiştir. Tüm kuramsal analizler Gaussian 09W paket programı [14] ve GaussView 5.0 [15] arayüz programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde; heterohalkalı bileşiklerin genel özellikleri, moleküler yapıların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde temel teşkil eden bir takım spektroskopik analiz yöntemleri, X-ışınları kristalografi tekniği ve bazı kuramsal kavramların ana ilkeleri hakkında bilgiler verilmiştir.

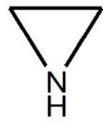
### 2.1. Heterohalkalı Bileşikler

Moleküler bir sistemde atomlarının bir kısmının ya da hepsinin, karbon (C) atomu dışında en azından bir farklı atom içeren, halkalar halinde birleştirilmesi ile karakterize edilen kimyasal bileşikler heterohalkalı bileşikler olarak isimlendirilir. Bu bileşikler muhtemelen en büyük ve en çeşitli organik bileşikler ailesini oluşturur. Sonuçta, her karbohalkalı bileşik, yapı ve işlevsellikten bağımsız olarak, prensipte bir veya daha fazla halka karbon atomunu farklı bir elementle değiştirerek bir heterohalkalı bileşik haline dönüştürülebilir. Bu süreçte en yaygın heterohalka elementleri; oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) olmak üzere; çok daha az sayıda bor (B), arsenik (As), fosfor (P), silisyum (Si) ve selenyum (Se) olarak bilinir [16].

Heterohalkalı bileşikler alifatik ve aromatik olarak sınıflandırılabilir. Açık gerginliğinden dolayı kararlı yapıya sahip olmayan alifatik heterohalkalı bileşikler üç, dört veya daha fazla sayıda üyeye sahip halka sistemlerinden oluşurlar ve aziridin, oksiran, tiiran, pirolidin, tetrahidrofuran, tetrahidrotiyofen v.b. bileşikler bu grupta yer alırlar (Şekil 2.1). Aromatik heterohalkalı bileşiklere ise beş ve altı üyeli pirol, furan, tiyofen, imidazol, tiyazol, piridin, pirimidin, kinolin ve izokinolin v.b. bileşikler örnek olarak verilebilir (Şekil 2.2).

Heterohalkalı bileşikler geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Nükleotidler, karbonhidratlar ve aminoasitler gibi moleküler formlar yaşamın sürdürülmesinde, çoğaltılmasında esas olduklarından, farmasötikler arasında önemli bir rol oynarlar. Birçok doğal ürün ve penisilin, sefalosporin, vinblastin, morfin, reserpin v.b. birçok farmasötik en az bir heterohalkalı grup içermektedir. Elektronik, mekanik veya biyolojik özelliklere sahip organik bazlı bileşiklerin sentez süreçlerinde yer alarak yeni malzemeler için önemli yapı

taşı görevi üstlenirler. Ayrıca boyaların, sentetik reçinelerin, sentetik kauçukların ve diğer önemli malzemelerin üretimi gibi farklı endüstri alanlarında da heterohalkalı bileşik uygulamaları yer almaktadır [17-19].



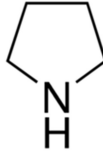
Aziridin



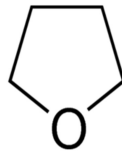
Oksiran



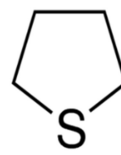
Tiiran



Pirolidin

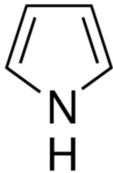


Tetrahidrofuran

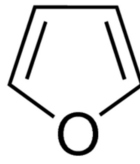


Tetrahidrotiyofen

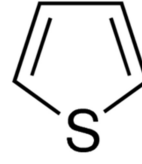
Şekil 2.1. Bazı alifatik heterohalkalı bileşikler



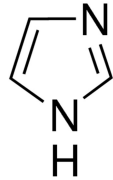
Pirrol



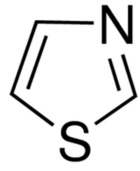
Furan



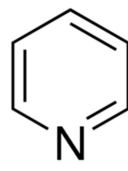
Tiyofen



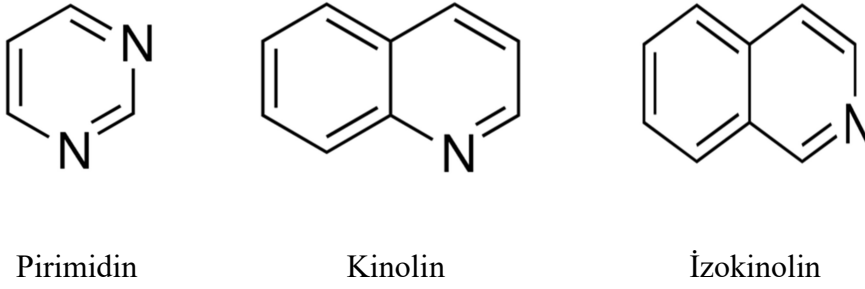
İmidazol



Tiyazol

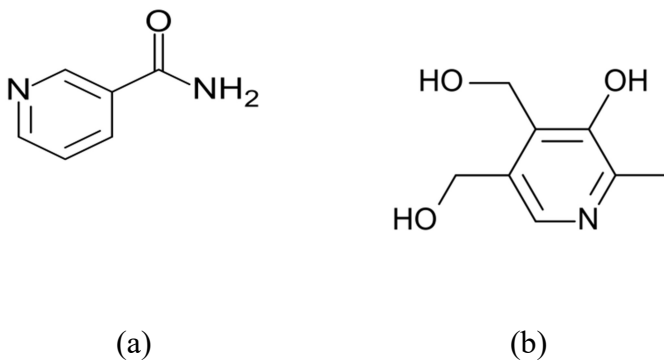


Piridin



Şekil 2.2. Bazı aromatik heterohalkalı bileşikler

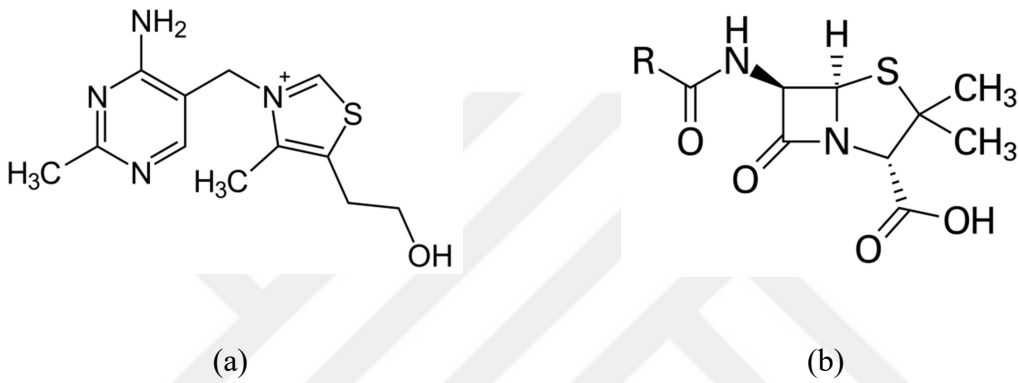
$C_5H_5N$  kapalı formülüne sahip olan altı üyeli halka yapısına sahip piridin önemli bir aromatik heterohalkalı bileşiktir. Piridin ve alkil türevleri uzun yıllar taş kömürü katranından elde edilmiş olsa da günümüzde sentetik olarak elde edilmesi mümkündür [16]. Endüstriyel organik kimyada, hem temel yapı taşı hem de organik sentez süreçlerinde çözücü ve reaktif olarak kullanılmaktadır. Gıda tatlandırıcı maddeleri, boyalar, kauçuk kimyasalları, yapıştırıcılar, boyalar, patlayıcılar ve dezenfektanların üretiminde bir başlangıç malzemesi özelliği taşımaktadırlar. Nikotin, anabazin ve kavadin; doğal pestisit rolü üstlenen ve yıllardır kullanılan piridin türevleridir [20-22]. Ayrıca bazı türevlerinin sergilemiş oldukları yüksek biyolojik aktivite özellikleri ile farmosötik öneme sahiptirler. Piridin türevi olan nikotinamid; B3 vitamini, piridoksin ise B6 vitamini olarak bilinir.



Şekil 2.3. Piridin grubu içeren (a) nikotinamid ve (b) piridoksinin şematik gösterimi

$C_3H_3NS$  kapalı formülüne sahip olan beşli üyeli halka yapısına sahip tiyazol bir diğer önemli aromatik heterohalkalı bileşiktir. Doğada var olmamasına rağmen, tiyazol halkası peptit alkaloitleri ve siklopeptitler gibi birçok doğal ürünün yapısında bulunmaktadır [23]. Sergilemiş oldukları antimikrobiyal, antihistaminik, antiparazitik, antihelminitik,

antipiretik ve antiviral aktivite özellikleri ile farmakolojik ve medikal uygulamalarda sıkça yer almaktadırlar [24,25]. Tiyazol türevi içeren; sülfatiazol, ritonavir ve abafungin gibi bileşiklerin antimikrobiyal ve antiretroviral özellikte ilaç olarak kullanımları mevcuttur [26]. Sinir ve sindirim sistemi üzerinde etkileri bilinen suda çözünen bir vitamin olan B1 vitamini (Tiyamin), göz ve deri enfeksiyonlarının tedavisinde diğer ilaçlar ile birlikte kullanılan bir antibiyotik olan basitrasin ve birçok hastalığın tedavisinde kullanılan penisilinin yapılarında bulunan etken grup tiyazol halkasıdır.



Şekil 2.4. Tiyazol grubu içeren (a) tiyamin ve (b) penisilinin şematik gösterimi

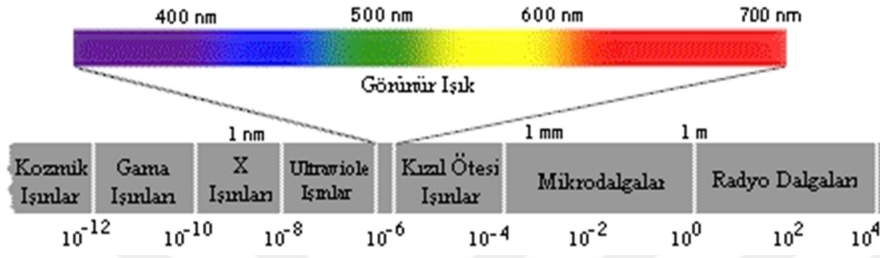
İlaç etkin bileşik olma özelliklerinin yanı sıra polimerik yapılarda bulunan tiyazoller malzeme tasarımında ve sanayi endüstrisinde boyar madde özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Ayrıca floresans özelliklere sahip türevleri sensör üretiminde [21], OLED ve fotodiyot gibi materyallerin organik sentezlerinde oldukça sık yer almaktadırlar [22].

## 2.2. Spektroskopik Analiz Yöntemleri

Elektromanyetik ışınım, ivmelendirilmiş yüklü parçacıkların boşluk veya madde ortamında hareket etmesiyle üretilen bir enerji biçimidir. Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşmesi sonucu; atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayınlanan elektromanyetik ışınımın ölçülmesi ve yorumlanmasını konu alan bilim dalı ise spektroskopi olarak bilinir.

Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşiminde; moleküler sistemi oluşturan atomların türü, düzenlenmesi, molekül şekli ve büyüklüğü gibi bir takım özellikleri etken unsurlar

olduğu için spektroskopik analiz yöntemleri yapıların karakterizasyonunda oldukça büyük öneme sahiptir. Işımanın türü enerjisine bağlı olarak moleküler sistemlerin sahip olduğu farklı özelliklerinin belirlenmesinde etkili unsurlardan biridir. Elektromanyetik ışınma türlerinin dalga boylarına ya da frekanslarına göre sınıflandırılarak kozmik ışınlardan radyo dalgalarına kadar geniş bir aralığı kapsayan elektromanyetik spektrum elde edilir.



Şekil 2.5. Elektromanyetik spektrum

Moleküler sistemlerin elektromanyetik ışınma ile etkileşimi sonucu enerji düzeyleri arasındaki geçişler soğurma spektrumu olarak kaydedilir. Molekülün ışınmayı soğurması için; ışınmanın enerjisinin molekülün enerji seviyeleri arasındaki farka eşit olması ve ışınma ile gerçekleşmiş geçiş olasılığının sıfır olmaması gerekmektedir [29].  $\Delta E$ ; iki enerji düzeyi arasındaki fark,  $h$ ; Planck sabiti ve  $\nu$ ; ışınmanın frekansı olmak üzere; soğurulan enerji  $\Delta E = h\nu$  ile tanımlanmaktadır. Seviyeler arasındaki geçişler, gelen elektromanyetik ışınmanın enerjisine bağlı olarak farklı spektrum bölgelerine ayrılır [30] ve bu bölgeler Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve ilgili spektroskopi türleri

Spektrum Bölgesi	Spektroskopi Türü	Geçiş Türleri ve İlgili Alan	Dalga Boyu Aralığı
Radyo dalgaları	NMR ve NQR	Çekirdek–spin geçişleri	300 m – 3 m
Mikrodalga	ESR, MW	Elektron–spin geçişleri	30 m – 0,3 m
Kırmızı-ötesi (Infrared)	IR	Moleküler dönü ve titreşim geçişleri	300 $\mu$ m – 1 $\mu$ m
Görünür-Morötesi	UV	Elektronik geçişler (dış kabuk elektronları)	1 $\mu$ m – 30 nm
X-ışınları	XAS, XRF, XPS	Elektronik geçişler (iç kabuk elektronları)	10 nm–30 pm
$\gamma$ -Işımları	Gama	Nükleer geçişler	30 pm-0,3 pm

### 2.2.1. Kırmızı-ötesi (Infrared) spektroskopisi

Kırmızı-ötesi ya da kırmızı-altı spektroskopisi elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında yer alan infrared (IR) bölgesindeki ışınlar ile ilgilidir. IR bölgesine karşılık gelen elektromanyetik ışın enerjisi; moleküllerin titreşim ve dönme düzeylerini uyarır. Ancak bu ışın enerjisi; moleküldeki bağları bozacak, koparacak bir etkiye neden olmaz, sadece atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrilerine bağlı olarak titreşim genliklerini değiştirir. Kırmızı-ötesi bölge Çizelge 2.2’ de görüleceği üzere üç kısımda incelenir. Yakın kırmızı-ötesi bölge; üst ton ve kombinasyon titreşimlerinin, orta kırmızı-ötesi bölge; moleküllerin temel titreşimlerinin, uzak kırmızı-ötesi bölge ise ağır atomların titreşimlerinin ve kristal örgü titreşimlerinin gözlemlendiği bölgelerdir.

Çizelge 2.2. Kırmızı-ötesi bölge aralıkları

İlgili Bölge	Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> )	Dalga Boyu Aralığı (μm)
Yakın IR	12500-4000	0,8-2,5
Orta IR	4000-400	2,5-25
Uzak IR	400-20	25-500

Kırmızı-ötesi spektroskopisinde yakın ve uzak bölge aralıklarında yapılan analizlerde fazla bir bilgi edinmek mümkün değilken, 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığına karşılık gelen orta IR bölgesi temel titreşimlerin incelenmesinde daha çok kullanılır. Bu aralığın 4000-1500 cm<sup>-1</sup> bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi”, 1500-400 cm<sup>-1</sup> bölgesi ise “parmak izi bölgesi” olarak bilinir. Fonksiyonel grup bölgesinde; moleküllerin karakteristik kimyasal tepkimelerinden sorumlu belli atom gruplarına ilişkin titreşimler, parmak izi bölgesinde ise bir molekül oluşturulan atom iskeletinin titreşimi gözlenir ve titreşim türlerinin tümü incelenen moleküle özgüdür [29].

Çevre, gıda, adli tıp, ilaç, polimer ve plastik gibi birçok endüstriyel uygulama alanında kalite kontrol ve genel moleküler yapı analizlerinde kullanılan IR spektroskopisi ile [29];



- i. Fonksiyonel grupların belirlenmesi mümkündür. Bu süreçte; yapısı tam olarak bilinmeyen maddenin IR spektroskopi tekniği ile elde edilen spektrumu incelenir ve fonksiyonel grupların belirgin titreşim frekanslarının bileşiklere göre düzenlenmesi ile oluşan çizelgelerden yararlanılarak grupların varlığına ya da yokluğuna karar verilir.
- ii. Belirli bir madde örneğinin bir diğeriyle aynı olup olmadığını belirlemek için kullanılır. Bunun nedeni, organik moleküllerin IR spektrumlarında çok sayıda absorpsiyon bandının gözlemlenmesi ve herhangi iki bileşiğin özdeş spektrumları üretme olasılığının neredeyse sıfır olmasıdır. Eğer iki bileşik özdeş IR spektrumuna sahipse, her ikisinin de aynı maddelerin numuneleri olması gerekir. İçeriği tam olarak çözilemeyen bir maddenin, var olan bir madde ile aynı olup olmadığına karar verebilmek için her iki maddenin de IR spektrumlarının üst üste çakışabilir olup olmadıkları incelenir. Bu süreçte tek istisnai durum optik izomerlerde gözlenir, çünkü optik izomerlerin IR spektrumları aynı olacaktır.
- iii. Kimyasal reaksiyonların ilerleyiş süreci incelenebilir. Reaktant grubunun karakteristik bir soğurma bandının kaybolma oranı ya da ürün grubunun karakteristik soğurma bandının ortaya çıkma oranı gözlenebilir.
- iv. Kirliliklerin tespiti mümkündür. İncelenen madde örneğinin IR spektrumu, standart bir bileşik ile karşılaştırılır. IR spektrumunda herhangi bir ilave pik değerine rastlanırsa, bu bileşikte bulunan safsızlıklardan kaynaklanır.
- v. Kantitatif (Nicel) analiz yapılabilir. IR spektrumundan yararlanılarak maddenin miktarı ya saf halde ya da daha fazla bileşiğin bir karışımı olarak belirlenebilir.

#### Kırmızı-ötesi ışımanın soğurulması

Bir maddenin kırmızı-ötesi ışınımı soğurması ve bunun sonucunda bir IR spektrumu verebilmesi için dipol momentinde bir değişikliğin oluşması gerekmektedir. Molekül titreşirken dipol momentinde düzgün bir dalgalanma olur ve bunun sonucunda yeni bir alternatif elektriksel alan oluşur. Bu alan ile ışınımın elektriksel alanı birbirini etkiler. Eğer ışınımın sahip olduğu  $\nu$  frekansı, sistemin tabii titreşim frekansına eşit olursa ışınım soğurulur, titreşimin genliği değişir ve bu durum ise moleküller sistemin dipol momentinin değişmesine neden olur. IR ışınımı soğurabilen moleküller “*IR aktif moleküller*” olarak isimlendirilir. H<sub>2</sub>O, HCl, NO v.b. moleküller IR aktif moleküllere örnek olarak verilebilir.

Sınırlı sayıda da olsa H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi tek cins atoma sahip ve CCl<sub>4</sub> gibi simetri merkezine sahip olan moleküllerin titreşim hareketi boyunca dipol momentinde bir değişim gözlenmez. Bu nedenle bu tür moleküller IR ışınması soğurmazlar ve “*IR aktif olmayan moleküller*” olarak bilinirler.

$\bar{\mu}_{mn}$ ; m ile n titreşim enerji düzeyleri arasındaki ışınımın soğurma şiddetini gösteren geçiş dipol momentini,  $\psi_m$  ve  $\psi_n$ ; üst ve alt enerji seviyelerindeki molekül titreşim dalga fonksiyonlarını ve  $\hat{\mu}$ ; dipol moment işlemcisini temsil etmek üzere kuantum kuramına göre bir molekülün IR aktif olabilmesi için gerekli şart;

$$\bar{\mu}_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \neq 0 \quad (2.1)$$

şeklinde verilmektedir.

Moleküller yapıların IR ışınması soğurabilmelerinin ve bunun sonucunda IR spektrumu verebilmelerinin; dipol moment değişiminin sıfırdan farklı olması şartı, başka bir spektroskopi dalı olan Raman spektroskopisinde geçerli değildir. Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için; periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir ve bu durum ancak titreşim hareketi esnasında fotonun elektrik alan bileşeni tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak kutuplanabilmesi halinde mümkün olacaktır. Dolayısıyla bir molekülün Raman aktif olabilmesi ve Raman spektrumu verebilmesi için bir bağın kutuplanabilme yeteneğinin, iki çekirdek arasındaki uzaklıkla değişmesi gerekir. Bu durumda IR spektrumunda gözlenemeyen bazı titreşimler, Raman spektrumunda güçlü pikler verebilir. Özellikle simetri merkezine sahip bazı IR inaktif olan moleküller, Raman aktif olabilirler. Örneğin; H<sub>2</sub> molekülü IR inaktif olmasına rağmen, iki atom arasındaki bağ kutuplanabilir özelliğe sahip olduğundan Raman aktif özelliğe sahiptir.

### Moleküllerin titreşim hareketleri

IR bölgesine karşılık gelen elektromanyetik ışınma enerjisini soğuran moleküllerin titreşim hareketleri; atomlarının arasındaki bağların gerilmesi ya da bağlar arasında oluşan açılarının bükülmesi ile oluşmaktadır. En basit molekül örneği olarak; iki atom bir moleküler sistemi

oluşturmak için bir araya getirildiğinde; her iki atomun pozitif yüklü çekirdekleri arasında ve negatif yüklü elektronları arasında bir itme kuvveti oluşurken, diğer yandan da bir atomun çekirdeği ve diğerinin elektronları arasında bir çekme kuvveti oluşacaktır. Bu kuvvetlerin dengelendiği ve bütün sistemin toplam enerjisinin minimum olduğu bir ortalama çekirdekler arası uzaklıkta iki atom yerleşir. İki atomlu bir molekül; atomlarının arasındaki bağı temsil eden bir yay ve bu yayla bağlı iki kütle gibi düşünülürse, yay her iki ucundan çekip bırakıldığında molekül basit harmonik hareketle ilişkilendirilen bir titreşim hareketi yapacaktır.

$m_1$  ve  $m_2$  kütlelerine sahip atomların bağlarında oluşan titreşim hareketinin frekansı  $\nu$  ;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (2.2)$$

ile belirlenebilir. Bu eşitlikte  $k$ ; bağı kuvvet sabitini,  $\mu_{ind}$ ; ise;

$$\mu_{ind} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.3)$$

ile tanımlanan indirgenmiş kütle temsil etmektedir.

Titreşim frekansı sayısal olarak ölçeklendirmeye uygun olmadığı için IR spektroskopisinde dalga sayısı kavramı kullanılır. Dalga sayısı ( $1/\lambda$ ) hem enerji, hem de frekansla orantılı olup;  $\nu = \frac{c}{\lambda} = c\bar{\nu}$  eşitliğinden yararlanılarak  $\bar{\nu}$ ; dalga sayısı ölçeği;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (2.4)$$

ile tanımlanır.

Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün titreşim enerji düzeyleri ancak belirli değerler alabilir ve titreşim enerjisi;  $\nu=0, 1, 2, \dots$  değerlerini alabilen titreşim kuantum sayısı olmak üzere;

$$E_v = hv \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanır.

Titreşim kuantum sayısı  $v=0$  ise  $E = \frac{1}{2}hv$  olacaktır ki bu taban titreşim enerji düzeyine karşılık gelir ve sıfır nokta enerjisi olarak bilinir.  $v=0 \rightarrow 1$  ( $v=\pm 1$ ) geçişi; temel geçiş,  $v=0 \rightarrow 2, 3, \dots$  ( $v=\pm 2, \pm 3, \dots$ ) geçişleri ise üst ton geçişleri olarak isimlendirilir. IR spektroskopisinde titreşim enerji seviyeleri arasında temel izinli geçişlerin sağlanması için gereken seçim kuralı  $\Delta v = \pm 1$  şeklinde tanımlanmaktadır.

Harmonik hareket yapan bir salıncının potansiyel enerjisi,  $r$ ; çekirdekler arası bağ mesafesi,  $r_d$  ise; denge mesafesi olmak üzere [31];

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_d)^2 \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlanır.

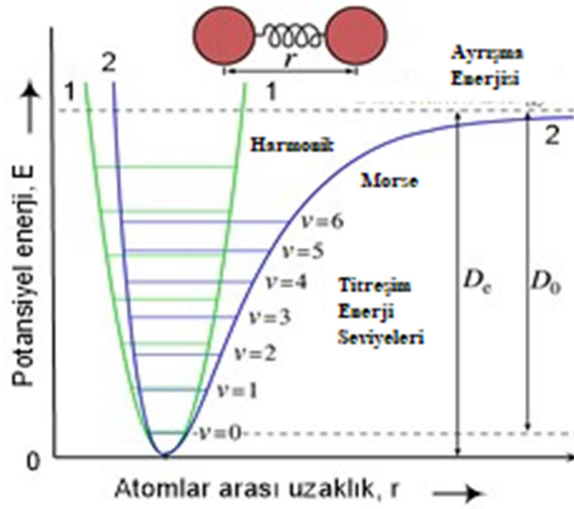
İki atoma sahip moleküllerin titreşim hareketi modellenirken her ne kadar basit harmonik hareketle ilişkilendirilip titreşim potansiyel eğrisinin bir parabol olduğu düşünülse bile gerçekte molekül sistemi basit harmonik hareket kurallarına tam olarak uymamaktadır. Gerçek moleküler bağlar, bu modellemeye uygun olacak şekilde homojen değildir ve atomlar arasındaki bağ gerilirse kopma noktasına gelebilir. Küçük gerilmeler için bağlar tam olarak elastik alınabilir fakat daha büyük genlikte titreşimler için farklı kabullerin yapılması gerekmektedir. Bu durumda potansiyel enerji ifadesine getirilecek en iyi yaklaşım Morse potansiyelidir ve;

$$V = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_d)} \right]^2 \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanır [31]. Bu eşitlikte  $D_e$ ; ayrışma enerjisini,  $a$  ise; indirgenmiş kütle ve harmonik titreşici frekansına bağlı incelenen molekülün özelliklerini belirten bir sabittir. Bu durumda anharmonik etkileri de içeren titreşim enerji ifadesi;

$$E_v = hv \left( v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e hv \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.8)$$

şeklinde yeniden düzenlenebilir. Bu eşitlikte  $\chi_e$  ; anharmoniklik sabiti olarak isimlendirilir. Harmonik ve anharmonik potansiyel enerji eğrilerinin bir modeli Şekil 2.6 ile verilmektedir.



Şekil 2.6. İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi

Atom sayısı daha fazla olan moleküllerin titreşim hareketi ise çok sayıda farklı titreşim türüne sahip oldukları için daha karmaşıktır. Çok atomlu bir molekülün tüm atomlarının aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimler temel titreşimler veya normal modlar olarak isimlendirilir ve temel titreşimlerinin sayısı molekülün serbestlik derecesinden yararlanılarak bulunabilir. N atoma sahip bir molekül  $3N$  serbestlik derecesine sahiptir. Çizgisel olmayan bir molekülde 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönü serbestlik derecesi mevcuttur. Geriye kalan  $3N-6$  serbestlik derecesi ise çizgisel olmayan molekülün temel titreşim sayısını verecektir. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir titreşimi,  $3N-6$  temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste gelmesi şeklinde tanımlanabilir. Söz konusu molekül çizgisel ise, bu durumda  $3N-5$  temel titreşime sahip olması beklenir. Ayrıca; N sayıda atoma sahip kapalı halka oluşturmayan bir molekül için;  $3N-6$  temel titreşimden N-1 tanesi bağ gerilmesi hareketi,  $2N-5$  tanesi ise açı bükülmesi hareketidir. Çizgisel moleküllerde ise açı bükülme hareketinin sayısı  $2N-4$  olacaktır.

## Moleküllerin temel titreşim türleri

Bir molekülün sahip olduğu temel titreşim türleri gerilme ve açı bükülme ya da eğilme titreşimleri olmak üzere iki ana grupta incelenebilir. Gerilme türü titreşimler; bağ eksenine boyunca atomlar arası uzaklığın değişmesi sonucu oluşur ve simetrik-asimetrik gerilme olarak iki gruba ayrılabilir. Atomlar arası bağ açılarının değişmesi ile şekillenen açı bükülme titreşimleri ise; düzlem içi-düzlem dışı olmak üzere iki grupta ele alınabilir. Çizelge 2.3’de bir molekülün temel titreşim hareketlerinin genel tanımlamaları ve temsili hareket şekilleri verilmektedir.

Çizelge 2.3. Moleküllerin temel titreşim türleri

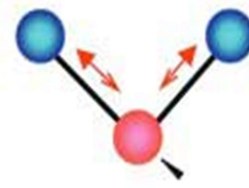
---

### **Gerilme Titreşimi (Stretching)**

---

#### **Simetrik Gerilme (Symmetrical Stretching)**

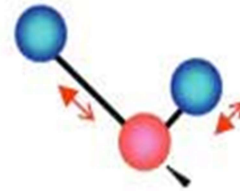
Bir moleküldeki bağların eş zamanlı olarak uzama ya da kısalma hareketidir.



( $\nu_s$ )

#### **Asimetrik Gerilme (Asymmetrical Stretching)**

Bir moleküldeki bağların bir ya da birkaçının uzarken, diğerlerinin kısalma hareketidir.



( $\nu_{as}$ )

---

### **Açı Bükülme Titreşimi (Bending)**

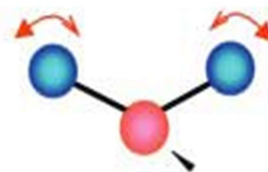
---

#### ***Düzlem İçi Bükülme (In plane bending)***

---

#### **Makaslama (Scissoring)**

Atomlar arası bağ açısının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik, birbirine zıt yöndedir.

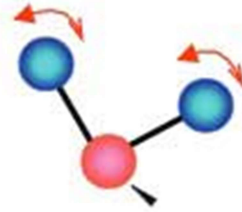


( $\alpha$ )

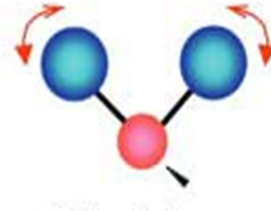
Çizelge 2.3. (devam) Moleküllerin temel titreşim türleri

**Sallanma (Rocking)**

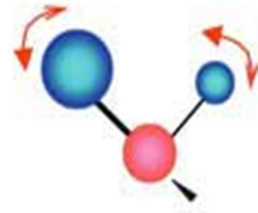
Atomlar arası açının değişmeden, bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülme hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yödedir.

 $(\gamma)$ **Düzlem Dışı Bükülme (Out-of plane bending)****Dalgalanma (Wagging)**

Bir bağ ile atomların oluşturduğu düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlemde bulunurken, atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesidir.

 $(\omega)$ **Kıvrılma (Twisting)**

Moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülme hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Kıvrılma hareketi esnasında bağın değişimi söz konusu değildir.

 $(\delta)$ **2.2.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi**

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi; bazı atom çekirdeklerinin şiddetli bir manyetik alan içinde elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları bölgesinde yer alan ışımaya uğurması sonucu uyarılmalarının ölçümüne dayanmaktadır. Farklı türde bileşiklerin yapı tayininde kullanılan güçlü bir teknik olmasının yanında, manyetik

rezonans görüntüleme olarak bilinen bir türü; tüm vücut organlarının görüntülenmesine de uygulanarak tıbbi tanılarda güçlü bir uygulama alanına sahiptir. Moleküler sistemlerin yapısal şekillenimleri, bağlanma özellikleri, molekül formülü, etkileşimleri v.b. birçok fiziksel, kimyasal, yapısal ve elektronik özellikleri hakkında bilgi sağlayan NMR spektroskopisi; bu yönü ile fizik, kimya, biyokimya, tıp, ilaç ve gıda endüstrisi gibi farklı disiplinlerde araştırma veya kalite kontrol süreçlerinde oldukça sık kullanılan çok yönlü bir tekniktir. NMR spektroskopisi diğer spektroskopik yöntemlerden farklı olarak çekirdekle ilgilenir ve çekirdeğin manyetik karakterine bağlı olarak moleküler sistemi inceler.

### Çekirdeklerin manyetik özellikleri

Küresel bir şekle sahip ve merkezinden geçen bir eksen etrafında döndüğü düşünülen atom çekirdekleri pozitif yüklüdür. Pozitif yükün kaynağı çekirdekte bulunan protonlardır ve çekirdek kendi eksenini etrafında döndüğünde, bunun sonucu pozitif yük de bu eksen etrafında bulunan dairesel yörüngelerde hareket edecektir [32]. Kendi eksenini etrafında dönen yüklü parçacıkların bir elektriksel ve manyetik alan oluşturması gerçeğine dayanarak, atom çekirdeklerinin kendi eksenleri etrafında dönen küçük bir mıknatıs gibi davrandıkları düşünülebilir. Çekirdek etrafında hareket eden elektronların kendi eksenleri etrafında dönmesi ile ilişkilendirilen kendine özgü spin hareketi, çekirdekler için de mümkün olmakta ve çekirdeklerin de bir açısal momentuma sahip olduğu bilinmektedir. Spin hareketi sonucunda eksen boyunca manyetik bir dipol ve bir manyetik alan meydana gelecek ve oluşan dipolün büyüklüğü; manyetik moment ( $\mu$ ), yükün açısal momentumu ise çekirdek spin açısal momentumu ( $I$ ) ve çekirdek spin kuantum sayısı ( $I$ ) kavramları ile belirtilir [33]. NMR spektroskopisi ile incelenecek olan çekirdeklerin; sıfırdan farklı bir manyetik momente ve sıfırdan büyük bir çekirdek spin kuantum sayısına sahip olması gerekmektedir.

Çekirdek spin kuantum sayısı ( $I$ ); sahip olunan proton ve nötron sayıları ile ilişkilendirilen bazı kurallar ile şekillenebilmektedir. Örneğin;

- i. Kütle numarası ve atom numarası tek olan çekirdekler ya da proton sayıları tek, nötron sayıları çift olan çekirdeklerin spin kuantum sayısı;  $1/2$  ve tek katları ile ifade edilir ( $I=1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots$ ).  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  bu gruba dahil izotoplardır.



- ii. Kütle numarası tek, atom numarası çift olan çekirdekler ya da proton sayıları çift, nötron sayıları tek olan çekirdeklerin spin kuantum sayısı da;  $1/2$  ve tek katları ile ifade edilir ( $I=1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots$ ).  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$  bu gruba dahil izotoplardır.
- iii. Kütle numarası çift, atom numarası tek olan ya da proton ve nötron sayıları tek olan çekirdeklerin spin kuantum sayısı tam sayılardan oluşur ( $I=1, 2, 3, \dots$ ).  $^2\text{H}$ ( $^2\text{D}$ ),  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  bu gruba dahil izotoplardır.
- iv. Kütle numarası ve atom numarası çift ya da proton ve nötron sayıları çift olan çekirdeklerin spin kuantum sayısı  $I=0$  değerini almaktadır.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  bu grupta yer alan izotoplardır ve NMR spektroskopisinde aktif değildir.

Bazı çekirdeklerin spin kuantum sayıları ve manyetik moment değerleri Çizelge 2.4'de verilmektedir [29].

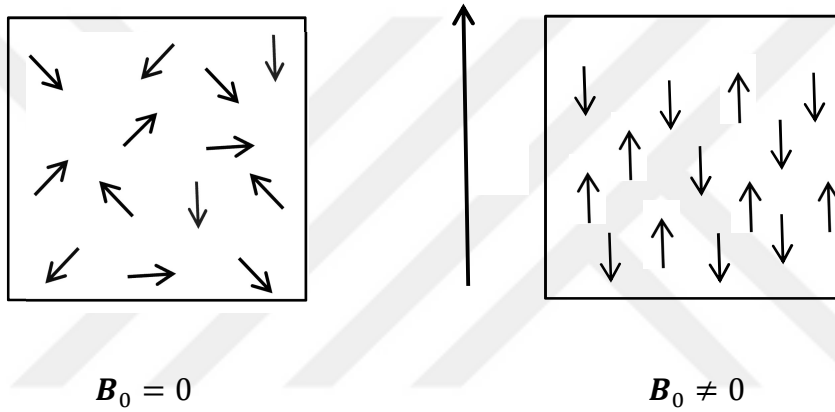
Çizelge 2.4. Bazı çekirdeklerin spin kuantum sayıları ve manyetik moment değerleri

İzotop	Çekirdek Spin Kuantum Sayısı (I)	Manyetik Moment ( $\mu$ )
$^1\text{H}$	$1/2$	2,7927
$^2\text{H}$	1	0,8574
$^{10}\text{B}$	3	1,80005
$^{11}\text{B}$	$3/2$	2,6880
$^{13}\text{C}$	$1/2$	0,7022
$^{14}\text{N}$	1	0,4036
$^{17}\text{O}$	$5/2$	-1,8930
$^{19}\text{F}$	$1/2$	2,6273
$^{31}\text{P}$	$1/2$	1,1305
$^{33}\text{S}$	$3/2$	0,6427

NMR spektroskopisinde en sık kullanılan izotoplar;  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ve  $^{31}\text{P}$ 'dir ve  $I=1/2$  değerine sahiptir.

### Çekirdeklerin manyetik alanda davranışları

Çekirdekler bir dış manyetik alana maruz kalmadıklarında manyetik momentleri her yönde yönelir ve enerji düzeylerinde herhangi bir fark oluşmaz. Ancak güçlü bir dış manyetik alan varlığı altında çekirdeklerin manyetik momentleri alanla aynı ya da zıt yönde yönlenecektir. Bu yönelimler de farklı enerji düzeylerine karşılık gelmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Dış bir manyetik alan yokluğunda ve varlığında çekirdek spinlerinin yönelimleri

Kuantum mekaniksel bir bakış açısıyla çekirdek spin açısal momentumunun büyüklüğü; çekirdek spin kuantum sayısına bağlı olarak;

$$|I| = \sqrt{I(I + 1)}\hbar \quad (2.9)$$

ve z-yönündeki bileşeninin özdeğer ifadesi ise;

$$I_z = m_I \hbar \quad (2.10)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada;  $m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$  izinli değerlerini alabilen çekirdek spin manyetik kuantum sayısıdır.

Çekirdek kuantum sayıları sıfıra eşit olmayan ve dolayısıyla manyetik olarak etkin çekirdeklerin spin manyetik moment vektörü;

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \mathbf{I} \quad (2.11)$$

ile tanımlanmaktadır. Burada  $g_I$ ; çekirdek Lande  $g$  faktörü veya spektroskopik yarılma faktörünü,  $\mu_N$  ise;  $\frac{e\hbar}{2m}$  olarak tanımlanan çekirdek mağnetonunu temsil etmektedir. Her çekirdek için farklı değerler alabilen ve  $\gamma_I = g_I \frac{\mu_N}{\hbar}$  şeklinde tanımlanan çekirdek jromanyetik oran sabiti kullanıldığında (2.11) eşitliği;

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma_I \mathbf{I} \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir.

Uygulanan bir dış manyetik alan varlığında; manyetik momentin dış alanla etkileşim Hamiltonyeni;

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma_I \cdot \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I} \quad (2.13)$$

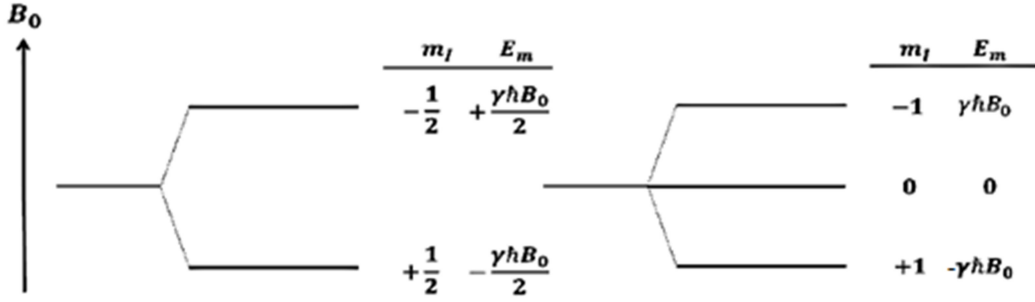
eşitliği ile verilmektedir. Uygulanan alanın  $z$ -yönünde olduğu kabul edildiğinde ve (2.10) eşitliği kullanıldığında; bu Hamiltonyene karşılık gelen enerji özdeğeri;

$$E = -\gamma_I \cdot B_0 \cdot m_I \cdot \hbar \quad (2.14)$$

şeklinde elde edilmiş olacaktır.  $m_I$ ; manyetik kuantum sayısı  $(2I+1)$  tane değer alabileceği için; dış manyetik alanda  $I$ ; çekirdek spin kuantum sayısına bağlı olarak çekirdeğin  $2I+1$  tane enerji seviyesi oluşacaktır.

Örneğin; çekirdek spin kuantum sayısı  $I=1/2$  olan çekirdek;  $m_I=1/2$  ve  $m_I=-1/2$  olmak üzere iki farklı manyetik kuantum sayısına sahip olacaktır.  $m_I=1/2$  değerine sahip olan çekirdeğin manyetik momentini uygulanan dış manyetik alanla aynı yönde yönlenecek ve daha düşük bir enerji seviyesinde bulunurken,  $m_I=-1/2$  değerine sahip olan çekirdeğin manyetik momentini ise uygulanan dış manyetik alanla zıt yönde yönlenecek ve daha yüksek bir enerji seviyesinde konumlanacaktır.

Çekirdek spin kuantum sayısı  $I=1/2$  ve  $I=1$  değerlerini aldığıında  $B_0$  büyüklüğündeki bir dış manyetik alanda ortaya çıkabilecek enerji seviyeleri Şekil 2.8 ile verilmektedir [34].



Şekil 2.8.  $I=1/2$  ve  $I=1$  değerleri için  $B_0$  büyüklüğündeki bir dış manyetik alanda ortaya çıkabilecek enerji seviyeleri

NMR spektroskopisinin temelinde; alt enerji seviyesinde bulunan çekirdeğin, dış manyetik alan varlığında soğurulan enerji ile bir üst enerji seviyesine geçmesi yatmaktadır. Tekniğin isimlendirilmesinde kullanılan rezonans kavramı da bu noktada etkili olmaktadır ve rezonans koşulunun sağlanabilmesi için soğurulan enerjinin iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit olabilmesi beklenir. Ayrıca çekirdek dış manyetik alan varlığında bir topacın yerçekiminden farklı bir ilk eksen etrafında döndürüldüğü zaman gerçekleştirdiği harekete benzer bir presesyon hareketi yapar. Larmor frekansı olarak isimlendirilen presesyon frekansı çekirdeğin türüne bağlı olarak değişebilmektedir [29].

Çekirdeklerin enerji seviyeleri arasında izinli geçişler için seçim kuralı  $\Delta m_I = \pm 1$  ile belirlenmiştir ve izinli geçişlerin komşu enerji seviyeleri arasında olabileceğini ifade eder. Çekirdek presesyon frekansına eşit frekanslı radyo dalga enerjisi soğurduğunda enerji seviyeleri arasındaki fark  $\Delta E$ ;

$$\Delta E = h\nu = \gamma_I \cdot B_0 \cdot \hbar \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlanır ve bu eşitlik rezonans koşulu olarak bilinir. Bu eşitlikten yararlanılarak rezonans frekansı;

$$\nu = \frac{\gamma_I \cdot B_0 \cdot \hbar}{h} \quad (2.16)$$

olacaktır ve  $\hbar = h/2\pi$  tanımı kullanılarak;

$$\nu = \frac{\gamma_I \cdot B_0}{2\pi} \quad (2.17)$$

elde edilmiş olur ve NMR spektroskopisinde rezonans formülü olarak isimlendirilir. Bu eşitlik gözönüne alındığında değişkenlerin; uygulanan dış manyetik alan şiddeti ve ışımının frekans değeri olduğu görülmektedir. Bu nedenle rezonans koşulunun sağlanabilmesi için; frekans tarama yöntemi olarak bilinen; dış manyetik alanın sabit, frekans değerinin sürekli olarak değiştirildiği ya da alan tarama yöntemi olarak isimlendirilen; sabit frekans değerine karşı sürekli değiştirilen manyetik alan şiddet değeri kullanılmaktadır.

### Kimyasal kayma kavramı

NMR tekniği ile incelenecek olan yapıların tüm çekirdeklerinin; (2.17) eşitliği ile tanımlanan ifadeye göre sabit bir dış manyetik alanda aynı frekans değerinde rezonans olması beklenebilir. Ancak gerçekte rezonans frekansı çekirdeğin moleküler yapı içerisindeki konumuna yani kimyasal çevresine bağlı olarak değişiklik gösterir. Homojen bir dış manyetik alan içinde bulunan çekirdeklerin, etkisi altında kalacakları etkin manyetik alan bu dış manyetik alandan farklı olacaktır. Çekirdeklerin çevresinde bulunan elektronların; kendi ve çekirdek etrafında gerçekleştirmiş oldukları hareketleri dış manyetik alan etkisine zıt yönde indüksiyon etkisiyle ikincil bir manyetik alan oluşturacak ve dış alan şiddetini etkileyecek yönde etki edecektir.

Bu nedenle; bir moleküler sistemin yapısında bulunan özdeş olmayan ya da kimyasal çevreleri farklı çekirdekler dış manyetik alanla farklı şekilde etkileşeceklerinden, farklı frekans değerlerinde rezonans olacaklar ve farklı değerlerde NMR sinyali ya da piki vereceklerdir. NMR spektrumlarının ölçeklendirilmesinde de kullanılan bu değerler kimyasal kayma değeri olarak bilinmekte ve sayısal olarak ifade edilebilmelerinde ppm

(part per million)-milyonda bir birim ölçęęi kullanılmaktadır. Pratikte; NMR piklerini rezonans frekans değeri ile belirlemek oldukça güç olduğundan; NMR aktif çekirdeklerin kimyasal kayma değeri bir standart temel alınarak belirlenir. Genel bir ifade ile; herhangi bir çekirdeğın rezonans frekansının, standardın rezonans frekansına uzaklığı olan kimyasal kayma;  $\delta$  sembolü ile temsil edilmekte olup, incelenecek olan örneğın rezonans frekansı;  $\nu$ , standardın rezonans frekansı;  $\nu_s$  ve kullanılan NMR cihazının çalıştığı frekans;  $\nu_c$  olmak üzere;

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_s)}{\nu_c} \times 10^6 \quad (2.18)$$

ifadesi ile belirlenebilir.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında sıklıkla kullanılan standart, her iki analiz tekniğinde de sıfır noktası  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  kapalı formülüne sahip Tetrametilsilan (TMS) bileşimine bağlı olarak belirlenir.

Çekirdeklerin kimyasal kayma değeri; kimyasal çevrelerine bağlı olarak değişmektedir. Bir çekirdeğın kimyasal çevresi ise; çekirdeğın etrafındaki elektron yoğunluğundan ve komşu grupların manyetik alanından etkilenmektedir [32].

- i. Elektronların hareketi nedeniyle oluşan ikincil manyetik alanın şiddeti elektron yoğunluğuna bağlı olarak değişecektir. Elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise, ikincil manyetik alan şiddeti de o kadar artacak ve alanın yönü dış manyetik alanla zıt yönde olduğunda çekirdek etrafında dış manyetik alanın şiddeti azalacaktır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalması durumuna *perdeleme* adı verilir. Perdeleme bölgesinde çekirdekleri rezonansa getirmek için daha yüksek bir alan uygulanır ve çekirdeklerin kimyasal kayma değeri düşer. Elektron yoğunluğu azaldığında ise, ikincil manyetik alan şiddeti azalacak ve alanın yönü dış manyetik alanla aynı yönde olduğunda çekirdek etrafında dış manyetik alanın şiddeti artacaktır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında etkili olması durumu *antiperdeleme* olarak bilinir. Antiperdeleme bölgesinde çekirdekleri rezonansa getirmek için daha zayıf bir dış manyetik alan uygulanır ve çekirdeklerin kimyasal kayma değeri artar.

- ii. Aromatik halka, alkin, alken ve karbonil bileşiği gibi, yapılarında  $\pi$ -elektronları içeren komşu gruplara sahip sistemlerde de uygulanan dış bir manyetik alan varlığında ikincil bir manyetik alan oluşacaktır. Benzer şekilde oluşan bu alan, dış manyetik alanla zıt yönlendiği bölgelerde *perdeleme*, aynı yönde yönlendiği bölgelerde ise *antiperdeleme* durumu meydana gelecek ve kimyasal kayma değerlerinde düşme ve artış gözlenecektir.

Genel olarak yapıların  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri;  $\delta=0-12$  ppm,  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ise  $\delta=0-250$  ppm aralığında kaydedilir. Bazı durumlarda spektrumda belli bir ppm değerinde düz çizgiler halinde beklenen pik değerleri; genellikle hidrojen atomu sayılarına ve özellikle de komşu karbon atomunun sahip olduğu hidrojen atomlarına bağlı olarak çoklu pikler şeklinde gözlenebilir.

Bir çekirdeğin NMR sinyalinin, komşusunda bulunan çekirdek ya da çekirdeklerin spinlerinin manyetik alanda farklı yönelmesi sonucunda yarılmaya *spin-spin* etkileşmesi olarak bilinir. Spin-spin etkileşmesinin değeri, birimi Hertz (Hz) olan  $J$  yarıлма sabiti ile ifade edilir. Ayrıca bir çekirdeğin NMR pikinin kaç çizgiden oluşacağı komşu çekirdek sayısına ( $n$ ) ve komşu çekirdeğin spin kuantum sayısına ( $I$ ) bağlı olarak;  $2nI+1$  formülü ile bulunabilir. Çizgilerin bağıl şiddetleri ise Pascal üçgeninden yararlanılarak elde edilebilir.

NMR tekniği ile incelenen bir moleküler yapının spektrumu incelenerek;

- piklerin sayısından; molekülde kaç farklı türde çekirdek bulunduğunu,
- piklerin yerlerinden; çekirdeklerin türünü ve kimyasal çevresini,
- piklerin bağıl alanlarından; her tür çekirdeğin bağıl sayısını,
- piklerin yarıлма durumlarından ise; hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini

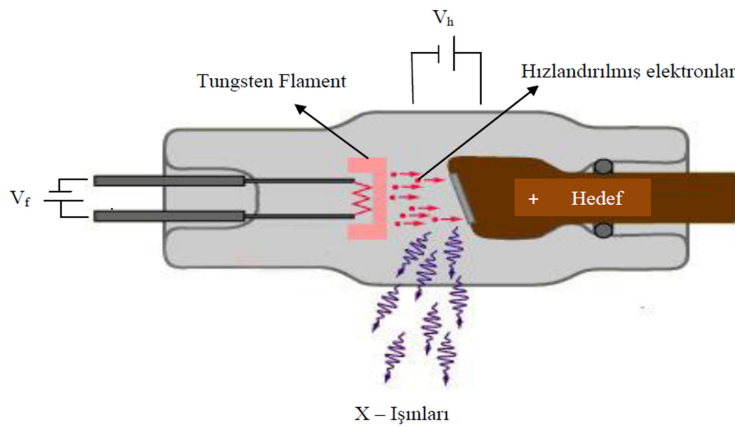
belirleyebilmek mümkün olabilmektedir [29].

### 2.2.3. X-ışını spektroskopisi

1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından tesadüfen keşfedilen ve bilinmeyen anlamında X-ışını olarak isimlendirilen, elektromanyetik spektrumun Gama ve UV bölgeleri arasında yer alan dalga boyları yaklaşık 0,01-10 nm arasında değişen bir elektromanyetik dalga çeşididir. Görünür ışıktan daha fazla giricilik özelliğine sahip olan

bu ışınlar gözle görülmezler, ancak özel filmler ya da dedektörler ile tespit edilebilirler. X-ışınlarını, doğal ve yapay olmak üzere iki şekilde elde etmek mümkündür. Atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olaylarıyla doğal X-ışınları; maddenin elektron, proton veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla ya da başka bir uygun radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşmesinden ve X-ışını tüpünden ise yapay X-ışınları meydana gelir [35].

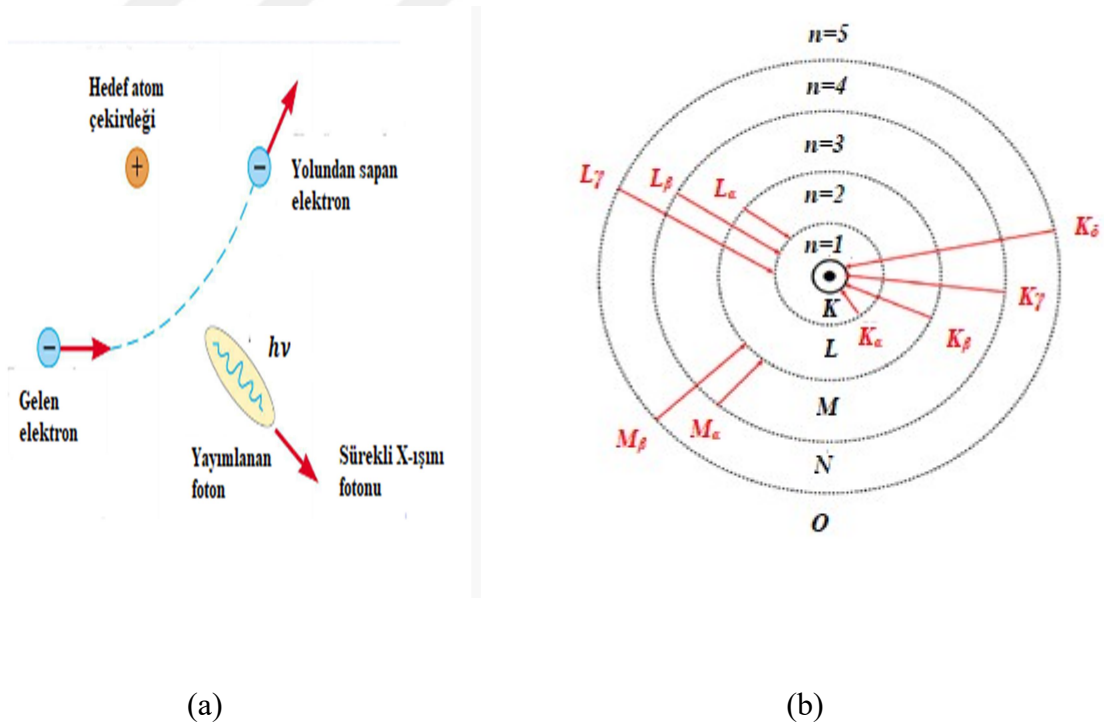
Röntgen'in bu ışınları keşfine de öncülük eden X-ışını tüpü; X-ışını kaynağı olarak farklı şekillenimlere sahip olabilen yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür (Şekil 2.9). Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur. Katot; ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot; genellikle krom, bakır, molibden, rodyum, gümüş, demir v.b. metaller kullanılarak elde edilen hedefi oluşturur. Anot ve katot arasında yüksek voltaj uygulandığında katot flamandan elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında atomun iç kabuk elektronlarından biri koparılır ya da elektronlar sahip oldukları kinetik enerjilerini atoma aktararak kaybederler [36]. Böylece bir X-ışını tüpünden yüksek enerjili elektronların bir metal atomuna çarpması ile iki farklı atomik süreç sonucunda üretilen iki tür X-ışını spektrumu elde edilir. Bunlar sürekli ve karakteristik X-ışını spektrumları olarak isimlendirilir.



Şekil 2.9. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan X-ışını tüpü düzeneği



Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenerek yollarından sapar ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. İvmelendirilmiş yüklü parçacıkların elektromanyetik ışıma gerçekleştirmesi prensibine göre oluşan sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara *Sürekli X-ışınları*, bu olaya da *Bremsstrahlung* veya *Frenleme Radyasyonu* adı verilir (Şekil 2.10(a)). X-ışını tüpü yeteri kadar yüksek bir gerilim altında çalıştığında, hızlı elektronlar hedef metal atomunun elektronları ile etkileşime girerek iç yörünge elektronlarını uyarırlar. Uyarılmış bu elektronların yerinde oluşan boşluk daha yüksek enerji seviyesinde bulunan dış kabuk elektronlarından biri ile doldurulduğunda; hedef maddeye özgü bir frekansta foton salınımı gerçekleşir ve bu fotona *Karakteristik X-ışını* adı verilir. Karakteristik X-ışını spektrumlarında elde edilen çizgiler; uyarılmış elektronun hangi kabukta bulunan elektron tarafından doldurulduğunu belirten isimlendirmeler kullanılarak tanımlanır. Örneğin; K kabuğunda yer alan boşluk L, M, N, ... kabuklarında bulunan elektronlarca doldurulduğunda; sırasıyla  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $K_{\gamma}$ , ... çizgileri olarak isimlendirilen K-tipi X-ışınları üretilir (Şekil 2.10(b)).



Şekil 2.10. (a) Sürekli X-ışını oluşumu, (b) Karakteristik X – ışınlarının isimlendirilmesi

X-ışını fotonlarının madde ile etkileşiminde sahip oldukları dalga-parçacık karakterleri nedeniyle farklı fiziksel olaylar gözlenebilmektedir. Dalga karakteri ile ilişkilendirilen; yansıma, kırılma, kırınım, kutuplanma ve saçılma olayları, parça karakteri ile ilişkilendirilen Fotoelektrik olay, Compton saçılması ve Çift oluşum süreçleri bu olaylara örnek olarak verilebilir. Bu etkileşim türlerinden bazıları elektron temelli yöntemlerin kullanıldığı X-ışını spektroskopisi dalının gelişimine öncülük etmiştir. X-ışını spektroskopisi; karakteristik X-ışınlarını kullanarak incelenen numune ya da örnek içerisinde bulunan elementlerin türlerinin ve miktarlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Diğer optik spektroskopiler gibi elektromanyetik dalganın absorpsiyon (soğurma), emisyon etki ölçümlerine dayanan; X-ışını absorpsiyon (XAS), X-ışını emisyon (XES) ve X-ışını fotoelektron (XPS), X-ışını floresans (XRF) teknikleri kalitatif ve kantitatif analizlerde en çok uygulama alanına sahip olan X-ışını spektroskopi çeşitleridir [36].

#### X-ışını kristalografisi

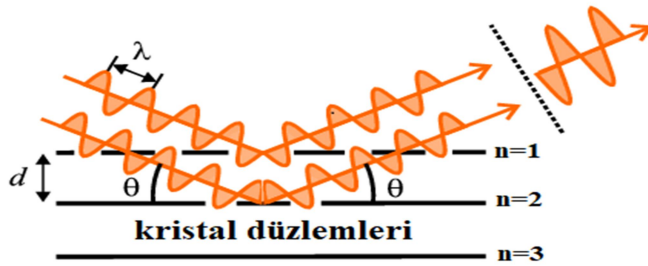
X-ışınının madde ile olan etkileşimi sonrası gerçekleşen olaylar içerisinde; sahip olduğu dalga karakteri nedeniyle kırınıma uğrayabiliyor olması, X-ışını kristalografisi olarak bilinen yeni bir analiz yönteminin hatta yeni bir bağımsız bilim dalının gelişmesine öncülük etmiştir.

Bilindiği üzere kristal; kendisini üç boyutta periyodik olarak yineleyen atom veya atom gruplarının düzenlenerek birikmiş hallerinin oluşturduğu bir yapı formudur [37]. X-ışını kristalografisi; maddelerin kristal formları ile etkileşen karakteristik X-ışınlarının kristale özgü çeşitli yönlerde kırınımına dayanan ve kırınım olayı sonrası çeşitli analitik hesaplamalar ile kristal yapıların özelliklerini inceleyen bir bilim dalıdır. 1912 yılında X-ışınlarının kristallerden kırınıma uğratılabileceğini keşfeden ve bu başarısı ile Nobel Fizik ödülünü kazanan Alman fizikçi Max von Laue; kristallerin X-ışını demeti karşısında üç boyutlu bir optik ağ gibi davrandığını belirlemiştir. İngiliz fizikçiler William Henry Bragg ve oğlu William Lawrence Bragg ise bu alana yönelik sürdürdükleri deneysel çalışmalar ile bir kristalde kırınımın gerçekleşmesi için gerekli olan geometrik şartları belirleyen matematiksel bir ifade elde ederek kristalografi tekniğinin ilerlemesini sağlamışlar ve 1915

yılında Nobel Fizik ödülüne layık görülmüşlerdir. Kristallerde gerçekleşen kırınım olayı için fiziksel bir model oluşturan Bragg yasası;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.19)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte;  $d$ ; kristal düzlemler arası uzaklığı,  $\theta$ ; gelen ve saçılan ışının düzlem ile yaptığı açığı,  $n$ ; yansımanın mertebesini ve  $\lambda$ ; X-ışınının dalga boyunu temsil etmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansıması

Bir X-ışını demeti; kristal yüzeyi ile etkileştiğinde kristalin birbirine paralel düzlemleri tarafından yansımaya uğrar ve kırınım olayı farklı düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının girişimleri sonucunda oluşur. Yansıyan ışınların arasında yapıcı bir girişim oluşabilmesi için ise aralarındaki yol farkının ( $2d\sin\theta$ ); dalga boyunun tam katlarına eşit olması beklenir. Bragg yansıması;  $\lambda \leq 2d$  olması halinde gerçekleşecektir. X-ışını kırınımında kullanılan ışının dalga boyu atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir bir büyüklükte olup, 0,5-2,5 Å aralığında değişmektedir.

X-ışını kristalografisi; X-ışınlarının kırınımını fiziksel bir olay olma durumundan, maddelerin kristal şekillenimlerinin sahip olduğu elektron yoğunluklarının incelenmesini sağlayan bir araç haline dönüştürmektedir. Özellikle yapı analiz süreçlerinde fizik, kimya, biyoloji, tıp, jeoloji, metalürji, malzeme bilimi, fiber teknoloji v.b. birçok bilim dalı araştırmacıları tarafından oldukça sık tercih edilen güvenilir bir yöntemdir.

X-ışını kırınım (XRD) tekniği ile kristallerin üç boyutlu görüntüleri bir takım farklı yöntemler ile elde edilerek, incelenen kristallere özgü;

- kristal yapının boyutları,
- kristal simetrisi,

- uzay grupları,
- birim hücre parametreleri,
- birim hücre hacmi,
- birim hücredeki molekül sayısı

v.b. kristalografik parametreler elde edilebilir. Ayrıca moleküler yapıyı şekillendiren atomlar arası bağ uzunluklarını, bağ açılarını, atomların oluşturduğu düzlemleri, düzlemler arası açıları ve bağlar etrafındaki burulma açıları gibi birçok moleküler geometrik parametre hakkında bilgi edinebilmek mümkündür.

### 2.3. Moleküler Yapı Analizlerinde Kuramsal Kavramlar

Madde doğasında karşımıza çıkan çeşitlilik, elementlerin periyodik tablosunda yer alan, iki ya da daha fazla sayıda atomun belirli bir geometrik düzen ile bir araya gelmesiyle oluşan moleküller yapıların kombinasyonu ile ilişkilidir. Doğada var olmayan ve laboratuvar koşullarında çeşitli reaksiyon mekanizmaları ile sentezlenmiş moleküler yapıların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yönelik ortaya çıkan yaklaşımlar, farklı disiplinlerden birçok bilim insanını ortak paydada bir araya getirmektedir. Geleneksel bakışla bir laboratuvar bilimi olan kimyanın “Hesaplamalı Kimya” dalı; 1998 yılında John Pople ve Walter Khan’ın bu alana yönelik mevcut çalışmalara katkıları nedeniyle Nobel ödülüne layık görülmeleri ile bilimsel çevrelerce oldukça ilgi çekici bir hale gelmiştir.

Hesaplamalı kimya; fizik biliminin temel prensiplerinden yararlanılarak elde edilmiş teorik kimyanın matematiksel öngörülerinin, çeşitli algoritmalar kullanılarak bilgisayar ortamına aktarılması ve uygulanması ile ilgilidir. Moleküler sistemlerin üç boyutlu geometrik şekillenimlerinin çeşitli yazılım programları kullanılarak modellenmesi olarak bilinen moleküler modelleme bu dalın en önemli uygulama alanlarından biridir. Hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak bilgisayar ortamında modellenen moleküler yapıların en kararlı durumlarına karşılık gelen geometrileri üzerinden elde edilen teorik düzeyde bulgular ile sentezleme süreci öncesi oluşum mekanizmaları hakkında bir ön bilgi sağlanabileceği gibi, sonrasında da ürünün fiziksel ve kimyasal öneme sahip birçok özelliğinin belirlenmesi mümkün olmaktadır. Ayrıca yapı karakterizasyonlarında önem arz eden bazı spektral parametrelerin de kuramsal olarak incelenmesi, deneysel sonuçlar ile birlikte değerlendirilip destekleyici ve uyumlu açıklamalar sunması; hesaplamalı

yöntemlerin araştırma sürecine getirdiği diğer önemli katkılardan sayılabilir. Gelişen teknolojiye paralel olarak günümüzde moleküler modelleme yazılım programlarının geldiği nokta; hesaplamalı kimyayı hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel süreçlere getirdiği katkılar nedeniyle değerli kılmaktadır [1].

Modelleme programları kullanılarak; bir molekülün geometrisini oluşturan (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları gibi) parametreleri, bir takım reaktivite özellikleri, enerjisel davranışları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve kimyasal kayma gibi bazı spektroskopik değerlerini ve aynı zamanda ilaç etkin bileşiklerin tasarlanmasında molekülün enzimin aktif bölgesine bağlanması ve uyumu ile ilgili pek çok bilgiye sahip olmak mümkündür. Bu amaçlara yönelik moleküler yapıların incelenme sürecinde öncelikle sistemin sahip olduğu enerji ifadesinin bilinmesi önem arz etmektedir. Bilindiği üzere moleküllerin enerjisi; çok sayıda yüklü parçacık arasındaki etkileşmeyi içeren elektronik uyarılma enerjisi,  $E_e$ , moleküllerdeki titreşim hareketinden kaynaklanan titreşim enerjisi,  $E_v$ , ve dönme hareketinden kaynaklanan dönme enerjisi,  $E_r$ , ifadeleri ile açıklanır. Her üçünün birden etkin olduğu durumda molekülün toplam enerjisi,

$$E = E_e + E_r + E_v \quad (2.20)$$

şeklinde verilmektedir.

Moleküler sistemin enerji ifadesinin farklı parametrelere göre bazı derecelerden kısmi türev bağıntıları; Çizelge 2.5’de [38] görüleceği üzere karşılık geldikleri fiziksel büyüklükler ile bir takım yapısal özelliklerinin belirlenmesinde yol gösterici olacaktır. Bu çizelgede  $E$ ; toplam enerjiyi,  $R$ ; atomik koordinatları,  $F$  ve  $H$ ; elektrik ve manyetik alan bileşenlerini temsil etmektedir.

Çizelge 2.5. Enerji ifadesinin türevlerinden elde edilebilecek gözlenebilir nicelikler

İlgili Türev Bağıntısı	Gözlenebilir Nicelikler
$\partial E / \partial R$	Çekirdek üzerine etki eden kuvvetler, moleküler geometri, kararlı noktalar

Çizelge 2.5. (devam) Enerji ifadesinin türevlerinden elde edilebilecek gözlenebilir nicelikler

$\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri, dönme-titreşim çiftlenme sabitleri
$\frac{\partial^3 E}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k}$	Kübik kuvvet sabiti; titreşim frekanslarına anharmonik katkının bir parçası
$\frac{\partial^4 E}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k \partial R_l}$	Dördüncü dereceden kuvvet sabitleri; titreşim frekanslarına anharmonik düzeltmeler
$\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial F_\alpha}$	Dipol moment türevleri; harmonik yaklaşımda IR şiddeti
$\frac{\partial^3 E}{\partial R_i \partial F_\alpha \partial F_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri; harmonik yaklaşımda Raman şiddetleri
$\frac{\partial^3 E}{\partial R_i \partial R_j \partial F_\alpha}$	Elektriksel anharmoniklik; gözlenen IR şiddetlerine, ortalama dipol momentlere titreşimsel katkılar
$\frac{\partial^4 E}{\partial R_i \partial R_j \partial F_\alpha \partial F_\beta}$	Üst ton (overtone) ve kombinasyon bantlarının Raman şiddetleri, titreşimsel ortalama kutuplanabilirlik
$\frac{\partial^3 E}{\partial R_i \partial F_\alpha \partial H_\beta}$	IR optiksel rotatif güç

Modelleme programlarının güvenilirliği moleküler sistemin parametrelerini iyi tanımlayan, en doğru hesaplamalı yöntemin belirlenmesi ile ilişkilidir. Kuramsal analizlerin temelini oluşturan yöntemleri; moleküler mekanik (MM) ve elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler olmak üzere iki ana başlıkta tanımlamak mümkündür. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler ise yarı-deneysel (semi-empirical) ve *Ab-initio* yöntemler şeklinde verilebilmektedir.

### 2.3.1. Moleküler mekanik (MM) yöntemler

Kuvvet alanı yöntemi olarak da bilinen moleküler mekanik; moleküler sistemlerin yapısal özelliklerini klasik fizik öngörülleri ile belirler. Moleküler sistemi oluşturan atomlar yüklü küreler, bu küreler arasındaki kimyasal bağlar ise yaylar ile karakterize edilir. Moleküler mekanik temelli yöntemler elektronları hesaplamaya net bir şekilde dâhil etmezler ve bir sistemin enerjisini yalnızca atomun konumunun bir fonksiyonu olarak ele alırlar. Atomlar arasındaki etkileşimleri açıklayabilmek için potansiyel enerji tanımını, hesaplanabilmesi için de kuvvet alanlarını kullanırlar. Kuvvet alanı ise atomlar arasındaki etkileşimle ilgili parametreleri içeren deneysel bir enerji fonksiyonu kümesidir.

Atomlar arası etkileşimleri kimyasal bağlarla bağlanmış ve bağlanmamış etkileşimler olarak iki kısımda incelemek mümkündür [39]. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler; gerilme, düzlemde bükülme, burkulma ve düzlem dışı bükülme ile, kimyasal bağlarla bağlanmamış atomlar arası etkileşimler ise Van der Waals ve elektrostatik etkileşimler ile ifade edilmektedir.

Tipik bir kuvvet alanı atomlar arası etkileşimlerin her birinin potansiyel enerji fonksiyonlarından oluşur ve molekülün toplam enerjisi bu potansiyel enerjilerin toplamı şeklinde;

$$E_T = E_{Gerilme} + E_{Düzlemde} + E_{Burkulma} + E_{Düzlem} + E_{Van\ der\ Waals} + \quad (2.21)$$

*Bük.* *Dışı Bük.* *Etk.*

$$E_{Elektrostatik}$$

*Etk.*

eşitliği ile ifade edilir.

Moleküler yapılarda bağlar ve açılar birbirinden bağımsız parametreler olmadıklarından; kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimlerde gerilme, bükülme ve burkulma hareketleri arasında gözlenen çiftleşme ile oluşan burkulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimler de mümkün olmaktadır. Ancak bu tür etkileşimlerin enerjisi saf etkileşimlerden daha küçük değerlere sahip olması nedeniyle (2.21) eşitliği ile verilen toplam enerji ifadesinde ihmal edilmiştir.

Moleküler mekanik yöntemler temel alınarak yapılan hesaplamalar klasik fiziğin basit formülasyonu nedeni ile oldukça hızlı sonuçlar verir, temel haldeki sistemin enerjisi kolayca hesaplanabilir. Özellikle çok sayıda atoma sahip moleküllerin ya da polimerik yapıların, ilaç tasarımında öncü biyolojik aktivite özelliği sergileyen bileşiklerin yapı, dinamik, yüzey, termodinamik ve kimyasal kararlılık gibi birtakım özelliklerinin incelenmesinde daha çok tercih edilir. Ancak moleküler mekanik yöntemler; elektronik etkilerin üstün olduğu ve bu etkilere bağlı kimyasal süreçlerle ilgili yeterli bilgi verememektedir.

AMBER, CHARMM, HYPERCHEM, GROMOS, OPLS ve MMX vb. yazılımlar moleküler mekanik yöntemler içeren programlardır.

### **2.3.2. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler**

Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler; atom ya da moleküler sistemlerin elektronik yapılarını belirlerken kuantum mekaniksel ilkelere dayanır. Moleküler mekanik yöntemlere nazaran matematiksel olarak daha karmaşık hesaplamalar içermektedirler. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemlerin temeli Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Moleküler yapıların enerji ve ilgili diğer parametreleri Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilmektedir. Bunun için öncelikle sisteme ait tam Hamiltonyen işlemcisi yazılır, dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur. Yalnızca hidrojen atomu ve ona benzer iyonlar için hassas bir şekilde çözülebilen Schrödinger denkleminin yapısındaki bazı matematiksel zorluklar, çok elektronlu atomlar ve moleküller için tam olarak çözüme ulaşılmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle kuantum mekaniksel sistemler için çözüm aşamasında bazı yaklaşık yöntemler kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarla birlikte elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek mümkündür.

### **Yarı-deneysel (Semi-empirical) yöntemler**

Bu yöntemler ile Schrödinger denkleminin çözümünde karşılaşılan zorluklar, deneysel verilerden elde edilen parametrelere bağlı olarak bazı yaklaşımlar yapılarak ortadan



kaldırılmaya çalışılır. Özellikle elektronlar arası etkileşimleri içeren integral ifadeleri için; incelenen moleküler sisteme benzer yapıda olanlardan spektroskopik veri, iyonlaşma enerjisi veya dipol moment gibi bir takım deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreler kullanılır. Yarı deneysel yöntemlerin moleküler mekanik ve *Ab-initio* yöntemleri arasında bir uç durumda olduğu söylenebilir. Moleküler mekanik yöntemler gibi deneysel parametreler içerirken, *Ab-initio* yöntemler gibi matematiksel alt yapısı kuantum mekaniksel ilkelere ve bunlara ek olarak çok sayıda yaklaşıklıkla dayanır. Bir moleküler sistemin en düşük enerjili durumu, bağ enerjileri, bağ uzunlukları, entropi, entalpi v.b. birçok özelliği hakkında bilgi edinmek mümkündür. Hesaplama süresinin kısa olması, çok sayıda atom içeren büyük moleküler sistemlerin dahi incelenmesinde avantaj sağlamaktadır.

CNDO, INDO, NDDO, MINDO, AM1, PM3, PM5 gibi yarı-deneysel yöntemlerin kullanılabilirdiği moleküler yapı programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM, GAUSSIAN, Q-CHEM olarak verilebilir [40].

### Ab-initio yöntemler

Deneysel parametrelerin kullanılmadığı, bütünüyle kuantum mekaniksel ilkelerle çözümler sunan *Ab-initio* yöntemler ile moleküler sistemlerin yapıları, buna bağlı özellikleri ve hatta tepkime mekanizmaları hakkında detaylı bilgi edinebilmek mümkündür. Işık hızı, Planck sabiti, elektron kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel değerler kullanmadan Schrödinger denkleminin çözümüne matematiksel yaklaşımlar ile öneriler getirir [41]. Yöntemin güvenilirliği moleküler sistemi iyi tanımlayan dalga fonksiyonunun belirlenmesine bağlıdır. Çözümü oldukça güç olan çok elektronlu ya da moleküler sistemler için Schrödinger denkleminin çözümünde Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) gibi oldukça iyi sonuçlar veren matematiksel yaklaşımlar kullanılır. HF-SCF yaklaşımında enerji, molekülün dalga fonksiyonuna göre ifade edilirken, YFT yaklaşımında elektron yoğunluğuna göre ifade edilir.

Bu yöntemler ile hesaplama süresi; moleküler sistemin sahip olduğu atom sayısına bağlı olarak uzayabilmektedir, bu nedenle özellikle küçük moleküler yapıların incelenmesinde daha çok tercih edilir.

GAUSSIAN, GAMESS, Q-CHEM, HYPERCHEM, CACHE vb. paket programları *Ab-initio* yöntemlerinin kullanıldığı yazılımlara örnek olarak verilebilir. Bu yazılımların temelinde; Çizelge 2.5 ile tanımlanan farklı mertebelerden kısmi türev bağıntılarının hesaplanmasıyla elde edilen nicelikler yer almaktadır.

#### 2.4. Kuantum Mekaniksel Kavramlar

Maddenin ve enerjinin doğasını, davranışlarını açıklayan fiziksel kavramları özgün matematiksel bir dille tanımlayan kuantum mekaniği; mikroskobik sistemlerin yapı ve özelliklerinin tanımlanmasında son derece önemli bulgular sunmaktadır.

Bir moleküler sistemin sahip olduğu toplam enerji ifadesini elde edebilmek için öncelikle sisteme ait Hamiltonyen işlemcisi yazılarak Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Rölativistik etkilerin ve spin-yörünge çiftleniminin ihmal edildiği durumlarda zamandan bağımsız Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.22)$$

şeklindedir.

Burada;  $E$ , toplam enerji,  $\psi$  ise toplam dalga fonksiyonudur. Atomik birimlerde ( $a.b.$ ),  $M$  çekirdekli ve  $N$  elektronlu bir moleküler sistem için Hamiltonyen işlemcisi;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.23)$$

şeklinde verilmektedir. Burada ilk iki terim sırasıyla, elektron ve çekirdeğe ait kinetik enerji terimi, diğer terimler ise sırasıyla, çekirdek-elektron, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek arası etkileşimlerden oluşan potansiyel enerji terimleridir.

Moleküler bir sistem için yazılan Hamiltonyen işlemcisi, hem çekirdeklerin hem de elektronların koordinatlarına bağlıdır. Bu çok parçacıklı sistemlerde denklemin çözümü için bazı yaklaşımlar yapmak gerekmektedir. Schrödinger denkleminin çözümü için yapılan tüm yaklaşımlar öncelikle elektron ve çekirdeklerin hareketlerini ayıran Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır.

#### 2.4.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

1927 yılında Max Born ve J. Robert Oppenheimer [42] tarafından önerilen bu yaklaşım ile çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesi yanında oldukça büyük olduğu için, çekirdeğin kinetik enerji terimi elektronun kinetik enerji terimi yanında ihmal edilmektedir. Ayrıca çekirdek-çekirdek arası etkileşimlerden kaynaklanan potansiyel enerjiyi temsil eden terim ise çekirdekler arası mesafenin değişmez olduğu kabul edildiği için bir sabitle ifade edilebilir. Bu yaklaşım ile (2.23) eşitliği;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.24)$$

şeklinde elektronik Hamiltonyen ifadesine dönüştürülerek yeniden düzenlenebilir. Bu durumda toplam enerji, elektronik enerji ile sabit çekirdek-çekirdek etkileşme teriminin toplamı şeklinde ifade edilir. Bu yaklaşım sayesinde çekirdeklerin ve elektronların hareketleri ayrı ayrı incelenebilmektedir.

Hesaplamaların kolaylaşması adına temel bir yaklaşım olarak kabul edilmesine rağmen bazı uyarılmış moleküllerde; çekirdeğin hızlı hareketi elektronlar tarafından aynı anda fark edilemez, bu durumda çekirdek ve elektronun hareketleri ayırt edilemez, bunun sonucunda da yaklaşım geçersiz olabilir [43].

#### 2.4.2. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı

Bu yaklaşım, elektronik Hamiltonyen ifadesinin çözümüne odaklı olarak elektronların hareketlerinin ayrıştırılmasını ve dalga fonksiyonu yaklaşımını öngörmektedir. Öz uyumlu alan yöntemi (SCF) olarak da bilinen yaklaşımın temelleri ilk kez D. R. Hartree tarafından

ortaya konulmuş [44], sonrasında ise V. Fock ve J. C. Slater tarafından geliştirilmiştir [45]. Moleküler sistemdeki herhangi bir elektronun, diğer tüm elektronların ve çekirdeğin bağlı olduğu potansiyelin küresel bir ortalamasında hareket ettiğini varsayan merkezi alan yaklaşımına dayanmaktadır. N elektronlu bir sistemde her bir elektron geriye kalan N-1 elektronun oluşturmuş olduğu ortalama potansiyel alanda hareket ettiği düşünüldüğünde, sistemi tanımlayan toplam dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı ile temsil edilir [46].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.25)$$

Her bir elektron tek parçacık olarak düşünülüp, Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. (2.24) eşitliği ile verilen Hamiltonyen işlemcisi;

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.26)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte ilk terim tek elektron işlemcisi,  $\hat{h}_i$ ; kinetik enerji ve elektron-çekirdek arası etkileşme enerjisi toplamını, ikinci terim ise elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim potansiyeli terimini göstermektedir.

Eşitlik (2.26) ile verilen ifadenin analitik çözümünde zor olan kısım, her iki elektronun da koordinatına bağlı olan  $r_{ij}$  terimini içeren elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim potansiyeli teriminin varlığıdır. Bu etkileşimin ya da elektron-elektron itmesinin, belli bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi olarak düşünülür. Merkezi alan yaklaşımı bu terimin etkisini elektronların çekirdekte olan uzaklığına göre belirli limit durumları altında inceleyerek ortalama bir potansiyel temel alarak çözüm önerileri getirmektedir.

Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu eşitlik (2.25)'te verildiği gibi tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı ile tanımlandığından antisimetrik özellikten ziyade simetrik özellik taşımaktadır. Çok elektronlu atomların elektron dağılımlarını belirleyen Pauli dışarlama ilkesi; iki fermiyonun aynı anda aynı kuantum

sayıları takımına sahip olamayacağını ifade etmektedir. Aynı zamanda aynı kuantum durumlarına sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi belirttiği gibi, bu ilke parçacık çiftlerinin değiş tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için de kullanılır. Hartree yaklaşımının bu eksikliği, Hartree-Fock yaklaşımında bu ilkeye bağlı kalınarak şekillendirilmiş ve elektronların spin durumları da dikkate alınıp, antisimetrik dalga fonksiyonları kullanılarak çok elektronlu sistemin toplam dalga fonksiyonu ifade edilmiştir.

HF yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilmektedir. N elektrona sahip bir moleküler sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha}(1) & \varphi_{\beta}(1) & \dots & \varphi_{\nu}(1) \\ \varphi_{\alpha}(2) & \varphi_{\beta}(2) & \dots & \varphi_{\nu}(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_{\alpha}(N) & \varphi_{\beta}(N) & \dots & \varphi_{\nu}(N) \end{vmatrix} \quad (2.27)$$

şeklinde ifade edilir. Determinant dalga fonksiyonunun elemanları uzaysal ve spin fonksiyonlarının çarpımı şeklinde temsil edilen tek elektronlu spin orbitalleridir.  $\alpha, \beta, \dots, \nu$ ; elektronun elektronik durumunu belirleyen tüm kuantum sayılarını ( $n, l, m, m_s$ ) içermektedir. Pauli dışarlama ilkesini sağlayacak şekilde iki satırın elemanları aynı olduğunda determinantın değeri sıfır olmakta, iki satır ya da iki sütun yer değiştirdiğinde ise antisimetriklik ilkesi gereği determinantın işareti değişmektedir.

HF yaklaşımı; temelinde varyasyon yöntemi üzerine kurulu olup, incelenecek sistemin enerjisinin kararlı haldeki değerinin bulunmasını amaçlamaktadır. Varyasyon yöntemine göre bir sistemin enerjisini hesaplayabilmek için; öncelikle Hamiltonyen işlemcisi yazılır. Çeşitli parametrelere sahip bir deneme dalga fonksiyonu seçilir. Sistemin enerjisini belirleyebilmek için;

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (2.28)$$

eşitliği kullanılır. Burada  $\hat{H}$  ; sistemin Hamiltonyen işlemcisi,  $\psi$  ise keyfi olarak seçilen deneme dalga fonksiyonudur. Varyasyon yöntemi ile elde edilen bu enerji değeri, hiçbir zaman sistemin taban durumuna karşılık gelen enerji değerinden ( $E_0$ ) küçük olamaz yani  $E \geq E_0$  olmalıdır. Bu nedenle, taban durumuna en yakın enerjiyi elde etmek için (2.28) eşitliği ile verilen ifadenin minimumu oluşturulmalıdır. Bunun için ise;

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\tau = 0 \quad (2.29)$$

varyasyon denklemini çözmek gerekir.

(2.26) ve (2.27) eşitlikleri ile tanımlanan; N elektrondan oluşan bir sistemin Hamiltonyen işlemcisi ve bu sistemin toplam dalga fonksiyonu ifadeleri kullanılarak varyasyon denklemini çözüldüğünde sistemin enerjisi;

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $n=N/2$  olup moleküler orbital sayısını göstermektedir. Bu ifade üç tür integral formu içermektedir. Bunlar; atomik birimler (a.b) cinsinden;

$$h_i = \int \varphi_i^*(1) \hat{h} \varphi_i(1) d\sigma_1 \quad (2.31)$$

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (2.32)$$

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (2.33)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. (2.31) eşitliği ile tanımlanan integral bir elektronlu integral olup,  $\varphi_i(1)$  dalga fonksiyonu ile temsil edilen elektronun kinetik ve çekirdekle etkileşim enerjisinin ortalama değerini vermektedir. (2.32) eşitliği ile tanımlanan integral; spin durumundan bağımsız ve iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşimini ifade eden Coulomb integralidir. (2.33) eşitliği ile verilen integral ise elektronların özdeşliği ve

antisimetrik dalga fonksiyonları ile ifade edilmeleri sonucu ortaya çıkan değiş-tokuş integralidir.

HF metodu değişkenlere göre (2.29) eşitliği ile verilen varyasyon denklemi ile çözüldüğünde  $\hat{F}$  ; Fock işlemcisi ve  $\varepsilon_i$ ; i. orbitale karşılık gelen minimum enerji olmak üzere;

$$\hat{F}\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad (2.34)$$

elde edilir ve bu eşitlik Hartree-Fock denklemi olarak bilinir. Bir özdeğer denklemi olan HF denklemi öz uyumlu alan yöntemi ile çözülebilmektedir.  $\hat{F}$ , Fock işlemcisi;

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (2.35)$$

olarak tanımlanır. Bu ifadede yer alan  $\hat{J}_j$  ve  $\hat{K}_j$  işlemcileri sırasıyla Coulomb ve değiş-tokuş işlemcileri olarak isimlendirilir.

HF yaklaşımının öngöröleri ile ortaya çıkan ifadeler hem diferansiyel hem de integral terimleri içermektedir. Atomlar ya da iki atomlu moleküler yapılar için çözüme ulaşmak mümkünken [47, 48] özellikle daha fazla sayıda atoma sahip moleküler sistemlerin çözümlerinde farklı yaklaşımların da kullanılma zorunluluğu doğmaktadır.

Bu yaklaşımın diğer bir dezavantajı; elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabulünden ve dolayısıyla elektronun anlık konumunun diğer komşu elektronun varlığından etkilenmemesi fikri üzerine ortaya çıkmaktadır [49]. Slater determinantı kullanılarak elde edilen HF dalga fonksiyonları elektron korelasyon etkisini antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır, ancak anlık elektron-elektron etkileşimlerini göz ardı etmektedir. Bu nedenle sistemin rölativistik olmayan gerçek toplam enerjisi ile HF enerjisi arasında bir fark bulunmaktadır ve bu enerji farkı korelasyon enerjisi olarak bilinir.

### 2.4.3. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT)

Atom ve moleküler sistemlerin incelenmesinde elektronik yapı hesabına dayanan yaklaşımlardan biri olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT); son yıllarda farklı disiplinlerden birçok araştırmacı tarafından yapı çözümlerinde oldukça sık tercih edilir bir hal almıştır. Dalga fonksiyonu yaklaşımı getiren Hartree-Fock öngörülerinden; çok elektronlu dalga fonksiyonlarının tek elektronlu dalga fonksiyonlarından oluştuğu fikrinde benzer bir bakış açısı getirmiş olsalar da, toplam elektronik enerjinin temsilinde farklılıklar göstermektedirler.  $N$  elektrona sahip bir sistemde elektronların bireysel hareketlerinden ziyade, uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş  $\rho(\mathbf{r})$  elektron yoğunluğu kavramı ile ilgili çözümler üretir. YFT, elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modelleyerek moleküler sistemin enerjisini bulmayı amaçlar. Dolayısıyla HF yaklaşımında gerçek enerji değerine ulaşmada sorun teşkil eden korelasyon etkisine alternatif bir yaklaşım getirmektedir. YFT temelli hesaplamalarda temel ilke, moleküler sistemin toplam elektronik enerjisinin, elektron yoğunluğu ifadesine bağlı bazı fonksiyoneller ile ilişkili olmasıdır. Bu fonksiyonellerin belirlenmesinde ise, günümüze kadar gelen süreçte önerilen bazı yaklaşımlar YFT'nin bugün etkili bir yöntem olmasına katkı sağlamıştır.

1927 yılında Thomas ve Fermi homojen bir elektron gazını temel alarak elektron yoğunluğu ifadesini değişken olarak kullanıp, sistemin kinetik enerjisini yoğunluğun açık bir fonksiyoneli olarak ifade etmişlerdir [50]. Ancak önerilen yaklaşımda elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ihmal edilmiştir. 1930 yılında ise Dirac [51] değiş-tokuş enerji terimi için yerel yaklaşımı formüle ederek; enerji fonksiyonelinin tanımlanabilmesine önemli bir katkı sağlamıştır. Moleküller arası bağlar ve atomların kabuk yapıları gibi bazı kavramlara ilişkin net veriler sunamasa da, Thomas-Fermi yaklaşımı elektron yoğunluğu kavramının enerji hesaplamalarında yerini almasına öncülük etmiştir.

1964 yılına gelindiğinde Hohenberg ve Kohn [52], bir sistemin temel durum enerjisini ve diğer özelliklerini elektron yoğunluğu ile ifade ederek çözümleneyen YFT'yi formüle ederek yaklaşımın temellerini atmışlardır. Öne sürdükleri iki önemli fikri; "Kuantum mekaniksel bir sistemin her bir gözlenebilir niceliği, taban durumu yoğunluğunun bir fonksiyoneli



olarak yazılabilir ve taban durum yoğunluğu varyasyon yöntemi kullanılarak tam olarak hesaplanabilir” şeklinde ifade etmişlerdir.

Kohn ve Sham 1965 [53] yılında yaptıkları çalışma ile dalga fonksiyonu ve yoğunluk kavramlarını birleştirerek, varyasyonel bir yaklaşımla sistemin elektronik enerjisini oluşturan tüm terimleri elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmişler ve teorisin öngörülerinin modern halini almasını sağlamışlardır. Özellikle değiş-tokuş korelasyon enerjisini, yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak tanımlayarak, toplam enerji ifadesinin terimlerinden biri olarak ifade etmeleri getirdikleri yaklaşımın önemli unsurlarından biridir.

YFT temelli yöntemler elektronik enerjiyi simgesel olarak;

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (2.36)$$

şeklinde tanımlar. Bu eşitlikte;  $E_T$ ; elektronların hareketlerinden kaynaklanan kinetik enerjii,  $E_V$ ; çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek arası çekme, itme etkileşimlerini temsil eden potansiyel enerjii,  $E_J$ ; elektronlar arası Coulomb etkileşimini,  $E_{XC}$  ise; spin durumları aynı ve farklı olan elektronlar arası etkileşimleri içeren değiş-tokuş,  $E_X$ , ve korelasyon,  $E_C$ , enerjilerinin toplamı olan değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade etmektedir.

Kohn-Sham yaklaşımında; elektron etkileşimleri içeren bir sistemde taban durum yoğunluğunun dış potansiyel ile olan ilişkisinden yararlanılarak; etkileşen sistemin taban durum yoğunluğunun, aynı yoğunluğa sahip olacak şekilde dış bir potansiyel etkisi altındaki etkileşmeyen sistemin taban durum yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilir. Taban durum dalga fonksiyonundan yararlanılarak ona karşılık gelebilecek elektron yoğunluğu bulunabilir. Etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin taban durum yük yoğunluğu tek elektron dalga fonksiyonları ya da Kohn-Sham (KS) orbitalleri cinsinden;

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.37)$$

şeklinde tanımlanabilir ve KS orbitalleri;

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

ile verilen Schrödinger eşitliğinin çözümünü sağlamaktadırlar [54]. Taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak;

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_{dış}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

şeklinde yeniden düzenlenebilir. Bu ifade ilk terim etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim Hartree enerjisini ve üçüncü terim ise değiş-tokuş enerjisini ifade etmektedir. (2.38) eşitliği ile verilen Kohn-Sham denkleminde  $V_{KS}$  ile tanımlanan Kohn-Sham potansiyeli; çekirdeksel konfigürasyon tarafından elektronların üzerine etki eden dış potansiyel;  $V_{dış}(\mathbf{r})$ ,

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.40)$$

eşitliği ile tanımlanan ve Hartree potansiyeli olarak bilinen;  $V_H(\mathbf{r})$  ve

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.41)$$

ifadesi ile tanımlanan değiş-tokuş enerjisinin fonksiyonel türevi olarak tanımlanan değiş-tokuş potansiyeli;  $V_{XC}(\mathbf{r})$  terimlerinin toplamından oluşmaktadır. Bu durumda Kohn-Sham Hamiltonyen işlemcisi;

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_{dış}(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilir ve Kohn-Sham denklemi kapalı formda;

$$(\hat{H}_{KS} - \epsilon_i)\psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.43)$$

şeklinde ifade edilir.

Hamiltonyen ifadesinde yer alan değiş-tokuş potansiyel teriminin hesaplanabilmesi için değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini içeren  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  enerji teriminin tam olarak tanımlanması gerekmektedir. Bu süreç oldukça karmaşık olmasına rağmen bazı yaklaşık fonksiyoneller kullanılarak sistem için çözüme ulaşılabılır.

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  fonksiyoneline olan en basit ve iyi yaklaşım; ilk kez Kohn ve Sham [53] tarafından önerilen, homojen elektron gazının bilinen değiş-tokuş korelasyon enerjisini temel alan Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)'dır. Bu yaklaşımda; sistemin herhangi bir noktasındaki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin, homojen bir elektron gazı içindeki gibi her noktada aynı olduğu kabul edilir ve fonksiyonel;

$$E_{XC}^{YYY}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC} \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

şeklinde sadece elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade edilir. Bu ifadede  $\epsilon_{XC}$ ;  $\rho$  yoğunluklu homojen bir elektron gazı için parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

Bir diğer yaklaşım, von Barth ve Hedin [55] tarafından önerilen Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'nda homojen elektron gazındaki spin polarizasyonunu temel alarak;  $\alpha$  ve  $\beta$  spinli elektronlara  $\psi_{\alpha}^{KS}$  ve  $\psi_{\beta}^{KS}$  şeklinde farklı KS orbitalleri atayan Yerel Spin Yoğunluğu Yaklaşımı (YSYY)'dir.

$$E_X^{YSYY} = -\frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho_{\alpha}(r)^{4/3} + \rho_{\beta}(r)^{4/3}] dV \quad (2.45)$$

$$E_C^{YSYY} = \int (\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}) \epsilon_k[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] dV \quad (2.46)$$

Hesaplamalarda oldukça etkili fonksiyonel yaklaşımlarından biri de homojen olmayan elektron gazının dikkate alınarak, değiş-tokuş enerjisinin yerelleşmemiş  $\rho(\mathbf{r})$  ve onun gradyentine bağlı olarak ifade edildiği Genelleştirilmiş Gradyent (GGY) ya da Eğim Yaklaşımı'dır ve;

$$E_{XC}^{GGY}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{GGY}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

şeklinde ifade edilebilir.

YFT'nin elektronların karşılıklı etkileşiminden doğan değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerine getirdiği yaklaşımlar, HF yöntemine göre moleküler sistemlerin yapısal özelliklerinin tayininde daha hassas sonuçlar vermesini sağlamaktadır. Ancak, özellikle kinetik enerji teriminin elde edilmesinde, HF yönteminin YFT'ye göre daha uygun bir ifade veriyor olması da bilinen bir gerçektir. Her iki yöntemin de etkili öngörülerini içeren enerji ifadeleri, sistemin toplam elektronik enerjisi belirlenirken bir araya getirilerek hibrit ya da karma adı verilen fonksiyoneller formüle edilmiştir. Hibrit fonksiyonelleri; değiş-tokuş fonksiyonellerini HF, Yerel ve Genelleştirilmiş Gradyent terimlerinin lineer kombinasyonları olarak ifade ederler. c'ler birer sabit olmak üzere bir hibrit fonksiyoneli;

$$E_{XC}^{Hibrit} = c_{HF}E_X^{HF} + c_{YFT}E_{XC}^{YFT} \quad (2.48)$$

şeklinde ifade edilebilir. Hibrit fonksiyonellerinden iyi sonuçlar veren ve oldukça popüler olanlarından biri; B3LYP fonksiyoneli. Becke'nin üç parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli [56] ile Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli [57] yaklaşımları ile şekillenen B3LYP fonksiyonelinin oluşumunda katkı sağlayan terimler;

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{YSYY} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VMN} + a_cE_C^{LYP} \quad (2.49)$$

şeklinde tanımlanır. Bu eşitlikte yer alan  $E_X^{YSYY}$  terimi; gradyent düzeltmesi içermeyen değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,  $E_X^{HF}$  terimi; KS orbitallerinin temelinde HF değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,  $E_X^{B88}$  terimi; gradyent düzeltmeli Becke88 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,  $E_C^{VMN}$  terimi; gradyent düzeltmeli Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon fonksiyoneli,  $E_C^{LYP}$  terimi ise gradyent düzeltmeli Lee, Yang ve Parr korelasyon

fonksiyoneli temsil etmektedir.  $a_0$ ,  $a_x$  ve  $a_c$  terimleri ise moleküler atomizasyon enerjileri için en yakın değerleri verecek şekilde ayarlanabilen parametreleri temsil etmektedir. Ayrıca B3P86, B3PW91, MPW1PW91 ve PBE1PBE v.b. fonksiyonelleri moleküler yapı hesaplamalarında kullanılan diğer hibrit fonksiyonel türlerine örnek olarak verilebilir.

## 2.5. Baz Setleri

C.C.J. Roothaan 1951 yılında önerdiği [58]; moleküler orbitallerin tek elektronlu atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde yazılabileceği fikri; HF yaklaşımının moleküler sistemlere de uygulanabilmesine öncülük etmiştir ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yönteminin temelini oluşturmuştur. Atom orbitallerinin doğrusal bileşimi LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) olarak bilinen bu yaklaşıma göre moleküler orbitaller;

$$\psi_i = \sum_p^M C_{pi} \chi_p \quad (2.50)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Bu ifadede;  $C_{pi}$  lineer toplam katsayısını,  $\chi_p$  tek elektronlu atomik baz fonksiyonunu, M ise atomik baz fonksiyonlarının sayısını temsil etmektedir. HFR yönteminde değişkenler; lineer toplam katsayılarıdır. Moleküler dalga fonksiyonu, atomik orbitallerden oluşan bir determinant formunda yazılır ve lineer toplam katsayılarına göre varyasyon denklemi çözülürse; HFR denklemi;

$$\sum_p^M (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{pi} = 0 \quad (2.51)$$

ile verilmektedir. Burada  $S_{pq}$ ;  $\chi_p$  ve  $\chi_q$  atomik baz fonksiyonları arasındaki bir-merkezli örtme integrali olup;

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(1) \chi_q(1) d\sigma_1 \quad (2.52)$$

şeklinde ifade edilir ve atomik orbitallerin üst üste gelen kısımlarının değerini vermekte ve elektronun iki atomik orbitalinin de aynı çekirdekte merkezleştiğini göstermektedir. Ancak; HFR denkleminin çözümünde; atomik orbitallerin farklı çekirdeklere merkezleşmesi durumu göz önüne alındığında çok merkezli moleküler integraller ortaya çıkmaktadır. Bu moleküler integrallerin çözüm sürecinde ise atomik orbital olarak seçilen baz fonksiyonları ya da setleri kullanılır. Yapılan hesaplamaların doğruluğu ve güvenilirliği; büyük ölçüde seçilen bu baz setlerine bağlı olacaktır. Moleküler integral hesaplamalarında kullanılan iki önemli baz seti Slater tip (STO) ve Gaussian tip (GTO) orbitallerdir.

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (\text{STO}) \quad (2.53)$$

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\xi r^2} \quad (\text{GTO}) \quad (2.54)$$

(2.53) ve (2.54) eşitlikleri ile verilen ifadelerde açıl kısm  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  küresel harmonikler ile, radyal kısım da üstel bir fonksiyon olarak  $\xi$  perdeleme sabiti ile verilir.  $n, l, m$  kuantum sayıları takımını,  $N$  ise normalizasyon katsayısını temsil etmektedir.

STO'lar üstel olarak azalan fonksiyonlar arasında en basit yapıya sahip olanıdır, atomik hesaplamalarda ve küçük moleküler sistemlerin incelenmesinde temel set olarak kullanılırlar. Hesaplamalarda oldukça iyi sonuçlar vermelerine rağmen sistemin boyutları büyüdükçe çözümü zor integral ifadeleri ile karşılaşmaktadır. GTO'ların temel alındığı çok merkezli moleküler integrallerin çözümünde ise, çekirdeğe yakın ve uzak mesafeler gibi bazı sınır durumlarında ortaya çıkan matematiksel zorluklar dışında, STO'lara nazaran daha kolay ve hızlı bir şekilde sonuca ulaşılmaktadır. Bu nedenle; moleküler yapı hesaplamalarında genellikle GTO'ların doğrusal bileşimleri kullanılarak STO'lara yakın fonksiyonlar elde edilerek; doğru sonuçları hızlı ve daha kolay sunacak baz setleri kullanılır.

Atomik orbitallerin bir dizi matematiksel fonksiyonlar kümesinin seti ile temsil edilmesini sağlayan baz setleri; moleküler orbitallerin şekilleniminde oldukça büyük öneme sahiptir. Moleküler yapı hesaplamalarında uygulanan kuramsal yaklaşımın etkili sonuçlar vermesi;

sistemi en iyi tanımlayan baz setinin seçimine bağlıdır. Minimal, bölünmüş değerlik, kutuplanmış ve yaygın baz setleri hesaplamalarda kullanılan baz seti türleridir.

### 2.5.1. Minimal baz setleri

Bir atomun iç kabuk ve değerlik kabuğundaki elektronların hepsini bulundurabilecek, küresel simetriyi sağlayabilecek her tip orbital için birer tane olmak üzere en az sayıda baz fonksiyonu içerir. En basit fonksiyonlar olan minimal baz setlerinin genel formu STO-nG ile sembolize edilir. n; değeri STO'ya yaklaşmak için kullanılan GTO sayısını gösterir. STO-nG temel setleri periyodik tablodaki hemen hemen tüm elementler için mevcuttur. STO-3G, STO-4G, STO-6G en sık kullanılan minimal baz setleridir.

### 2.5.2. Bölünmüş değerlik baz setleri

Moleküler orbital teoriye göre molekül yapısı şekillenirken bağ oluşumunda atomların değerlik orbitalleri, iç kabuk orbitallerinden daha fazla katkıda bulunmaktadır. Bölünmüş değerlik baz setlerinde atomik orbitaller; daha sıkı iç kabuk ve daha esnek değerlik orbitalleri olmak üzere iki kısımda değerlendirilir (Şekil 2.12). Böylece moleküler orbitali oluşturan atomik orbitallerin büyüklüğü bu sınırlar arasında değiştirilerek moleküle esneklik kazandırılır. Bu baz setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ancak şeklini değiştirmez.

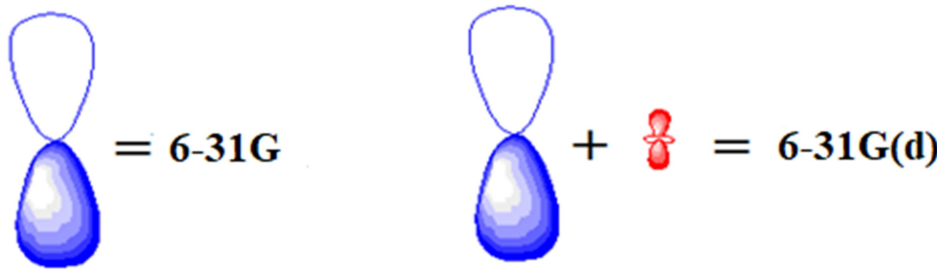


Şekil 2.12. Bölünmüş değerlik  $p$ -orbitali

Bölünmüş değerlik baz setlerinin genel formu;  $k-nl$  ya da  $k-nlm$  ifadeleri ile sembolize edilebilir. Bu ifadelerde yer alan  $k$  sembolü; iç kabuk orbitallerinin kaç GTO'nun doğrusal bileşiminden oluştuğunu,  $nl$  ve  $nlm$  sembolleri ise; ikili ya da üçlü olmak üzere değerlik orbitallerinin kaç fonksiyonla temsil edildiğini göstermektedir. Minimal baz setlerinde olduğu gibi STO'lara, Gaussian fonksiyon yaklaşıklığı kullanılır. 3-21G, 4-31G, 6-31G ve 6-311G hesaplamalarda kullanılan bölünmüş değerlik baz setlerine örnek olarak verilebilir. Özellikle 3-21G baz seti; modelleme çalışmalarında moleküler yapının başlangıç geometrisi oluşturulurken iyi bir başlangıç noktası sayılabilir. Bir diğer çok tercih edilen baz setlerinden biri olan 6-31G bölünmüş baz seti; iç kabuk orbitallerinin 6 GTO, değerlik orbitallerinin ise iç kısmının 3 GTO, dış kısmının 1 GTO ile temsil edilmesiyle şekillenmiştir.

### 2.5.3. Kutuplanmış baz setleri

Kutuplanmış baz setleri; bir atomdaki elektronun diğer atom ve elektronların yük dağılımından etkilenmesi ile oluşan kutuplanma etkisini dikkate alarak şekillenmiştir. Açısal momentum kuantum sayısı yüksek Gaussian fonksiyonları, bölünmüş orbitallere ilave edilerek, orbitallerin şekilleri değiştirilir. Bunun için hidrojen atomu hariç diğerlerine  $d$  ve  $f$  orbitalleri eklenir ve  $p$  orbitalleri ile karıştırılarak kutuplanma etkisi ile orbitalin şekli değişir. Kutuplanmış baz setleri; eklenen orbital şekillenimini gösterecek şekilde sembolize edilir. Örneğin; 6-31G(d) baz seti; hidrojen dışındaki atomlar için  $d$  fonksiyonlarının, 6-31G(d,p) baz seti ise; hidrojen dışındaki atomlar için  $d$  fonksiyonlarının ve her hidrojen atomuna  $p$  fonksiyonlarının eklendiğini ifade etmektedir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13.  $p$  orbitaline  $d$  fonksiyonunun eklenmesi



Kutuplanmış baz setleri “\*” sembolü ile de temsil edilebilir. Bu durumda 6-31G(d) baz seti 6-31G\*, 6-31G(d,p) baz seti ise 6-31G\*\* şeklinde ifade edilir.

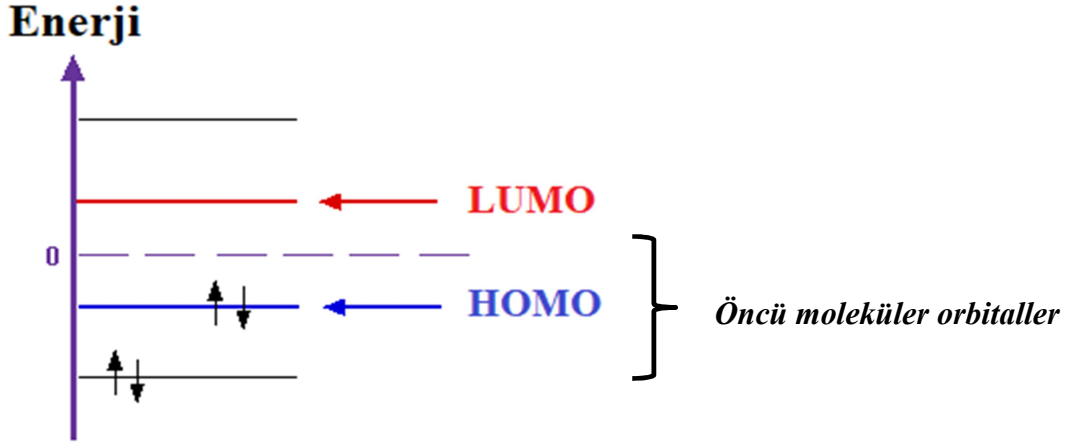
#### 2.5.4. Yaygın baz setleri

Yaygın baz setleri, *s* ve *p* tipi fonksiyonların büyük boyutlu versiyonudur. Orbitalerin daha geniş bir alanı işgal etmelerine izin verir. Bu baz setleri, elektronları çekirdekten nispeten uzakta konumlanmış; çiftlenmemiş elektronlara sahip, anyonlar ve diğer negatif yüklü sistemler, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip olan uyarılmış haldeki v.b durumlarda bulunan moleküler sistemlerin yapı analizlerinde önem arz etmektedirler [1]. Yaygın baz setleri; baz setinin sonuna eklenen “+” ve “++” sembolleri ile ifade edilirler. Bütün ağır atomlara yaygın fonksiyonları eklenmişse “+”, hidrojen atomlarına da eklenmiş ise “++” sembolü kullanılır. 6-31+G, 6-311+G, 6-31+G(d,p) ve 6-311G++(d,p) yaygın baz setlerine örnek olarak verilebilir.

#### 2.6. Öncü Moleküler Orbitaler

Bir moleküler sistem şekillenirken; (2.50) eşitliği ile verilen LCAO yaklaşımına göre uygun simetri ve bağ mesafesinde bir araya gelen atom orbitallerinin doğrusal bileşimleri moleküler orbitalleri oluşturmaktadır. Bir moleküler sistemde elektronların bulunma olasılığının yüksek olduğu yerler olarak düşünülen moleküler orbitaller; Pauli prensibi, Aufbau ve Hund kurallarına göre belirlenen elektron yerleşimleri ile şekillenen atom orbitalleri gibi dalga fonksiyonları ile ifade edilebilir, farklı şekil ve enerji değerlerine sahip olabilirler.

Bütün moleküler sistemler; öncü moleküler orbitaller olarak isimlendirilen; elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş en düşük enerjili LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) moleküler orbitallerine sahiptir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Öncü moleküler orbitaller diyagramı

Bu moleküler orbitallerin enerji değerleri ve özellikle orbitaller arasındaki enerji farkı moleküller arası etkileşimlerde öncelikli rol oynamaktadır. Öncü moleküler orbital enerji seviyelerinin birbirine olan yakınlığı etkileşimin kolay bir şekilde mümkün olabileceğine işaret ederken, dimerleşme, polimerleşme v.b. reaksiyonların oluşumuna dair de bilgiler verir. Ayrıca bir molekül başka bir moleküle etkileşime girecekse; HOMO'su diğer molekülün LUMO'su, ya da LUMO'su diğer molekülün HOMO'su ile etkileşim içinde bulunacaktır. Bir molekülün elektron verme yeteneği HOMO enerjisi ile elektron alma yeteneği ise LUMO enerjisi ile ilişkilendirilir.

Ayrıca HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak moleküler sistemin bazı reaktivite parametreleri hakkında kuramsal olarak bilgi edinebilmek mümkündür. Bunlardan bazıları; gaz fazındaki bir molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji olarak tanımlanan iyonizasyon potansiyeli ( $I$ ) ve moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanan elektron ilgisi ( $A$ ) [59];

$$I = -E_{HOMO} \quad \text{ve} \quad A = -E_{LUMO} \quad (2.55)$$

moleküle bağı oluşturan her bir atomun bağı elektronlarını çekme gücünü ifade eden elektronegativite [60] ( $\chi$ );

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (2.56)$$

bir molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçütü kabul edilen kimyasal sertlik ( $\eta$ ) ve yumuşaklık ( $S$ ) değerleri ise sırasıyla [61,62];

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (2.57)$$

ve

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (2.58)$$

şeklinde HOMO ve LUMO enerji değerlerine bağlı olarak hesaplanabilmektedir.

## 2.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Bir moleküler sistemin etrafındaki alanda çekirdek ve elektronlar tarafından oluşturulan elektrostatik potansiyel  $V(\mathbf{r})$  [63];

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.59)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada  $\mathbf{R}_A$ ; çekirdeğin konumunu,  $Z_A$ ; çekirdek yükünü ve  $\rho(\mathbf{r}')$  elektronik yoğunluk fonksiyonunu temsil etmek üzere ilk terim çekirdeklerden, ikinci terim ise elektronlardan potansiyel ifadesine olan katkıyı ifade etmektedir.

Moleküler elektrostatik potansiyel haritalarında; moleküler sistemin yüzeyi yerel elektrostatik potansiyele göre renkler ile kodlanarak görselleştirilir. Moleküler yazılım programları kullanılarak elde edilen bu görsellerde; hayali bir pozitif test yükünün molekül etrafında hareket ettiği ve moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin bu nokta yüklerle olan etkileşimi temel alınır. Elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeler kırmızı ve sarı, elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeler ise mavi renk ile temsil edilir.

Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları; bir moleküler sistemin yük dağılımını ve diğer yük ile ilgili özelliklerini görselleştirmeye yardımcı olurken aynı zamanda moleküller arası etkileşimlerin ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde de önemli bilgiler sunmakta, enzim-substrat ve ilaç-reseptör etkileşimleri gibi moleküler tanıma süreçlerine ışık tutmaktadır [64].

### Kaynak Özetleri

Bu tez çalışması kapsamında; ana ilkeleri verilen kuramsal temeller ile şekillenen birçok çalışma literatürde bulunmaktadır. Sözkonusu çalışmalardan bazılarının kısa bir özeti aşağıda yer almaktadır.

Akkoca, 2006 yılında gerçekleştirmiş olduğu yüksek lisans tez çalışmasında; farmasötik öneme sahip azot ve kükürt içeren yeni heterohalkalı bileşikler sentezlemiş ve elde edilen bileşik gruplarının FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopi teknikleri ile yapısal özelliklerini belirlemiştir [7].

Belder, 2012 yılında gerçekleştirmiş olduğu yüksek lisans tez çalışmasında; tiyazol ve tiyadiazol türevi içeren bazı heterohalkalı bileşiklerin sentez süreçleri ve elde edilen bileşiklerin IR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR ve MS teknikleri ile karakterizasyonlarının belirlenmesine dair bilgiler vermiştir [8].

Beytur, 2014 yılında gerçekleştirmiş olduğu doktora tez çalışmasında ise bazı beş üyeli heterohalkalı gruplar içeren yeni bileşikler sentezleyerek, yapısal özelliklerini IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve UV tekniklerini kullanarak incelemiştir. Ayrıca YFT ve HF metot, 6-31G(d) baz seti seçimi ile bileşik gruplarının spektroskopik parametrelerinin ve diğer yapısal özelliklerinin kuramsal olarak belirlenmesini sağlamıştır [9].

Kucharska ve diğerleri; heterohalkalı bileşiklerden piridin grubu içeren bir moleküler yapının geometrisini XRD tekniği ile aydınlatmış, YFT/B3LYP metot ve 6-311G(2d,2p) baz seti ile teorik düzeyde titreşimsel karakterizasyonunu incelemiştir [10]. Bir diğer piridin türevi içeren çalışmada, Shoba ve diğerleri; FT-IR, FT-Raman, UV ve NMR spektroskopi teknikleri ile bileşiğin yapısal özelliklerini belirlemiş olup,

YFT/B3LYP/LSDA metot, 6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) baz setlerini kullanarak bazı kuramsal temelli analizler gerçekleştirmişlerdir [11].

Tiyazol grubu içeren bir moleküler yapı için, İnkaya ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada; XRD tekniği, IR ve NMR spektroskopi yöntemleri kullanılmış olup, YFT/B3LYP/6-311G(d,p) düzeyinde moleküler elektrostatik potansiyel haritası, HOMO-LUMO enerji değerleri ve doğrusal olmayan optiksel davranışları kuramsal olarak incelenmiştir [12]. Tiyazol türevi bazı bileşiklerin; XRD tekniği, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizlerine dair bulgular içeren bir başka çalışma, Anbazhagan ve Sankaran tarafından gerçekleştirilmiş olup; YFT/B3LYP/6-311G(d,p) düzeyinde kuramsal olarak spektroskopik parametrelerin ve diğer bazı yapısal özelliklerin incelenmesini içermektedir [13].

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

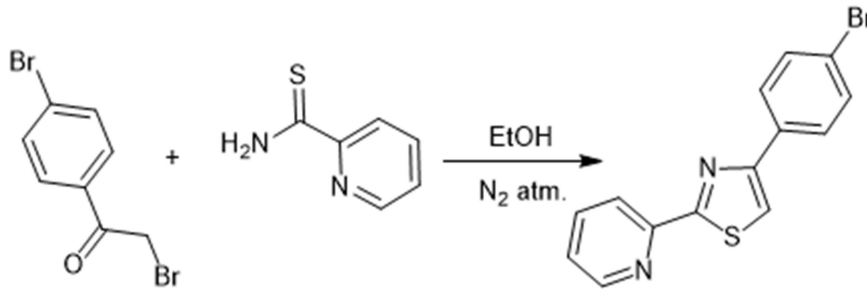
Bu bölümde tez çalışması kapsamında incelenen moleküllerin sentez süreçleri, yapı analizlerinde kullanılan cihazlar ve kuramsal analizlerin gerçekleştirildiği programlar hakkında bilgiler sunulmaktadır.

#### 3.1. Moleküllerin Sentez Süreci

Tez çalışmasına konu olan 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) ve 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) moleküllerinin sentezi Doç. Dr. Melek GÜL tarafından Amasya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir. Moleküllerin elde edilmesi için ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin uzaklaştırılmasında, "Heldolph, Heizbad Hel-Vap" model döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.

##### 3.1.1. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün eldesi

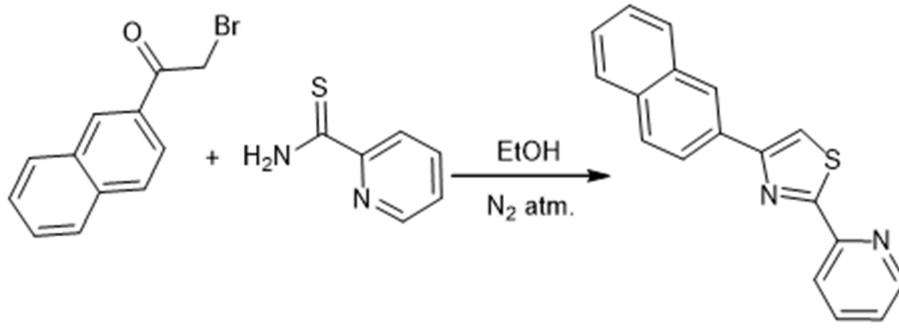
2-bromo-1-(4-bromofenil)etanon (2 mmol) ile piridin-2-karbotiyoamit (2,2 mmol) ethanoldeki çözeltisi azot atmosferi altında kaynatıldı. Oluşan ürün ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilerek 24 saat sonunda sonlandırılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (2:1/ n-hekzan: etil asetat). Açık turuncu renkli kristaller % 70 verimle elde edildi. Erime noktası 163 °C.



Şekil 3.1. 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol molekülünün sentez şeması

### 3.1.2. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün eldesi

2-bromo-1-(2-naftil)etanon ( 2 mmol) ile piridin-2-karbotiyoamid (2,2 mmol) ethanoldeki çözeltisi azot atmosferi altında 18 saat kaynatıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile yapıldı. Elde edilen ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı (2:1/ n-hekzan: etil asetat). Sarı renkli kristaller %75 verimle elde edildi. Erime noktası 177 °C.



Şekil 3.2. 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol molekülünün sentez şeması

### 3.2. Spektroskopik Analizler

Bileşiklerin Infrared spektrumları; Amasya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan "Perkin Elmer, Frontier FT-IR" spektrometresinde alınmıştır. Sentez süreci tamamlanan katı formdaki bileşiklerin 650-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında FT-IR spektrumları kaydedilmiştir.

Bileşiklerin Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi ölçümleri; Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma merkezine ait "Bruker Biospin, Avance III 400 MHz" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. (I) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR ve APT (Attached Proton Test) spektrumları dimetil sülfoksit (DMSO), (II) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR ve APT (Attached Proton Test) spektrumları ise dötero kloroform (CDCl<sub>3</sub>) çözücü ortamlarında kaydedilmiştir.

### 3.3. X-ışını Kristalografik Analiz

Bileşiklerin tek kristal eldelerinin X-ışını kristalografik ölçümleri; Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezine ait olan "Bruker/D8 QUEST Tek Kristal X-ışını Difraktometresi" ile  $\text{MoK}_\alpha$  ışın kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kristallerin X-ışını difraktometresinde verileri toplandıktan sonra yapıların çözümü Dr. Öğr. Üyesi Ersin İNKAYA tarafından gerçekleştirilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla *X-AREA* ve *X-RED* [65] programları kullanılmıştır. Yapılar, direkt metotlar yöntemini kullanan *SHELXS-97* [66] yapı çözüm programı ile çözümlenmiş, tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan *SHELXL-97* [66] programı ile artırılarak sonuçlar elde edilmiştir. Kristal yapılara ait moleküler şekillerin çizimi ve geometrik hesaplamalarda, *WinGX* [67] paket programı altında çalışan *ORTEP-3* [68] programı kullanılmıştır.

### 3.4. Kuramsal Hesaplamalar

Bu tez çalışması kapsamında incelenen heterohalkalı bileşiklerin kuramsal analizleri; Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) ve Becke'nin üç-parametreliliği değiş-tokuş ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonellerinin bileşimi olan B3LYP fonksiyoneli ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Moleküler yapıların başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen geometrik şekillenimleri kullanılmıştır. Yapıların optimize edilmiş moleküler geometrileri üzerinden kuramsal olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları gibi bazı yapı parametreleri kristalografik analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Deneysel süreçlerle elde edilen spektroskopik karakterizasyon parametreleri de yine aynı kuramsal düzeyde belirlenmiştir. Moleküllerin titreşim spektroskopisi tekniği ile elde edilen deneysel değerleri ile kuramsal değerler arasında oluşabilecek sistematik hataları önlemek ve uyumu sağlayabilmek için hesaplanan titreşim frekansları B3LYP/6-311G(d,p) baz seti için 0,968 [69], B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için 0,963 [70] değerleri ile skala edilmiştir. Moleküllerin  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerlerini kuramsal olarak belirleyebilmek için Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) [71] yöntemi kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında NMR analizlerinde bir iç standart olarak kabul edilen



tetrametilsilan (TMS) için de aynı kuramsal düzeyde ve çözücü ortamında hesaplamalar yapılmıştır. TMS için DMSO çözücü ortamında elde edilen  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri; 6-311G(d,p) baz seti için sırasıyla 185,1417 ppm, 32,0029 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti için sırasıyla 184,732 ppm, 31,9710 ppm olarak hesaplanmıştır.  $\text{CDCl}_3$  çözücü ortamında ise elde edilen  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri; 6-311G(d,p) baz seti için sırasıyla 184,9235 ppm, 32,0029 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti için sırasıyla 184,5092 ppm, 31,9698 ppm'dir. Ayrıca moleküllerin öncü moleküler orbital enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve bazı reaktivite parametreleri de yine aynı kuramsal düzeyde belirlenmeye çalışılmıştır. Tüm kuramsal analizler *Gaussian 09W* [14] ve *GaussView 5.0* [15] programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.4.1 Gaussian 09W programı

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen kuramsal analizlerin tümü *Gaussian 09W* moleküler modelleme programı ile gerçekleştirilmiştir. *Gaussian 09W*; moleküler mekanik ve elektronik yapı hesabına dayanan yöntemleri içeren, moleküler sistemlerin sahip olduğu yapısal özelliklerin belirlenmesini sağlayan bir elektronik yapı programıdır. İncelenen sistemlerin; geometrik optimizasyonları gerçekleştirilebilir, toplam enerjileri ve geçiş durumlarının yapıları, bağ ve reaksiyon enerjileri, reaksiyon basamakları, atomik yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, kutuplanabilirlik parametreleri ve termokimyasal özellikleri v.b. [1] birçok özelliği hakkında kuramsal düzeyde bilgi sahibi olabilmek mümkündür. Ayrıca titreşim frekansları, kimyasal kayma değerleri, elektronik enerji geçişleri gibi farklı spektroskopik parametrelerin de yine kuramsal olarak incelenebilmesini sağlar. Aynı zamanda taban ya da uyarılmış durumda, gaz fazı ya da farklı çözücü ortamlarında bulunma olasılıklarını da göz önüne alarak farklı koşullarda bile moleküler sistemlerin yapısal özellikleri belirlenebilmektedir.

### 3.4.2. GaussView 5.0 arayüz programı

*GaussView 5.0* programı; Gaussian yazılım programının giriş dosyalarını oluşturmak, atom ya da moleküler sistemleri ve elde edilen hesaplama sonuçlarını görsel hale getirmek amacıyla kullanılan grafiksel bir arayüz programıdır. Modellenen sistemlerin optimize edilmiş geometrilerini, moleküler orbital diyagramlarını, moleküler elektrostatik potansiyel

haritalarını ve hatta IR, Raman, NMR gibi spektroskopik teknikler ile elde edilebilecek spektrumları dahi görselleştirebilmek amaçlı kullanılmaktadır.



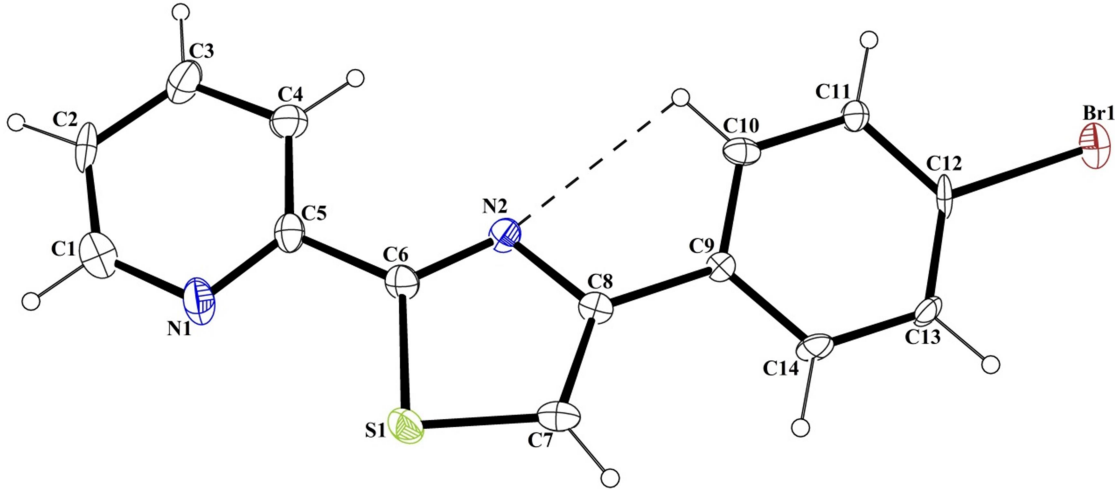
## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde; tez çalışması süresince gerçekleştirilen deneysel ve kuramsal analizlerden elde edilen sonuçlar sunulmaktadır.

### 4.1. 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) Molekülüne Ait Analizler

#### 4.1.1. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) kristalinin moleküler yapısı

Brom benzen, tiyazol ve piridin gibi üç önemli halkalı yapı ile şekillenen (I) molekülü monoklinik yapıda olup ve  $P2_1$  uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücrede iki molekül bulunmaktadır. Birim hücre parametreleri; a, b, c; 4,0396(10) (Å); 10,504(3) (Å); 14,839(4) (Å) ve  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ; 90 (°); 91,642(8) (°); 90 (°)'dir. Kristalografik analiz sonucu elde edilen molekülün geometrisi ORTEP-3 diyagramı ile Şekil 4.1'de, bazı kristalografik parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı temsil etmektedir.

Tiyazol (C6, N2, C8, C7, S1) ile brom benzen (C9-C14, Br1) halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı 14,93° iken, tiyazol ve piridin (C1-C5, N1) halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı 4,83°'dir.

Çizelge 4.1. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülüne ait kristalografik parametreler, veri toplama ve arıtım sürecine dair bilgiler

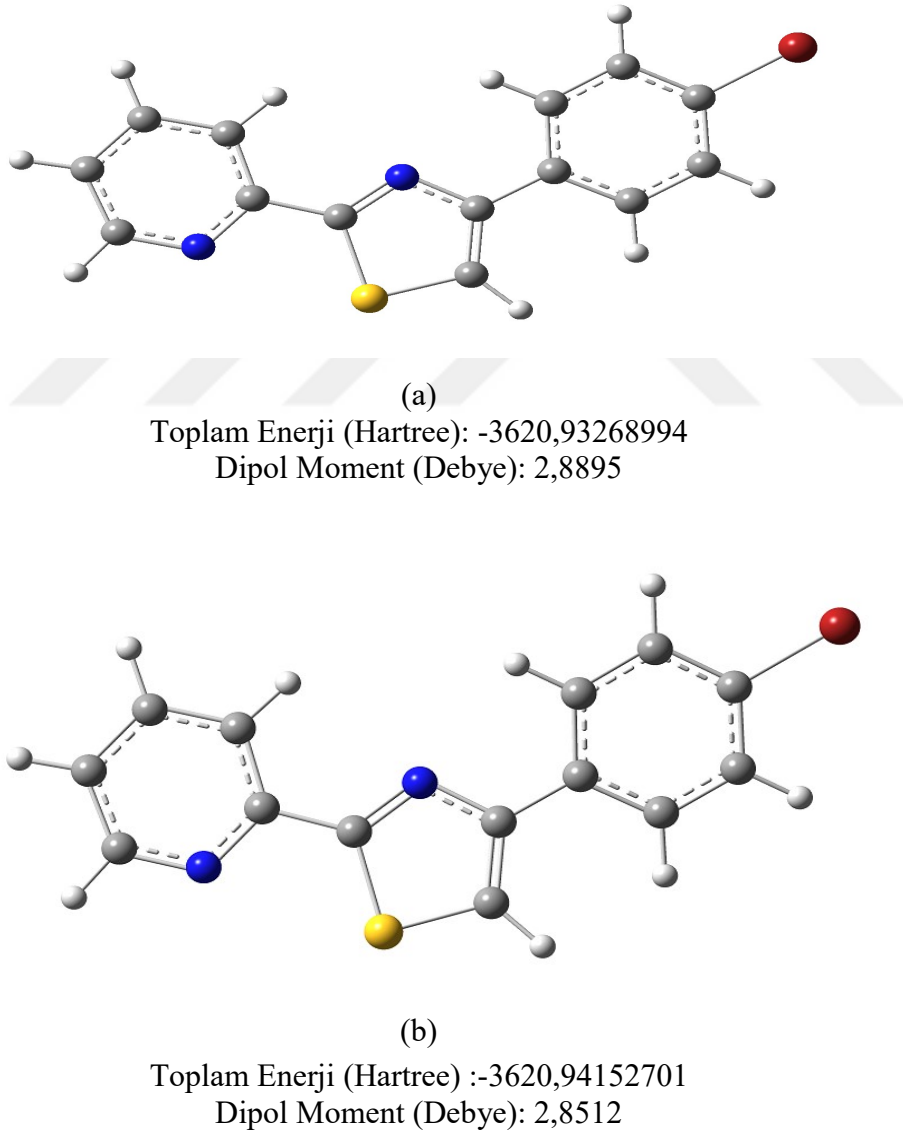
<b>Kristal Parametreleri</b>	
CCDC Numarası	1825209
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S
Formül Ağırlığı	317,20
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K <sub>α</sub>
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Birim hücre parametreleri	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	4,0396 (10); 10,504 (3); 14,839 (4)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90; 91,642 (8); 90
Hacim (Å <sup>3</sup> )	628,4 (3)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>hes</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1,674
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	3,41
<i>F</i> (000)	316
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,15 × 0,08 × 0,05
Difraktometre/Ölçüm metodu	Bruker APEX-II CCD/ <i>ω</i> scan
İndis aralıkları	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
<i>θ</i> veri toplama aralığı (°)	3,4 ≤ <i>θ</i> ≤ 28,3
Toplanan yansıma	9626
Bağımsız yansıma	2178
<i>R</i> <sub>int</sub> , w <i>R</i>	0,066; 0,1652
GOOF= S	1,26
Δ <i>ρ</i> <sub>max</sub> , Δ <i>ρ</i> <sub>min</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	0,83; -0,87

(I) molekülü; detayları Çizelge 4.2’de verilen brom benzen halkasının C10 atomu ile tiyazol halkası N2 atomu arasında H10 vasıtasıyla etkileşen bir tane molekül içi C—H···N tipi hidrojen bağına sahiptir.

Çizelge 4.2. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülüne ait molekül içi hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
C10—H10 $\cdots$ N2	0,93	2,55	2,87 (2)	100

(I) molekülünün X-ışını kırınım verilerinden elde edilen geometrisi YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiş minimum enerjili geometrileri, toplam enerji ve dipol moment değerleri Şekil 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.2. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün; (a) YFT/B3LYP ve 6-311G(d,p) baz seti ile, (b) YFT/B3LYP ve 6-311++G(d,p) baz seti ile optimize edilmiş moleküler geometrileri için GaussView Görüntüleri, toplam enerji ve dipol moment değerleri

Çizelge 4.3. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülü için bazı moleküler geometri parametreleri

Geometrik Parametreler	Deneysel	Kuramsal	
		YFT/B3LYP	
	X-ışını Kırınım	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			
N1-C5	1,290(2)	1,340	1,341
N1-C1	1,340(2)	1,331	1,332
N2-C6	1,292(18)	1,300	1,301
N2-C8	1,377(18)	1,376	1,377
C7-C8	1,370(2)	1,374	1,375
S1-C7	1,698(18)	1,723	1,724
S1-C6	1,740(2)	1,755	1,755
Br1-C12	1,905(13)	1,917	1,917
<b>Bağ Açıları (°)</b>			
C5-N1-C1	115,5(16)	118,05	118,09
C6-N2-C8	112,4(14)	112,15	112,13
C7-S1-C6	89,5(7)	88,31	88,39
N1-C1-C2	126,0(18)	123,34	123,35
N2-C6-S1	113,7(13)	114,39	114,34
C11-C12-Br1	118,0(11)	119,66	119,65
C13-C12-Br1	120,2(11)	119,45	119,45
<b>Torsiyon Açıları (°)</b>			
C1-N1-C5-C6	180,0(16)	-179,99	179,98
C8-N2-C6-S1	0,4(16)	0,12	0,26
S1-C7-C8-C9	-179,8(12)	179,87	179,83
S1-C7-C8-N2	0,6(18)	0,19	0,34
C10-C11-C12-Br1	179,9(11)	179,99	-179,99
Br1-C12-C13-C14	-177,4(13)	-179,9	-179,95

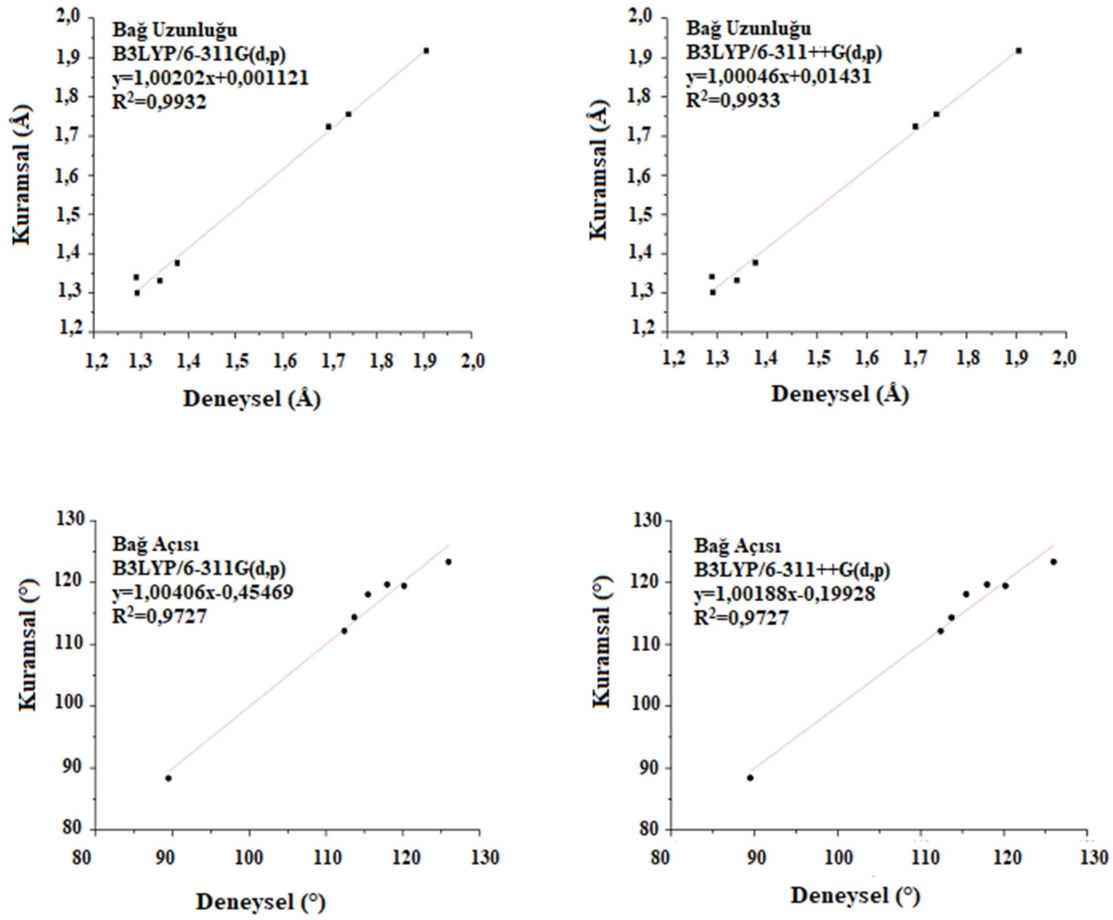
X-ışını kırınım tekniği ve optimize edilmiş moleküler geometri üzerinden elde edilen, deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları gibi bazı yapı parametreleri Çizelge 4.3'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tiyazol halkası S1-C7 ve S1-C6 bağ uzunlukları deneysel sonuçlara göre sırasıyla; 1,698(18) Å, 1,740(2) Å, N2=C6 ve N2-C8 bağ uzunlukları ise sırasıyla; 1,292(18) Å, 1,377(18) Å olarak belirlenmiştir. Benzer bir tiyazol halkası içeren kristalografik çalışmada [72] bu bağ uzunlukları sırasıyla 1,707(4) Å, 1,743(4) Å, 1,292(4) Å ve 1,389(5) Å olarak verilmektedir. Tiyazol gruplarına özgü bu bağ uzunlukları literatürde; S-Csp<sup>2</sup> için yaklaşık 1,72 Å, N=C ve N-C bağ uzunlukları için 1,30 ve 1,37 Å olarak verilmektedir [73]. Kuramsal analizlerde S1-C7 bağ uzunluğu 6-311G(d,p) baz seti ile 1,723 Å, 6-311++G(d,p) baz seti ile 1,724 Å, S1-C6 bağ uzunluğu 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için 1,755 Å olarak hesaplanmıştır. Azot-karbon atomları arası bağ uzunlukları 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla; N2=C6 için 1,300 Å, 1,301 Å ve N2-C8 için 1,376 Å, 1,377 Å olarak hesaplanmıştır. C7-S1-C6 bağ açısı deneysel olarak 89,5(7)°, kuramsal olarak iki baz seti için 88,3° iken, C6-N2-C8 bağ açısı ise deneysel olarak 112,4(14)°, kuramsal olarak iki baz seti için 112,1° olarak hesaplanmıştır. Literatürde bu bağ açıları sırasıyla 89,3° ve 110,1° [73], benzer bir tiyazol halkası içeren çalışmada ise deneysel olarak 87,8°, 109,6° olarak belirlenen bu bağ açıları 6-31G(d,p) baz seti için 87,3°; 110,3° ve 6-31+G(d,p) baz seti için ise 87,5° ve 110,6° olarak hesaplanmıştır [74].

Piridin halkasına özgü N-C bağ uzunlukları ve C-N-C bağ açıları yaklaşık 1,34 Å ve 117° olarak verilmektedir [75,76]. Bu çalışmada N1-C1 bağ uzunluğu deneysel olarak 1,340(2) Å, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla 1,331 Å, 1,332 Å, C5-N1-C1 bağ açısı ise deneysel olarak 115,5(16)°, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 118,05°, 118,09° olarak elde edilmiştir. Literatürde brom benzen halkası Br-C atomları arası bağ uzunluğu genellikle 1,91-1,94 Å olarak verilmekte olup [77,78], (I) molekülü Br1-C12 bağ uzunluğu değeri deneysel olarak 1,905(13) Å iken, her iki baz seti için 1,917 Å olarak hesaplanmıştır.

Genel olarak seçilen geometrik parametreler için kristalografik analizden elde edilen verilerin, kuramsal ve ilgili literatürde yer alan benzer çalışmalardan elde edilen değerler ile birbirine yakın sonuçlara sahip olduğu, dikkate değer bir fark olmadığı gözlenmiştir. Çizelge 4.3'de verilen karşılaştırmalı sonuçlarda ortaya çıkan ufak farklılıkların kaynağı; kuramsal analiz sürecinde molekülün gaz fazında bulunduğu kabulü, kristalografik analiz sürecinde ise katı fazda diğer moleküller ile etkileşim içinde olabilen bir molekülün

temel alınmasıdır. Kuramsal analiz sürecinde seçilen B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemlerinin hangisinin moleküler sistemi daha iyi tanımladığını belirleyebilmek adına; kuramsal ve deneysel değerler arasındaki uyumu belirleyen Şekil 4.3 ile verilen korelasyon grafikleri incelenmiştir.

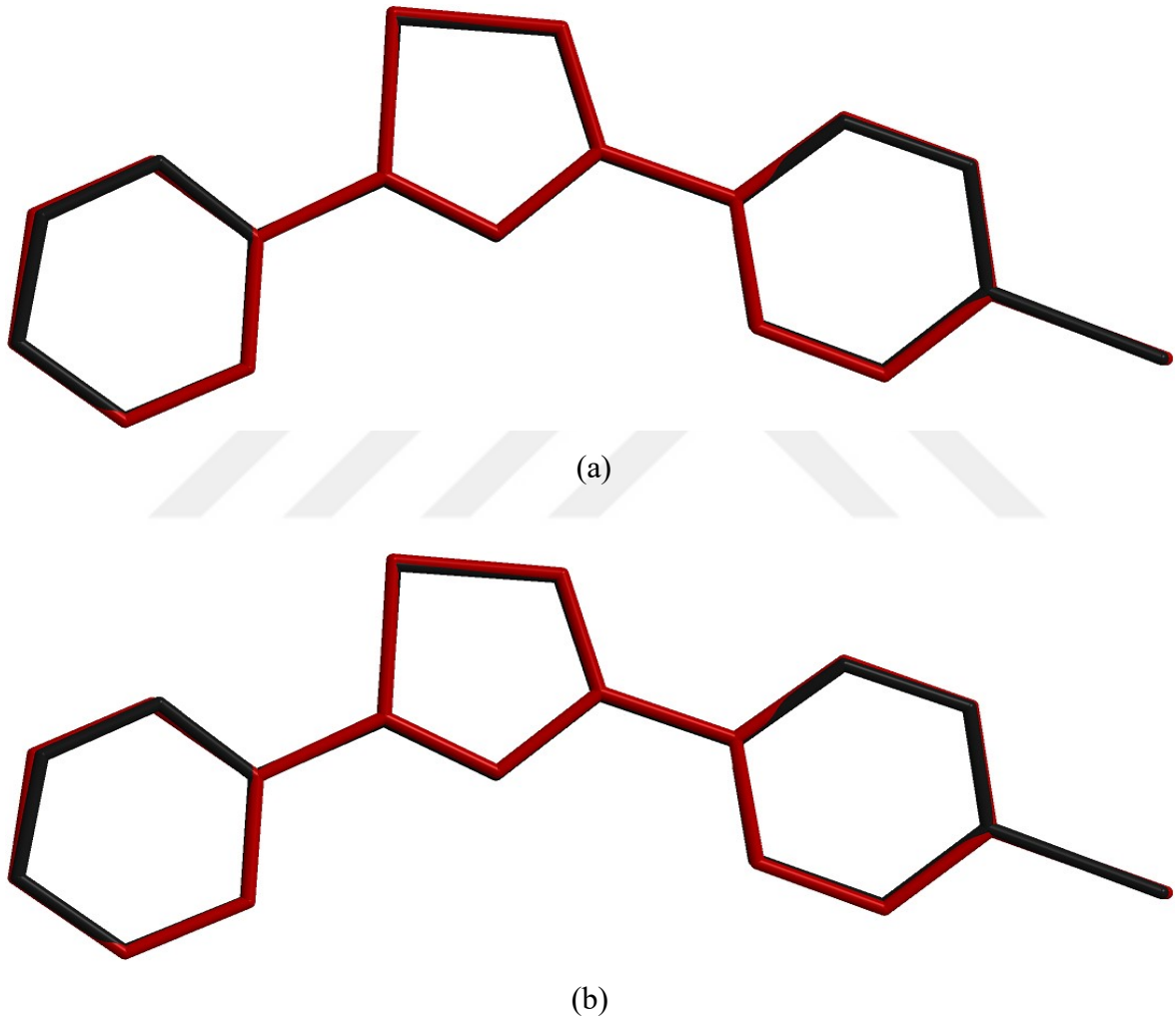


Şekil 4.3. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülü için deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve bağ açıları arasındaki korelasyon grafikleri

Bu grafiklerde en belirleyici unsur; R<sup>2</sup> ile verilen çizgisel korelasyon değeridir ve R<sup>2</sup>; 1 değerine ne kadar yakınsa karşılaştırılan parametrelerin o ölçüde birbiri ile uyum içinde olduğu düşünülür. (I) molekülü için belirtilen deneysel değerler ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz seti seçimlerine göre R<sup>2</sup> değeri sırasıyla bağ uzunlukları için; 0,9932 ve 0,9933, bağ açıları için ise 0,9727 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu korelasyon ilişkisi; bağ uzunluklarının belirlenmesinde seçilen baz setlerinin deneysel değerler ile daha iyi bir



uyuma sahip olduğunu, kendi aralarında olan karşılaştırmada ise 6-311++G(d,p) baz setinin, 6-311G(d,p) baz setine göre çok küçük bir farkla dahi olsa daha fazla uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca deneysel sonuçlar ile kuramsal sonuçların birbiri ile olan ilişkisini belirleyebilmenin bir diğer yolu da; moleküler yapıların üst üste getirilmesi ile oluşan görselin uyumunu incelemektir. X-ışını kırınımı analizinden ve belirtilen kuramsal düzeylerde elde edilen moleküler geometrilerin örtüşmesi Şekil 4.4 ile verilmektedir.



Şekil 4.4. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü için X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometri (siyah) ile optimize edilmiş moleküler geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren görsel. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. (a) B3LYP/6-311G(d,p), (b) B3LYP/6-311++G(d,p).

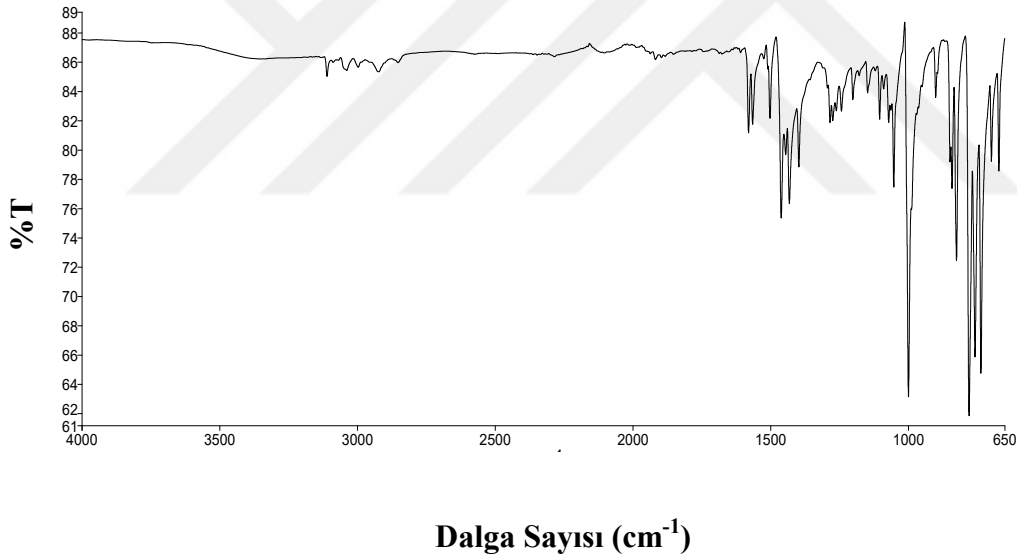
Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen moleküler yapıların süperpozisyonundan elde edilen RMSE değerleri; 6-311G(d,p) için 0,133 Å, 6-311++G(d,p) için ise 0,099 Å olarak elde edilmiş olup; B3LYP/ 6-311++G(d,p) optimize moleküler yapının, B3LYP/6-311G(d,

p) optimize moleküler yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği söylenebilir.

#### 4.1.2. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülünün IR analizi

(I) molekülünün titreşimsel spektroskopik özellikleri deneysel ve kuramsal olarak incelenmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak titreşim frekansları hesaplanmış, GaussView programı kullanılarak moleküle ait titreşim türleri incelenerek deneysel titreşim frekans değerleri ile karşılaştırılması sağlanmıştır.

(I) molekülünün FT-IR spektrumu Şekil 4.5’de, deneysel ve kuramsal titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması ve titreşim türleri Çizelge 4.4’de verilmektedir.



Şekil 4.5. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülünün deneysel FT-IR spektrumu

Moleküle ait aromatik halka simetrik ve asimetric C-H gerilme titreşimleri; deneysel olarak 3110-2852 cm<sup>-1</sup> aralığında, kuramsal olarak 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla 3147-3052 cm<sup>-1</sup>, 3129-3037 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir. Tiyazol, piridin ve brom benzen halkaları simetrik C-H gerilme titreşimleri; deneysel olarak 3110 cm<sup>-1</sup>, 3041 cm<sup>-1</sup> ve 2995 cm<sup>-1</sup> değerlerinde gözlenmiştir. Bu titreşim bantları 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 3147, 3129; 3111, 3092 ve 3108, 3089 cm<sup>-1</sup>

olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin aromatik gruplara özgü C-H gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığı [79] ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.4. ( $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{S}$ ) (I) molekülünün deneysel ve kuramsal olarak elde edilen titreşim bantları ve türleri

Deneysel Değerler ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kuramsal Değerler ( $\text{cm}^{-1}$ )		Titreşim Türü*
	YFT/B3LYP		
	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)	
3110	3147	3129	$\nu\text{CH}_{(\text{Tiyazol})}$
3041	3111	3092	$\nu_s\text{CH}_{(\text{Piridin})}$
2995	3108	3089	$\nu_s\text{CH}_{(\text{Brom benzen})}$
2925	3092	3074	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_{(\text{Brom benzen})}$
2852	3052	3037	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_{(\text{Piridin})}$
1580	1579	1568	$\nu\text{CC}_{(\text{Brom benzen})}$
1565	1573	1562	$\nu\text{CC}_{(\text{Piridin})}$
1502	1558	1547	$\nu\text{CN}_{(\text{Piridin})} + \nu\text{CC}_{(\text{Piridin})}$
1462	1502	1489	$\nu\text{C}=\text{N}_{(\text{Tiyazol})}$
1432	1436	1426	$\nu\text{C}=\text{C}_{(\text{Tiyazol})}$
1398	1384	1374	$\nu\text{CC}_{(\text{Brom benzen})}$
1284	1300	1292	$\nu\text{CN}_{(\text{Tiyazol})}$
1243	1259	1252	$\nu\text{CC}_{(\text{Piridin})} + \nu\text{CC}_{(\text{Brom benzen})}$
1201	1186	1179	$\nu\text{CC}_{(\text{Brom benzen})} + \gamma\text{HCS}_{(\text{Tiyazol})}$
1148	1165	1159	$\alpha\text{HCC}_{(\text{Brom benzen})}$
1104	1133	1128	$\alpha\text{HCC}_{(\text{Piridin})}$
1053	1044	1038	$\nu\text{CN}_{(\text{Tiyazol})} + \gamma\text{HCS}_{(\text{Tiyazol})}$
1000	1031	1026	$\beta_{(\text{Piridin})}$
901	927	923	$\delta_{(\text{Brom benzen})}$
841	885	881	$\omega\text{HCC}_{(\text{Piridin})}$
825	820	819	$\nu\text{CS}$
780	778	769	$\omega\text{HCC}_{(\text{Piridin})}$
736	738	732	$\omega\text{HCC}_{(\text{Brom benzen})}$

Çizelge 4.4. (devam) (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülünün deneysel ve kuramsal olarak elde edilen titreşim bantları ve türleri

698	692	689	$\beta$ <sub>(Brom benzen)</sub>
671	665	658	$\Gamma$ CNC <sub>(Tiyazol)</sub>
-	406	403	$\nu$ CBr

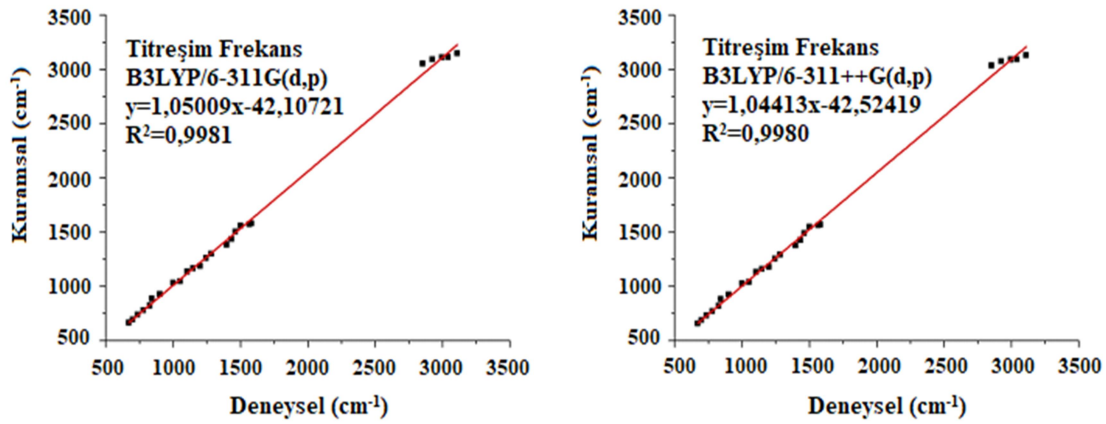
\* $\nu$ ; gerilme,  $\gamma$ ; sallanma,  $\alpha$ ; makaslama,  $\omega$ ; dalgalanma,  $\delta$ ; kıvrılma,  $\beta$ ; halka genişleme,  $\Gamma$ ; düzlem dışı bükülme, s;simetrik, as;asimetrik.

(I) molekülünün FT-IR spektrumunda fonksiyonel grup bölgesinde tiyazol halkası C=N ve C=C gerilme titreşimleri; spektral olarak 1462 cm<sup>-1</sup> ve 1432 cm<sup>-1</sup> değerlerinde işaretlenmiş, kuramsal olarak ise 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 1502 cm<sup>-1</sup>, 1489 cm<sup>-1</sup> ve 1436 cm<sup>-1</sup>, 1426 cm<sup>-1</sup> değerlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen frekans değerlerinin; fonksiyonel grup bölgesinde çift bağ gerilmelerinin gözlemlendiği 1800-1500 cm<sup>-1</sup> [29] aralığı ile uyum içinde bulunduğu belirlenmiştir. Tiyazol halkası CN gerilme titreşimi ise deneysel olarak 1284 cm<sup>-1</sup>, kuramsal olarak ise 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 1300 cm<sup>-1</sup> ve 1292 cm<sup>-1</sup> değerlerinde gözlenmiştir.

(I) molekülü C-S-C gerilme titreşimi; deneysel olarak 825 cm<sup>-1</sup>, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla; 820, 819 cm<sup>-1</sup>, de gözlenmiş olup, tiyazol halkası içeren benzer bir çalışmada deneysel olarak 858 cm<sup>-1</sup>, 6-31G(d,p) ve 6-31+G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla; 822, 823 cm<sup>-1</sup> değerlerinde verilmiştir [74]. C-Br gerilme titreşimi ise 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla; 406 cm<sup>-1</sup> ve 403 cm<sup>-1</sup> değerlerinde gözlenmiştir.

Halka yapıların düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri kuramsal olarak 1186 cm<sup>-1</sup> - 658 cm<sup>-1</sup> değerleri arasında gözlemlenmiştir. Bunlardan biri brom benzen ve piridin halkası düzlem içi bükülme titreşimlerine ait olup; deneysel olarak 1148 cm<sup>-1</sup> ve 1104 cm<sup>-1</sup>, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 1165 cm<sup>-1</sup>, 1159 cm<sup>-1</sup> ve 1133 cm<sup>-1</sup>, 1128 cm<sup>-1</sup> pik değerlerinde belirlenmiştir. Gruplara ait diğer öne çıkan zayıf ve birleşik tonlar şeklinde gözlenen düzlem içi ve düzlem dışı bükülme pikleri ve türleri de Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Kuramsal analiz sürecinde seçilen B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemlerinin deneysel titreşim frekans değerleri arasındaki uyumu belirleyen korelasyon grafikleri Şekil 4.6 ile verilmektedir. (I) molekülünün deneysel ve 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri ile hesaplanan titreşim değerleri için  $R^2$  değeri sırasıyla 0,9981 ve 0,9980 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu korelasyon ilişkisi; titreşim frekanslarının belirlenmesinde seçilen her iki yöntemde molekülün titreşimsel karakterizasyonun belirlenmesinde başarılı olduğu; 6-311G(d,p) baz setinin, 6-311++G(d,p) baz setine göre çok küçük bir farkla dahi olsa daha fazla uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülü için deneysel ve kuramsal titreşim frekans değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.1.3. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülünün NMR analizi

(I) molekülünün APT ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 4.7 ile, B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri ile elde edilen kuramsal ve deneysel <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 4.5’de karşılaştırılmalı olarak verilmektedir.

Molekülün APT spektrumunda tiyazol halkası *sp*<sup>2</sup> hibridize C6 ve C8 atomları bağlı oldukları azot atomunun elektron çekici özelliği nedeniyle zayıf perdeleme etkisinde kalarak aşağı alanda rezonansa gelmiş ve yüksek kimyasal kayma değerlerinde kaydedilmişlerdir. C6 ve C8 atomlarına ait pik değerleri deneysel olarak 168,97 ppm ve 154,79 ppm iken, 6-311G(d,p) baz seti ile 180,17 ppm ve 159,48 ppm, 6-311++G(d,p) baz

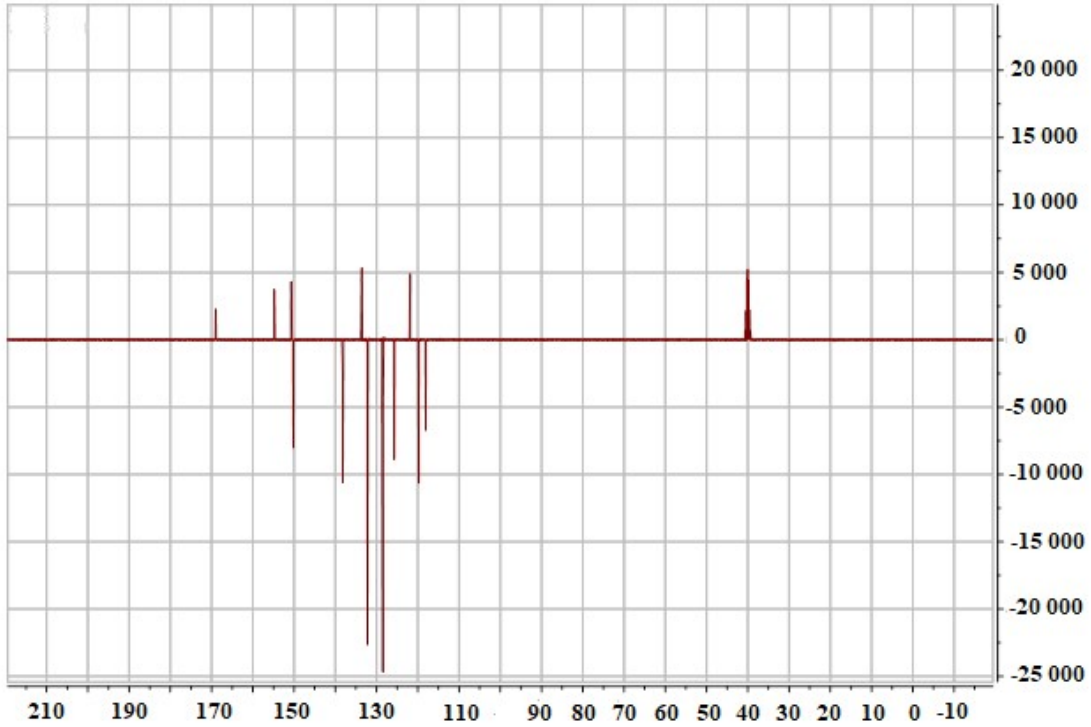
seti ile 182,91 ppm ve 160,71 ppm olarak hesaplanmıştır. Benzer bir çalışmada tiyazol halkası aynı pozisyona sahip karbon atomları için elde edilen kimyasal kayma değerleri 168,66 ppm ve 152,32 ppm olarak belirtilmiştir [74]. Piridin halkası C5 ve C1 atomlarına ait pik değerleri ise deneysel olarak 150,70 ppm ve 150,17 ppm, 6-311G(d,p) baz seti ile 157,37 ppm ve 156,66 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti ile 159,62 ppm ve 157,65 ppm olarak hesaplanmıştır.

Brom benzen halka karbonlarından benzer konumlara sahip C11 ve C13 atomlarına ait pik deneysel olarak 132,20 ppm, C10 ve C14 atomlarına ait pik ise 128,49 ppm şeklinde kaydedilmiştir. Kuramsal olarak ise söz konusu halka karbon atomları kimyasal kayma değerleri; C11 ve C13 için 6-311G(d,p) baz seti ile 138,90 ppm ve 138,75 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti ile 139,42 ppm ve 139,18 ppm, C10 ve C14 için 6-311G(d,p) baz seti ile 134,34 ppm ve 132,30 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti ile 135,11 ppm ve 133,49 ppm olarak hesaplanmıştır. Aromatik halka karbonlarından C12 atomu; bağlı olduğu halojen grubu Br atomunun elektonegatif özelliği ile daha az perdelenmiş ve diğer halka karbon atomlarına nazaran daha yüksek bir kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. C12 atomunun kimyasal kayma değeri deneysel olarak 133,60 ppm, 6-311G(d,p) baz seti için 146,45 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti için ise 147,32 ppm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu kimyasal kayma değerleri aromatik halka karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerinin gözlendiği 100-150 ppm aralığı ile uyum içindedir [32].

Molekülün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda piridin halkası H1 protonu için; C1 atomunun elektron çekici özelliğe sahip azot atomuna bağlı olması, çevresindeki elektron yoğunluğunun azalmasına neden olmuş ve zayıf perdeleme etkisi sonucu yüksek bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. H1 atomuna ait pik dublet olarak 8,65 ppm'lik bir deneysel değere sahipken, kuramsal olarak ise 6-311G(d,p) baz seti için 8,90 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti için 8,86 ppm olarak hesaplanmıştır. Kuramsal sonuçlara göre bir diğer yüksek kimyasal kayma değeri 6-311G(d,p) baz seti için 8,63 ppm ve 6-311++G(d,p) baz seti için 8,69 ppm olarak H10 atomu için hesaplanmış olmasına rağmen; spektral olarak bu atoma ait pik multipl olarak H3 ve H14 atomları ile birlikte 8,07-7,92 ppm aralığında belirlenmiştir. Bu farkın; molekülün X-ışını tek kristal yapı analizi sonucu sahip olduğu görülen C—H···N tipi molekül içi hidrojen bağının etkisinin; proton etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltarak, zayıf perdeleme etkisine neden olması ile oluştuğu düşünülmektedir.

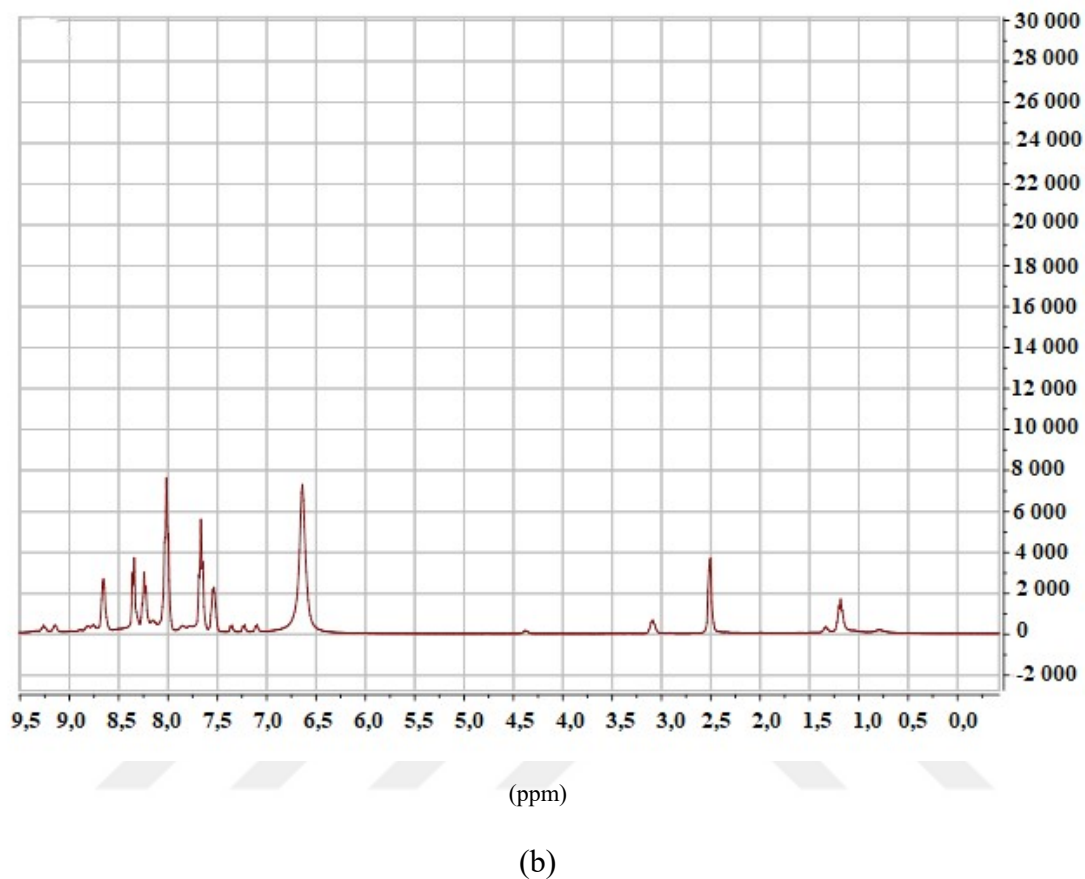
Tiyazol halkası H7 atomu kimyasal kayma değeri; singlet olarak 8,32 ppm iken, kuramsal olarak 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için 7,93 ve 8,11 ppm olarak hesaplanmıştır.

Aromatik halka protonlarından; H11 ve H13 atomlarına ait pik dublet olarak 7,67 ppm, kuramsal olarak 6-311G(d,p) baz seti ile 7,71 ppm ve 7,65 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti ile 7,80 ppm ve 7,74 ppm şeklinde belirlenmiştir. Bir diğer aromatik halka protonlarından; H4 atomu dublet olarak 8,24 ppm, H2 atomu ise multipleret olarak 7,57-7,46 ppm değerlerinde kaydedilmiştir. Belirlenen değerler aromatik grup protonlarına özgü 8-6 ppm [29] aralığı ile verilen kimyasal kayma değerleri ile uyum içindedir.



(ppm)

(a)



Şekil 4.7. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün (a) APT, (b)  $^1H$ -NMR spektrumları

Çizelge 4.5. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün deneysel ve kuramsal  $^{13}C$  ve  $^1H$ -NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel Değerler (DMSO) (ppm)	Kuramsal Değerler (DMSO) (ppm)	
		B3LYP/6-311G(d,p) B3LYP/6-311++G(d,p)	
		C1	150,17
C2	125,73	132,20	132,44
C3	138,20	144,59	145,23
C4	119,78	125,67	126,59
C5	150,70	157,37	159,62
C6	168,97	180,17	182,91

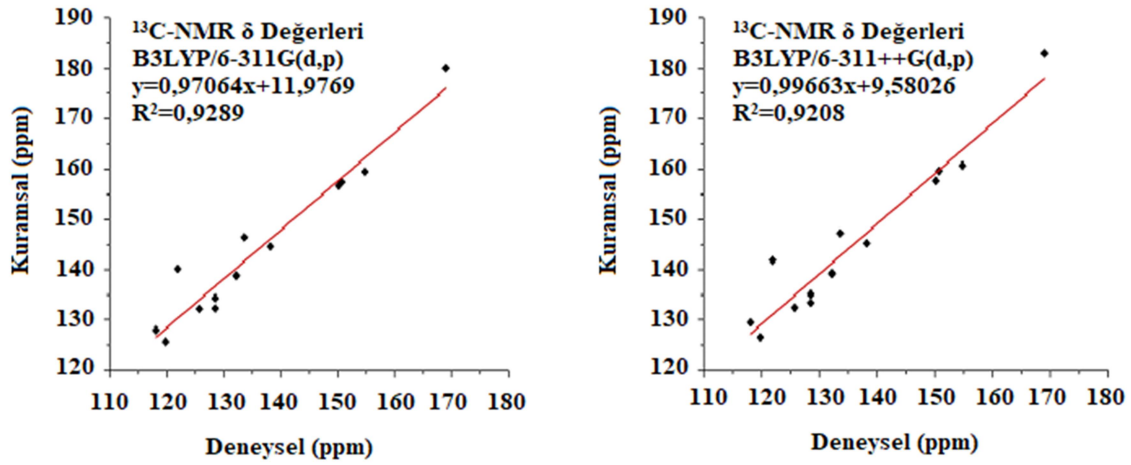


Çizelge 4.5. (devam) (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülünün deneysel ve kuramsal <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri

C7	118,08	128,01	129,48
C8	154,79	159,48	160,71
C9	121,87	140,18	141,83
C10	128,49	134,34	135,11
C11	132,20	138,90	139,42
C12	133,60	146,45	147,32
C13	132,20	138,75	139,18
C14	128,49	132,30	133,49
H1	8,65	8,90	8,86
H2*	7,57-7,46	7,60	7,65
H3*	8,07-7,92	8,15	8,18
H4	8,24	8,55	8,69
H7	8,32	7,93	8,11
H10*	8,07-7,92	8,63	8,69
H11	7,67	7,71	7,80
H13	7,67	7,65	7,74
H14*	8,07-7,92	8,06	8,14

\*İlgili pik değerleri multipler olarak aynı kimyasal kayma değerlerinde rezonansa gelen protonlara aittir.

Kuramsal analiz sürecinde seçilen B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemlerinin sonuçları ile deneysel <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki uyumu belirleyen korelasyon grafikleri Şekil 4.8 ile verilmektedir. (I) molekülü deneysel ve 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri ile hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri için R<sup>2</sup> değeri sırasıyla 0,9289 ve 0,9208 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu korelasyon ilişkisi; 6-311G(d,p) baz seti ile elde edilen sonuçların, 6-311++G(d,p) baz setine göre deneysel sonuçlarla daha fazla uyumlu olduğunu göstermektedir.

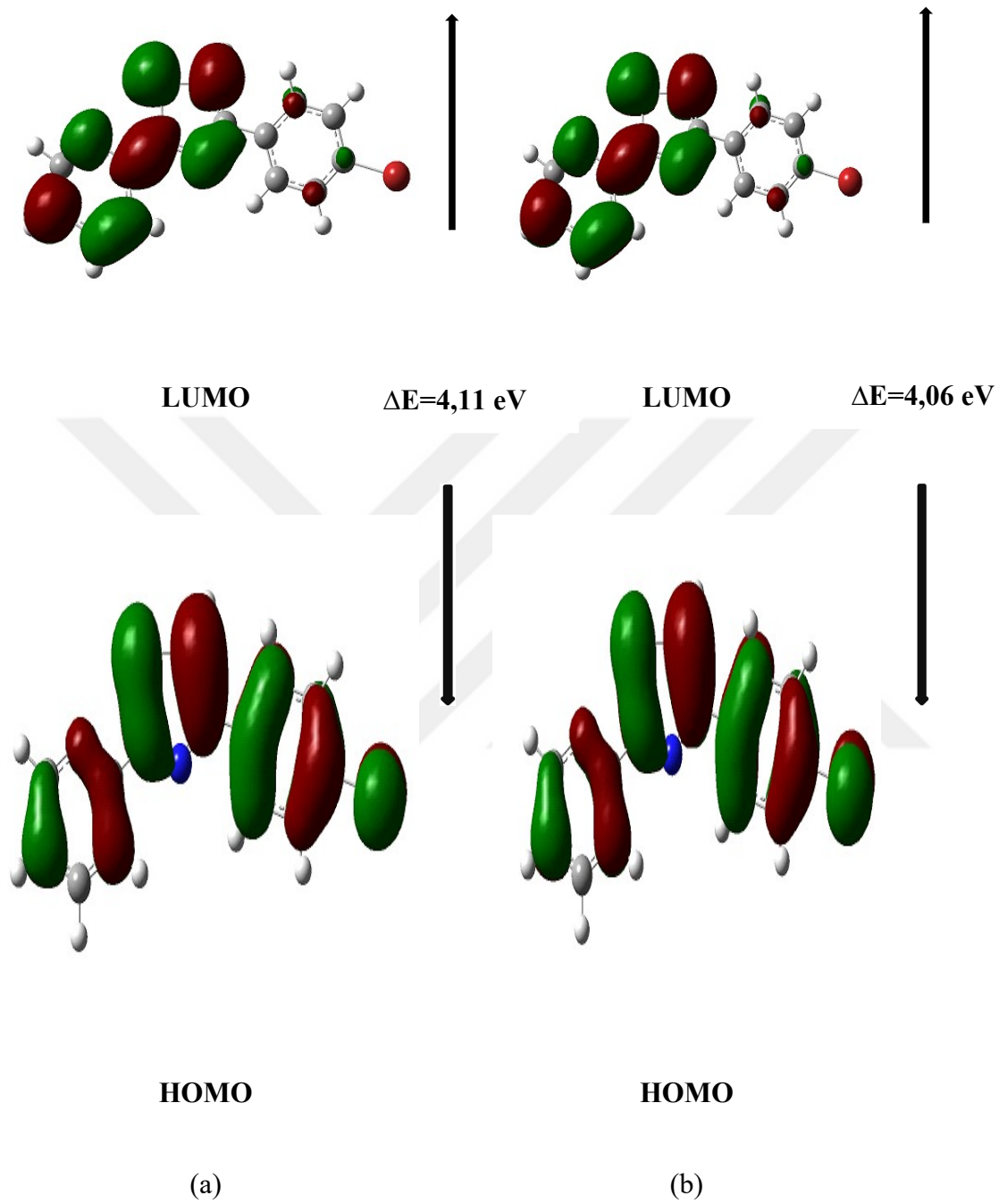


Şekil 4.8. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü için deneysel ve kuramsal  $^{13}C$ -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.1.4 ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülünün öncü moleküler orbital enerji analizi

Zamana Bağlı YFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G(d,p) ile 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak elde edilen (I) molekülü için; elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) diyagramları Şekil 4.9 ile verilmektedir. Molekül elektronlarca işgal edilmiş 79 dolu moleküler orbitale sahiptir.

Moleküle ait HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla 6-311G(d, p) baz seti için -6,17 eV ve -2,06 eV, 6-311++G(d,p) baz seti için ise için -6,24 eV ve -2,17 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla 4,11 eV ve 4,06 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9. ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) molekülü; (a) B3LYP/6-311G(d,p), (b) B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri ile elde edilen HOMO-LUMO diyagramları

Ayrıca hesaplanan bu HOMO-LUMO enerji değerleri kullanılarak molekülün; iyonizasyon potansiyeli ( $I$ ), elektron ilgisi ( $A$ ), elektronegativite ( $\chi$ ), kimyasal sertlik ( $\eta$ ) ve kimyasal yumuşaklık ( $S$ ) gibi bazı reaktivite parametrelerinin her iki baz seti için hesaplanan değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

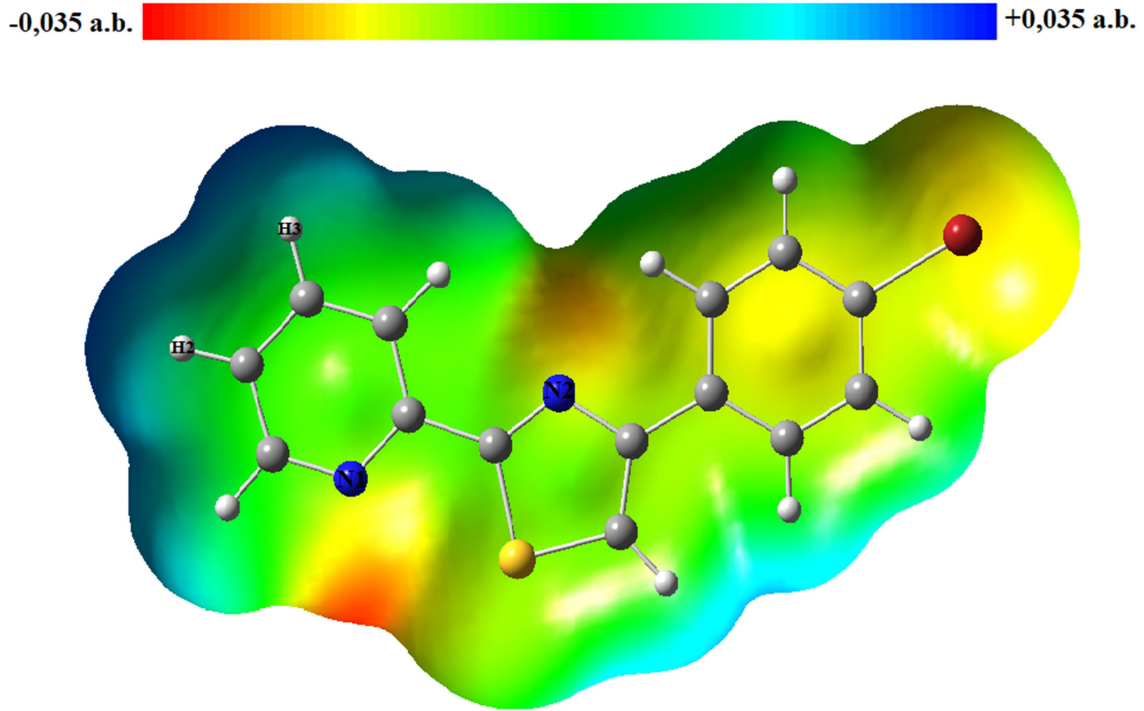
Çizelge 4.6. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) Molekülünün HOMO-LUMO enerjileri, ΔE değerleri ve bazı reaktivite parametreleri

Parametre	B3LYP/6-311G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)
E <sub>HOMO</sub>	-6,17 eV	-6,24 eV
E <sub>LUMO</sub>	-2,06 eV	-2,17 eV
ΔE=E <sub>HOMO</sub> -E <sub>LUMO</sub>	4,11 eV	4,06 eV
İyonizasyon Potansiyeli (I)	6,17 eV	6,24 eV
Elektron İlgisi (A)	2,06 eV	2,17 eV
Elektronegativite (χ)	4,11 eV	4,20 eV
Kimyasal Sertlik (η)	2,05 eV	2,03 eV
Kimyasal Yumuşaklık (S)	0,24 eV <sup>-1</sup>	0,24 eV <sup>-1</sup>

#### 4.1.5 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası

(I) molekülü moleküler elektrostatik potansiyel haritası B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi ile elde edilmiş olup Şekil 4.10 ile verilmektedir. Molekülün yük dağılımı hakkında bilgi veren bu haritada elektronca zengin bölgeler kırmızı ve sarı renk tonları ile, elektronca fakir bölgeler ise mavi renk tonu ile görselleştirilmiştir.

MEP haritası üzerinde elektronca zengin bölgeler azot atomları çevresinde yoğunlaşmış olup, en negatif potansiyele sahip N1 ve N2 atomları için V(r) değerleri -0,0324 a.b. ve -0,0229 a.b. olarak belirlenmiştir. Elektronca fakir bölgeler ise hidrojen atomları çevresinde yoğunlaşmış olup, en pozitif potansiyele sahip H2 ve H3 atomları için V(r) değerleri 0,0160 a.b. ve 0,0164 a.b. olarak belirlenmiştir. (I) molekülü için azot atomları çevresinin elektrofilik atağa en yatkın bölgeler, hidrojen atomları çevresinin ise nükleofilik atağa en yatkın bölgeler olduğu ifade edilebilir [64]. Ayrıca X-ışını kırınım tekniği ile belirlenen, molekülün kristal formunun yapısında bulunan molekül içi C10—H10···N2 tipi hidrojen bağımlı doğrulayacak şekilde; N2 atomunun alıcı karaktere sahip olduğu görüşünü desteklemektedir.

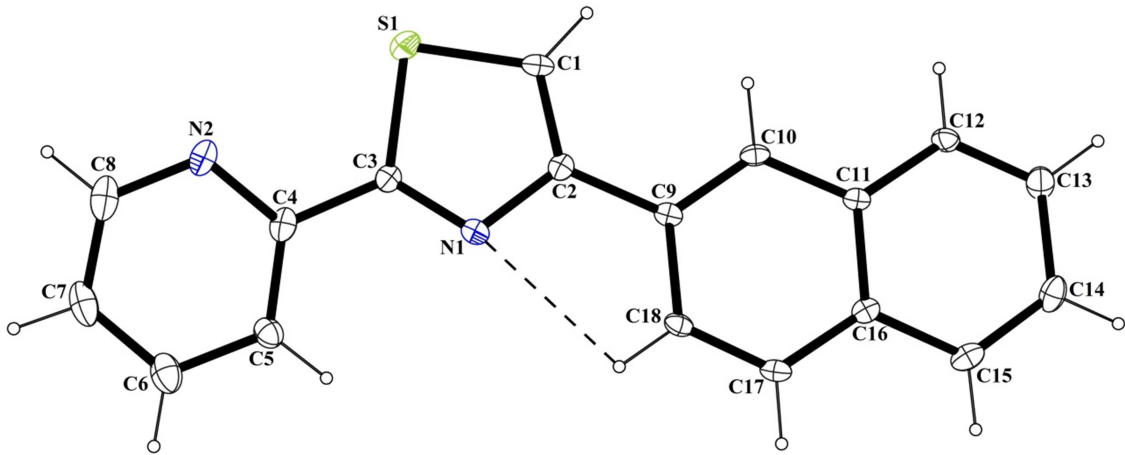


Şekil 4.10. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>S) (I) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası

## 4.2. 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) Molekülüne Ait Analizler

### 4.2.1 (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) kristalinin moleküler yapısı

Naftalin, tiyazol ve piridin gibi üç önemli halkalı yapı ile şekillenen (II) molekülü ortorombik yapıda ve *Pca*2<sub>1</sub> uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücrede dört molekül bulunmaktadır. Birim hücre parametreleri a, b, c; 30,235(4) Å, 5,7132(8) Å, 8,1710(11) Å ve  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ; 90°'dir. Kristalografik analiz sonucu elde edilen molekülün geometrisi ORTEP-3 diyagramı ile Şekil 4.11'de, bazı kristalografik parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.11. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı temsil etmektedir.

Tiyazol (C1, C2, N1, C3, S1) ile naftalin (C9-C18) halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı 0,32° iken, tiyazol ve piridin (C4-C8, N2) halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı 2,82° dir.

Çizelge 4.7. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülüne ait kristalografik parametreler, veri toplama ve arıtım sürecine dair bilgiler

#### Kristal Parametreleri

CCDC Numarası	1842181
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S
Formül Ağırlığı	317,20
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K <sub>α</sub>
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
Birim hücre parametreleri	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	30,235 (4); 5,7132 (8); 8,1710 (11)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	90
Hacim (Å <sup>3</sup> )	1411,4 (3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>hes</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1,357
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,22

Çizelge 4.7. (devam) (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülüne ait kristalografik parametreler, veri toplama ve arıtım sürecine dair bilgiler

<i>F</i> (000)	600
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,09 × 0,10 × 0,14
Difraktometre/Ölçüm metodu	Bruker APEX-II CCD/ $\omega$ scan
İndis aralıkları	$-36 \leq h \leq 37$ , $-6 \leq k \leq 7$ , $-10 \leq l \leq 10$
$\theta$ veri toplama aralığı (°)	$3,6 \leq \theta \leq 26$
Toplanan yansıma	9538
Bağımsız yansıma	2672
$R_{\text{int}}$ , wR	0,090; 0,2148
GOOF= S	1,12
$\Delta\rho_{\text{mak}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0,24; -0,28

(II) molekülü; detayları Çizelge 4.8’de verilen naftalin halkasının C18 atomu ile tiyazol halkası N1 atomu arasında H18 vasıtasıyla etkileşen bir tane molekül içi C—H $\cdots$ N tipi hidrojen bağına sahiptir.

Çizelge 4.8. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülüne ait molekül içi hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

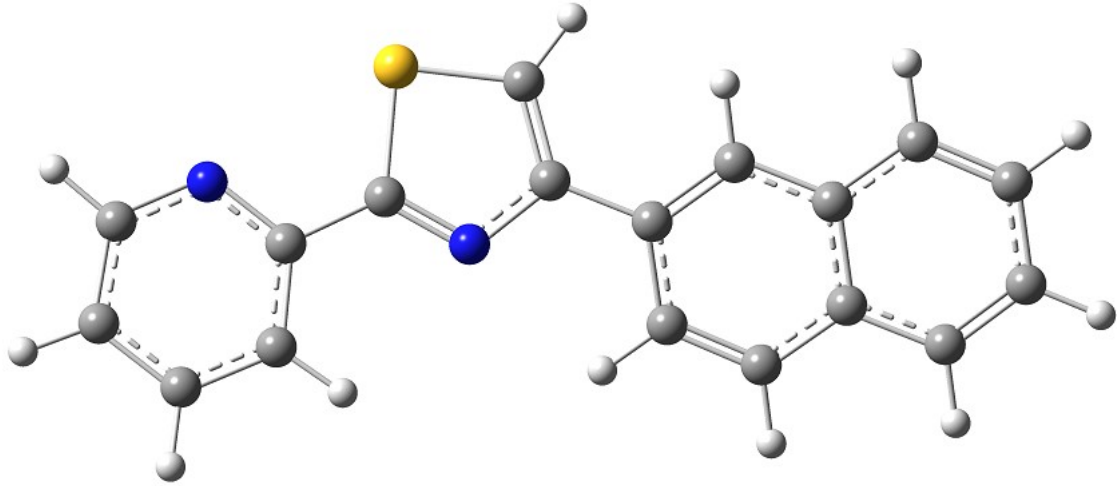
<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H $\cdots$ <i>A</i> (Å)	<i>D</i> $\cdots$ <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i> (°)
C18—H18 $\cdots$ N1	0,93	2,51	2,849 (13)	102

(II) molekülünün X-ışını kırınım verilerinden elde edilen geometrisi YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiş minimum enerjili geometrileri, toplam enerji ve dipol moment değerleri Şekil 4.12’de verilmektedir.

X-ışını kırınım tekniği ve optimize edilmiş moleküler geometri üzerinden elde edilen, deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları gibi bazı yapı parametreleri Çizelge 4.9’da karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

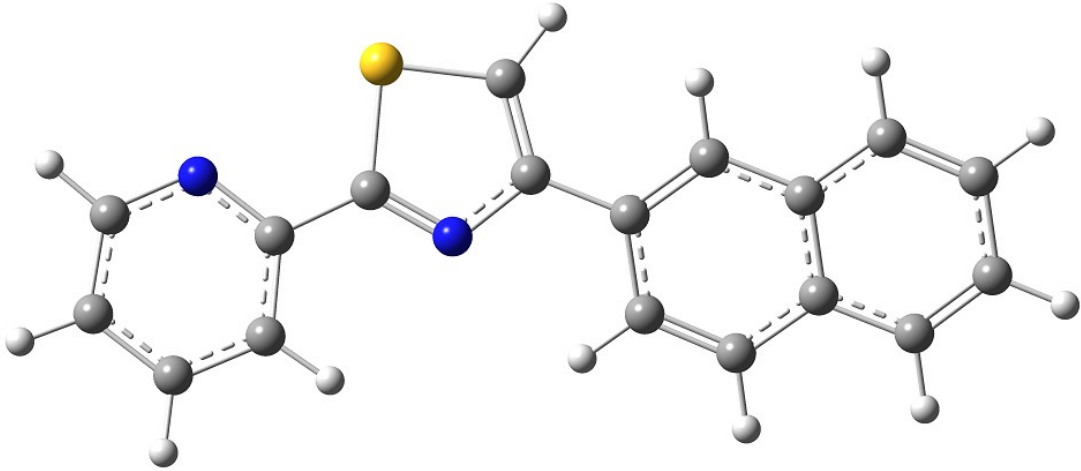
Tiyazol halkası S1-C1 ve S1-C3 bağ uzunlukları deneysel sonuçlara göre sırasıyla; 1,709(10) Å, 1,718(11) Å, N1=C3 ve N1-C2 bağ uzunlukları ise sırasıyla; 1,295(12) Å, 1,377(12) Å olarak belirlenmiştir. Benzer bir tiyazol halkası içeren kristalografik çalışmada [72] bu bağ uzunlukları sırasıyla 1,707(4) Å, 1,743(4) Å, 1,292(4) Å ve 1,389(5) Å olarak

belirlenmiştir. Tiyazol gruplarına özgü bu bağ uzunlukları literatürde; S-C $sp^2$  için yaklaşık 1,72 Å, N=C ve N-C bağ uzunlukları için 1,30 ve 1,37 Å olarak verilmektedir [73].



(a)

Toplam Enerji (Hartree): -1201,06651977  
Dipol Moment (Debye): 1,3587



(b)

Toplam Enerji (Hartree) -1201,07654728  
Dipol Moment (Debye): 1,3271

Şekil 4.12. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün; (a) YFT/B3LYP ve 6-311G(d,p) baz seti ile, (b) YFT/B3LYP ve 6-311++G(d,p) baz seti ile optimize edilmiş moleküler geometrileri için GaussView Görüntüleri, toplam enerji ve dipol moment değerleri



Çizelge 4.9. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülü için bazı moleküler geometri parametreleri

Geometrik Parametreler	Deneysel	Kuramsal	
		YFT/B3LYP	
	X-ışını Kırınım	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			
N2-C4	1,319(13)	1,340	1,341
N2-C8	1,341(16)	1,332	1,332
N1-C2	1,377(12)	1,376	1,377
N1-C3	1,295(12)	1,300	1,302
C1-C2	1,339(13)	1,374	1,375
S1-C1	1,709(10)	1,723	1,724
S1-C3	1,718(11)	1,755	1,755
C2-C9	1,497(13)	1,474	1,475
C9-C10	1,350(12)	1,381	1,381
C10-C11	1,420(12)	1,415	1,416
C11-C16	1,428(12)	1,430	1,430
C9-C18	1,412(13)	1,423	1,423
<b>Bağ Açıları (°)</b>			
C4-N2-C8	117,4(8)	118,04	118,09
C3-N1-C2	111,4(8)	112,13	112,13
C1-S1-C3	88,9(5)	88,33	88,42
N2-C8-C7	123,2(14)	123,37	123,38
N1-C3-S1	114,4(7)	114,38	114,32
C18-C9-C2	119,1(8)	119,34	119,43
C15-C14-C13	120,3(10)	120,26	120,25
<b>Torsiyon Açıları (°)</b>			
C8-N2-C4-C3	179,5(10)	179,90	179,85
C2-N1-C3-S1	1,2(10)	0,37	0,40
S1-C1-C2-C9	-178,5(7)	179,56	179,76
S1-C1-C2-N1	0,6(12)	0,59	0,61
C10-C9-C18-C17	-1,9(13)	-0,97	-1,00

Çizelge 4.9. (devam) ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülü için bazı moleküler geometri parametreleri

C12-C13-C14-C15	-0,8(19)	-0,09	-0,11
-----------------	----------	-------	-------

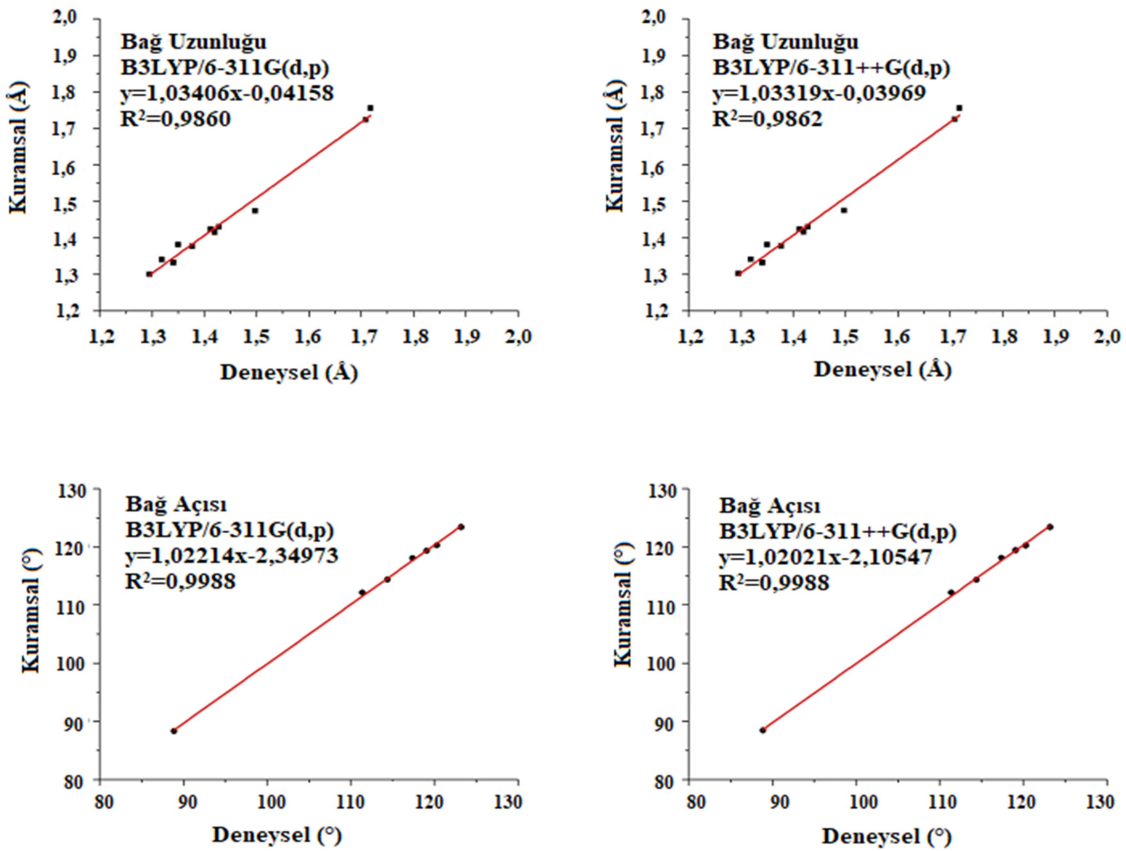
Kuramsal analizlerde S1-C1 bağ uzunluğu; 6-311G(d,p) baz seti ile 1,723 Å, 6-311++G(d,p) baz seti ile 1,724 Å, S1-C3 bağ uzunluğu 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için 1,755 Å olarak hesaplanmıştır. Azot-karbon atomları arası bağ uzunlukları 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla; N1=C3 için 1,300 Å, 1,302 Å, ve N1-C2 için 1,376 Å, 1,377 Å olarak hesaplanmıştır. C1-S1-C3 bağ açısı deneysel olarak 88,9(5)°, kuramsal olarak 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla 88,3 ° ve 88,4° iken, C3-N1-C2 bağ açısı ise deneysel olarak 111,4(8)°, kuramsal olarak iki baz seti için 112,1° olarak hesaplanmıştır. Literatürde bu bağ açıları sırasıyla 89,3° ve 110,1° [73], benzer bir tiyazol halkası içeren çalışmada ise deneysel olarak 87,8°, 109,6° olarak belirlenen bu bağ açıları 6-31G(d,p) baz seti için 87,3 °, 110,3 ° ve 6-31+G(d,p) baz seti için ise 87,5° ve 110,6° olarak hesaplanmıştır [74].

Piridin halkasına özgü N-C bağ uzunlukları ve C-N-C bağ açıları yaklaşık 1,34 Å ve 117 ° olarak verilmektedir [75,76]. Bu çalışmada N2-C8 bağ uzunluğu deneysel olarak 1,341(16) Å, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için 1,332 Å, C4-N2-C8 bağ açısı ise deneysel olarak 117,4(8) °, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 118,04 °, 118,09 ° olarak elde edilmiştir.

Tiyazol ve naftalin halkalarını birleştiren C2-C9 bağ uzunluğu deneysel olarak 1,497(13) Å, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla 1,474 Å ve 1,475 Å olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunluğu bir başka çalışmada deneysel olarak 1,459(6) Å, 6-31G(d,p) ve 6-311+G(d,p) baz setleri için ise 1,468 Å olarak belirtilmiştir [80]. Naftalin halkası C9-C10, C10-C11, C11-C16 ve C9-C18 bağ uzunlukları deneysel olarak sırasıyla 1,350(12) Å, 1,420 Å, 1,428(12) Å ve 1,412(13) Å değerlerinde elde edilmiştir. Literatürde naftalin halkasına özgü bu bağ uzunlukları sırasıyla 1,359 Å, 1,420 Å, 1,395 Å ve 1,395 Å olarak belirtilmiş olup [81], bu çalışmada her iki baz seti için de sırasıyla 1,381 Å, yaklaşık 1,415 Å, 1,430 Å ve 1,423 Å olarak hesaplanmıştır. C15-C14-C13 bağ açısı ise deneysel olarak

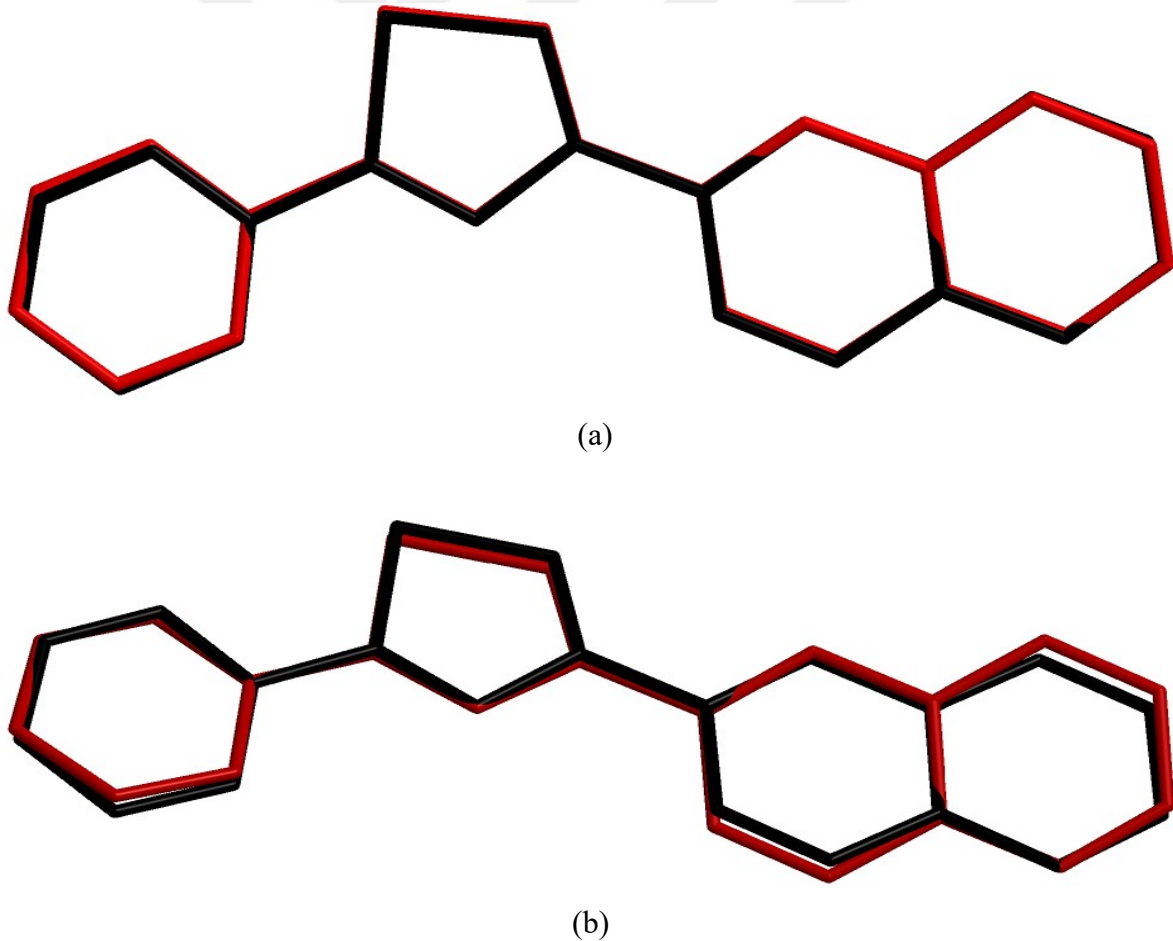
120,3(10)°, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla 120,26° ve 120,25° olarak elde edilmiştir.

Genel olarak seçilen geometrik parametreler için kristalografik analizden elde edilen verilerin, kuramsal ve ilgili literatürde yer alan benzer çalışmalardan elde edilen değerler ile birbirine yakın sonuçlara sahip olduğu gözlenmiştir. Çizelge 4.9’da verilen karşılaştırmalı sonuçlarda ortaya çıkan ufak farklılıkların kaynağı; kuramsal analiz sürecinde molekülün gaz fazında bulunduğu kabulü, kristalografik analiz sürecinde ise katı fazda diğer moleküller ile etkileşim içinde olabilen bir molekülün temel alınmasıdır. Kuramsal analiz sürecinde seçilen B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemlerinin hangisinin moleküler sistemi daha iyi tanımladığını belirleyebilmek adına; kuramsal ve deneysel değerler arasındaki uyumu belirleyen Şekil 4.13 ile verilen korelasyon grafikleri incelenmiştir.



Şekil 4.13. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülü için deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve bağ açıları arasındaki korelasyon grafikleri

Bu grafiklerde en belirleyici unsur;  $R^2$  ile verilen çizgisel korelasyon değeridir ve  $R^2$ ; 1 değerine ne kadar yakınsa karşılaştırılan parametrelerin o ölçüde birbiri ile uyum içinde olduğu düşünülür. (II) molekülü için belirtilen deneysel değerler ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz seti seçimlerine göre  $R^2$  değeri sırasıyla bağ uzunlukları için; 0,9860 ve 0,9862, bağ açıları için ise 0,9988 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu korelasyon ilişkisi; bağ açılarının belirlenmesinde seçilen baz setlerinin deneysel değerler ile daha iyi bir uyuma sahip olduğunu, kendi aralarında olan karşılaştırmada ise bağ uzunluklarının belirlenmesinde 6-311++G(d,p) baz setinin, 6-311G(d,p) baz setine göre çok küçük bir farkla dahi olsa daha fazla uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca deneysel sonuçlar ile kuramsal sonuçların birbiri ile olan ilişkisini belirleyebilmenin bir diğer yolu da; moleküler yapıların üst üste getirilmesi ile oluşan görselin uyumunu incelemektir.



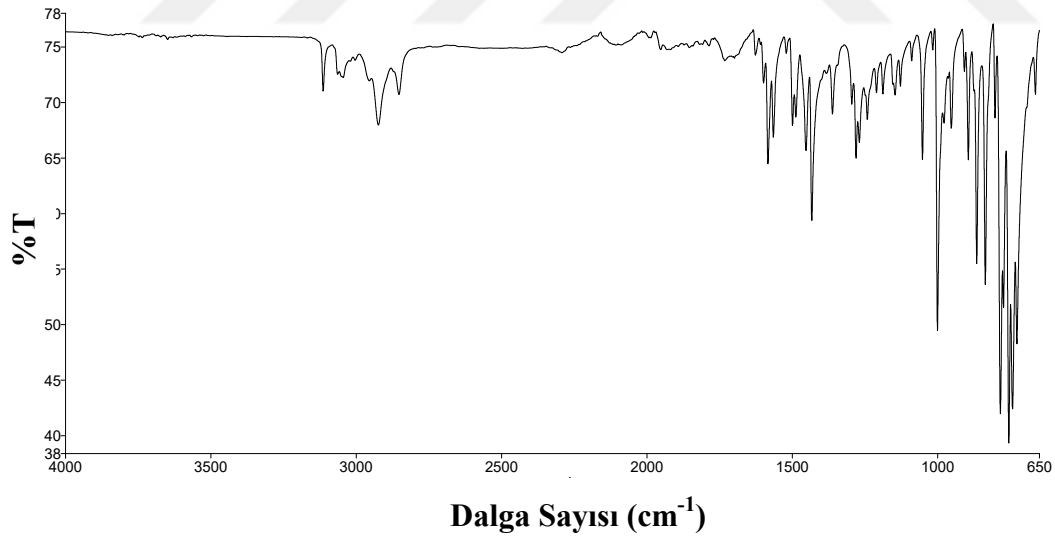
Şekil 4.14. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülü için X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometri (siyah) ile optimize edilmiş moleküler geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren görsel. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. (a) B3LYP/6-311G(d,p) (b) B3LYP/6-311++G(d,p).

Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen moleküler yapıların süperpozisyonundan elde edilen RMSE değerleri; 6-311G(d,p) için 0,245 Å, 6-311++G(d,p) için ise 0,274 Å olarak elde edilmiş olup; B3LYP/ 6-311G(d,p) optimize moleküler yapınının, B3LYP/6-311++G(d,p) optimize moleküler yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği söylenebilir.

#### 4.2.2. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün IR analizi

(II) molekülünün titreşimsel spektroskopik özellikleri deneysel ve kuramsal olarak incelenmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak titreşim frekansları hesaplanmış, GaussView programı kullanılarak moleküle ait titreşim türleri incelenerek deneysel titreşim frekans değerleri ile karşılaştırılması sağlanmıştır.

(II) molekülünün FT-IR spektrumu Şekil 4.15'de, deneysel ve kuramsal titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması ve titreşim türleri Çizelge 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.15. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün deneysel FT-IR spektrumu

Moleküle ait aromatik halka simetrik ve asimetric C-H gerilme titreşimleri; deneysel olarak 3113-2853 cm<sup>-1</sup> aralığında, kuramsal olarak 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla 3148-3052 cm<sup>-1</sup>, 3129-3036 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir. Tiyazol, piridin ve naftalin halkaları simetrik C-H gerilme titreşimleri; deneysel olarak 3113 cm<sup>-1</sup>,

3060  $\text{cm}^{-1}$  ve 3045  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Bu titreşim bantları 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 3148, 3129; 3109, 3091 ve 3103, 3084  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin aromatik gruplara özgü C-H gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığı [79] ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.10. ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ ) (II) molekülünün deneysel ve kuramsal olarak elde edilen titreşim bantları ve türleri

Deneysel Değerler ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kuramsal Değerler ( $\text{cm}^{-1}$ )		Titreşim Türü*
	YFT/B3LYP		
	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)	
3113	3148	3129	$\nu\text{CH}_{(\text{Tiyazol})}$
3060	3109	3091	$\nu_s\text{CH}_{(\text{Piridin})}$
3045	3103	3084	$\nu_s\text{CH}_{(\text{Naftalin})}$
2951	3092	3075	$\nu_{as}\text{CH}_{(\text{Naftalin})}$
2923	3055	3039	$\nu_{as}\text{CH}_{(\text{Naftalin})}$
2853	3052	3036	$\nu_{as}\text{CH}_{(\text{Piridin})}$
1732	1615	1604	$\nu\text{CC}_{(\text{Naftalin})}$
1626	1573	1562	$\nu\text{CC}_{(\text{Piridin})}$
1598	1557	1546	$\nu\text{CN}_{(\text{Piridin})}^+ \nu\text{CC}_{(\text{Piridin})}$
1583	1493	1482	$\nu\text{C}=\text{N}_{(\text{Tiyazol})}$
1565	1474	1464	$\nu\text{C}=\text{C}_{(\text{Tiyazol})}$
1499	1445	1435	$\gamma\text{HCN}_{(\text{Piridin})}$
1487	1432	1422	$\nu\text{CN}_{(\text{Tiyazol})}$
1453	1420	1410	$\gamma\text{HCC}_{(\text{Piridin})}^+ \gamma\text{HCC}_{(\text{Naftalin})}$
1433	1418	1407	$\gamma\text{HCC}_{(\text{Piridin})}$
1361	1350	1342	$\nu\text{CC}_{(\text{Naftalin})}$
1295	1266	1258	$\nu\text{CN}_{(\text{Piridin})}$
1280	1250	1243	$\alpha\text{HCC}_{(\text{Naftalin})}$
1269	1230	1223	$\gamma\text{HCC}_{(\text{Naftalin})}$
1210	1196	1189	$\nu\text{CC}_{(\text{Naftalin})}+\gamma\text{HCS}_{(\text{Tiyazol})}$
1188	1140	1134	$\alpha\text{HCC}_{(\text{Naftalin})}$
1146	1133	1127	$\alpha\text{HCC}_{(\text{Piridin})}$

Çizelge 4.10. (devam) (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün deneysel ve kuramsal olarak elde edilen titreşim bantları ve türleri

1128	1079	1072	$\nu_{CC(\text{Piridin})} + \gamma_{HCC(\text{Piridin})}$
1089	1043	1037	$\nu_{CN} + \gamma_{HCS(\text{Tiyazol})}$
1052	1031	1025	$\nu_{CC(\text{Piridin})} + \gamma_{HCC(\text{Piridin})}$
1016	981	974	$\delta_{(\text{Piridin})}$
1000	975	969	$\beta_{(\text{Piridin})}$
953	933	931	$\delta_{(\text{Naftalin})}$
908	887	879	$\omega_{HCC(\text{Piridin})}$
894	878	872	$\omega_{HCC(\text{Naftalin})}$
836	850	843	$\nu_{CS}$
802	784	779	$\beta_{(\text{Tiyazol})}$
784	761	753	$\beta_{(\text{Naftalin})}$
773	742	734	$\omega_{HCC(\text{Naftalin})}$
755	734	727	$\omega_{HCC(\text{Piridin})}$
742	727	722	$\omega_{HCC(\text{Naftalin})}$
727	712	707	$\Gamma_{CNC(\text{Piridin})}$
663	654	650	$\beta_{(\text{Tiyazol})}$
-	630	624	$\Gamma_{HCC(\text{Naftalin})}$

\* $\nu$ ; gerilme,  $\gamma$ ; sallanma,  $\alpha$ ; makaslama,  $\omega$ ; dalgalanma,  $\delta$ ; kıvrılma,  $\beta$ ; halka genişleme,  $\Gamma$ ; düzlem dışı bükülme, s; simetrik, as; asimetik.

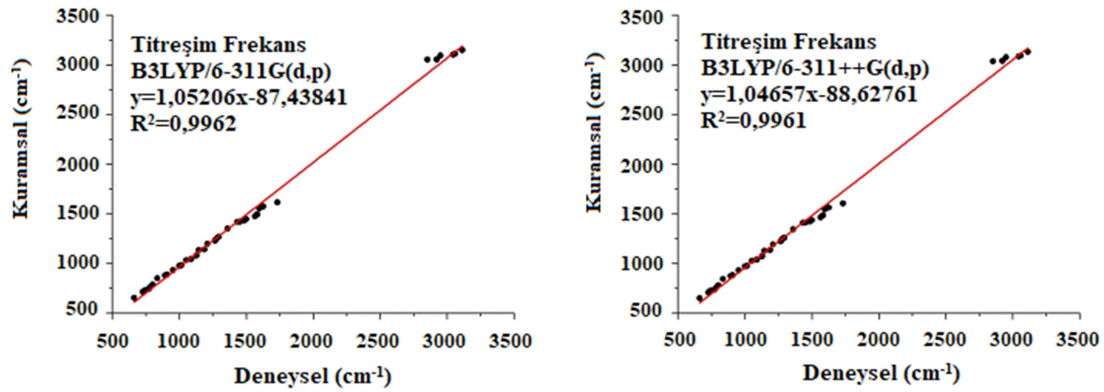
(II) molekülünün FT-IR spektrumunda fonksiyonel grup bölgesinde tiyazol halkası C=N ve C=C gerilme titreşimleri; spektral olarak 1583 cm<sup>-1</sup> ve 1565 cm<sup>-1</sup> değerlerinde işaretlenmiş, kuramsal olarak ise 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 1493 cm<sup>-1</sup>, 1482 cm<sup>-1</sup> ve 1474 cm<sup>-1</sup>, 1464 cm<sup>-1</sup> değerlerinde hesaplanmıştır.

Elde edilen frekans değerlerinin; fonksiyonel grup bölgesinde çift bağ gerilmelerinin gözlendiği 1800-1500 cm<sup>-1</sup> [29] aralığı ile uyum içinde bulunduğu belirlenmiştir. Tiyazol halkası CN gerilme titreşimi ise deneysel olarak 1487 cm<sup>-1</sup>, kuramsal olarak ise 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla 1432 cm<sup>-1</sup> ve 1422 cm<sup>-1</sup> değerlerinde gözlenmiştir.

(II) molekülü C-S-C gerilme titreşimi; deneysel olarak  $836 \text{ cm}^{-1}$ , 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla;  $850, 843 \text{ cm}^{-1}$ , de gözlenmiş olup, tiyazol halkası içeren benzer bir çalışmada deneysel olarak  $858 \text{ cm}^{-1}$ , 6-31G(d,p) ve 6-31+G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla;  $822, 823 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde verilmiştir [74].

Halka yapıların düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri kuramsal olarak  $1445 \text{ cm}^{-1}$  -  $624 \text{ cm}^{-1}$  değerleri arasında gözlemlenmiştir. Bunlardan biri naftalin ve piridin halkası düzlem içi bükülme titreşimlerine ait olup, deneysel olarak  $1188 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1146 \text{ cm}^{-1}$ , 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için ise sırasıyla  $1140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1133 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1134 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1127 \text{ cm}^{-1}$  pik değerlerinde belirlenmiştir. Gruplara ait diğer öne çıkan zayıf ve birleşik tonlar şeklinde gözlenen düzlem içi ve düzlem dışı bükülme pikleri ve türleri de Çizelge 4.10'da verilmektedir.

Kuramsal analiz sürecinde seçilen B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemlerinin deneysel titreşim frekans değerleri arasındaki uyumu belirleyen korelasyon grafikleri Şekil 4.16 ile verilmektedir.



Şekil 4.16. ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ ) (II) molekülü için deneysel ve kuramsal titreşim frekans değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

(II) molekülü deneysel ve 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri ile hesaplanan titreşim değerleri için  $R^2$  değeri sırasıyla 0,9962 ve 0,9961 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu korelasyon ilişkisi; titreşim frekanslarının belirlenmesinde seçilen her iki yönteminde



molekülün titreşimsel karakterizasyonun belirlenmesinde başarılı olduğu; 6-311G(d,p) baz setinin, 6-311++G(d,p) baz setine göre çok küçük bir farkla dahi olsa daha fazla uyumlu olduğunu göstermektedir.

#### 4.2.3. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün NMR analizi

(II) molekülünün APT ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 4.17 ile, B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri ile elde edilen kuramsal ve deneysel <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 4.11’de karşılaştırılmalı olarak verilmektedir.

Molekülün APT spektrumunda tiyazol halkası *sp*<sup>2</sup> hibridize C3 ve C2 atomları bağlı oldukları azot atomunun elektron çekici özelliği nedeniyle düşük perdeleme etkisinde kalarak aşağı alanda rezonansa gelmiş ve yüksek kimyasal kayma değerlerinde kaydedilmişlerdir. C3 ve C2 atomlarına ait pik değerleri deneysel olarak 169,15 ppm ve 156,79 ppm iken, 6-311G(d,p) baz seti ile 179,82 ppm ve 162,08 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti ile 182,36 ppm ve 163,27 ppm olarak hesaplanmıştır. Benzer bir çalışmada tiyazol halkası aynı pozisyona sahip karbon atomları için elde edilen kimyasal kayma değerleri 168,66 ppm ve 152,32 ppm olarak belirtilmiştir [74]. Piridin halkası C4 ve C8 atomlarına ait pik değerleri ise deneysel olarak 151,77 ppm ve 149,70 ppm, 6-311G(d,p) baz seti ile 157,71 ppm ve 156,18 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti ile 159,80 ppm ve 156,87 ppm olarak hesaplanmıştır.

Naftalin halkası karbonlarından benzer konumlara sahip C12, C15; C10, C17 ve C13, C14 atomlarına ait pikler deneysel olarak sırasıyla 128,79 ppm, 127,84 ve 125,58 ppm olarak kaydedilmiştir. Kuramsal olarak ise söz konusu halka karbon atomları kimyasal kayma değerleri; 6-311G(d,p) baz seti ile 134,62-130,16 ppm aralığında; 6-311++G(d,p) baz seti ile 135,37-130,40 ppm aralığında hesaplanmıştır. Naftalin grubu karbon atomu kimyasal kayma değerleri aromatik halka karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerinin gözlendiği 100-150 ppm aralığı ile uyum içindedir [32].

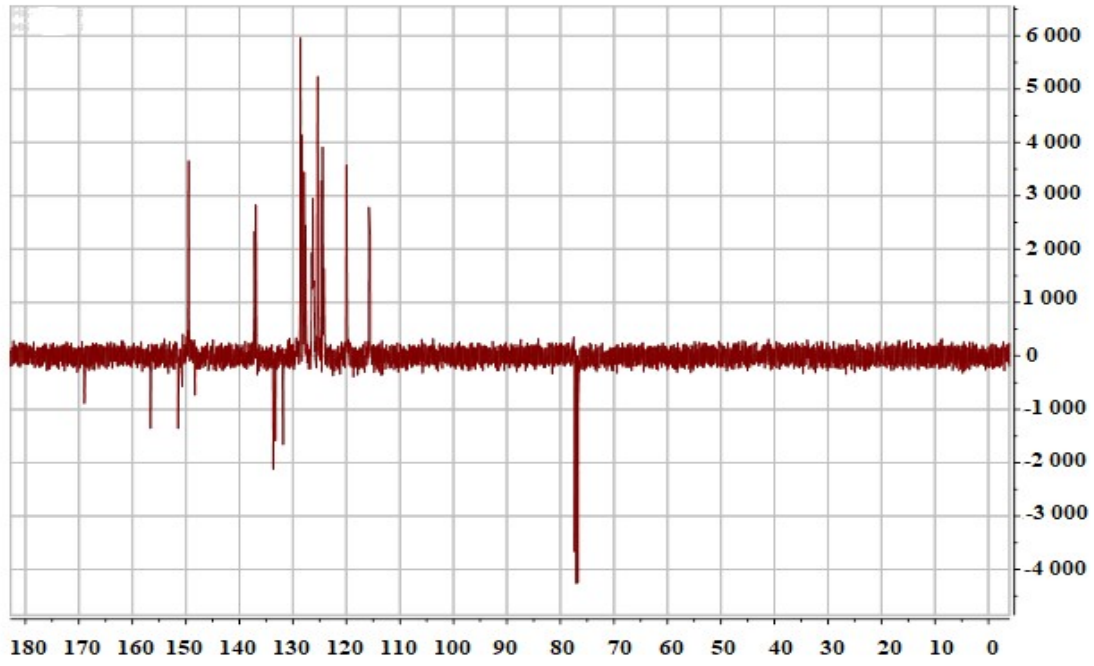
Molekülün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda piridin halkası H8 protonu için; C8 atomunun elektron çekici özelliğe sahip azot atomuna bağlı olması, çevresindeki elektron yoğunluğunun azalmasına neden olmuş ve zayıf perdeleme etkisi sonucu yüksek bir kimyasal kayma

değeri gözlenmiştir. H8 atomuna ait pik 8,67 ppm'lik bir deneysel değere sahipken, kuramsal olarak ise 6-311G(d,p) baz seti için 8,89 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti için 8,85 ppm olarak hesaplanmıştır.

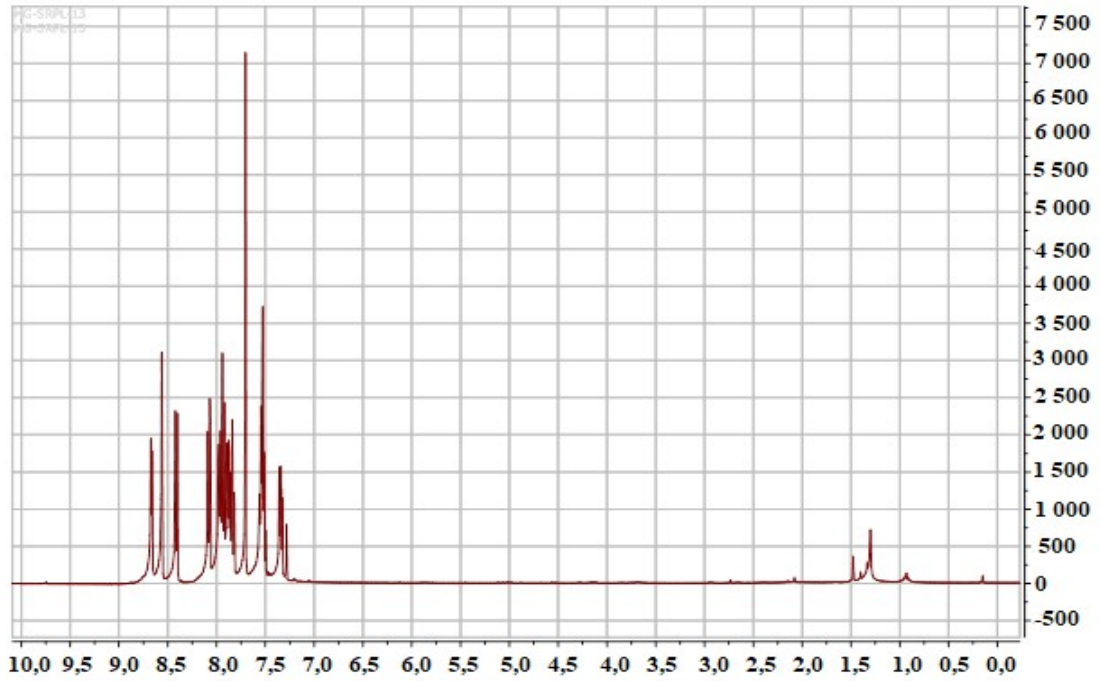
Kuramsal sonuçlara göre bir diğer yüksek kimyasal kayma değeri 6-311G(d,p) baz seti için 8,75 ve 6-311++G(d,p) baz seti için 8,81 ppm olarak H18 atomu için hesaplanmış olmasına rağmen; spektral olarak bu atoma ait pik multipler olarak H12, H15 ve H17 atomları ile birlikte 8,01-7,79 ppm aralığında belirlenmiştir. Bu farkın; molekülün X-ışını tek kristal yapı analizi sonucu sahip olduğu görülen C—H···N tipi molekül içi hidrojen bağının etkisinin; proton etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltarak, zayıf perdeleme etkisine neden olması ile oluştuğu düşünülmektedir.

Tiyazol halkası H1 atomu kimyasal kayma değeri; singlet olarak 8,56 ppm iken, kuramsal olarak 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için 7,94 ve 8,04 ppm olarak hesaplanmıştır.

Naftalin halka protonlarından; H13 ve H14 atomlarına ait pik multipler olarak 7,59-7,46 ppm' de, kuramsal olarak 6-311G(d,p) baz seti ile 7,81 ppm ve 7,79 ppm, 6-311++G(d,p) baz seti ile 7,85 ppm ve 7,80 ppm'de belirlenmiştir. Bir diğer aromatik halka protonlarından; piridin grubu H5, H6 ve H7 atomları deneysel olarak 8,08 ppm, 7,70 ppm ve 7,34 ppm değerlerinde kaydedilmiştir. Belirlenen değerler aromatik grup protonlarına özgü 8-6 ppm [29] aralığı ile verilen kimyasal kayma değerleri ile uyum içindedir.



(ppm)  
(a)



(ppm)

(b)

Şekil 4.17. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün (a) APT, (b) <sup>1</sup>H-NMR spektrumları

Çizelge 4.11. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülünün deneysel ve kuramsal <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri

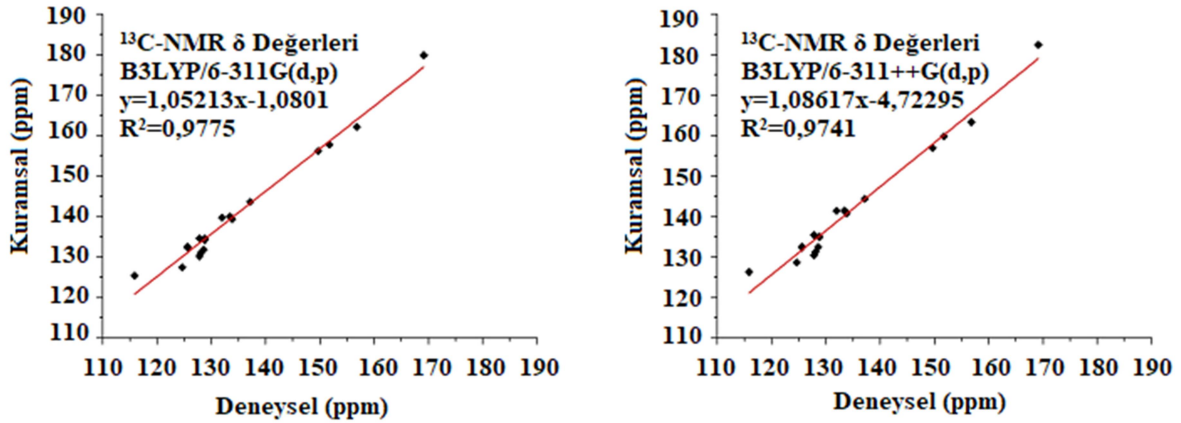
Atom	Deneysel Değerler (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm)	Kuramsal Değerler (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm)	
		B3LYP/6-311G(d,p) B3LYP/6-311++G(d,p)	
C1	124,64	127,38	128,66
C2	156,79	162,08	163,27
C3	169,15	179,82	182,36
C4	151,77	157,71	159,80
C5	115,83	125,37	126,25
C6	137,15	143,60	144,34
C7	128,08	131,07	131,23
C8	149,70	156,18	156,87
C9	133,83	139,35	140,75
C10	127,84	130,16	130,40
C11	133,46	139,95	141,43
C12	128,79	134,62	135,04
C13	125,58	132,51	132,55
C14	125,58	132,32	132,30
C15	128,79	134,16	134,85
C16	131,96	139,69	141,40
C17	127,84	134,56	135,37
C18	128,55	131,78	132,43
H1	8,56	7,94	8,04
H5	8,08	8,61	8,78
H6	7,70	8,08	8,10
H7	7,34	7,51	7,50
H8	8,67	8,89	8,85
H10	8,41	8,52	8,42
H12*	8,01-7,79	8,20	8,41
H13*	7,59-7,46	7,81	7,85

Çizelge 4.11. (devam) ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülünün deneysel ve kuramsal  $^{13}C$  ve  $^1H$ -NMR kimyasal kayma değerleri

H14*	7,59-7,46	7,79	7,80
H15*	8,01-7,79	8,14	8,17
H17*	8,01-7,79	7,51	8,20
H18*	8,01-7,79	8,75	8,81

\*İlgili pik değerleri multiplet olarak aynı kimyasal kayma değerlerinde rezonansa gelen protonlara aittir.

Kuramsal analiz sürecinde seçilen B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemlerinin sonuçları ile deneysel  $^{13}C$ -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki uyumu belirleyen korelasyon grafikleri Şekil 4.18 ile verilmektedir. (II) molekülü deneysel ve 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri ile hesaplanan  $^{13}C$ -NMR kimyasal kayma değerleri için  $R^2$  değeri sırasıyla 0,9775 ve 0,9741 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu korelasyon ilişkisi; 6-311G(d,p) baz seti ile elde edilen sonuçların, 6-311++G(d,p) baz setine göre deneysel sonuçlarla daha fazla uyumlu olduğunu göstermektedir.

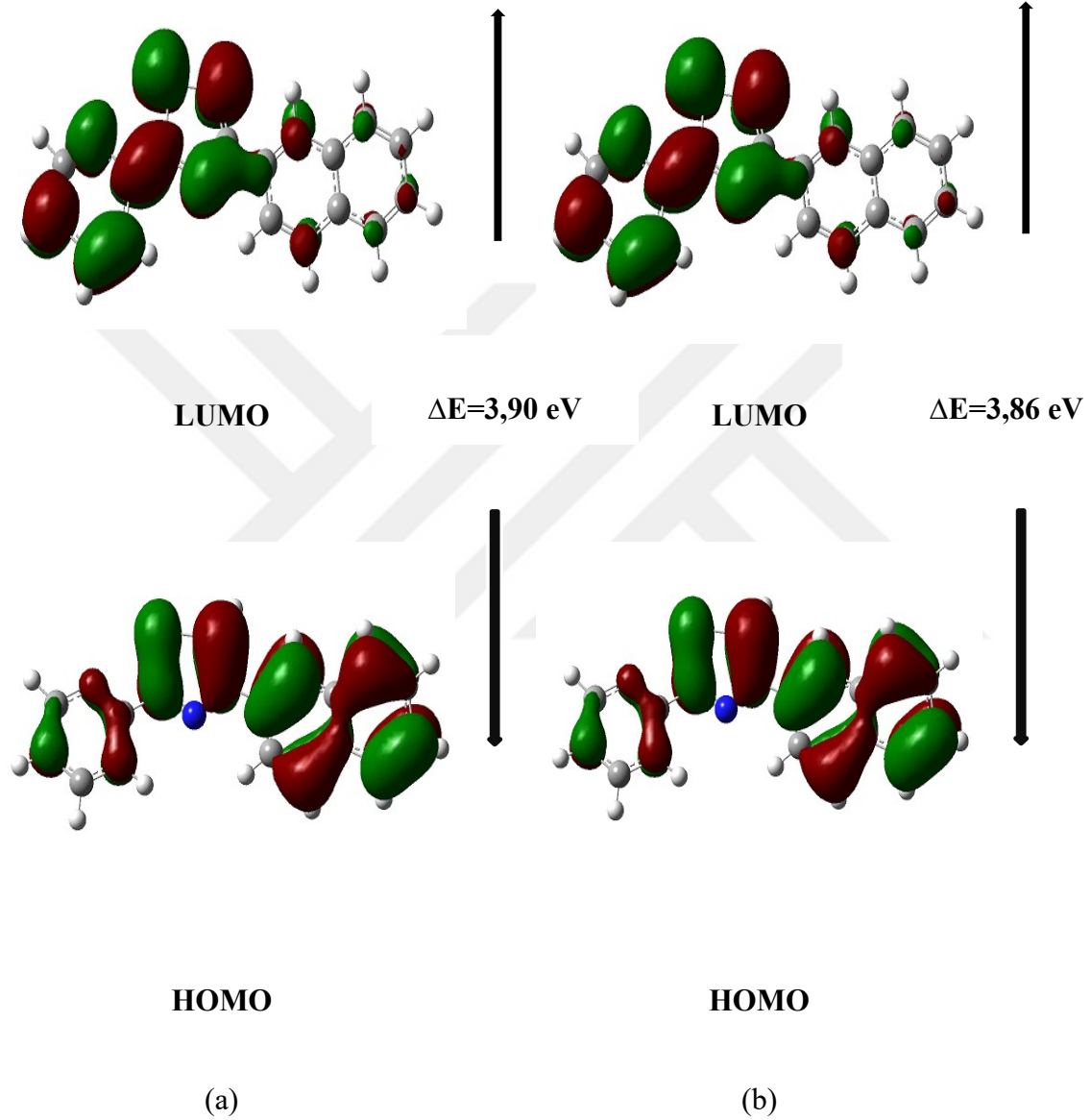


Şekil 4.18. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülü için deneysel ve kuramsal  $^{13}C$ -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.2.4. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülünün öncü moleküler orbital enerji analizi

Zamana Bağlı YFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G(d,p) ile 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak elde edilen (II) molekülü için elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek

enerjili moleküler orbital (HOMO) ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) diyagramları Şekil 4.19 ile verilmektedir. Molekül elektronlarca işgal edilmiş 75 dolu moleküler orbitale sahiptir.



Şekil 4.19. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülü; (a) B3LYP/6-311G(d,p), (b) B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri ile elde edilen HOMO-LUMO diyagramları

Moleküle ait HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla 6-311G(d, p) baz seti için -5,96 eV ve -2,05 eV, 6-311++G(d,p) baz seti için ise için -6,03 eV ve -2,16 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri için sırasıyla 3,90 ve 3,86 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca

hesaplanan bu HOMO-LUMO enerji değerleri kullanılarak molekülün; iyonizasyon potansiyeli ( $I$ ), elektron ilgisi ( $A$ ), elektronegativite ( $\chi$ ), kimyasal sertlik ( $\eta$ ) ve kimyasal yumuşaklık ( $S$ ) gibi bazı reaktivite parametrelerinin her iki baz seti için hesaplanan değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) Molekülünün HOMO-LUMO enerjileri,  $\Delta E$  değerleri ve bazı reaktivite parametreleri

Parametre	B3LYP/6-311G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)
$E_{HOMO}$	-5,96 eV	-6,03 eV
$E_{LUMO}$	-2,05 eV	-2,16 eV
$\Delta E=E_{HOMO}-E_{LUMO}$	3,90 eV	3,86 eV
İyonizasyon Potansiyeli ( $I$ )	5,96 eV	6,033 eV
Elektron İlgisi ( $A$ )	2,05 eV	2,16 eV
Elektronegativite ( $\chi$ )	4,00 eV	4,09 eV
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	1,95 eV	1,93 eV
Kimyasal Yumuşaklık ( $S$ )	0,25 eV <sup>-1</sup>	0,25 eV <sup>-1</sup>

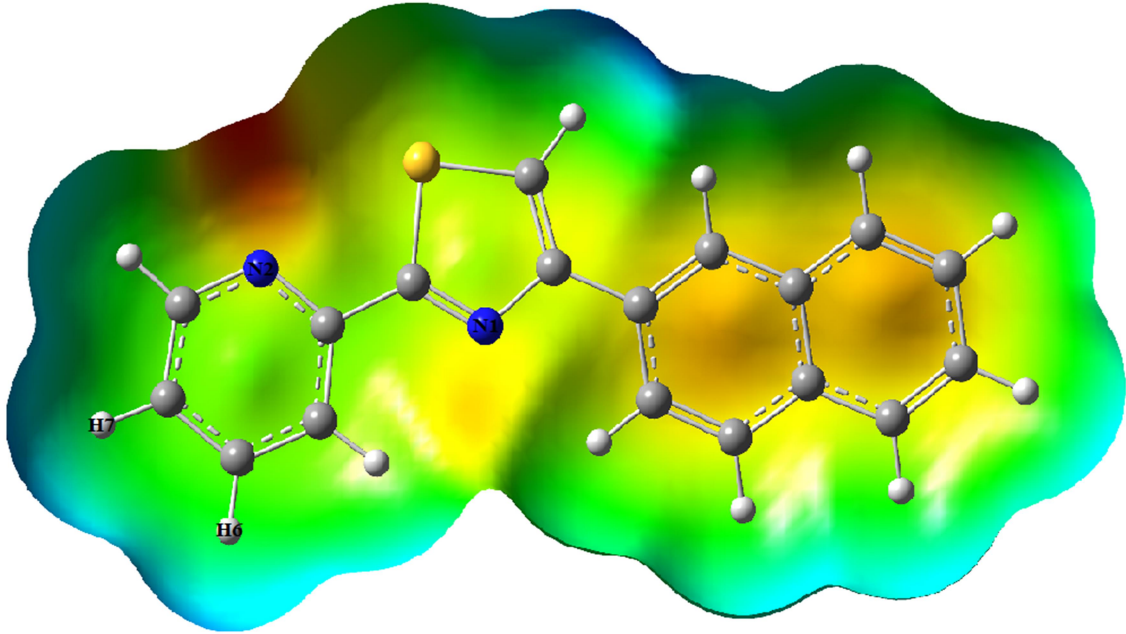
#### 4.2.5. ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası

(II) molekülü moleküler elektrostatik potansiyel haritası B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi ile elde edilmiş olup Şekil 4.20 ile verilmektedir. Molekülün yük dağılımı hakkında bilgi veren bu haritada elektronca zengin bölgeler kırmızı ve sarı renk tonları ile, elektronca fakir bölgeler ise mavi renk tonu ile görselleştirilmiştir.

MEP haritası üzerinde elektronca zengin bölgeler azot atomları çevresinde yoğunlaşmış olup, en negatif potansiyele sahip N2 ve N1 atomları için  $V(r)$  değerleri -0,0313 a.b. ve -0,0166 a.b. olarak belirlenmiştir. Elektronca fakir bölgeler ise hidrojen atomları çevresinde yoğunlaşmış olup, en pozitif potansiyele sahip H7 ve H6 atomları için  $V(r)$  değerleri 0,0154 a.b. ve 0,0117 a.b. olarak belirlenmiştir. (II) molekülü için azot atomları çevresinin elektrofilik atağa en yatkın bölgeler, hidrojen atomları çevresinin ise nükleofilik atağa en yatkın bölgeler olduğu ifade edilebilir [64]. Ayrıca X-ışını kırınım tekniği ile belirlenen, molekülün kristal formunun yapısında bulunan molekül içi C18—H18···N1 tipi hidrojen

bağını doğrulayacak şekilde; N1 atomunun alıcı karaktere sahip olduğu görüşünü desteklemektedir.

-0,035 a.b.  +0,035 a.b.



Şekil 4.20. (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S) (II) molekülü moleküler elektrostatik potansiyel haritası



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında; 4-(4-bromofenil)-2-(2-piridinil)tiyazol ( $C_{14}H_9BrN_2S$ ) (I) ve 4-(2-naftil)-2-(2-piridinil)tiyazol ( $C_{18}H_{12}N_2S$ ) (II) moleküllerinin geometrileri; X-ışını tek kristal kırınım tekniği ile incelenmiş, yapısal özellikleri ise; FT-IR ve NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır. Çalışmanın YFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri ile şekillendirilen kuramsal analiz süreci deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ile birlikte değerlendirilmiştir. Özellikle bazı moleküler yapı geometri parametrelerinin, titreşim frekansları ve kimyasal kayma değerleri gibi bazı spektroskopik kavramların incelenip yorumlanmasında; kuramsal analiz sonuçları oldukça destekleyici bilgiler sunmuştur. Deneysel ve kuramsal sonuçların birbiri ve ilgili literatür değerleri ile olan uyumu; çalışmada sadece hesaplamalı teknikler kullanılarak belirlenen; moleküllerin öncü moleküler orbitallerinin enerjileri, bazı reaktivite parametreleri ve moleküler elektrostatik potansiyel haritalarının analiz süreçlerinin güvenilir bulgular içerdiği görüşünü desteklemiştir.

Sentez süreci sonucu elde edilen moleküllerin her ikisi de tiyazol ve piridin halkaları içermektedir. X-ışını kırınım tekniği ile elde edilen moleküler geometri temel alınarak elde edilen optimize yapıların bağ uzunluk değerleri bu halka yapıları için incelendiğinde; tiyazol halkası C=N ve C=C bağ uzunluklarının deneysel olarak sırasıyla; 1,29Å ve 1,37/1,33 Å değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Kuramsal sonuçlara göre ise söz konusu bağ uzunlukları ortalama 1,30 Å ve 1,37 Å olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar karbon-azot ve karbon-karbon çift bağ karakterleri için öngörülen  $\approx 1,28$  Å ve  $\approx 1,35$  Å [82] değerleri ile uyum içindedir. Moleküllerin piridin halkası C-N uzunluklarının da bu halka yapısına özgü  $\approx 1,34$ -1,35 Å değerlerinde olduğu belirlenmiştir. (I) molekülü için tiyazol ve piridin halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı  $4.83^\circ$ , (II) molekülü için ise  $2.82^\circ$ 'dir. Bu açı değerleri moleküler yapıların yaklaşık düzlemsel olduklarını göstermektedir. Ayrıca X-ışını kırınım analizi sonucu; her iki yapının molekül içi C—H $\cdots$ N tipi hidrojen bağına sahip olduğu gözlenmiştir. Seçilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları değerleri deneysel ve kuramsal olarak karşılaştırılmış ve uyumun belirlenebilmesi için korelasyon grafiklerinden yararlanılmıştır. İlgili çizelge incelendiğinde değerler arasında farklılıklar olduğu göze çarpmaktadır. Bu farklılıkların ana nedeni; X-ışını kırınım tekniği ile yapılan analizde molekülün katı kristal forma sahip

ve geometrisinin belirlenmesinde hidrojen bağı v.b. çeşitli etkileşimlerin de etkili olması, kuramsal analiz sürecinde ise gaz fazda tek molekül yapısı ile ilgileniliyor olmasından kaynaklanmaktadır. (I) ve (II) molekülleri bağ uzunluklarının belirlenmesinde 6-311++G(d,p) baz seti küçük bir farkla ( $\approx 10^{-4}$ ) daha iyi bir korelasyon değerine sahipken, bağ açılarının belirlenmesinde ise her iki baz setinin de aynı korelasyon değerine sahip olduğu görülmüştür. Genel anlamda; moleküler geometri parametreleri için deneysel ve belirlenen YFT/B3LYP/6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) kuramsal düzey ile elde edilen sonuçlar birbiri ile uyumlu bulunmuştur.

Moleküllerin titreşimsel hareketleri ve dolayısıyla IR spektral karakterizasyonu belirlenirken deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları incelenmiş ve titreşim türlerinin işaretlenmesinde GaussView 5.0 arayüz programı kullanılmıştır. Her iki molekül için de simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimleri beklenen değer aralıklarında kaydedilmiştir. Sahip oldukları fonksiyonel grupların belirlenmesinde öne çıkan ortak karakteristik pikler C=N ( $1462-1583 \text{ cm}^{-1}$ ), C=C ( $1432-1565 \text{ cm}^{-1}$ ), C-S ( $825-836 \text{ cm}^{-1}$ ) gerilme titreşimleri olup; piklerin değerleri beklenen frekans aralıklarında elde edilmiştir [29]. Ayrıca tahmin edilen makaslama, sallanma gibi düzlem içi bükülme ve dalgalanma, kıvrılma gibi düzlem dışı bükülme titreşim türleri, halka yapılarına özgü nefes alma, genişleme titreşim türleri de belirlenmeye çalışılmıştır. Spektral ve kuramsal titreşim frekanslarının karşılaştırılmasında; her iki molekül için de 6-311G(d,p) baz seti ile elde edilen sonuçların küçük bir farkla ( $\approx 10^{-4}$ ) 6-311++G(d,p) ile elde edilen sonuçlara göre daha iyi bir korelasyon değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Genel anlamda ise; moleküllerin titreşimsel karakterizasyonun belirlenmesinde her iki yöntemin de spektral değerler ile uyumlu sonuçlar verdiği söylenebilir.

Moleküllerin APT ve  $^1\text{H-NMR}$  teknikleri ile kimyasal kayma değerleri incelenmiş ve kuramsal yöntemler ile belirlenen sonuçlarla karşılaştırılması sağlanmıştır. APT spektrumlarında her iki molekül için de tiyazol ve piridin halkalarında mevcut elektronegatif karaktere sahip azot ve kükürt atomu varlığı; bağlı karbonların çevrelerinde elektron yoğunluğunun azalmasına neden olmuş ve yüksek kimyasal kayma değerlerine sahip olmalarını sağlamıştır. (I) molekülü brom benzen halkası ve (II) molekülü naftalin halkası karbon atomları kimyasal kayma değerleri; aromatik grup karbon atomlarına özgü 100-150 ppm aralığı ile uyum içindedir [32].  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında spin-spin

etkileşmesi sonucu ortaya çıkan pik yarılımları ve kimyasal kayma değerleri kuramsal sonuçlarla birlikte değerlendirildiğinde en büyük fark; aromatik protonlar (I) molekülü H10 ve (II) molekülü H18 atomları için gözlenmiştir. Bu farkın; moleküllerin X-ışını kırınım analizi sonucu belirlenen C—H···N tipi molekül içi hidrojen bağı varlığı ve bu etkileşmenin proton etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltarak, zayıf perdeleme etkisine neden olması ile oluştuğu düşünülmektedir. Aromatik halka protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ise karakteristik 8-6 ppm [29] aralığı ile uyum içindedir. Spektral ve kuramsal <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılmasında; her iki molekül için de 6-311G(d,p) baz seti ile elde edilen değerlerin spektral değerler ile daha fazla uyuma sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca (II) molekülü için belirlenen YFT/B3LYP/6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) kuramsal düzeyin sonuçları, spektral değerler ile daha fazla uyum içindedir.

Moleküllerin HOMO-LUMO enerjileri ve molekül içindeki dağılımlarını gösteren diyagramları incelenmiştir. Her iki molekül için de HOMO yerleşimleri tüm moleküler yapı üzerine simetrik bir şekilde dağılmışken, LUMO dağılımları tiyazol ve piridin grupları üzerine yoğunlaşmıştır. HOMO-LUMO enerji değerleri moleküllere ait bazı reaktivite özelliklerinin kuramsal olarak belirlenebilmesini de sağlamıştır. HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark incelendiğinde; (II) molekülünün her iki baz seti için de (I) molekülüne nazaran daha düşük bir band boşluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. (II) molekülünün, (I) molekülüne göre daha yüksek bir kimyasal reaktiviteye ve düşük bir kinetik stabiliteye sahip olduğu, molekül içi yük transferinin daha mümkün yönlendirilebilir ve kutuplanmanın daha yüksek olabileceği söylenebilir. Ayrıca moleküllerin kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri incelendiğinde de; daha düşük kimyasal sertlik ve daha yüksek kimyasal yumuşaklık değerine sahip olması (II) molekülü için öngörülen bu görüşleri destekleyecek yöndedir.

Moleküllerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları YFT/B3LYP/6-311G(d,p) kuramsal düzeyinde oluşturulmuş olup yük yoğunlukları incelenmiştir. MEP haritalarında kırmızı ve sarı renk tonları ile temsil edilen bölgeler elektron yoğunluğunun fazla, mavi renk kodu ile temsil edilen bölgeler ise elektron yoğunluğunun az olduğu çevreleri göstermektedir. Her iki moleküler yapı içinde elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeler azot atomları çevresi iken, elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeler ise

hidrojen atomları çevresi olarak gözlenmiştir. Moleküllerin MEP haritaları; yapıların X-ışını kırınım tekniği ile belirlenen molekül içi hidrojen bağına doğrulayacak şekilde etkileşim bölgelerini temsil etmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında spektroskopik ve kuramsal olarak incelenen heterohalkalara sahip moleküler yapılar için ilerleyen süreçlerde; Raman, UV-Vis spektral karakterizasyonları ile diğer yapısal özellikleri belirlenebileceği gibi; kuramsal olarak doğrusal olmayan optiksel davranışları, yük analizleri ve bazı termodinamik parametrelerinin de incelenebilmesi mümkündür.



## KAYNAKLAR

- [1] Foresman, J. B. and Frisch, Æ. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Second edition). Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc, xxv, 46, 99.
- [2] Madhavan, G. R., Chakrabarti, R., Vikramadithyan, R. K., Mamidi, R. N., Balraju, V., Rajesh, B. M., Misra, P., Kumar, S. K., Lohray, B. B., Lohray, V. B. and Rajagopalan, R. (2002). Synthesis and Biological Activity of Novel Pyrimidinone Containing Thiazolidinedione Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10(8), 2671-2680.
- [3] Bondock, S., Rabie, R., Etman, H. A. and Fadda, A. A. (2008). Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Heterocycles Incorporating Antipyrine Moiety. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43(10), 2122-2129.
- [4] Parveen, H., Alatawi, R. A. S., El Sayed, N. H., Hasan, S., Mukhtar, S. and Khan, A. U. (2017). Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Some Novel Nitrogen and Sulphur Containing Organometallic Heterocycles. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(8), 1098-1106.
- [5] Ando, S., Nishida, J. I., Fujiwara, E., Tada, H., Inoue, Y., Tokito, S. and Yamashita, Y. (2006). Physical Properties and Field-effect Transistors Based on Novel Thiazolothiazole/heterocyclic and Thiazolothiazole/phenylene Co-oligomers. *Synthetic Metals*, 156(2-4), 327-331.
- [6] Yusuf, M. and Jain, P. (2014). Synthetic and Biological Studies of Pyrazolines and Related Heterocyclic Compounds. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(5), 553-596.
- [7] Akkoca N. (2006). *Biyolojik Aktivite Gösteren Heterohalkalı Bileşiklerin Sentezlenmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] Belder A. (2012). *Bazı Yeni Tiyazol ve Tiyadiazol Halkası İçeren Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- [9] Beytur, M. (2014). *Bazı Yeni Beş Üyeli Heterosiklik Bileşiklerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- [10] Kucharska, E., Michalski, J., Szaśiadek, W., Talik, Z., Bryndal, I. and Hanuza, J. (2013). Vibrational Spectra, Crystal Structure, DFT Quantum Chemical Calculations and Conformation of the Hydrazo-bond in 6-methyl-3-nitro-2-(2-phenylhydrazinyl) pyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 107, 317-325.
- [11] Shoba, D., Periandi, S., Boomadevi, S., Ramalingam, S. and Fereyduni, E. (2014). FT-IR, FT-Raman, UV, NMR Spectra, Molecular Structure, ESP, NBO and HOMO-LUMO Investigation of 2-methylpyridine 1-oxide: A Combined Experimental and DFT Study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 438-447.
- [12] İnkaya, E., Dinçer, M., Ekici, Ö. and Çukurovalı, A. (2012). N'-(2-methoxybenzylidene)-N-[4-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-thiazol-2-yl]-chloro-acetic hydrazide: X-ray Structure, Spectroscopic Characterization and DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1026, 117-126.
- [13] Anbazhagan, R. and Sankaran, K. R. (2013). Syntheses, Spectral Characterization, Single Crystal X-ray Diffraction and DFT Computational Studies of Novel Thiazole Derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1050, 73-80.
- [14] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A.,

- Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J. and Fox, D. J. (2009). Gaussian, Inc., Wallingford CT, *Gaussian 09, Revision C.01*.
- [15] Dennington, R., Keith, T. and Millam, J. (2009). *GaussView, Version 5*. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- [16] İkişler, A. (1996). *Heterohalkalı Bileşikler* (İkinci Baskı). Trabzon: Karadeniz Üniversitesi Basımevi, 2, 8.
- [17] Arora, P., Arora, V., Lamba, H. S. and Wadhwa, D. (2012). Importance of Heterocyclic Chemistry: A Review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 3(9), 2947.
- [18] Alvarez-Builla, J., Vaquero, J. J. and Barluenga, J. (Eds.). (2011). *Modern Heterocyclic Chemistry, 4 Volume Set*. Weinheim: Wiley-VCH, John Wiley & Sons, Ltd, 1-8.
- [19] Pozharskii, A. F., Soldatenkov, A. T., & Katritzky, A. R. (2011). *Heterocycles In Life and Society: An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*. Chichester: Wiley, John Wiley & Sons Ltd, 2.
- [20] Sims, G. K., O'Loughlin, E. J. and Crawford, R. L. (1989). Degradation of Pyridines in The Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 19(4), 309-340.
- [21] Çolakoğlu, G. (2013). *Hidroksil Radikallerinin Aromatik Bileşiklere Pm3 Yöntemi ile Uygulanması*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [22] Lukevits, E. (1995). Pyridine Derivatives in The Drug Arsenal (150 Years of Pyridine Chemistry). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 31(6), 639-650.
- [23] Adak, S. (2007). *Bazı 5-kloro-6-(tiyazol-4-il)-2-okso-3h-benzotiyazol Türevlerinin Sentezi ve Cox İnhibitör Etkileri Üzerinde Çalışmalar*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [24] Samala, G., Devi, P. B., Saxena, S., Meda, N., Yogeewari, P. and Sriram, D. (2016). Design, Synthesis and Biological Evaluation of Imidazo [2, 1-b] thiazole and benzo [d] imidazo [2, 1-b] thiazole Derivatives as Mycobacterium Tuberculosis Pantothenate Synthetase Inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 24(6), 1298-1307.
- [25] Pawar, C. D., Sarkate, A. P., Karnik, K. S., Bahekar, S. S., Pansare, D. N., Shelke, R. N., Jawale, C. S. and Shinde, D. B. (2016). Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Novel ethyl 2-(2-(4-substituted) acetamido)-4-substituted-thiazole-5-carboxylate Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26(15), 3525-3528.
- [26] Gupta, V. and Kant, V. (2013). A Review on Biological Activity of Imidazole and Thiazole Moieties and Their Derivatives. *Science International*, 1(7), 253-260.

- [27] Li, F., Meng, F., Wang, Y., Zhu, C. and Cheng, Y. (2015). Polymer-based Fluorescence Sensor Incorporating Thiazole Moiety for Direct and Visual Detection of Hg<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup>. *Tetrahedron*, 71(11), 1700-1704.
- [28] Jeon, Y., Sunesh, C. D., Chitumalla, R. K., Jang, J. and Choe, Y. (2016). Fabrication of Efficient Light-emitting Electrochemical Cells Utilizing Thiazole- and Pyridine-based Cationic Iridium Complexes. *Electrochimica Acta*, 195, 112-123.
- [29] Erdik, E. (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* (Beşinci Baskı). Ankara: Gazi Büro Kitabevi, 2, 4, 97, 183, 186, 209, 300.
- [30] İğde, A. (2008). *N-pentylamine Molekülünün Yapısının ve Titreşimsel Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [31] Haken, H. and Wolf, H. C. (2004). *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası* (Dördüncü Baskı). İbrahim Okur (Çev.) İstanbul: Değişim Yayınları, 216, 218.
- [32] Balcı M. (2013). *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi* (Dördüncü Baskı) Ankara: ODTÜ Yayıncılık, 7, 38, 328.
- [33] İnternet:URL:[https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51390/mod\\_resource/content/0/NMR%20spektroskopisi.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51390/mod_resource/content/0/NMR%20spektroskopisi.pdf), Son Erişim Tarihi: 08.11.2018.
- [34] Gençten A. (2010). *Atom ve Molekül Fiziği Ders Notları*, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 191.
- [35] İnternet:URL:<https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=61072>, Son Erişim Tarihi: 08.11.2018.
- [36] Ersöz, A. (2010). *Aletli Analiz* (Birinci Baskı). Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayıncılık, 235, 236-240.
- [37] Kabak, M. (2004). *X-ışınları Kristalografisi* (Birinci Baskı). Ankara: Bıçaklar Kitabevi, 1-3.
- [38] Pulay, P. (2009). *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry. Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, Part II, Ed. by Lawley, K.P. New York: John Wiley & Sons Ltd, 241-286, 244.
- [39] Çelik, İ, Akkurt, M. İde, S., Tutar, A., ve Çakmak, O. (2003). C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub> Molekülünün Konformasyon Analizi ve Kuantum Mekanik Yöntemlerle Optimizasyonu, Elde Edilen Elektronik ve Yapısal Parametrelerin x-ışınları Yapı Analiz Sonuçları ile Karşılaştırılması. *Gazi University Journal of Science*, 16(1), 27-35.
- [40] Eren, B. (2014). *Aminotoluen Molekülünün Hesapsal Yöntemlerle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [41] Jensen F (1999). *Introduction to Computational Chemistry* (First Edition). Chichester: Wiley, John Wiley & Sons Ltd, 26-38.
- [42] Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- [43] Szabo, A. and Ostlund, N. S. (1989). *Modern Quantum Chemistry* (First Edition). New York: McGraw-Hill, 231-258.
- [44] Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-110.
- [45] Atkins, P. W. and Friedman, R. S. (2011). *Molecular Quantum Mechanics* (Fifth Edition). Oxford: Oxford University Press, 235.
- [46] Levine, I. N. (2000). *Quantum Chemistry* (Fifth Edition). New Jersey: Prentice

- Hall, 739.
- [47] Fischer C. F. (1977). *The Hartree-Fock Method for Atoms. A Numerical Approach*. New York: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Ltd, 320.
- [48] Kobus J., Laaksonen L. and Sundholm D. (1996). A Numerical Hartree-Fock Program for Diatomic Molecules. *Computer Physics Communications*, 98 (3): 346-358.
- [49] Tekpetek, T. (2014). *Amoksisilin Molekülünün Moleküler Modellemesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [50] Thomas, L. H. (1927). The Calculation of Atomic Fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-548.
- [51] Dirac, P. A. M. (1930). Note on Exchange Phenomena in The Thomas- Fermi Atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 376-385.
- [52] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136, B864-B71.
- [53] Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, A1133-1138.
- [54] Akçay, A. (2014). *Platin Oksit (PtO) ve Platin Dioksit (PtO<sub>2</sub>) Kümelerinin Tek Tabakalı Alüminyum Nitrata Tutunması (Adsoplanması)*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [55] von Barth, U. and Hedin, L. (1972). A Local Exchange-correlation Potential for The Spin Polarized Case. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), 1629.
- [56] Becke, A. D. (1993). Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98 5648-52.
- [57] Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of The Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of The Electron Density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.
- [58] Roothaan, C. C. J. (1951). New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2), 69-89.
- [59] Koopmans, T. (1933). Ordering of Wave Functions and Eigenenergies to The Individual Electrons of an Atom. *Physica*, (1), 104-113.
- [60] Parr, R. G. and Pearson, R. G. (1983). Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26), 7512-7516.
- [61] Pearson, R. G. (1963). Hard and soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.
- [62] Pearson, R. G. (1968). Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1: Fundamental Principles. *Journal of Article Title Chemical Education*, 45(9), 581-586.
- [63] Politzer, P. and Truhlar, D. G. (Eds.). (2013). *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials: Reactivity, Structure, Scattering, and Energetics of Organic, Inorganic, and Biological Systems*. New York: Springer Science & Business Media, 8.
- [64] Levine, I. N. (2013). *Molecular Electronic Structure, Quantum Chemistry*, (Seventh Edition). Prentice Hall, Pearson, 461.
- [65] Stoe&Cie, X. (2002). Area (Version 1.18) and X-Red32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
- [66] Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL-97: Crystal Structure Refinement



- Program. University of Göttingen, Germany.
- [67] Farrugia, L. J. (1999). WinGX Suite for Small-molecule Single-crystal Crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [68] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a Version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5-1), 565-565.
- [69] Merrick, J. P., Moran, D. and Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11683-11700.
- [70] Rodrigues-Oliveira, A. F., M. Ribeiro, F. W., Cervi, G. and C. Correra, T. (2018). Evaluation of Common Theoretical Methods for Predicting Infrared Multiphotonic Dissociation Vibrational Spectra of Intramolecular Hydrogen-Bonded Ions. *ACS Omega*, 3(8), 9075-9085.
- [71] a) London, F. (1937). Quantum Theory of Interatomic Currents in Aromatic Compounds. *Journal de Physique et Le Radium*, 8, 397-409. b) McWeeny, R. (1962). Perturbation Theory for The Fock-Dirac Density Matrix. *Physical Review*, 126(3), 1028. c) Ditchfield, R. (1974). Self-consistent Perturbation Theory of Diamagnetism: I. A Gauge-Invariant LCAO Method for NMR Chemical Shifts. *Molecular Physics*, 27(4), 789-807. d) Wolinski, K., Hinton, J. F. and Pulay, P. (1990). Efficient Implementation of The Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112(23), 8251-8260. e) Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A. and Frisch, M. J. (1996). A Comparison of Models for Calculating Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors. *The Journal of Chemical Physics*, 104(14), 5497-5509.
- [72] İnkaya, E., Dinçer, M., Çukurovalı, A. and Yılmaz, E. (2011). 2-Chloro-N'-[4-(dimethylamino) benzylidene]-N-[4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-1, 3-thiazol-2-yl] acetohydrazide. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(1), o131-o132.
- [73] Metzger, J. V. (Ed.). (2009). *Thiazole and its Derivatives*, (First Edition). New York: John Wiley & Sons Ltd., 46-47.
- [74] Şen, F. (2015). *Siklobütan İçeren Bazı Bileşiklerin Kristal, Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi*. Yayımlanmamış Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [75] Pang, F., Pulay, P. and Boggs, J. E. (1982). The Structure of Some Nitrogen Heteroaromatics. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 88(1-2), 79-89.
- [76] Majerz, I. and Koll, A. (2004). Structural Manifestations of Proton Transfer in Complexes of 2, 6-dichlorophenols with Pyridines. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(4), 406-415.
- [77] Palmer, M. H., Ridley, T., Hoffmann, S. V., Jones, N. C., Coreno, M., De Simone, M., Grazioli, C., Zhang, T., Biczysko, M., Baiardi, A., Peterson, K. (2015). Interpretation of The Photoelectron, Ultraviolet, and Vacuum Ultraviolet Photoabsorption Spectra of Bromobenzene by ab initio Configuration Interaction and DFT Computations. *The Journal of Chemical Physics*, 143(16), 164303.
- [78] Tamer, Ö., Arslan, B. S., Avcı, D., Nebioğlu, M., Atalay, Y. and Çoşut, B. (2016). Synthesis, Molecular Structure, Spectral Analysis and Nonlinear Optical Studies on 4-(4-bromophenyl)-1-tert-butyl-3-methyl-1H-pyrazol-5-amine: A Combined Experimental and DFT Approach. *Journal of Molecular Structure*, 1106, 89-97.

- [79] Silverstein, R. M., Webster, F. X. and Kiemle, D.J. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds, (Seventh Edition). New York: John Wiley&Sons Ltd., 87.
- [80] Eryılmaz, S., Gül, M., İnkaya, E. And Taş, M. (2016). Isoxazole Derivatives of Alpha-pinene Isomers: Synthesis, Crystal structure, Spectroscopic Characterization (FT-IR/NMR/GC-MS) and DFT Studies. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 209-222.
- [81] Coulson, C. A., Daudel, R. And Robertson, J. M. (1951). Bond Lengths in Naphthalene and Anthracene. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 207(1090), 306-320.
- [82] Cumper, C. W. N. (1958). The Structures of Some Heterocyclic Molecules. *Transactions of the Faraday Society*, 54, 1266-1270.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı : Ender MISIR  
 Uyuğu : Türkiye Cumhuriyeti  
 Doğum tarihi ve yeri : 20.09.1991 / Altındağ  
 Medeni hali : Bekar  
 e-posta : endermisir1991@gmail.com



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Amasya Üniversitesi	2019
Lisans	Amasya Üniversitesi	2015
Lise	Ankara Mehmetçik Lisesi	2009

İş Deneyimi/Yıl	Çalıştığı Yer	Görevi
2016	Macit Zeren Fen Lisesi	Stajyer Öğretmen

### Yabancı Dili

İngilizce

### Bilimsel Faaliyetler (Yayınlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

#### Bildiri

Mısır, E., Eryılmaz, S. (2018, September). Determination of The Structural Properties of 4(4-bromophenyl)-2-(pyridin-2-yl)thiazole by Spectroscopic and Theoretical Methods, TFD34-Turkish Physical Society 34th International Physics Congress, (Sözlü Bildiri).

**Katıldığı Projeler**

Peril Aldehit Türevlerinin Spektroskopik ve Kuramsal Yöntemler Kullanılarak İncelenmesi, Amasya Üniversitesi, BAP Birimi, Proje No: FMB-BAP 16-0218, Görev Tanımı: Yardımcı Araştırmacı, Başlangıç: 2016-Bitiş: 2017.

Yeni Tiyazol Türevi Bileşiklerin Sentezi, Spektroskopik ve Kuramsal Yöntemler ile Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Amasya Üniversitesi, BAP Birimi, Proje No: FMB-BAP 17-0255, Görev Tanımı: Yardımcı Araştırmacı, Başlangıç: 2017-Bitiş: 2018.

