

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,3,4-TİADİAZOL BİLEŞİKLERİNİN KONFORMER
YAPILARININ ELEKTRONİK VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ
ARASINDAKİ İLİŞKİNİN DFT VE QTAIM YÖNTEMLERİYLE
ANALİZİ**

Tuğba ÇELİK

**Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Serdar ÇAVUŞ
Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI
Dr. Öğr. Üyesi Mahmut GÜR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU –2019

TEZ ONAYI

Tuğba ÇELİK tarafından hazırlanan "**1,3,4-Tiadiazol Bileşiklerinin Konformer Yapılarının Elektronik ve Spektral Özellikleri Arasındaki İlişkinin DFT ve QTAIM Yöntemleriyle Analizi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Serdar ÇAVUŞ..... Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI Hitit Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Mahmut GÜR Kastamonu Üniversitesi	

03/05/2019

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Hasbi YAPRAK



TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

Tuğba ÇELİK



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1,3,4-TİADİAZOL BİLEŞİKLERİNİN KONFORMER YAPILARININ ELEKTRONİK VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN DFT VE QTAİM YÖNTEMLERİYLE ANALİZİ

Tuğba ÇELİK
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi M. Serdar ÇAVUŞ

Bu çalışmada, yeni 1,3,4-tiadiazol bileşikleri sentezlendi ve bileşikler FT-IR, ¹H-NMR, UV spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edildi. Ayrıca, her bir bileşiğin 16 olası farklı konformerinin elektronik ve spektral verileri arasındaki ilişki teorik hesaplamalar ile ortaya konmuş ve teorik veriler deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda temel durum geometrileri, sınır moleküler orbital enerjileri, bant aralığı enerjileri ve kimyasal reaktivite parametrelerini elde etmek ve bileşiklerin spektral analizini yapmak için B3LYP hibrit fonksiyoneli, 6-311++g(2d,2p) temel setiyle kullanılmıştır. Minimum moleküler enerji ile N–H ve C=O titreşim frekansları ve konformerlerin NH proton kimyasal kaymaları arasında çok yüksek korelasyonlar hesaplanmıştır. Nitrojen atomu üzerindeki yük yoğunluğu ve yüksek polariteli N–H kovalent bağının delokalizasyon indeksi, moleküllerdeki atomların kuantum teorisi (QTAİM) analizi ile incelenmiştir. Konformer yapıların teorik sonuçlar üzerindeki etkisi ve deneysel verileri yorumlamadaki rolü tartışılmış ve aromatik olmayan elektronegatif atom ya da atom gruplarının molekül içi etkileşimlerdeki etkilerinin aktivite derecesinin, bileşiklerin elektronik ve spektral özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rolü olduğu teorik olarak gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, QTAİM, konformer, spektral analiz, tiadiazol

2019, 96 sayfa
Bilim Kodu: 91

ABSTRACT

MSc. Thesis

ANALYSIS OF THE RELATIONSHIP BETWEEN ELECTRONIC AND SPECTRAL PROPERTIES OF CONFORMER STRUCTURES OF 1,3,4-THIADIAZOLE COMPOUNDS BY DFT AND QTAIM METHODS

Tuğba ÇELİK

Kastamonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ

Abstract: In this study, new 1,3,4-thiadiazole compounds were synthesised and characterised by FT-IR, ¹H NMR, UV-vis spectroscopy and elemental analysis. Furthermore, the relationship between the electronic and spectral data of the 16 conformers of each compound was investigated by theoretical calculations; the theoretical data were compared with the experimental results. The B3LYP hybrid functional level with a 6-311++g(2d,2p) basis set was used to obtain the ground state geometries, frontier molecular orbital energies, band gap energies and chemical reactivity parameters, and the one was used to perform a spectral analysis of the compounds. Significant correlations were calculated between the minimum molecular energy and N-H and C=O vibrational frequencies and the NH proton chemical shifts of the conformers. The charge density on the nitrogen atom and the delocalisation index of the highly polar N-H covalent bond were investigated by quantum theory of atoms in molecules. The effect of conformer structure on the theoretical results and its role in interpreting the experimental data were presented, and it was theoretically shown that the activity degree of the non-aromatic electronegative atoms or groups of atoms in the intramolecular interaction was a very important factor in determining the electronic and spectral properties of each compound.

Key Words: Density functional theory, conformational effect, QTAIM, spectral analysis, thiadiazole

2019, 96 pages

Science Code: 91

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam ve yüksek lisans eğitimim sırasında bilgilerinden ve tecrübelerinden ziyadesiyle faydalandığım başta danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Serdar ÇAVUŞ'a, saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üyesi Can Doğan VURDU'ya, tezin deneysel sürecinde yardımlarını esirgemeyen Orman Mühendisliği Bölümünden Dr. Öğr. Üyesi Mahmut GÜR ve Kimya Bölümünden Doç. Dr. Nesrin ŞENER hocama teşekkür ederim. Ayrıca, her durumda desteğini yanımda hissettiğim sevgili aileme ve dostlarıma da sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tez konumuzun ve içerisine eklediğimiz her türlü destekleyici bilginin, bu yolda ilerleyen arkadaşlarıma da faydalı olması temennisiyle.

Tuğba ÇELİK
Kastamonu, Mayıs, 2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAYI.....	ii
TAAHHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Stereokimya ve Konformasyon.....	1
1.2. Atomik Yapı.....	2
1.2.1. Klasik Yaklaşım.....	2
1.2.2. Kuantum Yaklaşımı.....	5
1.2.2.1. <i>Schrödinger Dalga Denklemi</i>	5
1.3. Moleküler Yapı.....	7
1.3.1. İyonik Bağ.....	9
1.3.2. Kovalent Bağlar.....	10
1.3.3. Vander Waals Bağı.....	10
1.3.4. Metalik Bağlar.....	11
1.4. Elektromanyetik Dalgalar ve Elektromanyetik Spektrum.....	12
1.4.1. Elektromanyetik Dalgalar.....	13
1.4.2. UV (Ultraviyole) Bölge Ve UV Spektroskopi.....	15
1.4.3. Elektronik Geçişler.....	17
1.4.4. IR (İnfrared, Kızılötesi) Bölge ve IR Spektroskopi.....	18
1.4.5. Gerilme (Stretching) Titreşimi.....	19
1.4.6. Eğilme (Burulma, Burkulma, Bending) Titreşimi.....	19
1.4.7. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopi.....	20
1.5. Temel Setler.....	21
1.5.1. Minimal Temel Setler.....	22
1.5.2. Split Valans (Bölünmüş) Temel Setler.....	22
1.5.3. Kutuplanmış Temel Setler.....	22
1.5.4. Difüze Temel Setler.....	22
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR VE KURAMSAL ÇERÇEVE.....	23
2.1. Tiadiazol Türevleri.....	23
2.2. Önceki Çalışmalar.....	23
2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	25
2.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli.....	26

3. MATERYAL VE METOD	28
3.1. Deneysel Süreç	28
3.1.1. Bileşik I'in Sentezi	28
3.1.2. Bileşik II'nin Sentezi	29
3.2. Teorik Hesaplama Süreci	29
4. BULGULAR	31
4.1. Bileşiklerin UV Analizleri.....	35
4.2. Bileşiklerin IR Analizi.....	50
4.3. Bileşiklerin NMR Analizleri	66
4.4. Bileşiklerin QTAİM Analizleri	82
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	87
EKLER	90
EK 1- Bileşik I ve II'nin HOMO-LUMO ve ESP Haritaları	91
EK 2- Bileşik I ve II'nin QTAİM haritaları	95
ÖZGEÇMİŞ	96

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E	Enerji
BAĞ	Bağlı koordinat sistemi
LAB	Laboratuvar koordinat sistemi
KM	Kütle merkezi koordinat sistemi
V	Çizgisel hız
ω	Açısal hız
μ	İndirgenmiş kütle, düzeltme çarpanı
K	Kinetik enerji
ρ	Olasılık yoğunluğu
ν	Frekans
a	Genlik
λ	Dalga boyu
k	Yayıma sabiti
h	Planck sabiti
∇	Nabla operatörü
U	Coulomb potansiyeli
Ψ	Dalga fonksiyonu
NMR	Nükleer manyetik rezonans
IR	İnfrared, kızılötesi bölge
UV-Vis	Ultraviyole- Görünür bölge
STO	Slater tipi orbitaller
GTO	Gaussian tipi orbitaller
DZ	İkili zeta
TZ	Üçlü zeta
HOMO	Dolu moleküler orbitaller
LUMO	Boş moleküler orbitaller
ESP	Elektrostatik orbitaller
QTAİM	Kuantum teorisi analizi
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Konformasyon örneği	1
Şekil 1.2. Atom içinde elektron bulutunun gösterimi	7
Şekil 1.3. Çok elektronlu atomlarda elektron yerleşmeleri	7
Şekil 1.4. Kimyasal bağ gösterimi	8
Şekil 1.5. İyonik bağlanma.....	9
Şekil 1.6. İyonik Darbe sonucu aynı yüklü iyonların birbirini itmesiyle meydana gelen kırılma.....	9
Şekil 1.7. Kovalent bağlanma	10
Şekil 1.8. Suyun sahip olduğu Vander Waals bağları.....	11
Şekil 1.9. Metalik bağ gösterimi	11
Şekil 1.10. Metallerde elektron taşınımı	12
Şekil 1.11. Dalga ve dalga boyu gösterimi	13
Şekil 1.12. Atma ve genlik gösterimi	13
Şekil 1.13. Elektrik ve manyetik alanın yayılma doğrultusu	14
Şekil 1.14. Elektromanyetik spektrum	15
Şekil 1.15. UV-Vis spektrometresinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.16. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi	19
Şekil 1.17. Molekülde düzlemsel gerilme hareketi	19
Şekil 1.18. Eğilme türü titreşimler	20
Şekil 3.1. Bileşik I'ın sentez şeması	28
Şekil 3.2. Bileşik II'nin sentez şeması	29
Şekil 4.1. Bileşik I ve II atomlarının numaralandırılması.....	31
Şekil 4.2. Bileşik I'ın başlangıç konformasyonları.....	32
Şekil 4.3. Bileşik II'nin başlangıç konformasyonları	32
Şekil 4.4. Bileşik I ve II'nin C_7 ve C_{14} konformerlerinin Homo-Esp haritaları..	35
Şekil 4.5a. Bileşik I'ın C_1 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	36
Şekil 4.5b. Bileşik I'ın C_2 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	36
Şekil 4.5c. Bileşik I'ın C_3 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	36
Şekil 4.5d. Bileşik I'ın C_4 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	37
Şekil 4.5e. Bileşik I'ın C_5 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	37
Şekil 4.5f. Bileşik I'ın C_6 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.....	37
Şekil 4.5g. Bileşik I'ın C_7 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	38
Şekil 4.5h. Bileşik I'ın C_8 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	38
Şekil 4.5i. Bileşik I'ın C_9 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	38
Şekil 4.5j. Bileşik I'ın C_{10} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.....	39
Şekil 4.5k. Bileşik I'ın C_{11} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	39
Şekil 4.5l. Bileşik I'ın C_{12} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	39
Şekil 4.5m. Bileşik I'ın C_{13} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	40
Şekil 4.5n. Bileşik I'ın C_{14} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	40
Şekil 4.5p. Bileşik I'ın C_{15} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	40
Şekil 4.5r. Bileşik I'ın C_{16} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	41
Şekil 4.6a. Bileşik II'nin C_1 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.....	41
Şekil 4.6b. Bileşik II'nin C_2 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	41

Şekil 4.6c. Bileşik II'nin C_3 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.....	42
Şekil 4.6d. Bileşik II'nin C_4 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	42
Şekil 4.6e. Bileşik II'nin C_5 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	42
Şekil 4.6f. Bileşik II'nin C_6 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	43
Şekil 4.6g. Bileşik II'nin C_7 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	43
Şekil 4.6h. Bileşik II'nin C_8 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	43
Şekil 4.6i. Bileşik II'nin C_9 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	44
Şekil 4.6j. Bileşik II'nin C_{10} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	44
Şekil 4.6k. Bileşik II'nin C_{11} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu ...	44
Şekil 4.6l. Bileşik II'nin C_{12} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu	45
Şekil 4.6m. Bileşik II'nin C_{13} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu ..	45
Şekil 4.6n. Bileşik II'nin C_{14} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu ...	45
Şekil 4.6p. Bileşik II'nin C_{15} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu ...	46
Şekil 4.6r. Bileşik II'nin C_{16} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu....	46
Şekil 4.7. Bileşik I'in $C_{2,3,9,13,14,16}$ konformerlerine ait hesaplanan UV absorbsiyonları ve deneysel spektrumu.....	47
Şekil 4.8a. Bileşik I'in deneysel ve teorik UV verileri	48
Şekil 4.8b. Bileşik II'nin deneysel ve teorik UV verileri.....	49
Şekil 4.9. Bileşik I ve II'nin konformelerinin enerjileri, UV absorpsiyon maksimumları ve HOMO-LUMO enerjilerinin ölçeklendirilmiş verileri arasındaki ilişki	50
Şekil 4.10a. Bileşik I'in C_1 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	51
Şekil 4.10b. Bileşik I'in C_2 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	51
Şekil 4.10c. Bileşik I'in C_3 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	51
Şekil 4.10d. Bileşik I'in C_4 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	52
Şekil 4.10e. Bileşik I'in C_5 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	52
Şekil 4.10f. Bileşik I'in C_6 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	52
Şekil 4.10g. Bileşik I'in C_7 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	53
Şekil 4.10h. Bileşik I'in C_8 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	53
Şekil 4.10i. Bileşik I'in C_9 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	53
Şekil 4.10j. Bileşik I'in C_{10} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	54
Şekil 4.10k. Bileşik I'in C_{11} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	54
Şekil 4.10l. Bileşik I'in C_{12} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	54
Şekil 4.10m. Bileşik I'in C_{13} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	55
Şekil 4.10n. Bileşik I'in C_{14} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	55
Şekil 4.10p. Bileşik I'in C_{15} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	55
Şekil 4.10r. Bileşik I'in C_{16} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	56
Şekil 4.11a. Bileşik II'nin C_1 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	56
Şekil 4.11b. Bileşik II'nin C_2 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	56
Şekil 4.11c. Bileşik II'nin C_3 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	57
Şekil 4.11d. Bileşik II'nin C_4 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	57
Şekil 4.11e. Bileşik II'nin C_5 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.....	57
Şekil 4.11f. Bileşik II'nin C_6 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	58
Şekil 4.11g. Bileşik II'nin C_7 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	58
Şekil 4.11h. Bileşik II'nin C_8 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	58
Şekil 4.11i. Bileşik II'nin C_9 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu	59
Şekil 4.11j. Bileşik II'nin C_{10} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu....	59
Şekil 4.11k. Bileşik II'nin C_{11} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu ...	59
Şekil 4.11l. Bileşik II'nin C_{12} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu....	60

Şekil 4.11m. Bileşik II'nin C_{13} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu..	60
Şekil 4.11n. Bileşik II'nin C_{14} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu ...	60
Şekil 4.11p. Bileşik II'nin C_{15} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu ...	61
Şekil 4.11r. Bileşik II'nin C_{16} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu....	61
Şekil 4.12a. Bileşik I'in N – H ve C = O titreşimlerinin ölçüklendirilmiş deneysel ve teorik verileri.....	65
Şekil 4.12b. Bileşik II'nin N – H ve C = O titreşimlerinin ölçüklendirilmiş deneysel ve teorik verileri.....	65
Şekil 4.13a. Bileşik I'in C_1 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu...	66
Şekil 4.13b. Bileşik I'in C_2 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu...	67
Şekil 4.13c. Bileşik I'in C_3 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu ...	67
Şekil 4.13d. Bileşik I'in C_4 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu...	67
Şekil 4.13e. Bileşik I'in C_5 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu...	68
Şekil 4.13f. Bileşik I'in C_6 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu ...	68
Şekil 4.13g. Bileşik I'in C_7 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu...	68
Şekil 4.13h. Bileşik I'in C_8 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu...	69
Şekil 4.13i. Bileşik I'in C_9 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu ...	69
Şekil 4.13j. Bileşik I'in C_{10} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu ..	69
Şekil 4.13k. Bileşik I'in C_{11} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu .	70
Şekil 4.13l. Bileşik I'in C_{12} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu ..	70
Şekil 4.13m. Bileşik I'in C_{13} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	70
Şekil 4.13n. Bileşik I'in C_{14} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu .	71
Şekil 4.13p. Bileşik I'in C_{15} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu .	71
Şekil 4.13r. Bileşik I'in C_{16} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu..	71
Şekil 4.14a. Bileşik II'nin C_1 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	72
Şekil 4.14b. Bileşik II'nin C_2 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	72
Şekil 4.14c. Bileşik II'nin C_3 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.14d. Bileşik II'nin C_4 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	73
Şekil 4.14e. Bileşik II'nin C_5 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	73
Şekil 4.14f. Bileşik II'nin C_6 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	73
Şekil 4.14g. Bileşik II'nin C_7 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	74
Şekil 4.14h. Bileşik II'nin C_8 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	74
Şekil 4.14i. Bileşik II'nin C_9 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	74
Şekil 4.14j. Bileşik II'nin C_{10} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	75
Şekil 4.14k. Bileşik II'nin C_{11} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	75
Şekil 4.14l. Bileşik II'nin C_{12} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.14m. Bileşik II'nin C_{13} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	76
Şekil 4.14n. Bileşik II'nin C_{14} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	76
Şekil 4.14p. Bileşik II'nin C_{15} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	76
Şekil 4.14r. Bileşik II'nin C_{16} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu	77
Şekil 4.15. Bileşik I ve II'nin konformerlerinin minimum moleküler enerjileri E_{min} . ve N-H kimyasal kaymaları arasındaki korelasyon (değerler ölçüklendirilmiştir)	79
Şekil 4.16a. Bileşik I'in deneysel ve teorik N-H kimyasal kaymaları	81
Şekil 4.16b. Bileşik II'nin deneysel ve teorik N-H kimyasal	81
Şekil 4.17. Bileşik I'in (C_9 , C_5) ve bileşik II'nin (C_9 , C_{14}) QTAIM görseli; yeşil noktalar: BCP'ler, kırmızı noktalar: RCP'ler	83

Şekil 4.18. Bileşik I'in konformerlerinin LI, DI, % L-N4, $\nu(\text{N-H})$ ve $\delta(\text{N-H})$ değerleri arasındaki korelasyon (değerler ölçeklendirilmiştir) 85



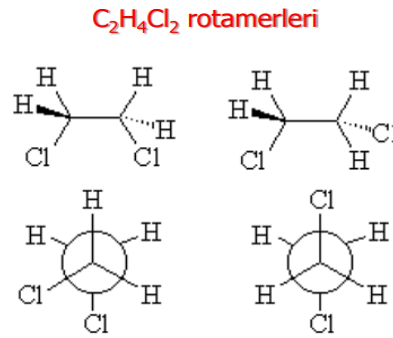
TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Moleküler bağ türü ve molekül başına bağlanma enerjisi	8
Tablo 4.1a. Bileşik I'in hesaplanan elektronik parametreleri	33
Tablo 4.1b. Bileşik II'nin hesaplanan elektronik parametreleri.....	34
Tablo 4.2. Bileşik I ve II'nin deneysel ve teorik UV verileri (nm).....	47
Tablo 4.3. Bileşik I'in deneysel ve teorik IR verileri (cm^{-1}), (frequency/intensity)	62
Tablo 4.4. Bileşik II'nin deneysel ve teorik IR verileri (cm^{-1}), (frequency/intensity (cm^{-1})).....	64
Tablo 4.5. Bileşik I'in $^1\text{H-NMR}$ (ppm), TMS: 31.8821	78
Tablo 4.6. Bileşik II'nin $^1\text{H-NMR}$ (ppm), TMS: 31.8821.....	78
Tablo 4.7. Bileşik I ve II'nin konformerlerinin elektronik parametreleri ve DI, LI, %L arasındaki ilişkinin Pearson korelasyon katsayıları.....	84

1. GİRİŞ

1.1. Stereokimya ve Konformasyon

Atomların birbirleriyle olan etkileşiminin bir sonucu olarak aralarında bazı özel bağlar oluşur. Atomların birbirlerine bağlanarak oluşturdukları çok atomlu yapılar olan moleküller bu şekilde meydana gelmektedir. Moleküller de aynı atomlara sahip olmasına rağmen farklı yapılara sahip olabilmektedir. Bu farklılığın nasıl olduğunu anlamak ve sonuçlarını araştırmak için yapılan çalışma stereokimya çalışmalarıdır. Stereokimya, üç boyutlu uzayda moleküllerin yapısını oluşturan atomların göreceli uzamsal düzenlemelerini, daha farklı bir ifadeyle, molekül formülleri aynı fakat atomlarının dizilimdeki yerleri farklı olan ve bunun kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkisini inceleyen kimya alanıdır. Sadece atomların yerinin değişmesi bile maddede pek çok kimyasal özelliğin değişmesini sağlamaktadır. Stereokimyanın bir bölümü olan ve tez çalışmamızın da tamamının ilgilendiği kısım konformasyon kavramını tanıyacak olursak; konformasyon, bir molekülde molekülün kovalent bağ yapısında değişiklik olmaksızın, sigma (tekli bağ) bağı çevresindeki atomların dönüşüyle gerçekleşen üç boyutlu oluşumdur. Rotamerler ifadesi de kullanılmaktadır.



Şekil 1.1. Konformasyon örneği.

Sigma bağı etrafında gerçekleşmiş dönme hareketi ile molekül çok sayıda konformasyona sahip olmaktadır. Bir konformasyondan diğerine dönüşte kovalent bağların parçalanmasına ya da yeni bağların oluşumuna gerek yoktur [1]. Yalnızca dönmeye bağlı bir geometrik fark söz konusudur. Konformer yapılar tekrar birbirlerine dönüşebilen yapılardır [2,3].

1.2. Atomik Yapı

Fizik ve mühendislik bilimlerinin kuantum mekaniksel temellere dayanan bilimler olması sebebiyle bu bölümde atom ve molekül yapılarının anlaşılması için atom ve molekül yapıları ve onların oluşum mekanizmaları incelenecektir.

Atom ve molekül yapılarının anlaşılması yayınladıkları ve soğurdukları ışımaların incelenmesiyle mümkündür. Bu inceleme spektroskopi olarak adlandırılan ışığın soğurma ve emisyon spektrumları ile yapılabilmektedir. Spektroskopik incelemeleri kuantum mekanik teorisinin de etrafında şekillendiği en basit, en kararlı atom olan hidrojen atomu baz alınarak gerçekleştirilmektedir. Hidrojen atomu için elde edilmiş bilgiler çok elektronlu atomlara uyarlanarak genelleştirmeler yapılmıştır.

Bu bölümde tek elektronu ve tek protonu olan hidrojen atomunun klasik ve kuantum mekaniksel yöntemlerle bir incelenmesi yapılacaktır. Negatif yüklü, kütlece hafif olan elektronun kendinden daha ağır, pozitif yüklü çekirdek etrafındaki hareketinden yola çıkarak, klasik yöntemi kullanarak iki cisim problemi ile atomik yapıyı ele alınacaktır.

1.2.1. Klasik Yaklaşım

İki cisim yaklaşımı hidrojen atomunun klasik yöntemler kullanılarak izahını içermektedir. Hidrojen atomunun çekirdeği ve elektronu arasındaki etkileşim ve bu iki parçacığın kütle merkezinin tek bir parçacıkmiş gibi davranışının tanımlanan koordinat sistemi çözümleriyle enerji tasviri esasıdır. Bu etkileşimi açıklamak için üç farklı koordinat sistemi tanımlanmaktadır.

LAB-koordinat sistemi, dışarıdan gözlem ve ölçümlerin yapılması için tanımlanmış bir uzaydır. Çekirdek için tanımlanan koordinat sistemi BAĞ-koordinat sistemidir. Son olarak elektronun ve çekirdeğin kütle merkezinin orijin olarak tanımlandığı koordinat sistemi, KM-koordinat sistemidir. Klasik yaklaşımdan hareketle enerji bu üç koordinat sistemi baz alınarak şu halde ifade edilmektedir,

$$E_{LAB(Toplam Enerji)} = E_{BAĞ} + E_{LAB(KM)} \quad (1.1)$$

Elektron çekirdek arasındaki uzaklık

$$r_{12} = r_e + r_p \quad (1.2)$$

olarak verilir. Burada r_e , elektronun kütle merkezine olan uzaklığı; r_p , protonun (atom çekirdeğinin) kütle merkezine olan uzaklığı; r_{12} , elektron ve proton arası uzaklıktır. Ayrıca

$$r_e = r_{12} \frac{m_p}{m_e + m_p} \quad (1.3)$$

$$r_p = r_{12} \frac{m_e}{m_e + m_p} \quad (1.4)$$

şeklinde verilir. Parçacıkların KM-sisteminde sahip oldukları hızları ise

$$V_e = r_e \cdot \omega \quad (1.5)$$

$$V_p = r_p \cdot \omega \quad (1.6)$$

olarak verilmektedir. Bu değerler klasik yöntemde olduğu gibi KM-koordinat sisteminin kinetik enerjisi için

$$K_{KM} = \frac{1}{2} m_e v_e^2 + \frac{1}{2} m_p v_p^2 \quad (1.7)$$

v-çizgisel hızlarının ω -açısal hızlar cinsinden gösterimi kullanılarak

$$K_{KM} = \frac{1}{2} r_e^2 \omega^2 + \frac{1}{2} r_p^2 \omega^2 \quad (1.8)$$

yazılabilir [4,5]. Bağlı koordinat sistemine göre kinetik enerjiyi yazabilmek için denklem (1.3) ve denklem (1.4) yerlerine yazılarak

$$K_{BAĞ} = \frac{1}{2} r_{12}^2 \omega^2 \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (1.9)$$

şeklinde bir ifade elde edilmektedir. Burada kütlelerle ilgili yeni oluşmuş bir ifade bulunmaktadır. Bu terim indirgenmiş kütle ya da düzeltme çarpanı olarak

adlandırılan, μ simgesi ile gösterilen kütle terimidir. Burada önemli bir husus olan $\mu < m_e$ 'nin bilinmesi gereklidir.

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (1.10)$$

Enerji ifadesinin son terimi olan $K_{LAB}(KM)$ kinetik enerji ifadesi proton ve nötronun tek bir cisimmiş gibi kabulleniminden yola çıkılarak oluşturulmuştur. Bu iki cismin kütle merkezi tek bir cisim olarak değerlendirilip kütle merkezinin, LAB-koordinat sistemine göre kinetik enerjisi

$$K_{LAB}(KM) = \frac{1}{2} (\Sigma m_i) v_{KM}^2 \quad (1.11)$$

olarak verilmektedir. Bu enerji teriminde de bir kütleler etkisi olduğu için kütle terimi toplam kütle olarak alınmıştır.

$$\Sigma m_i = m_e + m_p = M \quad (1.12)$$

Kütle merkezinin LAB-koordinat sistemi orijinine olan uzaklığı; R ve açısal hızı; ω olarak tanımlanmaktadır. Tüm bu ifadeler denklem (1.11) de yerine yazıldığında

$$K_{LAB}(KM) = \frac{1}{2} MR^2 \omega_{KM}^2 \quad (1.13)$$

şeklinde olacaktır. Tüm bilinenler denklem (1.1)'de yerine yazılırsa, klasik yaklaşıma göre toplam enerji ifadesi elde edilir:

$$K_{LAB}(TOPLAM) = \frac{1}{2} \mu r_{12}^2 \omega^2 + \frac{1}{2} MR^2 \omega_{KM}^2 \quad (1.14)$$

Klasik yaklaşımla iki cisim için enerji ifadesinin sonucu kütle merkezlerinin enerjisi ile bağlı sisteme göre enerjilerinin toplamı, o sistemin tamamının enerjisini oluşturmaktadır.

1.2.2. Kuantum Yaklaşımı

Bu bölümde yine incelemeler hidrojen atomu baz alınarak iki cisim yaklaşımıyla yapılacaktır. Kuantum mekanik hareketli cisimler için oluşturulan bir teoridir. Önceki kesimden farklı olarak hesaplamalara kuantum mekanik temellerinde kullanılan Schrödinger dalga denklemi dahil olacaktır. Yine bu teoride hareketin tasviri LAB. , BAĞ. , KM koordinat sistemine göre olmaktadır.

1.2.2.1. Schrödinger Dalga Denklemi

İki cisim yaklaşımında bahsi geçen parçacıklar ve parçacıkların kütle merkezine göre hareketleri sırasında eşlik eden dalganın ismi Schrödinger dalgasıdır. Schrödinger dalga fonksiyonunun LAB.-koordinat sistemine göre yazımı;

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_2^2\right)\Psi_{LAB} + U(r_{12})\Psi_{LAB} = E\Psi_{LAB} \quad (1.15)$$

şeklinde verilmektedir. Denklemden görülen $U(r_{12})$ -ifadesi proton ve elektron arasındaki etkileşimin bir sonucu olan Coulomb potansiyelidir. Coulomb potansiyeli ise;

$$U(r_{12}) = -\frac{ze^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (1.16)$$

olarak verilmektedir. Ψ -dalga fonksiyonu da LAB.-sistemindeki toplam dalga fonksiyonu olarak ifade edilirse;

$$\Psi_{LAB} = \Psi_{BAĞ}\Psi_{LAB}(KM) \quad (1.17)$$

olarak verilir. Ψ_{LAB} -fonksiyonu iki cismin hareketini temsil eden terimler çarpımından oluşan bir fonksiyon olduğu için her iki terim ayrı ayrı ifade edilmelidir.

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2(KM).\Psi_{LAB}(KM) = E_{LAB}(KM).\Psi_{LAB}(KM) \quad (1.18)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{12}^2\cdot\Psi_{BA\check{G}} + U(r_{12})\Psi_{BA\check{G}} = E_{BA\check{G}}\cdot\Psi_{BA\check{G}} \quad (1.19)$$

Daha öncede belirtildiği gibi M-iki cismin toplam kütlesi, μ -indirgenmiş kütedir. Enerji iki terim toplamından oluştuğu için her bir enerji değerine eşlik eden dalga fonksiyonu da iki tanedir. Dalga fonksiyonlarının enerjiyle etkileşimlerinin teker teker incelenmesiyle enerji-dalga fonksiyonu çözümü yapılabilmektedir. Denklem (1.18) de gerekli çözümler ve düzenlemeler sonucunda kütle merkezinin Lab.-koordinat sistemindeki hareketinin kuantum mekaniksel çözümü

$$E_{LAB}(KM) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (1.20)$$

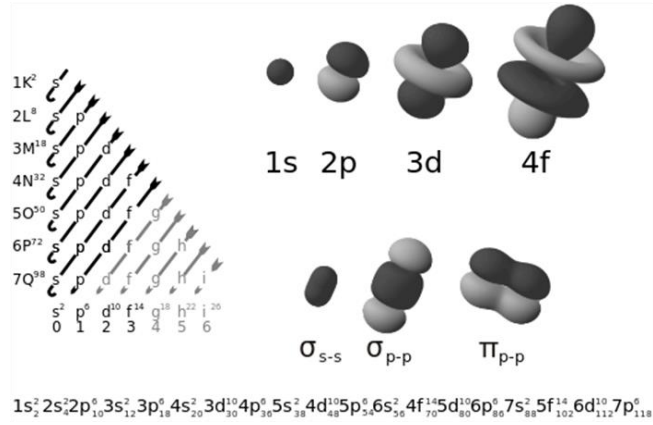
olarak bulunur. \hbar , Planck sabiti; k , yayılma sabitidir. Denklem (1.19) çözümüne bakacak olursak ∇_{12}^2 işlemcisi BA \check{G} -koordinat sistemine etki ettiği ve $E_{BA\check{G}} \gg E_{LAB}(KM)$ olduğundan elektronun bağıl hareketinin Schrödinger denklemi çözümünü vermektedir. ∇^2 küresel koordinatlardaki ifadesi yazılarak ve gerekli çözümler yapılarak

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + U\Psi = E\Psi \quad (1.21)$$

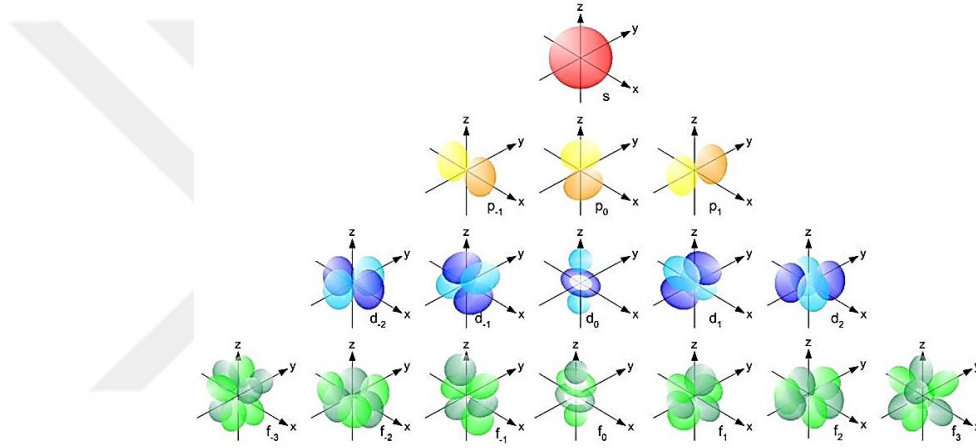
elektronun bağıl sistemdeki hareketinin Schrödinger çözümü de sağlanmaktadır. U-hidrojenin coulomb potansiyel enerjisidir ve

$$U(r) = -\frac{ze^2}{r} \quad (1.22)$$

olarak verilmektedir. Potansiyel enerjinin küresel koordinatlardaki çözümü değişkenlerine ayırma yöntemiyle çözülmektedir. θ ve φ açlarına bağılı kısmın çözümü de küresel harmonikler olarak adlandırılmıştır. Küresel harmoniklerin çözümüyle kuantum sayılarına karşılık gelen değerlerin kutupsal olarak gösterimleri aşağıdaki gibi olmaktadır. Bu gösterimlerin amacı atom içinde elektron bulutunun θ -açısına bağılı olarak nerede, ne durumda bulunacağını olasılığını göstermektir.



Şekil 1.2. Atom içinde elektron bulutunun gösterimi.



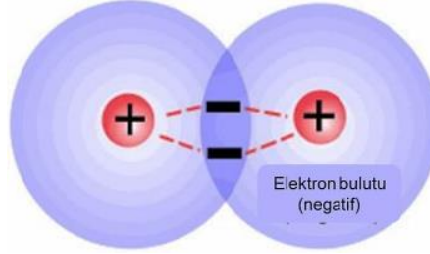
Şekil 1.3. Çok elektronlu atomlarda elektron yerleşmeleri.

1.3. Moleküler Yapı

Aynı tür ya da farklı tür en az iki atomun birbiriyle etkileşimi sonucu aralarında bir bağlanma gerçekleştirilmesi ile en az iki atomlu olan yeni yapılar oluşmaktadır. Bu yapılara molekül yapılar denmektedir. Moleküller iki, üç veya çok daha fazla atom sayısına sahip olabilirler. Her molekülün sahip olduğu kimyasal yapı kimyasal formüllerle ifade edilir. Bu formüller molekül içindeki atomları ve hangi oranda bulduklarını belirten göstergelerdir.

Atomların birbirleriyle olan etkileşimi elektron paylaşımı ile meydana gelmektedir. Elektron paylaşımına dayalı olan bu etkileşim kimyasal bağ olarak tanımlanmaktadır. Atomlar, bağ oluşturmak üzere bir araya geldiklerinde, çekirdeklerine en uzakta bulunan elektronlar etkileşir. Dolayısıyla bağlanma için bir atomun en dış yörünge

elektronları önemlidir; bu yörüngeye değerlik (valans) bandı ve bu yörüngeye değerlik (valans) elektronlar denir.



Şekil 1.4. Kimyasal bağ gösterimi.

Bağlar; atomları ya da atom gruplarını belli uzaklıkta dağılmasına olanak vermeden bir arada tutan kuvvettir. Sadece atomlar arasında bağ kuvveti yoktur, moleküller arasında da bağ kuvveti bulunmaktadır. Her bir atomun sahip olduğu enerjisi E_i [i (Atom sayısı) = 1,2, ...] ile verirse molekülün sahip olduğu enerjinin her bir atomun enerjisinin toplamına eşit olması beklenir fakat durum daha farklı olmaktadır.

$$E_m < \sum_i(E_i) \quad (1.23)$$

Bu farklılığın sebebi atomların molekül oluşturmaları sırasında enerjilerinin bir kısmını bağ yapmak için harcamalarından kaynaklanmaktadır. Bağ yapmakta kullanılan bu kayıp enerjiye *bağlanma enerjisi* denilmektedir.

Moleküller dört yolla birbirleriyle etkileşime girerler. Bu etkileşim türleri ve bağ enerjileri tablodaki gibi verilmiştir [6-16].

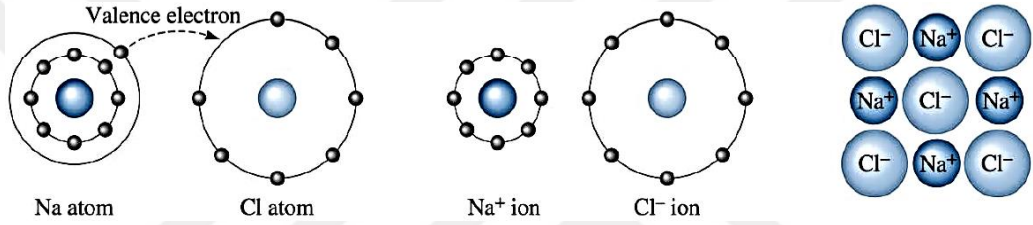
Tablo 1.1. Moleküler bağ türü ve molekül başına bağlanma enerjisi.

Moleküler Bağ Türü	Molekül başına Bağlanma Enerjisi
İyonik Bağ	5-10 eV
Kovalent Bağ	10 eV
Vander-Waals Bağı	0,1-0,5 eV
Metalik Bağ	1-5 eV

Bağ türlerini biraz daha detaylandırarak olursak;

1.3.1. İyonik Bağ

Farklı türden iki atomun pozitif ve negatif yüklerinin arasında oluşan çekim kuvvetine iyonik bağ denir. Atomlar elektron vererek ya da alarak valans yörüngesini tam dolu hale getirerek iyon haline gelmektedirler. Bu alışveriş sonucunda her iki atom da son yörüngelerini doldurmuşlardır. Elektronunu veren atom pozitif yüklenerek elektropozitif, alan atom ise negatif yüklenerek elektronegatif olarak adlandırılmaktadır.

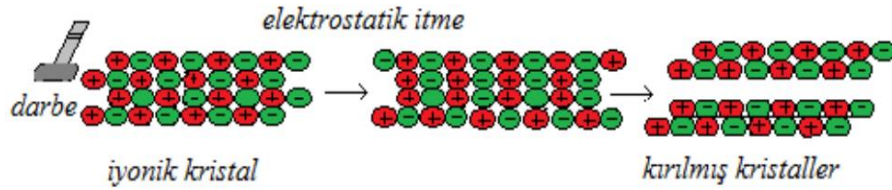


Şekil 1.5. İyonik bağlanma.

Birbirine benzemeyen iki atom arasında sodyum elektron vererek, klor elektron alarak valans bandı tam dolu hale gelmiştir. Atomlar iyon haline geçmiş bulunmaktadır.

İyonik bağ;

- Güçlü bir bağ türüdür.
- Sert, kırılğan, kristal katılardır. Çünkü bir darbe ile aynı yüklü iyonlar yana yana gelince itme meydana gelir ve kırılırlar.



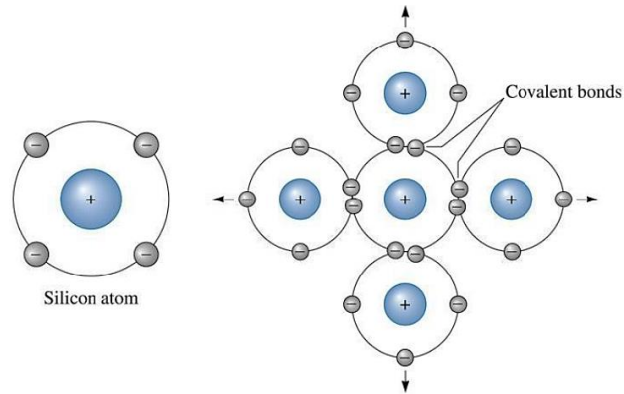
Şekil 1.6. İyonik Darbe sonucu aynı yüklü iyonların birbirini itmesiyle meydana gelen kırılma.

- Erime ve kaynama noktaları yüksektir.
- Elektrik iletkenliği tüm iyonların hareketiyle gerçekleşir.
- Katı halin elektrik ve ısı iletkenliği azdır, suda çözünmüş hali iyi iletkenidir.
- Süneklikleri düşüktür.

1.3.2. Kovalent Bağlar

Aynı veya farklı türden iki ametal atomunun elektronlarını ortaklaşarak kullanmasıyla oluşan kimyasal bağ türüdür. Kovalent bağlanmada değerlik elektronları ortaklaşa kullanılır. Kovalent bağ, değerlik elektronlarının ortaklaşa kullanılması sonucu bir moleküldeki atomları bir arada tutan bağdır. Bu bağlanma türüyle atom valans bandını tam dolu hale getirmektedir. Kovalent bağlar;

- Güçlü bağlardır.
- Düşük yoğunlukludurlar. Gaz, sıvı ve katı halde bulunurlar.
- Katı halde iken kırılğan, zayıf, yumuşak veya mumsudurlar.
- Elektrik ve ısıyı çok zayıf iletirler.
- Genellikle organik çözücülerde çözünenler.



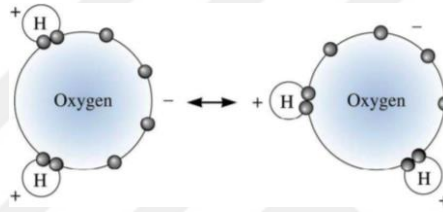
Şekil 1.7. Kovalent bağlanma.

1.3.3. Vander Waals Bağı

Elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi ile birbirlerine yaklaşan iki atom arasında, atomların birbirlerine göre en kararlı oldukları uzaklıkta Vander Waals bağı oluşur. Bu iki atom ya da molekül arasındaki zıt yüklü bölgeler elektrostatik çekim ile

birbirlerine bağlanırlar. Atomlar ya da moleküller arasında bu kutuplanma esasında anlık gerçekleşen bir olaydır fakat bu durumun da istisnaları vardır. Plastik, seramik, su molekülleri kalıcı olarak kutuplanmışlardır. Bu nedenle moleküllerin bir kısmı pozitif yüklüdür diğer kısmı ise negatif yüklüdürler. Aynı moleküller arasındaki bu zıt yüklenme moleküllerin bir arada kalabilmesini sağlayan Vander Waals etkisinin sonucudur [17]. Vander Waals bağı;

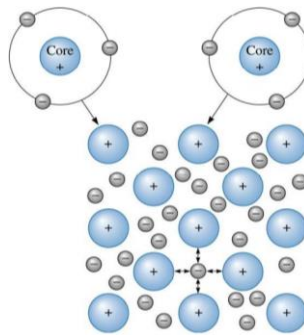
- Kimyasal bağ türüne sahip değildir. İkincil bağ türüdür.
- Elektron ortaklığı, elektron alışverişi söz konusu değildir.
- İyonik, kovalent bağlı yapılar gibi güçlü bağlara sahip değildirler. Zayıf bağlardır.



Şekil 1.8. Suyun sahip olduğu Vander Waals bağları.

1.3.4. Metalik Bağlar

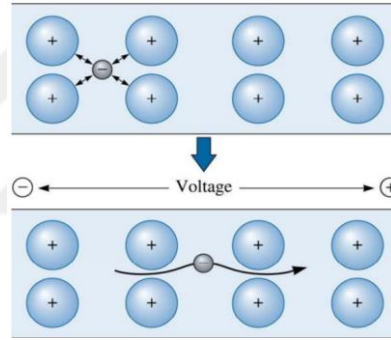
Metalik bağlanmada metallerin değerlik elektronlarının bir tanesi veya daha fazlası atomdan ayrılır ve pozitif yüklü bir katyon oluşur. Böylece oluşan pozitif katyonlar tamamen serbest elektron denizinde yüzüyor gibidir. Hangi elektronun hangi atoma ait olduğu belli değildir. Metalik bağ, pozitif metal iyonları ile çevresindeki serbest elektronlar arasındaki çekim kuvvetidir. Metaller, alaşımlar (metal-metal veya metal-ametal karışımları) metalik bağlanmaya sahiptirler.



Şekil 1.9. Metalik bağ gösterimi.

Metalik bağlar;

- Güçlü bağladır.
- Atomları bir arada tutan pozitif ve negatif kuvvetler bir yöne sabitlenmemişlerdir.
- Yoğunlukları yüksektir.
- Serttirler. Dövülebilir, tel, levha haline getirilebilirler.
- Parlak yüzeyleri vardır.
- Metal atomları metalik bağ yaparak yığılmalar sonucunda metali oluşturmaktadır.
- Erime ve kaynama noktaları oldukça yüksektir.
- Serbest elektronların hareketinden dolayı elektriği iyi iletirler.



Şekil 1.10. Metallerde elektron taşımını.

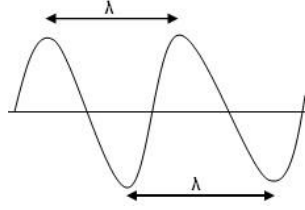
Levha ve tel haline getirilmesi için dövülmesi esnasında meydana gelen Şekil değişikliğinde sadece elektron denizinde yüzen metal katyonları yer değiştirir. Yer değiştirme herhangi bir kırılmaya sebep olmaksızın istenen Őeklin verilebilmesine imkan sağlar.

1.4. Elektromanyetik Dalgalar ve Elektromanyetik Spektrum

Bir titreşim hareketinin mekanik (katı, sıvı, gaz maddeler) bir ortam aracılığıyla bir noktadan başka bir noktaya taşınmasına dalga hareketi denir. Titreşim hareketi olan dalganın görevi esasında iletimdir. Dalgaları, ipin ucundan tutup periyodik olarak

yaptığımız hareket sonucu oluşan dalgaya benzetebiliriz. Bu hareketten yola çıkarak bir dalga hareketindeki mevcut kavram tanımlamaları yapacağız.

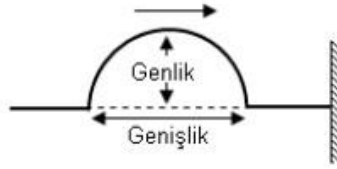
Dalga boyu: İki dalga tepesi arasında kalan mesafeyi gösterir. Lamda(λ) işaretiyle gösterilir ve birimi metredir.



Şekil 1.11. Dalga ve dalga boyu gösterimi.

Atma: Tek bir dalgaya atma denmektedir. Yukarı ya da aşağı yönlü olabilir.

Genlik: Dalganın denge seviyesine olan en büyük uzaklıktır. ‘a’ harfiyle gösterilir. Büyüklüğü dalganın taşıdığı enerjiye bağlıdır.



Şekil 1.12. Atma ve genlik gösterimi gösterimi.

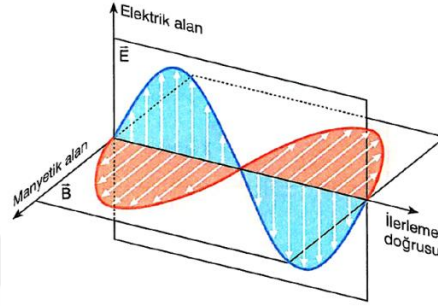
Dalga hızı: Bir dalganın dalga boyu(λ) ve frekansının(ν) çarpımı dalganın birim zamanda aldığı yolu bulmayı sağlamaktadır.

Frekans: Bir noktadan birim zamanda geçen tepe veya çukur sayısına denmektedir, ‘ ν ’ işaretiyle gösterilir. Birimi ‘1/zaman’, çoğunlukla ‘1/saniye’ olarak tanımlanmaktadır [18].

1.4.1. Elektromanyetik Dalgalar

Elektromanyetik ışınma elektrik ve manyetik alanların dalgalar halinde yayıldığı bir enerji türüdür. Elektromanyetik dalgalar daha önce anlatılan dalga gibi gözle

görülemeyizler. Sebebi yayılmak için ortama ihtiyaç duymayan bir dalga türü olmasındandır. Elektriksel alan yüklü bir parçacık etrafındaki bölge iken manyetik alanda mıknatıs etrafında bulunan bölgedir. Maxwell kuramına göre elektromanyetik ışımaya elektrik yüküyle yüklenmiş parçacığın hızının değişimleri sonucu ortaya çıkan bir enerji yayımıdır. Bir noktada oluşan manyetik alan değişimi bir elektrik alan değişimine sebep olduğu gibi; elektrik alan değişimi de bir manyetik alan değişimine neden olur. Bu alanların değişim vektörleri birbirine dik olacak şekildedir[19].

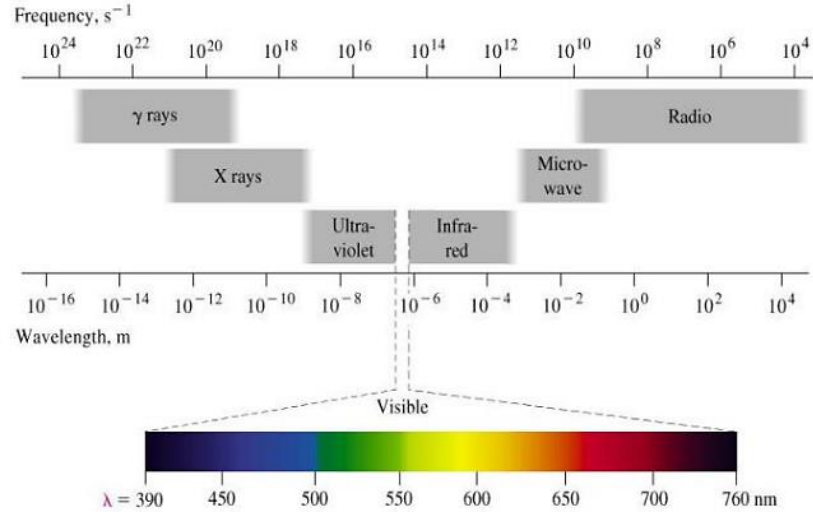


Şekil 1.13. Elektrik ve manyetik alanın yayılma doğrultusu.

Elektrik ve manyetik alandaki değişme periyodik ise uzayın her tarafına elektromanyetik dalgalar yayılır. Duran yüklü cismin etrafında sadece elektrik alan oluşur. Sabit hızla giden yüklü cismin etrafında ise hem elektrik hem de manyetik alan oluşur. Ancak elektromanyetik dalga oluşmaz. Elektrik ve manyetik alan arasında;

$$\frac{E}{B} = \frac{\omega}{k} = \frac{2\pi\nu}{2\pi/\lambda} = \nu\lambda = c \text{ (ışık hızı)} \quad (1.24)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı elektrik ve manyetik alanın birbirine dik kesişiminden gelmektedir. Bunun anlamı birbiriyle dik kesişen elektrik ve manyetik alanların oranı c-ışık hızına eşit olmaktadır ve bu değer havasız ortamda sabit $2,997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ büyüklüğündedir. Işık hızı maddesel ortamda azda olsa farklı değerler alır. Aşağıdaki spektrumda elektromanyetik dalgaların frekansları, dalga boyu aralıkları gösterilmektedir. Elektromanyetik dalgalarda frekans ve dalga boyu birbiriyle ters bir bağlantı halindedir. Frekansın yüksek olduğu aralıklarda dalga boyu düşüktür, frekansın düşük olduğu aralıklarda dalga boyu büyüktür.



Şekil 1.14. Elektromanyetik spektrum.

Işık vakum (havasız ortam) dışındaki ortamda c -ışık hızından daha düşük bir hıza sahiptir. Dolayısıyla ışık bir ortamdan başka bir ortama geçerken kırılabilir. Beyaz ışık saydam prizmadan geçerken bu kırılmayı bileşenlerine ayrılarak net şekilde göstermektedir. Beyaz ışığın her farklı renkteki bileşeni farklı dalga boyuna sahiptir. Bu bölge spektrumda görünür bölge olarak adlandırılmıştır.

Spektroskopi, madde ile ışın arasındaki etkileşimleri ve bu etkileşim sonucu maddenin atomik veya moleküler özelliklerindeki değişimleri inceleyen bilim dalıdır. Spektroskopik yöntemlerde maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenebilir ve nitel ya da nicel analizler yapılabilir [20-22].

1.4.2. UV (Ultraviyole) Bölge ve UV Spektroskopisi

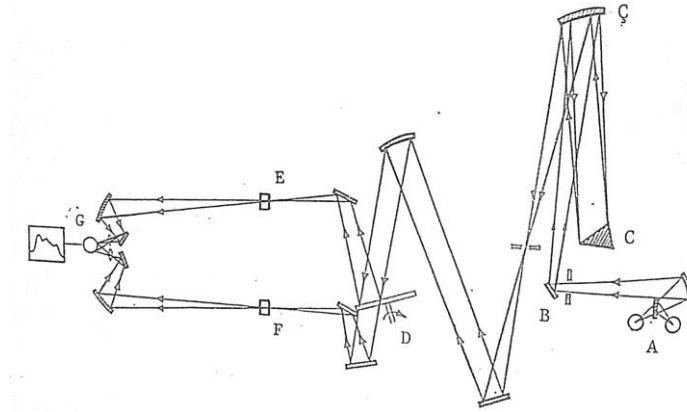
UV bölge elektromanyetik spektrumun 160-780 nm dalga boyları arasındaki bölgeyi kapsamaktadır. UV-Vis spektroskopisi, UV bölge dalga boyu aralığında bulunan şiddeti I_0 ve monokromatik bir ışığın, b genişliğindeki bir numunede bir çözelti içerisinde seyreltilmiş bir molekülün gönderilen ışığı soğurması ve numuneyi terk eden I şiddetindeki ışığın yeni fiziksel özelliklerinin ölçülmesi prensibine dayalıdır. Bu ölçüm numune çözeltisinin geçirgenliği (T) veya soğurulmaya (A) dayalı bir ölçümdür. Soğurulma şiddetler arasındaki bağıntı Beer-Lambert eşitliğiyle $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc$ şekilde tanımlanmıştır. A : Soğurma, ϵ : Molar soğurma katsayısı

(L/mol. cm), c : Molar derişim, b :Hücrenin kalınlığı olarak tanımlanmıştır. Hücreyi terk eden ve giren ışık şiddetleri arasındaki geçirgenlik ise $T = \frac{I}{I_0} = 10^{abc}$ bağıntısıyla verilmiştir.

Bu spektroskopide maddenin soğurduğu enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkardığından dolayı morötesi ve görünür bölge spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir. Bir elektronu uyaracak enerjiye sahip UV–Vis ışını molekül tarafından soğurulduğunda UV–Vis cihazı yardımıyla bir spektrum haline dönüştürülür. Bu elektronik uyarılma esnasında titreşim ve dönme enerji seviyelerine de bir uyarma söz konusu olduğundan dolayı dalga boyuna karşı soğurma şiddeti olarak çizilen spektrumlar çizgi şeklinde olmayıp soğurma çizgisi genişleyerek soğurma bandına dönüşür [23]. Moleküllerde bulunan elektronlar buldukları orbitallere göre farklı çekim kuvvetleri etkisi altında kalır. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronlar üç tip geçiş yapar.

Bu spektrometrede hem UV hem de görünür bölgede çalıştığından dolayı iki farklı ışık kaynağı kullanılır. Öncelikle ışıma kaynağından çıkan ışıma bir yarık ve yansıtıcı aynalar yardımıyla monokromatör prizma üzerine düşürülür. Prizmadan çıkan ışıma demeti uygun yerleştirilmiş ve yavaşça dönen bir döner aynaya çarparak yansır, ışımanın dalga boyu aynayı yavaşça döndürerek değiştirir. Işıma demet değiştirici bir ayna yardımıyla iki demete ayrılır ve biri örnek çözeltisi hücresinden, diğeri çözücü hücresinden geçirilir ve sırasıyla örneğe gelen ışıma demeti ve referans ışıma demeti olarak adlandırılır. Bu tür çift ışıma demetli bir spektrometrede her iki ışıma demeti detektör üzerine yansıtılır.

Işık örneğin belli bir frekansta soğurma yapması sonucu örnekten gelen ve referans ışıma demetlerinin şiddetleri arasındaki fark detektörde alternatif akım sinyaline çevrilerek kaydedicide soğurma bandı olarak kaydedilir [24].



Şekil 1.15. UV-Vis spektrometresinin şematik gösterimi.

1.4.3. Elektronik Geçişler

UV bölgesinde π , σ ve n orbitalleri arasında ortaya çıkan yüksek enerjili geçişlerdir. Organik moleküllerde σ ve π bağı geçişleri oluşturan atomik orbitaller σ^* ve π^* karşı bağı orbitallerini de oluşturur.

Bağı yapmayan orbitaldeki elektronlar n elektronu olarak adlandırılır ve bağı yapmadıklarından dolayı karşı bağı orbitaline sahip değildir. Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır;

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişler: UV-Vis bölge spektrumunda gözlenmez ve diğer elektronik geçişlere göre gereken enerji oldukça yüksektir.

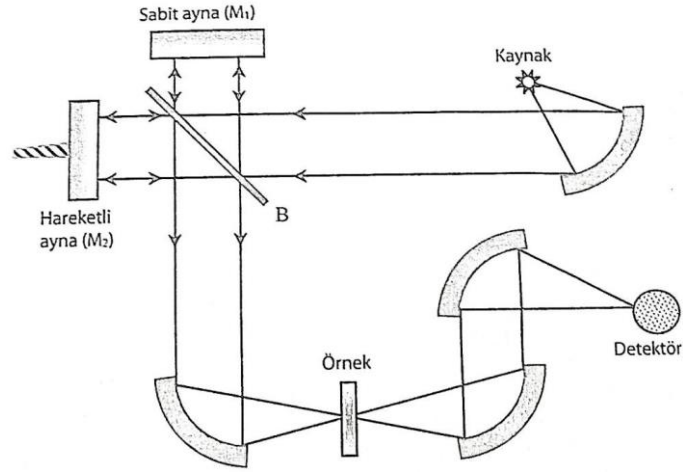
$n \rightarrow \sigma^*$ geçişler: Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde gözlenir. Genelde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve soğurma piklerinin çoğu 150–250 nm aralığındaki bölgede yer alır.

$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişler: 200–700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis bölge spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişler π^* orbitallerini içerdiğinden dolayı doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir.

1.4.4. IR (İnfrared, Kızılötesi) Bölge ve IR Spektroskopi

IR spektroskopisi organik ve inorganik yapıların analizinde kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerindedir. Bu bölgede soğurma; dönme ve titreşim hareketine sebep olacak kadar etkilidir. IR ışınlarının enerjisi elektronları uyarıp bir üst seviyeye çıkaracak kadar etkili değildir. UV bölgenin yakınında, daha uzun dalga boyu aralığındadır. İnfrared bölge dalga boyuna göre kendi içinde üç bölgeye ayrılmıştır. 800-2500 nm dalga boyu aralığı yakın infrared bölge, 2500-25000 nm dalga boyu aralığı orta infrared bölge, 25000 nm'den daha büyük dalga aralığına da uzak infrared bölge denilmiştir. IR (infrared) ışınlarına maruz kalan molekül veya atomların bağlarının eğilmesi, bükülmesi, gerilmesi, titreşimi veya dönme hareketleri sonucu bir absorpsiyon vermesi ile IR spektrum elde edilmiştir. IR spektroskopide genellikle okuma dalga boyu ve dalga sayılarına göre ortaya çıkan absorpsiyon piklerinin kağıda çizilmesiyle gösterilir. Orta IR bölge ışınları ile çalışan cihaz, en çok kullanılan IR spektroskopisidir ve organik bileşiklerin tanımlanması ve yapısal özellikleri hakkında bilgi elde etmek için kullanılır. IR spektrometreleri temel olarak 2 grupta toplanır. Fourier Transform spektrometreler IR bölgenin tamamında analiz yapabilen, IR spektrometrenin gelişmiş bir şeklidir. IR kaynağından gelen ışın tıpkı güneş ışınlarının kırınımına uğrayarak gökkuşağını oluşturması gibi difraksiyon prizmaları ile farklı frekansta IR ışınlarına dönüştürülmektedir. Çok daha hızlı analiz imkanı sunmaktadır. Bu cihazların optik dizaynı dolayısıyla sinyal gürültü düzeyi çok düşük ve hassasiyetide çok yüksektir. İnterferometreleri içinde sadece bir tane hareketli parçası (hareketli ayna) bulunduğu için mekanik olarak basittir ve arıza yapma olasılığı düşüktür.

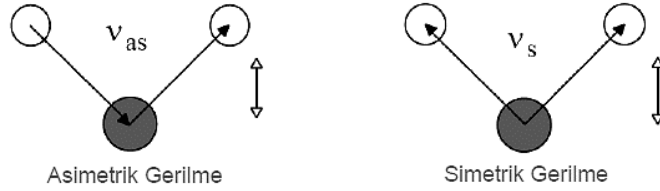
IR spektroskopisi IR bölgenin belirli bölgelerinde analiz yapabilen spektrometrelerdir. IR spektrometresi çift ışın yollu olarak dizayn edilmiştir. İnfrared bölgede moleküller içerdikleri atomların cinsi ve bağ yapılarına göre farklı farklı titreşimler yapmaktadır. Molekül iki şekilde titreşim hareketi sergilemektedir [24,25].



Şekil 1.16. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi.

1.4.5. Gerilme (Stretching) Titreşimi

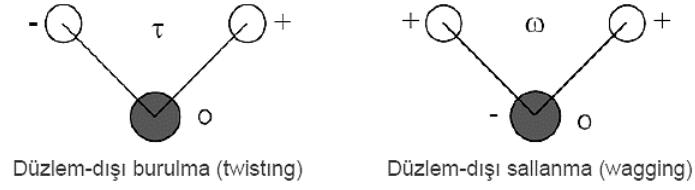
Atomların düzlem değiştirmeksizin arasındaki mesafenin sürekli değişimiyle meydana gelen titreşim türüdür. Simetrik ve antisimetrik olmak üzere iki farklı gerilme titreşim türü vardır.



Şekil 1.17. Molekülde düzlemsel gerilme hareketi.

1.4.6. Eğilme (Burulma, Burkulma, Bending) Titreşimi

Eğilme türü titreşimlerde atomlar arası bağ açıları sürekli bir değişim vardır. Düzlemsel ve düzlemsel olmayan şekilde titreşim hareketleri mevcuttur. Makaslama, sallanma (düzlem dışında), sallanma (düzlem içinde) ve burulma (düzlem dışında) olmak üzere dört şekilde gerçekleşen titreşimlerdir.



Şekil 1.18. Eğilme türü titreşimler.

1.4.7. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR spektroskopisi de daha önce bahsi geçen UV-Vis ve IR spektroskopileri gibi iki enerji seviyesi arasındaki farkı ölçme ilkesine dayalı bir analiz yöntemidir. Genel olarak H, C elementlerinin yapısal analizinde tercih edilen bir analiz yöntemidir. Diğer ölçümlerden farklı olarak NMR spektrumunda elektronlar değil atom çekirdeği odak noktasıdır. Elektronlar gibi pek çok atom çekirdeği de spin hareketi yapmaktadırlar. Spin hareketi yapan yüklü bir parçacık, dairesel bir elektrik alanı oluşturur ve bu akım bir manyetik alan yaratır. Spin hareketi yapan yüklü bir tanecik, bir mıknatıs gibi davranmaktadır ve dolayısıyla dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkilenir. Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde Larmor dönmesi hareketini yapar. Kuvvetli bir manyetik alan bazı çekirdeklerin enerjilerini, her çekirdeğin sahip olduğu manyetik özelliklerine göre, iki veya daha fazla enerji seviyesine ayırır. Böylece, oluşan manyetik enerji seviyeleri arasında uygun frekanslardaki elektromanyetik ışının absorpsiyonu ile geçişler meydana gelir. Bu durum aynı ultraviyole veya görünür ışının absorpsiyonuyla meydana gelen elektronik geçişlere benzemektedir. Enerji seviyeleri arasındaki dalga boyu farkının elektromanyetik spektrumdaki radyo dalgaları bölgesinde olduğu analiz sonuçlarıyla anlaşılmıştır. 1924 yılında Pauli, bazı atom çekirdeklerinin spin ve manyetik moment özelliklerine sahip olduklarını ve bu nedenle de bir manyetik alan etkisinde iken enerji seviyelerine ayrılacaklarını açıklamıştır.

NMR spektroskopisi klasik ve kuantum mekaniksel yaklaşımı bünyesinde barındıran bir spektroskopisi yöntemidir. Kuantum yaklaşımı molekülün enerji halleri ile absorpsiyon frekansları arasındaki ilişkiyi, klasik yaklaşım absorpsiyon işleminin fiziksel mekanizmasını açıklayarak ölçümün yapılaş şeklini açıklamaktadır. NMR

analizlerinde malzeme çözelti içerisinde bulunarak manyetik bir alan içinde ölçümlenmektedir. Spin yarımaları ve piklerin altında kalan alanlara bakılarak malzemenin karakteristik özelliklerinin anlaşılmasını kolaylaştırır. İlk kullanılan NMR cihazlarında, spektrumda alan tarama yöntemi kullanılmıştır. Manyetik alanda doğrusal bir değişimin uygulandığı bu yöntemde kullanılan elektronik cihaz, doğrusal taramalı bir osilatöre göre, hem çok basit hem de daha ucuzdur. Doğrusal taramalı osilatör yöntemi ise çok iyi spin-ayırma spektrumu verir. Bu etkenler dikkate alınarak günümüz NMR cihazlarında frekans taraması sistemi tercih edilir; bazı NMR cihazlarında ise her iki tarama şekli de bulunur [26].

1.5. Temel Setler

Temel set, atom yörüngelerinin sayısal olarak ifade edilmesiyle oluşturulmuştur. Molekül yapısıyla ilgili hesaplamalarının doğruluğu, kuantum mekaniksel yöntemler kadar doğru setin seçimine de bağlıdır. İyi belirlenmiş bir temel set moleküle ait yörüngeleri iyi tanımlamakta ve matematiksel işlemlerde kolaylık sağlamaktadır.

Atom ve küçük yapıdaki moleküler sistem için en yaygın kullanılan temel setler Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitallerdir (GTO). Slater tipi orbitaller Hartree-Fock hesaplamalarında bilinen en iyi tür analitik orbitallerdir. Özellikle atom ve küçük moleküllerde çok iyi sonuç vermektedir fakat üç veya daha fazla atomlu moleküller için HF SCF hesaplamaları karmaşıklaşır zorlaşmaktadır. Bu problemi ortadan kaldırmak için Gaussian tipi orbitaller oluşturulmuştur. Gaussian tipi orbitallerin işleme konulması hesaplamaların bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesine olanak sağlamıştır. Farklı merkezli iki Gaussian'ın çarpımı olan GTO'lar iki merkez arasında bir noktada merkezlenmiş tek bir Gaussian ile ifade edilir [27].

GTO'lar integral hesaplamalarında başarılı olsa da atomik çekirdeklere orbitalleri iyi ifade edemezler. Bu sebeple doğru sonuçlar elde edebilmek için daha geniş bir temel set kullanılmalıdır. Atomik orbitaller için uygun olan ve yaygın kullanılan temel setler bulunur.

1.5.1. Minimal Temel Setler

GTO'ların lineer kombinasyonu kullanılarak elde edilen basit fonksiyonlara denir ve STO-nG ile gösterilir. Burada n kullanılan GTO sayısını ifade eder. En yaygın kullanılan minimal temel setleri STO-3G ve STO-6G'dir [28].

1.5.2. Split Valans (Bölünmüş) Temel Setler

En küçük temel setin yetersizliği, İkili-zeta (DZ) ve Üçlü-zeta (TZ) temel setlerin hesaplama gereksinimi arasında bir uzlaşmadır. Bir molekül oluşurken atomların her değerlik orbitaline iki temel fonksiyon karşılık gelirken her iç kabuk orbitaline bir temel fonksiyon karşılık gelir. En yaygın kullanılan Split valans temel setleri: 3-21G: İç kabuk fonksiyonları 3 GTO'dan oluşurken, değerlik fonksiyonları 2GTO'dan oluşan bir temel seti ile 1 GTO'dan oluşan temel setine bölünmüştür [29-32].

1.5.3. Kutuplanmış Temel Setler

Atom orbitallerinin kutuplanmış karakterini belirlemek için bölünmüş orbitallerin açıl momentum kuantum sayısı yüksek Gaussian fonksiyonları eklenerek oluşturulur. Bu fonksiyonlar karbon atomları için *d*, hidrojen atomları için *p* ve geçiş metalleri için *f* sembolleri ile temsil edilir. Bu temel seti aynı zamanda sonunda * (6-31G* gibi) varsa bütün ağır atomlara, ** (6-31G** gibi) varsa diğer yıldız fonksiyonun hidrojen atomlarına da eklenmiş olduğunu gösterir [28].

1.5.4. Difüze Temel Setler

Difüze temel setine sahip sistemlerde elektronları çekirdekten çok uzak olan sistemler, çiftlenmemiş elektronlara sahip moleküller ve eksi yüke sahip diğer sistemlerde önemlidir. Bu temel set uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunu molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu matematiksel olarak modellemek için eklenir. Difüze fonksiyonların varlığı "+" işareti ile belirlenir. Eğer sonuna + eklenmiş ise (6-31+G gibi) bütün ağır atomlara, ++ varsa (6-31++G gibi) fonksiyon hem ağır atomlar hem de hidrojen atomuna da eklenmiş olduğunu gösterir [28].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR VE KURAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Tiadiazol Türevleri

Nitrojen ve sülfür atomları içeren heterosiklik sistemler, bir araştırma konusu olarak son zamanlarda oldukça cazip hale gelmiştir [33, 34]. 1,3,4-tiadiazol parçası (moiety) içeren moleküller, iki heterosiklik aromatik yapı içerdiğinden dolayı, birçok uygulamada kullanılmaktadır. Tiadiazol türevlerinin çok farklı çeşitleri vardır ve literatürde antimikrobiyal [35], antifungal [36], antibakteriyel [37], antileishmanyal (antileishmanial) [38], analjezik [39], antidepresan [40] vb. özellikleri üzerinde birçok çalışma mevcuttur ve araştırmalar devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında iki yeni tiadiazol türevi sentezlenmiş ve bu yapıların konformerlerinin elektronik ve spektral özellikleri incelenmiştir.

2.2. Önceki Çalışmalar

Literatürde birçok farklı molekülün teorik olarak konformal analizlerinin yapıldığı çok sayıda araştırma mevcuttur. Örneğin Belaidi ve arkadaşları [41], bütül metakrilatın 5 konformer yapısının IR analizlerini yapmıştır ve çalışma genel olarak bant şiddetlerinin detaylıca belirlenmesi, potansiyel enerji dağılım yüzdeleri ve deneysel sonuçların teorik verilerle uyumluluğu üzerinedir. Nardini ve arkadaşları [42] sitronellal'in konformasyonel dağılımları ile teorik NMR verileri arasındaki ilişkiyi araştırmıştır. Okada ve Ando [43] uzak IR bölgesinde absorpsiyon bantlarının titreşim frekansları ile aromatikimid ve poliimidlerin lokal konformasyonları arasındaki ilişkiyi açıklığa kavuşturmuştur. Başka bir çalışmada ise Bardak ve arkadaşları [44], izohtalik asitin, insan sağlığı, toksikoloji ve biyo-bozunabilirlik üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla onun konformasyonel interaktif, manyetik ve elektronik özelliklerini incelemiştir. Ortega ve arkadaşları [45] ise bir sistemin konformasyonel kararlılığının stereoelektronik etkiler ile nasıl kontrol edildiğini açıklamaya yönelik kapsamlı yapısal analizler gerçekleştirmişlerdir. Bunlar haricinde Richards ve arkadaşları [46] metil galaktofuranozidler için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve NMR destekli konformasyonel analizlerini gerçekleştirmişler ve Galf-

Karplus benzeri denklemler geliştirmişlerdir. Literatürde bu ve benzeri çok sayıda çalışma mevcuttur ve devam etmektedir.

Literatür incelendiğinde birçok deneysel çalışmanın, konformasyonel ve yapısal analizlerle desteklendiğini ve konformasyonlar arasındaki yapısal farklılıkların bu analizler ile ortaya konduğunu görmekteyiz. Her ne kadar bu şekilde çok sayıda çalışma olsa da genel olarak konformasyonel analizler çoğunlukla deneysel ve teorik verileri karşılaştırmak ve deney sonuçlarının doğasını anlamak için kullanılmıştır [47-55]. Bu çalışmada “Bir bileşimin konformerlerinin elektronik ve spektral özellikleri arasındaki ilişki nedir? ve ilişkinin ayırt edici bir özelliği var mıdır?” sorusu ele alınmıştır. Bu amaç doğrultusunda 5-[3-fenilpropil]-N-[2'-metoksikarbonilfenil]-1,3,4-tiadiazol-2-amin (**Bileşik I**) ve 5-(1-metil-2-feniletetil)-N-[2'-metoksikarbonilfenil]-1,3,4-tiadiazol-2-amin (**Bileşik II**) sentezlendi ve bu bileşiklerin konformal yapıları teorik olarak incelendi. Ayrıca moleküler konformasyonların minimum moleküler enerjileri, sınır moleküler orbital (FMO) enerjileri, kimyasal sertlik ve elektronegatiflik gibi bazı elektronik parametreleri ve UV, IR ve NMR spektrumları ile konformasyonel yapı arasındaki ilişki detaylıca araştırıldı. Bununla birlikte deneysel verileri daha doğru yorumlamak için en uygun konformerlerin seçiminin nasıl yapılacağı üzerine birtakım tartışmalar yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda molekül içi etkileşimler ve minimum enerji arasındaki ilişki analiz edilmiş ve de molekül içi etkileşimlerin UV, IR ve ¹H NMR spektrumları üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, sentezlenmiş olan bileşiklerin konformerlerinin karakteristik ve spektroskopik özellikleri Kohn-Sham DFT [56,57] yöntemiyle teorik olarak araştırılmıştır. Konformerlerin moleküler yapıları ve FT-IR, UV ve ¹H-NMR spektrumları, 6-311++g(2d,2p) baz seti ile B3LYP yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Bunlara ek olarak, aynı hesaplama yöntemi ile, konformerlerin en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, elektrostatik potansiyel (ESP) haritaları ve elektronik parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca moleküllerdeki atomların kuantum teorisi (QTAIM) analizi ile moleküller arası etkileşimler ve elektron yük dağılımları, moleküler enerji ve spektral veriler arasındaki korelasyon detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen verilerin analizi

yapılmış ve konformerlerin elektronik ve spektral özellikleri arasındaki ilişki belirlenmiştir.

2.3. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemede kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve Hartree Fock metotlarına göre alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji tamamen elektron olasılık yoğunluğu (ρ) ile belirlenir ve bu yoğunluğa bağlı enerji $E(\rho)$ ile tanımlanır. Teori ilk kez 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından yapılarak sistemin taban durum özellikleri tanımlanmıştır [58]. Bu teorinin pratik uygulamasını Hartree-Fock'a benzer bir yapıda metodu formüle eden Kohn ve Sham tarafından geliştirildi. Bu formülasyonda matematiksel olarak HF orbitallerine benzer şekilde elektron yoğunluğu taban fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak ifade edildi. Olasılık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i|^2 \quad (2.1)$$

formülü ile verilir. Kohn ve Sham tarafından gösterildiği gibi n elektronlu bir sistemin E taban durum elektronik enerjisi,

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{A=1}^N \int \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim elektron çekirdek arası çekici enerji, üçüncü enerji Coulomb etkileşimi, dördüncü terim ise değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Moleküler sisteme ait tüm elektronların etkileşimlerini dikkate alan DFT'nin diğer hesaplama yöntemleri üzerinde bir üstünlük kurmasını sağlayan nedenlerden biri değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimi hesaba katmasıdır [59]. Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi,

$$E_{XC} = \int dr \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] \quad (2.3)$$

ile verilir. Burada $\varepsilon_{XC} [\rho(r)]$ sabit yoğunluklu bir elektron gazı için her bir elektron için değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir. Elektron orbitalleri için Kohn-Sham eşitlikleri aşağıdaki gibidir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right\} \Psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.4)$$

Burada, ε_i Kohn-Sham orbital enerjisi, V_{XC} değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir ve

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.5)$$

ile verilir. Eğer E_{XC} bilinirse V_{XC} kolayca hesaplanabilir. Kohn ve Sham eşitlikleri bir öz uyumlu alan şeklinde çözülür. Başlangıçta yük yoğunluğu ρ tahmin edilir. Daha sonra E_{XC} 'nin yoğunluğa bağlılığı için bazı yaklaşımlar kullanılarak bir sonraki durumda r 'nin bir fonksiyonu olarak V_{XC} hesaplanır. Süreç yoğunluk, değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi bir tolerans içinde yakınsayınca kadar tekrarlanır, daha sonra elektronik enerji hesaplanır [60].

2.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli

DFT değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimlerin enerjisi için iyi sonuçlar, kinetik enerjide yetersiz kalan bir teorik yöntemken HF metodu bu yöntemin tam tersi olarak elektronların kinetik enerjisi için etkili olup, değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimlerde yetersizdir. Bir sistemin tüm enerji hesaplamaları için ayrı ayrı yöntemlerin kullanım zorluğundan kurtulmak için her iki teorinin de enerjisi hesaplayan yaklaşımlarının bir bütünleştirilmesi olan karma modeller geliştirilmiştir. B3LYP de DFT ve HF enerji yaklaşımlarının bir ürünüdür. Bu karma modeller toplam enerji, iyonlaşma enerjisi, bağ uzunlukları için DFT, HF yaklaşımlarından daha doğru sonuçlar verir ve uygulamada da daha pratiktirler.

Enerji hesaplamalarında karma modeller için bazı tanımlanmış fonksiyoneller vardır. Bu fonksiyoneller; kinetik enerji için H28, TF27; değiş-tokuş enerjisi için F30, D30,

B88; korelasyon enerjisi için LYP, VWN şeklinde tanımlanmış en sık kullanılan fonksiyonellerdir.

Becke yapmış olduğu çalışmada değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.6)$$

karma modeli yukarıdaki şekilde oluşturmuştur (c-sabit). Becke'nin oluşturduğu karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli (B3LYP)'dir. B3LYPmodelinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LYA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.7)$$

Şeklinde tanımlanmıştır. c_0 , c_1 , c_2 katsayıları deneylerden elde edilen sabitlerdir. Formül genelleştirilirse enerji

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3lyp}^{XC} \quad (2.8)$$

olarak elde edilir [61].

3. MATERYAL VE METOD

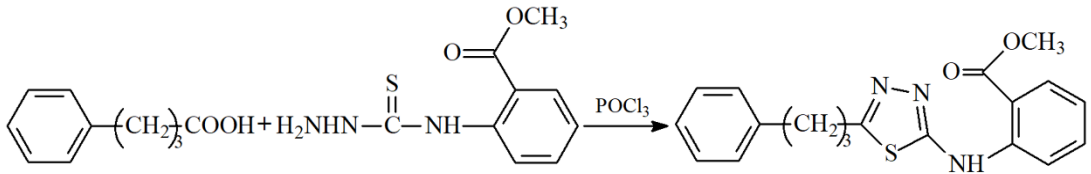
Çalışmanın bu kısmında öncelikle deneysel süreç detaylandırılacak ve ardından teorik hesaplama yöntemi ve basamakları hakkında ayrıntılı bir bilgi verilecektir.

3.1. Deneysel Süreç

3.1.1. Bileşik I'in Sentezi

Bileşik I'in sentezi, Şekil 3.1. 'de gösterilmektedir. Deneysel süreçte, 4-fenilbutirik asit (3.53 g, 10 mmol) ve N- (2-metoksikarbonilfenil) tiyosemikarbazid (2.25 g, 10 mmol) karıştırıldı. Elde edilen karışım bir buzdolabına yerleştirildi ve 2 saat boyunca 4 °C'de bekletildi. Ardından, karıştırma sırasında soğuk karışıma damla damla POCl₃ (0.96 mL, 30 mmol) ilave edildi. Geri akış (Reflux), 2 saat boyunca 90 ° C'de sürdürüldü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra (ham madde ile karşılaştırılarak ince film kromatografi (TLC) ile takip edildi), karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve karışım buzlu suya ilave edildi. Karışım daha sonra bir amonyak çözeltisi (%10) kullanılarak nötralize edildi (pH~8). Çöken ürün süzüldü, damıtılmış su kullanılarak yıkandı ve tetrahidrofurandan (THF) yeniden kristalleştirildi.

Deneysel sürecin sonucunda Verim %86 ve erime noktası 107 °C olarak ölçüldü. Elementel analiz (C₁₉H₁₉N₃O₂S) sonucunda teorik olarak teorik (%): C, 64.57; H, 5.42; N, 11.89 hesaplanırken deneysel olarak (%): C, 64.63; H, 5.47; N, 12.17 olarak elde edilmiştir.

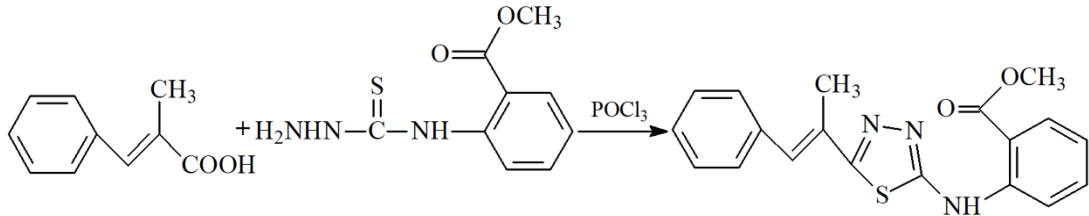


Şekil 3.1. Bileşik I'in sentez şeması.

3.1.2. Bileşik II'nin Sentezi

Bileşik II'nin sentez mekanizması Şekil 3.2'de verilmiştir. Ham materyal olarak 4-fenilbutirik asit (3.51 g, 10 mmol) ve N-(2-metoksikarbonilfenil) tiyosemikarbazid (1.67 g, 10.0 mmol) kullanılmıştır. Bileşik I'in sentezindeki aynı prosedürler izlenmiştir.

Deneysel sürecin sonucunda Verim %71, erime noktası 197 °C olarak ölçümlenmiştir. Yapılan elementel analiz sonuçları (C₁₉H₁₇N₃O₂S) teorik olarak (%): C, 64.94; H, 4.88; N, 11.96 bu şekilde hesaplanırken, deneysel olarak (%): C, 64.94; H, 3.85; N, 11.76 ölçümleri alınmıştır.



Şekil 3.2. Bileşik II'nin sentez şeması.

3.2. Teorik Hesaplama Süreci

Sentezlenen bileşiklerin konformasyonel esnekliği oldukça fazladır ve bu durum bileşiklerin her birinin çok sayıda konformasyona sahip olması sonucunu doğurur. Bu tez çalışması kapsamında her bir bileşik için olası 16 başlangıç konformasyonu seçilmiştir. Seçilen bu konformasyonlar Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalarda Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonel teorisi (KS-DFT) kullanılmıştır. Bileşiklerin geometrik optimizasyon hesaplamalarında herhangi bir geometrik kısıtlama komutu kullanılmamıştır. Konformerler, 6-311++g(2d,2p) baz seti ile Becke3–Lee–Yang–Parr hibrid değişim-korelasyon fonksiyonu (B3LYP) [62,63] kullanılarak temel durum (ground state) geometrileri elde etmek için ayrı ayrı optimize edildi. Ayrıca, bu yöntemler, optimize edilmiş moleküler konformasyonları ve konformerlerin UV, IR ve NMR spektrumlarını elde etmek için de kullanılmıştır. Düşey uyarılma (vertical excitation) enerjilerini hesaplamak için zamana bağlı DFT (TD-DFT) kullanılmıştır. Bileşiklerin UV spektral analizleri için, kloroform fazda,

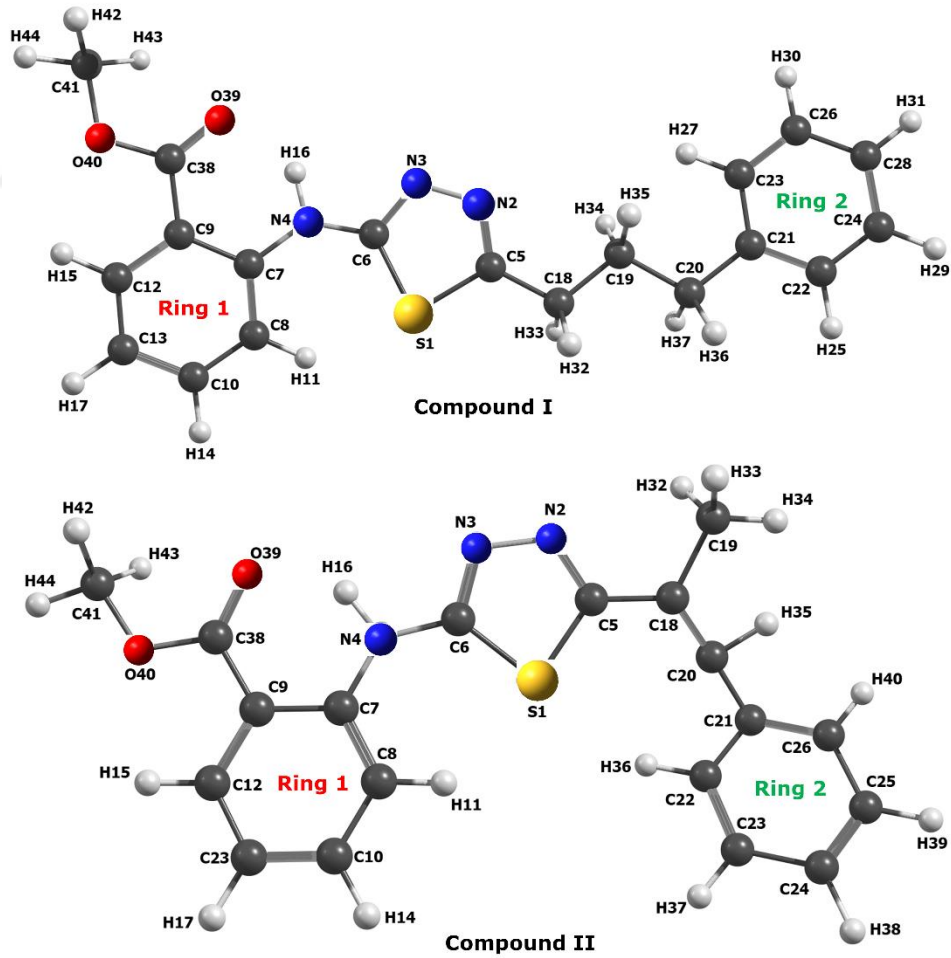
Öz-Tutarlı Reaksiyon Alanı (SCRF-Self-Consistent Reaction Field) yöntemi ve İletken-Polarize Edilebilir Sürekli Modeli (CPCM-Conductor-Polarizable Continuum Model) modeli kullanılmıştır. IR hesaplamaları da gaz fazında gerçekleştirildi ve eyer noktası konfigürasyonlarının hesaplamalara dahil edilmemesine dikkat edildi. Diğer bir ifadeyle, konformerlerin hesaplanmış IR spektrumlarındaki tüm titreşim modları, konformerlerin gerçek yerel enerji minimumlarını göstermektedir. Ayrıca, konformerlerin ¹H NMR hesaplamaları, aynı metod ve baz seti kullanılarak dimetil sülfoksit (DMSO) fazında gerçekleştirilmiştir.

HOMO ve LUMO enerjileri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}) aynı yöntem ve baz seti kullanılarak hesaplandı ve ayrıca moleküler elektrostatik potansiyel (ESP) yüzeyleri de elde edildi. Frontier molecular orbital (FMO) enerji özdeğerleri yani, HOMO-LUMO enerji özdeğerleri, HOMO-LUMO enerji aralığı ΔE , kimyasal sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) gibi konformerlerin elektronik parametrelerini hesaplamak için kullanıldı. Minimum moleküler enerji ile konformerlerin elektronik parametreleri arasındaki korelasyon araştırıldı. Tüm hesaplamalarda GAUSSIAN 09 [63] paket programı kullanılmıştır.

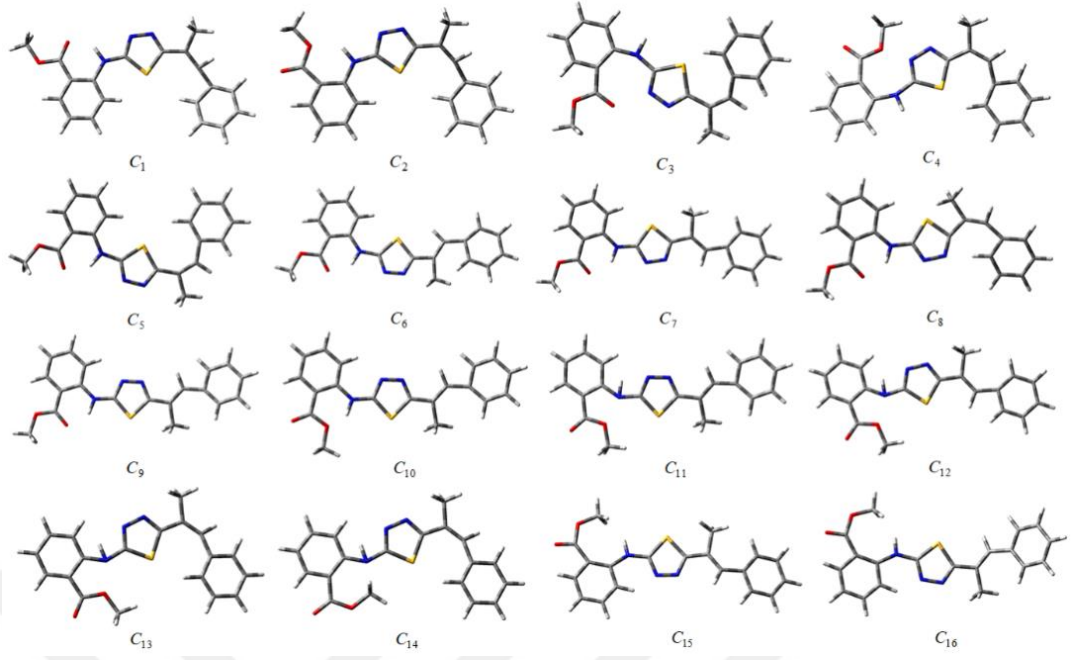
Bader'in moleküllerdeki atomlar teorisi (QTAIM) [61-63] bir molekülde elektron yoğunluğunu analiz etmek için ve de moleküllerin özelliklerini ve reaktivitesini tahmin etmede yaygın olarak kullanılan güçlü bir yaklaşımdır. Molekül içi etkileşimleri analiz etmek ve kimyasal bir bağ yapan iki atom arasındaki elektron yoğunluğunun bağ kritik noktalarını hesaplamak ve yük yoğunluğu dağılımının (eyer noktaları olarak da adlandırılan BCP'ler) halka kritik noktalarını (RCP'ler) belirlemek için QTAIM analizi yapılmıştır. Konformerler ve spektral veriler arasındaki korelasyon, BCP, RCP, bağ yolları (bond paths) ve halka yolları (ring paths) ile ESP ve HOMO–LUMO enerji haritası kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, elektron yük dağılımı, molekül içi etkileşimler ve spektral veriler arasındaki korelasyonu belirlemek için, delokalizasyon indeksi (DI), bir atomda lokalize olan elektronların ortalama sayısı (LI) ve seçilen atom üzerinde lokalize olan elektronların yüzdesi (%L) hesaplanmış ve kullanılmıştır.

4. BULGULAR

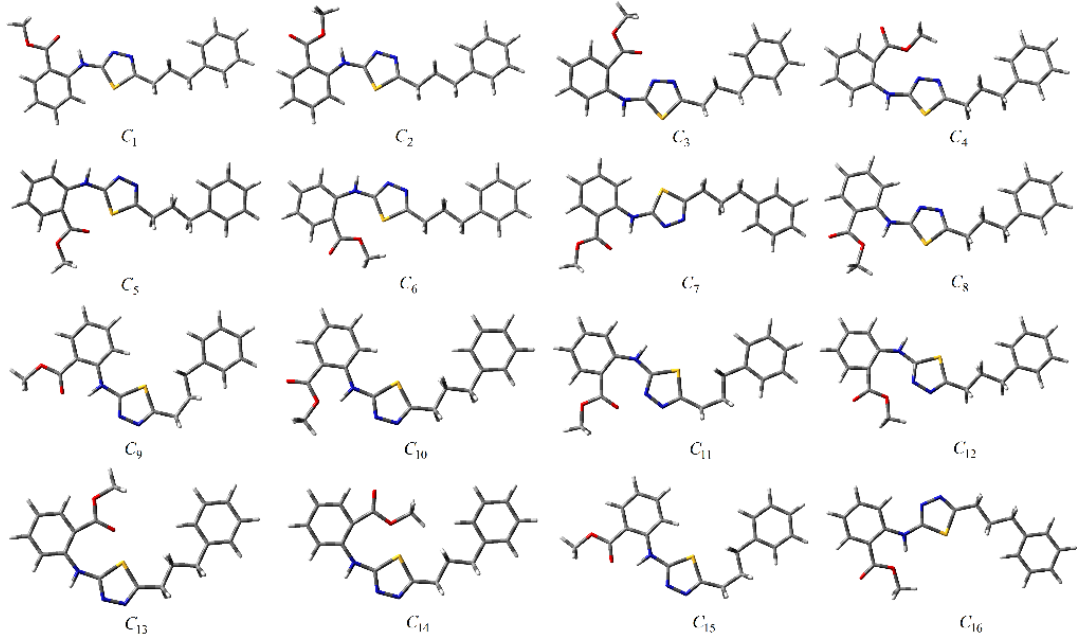
Bileşik I ve II atomlarının numaralandırılması Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Bileşiklerin birçok konformasyonel yapılarının olmasına rağmen Şekil 4.1'de görülen dihedral döndürmeler (D_n , $n = 1 - 6$) kullanılarak her bir bileşik için mümkün 16 başlangıç konformasyonu seçilmiştir. Bu seçimler dihedral açı taraması kullanılarak elde edilen konformerlerin minimum moleküler enerjisi en düşük olanlar kullanılarak oluşturulmuştur. Bileşik-I'in benzer uzaysal geometriye sahip C_1 ve C_7 ile C_9 ve C_{15} konformerleri ve de Bileşik-II'nin C_1 ve C_5 konformerleri dihedral açı bakımından birbirlerinden farklılık göstermektedir. Böylelikle benzer konformerlerin yalnızca dihedral açı farklılıklarının optimizasyon sonuçlarına olan etkileri de bu çalışma kapsamında incelenmiştir.



Şekil 4.1. Bileşik I ve II atomlarının numaralandırılması.



Şekil 4.2. Bileşik I'in başlangıç konformasyonları.



Şekil 4.3. Bileşik II'nin başlangıç konformasyonları.

Tablo 4.1' den de görüldüğü üzere optimize edilmiş konformerlerin başlangıç geometrisi, bileşiklerin minimum moleküler enerji değerlerini (E), HOMO–LUMO özdeğerlerini, kimyasal sertliklerini, elektronegatifliklerini ve dipol momentlerinin büyüklüklerini oldukça etkilemiştir. Konformerlerin hesaplanmış minimum moleküler enerjileri arasındaki fark nispeten küçük olmasına rağmen, ki bu farklar

bileşik I ve II için sırasıyla 0.0167 ve 0.0339 au olarak hesaplanmıştır, diğer elektronik parametrelerin hesaplanan değerleri arasında oldukça büyük farklar olduğu görülmüştür. Bileşik I ve II'nin en düşük minimum moleküler enerjiye sahip konformasyonunun C_9 olduğu görülmüş ve hesaplanan bu değerler bileşik I ve II için sırasıyla -1448.7042 ve -1447.4828 au olarak hesaplanmıştır. Minimum moleküler enerjileri diğer konformasyonlarından daha büyük olan konformerlerin enerjileri, bileşik I için -1448.6875 au (C_5) ve bileşik II için -1447.4489 au (C_{14}) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Tablo 4.1'den görülmektedir ki bileşiklerin hesaplanan dipol momentleri başlangıç konformasyonuna bağlı olarak neredeyse 2 kata kadar varan farklarla hesaplanmıştır. Bileşik I için, konformerlerin dipol momentleri 2.136 ve 5.151 Debye arasında bulundu ve bileşik II için 2.126 ile 5.133 Debye arasında hesaplanmıştır. Tablo 4.1, bileşiklerin konformasyonlarının hesaplanan HOMO-LUMO enerji öz değerlerini göstermektedir, ki bu sonuçlar, enerji aralığı ΔE ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$)'nin de konformasyonel değişimden oldukça etkilendiğini ortaya koymaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak konformasyonel değişikliklerin HOMO-LUMO enerji özdeğerleri üzerindeki etkisi nedeniyle HOMO-LUMO değerleri kullanılarak elde edilen global sertlik, global yumuşaklık ve elektronegatiflik gibi birçok parametrenin de konformasyona bağlı olarak oldukça farklı değerler alacağı doğrudan görülmektedir.

Tablo 4.1a. Bileşik I'in hesaplanan elektronik parametreleri

Conform.	E (a.u)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE	η (eV)	χ (eV)	μ (Debye)
C_1	-1448.7034	-6.003	-1.901	4.103	2.051	3.952	4.317
C_2	-1448.6974	-6.090	-1.878	4.212	2.106	3.984	2.486
C_3	-1448.6886	-6.128	-1.456	4.672	2.336	3.792	2.300
C_4	-1448.6878	-6.251	-1.509	4.742	2.371	3.880	5.064
C_5	-1448.6875	-6.108	-1.810	4.299	2.149	3.959	5.151
C_6	-1448.6887	-6.208	-1.804	4.405	2.202	4.006	2.657
C_7	-1448.7034	-6.003	-1.900	4.103	2.052	3.952	4.315
C_8	-1448.6997	-6.098	-1.802	4.296	2.148	3.950	3.443
C_9	-1448.7042	-6.025	-1.923	4.103	2.051	3.974	4.290
C_{10}	-1448.7002	-6.065	-1.864	4.201	2.100	3.965	2.484
C_{11}	-1448.6912	-6.123	-1.477	4.646	2.323	3.800	2.136
C_{12}	-1448.6905	-6.216	-1.493	4.723	2.362	3.855	4.934
C_{13}	-1448.6902	-6.072	-1.791	4.281	2.140	3.932	4.856
C_{14}	-1448.6915	-6.167	-1.786	4.381	2.191	3.977	2.339
C_{15}	-1448.7041	-6.029	-1.923	4.106	2.053	3.976	4.310
C_{16}	-1448.7024	-6.069	-1.785	4.284	2.142	3.927	3.477

E: Enerji, $\Delta E: E_{LUMO} - E_{HOMO}$, η : Kimyasal sertlik, χ : Elektronegativite, μ Dipol moment

Tablo 4.1b. Bileşik II'nin hesaplanan elektronik parametreleri

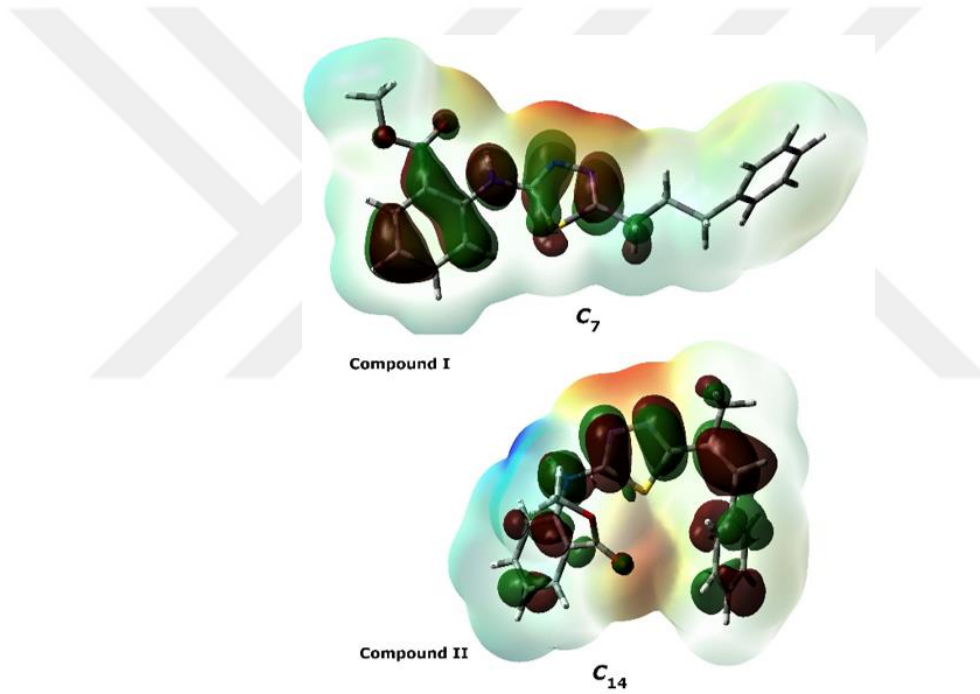
Conform.	E (a.u)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE	η (eV)	χ (eV)	μ (Debye)
C_1	-1447.4767	-5.817	-1.990	3.828	1.914	3.904	4.495
C_2	-1447.4724	-5.893	-1.993	3.901	1.950	3.943	2.604
C_3	-1447.4633	-5.909	-1.717	4.192	2.096	3.813	2.269
C_4	-1447.4625	-6.030	-1.792	4.238	2.119	3.911	5.133
C_5	-1447.4767	-5.819	-1.989	3.830	1.915	3.904	4.484
C_6	-1447.4811	-5.768	-2.095	3.673	1.837	3.932	4.166
C_7	-1447.4785	-5.660	-2.050	3.610	1.805	3.855	4.078
C_8	-1447.4737	-5.773	-2.034	3.739	1.869	3.903	4.469
C_9	-1447.4828	-5.689	-1.971	3.718	1.859	3.830	2.878
C_{10}	-1447.4760	-5.797	-2.018	3.779	1.889	3.907	3.654
C_{11}	-1447.4654	-5.736	-1.989	3.747	1.874	3.862	2.126
C_{12}	-1447.4681	-5.834	-2.009	3.825	1.912	3.921	2.169
C_{13}	-1447.4632	-5.973	-1.847	4.126	2.063	3.910	2.780
C_{14}	-1447.4489	-6.011	-1.828	4.184	2.092	3.920	4.813
C_{15}	-1447.4760	-5.779	-2.035	3.744	1.872	3.907	3.644
C_{16}	-1447.4788	-5.890	-2.083	3.807	1.904	3.986	3.411

E: Enerji, $\Delta E: E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, η : Kimyasal sertlik, χ : Elektronegativite, μ : Dipol moment

Bir molekülün elektron verme ve alma kabiliyetinin HOMO ve LUMO enerji öz değerleriyle belirlenebileceği bilinen bir olgudur. HOMO ve LUMO arasındaki enerji bant aralığının büyüklüğü bir molekülün kimyasal kararlılığını belirler. Küçük HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olan moleküller genellikle oldukça aktiftir, oysa büyük enerji aralığına sahip olanlar genellikle karardır ve anreaktif olma eğilimindedir. Bu bağlamda, bir molekülün anreaktiflik veya reaktiflik özelliklerinin HOMO-LUMO enerji aralığı farkına, dolayısıyla molekülün uzaysal konformasyonuna bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda bir bileşiğin konformasyonu, deneysel ve teorik sonuçların yorumlanmasını da etkileyecektir. Bu sonuçlar göstermektedir ki tersine bir yaklaşım kullanılarak bir molekülün reaktivite veya anreaktivite derecesi, sıcaklık, basınç, dış alan ve çözücü gibi deneysel parametrelerin ayarlanmasıyla da belirlenebilir. Yani bilinen bir molekülün reaktivitesi deneysel parametreler değiştirilerek, ki bu molekülün uzaysal konformasyonunu değiştirmek anlamına gelir, ayarlanabilir.

Ayrıca, elektron yoğunluğu elektronegatif atomların etrafında yoğunlaştığı için, HOMO-LUMO enerji dağılımı, bileşiklerdeki elektronegatif atomların geometrik konumundan etkilenmiştir. Bunun sonucu olarak HOMO-LUMO enerji dağılımı, elektron yoğunluğunun arttığı bölgelerde yoğunlaşmıştır. Şekil 4.4'deki bileşik I- C_7 için HOMO-ESP haritası, elektron yoğunluğunun 1,3,4-tiadiazol parçası (moiety)

üzerinde iki azot atomu etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. Bileşik II- C_{14} ise, bileşik I'de görülen durumun tersine, HOMO orbitallerinin tüm molekül üzerine yayıldığı görülmüştür (Şekil 4.4). Bileşik-II C_{14} 'e benzer şekilde Molekül içi etkileşimler nedeniyle HOMO-LUMO orbitalleri tüm molekül üzerinde daha fazla yayılmış olan konformerlerin minimum moleküler enerjileri, diğer konformerlerinkinden daha büyük hesaplanmıştır (tüm HOMO-LUMO ve ESP haritaları Ek 1'de verilmiştir). Bileşiklerdeki molekül içi etkileşimler, ileriki kesimde QTAIM analizi ile daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. Benzen halkası ve metoksi grubu arasındaki etkileşimin HOMO dağılımları üzerindeki etkisi, Ek 2'nin yardımıyla daha iyi anlaşılabilir.

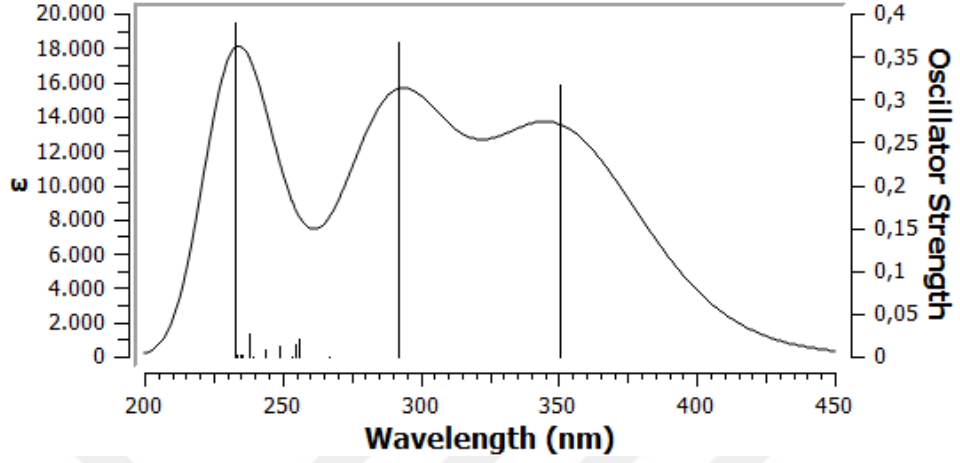


Şekil 4.4. Bileşik I ve II'nin C_7 ve C_{14} konformerlerinin HOMO-ESP haritaları.

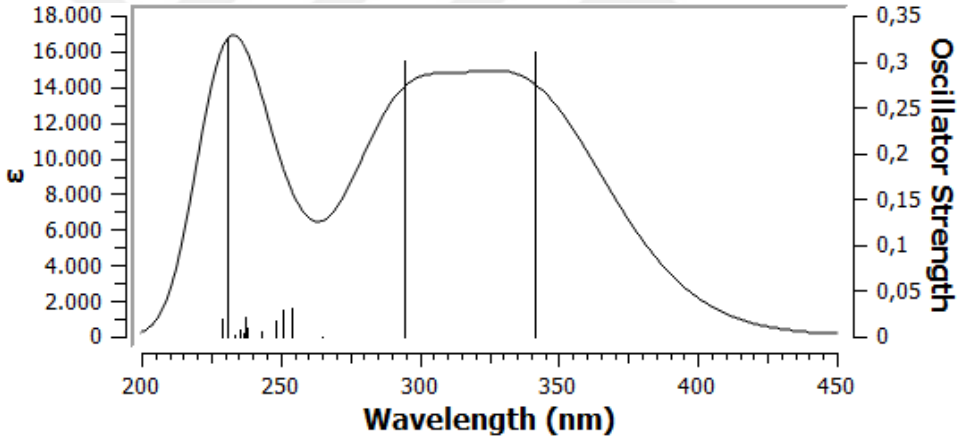
4.1. Bileşiklerin UV Analizleri

CHCl_3 çözeltisinde bileşik I ve II'nin 1×10^{-5} M çözeltilerinin UV-Vis emilim (absorbsiyon) spektrumları, 300–700 nm arasında kaydedilmiştir ve spektral veriler Tablo 4.2'de verilmiştir. Bileşik I için 336.75 ve 291.75 nm'de ve bileşik II için 353.00 ve 303.00 nm'de olmak üzere iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. UV-Vis absorpsiyon bantlarının, bileşiklerin yapılarındaki $\pi - \pi^*$ ve $n - \pi^*$ elektronik geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

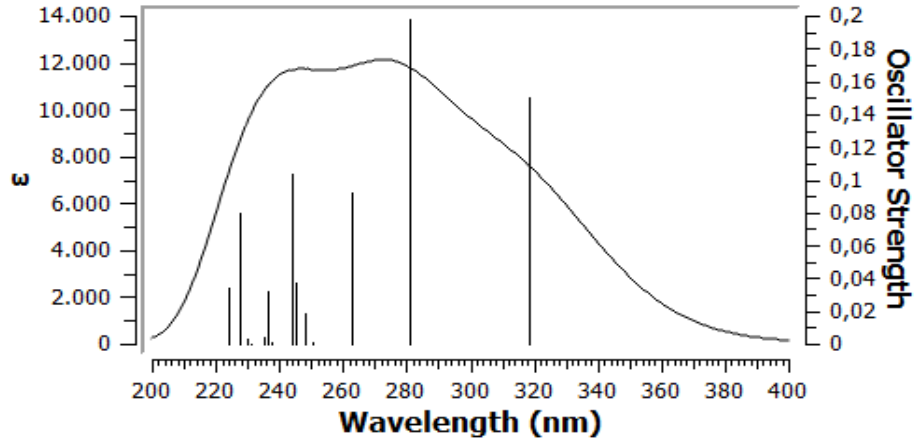
Bileşik I'ın konformerlerinin hesaplanan UV spektrumları Şekil 4.5(a-r)'de verilmiştir.



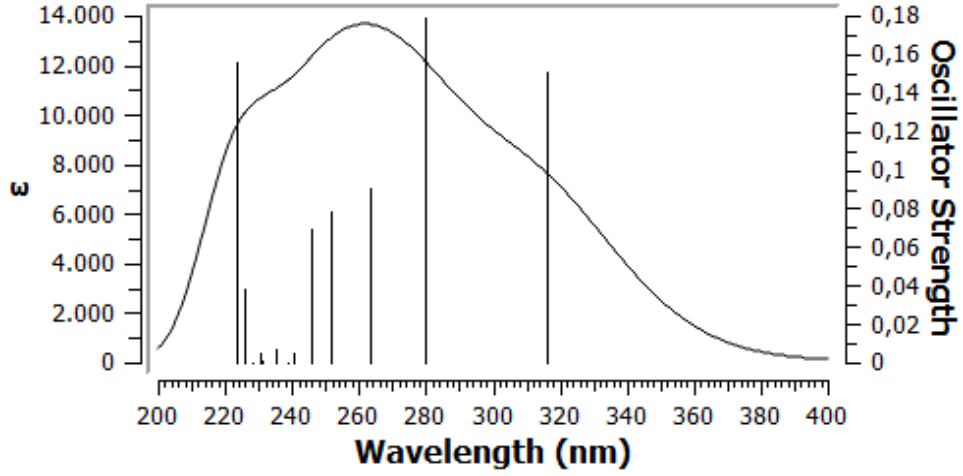
Şekil 4.5a. Bileşik I' in C_1 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



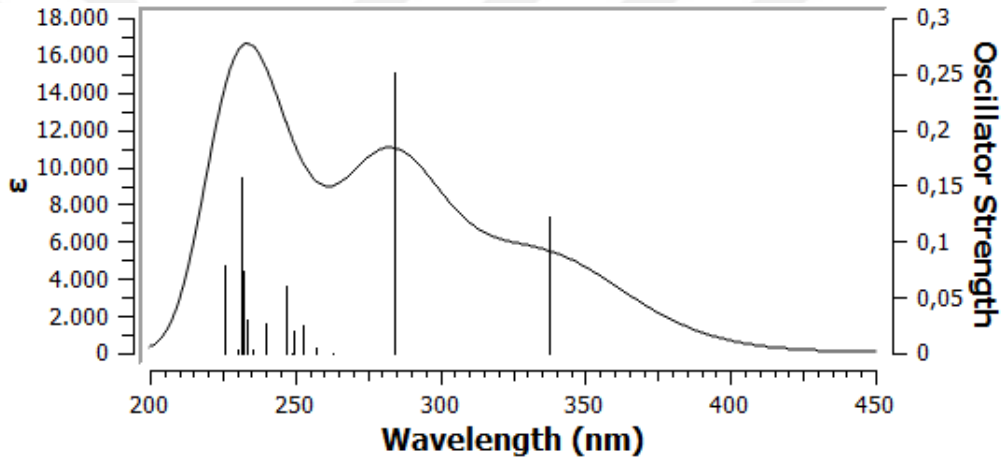
Şekil 4.5b. Bileşik I' in C_2 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



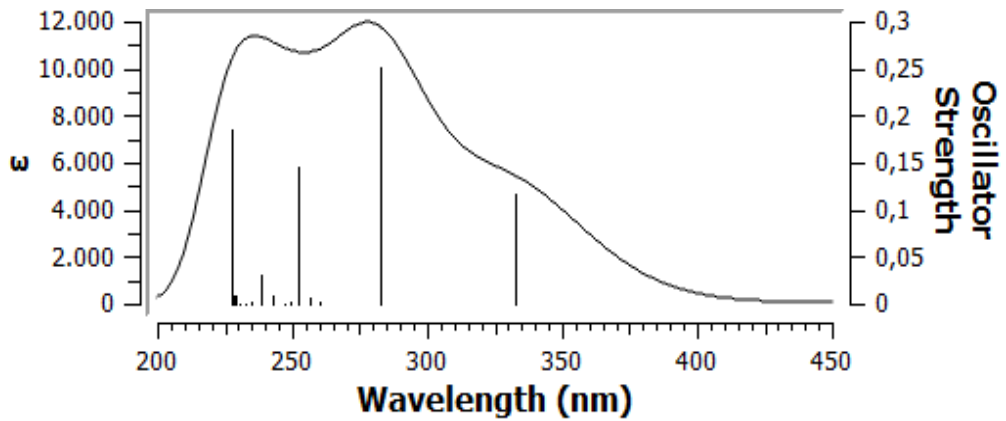
Şekil 4.5c. Bileşik I' in C_3 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



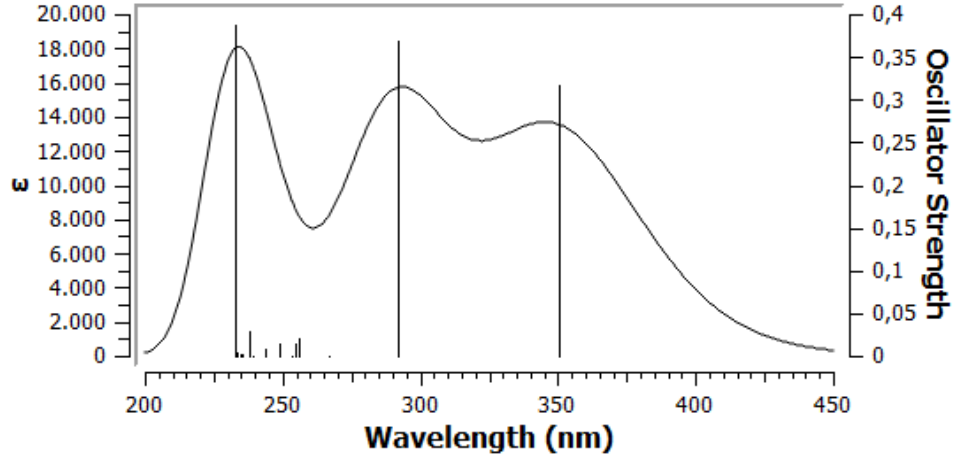
Şekil 4.5d. Bileşik I' in C_4 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



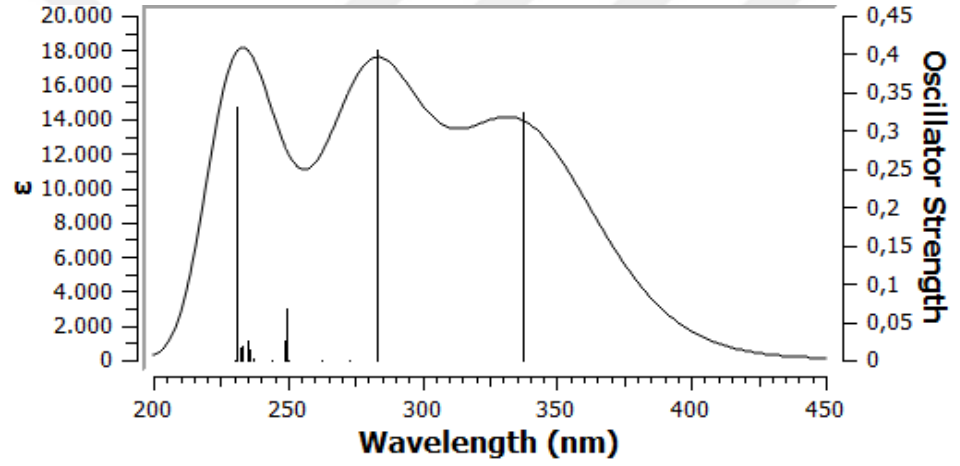
Şekil 4.5e. Bileşik I' in C_5 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



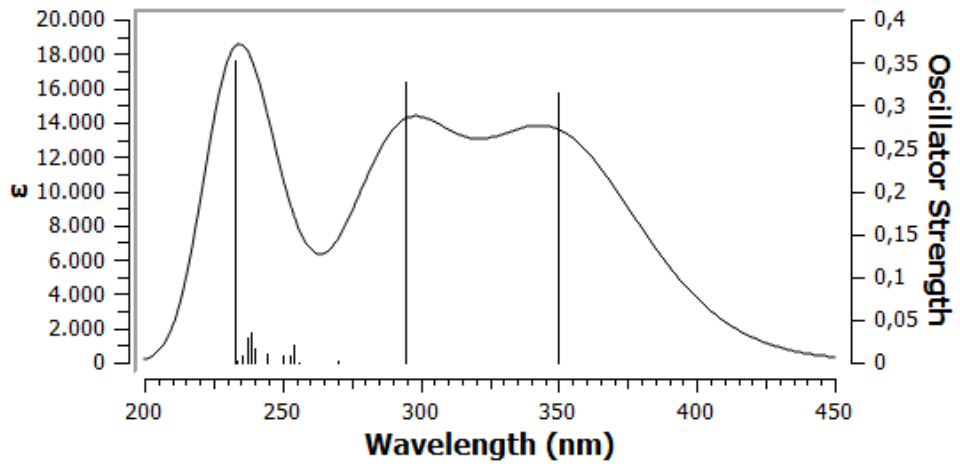
Şekil 4.5f. Bileşik I' in C_6 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



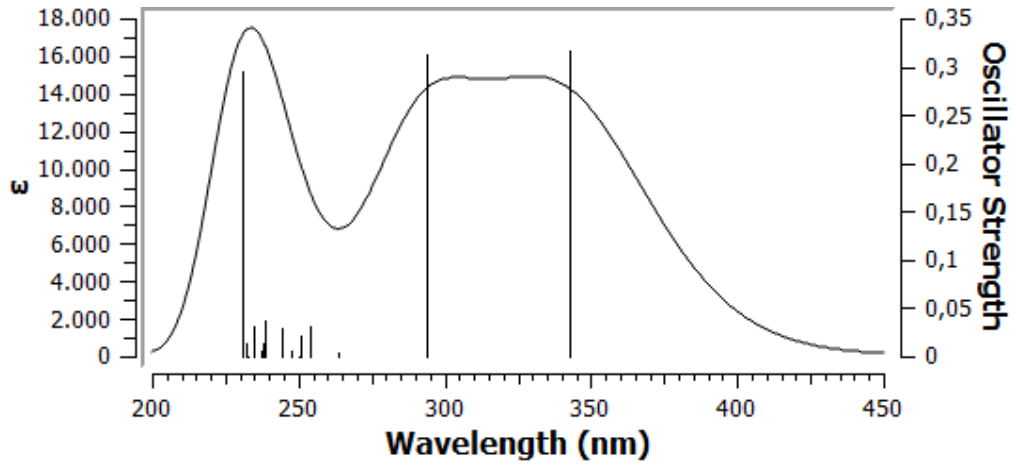
Şekil 4.5g. Bileşik I' in C_7 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



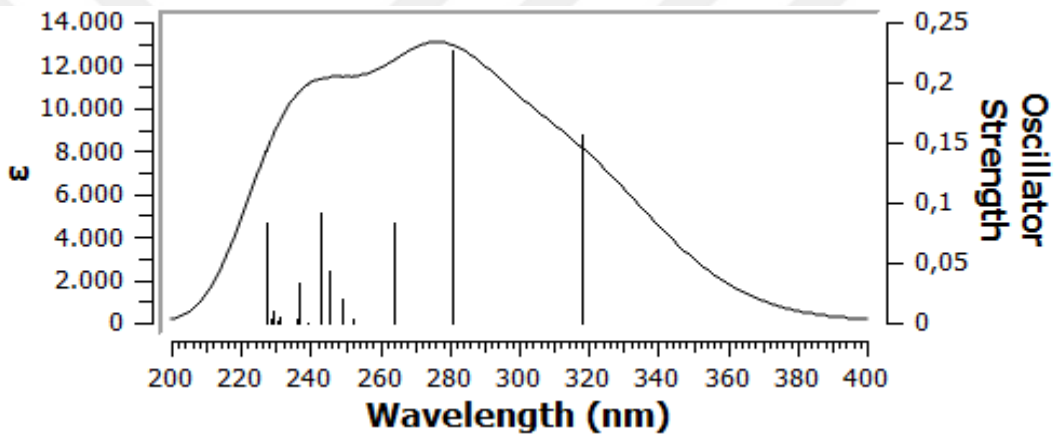
Şekil 4.5h. Bileşik I' in C_8 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



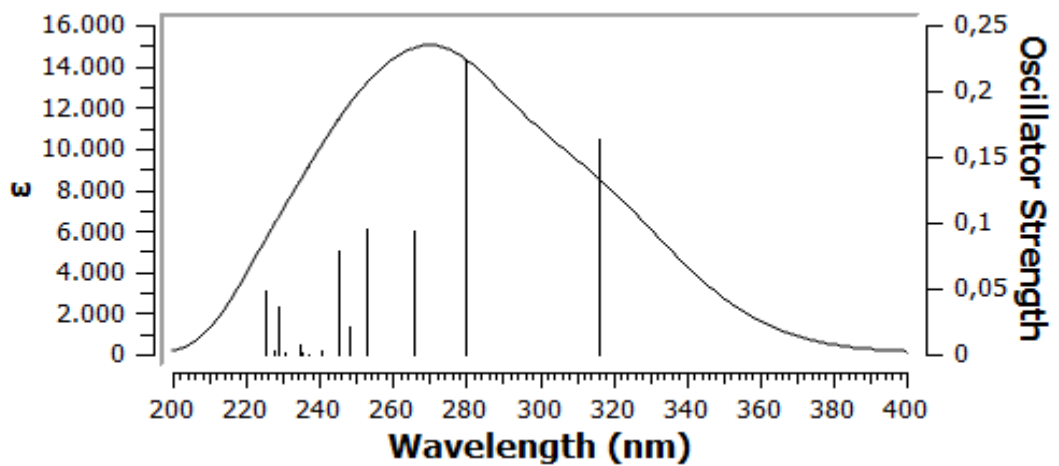
Şekil 4.5i. Bileşik I' in C_9 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



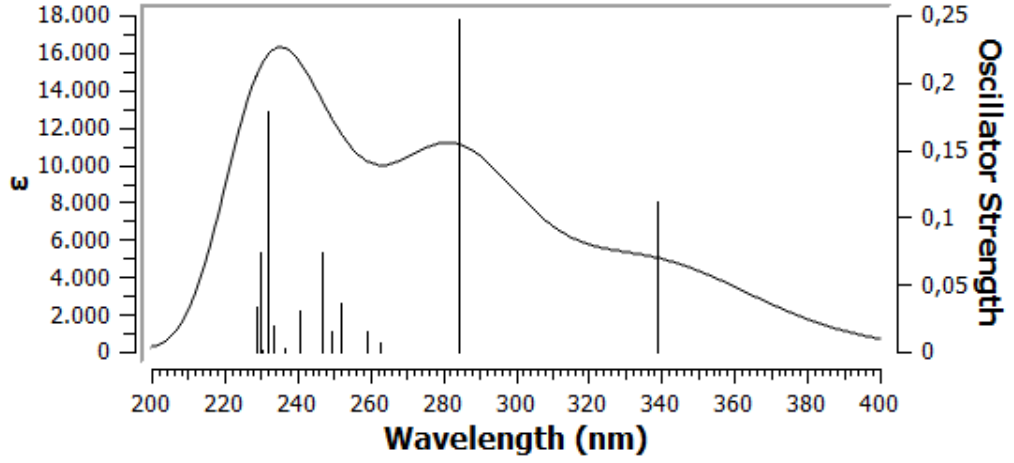
Şekil 4.5j. Bileşik I' in C_{10} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



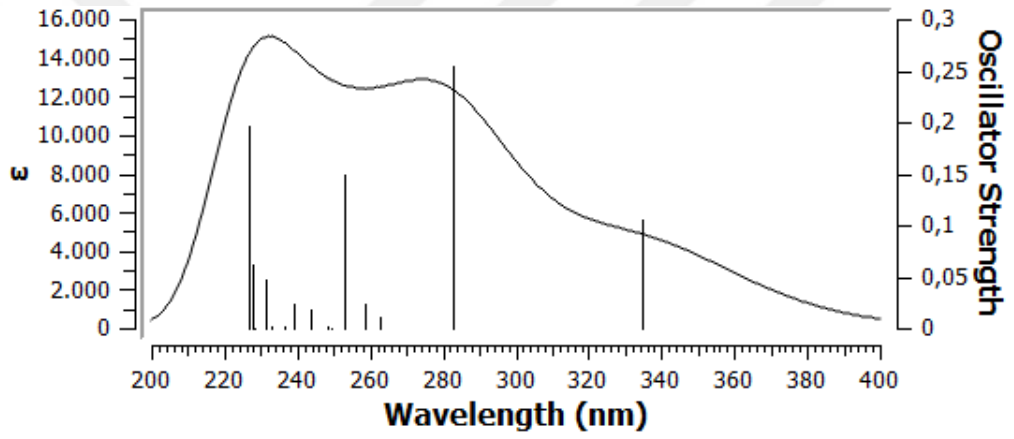
Şekil 4.5k. Bileşik I' in C_{11} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



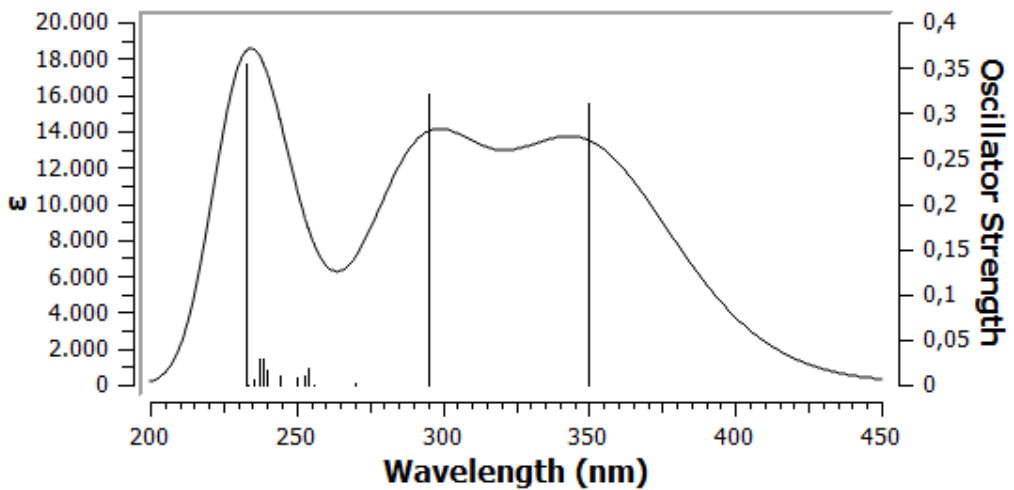
Şekil 4.5l. Bileşik I' in C_{12} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



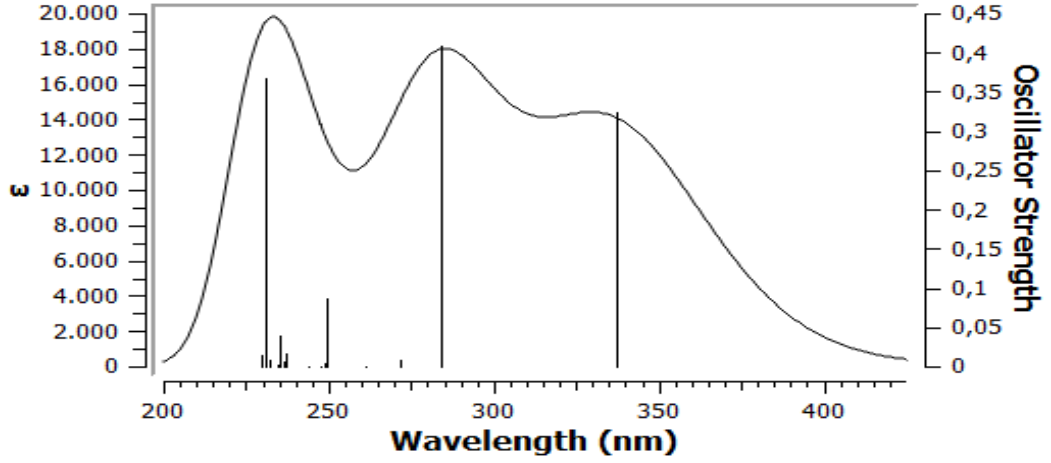
Şekil 4.5m. Bileşik I' in C_{13} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



Şekil 4.5n. Bileşik I' in C_{14} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.

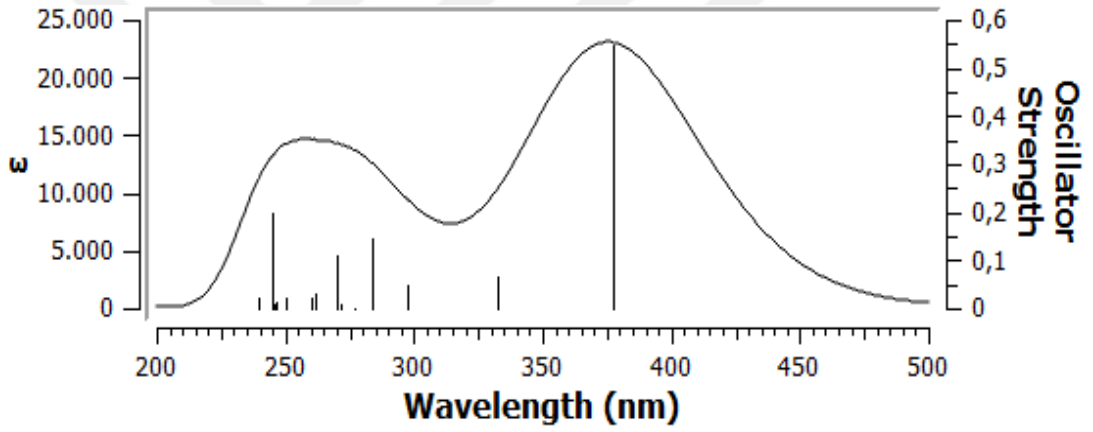


Şekil 4.5p. Bileşik I' in C_{15} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.

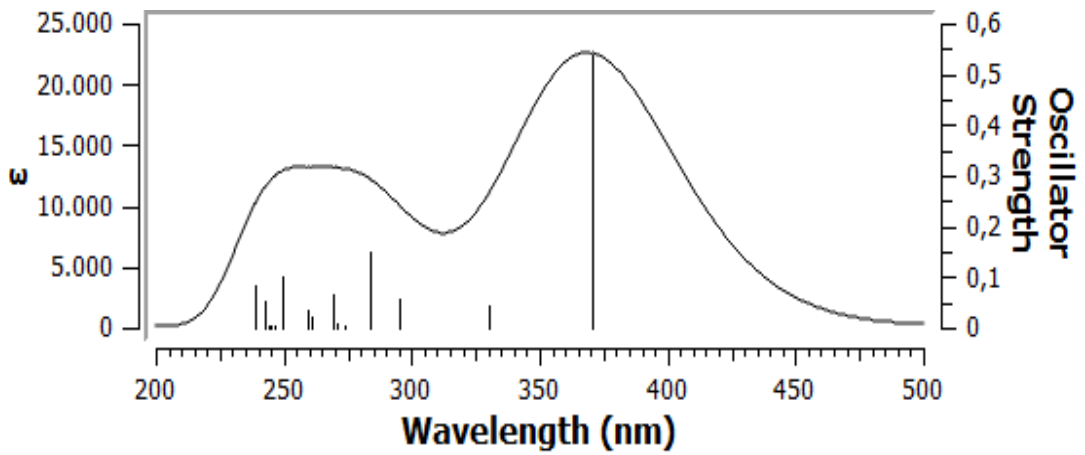


Şekil 4.5r. Bileşik I' in C_{16} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.

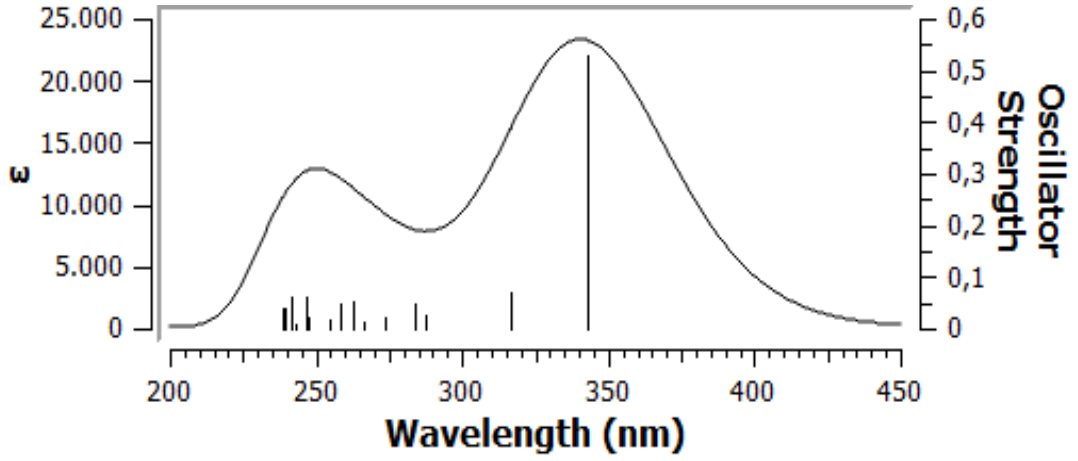
Bileşik II'ye ait hesaplamaların UV spektrumları Şekil 4.6(a-r)'de verilmiştir.



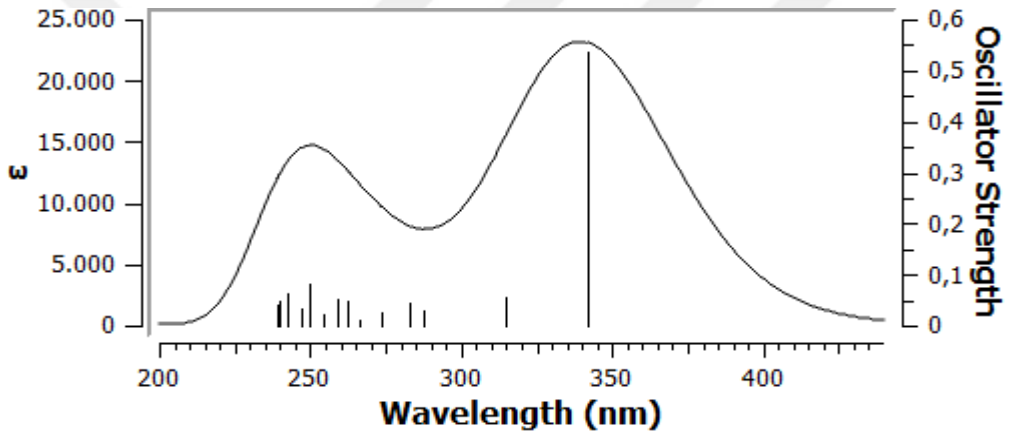
Şekil 4.6a. Bileşik II' nin C_1 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



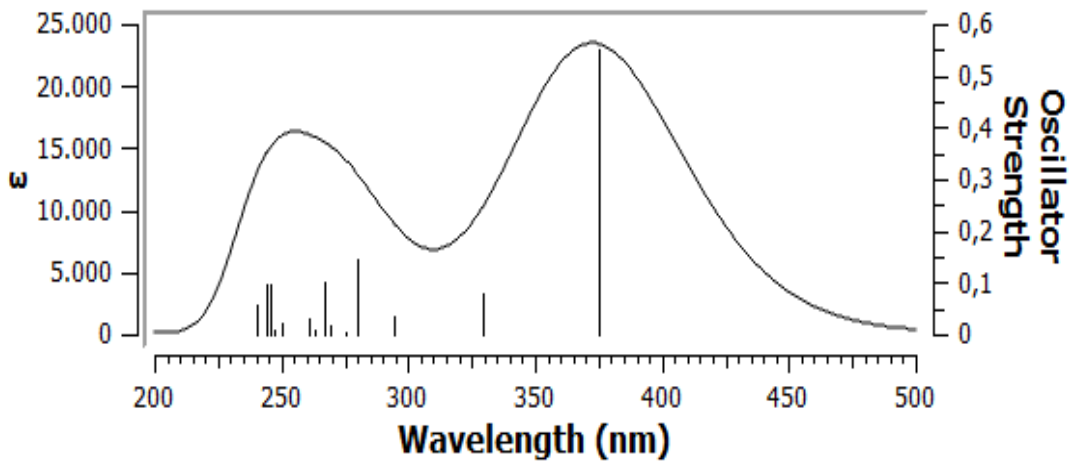
Şekil 4.6b. Bileşik II' nin C_2 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



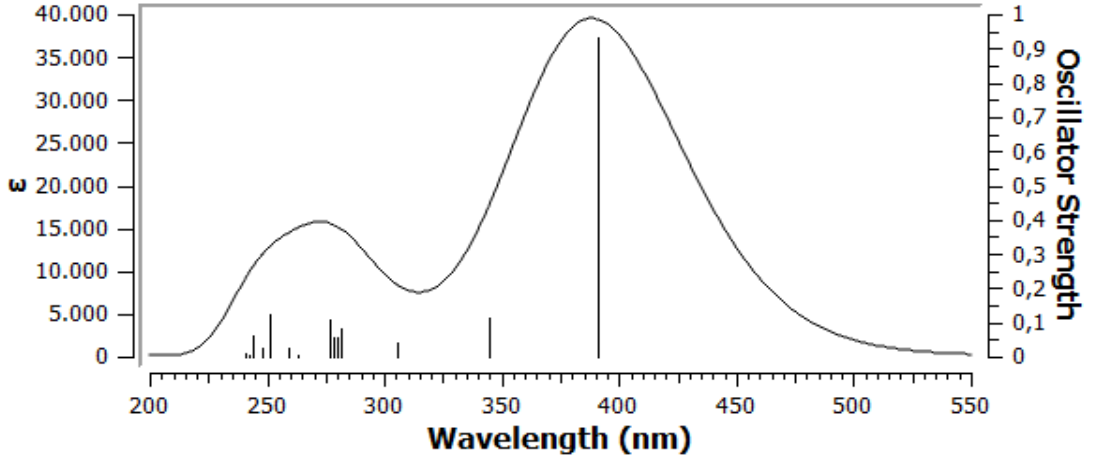
Şekil 4.6c. Bileşik II' nin C_3 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



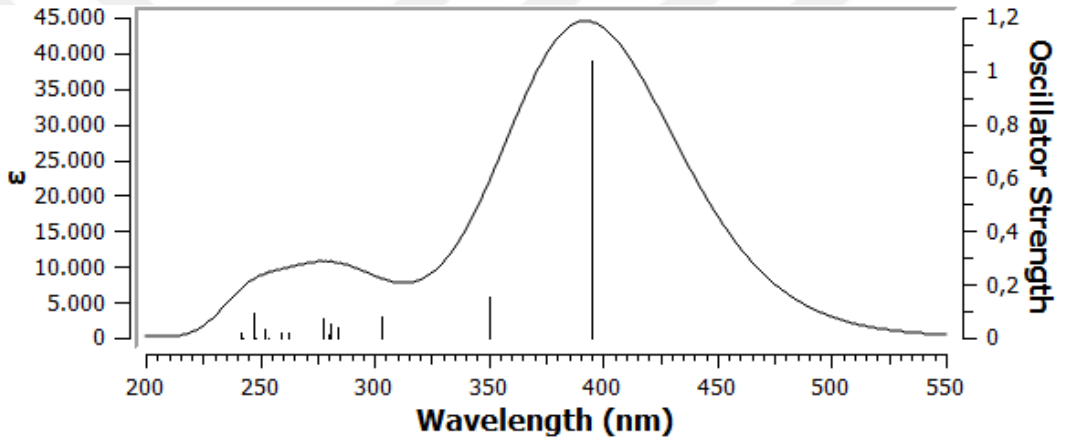
Şekil 4.6d. Bileşik II' nin C_4 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



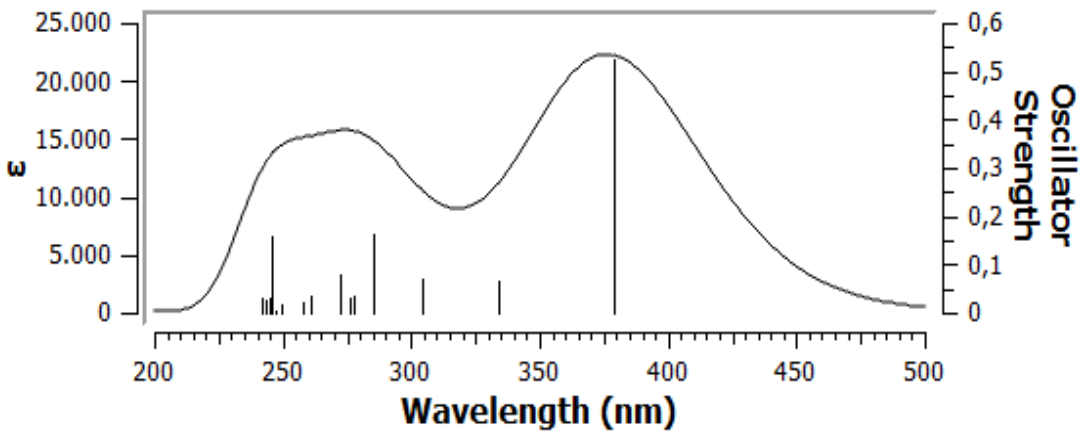
Şekil 4.6e. Bileşik II' nin C_5 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



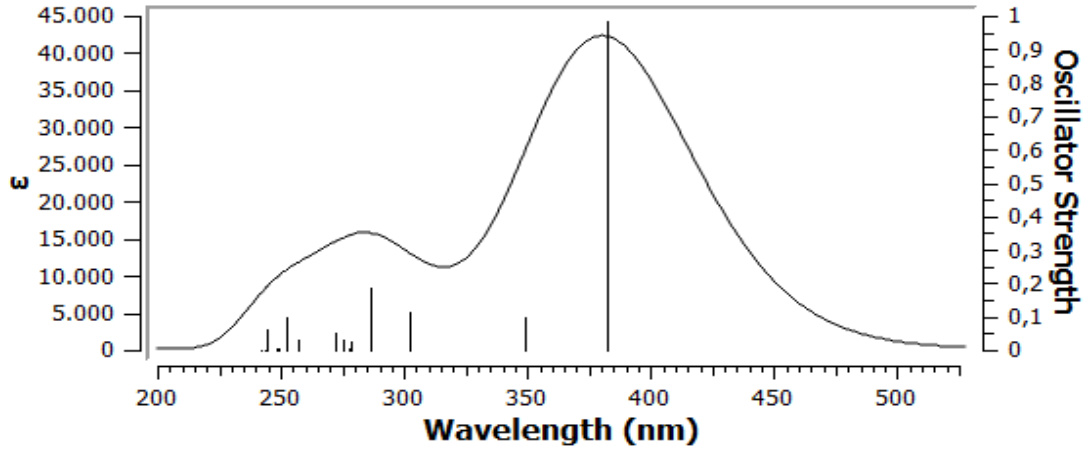
Şekil 4.6f. Bileşik II' nin C_6 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



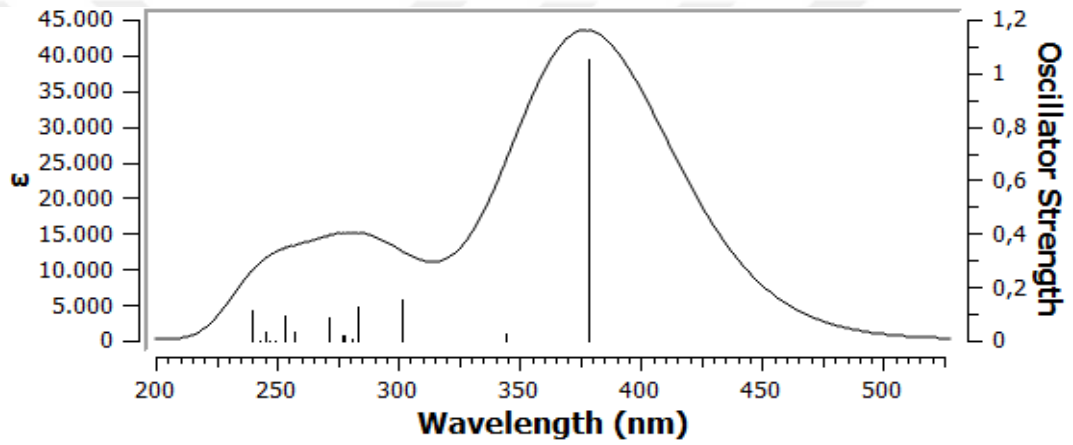
Şekil 4.6g. Bileşik II' nin C_7 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



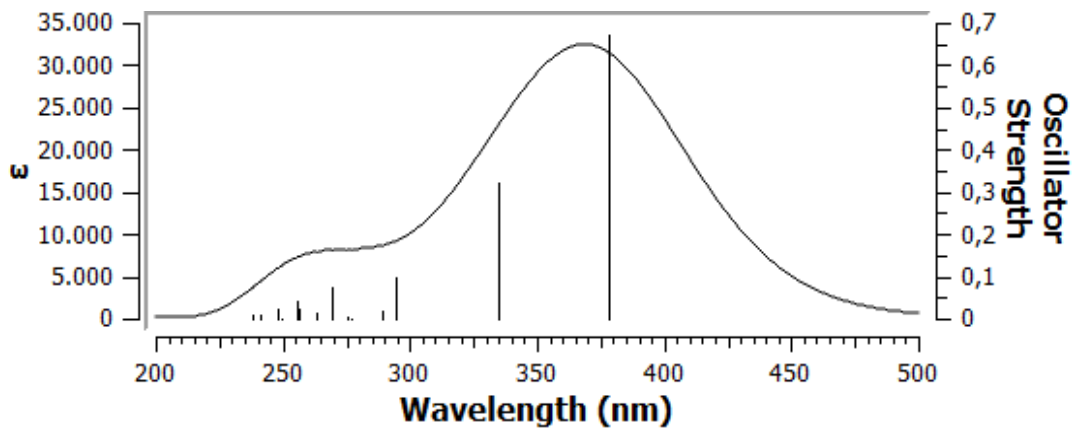
Şekil 4.6h. Bileşik II' nin C_8 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



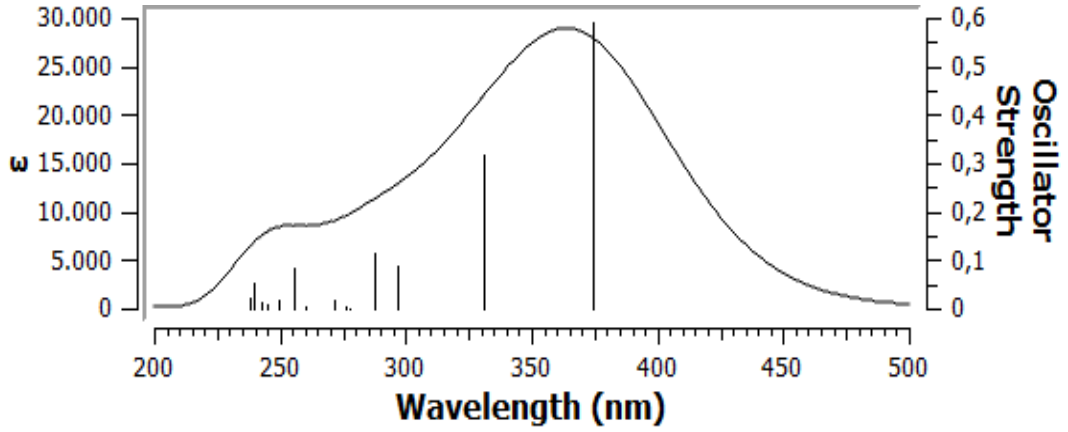
Şekil 4.6i. Bileşik II' nin C_9 konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



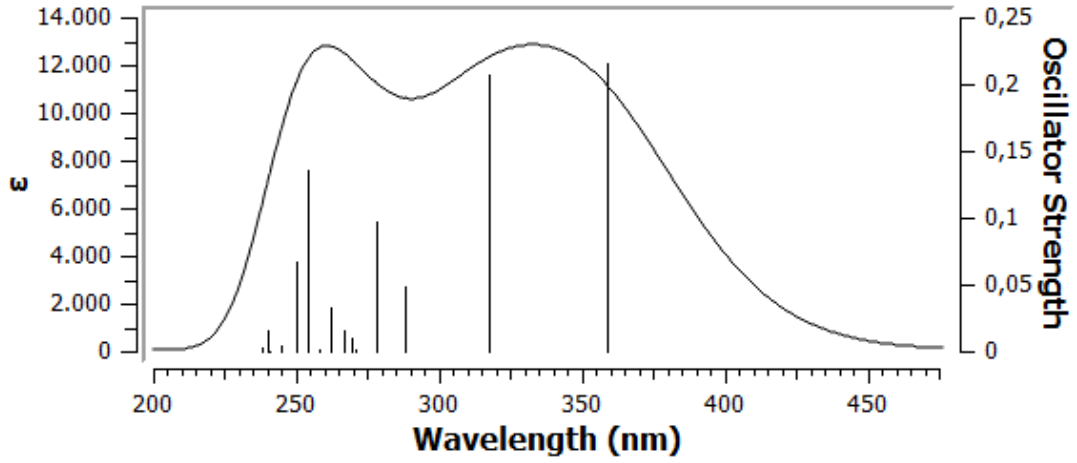
Şekil 4.6j. Bileşik II' nin C_{10} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



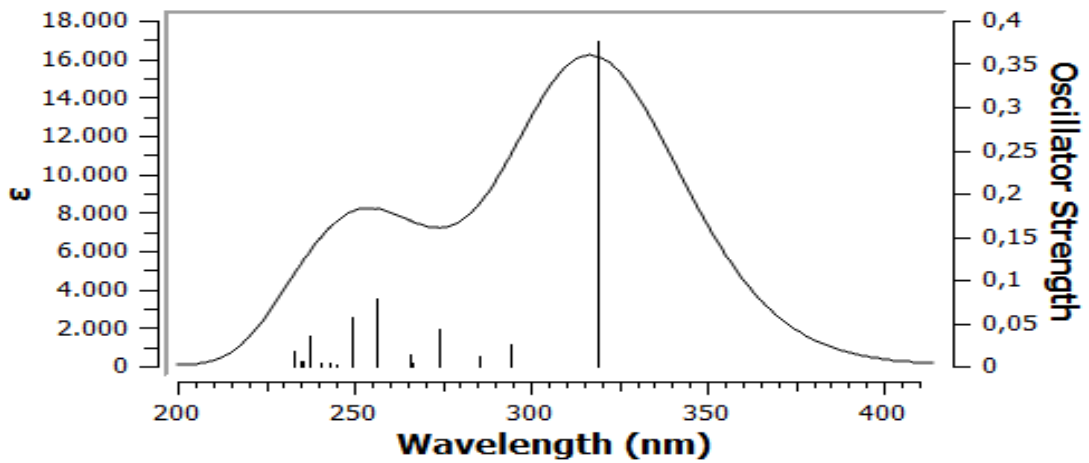
Şekil 4.6k. Bileşik II' nin C_{11} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



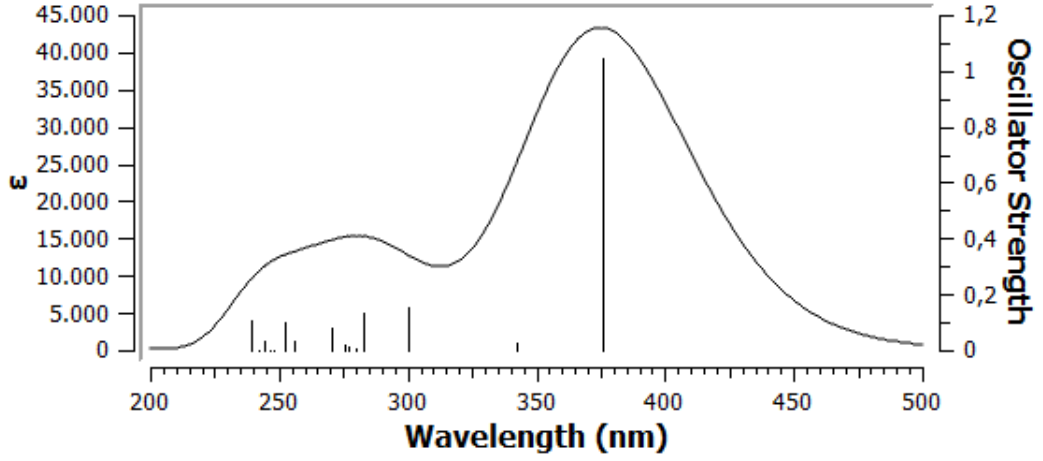
Şekil 4.6l. Bileşik II' nin C_{12} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



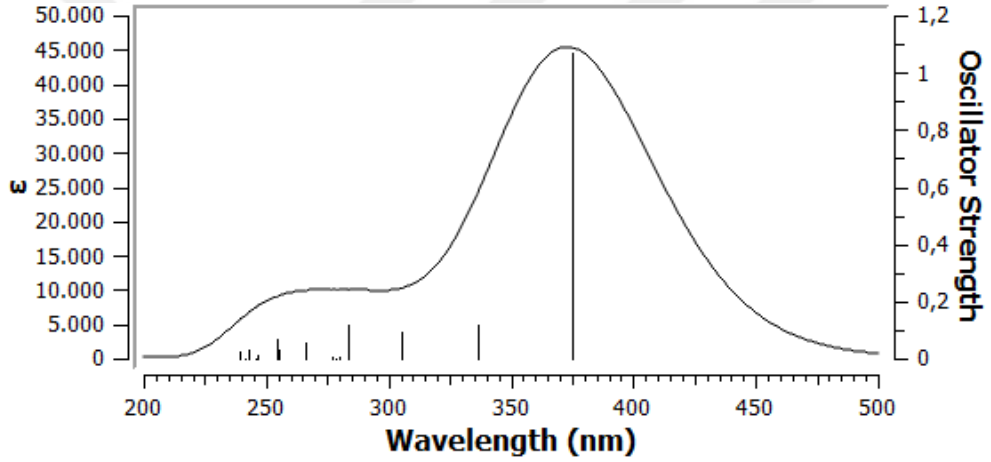
Şekil 4.6m. Bileşik II' nin C_{13} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



Şekil 4.6n. Bileşik II' nin C_{14} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



Şekil 4.6p. Bileşik II' nin C_{15} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.



Şekil 4.6r. Bileşik II' nin C_{16} konformasyonunun hesaplanan UV spektrumu.

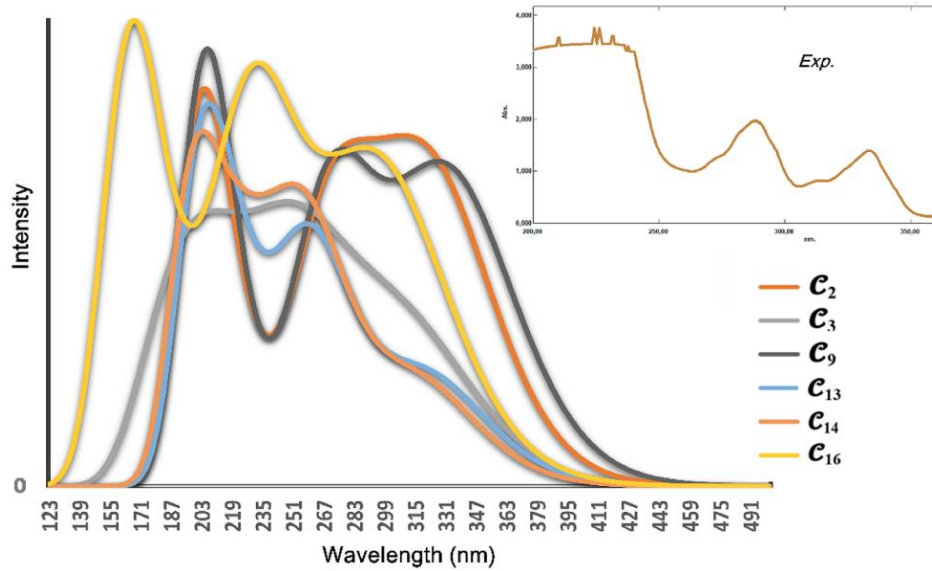
Bununla birlikte, teorik hesaplamalar, konformerlerin UV emiliminin farklı özellikler sergilediğini göstermiştir. Şekil 4.7, bileşik I'in altı seçilmiş konformasyonun deneysel ve hesaplanmış UV spektrumlarını göstermektedir.

Bileşik I ve II'nin konformerlerinin deneysel ve teorik UV verileri Tablo 4.2'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bileşik I'in konformerlerinin uzun dalga boyu $\lambda_{\max(1)}$ ve kısa dalga boyu $\lambda_{\max(2)}$ sırasıyla 315.86 – 350.31 ve 279.72 – 294.86 nm aralığında hesaplanmıştır. Bileşik II'nin konformerlerinin uzun ve kısa dalga boylarının absorpsiyon pikleri sırasıyla 316.74 – 395.30 ve 292.53 – 350.53 nm aralığında hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Bileşik I ve II'nin deneysel ve teorik UV verileri (nm)

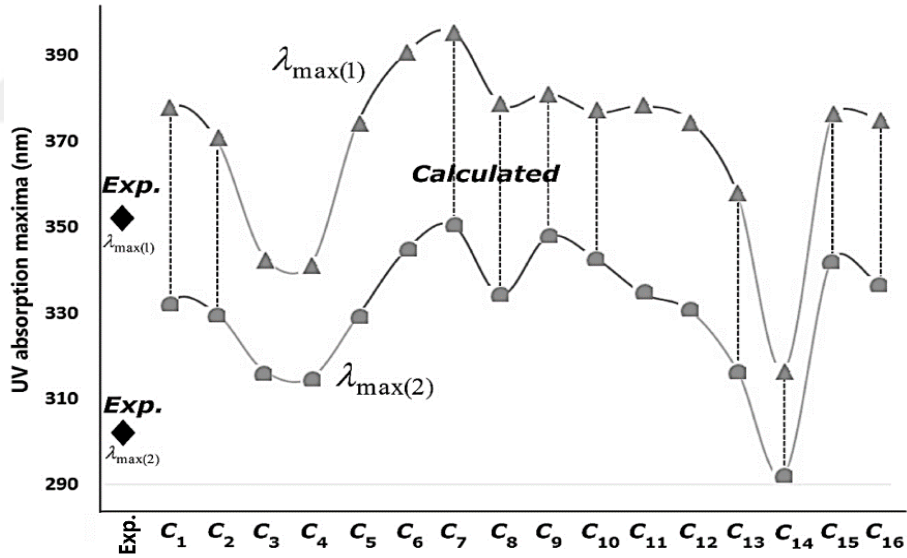
	compound I		compound II		
	$\lambda_{max(1)}$	$\lambda_{max(2)}$	$\lambda_{max(1)}$	$\lambda_{max(2)}$	
Experimental	336.75	291.75	353.00	303.00	
c_1	350.27	291.98	377.52	332.14	
c_2	341.23	294.46	370.19	329.91	
c_3	318.19	280.72	343.13	316.65	
c_4	315.90	279.72	341.57	314.99	
c_5	337.51	284.06	374.82	329.55	
c_6	332.97	282.84	390.60	344.61	
c_7	350.31	291.73	395.30	350.53	
Calculated	c_8	337.12	282.85	378.56	334.23
	c_9	349.87	294.58	381.19	347.76
	c_{10}	342.39	294.16	376.68	342.91
	c_{11}	318.05	280.68	378.17	334.64
	c_{12}	315.86	279.72	374.74	330.74
	c_{13}	338.90	284.54	357.84	316.83
	c_{14}	334.74	282.98	316.74	292.53
	c_{15}	349.96	294.86	375.57	342.31
	c_{16}	337.13	284.36	375.26	336.47

Hesaplamalar, doğal olarak, ΔE ve UV absorpsiyon pik değerleri arasında güçlü bir korelasyon göstermiştir. ΔE ile bileşik I ve II'nin konformerlerinin UV absorpsiyon uzun dalga boyları arasındaki Pearson korelasyon katsayıları sırasıyla -0.995 (ΔE ve $\lambda_{max(1)}$ arasında) and -0.9265 (ΔE ve $\lambda_{max(1)}$ arasında) olarak hesaplanmıştır.

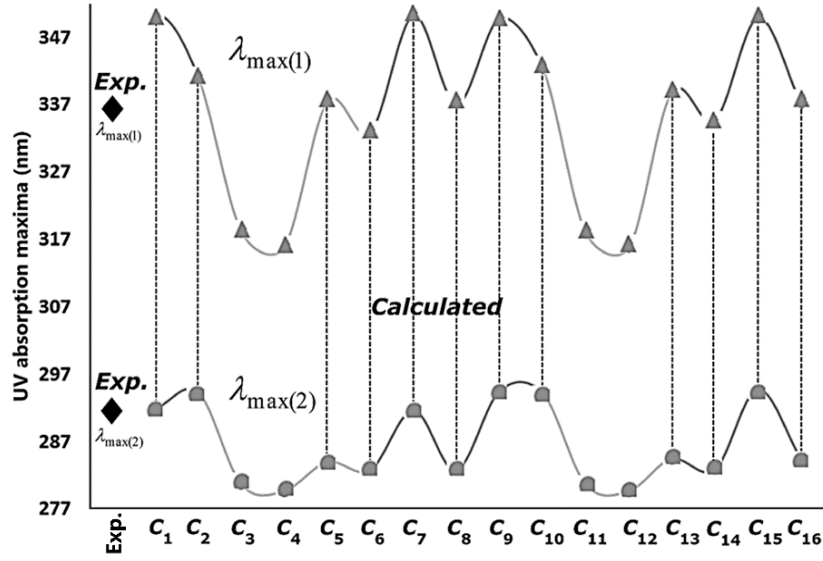


Şekil 4.7. Bileşik-I' in $C_{2,3,9,13,14,16}$ konformerlerine ait hesaplanan UV absorpsiyonları ve deneysel spektrumu.

Bileşik I ve II'nin hem deneysel hem de UV verilerinin grafikleri Şekil 4.8a ve 4.8b'de verilmiştir. Her bir konformerdeki molekül içi etkileşimler birbirlerinden farklılık gösterirler ve bu nedenle konformerlerin homo-lumo dağılımları ve buna bağlı olarak homo-lumo enerji aralıkları birbirlerinden farklı olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.8a ve 4.8b'de gösterildiği gibi, konformelerin uzun ve kısa dalga boyu pikleri, tutarlı bir kayma değişimi göstermiştir. Konformerlerin uzun ve kısa dalga boyu piklerinin skalada paralel bir biçimde kayması, hesaplamaların başlangıcında seçilen herhangi bir konformerin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu izlenimini doğurur. Yani hesaplanan UV verileri deneyle uyumlu olan iki pik vermektedir. Fakat bu durum herhangi bir diğer konformasyon için de geçerlidir. Bu ise, teorik hesaplamalar için seçilen konformasyonun doğru olduğu kanısını düşündürmektedir. Fakat sadece UV verilerine bakarak seçilen konformasyonun doğru olduğunu öngörmek oldukça hatalı bir karardır. Bunun tartışması, çalışmanın ileriki kesimlerinde daha detaylı olarak ele alınacaktır.

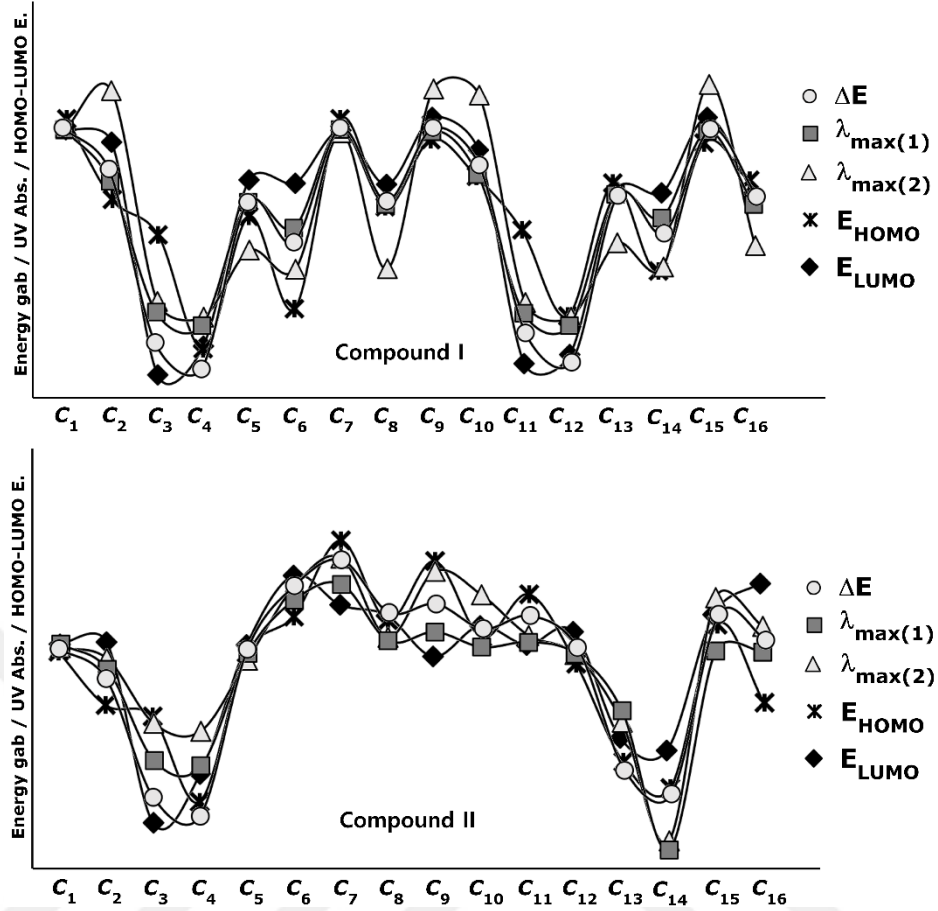


Şekil 4.8a. Bileşik I' in deneysel ve teorik UV verileri.



Şekil 4.8b. Bileşik II' nin deneysel ve teorik UV verileri.

Bileşik I' in C_1 , C_7 , C_9 ve C_{15} konformerlerinin, ki bunlar bütün konformerler arasında en düşük moleküler enerjiye sahiptirler, ($E(C_9) < E(C_{15}) < E(C_7) < E(C_1) < \dots < E(C_{16})$)), en ayırt edici bir özelliği O_{39} ve H_{16} arasında bir hidrojen bağı varlığıdır (bkz. Ek B). Ayrıca, bu konformerlerin uzun dalga boyu pikleri 350 nm civarında, diğer konformerlerinkinden daha büyük hesaplanmıştır. Benzer bir ilişki C_2 , C_8 , C_{10} ve C_{16} konformerleri için de mevcuttur. Bu konformerler arasında ise hidrojen (NH) ve oksijen (OCH₃) arasında bir hidrojen bağı mevcuttur. Bu konformerlerin de görece olarak daha düşük minimum enerjiye sahip oldukları ve deneysel sonuçlara yakın absorpsiyon pikleri verdikleri görülmüştür. Ayrıca diğer konformerlere nazaran daha düşük UV absorpsiyon pikleri veren konformerlerin, diğerlerinden daha büyük moleküler enerjilere sahip oldukları da görülmüştür. Moleküler enerji ve UV absorpsiyonu arasındaki ilişkiyi özetlediğimizde, güçlü etkileşimlere sahip olan (NH \rightarrow C = O ve -NO-OCH₃) konformerlerin minimum moleküler enerjileri daha küçük hesaplanırken UV absorpsiyon pikleri ise uzun dalga boyuna kaymıştır (batokromik kayma). Benzer bir durum, bileşik II' nin konformerleri için de gözlenmiştir. Şekil 4.9, bileşik I ve II' nin konformerlerini ΔE , UV absorpsiyon maksimumları ve HOMO-LUMO enerjilerinin ölçeklendirilmiş verilerinin bir grafiksel karşılaştırmasını göstermektedir. Absorpsiyon dalga boyu piklerinin E , E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileriyle ve aynı zamanda ΔE ile yakından ilişkili olduğu görülmektedir.

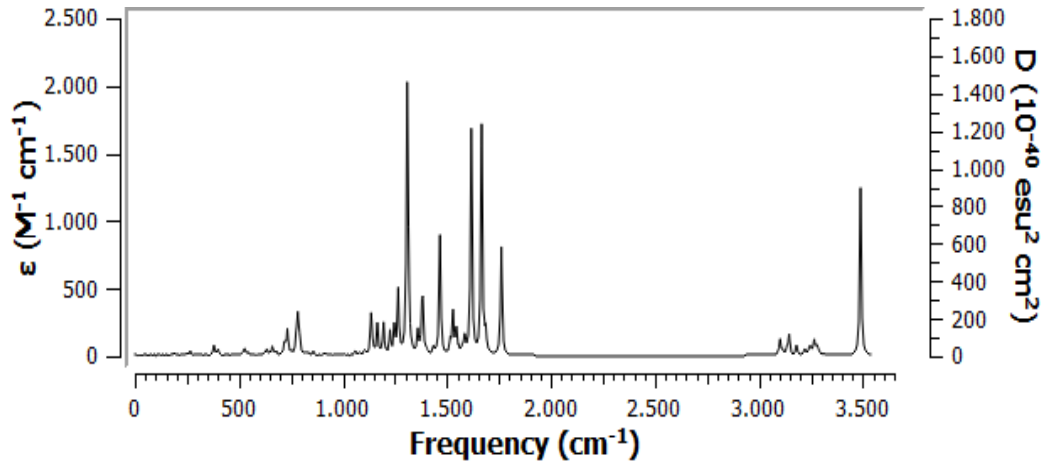


Şekil 4.9. Bileşik I ve II' nin konformelerinin enerjileri, UV absorpsiyon maksimumları ve HOMO-LUMO enerjilerinin ölçeklendirilmiş verileri arasındaki ilişki.

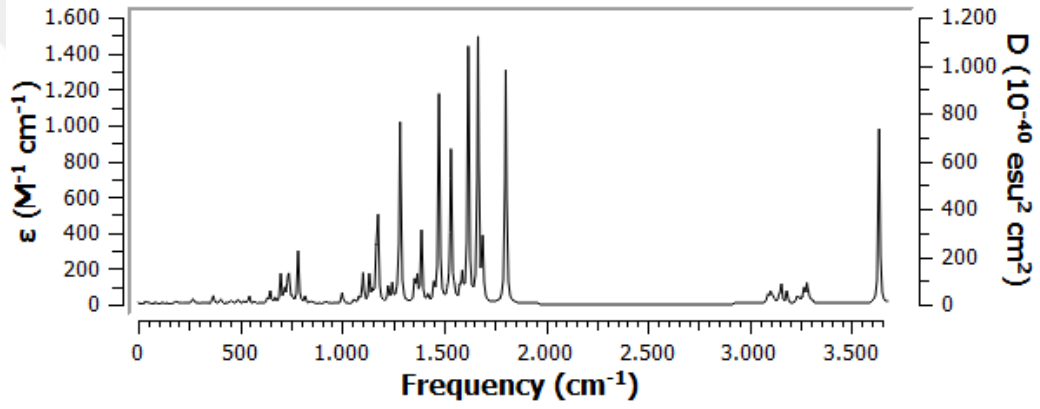
4.2. Bileşiklerin IR Analizi

Bileşiklerin IR spektrumları bir Alpha FT-IR spektrometresi (Bruker, Almanya) kullanılarak 4000 ve 200 cm^{-1} arasında araştırılmıştır. Bileşik I ve bileşik II'nin IR absorpsiyonları şu şekilde gözlenmiştir: 3266.01 ve 3251.11 cm^{-1} 'de N–H gruplarının titreşimi, 3023.25 ve 3058.04 cm^{-1} 'de aromatik C–H gerilme titreşimi, 2953.93– 2981.68 cm^{-1} 'de alifatik C–H gerilme titreşimi, 1695.87 ve 1702.11 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşimi, 1606.11 ve 1615.58 cm^{-1} 'de C=C gerilme titreşimi, 1570.38 ve 1570.25 cm^{-1} 'de C=N (tiadiazol) gerilme titreşimi.

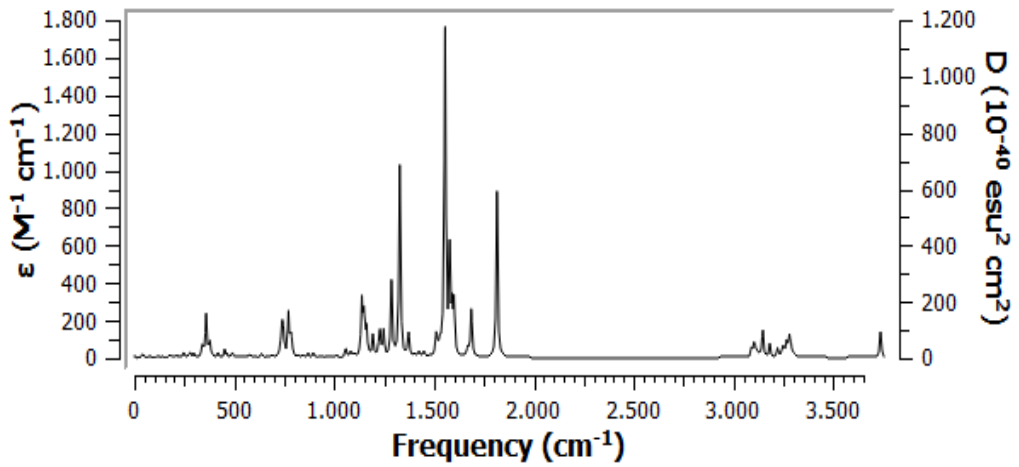
Bileşik I'e ait hesaplamaların IR spektrumları Şekil 4.10(a-r) de verilmiştir.



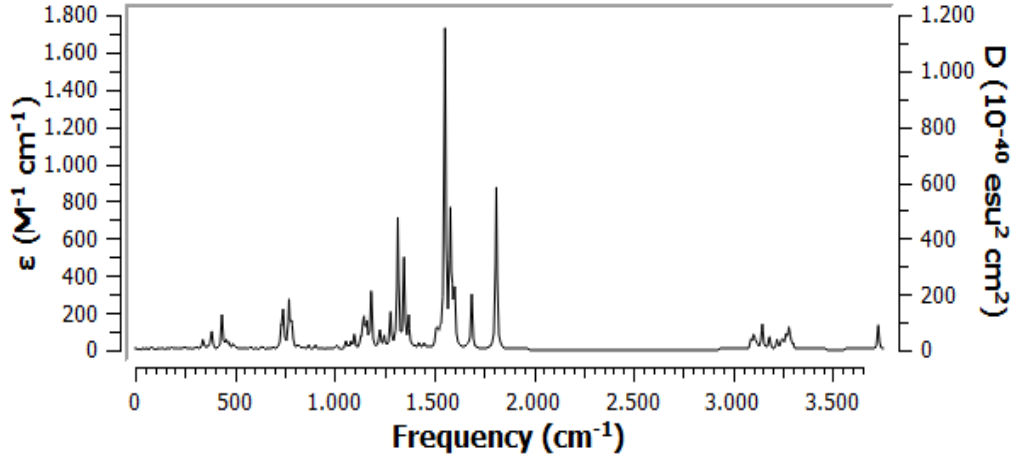
Şekil 4.10a. Bileşik I' in C_1 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



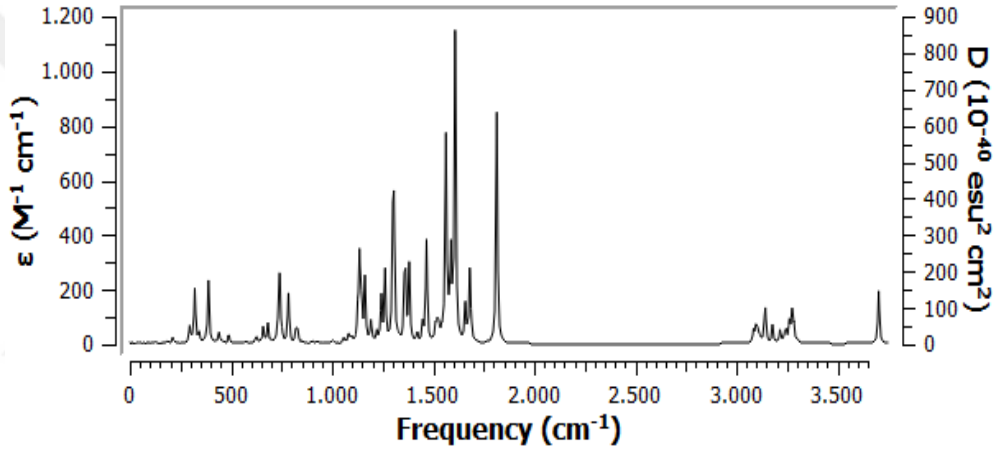
Şekil 4.10b. Bileşik I' in C_2 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



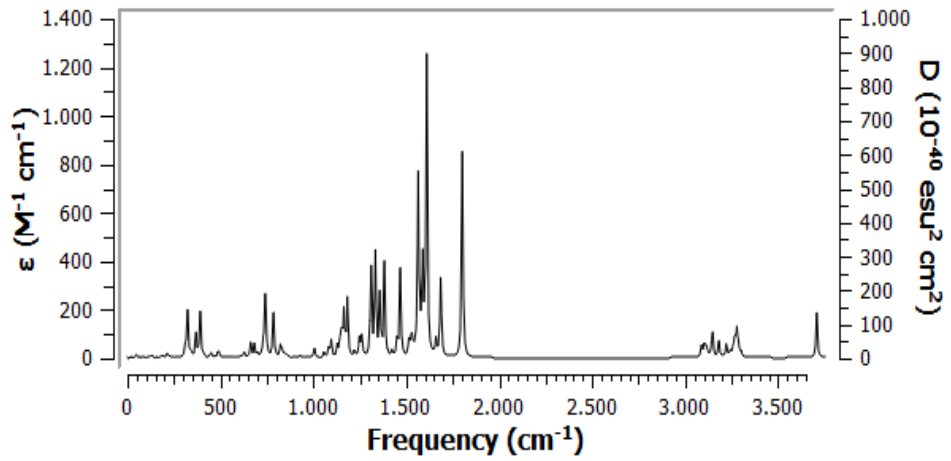
Şekil 4.10c. Bileşik I' in C_3 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



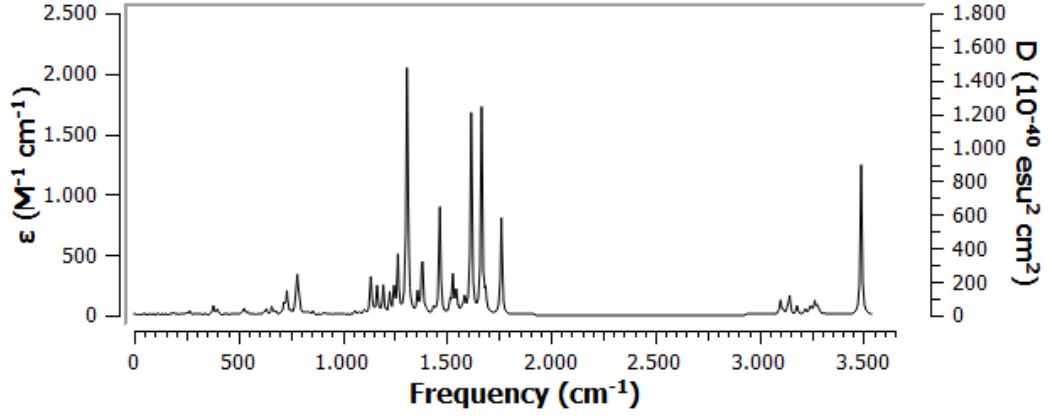
Şekil 4.10d. Bileşik I' in C_4 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



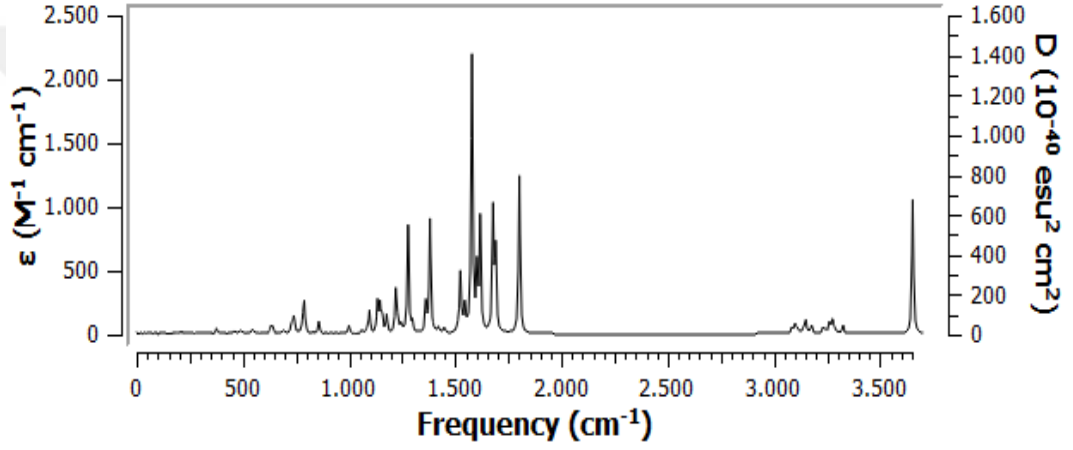
Şekil 4.10e. Bileşik I' in C_5 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



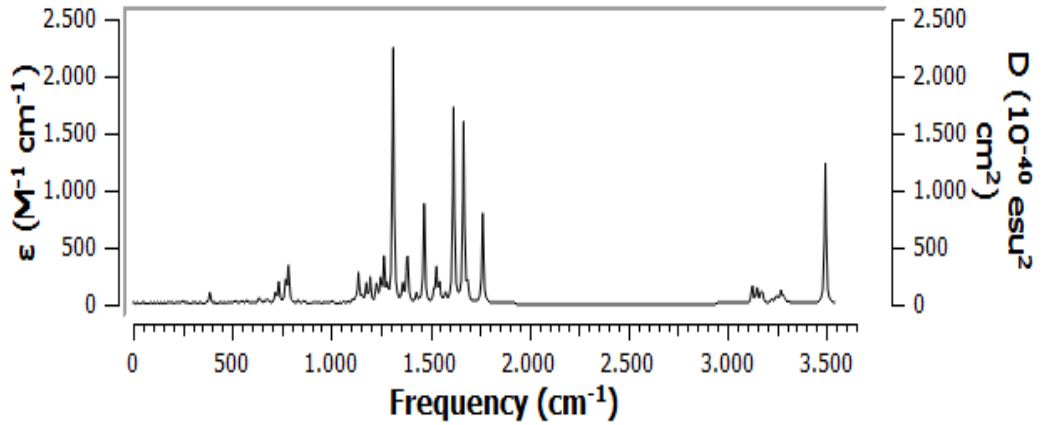
Şekil 4.10f. Bileşik I' in C_6 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



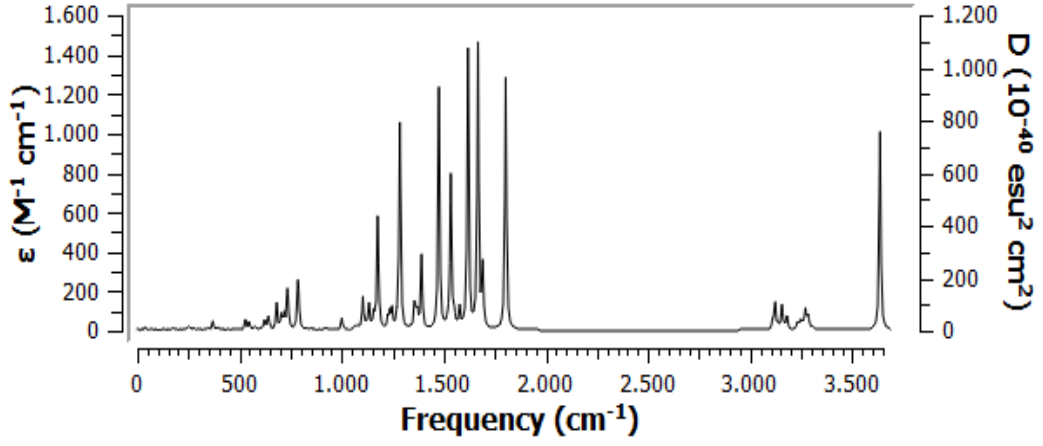
Şekil 4.10g. Bileşik I' in C_7 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



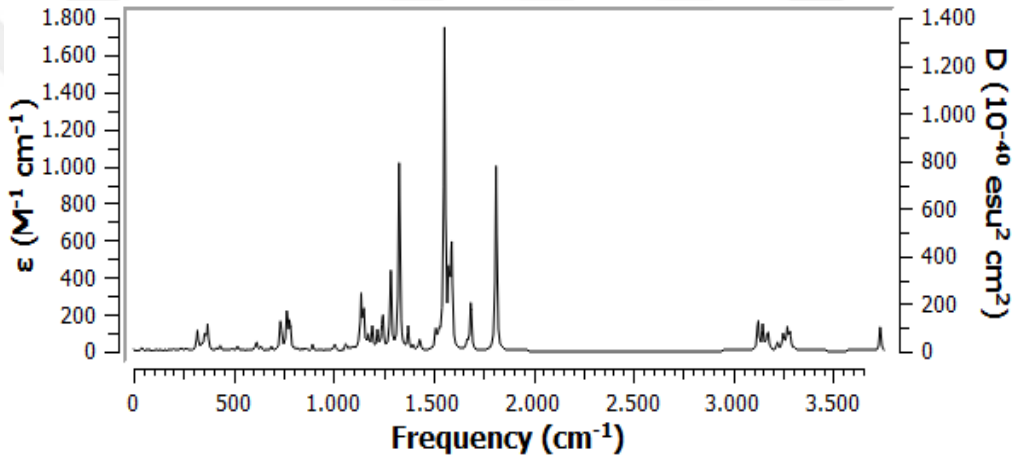
Şekil 4.10h. Bileşik I' in C_8 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



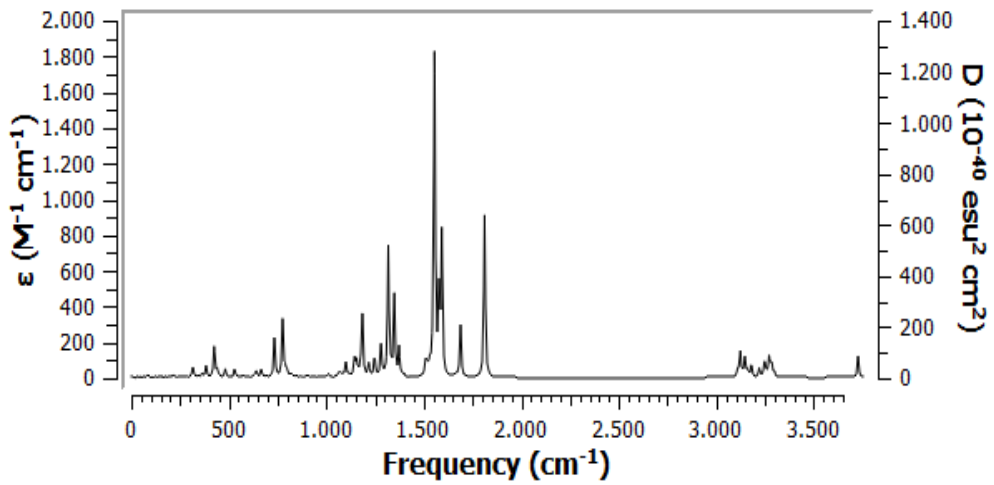
Şekil 4.10i. Bileşik I' in C_9 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



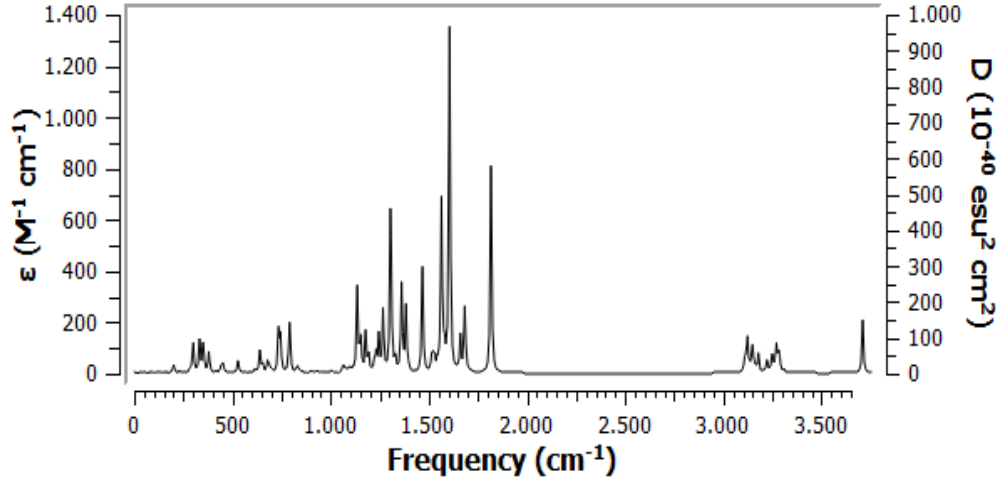
Şekil 4.10j. Bileşik I' in C_{10} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



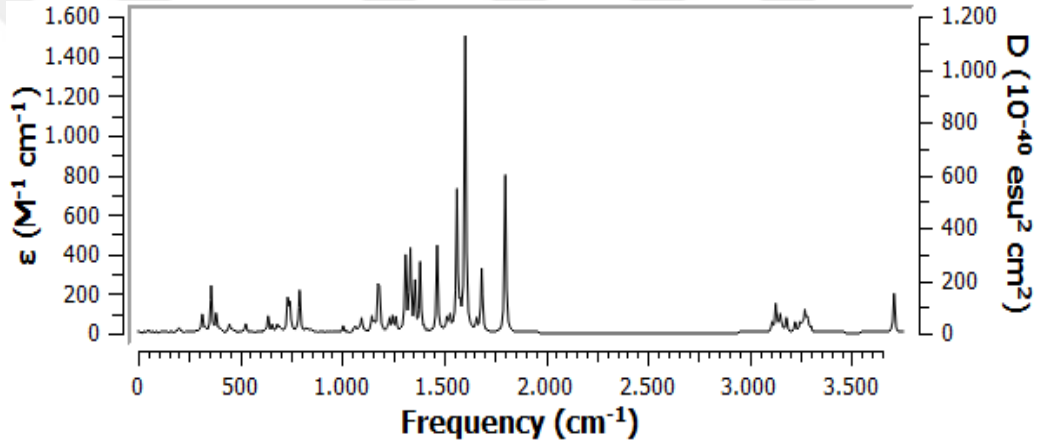
Şekil 4.10k. Bileşik I' in C_{11} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



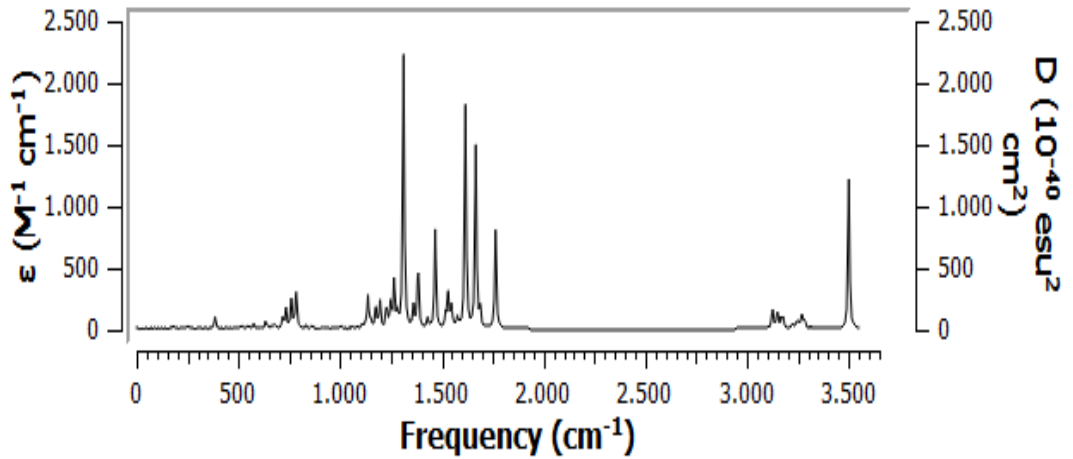
Şekil 4.10l. Bileşik I' in C_{12} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



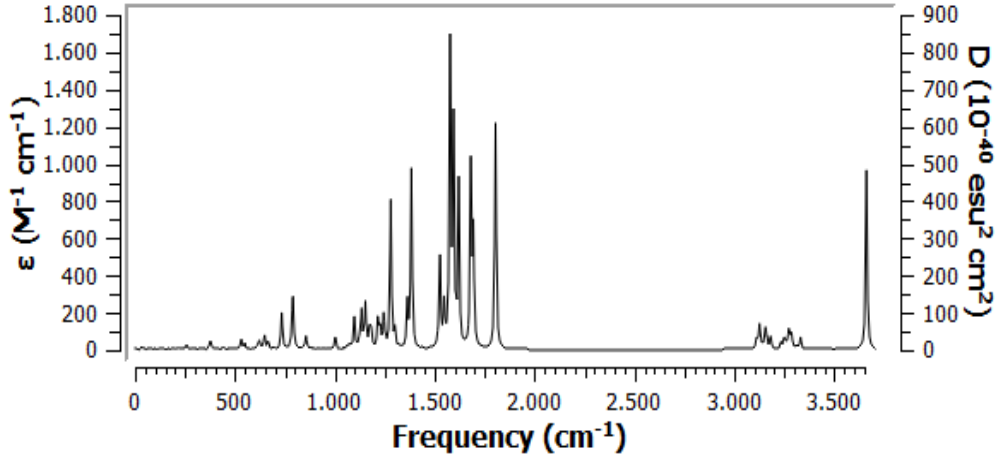
Şekil 4.10m. Bileşik I' in C_{13} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



Şekil 4.10n. Bileşik I' in C_{14} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.

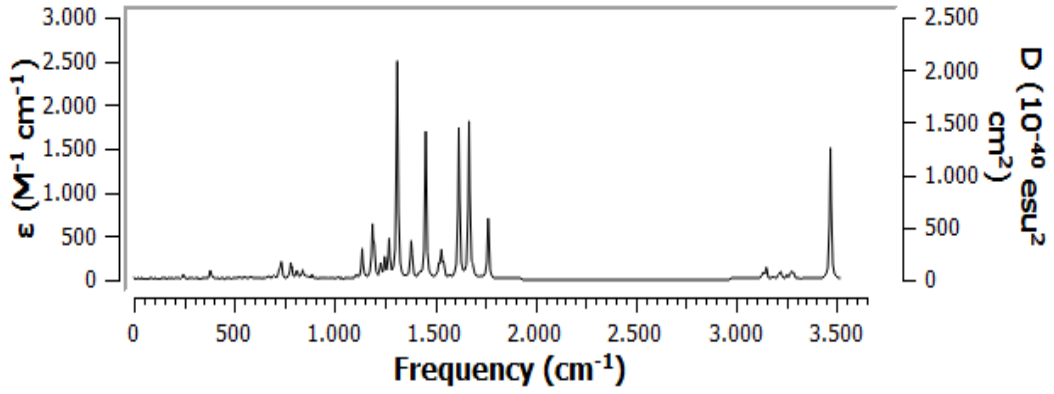


Şekil 4.10p. Bileşik I' in C_{15} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.

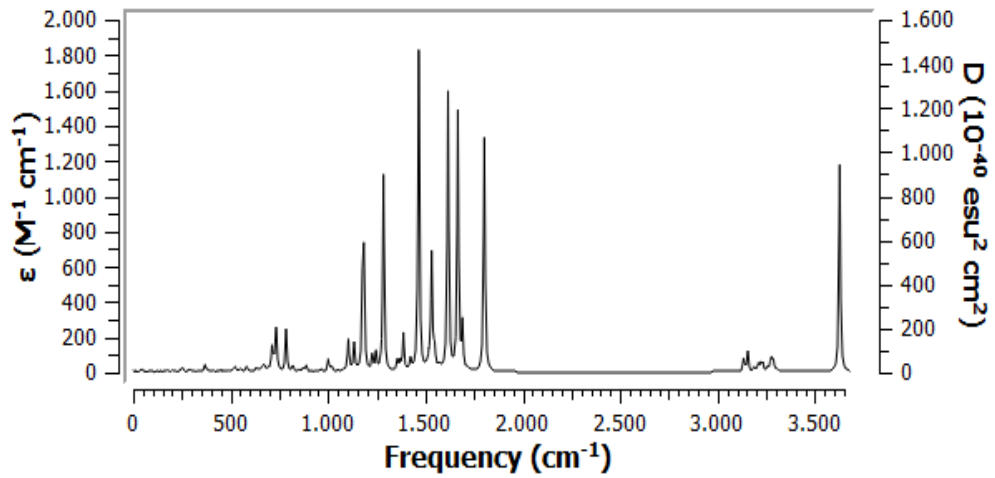


Şekil 4.10r. Bileşik I' in C_{16} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.

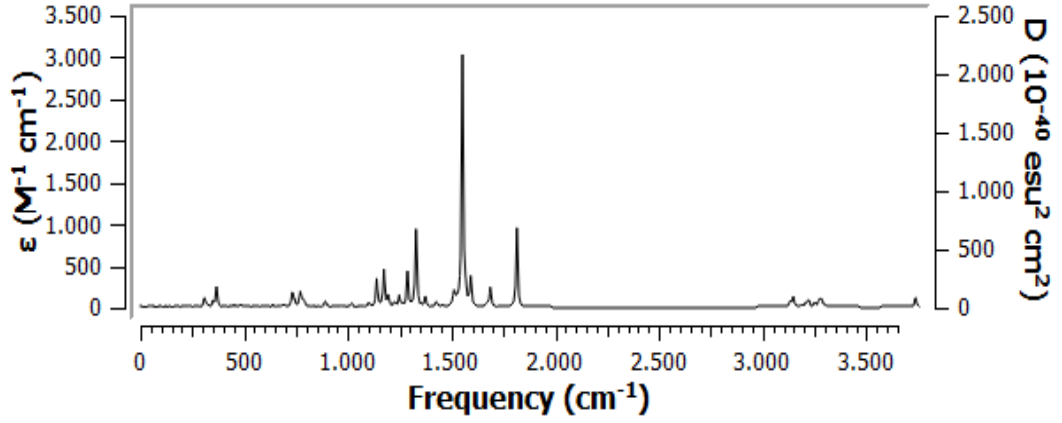
Bileşik II'ye ait hesaplamaların IR spektrumları Şekil 4.11(a-r) de verilmiştir.



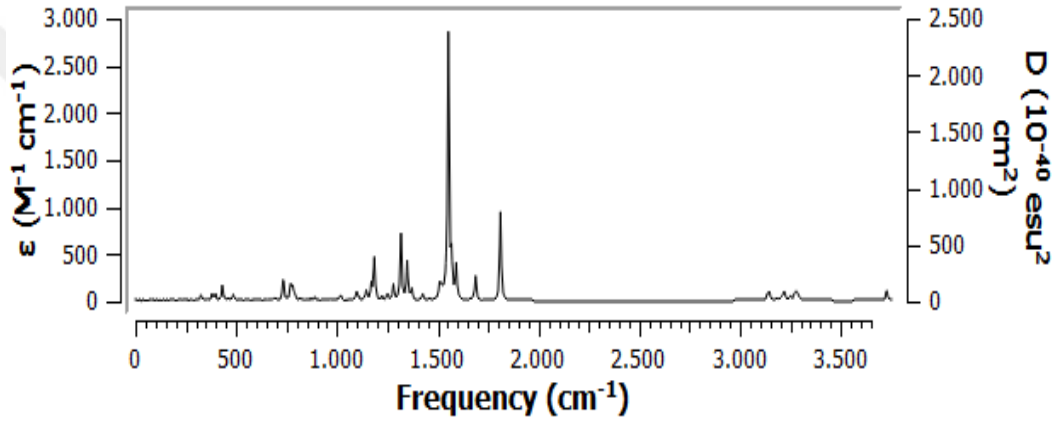
Şekil 4.11a. Bileşik II' nin C_1 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



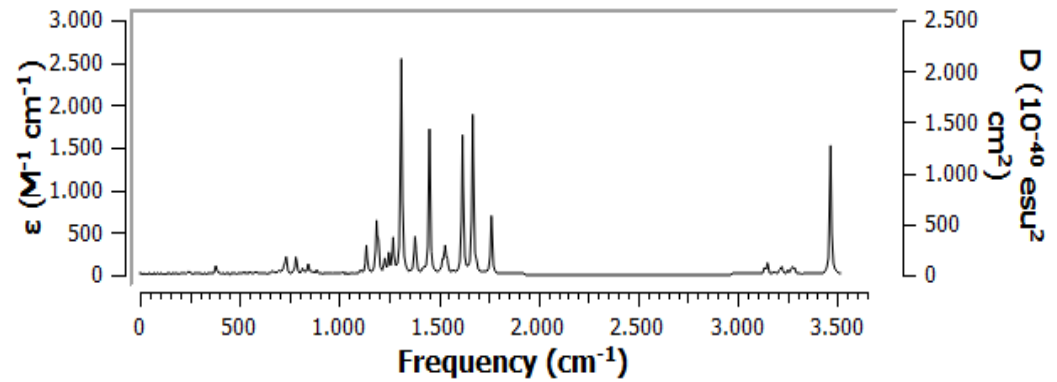
Şekil 4.11b. Bileşik II' nin C_2 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



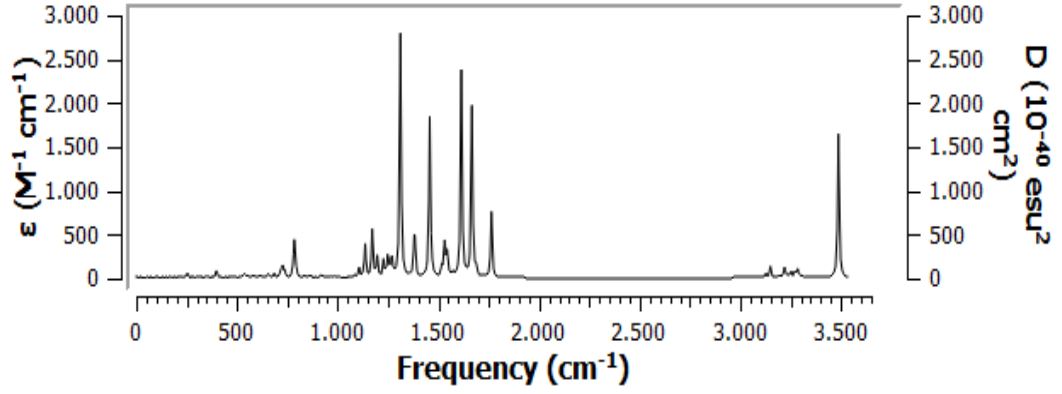
Şekil 4.11c. Bileşik II' nin C_3 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



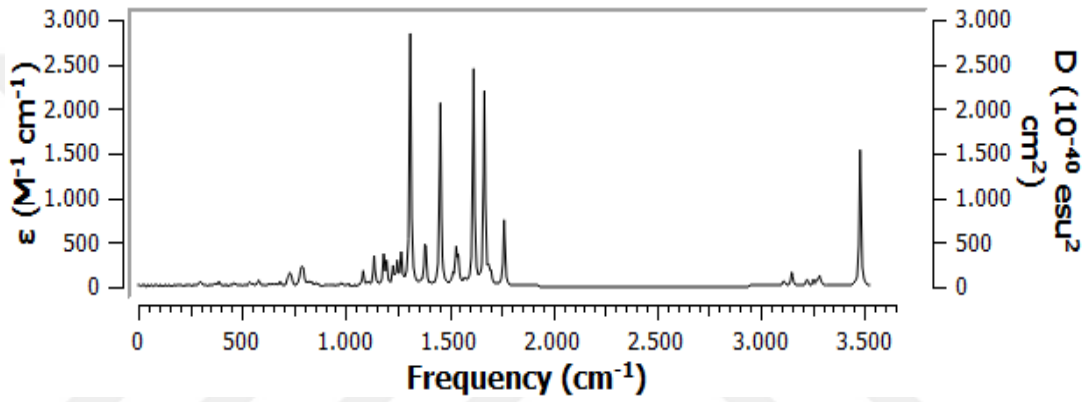
Şekil 4.11d. Bileşik II' nin C_4 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



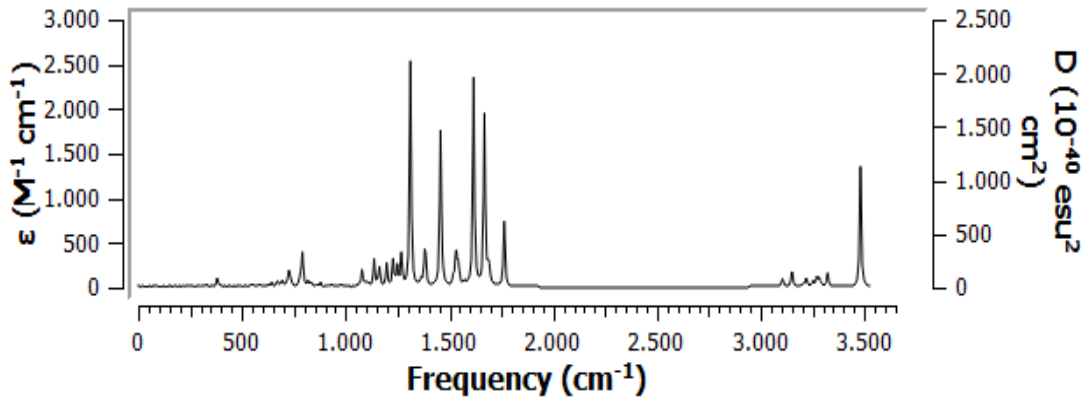
Şekil 4.11e. Bileşik II' nin C_5 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



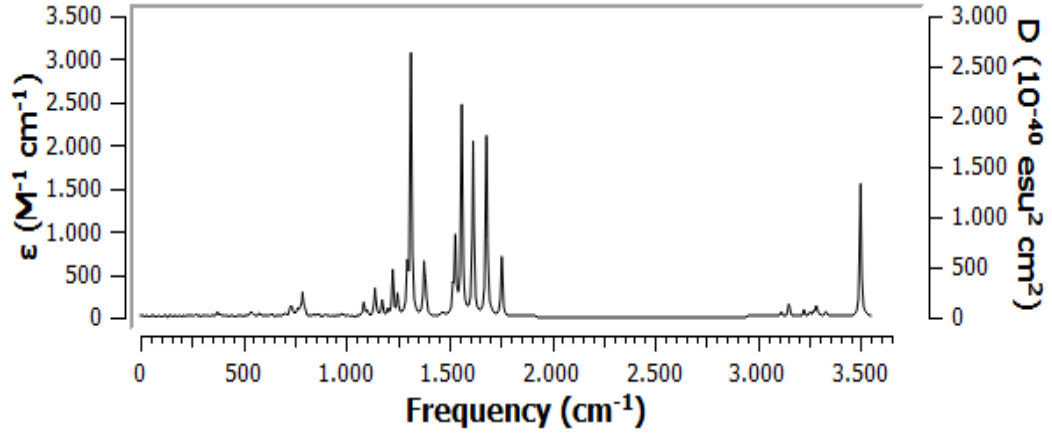
Şekil 4.11f. Bileşik II' nin C_6 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



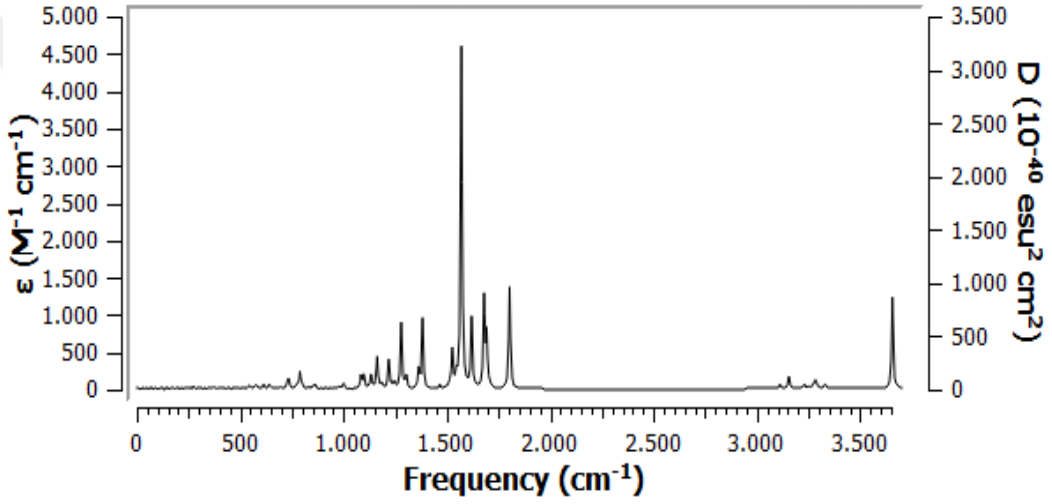
Şekil 4.11g. Bileşik II' nin C_7 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



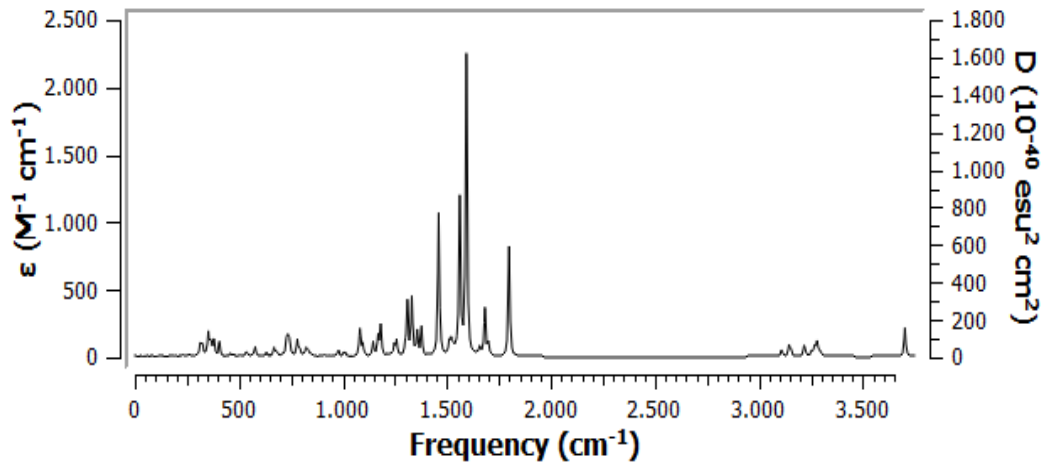
Şekil 4.11h. Bileşik II' nin C_8 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



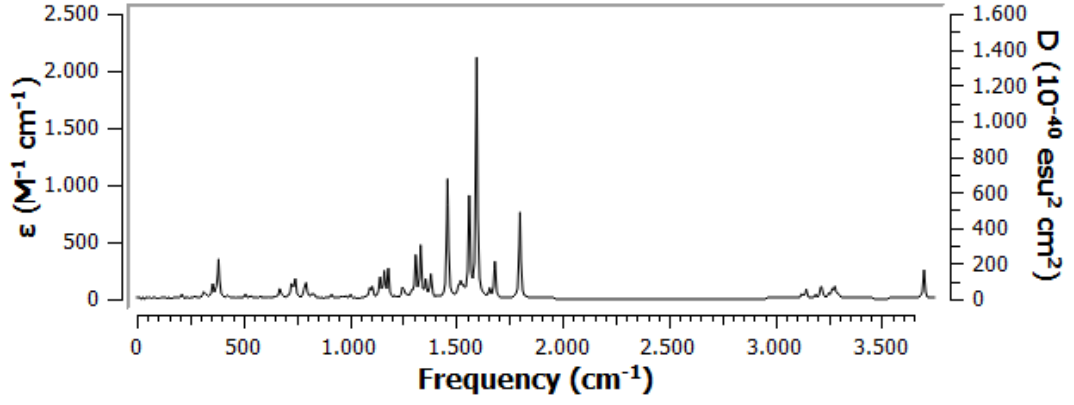
Şekil 4.11i. Bileşik II' nin C_9 konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



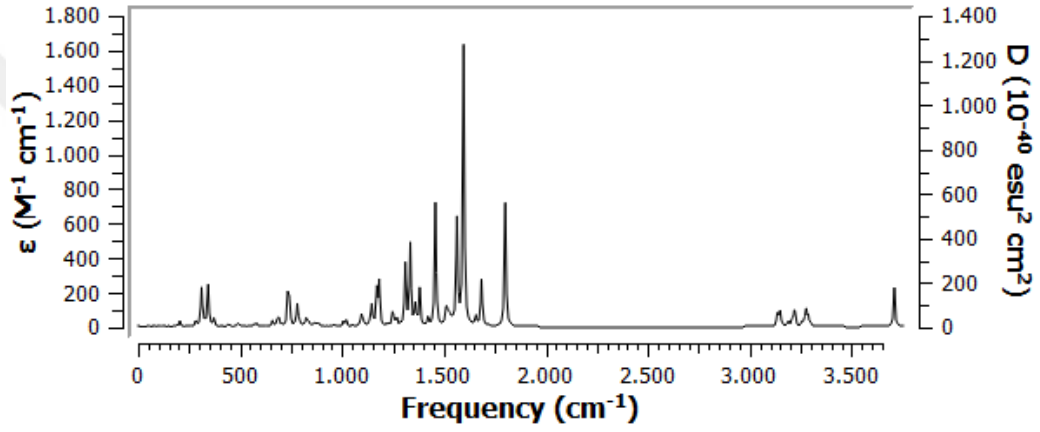
Şekil 4.11j. Bileşik II' nin C_{10} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



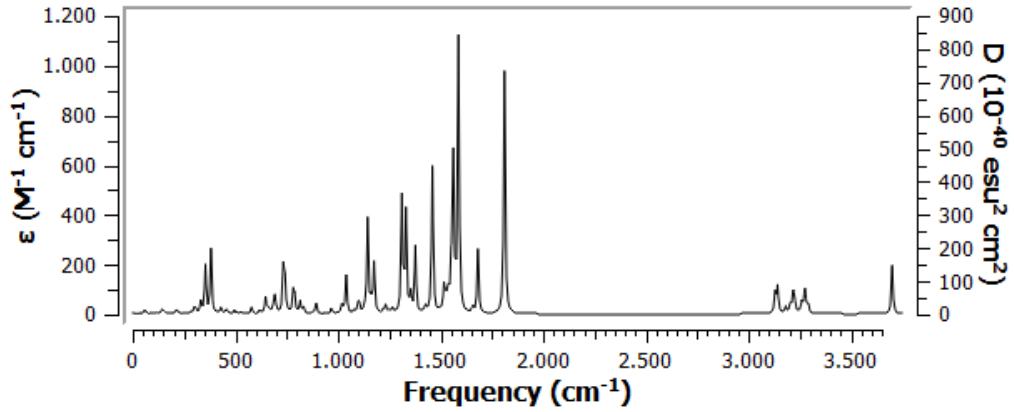
Şekil 4.11k. Bileşik II' nin C_{11} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



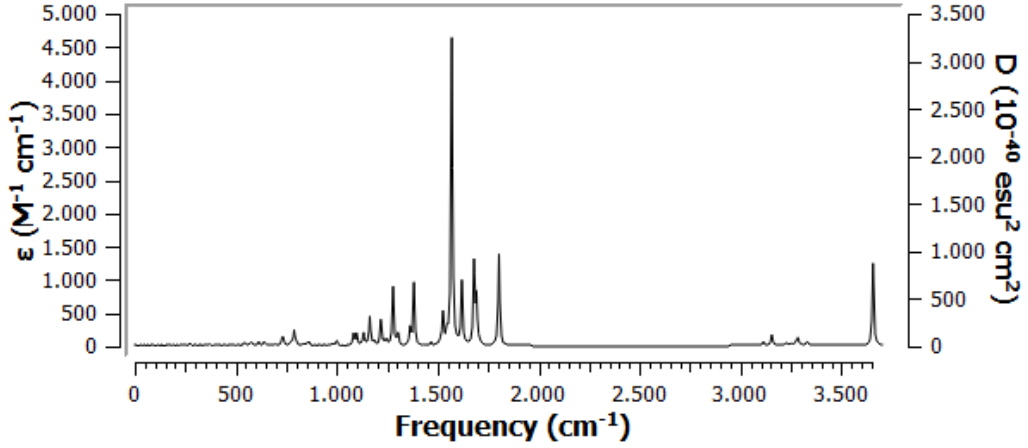
Şekil 4.11i. Bileşik II' nin C_{12} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



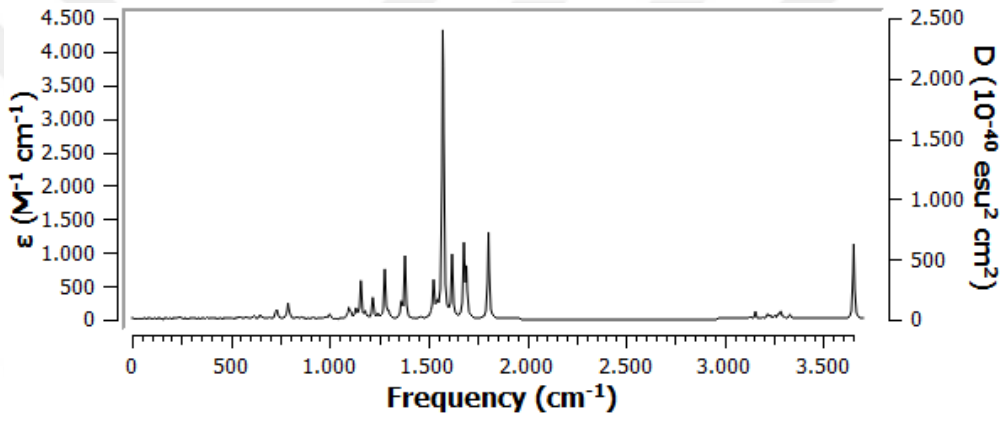
Şekil 4.11m. Bileşik II' nin C_{13} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



Şekil 4.11n. Bileşik II' nin C_{14} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



Şekil 4.11p. Bileşik II' nin C_{15} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.



Şekil 4.11r. Bileşik II' nin C_{16} konformasyonunun hesaplanan IR spektrumu.

Bileşik I ve bileşik II' nin deneysel ve teorik IR verileri, Tablo 4.3 ve 4.4'te verilmiştir. Deneysel IR spektrumları, gözlenen bantların, bileşiklerin yapıları ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Ayrıca moleküler konformasyonun N–H (gerilme ve burulma (bending)), C–H (aromatik ve alifatik), C=O, C=C ve C=N titreşim frekansları üzerindeki etkileri de teorik olarak incelenmiş ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. N–H ve C=O titreşimleri diğer piklere nazaran daha ayırt edici pik değerleri vermiştir ve bu nedenle konformasyonel yapıların, titreşim frekansları üzerindeki etkilerini analiz etmek için özellikle incelenmiştir. Bileşik I'in konformerlerinin N–H gerilme ve burulma titreşim frekansları deneysel olarak sırasıyla 3266.01 ve 1493.07 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Teorik sonuçlar, gerilme frekanslarının 3398–3634 cm^{-1} aralığında olduğunu ve N–H eğilme frekanslarının 1427–1575 cm^{-1} aralığında olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.3. Bileşik I'in deneysel ve teorik IR verileri (cm^{-1}), (frequency/intensity)

	VN-H - gerilme - burulma	VC-H (Aromatik)	VC-H (Alifatik)	VC=O	VC=C	VC=N (Thiadiazole)
Experimental	3266.01 1493.07	3023.25	2943.93 2919.66 2849.85	1695.87	1606.11	1570.38
C₁	3398 /360 1429 /257	3199 /10 r1 a 3194 /17 r2 s 3181 /29 r2 a 3158 /11 r2 a	3099 /20 a 3061 /14 s 3051 /10 a 3022 /34 s	1716 /233	1642 /44 r1	1544 /37
C₂	3536 /283 1436 /337	3191 /29 r2 a 3178 /20 r2 a	3096 /20 a 3058 /13 s 3025 /13 a 3017 /17 s 3005 /15 s	1754 /278	1644 /80 r1 1643 /17 r2 1621 /19 r2	1546 /42
C₃	3634 /40 1513 /430	3197 /12 r1 a 3190 /29 r2 a 3177 /19 r2 a	3095 /21 a 3057 /13 s 3025 /13 a 3018 /20 s 3006 /15 s	1766 /257	1641 /12 r2 1640 /66 r1 1624 /13 r1	1557 /78
C₄	3627 /38 1512 /433	3190 /28 r2 a 3177 /19 r2 a	3096 /20 a 3058 /13 s 3025 /13 a 3018 /19 s 3006 /15 s	1762 /253	1643 /10 r2 1642 /75 r1 1624 /13 r1	1560 /81
C₅	3607 /57 1429 /109	3190 /28 r2 a 3178 /20 r2 a	3095 /20 a 3057 /13 s 3016 /17 s 3005 /14 s	1768 /246	1643 /10 r2 1642 /75 r1 1624 /13 r1	1547 /90
C₆	3607 /55 1428 /105	3189 /29 r2 a 3177 /19 r2 a	3096 /20 a 3057 /13 s 3027 /13 a 3017 /15 s 3004 /15 s	1752 /247	1643 /13 r2 1639 /89 r1 1614 /20 r1	1545 /109
C₇	3398 /361 1429 /257	3199 /10 r1 a 3194 /17 r2 s 3181 /30 r2 a 3158 /11 r2 a	3099 /20 a 3061 /14 s 3051 /10 a 3022 /33 s	1716 /233	1642 /44 r1	1544 /36
Calculated						
C₈	3559 /306 1575 /255	3190 /29 r2 a 3178 /19 r2 a	3095 /20 a 3057 /13 s 3024 /13 a 3019 /19 s 3005 /15 s	1755 /260	1647 /176 r1 1644 /13 r2 1634 /277 r1	1560 /139
C₉	3400 /359 1429 /254	3194 /17 r2 s 3181 /29 r2 a	3089 /26 a 3081 /22 a 3041 /33 s 3038 /18 s 3005 /15 s	1717 /230	1643 /31 r1-r2 1623 /446 r1 1622 /13 r2 1574 /496 r1	1534 /13
C₁₀	3536 /292 1436 /356	3194 /16 r2 s 3181 /27 r2 a	3093 /20 a 3074 /11 a 3038 /40 s	1754 /371	1645 /83 r1 1622 /416 r1 1574 /411 r1	1536 /18
C₁₁	3633 /38 1545 /61	3197 /12 r1 a 3193 /18 r2 s 3181 /29 r2 a	3089 /24 a 3081 /20 a 3040 /35 s 3036 /20 s	1764 /289	1641 /68 r1 1622 /416 r1	1545 /62
C₁₂	3626 /35 1548 /33	3194 /16 r2 s 3182 /27 r2 a	3093 /20 a 3073 /12 a 3038 /41 s	1762 /264	1642 /78 r1-r2	1535 /112
C₁₃	3609 /61 1428 /119	3198 /10 r1 a 3194 /16 r2 s 3181 /28 r2 a	3092 /22 a 3038 /39 s	1767 /235	1637 /70 r1 1616 /41 r1	1538 /18
C₁₄	3607 /58 1427 /126	3194 /16 r2 s 3181 /27 r2 a	3093 /22 a 3042 /41 s	1752 /231	1639 /89 r1 1615 /18 r1	1538 /21
C₁₅	3406 /354 1428 /233	3193 /17 r2 s 3181 /29 r2 a	3090 /23 a 3080 /25 a 3041 /34 s	1716 /233	1642 /30 r1-r2 1622 /391 r1 1621 /38 r2 1572 /524 r1	1534 /21
C₁₆	3560 /279 1484 /120	3196 /10 r1 a 3194 /16 r2 s 3182 /27 r2 a	3094 /20 a 3074 /11 a 3039 /38 s	1754 /352	1646 /170 r1 1634 /281 r1 1575 /254 r1	1534 /287

a: Asimetrik gerilme, s: Simetrik gerilme, r1: Halka 1, r2: Halka 2

Aromatik C-H piklerinin hesaplanan titreşimleri 3199-3180 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir ve genellikle herhangi bir konformasyonel değişiklikten büyük ölçüde etkilenmemiştir. Benzer durumlar alifatik C-H (deneysel olarak 2850–2944 cm^{-1} ve teorik olarak 3004–3099 cm^{-1}) ve C=C (deneysel olarak 1606 cm^{-1} ve teorik olarak 1572-1647 cm^{-1}) titreşimler için de gözlemlenmiştir. Elektronegatif atom taşıyan grupların, O-H ve N-H'nin titreşim frekansları, konformasyonel değişikliklerden daha fazla etkilenmiştir.

Bileşik II'nin N – H titreşim frekansları deneysel olarak 3266.01 ve 1493.07 cm^{-1} olarak bulundu. Teorik hesaplamalar, sırasıyla 3373–3636 ve 1389–1635 cm^{-1} aralığında gerilme ve burulma frekansları vermiştir. Aromatik C-H pikleri bileşik I'in konformerlerine yakın değerlerde 3199 ve 3181 cm^{-1} arasında olarak hesaplanmıştır.

Aromatik C – H piklerinin moleküler yapıdan ya da herhangi bir moleküler yapısal farklılıktan çok fazla etkilenmediği görülmüştür. Ayrıca, C=C titreşimleri de O-H ve N-H'nin titreşim frekansları gibi konformasyonel değişikliklerden pek etkilenmemiştir. Bununla birlikte, alifatik C-H ve C=C titreşimleri, C_4 ve C_{16} gibi bazı konformasyonlarda çok düşük şiddetlerde hesaplanmıştır (10'un altındaki titreşim şiddetlerine tabloda yer verilmemiştir). Benzer durumlar, bileşik I ve II konformerlerinin aromatik C-H pikleri için de elde edilmiştir.

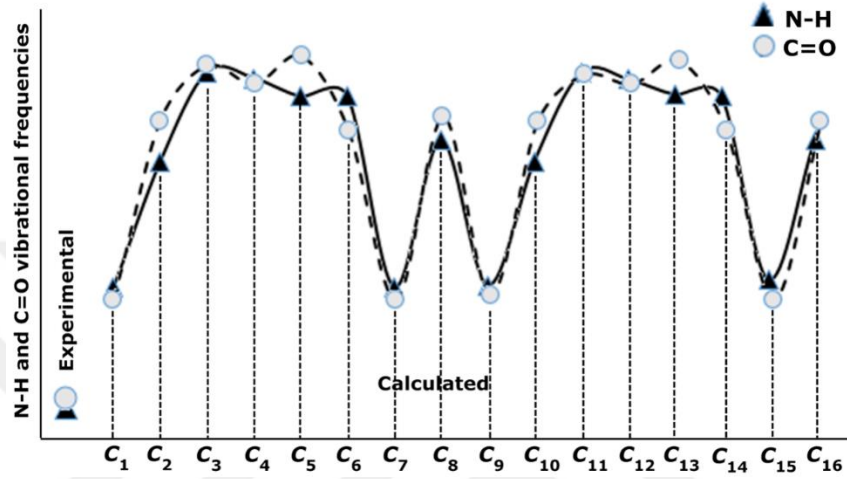
Bileşik II'nin konformerlerinin C=O titreşim pikleri deneysel olarak 1702.11 cm^{-1} de gözlenmiştir. Teorik hesaplamalar ise bu pikin konformasyona bağlı olarak 1716-1765 cm^{-1} aralığında değiştiğini göstermiştir. C=O titreşimlerinin de bileşiklerin yapısal-konformasyonel farklılıklarından oldukça etkilendiği görülmüştür. Bileşik II'nin konformerlerinin deneysel ve teorik titreşim frekansları Tablo 4.4'te listelenmiştir.

Tablo 4.4. Bileşik II'nin deneysel ve teorik IR verileri (cm^{-1}), (frequency/intensity (cm^{-1}),

	VN-H - gerilme - burulma	VC-H Aromatik	VC-H Alifatik	VC=O	VC=C	VC=N thiadiazole
Experimental	3251.11 1464.04	3058.04	2981.68 2915.61	1702.11	1615.58	1570.25
C_1	3375 /436 1414 /483	3196 /10 r2 s 3188 /20 r2 a 3181 /11 r2 a	3134 /15 3022 /14 3049 /23	1717 /202	1624 /519 r1 1575 /499 r1	1462 /6
C_2	3528 /341 1426 /517	3197 /10 r2 s 3189 /20 r2 a 3181 /10 r2 a	3135 /14 3022 /14 3048 /23	1754 /385	1644 /75 r1 1621 /424 r1 1572 /458 r1	1465 /6
C_3	3636 /35 1548 /100	3196 /10 r2 s 3189 /22 r2 a 3181 /13 r2 a	3134 /15 3121 /15 3061 /35 3048 /22	1765 /277	1624 /519 r1 1575 /499 r1	1466 /16
C_4	3627 /34 1549 /106	3197 /12 r2 s 3189 /22 r2 a 3182 /12 r2 a	3134 /14 3122 /13 3049 /21	1762 /275	1642 /76 r1 1575 /499 r1	1466 /6
C_5	3373 /441 1414 /492	3199 /10 r1 a 3196 /10 r2 s 3188 /20 r2 a 3181 /11 r2 a	3134 /15 3121 /13 3049 /22	1716 /200	1642 /23 r1 1625 /541 r1 1575 /473 r1	1462 /6
C_6	3393 /477 1414 /528	3199 /10 r1 a 3195 /25 r2 s 3182 /19 r2 a	3131 /24 3041 /13	1716 /219	1642 /30 r1 1622 /565 r1 1571 /684 r1	1474 /2
C_7	3385 /445 1417 /594	3198 /10 r1 a 3194 /28 r2 s 3183 /17 r2 a	3137 /11 3069 /18 3027 /19	1716 /216	1642 /43 r1 1623 /630 r1 1573 /704 r1	1477 /0.26
C_8	3386 /392 1418 /489	3199 /11 r1 a 3193 /26 r2 s 3181 /26 r2 a	3132 /22 3119 /11 3066 /16 3021 /28	1716 /213	1642 /43 r1 1623 /554 r1 1573 /677 r1	1492 /67
Calculated						
C_9	3403 /450 1635 /455	3196 /12 r1 a 3194 /28 r2 s 3182 /17 r2 a	3136 /11 3069 /17 3027 /17	1707 /203	1641 /49 r1 1636 /147 r1-r2 163 /456 r1-r2 1572 /585 r1	1481 /5
C_{10}	3556 /358 1389 /3	3196 /10 r1 a 3195 /27 r2 s 3183 /16 r2 a	3138 /11 3068 /18 3028 /19	1754 /398	1646 /202 r1 1634 /348 r1 1575 /274 r1	1486 /47
C_{11}	3606 /63 1422 /306	3194 /27 r2 s 3183 /17 r2 a	3072 /15 3028 /16	1752 /238	1639 /99 r1 1552 /645 r1 1521 /333 r1	1484 /4
C_{12}	3603 /72 1422 /294	3195 /24 r2 s 3182 /19 r2 a	3131 /22 3106 /10 3042 /12	1753 /220	1638 /87 r1 1555 /609 r1 1521 /251 r1	1479 /4
C_{13}	3608 /66 1419 /204	3188 /21 r2 a	3130 /17 3121 /10 3050 /22	1752 /208	1638 /72 r1-r2 1553 /669 r1 1521 /176 r1	1469 /19
C_{14}	3604 /57 1422 /137	3191 /20 r2 s	3133 /18 3121 /11 3048 /24	1764 /284	1638 /58 r1-r2 1546 /319 r1 1521 /176 r1	1460 /3
C_{15}	3557 /361 1390 /4	3196 /10 r1 a 3195 /27 r2 s 3183 /16 r2 a	3135 /11 3069 /17 3027 /18	1755 /401	1646 /201 r1 1634 /349 r1 1575 /278 r1	1483 /57
C_{16}	3554 /327 1401 /2	3196 /11 r1 a 3195 /25 r2 s 3182 /18 r2 a	3130 /23 3042 /12	1755 /376	1647 /200 r1 1634 /297 r1 1576 /270 r1 1533 /445 r2 1530 /943 r2	1482 /8

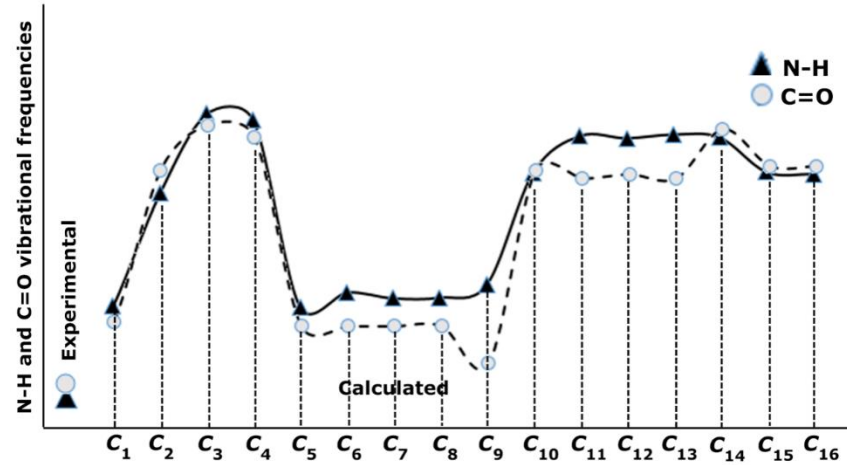
a: Asimetrik gerilme, s: Simetrik gerilme, r1: Halka 1, r2: Halka 2

Konformerlerin N–H gerilmesi ve C=O titreşim frekansları arasındaki Pearson korelasyon katsayıları, bileşik I ve II için $R= 0.96$ olarak hesaplandı. Konformerlerin N–H ve C=O gerilme titreşim frekansları arasındaki ilişkinin grafiksel gösterimi Şekil 4.12a ve 4.12b'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, N–H ve C=O titreşimleri, konformasyonel değişikliklerden aynı derecede/biçimde etkilenmişlerdir.



Şekil 4.12a. Bileşik I' in N – H ve C = O titreşimlerinin ölçeklendirilmiş deneysel ve teorik verileri.

Ayrıca, N–H ve C=O titreşim frekansları ile bileşiklerin minimum moleküler enerjileri arasında da bir ilişki olduğu görülmüştür. Bileşik I'in C_1 , C_7 , C_9 ve C_{15} konformerleri daha düşük moleküler enerjilere sahiptir. Bu konformerlerin N–H ve C=O frekansları da deney sonuçlarına daha yakındır. Benzer bir durum, bileşik II'nin C_1 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 ve C_9 konformerleri için de geçerlidir.



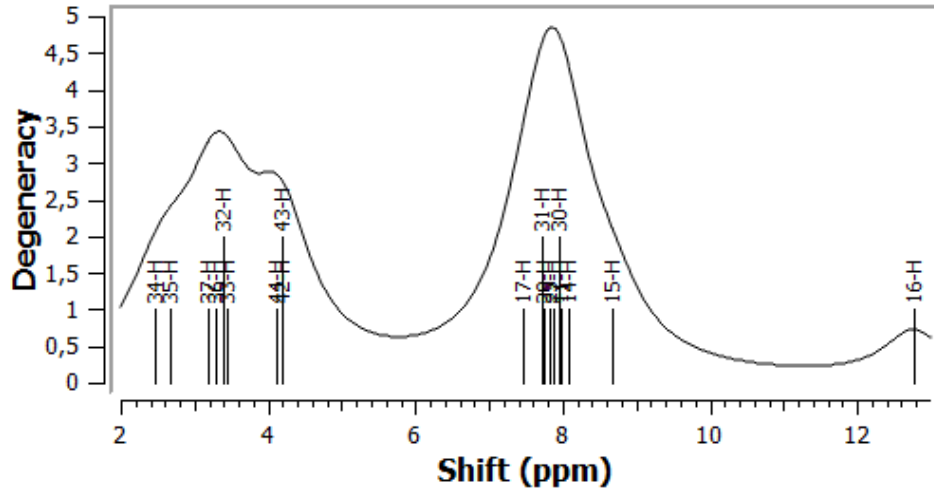
Şekil 4.12b. Bileşik II' nin N – H ve C = O titreşimlerinin ölçeklendirilmiş deneysel ve teorik verileri.

Bununla birlikte, bileşik I'in C_1 , C_7 , C_9 ve C_{15} konformerlerinin UV absorpsiyon pikleri deneysel verilerle en uyumlu halde olmasa da, titreşim frekansları deney sonuçları ile daha tutarlıdır. Benzer bir durum, bileşik II'nin hesaplanan UV ve IR spektrumlarının deneylerle uyumluluğu için de geçerlidir. Bu belirsizlik teorik analizin bir sonraki aşamasına yol açar; bileşiklerin spektral ve elektronik verileri arasındaki ilişki $^1\text{H-NMR}$ ve QAIM analizleriyle incelenecektir.

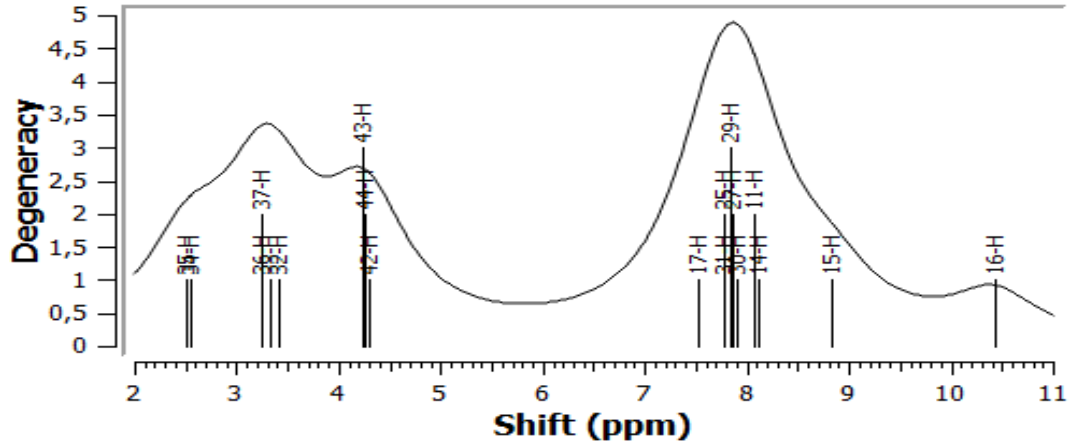
4.3. Bileşiklerin NMR Analizleri

Tüm bileşiklerin NMR spektrumları, DMSO- d_6 içerisinde oda sıcaklığında Bruker spektrometresi (400 MHz) kullanılarak elde edildi. $^1\text{H-NMR}$ deneysel verilerinin tümü Tablo 4.5 ve 4.6'da listelenmiştir. Bileşiklerin alifatik protonları 2.06-3.03 ppm arasında, aromatik protonları 7.20-8.27 ppm arasında, NH protonları arasında gözlemlenmiştir. 9.41-9.80 ppm arasında gözlemlenmiştir. Elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrum pikleri, bileşiklerin protonları ile uyumluluk göstermiştir. NMR pikleri Şekil 4.13a ve 4.13b de gösterilmiştir.

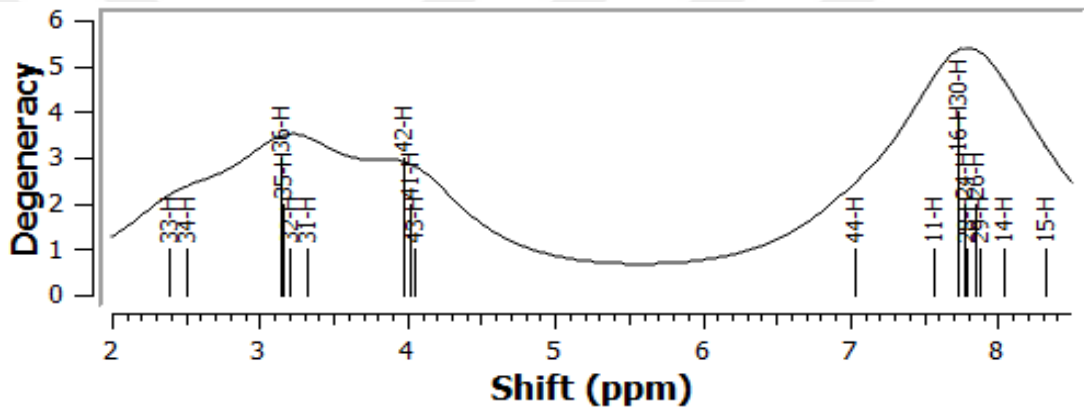
Bileşik I'e ait hesaplamaların $^1\text{H NMR}$ spektrumları Şekil 4.13(a-r) de verilmiştir.



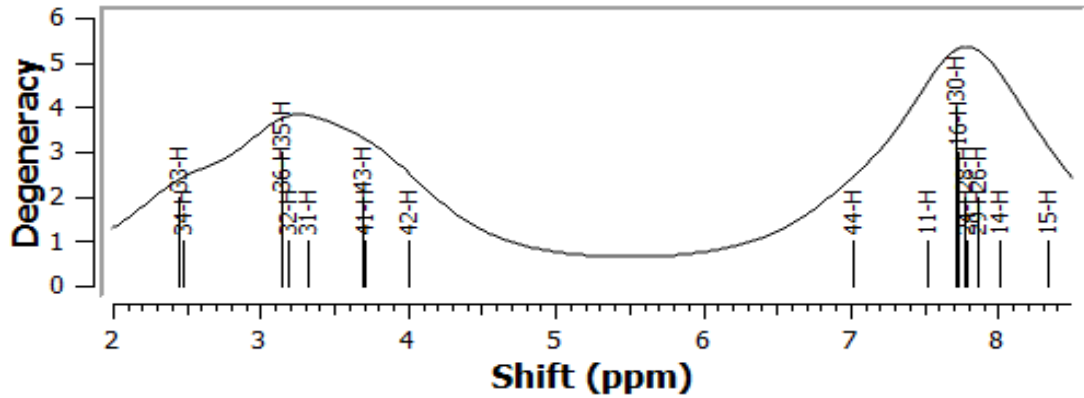
Şekil 4.13a. Bileşik I' in C_1 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



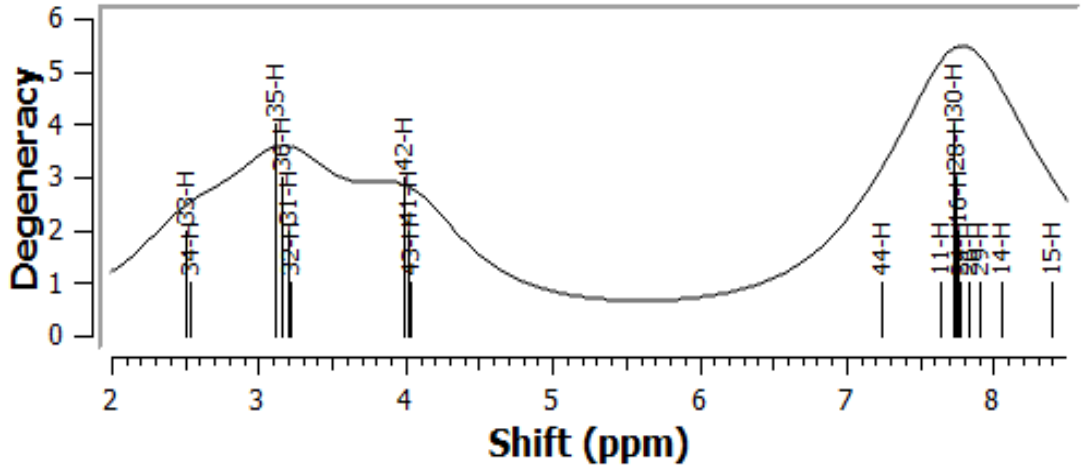
Şekil 4.13b. Bileşik I' in C_2 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



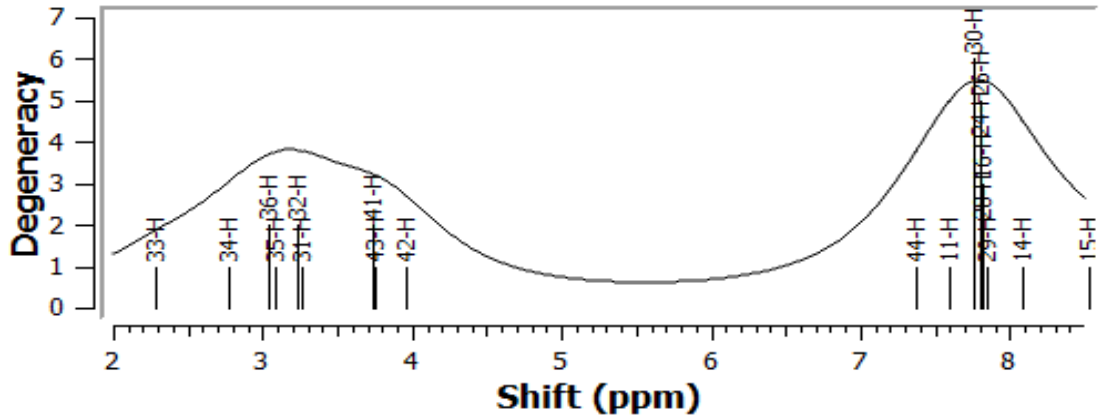
Şekil 4.13c. Bileşik I' in C_3 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



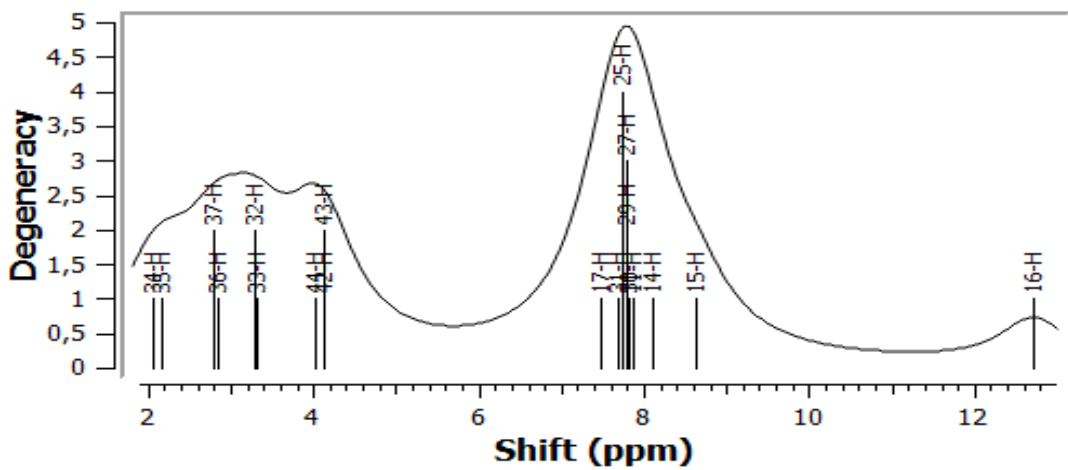
Şekil 4.13d. Bileşik I' in C_4 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



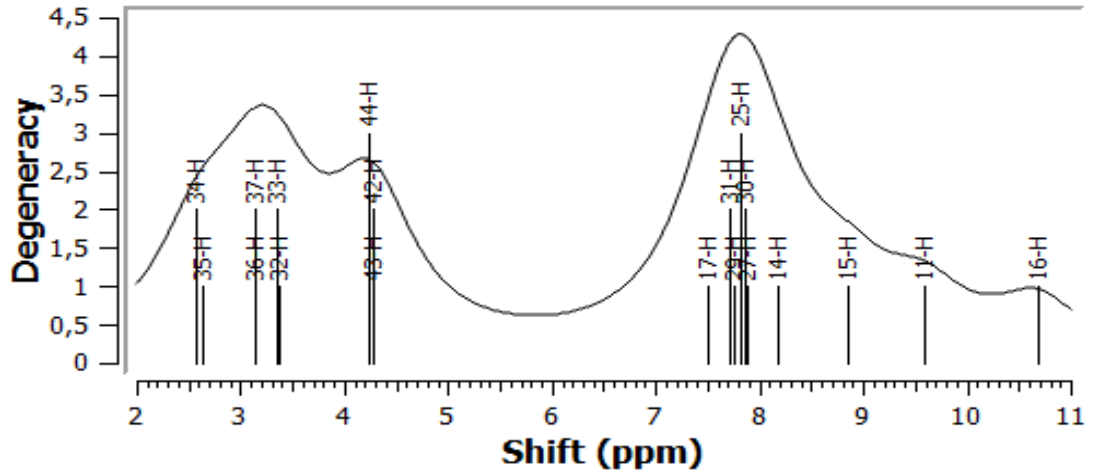
Şekil 4.13e. Bileşik I' in C₅ konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



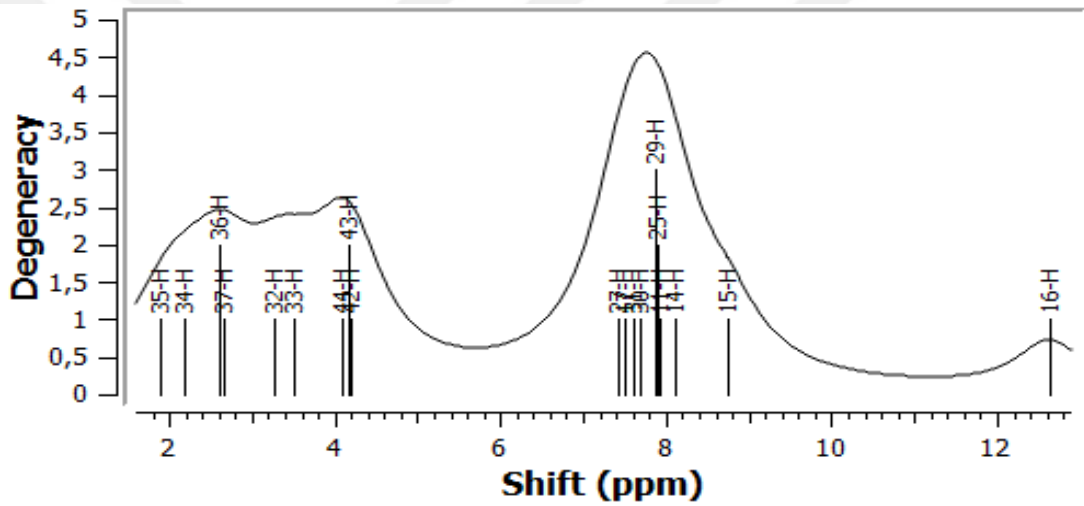
Şekil 4.13f. Bileşik I' in C₆ konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



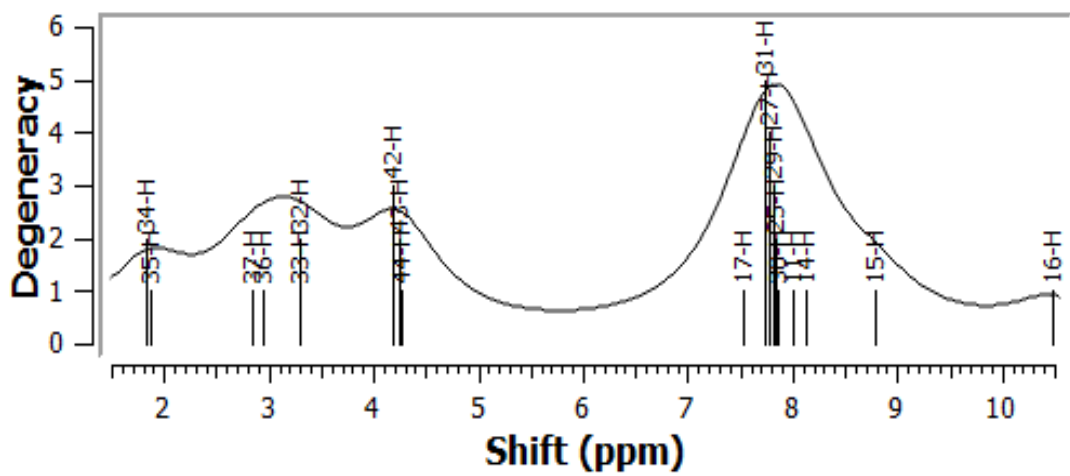
Şekil 4.13g. Bileşik I' in C₇ konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



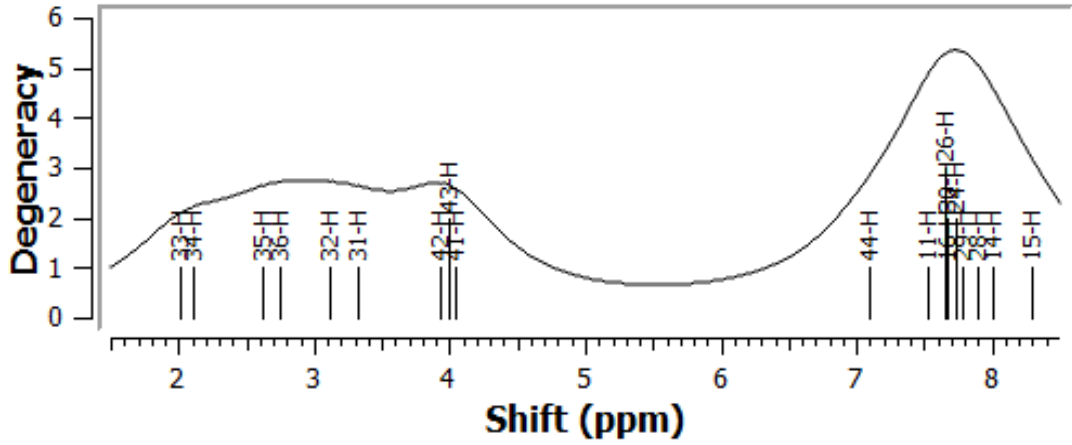
Şekil 4.13h. Bileşik I' in C_8 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



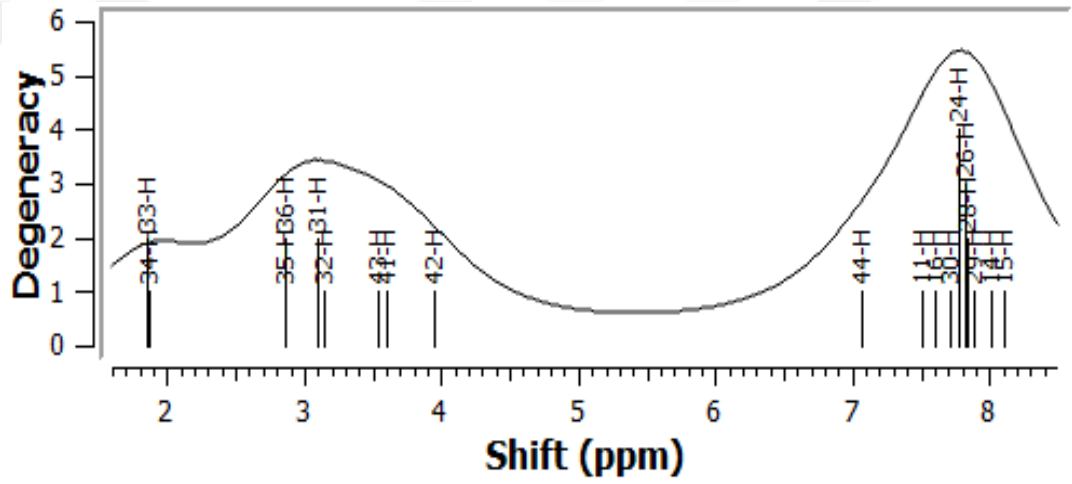
Şekil 4.13i. Bileşik I' in C_9 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



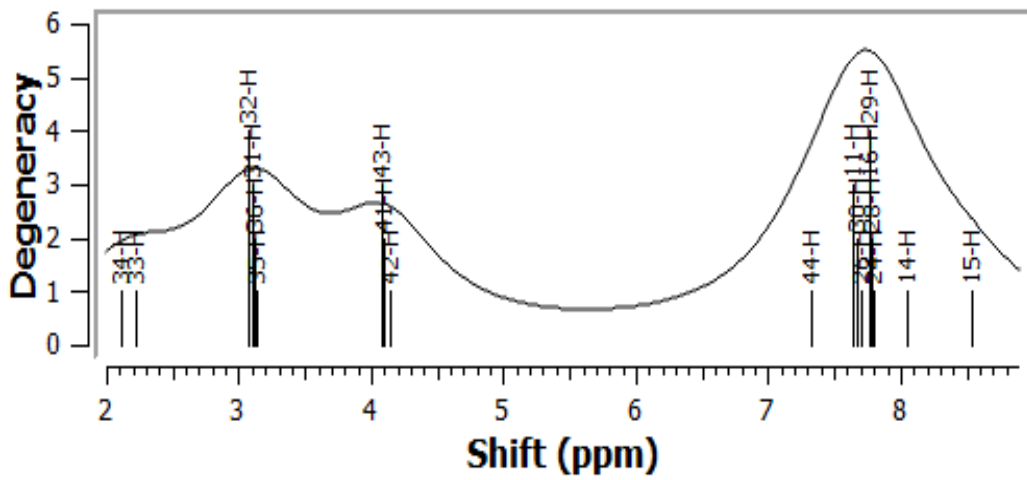
Şekil 4.13j. Bileşik I' in C_{10} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



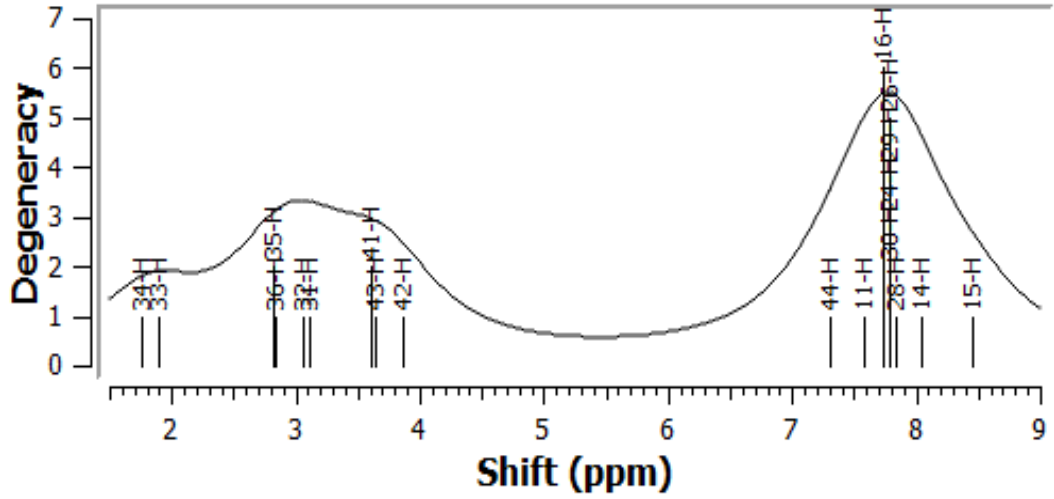
Şekil 4.13k. Bileşik I' in C_{11} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



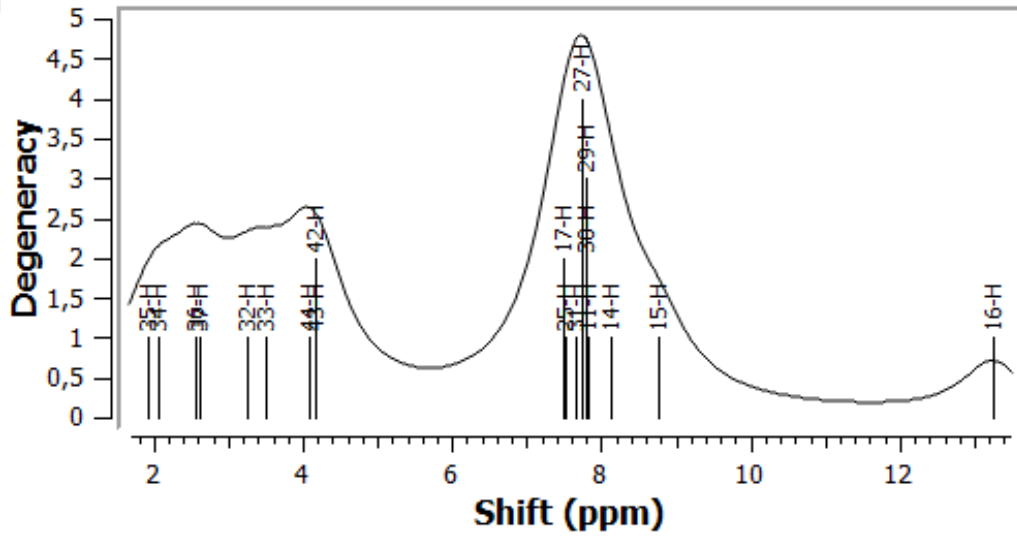
Şekil 4.13l. Bileşik I' in C_{12} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



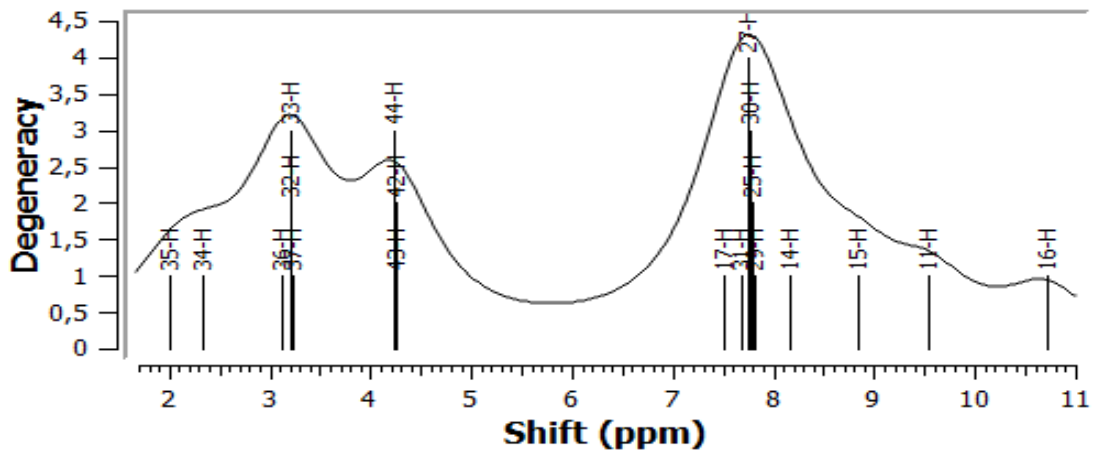
Şekil 4.13m. Bileşik I' in C_{13} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



Şekil 4.13n. Bileşik I' in C_{14} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.

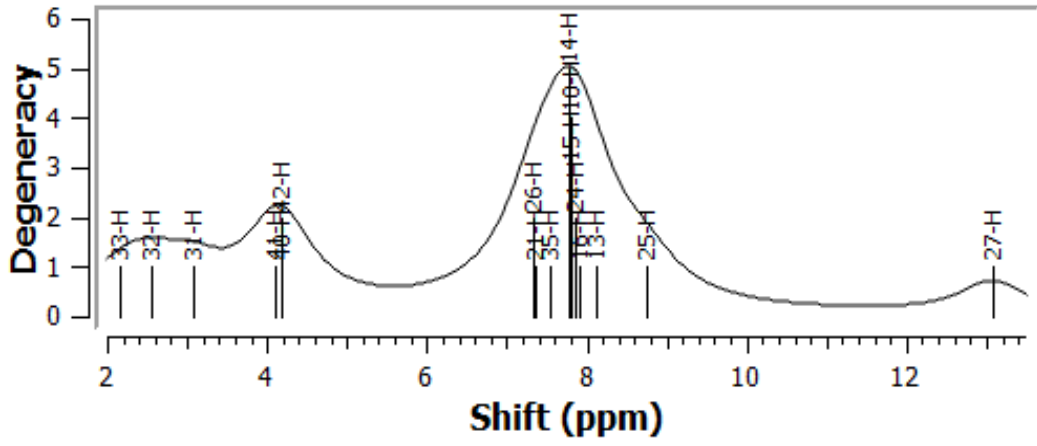


Şekil 4.13p. Bileşik I' in C_{15} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.

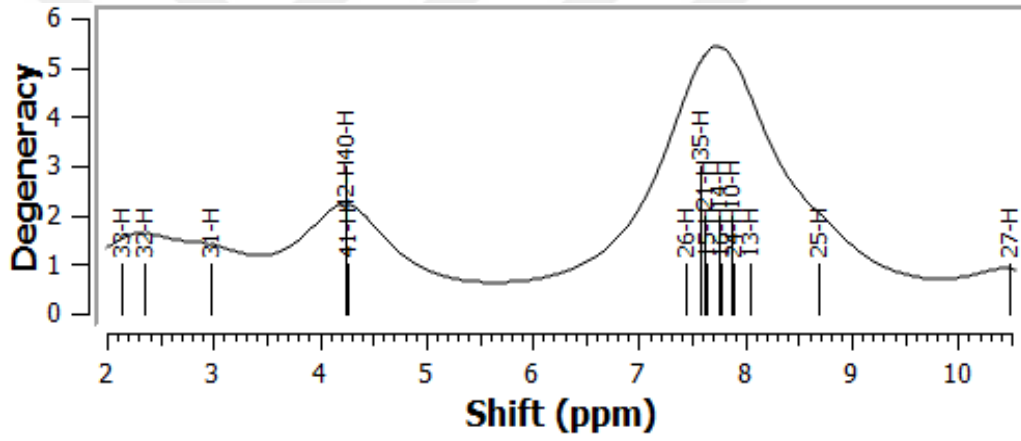


Şekil 4.13r. Bileşik I' in C_{16} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.

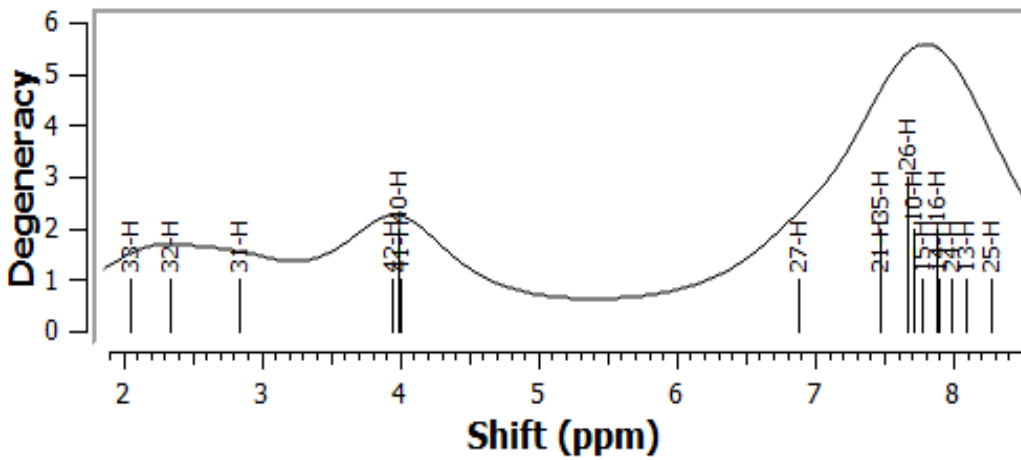
Bileşik II' ye ait hesaplamaların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 4.14(a-r) de verilmiştir.



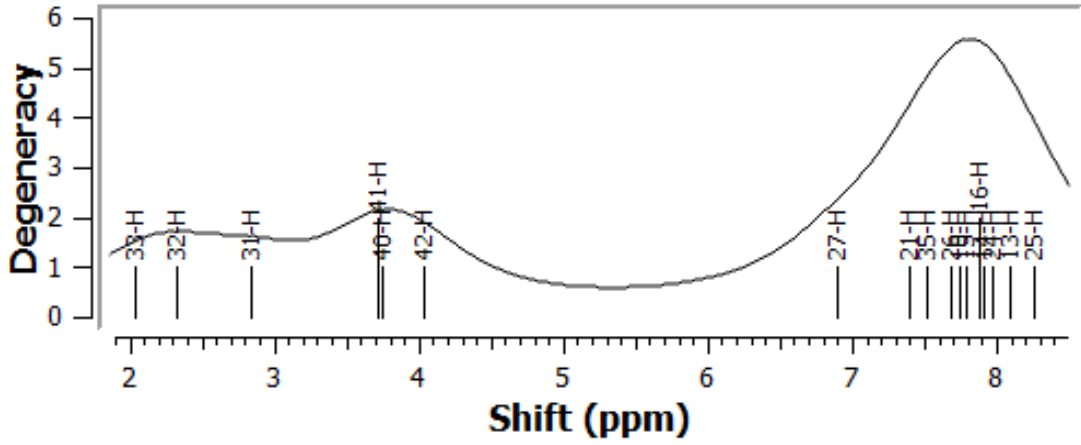
Şekil 4.14a. Bileşik II' nin C_1 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



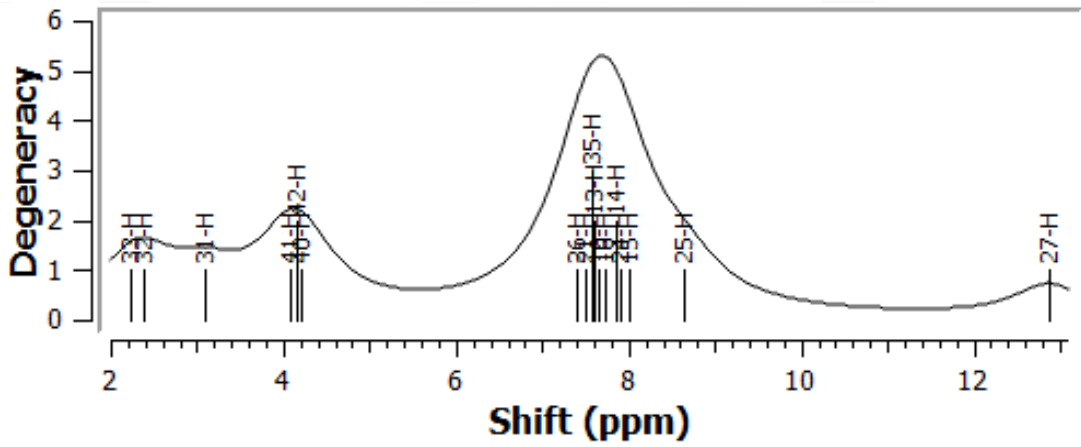
Şekil 4.14b. Bileşik II' nin C_2 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



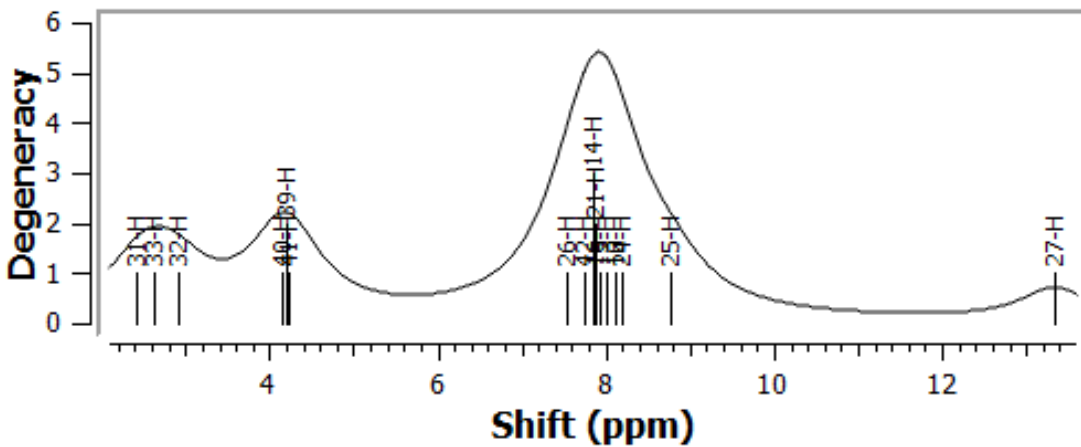
Şekil 4.14c. Bileşik II' nin C_3 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



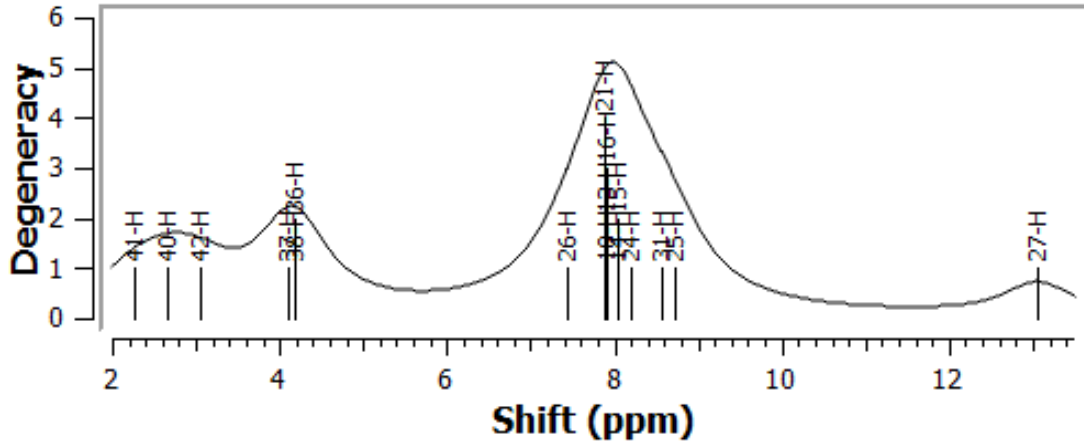
Şekil 4.14d. Bileşik II' nin C_4 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



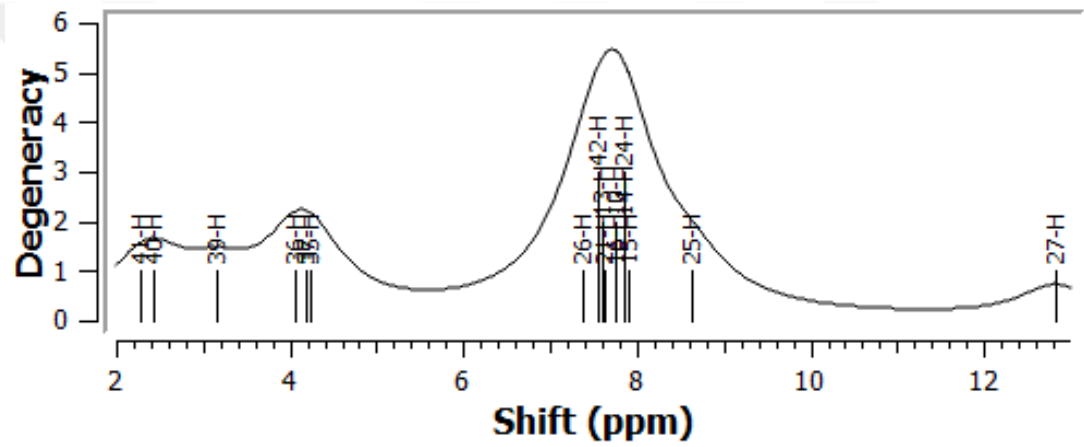
Şekil 4.14e. Bileşik II' nin C_5 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



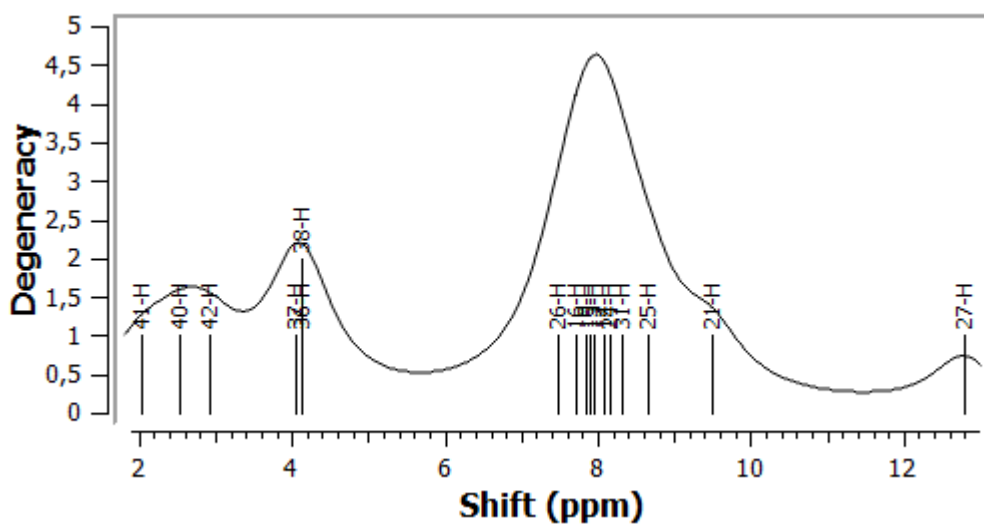
Şekil 4.14f. Bileşik II' nin C_6 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



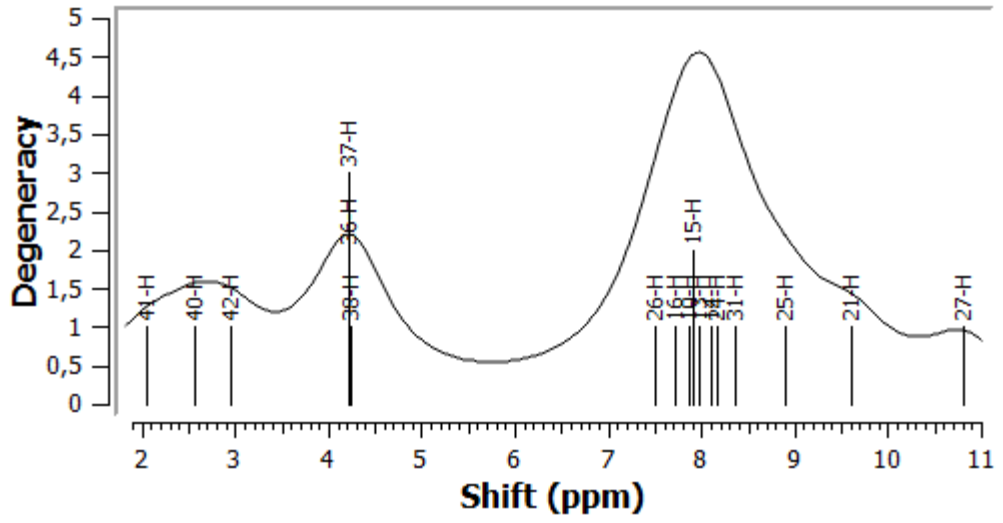
Şekil 4.14g. Bileşik II' nin C_7 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



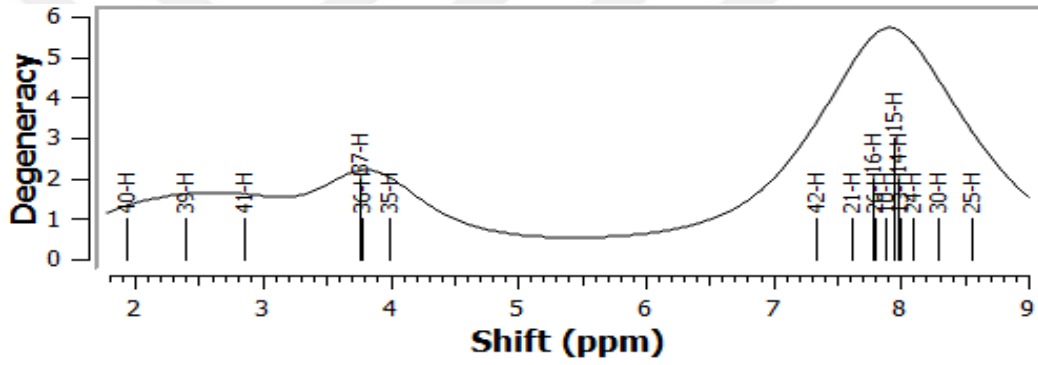
Şekil 4.14h. Bileşik II' nin C_8 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



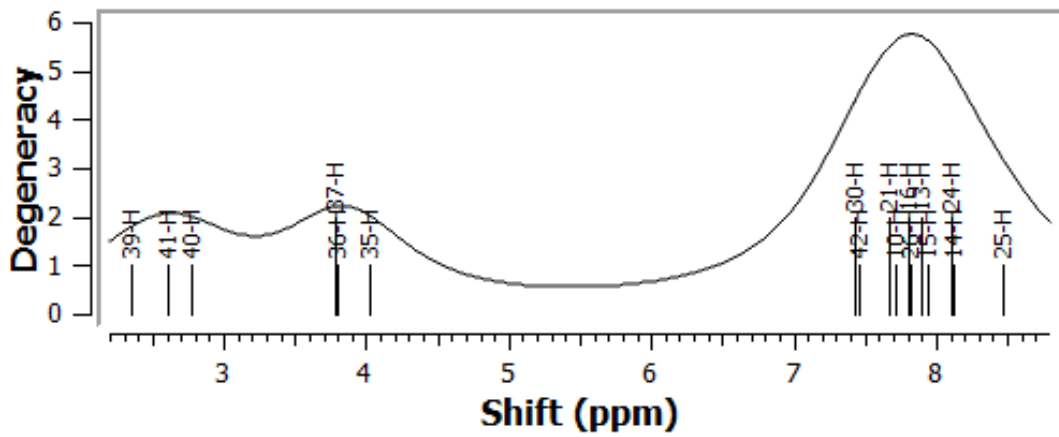
Şekil 4.14i. Bileşik II' nin C_9 konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



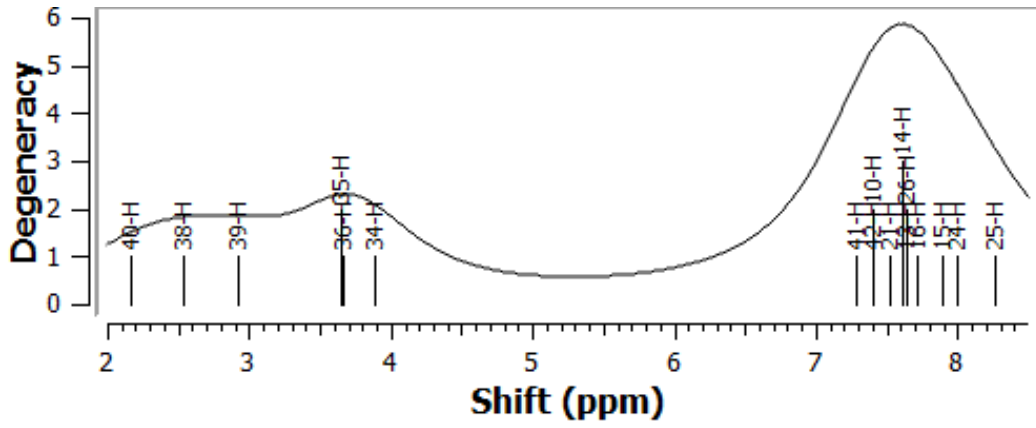
Şekil 4.14j. Bileşik II' nin C_{10} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



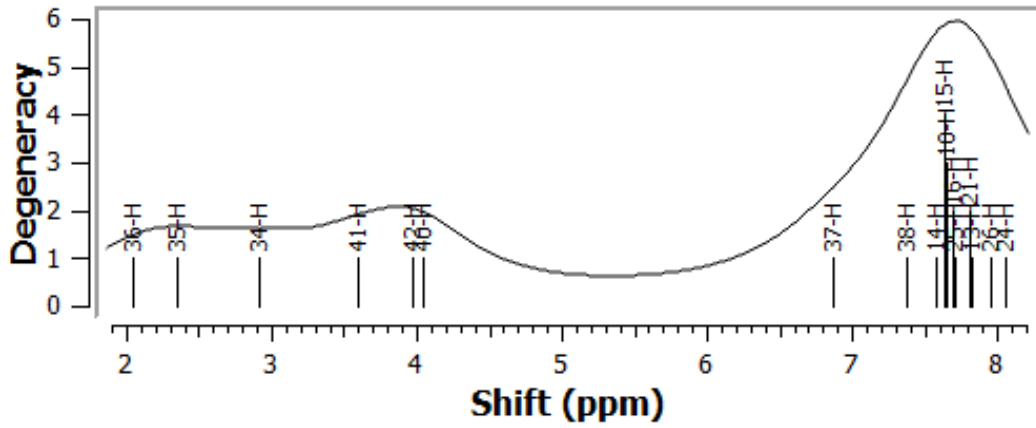
Şekil 4.14k. Bileşik II' nin C_{11} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



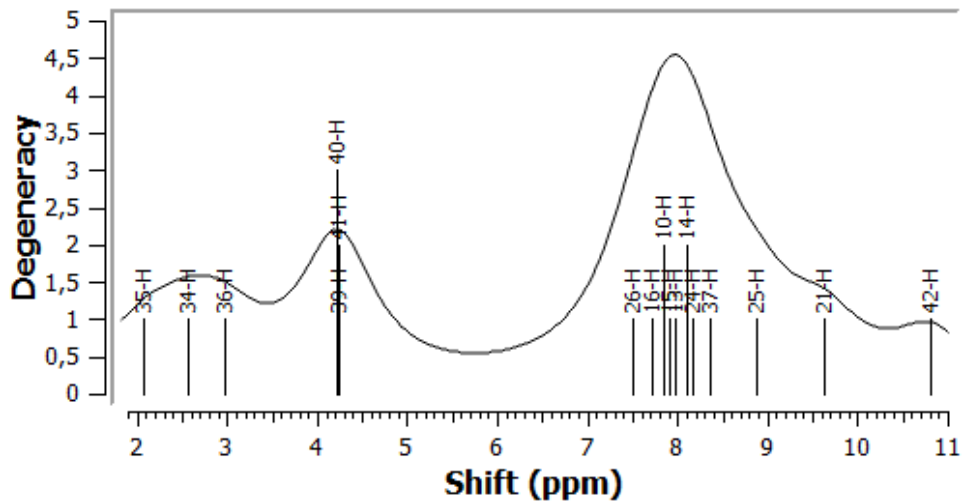
Şekil 4.14l. Bileşik II' nin C_{12} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



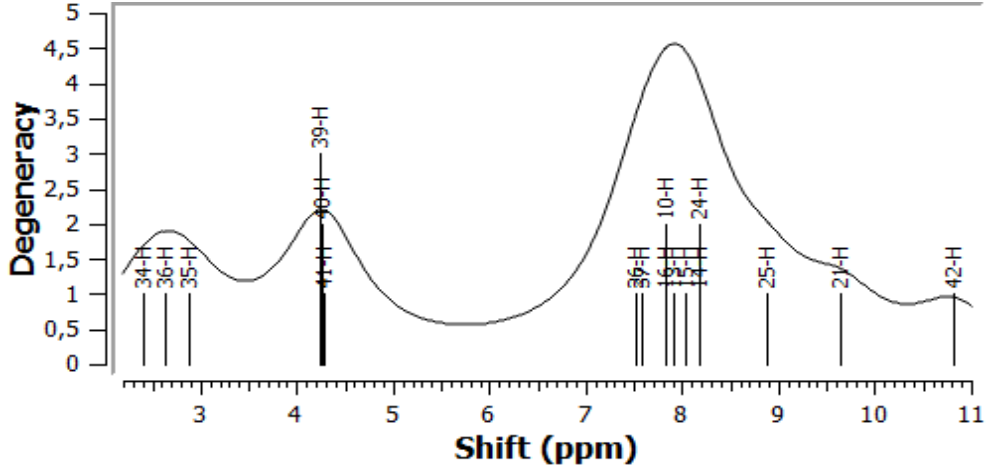
Şekil 4.14m. Bileşik II' nin C_{13} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



Şekil 4.14n. Bileşik II' nin C_{14} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



Şekil 4.14p. Bileşik II' nin C_{15} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.



Şekil 4.14r. Bileşik II' nin C_{16} konformasyonunun hesaplanan NMR spektrumu.

NMR spektrumları bir bileşik hakkında yapısal bilgi verir ve NMR spektroskopisi deneysel olarak çalışılan bileşiklerin teorik analizinde önemli bir rol oynar. ^1H -NMR spektrumlarından, bir molekül içindeki atomların molekül içi yük dağılımından etkilendiği gözlemlenebilir. Bu bağlamda, konformerlerin ^1H -NMR verileri birbirinden farklıdır çünkü moleküler yük yoğunluğunun dağılımı, moleküler konformasyona bağlıdır.

Teorik hesaplamalar özellikle NH protonu kimyasal kaymasının diğer sinyallere göre konformasyonel değişikliklerden daha fazla etkilendiğini göstermiştir.

Bileşikleri I ve II için NH kimyasal kayma değerleri deneysel olarak sırasıyla 9.80 ve 9.41 ppm olarak bulundu. Teorik olarak elde edilen değerler ise bileşikleri I ve II için sırasıyla 7.01-13.25 ve 6.64-13.06 ppm aralığında hesaplandı (Tablo 4.5). Bileşik I'in C_1 , C_2 , C_{7-10} , C_{15} ve C_{16} ve bileşik II C_1 , C_2 , C_{5-10} , C_{15} ve C_{16} konformerlerinin NH kimyasal kaymaları, diğer konformerlerinkinden daha yüksek hesaplanmıştır. Bu konformerlerde, elektron yoğunluğu N-H grubunun nitrojen atomu üzerinde yoğunlaşmıştır (bkz. Ek A). Başka bir ifadeyle, N-H protonunun kimyasal kaymasında meydana gelen değişiklik, nitrojen üzerindeki elektron yoğunluğu ile doğru orantılıdır.

Tablo 4.5. Bileşik I'in $^1\text{H-NMR}$ (ppm), TMS: 31.8821

	$\delta_{\text{Aliphatic-H}}$ (m, 2H-CH ₂ -)	$\delta_{\text{Aliphatic-H}}$ (t, 2H-CH ₂ - adjacent to benzene ring)	$\delta_{\text{Aliphatic-H}}$ (t, 2H-CH ₂ - adjacent to thiadiazole ring)	$\delta_{\text{Aliphatic-H}}$ (s, 3H-CH ₃)	$\delta_{\text{Aromatic-H}}$ (9H, aromatic)	$\delta_{\text{N-H}}$ (s, -NH)
Experimental	2.06	2.72	3.03	2.51	7.20-8.25	9.80
Calculated						
C_1	2.57	3.24	3.41	4.17	7.46-8.67	12.77
C_2	2.52	3.24	3.36	4.26	7.53-8.82	10.43
C_3	2.45	3.15	3.27	4.02	7.56-8.32	7.02
C_4	2.46	3.14	3.25	3.80	7.51-8.34	7.01
C_5	2.52	3.14	3.21	4.01	7.64-8.40	7.24
C_6	2.53	3.06	3.26	3.82	7.60-8.53	7.37
C_7	2.19	2.90	3.37	4.15	7.51-8.67	12.72
C_8	2.61	3.13	3.36	4.26	7.49-9.58	10.68
C_9	2.03	2.63	3.39	4.16	7.41-8.74	12.64
C_{10}	1.85	2.88	2.79	4.22	7.50-8.75	10.44
C_{11}	2.06	2.69	3.22	3.99	7.52-8.30	7.09
C_{12}	1.86	2.86	3.12	3.69	7.51-8.11	7.06
C_{13}	2.17	3.09	3.13	4.11	7.63-8.53	7.32
C_{14}	1.82	2.83	3.09	3.70	7.58-8.44	7.31
C_{15}	2.03	2.63	3.40	4.16	7.50-8.77	13.25
C_{16}	2.25	3.18	3.24	4.26	7.51-9.54	10.71

Bileşik I konformerlerinin NH proton kimyasal kaymalarının minimum ve maksimum değerlerinin, sırasıyla, 7.01 ppm (C_4) ve 13.25 ppm (C_{15}) olduğu hesaplanmıştır. Benzer şekilde, bileşik II için, sırasıyla 6.89 ppm (C_3) ve 13.20 ppm (C_5) olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.5 ve 4.6).

Bileşik I ve II'nin konformerlerinin minimum moleküler enerjiler ile NH kimyasal kaymaları arasındaki korelasyonlar, hesaplanan değerler ölçeklendirilerek grafiksel olarak Şekil 4.15'de verilmiştir. Özellikle, -NH protonunun kimyasal kaymasının, konformerlerin minimum moleküler enerjileri ile çok yüksek bir korelasyona sahip olduğu gözlenmiştir. Minimum moleküler enerji ile -NH kimyasal kayması arasında negatif bir korelasyon vardır ve bu nedenle düşük moleküler enerjili konformerler, yüksek bir kimyasal kayma değeri vermiştir. Ayrıca, Şekil 4.15 olası konformasyonların NH kimyasal kaymalarını hesaplayarak, bileşiğin bu konformasyonlarına karşılık gelen minimum moleküler enerjiler üzerinde sayısal tahminlerin yapılabileceğini de göstermektedir.

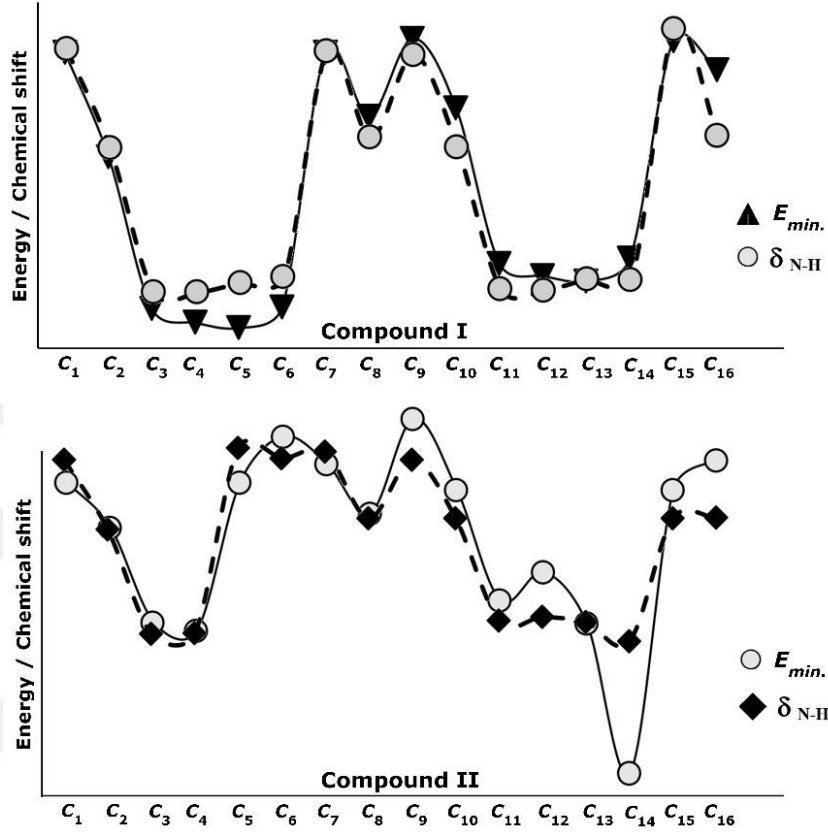
Tablo 4.6. Bileşik II'nin $^1\text{H-NMR}$ (ppm), TMS: 31.8821

		$\delta_{\text{Aliphatic-H}}$ (s, 6H -CH ₃)	$\delta_{\text{Aromatic-H}}$ (9H, aromatic)	$\delta_{\text{ethylenic C-H}}$ (s, 1H)	$\delta_{\text{N-H}}$ (s, -NH)
Experimental		2.36	7.41-8.27	7.34	9.41
	C₁	2.21, 2.45, 3.07 4.04, 4.14, 4.18	7.41-8.63	7.53	12.78
	C₂	2.20, 2.38, 3.01 4.21, 4.26, 4.28	7.40-8.68	7.53	10.42
	C₃	2.09, 2.37, 2.87 3.96, 4.01, 4.02	7.49-8.26	7.48	6.89
	C₄	2.07, 2.35, 2.86 3.74, 3.77, 4.06	7.40-8.26	7.51	6.91
	C₅	2.14, 2.54, 2.93 4.08, 4.17, 4.18	7.28-8.66	7.66	13.20
	C₆	2.37, 2.58, 2.94 4.12, 4.17, 4.18	7.57-8.75	7.58	12.84
	C₇	2.26, 2.66, 3.05 4.11, 4.18, 4.19	7.44-8.71	8.56	13.06
	C₈	2.28, 2.44, 3.15 4.06, 4.17, 4.23	7.36-8.66	7.56	10.81
Calculated	C₉	2.11, 2.61, 3.00 4.12, 4.18, 4.20	7.51-9.51	8.36	12.78
	C₁₀	2.10, 2.62, 3.01 4.26, 4.27, 4.29	7.52-9.62	8.39	10.81
	C₁₁	1.94, 2.41, 2.86 3.77, 3.79, 4.00	7.62-8.55	8.30	7.33
	C₁₂	2.35, 2.60, 2.77 3.78, 3.79, 4.02	7.66-8.47	7.43	7.46
	C₁₃	2.17, 2.53, 2.92 3.65, 3.66, 3.89	7.40-8.26	7.41	7.28
	C₁₄	2.12, 2.56, 2.87 3.63, 3.83, 4.01	7.53-7.99	7.40	6.64
	C₁₅	2.13, 2.62, 3.03 4.26, 4.29, 4.29	7.52-9.63	8.38	10.81
	C₁₆	2.40, 2.63, 2.89 4.25, 4.27, 4.29	7.51-9.64	7.58	10.82

Şekil 4.16a ve 4.16b'de gösterildiği gibi, bileşiklerin konformerleri üç grupta incelenebilir: Hesaplanan ppm değerlerinin en yüksek olduğu **C₁**, **C₇**, **C₉** ve **C₁₅** konformerleri; ppm değerlerinin deney sonuçlarına yakın olduğu **C₂**, **C₈**, **C₁₀** ve **C₁₆** konformerleri; ve hesaplanan ppm değerlerinin deneysel verilerden daha düşük olduğu **C₃**, **C₄**, **C₅**, **C₆**, **C₁₁**, **C₁₂**, **C₁₃** ve **C₁₄** konformerleri (bileşik I için). Bileşik II'nin üç grubu için benzer sonuçlar bulunmuştur: sırasıyla bu gruplar **C₁**, **C₅**, **C₆**, **C₇** ve **C₉**; **C₂**, **C₈**, **C₁₀**, **C₁₅** ve **C₁₆**; **C₃**, **C₄**, **C₁₁**, **C₁₂**, **C₁₃** ve **C₁₄** biçimindedir.

En yüksek N-H kimyasal kayma değerlerine sahip konformerlerin ortak özelliği, yüksek elektronegatif O₃₉ ile H₁₆ protonlarının bağ yapmasıdır (Ek B). Doğal olarak, bu durum N-H bağımlı çevreleyen daha yüksek elektron yoğunluğundan kaynaklanır ve aynı durum bileşik II için de geçerlidir. Her iki bileşiğin N-H kimyasal kayma

değerlerinin deney sonuçlarına daha yakın olduğu konformerleri için, H₁₆ protonunun, metoksi grubunun oksijen atomuyla bağ yaptığı gözlenmiştir.

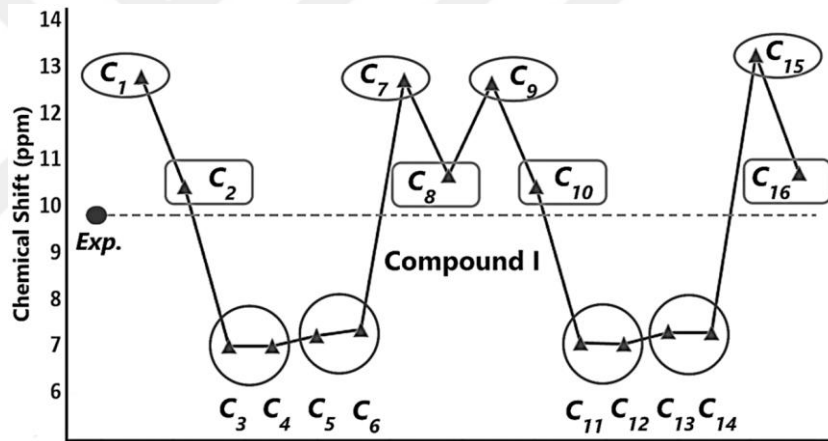


Şekil 4.15. Bileşik I ve II' nin konformerlerinin minimum moleküler enerjileri E_{min}. ve N-H kimyasal kaymaları arasındaki korelasyon (değerler ölçeklendirilmiştir).

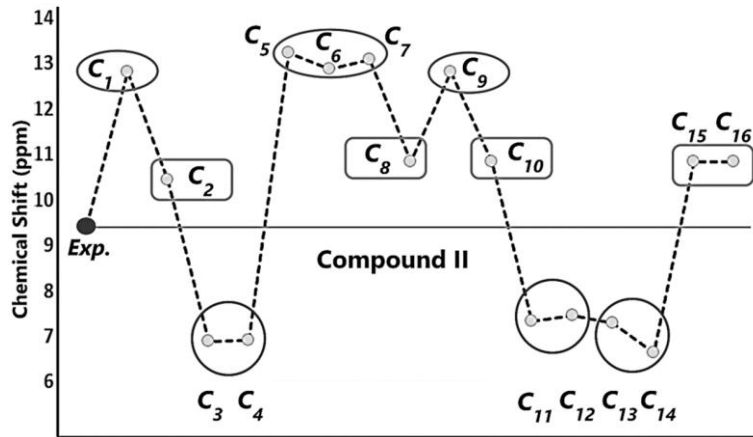
Bileşik I'in C₂, C₈, C₁₀ ve bileşik II'nin C₁₆ ve C₂, C₈, C₁₀ ve C₁₅ konformerlerinin proton kimyasal kaymaları, deneysel sonuçlara daha yakın hesaplanmalarına rağmen bu konformerlerin moleküler enerjileri kendi gruplarındaki diğer konformerlere göre değildir. O₄₀ veya metoksi grubunun tiadiazol ya da benzen halkasına bağlandığı durumlarda (bkz. Ek 2), N–H proton kimyasal kayma değerleri deneysel verilerden daha düşük hesaplanmıştır ve de bu konformerlerin hesaplanan moleküler enerjileri daha yüksek olmakla birlikte deneysel verilerden de daha uzaktır.

Teorik ¹H-NMR verilerinin analizi, seçilen bir konformerin doğruluğunu belirlemede önemli bir rol oynar. Analizler göstermiştir ki elektronegatif atomlara bağlı olan protonların kimyasal kaymalarının deneysel verilerden daha küçük olduğu konformasyonların yanlış bir tercih olduğu yönündedir. Deneysel ve hesaplanan ¹H-

NMR verileri arasındaki tutarsızlıklardan iki faktör sorumlu olabilir. Birinci faktör çevresel nedenlerdir denilebilir. İkinci faktör ise konformer yapı ile doğrudan ilişkili olan molekül içi etkileşimlerdir. Teorik hesaplamalar Tek moleküller için yapıldığından moleküller arası etkileşimlerin etkileri hesaplama sonuçlarında gözlenmemektedir. Deneysel süreçte, her molekül, molekül içi etkileşimlerin yanı sıra moleküller arası etkileşimler de yapar. Moleküller arası etkileşimler hidrojen bağları üzerindeki elektron yoğunluğunu azalttığından, proton kimyasal kaymaları teorik hesaplamalarda elde edilenlerden daha küçüktür, yani hesaplanan $^1\text{H-NMR}$ verilerinin deneysel verilerden daha büyük olması beklenir. Minimum moleküler enerjiler arasındaki korelasyon göz önüne alındığında $E_{\min.}$ ve NH kimyasal kaymaları, Şekil 4.16a ve 4.16b'deki elips içindeki konformerlerin, teorik araştırmalar için en uygun konformer oldukları görülmüştür.



Şekil 4.16a. Bileşik I' in deneysel ve teorik N-H kimyasal kaymaları.



Şekil 4.16b. Bileşik- II' nin deneysel ve teorik N-H kimyasal kaymaları.

Elektronik ve spektral veriler arasındaki ilişkilerin doğasını daha iyi anlamak için bu çalışmanın bir sonraki kısmında QTAİM analizi ne yer verilmiştir.

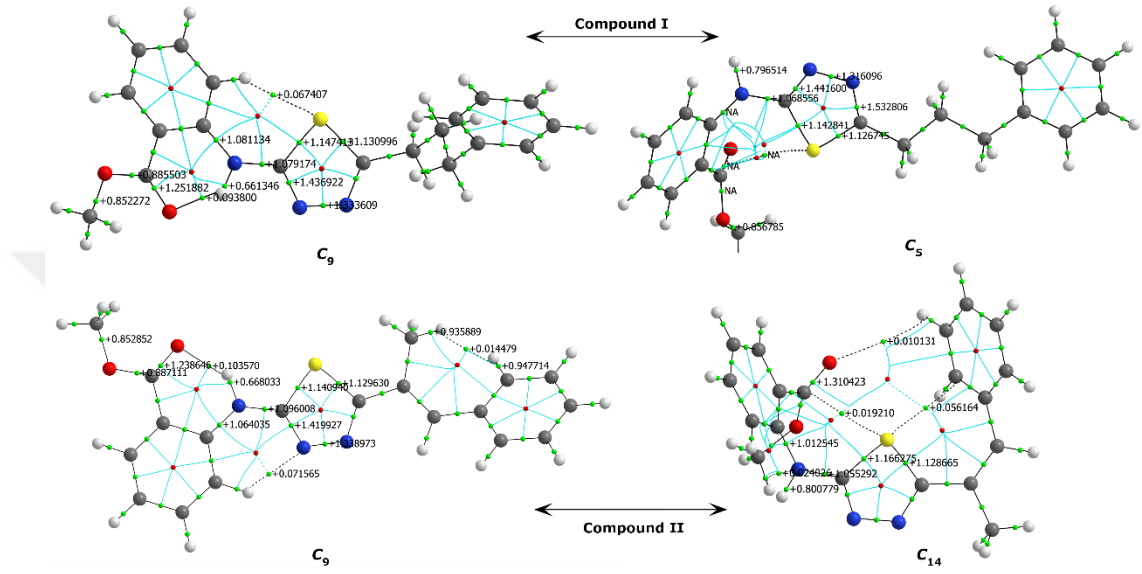
4.4. Bileşiklerin QTAİM Analizleri

Bu kesimde özellikle elektronegatif atomlar ve elektronegatif atomların bağ yapıları üzerindeki elektron dağılımı ve minimum moleküler enerji arasındaki ilişki QTAİM analiziyle incelenmiştir. Bileşik I ve bileşik II'de C_9 konformeleri her iki bileşik için de diğer konformerlerden daha düşük minimum moleküler enerjiye sahip yapılardır. Bileşik I için C_5 ve bileşik II için C_{14} konformerleri ise moleküler enerjileri diğerlerinden daha yüksek hesaplanmış konformer yapılardır. Bileşik I- C_9/C_5 ve bileşik II- C_9/C_{14} 'ün QTAİM görselleştirilmesi Şekil 4.17'da verilmiştir.

Şekil 4.17'da gösterildiği gibi, I- C_5 ve II- C_{14} bileşiklerinin aromatik halkaları üzerindeki yük yoğunlukları molekül için etkileşimlerden etkilenmiştir. Bu şekilde etkileşimlerin görüldüğü konformerlerin moleküler enerjileri diğer konformerlerden daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Özellikle -NH kimyasal kayma değerlerinin birbiriyle olan ilişkilerini görmek için Şekil 4.16a, Şekil 4.16b ile Ek-2'yi birlikte incelemek yeterli olacaktır. Bununla birlikte dikkat edilirse, bileşik I'in C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_{11} , C_{12} , C_{13} ve C_{14} konformerlerinde, O_{40} ve metoksi grubu, kendilerine en yakın konumdaki yapıya (-NH) bağlanmayarak (bağ yapmayarak/etkileşime girmeyerek) kendilerine daha uzak olan tiadiazole ya da benzen halkasına bağlanmıştır. Aynı durum bileşik II'nin C_3 , C_4 , C_{11} , C_{12} , C_{13} ve C_{14} konformerleri için de geçerlidir. Sözü edilen bu konformerlerin hem moleküler enerjileri diğer konformerlere göre daha yüksek hesaplanmış hemde spektral verileri deneysel sonuçları oldukça sapma göstermiştir. Dikkat edilirse, H_{16} protonu ve yüksek elektronegativitesi yüksek O_{39} atomu arasında bir bağa sahip olan konformerlerin, teorik hesaplamalar için daha uygun olduğu görülmektedir, ki bunun sebebinin elektronegatif atomların bağ yapmaya olan eğilimleri ve elektron dağılımının daha küçük bir moleküler hacimde daha düzenli olma davranışdır.

Tablo 4.7, N_4 atomu üzerindeki elektron yoğunluk dağılımı ile minimum moleküler enerji, IR ve 1H -NMR verileri arasındaki üzerindeki korelasyonu özetlemektedir. N_4

ve H16 arasındaki delokalizasyon indeksi (DI), N₄ atomu üzerinde lokalize olan ortalama elektron sayısı (LI) ve atom N₄ üzerinde lokalize olan elektronların oranı (%L) QTAIM analizi ile hesaplanmış ve görülmüştür ki, N–H bağının yük dağılımı konformerlerin spektral ve elektronik verileriyle güçlü bir ilişkiye sahiptir. (Tablo 4.7 ve Şekil 4.18)



Şekil 4.17. Bileşik I' in (C_9 , C_5) ve bileşik II' nin (C_9 , C_{14}) QTAIM görseli; yeşil noktalar: BCP' ler, kırmızı noktalar: RCP' ler.

Tablo 4.7' de görüldüğü gibi, N–H kovalent bağının elektronik özellikleri, bileşiklerin hem moleküler enerjisini hem de spektral özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamıştır. Özellikle, N–H bağının DI ile bileşiklerin moleküler enerjileri arasındaki korelasyon çok yüksektir ($R > 0.96$). N–H bağının, yakın çevresindeki atom ya da atom grubu ile olan etkileşimi DI' yi belirlediğinden dolayı, delokalizasyonun yüksek olduğu durumlara ait konformerlerin moleküler enerjileri daha düşük olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.7' den görüldüğü üzere, N ve H arasındaki delokalizasyonun, bileşiğin spektral özelliklerinin belirlenmesinde etkili bir rolü olduğu da açıktır.

Bu sonuçlar, geometrik optimizasyon sürecinde, elektronegatif atomlar üzerinde en yüksek delokalizasyona sahip olan bir başlangıç geometrisinin seçiminin hem hesaplama zamanı hem de hesaplama süreçlerinin doğruluğu açısından çok önemli

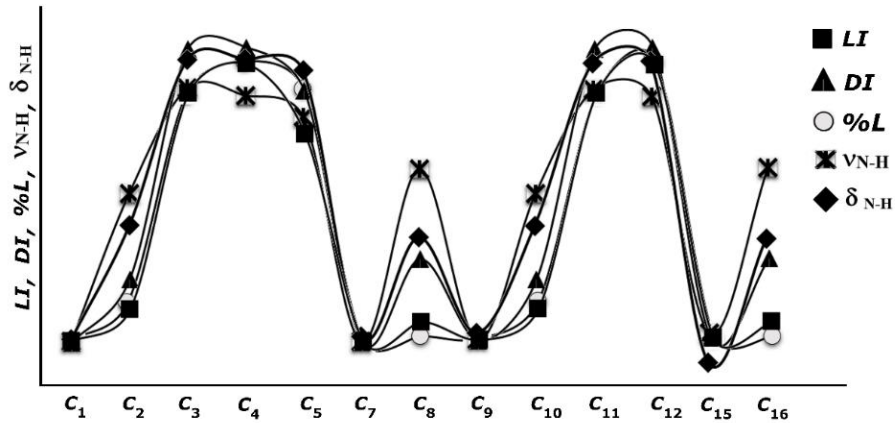
olduğunu ve de böyle bir seçimin spektral verilerin daha doğru yorumlanmasını sağlayacağı açıktır.

Tablo 4.7. Bileşik I ve II'nin konformerlerinin elektronik parametreleri ve DI, LI, %L arasındaki ilişkinin Pearson korelasyon katsayıları

		δ_{N-H}	ν_{N-H} (stretching)	$\nu_{C=O}$	E
Comp. I	DI	-0.9822	0.9065	0.8257	0.9625
	LI	0.9486	-0.8273	-0.729	-0.9527
	%L	0.9457	-0.8103	-0.7231	-0.9647
Comp. II	DI	-0.9884	0.9389	0.8542	0.9154
	LI	0.967	-0.8832	-0.8024	-0.937
	%L	0.9102	-0.8103	-0.7139	-0.881

DI: N4 ve H16 arasındaki delokalizasyonu indeksi, LI: N4 atomu üzerinde lokalize olan elektronların ortalama sayısı, %L: N4 atomu üzerinde lokalize olan elektronların yüzdesi.

QTAIM analizi, optimizasyon sürecinin başlangıç geometrisinin, elektronegatif atomların pozisyonları ve yakın atomlarla veya atom gruplarıyla bağlanma olasılığı göz önüne alınarak seçilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Başka bir ifadeyle, elektronegatif atomların, moleküler yük dağılımının simetrisini, uzak noktalardaki atomlara veya atom gruplarına bağlanarak dejenere edebildiği konformerlerin moleküler enerjilerinin, yüksek değerlerde hesaplanması ve deneysel verilerden uzak sonuçlar vermesi daha olasıdır. Ayrıca minimum moleküler enerji, doğrudan elektron delokalizasyonuna bağlıdır ve Şekil 4.18, N–H delokalizasyonu ile konformerlerin moleküler enerji ve spektral verileri arasındaki ilişkiyi açıkça göstermektedir.



Şekil 4.18. Bileşik I'in konformerlerinin LI, DI, %L-N4, $\nu_{(N-H)}$ ve $\delta_{(N-H)}$ değerleri arasındaki korelasyon (değerler ölçeklendirilmiştir).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bir molekül, birçok başlangıç konformasyonu göz önüne alınarak teorik olarak incelenebilir. Bu çalışmada iki bileşiğin olası konformasyonel yapılarının teorik sonuçlara etkisi DFT kullanılarak araştırılmıştır. Bileşiklerin optimize edilmiş başlangıç geometrileri seçiminin, teorik sonuçların değerlendirilmesinde ve deneysel verilerin desteklenmesinde önemli olduğu gösterilmiştir. I ve II bileşiklerinin her birinin 16 konformerlerinin elektronik, IR, UV ve ^1H NMR verileri teorik olarak analiz edildi. Bir molekülün başlangıç konformasyonunun geometrisinin doğru seçimi için bazı ipuçları bu çalışma kapsamında ortaya konmuştur.

Konformerlerin elektronik verileri ile deneysel UV-Vis absorpsiyon dalga boyları, aromatik olmayan IR titreşim frekansları ve aromatik olmayan proton kimyasal kaymaları arasında güçlü bir korelasyon gözlenmiştir. Molekül içi etkileşimlerin hesaplama sonuçlarını nasıl etkilediği açıkça tartışılmış ve bir optimizasyon sürecinde bir molekülün başlangıç konformasyonunun seçiminin molekül içi etkileşimler göz önüne alınarak yapılması gerektiğinin önemi vurgulanmıştır. Ayrıca elektronegatif atom veya atom gruplarının molekül içi etkileşimlerdeki rolünün daha baskın olduğu gösterilmiştir.

Bu çalışma, teorik hesaplardan elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu halde, ki özellikle UV hesapları göz önüne alındığında, seçilen konformasyonun doğruluğunun şüpheli olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, deneysel verilerle uyumlu birden fazla konformasyon olabilir ve bu konformerlerin elektronik verileri farklı değerlere sahip olacağından elektronik verilerin yorumlanmasında büyük sorunlarla karşılaşılabilir.

Konformerlerin spektral veri analizinde, -NH proton kimyasal kayması, N-H titreşim frekansı ile yüksek bir korelasyon göstermiştir. Genel olarak aromatik yapıların molekül içi etkileşime büyük ölçüde katkıda bulunduğu konformer yapılarında elektronik ve spektral veriler arasında zayıf bir korelasyon gözlenmiştir. Proton kimyasal kayma değerleri deneysel verilerden daha büyük olan konformerlerin,

deneyleri destekleyen teorik analizler için ve deneylerin yorumlanması açısından daha uygun olduğu ortaya konmuştur.

Ayrıca, bir optimizasyon sırasında ele alınan molekülün düzlemsel bir geometriye optimize olması bu elde edilen geometrinin en düşük minimum enerjili yapı olduğu sonucunu doğurmaz, ki bu çalışmada bu durum açıkça görülmüştür. Bu nedenle, optimizasyon sırasında molekülü düzlemsel bir simetriye zorlayan hesaplama komutlarının dikkatli kullanılması gerektiği bu çalışmanın bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada, bir bileşiğin başlangıç konformasyonunun en doğru şekilde nasıl seçileceğine dair bazı ipuçları ve de hem elektronik hem de spektral verilerin daha doğru yorumlanmasına dair nasıl bir süreç izleneceğine yönelik birtakım önermeler verilmiştir.

KAYNAKLAR

1. BSTS / Biyoloji Terimleri Sözlüğü 1998
2. http://www.tdk.gov.tr/index.php?option=com_bts&view=bts&kategori1=veritbn&kelimesec=203462.
3. stereokimya-Prof. Dr. Arif Altıntaş-Organik kimya ders notları (08.01.2013) https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/1067/mod_resource/content/1/8.%20Stereokimya.pdf adresinden alınmıştır. P. (2006).
4. Yariletken Fizikine Giriş-Donald A. NEAMEN-Çevirenler: Prof. Dr. Mustafa SAĞLAM-Doç. Dr. Aytunç ATEŞ
5. Atom ve Molekül Fizikî-Prof. Dr. Erol AYGÜN, Prof. Dr. D. Mehmet ZENGİN
6. http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/40417/39890/mt_4_hafta_kimyasal_baglar.pdf sitesi kaynak olarak kullanılmıştır.
7. Modern Üniversite Kimyası, C.E. MORTIMER, Çeviri: Prof.Dr. Turhan ALTINATA v.d. Çağlayan Kitabevi, 1989.
8. Temel Üniversite Kimyası, Prof. Dr. Ender ERDİK, Prof. Dr. Yüksek SARIKAYA, Gazi Kitabevi, 2009.
9. Genel Kimya, Prof. Dr. Baki HAZER, Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları, 3.Baskı, Trabzon, 1995.
10. Temel Kimya, Prof. Dr. Ali Osman AYDIN, Prof. Vahdettin SEVİNÇ, Değişim Yayınları, Sakarya.
11. Genel Kimya, Sabri ALPAYDIN, Abdullah ŞİMŞEK, Nobel Yayınları, 2012.
12. Fen ve Mühendislik Bölümleri İçin Kimya, R.CHANG, Çeviri: A. Bahattin SOYDAN ve A. Zehra AROĞUZ, Beta Yayınları, İstanbul, 2000.
13. Muhtelif web sayfaları.
14. Genel Kimya-İlkeler ve modern uygulamalar, Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, F. Geoffrey Herring, Çeviri: Tahsin Uyar, Serpil Aksoy. Palme Yayıncılık,2002.
15. http://web.itu.edu.tr/ozgulkeles/dersler/MalzemeBilimi_02_2010.pdf sitesinden 28.05.2018 tarihinde alınmıştır. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği-Atomik yapı ders notları. Hazırlayanlar: Prof. Dr. Gültekin Göller, Doç. Dr. Özgül Keleş, Araş. Gör. İpek Akın.

16. [http://80.251.40.59/ankara.edu.tr/isgor/general%20chem/1Genchem/UNITE %203 -%20kimyasal%20baglar%20ve%20molekuller.pdf](http://80.251.40.59/ankara.edu.tr/isgor/general%20chem/1Genchem/UNITE%203-%20kimyasal%20baglar%20ve%20molekuller.pdf) sitesinden 28.05.2018 tarihinde alınmıştır. Genel üniversite kimyası: Kimyasal bağlar, periyodik tablo, molekül ve bileşikler konu özeti. Hazırlayan: Doç. Dr. Yasemin G. İşgör/ Ankara Üniversitesi. G. (2007). Ayrışmaların Kongruans Özellikleri. Yayınlanmamış Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
17. <https://kimyasaletkilesim.weebly.com/van-der-waals-ba287lar305.html>
18. <https://www.fizikbilimi.gen.tr/dalgalar/>
19. <http://www.fizik.net.tr/site/elektromanyetik-dalgalar/> görsel ve bilgi için kaynak olarak kullanıldı.
20. Genel Kimya- İlkeler ve Modern Uygulamalar(1)-Yazarlar: Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, F. Geoffrey Herring. Çeviri Editörleri: Tahsin Uyar, Serpil Aksoy.
21. https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/286/mod_resource/content/2/Bo%20C5%209Flukta%20Elektromanyetik%20Dalgalar%20.pdf
22. Chang, R., Basic principles of spectroscopy, (ed); McGraw Hill, New York, 1971.
23. Gündüz, T., İnrümentel analiz, (ed); Gazi Kitapevi, Ankara, Türkiye,2004.
24. Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, (ed); Gazi kitapevi, Ankara, Türkiye, 2008.]
25. Köksal, F., Köseoğlu, R., Spektroskopi ve lazerlere giriş, (ed); Nobel yayın, Ankara, Türkiye, 2010.
26. D. A. Skoog, D. M. West 'Principles of Instrumental Analysis', (second ed), 1981.
27. Hinclyffe, A., Ab initio Determination of molecular properties, (ed); Bistol Adam Hilger, Bristol, pp. 152, 1987.
28. Foresman, J.B., Frisch, Æ., Exploring chemistry with electronic structure methods, (ed); Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
29. Binkley, J.S., Pople, J.A., Hehre, W.J., Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements, J. Am Chem. Soc., 102:939-947, 1980.
30. Dobbs, K.D., Hehre, W.J., Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 6. Extended basis sets for second-row transition metals, J. Comput. Chem., 8:880-893, 1987.

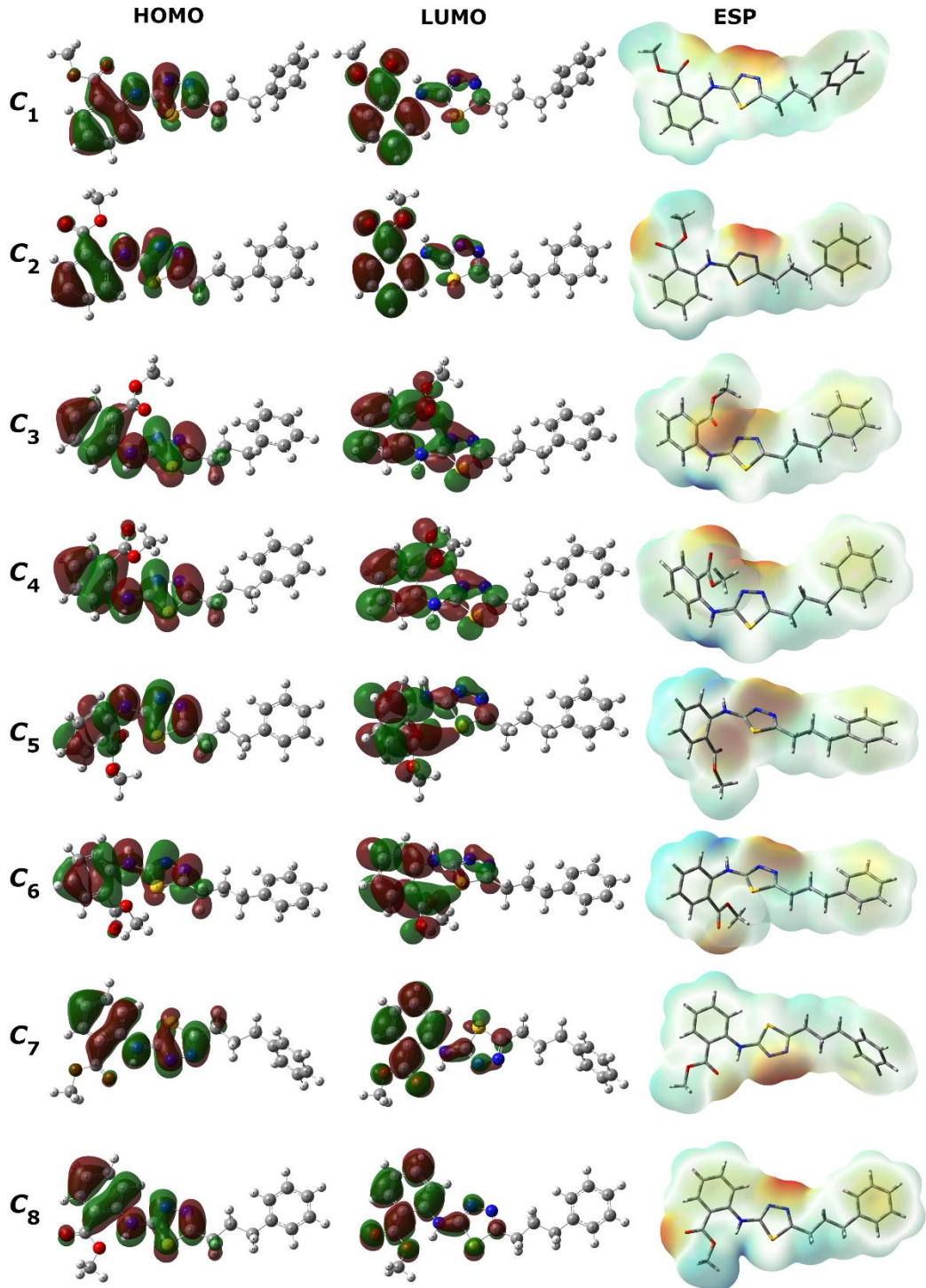
31. Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A., Self-consistent molecular-orbital methods. IX. an extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 54:724-728, 1971.
32. Binning Jr., R.C., Curtiss, L. A., Compact contracted basis sets for thirthrow atoms: Ga–Kr., *J. Comput. Chem.*, 11:1206-1216, 1990.
58. Mueller, M., *Fundamentals of quantum chemistry: Molecular spectroscopy and modern electronic structure computations.* (ed); Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, pp. 265, 2001.
59. Baerends, E.J., Gritsenko, O.V., A quantum chemical view of density functional theory, *J. Phys. Chem.*, 101:5383-5403, 1997.
60. Avcı, D., Heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, 2009
61. Becke, 1993; Gill, 1998; Ertuğrul, 2011
62. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.; *Phys Rev B*, 1988, 37, 785.
63. Gaussian 09, Revision B.01, 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, Peralta J. E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J. J, Brothers E, Kudin K. N, Staroverov V. N, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J. C, Iyengar S. S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J. M, Klene M, Knox J. E, Cross J. B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R. E, Yazyev O, Austin A. J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J. W, Martin R. L, Morokuma K, Zakrzewski V. G, Voth G. A, Salvador P, Dannenberg J. J, Dapprich S, Daniels A. D, Farkas O, Foresman J. B, Ortiz J. V, Cioslowski J, Fox D. J, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
64. Bader, R.W.F.; *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford: Calendon Press, 1990.
65. Bader, R.F.W.; *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 9.
66. Bader, R.F.W.; *Chem. Rev.* 1991, 91, 893
67. <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/nmr/hnmr.php>

EKLER

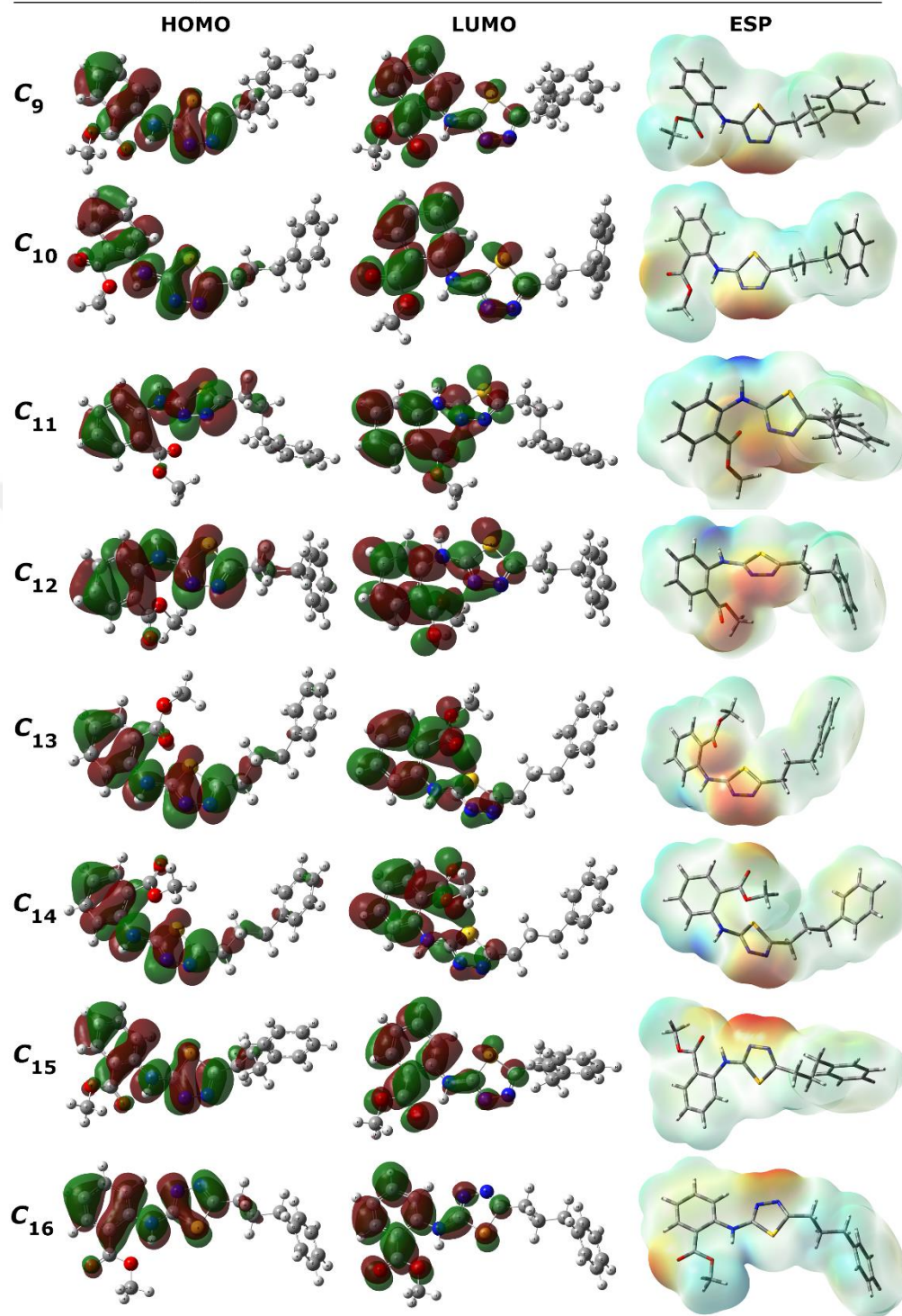
- EK 1** Bileşik I ve II'nin HOMO-LUMO ve ESP Haritaları
EK 2 Bileşik I ve II'nin QTAIM haritaları

EK 1. Bileşik I ve II'nin HOMO-LUMO ve ESP Haritaları

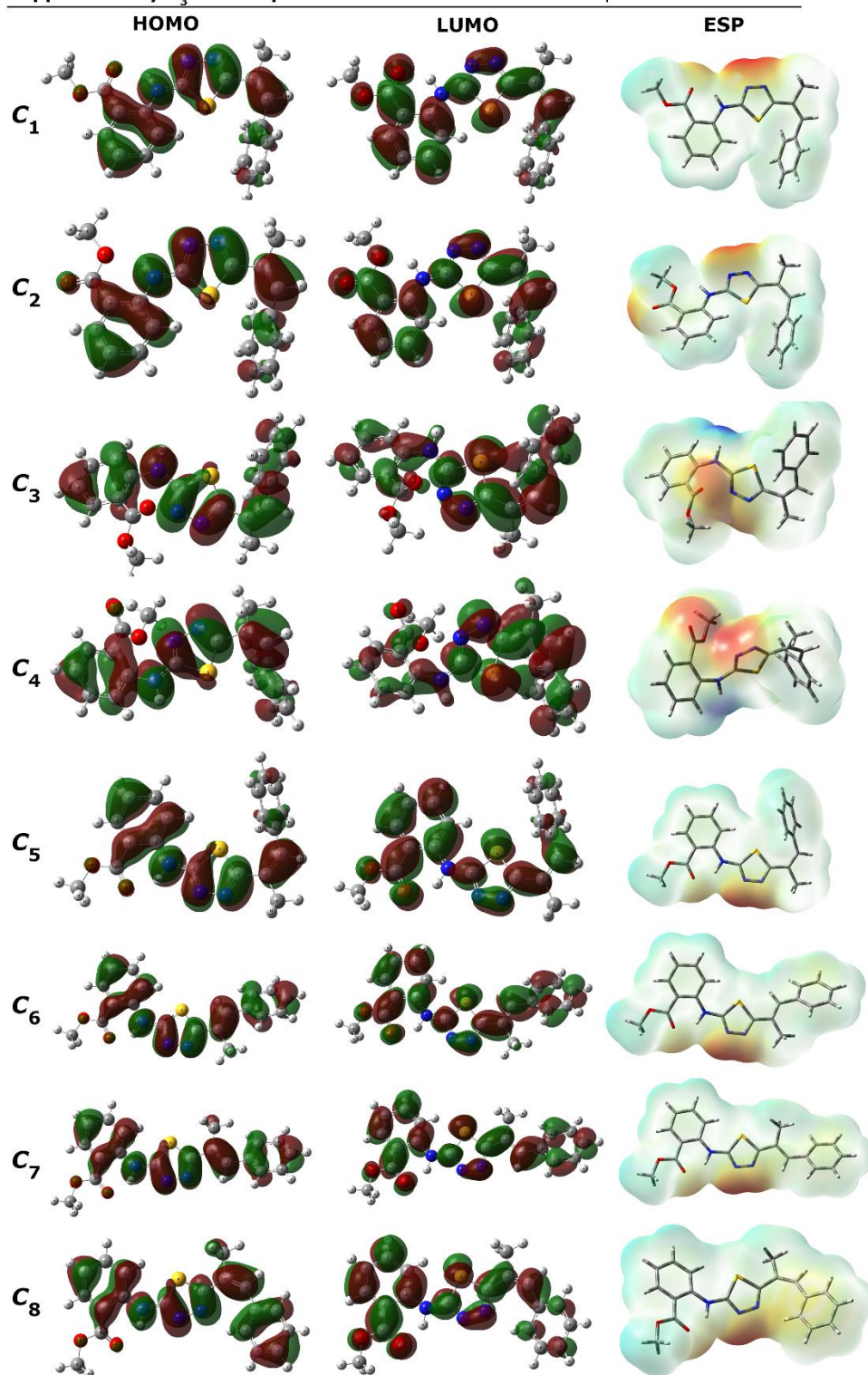
Supplementary A₁ for compound I: HOMO-LUMO and ESP maps of conformers 1-8



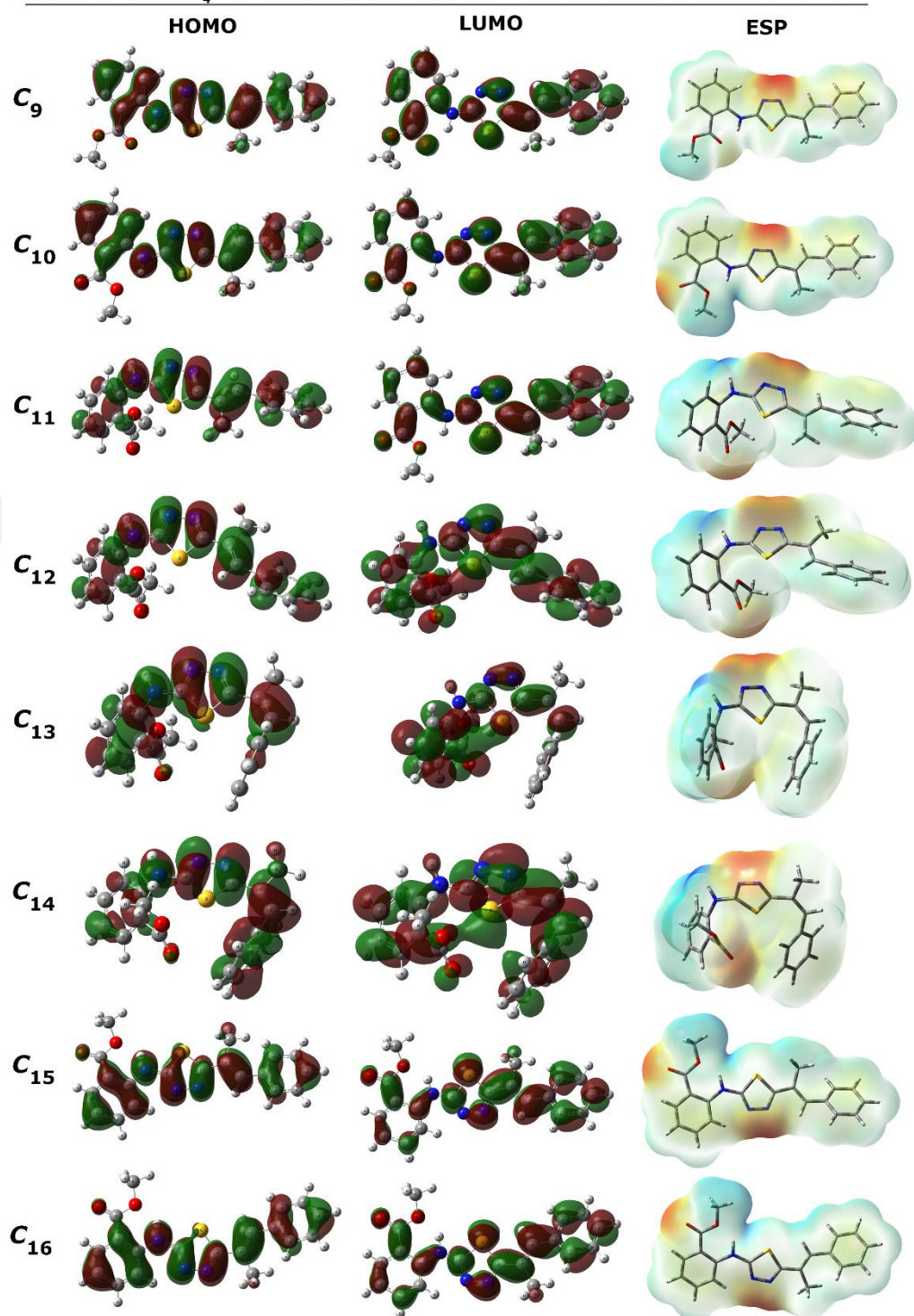
Supplementary A₂ for Compound I: HOMO-LUMO and ESP maps of conformers 9-16



Supplementary A₃ for compound II: HOMO-LUMO and ESP maps of conformers 1-8

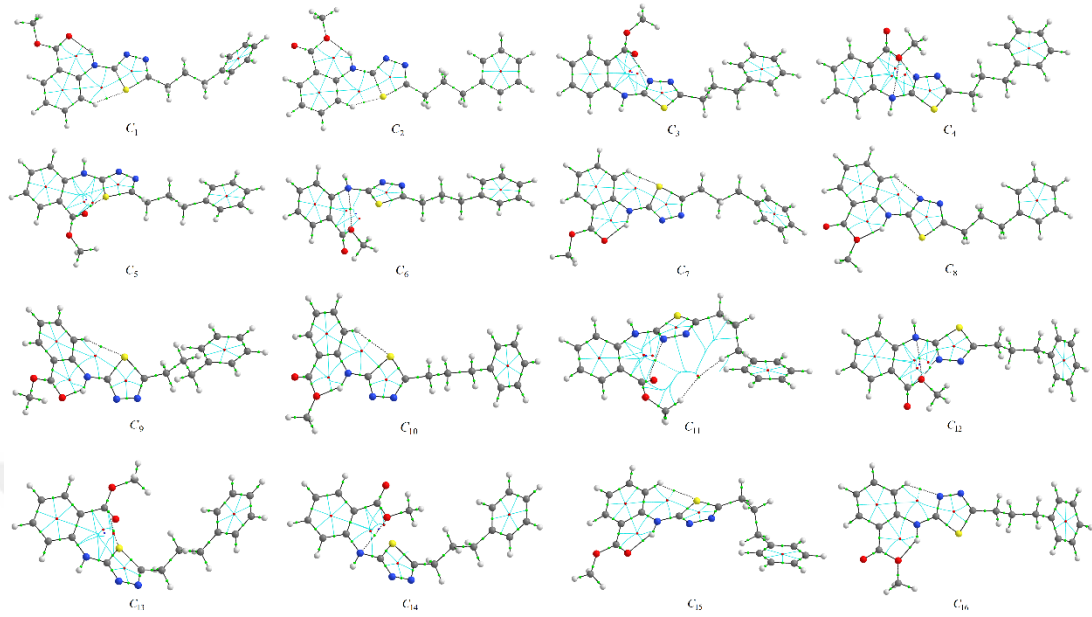


Supplementary A₄ for compound II: HOMO-LUMO and ESP maps of conformers 9-16

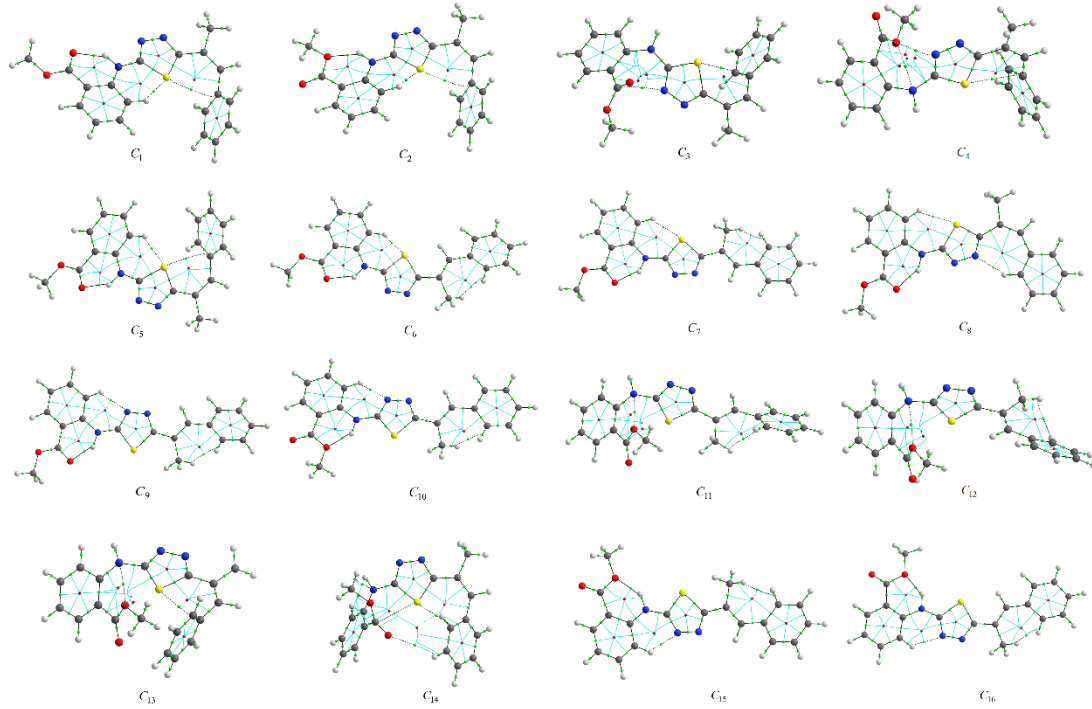


EK 2. Bileşik I ve II'nin QTAIM haritaları

Supplementary B₁ for compound I: QTAIM visualization of conformers of Compound I



Supplementary B₂ for compound II: QTAIM visualization of conformers of Compound II



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğba ÇELİK
Doğum Yeri ve Yılı : Kastamonu / 07.06.1989
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : tgb.celik@hotmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Orhan Şaik Gökyay Lisesi
Lisans : Kastamonu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans : Kastamonu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Turkish Ground Services/İstanbul Havalimanı
İş Yeri : Anadolu Ajansı/Kastamonu Bölge Müdürlüğü
İş Yeri : Whyndham Resort Hotel-Pagosa/COLORADO

Yayınlar

1. M. Serdar Çavuş, Tuğba Çelik, “Synthesis, Electronic and Spectral Properties of New 1,3,4-Thiadiazole Compounds and The Spectral Analysis of Their Conformers Using Density Functional Theory”, February 2019, Química Nova 42(2):150-172, DOI: 10.21577/0100-4042.20170315.