

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI OKSİM ETER BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL,
SPEKTROSKOPİK VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL
VE KURAMSAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLHAN KÜÇÜK

KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI OKSİM ETER BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL,
SPEKTROSKOPİK VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL
VE KURAMSAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İLHAN KÜÇÜK
(161083310)**

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yunus KAYA

TEMMUZ 2019

BTÜ, Fen bilimleri Enstitüsü'nün **161083310** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **İlhan KÜÇÜK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BAZI OKSİM ETER BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSSEL VE KURAMSAL İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Yunus KAYA**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. E. Gökhan GECE**
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Yalçın KALKAN
Muş Alparslan Üniversitesi

Savunma Tarihi : 8 Temmuz 2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

.....
.../.../.....

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca engin bilgilerini benden esirgemeyen, deneysel ve kuramsal çalışmalarım boyunca katkılarıyla beni yönlendiren, her zaman bir abi gibi benden sevgisini ve ilgisini hiç eksik etmeyen çok kıymetli danışman hocam sayın Doç. Dr. Yunus KAYA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarımı tamamlamak için her türlü imkânı sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi yetkililerine teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak benden desteklerini hiç esirgemeyen, benim için çok değerli ve kıymetli olan aileme de sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz 2019

İlhan KÜÇÜK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
SEMBOLLER	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Oksim Ve Oksim Eterler	3
2.1.1 Genel özellikleri	3
2.1.2 Stereokimyaları	4
2.1.3 Oksim eterlerin sentez yöntemleri	5
2.1.4 Oksim eterlerin spektroskopik özellikleri	5
2.1.4.1 Uv-Görünür bölge spektroskopisi	5
2.1.4.2 Infrared (IR) spektroskopisi	5
2.1.4.3 Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi	6
2.2 Kuramsal Hesaplama Yöntemleri	6
2.2.1 Moleküler mekanik	6
2.2.2 Kuantum mekaniği	7
2.2.2.1 Yarı deneysel yöntemler (Semiempirik)	7
2.2.2.2 Ab initio yöntemler	7
2.2.2.3 Yoğunluk fonksiyonel kuram (YFK).....	8
2.2.3 Taban kümeleri (Basis setler).....	9
2.2.3.1 Minimal taban kümeler (STO-NG).....	10
2.2.3.2 Bölünmüş valans taban kümeler	10
2.2.3.3 Polarizasyon fonksiyonu	10
2.2.3.4 Difüzyon fonksiyonları	10
2.2.4 Kuramsal çalışmanın faydaları.....	11
2.3 Oksim Ve Oksim Eter Bileşiklerine Ait Deneysel Ve Kuramsal Çalışmalar ..	11
3. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR.....	19
3.1 Deneysel Çalışmalar	19
3.1.1 Materyal	19
3.1.2 Yöntem.....	19
3.1.3 Oksim eter moleküllerinin sentezi	19
3.2 Kuramsal Çalışmalar	21
3.2.1 Kullanılan programlar	21
3.2.1.1 Gaussian 09W	21
3.2.1.2 GaussView 5.0	21

3.2.2 Taban kümenin belirlenmesi	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
4.1 Konformasyon Analizi	24
4.2 Optimize Molekül Yapıları	29
4.3 Spektroskopik Özelliklerin İncelenmesi	31
4.3.1 IR spektroskopisi.....	31
4.3.2 NMR spektroskopisi	37
4.3.3 UV-Gör bölge spektroskopisi	40
4.4 Fizikokimyasal Özellikler	42
4.5 Termodinamik Özellikler	49
5. SONUÇ VE YORUMLAR	51
KAYNAKLAR	54
EKLER	58
ÖZ GEÇMİŞ.....	64



KISALTMALAR

B3LYP	: LYP Korelasyon Enerjili 3 Parametrelili Becke-Lee-Yang Karma Metodu
Brfe-O-propil	: 1-(4-Bromo-Fenil)-Etanon-O-Propil-Oksim
¹³C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
°C	: Celsius
çz	: Çok Zayıf
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EtOH	: Etanol
EN	: Erime Noktası
Fe-O-propil	: 1-Fenil-Etanon-O-Propil-Oksim
Fos	: Osilatör Kuvveti
Fen	: Fenil
g	: Gram
HF	: Hartree-Fock
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbital
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: Infrared Spektroskopisi
KJ	: Kilo Joule
K	: Kelvin
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbital
M_A	: Molekül Ağırlığı
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
MM	: Moleküler Mekanik
NH₂OH	: Hidroksilamin
Ne-O-propil	: 1-Naftalin-2-il-Etanon O-Propil-Oksim
Naf	: Naftalin
oş	: Orta Şiddetli
PES	: Potansiyel Enerji Yüzey Taraması
ş	: Şiddetli
Uv-Gör Bölge	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
YFK (DFT)	: Yoğunluk Fonksiyonel Kuram
y	: Yayvan
z	: Zayıf

SEMBOLLER

C	: Isı kapasitesi
H	: Entalpi
IP	: İyonlaşma potansiyeli
S	: Entropi
v	: Gerilme titreşimi
δ	: Düzlem içi eğilme
γ	: Düzlem dışı eğilme
χ	: Mutlak elektronegatiflik
μ	: Kimyasal potansiyel
η	: Kimyasal sertlik
S	: Yumuşaklık
ω	: Elektrofilik indeks

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : (1E,2E)-fenil-[(1-feniletıl)ımino]-ethanal oksım molekülünün kristal yapı verileri.	13
Çizelge 2.2 : Moleküle ait bağ uzunluk, bağ açısı ve dihedral açılarının hesaplanan kuramsal ve deneysel.	14
Çizelge 2.3 : (1E,2E)-fenil-[(1-feniletıl)ımino]-ethanal oksım molekülünün deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C kimyasal kayma değerleri.	14
Çizelge 2.4 : Moleküle ait bağ uzunluk, bağ açısı ve dihedral açılarının hesaplanan teorik ve deneysel değerleri.	16
Çizelge 2.5 : Deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanan kuramsal frekans değerleri.	16
Çizelge 2.6 : 4-[2-5(Etilpridin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksım molekülünün hesaplanan ve deneysel bağ uzunluğu verileri.	17
Çizelge 3.1 : 4-[2-5(Etilpridin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksım molekülünün seçilmiş bağ uzunluklarının deneysel ve kuramsal değerleri.	22
Çizelge 4.1 : Moleküllerin <i>-anti ve -syn</i> izomerlerinin enerji karşılaştırılması.	24
Çizelge 4.2 : Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerine ait hesaplanan bağ uzunluk, bağ açıları ve dihedral açılar.	29
Çizelge 4.3 : Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.	32
Çizelge 4.4 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.	33
Çizelge 4.5 : Ne-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.	35
Çizelge 4.6 : Fe-O-propil molekülünün ¹ H ve ¹³ C kimyasal kayma değerleri.	38
Çizelge 4.7 : Brfe-O-propil molekülünün ¹ H ve ¹³ C kimyasal kayma değerleri.	38
Çizelge 4.8 : Ne-O-propil molekülünün ¹ H ve ¹³ C kimyasal kayma değerleri.	39
Çizelge 4.9 : Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve atamaları.	41
Çizelge 4.10 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve atamaları.	42
Çizelge 4.11 : Ne-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve atamaları.	42
Çizelge 4.12 : Sentezlenen üç oksım eter molekülüne ait atomik yük değerleri.	43
Çizelge 4.13 : Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin HOMO-LUMO enerjileri, kimyasal sertlik, yumuşaklık, kimyasal potansiyel ve elektrofilik indeks değerlerinin kuramsal hesaplamaları.	46

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Oksim eter bileşiklerinin genel yapısı	4
Şekil 2.2 : Oksim (a) ve Oksim eter (b) moleküllerinin syn- ve anti- izomer yapıları	4
Şekil 2.3 : Hesaplamalı yöntem ve çeşitleri.....	6
Şekil 2.4 : Sentezlenen oksim eter bileşikleri a) 3-metoksi-4-(propil-2-iniloksi)-benzaldehit-O-propil-2-inil-oksım, b) Benzofenon-O-propil-2-inil-oksım, c) 2-kloro-6-metilkinolin-3-karbaldehit-O-propil-2-inil-oksım	11
Şekil 2.5 : Sentezlenen bileşiklerin X-ışını kristal yapısından elde edilen molekül..	12
Şekil 2.6 : Moleküle ait a) X-ray kristal yapısı ve b) optimize molekül yapısı	13
Şekil 2.7 : Formaldoksım ve asetaldoksımın cis ve trans konformerlerinin geometrik yapıları	15
Şekil 2.8 : 4-Nitro-isonitrosoasetofenon molekülünün optimize yapısı	15
Şekil 2.9 : 4-[2-5(-Etilpridin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksım bileşiğinin optimize molekül yapısı	17
Şekil 2.10 : 4-[2-5(Etilpridin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksım bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) şekli	18
Şekil 3.1 : Oksim eter bileşiklerinin sentez şeması	21
Şekil 3.2 : 4-[2-5(-etilpridin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksım bileşiğinin optimize molekül yapısı	23
Şekil 4.1 : Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerine ait (E) anti- ve (Z) syn- izomerlerinin optimize molekül yapıları	25
Şekil 4.2 : Fe-O-propil molekülünün potansiyel enerji grafikleri, a) α , b) β	26
Şekil 4.3 : Brfe-O-propil molekülünün potansiyel enerji grafikleri, a) α , b) β	27
Şekil 4.4 : Ne-O-propil molekülünün potansiyel enerji grafikleri, a) α , b) β	28
Şekil 4.5 : Sentezlenen oksim eter moleküllerinin optimize yapıları a) Fe-O-propil, b) Brfe-O-propil ve c) Ne-O-propil	29
Şekil 4.6 : Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal IR spektrumları	33
Şekil 4.7 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal IR spektrumları	35
Şekil 4.8 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal IR Spektrumları	36
Şekil 4.9 : Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal UV-Gör Bölge spektrumları	40
Şekil 4.10 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal UV-Gör Bölge spektrumları	40
Şekil 4.11 : Ne-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal UV-Gör Bölge spektrumları	41
Şekil 4.12 : Fe-O-propil molekülünün HOMO-LUMO molekül orbitalleri.....	44
Şekil 4.13 : Brfe-O-propil molekülünün HOMO-LUMO molekül orbitalleri	45
Şekil 4.14 : Ne-O-propil molekülünün HOMO-LUMO molekül orbitalleri.....	45
Şekil 4.15 : Fe-O-propil molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	48

Şekil 4.16 : Brfe-O-propil molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası.....	48
Şekil 4.17 : Ne-O-propil molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası.....	48
Şekil 4.18 : a) Fe-O-propil, b) Brfe-O-propil ve c) Ne-O-propil moleküllerinin 100-1000 K aralığında hesaplanan Entalpi (H), Isı kapasitesi (C) ve Entropi (S) değerleri	49
EK A : Sentezi gerçekleştirilen moleküllerin ¹ H ile ¹³ C NMR spektrumlarının deneysel ve kuramsal verilerinin karşılaştırılması.....	58



BAZI OKSİM ETER BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE KURAMSAL İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, asetofenon, bromoasetofenon ve 2-asetonaftalin moleküllerinin hidroksilamin hidroklorür ve kloropropan ile reaksiyonları sonucunda üç oksim eter bileşiği, 1-fenil-etanon-O-propil-oksım, 1-(4-bromo-fenil)-etanon-O-propil-oksım ve 1-naftalin-2-il-etanon O-propil-oksım sentezlenmiştir. Sentezlenen moleküllerin yapıları IR ve NMR spektroskopi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Moleküllerin sentezinin gerçekleştiğinin en önemli kanıtı, keton moleküllerinde 1700 cm^{-1} civarında gözlenen karbonil gerilme titreşiminin oksim eter bileşiklerinde kaybolması ve yerine $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında imin (C=N) bandının oluşmasıdır. Ayrıca, NMR spektrumlarında gözlenen oksim hidrojenlerinin oksim eter bileşiklerinin NMR spektrumlarında gözlenmemesi de moleküllerin oluştuğunu doğrulamaktadır. Sentezlenen ve yapıları önerilen moleküller, Gaussian 09 paket programı ve Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK)/B3LYP kullanılarak modellenmiştir. Literatürde sentezlediğimiz üç molekülün yapısına uygun ve deneysel bağ uzunlukları bilinen 4-[2-5(-etilpridin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksim molekülü seçilerek taban küme taraması yapılmıştır. En küçük taban küme, STO 3G ile başlayıp sırayla 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31G++(d,p), 6-311G, 6-311G(d,p), 6-311G++(d,p) ve 6-311G++(2d,p) taban kümelerinde optimizasyonları yapılmıştır. Her bir taban küme için seçilmiş bağ uzunlukları tabloya geçirilerek deneysel bağ uzunluklarına en yakın sonucu veren taban küme, 6-311G++(d,p) olarak belirlenmiştir. Sonraki tüm kuramsal çalışmalarda bu taban küme kullanılmıştır. Her üç molekülün konformasyon analizi yapıp enerji diyagramları çizilerek en kararlı molekül yapıları belirlenmiştir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi moleküler özellikleri belirlenmiş, spektroskopik (IR, NMR ve UV-Gör. Bölge) özellikleri kuramsal olarak incelenerek deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Moleküllerin bazı fizikokimyasal özellikleri, atomik yükleri, HOMO-LUMO molekül orbitalleri ve enerjileri, kimyasal potansiyel, yumuşaklık, kimyasal sertlik ve elektrofilik indeks gibi kimyasal parametreleri, potansiyel enerji grafikleri ve termodinamik özellikleri, entalpi, ısı kapasitesi ve entropi değerleri kuramsal olarak incelenmiştir. Deneysel olarak gözlenen ve kuramsal olarak hesaplanan tüm sonuçlar literatür ile uyumlu olup, literatüre kazandırılmıştır. Çıkan sonuçların, bu tür molekülleri çalışan araştırmacılara yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Fe-O-propil, Brfe-O-propil, Ne-O-propil, YFK, Spektroskopi ve Oksim eter

SYNTHESIS OF SOME OXIME ETHER COMPOUNDS, EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURAL, SPECTROSCOPIC AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

SUMMARY

In this study, three oxime ether compounds, 1-phenyl-ethanone-O-propyl-oxime, 1-(4-bromo-phenyl)-ethanone-O-propyl-oxime and 1-naphthalen-2-yl-ethanone O-propyl-oxime have been synthesized from reacting of acetophenone, bromoacetophenone and 2-acetonaphthalene molecules with hydroxylamine hydrochloride and chloropropane. Structures of synthesized molecules have been revealable by IR and NMR spectroscopy techniques. The most important evidence the synthesis of molecules is the loss of carbonyl stretching vibration observed in ketone molecules around 1700 cm^{-1} in the oxime ether compounds and the formation of imine (C = N) band in the $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ range. Furthermore, the oxime hydrogens observed in the NMR spectra confirm the formation of molecules observed in the NMR spectra of oxime ether compounds. Molecules synthesized and proposed molecular structures have been modeled by using Gaussian 09 package program and Density Functional Theory (DFT)/B3LYP method. The basis set screening has been performed by selecting 4- [2-5 (-ethyl-pyridine-2-propyl) ethoxy] benzaldehyde oxime molecule from literature which is suitable for the structure of the three molecules we synthesized and are available experimental bond lengths. The optimizations have been performed starting the smallest basis set 3-21G and then respectively 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31G++(d,p), 6-311G, 6-311G(d,p), 6-311G++(d,p) and 6-311G++(2d,p) basis sets. The selected bond lengths are tabled, the basis set giving the closest results to the experimental values has been determined as 6-311++G(d,p). This basis set has been used in all subsequent theoretical studies. The most stable molecular structures were determined from conformation analysis of three molecules and drawn energy diagrams. The molecular properties such as bond length, bond angle and dihedral angles have been determined the spectroscopic properties such as IR, NMR and UV-Vis. have been examined as theoretically and compared with the experimental values. Some physicochemical properties of molecules, atomic charges, HOMO-LUMO molecule orbitals and their energies, chemical parameters such as chemical potential, softness, chemical hardness and electrophilic index, potential energy graphs and thermodynamic properties, enthalpy, heat capacity and entropy values were investigated as theoretically. All results observed experimentally and calculated theoretically are compatible with the literature and have been presented to the literature. The results are thought to be useful for researchers working on such molecules.

Keywords: Fe-O-propil, Brfe-O-propil, Ne-O-propil, DFT, Oxime ether and Spectroscopy

1. GİRİŞ

Aldehit veya keton bileşiklerine NH_2OH (hidroksil amin) katılması sonucu yapılarında $>\text{C}=\text{NOH}$ grubu bulunduran bileşiklere oksim denir. Oksimler, ilk olarak 1882 yılında Meyer ve öğrencisi Janny tarafından sentezlenen bileşiklerdir [1]. Oksim moleküllerinde bulunan hidroksi imino grubundaki ($>\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$) protonun yerine bir alkil grubunun geçmesiyle oluşan yeni yapılara ($>\text{C}=\text{N}-\text{OR}$) oksim eter denir.

Oldukça yaygın bir kullanım alanına sahip olan oksim eter molekülleri; yapılarında bulunan karbon, azot çifte bağının etkisiyle çok geniş biyolojik ve farmakolojik aktivite özellik göstermektedir [4-6]. Ayrıca tedavi amaçlı olarak kullanılan oksim eter grubu taşıyan birçok ilaç örneği de mevcuttur. Zinnat isimli ilaç örneği, bakteriler üzerinde öldürücü etkiye sahip olup yapılarında oksim eter grubu bulunduran sefuroksim molekülü kullanılmaktadır [8].

Bir oksim eter türü olan, yapılarında karbonil ve oksim eter gruplarını bulunduran α -karbonil oksim eterler ile α -konumunda imin ve oksim eter gruplarını bulunduran α -imino oksim eter bileşikleri sahip oldukları aktif grupların fazlalığından dolayı anti-kanser, antibiyotik ve birçok biyolojik aktivite özellik göstermektedir [9-16].

Farmakolojik açıdan bu kadar önemli bir yere sahip olan oksim eter bileşiklerinin sentezlenmesi, modifiye edilmesi, elektronik ve moleküler özelliklerinin incelenmesi ve anti-kanser özellik gösterebilen ilaç tasarımı yapan araştırmacılara yol gösterici olması yönüyle önemlidir.

Kuramsal çalışmalar, infrared spektrumlarında titreşim kiplerinin belirlenmesinde, NMR spektrumlarının hidrojen ve karbon atomlarının işaretlenmesinde önemli bir rol oynar.

Bu tez kapsamında üç oksim eter molekülü, 1-fenil-etanon-O-propil-oksım, 1-(4-bromo-fenil)-etanon-O-propil-oksım ve 1-naftalin-2-il-etanon-O-propil-oksım sentezlenmiştir. Bu moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında IR ve NMR spektroskopisi yöntemlerinden yararlanılmıştır. Yapıları aydınlatılan moleküllerin

geometrileri konformasyon analizi ile belirlenmiştir. En uygun geometri üzerinden kuramsal spektroskopik özellikleri; IR, NMR ve UV-gör bölge spektrumları hesaplanarak deneysel spektrumlar ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca moleküllerin bazı fizikokimyasal özellikleri; atomik yükleri, HOMO-LUMO molekül orbitalleri ve enerjileri, bazı kimyasal parametreleri, potansiyel enerji grafikleri ve termodinamik özellikleri kuramsal olarak incelenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Oksim Ve Oksim Eterler

2.1.1 Genel özellikleri

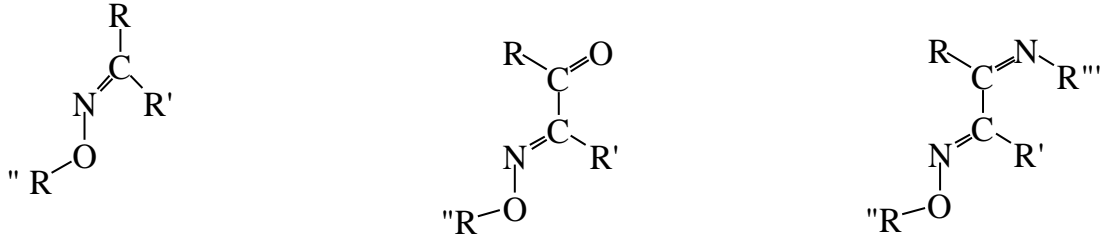
Oksim bileşikleri genel olarak oksi ve imin kelimelerinin türetilmesiyle meydana gelen gruplardır. Elde edilen moleküllerde yapı olarak aldehit seçilmiş oksimlere aldoksim, keton seçilmiş oksimlere ketoksim denir [2]. Amfoter özellik gösteren oksim molekülleri, yapılarında bulundukları hidroksil protonu ile asidik özellik gösterirken, içerdikleri azot atomundan dolayı zayıf bazik özellik gösterirler. Bu niteliklerinden dolayı asitler ve bazlar ile tuzları oluştururlar [3].

Oksim moleküllerinde bulunan hidroksi imino grubundaki ($>C=N-O-H$) protonun yerine bir alkil grubunun geçmesiyle oluşan yeni yapılara ($>C=N-OR$) oksim eter denir. Oksim eterler, oksim moleküllerinde olduğu gibi suda çözünmezler.

Oksim ve oksim eterler, yapılarında bulundukları hidroksi imino ($>C=N-O-H$) grubu ile aktivite edici özellik gösterirler [7]. Tedavilerde kullanılmakta olan oksim eter molekülü içeren ilaç örnekleri de bulunmaktadır. Yapısında oksim eter bulunduran faverin isimli ilaç, etken maddesi fluvoksamin olan antidepresan etki gösterir [8].

Bu bileşiklerin, oksim eter gruplarının yanında farklı fonksiyonel gruplar barındırması ile özellikleri değiştirilebilir veya geliştirilebilir. Örneğin, α -Karbonil oksim eter bileşikleri yapısında karbonil ve oksim eter gruplarını bulundururken, α -imino oksim eter bileşikleri ise oksim eter ve α -konumunda imin grubu bulundurmaktadır.

α -Karbonil oksim eter ve α -imino oksim eter bileşikleri sahip oldukları aktif gruplardan dolayı anti-fungal, anti-kanser, antibiyotik ve geniş biyolojik aktivite özellik göstermektedir [9-16]. Bu moleküllerin genel yapısı Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



oksim eter

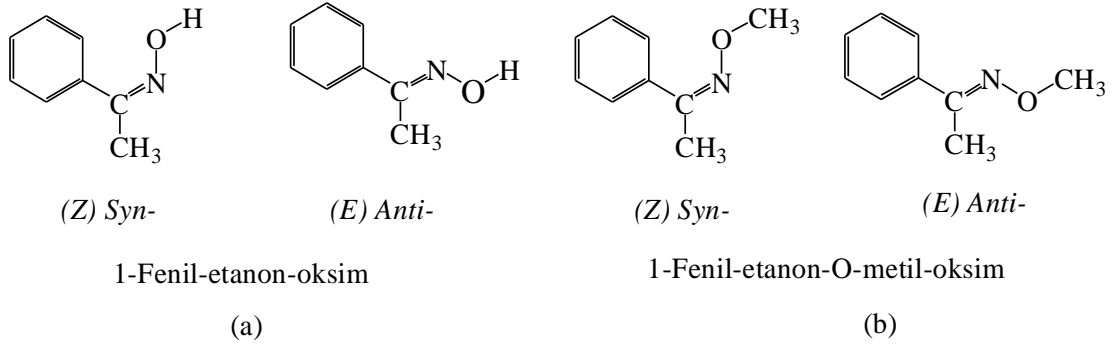
α -karbonil oksim eter

α -iminooksim eter

Şekil 2.1 : Oksim eter bileşiklerinin genel yapısı

2.1.2 Stereokimyaları

Oksim moleküllerinde geometrik izomer kavramına ilk olarak 1890 yılında Werner tarafından değinilmiştir [17]. Oksim moleküllerinin yapılarında bulunan karbon ile azot arasındaki çifte bağ (C=N) geometrik izomeriye neden olmaktadır. Oksim moleküllerinde karbon ile azot atomları arasındaki çifte bağın etrafındaki gruplar büyüklük önceliğine göre sıralanıp, büyük grup çift bağ ile aynı konumda ise (*Z*) *syn*- zıt konumda ise (*E*) *anti*- izomeri olarak adlandırılır. Oksim eterler de oksim moleküllerinde olduğu gibi (*Z*) *syn*- ve (*E*) *anti*- izomer özellik gösterirler. Oksim ve oksim eter molekülleri için (*Z*) *syn*- ve (*E*) *anti*- izomer yapıları Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Oksim (a) ve Oksim eter (b) moleküllerinin *syn*- ve *anti*- izomer yapıları

Oksim eter moleküllerinde *E/Z* izomerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer geometrik izomerlerde de (konformasyon, optik izomerlik...) olduğu gibi farklılık gösterebilir. Erime ve kaynama dereceleri, çözünürlükleri, hidrojen bağı yapma gibi özellikler örnek verilebilir [18,19].

Asitlik, çözücü ve sıcaklık gibi çeşitli etkiler sonucunda oksim ve oksim eter moleküllerinde *E/Z* izomerlerinin birbirlerine dönüşümleri söz konusudur [19,20].

2.1.3 Oksim eterlerin sentez yöntemleri

Oksim eter molekülleri genel olarak iki yolla sentezlenir.

- 1) Aldehit veya ketonların alkil hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu sonucu
- 2) İlk adımda aldehit veya ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan oksim eldesi, ikinci adımda alkil halojenür ilavesi ile oksim eter molekülleri sentezlenir.

2.1.4 Oksim eterlerin spektroskopik özellikleri

2.1.4.1 Uv-Görünür bölge spektroskopisi

Oksim eterler, yapılarında var olan karbon-azot çifte bağı ve heteroatomlardan dolayı başka kromoforik gruplar taşımadıkları takdirde, C=N grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yaklaşık 250-300 nm aralığında ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yaklaşık 280-350 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bantlar bir miktar daha uzun dalga boyuna kaymaktadır [21].

Literatürde UV spektrumları incelendiğinde, *E* izomerlerinin genellikle *Z* izomerlerine göre daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon gösterdiği ve molar absorptivite değerlerinin daha yüksek olduğu belirtilmektedir [22].

2.1.4.2 Infrared (IR) spektroskopisi

IR spektrumları organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgiler verir. Oksim bileşiklerinin IR spektroskopisinde gözlemlenen C=N, N-O ve O-H en önemli karakteristik gerilme titreşimlerindedir.

Oksim eter bileşiklerinin infrared spektroskopisinde gözlemlenen 1660-1600 cm^{-1} de C=N titreşim bantları, 1005-920 cm^{-1} N-O ve 1100-1000 cm^{-1} aralığındaki C-O titreşim bantları en önemli karakteristik gerilme titreşimlerindedir [23].

Oksim bileşiklerinde 3600-2700 cm^{-1} de gözlenen O-H gerilme titreşiminin oksim eter bileşiklerinde gözlenmemesinin nedeni, oksim molekülünde bulunan hidroksil protonunun yerine bir alkil grubunun geçmesidir.

2.1.4.3 Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

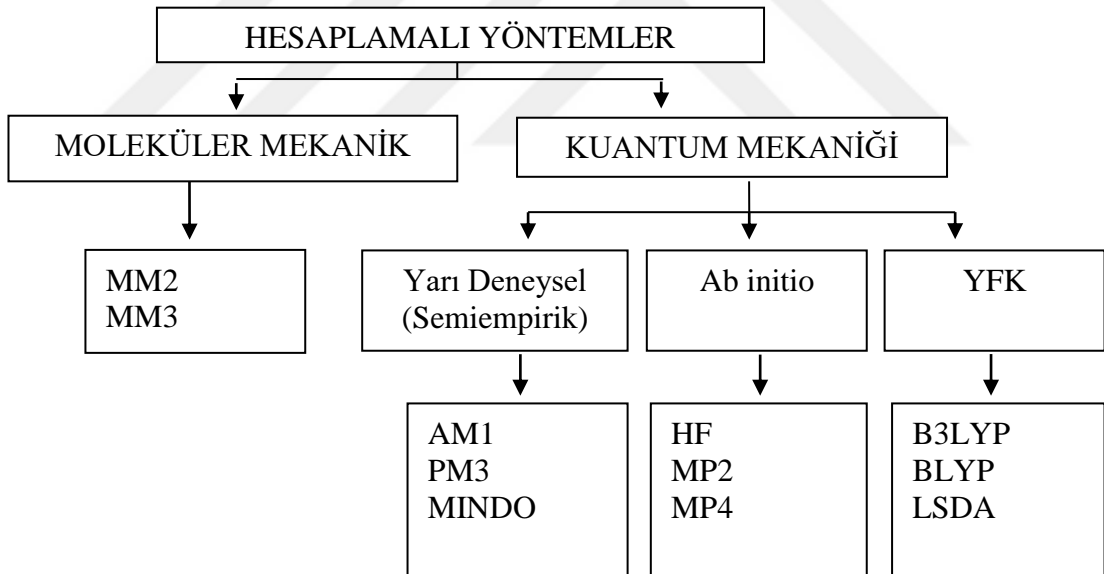
NMR; oksim ve türevlerinin geometrik yapılarının aydınlatılmasında kullanılan önemli bir spektroskopik yöntemdir.

Oksimlerin ^1H -NMR spektrumlarında en spesifik pik, oksimin O-H grubundaki kimyasal kayma değerinin 8,5-13,0 ppm arasında gözlenen pikidir. Oksim eter türevlerinde hidroksil protonuna ait pikin kaybolması eter türevine geçildiğini gösteren en önemli spektral verilerden birisidir [24].

^{13}C -NMR spektrumunda C=N yapısındaki karbon piki karakteristik piktir. ^{13}C -NMR pikleri oksim ve oksim eter bileşikleri için 145-165 ppm aralığında gözlenmektedir [25].

2.2 Kuramsal Hesaplama Yöntemleri

Kuramsal hesaplama yöntemleri, moleküler mekanik ve kuantum mekaniği olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yöntemler Şekil 2.3' te özetlenmiştir.



Şekil 2.3 : Hesaplama yöntemi ve çeşitleri

2.2.1 Moleküler mekanik

Moleküler mekanik (MM), kuramsal verilerin elde edilmesinde hızlı ve pratik bir yöntemdir. Moleküler mekanik yöntemine ait örnek;

- ✓ MMx (MM2, MM3 vb.) : Polar olmayan küçük moleküllerin yapısal ve termodinamik çalışmaları için optimize edilmiştir.

2.2.2 Kuantum mekaniği

2.2.2.1 Yarı deneysel yöntemler (Semiempirik)

Hesaplanması güç sistemlerin çözümlerine ulaşabilmek için integrallerin bazıları ihmal edilir ya da yaklaşımlar uygulanır. Bu hesaplamalarda molekülün orbitallerine ait integrallerin yerine atomik spektrum, iyonlaşma enerjileri gibi birçok parametre kullanılır. Bu metotla yapılacak hesaplamaların doğru sonuçlar verebilmesi için parametre seçimine dikkat edinilmelidir [26]. Bu hesaplamalar yapılırken hem teorik hem de deneysel verilerden yararlanıldığı için yarı deneysel metot olarak adlandırılmıştır. Bu yarı deneysel yöntemlere AM1, MINDO ve PM3 örnek verilebilir. Bu metotlar kullanılarak büyük moleküler sistemler için yapılacak hesaplamalarda sürenin kısılması mümkündür.

2.2.2.2 Ab initio yöntemler

1969'da Prof. Dr. P. Pulay'ın kuantum mekaniksel yasaları temel alarak yaptığı çalışmaları esas alır. Pulay, bu çalışmalar sonucunda hesaplamalarda ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitleri kullanılarak çözümler getirilebileceğini önerdi [26]. Böylece deneysel değerlere ihtiyaç duyulmadan moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların yerine ab-initio metotları kullanılmaya başlandı.

Ab initio metotları kullanılarak, elektronik yapı ve buna bağlı olan özellikler kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalar için kuvvet alanları veya gradient metodu denilen bir metot önerilmiştir. Bu metot sayesinde atomlara etki eden kuvvetlerin analitik olarak elde edilebileceği gösterildi. Böylelikle Hartree-Fock hesaplama metodu ortaya çıkmış oldu [27,28].

HF metodu, çok elektronlu atomlar ve iyonların özelliklerini tanımlamaktadır. 1928'de Hartree tarafından formüle edilen bu yaklaşımın çıkış noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronların itme etkileşmelerinin ortalama etkisini ortaya koyan bir potansiyelde hareket eder. Bu yüzden, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. HF yönteminin uygulanması atomlarla (iyonlarla) sınırlı olmayıp bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilir [29].

Ab initio hesapları adı altında HF, Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi metotlar kullanılarak moleküle ait birçok spektroskopik büyüklükler hesaplanmaktadır [30,31]. Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte bilgisayarlarda bu hesaplamalar; GAUSSIAN, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların yardımıyla değişik mertebelerden analitik türevlerin kullanılması ile gerçekleştirilmektedir.

2.2.2.3 Yoğunluk fonksiyonel kuram (YFK)

YFK'ın temelleri Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn katı veya moleküllerin enerjisini hesaplarken temel değişken olarak çok parçacıklı dalga fonksiyonlarını almanın problemi çözmeyi zorlaştırdığını öne sürerek yer ve zamanın fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, çok parçacık dalga fonksiyonunun yerine temel değişken olarak almışlardır. YFK, ab initio yöntemine göre daha büyük moleküllere uygulanabilmesi ve çalışılan zamanın daha da kısılması gibi özelliklerinden günümüzde daha yaygın kullanılmaktadır.

YFK, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. Yalnızca toplam elektronik enerji ve yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışır. HF kuramı ise çok elektronlu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade edilir. Slater determinantı tek elektronlu N tane dalga fonksiyonu kapsayacak şekilde ayarlanır (N=moleküldeki elektron sayısı) ve N-elektronlu dalga fonksiyonu için hesaplanır.

YFK, elektron korelasyonunu, elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak ifade eder. Günümüz YFK'nın kullandığı fonksiyonel, elektronik enerjiyi Kohn-Sham denklemleri yardımıyla çeşitli terimlere ayırır (denklem 2.1) :

$$E = E_T + E_V + E_J + E^{XC} \quad (2.1)$$

E_T : Kinetik enerji terimi (elektronların hareketinden kaynaklanan),

E_V : Çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerini içeren potansiyel enerji terimi,

E_J : Elektron itme terimi,

E^{XC} : Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısacası değişim korelasyon terimi olarak isimlendirilir.

Çekirdek-çekirdek itmeleri hariç tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Çok yaygın bilinen BLYP fonksiyoneli, Becke'nin gradient düzeltmeli değiş-tokuş fonksiyoneli, Lee, Yang ve Parr'ın gradient-düzeltilmeli korelasyon fonksiyonu ile birleştirmiştir [32].

B3LYP; Çok elektronlu sistemlerde HF ve YFK metotlarının bakış açıları birbirinden farklılık gösterir. N elektronlu bir sistem için HF metodu elektronların bireysel hareketleriyle ilgilenirken, YFK uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. Dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç veremediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz. YFK ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu nedenle hesaplamaları sadece bir model üzerinden yapmak yerine her iki modelin güçlü yanlarını ele alan bir karma fonksiyon ortaya çıkartılmıştır [32]. Becke tarafından ortaya atılan karma model sistemin enerji hesabı için saf HF veya YFK modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerini toplam elektronik enerji ifadesinde daha iyi hesaplayan karma modeli kullanılır. Literatürde, kinetik enerji fonksiyoneli (H28, TF27), değiş tokuş enerji fonksiyoneli (F30, D30); korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP, VWN, ...) gibi enerji fonksiyonelleri sıkça karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; üç parametrelili LYP korelasyon enerjili Becke karma modeli olan B3LYP' dir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi (denklem 2.2) olarak elde edilmiştir [33].

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E^{XC}_{B3LYP} \quad (2.2)$$

HF ve YFK metotları ile birçok deneysel çalışma karşılaştırılarak önemli sonuçlara varılmıştır. Ancak günümüzde yapılan teorik çalışmalarda YFK' nın daha güçlü bir yaklaşım olduğu kabul edilerek, bu teori popüler hale gelmiştir.

2.2.3 Taban kümeleri (Basis setler)

Taban küme, teorik hesaplamaları oluşturmak için kullanılan bir sistem içindeki orbitallerin matematiksel tanımıdır. Büyük taban kümeler, uzaydaki elektronların yerleşmesinde birkaç sınırlamayı kullanarak orbitalleri daha hassas bir şekilde tahmin eder.

2.2.3.1 Minimal taban kümeler (STO-NG)

En basit taban küme çeşididir. Slater ve Gaussian tipi orbital fonksiyonlarının karışımından meydana gelmiştir. STO-NG taban kümesi; atomik orbitali temsil eden bir STO, N tane Gaussian ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonundan oluşmaktadır. En çok kullanılan örneği STO-3G' dir.

Minimal taban kümeler, elektronların tümünü bulundurabilecek ve küresel simetriyi sağlayabilecek minimum sayıda orbital kullanır. Bu tür taban kümeler, küresel simetrik dağılımları çok iyi tanımlarken, atom merkezli oldukları için moleküldeki çekirdekler arasındaki farklı elektron dağılımlarını çok iyi temsil edememeleri de taban kümenin eksik yanını göstermektedir.

2.2.3.2 Bölünmüş valans taban kümeler

Minimal taban kümenin eksikliği, valans taban fonksiyonlarının iki küme oluşturacak şekilde yazılması ile aşılabılır. Bu yöntemde, valans taban kümenin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri bir fonksiyon ve valans atomik orbitalleri iki fonksiyonu ile gösterilir. 3-21G taban kümesini ele alacak olursak, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerin her biri için iki temel fonksiyonun (iç ve dış fonksiyon) ve bu temel fonksiyonlardan birinin iki, diğerinin bir ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder.

2.2.3.3 Polarizasyon fonksiyonu

Bölünmüş valans taban küme, orbitalin boyutunun değişmesine izin verirken şeklini değiştirmez. Polarize temel setlerde, ağır atomlara (C,N,O,..) d tipi fonksiyonu, geçiş metallerine f tipi fonksiyonu ve hidrojene ise p tipi fonksiyonu ilave edilerek bu sınırlama ortadan kaldırılır. Örneğin; 6-31G(d,p) taban kümesinde ağır atomlara d fonksiyonu ve hidrojen atomlarına p fonksiyonları ilave edilmektedir.

2.2.3.4 Difüzyon fonksiyonları

Difüzyon fonksiyonları genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemlerin (ortaklanmamış elektron içeren moleküller, negatif yük içeren ve uyarılmış sistemler) tarifi için kullanılır. Temel setlere difüz fonksiyonlarının ilave edildiği "+" ile gösterilir (6-311G++ örnek verilebilir) [34].

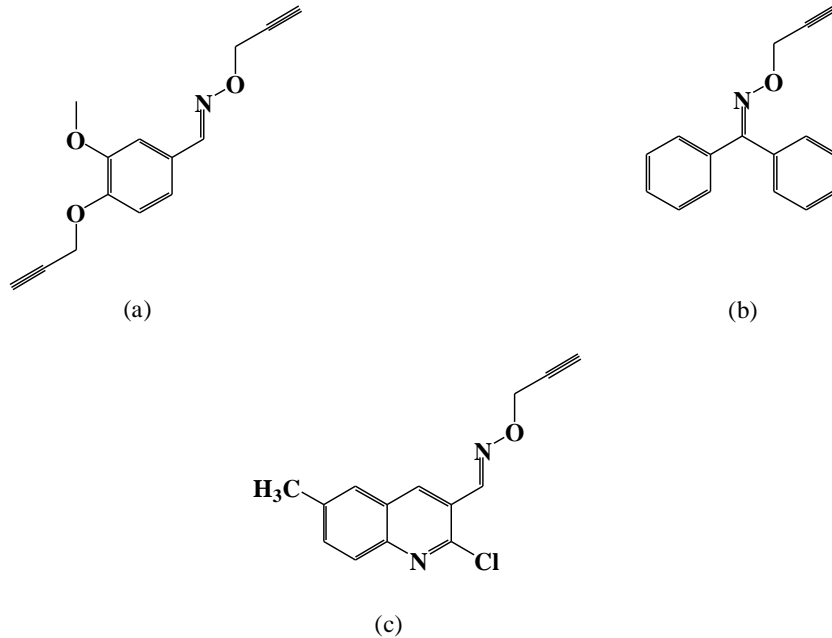
2.2.4 Kuramsal çalışmanın faydaları

- ✓ Sentezi gerçekleşmemiş moleküllerin laboratuvar ortamında sentezlenmesine yol gösterir.
- ✓ Moleküllerin tüm spektroskopik özelliklerinin incelenmesini (IR, Uv-Gör. Bölge, NMR ...) sağlar.
- ✓ Teorik çalışmalar ışığında daha az örnekle çalışmayı, aşırı kimyasal kullanımının önlenmesini ve zamandan tasarrufu sağlar.

2.3 Oksim Ve Oksim Eter Bileşiklerine Ait Deneysel Ve Kuramsal Çalışmalar

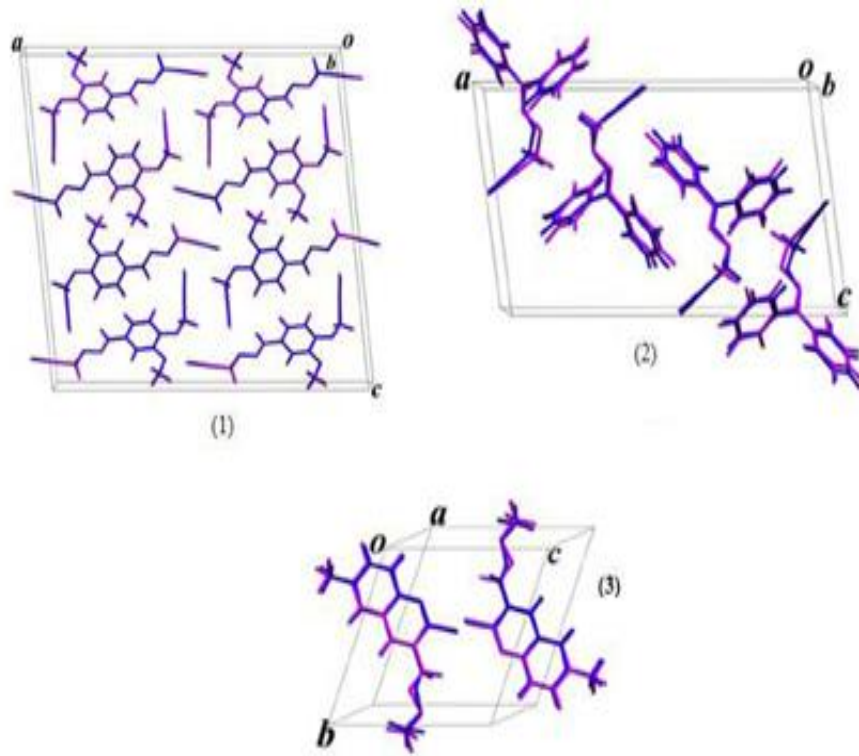
Literatürde oksim eter bileşikleri ile ilgili birçok deneysel çalışmaya rastlanmaktadır. Ancak literatürde bu tür moleküllere ait kuramsal ve spektroskopik çalışmalara çok az rastlanmıştır.

Oksim eter bileşikleri ile ilgili ilk örnek, Tanusri Dey ve arkadaşlarının 2017 yılında yapmış oldukları üç oksim eter bileşiğinin sentezi üzerinedir. Yapısı Şekil 2.4' te verilen bu üç bileşiğin tek kristal analizi ile yapıları aydınlatılmış olup MEP özellikleri yoğunluk fonksiyonel kuramı kullanılarak incelenmiştir [35].



Şekil 2.4 : Sentezlenen oksim eter bileşikleri a) 3-metoksi-4-(propil-2-iniloksi)-benzaldehit-O-propil-2-inil-oksım, b) Benzofenon-O-propil-2-inil-oksım, c) 2-kloro-6-metilkinolin-3-karbaldehit-O-propil-2-inil-oksım

Şekil 2.5' te Dey ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim eter bileşiklerinin X-ışını tek kristal analizi ile elde edilen moleküllerin yapıları verilmiştir.



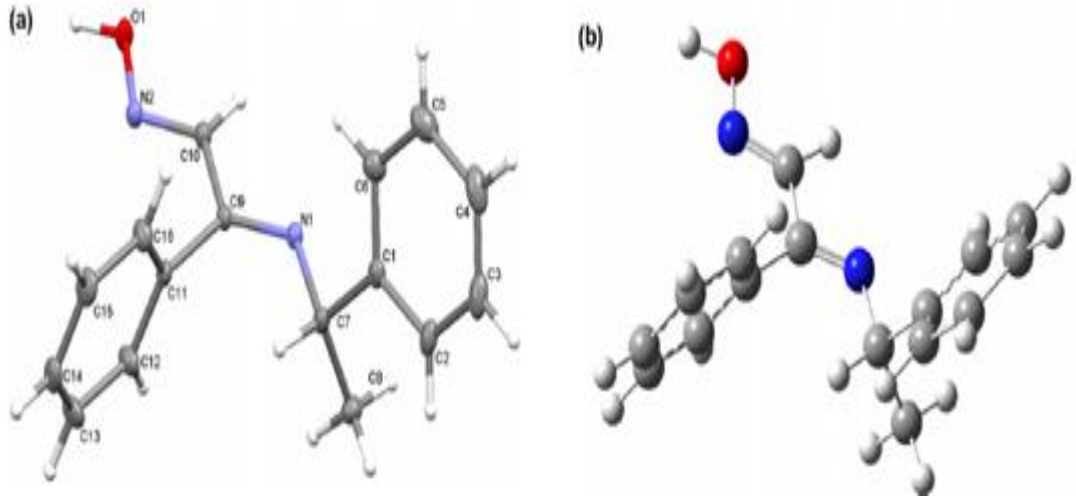
Şekil 2.5 : Sentezlenen bileşiklerin X-ışını kristal yapısından elde edilen molekül X-ışını tek kristal analizi ile yapıları aydınlatılan bu üç oksim eter moleküllerinin kuramsal olarak moleküler elektrostatik potansiyel grafikleri incelenerek molekül içi veya moleküller arası etkileşimleri tartışılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda molekül içi hidrojen bağı özelliklerinin zayıf olduğu belirlenmiştir.

Bir diğer çalışma, Kaya ve arkadaşlarının 2012 yılında yayımlanan (1E,2E)-fenil-[(1-feniletil)imino]-ethanal oksim molekülünün deneysel ve kuramsal çalışmaları üzerinedir. Çalışmada elementel analiz, X-Işını kırınım tekniği (XRD), IR, NMR ve UV-Gör bölge spektroskopik yöntemlerinden yararlanılmıştır. Moleküle ait kuramsal çalışmalar, Gaussian 03 paket programı, YFK/B3LYP ile 6-311G++(d,p) taban kümesinde gerçekleştirilmiştir [36]. Çalışmada molekülün yapısal, spektroskopik ve moleküler etkileşim özellikleri incelenmiştir. Molekülün X-ışını kırınım tekniğine göre elde edilen verileri Çizelge 2.1' de listelenmiştir.

Çizelge 2.1 : (1E,2E)-fenil-[(1-feniletil)imino]-ethanal oksim molekülünün kristal yapı verileri.

Formül	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O
Molekül ağırlığı (g/mol)	252,31
Sıcaklık (K)	298
Dalga boyu	0,71073 Å
Kristal sistem	Monoklinik
a (Å)	12,3416(7)
b (Å)	9,5990(6)
c (Å)	11,9750(7)
β (°)	92,417(4)
Hesaplanan yoğunluk (g/cm ³)	1,182

Yapılan X-ışını kırınım çalışması sonucu sentezlenen moleküle ait yoğunluğu, kristal sistemi, molekül formülü ve molekül ağırlığı hakkında bilgiler edinmişlerdir. Sentezi yapılan moleküle ait X-ray kristal ve optimize molekül yapılarını Şekil 2.6' da resmetmişlerdir.



Şekil 2.6 : Moleküle ait a) X-ray kristal yapısı ve b) optimize molekül yapısı

Sentezlenen molekülün en önemli bağı, imin (C=N) bağıdır. Bu bağ uzunluklarının C9 ve C10 atomlarına ait deneysel değerleri sırasıyla, 1,280 Å ve 1,275 Å olarak ölçülmüştür. Kuramsal değerler sırasıyla, 1,280 Å ve 1,276 Å olarak hesaplanmıştır. C9-N1-C7 ve C10-N2-O1 programda hesaplanan bağ açıları 121,8 ve 111,3° iken, ölçülen değerler 121,1 ve 111,4° dir. Kuramsal değerlerin deneysel değerlere yakınlığını gözlemlemişlerdir. Moleküle ait diğer geometrik parametreler Çizelge 2.2' de listelenmiştir.

Çizelge 2.2 : Moleküle ait bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açılarının hesaplanan kuramsal ve deneysel değerleri.

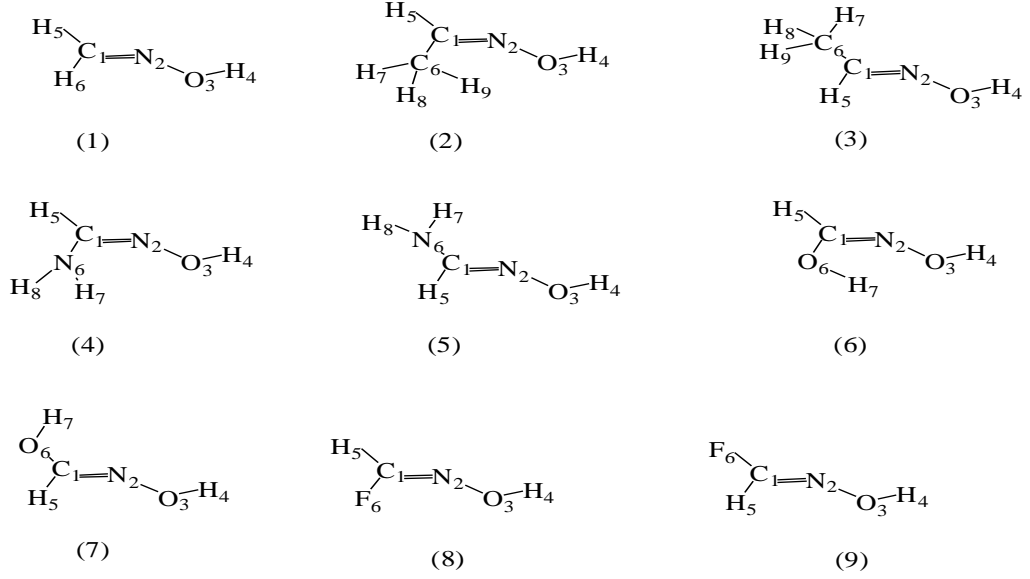
Bağ Uzunluğu (Å)	XRD	YFK	Bağ Açısı (°)	XRD	YFK
C1-C2	1,385(19)	1,397	C1-C2-C3	121,1(19)	120,8
C2-C3	1,379(3)	1,395	C2-C1-C7	120,8(14)	119,8
C3-C4	1,356(3)	1,393	C2-C3-C4	120,6(19)	120,1
C12-C13	1,382(2)	1,393	C9-N1-C7	121,1(10)	121,8
C7-N1	1,470(16)	1,461	C12-C11-C16	119,3(12)	119,2
C9-N1	1,280(15)	1,280	C12-C11-C9	120,9(12)	120,5
C10-N2	1,275(15)	1,276	C16-C11-C9	119,9(12)	120,3
N2-O1	1,382(13)	1,396	C11-C12-C13	120,5(16)	120,4
O1-H	0,890(2)	0,964	C10-N2-O1	111,4(10)	111,3

¹³C NMR spektrumunda imin (C=N) grubuna ait karbon atomları C9 ve C10 atomları için deneysel değerler sırasıyla 164,27 ve 152,63 ppm olarak ölçülmüş, 172,69 ve 162,89 ppm olarak hesaplanmıştır. Moleküle ait hidroksiimino grubunda (-C=N-OH) bulunan proton ve karbon atomlarının NMR spektroskopisinde belirleyici pikler olduğunu belirtmişlerdir. Proton pikinin deneysel değerini 11,79 ppm singlet, hesaplanan değerini 8,09 ppm ve karbon atom pikinin deneysel değerini 152,63 ppm, hesaplanan değerini 162,89 ppm olarak gözlemlemişlerdir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 : (1E,2E)-fenil-[(1-feniletıl)imino]-ethanal oksim molekülünün deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C kimyasal kayma değerleri.

Atom	Deneysel	6-311++G(d,p)	Atom	Deneysel	6-311++G(d,p)
	¹ H NMR			¹³ C NMR	
O1-H	11,79 s	8,09	C9	164,27	172,69
C10-H	7,88 s	8,39	C10	152,63	162,89
C13-H	7,44-7,26 m	7,79	C1	145,13	153,89
C3-H	7,22-7,10 m	7,61	C14	126,93	133,33
C7-H	4,45 m	4,25	C4	126,93	132,02
C8-H	1,32 d	0,93-1,62	C2	128,72	131,77

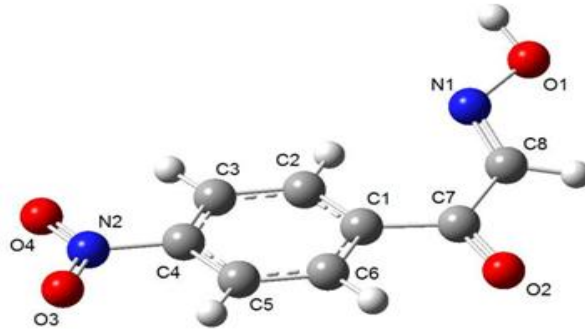
P. Kolandaivel ve K. Senthilkumar tarafından 2000 yılında yapılmış olan bir diğer çalışmada, alifatik yapıya sahip aldoksim molekülünün kuramsal hesaplamalarında yoğunluk fonksiyonel kuramı, MP2, BLYP ve B3LYP yöntemleri ile 6-31G(p) taban kümesi kullanılmıştır [37]. Aldoksim moleküllerinin (E) anti- ve (Z) syn-izomerlerini modelleyerek en olası konfermeri belirlendikten sonra molekülün optimize yapısına karar vermişlerdir. Modellenen moleküller Şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7 : Formaldoksim ve asetaldoksimin cis ve trans konformerlerinin geometrik yapıları

Kuramsal hesaplamaları (*E*) *anti*- izomere göre gerçekleştirmişler ve deneysel değerler ile karşılaştırmışlardır. N-O bağ uzunluğunun B3LY/6-31G(p) taban kümesinde hesaplanan sonuçlarına göre tüm oksim molekülleri için yaklaşık 1,41 Å uzunluğunda olduğunu belirlemişlerdir. Yoğunluk Fonksiyonel kuramı ile hesaplanan bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve asetaldoksimin *anti*-, *syn*-konfermerlerinin deneysel değerlerle uyum içinde olduğunu gözlemlemişlerdir.

Literatürdeki bir diğer çalışma ise I.Kucuk ve arkadaşları 4-Nitro-isonitrosoasetofenon (ninapH) bileşiğinin yapısal, spektroskopik (IR, NMR, UV) ve moleküler etkileşim özelliklerini araştırmışlardır. Kuramsal olarak elde edilen değerler Gaussian 03 paket programında, YFK/B3LYP ile 6-311++G(d,p) taban kümesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [38]. Molekülün optimize yapısı Şekil 2.8' de verilmiştir.



Şekil 2.8 : 4-Nitro-isonitrosoasetofenon molekülünün optimize yapısı

NinapH molekülünün en önemli bağları karbonil (C=O) ve imin (C=N) bağlarıdır. Bu bağ uzunlukları teorik olarak yapılan hesaplamalar sonucunda sırasıyla 1,219 ve 1,276 Å olarak hesaplanmıştır. C8-N1-O1 ve N1-O1-H programda hesaplanan bağ açıları 111,7 ve 108,8° iken, ölçülen deneysel değerler (112,0 ve 104,8°) ile uyumludur. Moleküle ait diğer geometrik parametreler Çizelge 2.4' te listelenmiştir.

Çizelge 2.4 : Moleküle ait bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açılarının hesaplanan teorik ve deneysel değerleri.

Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel	YFK	Bağ Açıları (°)	Deneysel	YFK
O4 - N2		1,224	O3 - N2 - O4		124,9
N2 - O3		1,224	O3 - N2 - C4		117,6
C4 - N2		1,483	C3- C4 - C5		122,2
C5 - C4		1,390	C8 - N1 - O1	112,0(13)	117,1
C5 - C4		1,390	C8- N1 - O1	112,0(13)	117,1
C1 - C7		1,501	N1 - O1 - H	104,8(15)	103,8
C7 - O2		1,219	Dihedral Açılar (°)		
C8 - C7		1,491	O3-N2-C4-C5		0,8
C8 - N1	1,267(2)	1,276	C2-C1-C7-O2		-153,8
N1 - O1	1,391(16)	1,384	C1-C7-C8-N1		153,0
O1-H	0,913(3)	0,965	C8-N1-O1-H		-178,6

Moleküle ait spektroskopik özellikler de çalışılmıştır. NinapH molekülünün ATR tekniği ile alınan ve YFK/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanan IR spektrumlarına ait bazı özet veriler Çizelge 2.5' te listelenmiştir.

Çizelge 2.5 : Deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanan kuramsal frekans değerleri.

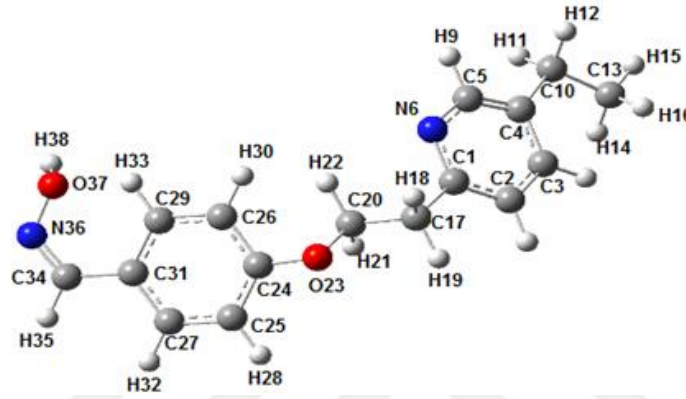
Mod	Grup (PED>10) ^a	Deneysel	Skalasız	Skala	Şiddet
54	vOH (100)	3232 y	3809	3649	140,455
53	vCHfen(97)	3116 oş	3232	3096	0,598
50	vCHfen(93)	3051 oş	3204	3069	1,503
49	vCH (87)	2969 oş	3128	2997	3,677
48	vCO (77)	1679 ş	1718	1680	205,869
47	vCN (69)	1597 ş	1680	1643	37,374
46	vNO (82)		1641	1605	90,314
45	vCCfen (72)		1636	1600	7,344
44	vNO (67)	1523 ş	1580	1545	205,454

y:yayvan, ş:şiddetli, oş: orta şiddetli, z:zayıf, çz: çok zayıf, Skala faktörü B3LYP/6-311++G(d,p) taban kümesinde, 4000-1700 cm⁻¹ aralığı için 0,958; 1700-400 cm⁻¹ aralığı için 0,978 N:gerilme, δ:düzlem içi, γ:düzlem dışı eğilme τ:burkulma, p:salınma, fen=fenil

Hesaplamalar ile deneysel titreşim kipleri arasındaki en büyük fark OH gerilme titreşim kipinde gözlenmiştir. Bu titreşim bandı kuramsal olarak 3649 cm⁻¹ değerinde hesaplanırken, deneysel olarak 3323 cm⁻¹ değerinde ölçülmüştür. Deneysel ve hesaplanan değer arasındaki bu kadar büyük farkın gözlenmesi

moleküldeki hidrojen bağından ve hesapların harmonik osilatöre göre yapılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [38].

Literatürden örnek verilen son çalışma ise, K. Jalaja ve arkadaşları tarafından yapılmış olup, 4-[2-(5- Etilpidrin-2-propil)etoksi] benzaldehit oksim molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi üzerinedir. Moleküler yapısı, IR, HOMO ve LUMO enerjileri YFK/B3LYP ile 6-311G++(d,p) taban kümesi kullanılarak elde edilmiştir [39]. Molekülün optimize yapısı Şekil 2.9’ da verilmiştir.



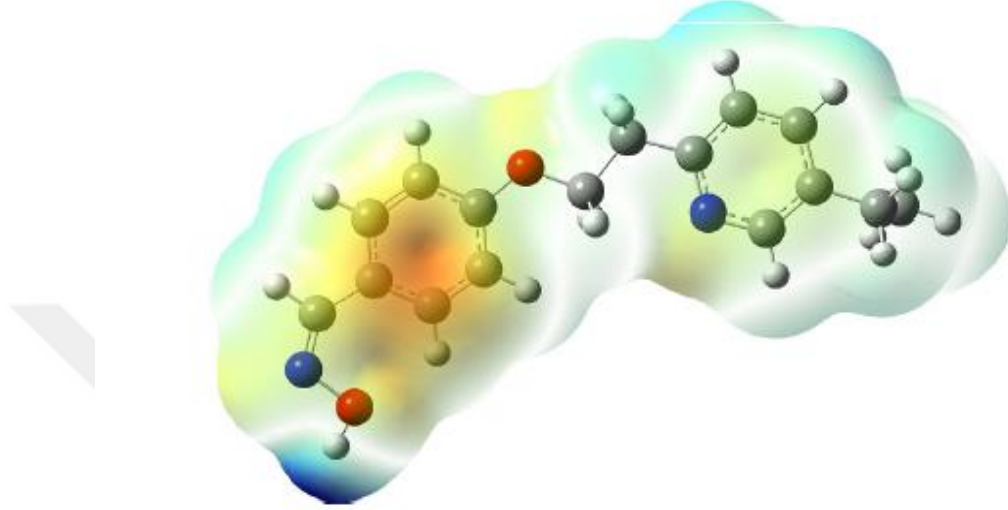
Şekil 2.9 : 4-[2-5(-Etilpidrin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksim bileşiğinin optimize molekül yapısı

Tek kristal yapısı elde edilen bileşiğin X-ışını kırınımı (XRD) deneysel değerleri ve YFK/B3LYP ile 6-311G++(d,p) taban kümesinde hesaplanan teorik değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.6’ da verilmiştir. Deneysel ve kuramsal değerlerin birbirine yakın çıktığını gözlenmiştir.

Çizelge 2.6 : 4-[2-5(Etilpidrin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksim molekülünün hesaplanan ve deneysel bağ uzunluğu verileri.

Bağ Uzunluğu (Å)	XRD	YFK	Bağ Açısı (°)	XRD	YFK
C1-C2	1,395	1,403	C2-C1-N6	121,1	121,7
C1-C17	1,513	1,512	N6-C1-C17	116,1	117,7
C4-C10	1,518	1,512	C4-C3-H7	119,9	120,0
C20-O23	1,438	1,431	C10-C13-H14	109,5	111,1
C24-C25	1,396	1,404	C10-C13-H16	109,5	110,8
C25-C27	1,387	1,384	H14-C13-H16	109,5	108,0
C27-C11	1,408	1,412	C1-C17-C20	109,4	113,6
C29-C31	1,402	1,407	C17-C20-H21	110,3	111,0
C31-C34	1,471	1,465	C17-C20-O23	107,0	106,4
C34-N36	1,284	1,286	H21-C20-O23	110,3	110,4
O37-H38	0,953	0,969	C20-O23-C24	117,0	118,8

Optimize edilen molekülün MEP grafiği hesaplanmış ve Şekil 2.10' da resmedilmiştir. Şekil 2.10' daki farklı renkler, elektrostatik değerlerin farklılığını temsil etmek için kullanılır. OH grubunda oksijen atomuna bağlı hidrojenin pozitif bir yüke sahip olduğu için mavi renk ile gösterilirken, elektronca zengin olan oksijen ve fenil halkasının üzeri ise kırmızı veya turuncu renk ile tanımlanmıştır.



Şekil 2.10 : 4-[2-5(Etilpridin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksim bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) şekli

3. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Çalışmalar

3.1.1 Materyal

Oksim eter moleküllerinin sentezinde asetofenon, bromoasetofenon, 2-asetonaftalin, potasyum klorür, hidroksilamin hidroklorür, etil asetat, etanol, 1-kloropropan (kloropropil), potasyum hidroksit ve dimetilsülfoksit ilgili firmalardan alınarak saflaştırma uygulanmaksızın kullanılmıştır.

3.1.2 Yöntem

Uv-Gör bölge spektrum ölçümleri Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometresinde, IR spektrum ölçümleri Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresinde alındı. NMR ölçümleri ise Giresun Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

3.1.3 Oksim eter moleküllerinin sentezi

41,60 mmol keton (5,00 g asetofenon, 8,28 g bromoasetofenon, 7,08 g 2-asetonaftalin), 49,92 mmol hidroksilamin hidroklorür (2,75 g) ve 49,92 mmol 1-kloropropan (3,92 g) düz dipli bir balonda 50 mL DMSO içerisinde çözüldü. Bu çözeltiliye, 20 g KOH' in 20 ml sudaki çözeltisi yaklaşık 15 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 60 °C de ve 2,5 saat süre ile karıştırılarak gerçekleştirildi. 40 mL tuz çözeltisi ve 160 mL etil asetat ile muamele edildikten sonra organik kısım ayrılarak, vakum altında çözücüsü uçuruldu ve sıvı yağimsı oksim eter molekülleri elde edildi [40].

1-Fenil-etanon-O-propil-oksim (Fe-O-propil)

Kapalı formülü: C₁₁H₁₅NO, verim: %57, M_A=117,247 g mol⁻¹

IR titreşim frekansları (cm⁻¹); v(NO): 927ş, v(CN): 1685oş, v(CO): 1048ş, v(CC): 1265oş, v(CH): 2939z

¹H NMR (DMSO-d₆, δ/ppm): 7,42 (t, 3H); 7,69 (q, 2H); 4,19 (s, 2H); 2,27 (t, 3H); 1,75 (m, 2H); 1,02 (t, 3H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, δ/ppm); 154,48; 137,12; 129,12; 128,60; 126,23; 75,98; 22,80; 12,96; 10,72.

1-(4-Bromo-fenil)-etanon-O-propil-oksim (Brfe-O-propil)

Kapalı formülü: C₁₁H₁₄NOBr, verim: %56, M_A=256,143 g mol⁻¹

IR titreşim frekansları (cm⁻¹); v(NO): 926ş, v(CN): 1674oş, v(CO): 1046oş, v(CC): 1242z, v(CH): 2963ş

¹H NMR (DMSO-d₆, δ/ppm): 7,79 (t, 2H); 7,36 (t, 2H); 4,19 (t, 2H); 2,58 (s, 3H); 1,76 (m, 2H); 0,96 (t, 3H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, δ/ppm); 154,80; 152,02 131,89; 128,00; 127,50; 127,43; 126,01; 76,25; 23,75; 11,25;10,25.

1-Naftalin-2-il-etanon O-propil-oksim (Ne-O-propil)

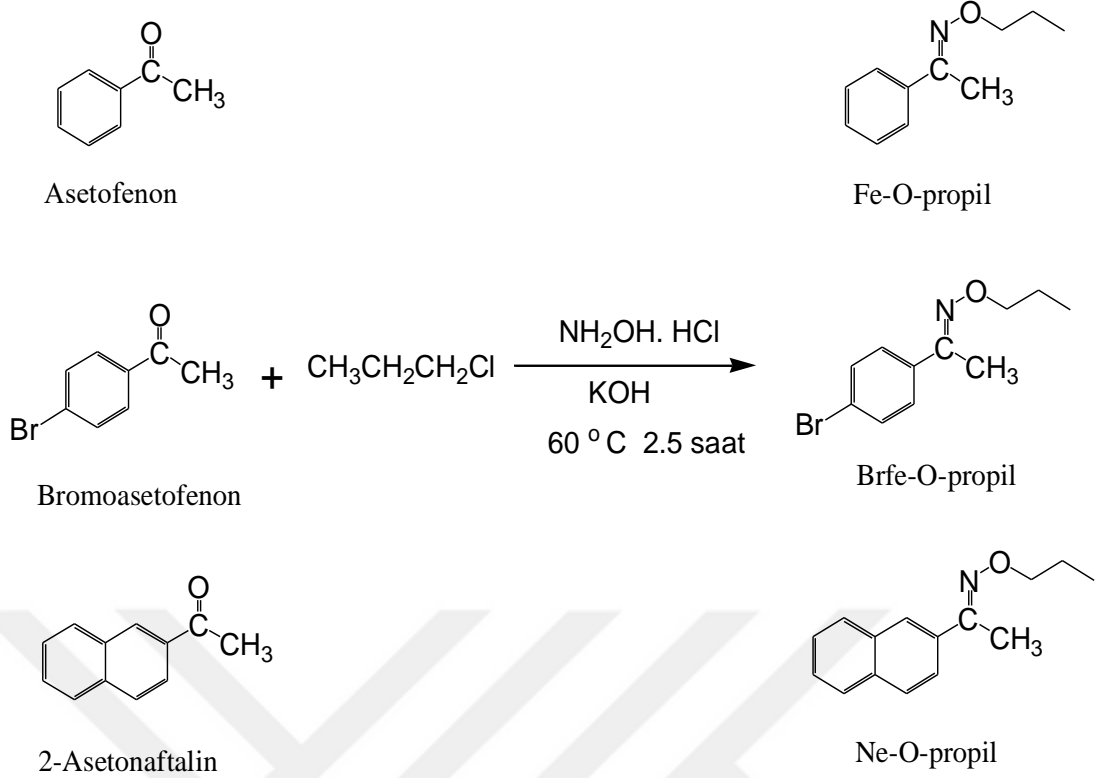
Kapalı formülü: C₁₅H₁₇NO, verim: %86, M_A=227,307 g mol⁻¹

IR titreşim frekansları (cm⁻¹); v(NO): 926ş, v(CN): 1676ş, v(CO): 1068ş, v(CH): 2965ş

¹H NMR (DMSO-d₆, δ/ppm): 7,95 (q, 1H); 7,90(d, 1H) 7,89 (m, 1H); 7,85 (t, 1H); 7,52 (t,1H); 7,51 (m,2H); 4,25 (t, 2H); 2,39 (s, 3H); 1,83 (m, 2H); 1,05 (t, 3H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, δ/ppm); 154,09; 128,44; 127,64; 127.56; 127,51; 127,48; 127,39; 75,81; 22,41; 12,44; 10,51.

Sentezlenen üç oksim eter moleküllerine ait sentez şeması Şekil 3.1' de resmedilmiştir.



Şekil 3.1 : Oksim eter bileşiklerinin sentez şeması

3.2 Kuramsal Çalışmalar

3.2.1 Kullanılan programlar

3.2.1.1 Gaussian 09W

Tez çalışmasında Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır [41]. Gaussian programı; atom veya moleküllerin enerjilerinin, geometrik optimizasyonlarının, enerjiye bağımlı olan titreşim frekanslarının ve dipol momentlerinin hesaplanmasında kullanılır. IR, Raman ve NMR spektrumlarına, termokimyasal özelliklere, bağ enerjilerine, atomal yüklere, elektron yoğunluğuna, elektronik geçişlerine gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Tüm bu özellikler gaz fazında ve çözelti içinde hesaplanabilmektedir.

3.2.1.2 GaussView 5.0

Gaussian paket programları için giriş (input) dosyalarını hazırlamak ve gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir ara yüz programıdır. GaussView5.0 molekülleri görsel hale getirir ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar.

Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçların (optimize edilmiş molekül yapıları, molekül orbitalleri, atomik yükleri, IR, Raman, NMR spektrumları) çıkış (output) dosyasından ulaşılması da bu ara yüz ile olur.

3.2.2 Taban kümenin belirlenmesi

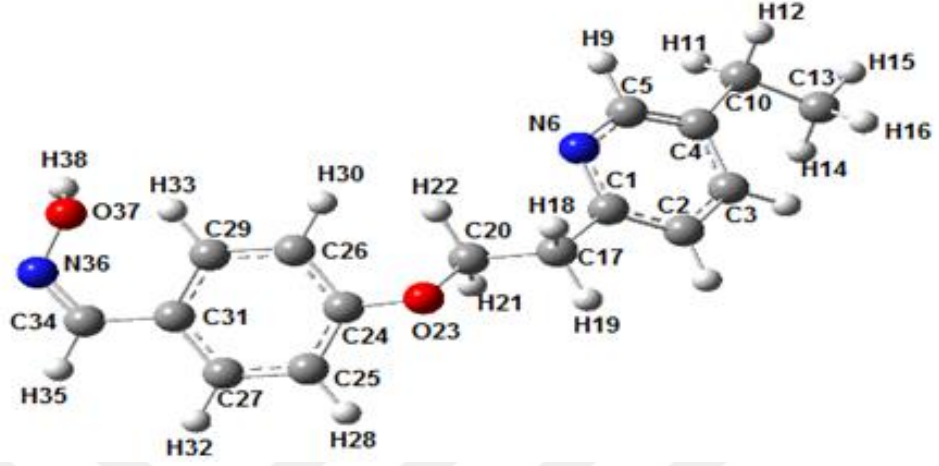
Literatürde sentezlediğimiz üç molekülün yapısına uygun ve deneysel bağ uzunlukları bilinen 4-[2-5(-etilpridin-2-propil)etoksi]benzaldehit oksim molekülü seçilerek taban küme taraması yapılmıştır. En küçük taban küme, STO 3G ile başlayıp sırası ile 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31G++(d,p), 6-311G, 6-311G(d,p), 6-311G++(d,p) ve 6-311G++(2d,p) ile sonlandırılmıştır. Optimizasyonu gerçekleştirilerek bazı bağ uzunlukları Çizelge 3.1’de listelenmiştir.

Çizelge 3.1 : 4-[2-5(Etilpridin-2-propil)etoksi] benzaldehyt oksim molekülünün seçilmiş bağ uzunluklarının deneysel ve kuramsal değerleri.

Bağ Uzunluğu(Å)	XRD	STO 3G	3-21G	6-31G	6-31G(d-p)	6-31G++(d,p)	6-311G	6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)	6-311G++(2d,p)
C1-C2	1,395	1,416	1,400	1,405	1,403	1,406	1,403	1,400	1,401	1,398
C1-C17	1,513	1,549	1,515	1,512	1,514	1,515	1,511	1,514	1,512	1,512
C4-C10	1,518	1,542	1,516	1,514	1,512	1,509	1,513	1,510	1,512	1,509
C20-O23	1,438	1,482	1,470	1,464	1,430	1,434	1,466	1,432	1,431	1,432
C24-C25	1,396	1,428	1,408	1,404	1,403	1,404	1,401	1,400	1,400	1,397
C25-C27	1,387	1,397	1,386	1,390	1,387	1,388	1,389	1,385	1,384	1,383
C26-C29	1,391	1,403	1,389	1,394	1,391	1,394	1,393	1,389	1,393	1,387
C27-C31	1,408	1,424	1,407	1,411	1,406	1,408	1,409	1,404	1,410	1,402
C29-C31	1,402	1,420	1,404	1,408	1,404	1,405	1,406	1,401	1,404	1,398
C34-N36	1,284	1,342	1,289	1,293	1,282	1,282	1,290	1,277	1,286	1,274
O37-H38	0,953	1,032	0,996	0,978	0,966	0,966	0,972	0,962	0,969	0,964
C1-N6	1,351	1,391	1,305	1,353	1,340	1,342	1,352	1,337	1,340	1,335
C3-C4	1,390	1,415	1,403	1,408	1,401	1,404	1,404	1,399	1,398	1,396
C4-C5	1,402	1,414	1,397	1,401	1,397	1,395	1,398	1,394	1,397	1,392
C5-N6	1,342	1,388	1,349	1,351	1,339	1,342	1,351	1,337	1,339	1,336
C17-C20	1,527	1,559	1,528	1,523	1,522	1,522	1,521	1,520	1,523	1,518
O23-C24	1,376	1,415	1,380	1,385	1,361	1,362	1,388	1,359	1,360	1,359
C24-C26	1,401	1,425	1,403	1,406	1,404	1,404	1,403	1,403	1,402	1,400
N36-O37	1,408	1,458	1,479	1,462	1,406	1,408	1,457	1,403	1,408	1,409
R ²		0,958	0,891	0,945	0,972	0,971	0,950	0,972	0,973	0,975

En küçük taban küme, STO 3G ile başlayıp 6-311++G(2d,p) taban kümesine gidildikçe, hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel değerlere daha yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Çizelge 3.1). Moleküle ait deneysel değere karşılık kuramsal değerlerin regrasyon analizi yapıldığında sırası ile 0,958, 0,891, 0,945, 0,972, 0,971, 0,950, 0,972, 0,973 ve 0,975 R² değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda

6-311++G(2d,p) taban kümesinin hesaplama süresini de uzatacağı düşünülduğünden 6-311++G(d,p) taban kümesi ile çalışılmaya karar verilmiştir. Seçilen moleküle ait optimize yapı Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : 4-[2-5-(etilpidin-2-propil)etoksi]benzalhit oksim bileşiğinin optimize molekül yapısı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

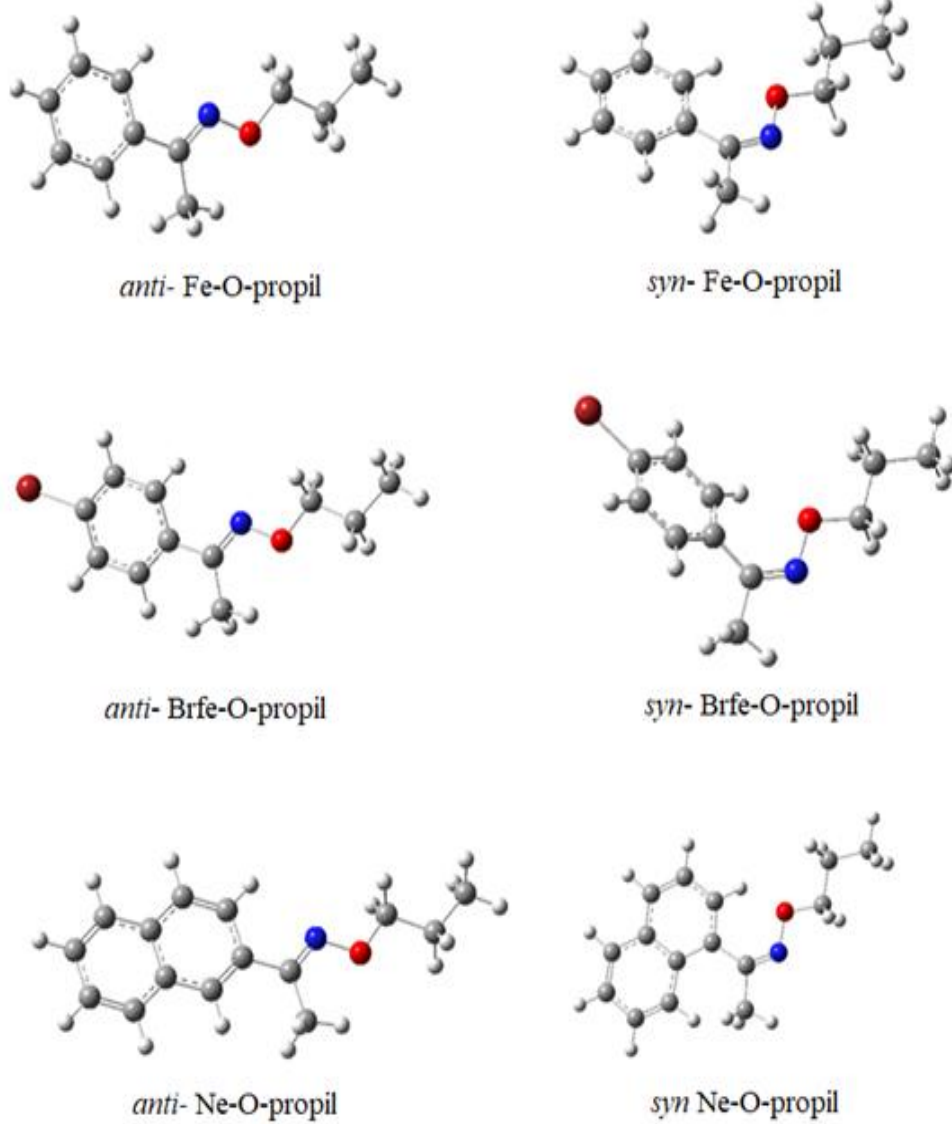
4.1 Konformasyon Analizi

Moleküllerin en olası optimize yapılarına karar verebilmek için ilk olarak izomer çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Oksim eter moleküllerinde gözlenen *-anti* ve *-syn* izomerleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.1 incelendiğinde *-anti* izomerlerin, sentezlenen üç oksim eter moleküllerinde daha düşük enerjiye sahip ve daha kararlı yapıda oldukları belirlenmiştir. Moleküllere ait optimize yapıların belirlenmesinde *-anti* izomerler dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.1 : Moleküllerin-*anti* ve *-syn* izomerlerinin enerji karşılaştırılması.

Sentezlenen Moleküller	Anti İzomer (KJ/mol)	Syn İzomer (KJ/mol)
Fe-O-propil	0	13,1
Brfe-O-propil	0	11,3
Ne-O-propil	0	89,2

Moleküllere ait *-anti* ve *-syn* izomerlerin optimize yapıları Şekil 4.1' de resmedilmiştir.

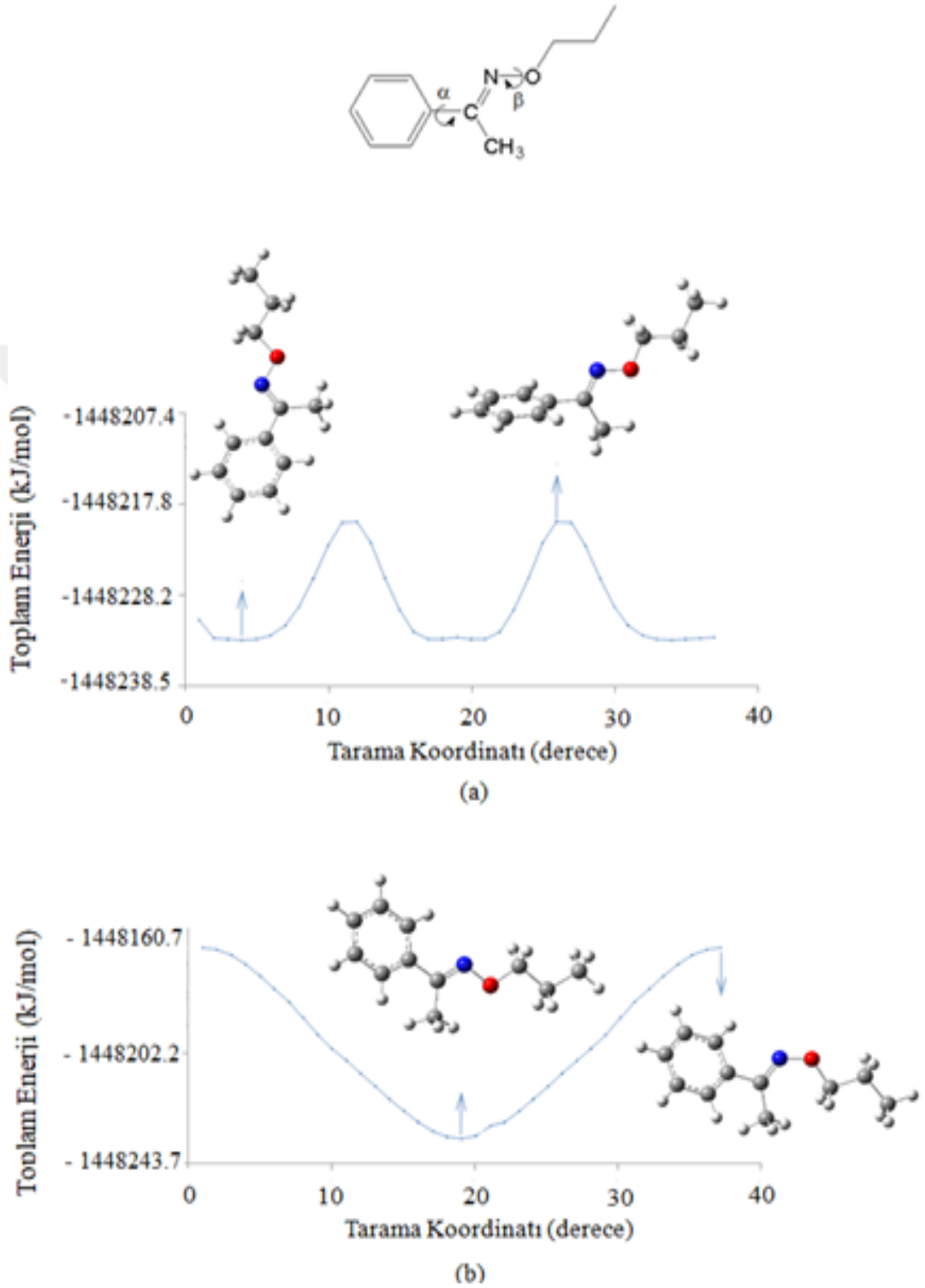


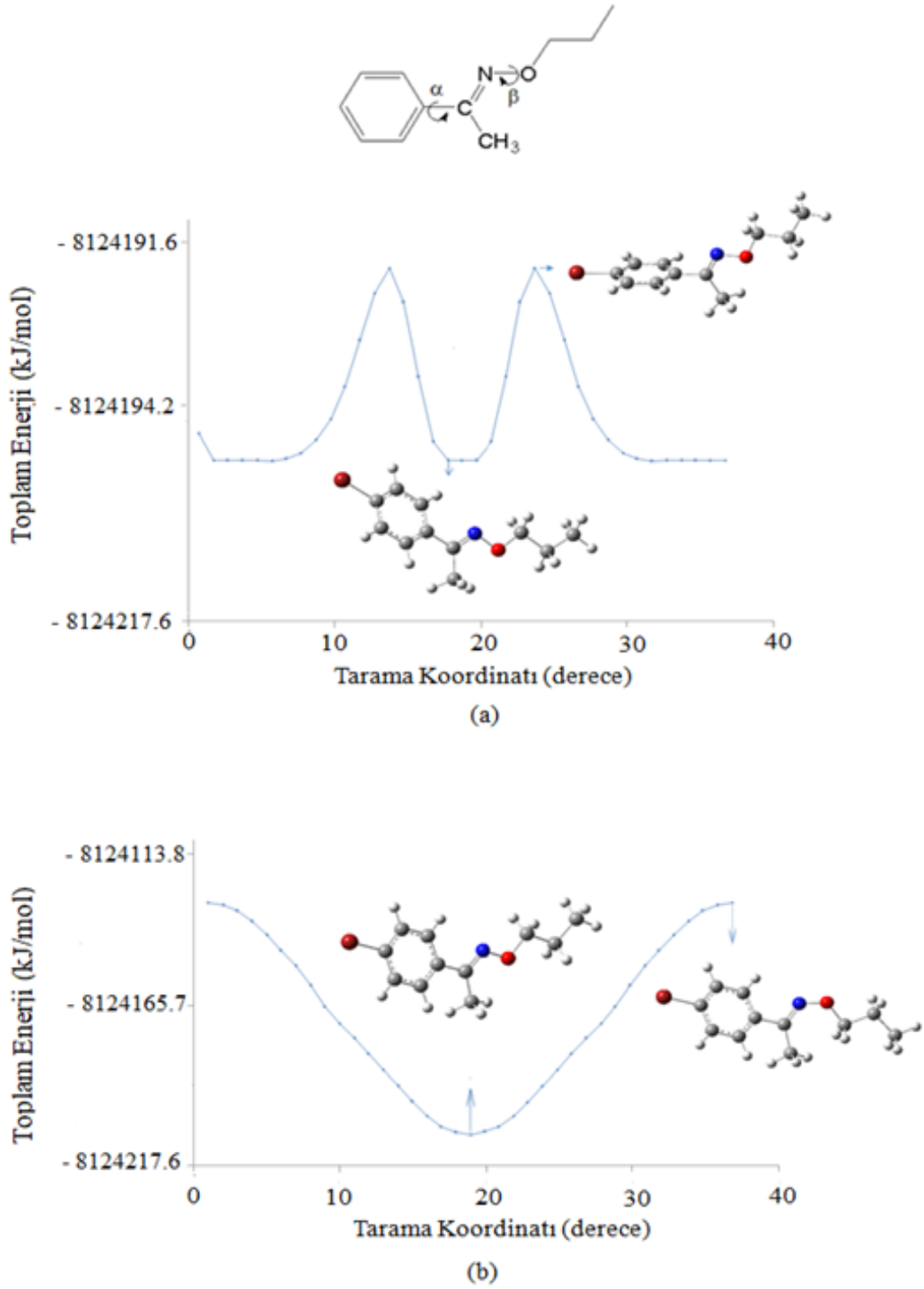
Şekil 4.1 : Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerine ait (E) anti- ve (Z) syn- izomerlerinin optimize molekül yapıları

İkinci olarak ise Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin en uygun geometrilerinin bulunabilmesi için α ve β ile belirlenen dihedral açılarda potansiyel enerji yüzey taraması (PES) gerçekleştirilmiştir. Taramanın 10'ar derece arttırılarak 36 adımda tamamlanmasıyla enerji diyagramları oluşturulmuştur.

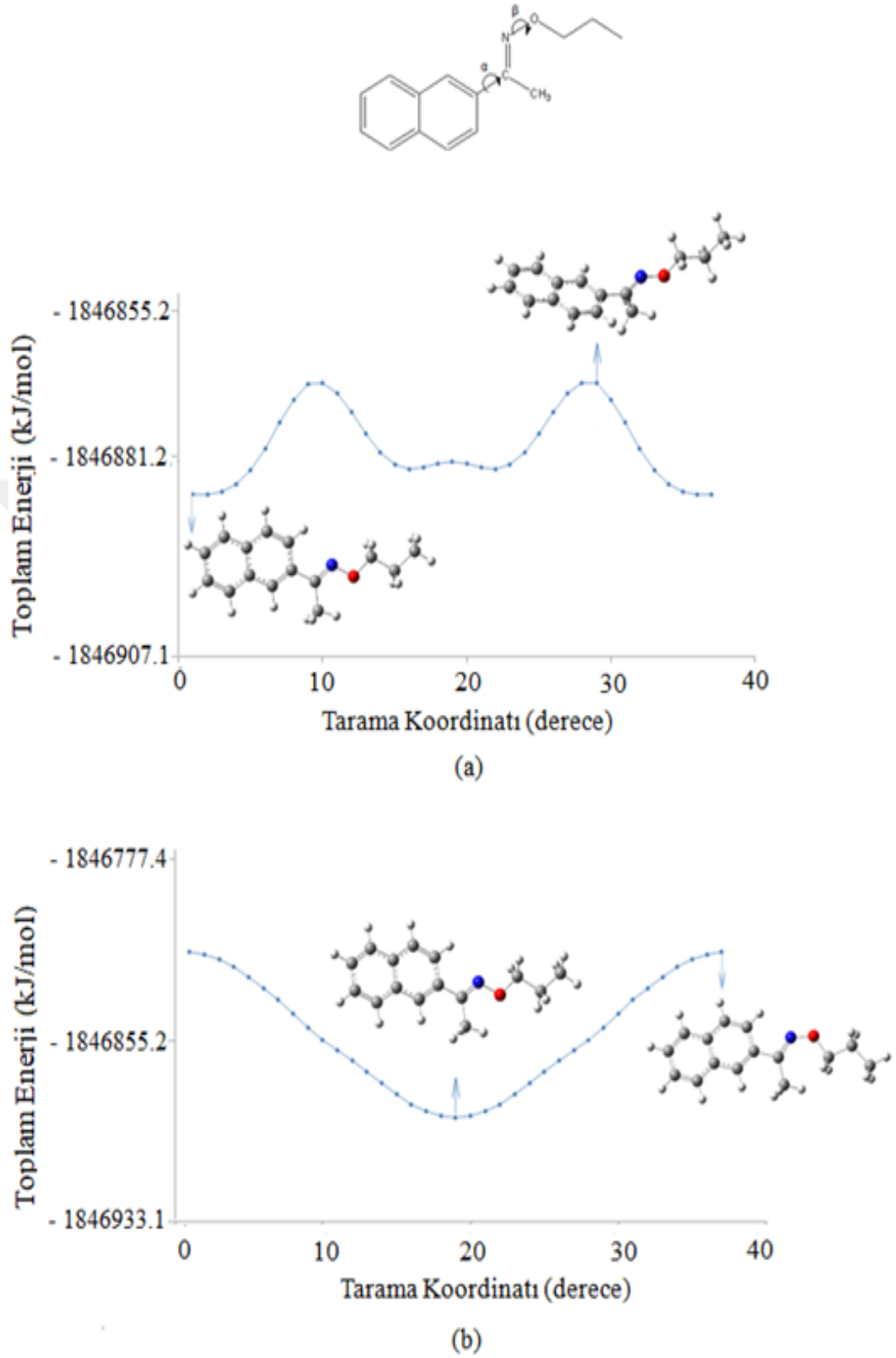
Fe-O-Propil ve Brfe-O-Propil molekülleri için yapılan konformer analizlerinde toplam enerji, tarama koordinatına karşılık gelen enerji diyagramları, C5-C6-C7-N1 (α) ve C7-N1-O1-C9 (β) bağlarının dönmesi ile oluşan dihedral açıları dikkate alınarak Şekil 4.2 ve 4.3' te resmedilmiştir.

Enerji diyagramlarından en kararlı moleküllere ait α ve β bağlarının dönmesi ile oluşacak dihedral açılar, Fe-O-Propil molekülü için 168 ile 179,8° ve Brfe-O-Propil molekülünde ise 123,0 ile 179,6° olarak hesaplanmıştır.





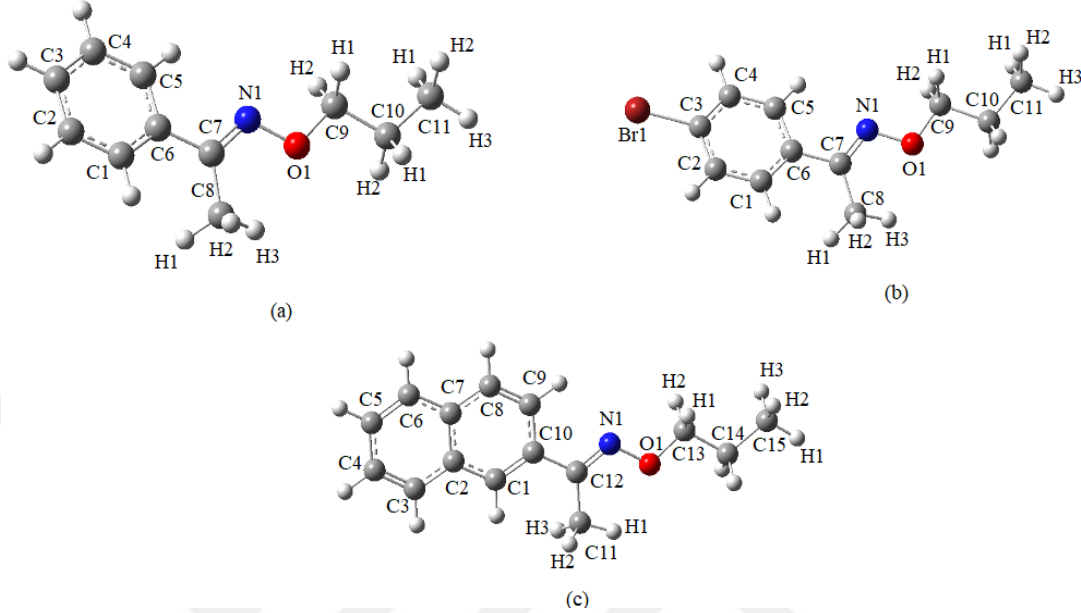
Şekil 4.3 : Brfe-O-propil molekülünün potansiyel enerji grafikleri, a) α , b) β Ne-O-propil molekülünün C9-C10-C12-N1 (α) ve C12-N1-O1-C13 (β) bağlarının dönmesi ile oluşacak dihedral açıları hesaplanarak grafiğe geçirilip Şekil 4.4'te resmedilmiştir. Enerji diyagramlarından en kararlı moleküllere ait α ve β bağlarının dönmesi ile oluşacak dihedral açıları 149,7 ve 180,0° olarak hesaplanmıştır. Tüm kuramsal hesaplamalar konformasyon analizi sonucunda kararlılığı en fazla olan moleküllerin yapılarına göre optimize edilerek yapılmıştır.



Şekil 4.4 : Ne-O-propil molekülünün potansiyel enerji grafikleri, a) α , b) β

4.2 Optimize Molekül Yapıları

Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerine ait optimize molekül yapıları Şekil 4.5’ te resmedilmiştir.



Şekil 4.5 : Sentezlenen oksim eter moleküllerinin optimize yapıları a) Fe-O-propil, b) Brfe-O-propil ve c) Ne-O-propil

Sentezlenen üç molekülün, PES analizi ile belirlenen kararlı yapılarıyla optimize edildikten sonra bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları teorik olarak hesaplanmıştır.

Oksim eter moleküllerinde bulunan C=N (imin) ve N-O grupları en belirleyici bağ uzunluğuna sahiptir. Tek bağlı N-O bağ uzunlukları, Fe-O-propil için 1,096 Å, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil için 1,392 Å olarak hesaplanmıştır. Çift bağlı C=N bağ uzunlukları, Brfe-O-propil için 1,286 Å, Fe-O-propil ve Ne-O-propil için 1,287 Å olarak hesaplanmıştır. Oksim eter grubuna fenil grubu yerine naftalin ve bromo-fenil grubu eklendiğinde N-O bağının uzadığı gözlemlenmiştir. Moleküllere ait tüm bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açıları Çizelge 4.2’de listelenmiştir.

Çizelge 4.2 : Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerine ait hesaplanan bağ uzunluğu, bağ açıları ve dihedral açıları.

Bağ Uzunluğu (Å)	6-311G++(d,p)	Bağ Açısı (°)	6-311G++(d,p)
		Fe-O-propil	
C6-C1	1,402	C8-C7-C6	122,7
C1-C2	1,395	C7-C6-C5	120,3
C2-C3	1,390	C6-C5-C4	121,0
C3-C4	1,397	C5-C4-C3	120,5
C4-C5	1,388	C4-C3-C2	119,2
C5-C6	1,408	C3-C2-C1	120,4

Çizelge 4.2 (devam) : Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerine ait hesaplanan bağ uzunluğu, bağ açıları ve dihedral açıları.

Bağ Uzunluğu (Å)	6-311G++(d,p)	Bağ Açısı (°)	6-311G++(d,p)
C6-C7	1,489	C2-C1-C6	121,1
C7-C8	1,507	C8-C7-N1	121,3
C7-N1	1,287	C7-N1-O1	112,2
N1-O1	1,096	N1-O1-C9	109,7
O1-C9	1,096	C6-C7-N1	116,0
C9-C10	1,520	C1-C6-C7	121,9
		C9-C10-C11	112,0
		Dihedral Açısı (°)	6-311++G(d,p)
		C8-C7-N1-O1	179,9
		C3-C2-C9-C10	179,4
		C5-C6-C9-C10	179,3
		C7-N1-C9-C10	179,9
		Brfe-O-propil	
C6-C1	1,401	C8-C7-C6	120,1
C1-C2	1,394	C7-C6-C5	121,2
C2-C3	1,389	C6-C5-C4	121,2
C3-C4	1,394	C5-C4-C3	119,3
C4-C5	1,388	C4-C3-C2	120,9
C5-C6	1,405	C3-C2-C1	119,2
C6-C7	1,486	C2-C1-C6	121,4
C7-C8	1,507	C8-C7-N1	124,0
C7-N1	1,286	C7-N1-O1	113,3
N1-O1	1,392	N1-O1-C9	109,7
O1-C9	1,436	C6-C7-N1	115,9
C9-C10	1,520	C1-C6-C7	120,8
C10-C11	1,532	C1-C6-C5	118,0
Br1-C3	1,917	C2-C1-C1H	118,3
		C1H-C1-C6	120,4
		C9-C10-C11	111,9
		Br1-C3-C4	119,5
		Br1-C3-C2	119,6
		Dihedral Açısı (°)	6-311++G(d,p)
		C5-C6-C9-O1	169,0
		C7-N1-C2-C3	-20,3
		C2-C3-C4-C5	-180,0
		C7-N1-C5-C6	165,6
		C8-C7-C9-C10	-179,8
		C3-C2-C11-C10	162,6
		Ne-O-propil	
C7-C8	1,422	C1-C2-C3	122,0
C2-C7	1,428	C2-C7-C6	119,0
C2-C3	1,419	C3-C2-C7	118,8
C3-C4	1,376	C7-C8-C9	121,4
C4-C5	1,414	H2-C15-H3	107,7
C5-C6	1,376	O1-N1-C12	113,7
C6-C7	1,417	N1-O1-C13	109,6
C8-C9	1,368	H1-C13-O1	109,1
N1-O1	1,392	H2-C13-O1	109,1
C9-C10	1,428	C4-C3-C3H	120,3
N1-C12	1,287	C5-C4-C4H	119,6
O1-C13	1,436	C4-C5-C5H	119,6
C14-H1	1,095	C9-C8-C8H	119,9
C14-H2	1,095	H1-C11-C12	110,8
C15-H1	1,092	H2-C11-C12	110,4
C15-H2	1,094	H3-C11-C12	110,4

Çizelge 4.2 (devam) : Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerine ait hesaplanan bağ uzunluğu, bağ açıları ve dihedral açılar.

Bağ Uzunluğu (Å)	6-311G++(d,p)	Bağ Açısı (°)	6-311G++(d,p)
C15-H3	1,094	N1-C12-C10	115,9
C10-C12	1,485	N1-C12-C11	124,1
C11-C12	1,507	H1-C13-C14	111,3
C13-C14	1,520	H2-C13-C14	111,3
C14-C15	1,532	H1-C14-C13	108,9
		C1-C10-C12	121,0
		C9-C10-C12	120,6
		C10-C9-C9H	118,4
		C10-C12-C11	119,9
		Dihedral Açısı (°)	6-311+G(d,p)
		C8-C9-O1-C13	-179,9
		N1-O1-C14-C15	180,0
		C5-C6-C7-C8	180,0

Oksim eter gruplarına ait bağ açıları, Fe-O-propil bileşiği (C7-N1-O1) için 112,2°, Brfe-O-propil bileşiği (C7-N1-O1) için 113,3°, Ne-O-propil bileşiği (C12-N1-O1) için 113,7° olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar tüm moleküllerde azot atomunun sp² hibritleşmesi yaptığını doğrulamaktadır.

4.3 Spektroskopik Özelliklerin İncelenmesi

4.3.1 IR spektroskopisi

Deneysel spektrumlarda moleküllere ait tüm titreşim modlarının gözlenmesi mümkün olmamaktadır. Bu nedenle kuramsal IR hesaplamaları moleküllerdeki titreşim türlerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Oksim molekülleri için en belirleyici titreşim frekansları OH, NO, CN gerilme titreşimleridir. Oksim eter moleküllerine ait en belirgin titreşim frekansları ise NO ve CN gerilme titreşimleridir. Infrared ölçümlerine bakarak, keton bileşiklerinin yapısında bulunan karbonil grubu yerine imin grubunun (C=N) geçmesi, NO ve OH gerilme titreşimlerinin gözlenmesi oksim moleküllerinin elde edildiğinin en büyük kanıtıdır. Oksim molekülünde gözlenen hidroksil protonuna ait pikin oksim eter bileşiğinin IR spektrumunda gözlenmemesi ve yerine bir alkil grubu geçerek C-O gerilme titreşiminin 1100-1000 cm⁻¹ aralığında gözlenmesi de oksim eter molekülüne geçildiğinin kanıtıdır.

Moleküllere ait kuramsal IR spektrum değerleri YFK/B3LYP ve 6-311G++(d,p) taban kümesinde gerçekleştirilmiş olup, deneysel sonuçlara göre gözlemlenen bazı sapmaları ortadan kaldırmak için hesaplanmış frekanslar skala faktörü ile çarpılmıştır. Skala faktörü olarak B3LYP/6-311++G(d,p) taban kümesinde, 4000-

1700 cm^{-1} aralığı için 0,958; 1700-400 cm^{-1} aralığı için 0,978 çarpanları kullanılmıştır [42,43].

Fe-O-propil molekülü 28 atoma sahip ve 78 titreşim hareketi gözlenmektedir. Moleküle ait deneysel gerilme titreşim değerleri ν_{CN} , ν_{CO} ve ν_{NO} sırasıyla, 1685 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} , 927 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir. Bu grupların 6-311G++(d,p) taban kümesinde 1631 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} , 928 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. Fe-O-propil molekülüne ait aromatik C-H grupları deneysel olarak 3053-2965 cm^{-1} aralığında gözlenirken, teorik değerleri 3050-2963 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Alkil grubuna ait alifatik C-H ölçülen değerleri 2939-2880 cm^{-1} aralığında gözlenirken, teorik değerleri 2935-2883 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik değerlerin birbirine çok yakın çıkması hesaplamalarda seçilen yöntem ve taban kümenin doğruluğunu desteklemektedir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 : Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.

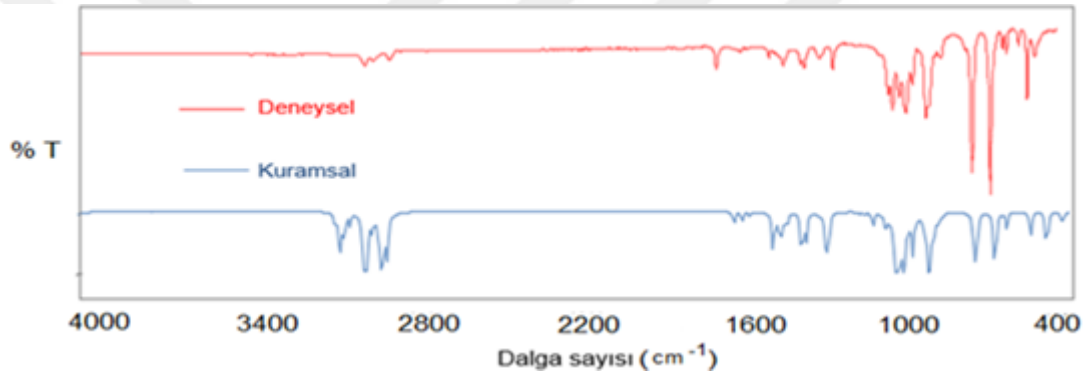
Titreşim Modu	Grup	Deneysel	Skalasız	Skala	Şiddet
15	$\delta\text{CO}_{\text{C9-O1}}$		458	448	6
17	$\delta\text{CN}_{\text{C7-N1}}$	529oş	515	504	20
18	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}^+} + \gamma\text{CH}_{\text{C8-H2}}$	558ş	573	560	11
20	$\delta\text{CC}_{\text{fen}} + \delta\text{NO}_{\text{N1-O1}}$		663	648	10
21	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$	692ş	705	689	41
23	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$	759ş	776	759	40
24	$\delta\text{CC}_{\text{C7-C8}}$		786	769	11
27	$\delta\text{CC}_{\text{C9-C10}^+} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H}}$		913	893	5
28	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$		932	911	5
29	$\nu\text{NO}_{\text{N1-O1}}$	927ş	949	928	146
32	$\gamma\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \gamma\text{CH}_{\text{C8-H3}}$	977oş	1008	986	28
34	$\nu\text{CC}_{\text{C10-C11}} + \delta\text{CH}_{\text{C8-H}}$	998ş	1041	1018	108
37	$\nu\text{CO}_{\text{C9-O1}} + \delta\text{CC}_{\text{C7-C8}}$	1048ş	1066	1043	235
39	$\delta\text{CH}_{\text{fen}} + \delta\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \delta\text{CH}_{\text{C8-H2}}$		1110	1086	7
40	$\nu\text{CC}_{\text{C9-C10}} + \delta\text{CH}_{\text{fen}}$		1155	1130	5
46	$\nu\text{CC}_{\text{C6-C7}} + \delta\text{CH}_{\text{C9-H}} + \delta\text{CH}_{\text{C10-H}}$	1265oş	1321	1292	26
47	$\nu\text{CC}_{\text{C6-C7}} + \delta\text{CC}_{\text{fen}} + \delta\text{CH}_{\text{C9-H}} + \delta\text{CH}_{\text{C10-H}}$	1317z	1330	1301	16
50	$\gamma\text{CH}_{\text{C8-H1}^+} + \gamma\text{CH}_{\text{C8-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C8-H3}}$	1369oş	1402	1371	18
51	$\gamma\text{CH}_{\text{C9-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H}}$		1413	1382	8
52	$\gamma\text{CH}_{\text{C9-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H}}$	1383z	1419	1388	19
53	$\delta\text{CC}_{\text{fen}} + \delta\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \delta\text{CH}_{\text{C8-H2}} + \delta\text{CH}_{\text{C8-H3}}$		1473	1441	7
55	$\gamma\text{CH}_{\text{C8-H1}^+} + \gamma\text{CH}_{\text{C8-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C8-H3}}$	1447oş	1493	1460	11
57	$\gamma\text{CH}_{\text{C11-H1}^+} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H3}}$		1502	1469	8
59	$\gamma\text{CH}_{\text{C9-H}^+} + \gamma\text{CH}_{\text{C10-H}^+} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H1}}$	1498z	1524	1490	23
60	$\nu\text{CC}_{\text{C6-C7}} + \delta\text{CH}_{\text{fen}}$		1526	1492	5
63	$\nu\text{CN}_{\text{C7-N1}}$	1685oş	1668	1631	7
64	$\nu\text{CH}_{\text{C9-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C9-H2}}$	2880z	3009	2883	36
65	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H3}}$		3024	2897	33
66	$\nu\text{CH}_{\text{C10-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C10-H2}}$		3031	2904	46
67	$\nu\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C8-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C8-H3}}$		3033	2906	8

Çizelge 4.3 (devam): Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.

Titreşim Modu	Grup	Deneysel	Skalasız	Skala	Şiddet
68	$\nu\text{CH}_{\text{C9-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C10-H}}$		3042	2914	9
69	$\nu\text{CH}_{\text{C9-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C10-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H2}}$	2939z	3064	2935	9
70	$\nu\text{CH}_{\text{C10-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C10-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H2}}$		3088	2958	73
71	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H3}}$	2965z	3093	2963	36
72	$\nu\text{CH}_{\text{C8-H1}}$		3096	2966	14
73	$\nu\text{CH}_{\text{C8-H3}}$		3148	3016	6
75	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$		3171	3038	10
76	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$	3053z	3184	3050	24
77	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$		3192	3058	13

y:yayvan, ş:şiddetli, oş: orta şiddetli, z:zayıf, çz: çok zayıf, Skala faktörü B3LYP/6-311++G(d,p) taban kümesinde, 4000-1700 cm^{-1} aralığı için 0,958; 1700-400 cm^{-1} aralığı için 0,978v:gerilme, δ :düzlem içi, γ :düzlem dışı eğilme, fen=fenil

Fe-O-propil molekülü için deneysel ve teorik IR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal IR spektrumları

Brfe-O-propil molekülü 28 atoma sahip ve 78 titreşim hareketi gözlenmektedir. Moleküle ait deneysel, karakteristik gerilme titreşimleri νCN , νCO ve νNO sırasıyla, 1674 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} , 926 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir. Bu grupların teorik değerleri 1629 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 929 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Brfe-O-propil molekülünde alkil grubuna ait alifatik C-H ölçülen değerleri, $2963\text{-}2876 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken, teorik değerleri $2964\text{-}2885 \text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.

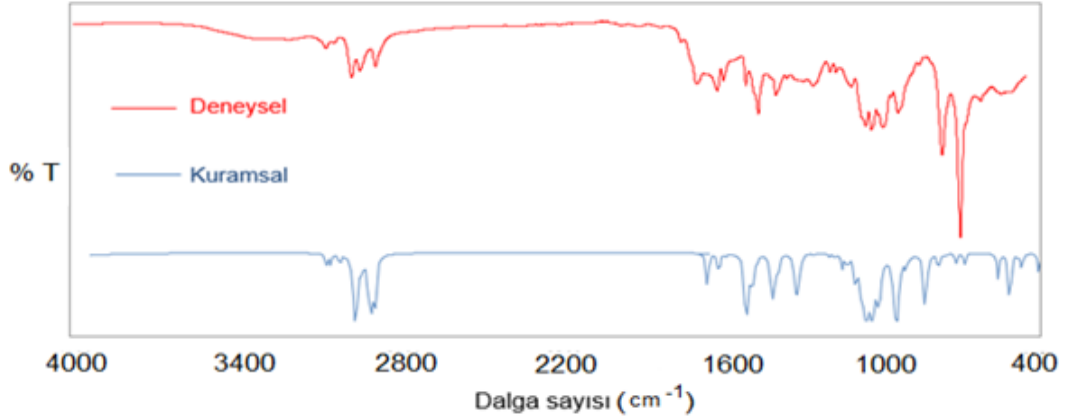
Titreşim Modu	Grup	Deneysel	Skalasız	Skala	Şiddet
16	$\delta\text{CO}_{\text{C9-O1}}$		410	401	9
18	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$	495z	474	464	7
20	$\delta\text{NO}_{\text{N1-O1}} + \delta\text{CC}_{\text{C6-C7}}$		521	510	34
21	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$	560z	565	553	12
26	$\delta\text{CC}_{\text{fen}} + \delta\text{CC}_{\text{C7-C8}}$	761ş	792	775	8

Çizelge 4.4 (devam): Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.

Titreşim Modu	Grup	Deneysel	Skalasız	Skala	Şiddet
27	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$		833	815	15
28	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$		845	826	33
30	$\delta\text{CH}_{\text{C11-H3}} + \delta\text{CC}_{\text{C10-C11}}$		914	894	5
31	$\nu\text{NO}_{\text{N1-O1}}$	926ş	950	929	181
34	$\delta\text{CC}_{\text{C10-C11}} + \delta\text{CN}_{\text{C7-N1}}$	979oş	1010	988	22
35	$\delta\text{CC}_{\text{fen}}$		1023	1000	40
36	$\nu\text{CC}_{\text{C10-C11}} + \gamma\text{CH}_{\text{C1-H}}$	1026oş	1042	1019	118
37	$\gamma\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \gamma\text{CH}_{\text{C8-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C8-H3}}$		1054	1031	6
38	$\nu\text{CO}_{\text{C9-O1}}$	1046oş	1065	1042	274
39	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$		1083	1059	13
40	$\nu\text{CC}_{\text{C6-C7}} + \delta\text{CH}_{\text{fen}}$		1105	1081	18
41	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$		1136	1111	5
42	$\nu\text{CC}_{\text{C9-C10}} + \delta\text{CH}_{\text{fen}}$		1155	1130	6
46	$\nu\text{CC}_{\text{fen}} + \delta\text{CH}_{\text{C9-H}} + \delta\text{CH}_{\text{C10-H}}$	1242z	1314	1285	5
48	$\delta\text{CH}_{\text{fen}} + \delta\text{CC}_{\text{C6-C7}}$		1323	1294	16
49	$\delta\text{CH}_{\text{fen}} + \delta\text{CC}_{\text{C6-C7}}$		1330	1301	23
51	$\nu\text{CC}_{\text{C7-C8}}$		1400	1369	11
52	$\nu\text{CC}_{\text{C9-C10}}$		1412	1381	11
53	$\nu\text{CC}_{\text{C10-C11}}$		1418	1387	17
54	$\delta\text{CH}_{\text{C8H}} + \delta\text{CH}_{\text{C9-H}} + \delta\text{CH}_{\text{fen}}$		1424	1393	18
56	$\delta\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \delta\text{CH}_{\text{C8-H2}} + \delta\text{CH}_{\text{C8-H2}}$	1448ş	1493	1460	11
58	$\gamma\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H3}}$	1494oş	1502	1469	8
60	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$		1518	1485	60
61	$\gamma\text{CH}_{\text{C9-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C10-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H}}$		1523	1489	15
63	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$	1599oş	1624	1588	11
64	$\nu\text{CN}_{\text{C7-N1}}$	1674oş	1666	1629	17
65	$\nu\text{CH}_{\text{C9-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C9-H2}}$	2876oş	3011	2885	34
66	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H3}}$		3024	2897	34
67	$\nu\text{CH}_{\text{C10-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C10-H2}}$		3031	2904	48
68	$\nu\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C8-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C8-H3}}$		3033	2906	7
69	$\nu\text{CH}_{\text{C9-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C10-H}}$		3044	2916	8
70	$\nu\text{CH}_{\text{C9-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C10-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H2}}$	2933oş	3065	2936	8
71	$\nu\text{CH}_{\text{C9-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C10-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H2}}$		3089	2959	72
72	$\nu\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C8-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C8-H3}}$	2963ş	3094	2964	14
73	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H3}}$		3094	2964	36
74	$\nu\text{CH}_{\text{C8-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C8-H3}}$		3152	3020	5

y:yayvan, ş:şiddetli, oş: orta şiddetli, z:zayıf, çz: çok zayıf, Skala faktörü B3LYP/6-311++G(d,p) taban kümesinde, 4000-1700 cm^{-1} aralığı için 0,958; 1700-400 cm^{-1} aralığı için 0,978v:gerilme, δ :düzlem içi, γ :düzlem dışı eğilme, fen=fenil

Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal IR spektrumlarının karşılaştırıldığı Şekil 4.7 incelendiğinde titreşim bandlarının hemen hemen üst üste çakıştığı, değerlerin birbirine çok yakın olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.7 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal IR spektrumları

Ne-O-propil molekülü 34 atoma sahip ve 96 titreşim hareketi gözlenmektedir. Moleküle ait deneysel gerilme titreşim değerleri ν_{CN} , ν_{CO} ve ν_{NO} sırasıyla, 1676 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} , 926 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir. Bu grupların titreşim frekans değerleri 1623 cm^{-1} , 1041 cm^{-1} , 923 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ne-O-propil molekülüne ait aromatik C-H gerilme titreşiminin deneysel değeri 3055 cm^{-1} iken hesaplanan teorik değeri 3054 cm^{-1} dir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 : Ne-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.

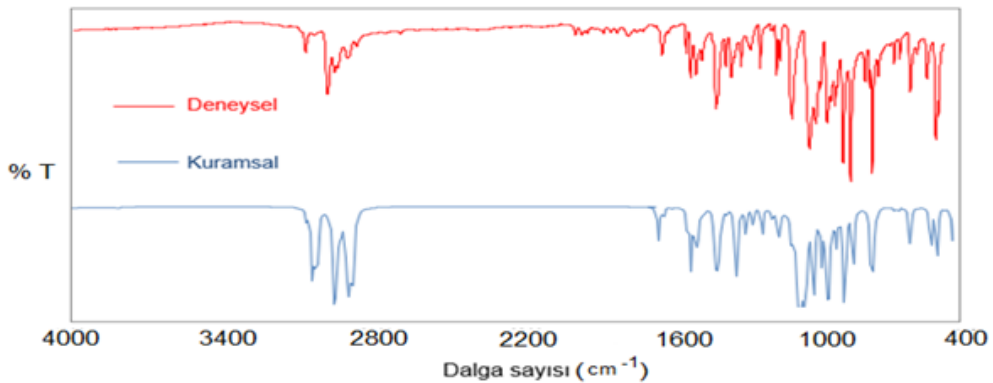
Titreşim Modu	Grup	Deneysel	Skalasız	Skala	Şiddet
17	$\delta_{CO_{C13-O1}}$		422	413	11
19	$\gamma_{CH_{naf}}$	476oş	484	473	15
21	$\delta_{CC_{C11-C12}}$	517ş	510	499	15
24	$\delta_{CC_{naf} + \delta_{NO_{N1-O1}}}$	586ş	599	586	17
27	$\delta_{CN_{C12-N1}}$	742ş	746	730	6
28	$\gamma_{CH_{naf}}$	770oş	760	743	43
32	$\gamma_{CH_{fen}}$	830ş	838	820	25
33	$\gamma_{CH_{naf}}$		875	856	22
34	$\delta_{CC_{naf} + \delta_{CC_{C14-C15}}}$	861ş	876	857	46
36	$\gamma_{CH_{naf}}$	892oş	909	889	10
38	$\nu_{NO_{N1-O1}}$	926ş	944	923	111
40	$\delta_{CH_{naf} + \delta_{CC_{C10-C12}}}$	973oş	973	952	17
43	$\delta_{CN_{C12-N1}}$	997ş	1006	984	52
45	$\nu_{CC_{C14-C15}}$		1044	1021	145
47	$\nu_{CO_{C13-O1}}$	1068ş	1064	1041	298
48	$\delta_{CH_{naf} + \delta_{CH_{C11-H1}}}$		1097	1073	11
49	$\delta_{CH_{naf} + \delta_{CH_{C14-H} + \delta_{CH_{C15-H}}}$	1132ş	1149	1124	8
50	$\delta_{CH_{naf} + \delta_{CH_{C14-H} + \delta_{CH_{C15-H}}}$		1159	1134	6
54	$\delta_{CH_{naf}}$		1223	1196	11
55	$\delta_{CH_{naf}}$	1235oş	1262	1234	5
57	$\delta_{CH_{naf}}$	1277oş	1292	1264	7

Çizelge 4.5 (devam): Ne-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.

Titreşim Modu	Grup	Deneysel	Skalasız	Skala	Şiddet
59	$\delta\text{CH}_{\text{naf}} + \delta\text{CH}_{\text{C13-H}} + \delta\text{CH}_{\text{C14-H}}$		1329	1300	40
63	$\gamma\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H3}}$	1379ş	1401	1370	19
63	$\gamma\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H3}}$	1379ş	1401	1370	19
64	$\gamma\text{CH}_{\text{C13-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C14-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H}}$		1413	1382	19
66	$\gamma\text{CH}_{\text{C13-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H}}$		1420	1389	18
70	$\delta\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \delta\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \delta\text{CH}_{\text{C11-H3}}$	1461ş	1495	1462	10
72	$\gamma\text{CH}_{\text{C15-H1}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H3}}$		1503	1470	8
74	$\gamma\text{CH}_{\text{C13-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C14-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H2}}$	1483ş	1523	1489	25
75	$\delta\text{CH}_{\text{naf}}$		1537	1503	8
78	$\nu\text{CN}_{\text{C12-N1}}$	1676ş	1659	1623	10
80	$\nu\text{CH}_{\text{C13-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C13-H2}}$	2886oş	3010	2884	40
81	$\nu\text{CH}_{\text{C15-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C15-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C15-H3}}$		3023	2896	36
82	$\nu\text{CH}_{\text{C14-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C14-H2}}$		3031	2904	46
83	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H}}$		3037	2909	11
84	$\nu\text{CH}_{\text{C13-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C14-H}}$	2924z	3043	2915	8
85	$\nu\text{CH}_{\text{C13-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C14-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C15-H}}$	2937oş	3064	2935	8
86	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H3}}$		3085	2955	8
87	$\nu\text{CH}_{\text{C14-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C15-H}}$		3088	2958	77
88	$\nu\text{CH}_{\text{C15-H1}}$	2965ş	3093	2963	37
90	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$	3018çz	3160	3027	5
91	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$		3163	3030	8
92	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H1}}$		3164	3031	5
92	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H1}}$		3164	3031	5
93	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$		3175	3042	25
94	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$		3184	3050	11
95	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$	3055ş	3188	3054	23

y:yayvan, ş:şiddetli, oş: orta şiddetli, z:zayıf, çz: çok zayıf, Skala faktörü B3LYP/6-311++G(d,p) taban kümesinde, 4000-1700 cm^{-1} aralığı için 0,958; 1700-400 cm^{-1} aralığı için 0,978 v:gerilme, δ :düzlem içi, γ :düzlem dışı eğilme, naf=naftelin

Ne-O-propil molekülüne ait IR spektrumlarının deneysel ve kuramsal karşılaştırmaları Şekil 4.8’ de resmedilmiştir.



Şekil 4.8 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal IR Spektrumları

Sentezlenen Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin deneysel ve kuramsal frekans hesaplamalarının regrasyon analizi yapıldığında sırası ile 0,9995, 0,9996 ve 0,9998 R² değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç, kuramsal değerlerin uygun deneysel değerlere atamalarının yapıldığını göstermektedir.

4.3.2 NMR spektroskopisi

NMR spektroskopisi organik bileşiklerin yapı analizi tayininde kullanılan önemli tekniklerden birisidir. ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerlerinden yararlanılarak gerçekleştirilir. Moleküllerin ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerlerinin ölçümleri DMSO içerisinde alınmıştır. Sentezlenmiş olan üç molekülün optimize molekül yapıları üzerinden, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri Ölçümden Bağımsız Atomik Orbital (Gauge-Independent Atomic Orbital: GIAO) metodu [44,45] kullanılarak hesaplanmıştır. Kuramsal hesaplamalar, YFK/B3LYP ve 6-311G++(d,p) taban kümesi ile DMSO çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

Fe-O-propil, Brfe-O-propil, Ne-O-propil moleküllerinin DMSO varlığında hesaplanan ¹H ve ¹³C kayma değerleri sırasıyla Çizelge 4.6-4.8' de listelenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen moleküllerin ¹H ile ¹³C NMR spektrumlarının deneysel ve kuramsal verilerinin karşılaştırılması EK A' da verilmiştir.

Fe-O-propil molekülü 10 alifatik, 5 aromatik hidrojen atomu ve 6 aromatik, 5 alifatik karbon atomu içermektedir. Fe-O-propil molekülündeki ¹H NMR spektrumundaki aromatik hidrojenler 7,69-7,42 ppm aralığında çoklu, alifatik hidrojenler 4,19-1,02 ppm aralığında ikili sinyaller olarak ölçülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda imin (C=N) grubuna ait karbon atomu 154,48 ppm, aromatik karbonlar 137,12-126,23 ppm aralığında ve alifatik karbonlar 75,98-10,72 ppm aralığında ölçülmüştür.

Aromatik hidrojenler 8,28-7,56 ppm aralığında ve alifatik hidrojenler 4,14-0,85 ppm aralığında hesaplanmıştır. İmin grubuna ait karbon atomu 161,28 ppm, aromatik karbonlar 143,17-129,23 ppm aralığında ve alifatik karbonlar 80,09-9,53 ppm aralığında hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 : Fe-O-propil bileşiğinin ¹H ve ¹³C kimyasal kayma değerleri.

Atom	Deneysel	6-311G ++ (d,p)	Atom	Deneysel	6-311G ++ (d,p)
	¹ H NMR			¹³ C NMR	
C2H		7,65	C1	128,60	131,52
C3H	7,42	7,57	C2	129,12	133,39
C4H		7,56	C3	126,23	134,01
C1H	7,69	7,75	C4	129,12	132,56
C5H		8,28	C5	128,60	129,23
C8H1		1,85	C6	137,12	143,17
C8H2	2,27	2,06	C7	154,48	161,28
C8H3		3,08	C8	12,96	11,41
C9H1		4,14	C9	75,98	80,09
C9H2	4,19	4,07	C10	22,80	24,52
C10H1		1,77	C11	10,72	9,53
C10H2	1,75	1,76			
C11H1		0,85			
C11H2	1,02	0,86			
C11H3		1,19			

Brfe-O-propil molekülü 10 alifatik, 4 aromatik hidrojen ve 6 aromatik, 5 alifatik karbon atomu içermektedir. Brfe-O-propil molekülündeki ¹H NMR spektrumundaki aromatik hidrojenler 7,79-7,36 ppm aralığında çoklu, alifatik hidrojenler 4,19-0,96 ppm aralığında ikili sinyaller olarak ölçülmüştür. Kuramsal değerler ise, aromatik hidrojenler 8,25-7,59 ppm aralığında ve alifatik hidrojenler 4,11-0,85 ppm aralığında hesaplanmıştır. İmin grubuna ait karbon atomu 160,34 ppm, aromatik karbonlar 143,76-133,61 ppm ve alifatik karbonlar 80,44-9,75 ppm olarak hesaplanmıştır. ¹³C NMR spektrumunda imin (C=N) grubuna ait karbon atomu 154,80 ppm, aromatik karbonlar 152,02-126,01 ppm ve alifatik karbonlar 76,25-10,25 ppm aralığında ölçülmüştür (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 : Brfe-O-propil bileşiğinin ¹H ve ¹³C kimyasal kayma değerleri.

Atom	Deneysel	6-311G ++ (d,p)	Atom	Deneysel	6-311G ++(d,p)
	¹ H NMR			¹³ C NMR	
C2H		7,65	C1	127,43	133,71
C4H	7,36	7,57	C2	128,00	136,71
C1H	7,79	7,75	C3	131,89	136,13
C5H		8,25	C4	126,01	135,26
C8H1		1,85	C5	127,50	133,61
C8H2	2,58	2,06	C6	152,02	143,76
C8H3		3,13	C7	154,80	160,34
C9H1		4,09	C8	10,25	10,99
C9H2	4,19	4,11	C9	76,25	80,44
C10H1		1,80	C10	23,75	24,76
C10H2	1,76		C11	11,25	9,75

Çizelge 4.7 (devam): Brfe-O-propil bileşiğinin ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri.

Atom	Deneysel	6-311G ++ (d,p)	Atom	Deneysel	6-311G ++(d,p)
C11H1		1,20			
C11H2	0,96				
C11H3		0,86			

Ne-O-propil molekülünde 10 alifatik, 7 aromatik hidrojen ve 10 aromatik, 5 alifatik karbon bulunmaktadır. Ne-O-propil molekülü için ^1H NMR spektrumundaki aromatik hidrojenler 8,03-7,51 ppm, alifatik hidrojenler 4,25-1,05 ppm olarak ölçülmüştür. Hesaplanan değerler ise, aromatik hidrojenler 8,56-7,74 ppm ve alifatik hidrojenler 4,17-0,88 ppm aralığında gözlenmiştir.

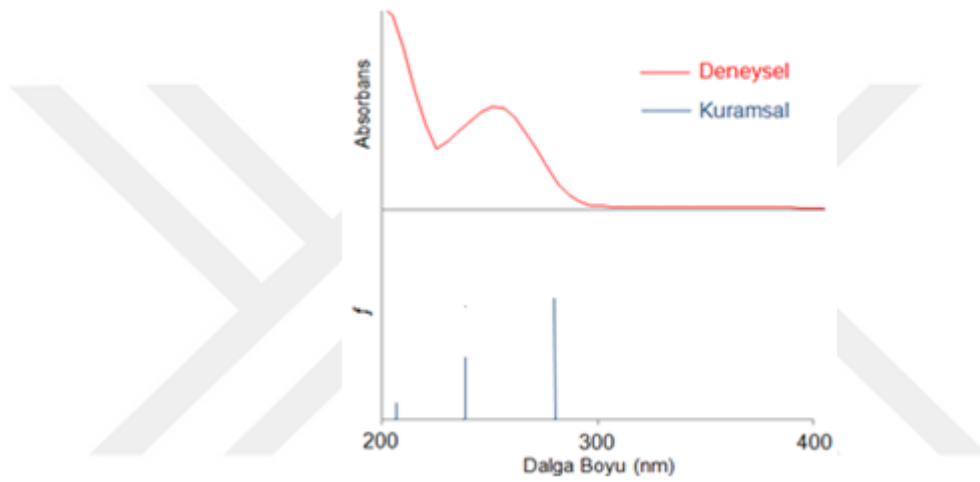
Aromatik hidrojenler 8,56-7,74 ppm ve alifatik hidrojenler 4,17-0,88 ppm olarak hesaplanmıştır. İmin grubuna ait karbon atomu 159,87 ppm, aromatik karbonlar 139,25-126,21 ppm ve alifatik karbonlar 79,87-9,56 ppm aralığında hesaplanmıştır. ^{13}C NMR spektrumunda imin (C=N) grubuna ait karbon atomu 154,09 ppm, aromatik karbonlar 128,44-127,39 ppm ve alifatik karbonlar 75,81-10,51 ppm aralığında ölçülmüştür (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 : Ne-O-propil bileşiğinin ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri.

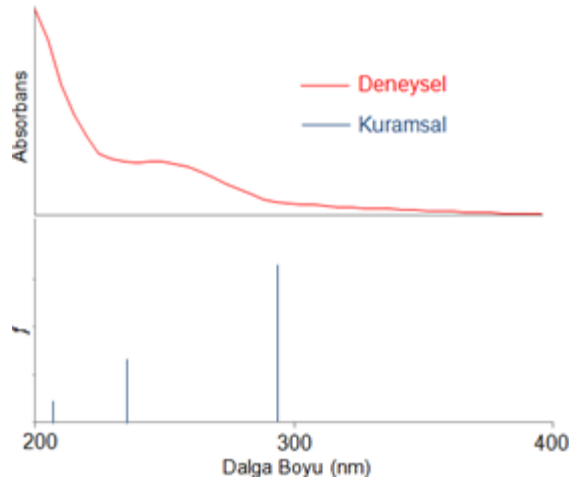
Atom	Deneysel	6-311 G ++(d,p)	Atom	Deneysel	6-311 G ++(d,p)
^1H NMR			^{13}C NMR		
C1H	7,95	8,25	C1	127,39	133,71
C3H	7,89	8,24	C2	128,44	136,71
C4H	7,51	7,74	C3	127,48	136,13
C6H	7,85	8,12	C4	127,48	135,26
C5H	7,52	7,81	C5	127,51	133,61
C8H	7,90	8,04	C6	127,51	143,76
C9H	8,03	8,56	C7	127,64	160,34
C11H1		2,02	C8	128,44	132,05
C11H2	2,39	2,08	C9	127,39	126,21
C11H3		3,34	C10	127,56	138,82
C13H1	4,25	4,17	C11	10,51	9,56
C13H2			C12	154,09	159,87
C14H1		1,83	C13	75,81	79,87
C14H2	1,83	1,81	C14	22,41	24,57
C15H1		0,88	C15	12,44	9,77
C15H2	1,05	0,89			
C15H3		1,24			

4.3.3 UV-Gör bölge spektroskopisi

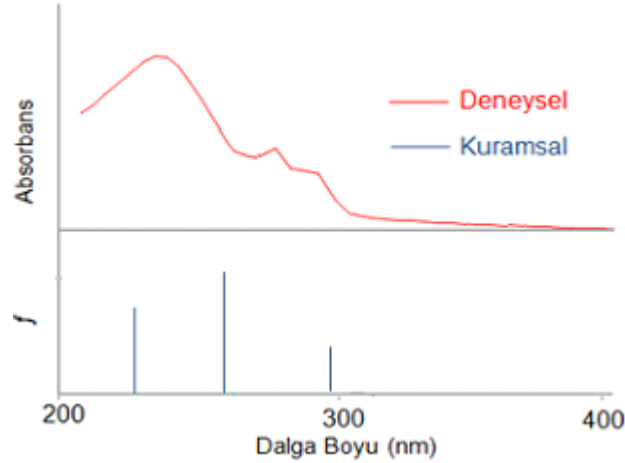
Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin UV-Gör bölge spektrumlarında meydana gelebilecek elektronik geçişler ve karakterlerinin deneysel ve kuramsal incelenmesi etanol ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen üç molekülün Uv-Gör bölge spektrumları 10^{-5} M etanol çözeltileri içerisinde ölçülmüştür. Moleküllerde meydana gelen elektronik geçişler mor ötesi bölge de gözlenmiştir (Şekil 4.9-4.11). Elektronik geçişler için teorik hesaplamalar Zamana Bağımlı-Yoğunluk Fonksiyonel Kuram (Time Dependent-DFT) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [46].



Şekil 4.9 : Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal UV-Gör Bölge spektrumları



Şekil 4.10 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal UV-Gör Bölge spektrumları



Şekil 4.11 : Ne-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal UV-Gör Bölge spektrumları

Fe-O-propil molekülünde, 205 ve 250 nm dalga boyunda maksimuma sahip iki band gözlenmiştir. Gözlenen bu bandlar, 200 ve 280 nm dalga boylarında hesaplanmıştır. Maksimumu 200 nm dalga boyunda gözlenen elektronik geçiş H→L+6 (%44) ve H-1→L+1 (%45) orbitalleri arasında olup, $\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$ ve $\pi(\text{fen}) \rightarrow \pi^*(\text{fen})$ karakterindedir. Maksimumu 280 nm dalga boyunda gözlenen elektronik geçiş ise H→L (%97) orbitalleri arasında olup, $\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$ geçişinden kaynaklandığı belirlenmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9 : Fe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve atamaları.

Deneysel			Kuramsal				
λ_{max} (nm)	$\epsilon * 10^{-5}$ ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	λ_{max} (nm)	ΔE (eV)	<i>fos</i>	Geçiş Yapıları ^a	Geçiş Karakterleri
205	3,5811	6,20	200	6,20	0,1579	H→L+6 (%44)	$\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$
						H-1→L+1 (%45)	$\pi(\text{fen}) \rightarrow \pi^*(\text{fen})$
			227	5,46	0,1937	H-1→L (%30)	$\pi(\text{fen}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$
250	1,8186	4,96				H→L+1 (%61)	$\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen})$
			280	4,43	0,5027	H→L (%97)	$\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$

H:En Yüksek enerjili dolu molekül orbital(HOMO), L:En Düşük enerjili boş molekül orbital (LUMO)*fos*=Osilatör kuvveti, fen=fenil, a= Parantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

Brfe-O-propil molekülüne ait deneysel değerler 200 ve 250 nm olarak ölçülmüştür. Brfe-O-propil molekülünde 200 nm'de gözlenen band, 205 nm dalga boyunda hesaplanmış, H-2→L+1 (%74) ve H-2→L(%14) orbitalleri arasında olup, $\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen})$ ve $\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 250 nm' de gözlenen band ise, 229 nm soğurma bandında

hesaplanmıştır. Bu geçiş ise H-1→L (%39) ve H→L+1 (%39) orbitalleri arasında meydana gelmektedir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10 : Brfe-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve atamaları.

Deneysel					Kuramsal		
λ_{\max} (nm)	$\epsilon * 10^{-5}$ ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	ΔE (eV)	<i>f_{os}</i>	Geçiş Yapıları ^a	Geçiş Karakterleri
200	3.4498	6,20	205	6,05	0.0426	H-2 →L+1 (% 74)	$\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen})$
						H-2→L (% 14)	$\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$
250	0.9277	4,96	229	5,42	0.1817	H-1→L (% 39)	$\pi(\text{fen}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$
						H→L+1 (%39)	$\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen})$
						232	5,35
			293	4,23	0,6472	H→L (%97)	$\pi(\text{fen/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fen/oksim})$

H:En Yüksek enerjili dolu molekül orbital(HOMO), L:En Düşük enerjili boş molekül orbital (LUMO) *f_{os}*=Osilatör kuvveti, fen=fenil, a= Parantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

Ne-O-propil molekülünde ise deneysel olarak 240, 285 ve 295 nm dalga boylarında maksimumu olan üç band gözlenmiştir. Bu değerler sırası ile 235, 261 ve 299 nm dalga boylarında hesaplanmış olup, sırası ile H→L+3 (%41) ve H-2 →L (%19), H→L+1 (%48) ve H-1→L (%44), H→L (%53) ve H→L+1 (%22) orbitalleri arasındadır. Her üç elektronik geçişte $\pi \rightarrow \pi^*$ molekül orbitalleri arasında gerçekleşmektedir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 : Ne-O-propil molekülünün deneysel ve kuramsal elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve atamaları.

Deneysel					Kuramsal		
λ_{\max} (nm)	$\epsilon * 10^{-5}$ ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	ΔE (eV)	<i>F_{os}</i>	Geçiş Yapıları ^a	Geçiş Karakterleri
240	3,7230	5,17	223	5,56	0,3010	H-4→L (% 12)	$\pi(\text{naf/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf/oksim})$
						H-2→L (% 25)	$\pi(\text{naf/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf/oksim})$
285	1,6910	4,35	235	5,28	0,0856	H→L+3 (%41)	$\pi(\text{naf/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{oksim})$
						H-2 →L (% 19)	$\pi(\text{naf/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf/oksim})$
295	1,4610	4,20	261	4,75	1,0585	H→L+1 (%48)	$\pi(\text{naf/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf/oksim})$
						H-1→L (%44)	$\pi(\text{naf/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf/oksim})$
						H→L (% 53)	$\pi(\text{naf/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf/oksim})$
			299	4,15	0,1552	H→L+1 (% 22)	$\pi(\text{naf/oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf/oksim})$

H:En Yüksek enerjili dolu molekül orbital(HOMO), L:En Düşük enerjili boş molekül orbital (LUMO) *f_{os}*=Osilatör kuvveti, naf=naftelin, a= Parantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

4.4 Fizikokimyasal Özellikler

Sentezlenen üç oksim eter molekülünün geometrik ve spektroskopik özellikleri dışında bazı fizikokimyasal özellikleri; atomik yükleri, HOMO-LUMO molekül orbitalleri ve enerjileri, bazı kimyasal parametreleri, potansiyel enerji grafikleri ve termodinamik özellikleri de kuramsal olarak incelenmiştir.

Moleküllerdeki yük dağılımının belirlenmesinde, hesaplanması kolay ve en yaygın kullanılan Mulliken atomik yük yöntemidir. Mulliken yönteminde, atomun tipi ve elektronegatiflik gibi fiziksel özellikler atomik yükler hesaplanırken göz önüne alınmadığından güvenilirliği fazla olan NBO yükleri hesaplanmıştır. Fe-O-propil, Brfe-O-Propil ve Ne-O-propil moleküllerinin NBO yükleri Çizelge 4.12’ de listelenmiştir.

Azot atomu negatif yük bakımından oldukça zengindir. Azot atomlarına bağlı bulunan karbon atomları pozitif yüke sahiptirler. Azot atomına bağlı bulunan Fe-O-propil ve Brfe-O-propil moleküllerinde C7, Ne-O-propil molekülünde C12 atomları pozitif yüke sahiptir. Azot atomuna bağlı karbon atomları dışındaki tüm karbonlar negatif yükte olmasına karşın tüm hidrojen atomları pozitif yüke sahiptir (Çizelge 4.12). Bu durum moleküllerde biyolojik aktivite özelliklerinin incelenmesi bakımından oldukça önemlidir [47].

Çizelge 4.12 : Sentezlenen üç oksim eter molekülüne ait atomik yük değerleri.

Fe-O-propil	NBO	Brfe-O-propil	NBO	Ne-O-propil	NBO
C1	-0,187	C1	-0,176	C1	-0,154
C2	-0,201	C2	-0,224	C2	-0,062
C3	-0,198	C3	-0,098	C3	-0,183
C4	-0,199	C4	-0,222	C4	-0,184
C5	-0,157	C5	-0,151	C5	-0,209
C6	-0,084	C6	-0,080	C6	-0,177
C7	0,228	C7	0,227	C7	0,056
C8	-0,529	C8	0,227	C8	-0,179
C9	-0,007	C9	-0,007	C9	-0,160
C10	-0,402	C10	-0,403	N1	-0,154
C11	-0,573	C11	-0,573	O1	-0,447
N1	-0,168	Br1	0,063	C10	-0,091
O1	-0,445	N1	-0,151	C11	0,238
C1H	0,201	O1	-0,446	C12	0,230
C2H	0,204	C1H	0,210	C13	-0,070
C3H	0,204	C2H	0,221	C14	-0,402
C4H	0,204	C4H	0,221	C15	0,573
C5H	0,205	C5H	0,228	C1H	0,203
C8H1	0,203	C8H1	0,214	C3H	0,201
C8H2	0,230	C8H2	0,240	C4H	0,204
C8H3	0,230	C8H3	0,223	C5H	0,205
C9H1	0,168	C9H1	0,168	C6H	0,203
C9H2	0,168	C9H2	0,170	C8H	0,202
C10H1	0,197	C10H1	0,197	C9H	0,230
C10H2	0,197	C10H2	0,198	C11H1	0,240
C11H1	0,195	C11H1	0,195	C11H2	0,218
C11H2	0,195	C11H2	0,195	C11H3	0,218

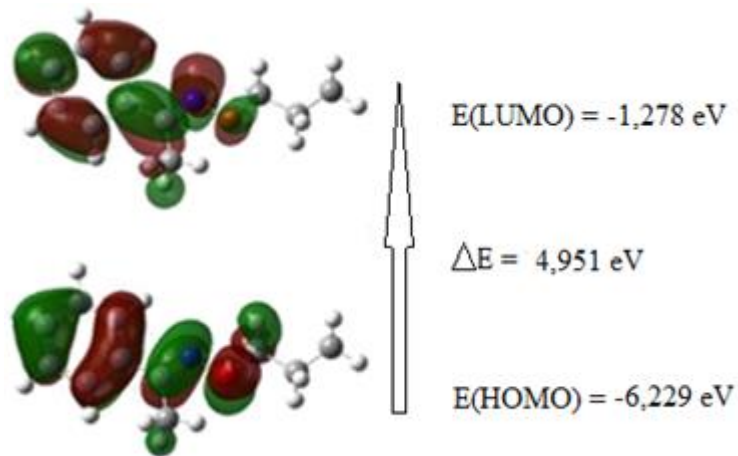
Çizelge 4.12 (devam): Sentezlenen üç oksim eter molekülüne ait atomik yük değerleri.

Fe-O-propil	NBO	Brfe-O-propil	NBO	Ne-O-propil	NBO
<u>C11H3</u>	0,204	<u>C11H3</u>	0,204	<u>C13H1</u>	0,169
				<u>C13H2</u>	0,169
				<u>C14H1</u>	0,197
				<u>C14H2</u>	0,197
				<u>C15H1</u>	0,204
				<u>C15H2</u>	0,195
				<u>C15H3</u>	0,195

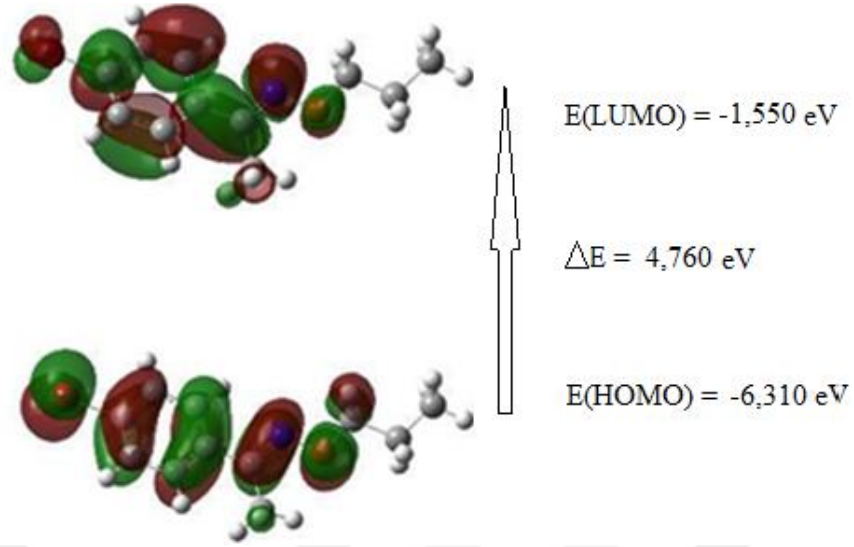
Moleküllerin HOMO-LUMO molekül orbitalleri programın içeriğinde bulunan chk uzantılı dosyalarından resmedilmiştir. HOMO, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital ve LUMO, en düşük enerjili boş moleküler orbital olarak tanımlanır. Moleküler özelliklerin belirlenmesinde önemli bir rol alırlar. HOMO-LUMO enerji değerleri moleküllerin kimyasal aktivite ve kinetik kararlılığını temsil eder. HOMO enerjisi elektron verme potansiyeli, LUMO enerjisi elektron alma ilgisi ve ikisi arasındaki enerji aralığı ise molekülün kimyasal kararlılığını ifade eder [48].

HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark, molekülün elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Enerji aralığı aynı zamanda molekülün kimyasal kararlılığını ve molekül içinde yer alan yük transferini açıklar. Temel olarak enerji aralığı, molekül içinde en kararlı olan temel durumdan, uyarılmış bir duruma geçmek için sahip olunması gereken enerjiyi belirler [48].

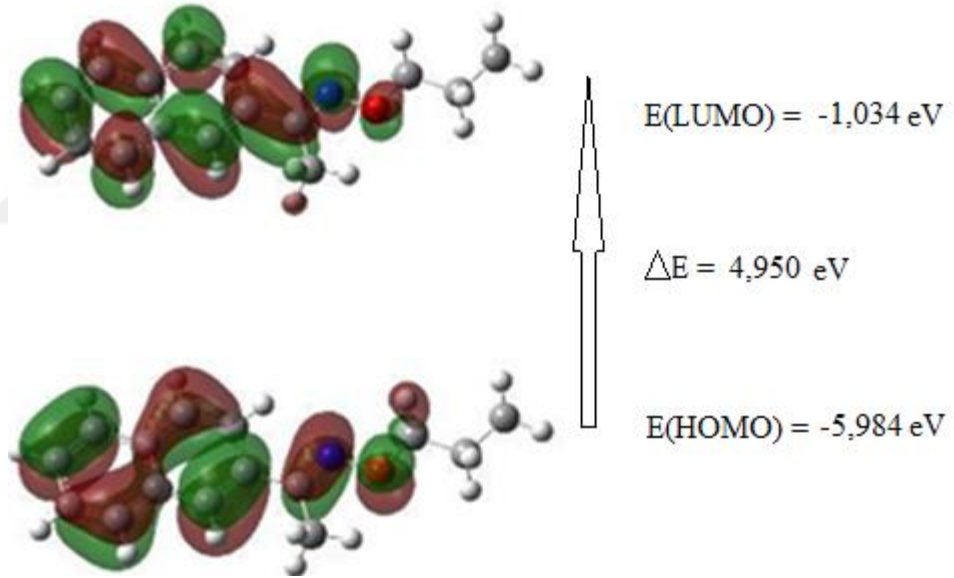
Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin enerji aralıkları sırasıyla, 4,951, 4,760, 4,950eV olarak hesaplanmıştır. Moleküllere ait hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve enerji aralıkları Şekil 4.12-4.14' te resmedilmiştir.



Şekil 4.12: Fe-O-propil molekülünün HOMO-LUMO moleküler orbitalleri



Şekil 4.13 : Brfe-O-propil molekülünün HOMO-LUMO molekül orbitalleri



Şekil 4.14 : Ne-O-propil molekülünün HOMO-LUMO molekül orbitalleri

Moleküllerin kimyasal etkinliklerini gösteren bazı fizikokimyasal parametreler; iyonlaşma potansiyeli (IP), mutlak elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (S) ve elektrofilik indeksi (ω) hesaplanmıştır.

İyonlaşma potansiyeli (IP); bir atom ya da moleküldeki elektronu sonsuza taşımak için gereken minimum enerjidir. HOMO enerjisinin eksi ile çarpılmasıyla belirlenir (denklem 4.1). EA; LUMO enerjisinin eksi ile çarpımına eşittir (denklem 4.2).

Mutlak elektronegatiflik (χ); HOMO-LUMO enerjilerinin konumlanmasıyla ilgilidir (denklem 4.3). Kimyasal potansiyel (μ); Bir element ya da bileşiğin atom veya molekül başına düşen Gibbs serbest enerjisidir (denklem 4.4). Kimyasal sertlik(η); nötral bir atomun ve onun anyonunun iyonlaşma enerjileri arasındaki fark elementin sertliğinin bir ölçüsüdür (denklem 4.5). Yumuşaklık (S); yük yoğunluğunun az olması durumudur. Yumuşak moleküller, elektronlarını kolayca sunabildikleri için daha aktiftirler (denklem 4.6). Elektrofilik indeks (ω); verici ve alıcı elektronlar arasındaki akışı simgeler (denklem 4.7).

$$IP = -E_{HOMO} \quad (4.1)$$

$$EA = -E_{LUMO} \quad (4.2)$$

$$\chi = (IP + EA)/2 \quad (4.3)$$

$$\eta = (IP - EA)/2 \quad (4.4)$$

$$\mu = -(IP + EA)/2 \quad (4.5)$$

$$S = (1/2)\eta \quad (4.6)$$

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (4.7)$$

Moleküllerin hesaplanan kimyasal parametreleri Çizelge 4.13' te listelenmiştir.

Çizelge 4.13 : Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin HOMO-LUMO enerjileri, kimyasal sertlik, yumuşaklık, kimyasal potansiyel ve elektrofilik indeks değerlerinin kuramsal hesaplamaları.

Parametre	Fe-O-propil	Brfe-O-propil	Ne-O-propil
E (HOMO, eV)	-6,229	-6,310	-5,984
E (LUMO, eV)	-1,278	-1,550	-1,034
ΔE (eV)	4,951	4,760	4,950
IP (eV)	6,229	6,310	5,984
EA (eV)	1,278	1,550	1,034
χ	3,754	3,930	3,509
μ	-3,754	-3,930	-3,509
η	2,476	2,380	2,475
S	1,238	1,190	1,237
ω	2,846	3,245	2,487

χ :Mutlak elektronegatiflik, μ :Kimyasal potansiyel, η :Kimyasal sertlik, S:Yumuşaklık, ω :Elektrofilik İndeks

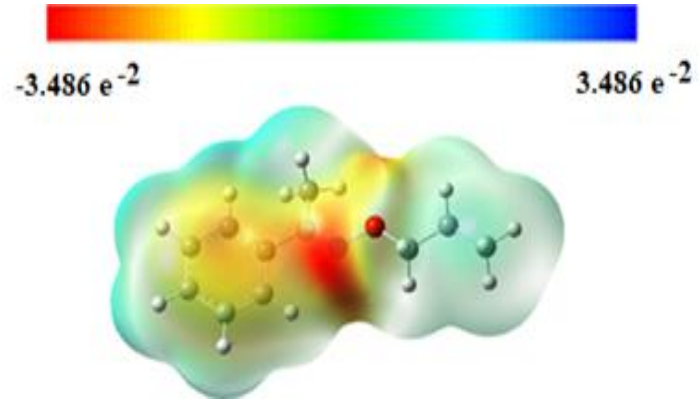
Molekölün stabilitesi ve reaktivitesi için kimyasal sertlik ve yumuşaklık önemli parametrelerdir. Sert moleküller büyük enerji değerlerine, yumuşak moleküller ise küçük enerji değerlerine sahiptir.

Yumuşak moleküller elektronlarını bir reseptöre kolaylıkla sunabildikleri için sert moleküllerden daha reaktiftir. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP), molekülde toplam yük dağılımı ile oluşturulan net elektrostatik etki hakkında bilgi vermenin yanı sıra bir bileşiğin elektronegatifliği, yükü, dipol momentini ve kimyasal reaksiyona oranı ile ilişkilendirilirken molekül polaritesini anlayabilmemizi sağlayan optik bir yöntemdir [50].

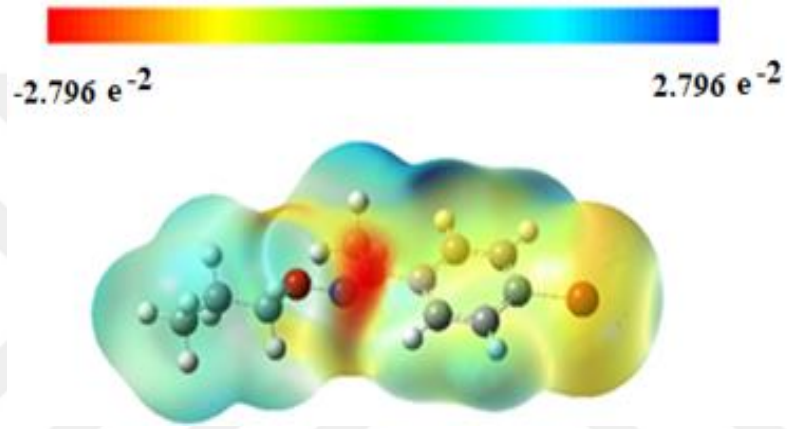
Moleküllerin MEP yüzey diyagramları, renk derecelendirilmesine bağlı olarak pozitif, negatif ve nötral elektrostatik potansiyel bölgeler gibi görünüşünü göstermesi bakımından önemli, fizikokimyasal özellikleriyle bağlantılı, moleküler yapının araştırılmasında da faydalı bir diyagramdır [51,52].

Yani bir moleküldeki nükleofilik ve elektrofilik ataklar gibi etkilere karar vermek için sıklıkla kullanılan bir hesaplama tekniğidir. Kimyasal aktivitenin görsel sunumunda, MEP' in negatif (kırmızı) bölgeleri elektrofilik reaktivite (elektron verme reaksiyonu) ve pozitif (mavi) bölgeleri nükleofilik reaktivite (elektron alma reaksiyonu) ile ilgilidir.

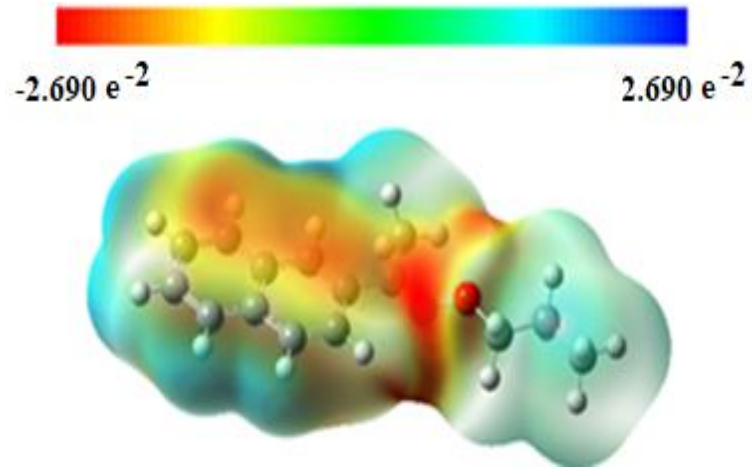
Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin MEP haritaları Şekil 4.15-4.17' de resmedilmiştir. Kırmızı bölgeler elektronca zengin negatif bölgeleri, mavi bölgeler ise elektronca fakir pozitif bölgeleri göstermektedir. Oksim eter moleküllerinin elektron yoğunluğunun oksim grubu üzerinde olduğu belirlenmiştir. MEP yüzey haritasındaki farklı renkler elektrostatik potansiyelin farklı değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.15 : Fe-O-propil molekülünün MEP haritası



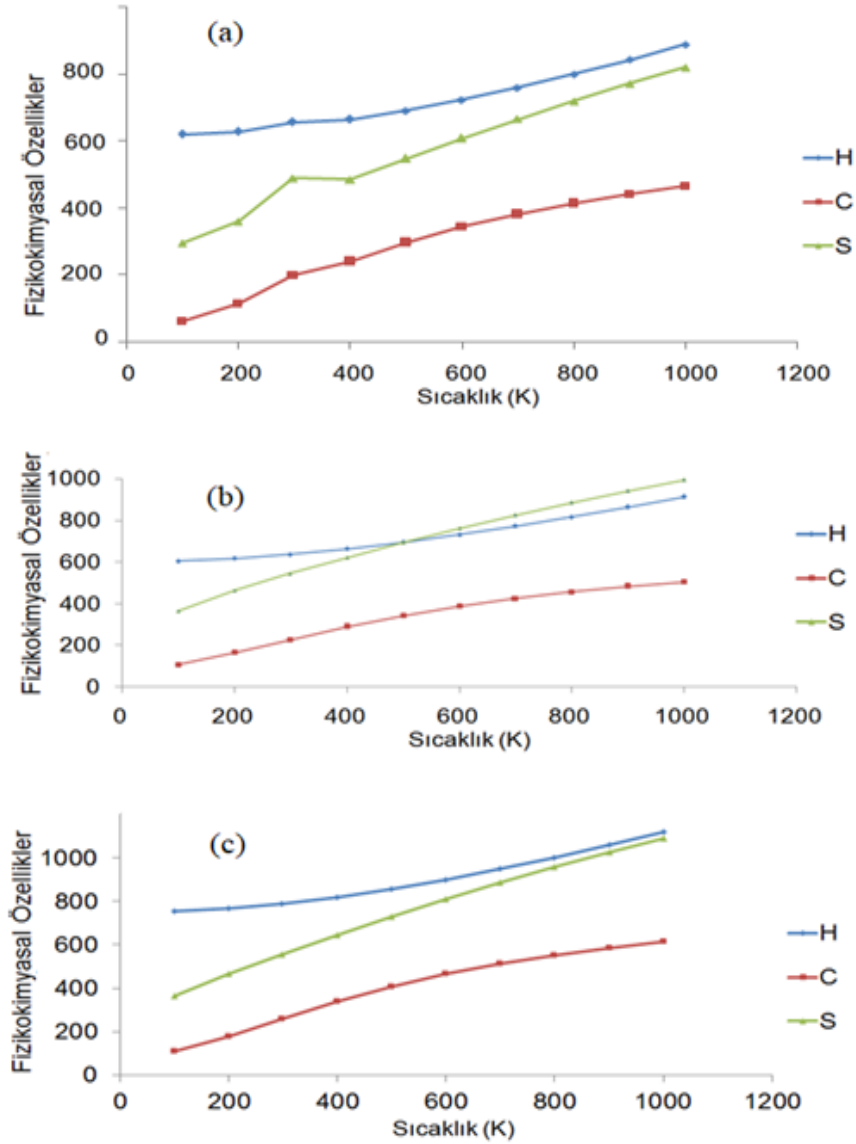
Şekil 4.16 : Brfe-O-propil molekülünün MEP haritası



Şekil 4.17 : Ne-O-propil molekülünün MEP haritası

4.5 Termodinamik Özellikler

Standart termodinamik fonksiyonlar, ısı kapasitesi (C), entropi (S) ve entalpi (H) değerleri, kuramsal olarak B3LYP/6-311G++(d,p) yöntem ve taban kümesinde 100-1000 K sıcaklık aralığında hesaplanmıştır. Sıcaklığa karşı termodinamik özelliklerin değişimi Şekil 4.18’ de verilmiştir. Şekil 4.18 incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla entropi, ısı kapasitesi ve entalpi değerlerinin genel olarak arttığı gözlenmiştir. Bu durum moleküler titreşim yoğunluklarının sıcaklıkla artmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.18 : a) Fe-O-propil, b) Brfe-O-propil ve c) Ne-O-propil moleküllerinin 100-1000 K aralığında hesaplanan Entalpi (H), Isı kapasitesi (C) ve Entropi (S) değerleri

Moleküllerin termodinamik özelliklerinin sıcaklıkla değişimini veren denklemler aşağıda listelenmiştir:

Fe-O-propil molekülü için,

$$C \text{ (J/molK)} = -16,2090 + 0,7768 T - 0,0003T^2 \quad (R^2 = 0,998)$$

$$S \text{ (J/molK)} = 238,6800 + 0,7016 T - 0,0001T^2 \quad (R^2 = 0,987)$$

$$H \text{ (kJ/mol)} = 612,6200 + 0,0509 T + 0,0002 T^2 \quad (R^2 = 0,998)$$

Brfe-O-propil molekülü için,

$$C \text{ (J/molK)} = 26,7030 + 0,7738 T - 0,0003T^2 \quad (R^2 = 0,999)$$

$$S \text{ (J/molK)} = 277,9605 + 0,9494 T - 0,0002T^2 \quad (R^2 = 0,987)$$

$$H \text{ (kJ/mol)} = 588,7857 + 0,1005 T + 0,0002 T^2 \quad (R^2 = 0,999)$$

Ne-O-propil molekülü için,

$$C \text{ (J/molK)} = 265,0900 + 1,0363T - 0,0002T^2 \quad (R^2 = 0,999)$$

$$S \text{ (J/molK)} = 4,4373 + 0,9864 T - 0,0004 T^2 \quad (R^2 = 0,999)$$

$$H \text{ (kJ/mol)} = 735,5800 + 0,0957 T + 0,0003 T^2 \quad (R^2 = 0,999)$$

5. SONUÇ VE YORUMLAR

Tez çalışması kapsamında üç oksim eter molekülü sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen moleküllerin yapısal, spektroskopik ve bazı fizikokimyasal özellikleri deneysel ve kuramsal olarak incelenmiştir. Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin IR, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Moleküllere ait bağ açısı, dihedral açılar, bağ uzunluğu, NBO yükleri, Infrared titreşim modları, HOMO-LUMO enerjileri, ¹H ve ¹³C NMR değerleri, elektronik geçişler, kimyasal parametreler, moleküler elektrostatik potansiyel ve termodinamik özellikler YFK/B3LYP ile 6-311G++(d,p) taban kümesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve kuramsal olarak yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki verilere ulaşılmıştır.

- Oksim moleküllerinde bulunan hidrojen atomu yerine alkil grubunun geçmesiyle oksim eter moleküllerinin sentezlendiği spektroskopik olarak ispatlanmıştır.
- Kuramsal hesaplamalara başlamadan önce en uygun taban küme çalışması gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen moleküllere uygun literatürden seçilen bir molekülün optimizasyonu yapılmıştır. Deneysel değerlere karşılık 9 farklı taban küme değerleri ile karşılaştırma yapıp, sonuç olarak 6-311++G(d,p) taban kümesi belirlenmiştir.
- Moleküllere ait konformasyon analizi (*E* ve *Z* izomerleri) için modellenen geometriler optimize edilerek hesaplamalar sonucunda daha düşük enerji ve yüksek kararlılığa sahip *E* izomeri üzerinden tüm işlemler yapılmıştır.
- Moleküllere ait en uygun optimize yapılar karar verebilmek için dihedral açılarının 10'ar derece arttırılarak 36 adımda enerji diyagramları oluşturulmuştur. Enerji diyagram sonuçlarına bakılarak en düşük enerjili yani en kararlı moleküller seçilmiştir. En kararlı moleküllere ait α ve β bağlarının dönmesi ile oluşacak dihedral açılar, Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil molekülleri için sırasıyla 168 ve 179,8°, 123,0 ve 179,6°, 149,7 ve 180° olarak

hesaplanmıştır. Tüm kuramsal hesaplamalar bu işlem sonrasında gerçekleştirilmiştir.

- Fe-O-propil ve Brfe-O-propil moleküllerinde 28 atom olduğu için $3N-6 = [(3*28) - 6] = 78$ titreşim hareketi gözlenmektedir. Ne-O-propil molekülü ise 34 atoma ve 96 titreşim hareketine sahiptir.
- Moleküllere ait frekans değerleri harmonik osilatöre göre 6-311G++(d,p) taban kümesinde hesaplanarak, deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Infrared spektroskopisinde oksim eter bileşiklerine ait en belirgin titreşim frekansları, NO ve CN gerilme titreşimleridir. Fe-O-propil, Brfe-O-propil, Ne-O-propil, N-O gerilme titreşimine ait deneysel değerler sırasıyla 927 \bar{s} , 926 \bar{s} , 926 \bar{s} cm⁻¹ ölçülürken, kuramsal değerler sırasıyla 928, 928, 923 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Fe-O-propil, Brfe-O-propil, Ne-O-propil moleküllerinin C=N gerilme titreşimine ait deneysel değerler sırasıyla 1685o \bar{s} , 1674o \bar{s} , 1676 \bar{s} cm⁻¹ ölçülürken, kuramsal veriler sırasıyla 1631, 1629, 1623 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.
- Moleküllerin deneysel ¹H ve ¹³C NMR ölçümleri DMSO içinde alınmıştır. Oksim moleküllerinde 8,5-13 ppm aralığında gözlenen O-H pikinin kaybolması oksim eter molekülüne geçildiğinin ispatıdır. Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin imin (C=N) karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla, 154,48, 154,80, 154,09 ppm olarak ölçülmüştür. İmin karbonuna ait kimyasal kaymalar kuramsal olarak sırası ile 161,28, 160,34 ve 159,87 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. Moleküllerdeki diğer tüm hidrojen ve karbon atomları işaretlenmiştir.
- Fe-O-propil, Brfe-O-propil, Ne-O-propil moleküllerinin UV-Gör bölge spektrumları 700-200 nm aralığında alınmıştır. Bileşikler için deneysel ölçüm ve hesaplamalarda çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Moleküllerde meydana gelen geçişlerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.
- Fe-O-propil, Brfe-O-propil, Ne-O-propil moleküllerine ait NBO yükleri hesaplanmıştır. İmin (C=N) grubularına ait karbon atomlarının ve tüm hidrojen atomlarının pozitif olduğu ve en yüksek negatif yükün oksijen atomlarına ait olduğu belirlenmiştir.
- Fe-O-propil, Brfe-O-propil, Ne-O-propil moleküllerine ait MEP haritaları çizilmiştir. MEP haritasından da gözleendiği gibi elektronca zengin bölgelerin

imin (C=N) grubu üzerinde toplandığı, elektronca fakir bölgelerin ise mavi ile gözlenen hidrojen atomları etrafında toplandığı belirlenmiştir.

- Fe-O-propil, Brfe-O-propil ve Ne-O-propil moleküllerinin termodinamik özellikleri, entalpi (H), ısı kapasitesi (C) ve entropi (S) değerleri 100-1000 K aralığında 6-311G++(d,p) taban kümesinde hesaplanmış ve grafiğe geçirilmiştir. Sonuç olarak sıcaklığın artışıyla termodinamik özelliklerin arttığı gözlenmiştir. Bu artışın nedeni, moleküllere ait titreşim yoğunluklarının sıcaklık artışı ile artmasıdır.

Gerçekleştirilen tez çalışması sonucunda farklı oksim eter moleküllerinin sentezlenebildiği, deneysel ve kuramsal değerlerin oldukça uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu tür moleküllerin biyolojik aktif özellik göstermelerinden dolayı gerek sentez gerekse elektronik özelliklerinin incelenmesi deneysel ve kuramsal çalışmalara yol gösterici olması bakımından önemli olduğu düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Meyer, Ueber V. (1882). Nitroso körperrunddie Ketin bildung. Ber., 15, 1047-1052.
- [2] Migrdichian, V. (1957). Organic Synthesis Open-Chain Saturated Compounds, Reinhold Pub. Corp. Newyork.
- [3] Singh, R. B., Garg, B. S., Singh, R. P. (1979). Oximes as Spectrophotometric Reagents-AReview. *Tetrahedron*, 26, 425-444.
- [4] Delmas, F., Gasquet, M., David, P. T., Madadi, N., Vanelle, P., Vaile, A., Maldonado, J. (1993). Synthesis and in VitroProtozoan Activitiy of New 5-Nitrothiophene Oxime Ether Derivates, *Eur.J.Med.Chem.*, 28, 23-27.
- [5] Davrinche, C., Nguyen, E., Xuong, T., Hamad, Y. E., Reynaud, P. P., Rinjard, P., Tran, G. (1992). Amide-Oximes et Hydroximates Benzodioxaniques Synthèse de Nouveavux Composes et Etude en Neuropsychopharmacologie, *Eur. J.Med. Chem.*, 27, 765-778.
- [6] Sieger, G. M., Klein, D. X. (1957). Local Anesthetics I.Dialkyl amino alkyl Ethers of Benzaldoximes and Benzophenone Oximes, *J.Org. Chem.*, 22, 951-954.
- [7] Scrocco E., Tomasi J. (1978). Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces, An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials, *Advances in Quantum Chemistry*, 11, 115-193.
- [8] Abele, E., R., Lukevics. (2007). E. Oximes of Five-Membered Heterocyclic Compounds with Two Heteroatoms 2.Reactions and Biological Activity(Review). *ChemHeterocyc Comp*, 43(8), 945-977.
- [9] Van Hoogdalem E., Van den Hoven W., Terpstra I., Van Zijtveld J., Verschoor J., Visser J. (1997). Pesticide Biochemistry and Physiology, 7(5), 119–127.
- [10] Jegasothy B., Pakes G. (1990). Clinical Therapeutics, 13, 126–141.
- [11] Polak A. (1981). *Arzneimittelforschung*, 32, 17–24.
- [12] Chakravarti B., Akhtar T. B., Rai M., Yadav J., Akhtar Siddiqui S. K., DharDwivedi R., Thakur A. K., Singh A. K., Singh H., Kumar J. (2014). *Medicinal Chemistry.*, 57, 8010–8025.
- [13] Paulsen O., Christensson B. A., Hebelka M., Ljungberg B., Nilsson ehle I., Nyman L., Svensson R., Tüll P., Varga Z. (1992). *Scandinavian Journal of Infectious Diseases.*, 24, 219–225.
- [14] Norinder A., Paulsen O., Hjortsberg C. (1997). *Scandinavian Journal of Infectious Diseases*, 29, 83–86.
- [15] Torano J.S., Guchelaar H. J. (1998). *Journal of Chromatography Biomedical Sciences and Applications*, 720, 89–97.
- [16] Gurfinkel E., Bozovich G., Beck E., Testa E., Livellara B., Mautner B. (1999). *European Heart Journal*, 20, 121–127.
- [17] Werner, A. (1890). Ueber Zwei Stereochemsich Isomere Derivate des Furfuraldoxims, *Chem.Ber.*, 23, 2336-2339.

- [18] **Karakurt, A., Dalkara, S., Özalp, M., Özbey, S., Kendi, E., Stables, J. P.** (2001). Synthesis of some 1-(2-naphthyl)-2-(imidazole-1-yl) ethanone oxime and oxime ether derivative and the iranticonvulsant antimicrobial activities. *Eur J MedChem.*, 36, 421-433.
- [19] **Karakurt, A., Dalkara, S.** (1999). Oksim ve Oksim Eterler: I. Sentezleri ve Farmakolojik Özellikleri. *FABAD J PharmSci.*, 24, 143-156.
- [20] **Dobashi, T. S., Parker, D. R., Grubbs** (1977). E. J. Rearrangements of Nitronesto O-Alkyl Oximes via Geometrically Isomerizing Iminoxy Radicals. *J Am ChemSoc.*, 16.
- [21] **Orenski, J., Closson, W. D.** (1967). The Ultraviolet Absorption Spectra of Oximes, *Tetrahedron Lett*, 37, 3629-3632.
- [22] **Haney W. G., Brown R. G.** (1977). Isaacson El, Delgado N. Synthesis and Structure-Activity Relationships of Selected Isomeric Oxime Ethers as Anticholinergic Agents, *Pharm. Sci.*, 66 (11), 1602-1606.
- [23] **Gootjes, Funcke F., A. B. H.** (1972). Timmeman H., Nauta, W. Th. Experiments in the 5H-Dibenzo[a,d] cycloheptene Series *Arzneim-Forsch/Dnig Res.*, 22(12), 2070-2073.
- [24] **Pretsch, E., Clerk, T., Seibl, J., Simon, W.** (1983). Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, Springer- Verlag, Berlin.
- [25] **Silverstein R. M., Bassier G. C., Morrill T. C.** (1981). Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4 th ed. Canada :John Wiley.
- [26] **Pulay, P.** (1969). Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *Molecular Physic*, 17(2), 197-204.
- [27] **Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S.** (1979). International Journal of Quantum Chemistry Symposium, 13, 225.
- [28] **Pulay, P.** (1987). Analytical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry, by K. P. Lawley 11nd ed. *John Wiley & Sons Ltd*, 118-143.
- [29] **Leach, A., R.** (2001). Molecular Modelling: Principles and Applications, Prentice Hall, Harlow, 88-92.
- [30] **Atkins, P. W., Friedman, R. S.** (1997). Molecular Quantum Mechanics, *Oxford University Press, New York*, 240-254.
- [31] **Gill, P. M. W.** (1996). DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry, *John Wiley & Sons Ltd, New York*, 80-105.
- [32] **Lee, C., Yang, W. and Parr.** (1988). R.G. Development of the Colle Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789.
- [33] **Becke, A. D.** (1993). Density functional thermochemistry. III. The role of the exact Exchange. *J.Chem.Phys.*, 98, 5648-5660.
- [34] **Atkins, P. W., Friedman, R. S.** (1996). Molecular Quantum Mechanics, 3.Ed., *Oxford University Press*, 562.
- [35] **Dey T, Praveena K. S. S., Pal S, Mukherjee AK.** (2017). Three oxime ether derivatives: Synthesis, crystallographic study, electronic structure and molecular electrostatic potential calculation. *J Mol Struct.*, 1137, 615-625.
- [36] **Kaya Y, Yilmaz VT, Arslan T, Buyukgungor O.** (2012). Experimental and theoretical DFT studies of structure, spectroscopic and fluorescence properties of a new imine oxime derivative. *J Mol Struct.*, 1024, 65-72.
- [37] **Kolandaivel P, Senthilkumar K.** (2001). Ab-initio and DFT studies on structure and stability of aliphatic aldoxime molecules, 535.

- [38] **Kucuk I, Kaya Y, Kaya AA.** (2017). Structural, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV-visible), nonlinearoptical (NLO), cytotoxic and molecular docking studies of 4-nitro-isonitrosoacetophenone (ninapH) by DFT method. *J Mol Struct.*, 1139, 308-318.
- [39] **Jalaja K., Mary Y. S., Panicker C. Y.** (2017). et al. Spectroscopic characterization of 4-[2-(5-Ethylpyridin-2-yl)ethoxy]benzaldehyde oxime and investigation of its reactive properties by DFT calculations and molecular Dynamics simulations. *J Mol Struct.*, 1128, 245-256.
- [40] **Li C, Zhang H, Cui Y, Chan A. S. C.** (2003). One-Pot Synthesis of Oxime Ethers from Benzaldehyde or Acetophenone, Hydroxylamine Salt, Potassium Hydroxide and Alkyl Halides Synthetic Communications, 33, 543-546.
- [41] **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., X. Li, Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J, Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro, Bearpark F. M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi, Rega M. N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J. and Fox D. J.** (2009). *Gaussian, Inc., Wallingford CT.*
- [42] **Lopes Jesus, A. J., Rosado, M. T. S., Reva, I., Fausto, R., Ermelinda Eusebio, M., Redinha J. S.** (2006). Conformational study of monomeric 2,3-butanediols by matrix-isolation infrared spectroscopy and DFT calculations. *J.Phys. Chem. A*, 110, 4169-4179.
- [43] **Usha Rani, A., Sundaraganesan, N., Kurt, M., Cinar, M., Karabacak, M.** (2006). FT-IR, FT-Raman, NMR spectra and DFT calculations on 4-chloro-N-methylaniline, *Spectrochim. Acta Part A*, 75, 1523-1529.
- [44] **Ditchfield R.** (1972). Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, *Journal of Chemical Physics*, 56, 5688-5691.
- [45] **Wolinski K., Hinton J. F., Pulay P.** (1990). Efficient implementation of the Gauge independent Atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8251-8260.
- [46] **Miguel A. L. Marques and E. K. U. Gross** (1988). Time-dependent Density Functional Theory.
- [47] **Yurdakul, Ş., Badoğlu, S.** (2011). Quantum Chemical Studies on Prototautomerism of 1H-Imidazo[4,5-C]pyridine, *International Journal of Quantum Chemistry*, 111, 2944-2959.
- [48] **Fukui K.** (1982). The Role of Frontier Orbitals in chemical reactions, *Science*, 218, 747-754.
- [49] **Arivazhagan M., Anitha Rexalin D.** (2012). FT-IR, FT-Raman, NMR studies and ab initio-HF, DFT-B3LYP vibrational analysis of 4-chloro-2-fluoroaniline, *Spectrochimica Acta A*, 96, 668-676.
- [50] **Bouabdallah I., Rahal M., Harit T., El Hajbi A., Malek F., Eddike D., Tillard M.** (2013). Ramdani A. Hartree-Fock and density functional theory studies

on tautomerism of 5,5-diisopropyl-3,3-bipyrazole in gas phase and solution. *Chemical Physics Letters*, 588, 208-214.

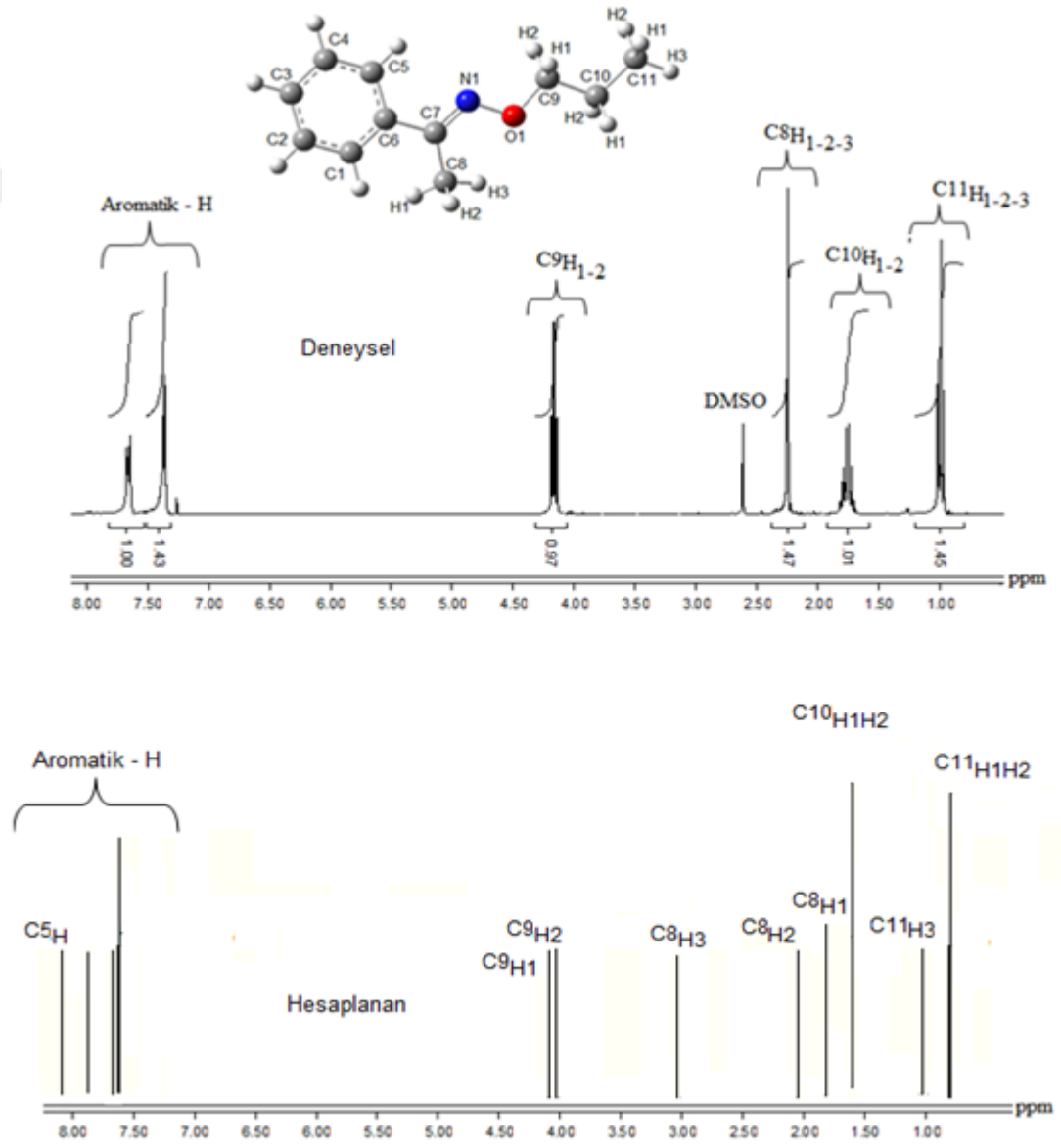
[51] **Karakurt, A., Dalkara, S.** (1999). Oksim ve Oksim Eterler: I. Sentezleri ve Farmakolojik Özellikleri. *FABAD J Pharm Sci.*, 24, 143-156.

[52] **Murray J., Sen K.** (1996). *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications*, 1 st edition, Elsevier, Amsterdam.

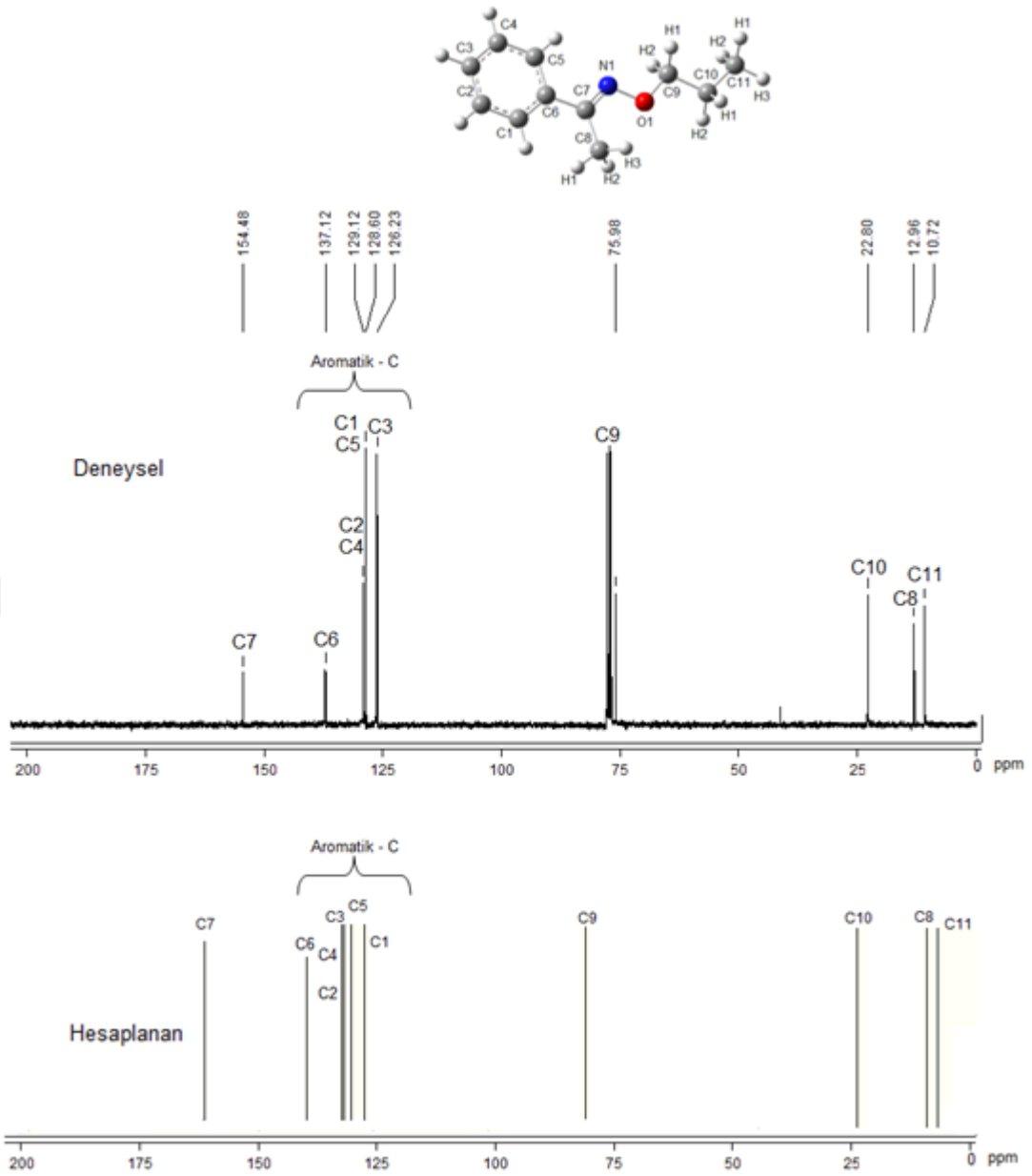


EKLER

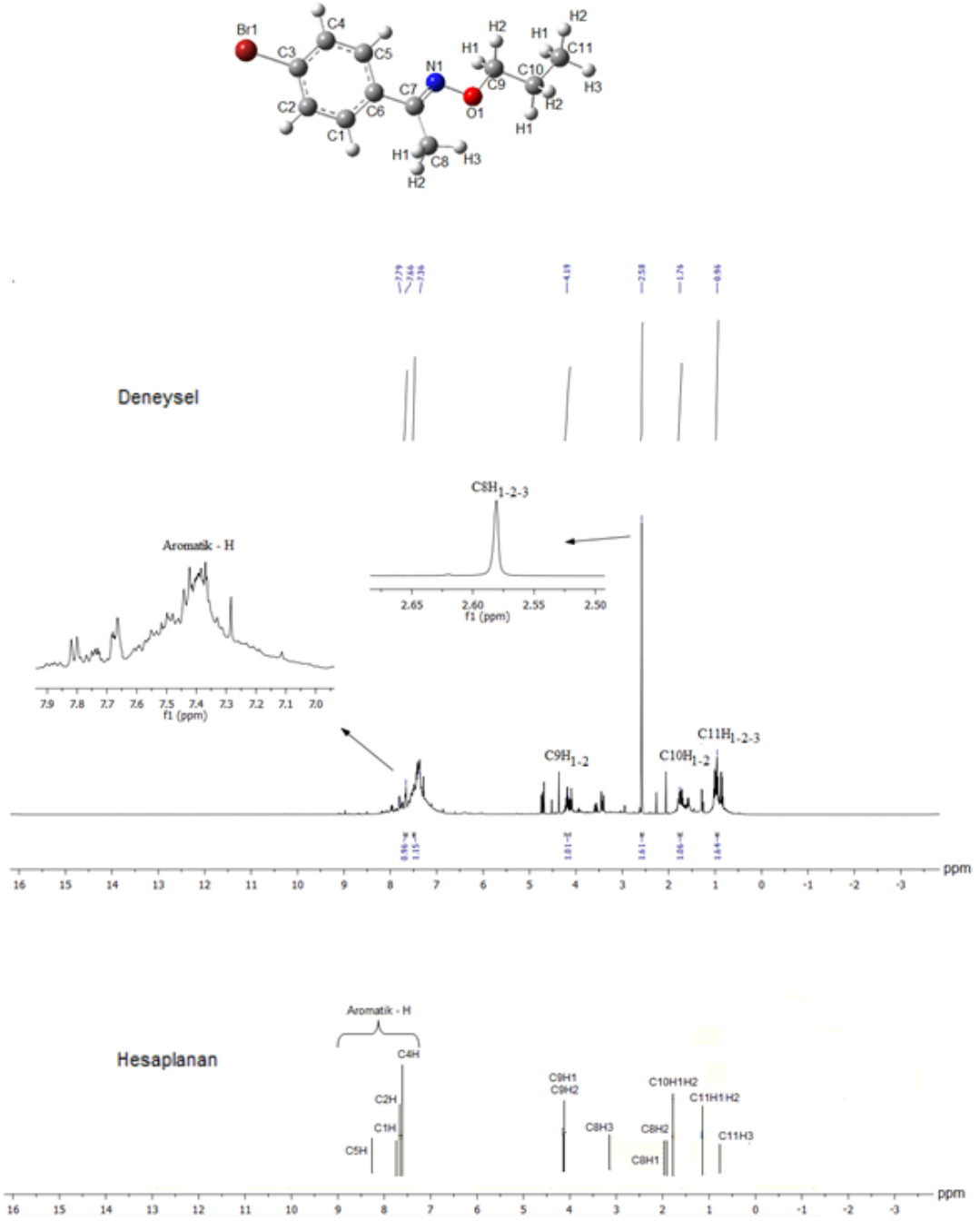
EK A : Sentezi gerçekleştirilen moleküllerin ^1H ile ^{13}C NMR spektrumlarının deneysel ve kuramsal verilerinin karşılaştırılması

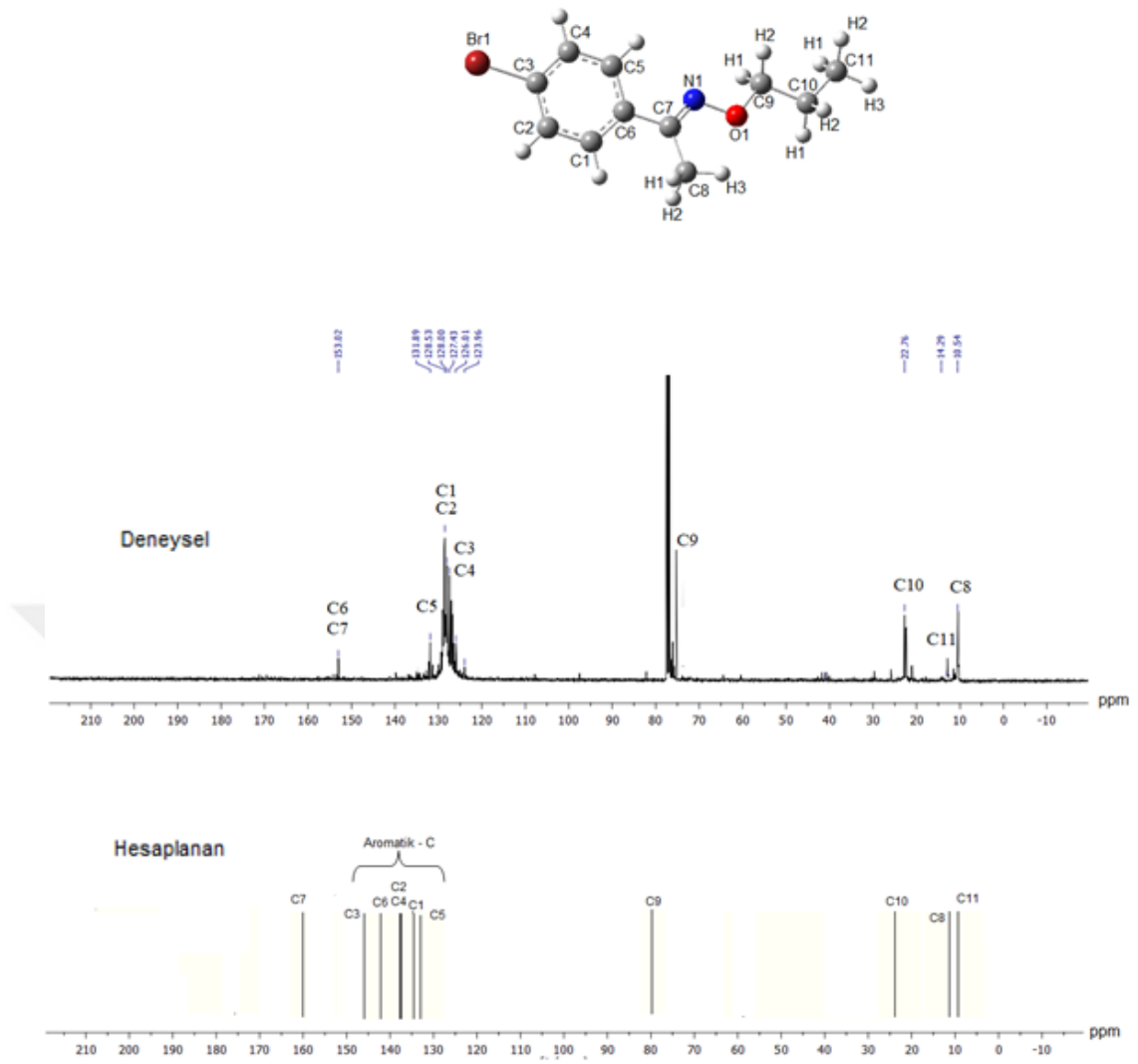


Şekil A.1 : Fe-O-propil bileşiğinin deneysel ve hesaplanan ^1H NMR Spektrumları

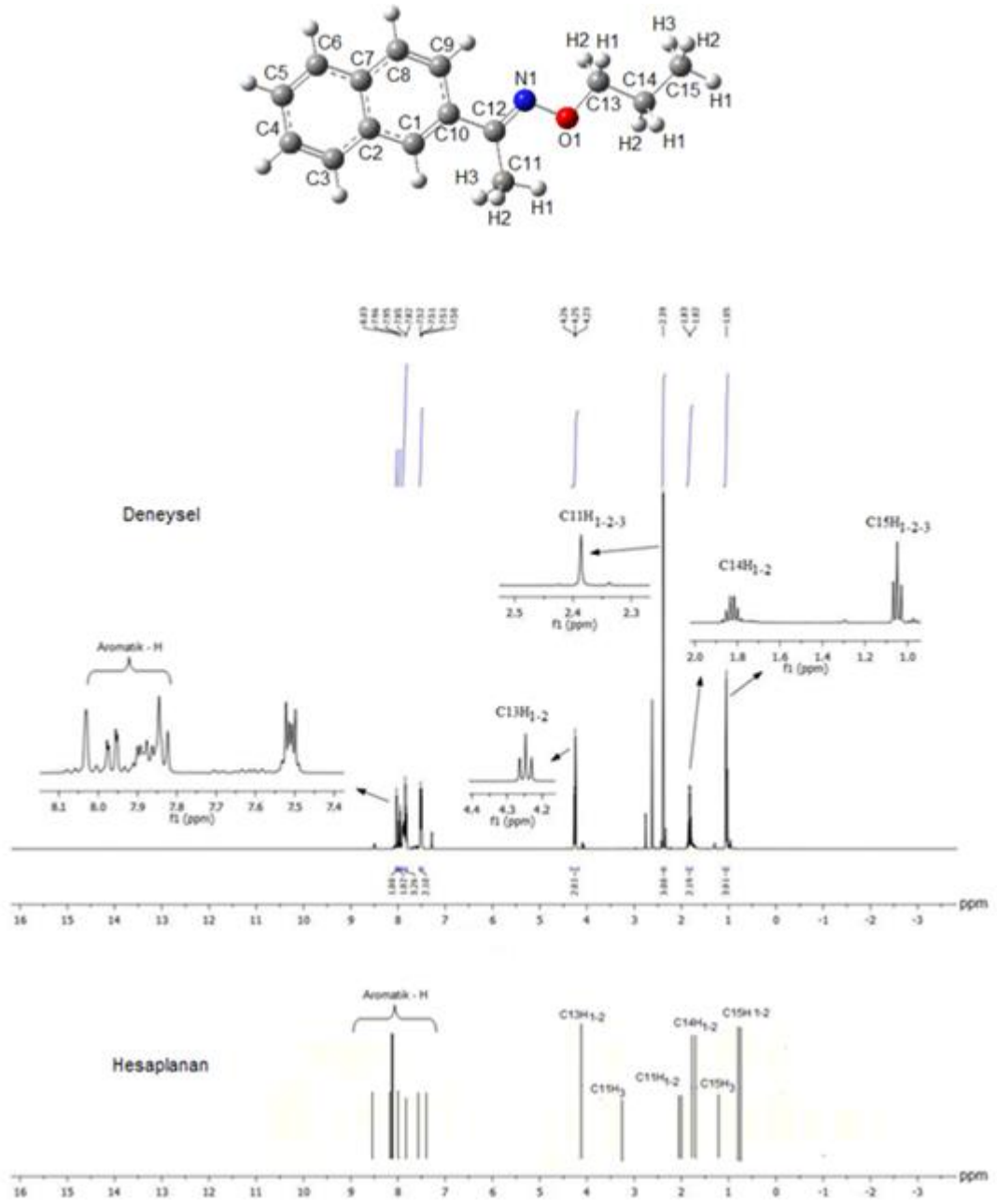


Şekil A.2 : Fe-O-propil bileşiğinin deneysel ve hesaplanan ^{13}C NMR Spektrumları

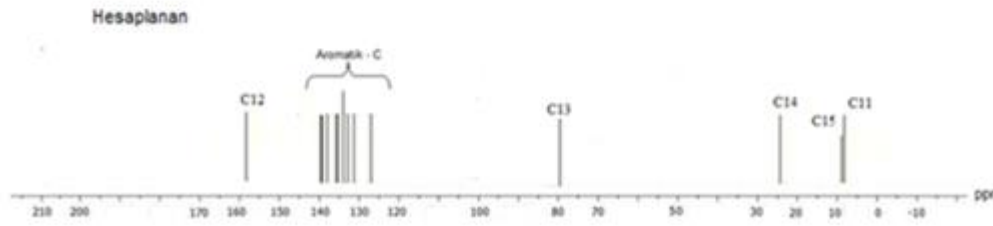
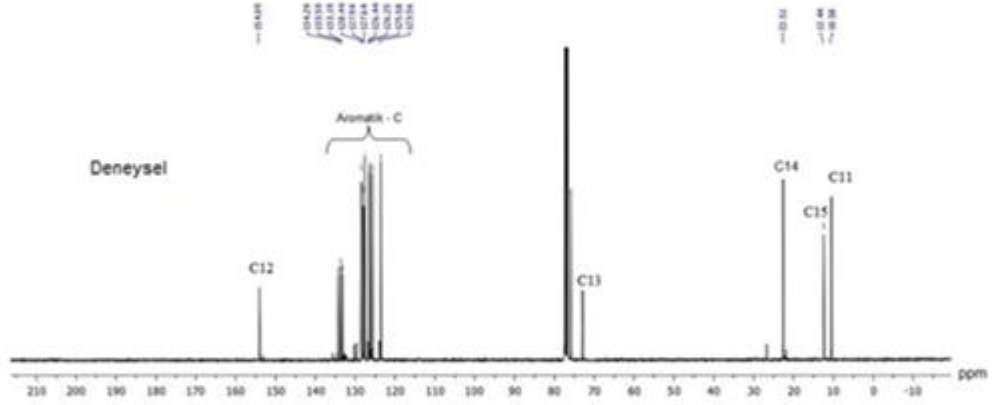
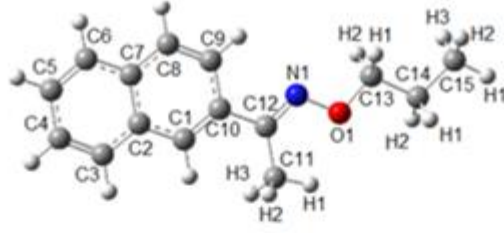




Şekil A.4 : Brfe-O-propil bileşiğinin deneysel ve hesaplanan ^{13}C NMR Spektrumları



Şekil A.5 : Ne-O-propil bileşiğinin deneysel ve hesaplanan ^1H NMR Spektrumları



Şekil A.6 : Ne-O-propil bileşiğinin deneysel ve hesaplanan ^{13}C NMR Spektrumları

ÖZ GEÇMİŞ

Ad-Soyad : İLHAN KÜÇÜK
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.03.1991 ESKİŞEHİR
E-posta : ilhankucuk91@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : 2014, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER

Makaleler:

- 1-) Ilhan Kucuk, Yunus Kaya, Conformational analysis, spectroscopic (FTIR, NMR and UV-vis.), molecular docking and quantum chemical simulation studies of 1-phenylethanone-O-propyl oxime, Journal of Innovative Science and Engineering, 2 (2018) 81-96.
- 2-) Ilhan Kucuk, Yunus Kaya, Quantum Chemical Studies of 1-Naphthalen-2-yl-ethanone-o-propyl-oxime, yayın hazırlık aşamasındadır.

Bildiriler:

- 1-) Ilhan Kucuk, Yunus Kaya, Experimental and Theoretical studies on Conformational, Molecular Docking, FT-IR, NMR and UV-vis spectroscopy of 1-Phenyl-ethanone O-propyl-oxime and 1-(4-Bromo-phenyl)-ethanone O-propyl-oxime, The 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, 26-29 Ağustos 2017, Bodrum Türkiye.
- 2-) Ilhan Kucuk, Yunus Kaya, Quantum Chemical Studies of 1-Naphthalen-2-yl-ethanone-o-propyl-oxime, Turkish Physical Society 34th International Physics Congress, 5-9 Eylül 2018, Bodrum, Türkiye.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER

Makaleler:

- 1-) Ilhan Kucuk, Yunus Kaya, Asli A. Kaya, Structural, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV-visible), nonlinearoptical (NLO), cytotoxic and molecular docking

studies of 4-nitro-isonitrosoacetophenone (ninapH) by DFT method, Journal of Molecular Structure, 1139 (2017) 308-318.

2-) Yunus Kaya, Ilhan Kucuk, Asli A. Kaya, Conformational, spectroscopic, optical, physicochemical and molecular docking study of 4-methoxy-benzaldehyde oxime and 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde oxime, Physics and Chemistry of Liquids, doi.org/10.1080/00319104.2018.1550775 (2019).

