



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SÜLFON VE SÜLFONAMİD GRUPLU MOLEKÜLLERİN
KONFORMASYONLARININ VE TİTREŞİM
ENERJİLERİNİN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER
İLE İNCELENMESİ**

**Fiz.Yük.Müh. Gülce ÖĞRÜÇ İLDİZ
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Programı**

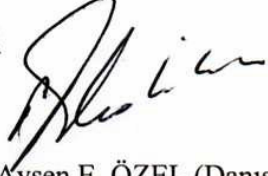
**1. Danışman
Prof. Dr. Ayşen ÖZEL
2. Danışman
Prof. Dr. Sevim AKYÜZ**

TEMMUZ 2008

İSTANBUL

Bu çalışma 15/09/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Ayşen E. ÖZEL (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



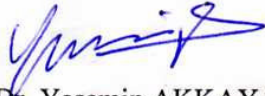
Prof. Dr. Çetin ARIKAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof. Dr. Galip TEPEHAN
Kadir Has Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Doç. Dr. Gülay ACAR
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Doç. Dr. Yasemin AKKAYA
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin
T-78/15122006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışmasının yürütülmesinde en büyük katkı sahibi olan değerli tez hocam Prof. Dr. Sevim AKYÜZ ve Prof. Dr. Ayşen ÖZEL'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Tez çalışmamın başlangıcından tamamlanmasına kadar olan süreç boyunca sağladıkları tüm değerli destekler için hocalarım sayın Prof. Dr. Çetin BOLCAL ve Prof. Dr. Taner BULAT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışması süresi içinde deneyim ve bilgilerini benimle paylaşan hocalarım Yard. Doç. Dr. Kubilay BALCI'ya ve Yard. Doç. Dr. Elif AKALIN'a ve İstanbul Üniversitesindeki değerli hocalarıma çok teşekkür ederim.

Son olarak çalışma süresi boyunca bana sağladıkları manevi destek ve sonsuz sabırlarından ötürü sevgili annem Şükran Öğrüş'e ve değerli eşim Devrim Ildız'a ve ailemin diğer üyelerine teşekkürlerimi sunuyorum.

Temmuz, 2008

Gülce ÖĞRÜÇ İLDİZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	5
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	7
3.1. KIRMIZI ALTI SPEKTROSKOPİSİ	7
3.1.1. Dispersif Kırmızı Altı Spektrometresi.....	9
3.1.2. Fourier Dönüşüm Kırmızı Altı Spektrometresi.....	10
3.1.3. Kırmızı Altı Kaynak ve Dedektörler	13
3.1.4. Klasik ve Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Kırmızı Altı Bölgede Soğurma Spektrumunun İncelenmesi	14
3.2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ.....	16
3.2.1. Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Raman Spektrumunun İncelenmesi	17
3.2.2. Klasik Görüş Altında Raman Spektrumunun İncelenmesi	19
3.3. MOLEKÜL ENERJİLERİ.....	22
3.3.1. Born Oppenheimer Yaklaşıklığı.....	23
3.3.2. Molekülün Titreşim Enerjileri	25

3.3.2.1. İki Atomlu Molekül İçin Harmonik Titreşici Modeli	25
3.3.2.2. Anharmonik Titreşici Modeli.....	28
3.3.2.3. Gerilme Titreşimleri	30
3.3.2.4. Bükülme Titreşimleri.....	32
3.4. MOLEKÜLÜN TİTREŞİM KİPLERİNİN BELİRLENMESİNDE	
KULLANILAN YÖNTEMLER.....	32
3.4.1. Grup Frekansları	32
3.4.1.1. Hidrojenik Bağ Gerilme Bölgesi	33
3.4.1.2. Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi.....	33
3.4.1.3. İkili Bağ Gerilme Titreşimi Bölgesi.....	34
3.4.1.4. Parmak İzi Bölgesi.....	34
3.4.2. İzotopik Yerdeğiştirme.....	35
3.5. HİDROJEN BAĞI VE TİTREŞİM DALGA SAYISINA ETKİSİ.....	36
3.6. MOLEKÜLÜN TİTREŞİM FREKANSLARININ HESAPLANMA	
YÖNTEMLERİ.....	39
3.6.1. Normal Koordinat Analizi	39
3.6.2. Ab-initio ve DFT Teorileri.....	42
3.6.2.1. Öz Uyumlu Alan Teorisi.....	43
3.6.2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	48
3.7. ATOMİK ORBİTALLER.....	51
3.7.1. Slater Tipi Atomik Orbitaler.....	52
3.7.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaler	52
4. BULGULAR	55
4.1. SERBEST HALDEKİ SULFANİLAMİD MOLEKÜLÜNÜN	
KONFORMASYON ANALİZİ VE MOLEKÜLÜN BELİRLENEN	
KARARLI KONFORMERLERİ İÇİN HESAPLANAN	
GEOMETRİK PARAMETRELERİ	55
4.2. SULFANİLAMİD MOLEKÜLÜNÜ KONFORMERLERİNİN	
TİTREŞİMSEL FREKANSLARININ BELİRLENMESİ.....	68
4.3. MOLEKÜLLERİN SU KOMPLEKSLERİNİN GEOMETRİ	
OPTİMİZASYONU TİTREŞİMSEL FREKANSLARININ	
HESAPLANMASI.....	83

4.4. SERBEST HALDEKİ SULFADİAZİN MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ VE MOLEKÜLÜN BELİRLENEN KARARLI KONFORMERLERİ İÇİN HESAPLANAN GEOMETRİ PARAMETRELERİ.....	91
4.5. SULFADİAZİN MOLEKÜLÜNÜ KONFORMERLERİNİN TİTREŞİMSSEL FREKANSLARININ HESAPLANMASI.....	103
4.6. SERBEST HALDEKİ DAPSON MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ VE MOLEKÜLÜN BELİRLENEN KARARLI KONFORMERLERİ İÇİN HESAPLANAN GEOMETRİ PARAMETRELERİ.....	119
4.7. SULFADİAZİN MOLEKÜLÜNÜ KONFORMERLERİNİN TİTREŞİMSSEL FREKANSLARININ HESAPLANMASI.....	130
5.TARTIŞMA VE SONUÇ	142
KAYNAKLAR.....	159
ÖZGEÇMİŞ.....	166

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	: FT-IR Spektrometresiyle elde edilmiş spektrum.....	9
Şekil 3.2	: Dispersif Kırmızı Altı Spektrometresi blok diyagramı.....	9
Şekil 3.3	: Dispersif Çift Işınlı Kırmızı Altı Spektrometresi blok diyagramı.....	10
Şekil 3.4	: FT-IR Spektrometresi blok diyagramı	11
Şekil 3.5	: Michelson İnterferometresi	11
Şekil 3.6	: (a)Monokromatik Kaynak kullanılarak elde edilen interferogram (b) Polykromatik Kaynak kullanılarak elde edilen interferogram.....	12
Şekil 3.7	: Dispersif Raman Spektrometresinin Blok Diyagramı	17
Şekil 3.8	: Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes Saçılmaları için Enerji Seviye Diyagramı	18
Şekil 3.9	: Harmonik Tirezici için Potansiyel Enerji Eğrisi.....	26
Şekil 3.10	: Anharmonik Tirezici Potansiyel Eğrisi	29
Şekil 3.11	: Pirazin ve su moleküllerine ait gerilme titreşimleri.....	31
Şekil 4.1	: Sulfanilamid molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen C-S bağı etrafındaki dihedral açısı.....	56
Şekil 4.2	: Sulfanilamid molekülünün kararlı hallerine karşılık gelen konformerleri;a, b, c, d sırasıyla sulfanilamid molekülünün 1, 2,3 ve 4 numaralı konformerlerini temsil etmektedir.....	57
Şekil 4.3	: Sulfanilamid molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen N-S, C-S ve C-N bağı etrafındaki dihedral açılar	58
Şekil 4.4	: Serbest haldeki sulfanilamid molekülü için yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 11C-12S, 3C- 10N ve 12S-17N bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı.	59

Şekil 4.5	: Serbest haldeki sulfanilamid molekülünün (a)11C-12S, (b)3C-10N, ve (c)12S-17N bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi.	60
Şekil 4.6	:Serbest haldeki sulfanilamid molekülü için DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 11C-12S, 3C-10N ve 12S-17N bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı.....	61
Şekil 4.7	: Serbest haldeki sulfanilamid molekülünün (a)11C-12S, (b)3C-10N, ve (c) 12S-17N bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi.	62
Şekil 4.8	: Sulfanilamid molekülünün dötere edilmiş NH ₂ kısımlarının gösterimi	69
Şekil 4.9	:Sulfanilamid molekülünün konformerlerinin (a;Konf.1, b;Konf.2, c;Konf.3, d;Konf.4) temel titreşim dalgasaları işaretlenmiş teorik IR spektrumları (e;IR spektrumu) ve deneysel IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	70
Şekil 4.10	: Sulfanilamid molekülünün temel titreşim dalgasaları işaretlenmiş IR spektrumu.....	71
Şekil 4.11	: Sulfanilamid molekülünün temel titreşim dalgasaları işaretlenmiş Raman spektrumu.....	72
Şekil 4.12	: Sulfanilamid Molekülünün Belirlenen olası Su Kompleksleri.....	84
Şekil 4.13	: Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen C-S, S-N ve C-N bağı etrafındaki dihedral açıları	92
Şekil 4.14	: Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen 7C-8S, 8S-9N ve 10C-9N ve 4N-3C bağları etrafındaki dihedral açıları.....	93
Şekil 4.15	: Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün kararlı hallerine karşılık gelen konformerleri; a, b, c sırasıyla sulfadiazin molekülünün 1, 2,3 numaralı konformerlerini temsil etmektedir	94

Şekil 4.16 :	Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün C7-S8, S8-N9, ve N9-C10 bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı.....	95
Şekil 4.17 :	Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün (a) S8-N9, (b) C7-S8, (c) N9-C10 ve (d) 4N-3C bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi	96
Şekil 4.18 :	Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 7C-8S, 8S-9N ve 9N-10C bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişimine bağlılığı.....	97
Şekil 4.19 :	Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün (a) S8-N9, (b) C7-S8, (c) N9-C10 ve (d) 4N-3C bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi.....	98
Şekil 4.20 :	Sulfadiazin molekülünün dötere edilmiş NH ₂ ve NH kısımlarının gösterimi	104
Şekil 4.21 :	Sulfadiazin molekülünün konformerlerinin (a;Konf.1, b;Konf.2, c;Konf.3,) temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş teorik IR spektrumları (d;IR spektrumu) ve deneysel IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	105
Şekil 4.22 :	Sulfadiazin molekülünün temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş IR spektrumu.....	106
Şekil 4.23 :	Sulfadiazin molekülünün temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş Raman spektrumu.....	107
Şekil 4.24 :	Dapson molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen C-S ve S-C bağı etrafındaki dihedral açılar.....	120
Şekil 4.25 :	Dapson molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen C-N ve S-C bağı etrafındaki dihedral açılar.....	121
Şekil 4.26 :	Dapson molekülünün kararlı hallerine karşılık gelen konformerleri; a,b,c sırasıyla dapson molekülünün 1,2 ve 3 numaralı konformerlerini temsil etmektedir	122

Şekil 4.27	: Serbest haldeki dapson molekülü için yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 11C-12S ve 10N-3C bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı	123
Şekil 4.28	: Serbest haldeki dapson molekülünün (a) 11C-12S ve (b) 10N-3C bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin PM3 yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi.....	123
Şekil 4.29	: Serbest haldeki dapson molekülünün (a) 11C-12S ve (b) 10N-3C bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi	123
Şekil 4.30	: Serbest haldeki dapson molekülü için DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 11C-12S ve 10N-3C bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı	125
Şekil 4.31	: Dapson molekülünün dötere edilmiş NH ₂ kısımlarının gösterimi.....	131
Şekil 4.32	: Dapson molekülünün konformerlerinin (b; Konf.1, c; Konf.2, d; Konf.3) temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş teorik IR spektrumları ve deneysel IR (a; Deneysel IR spektrumu) spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	132
Şekil 4.33	: Dapson molekülünün temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş IR spektrumu.....	133
Şekil 4.34	: Dapson molekülünün temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş Raman spektrumu.....	134
Şekil 5.1	: Sulfadiazin (a), sulfanilamid (b) ve dapson (c) moleküllerinin deneysel IR spektrumlarının mukayeseli gösterimi	142
Şekil 5.2	: Sulfanilamide (a), sulfadiazin (b) ve dapson (c) molekülleri.....	143
Şekil 5.3	: (a,b) Sulfadiazin molekülünün deneysel IR spektrumunun üst üste binen bantlarının bant komponent analizi.....	145

TABLO LİSTESİ

- Tablo 4.1** : Sulfanilamid Molekülünün 4 Konformerinin SCF Değerleri..... 56
- Tablo 4.2** : Sulfanilamid molekülünün belirlenen en kararlı konformeri (Konf.1) için HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış olan optimize geometri parametreleri..... 63
- Tablo 4.3** : Sulfanilamid molekülünün belirlenen 2. en kararlı konformeri (Konf.2) için HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri 64
- Tablo 4.4** : Sulfanilamid molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri (Konf. 3) için HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri.....65
- Tablo 4.5** : Sulfanilamid molekülünün belirlenen 4. en kararlı konformeri için (Konf. 4) HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri.....66
- Tablo 4.6** : Sulfanilamidmolekülünün konformerlerinin HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan optimize geometri parametreleri..... 67
- Tablo 4.7** : Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (konf.1) deneysel, ve HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları 73
- Tablo 4.8** : Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün belirlenen 2. en kararlı konformeri için (Konf.2) deneysel ve HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları..... 75
- Tablo 4.9** :Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri için (Konf.3) deneysel, ve HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-

	B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları	77
Tablo 4.10	:Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün belirlenen 4. en kararlı konformeri için (Konf.4) deneysel, ve HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları	79
Tablo 4.11	: Sulfanilamid molekülünün konformerlerinin HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan frekans değerleri	81
Tablo 4.12	: Serbest haldeki amino grupları dötere edilmiş sulfanilamid molekülünün DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış titreşim dalga sayıları.....	82
Tablo 4.13	: Sulfanilamid Molekülünün 4 Su Kompleksinin SCF Değerleri	83
Tablo 4.14	: Sulfanilamid molekülünün belirlenen en kararlı su kompleksinin (Kompleks.1) DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri	85
Tablo 4.15	: Sulfanilamid molekülünün belirlenen 2. en kararlı su kompleksi için (Kompleks.2) DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri	86
Tablo 4.16	: Sulfanilamid molekülünün belirlenen 3. en kararlı su kompleksi için (Kompleks.3) DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri	87
Tablo 4.17	: Sulfanilamid molekülünün belirlenen 4. en kararlı su kompleksi için (Kompleks.4) DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri	88
Tablo 4.18	: Sulfanilamid molekülünün belirlenen olası su komplekslerinin DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan optimize geometri parametreleri.....	89
Tablo 4.19	: Sulfanilamid molekülünün belirlenen olası su komplekslerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış titreşimsel frekans değerleri.....	90

Tablo 4.20 : Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün 3 konformerinin SCF değerleri	92
Tablo 4.21 : Sulfadiazin molekülünün belirlenen 1. en kararlı konformeri için (Konf.1) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri.....	99
Tablo 4.22 : Sulfadiazin molekülünün belirlenen 2. en kararlı konformeri için (Konf.2) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri.....	100
Tablo 4.23 : Sulfadiazin molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri için (Konf.3) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri.....	101
Tablo 4.24 : Sulfadiazin molekülünün konformerlerinin HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan optimize geometri parametreleri	102
Tablo 4.25 : Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (Konf.1) deneysel ve HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış ve titreşim dalga sayıları.....	108
Tablo 4.26 : Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün 2. en kararlı konformeri için (Konf.2) deneysel ve HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları	111
Tablo 4.27 : Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri için HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları	114
Tablo 4.28 : Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün belirlenen en kararlı 3 konformerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış birbirlerinden farklılaşan titreşim dalga sayıları	117
Tablo 4.29 : Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün NH ₂ kısımları dötere edilmiş halde DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış titreşim dalga sayıları	118

Tablo 4.30	: Dapson Molekülünün 3 Konformerinin SCF Değerleri	120
Tablo 4.31	: Dapson molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (Konf.1) HF/6-31G++(d,p)ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri.....	126
Tablo 4.32	: Dapson molekülünün belirlenen 2. en kararlı konformeri için (Konf.2) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri.....	127
Tablo 4.33	: Dapson molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri için (Konf.3) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri.....	128
Tablo 4.34	: Dapson molekülünün konformerlerinin HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan optimize geometri parametreleri	129
Tablo 4.35	: Serbest haldeki dapson molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (Konf.1) HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları.....	135
Tablo 4.36	: Serbest haldeki dapson molekülünün belirlenen en kararlı 3 konformeri için (Konf. 1, Konf.2, Konf.3) HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları.....	138
Tablo 4.37	: Serbest haldeki dapson molekülünün NH ₂ kısımları dötere edilmiş halde DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış titreşim dalga sayıları.....	141
Tablo 5.1	:Sulfanilamid molekülünün konformerlerinin DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde harmonik seviyede hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan frekans değerleri.....	148
Tablo 5.2	: Sulfanilamid molekülünün oda sıcaklığında en kararlı dört konformerinin harmonik ve anharmonik yaklaşıklıkla DFT- B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş belirli titreşim dalgasayılarının IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi.....	149

Tablo 5.3	: Sulfanilamid molekülünün su komplekslerinin hidrojenik bağlanma nedeniyle serbest halden farklılaşan DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış titreşim dalgasayılarının mukayeseli gösterimi	151
Tablo 5.4	: Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün belirlenen en kararlı 3 konformerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış birbirlerinden farklılaşan titreşim dalga sayıları	153
Tablo 5.5	: Sulfadiazin molekülünün oda sıcaklığında en kararlı iki konformerinin harmonik ve anharmonik yaklaşıklıkla DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş belirli titreşim dalgasayılarının IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi.....	155
Tablo 5.6	: Serbest haldeki Dapson molekülünün belirlenen en kararlı 3 konformerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış birbirlerinden farklılaşan titreşim dalga sayıları	157
Tablo 5.7	: Dapson molekülünün oda sıcaklığında en kararlı üç konformerinin harmonik yaklaşıklıkla DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş belirli titreşim dalgasayılarının IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi.....	158

SEMBOL LİSTESİ

\hbar : Planck sabiti

λ : Dalgaboyu

μ : İndirgenmiş kütle

ν : Titreşim frekansı

ψ : Dalga fonksiyonu

c : Işık hızı

T : Kinetik enerji

V : Potansiyel enerji

ÖZET

SÜLFON VE SÜLFONAMİD GRUPLU MOLEKÜLLERİN KONFORMASYONLARININ VE TİTREŞİM ENERJİLERİNİN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

Bu çalışmada, sulfa grubu ilaçlarından sulfanilamid, sulfadiazin ve dapson moleküllerinin konformasyon analizi yapılarak kararlı konformerleri saptanmış, moleküllerin her bir kararlı konformerlerinin titreşim spektrumları hesaplanarak katı fazdaki moleküllerin IR ve Raman spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Serbest haldeki sulfanilamid, sulfadiazin ve dapson moleküllerinin kararlı konformerleri yarı ampirik PM3 ve DFT/B3LYP-3-21G teori düzeylerinde potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplamaları ile incelenmiştir. Kararlı konformerlerin geometrik parametreleri ab-initio HF/6-31G++(d,p) ve DFT/B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde geometri optimizasyonu vasıtası ile elde edilmiştir. Harmonik ve anharmonik titreşim dalgasayıları ve IR şiddetleri geometri optimizasyonu ile aynı teori düzeyinde hesaplanmıştır. Temel bantları karakterize etmek için titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımı hesaplamaları PQS (parallel quantum mechanic solution) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu 3 molekülün IR ve Raman spektrumları katı fazda ölçülmüştür. Hesaplanan dalgasayıları ile deneysel dalga sayıları arasındaki uyumu sağlamak için literatürde önerilen ikili ölçek çarpanı kullanılmıştır. Sulfanilamide molekülünün hidrojen bağı etkileşimlerini incelemek için molekülün su kompleksleri DFT/B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde çalışılmıştır. Sonuçlar deneysel spektrumlarla uyum içindedir.

SUMMARY

INVESTIGATIONS OF CONFORMATIONS AND VIBRATIONAL ENERGIES OF SULFONES AND SULFONAMIDES BY QUANTUM CHEMICAL METHODS

In this study theoretical conformation analysis of sulfanilamide, sulfadiazine and dapsone molecules which are known as sulfa group drugs, have been performed and stable conformations of the molecules were determined. The vibrational spectra of each conformer of the molecules under investigation were calculated and compared with those of experimental IR and Raman spectra of the molecules in solid phase. The stable conformers of free sulfanilamide, sulfadiazine and dapsone molecules were searched by single point energy calculations at both semi-empirical PM3 and DFT/B3LYP-3-21G theory level. The geometrical parameters for the stable conformers were obtained by means of geometry optimization carried out at ab-initio HF/6-31G++(d,p) and DFT/B3LYP/6-31G++(d,p) level of theory. The harmonic and anharmonic vibrational wavenumbers and IR intensities were calculated at the same theory level used in geometry optimization. To characterize the fundamentals, the total energy distribution (TED) calculations of the vibrational modes were done by using parallel quantum mechanic solution program (PQS). The infrared spectra and Raman spectra of these 3 molecules in solid phase have been measured. To fit the calculated wavenumbers to experimental ones dual scale factors proposed in literature were used. In order to investigate the hydrogen bonding interaction of sulfanilamide, hydrogen bonded complexes of the molecule were studied DFT/B3LYP/6-31G++(d,p) level of theory. The calculated results are found to be in agreement to those of the experimental ones.

1. GİRİŞ

Sulfanilamid, sulfadiazin ve dapson molekülleri, bakteriyel enfeksiyonların oluşumunun önlenmesinde ve tedavisinde dünya üzerinde yaygın olarak kullanılan antibakteriyel ilaçlardır. 1939 yılında Gerhard Domagk'ın nobel ödülü aldığı ilk antibakteriyel ilaç olan Prontosilin keşfi sulfanilamid ve sulfadiazin moleküllerinin de dahil olduğu sulfa grubu moleküllerin ve dapson molekülünün keşfine öncülük etmiştir [1].

Sulfa grubu moleküller, bakteri hücrelerindeki folik asit üretimini durdurarak enfeksiyona yol açan bakterileri elimine eden, sülfonamid (SO_2NH_2) grubu içeren organik sülfür bileşikleridir. Moleküler yapıları bakteri organizmalarında tetrahidrofolik (THF) asit sentezi için gerekli olan p-amino benzoik asid (PABA) molekülünün yapısına benzeyen ve bakteri gelişmesini ve aktivitesini durduran bu moleküller bakteriyel enfeksiyonların önlenmesinde, AIDS hastalarında oluşan enfeksiyonların, yanık sonucu oluşan enfeksiyonların, sıtma ve menenjit hastalıklarının tedavisinde antibakteriyel ilaç olarak kullanılmakta, ayrıca, diyabet, gut, hipertansiyon gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların fonksiyonel grubunu oluşturmaktadır [2].

Tez çalışması çerçevesinde incelenen ve sulfa grubu moleküllerin üyesi olan sulfanilamid molekülü, yapısal olarak aniline bağlı sülfonamide (SO_2NH_2) fonksiyonel grubunu içeren, zatürre, sinüzit, menenjit ve jenital hastalıklar gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılan ve tüm sulfa grubu moleküllerin yapı taşı kabul edilen antibakteriyel bir ilaçtır. [3]

Bu çalışma içinde incelenen moleküllerden bir diğeri olan Sulfadiazin molekülü bakteri hücresi içerisinde DNA oluşumu için gerekli olan folik asit üretimini durdurularak DNA üretiminin durdurulmasını sağlayan ve bunun sonucunda bakterinin kendini yenilemesini engelleyerek enfeksiyon oluşumunu önleyen sulfa grubu bir antibiyotiktir. Dünya üzerinde oldukça yaygın bir hastalık olan sıtma hastalığının [4], memeli hayvanlarda ve kuşlarda yaygın olarak bulunan, ve insanlara geçen toksoplazma türü bir

parazit sonucu oluşan hastalığın, idrar yolları enfeksiyonunun, [5] menenjit hastalığının, akciğer ve beyin enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılmaktadır [6]. Ayrıca, sulfadiazin molekülünün gümüş kompleksi insanlarda, çinko kompleksi ise hayvanlarda yanık sonucunda oluşan enfeksiyonların tedavisinde kullanılan antibakteriyal kremlerdir [7,8].

Tez çalışması çerçevesinde incelenen bir diğer molekül olan dapson molekülü yapısal olarak sulfa grubu moleküllerden farklılaşmasına karşın, aynı bakteriyel etkilere sahiptir ve cüzzam hastalığına neden olan bakterilere karşı kullanılan güçlü bir antibiyotiktir. Bu antibiyotik aynı zamanda, deri enfeksiyonlarında, akne oluşumunda, behçet hastalığında, örümcek ısırıklarında ve HIV hastalarında oluşacak ciğerlere etki eden PCP senderomunun tedavisinde kullanılmaktadır [9].

Moleküllerin biyolojik aktivitelerinin önceden ön görülebilmesi, geliştirilmesi ve daha etkili biyolojik aktif özellikler sergileyebilen yeni moleküler yapıların laboratuvar ortamlarında sentezlenmesi ilaç üretim endüstrisinin temel hedeflerinden birisini oluşturmaktadır. Bu çerçevede, literatürde “ilaç tasarımı” olarak adlandırılan ve içerisinde bilgisayar ortamında gerçekleştirilen çeşitli türden “teorik moleküler modelleme” tekniklerini barındıran çalışma alanı, günümüzde giderek hızla büyüyen bir popülerite kazanmış olup, ilaç olarak kullanılması amaçlanan moleküllerin biyolojik aktivitelerinin belirlenmesinde temel bir araç haline dönüşmüştür.

Ortamda bulunan diğer moleküller ile olan, van der Waals etkileşimleri, hidrojenik bağlanmalar, metalik bağlanmalar, iyonik veya kovalent türden kimyasal bağ oluşumları, ve diğer tüm elektrostatik etkileşimler bir molekülün bir ortam içinde sergileyebileceği biyolojik aktivitelerinin temelini oluşturur. Diğer yandan, molekülün olası biyolojik aktivitelerinin oluşumunda, sahip olduğu uzaysal yönelimleri (konformasyonları) kritik öneme sahiptir. Bir başka deyişle bir molekülün ortaya koyabileceği biyolojik aktivite o molekülün sahip olduğu konformasyonel özelliklere doğrudan bağlıdır. Moleküller oda sıcaklığında yada oda sıcaklığına çok yakın sıcaklıklarda biyolojik aktivitelerini en kararlı durumlarına karşılık gelen temel elektronik enerji düzeylerinde sergilerler. Bu nedenle, bir molekülün ortamdaki diğer moleküller ile olan etkileşmelerinin doğru ve detaylı bir biçimde açıklanabilmesi ve böylece molekülün ortaya koyabileceği olası biyolojik aktivitelerin anlaşılabilmesi için,

öncelikle o molekülün serbest haldeki en kararlı olası konformasyonlarının belirlenmesi gereklidir.

Sulfanilamid molekülü başta olmak üzere sulfadiazin ve dapson molekülleri sahip olduğu antibakteriyal özelliklerden dolayı bir çok çalışmaya konu olmasına karşın yapılan literatür taraması sonucunda moleküllere ilişkin sistematik bir konformasyon analizi çalışmasına rastlanmamıştır. Ayrıca sulfadiazin ve dapson molekülleri üzerinde hiçbir teorik modelleme çalışması mevcut değildir. Tez çalışmasının “genel kısımlar” bölümünde anlatıldığı gibi incelenen moleküllerin titreşimsel kiplerinin tanımlanması ve onlarla ilişkili olarak moleküllerin deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bandlarının işaretlenmesini konu alan bazı çalışmalar literatürde yer almış olsa da, bu çalışmaların tamamında, temel bandlar için verilen işaretlemeler, incelenen moleküllerin iç koordinatlarının moleküllerin titreşimsel kiplerine katılım oranlarını sayısal olarak veren “toplam enerji dağılımı (T.E.D.)” türünden bir hesaplama sonuçlarına dayandırmadan yapılmış olan ve yalnızca çalışmacıların deneyimlerini temel alan tahmini işaretlemeler olmuştur.

Doktora tez çalışması çerçevesinde incelenen serbest haldeki sulfanilamid, sulfadiazin ve dapson moleküllerinin teorik olarak mümkün olan kararlı konformerleri, yarı ampirik PM3 ve B3LYP/3-21G teori düzeylerinde Gaussian 03 paket programı kullanılarak gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taraması, ve sonrasında Hartree Fock teorisini temel alan “HF” ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi’ni (DFT) temel alan B3LYP metodları ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak ayrı ayrı gerçekleştirilen geometri optimizasyonu hesaplamaları ile elde edilmiştir. Belirlenen her bir kararlı konformere ait titreşimsel kipler ve onlarla ilişkili olan dalgasayıları ve IR şiddet değerleri aynı teori düzeylerinde “harmonik” ve “anharmonik” titreşici modelleri çerçevesinde hesaplanmıştır. Ardından, “harmonik titreşici modeli” içinde hesaplanan dalgasayıları literatürden alınan uygun ölçekleme çarpanları kullanılarak deneysel değerlere yaklaştırılmıştır. Hesaplanan titreşimsel kiplerin analizi için PQS [10] (Parallel Quantum Mechanics Solutions) paket programı kullanılarak “toplam enerji dağılımı (%TED)” hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin titreşim kiplerine ilişkin temel bantların işaretlenmesinde, TED hesaplamalarına ek olarak izotopik kayma yönteminden yararlanılmış ve incelenen her bir molekülle ait amino grupları dötere

edilerek, eldedilen yeni molekül yapılarının herbirisi için önceki tüm teorik hesaplamalar tekrarlanmıştır.

Tez çalışması çerçevesinde incelenen ve oda sıcaklığında katı fazda bulunan sulfanilamid, sulfadiazin ve dapson moleküllerinin IR spektrumları KBr disk tekniğiyle 2 cm^{-1} çözünürlükte Jasco Model FT-IR spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Moleküllerin Raman spektrumları ise, 4 cm^{-1} çözünürlükte Bruker RFS 100/S model FT-Raman spektrometresiyle üst üste 1000 sayımın bindirilmesiyle kaydedilmiştir. Spektrometrenin uyarıcı kaynağı 1064 nm Nd:YAG lazer ve dedektörü sıvı azot soğutmalı germanyum dedektördür.

İncelenen moleküllerin deneysel IR ve Raman spektrumları kaydedilerek, moleküllerin gözlenen temel bantların dalgasayıları, grup frekanslarından ve önceki literatür yayınlarından yararlanılarak, saptanmıştır. Bu deneysel bulgular, her bir molekülün her bir konformerinin hesaplanmış ve ölçeklenmiş teorik IR spektrumları ile karşılaştırılmış, oda sıcaklığında katı fazdaki örneklere hangi konformerlerinin katkısı olduğu incelenmiştir.

Bu çalışmalara ek olarak sulfanilamid molekülünün olası kararlı su komplekslerinin de teorik IR spektrumları hesaplanmıştır. Bu hesaplamada amacımız su molekülleri ile sulfanamid molekülünün etkileşmesini inceliyerek, katı fazdaki sulfanamid moleküllerinin H-bağ nedeniyle frekans kaymalarını saptamaktır. Sulfanamid molekülünün su molekülleri ile yaptığı hidrojen bağlar belirlenmiş, serbest sulfanilamid moleküle aynı teori düzeyinde su-sulfanamid komplekslerinin geometri optimizasyonu ve titreşimsel frekans hesabı yapılarak komplekslerin titreşim dalga sayıları hesaplanmış ve serbest haldeki sulfanilamid moleküle arasında oluşan farklılaşmalar analiz edilerek literatüre katkıda bulunmaya çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

Sulfanilamid, sulfadiazin ve dapson molekülleri sahip oldukları antibakteriyal özelliklerden dolayı günümüze kadar bir çok çalışmanın konusu olmuştur. Sulfanilamid molekülü üzerine yapılan literatür araştırmaları bu molekülün kristal formda, alfa, beta ve gama olarak isimlendirilen üç farklı konformere sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Literatürde molekülün α , β ve γ konformerlerinin, deneysel X-ışını ve nötron difraksiyonu teknikleri kullanılarak incelendiği çalışmalar yayınlanmıştır.[11,12,13,14]. Serbest sulfanilamid molekülü, onun alkali türevleri ve bu molekülün çeşitli geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleks yapıları üzerine literatürde, bilgisayar ortamında gerçekleştirilen çeşitli teorik modelleme çalışmaları da yer almaktadır. Yapılan teorik çalışmalar çerçevesinde, sulfanilamid molekülü ve türevlerinin geometri optimizasyonu, moleküler mekanik; MM2, MM3, yarı ampirik; AM1, PM3, MINDO 3, MINDO, ab initio-MP2/6-31-G*, HF/3-21G, HF/6-21G* ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde gerçekleştirilmiş, yine aynı teori düzeylerinde harmonik titreşici modeli çerçevesinde frekans hesaplamaları yapılmış ve hesaplanan titreşim frekanslarının kiplerine ait tanımlamalar herhangi bir toplam enerji dağılımı (T.E.D.) hesaplaması sonucu kullanılmaksızın yaklaşık olarak ortaya konmuştur [15,16,17,3,18,19,20]. Ayrıca molekülün iki konformeri sistematik bir potansiyel enerji yüzeyi taraması hesabına dayandırılmaksızın belirlenmiş ve molekülün amino grubu dötere edilerek elde edilen bu yeni yapının titreşimsel frekansları deneysel olarak IR spektrumu kaydedilerek, teorik olarak DFT-B3LYP metodu ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak belirlenmiştir [20]. Literatürde sulfanilamid molekülü için teorik modelleme çalışmalarına ek olarak, molekülün titreşim frekanslarının belirlenmesi çerçevesinde, spektroskopik yöntemle elde edilmiş bir dizi deneysel çalışma da yer almaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda molekülün FT-IR ve Raman spektroskopisi kullanılarak titreşim frekansları belirlenerek molekülün titreşim kipleri için işaretlemeler mevcut literatür verilerine dayandırılarak yaklaşık olarak ortaya konmuştur [15,16,17,3,18,20].

Sulfadiazin molekülüne ilişkin literatürde deneysel çalışmalar yer almasına karşın bu molekül üzerine ab initio ve DFT yöntemleri ile gerçekleştirilmiş teorik bir çalışma yayınlanmamıştır. Yapılan deneysel çalışmalar çerçevesinde, molekülün kristal yapı analizi X-ışını kırınım tekniği kullanılarak [21] gerçekleştirilmiştir. Molekülün titreşim dalgasayıları, IR ve Raman spektrumları kaydedilerek belirlenmiş ve temel titreşim kipleri için uygun işaretlemeler, primidin ve anilin gibi benzer moleküllerin literatürdeki işaretlemelerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir [22,23,24].

Dapson molekülünün kristal yapı analizi X-ışını kırınım tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiş ve molekülün katı fazdaki moleküler yapısı belirlenmiştir [25]. Dapson molekülünün ve bu molekülün amino gruplarının dötere edilmesiyle elde edilen yapının titreşim dalgasayılarının belirlenmesine ilişkin deneysel bir çalışma IR ve Raman spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [26]. Bu çalışmada molekülün temel titreşim kiplerine ilişkin işaretlemeler literatürde anilin ve sülfür bileşikleri için verilen işaretlemeler kullanılarak yapılmıştır. Fakat bu molekül üzerinde ab-initio veya DFT yöntemleri ile gerçekleştirilmiş teorik modellemeye ilişkin bir çalışma yayınlanmamıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KIRMIZI ALTI SPEKTROSKOPİSİ

Kırmızı altı spektroskopisi moleküllerin titreşim enerji ve dalgasayılarının belirlenmesinde kullanılan deneysel yöntemlerden biridir. Kırmızı altı bölgedeki tüm frekanslarda ışın gönderilmiş bir örneğin soğurduğu frekansların ölçülmesi esasına dayalı bir tekniktir.

Örneğin soğurduğu ışın ile örneğin konsantrasyonu ve kalınlığı arasında Beer-Lambert yasası olarak bilinen ilişki, denklem 3.1’le verilmektedir.

$$A = \epsilon cl \quad 3.1$$

Bu ifadede;

A: Örneğin soğurma miktarı (absorbance)

ϵ : Soğurma katsayısı

c: Örnek derişimi (konsantrasyonu)

l : Işının örnekte aldığı yol

olarak verilmektedir.

Soğurma miktarı örneğe gönderilen ışının şiddetinin logaritmasıyla örnekten geçen ışının şiddetinin logaritmasının farkına eşittir.

$$A = \log_{10} I_0 - \log_{10} I = \log_{10} (I_0/I) \quad 3.2$$

Geçirgenlik , T ve yüzde (%) geçirme oranı aşağıdaki ifadelerle verilmektedir;

$$T = I/I_0 \quad 3.3$$

$$\% T = 100 \times T \quad 3.4$$

3.1, 3.2 ve 3.3 denklemlerinden aşağıda verilen soğurma ifadesi türetilir.

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = -\log_{10}(\%T / 100) = \epsilon c l \quad 3.5$$

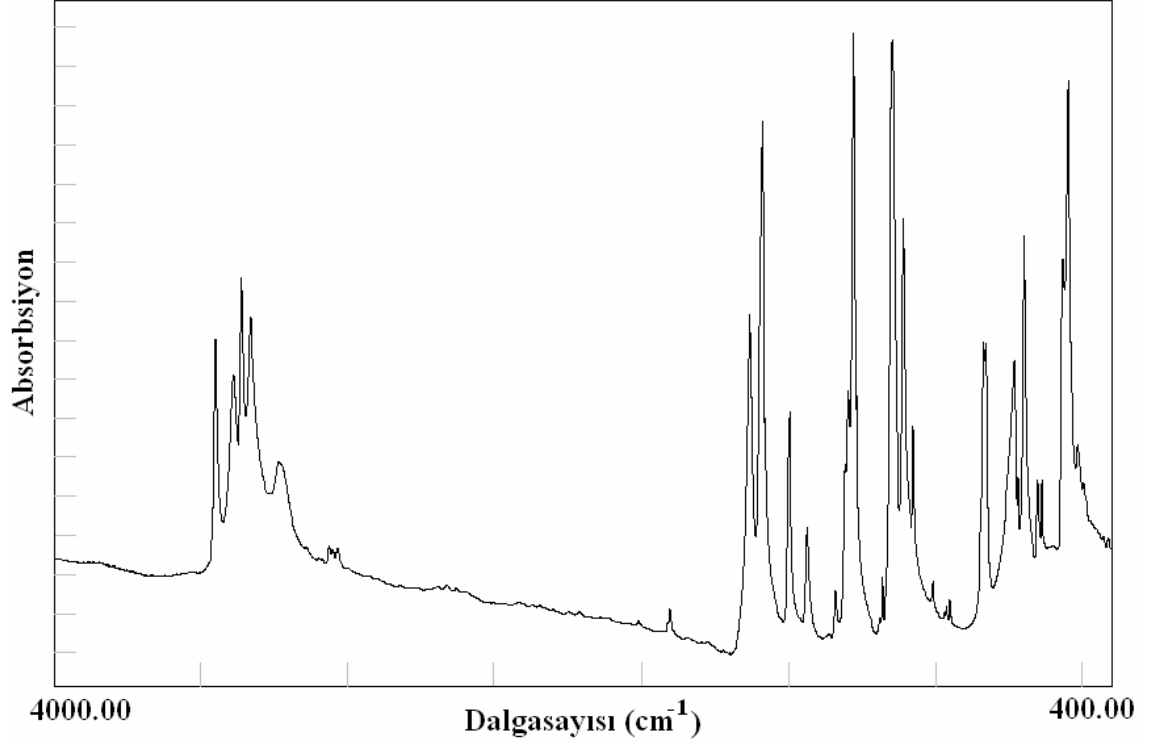
Kırmızı altı bölge, dalga boyu 0,78 μm ile 1000 μm ve dalga sayısı 10 cm^{-1} ile 14000 cm^{-1} aralığında fotonların oluşturduğu, molekülün titreşim ve titreşim-dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişe karşılık gelen bir spektral bölgedir.

N atom sayısına sahip serbest bir molekülün her bir atomunun uzaydaki konumu x,y,z ile belirtildiğinde toplam 3N serbestlik derecesi vardır. Bunlardan 3 tanesi molekülün ötelenme, 3 tanesi dönü, geri kalan 3N-6 tanesi titreşim serbestliğine karşılık gelmektedir. Molekülün lineer (doğrusal) olması durumunda bağ etrafındaki dönü ihmal edildiği için, lineer moleküller 2 dönü serbestliğine ve 3N-5 titreşim serbestliğine sahip olurlar. Molekülün titreşim hareketi karmaşık bir harekettir. Bununla birlikte bileşenlerine ayrılabilir. Bu bileşenler molekülün aynı fazda ve frekansta yaptığı titreşimlerdir ve molekülün titreşim kipleri olarak bilinir. Bu durumda N atomlu bir molekülün 3N-6 (lineer ise 3N-5) titreşim kipi mevcuttur.

Bir molekül titreşim kiplerinden (hareketlerinden) birinin uyarılması durumunda iki titreşim enerji düzeyi arasındaki farka karşılık gelen kırmızı altı bölgede frekans soğurur ve yayınlar. Yakın kırmızı altı bölgede (14000-4000 cm^{-1}) üst ton geçişleri, orta kırmızı altı bölgede (4000-400 cm^{-1}) temel titreşimler, uzak kırmızı altı bölgede (400-10 cm^{-1}) ağır atom ve örgü titreşimleri gözlenir. Kırmızı Altı Spektroskopisi genellikle orta kırmızı altı bölgede incelenir ve çoğunlukla Kırmızı Altı Spektrometreleri bu bölgeyi inceleyecek şekilde düzenlenmiştir.

Kırmızı altı bölgede, 1940 yılından 1980'li yıllara kadar Dispersif Kırmızı Altı Spektrometreleri kullanılmıştır. Dispersif spektrometreler 1960'lı yıllara kadar ışın demetini bileşenlerine ayırmak için prizmaları kullanırken sonraki yıllarda ayırma gücü daha yüksek olan kırınım ağlarını kullanmaya başlamıştır. 1980'lerden sonra Dispersif Spektrometrelerin yerini spektrum elde etme süresi çok daha hızlı olan, Fourier dönüşüm tekniğini kullanan Fourier Transform Spektrometreleri almıştır. Şekil 3.1'de

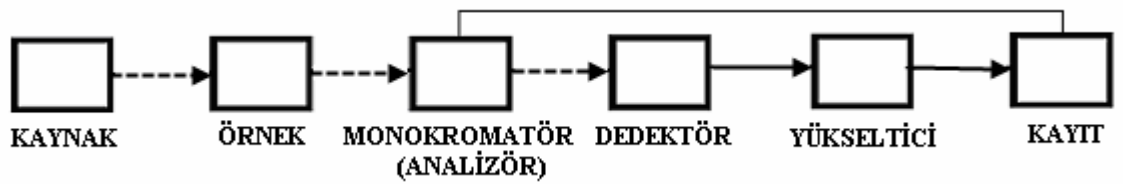
FT-IR Spektrometresi kullanılarak elde edilmiş bir soğurma spektrumu görülmektedir. Kırmızı Altı Spektrumlarında yatay eksen dalga sayısını gösterirken, düşey eksen örneğin o dalga sayısına karşılık gelen % geçirgenliğini veya soğurmasını göstermektedir [27,28,29].



Şekil 3.1: FT-IR Spektrometresiyle elde edilmiş spektrum

3.1.1. Dispersif Kırmızı Altı Spektrometresi

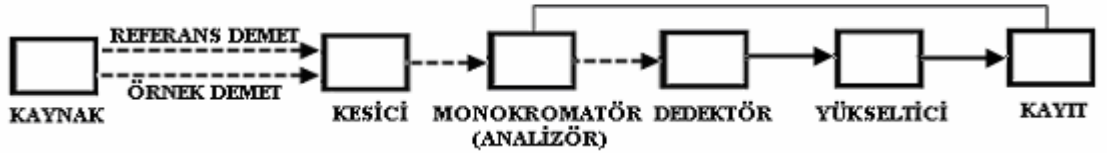
Dispersif spektrometreler kullanılmaya başlandığında ilk olarak kırmızı altı ışınları bileşenlerine ayırıcı olarak sodyum klorürden (NaCl) yapılmış prizmalar kullanılmıştır. 1960'lardan itibaren kırınım ağı teknolojisinin gelişmesiyle ışınımı dalga boylarına ayırma gücü prizmalara oranla daha fazla olan kırınım ağları (grating) kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 3.2'de bir dispersif kırmızı altı spektrometresinin blok diyagramı verilmektedir.



Şekil 3.2: Dispersif Kırmızı Altı Spektrometresi blok diyagramı

Kaynaktan örnek üzerine gönderilen kırmızı altı bölgedeki ışınlar, analizör vasıtasıyla frekanslarına ayrılarak dedektöre gönderilmekte ve burada elektrik sinyaline dönüşüp yükselticiden geçerek kayıt edilmektedir. Şiddeti belirlenen sinyalin, frekansının belirlenebilmesi için analizör ve kayıt birbirine bağlanmıştır böylelikle her seferinde frekansların şiddetinin çizilmesi sağlanmaktadır.

Daha sonraki yıllarda spektrometre içinde havada bulunan karbondioksit ve su buharı sebebiyle gerçekleşen atmosferik soğurmayı hesaba katan Çift Işınımlı Dispersif Spektrometreler geliştirilmiştir. Çift ışınımlı dispersif spektrometreler kaynaktan çıkan ışın demetini ikiye ayırarak, birini örnek üzerine göndermekte ve diğer demeti referans demeti olarak kullanmaktadır. Kaynak ve analizör arasına yerleştirilen kesici, bir periyotta örnek demetin, diğer periyotta referans demetin analizöre düşmesini sağlayan yarım daire şeklinde dönen bir aynadır. Bu demetlerden elde edilen bilgi oranlanarak örneğin spekturumu elde edilmektedir. Şekil 3.3'de Çift Işınımlı Dispersif Spektrometrenin blok diyagramı verilmektedir.

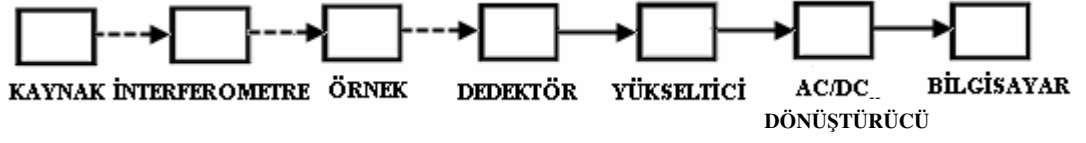


Şekil 3.3: Dispersif Çift Işınımlı Kırmızı Altı Spektrometresi blok diyagramı

Günümüzde dispersif spektrometreler yerini daha hızlı sürede spektrum elde etme imkanını sağlayan Fourier transform spektrometrelerine bırakmıştır [27, 29].

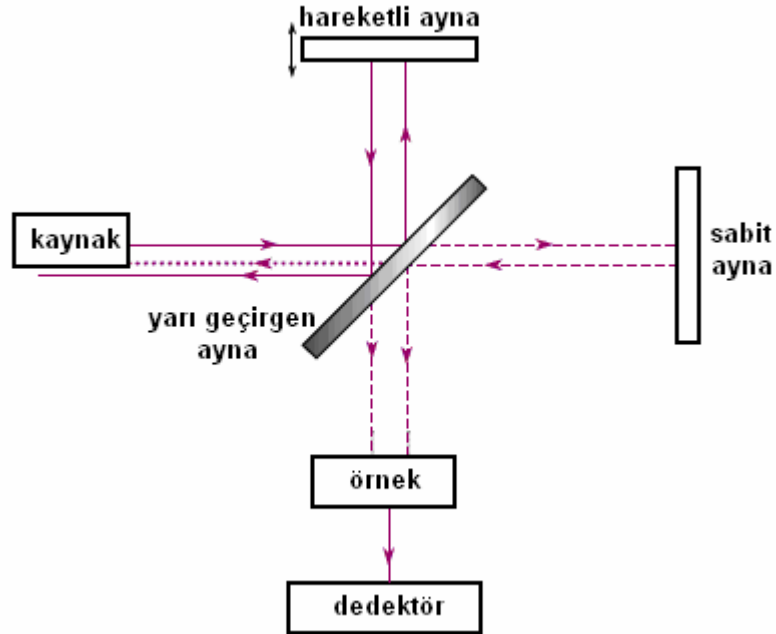
3.1.2. Fourier Dönüşüm Kırmızı Altı Spektrometresi

Günümüzde hızı ve hassasiyeti sebebiyle dispersif kırmızı altı spektrometrelerin yerini Fourier dönüşüm kırmızı altı spektrometreleri (FT-IR) almıştır. FT-IR Spektrometresinde analizör olarak Michelson interferometresi kullanılmaktadır. FT-IR Spektrometresinin blok diyagramı şekil 3.4'de verilmektedir.



Şekil 3.4: FT-IR Spektrometresi blok diyagramı

Kırmızı altı kaynaktan çıkan ışınlar çeşitli dalgalı boylarının karışımından oluşmaktadır. FT-IR Spektrometresinde kaynaktan çıkan ışınlar kolimatörden geçtikten sonra paralel hale gelmekte ve sonra demet bölücü, sabit ayna ve hareketli aynadan oluşan Michelson interferometresine girmektedirler. İnterferometreden çıkan ışınlar örnek üzerine yönlendirilmekte örneği geçtikten sonra dedektör üzerine düşmektedirler. Dedektörden çıkan sinyal yükseltici tarafından güçlendirilmekte, elde edilen analog sinyal analog-dijital dönüştürücü vasıtasıyla dijital forma dönüştürülerek fourier dönüşümünün yapılacağı bilgisayara gönderilmektedir. Sıklıkla interferometre olarak, birbirine dik biri sabit diğeri düzleme dik doğrultuda hareketli iki düzlem aynadan oluşan Michelson İnterferometresi kullanılmaktadır. Bu iki aynanın düzlemini kesen, demet bölücü olarak kullanılan yarı yansıtıcı film (demet bölücü) incelenecek spektral bölgeye uygun olarak seçilmektedir. Temel titreşim bantlarının incelendiği orta kırmızı altı bölge için demet bölücü olarak germanyumla kaplanmış, kırmızı altı bölgede soğurması olmayan potasyum bromür veya sezyum iyodür kullanılmaktadır. Şekil 3.5’de Michelson İnterferometresinin şematik diyagramı verilmektedir.

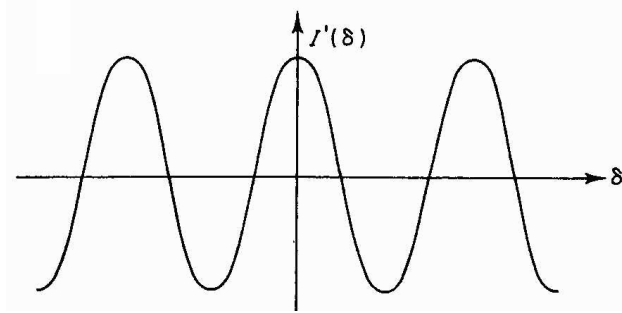


Şekil 3.5: Michelson İnterferometresi

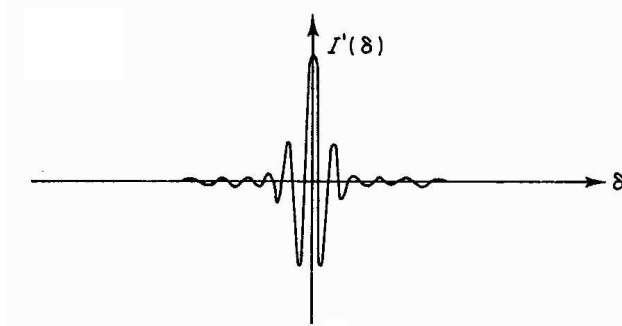
Kaynaktan çıkan paralel olarak yönlendirilmiş elektromanyetik dalga , demet bölücü üstüne düştüğünde demetin yarısı sabit aynaya geçerken diğer yarısı demet bölücünden yansiyarak hareketli ayna üstüne düşmektedir. Hareketli aynaya düşen demet, demet bölücüye geri yansımakta yansıyan demetin yarısı demet bölücüyü geçip dedektöre ulaşmaktadır. Sabit aynaya düşen demet de, demet bölücüye geri yansımakta, demetin yarısı demet bölücünden örnek yönünde yansiyarak dedektöre ulaşmaktadır.

Hareketli ayna interferometrenin kolları arasında optik yol farkı yaratır. Hareketli aynanın ileri ve geri hareketi sonucunda iki ışın arası yol farkının $(n+1/2) \lambda$ olması durumunda demet yıkıcı $n \lambda$ olması durumunda yapıcı girişim yapar. Burada n bir tamsayıdır.

İnterferogram dedektöre düşen iki demet arasındaki yol farkı değişiminin bir fonksiyonu olan sinyaldir. Şekil 3.6'da monokromatik (tek dalgaboylu) ve polykromatik (birden çok dalga boylu) kaynak için elde edilen interferogram (girişim deseni) görülmektedir. Grafiklerde düşey eksen optik yol farkına bağlı ışın şiddetini, yatay eksen yol farkını göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.6: (a) Monokromatik Kaynak kullanılarak elde edilen interferogram (b) Polykromatik Kaynak kullanılarak elde edilen interferogram

Elde edilen interferogram Fourier Dönüşüm yöntemi ile spektruma dönüştürülmektedir. Aşağıda interferogramı spektruma dönüştürmekte kullanılan Fourier Dönüşüm çifti olarak bilinen ifadeler verilmektedir. Burada;

$I(\delta)$: Yol farkının fonksiyonu olarak dedektöre düşen ışın şiddeti

$B(\bar{\nu})$: Spektral güç yoğunluğu

olarak ifade edilmektedir.

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad 3.6$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad 3.7$$

3.6 ifadesi güç yoğunluğundaki değişimi, yol farkının fonksiyonu olarak gösteren interferogramı, 3.7 ifadesi ise şiddetteki değişimi dalga sayısının bir fonksiyonu olarak ifade eden spektrumu göstermektedir. Yukardaki ifadelerle verilen dönüşümler yapıldığında şekil 3.6'da verilen interferogram, yatak eksenini dalgasıyısı dikey eksenini bileşenlerin şiddetini veren spektruma dönüştürülmektedir [27, 28, 29,30].

3.1.3. Kırmızı Altı Kaynak ve Dedektörler

Temel titreşim bantlarının incelendiği orta kırmızı altı bölgede (IR) kaynak olarak ısıtıldığında siyah cisim ışınması esasına dayalı olarak IR bölgede tüm frekansları veren Globar (silikon karbür) ve Ninst Glower (Nadir toprak element oksitleri) kullanılmaktadır. Kaynak olarak kullanılan bu iki seramik ısıtılıp akkor haline geldiğinde IR Bölgede ışın yapar. İncelenecek moleküller 4000-400 cm^{-1} bölgesinde hiç bir soğurması olmayan potasyum bromür (KBr), ve 4000-200 cm^{-1} bölgesinde soğurması olmayan sezyum iyodür (CsI) ve sezyum bromür (CsBr) gibi katık maddelerinden biri kullanılarak disk haline getirilmektedir.

Ağır atom ve örgü titreşimlerinin gözlemlendiği uzak kırmızı altı bölgede kaynak olarak yüksek basınçlı civa lambası, üst ton geçişlerinin gözlemlendiği yakın kırmızı altı bölgede tungsten halojen lambaları kaynak olarak kullanılmaktadır.

Kırmızı altı bölgede kaynaktan çıkan ışınları dedekte etmek için kullanılacak dedektörler incelenecek spektral bölgeye göre farklılık göstermektedir. Orta kırmızı altı bölgede sıcaklık dirençli halojen pencereci, döteryum triglisin sulfat (DTGS) yerleştirilmiş piroelektrik cihazlar kullanılmaktadır. Daha hassas ölçümler için sıvı azot sıcaklığında (77 K) çalışan civa kadmiyum tellirüd (MCT) dedektörler kullanılmaktadır. Uzak kırmızı altı bölgede sıvı helyum sıcaklığında çalışan germanyum veya indiyum antimon dedektörler, yakın kırmızı altı bölgede ise kurşun sülfat fotoiletkenler kullanılmaktadır [27,31].

3.1.4. Klasik ve Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Kırmızı Altı Bölgede Soğurma Spektrumunun İncelenmesi

Molekülün titreşim hareketi sırasında molekülün yük dağılımı periyodik bir değişime uğramakta ve bu nedenle genellikle molekülün dipol mometi de periyodik olarak değişmektedir. Molekülün dipol momentinde değişime yol açan bu titreşim hareketi sonucunda yayınlanan veya soğurulan dalga elektromanyetik dalgaların kırmızı altı bölgesine denk düşmektedir.

Bu sebepten molekülün dipol momentinde değişime yol açan, kırmızı altı bölgede gözlenen titreşimleri IR aktif olarak tanımlanırken, dipol momentinde değişime yol açmayan dolayısıyla kırmızı altı bölgede gözlenmeyen titreşimleri IR inaktif olarak tanımlanmaktadır [32].

Molekülün kırmızı altı spektrumunda gözlenen bantları molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş bir sonucudur. Harmonik titreşici yaklaşımında iki atomlu bir molekülün titreşim enerjisi (E_{ii}) 3.8 ifadesiyle verilmektedir.

$$E_{ii} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad 3.8$$

İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş dipol momentini 3.9 ifadesiyle verilmektedir. Bu ifadede μ , elektriksel dipol momentini, n ve m , alt ve üst titreşim enerji düzeylerini, ψ , titreşim dalga fonksiyonlarını ifade etmektedir.

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi_n^*(r) \bar{\mu} \psi_m(r) dr \quad 3.9$$

Molekülün titreşim geçişinin izinli olması için 3.9'la verilen ifadenin sıfırdan farklı değer alması gerekmektedir.

Molekülün titreşim hareketi sırasında molekülün bağ uzunluklarının değişimine bağlı olarak dipol momentide değişmektedir. Dipol momenti denge noktası civarında, küçük değişimler için Taylor serisine açıldığında 3.10 ifadesi elde edilir.

$$\bar{\mu}(r) = \mu_0 + \left(\frac{d\bar{\mu}}{dr} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\bar{\mu}}{dr^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad 3.10$$

Bu ifadede μ_0 , denge konumundaki elektriksel dipol momenti, q , ise herhangi bir andaki bağ uzunluğu ile denge konumundaki bağ uzunluğu arasındaki farkı ($q = r - r_d$) göstermektedir. 3.10 numaralı ifade 3. terimi ihmal edilip 3.9 'a yerleştirildiğinde 3.11 'de verilen ifade elde edilir.[33]

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi_n^*(r) \psi_m(r) dq + \int \psi_n^*(r) \left(\frac{d\bar{\mu}}{dr} \right)_0 q \psi_m(r) dq \quad 3.11$$

ψ_n ve ψ_m dalga fonksiyonlarının dik olması sebebiyle $\int \psi_n^*(r) \psi_m(r) dr$ ifadesi 0'a eşit olur. Molekülün IR aktif olabilmesi için 2. terimin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bunun içinde $\left(\frac{d\bar{\mu}}{dr} \right)_0$ teriminin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani molekülün titreşimi sırasında değişen bir dipol momente sahip olması gerekmektedir. Diğer taraftan 3.9'da verilen geçiş integrali ifadesinin sıfırdan farklı olması için 3.12 ile verilen ifadenin sıfırdan farklı değerler alması gerekmektedir. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için $\psi_n^* q \psi_m$ ifadesinin çift fonksiyon olması gerekmektedir. Bu da $\psi_n^* r \psi_m$ ifadesinin çift fonksiyon olmasını gerektirir ($q = r - r_d$).

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi_n^*(r) q \psi_m(r) dq \neq 0 \quad 3.12$$

r ifadesinin tek fonksiyon olması sebebiyle $\psi_n^* \psi_m$ çarpımının tek olması durumunda toplam çarpım çift fonksiyon olur. Bu durumda ψ_n ve ψ_m fonksiyonlarının biri çift fonksiyonken diğersinin tek fonksiyon olma gerekliliğini doğurur. Elde edilen bu sonuç bizim geçiş kuralları olarak ifade ettiğimiz $\Delta v = \pm 1$ izinli geçiş koşulunu oluşturur [34].

3.2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

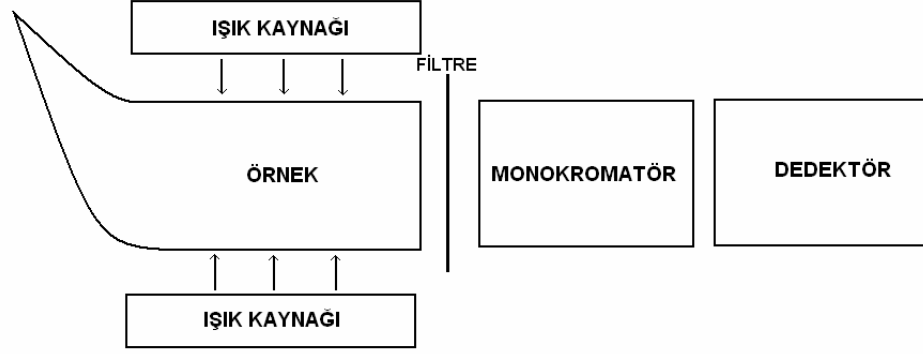
Moleküllerin titreşim enerji ve dalga sayılarının belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem Raman Spektroskopisidir. Raman Spektroskopisi örnek moleküllerin görünür ve yakın kırmızı altı bölgesinde, molekülün soğurma bantlarından birine denk gelmeyen tek frekanslı bir elektromanyetik dalga ile ışınlanması ve saçılan elektromanyetik dalganın incelenmesi esasına dayalı bir tekniktir.

Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisindeki değişim molekülün titreşim veya dönü enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının incelenmesiyle moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilir.

Bu yöntemle madde ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar, yani Raman kaymaları ölçülerek moleküllerin titreşim frekansları belirlenmektedir.

1960 yılı öncesine kadar Raman spektroskopisi kullanımı tek frekanslı dalga elde edilememesi ve dolayısıyla gelen foton ve saçılan foton arasındaki frekans farkının belirgin olmayışı nedeniyle yaygın olarak kullanılmamasına karşın daha sonraki yıllarda kaynak olarak tek frekanslı ışınım elde edilmesini sağlayan lazerin kullanımı, Raman Spektroskopisini yaygınlaştırmıştır. Raman spektroskopisi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilmektedir. Örnekler bir kapiler cam veya kuartz tüpte tutularak spektrumu çekilmektedir. Dispersif Raman Spektrometrelerinde, ilk yıllarda kaynak olarak kullanılan civa lambasının yerini, He^+ , Ne^+ veya Ar^+ gibi görünür bölge lazerleri, dedektör olarak kullanılan fotografik plakaların yerini fotonkatlayıcılar ve LN2 soğutmalı germanyum dedektörler almıştır. Raman Spektrumu elde etmede kullanılan

bir diğer spektrometre FT-IR Spektrometresiyle benzer çalışma prensibine sahip olan Forier Dönüşüm Raman (FT-RAMAN) spektrometresidir. Burada kaynak olarak yakın kırmızı altı bölgede Nd-YAG lazer kullanılmaktadır. Kullanılan lazer türüne göre, o dalga boyu civarında duyarlı dedektörlerin kullanılması gerekmektedir. Şekil 3.7’de Dispersif Raman Spektroskometresinin blok diyagramı verilmektedir.



Şekil 3.7: Dispersif Raman Spektrometresinin Blok Diyagramı

Rayleigh saçılmasının şiddetini azaltmak için örnek ve monokromatör arasında perdeleyici görevi gören bir filtre konmaktadır.

Kırmızı Altı Spektroskopisiyle Raman Spektroskopisi tekniklerinin farklı kuantum mekaniksel olaylara dayanmaları sebebiyle aktiflik koşulları farklıdır. Molekülün simetrisine bağlı olarak kırmızı altı spektrumunda şiddeti az olan bantlar Ramanda şiddetli olarak gözlenebilir, bu sebepten Kırmızı altı ve Raman spektroskopisi birbirini tamamlayan iki teknik olarak kullanılmaktadır [33,35,36].

3.2.1. Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Raman Spektrumunun İncelenmesi

Enerjisi $h\nu_0$ olan fotonlar örnek molekülleriyle çarpışmaları sonucunda elastik veya inelastik olarak saçılabilirler. Eğer çarpışma elastik çarpışma ise; saçılan fotonun enerjisi dolayısıyla frekansı değişmez, gelen fotonun enerjisine ve frekansına eşit olur.

Çarpışmanın inelastik olması durumunda $h\nu_0$ enerjili fotonlar kuantum şartlarına uygun olarak iki titreşim düzeyi arasındaki enerji farkı kadar molekülden enerji alır veya aktarır. Foton ve moleküllerin çarpışma öncesi ve sonrası enerji korunumunu yazarsak 3.13 ile verilen ifade elde edilir.

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad 3.13$$

Burada;

E : Molekülün çarpışma öncesi titreşim, dönü ve elektronik enerjisi

E' : Molekülün çarpışma sonrası titreşim, dönü ve elektronik enerjisi

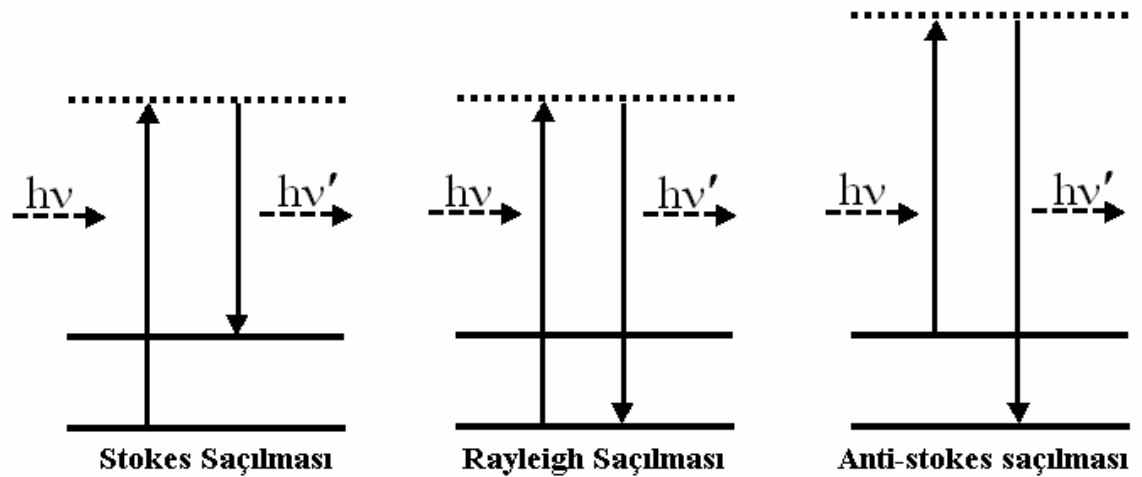
$h\nu$: gelen fotonun enerjisi

$h\nu'$: Saçılan fotonun enerjisini

ifade etmektedir. Burada 3.13 ifadesini düzenlersek, gelen ve saçılan ışının frekansları arasında aşağıdaki gibi bir ilişki elde edilir.

$$\frac{E - E'}{h} = \nu - \nu' \quad 3.14$$

Moleküllerle fotonların esnek çarpışma yapımları durumunda gelen fotonun frekansıyla saçılan fotonun frekansı birbirine eşit olur bu tür saçılmaya Rayleigh Saçılması denir. Molekülle fotonların inelastik saçılma yapımları durumunda saçılan fotonun frekansının, gelen fotonun frekansından küçük olduğu saçılmaya, Stokes Saçılması, saçılan fotonun frekansının, gelen fotonun frekansından büyük olduğu durumdaki saçılmaya Anti Stokes Saçılması denir. Şekil 3.8'de Raman saçılması olayının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir.



Şekil 3.8: Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes Saçılmaları için Enerji Seviye Diyagramı

Molekül fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyinde iken, etkileşmeden sonra, enerji aktarımı nedeni ile uyarılmış bir titreşim düzeyine geçiyorsa, fotonun enerjisinde azalma ve molekülün enerjisinde ise artma olur. Bu olay sonucunda saçılan ışınlar Stokes çizgileri olarak anılır.

Molekül fotonla etkileşmeden önce oda sıcaklığında uyarılmış bir titreşim düzeyinde iken, etkileşme sonrası temel titreşim düzeyine döndüğü ve böylece molekülden fotona, molekülün uyarılmış titreşim enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji akatarımı olduğu durumda saçılan ışınlara Anti-Stokes çizgileri denir.

Fotonla etkileşmeden önce uyarılmış titreşim enerji düzeylerinde bulunan moleküllerin sayısı, temel titreşim enerji düzeyinde bulunan moleküllerin sayısından çok daha az olduğu için anti-Stokes türü Raman saçılmasının meydana gelme olasılığı, Stokes türü Raman saçılmasının meydana gelme olasılığından çok azdır [33,35,37].

3.2.2. Klasik Görüş Altında Raman Spektrumunun İncelenmesi

Örnek molekülleri üzerine ν frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde moleküller 3.15 ifadesiyle verilen elektrik alan içerisinde, elektron ve çekirdeklerine etki eden kuvvet nedeniyle deformasyona uğrar ve bir indüklenmiş elektriksel dipol oluşur.

$$\vec{E} = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad 3.15$$

Oluşan indüklenmiş dipol momenti μ , elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır ve

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad 3.16$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada α katsayısı molekülün kutuplanma yatkınlığını ifade eden ikinci mertebeden bir tensördür.

Eğer molekül elektronik olarak izotropik değilse indüklenmiş dipol momenti, elektrik alan bileşeni boyunca farklı olacaktır. Molekülün titreşim hareketi sırasında denge konumundan uzaklaştığı her bir küçük yer değiştirme için kutuplanma tensörü farklı bir

değer alacaktır. Küçük yer değiştirmeler için kutuplanma tensörünü denge noktası civarında Taylor serisine açılarak yazılabilir.

$$\alpha = \alpha_d + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad 3.17$$

Burada;

α_d : Denge konumunda molekülün kutuplanma yatkınlığını

$q=r- r_d$: İki atomlu molekül için denge konumundan ayrılma miktarını ifade etmektedir.

ν_0 frekansında titreşen bir molekülün q denge konumundan ayrılma miktarı zamanın bir fonksiyonu olarak 3.18 ifadesiyle verilmektedir.

$$q = q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad 3.18$$

3.17'de verilen ifade de, harmonik yaklaşıklıkta, ilk iki terim dışında diğer terimler ihmal edilip 3.18 ifadesi 3.17'de yerine konduğunda kutuplanma yatkınlığı terimi aşağıdaki şekilde elde edilmektedir.

$$\alpha = \alpha_d + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad 3.19$$

3.15 ve 3.19 ifadeleri 3.16'da yerine konup ifade düzenlendiğinde 3.20'de verilen, elektrik alan etkisi altında moleküllerin indüklenmiş dipol momenti ifadesi elde edilir.

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \left[\cos 2\pi (\nu - \nu_0) t - \cos 2\pi (\nu + \nu_0) t \right] \quad 3.20$$

Yukarıdaki ifade de titreşen elektriksel dipolün ν (Rayleigh Saçılması), $\nu - \nu_0$ (Stokes saçılması) ve $\nu + \nu_0$ (anti-Stokes) frekanslarında elektromanyetik dalga yayınladığını göstermektedir. Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları Raman Saçılmaları olarak anılırlar.

3.20 ifadesinde, molekülün titreşim sırasında değişen bir kutuplanma yatkınlığı olması

durumunda $\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \right]$ Raman Saçılması gerçekleşmekte olduğu görülmektedir

[32,33,38,39].

İncelenecek olan molekülün titreşim frekanslarının Raman Spektroskopisiyle gözlenebilmesi bir başka deyişle molekülün titreşim geçişinin Raman'da izinli olması için titreşimi sırasında değişen bir indüklenmiş dipol momentine sahip ($\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$) olması gerekir.

Molekülün titreşim geçişinin Raman spektrumunda gözlenebilmesi için 3.21'le verilen ifadenin sıfırdan farklı olması ve α kutuplanma yatkınlığının sabit olmaması yani

$$\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \right] \text{ olması gerekmektedir.}$$

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi_n^*(r) \alpha \psi_m(r) dr \quad 3.21$$

α kutuplanma yatkınlığı ikinci dereceden bir tensördür, matris formunda 3.22 ifadesiyle verilmektedir.

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad 3.22$$

Bu durumda geçişin gerçekleşebilmesi için matris elemanlarından en az birinin sıfırdan farklı olması ve bağ uzunluğuna bağlı olması gerekmektedir. n=m durumu frekans değişiminin gözlenmediği Rayleigh saçılmasının gözlemediği durumdur. Sistemin kutuplanma yatkınlığı sabit kabul edilip integral dışına çıkarıldığında aşağıda verilen ifade elde edilir.

$$\bar{\mu}_{nm} = \alpha \int \psi_n^*(r) \psi_m(r) dr \quad 3.23$$

Fonksiyonların dik olma koşulundan yukarıdaki ifade m=n değerleri dışında 0 değerini alır. Bu durum bize klasik teoriyle uyumlu olarak α 'nın sabit olduğu durumda yalnızca Rayleigh Saçılmasının gerçekleştiğini Raman etkisinin gözlenmediğini göstermektedir [39].

3.3. MOLEKÜL ENERJİLERİ

N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi mevcuttur. Bunlar, bütün olarak birbirine dik üç eksen boyunca ötelenme, molekülün kütle merkezinden geçen birbirine dik üç eksen etrafında dönü ve $3N-6$ (çizgisel moleküllerde $3N-5$) titreşim serbestlik dereceleridir.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi çekirdek ve elektronların kinetik enerjileri, çekirdeklerin birbirlerini itme potansiyel enerjileri, çekirdek ve elektronlar arasındaki çekim potansiyeli ve elektronlar arasındaki itme potansiyelinin toplamı biçiminde 3.24'de verilebilir.

$$H_{mol} = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta\zeta} + V_{e\zeta} + V_{ee} \quad 3.24$$

Serbest bir molekülün çekirdek ve elektronları noktasal parçacıklar olarak kabul edilip, spin-yörünge ve diğer relativistik etkileşimler ihmal edilirse, molekülün sahip olduğu toplam enerjisi ifade eden hamiltonyen işlemcisi 3.25 ifadesiyle verilmektedir. [22a]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3.25$$

Bölüm 3.3.2.'de detaylı anlatılacağı gibi bir molekülün enerjisi 3.26'da verildiği şekilde Hamilton işlemcisinin Schrödinger denkleminde yerine konulup çözülmesiyle elde edilmektedir.

$$H\psi = E\psi \quad 3.26$$

Çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denkleminin analitik çözümünün mümkün olmaması sebebiyle denklemin çözümünü başitleştiren çeşitli yaklaşımlar yapılmıştır. Bu yaklaşımlardan ilki molekülün çekirdek ve elektronik hareketini birbirinden ayıran Born Oppenheimer yaklaşıklığıdır [40].

3.3.1. Born Oppenheimer Yaklaşıklığı

Çekirdeğin kütesinin elektronun kütesine oranla çok büyük olması ve buna bağlı olarak çekirdeğin elektronlara kıyasla çok daha yavaş hareket etmesi sebebiyle çekirdekler elektronlara oranla hareketsiz kabul edilebilmektedir. Bu yaklaşımla elektron hareketleri, çekirdeklerin olası tüm yerleşimleri için belirlenerek çekirdeklerin hareketlerinden bağımsız olarak ifade edilmektedir. Çekirdeklerin hareketsiz ve çekirdekler arası mesafenin sabit kabul edilmesi durumunda çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi sabit değer almakta ve çekirdeğin kinetik enerjisi sıfıra eşit olmaktadır. Bu çerçevede elektronlar için Hamilton ifadesi aşağıdaki şekli almaktadır.

$$H_e = T_e + V_{e\zeta} + V_{ee} \quad 3.27$$

Elektronik Hamilton işlemcisinin Schrödinger denkleminde yerine konulmasıyla 3.28 ile verilen ifade elde edilmektedir. Bu ifadede ψ_e dalga fonksiyonu hem çekirdek hemde elektronların koordinatlarının fonksiyonudur.

$$H_e \psi_e = E_e \Psi_e \quad 3.28$$

Molekül içinde çekirdekler arası mesafe değiştikçe her bir elektronik özfonksiyon ve buna karşılık gelen özdeğer, E_e değişmektedir. 1927 yılında M. Born ve J.R. Oppenheimer çekirdeklerin ψ_e elektronik dalga fonksiyonunun ve buna karşılık gelen E_e elektronik enerjisinin, çekirdeklerin koordinatlarının fonksiyonu olarak çok yavaş değiştiklerini ve buna bağlı olarak çekirdeklerin, elektronların E_e potansiyeli ve çekirdekler arası itme potansiyeli altında hareket ettikleri yaklaşımını ortaya atmıştır.

Bu yaklaşıklıkla çekirdek için Hamilton işlemcisi 3.29'de verildiği gibi elektronik enerji, çekirdekler arası itme potansiyeli ve çekirdeklerin kinetik enerjilerinin toplamı biçiminde ifade edilebilmektedir.

$$H_\zeta = T_\zeta + V_{\zeta\zeta} + E_e \quad 3.29$$

Çekirdek için 3.29'de verilen Hamilton işlemcisi Schrödinger denleminde yerine konularak 3.30'da verilen ifade elde edilmektedir. Bu ifadede ψ_ζ yalnızca çekirdeklerin dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Denklemin çözülmesi sonucu elde edilecek olan E özdeğer ifadeleri 3.26 ($H\psi = E\psi$) eşitliğiyle verilen H işlemcisinin özdeğerleri olmaktadır.

$$(T_\zeta + V_{\zeta\zeta} + E_e)\psi_\zeta = E\psi_\zeta \quad 3.30$$

3.26 ifadesinde verilen toplam dalga fonksiyonu ifadesi çekirdek ve elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımları biçiminde ifade edilebilmektedir.

$$\psi = \psi_\zeta \psi_e \quad 3.31$$

Born Oppenheimer yaklaşıklığı çerçevesinde 3.28 ifadesi çekirdeklerin tüm olası koordinatları için çözümlenmiş E_e , elektronik enerji özdeğerleri elde edilmektedir. Elde edilen her bir enerji özdeğerinin 3.30 ifadesinde parametre olarak yerine konarak molekülün her bir elektronik durumuna karşılık gelen ψ_ζ çekirdek dalga fonksiyonları ve buna karşılık gelen enerji özdeğerleri belirlenmektedir. Daha sonra toplam dalga fonksiyonu 3.31 ifadesinden elde edilmektedir.

Böylelikle Born Oppenheimer yaklaşıklığı bize molekülün elektronik dalga fonksiyonunu çekirdeğin dalga fonksiyonundan bağımsız olarak ifade edilmesine olanak sağlamaktadır. Sonuç olarak molekülün enerjisi 3.32'de verildiği gibi elektronik ve çekirdek enerjilerinin toplamı biçiminde ifade edilebilmektedir.

$$E_{mol} = E_e + E_\zeta \quad 3.32$$

Molekülün çekirdek enerjileri titreşim, öteleme ve dönü enerjilerini içermektedir. 3.32 ifadesini tekrar düzenlemesiyle molekülün toplam enerjisi 3.33'de verildiği şekli almaktadır [38].

$$E_{mol} = E_e + E_{tit} + E_{dönü} + E_{öteleme} \quad 3.33$$

3.3.2. Molekölün Titreşim Enerjileri

3.3.2.1. İki Atomlu Molekül İçin Harmonik Titreşici Modeli

Molekölün titreşim hareketi için yapılabilecek en basit yaklaşımlardan biri iki atomlu molekülün titreşimini, denge noktası civarında titreşen noktasal parçacığın titreşim hareketine indirgeyen harmonik titreşici modelidir. Klasik yaklaşımda harmonik titreşici, denge noktasından ayrıldığında yerdeğiştirmesi x ile orantılı geri çağırıcı kuvvete maruz kalan sistem olarak tanımlanmaktadır. Yaya etkileyen geri çağırıcı kuvvet 3.34 ifadesinde verilmektedir. Bu ifade de oran sabiti k , kuvvet sabiti olarak tanımlanmaktadır.

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad 3.34$$

Yukarıda verilen ifadenin bilinen çözümü,

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu t + \phi) \quad 3.35$$

denklem 3.44'de yerine konulduğunda titreşim frekansı ifadesi;

$$\nu_{tit} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 3.36$$

elde edilmektedir. Burada x_0 , titreşim genliğini ϕ , başlangıç koşullarına bağlı olan faz sabitini ifade etmektedir. Potansiyel enerjinin negatif gradyentinin kuvvete eşitliği kullanılarak harmonik titreşici için potansiyel enerji ifadesi 3.37'de verilen şekilde elde edilmektedir.

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 4\pi^2 m \nu_{tit}^2 x^2 \quad 3.37$$

Molekül titreşiminin sonucunda atomlar arası bağlar denge noktası civarında küçük yerdeğiştirmeler yapmaktadırlar. Bu çerçevede molekül titreşimi incelenirken potansiyel enerji eğrisinin minimumu civarındaki potansiyel enerji terimleri dikkate alınmaktadır. Potansiyel enerji için uygun ifade potansiyel enerjinin denge noktası civarında Maclaurin serisine açılmasıyla elde edilmektedir.

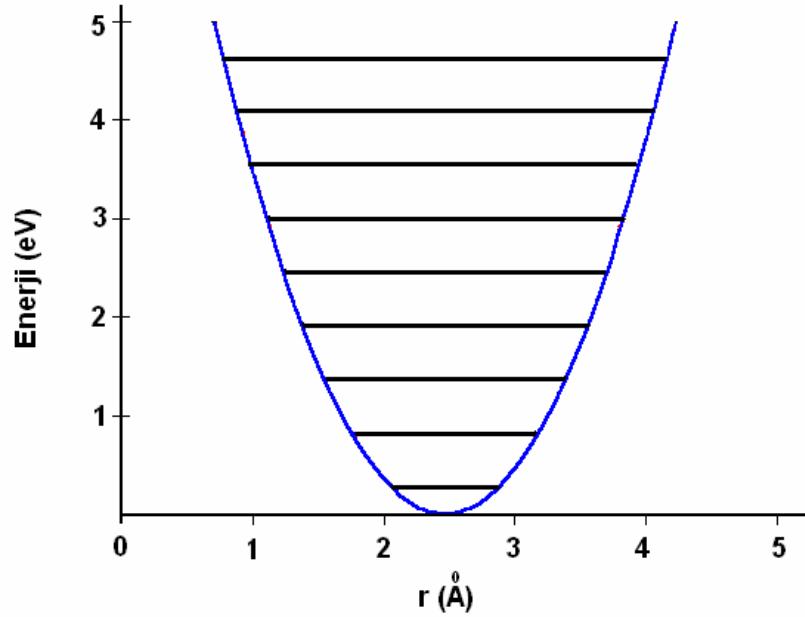
İki atomlu molekül için:

$$V(q) = V_{q=0} + \left(\frac{dV}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots \quad 3.38$$

Burada q , denge noktasında uzaklaşma miktarını $(r-r_0)$ ifade etmektedir. Potansiyel enerjinin $q=0$ 'da minimum olması sebebiyle potansiyelin denge noktası civarında birinci türevi olan $\left(\frac{dV}{dq} \right)_{q=0}$ ifadesi sıfır değerini almaktadır. Sabit olan $V_{q=0}$ teriminin denge noktasında sıfır alınabilmesi sebebiyle 3.38 ifadesindeki ilk iki terim düşmekte ve 3.39'la verilen ifade elde edilmektedir.

$$V(q) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 \quad 3.39$$

3.39 ifadesinin 3.37 ifadesiyle aynı olması sonucunda atomlar arası kimyasal bağların, potansiyel eğrisi parabol olan titreşen yay gibi davrandığı kabul edilmektedir. Harmonik titreşici için potansiyel enerji eğrisi şekil 3.9'da verilmektedir.



Şekil 3.9: Harmonik Titreşici için Potansiyel Enerji Eğrisi

İki atomlu molekülde her iki atomun denge noktalarından uzaklaştıklarında birbirlerine uygulayacakları geri çağırıcı kuvvet atomların yerdeğiştirmeleriyle orantılıdır. Titreşim yapan iki atomlu molekülde her bir atom için newtonun 2. yasası aşağıdaki şekilde ifade edilebilir. Bu ifadede r_1 ve r_2 , atomların ağırlık merkezinden uzaklıklarını, r , atomların birbirine olan uzaklıklarını, r_d , denge uzaklığını ifade etmektedir.

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -k(r - r_d) \quad 3.40$$

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k(r - r_d) \quad 3.41$$

$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r$, $r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$ eşitlikleri sırasıyla 3.40 ve 3.41'de yerine konulursa

3.42' da verilen ifade elde edilir.

$$\frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_d) \quad 3.42$$

İndirgenmiş kütleye ifadesinin yukarıdaki denkleme yerine konulmasıyla 3.43 eşitliği elde edilmektedir.

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_d) \quad 3.43$$

Yukarıda verilen ifadenin x yerine denge noktasından yerdeğiştirme miktarı olan $r - r_d$ 'nin konması dışında 3.44 denklemiyle aynı olduğu görölmektedir. Böylelikle iki atomlu molekülün titreşim hareketi, μ kütleli noktasal parçacığın titreşim hareketine indirgenebilmektedir. Böylelikle molekülün klasik titreşim frekansı ifadesi;

$$\nu_{it} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 3.44$$

elde edilir.

Kuantum mekaniksel olarak iki atomlu molekülün titreşim hareketi, aynı klasik yaklaşımda olduğu gibi, bir noktasal parçacığın titreşim hareketine indirgenebilmektedir. İki atomlu molekül için Schrödinger denkleminde potansiyel enerji ifadesi yerine konarak 3.45'le verilen denklem elde edilir.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0 \quad 3.45$$

Bu ifadenin çözüm fonksiyonu enerjinin belirli değerleri için var olmakta ve enerjinin bu değerleri kuantum sayılarıyla karakterize edilmektedir. Çok atomlu moleküller için harmonik titreşici modelinde, Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen mümkün olan titreşim enerji seviyeleri için enerji ifadesi 3.46'da verilmektedir. Bu ifadede;

v_i : i. titreşim kuantum sayısını

ν_i : i. titreşim frekansını

d_i : i. titreşim kipinin dejenereliğini

ifade etmektedir.[13a,8a]

$$E_v = \sum_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) h \nu_i \quad v_i = 0, 1, 2, \dots \quad 3.46$$

$v_i=0$ için enerji değeri, molekülün en düşük enerji düzeyini verir ve sıfır noktası enerjisi olarak bilinir. Çok atomlu moleküllerde sıfır noktası enerjisi

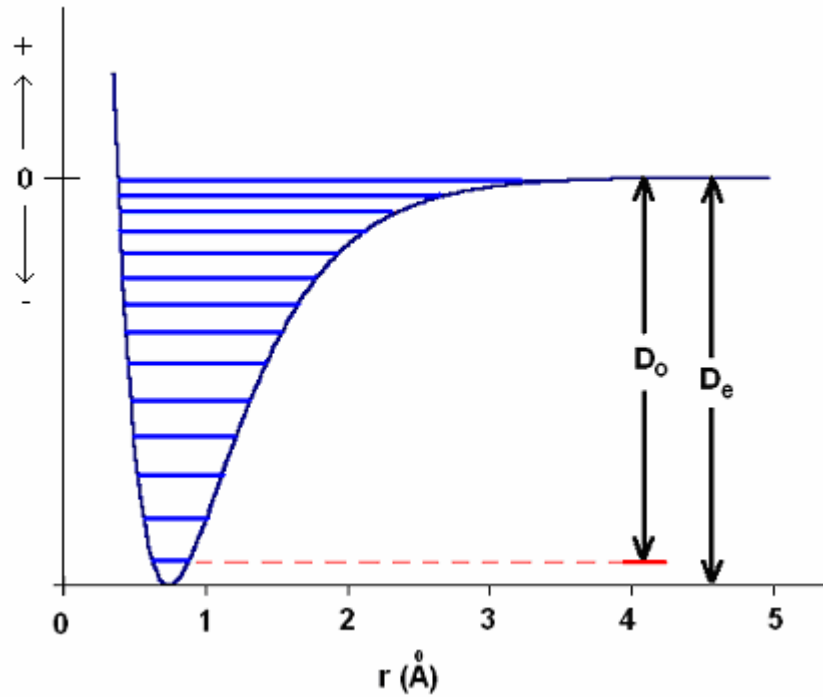
$$E_0 = \sum_i \left(\frac{d_i}{2} h \nu_i \right) \text{ dir.}$$

3.3.2.2. Anharmonik Titreşici Modeli

Harmonik yaklaşıklıkta 3.37 ifadesinden de görüldüğü gibi harmonik titreşicinin potansiyel enerjisi denge noktasından uzaklaştıkça artmaktadır. Harmonik titreşicide potansiyel duvarı sonsuz yüksekliktedir. Molekülün bu potansiyel kuyusundan çıkma olasılığı yani molekülün atomlarına ayrışma olasılığı sıfırdır. Halbuki gerçek moleküllerin parçalandığını bilinmektedir. Gerçekte molekül atomları, birbirinden

oldukça büyük miktarda uzaklaştıklarında, atomlar arasındaki çekim kuvvetinin sıfır olması sebebiyle potansiyel enerji sıfır olmakta yani molekül atomları ayrılmaktadır. Gerçek iki atomlu molekülleri en iyi karakterize eden potansiyel 1929 yılında P.M. Morse tarafından verilmiştir; $V_{(a)} = D_e [1 - \exp(-ax)]^2$ $x = r - r_d$, a = anharmonikliğe bağlı molekül için sabit D_e = Spektroskopik ayrışma enerjisidir.

Şekil 3.10'da anharmonik yaklaşıklıkta iki atomlu bir molekülün potansiyel eğrisi verilmektedir. Eğrinin minimum noktası denge noktasına karşılık gelmektedir. D_0 , molekülün kimyasal ayrışma enerjisini, D_e , Spektroskopik ayrışma (molekülün atomlarına ayrışma) enerjisini ifade etmektedir. D_e ve D_0 arasındaki fark sıfır noktası enerjisidir.



Şekil 3.10: Anharmonik Tiresici Potansiyel Eğrisi

Molekülün potansiyel enerjisi, harmonik titreşici için verilen 3.37 ve 3.39 ifadelerinden daha iyi bir yaklaşıklıkla Taylor serisine açılmış potansiyel enerji ifadesinin 3. dereceden teriminin de hesaba katılmasıyla elde edilmektedir.

$$V(q) = V_{q=0} + \left(\frac{dV}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 \quad 3.47$$

Yukarıda verilen anharmonik titreşici için potansiyel enerji ifadesi Schrödinger denkleminde yerine konarak 3.48 ifadesiyle verilen anharmonik titreşici için izinli enerji seviyeleri elde edilir. Bu ifadede x_e , anharmoniklik sabiti olarak verilmektedir.

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad 3.48$$

Spektroskopide kolaylık bakımından frekans yerine 3.39'la verilen, birimi cm^{-1} olan dalga sayısı ifadesi kullanılmaktadır.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \omega_e \quad 3.49$$

Anharmonik titreşici için dalga sayısı ifadesi 3.50 de görülmektedir. Bu ifadede x_e her zaman pozitif değerler alan anharmoniklik sabiti olarak ifade edilmektedir.

$$\bar{\nu} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad 3.50$$

Anharmonik titreşicide gözlenen frekans değerleri harmonik titreşicide gözlememiz gerekenden düşüktür. 3.48 ve 3.50 ifadelerinden de görüldüğü gibi anharmonik titreşideki enerji seviyeleri arasındaki fark harmonik titreşide olduğu gibi sabit olmamakta, titreşim kuantum sayısı artıkça azalma göstermektedir [41,39].

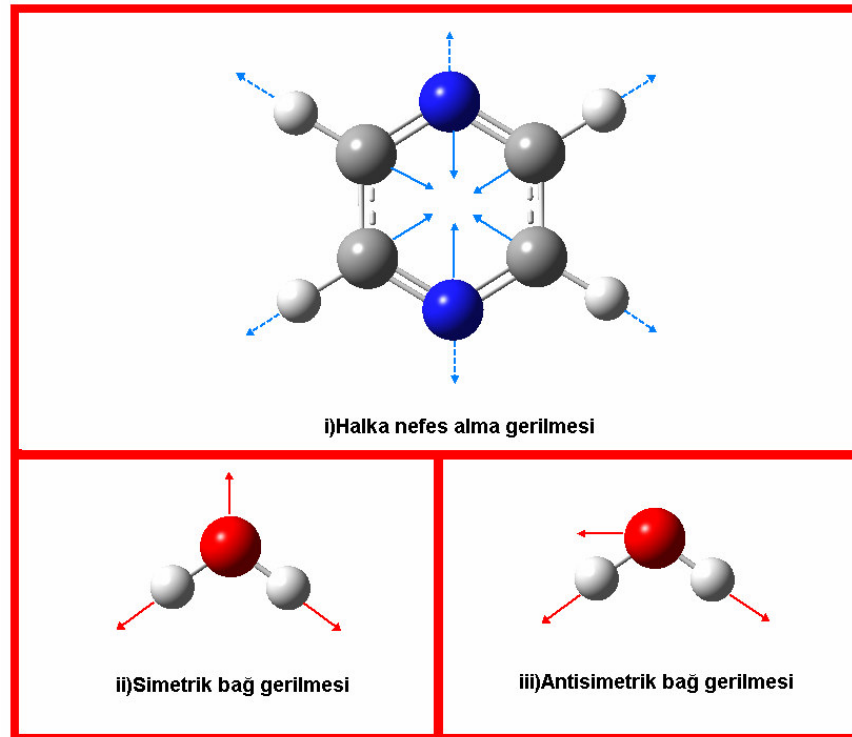
3.3.2.3. Gerilme Titreşimleri

Atomlar arasındaki kimyasal bağların uzunluklarında değişime yol açan hareketler gerilme titreşimi olarak ifade edilmektedir. Gerilme titreşiminin frekansı titreşime iştirak eden atomların kütlelerine ve atomlar arası bağların kuvvetine bir diğer deyişle kuvvet sabitlerine bağlıdır. Ağır atomlar hafif atomlara oranla daha yavaş ve daha düşük frekanslarda titreşirler.

Kuvvetli bağlar zayıf bağlara oranla daha güçlüdür ve bu bağları germek veya büzmek için uygulanması gereken kuvvet zayıf bağlara oranla daha fazladır, bu sebepten güçlü bağlar, zayıf bağlara oranla daha hızlı ve yüksek frekanslarda titreşir. Aralarındaki bağın çokluğuna bağlı olarak gerilme titreşimleri tekli, ikili ve üçlü bağ gerilme titreşimleri olarak tanımlanırlar. Atomlar arası kimyasal bağların çokluğuyla bağ gerilme titreşim frekansları arasında yaklaşık doğru orantı bulunmaktadır.

Molekülün simetri özelliklerine bağlı olarak titreşimler simetrik ve antisimetrik bağ gerilme titreşimleri olarak sınıflandırılmaktadır. Molekülün en yüksek katlı dönüksenine göre simetrik olan titreşimler simetrik, antisimetrik olanlar ise anti simetrik olarak adlandırılır.

Bir diğer gerilme titreşimi ise halka yapıdaki çok atomlu moleküllerin tamamen simetrik titreşimi olan, nefes alma titreşimi olarak adlandırılan, bağ gerilme titreşimleridir. Şekil 3.11’de Pirazin molekülünün nefes alma titreşimi ve su molekülünün simetrik ve anti simetrik bağ gerilme titreşimleri görülmektedir.



Şekil 3.11: Pirazin ve su moleküllerine ait gerilme titreşimleri

3.3.2.4. Bükülme Titreşimleri

Kimyasal bağlar arasındaki açılarda değişime yol açan hareketler bükülme titreşimi olarak ifade edilmektedir. Bükülme titreşimleri, düzlem içi bükülme titreşimleri, düzlem dışı bükülme titreşimleri ve burulma titreşimleri (torsiyon) olmak üzere üç grupta incelenebilir [42,43,44,45].

3.4. MOLEKÜLÜN TİTREŞİM KİPLERİNİN BELİRLENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Kırmızı altı spektroskopisiyle elde edilen spektrumun yorumlanmasında grup frekansı ve izotopik yerdeğiştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler çok atomlu bir molekülün temel titreşim bantlarına karşılık gelen titreşim kiplerinin belirlenmesini sağlamaktadır.

3.4.1. Grup Frekansları

Spektrumda elde edilen titreşim bantlarının işaretlenmesinde kullanılan yöntemlerden ilki grup frekansı yöntemidir. Bir molekülün atomları arasındaki geri çağırıcı kuvvetin başka bir molekülünkiyle aynı olması durumunda, her iki molekülün elektronik yapısının yaklaşıklıkla aynı olduğu söylenebilmektedir. Aynı şekilde moleküllerin elektronik yapısının aynı olduğunun bilinmesi durumunda moleküllerin kuvvet sabitlerinin aynı olduğu da söylenebilmektedir. Kuvvet sabitlerinin değişmezliği teorisi kullanılarak deneysel olarak elde edilen titreşimsel frekanslarının işaretlenmesi doğru şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem kuvvet değişmezliği yada grup frekansı yöntemi olarak tanımlanmaktadır.

Kuvvet sabitlerinin aynı molekül için değişmemesi sebebiyle küçük molekül grupları bağlı oldukları farklı moleküllerde yaklaşıklıkla aynı frekans değerlerinde titreşmektedirler. Bu molekül gruplarının, molekülün geri kalanıyla yaptıkları bağlarının çokluğu yada bağlı oldukları atom gruplarının yapısı sahip oldukları titreşimsel frekans değerlerinde farklılıklar yaratmaktadır.

Grup frekansları buldukları spektral bölgeye göre belirlenmektedirler. Bu spektral bölgeler $3750-2700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip hidrojenik bağ gerilme bölgesi, $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip üçlü bağ gerilme bölgesi, $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip ikili bağ gerilme bölgesi ve $1500-600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip parmak izi bölgesi olmak üzere dört grupta incelenmektedir.

3.4.1.1. Hidrojenik Bağ Gerilme Bölgesi

Molekülde geniş bant yapısına sahip olan O-H bağ gerilmesi $3700-3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gerçekleşirken, O-H gerilmesine oranla daha keskin bant yapısına sahip olan N-H bağ gerilmesi genellikle $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmektedir.

Organik kimyada karbon ve hidrojen atomlarında oluşan bileşikler, aromatik ve alifatik bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılır. Aromatik bileşikler benzen ve benzeri halkaları içeren bileşiklerdir. Alifatik bileşikler ise karbon atomlarının doğru biçiminde, dallanarak yada halka biçiminde biraraya gelmesiyle oluşmaktadır. C-H bağ gerilme titreşimleri; alifatik bileşiklerde $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenirken, CH_3 ve CH_2 gruplarında antisimetrik titreşimler sırasıyla 2965 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1} , simetrik titreşimler sırasıyla 2880 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir.

C-H grubuna komşu gruplarının elektronik etkileri bu bölgedeki bantların titreşim frekanslarını etkilemektedir. Aldehid (H-C=O) grubunun C-H gerilme titreşimleri 2850 cm^{-1} ve 2750 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir. Buna ek olarak C-H grubu aromatik halkaya bağlanmışsa gerilme titreşimi yüksek frekanslara kaymakta, 3100 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir.

3.4.1.2. Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi

Üçlü bağ gerilme titreşimleri, bağların büyük kuvvet sahiplerine sahip olması sebebiyle 2500 cm^{-1} ve 2000 cm^{-1} dalga sayıları gibi yüksek frekans aralığında meydana gelen titreşimlerdir. $\text{C}\equiv\text{C}$ bağ gerilme titreşimleri 2300 cm^{-1} ve 2050 cm^{-1} aralığında, nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) bağ gerilme titreşimleri 2300 cm^{-1} ve 2200 cm^{-1} aralığında gerçekleşmektedir.

Nitril grubun titreşim bandının şiddetinin $C\equiv C$ grubuna göre daha yüksek olması sebebiyle bu iki titreşim birbirinden kolaylıkla ayırtelebilmektedir.

3.4.1.3. İkili Bağ Gerilme Titreşimi Bölgesi

Bu bölgedeki temel titreşimler $C=C$ ve $C=O$ bağ gerilme titreşimleridir. Karbonil ($C=O$) titreşimleri genellikle spektrumdaki en şiddetli bantlar olarak karşımıza çıkmakta ve $1830-1650\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gerçekleşmektedir. $C=C$ bağ gerilmesinin de 1650 cm^{-1} dalga sayısında gerçekleşmesine karşın şiddetinin çok düşük olması sebebiyle spektrumda gözlenmemektedir. $C=N$ bağ gerilmeleri de $C=C$ bağ gerilmeleriyle aynı spektral bölgede titreşmekte ve oldukça şiddetli bantlara sahip olmaları sebebiyle kolaylıkla gözlenebilmektedir. Amino gruplarına ait $N-H$ aç bükülme titreşimleri ise $1630-1500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip bölgede gerçekleşmektedir.

3.4.1.4. Parmak İzi Bölgesi

Bu bölgede $1500-600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip titreşimler gözlenmektedir. 1500 cm^{-1} dalga sayısından daha yüksek değerlerdeki titreşimlere karşılık gelen kiplerin genellikle işaretlenmesinin mümkün olmasına karşın, 1500 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimlerin işaretlenmesi oldukça zordur. Bu bölgedeki tekli bağların çoğu birbirine çok yakın frekanslarda titreşmektedirler bu sebepten titreşimler çiftlenirler. Bu çiftlenimlerden biri birbirine oldukça yakın frekanslarda titreşen $C-C$ bağ gerilmesi ve $C-H$ aç bükülmesi titreşimleridir.

$C-O$ bağ gerilme titreşimleri $1000-1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleşen oldukça şiddetli titreşimlerdir. Bir molekülün spektrumunda bu bölgede şiddetli bandın görülmemesi $C-O$ bağ gerilme titreşiminin olmadığını göstermektedir.

Aromatik halkalarda gözlenen $C-H$ düzlem dışı aç bükülme titreşimleri $700-100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken , nitro grubu (NO_2) 1475 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} frekanslarında oldukça şiddetli iki pik vermektedir [27,32,44].

3.4.2. İzotopik Yerdeğiştirme

Bir molekülün temel titreşim bantlarının işaretlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem izotopik yerdeğiştirme yöntemidir. Moleküle ait bir atomun izotopuyla yer değiştirilmesi, molekülün potansiyel enerjisini ve elektron bulutunu ihmal edilebilecek ölçüde değiştirmektedir. Bu nedenle izotopik moleküllerin kuvvet sabitleri değişmez. Buna karşın molekülün indirgenmiş kütesinin değişmesi sebebiyle molekülün titreşim frekansı dikkate alınacak ölçüde değişime uğramaktadır. Molekülün titreşimsel frekanslarında meydana gelen bu kayma diğer bir değişle izotop etkisi molekülün titreşim bantlarına karşılık gelen titreşim kiplerinin belirlenmesini sağlamaktadır.

3.51 ifadesiyle verilen iki atomlu bir molekülün titreşim frekansı, molekülün indirgenmiş kütesi (μ) ve kuvvet sabitiyle (k) orantılıdır.

$$v_{it} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 3.51$$

İzotopik yerdeğiştirmenin molekülün elektron diziliminde değişime yol açmaması sebebiyle kuvvet sabiti değişime uğramamakta ve molekülün izotopunun kuvvet sabiti, molekülünkiyle aynı değeri almaktadır. Buna karşın molekülün indirgenmiş kütesinde meydana gelen değişim titreşim frekanslarında değişime yol açmaktadır. Moleküllerin titreşim frekansı molekülün ağırlığı arttıkça azalmaktadır. 3.52a'da iki atomlu molekül ve izotopunun frekansları arasındaki ilişkiyi veren ifade görülmektedir. Bu ifadede molekülün izotopu i indisiyle gösterilmektedir.

$$\frac{v_{it}^i}{v_{it}} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}}; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \mu_i = \frac{m_1^i m_2^i}{m_1^i + m_2^i} \quad 3.52a$$

Çok atomlu moleküllerde ise frekans kaymaları 3.52b'de verilen Teller-Redlich çarpım kuralı kullanılarak elde edilmektedir.

$$\frac{V_1^i V_2^i \cdots V_n^i}{V_1 V_2 \cdots V_n} = \left[\left(\frac{m_1}{m_1^i} \right)^a \left(\frac{m_2}{m_2^i} \right)^b \cdots \left(\frac{M^i}{M} \right)^t \left(\frac{I_x^i}{I_x} \right)^{\delta_x} \left(\frac{I_y^i}{I_y} \right)^{\delta_y} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right)^{\delta_z} \right]^{1/2} \quad 3.52b$$

Bu ifadede,

M: Molekülün toplam enerjisini,

a,b: İncelen simetri türüne göre atomların katıldığı titreşim sayısını,

t: Dönü serbestlik sayısını,

$I_{x,y,z}$: x, y ve z eksenlerindeki eylemsizlik momentlerini,

ifade etmektedir. $\delta_{x,y,z}$ x,y ve z eksenleri etrafındaki dönülerin bu simetri türünde olup olmamalarına göre 0 veya 1 değeri almaktadırlar [39.45].

3.5. HİDROJEN BAĞI VE TİTREŞİM DALGA SAYISINA ETKİSİ

Moleküler bağa iştirak etmememiş elektron çiftine sahip bir atomla, elektronegetavitesi yüksek bir atoma bağlanmış hidrojen atomu arasındaki etkileşime, hidrojen bağı adı verilmektedir. Hidrojen atomu, elektronegativitesi yüksek atomlara bağlandığı zaman, sahip olduğu tek elektron elektronegativitesi yüksek atom tarafından çekilir, bunun sonucunda hidrojen atomu artı yüklü iyon gibi davranır ve eksi yüklü iyonlarla veya polar moleküllerin eksi yük merkezleri ile hidrojen bağı adı verilen bir ikincil bağ oluşturur.

Hidrojen bağı moleküller arası kuvvetlerin çoğundan güçlü olmasına karşın kovalent ve iyonik bağlara göre oldukça zayıf bir kuvvettir. Hidrojen bağları donör (verici) ve akseptör (alıcı) grupların aynı molekül üzerinde olması durumunda molekül içi, farklı moleküller üzerinde olması durumunda moleküller arası bağlar olarak adlandırılmaktadırlar.

X gibi bir atomla kovalent bağ oluşturmuş hidrojen atomunun Y gibi bir atomla yaptığı hidrojen bağı şematik olarak aşağıda verilmektedir.



Hidrojen bağlarının doğası onları oluşturan donör ve akseptör grupların doğasıyla bire bir ilişkilidir. Sıklıkla hidrojen bağı yapan donör gruplar F-H, O-H, N-H gruplarıdır. Cl-H, S-H, P-H gruplarında bazı durumlarda hidrojen bağı donörleri olabilmekle birlikte, oluşan hidrojen bağları, F-H, O-H, N-H gruplarıyla oluşanlara kıyasla oldukça zayıf bağlar olmaktadır.

Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftlerine sahip atomlar uygun birer akseptör olarak karşımıza çıkmaktadır. Karbon hiçbir zaman akseptör olarak davranamazken F, N ve O atomları uygun birer akseptördürler. Diğer halojen atomları özellikle halojen iyonları F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ hidrojen bağlanmasında uygun birer akseptör olabilirken, S ve P atomlarında hidrojen bağlanmasında zayıf akseptörler olmaktadır.

Hidrojen bağının varlığını gösteren kriterler diğer moleküller arası bağların belirlenmesindeki kriterlere oranla daha açıktır. Tek bir kriter veya tek bir fiziksel belirti olmamasına karşın verilen bir sistem için hidrojen bağının var olup olmadığı şüphe götürmeksizin belirlenebilmektedir. Hidrojen bağının varlığının belirlenmesindeki bazı kriterler aşağıda verilmektedir.

1) Hidrojen bağı X-H gibi proton donör grupla Y gibi proton akseptör grup arasında oluşmaktadır. Burada X atomu O, N, S, X (F, Br, I, Cl) gibi elektronegatif bir atomken Y akseptör gurubu eşlenmemiş elektron çiftine sahip elektronegatif bir atom veya çoklu bağlanmış bir sistemin π elektron orbitalleri olabilmektedir.

2) Hidrojen bağı belli bir yöne sahip spesifik bir etkileşimdir, diğer moleküller arası etkileşimlere oranla daha lokalizedir. Hidrojen bağları doğrusal bağlar olmakla birlikte $\angle X - H \cdots Y$ açısında değişim olabilmektedir. Hidrojen bağının geometrisinin belirlenmesinde, X-H kovalent bağ uzunluğu, H...Y hidrojen bağ uzunluğu ve X...Y hidrojen bağ uzaklığı olmak üzere üç niceliğe ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nicelikler bize $X - H \cdots Y$ hidrojen bağının açısını belirlemektedir. Sadece kuvvetli hidrojen

bağlarında bu açı 180^0 olmaktadır. Orta ve zayıf hidrojen bağlarında bu açı doğrusallıktan bükülme gösterebilmektedir.

3)H bağının entalpişi genellikle 1-10 kcal/mol-1 aralığında olmaktadır.

4)Hidrojen bağının moleküller arası bağ olması durumunda serbest moleküllerin sayısını azaltırken ortalama moleküler ağırlıkta artışa yol açmaktadır.

5)Hidrojen bağlanmada belirli bir kovalent X-H grubu yine belirli bir akseptörle etkileşime girmektedir. Bu sebepten X-H bağı zayıflar ama kırılmaz ve oluşan bu bağdan akseptör grubunda özellikleri etkilenmektedir.

.

$X - H \cdots Y$ hidrojen bağı oluşması durumunda molekölün titreşim frekanslarında meydana gelebilecek değişimler aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır.

1) Hidrojen bağı oluşumu sonucunda X-H gerilme titreşiminin kuvvet sabitinin zayıflamakta ve bunun sonucunda X-H gerilme titreşim frekansları daha düşük frekanslara kaymaktadır. Frekanstaki bu değişimler 30 cm^{-1} ile birkaç yüz cm^{-1} aralığında olabilmektedir.

2)Hidrojen bağı oluşumu X-H titreşim bandının 30 cm^{-1} ile 100 cm^{-1} aralığında genişlemesine ve bant şiddetinin 10 veya daha fazla kat artmasına sebep olmaktadır.

Hidrojen bağlanması X-H bükülme titreşimini zorlaştırarak bükülme titreşim kuvvet sabitlerinin artışına neden olmaktadır. Bu artış sonucunda X-H bükülme titreşim frekansları daha yüksek frekansları kaymakta fakat bant genişliğinde ve şiddetinde herhangi bir artış gerçekleşmemektedir.

X-H bağı gerilme ve açı bükülme titreşim frekansları da hidrojen bağlanması sonucunda daha yüksek veya daha düşük frekanslara kaymaktadır [46,47,48,49].

3.6. MOLEKÜLÜN TİTREŞİM FREKANSLARININ HESAPLANMA YÖNTEMLERİ

3.6.1. Normal Koordinat Analizi

N atomlu bir molekül, lineer olması durumunda üç ötelenme , iki dönü ve $3N-5$ titreşim serbestliğine, lineer olmaması durumunda ise üç dönü, üç ötelenme ve $3N-6$ titreşim serbestliğine sahiptir. Normal koordinat analizi methodunda, molekülün titreşim hareketini dönü ve ötelemeden ayırmak için, molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin yer değiştirmeleri, kartezyen koordinatlar yerine dönü ve ötelemeden bağımsız iç koordinat sisteminde ifade edilmektedir. İç koordinat sistemi molekülün bağ gerilmeleri ve açı bükülmeleri cinsinden ifade edilen bir koordinat sistemidir. Normal koordinat analizi methodu 3.6.2.'de detaylı anlatılacak olan ab-initio ve DFT methodlarından farklı olarak elektronik etkileşimleri dikkate almadan doğrudan çekirdekler arası etkileşimleri inceleyen bir methoddur. Hesaplama sonrası bu elektronik etkileşimler kuvvet alanına parametre olarak dahil edilmektedir.

N atomlu bir molekülün küçük titreşimleri için kinetik enerji ifadesi 3.53'de verilmektedir. Bu ifade de $\Delta x, \Delta y, \Delta z$: çekirdeğin denge konumundan ayrılma miktarını ifade etmektedir.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n m_{\alpha} \left[\left(\frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad 3.53$$

Yukarıda verilen kinetik enerji ifadesi;

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1 \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1 \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1 \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2 \quad \dots \quad 3.54$$

kütle ağırlıklı kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıdaki denklemlerle verilmektedir.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \dot{q}_i^2 \quad 3.55$$

Molekülün potansiyel enerji ifadesi küçük yerdeğişmeler için denge noktası civarında Taylor serisine açılırsa 3.56 ifadesi elde edilmektedir.

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad 3.56$$

Molekülün denge konumundaki V_0 potansiyel enerjisi sıfır olarak seçilebilir. Molekülün potansiyel enerjisinin denge konumunda minimum olması sebebiyle potansiyelin birinci türevi $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$ sıfır değerini almaktadır. Böylelikle 3.56 ifadesi

düzenlenirse potansiyel enerji ifadesi harmonik yaklaşıklıkla 2. dereceden sonraki terimler ihmal edilerek aşağıda verildiği şekilde elde edilmektedir. Bu denklemde f_{ij} terimi kuvvet sabitini ifade etmektedir.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad 3.57$$

3.58'de verilen Newton hareket denkleminde potansiyel ve kinetik enerji ifadeleri yerine konursa 3.59'la verilen ifade elde edilebilmektedir.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad 3.58$$

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad 3.59$$

Potansiyel enerji ifadesindeki çapraz terimlerin varlığı ifadenin çözümünün ancak belirli kısıtlamalar altında mümkün olmasına neden olmaktadır. i nin j 'den farklı olması durumunda ($i \neq j$) $f_{ij}=0$ olmakta ve yukarıda verilen eşitlik 3.60 ifadesine dönüşmektedir.

$$\ddot{q}_i + f_{ij} q_i = 0 \quad 3.60$$

Bu ifadenin çözümü 3.61'de görülmektedir. Burada A_i ve δ_i sırasıyla genlik ve faz sabitini ifade etmektedir.

$$q_i = A_i \cos \left(\sqrt{f_{ij}} t + \delta_i \right) \quad 3.61$$

Molekülün normal frekansları moleküle ait temel özelliklerdir ve tanımlarında gereği korrdinatlardan bağımsızdır. Bu çerçevede kartezyen koordinat sistemi, yukarıda elde edilen çözümdeki kısıtlamayı ortadan kaldıran ve en genel halde molekülün sonsuz küçük yerdeğiştirmeleri için geçerli olan iç koordinat sistemine dönüştürülmektedir. Kartezyen koordinat sistemiyle iç koordinat sistemi arasındaki ilişki 3.62 ifadesinde verilmektedir.

$$R_i = \sum_{l=1}^{3N} B_{il} X_l \quad 3.62$$

Bu denklemden:

R_i : İç koordinatları

B_{il} : Kartezyen kordinatlarından iç koordinatlara dönüşüm matrisini

X_l :Kartezyen koordinatları

ifade etmektedir. 3.62 ifadesi matris notasyonunda ;

$$R=BX \quad 3.63$$

şeklini alır. Kartezyen koordinatlarda elde ettiğimiz potansiyel ve kinetik enerji ifadeleri 3.63'de verilen dönüşüm yapılarak aşağıda verildiği şekilde elde edilir.

$$2T = \tilde{R}G^{-1}\dot{R} \quad 3.64$$

$$2V = \tilde{R}FR \quad 3.65$$

Yukardaki ifadeler köşegen terimler dışındaki terimleri de içermektedir, normal titreşim terimlerini birbirinden bağımsız hale getirmek ve çözümü basitleştirmek için iç koordinatlar ;

$$R = LQ \quad 3.66$$

dönüşüm ifadesiyle normal koordinatlara dönüştürülmektedir. Burada;

R: İç koordinatları

L: İç koordinatlardan normal koordinatlara dönüşüm matrisini

Q: Normal koordinatları

ifade etmektedir. 3.66'da verilen dönüşümün yapılmasıyla normal koordinatlarda kinetik ve potansiyel enerji terimleri elde edilir. Bu ifadelerde Λ ; Köşegen elemanları λ olan ve diğer elemanları 0 olan özdeğer matrisini, E;sabitler matrisini ifade etmektedir.

$$2V = \tilde{Q}\Lambda Q \quad 3.67$$

$$2T = \tilde{Q}E\dot{Q} \quad 3.68$$

Yukarıda verilen ifadelerin uygun biçimde düzenlenmesiyle;

$$|GF - \lambda E| = 0 \quad 3.69$$

seküler denklemi elde edilmektedir. Bu seküler denklemin çözülmesiyle Λ 'nın elemanları olan λ_k kökleri belirlenip, $\lambda_k = 4\pi^2\nu_k^2$ eşitliğiyle normal titreşim frekans değerleri elde edilmektedir [38,42,44,45].

3.6.2. Ab-initio ve DFT Teorileri

Ab-initio ve DFT (yoğunluk fonksiyonu teorisi) teorileri çok elektronlu sistemler için Schrödinger dalga denklemini yaklaşıklıkla çözen kuantum mekaniksel elektronik yapı hesaplama metotlarıdır. Ab-initio teorileri Schrödinger denklemini herhangi bir deneysel parametre kullanmadan, Planck sabiti, ışık hızı, elektronun yükü gibi temel sabitlere dayandırarak çözümü gerçekleştiren metotlardır. Ab-initio hesaplamalarında en yaygın olarak kullanılan metot "Hartree Fock self consistent field Teorisi" olarak anılan HF öz uyumlu alan teorisidir. Tüm elektronik hesaplama yöntemlerinde karşılaşılan zorluk, elektronik hamiltonyenin, elektronlar arası itme potansiyelinin itmeye dahil olan her iki elektronun koordinatları cinsinden yazılması sebebiyle değişkenlere ayrılamaması bir başka deyişle Hamilton işlemcisinin tek elektron terimleri cinsinden ifade edilememesidir. Öz uyumlu alan teorisi bu zorluğu ortadan kaldırmak için elektron-elektron itme potansiyel terimini başta hesaba katmamakta daha sonra bu etkiyi

düzeltilme terimi olarak hesaba dahil etmektedir. Bu teori her bir elektronun kendisi dışındaki elektronlar ve çekirdeğin oluşturduğu potansiyel altında hareket ettiği varsayımına dayanmaktadır.

Diğer bir hesaplama methodu olan yoğunluk fonksiyonu teorisinin hesaplama yöntemleri ab initio teorisine benzerlik göstermektedir. Bu teori, öz uyumlu alan teorisinden farklı olarak anlık elektron etkileşimlerini değiş tokuş ve korelasyon terimleri olarak hesaba dahil edilmektedir. DFT teorisinde toplam enerji dalga fonksiyonları yerine toplam elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilmektedir [40,50].

3.6.2.1. Öz Uyumlu Alan Teorisi

Kesim 3.3.1.'de detaylı olarak anlatılmış olan Born Oppenheimer yaklaşıklığı çerçevesinde elektronik Hamiltonyen ifadesi aşağıda verildiği şekilde yazılabilmektedir.

$$\hat{H}^{elektronik} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\mu} e^2}{r_{\mu i}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3.70$$

Yukarıda verilen Hamiltonyen ifadesini basitleştirmek için, atomik birimlerde Planck sabiti, elektronun kütlesi ve yükü değerleri bire eşit alınıp yazıldığında 3.71'le verilmiş olan elektronik Hamiltonyen ifadesi elde edilmektedir. 3.71 ifadesindeki ilk iki terimin toplamı öz (core) Hamiltonyen olarak tanımlanmaktadır.

$$\hat{H}^{elektronik} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \quad 3.71$$

$$\hat{H}^{\text{öz}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} \quad 3.72$$

Hartree-Fock teorisinin dayandığı temel fikir her bir elektronun kendi dışındaki elektronlar ve çekirdeğin oluşturduğu potansiyel alanda hareket ettiği yaklaşımdır. Bu çerçevede bu yöntem çok elektron problemini tek elektron problemine indirgeyerek Schrödinger denkleminde çözüme gitmektedir. Fakat 3.71 de verilen elektronik hamiltonyen ifadesinin içerdiği $1/r_{ij}$ terimi nedeniyle hamiltonyen işlemcisi tek elektron terimleri cinsinden ifade edilememektedir. Bu sebepten çok elektronlu

sistemlerde, enerji ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında, çok elektronlu dalga fonksiyonunu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı biçiminde ifade eden Hartree yaklaşıklığı kullanılmaktadır. Hartree çarpımı olarak bilinen bu ifade 3.73 eşitliğiyle verilmektedir.

$$\psi_0 = \psi_0(1)\psi_0(2)\psi_0(3)\dots\dots\psi_0(n) \quad 3.73$$

Bu ifadede ψ_0 moleküldeki tüm elektronların koordinatlarının fonksiyonu olan sıfırıncı deneme dalga fonksiyonudur. $\psi_0(1)$, $\psi_0(2)$, $\psi_0(n)$ ise molekülün sırasıyla 1,2 ve n inci elektronun koordinatlarının fonksiyonudur ve molekül orbitalleri olarak tanımlanmaktadır. Hartree yaklaşımı uygulanmadan önce, bir numaralı elektron için, 3.26'da verilen Schrödinger ifadesi çözülerek iyileştirilmiş $\psi_1(1)$ deneme fonksiyonu elde edilmektedir. Bu çözümde, elektron elektron itme terimi, 1. elektronla, diğer elektronlara bağlı olarak $\psi_0(2)$, $\psi_0(3)$, $\psi_0(n)$ dalga fonksiyonlarıyla hesaplanmış, ortalama elektrostatik alan arasındaki itme potansiyelidir. Daha sonra n inci elektrona kadar diğer tüm elektronlar için Schrödinger denleminin çözülmesiyle 3.74 ifadesiyle verilen her bir elektron için birinci deneme dalga fonksiyonları elde edilmiş olur.

$$\psi_1 = \psi_1(1)\psi_1(2)\psi_1(3)\dots\dots\psi_1(n) \quad 3.74$$

Bu işlem ψ_k dalga fonksiyonuyla hesaplanan enerjiyle, ψ_{k-1} dalga fonksiyonu kullanılarak hesaplanan enerji arasındaki fark çok küçük olana kadar, k defa tekrarlanır. Bu enerji farkının küçük olmasının sebebi k inci ve k-1 inci dalga fonksiyonlarının birbirine çok yakın olması nedeniyle bu dalga fonksiyonları kullanılarak elde edilen potansiyel alanlarının aynı olmasıdır.

3.74 ifadesiyle verilen dalga fonksiyonu simetriktir ve bu fonksiyonda elektronun spin özelliği hesaba katılmamıştır. Pauli ilkesi gereğince bir orbitalde aynı kuantum sayılarına sahip (aynı konum ve spin durumunda) iki elektronun bulunamaz ve elektronların yerdeğıştirmelerine karşı dalga fonksiyonları anti simetrik olmalıdır. Bu nedenle dalga fonksiyonunda belirli düzeltmelerin yapılması gerekmektedir. Hartree çarpanında uygun düzeltmeler Fock ve Slater tarafından 1930 yılında yapılmıştır.

Slater dalga fonksiyonlarını hem uzay hemde zamanın fonksiyonu olan ve iki elektronun yerdeğiştirmesine göre antisimetrik olan bir determinantla tanımlamıştır. N elektronlu bir sistem için Slater fonksiyonu (determinantı) aşağıda verilmektedir.

$$\psi_{n/2} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) & \cdots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) & \cdots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \psi_1(N)\beta(N) & \psi_2(N)\alpha(N) & \psi_2(N)\beta(N) & \cdots & \psi_{n/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

Bu kısımdan sonra varyasyon prensibi kullanılarak Slater determinantının ve elektronik hamiltonyenin 3.75 ifadesinde yerine konarak spin ve uzay koordinatları üzerinden integre edilmesiyle 3.76 da verilen, molekülün enerjisinin beklenen değeri ifadesi elde edilmektedir. 3.75 ifadesinde yerine koyduğumuz dalga fonksiyonu molekülün gerçek dalga fonksiyonu için yapılmış bir yaklaşımdır, bu sebepten ifadenin çözülmesiyle elde edilen enerji her zaman molekülün gerçek enerjisine eşit veya daha büyük değer almaktadır.

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad 3.75$$

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad 3.76$$

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) \hat{H}^{\text{öz}}(1) \psi_j^*(1) dv \quad 3.77$$

3.78 ifadesinde J terimi coulomb integrali olarak tanımlanmakta ve ψ_i ve ψ_j orbitallerinde bulunan iki elektron arasındaki itme potansiyelini ifade etmektedir.

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_i(1) \psi_j(2) dv_1 dv_2 \quad 3.78$$

Değiş-tokuş integrali olarak tanımlanan K terimi, Pauli dışarlama ilkesi çerçevesinde, aynı spinli iki elektronun, aynı enerji düzeyinde bulunmama ilkesini gerçeklemek üzere,

elektrostatik itme potansiyel enerjisini azaltma yönünde Couluomb integrale düzeltme terimi olarak eklenmektedir.

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_i(2)\psi_j(1) dv_1 dv_2 \quad 3.79$$

3.76'da verilen elektronik enerjinin minimizasyon yöntemiyle minimize edilmesiyle 3.80 'de verilen Hartree Fock denklemleri elde edilir.

$$\hat{F} \psi_i = \epsilon \psi_i \quad 3.80$$

3.80'de verilen Fock operatörünün açık ifadesi aşağıda verilmektedir.

$$\hat{F} = \hat{H}^{\text{öz}}(1) + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad 3.81$$

3.80 de verilen Hartree Fock denklemlerini 1951 yılında Roothaan ve Hall, moleküler orbitalleri, baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonu biçiminde ifade ederek geliştirmiştir. Molekül orbitallerinin m sayıda atomik orbitalin lineer toplamı cinsinden ifadesi 3.82'de verilmektedir. LCAO metodu olarakta bilinen bu ifade bize molekül orbitallerini, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu cinsinden yazmamıza olanak sağlamaktadır.

$$\psi_i = \sum_{s=1}^m c_{si} \phi_s \quad 3.82$$

Molekül orbitallerini Hartree Fock denklemlerinde yerine konmasıyla 3.80 ifadesinde verilen Roothaan Hall denklemleri bir başka değişle Hartree Fock denklemlerinin Roothaan ve Hall tarafından uyarlanmış şekli elde edilmektedir.

$$\sum_{s=1}^m F_{rs} c_{si} = \epsilon_i \sum_{s=1}^m S_{rs} c_{si} \quad 3.83$$

$$F_{rs} = \int \phi_r \hat{F} \phi_s dv \quad 3.84$$

$$S_{rs} = \int \phi_r \phi_s dv \quad 3.85$$

3.83 ifadesi m^2 sayıda F, c ve S elemandan oluşan bir matris biçiminde aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir.

Bu ifadede ε m x m boyutlu köşegen bir matristir.

$$FC = SC\varepsilon \quad 3.86$$

Hartree Fock yönteminde enerji ve dalga fonksiyonlarının hesaplanabilmesi için öncelikli olarak 3.87 ifadesiyle verilen Fock matrisinin hesaplanması gerekmektedir.

$$F_{rs} = \int \phi_r \left[\hat{H}^{cek}(1) + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \phi_s dv \quad 3.87$$

Fakat Fock (F) matrisinin, dalga fonksiyonlarına bağlı olan Coulomb ve değiş-tokuş integralleri içermesi sebebiyle doğrudan çözümü mümkün değildir. 3.86'da verilen matrisin hesaplanabilmesi için her bir ψ_i dalga fonksiyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu çerçevede başlangıç olarak ilk yaklaşıklıkla c değerleri oluşturulmakta ve bu c değerleri ϕ baz fonksiyonlarıyla beraber 3.82 ifadesinde yerine konarak başlangıç ψ_i deneme dalga fonksiyonları elde edilmektedir. Elde edilen bu dalga fonksiyonlarının 3.87 ifadesinde yerine konmasıyla F_{rs} hesaplanmakta, F_{rs} teriminin 3.86'de verilen matris ifadesine yerleştirilmesiyle c ve ε değerleri elde edilmektedir. Bu işlemin tekrarlanarak elde edilen yeni c terimlerinin 3.87'de verilen Fock denleminde yerine konmasıyla iyileştirilmiş Fock matrisi elde edilmekte ve elde edilen Fock ifadesinin tekrar 3.836 matrisine yerleştirilmesiyle iyileştirilmiş c ve ε değerleri elde edilmektedir. Bu işlemler n sayıdaki döngü sonucunda hesaplanan c ve ε değerleriyle (n-1)'inci döngüde hesaplanan değerler arasındaki fark varyasyon ilkesi gereğince önceden belirlenen bir limit değere ulaşana kadar devam ettirilmektedir.

Hartree Fock methoduna göre her bir elektron kendisi dışındaki elektronlar ve çekirdeğin oluşturduğu potansiyel altında hareket etmektedir. Her bir döngüde elde edilen c terimlerinin kullanılmasıyla iyileştirilmiş ψ molekül orbitalleri ve bu

orbitallerin Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinde yerine konmasıyla iyileştirilmiş potansiyel alanı elde edilmektedir. Döngünün bir önceki hesaplanan potansiyel alanının bir sonrakiyle uyumlu olana kadar sürmesi sebebiyle bu yöntem “öz uyumlu alan teorisi” olarak anılmaktadır. Molekül için elde edilen elektronik enerji ifadesine çekirdekler arası itme potansiyel teriminin eklenmesiyle molekülün toplam enerjisi hesaplanmış olmaktadır [34,51,52].

3.6.2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Molekülün yapısı, enerjisi, ve diğer özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan diğer bir kuantum mekaniksel metod yoğunluk fonksiyon teorisidir (DFT). Öz uyumlu alan teorisine alternatif olarak geliştirilen yoğunluk fonksiyon teorisine elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumu öz uyumlu alan teorisine kıyasla çok daha iyi olmaktadır. DFT metotlarının özuyumlu alan teorisine göre diğer bir üstünlüğü ise elektron elektron etkileşmelerini hesaba dahil etmesi ve çok atomlu moleküller için hesaplamaları çok daha kısa sürelerde ve deney sonuçları ile daha iyi uyum sağlayacak biçimde gerçekleştirmesidir.

Yoğunluk fonksiyon teorisinin dayandığı temel fikir bir elektron sisteminin enerjisinin elektron olasılık yoğunluğu terimleri cinsinden yazılabilesidir. N sayıda elektrona sahip bir sistemde $\rho(r)$, r uzayındaki bir noktada, toplam elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. Molekülün elektronik enerjisi $E(\rho)$ ise, verilen bir $\rho(r)$ fonksiyonuna bir enerji özdeğeri karşılık gelecek şekilde, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir.

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında temel seviye enerjisi ve diğer tüm temel seviye elektronik özelliklerinin elektron yoğunluğu ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Ancak Hohen-Kohn teoremi enerjinin elektron yoğunluğuna fonksiyonel bağımlılığı hakkında birşey söylemezken sadece böyle bir fonksiyonun varlığını onaylamaktadır. 1965 yılında Kohn ve Sham elektronik enerjinin tek elektron denklemleriyle belirlenmesine olanak sağlayan tek elektron denklem setini türetmişlerdir.

Kohn ve Sham tarafından türetilen, N elektronlu bir sistemin temel seviye elektronik enerjisi ($E(\rho)$) ifadesi 3.88'de verilmektedir. Bu ifadede;

ψ_i : Tek elektron orbitallerini

$\rho(r)$: Temel seviye yük yoğunluğunu

ifade etmektedir.

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1I}} \rho(r_1) dr_1 \\ + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}(\rho) \quad 3.88$$

$$\rho(r) = \sum_i^n |\psi_i(r)|^2 \quad 3.89$$

3.88'le verilen enerji ifadesinde ilk terim elektronların kinetik enerjilerinin toplamını, ikinci terim elektron çekirdek çekim potansiyelini, üçüncü terim r_1 noktasındaki toplam yük dağılımı ile r_2 noktasındaki toplam yük dağılımı arasındaki Cloumb etkileşmesini, son terim olan $E_{xc}(\rho)$ ise ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olan ve tüm klasik olmayan elektron–elektron etkileşmelerini hesaplamaya dahil eden sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade etmektedir.

Kohn–Sham orbitalleri (ψ_i) varyasyon ilkesinin $E(\rho)$ elektronik enerjisine uygulanmasıyla türetilen Kohn–Sham denklem setinin çözülmesiyle elde edilmektedir. $\psi_i(r)$, tek elektron orbitalleri için Kohn–Sham denklemleri 3.90 ifadesinde verilmektedir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1I}} + \int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \psi_1(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad 3.90$$

Burada;

ϵ_i : Kohn–Sham orbital enerjilerini,

V_{XC} : $E_{XC}(\rho)$ değiş-tokuş korelasyon enerjisinin türevi olan değiş-tokuş korelasyon potansiyelini,

ifade etmektedir. $E_{XC}(\rho)$ 'nin bilinmesi durumunda V_{XC} potansiyel ifadesi elde edilebilmektedir.

Kohn–Sham denklemleri öz uyumlu alan yaklaşımı içinde çözümler Çözümde ilk olarak molekül sistemi için atomik yoğunlukların kombinasyonu biçiminde yazılan, ρ yük yoğunluk fonksiyonu için bir değer atanmakta ve E_{XC} 'nin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için tüm döngü boyunca sabit değer alacak yaklaşık bir biçimi belirlenmektedir. V_{XC} , değiş–tokuş potansiyel terimi konumun (r) bir fonksiyonu olarak daha sonra hesaplanmaktadır. Başlangıç Kohn-Sham orbital setini elde etmek için Kohn-Sham denklemler seti çözülmekte ve elde edilen orbital seti 3.89 ifadesinde yerine konarak iyileştirilmiş elektron yoğunluğu hesaplanmaktadır. Bu işlemler n sayıdaki döngü sonucunda hesaplanan elektron yoğunluğu ve değiş-tokuş korelasyon enerji değerleriyle ($n-1$)'inci döngüde hesaplanan değerler arasındaki fark önceden belirlenen bir limit değere ulaşana kadar devam ettirilmektedir. İstenilen düzeyde iyileştirilmiş yoğunluk ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi terimleri 3.88 ifadesinde yerine konarak elektronik enerji hesaplanmaktadır.

Herbir döngüde Kohn-Sham orbitalleri sayısal olarak hesaplanabilmekte veya bir baz fonksiyon seti biçiminde ifade edilebilmektedir.

DFT hesaplamasında ortaya çıkan hatanın temel sebebi E_{XC} değiş-tokuş korelasyon enerjisinin çeşitli yaklaşım metodlarını kullanılarak yaklaşıklıkla belirlenmesidir. E_{XC} değiş-tokuş korelasyon enerjisinin belirlenmesinde kullanılan yaklaşımlardan biri lokal yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Lokal yoğunluk yaklaşıklığı çerçevesinde E_{XC} ifadesi 3.88'de verilmektedir.

$$E_{XC} = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad 3.91$$

Burada $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ sabit yoğunluktaki homojen elektron gazı içinde elektron başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu teorik yaklaşımda sonsuz sayıda

elektronun, homojen, değişmeyen ve sürekli bir pozitif yük dağılımının olduğu elektron gazı içinde hareket ettiği kabul edilmektedir. Ancak gerçekte eksi ve artı yükler molekül içinde düzgün dağılım göstermemekte ve bu teorik yaklaşımda belirtilen ideal homojen ortam sağlamamaktadır. Bu sebepten E_{XC} ifadesine lokal olmayan gradyent düzeltme değiş-tokuş teriminin eklenmesi gerekmektedir [34, 53].

3.7. ATOMİK ORBİTALLER

Kısım 3.6.2.1.'de bahsedilmiş olan LCAO-MO metodu tek elektron moleküler dalga fonksiyonlarını, moleküldeki atomların dalga fonksiyonlarının bir lineer toplamı biçiminde yazmaya olanak sağlamaktadır. Moleküldeki her bir elektronun tek elektron dalga fonksiyonu, moleküldeki atomik orbitallerin belirli oranda katkılarıyla oluşmaktadır. Bu çerçevede i numaralı bir elektronun tek elektron moleküler orbital fonksiyonu, LCAO yaklaşımıyla aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\psi_i = \sum_{s=1}^m c_{si} \phi_s \quad 3.92$$

Bu ifadede;

ϕ_s : s 'inci atomik orbital fonksiyonunu

c_{si} : Atomik orbital dalga fonksiyonunun i . Elektronun tek elektron moleküler dalga fonksiyonu üzerinde katkısını

ψ_i : i 'inci elektronun tek elektron moleküler dalga fonksiyonunu

temsil etmektedir.

Atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan oluşan molekül orbitalleri baz fonksiyonları olarak bilinirler bu baz fonksiyonlarının toplamı ise baz setlerini oluşturmaktadır. Baz setleri, moleküldeki her elektronu uzayda belirli bir bölgeyle sınırlandıran, moleküler yörüngelerin matematiksel gösterimidir. Baz kümelerinin genişletilmesi ölçütünde elektronlar üzerindeki kısıtlamalar azalarak moleküler yörüngelerin gerçek değerlerine yaklaşması sağlanmaktadır. Molekül orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için

Molekülün tek elektron dalga fonksiyonlarının belirlenebilmesi için öncelikle atomik orbital dalga fonksiyonlarının belirlenmesi gerekmektedir. Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi atomik orbitaller olmak üzere iki çeşit atomik orbital bir başka deyişle baz fonksiyonu bulunmaktadır [50].

3.7.1. Slater Tipi Atomik Orbitaller

Slater tipi atomik orbitalleri aşağıda verildiği fonksiyonel formda ifade edilmektedir. Bu ifadede N; normalisasyon sabitini, $Y_{l,m}$; tek elektronlu bir atomik sistem için küresel harmonik fonksiyonları, ζ ; verilen atomik orbital için bir sabiti, n,m,l terimleri kuantum sayılarını ifade etmektedir.

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta \cdot r} \quad 3.93$$

Slater tipi orbitaller küresel simetrik elektron dağılımına sahip atomik orbital tanımlamaları için oldukça iyi sonuç vermelerine karşın eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip molekül orbitallerinin oluşturulmasında kullanılması aynı başarıyı göstermemektedir. Bu sebepten molekül için elektron dağılımının tanımlanmasında daha yeterli olan Gaussian tipi atomik orbitaller kullanılmaya başlanmıştır.

3.7.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaller

Moleküler orbitalleri, moleküldeki her bir atoma primitif (ilkel fonksiyon) adı verilen Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşan baz fonksiyonlarının karşılık getirilmesiyle oluşturulmaktadır. Gaussian tipi atomik orbitalleri genel biçimde 3.94 'de verildiği şekilde ifade edilmektedir. Bu ifadede i, j, k pozitif tamsayıları, α pozitif bir katsayıyı, x_c , y_c , z_c terimleri koordinat sisteminin merkezi koordinatlarını, x_1 , y_1 , z_1 terimleri elektronun kartezyen koordinatlarını temsil etmektedir.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i \cdot (y_1 - y_c)^j \cdot (z_1 - z_c)^k \cdot e^{-\alpha(r_1 - r_c)^2} \quad 3.94$$

Primitif Gaussian dalga fonksiyonları i, j, k tam sayılarına göre isimlendirilirler. i, j, k tam sayılarının toplamının 0 a eşit olduğu durumda s-tipi, 1'e eşit olduğu durumda p-tipi, 2'ye eşit olduğu durumda d-tipi, 3'e eşit olduğu durumda ise f-tipi Gaussian adını

alırlar. 3.95 ifadesiyle verilen Gaussian fonksiyonları primitif Gaussian fonksiyonların lineer toplamından oluşurlar ve sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları olarak adlandırılırlar. Bu ifadede d_{sk} sabit katsayıları g_k ise primitif gaussian fonksiyonları ifade etmektedir. Bu bağıntı ile elde edilen sıkıştırılmış baz fonksiyonlarının 3.92 ifadesinde verildiği biçimdeki bir lineer toplamı ile atomik orbitaller elde edilmektedir.

$$\phi_s = \sum_k d_{sk} g_k \quad 3.95$$

Baz setleri kullandıkları baz fonksiyon sayısına göre m-npG biçiminde ikili baz seti ve m-np1G biçiminde üçlü baz seti olmak üzere iki gruba ayrılırlar. İkili zeta baz setleri ile oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilirken açık kabuk orbitalleri birisi n tane primitif Gaussian fonksiyonundan ve diğeri p tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan iki sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonuyla temsil edilmektedir. 3-21G, 6-31G baz setleri ikili zeta baz setlere örnek olarak verilebilir.

Üçlü zeta baz setleri ile oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilirken açık kabuk orbitalleri birincisi n, ikincisi p, üçüncüsü 1 tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan üç tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonuyla temsil edilmektedir. 6-311G baz seti üçlü zeta baz setine örnek olarak verilebilir.

Moleküllerin gerçek moleküler yörüngelerinin elde edilmesi için baz setlerine difüzyon, polarizasyon gibi fonksiyonların eklenerek genişletilmesi gerekmektedir. Polarizasyon (kutuplanma) fonksiyonları baz kümelerine dahil edilerek atomik orbitallerin melezleşmesinden moleküler orbitaller elde edilmektedir. Hidrojen ve Helyum atomlarının 1s orbitallerini tanımlamak için p tipi polarizasyon Gaussian fonksiyonu, ve Helyum dışında kalan daha ağır elementlerin p tipi atomik orbitallerini tanımlamak için d tipi polarizasyon Gaussian fonksiyonu sıkıştırılmış Gaussian baz setine ilave edilir. Örnek olarak 6-31G (d,p) baz seti gösterilebilir.

Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftlerine sahip moleküllerde, anyonlarda, uyarılmış seviyedeki sistemlerde, büyük negatif yüke sahip sistemlerde elektronlar çekirdekten daha uzakta yer alarak atomik orbitalleri daha geniş bölgeyi kaplamaktadır.

Bu tip sistemlerde atomik orbitallerin tanımlanmasında kullanılan sıkıştırılmış yapıdaki baz setine diffuse (dağılma) özelliğine sahip primitif Gaussian fonksiyonlar eklenmektedir. Hidrojen atomu dışında kalan atomlar için diffuse fonksiyonunun dahil edilmesi “+” işaretiyle gösterilirken, “++” işareti hem hidrojen hemde ağır atomlar için diffuse fonksiyonunun baz setine dahil edildiğini göstermektedir. Buna örnek olarak 6-31G ++(d,p) baz seti gösterilebilir [42, 40, 50,54].

4. BULGULAR

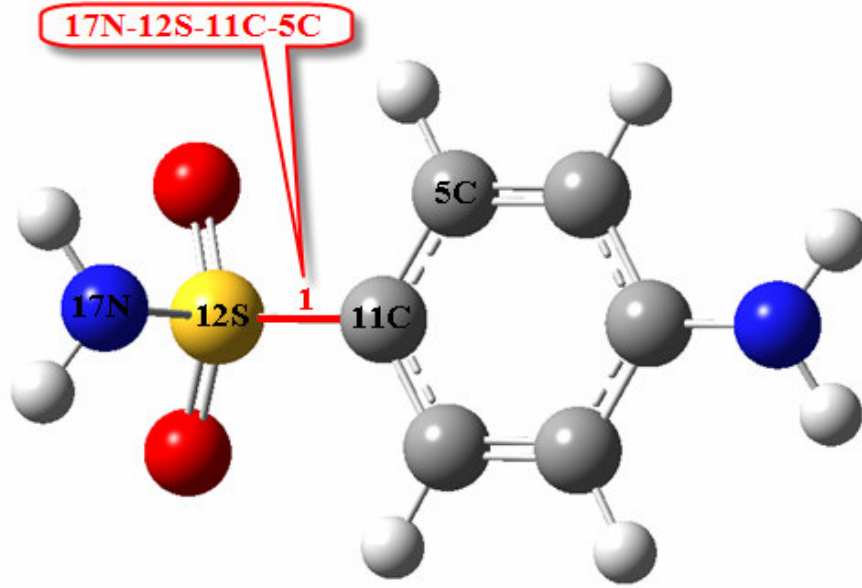
4.1. SERBEST HALDEKİ SULFANİLAMİD MOLEKÜLÜNÜN KOFORMASYON ANALİZİ VE MOLEKÜLÜN BELİRLENEN KARARLI KONFORMERLERİ İÇİN HESAPLANAN GEOMETRİ PARAMETRELERİ

Serbest sulfanilamid molekülü şekil 4.1’de verilmiştir. Molekülün önce en düşük enerjisine (global enerji) ve diğer düşük enerjilerine karşılık gelen parametreler hesaplanmıştır. Serbest haldeki sulfanilamid molekülünün sahip olduğu, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bulunan lokal minimumların her birisi molekülün sahip olduğu olası kararlı konformerlere karşılık gelmektedir. Bu lokal minimumların ve global minimumun belirlenmesi amacıyla molekül için potansiyel enerji yüzeyi taraması yarı ampirik PM3 ve B3LYP/3-21G teori düzeylerinde Gaussian 03 paket programı [55] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PM3 methodu, Dewar ve arkadaşları [56] tarafından literatüre kazandırılmış olan AM1’in (Austin Model 1) Stewart tarafından geliştirilmiş ikinci versiyonu olan yarı ampirik bir hesaplama yöntemidir.

Serbest haldeki sulfanilamid molekülünün başlangıç geometrisi, O’Connor, Maslan [11,12] ve Alleaume, Decap [13,14] tarafından X-ışını difraksiyon methodu kullanılarak elde edilen deneysel geometrik parametreler ile oluşturulmuştur. Potansiyel enerji yüzeyi tarama işleminde moleküllerin teorik olarak mümkün olabilecek tüm konformerlerinin belirlenmesi için, her bir döngüde şekil 4.1’de 1 numarayla verilen C-S bağı üzerindeki dihedral açı değeri 30° değiştirilerek molekülün her bir olası konformeri için geometrik parametreler ve SCF (molekülün hesaplanan toplam elektronik enerjisi) enerjileri belirlenmiştir.

Serbest haldeki Sulfanilamid molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taraması sonucunda hesaplanan tüm geometrik yapı ve SCF enerji değerleri içinde, molekülün kararlı konformerlerine karşılık gelebilecek olan ve diğerlerine kıyasla

göreceli olarak daha düşük SCF enerjilerine sahip olan uygun geometrik yapılar seçilerek HF ve DFT-B3LYP metodu ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiş ve böylece molekülün teorik olarak mümkün olan 4 kararlı konformeri belirlenmiştir. Bu konformerler tartışmayı kolaylaştırmak için sırasıyla Konf.1, Konf.2, Konf. 3 ve Konf. 4 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 4.1: Sulfanilamid molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında dögüsel olarak değiştirilen C-S bağı etrafındaki dihedral ağı

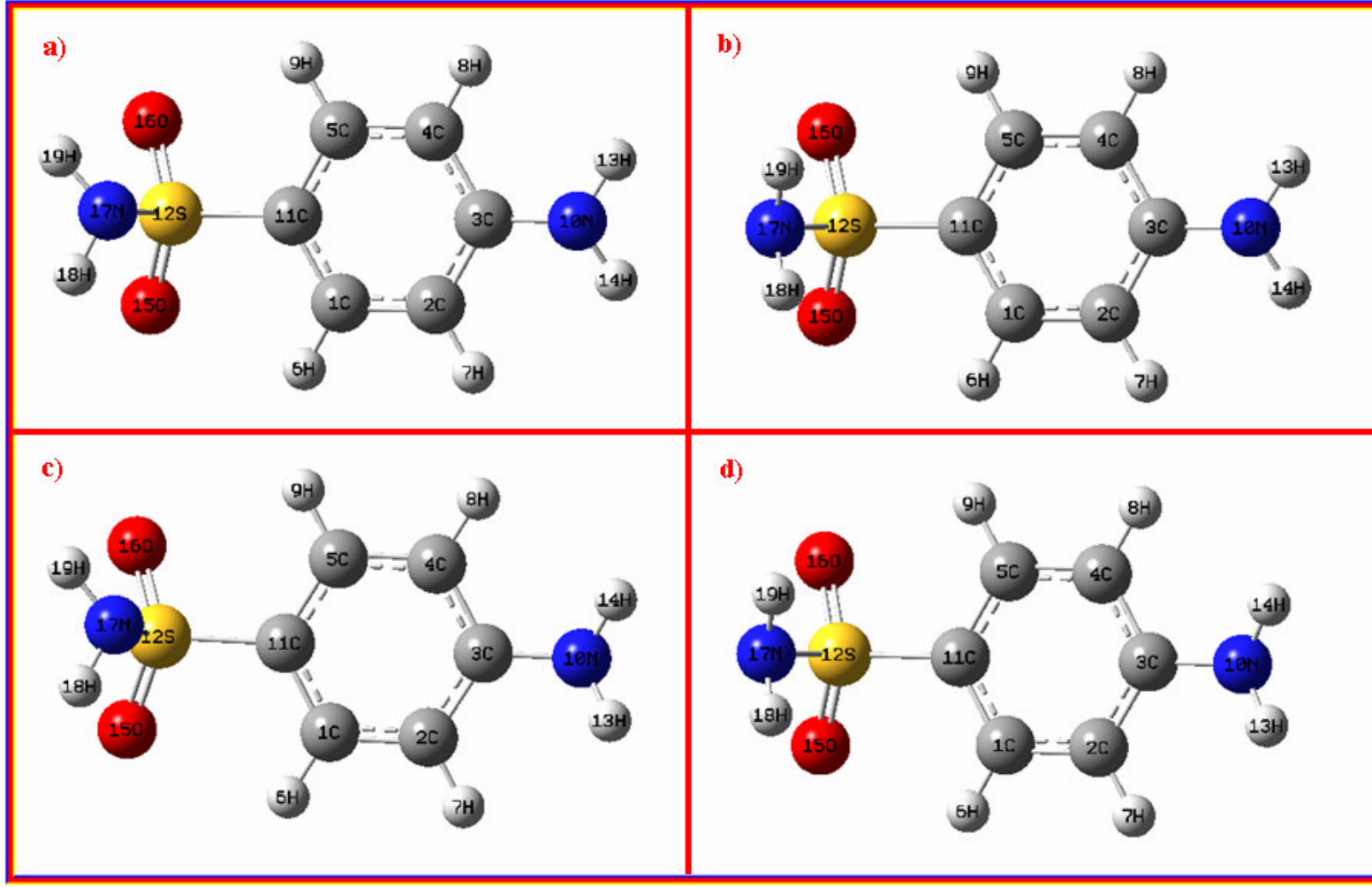
Şekil 4.2’de Sulfanilamid molekülünün DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş kararlı 4 konformeri görölmektedir. Bu konfermerlerin SCF enerjileri Hartree ve kcal/mol cinsinden tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1: Sulfanilamid Molekülünün 4 Konformerinin SCF Değerleri

Konformerler	Hesaplanan SCF Enerjileri *		Bağıl Farklar **	
	(Hartree)	(kcal / mol)	(Hartree)	(kcal / mol)
Konf. 1	-891.572888	-559470.9029	0.00	0.00
Konf. 2	-891.5727332	-559470.8058	0.00001548	0.0971
Konf. 3	-891.571868	-559470.2629	0.00102	0.64
Konf. 4	-891.5715882	-559470.0873	0.0012998	0.8156

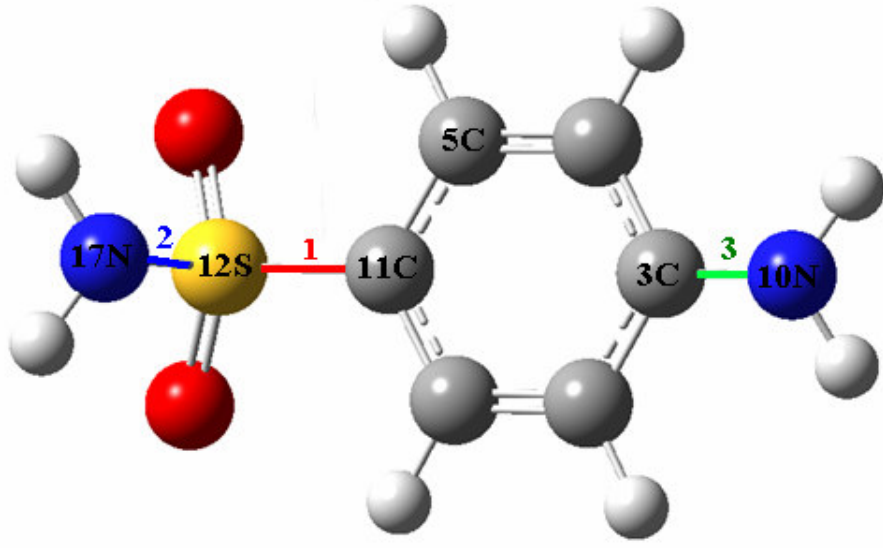
* DFT /6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmıştır.

** Referans olarak en kararlı konformer (Konf.1) için bağıl enerji değeri 0.00 kabul edilmiş ve diğer konformerlerin bağıl enerjileri bu referans değere göre belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Sulfanilamid molekülünün kararlı hallerine karşılık gelen konformerleri; a, b, c, d sırasıyla sulfanilamid molekülünün 1, 2,3 ve 4 numaralı konformerlerini temsil etmektedir.

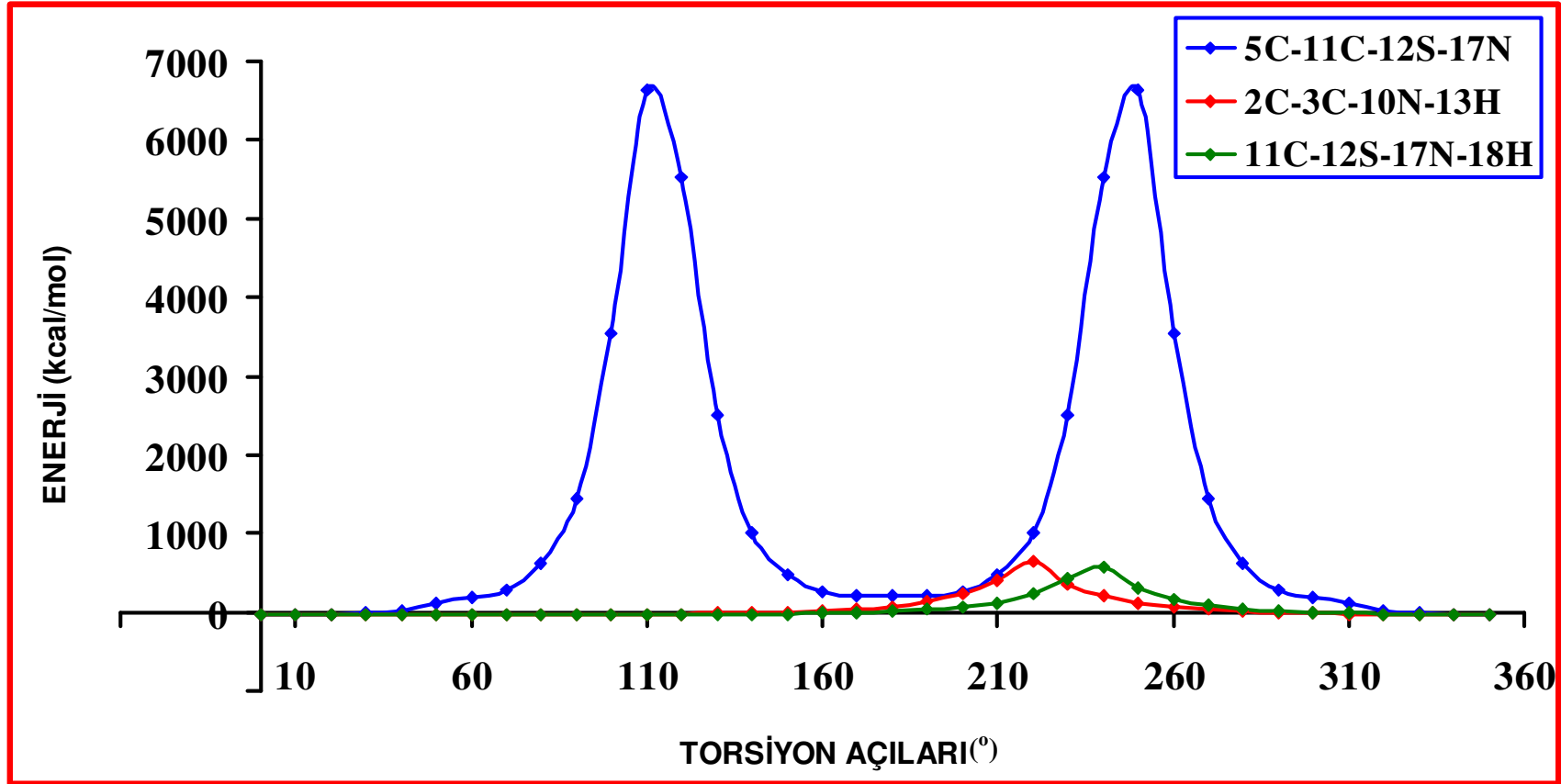
Sulfanilamid molekülü için hesaplanan elektronik enerji değerlerinin molekülün şekil 4.3’de 1,2 ve 3 numaralarıyla verilen 12S-11C, 17N-12S ve 3C-10N bağları etrafındaki torsiyon açı değişimlerine bağlılığının belirlenmesi için, “potansiyel enerji yüzeyi taraması” hesaplamaları, PM3 ve DFT-B3LYP/6-31G teori düzeylerinde, ayrı ayrı her bir döngüde torsiyon açıları 10^0 değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.



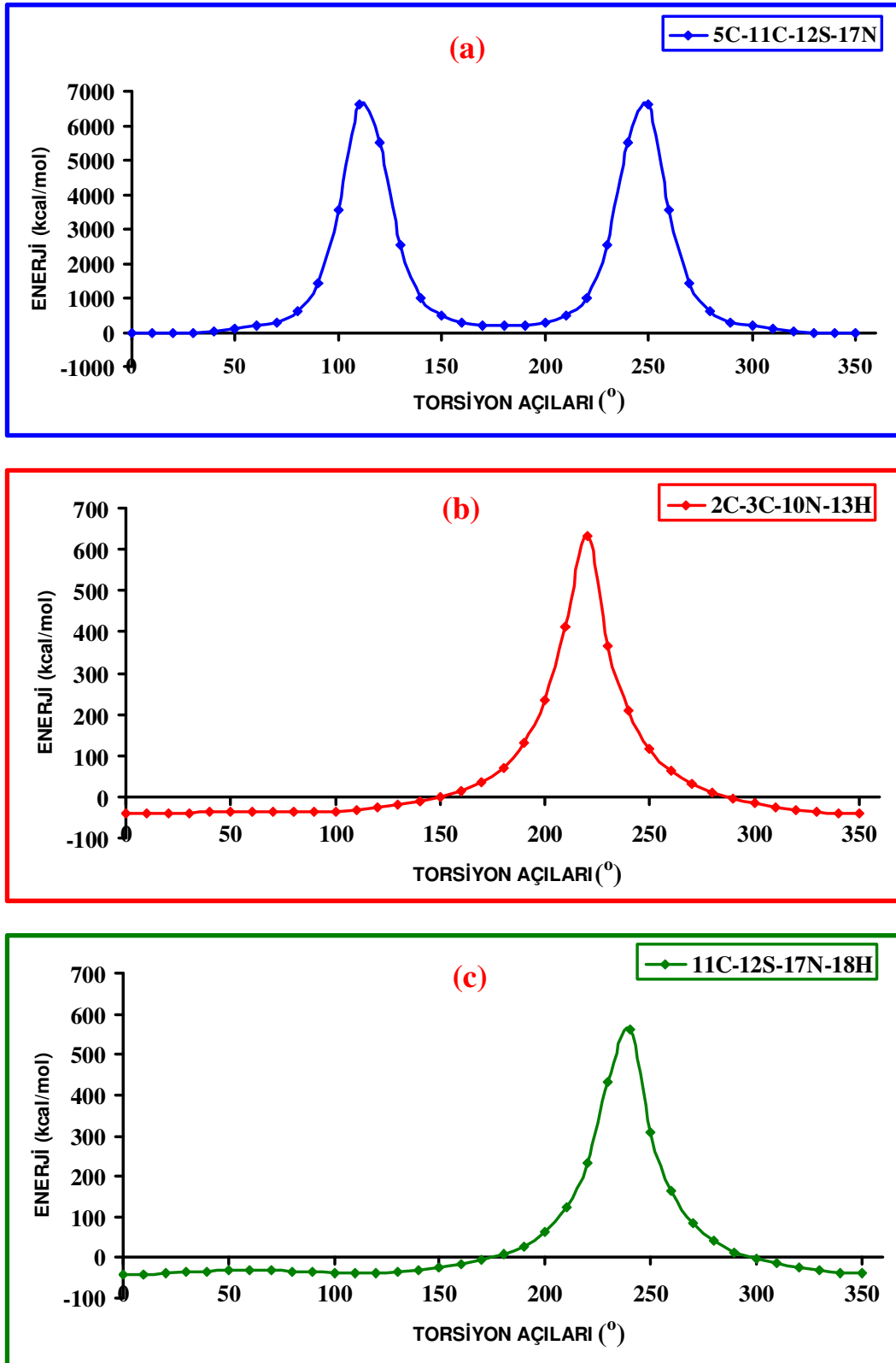
Şekil 4.3: Sulfanilamid molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen N-S, C-S ve C-N bağı etrafındaki dihedral açılar

Herbir döngüde hesaplanan elektronik enerji değerleri ile döngü işlemine dahil edilen yukarıda sözü edilen üç dihedral açı değeri arasındaki bağımlılık şekil 4.4 ve 4.6’da bir arada verilmektedir. Ayrıca, enerji değerleri ile her bir dihedral açı parametresi arasındaki bağımlılık, ayrı ayrı şekil 4.5 ve 4.7’de verilmektedir.

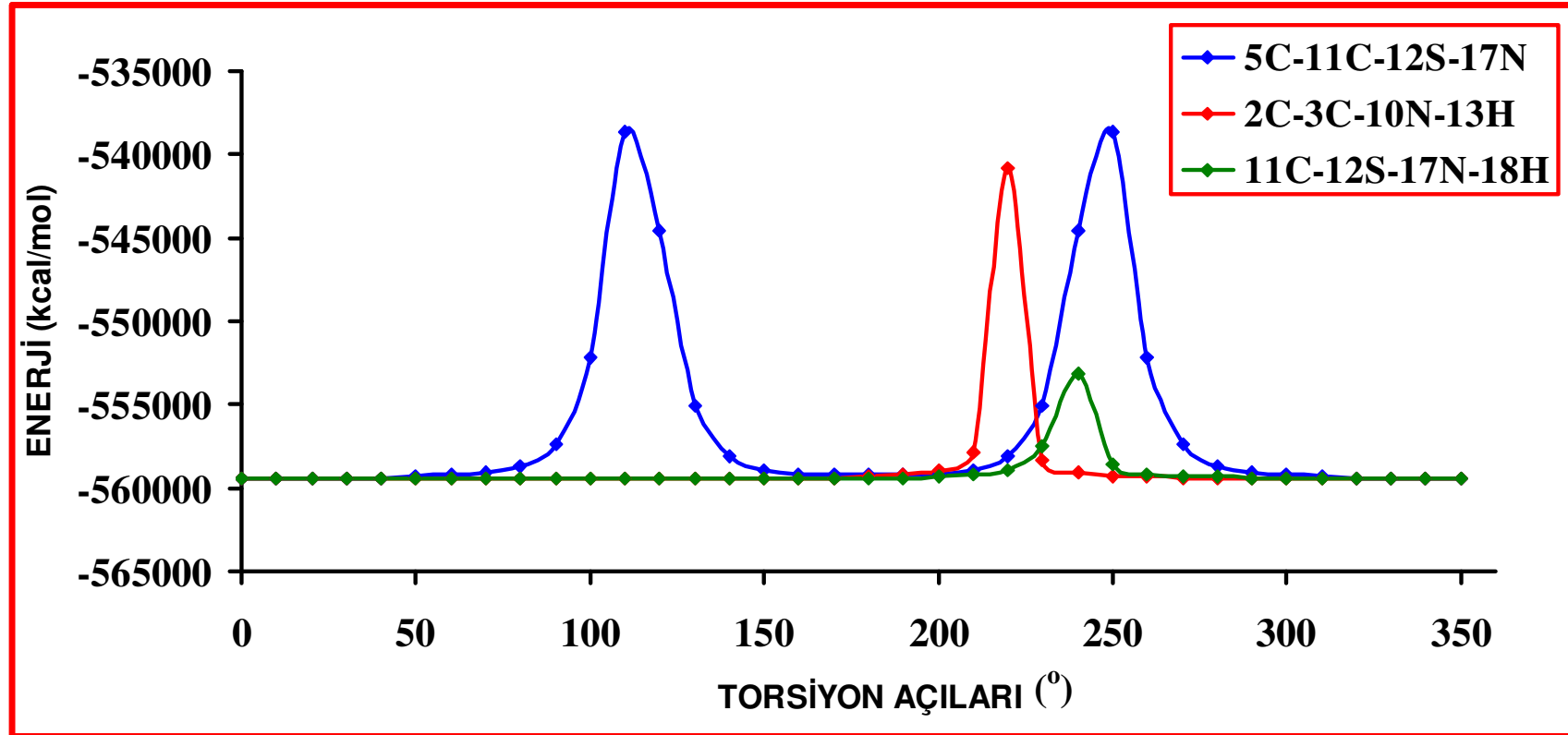
Sulfanilamid molekülünün belirlenen 1, 2, 3 ve 4 numaralı kararlı konformerleri için ab initio HF ve DFT-B3LYP yöntemleri ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak ayrı ayrı hesaplanan optimize edilmiş geometrik parametreler sırasıyla tablo 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’de verilmektedir. Verilen tablolarda, konformerlerin birbirlerinden farklılaşan geometri parametreleri karşılaştırmalı olarak tablo 4.6’da gösterilmektedir.



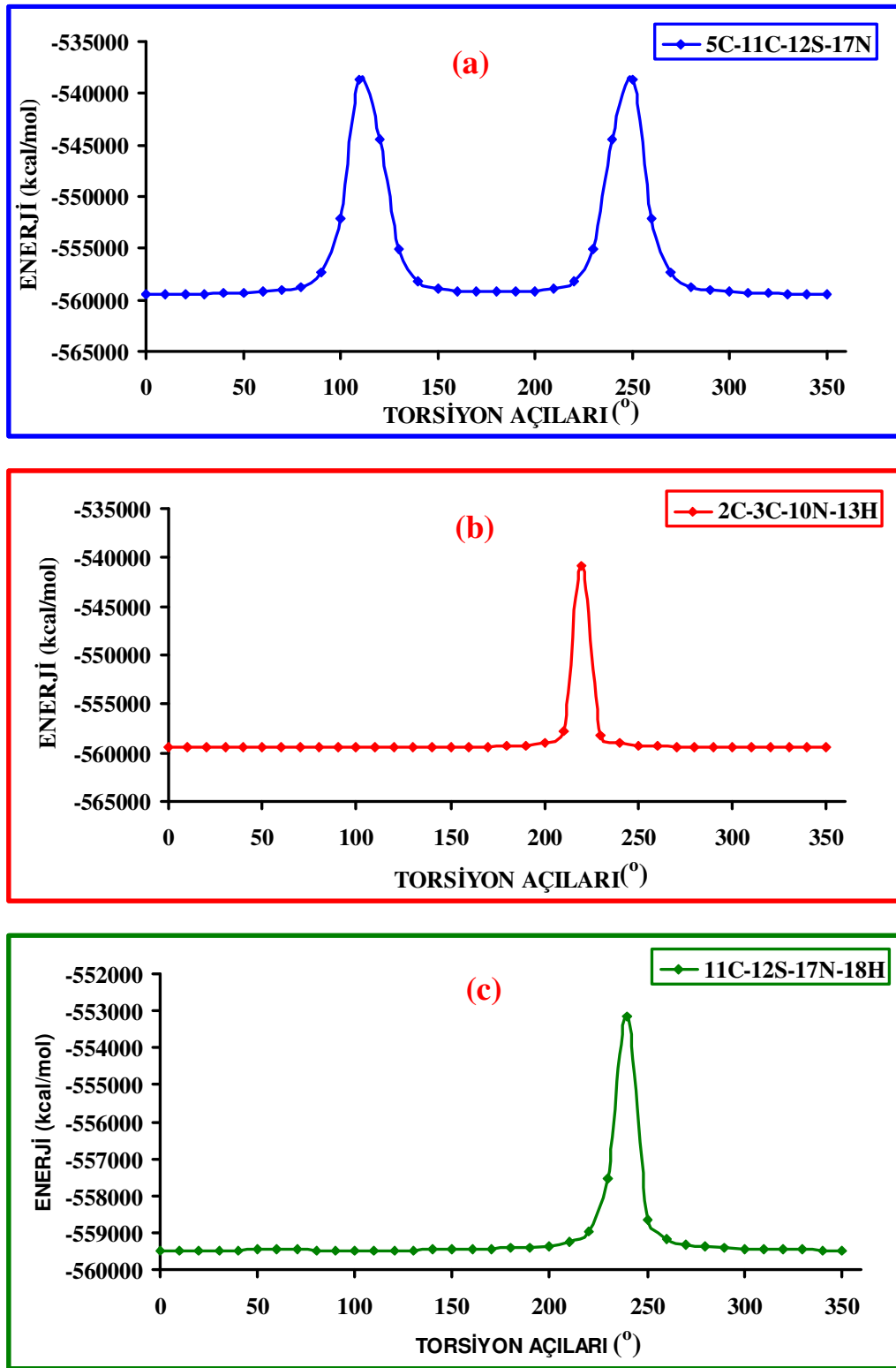
Şekil 4.4: Serbest haldeki sulfanilamid molekülü için yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 11C-12S, 3C-10N, ve 12S-17N bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı.



Şekil 4.5: Serbest haldeki sulfanilamid molekülünün (a)11C-12S, (b)3C-10N, ve (c)12S-17N bağları etrafındaki dihedral açılardaki değişimlerin yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi.



Şekil 4.6: Serbest haldeki sulfanilamid molekülü için DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 11C-12S, 3C-10N, ve 12S-17N bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı.



Şekil 4.7: Serbest haldeki sulfanilamid molekülünün (a)11C-12S, (b)3C-10N, ve (c)12S-17N bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi.

Tablo 4.2. Sulfanilamid molekülünün belirlenen en kararlı konformeri (Konf.1) için HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış olan optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	A(1,2,3)	120.4	120.63	A(15,12,17)	107.58	107.65	D(2,3,10,14)	21.96	20.47
R(1,6)	1.07	1.08	A(1,2,7)	119.7	119.71	A(16,12,17)	105.53	105.44	D(4,3,10,13)	-22.20	-20.52
R(1,11)	1.39	1.40	A(3,2,7)	119.8	119.66	A(12,17,18)	112.19	110.20	D(4,3,10,14)	-159.97	-161.55
R(2,3)	1.40	1.41	A(2,3,4)	118.9	118.78	A(12,17,19)	111.09	109.04	D(3,4,5,9)	-178.90	-178.84
R(2,7)	1.08	1.09	A(2,3,10)	120.5	120.64	A(18,17,19)	112.95	111.40	D(3,4,5,11)	0.19	-0.01
R(3,4)	1.40	1.41	A(4,3,10)	120.4	120.55	D(6,1,2,3)	178.85	178.77	D(8,4,5,9)	0.91	0.94
R(3,10)	1.38	1.39	A(3,4,5)	120.4	120.64	D(6,1,2,7)	-0.95	-0.98	D(8,4,5,11)	179.99	179.77
R(4,5)	1.38	1.39	A(3,4,8)	119.7	119.63	D(11,1,2,3)	-0.14	0.01	D(4,5,11,1)	-0.41	-0.21
R(4,8)	1.08	1.09	A(5,4,8)	119.8	119.73	D(11,1,2,7)	-179.94	-179.74	D(4,5,11,12)	179.38	179.81
R(5,9)	1.07	1.08	A(4,5,9)	119.9	120.29	D(2,1,11,5)	0.39	0.20	D(9,5,11,1)	178.67	178.63
R(5,11)	1.39	1.40	A(4,5,11)	120.0	119.75	D(2,1,11,12)	-179.40	-179.81	D(9,5,11,12)	-1.54	-1.35
R(10,13)	0.99	1.01	A(9,5,11)	119.9	119.96	D(6,1,11,5)	-178.61	-178.56	D(1,11,12,15)	-18.33	-18.16
R(10,14)	0.99	1.01	A(3,10,13)	116.5	117.33	D(6,1,11,12)	1.61	1.42	D(1,11,12,16)	-151.15	-152.07
R(11,12)	1.76	1.78	A(3,10,14)	116.5	117.33	D(1,2,3,4)	-0.08	-0.22	D(1,11,12,17)	96.25	95.98
R(12,15)	1.43	1.47	A(13,10,14)	113.1	113.76	D(1,2,3,10)	178.02	177.80	D(5,11,12,15)	161.89	161.82
R(12,16)	1.43	1.47	A(1,11,5)	120.0	120.46	D(7,2,3,4)	179.72	179.53	D(5,11,12,16)	29.06	27.92
R(12,17)	1.65	1.70	A(1,11,12)	120.0	119.83	D(7,2,3,10)	-2.18	-2.45	D(5,11,12,17)	-83.54	-84.04
R(17,18)	1.00	1.02	A(5,11,12)	119.9	119.71	D(2,3,4,5)	0.06	0.22	D(11,12,17,18)	-105.77	-108.69
R(17,19)	1.00	1.02	A(11,12,15)	107.5	107.59	D(2,3,4,8)	-179.75	-179.56	D(11,12,17,19)	126.73	128.74
A(2,1,6)	120.0	120.4	A(11,12,16)	108.3	108.32	D(10,3,4,5)	-178.05	-177.80	D(15,12,17,18)	8.80	5.42
A(2,1,11)	120.0	119.7	A(11,12,17)	105.4	104.31	D(10,3,4,8)	2.15	2.42	D(15,12,17,19)	-118.70	-117.15
A(6,1,11)	119.8	119.8	A(15,12,16)	121.3	122.18	D(2,3,10,13)	159.73	161.50	D(16,12,17,18)	139.64	137.30
									D(16,12,17,19)	12.14	14.73

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu , bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.3. Sulfanilamid molekülünün belirlenen 2. en kararlı konformeri (Konf.2) için HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	A(1,2,3)	120.42	120.63	A(15,12,17)	107.53	107.59	D(2,3,10,14)	-160.54	-162.46
R(1,6)	1.07	1.08	A(1,2,7)	119.76	119.71	A(16,12,17)	105.52	105.44	D(4,3,10,13)	160.83	162.60
R(1,11)	1.39	1.40	A(3,2,7)	119.81	119.66	A(12,17,18)	112.10	110.09	D(4,3,10,14)	22.20	20.37
R(2,3)	1.40	1.41	A(2,3,4)	118.98	118.77	A(12,17,19)	111.02	108.97	D(3,4,5,9)	-179.05	-179.05
R(2,7)	1.08	1.09	A(2,3,10)	120.56	120.63	A(18,17,19)	112.87	111.31	D(3,4,5,11)	0.05	0.01
R(3,4)	1.40	1.41	A(4,3,10)	120.40	120.54	D(6,1,2,3)	179.00	178.95	D(8,4,5,9)	0.06	0.18
R(3,10)	1.38	1.39	A(3,4,5)	120.42	120.64	D(6,1,2,7)	-0.12	-0.26	D(8,4,5,11)	179.17	179.24
R(4,5)	1.38	1.39	A(3,4,8)	119.76	119.63	D(11,1,2,3)	-0.05	-0.02	D(4,5,11,1)	-0.58	-0.37
R(4,8)	1.08	1.09	A(5,4,8)	119.81	119.73	D(11,1,2,7)	-179.16	-179.23	D(4,5,11,12)	179.09	179.46
R(5,9)	1.07	1.08	A(4,5,9)	119.96	120.29	D(2,1,11,5)	0.58	0.38	D(9,5,11,1)	178.53	178.69
R(5,11)	1.39	1.40	A(4,5,11)	120.09	119.76	D(2,1,11,12)	-179.09	-179.45	D(9,5,11,12)	-1.80	-1.48
R(10,13)	0.99	1.01	A(9,5,11)	119.94	119.95	D(6,1,11,5)	-178.47	-178.60	D(1,11,12,15)	-18.53	-18.59
R(10,14)	0.99	1.01	A(3,10,13)	116.73	117.57	D(6,1,11,12)	1.86	1.57	D(1,11,12,16)	-151.44	-152.56
R(11,12)	1.76	1.78	A(3,10,14)	116.73	117.56	D(1,2,3,4)	-0.47	-0.33	D(1,11,12,17)	95.98	95.49
R(12,15)	1.43	1.47	A(13,10,14)	113.34	114.02	D(1,2,3,10)	-177.77	-177.56	D(5,11,12,15)	161.79	161.58
R(12,16)	1.43	1.47	A(1,11,5)	120.00	120.45	D(7,2,3,4)	178.65	178.88	D(5,11,12,16)	28.89	27.61
R(12,17)	1.65	1.70	A(1,11,12)	120.09	119.83	D(7,2,3,10)	1.35	1.65	D(5,11,12,17)	-83.69	-84.34
R(17,18)	1.00	1.02	A(5,11,12)	119.92	119.71	D(2,3,4,5)	0.47	0.34	D(11,12,17,18)	-106.07	-109.08
R(17,19)	1.00	1.02	A(11,12,15)	107.60	107.63	D(2,3,4,8)	-178.65	-178.90	D(11,12,17,19)	126.66	128.59
A(2,1,6)	120.08	120.42	A(11,12,16)	108.41	108.32	D(10,3,4,5)	177.77	177.57	D(15,12,17,18)	8.49	5.04
A(2,1,11)	120.08	119.75	A(11,12,17)	105.38	104.29	D(10,3,4,8)	-1.35	-1.67	D(15,12,17,19)	-118.77	-117.30
A(6,1,11)	119.83	119.82	A(15,12,16)	121.35	122.20	D(2,3,10,13)	-21.91	-20.22	D(16,12,17,18)	139.33	136.92
									D(16,12,17,19)	12.06	14.58

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu , bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.4. Sulfanilamid molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri (Konf. 3) için HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	A(1,2,3)	120.44	120.64	A(15,12,17)	105.50	104.95	D(2,3,10,14)	22.13	20.38
R(1,6)	1.07	1.09	A(1,2,7)	119.78	119.73	A(16,12,17)	105.48	104.95	D(4,3,10,13)	-22.03	-20.40
R(1,11)	1.39	1.40	A(3,2,7)	119.78	119.63	A(12,17,18)	114.33	112.50	D(4,3,10,14)	-159.73	-161.60
R(2,3)	1.40	1.41	A(2,3,4)	118.94	118.74	A(12,17,19)	114.31	112.51	D(3,4,5,9)	-178.38	-178.30
R(2,7)	1.08	1.09	A(2,3,10)	120.51	120.61	A(18,17,19)	114.23	112.63	D(3,4,5,11)	0.37	0.11
R(3,4)	1.40	1.41	A(4,3,10)	120.52	120.61	D(6,1,2,3)	178.36	178.30	D(8,4,5,9)	1.13	1.21
R(3,10)	1.38	1.39	A(3,4,5)	120.44	120.64	D(6,1,2,7)	-1.14	-1.21	D(8,4,5,11)	179.87	179.63
R(4,5)	1.38	1.39	A(3,4,8)	119.78	119.63	D(11,1,2,3)	-0.38	-0.11	D(4,5,11,1)	-0.86	-0.58
R(4,8)	1.08	1.09	A(5,4,8)	119.77	119.73	D(11,1,2,7)	-179.88	-179.62	D(4,5,11,12)	178.94	178.96
R(5,9)	1.07	1.09	A(4,5,9)	119.98	120.33	D(2,1,11,5)	0.86	0.58	D(9,5,11,1)	177.89	177.84
R(5,11)	1.39	1.40	A(4,5,11)	120.18	119.85	D(2,1,11,12)	-178.93	-178.96	D(9,5,11,12)	-2.32	-2.62
R(10,13)	0.99	1.01	A(9,5,11)	119.83	119.81	D(6,1,11,5)	-177.87	-177.84	D(1,11,12,15)	-23.51	-23.10
R(10,14)	0.99	1.01	A(3,10,13)	116.54	117.38	D(6,1,11,12)	2.33	2.62	D(1,11,12,16)	-156.76	-157.48
R(11,12)	1.76	1.79	A(3,10,14)	116.54	117.37	D(1,2,3,4)	-0.11	-0.35	D(1,11,12,17)	89.88	89.71
R(12,15)	1.43	1.47	A(13,10,14)	113.10	113.78	D(1,2,3,10)	178.05	177.70	D(5,11,12,15)	156.69	157.36
R(12,16)	1.43	1.47	A(1,11,5)	119.81	120.27	D(7,2,3,4)	179.39	179.16	D(5,11,12,16)	23.45	22.98
R(12,17)	1.64	1.69	A(1,11,12)	120.09	119.86	D(7,2,3,10)	-2.45	-2.78	D(5,11,12,17)	-89.92	-89.83
R(17,18)	1.00	1.02	A(5,11,12)	120.10	119.86	D(2,3,4,5)	0.12	0.35	D(11,12,17,18)	-67.13	-64.28
R(17,19)	1.00	1.02	A(11,12,15)	107.51	107.61	D(2,3,4,8)	-179.39	-179.16	D(11,12,17,19)	67.17	64.21
A(2,1,6)	119.98	120.32	A(11,12,16)	107.52	107.59	D(10,3,4,5)	-178.04	-177.70	D(15,12,17,18)	47.60	50.30
A(2,1,11)	120.18	119.85	A(11,12,17)	107.98	108.01	D(10,3,4,8)	2.45	2.78	D(15,12,17,19)	-178.10	178.80
A(6,1,11)	119.83	119.81	A(15,12,16)	122.17	122.96	D(2,3,10,13)	159.84	161.58	D(16,12,17,18)	178.15	-178.85
									D(16,12,17,19)	-47.55	-50.36

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.5. Sulfanilamid molekülünün belirlenen 4. en kararlı konformeri için (Konf. 4) HF/6-31G ++(d,p ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	A(1,2,3)	120.45	120.65	A(15,12,17)	105.45	104.92	D(2,3,10,14)	-161.12	-163.26
R(1,6)	1.07	1.09	A(1,2,7)	119.78	119.73	A(16,12,17)	105.44	104.91	D(4,3,10,13)	161.02	163.25
R(1,11)	1.39	1.40	A(3,2,7)	119.76	119.62	A(12,17,18)	114.35	112.51	D(4,3,10,14)	21.74	19.65
R(2,3)	1.40	1.41	A(2,3,4)	118.93	118.73	A(12,17,19)	114.35	112.50	D(3,4,5,9)	-178.47	-178.45
4R(2,7)	1.08	1.09	A(2,3,10)	120.50	120.61	A(18,17,19)	114.29	112.64	D(3,4,5,11)	0.28	0.14
R(3,4)	1.40	1.41	A(4,3,10)	120.51	120.61	D(6,1,2,3)	178.47	178.46	D(8,4,5,9)	0.30	0.48
R(3,10)	1.38	1.38	A(3,4,5)	120.44	120.65	D(6,1,2,7)	-0.30	-0.48	D(8,4,5,11)	179.06	179.08
R(4,5)	1.38	1.39	A(3,4,8)	119.77	119.62	D(11,1,2,3)	-0.28	-0.13	D(4,5,11,1)	-1.00	-0.66
R(4,8)	1.08	1.09	A(5,4,8)	119.78	119.73	D(11,1,2,7)	-179.05	-179.07	D(4,5,11,12)	178.77	178.73
R(5,9)	1.07	1.09	A(4,5,9)	119.97	120.31	D(2,1,11,5)	1.00	0.66	D(9,5,11,1)	177.76	177.94
R(5,11)	1.39	1.40	A(4,5,11)	120.19	119.86	D(2,1,11,12)	-178.77	-178.73	D(9,5,11,12)	-2.47	-2.67
R(10,13)	0.99	1.01	A(9,5,11)	119.83	119.81	D(6,1,11,5)	-177.75	-177.94	D(1,11,12,15)	-23.47	-23.06
R(10,14)	0.99	1.01	A(3,10,13)	116.89	117.84	D(6,1,11,12)	2.48	2.67	D(1,11,12,16)	-156.77	-157.49
R(11,12)	1.76	1.79	A(3,10,14)	116.88	117.84	D(1,2,3,4)	-0.44	-0.38	D(1,11,12,17)	89.89	89.72
R(12,15)	1.43	1.47	A(13,10,14)	113.48	114.28	D(1,2,3,10)	-177.62	-177.52	D(5,11,12,15)	156.76	157.55
R(12,16)	1.43	1.47	A(1,11,5)	119.80	120.25	D(7,2,3,4)	178.33	178.56	D(5,11,12,16)	23.46	23.12
R(12,17)	1.64	1.69	A(1,11,12)	120.10	119.87	D(7,2,3,10)	1.15	1.42	D(5,11,12,17)	-89.88	-89.67
R(17,18)	1.00	1.02	A(5,11,12)	120.10	119.87	D(2,3,4,5)	0.43	0.38	D(11,12,17,18)	-67.18	-64.25
R(17,19)	1.00	1.02	A(11,12,15)	107.53	107.62	D(2,3,4,8)	-178.34	-178.56	D(11,12,17,19)	67.28	64.26
A(2,1,6)	119.98	120.31	A(11,12,16)	107.52	107.62	D(10,3,4,5)	177.62	177.52	D(15,12,17,18)	47.55	50.33
A(2,1,11)	120.19	119.86	A(11,12,17)	108.01	108.01	D(10,3,4,8)	-1.16	-1.42	D(15,12,17,19)	-177.99	178.84
A(6,1,11)	119.82	119.81	A(15,12,16)	122.21	122.98	D(2,3,10,13)	-21.85	-19.67	D(16,12,17,18)	178.10	-178.84
									D(16,12,17,19)	-47.44	-50.32

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.6. Sulfanilamid molekülünün konformerlerinin HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan optimize geometri parametreleri

	1. KONFORMER		2.KORFORMER		3.KONFORMER		4.KONFORMER	
	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF
D(1,2,3,10)	177.80	178.02	-177.56	-177.77	177.70	178.05	-177.52	-177.62
D(7,2,3,10)	-2.45	-2.18	1.65	1.35	-2.78	-2.45	1.42	1.15
D(10,3,4,5)	-177.80	-178.05	177.57	177.77	-177.70	-178.04	177.52	177.62
D(10,3,4,8)	2.42	2.15	-1.67	-1.35	2.78	2.45	-1.42	-1.16
D(2,3,10,13)	161.50	159.73	-20.22	-21.91	161.58	159.84	-19.67	-21.85
D(2,3,10,14)	20.47	21.96	-162.46	-160.54	20.38	22.13	-163.26	-161.12
D(4,3,10,13)	-20.52	-22.20	162.60	160.83	-20.40	-22.03	163.25	161.02
D(4,3,10,14)	-161.55	-159.97	20.37	22.20	-161.60	-159.73	19.65	21.74
D(11,12,17,18)	-108.69	-105.77	-109.08	-106.07	-64.28	-67.13	-64.25	-67.18
D(11,12,17,19)	128.74	126.73	128.59	126.66	64.21	67.17	64.26	67.28
D(15,12,17,18)	5.42	8.80	5.04	8.49	50.30	47.60	50.33	47.55
D(15,12,17,19)	-117.15	-118.70	-117.30	-118.77	178.80	-178.10	178.84	-177.99
D(16,12,17,18)	137.30	139.64	136.92	139.33	-178.85	178.15	-178.84	178.10
D(16,12,17,19)	14.73	12.14	14.58	12.06	-50.36	-47.55	-50.32	-47.44

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu , bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir

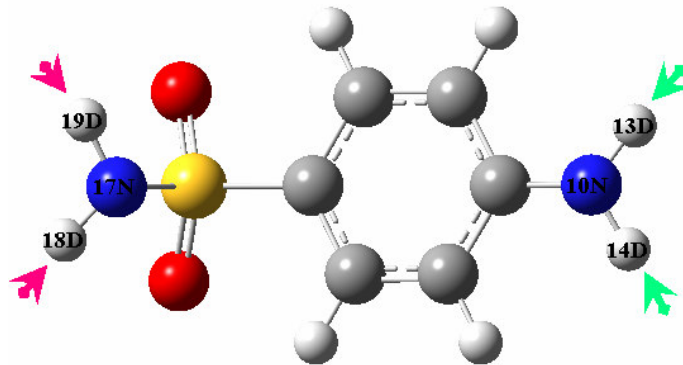
4.2. SULFANILAMİD MOLEKÜLÜNÜ KONFORMERLERİNİN TİTREŞİMSSEL FREKANSLARININ BELİRLENMESİ

$C_6H_8N_2O_2S$ kimyasal formülüyle verilen sulfanilamid molekülü 57 ($3N=3 \times 19=57$) serbestlik derecesine sahiptir. 3 ötelenme ve 3 dönü serbestliği çıkarıldığında ve 51 titreşim serbestlik derecesi kalmaktadır. Sulfanilamide molekülü 51 titreşim kipine (mod) sahiptir. Molekülün bir simetri özelliği olmadığı için C_1 nokta grubundadır ve tüm titreşim kipleri IR ve Raman aktiftir. Gaussian03 paket programı [55] kullanılarak gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taraması ve geometri optimizasyonu hesaplamaları sonucunda molekülün belirlenen en kararlı dört konformeri için elde edilen optimize olmuş geometrik parametreleri üzerinden abinitio HF ve DFT-B3LYP metodu ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanarak, harmonik ve anharmonik titreşici modelleri çerçevesinde gerçekleştirilen frekans hesaplamaları ile her bir konformer için 51 adet titreşim kipi ve onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri ayrı ayrı elde edilmiştir. Konformerlerin hesaplanan titreşimsel kiplerinin karakterlerinin belirlenmesi ve böylece doğru bir kip analizinin elde edilmesi amacı ile, Gaussian 03 programı kullanılarak hesaplanan titreşim kiplerinin her birisi için toplam enerji dağılımları (%TED), PQS (Parallel Quantum Mechanics Solutions) paket programı [10] kullanılarak elde edilmiştir.

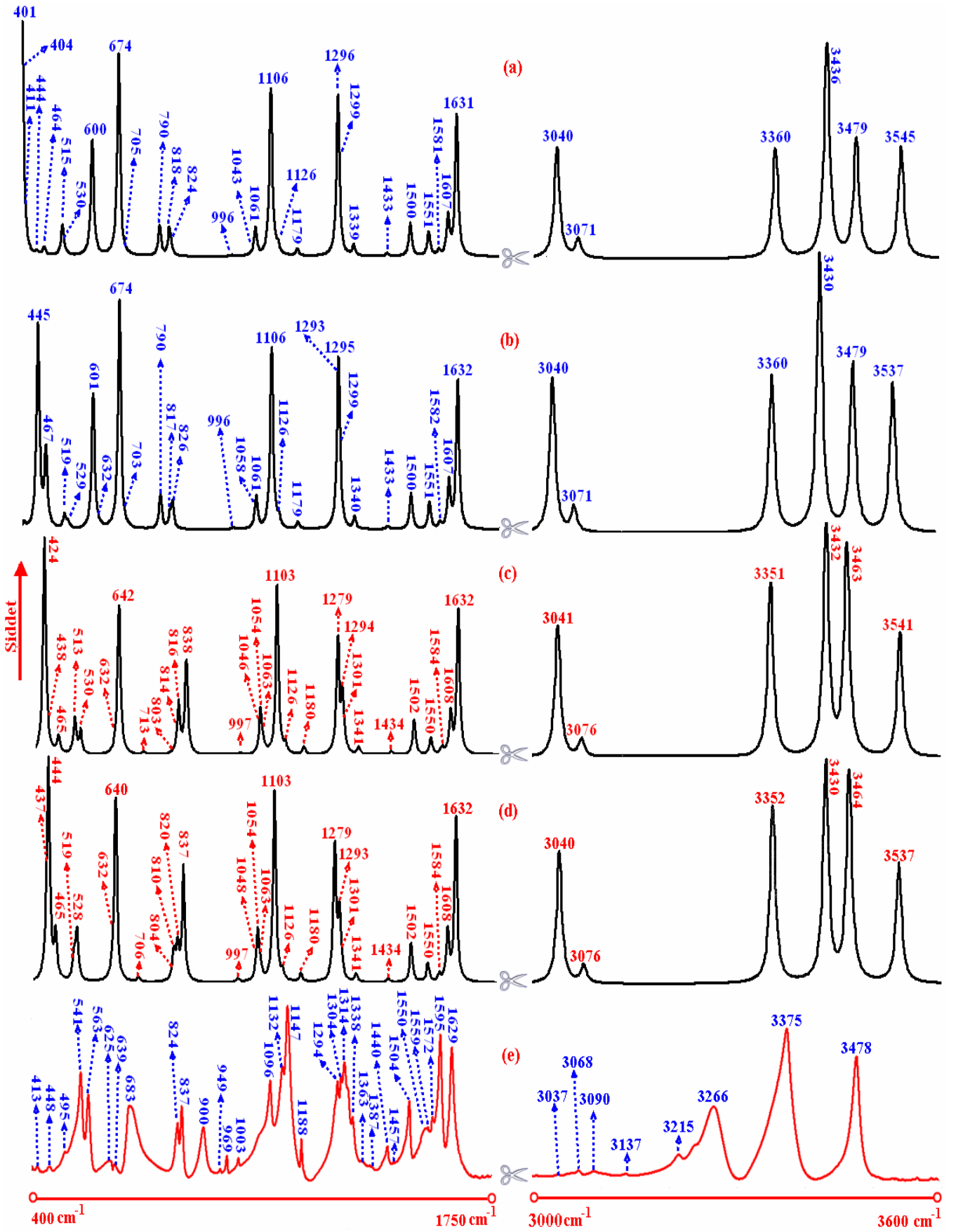
DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde harmonik yaklaşıklıkla hesaplanan dalgasayıları ile deneysel dalgasayıları arasındaki uyumu sağlamak amacıyla, hesaplanan dalga sayıları literatürde bu teori düzeyi için Balci ve arkadaşları tarafından [58] önerilen ikili ölçekleme çarpanları (titreşim dalga sayılarının 1800 cm^{-1} 'e eşit veya daha büyük değerleri için, 0,955 ve 1800 cm^{-1} 'in altındaki değerleri için 0,977) Halls ve arkadaşları tarafından önerilen ikili ölçekleme yöntemi [59] içinde kullanılarak ölçeklendirilmiştir.

Herbir konformer için, HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik titreşici modelleri ile ayrı ayrı hesaplanan ölçeklenmemiş titreşimsel dalgasayıları, ikili ölçekleme çarpanı kullanılarak elde edilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları ve hesaplanan TED değerleri molekülün kaydedilen deneysel IR ve RAMAN spektrumunda gözlenen temel bandlara ait dalga sayıları ve molekül için literatürden alınan

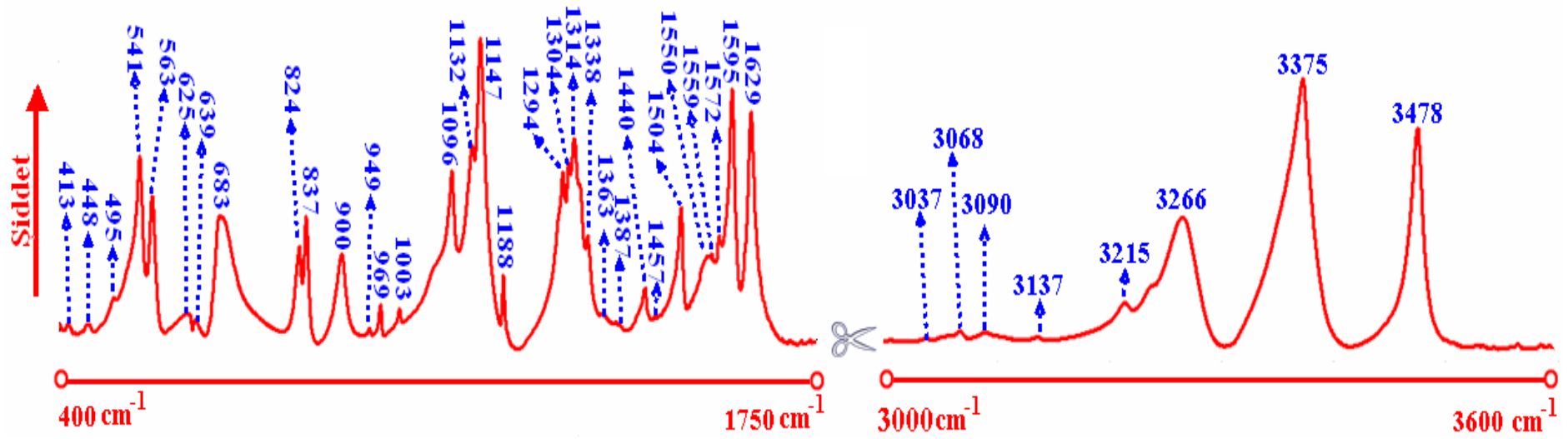
deneysel IR ve Raman verileri [15,20] ile birlikte Popova ve arkadaşları [20] tarafından DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanan ölçeklendirilmiş harmonik dalgasayıları ile karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilmiştir. Molekülün belirlenen dört kararlı konformeri olan konf.1, konf.2, konf.3 ve konf.4 için elde edilen bulgular sırasıyla tablo 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilirken, bu dört konformerin birbirlerinden farklılaşan dalgasayıları ise karşılaştırmalı olarak tablo 4.11'de verilmektedir. Ayrıca, molekülün dört kararlı konformeri için elde edilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları üzerinden oluşturulan teorik IR spektrumları, molekülün kaydedilen deneysel IR spektrumu ile karşılaştırmalı olarak şekil 4.9'da verilmektedir. Deneysel spektrumda gözlenen temel bandların işaretlemeleri herbir konformer ile deneysel spektrum arasındaki uyum göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Molekülün kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumları ve bu spektrumlar üzerinde gözlenen temel bantlar için önerilen işaretlemeler sırasıyla şekil 4.10 ve 4.11'de verilmektedir. Sulfanilamid molekülünde, halka titreşim kipleri ile amino grubu ile ilişkili titreşim kipleri arasında gözlenebilecek olan etkileşmelerin sonucu olarak halka ve amino grubu titreşim kiplerinin iç içe girmesi bu modların birbirlerinden ayırt edilmesini güçleştirmekte ve bunun sonucu olarak da elde edilen hesaplama sonuçları çerçevesinde bu modlar ile ilişkili temel bandların doğru işaretlenmesini engellemektedir. Bu güçlüğü ortadan kaldırmak amacı ile literatürde izotopik kayma olarak bilinen yöntem kullanılmıştır. Molekülün amino grubunda yer alan hidrojen atomları döteryum atomları ile sistematik olarak değiştirilerek molekülün bu yeni yapısal durumlarının herbirisi için önceki tüm hesaplamalar tekrarlanmıştır. Yapılan dötere işlemlerinin molekülün hesaplanan titreşim dalga sayıları üzerinde yarattığı etkiler belirlenerek titreşim kiplerinin belirlenmesinde göz önünde tutulmuştur. Serbest sulfanilamid molekülünün NH_2 kısımlarının şekil 4.8'de gösterildiği gibi dötere edilmesiyle elde edilmiş titreşim frekansları serbest haliyle elde edilmiş titreşim frekans değerleriyle karşılaştırmalı olarak tablo 4.12'de verilmektedir.



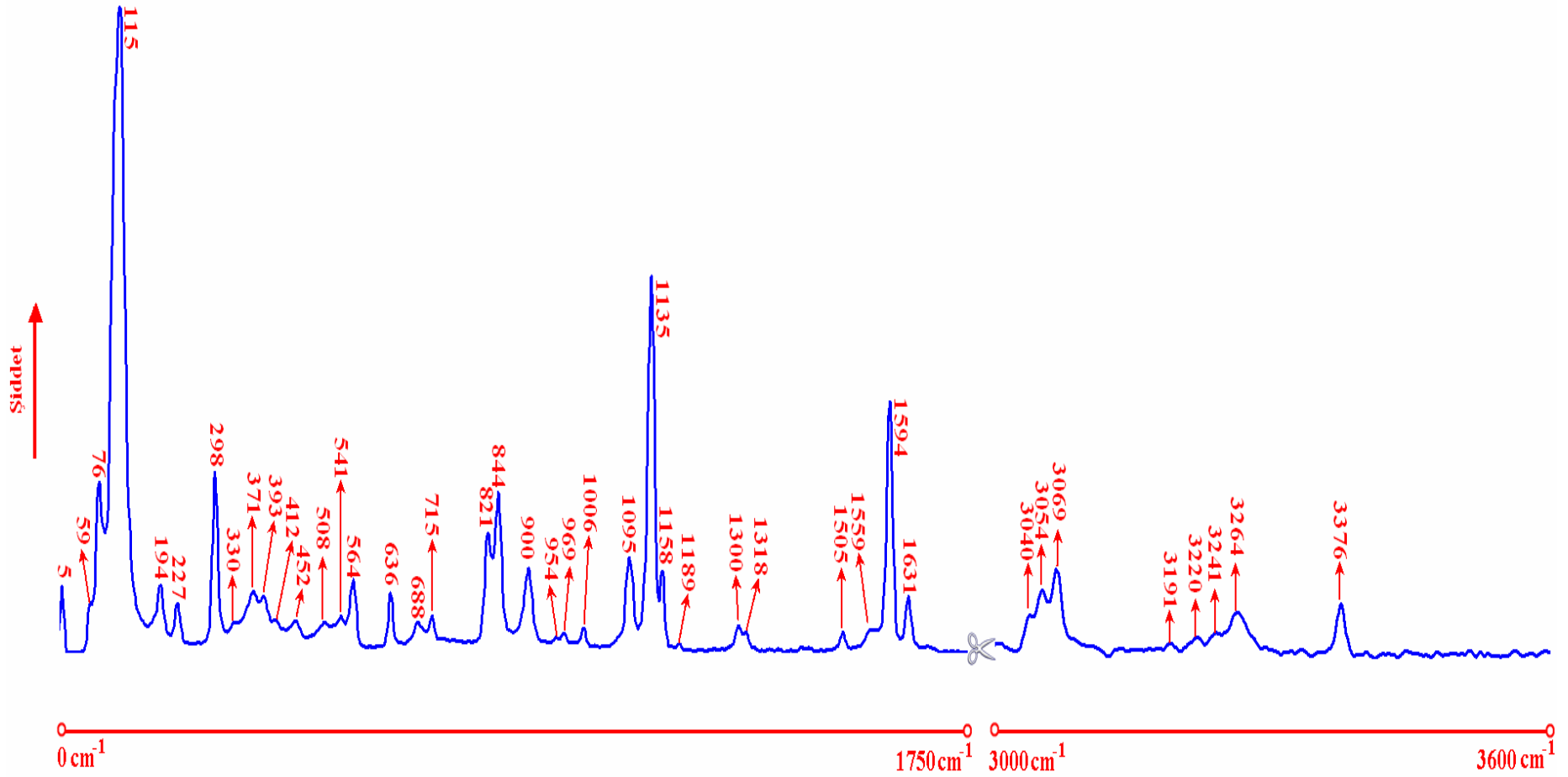
Şekil 4.8: Sulfanilamid molekülünün dötere edilmiş NH_2 kısımlarının gösterimi



Şekil 4.9: Sulfanilamid molekülünün konformerlerinin (a;Konf.1, b;Konf.2, c;Konf.3, d;Konf.4) temel titreşim dalgasaları işaretlenmiş teorik IR spektrumları (e;IR spektrumu) ve deneysel IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi



Şekil 4.10: Sulfanilamid molekülünün temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş IR spektrumu



Şekil 4.11: Sulfanilamid molekülünün temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş Raman spektrumu

Tablo 4.7. Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (konf.1) deneysel, ve HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	DENEYSEL BULGULAR					TEORİK HESAPLAR					TED (%)
	Literatür			Bu çalışma		Literatür	Bu çalışma				
	Ra ^a	IR ^a	IR ^b	Ra	IR	Harm.	Harm	Harm.	Anha	Harm.	
						DFT ^b	DFT	ölçek	DFT	DFT	
ν_{NH_2}	-	3478	3462	-	3478	3471	3704	3537	3536	3932	ν_{NH_2} (100) asimetrik (anilin)
ν_{NH_2}	-	-	3343	-	-	3401	3627	3464	3458	3886	ν_{NH_2} (100) asimetrik (sulfon)
ν_{NH_2}	3371	3375	3374	3376	3375	3368	3592	3430	3443	3819	ν_{NH_2} (100) simetrik (anilin)
ν_{NH_2}	3264	3266	3247	3264	3266	3293	3510	3352	3358	3766	ν_{NH_2} (100) simetrik (sulfon)
ν_{CH}	-	3147	-	-	3090	3027	3221	3076	3135	3392	ν_{CH} (98)
ν_{CH}	-	3086	-	3069	3068	3025	3219	3074	3097	3387	ν_{CH} (98)
ν_{CH}	3068	3062	-	3040	3037	2992	3183	3040	3035	3351	ν_{CH} (96)
ν_{CH}	-	3050	-	3054	-	2991	3182	3039	3058	3350	ν_{CH} (97)
δ_{HNH}	1629	1629	1638	1631	1629	1601	1670	1632	1629	1816	δ_{HNH} (48)anilin+ δ_{HNC} (26)
ν_{CC}	1594	1595	1600	1594	1595	1608	1646	1608	1604	1785	ν_{CC} (55)+ δ_{HNH} (12)anilin+ δ_{CCH} (8)+ δ_{CNH} (7)
ν_{CC}	-	-	1573	-	1572	1556	1621	1584	1584	1763	ν_{CC} (72)
δ_{HNH}	-	1573	1549	1559	1550	1525	1587	1550	1566	1738	δ_{HNH} (53) sulfon+ δ_{HNS} (33)
δ_{CCH}	1502	1503	1505	1505	1504	1479	1537	1502	1482	1670	δ_{CCH} (53)+ ν_{CC} (27)+ ν_{NC} (9)
ν_{CC}	-	1440	1438	-	1440	1416	1468	1434	1447	1584	ν_{CC} (38)+ δ_{CCH} (37)
ν_{CC}	-	-	1336	-	1338	1329	1373	1341	1309	1460	ν_{CC} (73)+ δ_{HNC} (12)
δ_{CCH}	1303	1300	-	1300	1304	1291	1332	1301	1306	1452	δ_{CCH} (76)+ ν_{CC} (19)
ν_{NC}	-	-	-	-	1294	1282	1323	1293	1304	1406	ν_{NC} (51)+ δ_{CCH} (17)+ ν_{CC} (13)
ν_{SO}	1315	1313	1312	1318	1314	1269	1309	1279	1288	1339	ν_{SO} (85)+ δ_{HNS} (8)
δ_{CCH}	-	1188	1188	1189	1188	1177	1208	1180	1190	1302	δ_{CCH} (75)+ ν_{CC} (18)
δ_{CCH}	1157	-	-	1158	-	1126	1153	1126	1135	1252	δ_{CCH} (63)+ ν_{CC} (20)+ δ_{HNC} (10)
ν_{SO}	1136	1147	1146	1135	1147	1104	1129	1103	1102	1214	ν_{SO} (33)+ ν_{CC} (24)+ ν_{SC} (17)+ δ_{CCH} (11)
δ_{HNS}	1093	1096	1097	1095	1096	1066	1088	1063	1044	1204	δ_{HNS} (73)+ ν_{OS} (13)
ν_{CC}	-	-	-	-	-	1058	1079	1054	1062	1196	ν_{CC} (17)+ ν_{OS} (54)+ δ_{HNS} (9)
δ_{HNC}	-	-	-	-	-	1052	1073	1048	1042	1161	δ_{HNC} (59)+ ν_{CC} (23)
δ_{CCC}	1002	1003	1003	1006	1003	1004	1020	997	1007	1108	δ_{CCC} (37)+ δ_{CCH} (26)+ ν_{CC} (21)

Tablo 4.7'nin devamı

Kipler	Literatür			Bu çalışma		Literatür	Bu çalışma					TED (%)
	Ra ^a	IR ^a	IR ^b	Ra	IR	Harm.	Harm	Harm.	Anha	Harm.		
						DFT ^b	DFT	ölçek	DFT	DFT	HF	
τ_{HCCH}	967	969	-	969	969	963	976	954	943	1100	$\tau_{HCCH}(40)+\tau_{CCCH}(25)+\tau_{SCCH}(16)$	
τ_{HCCH}	-	-	-	954	949	950	962	940	1229	1089	$\tau_{HCCH}(42)+\tau_{CCCH}(23)+\tau_{SCCH}(16)$	
ν_{NS}	900	900	899	900	900	854	857	837	968	960	$\nu_{NS}(28)+\tau_{HNSO}(14)+\delta_{HNS}(11)+\nu_{CC}(13)+\delta_{HNS}(11)$	
τ_{CCCH}	842	837	826	844	837	837	839	820	990	932	$\tau_{CCCH}(22)+\tau_{NCCH}(21)$	
ν_{CC}	822	824	-	821	824	827	829	810	818	916	$\nu_{CC}(16)+\nu_{CN}(10)+\tau_{NCCH}(10)+\nu_{NS}(9)$	
τ_{CCCH}	-	-	-	-	-	822	823	804	809	895	$\tau_{CCCH}(65)+\tau_{NCCH}(21)+\tau_{SCCH}(11)$	
τ_{CCCC}	715	-	-	715	-	731	723	706	1196	800	$\tau_{CCCC}(46)+\tau_{CCCH}(23)$	
ν_{CS}	-	-	703	-	-	669	655	640	632	750	$\nu_{SC}(27)+\delta_{CCC}(24)$	
ω_{NH2}	689	683	703	688	683	668	654	639	578	701	$\omega_{NH2}+\nu_{NS}(36)+\tau_{HNSO}(20)+\delta_{HNS}(14)+\tau_{HNCC}(10)$	
δ_{CCC}	-	626	-	636	625	661	647	632	637	695	$\delta_{CCC}(52)+\delta_{CCH}(16)$	
τ_{OSCC}	564	563	565	564	563	561	540	528	544	612	$\tau_{OSCC}(19)+\tau_{CCCH}(19)+\delta_{OSC}(12)$	
τ_{HNSO}	-	540	539	541	541	554	531	519	511	597	$\tau_{HNSO}(23)+\tau_{HNCC}(11)$	
τ_{OSCC}	-	-	-	-	-	504	476	465	435	554	$\tau_{OSCC}(29)+\delta_{OSO}(13)+\tau_{HNCC}(10)+\nu_{NS}(10)$	
τ_{HNCC}	450	-	455	452	448	481	454	444	288	523	$\tau_{HNCC}(60)$	
δ_{NCC}	-	-	-	-	-	477	447	437	432	497	$\delta_{NCC}(18)+\delta_{SCC}(16)+\tau_{HNCC}(11)+\delta_{OSC}(9)$	
τ_{CCCC}	400	-	-	412	413	452	420	410	390	457	$\tau_{CCCC}(57)+\tau_{CCCH}(23)+\tau_{NCCC}(10)+\tau_{SCCC}(9)$	
δ_{NCC}	371	-	390	371	-	419	384	375	384	428	$\delta_{NCC}(38)+\delta_{OSN}(23)+\tau_{NSCC}(11)$	
δ_{NSC}	-	-	350	-	-	392	355	347	345	401	$\delta_{NSC}(23)+\tau_{NCCC}(11)+\tau_{SCCC}(10)+\delta_{OSN}(9)$	
τ_{HNCC}	-	-	341	-	-	382	343	335	363	377	$\tau_{HNCC}(81)$	
τ_{HNSO}	-	-	-	-	-	372	334	326	347	334	$\tau_{HNSO}(26)+\tau_{HNCC}(18)+\delta_{OSC}(22)+\delta_{OSN}(13)+\delta_{CCN}(13)$	
ν_{SC}	298	-	297	298	-	326	282	276	287	313	$\nu_{SC}(44)+\delta_{CCC}(13)$	
δ_{NSC}	226	-	226	227	-	257	208	203	177	231	$\delta_{NSC}(26)+\tau_{NCCC}(20)+\tau_{CCCC}(11)$	
δ_{SCC}	-	-	179	-	-	218	165	161	159	184	$\delta_{SCC}(65)+\tau_{HNSO}(31)+\delta_{OSC}(11)$	
τ_{HNCC}	117	-	147	115	-	173	116	113	-36	132	$\tau_{HNCC}(67)$	
τ_{SCCC}	-	-	-	76	-	145	86	84	89	95	$\tau_{SCCC}(34)+\tau_{SCCH}(15)$	
τ_{OSCC}	-	-	-	-	-	90	23	22	-54	13	$\tau_{OSCC}(51)+\tau_{NSCC}(38)$	

Ref ^a[Varghese],^b[angelina], Ra=Raman; IR=Infrared; ölç.=(1800 cm⁻¹ üstü 0,955 ve 1800 cm⁻¹ altı 0,977)ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir. ν ; bağ gerilmesi, δ ; açılı bükülmesi, τ ; burulma

Tablo 4.8. Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün belirlenen 2. en kararlı konformeri için (Konf.2) deneysel, ve HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	DENEYSEL BULGULAR					TEORİK HESAPLAR			
	Literatür			Bu çalışma		Bu çalışma			
	Ra ^a	IR ^a	IR ^b	Ra	IR	Harmonik DFT	Harmonik Ölçek DFT	Anharmonik DFT	Harmonik HF
VNH ₂	-	3478	3462	-	3478	3708	3541	3560	3935
VNH ₂	-	-	3343	-	-	3626	3463	3459	3885
VNH ₂	3371	3375	3374	3376	3375	3594	3432	3461	3821
VNH ₂	3264	3266	3247	3264	3266	3509	3351	3357	3766
VCH	-	3147	-	-	3090	3221	3076	3030	3392
VCH	-	3086	-	3069	3068	3219	3074	3031	3387
VCH	3068	3062	-	3040	3037	3184	3041	3013	3351
VCH	-	3050	-	3054	-	3183	3040	3023	3350
δ _{HNH}	1629	1629	1638	1631	1629	1670	1632	1625	1816
V _{CC}	1594	1595	1600	1594	1595	1646	1608	1533	1785
V _{CC}	-	-	1573	-	1572	1621	1584	1578	1763
δ _{HNH}	-	1573	1549	1559	1550	1587	1550	1559	1738
δ _{CCH}	1502	1503	1505	1505	1504	1537	1502	1427	1670
V _{CC}	-	1440	1438	-	1440	1468	1434	1452	1584
V _{CC}	-	-	1336	-	1338	1373	1341	1300	1460
δ _{CCH}	1303	1300	-	1300	1304	1332	1301	1307	1452
V _{NC}	-	-	-	-	1294	1324	1294	1213	1407
V _{SO}	1315	1313	1312	1318	1314	1309	1279	1286	1339
δ _{CCH}	-	1188	1188	1189	1188	1208	1180	1194	1302
δ _{CCH}	1157	-	-	1158	-	1153	1126	1132	1252
V _{SO}	1136	1147	1146	1135	1147	1129	1103	1001	1214
δ _{HNS}	1093	1096	1097	1095	1096	1088	1063	1039	1204
V _{CC}	-	-	-	-	-	1079	1054	959	1196
δ _{HNC}	-	-	-	-	-	1071	1046	1040	1159
δ _{CCC}	1002	1003	1003	1006	1003	1020	997	891	1108

Tablo 4.8'in devamı

Kipler	Literatür			Bu çalışma		Bu çalışma			
	Ra ^a	IR ^a	IR ^b	Ra	IR	DFT/Harm.	Ölçek DFT/Har.	DFT/Anharm.	HF/Harm.
τ_{HCCH}	967	969	-	969	969	975	953	942	1100
τ_{HCCH}	-	-	-	954	949	966	944	302	1088
ν_{NS}	900	900	899	900	900	858	838	686	960
τ_{CCCH}	842	837	826	844	837	835	816	533	929
ν_{CC}	822	824	-	821	824	833	814	671	916
τ_{CCCH}	-	-	-	-	-	822	803	819	897
τ_{CCCC}	715	-	-	715	-	730	713	-646	801
ν_{CS}	-	-	703	-	-	657	642	547	751
ω_{NH_2}	689	683	703	688	683	655	640	628	703
δ_{CCC}	-	626	-	636	625	647	632	642	695
τ_{OSCC}	564	563	565	564	563	542	530	489	615
τ_{HNSO}	-	540	539	541	541	525	513	240	582
τ_{OSCC}	-	-	-	-	-	476	465	163	552
τ_{HNCC}	450	-	455	452	448	434	424	95	497
δ_{NCC}	-	-	-	-	-	448	438	430	518
τ_{CCCC}	400	-	-	412	413	419	409	544	457
δ_{NCC}	371	-	390	371	-	384	375	377	428
δ_{NSC}	-	-	350	-	-	353	345	8	398
τ_{HNCC}	-	-	341	-	-	343	335	377	377
τ_{HNSO}	-	-	-	-	-	334	326	352	335
ν_{SC}	298	-	297	298	-	282	276	277	313
δ_{NSC}	226	-	226	227	-	207	202	188	231
δ_{SCC}	-	-	179	-	-	165	161	162	183
τ_{HNCS}	117	-	147	115	-	116	113	-34	133
τ_{SCCC}	-	-	-	76	-	86	84	60	95
τ_{OSCC}	-	-	-	-	-	24	23	-80	17

Ref ; ^a[Varghese],^b[angelina], IR=Infrared; ölçek=(1800 cm⁻¹ üstü 0,955 ve 1800 cm⁻¹ altı 0.977) ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir. ν : bağ gerilmesi, δ :acı bükülmesi. τ :burulma

Tablo 4.9. Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri için (Konf.3) deneysel, ve HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	DENEYSEL BULGULAR					TEORİK HESAPLAR			
	Literatür			Bu çalışma		Bu çalışma			
	Ra ^a	IR ^a	IR ^b	Ra	IR	Harmonik DFT	Harmonik Ölçek DFT	Anharmonik DFT	Harmonik HF
VNH ₂	-	3478	3462	-	3478	3704	3537	3540	3931
VNH ₂	-	-	3343	-	-	3643	3479	3474	3904
VNH ₂	3371	3375	3374	3376	3375	3592	3430	3445	3818
VNH ₂	3264	3266	3247	3264	3266	3518	3360	3365	3777
VCH	-	3147	-	-	3090	3216	3071	3080	3387
VCH	-	3086	-	3069	3068	3215	3070	3079	3386
VCH	3068	3062	-	3040	3037	3183	3040	3025	3351
VCH	-	3050	-	3054	-	3182	3039	3046	3350
δ _{HNH}	1629	1629	1638	1631	1629	1670	1632	1627	1816
VCC	1594	1595	1600	1594	1595	1645	1607	1605	1784
VCC	-	-	1573	-	1572	1619	1582	1581	1761
δ _{HNH}	-	1573	1549	1559	1550	1588	1551	1558	1738
δ _{CCH}	1502	1503	1505	1505	1504	1535	1500	1501	1669
VCC	-	1440	1438	-	1440	1467	1433	1437	1584
VCC	-	-	1336	-	1338	1372	1340	1338	1470
δ _{CCH}	1303	1300	-	1300	1304	1330	1299	1301	1456
VNC	-	-	-	-	1294	1323	1293	1302	1338
V _{SO}	1315	1313	1312	1318	1314	1325	1295	1299	1406
δ _{CCH}	-	1188	1188	1189	1188	1207	1179	1190	1302
δ _{CCH}	1157	-	-	1158	-	1153	1126	1136	1258
V _{SO}	1136	1147	1146	1135	1147	1132	1106	1111	1214
δ _{HNS}	1093	1096	1097	1095	1096	1083	1058	1053	1192
VCC	-	-	-	-	-	1086	1061	1066	1200
δ _{HNC}	-	-	-	-	-	1071	1046	1042	1160
δ _{CCC}	1002	1003	1003	1006	1003	1019	996	1003	1111

Tablo 4.9'un devamı

Kipler	Literatür			Bu çalışma		Bu çalışma			
	Ra ^a	IR ^a	IR ^b	Ra	IR	DFT /Harm.	Ölçek DFT/Har.	DFT/Anharm.	HF/Harm.
τ_{HCCH}	967	969	-	969	969	979	956	972	1100
τ_{HCCH}	-	-	-	954	949	968	946	847	1091
ν_{NS}	900	900	899	900	900	809	790	760	896
τ_{CCCH}	842	837	826	844	837	836	817	822	933
ν_{CC}	822	824	-	821	824	845	826	820	940
τ_{CCCH}	-	-	-	-	-	826	807	819	920
τ_{CCCC}	715	-	-	715	-	720	703	522	793
ν_{CS}	-	-	703	-	-	690	674	632	757
ω_{NH_2}	689	683	703	688	683	615	601	533	656
δ_{CCC}	-	626	-	636	625	647	632	641	695
τ_{OSCC}	564	563	565	564	563	541	529	519	612
τ_{HNSO}	-	540	539	541	541	531	519	497	591
τ_{OSCC}	-	-	-	-	-	478	467	416	561
τ_{HNCC}	450	-	455	452	448	455	445	239	523
δ_{NCC}	-	-	-	-	-	454	444	447	511
τ_{CCCC}	400	-	-	412	413	421	411	438	463
δ_{NCC}	371	-	390	371	-	414	404	401	459
δ_{NSC}	-	-	350	-	-	359	351	354	393
τ_{HNCC}	-	-	341	-	-	345	337	334	387
τ_{HNSO}	-	-	-	-	-	342	334	360	334
ν_{SC}	298	-	297	298	-	280	274	276	312
δ_{NSC}	226	-	226	227	-	200	195	194	223
δ_{SCC}	-	-	179	-	-	162	158	162	181
τ_{HNCS}	117	-	147	115	-	252	246	239	277
τ_{SCCC}	-	-	-	76	-	86	84	76	95
τ_{OSCC}	-	-	-	-	-	48	47	60	53

Ref ; ^a[Varghese], ^b[angelina], IR=Infrared; ölçek=(1800 cm⁻¹ üstü 0,955 ve 1800 cm⁻¹ altı 0.977) ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir. ν ; bağ gerilmesi, δ ; açılı bükülmesi, τ ; burulma

Tablo 4.10. Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün belirlenen 4. en kararlı konformeri için (Konf.4) deneysel, ve HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	DENEYSEL BULGULAR					TEORİK HESAPLAR			
	Literatür			Bu çalışma		Bu çalışma			
	Ra ^a	IR ^a	IR ^b	Ra	IR	Harmonik DFT	Harmonik Ölçek DFT	Anharmonik DFT	Harmonik HF
VNH ₂	-	3478	3462	-	3478	3712	3545	3555	3937
VNH ₂	-	-	3343	-	-	3643	3479	3473	3906
VNH ₂	3371	3375	3374	3376	3375	3598	3436	3458	3822
VNH ₂	3264	3266	3247	3264	3266	3518	3360	3364	3778
VCH	-	3147	-	-	3090	3216	3071	3083	3387
VCH	-	3086	-	3069	3068	3215	3070	3082	3386
VCH	3068	3062	-	3040	3037	3183	3040	3027	3351
VCH	-	3050	-	3054	-	3182	3039	3049	3350
δ _{HNH}	1629	1629	1638	1631	1629	1669	1631	1629	1815
VCC	1594	1595	1600	1594	1595	1645	1607	1602	1784
VCC	-	-	1573	-	1572	1618	1581	1580	1761
δ _{HNH}	-	1573	1549	1559	1550	1588	1551	1558	1738
δ _{CCH}	1502	1503	1505	1505	1504	1535	1500	1500	1669
VCC	-	1440	1438	-	1440	1467	1433	1434	1583
VCC	-	-	1336	-	1338	1371	1339	1338	1470
δ _{CCH}	1303	1300	-	1300	1304	1330	1299	1305	1455
VNC	-	-	-	-	1294	1325	1295	1299	1408
V _{SO}	1315	1313	1312	1318	1314	1326	1296	1304	1338
δ _{CCH}	-	1188	1188	1189	1188	1207	1179	1189	1302
δ _{CCH}	1157	-	-	1158	-	1152	1126	1137	1258
V _{SO}	1136	1147	1146	1135	1147	1132	1106	1110	1213
δ _{HNS}	1093	1096	1097	1095	1096	1083	1058	1053	1200
VCC	-	-	-	-	-	1086	1061	1066	1191
δ _{HNC}	-	-	-	-	-	1068	1043	1025	1157
δ _{CCC}	1002	1003	1003	1006	1003	1019	996	1003	1111

Tablo 4.10'un devamı

Kipler	Literatür			Bu çalışma		Bu çalışma			
	Ra ^a	IR ^a	IR ^b	Ra	IR	DFT /Harm.	Ölçek DFT/Har.	DFT/Anharm.	HF/Harm.
τ_{HCCH}	967	969	-	969	969	979	956	958	1099
τ_{HCCH}	-	-	-	954	949	968	946	940	1091
ν_{NS}	900	900	899	900	900	809	790	757	941
τ_{CCCH}	842	837	826	844	837	837	818	835	928
ν_{CC}	822	824	-	821	824	843	824	848	919
τ_{CCCH}	-	-	-	-	-	825	806	812	898
τ_{CCCC}	715	-	-	715	-	722	705	671	794
ν_{CS}	-	-	703	-	-	690	674	635	757
ω_{NH_2}	689	683	703	688	683	614	600	537	695
δ_{CCC}	-	626	-	636	625	647	632	639	651
τ_{OSCC}	564	563	565	564	563	542	530	519	613
τ_{HNSO}	-	540	539	541	541	527	515	517	584
τ_{OSCC}	-	-	-	-	-	475	464	451	547
τ_{HNCC}	450	-	455	452	448	410	401	70	459
δ_{NCC}	-	-	-	-	-	454	444	446	511
τ_{CCCC}	400	-	-	412	413	421	411	411	508
δ_{NCC}	371	-	390	371	-	414	404	402	462
δ_{NSC}	-	-	350	-	-	359	351	360	393
τ_{HNCC}	-	-	341	-	-	343	335	332	386
τ_{HNSO}	-	-	-	-	-	342	334	392	337
ν_{SC}	298	-	297	298	-	280	274	276	312
δ_{NSC}	226	-	226	227	-	200	195	195	277
δ_{SCC}	-	-	179	-	-	162	158	161	223
τ_{HNSC}	117	-	147	115	-	252	246	250	181
τ_{SCCC}	-	-	-	76	-	86	84	83	96
τ_{OSCC}	-	-	-	-	-	47	46	52	52

Ref ; ^a[Varghese],^b[angelina], IR=Infrared; ölçek=(1800 cm⁻¹ üstü 0,955 ve 1800 cm⁻¹ altı 0,977) ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir. ν ;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma

Tablo 4.11. Sulfanilamid molekülünün konformerlerinin HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik seviyede hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan frekans değerleri

KİPLER	HF/6-31G ++(d,p)				DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p)			
	1.KONFORMER	2.KONFORMER	3.KONFORMER	4.KONFORMER	1.KONFORMER	2.KONFORMER	3.KONFORMER	4.KONFORMER
VNH ₂	3932	3935	3931	3937	3704	3708	3704	3712
VNH ₂	3886	3885	3904	3906	3627	3626	3643	3643
VNH ₂	3819	3821	3818	3822	3592	3594	3592	3598
VNH ₂	3766	3766	3777	3778	3510	3509	3518	3518
VHC	3392	3392	3387	3387	3221	3221	3216	3216
VHC	3387	3387	3386	3386	3219	3219	3215	3215
VSO	1339	1339	1406	1338	1309	1309	1325	1326
VSO	1214	1214	1214	1213	1129	1129	1132	1132
δ _{HNS}	1204	1204	1192	1200	1088	1088	1083	1083
VCC	1196	1196	1200	1191	1079	1079	1086	1086
δ _{HNC}	1161	1159	1160	1157	1073	1071	1071	1068
τ _{HCCH}	1100	1100	1100	1099	976	975	979	979
τ _{HCCH}	1089	1088	1091	1091	962	966	968	968
VNS	960	960	896	941	857	858	809	809
τ _{CCCH}	932	929	933	928	839	835	836	837
VCC	916	916	940	919	829	833	845	843
τ _{HCCC}	895	897	920	898	823	822	826	825
τ _{CCCC}	800	801	793	794	723	730	720	722
VCS	750	751	757	757	655	657	690	690
ω _{NH2}	701	703	656	695	654	655	615	614
τ _{HNSO}	597	582	591	584	531	525	531	527
τ _{OSCC}	554	552	561	547	476	476	478	475
τ _{HNCC}	523	497	523	459	454	434	455	410
δ _{NCC}	497	518	511	511	447	448	454	454
δ _{NCC}	428	428	459	462	384	384	414	414
δ _{NSC}	401	398	393	393	355	353	359	359
τ _{HNSO}	334	335	334	337	334	334	342	342
δ _{NSC}	231	231	223	277	208	207	200	200
τ _{HNSC}	132	133	277	181	116	116	252	252
τ _{OSCC}	13	17	53	52	23	24	48	47

v;bağ gerilmesi, δ;açı bükülmesi, τ;burulma

Tablo 4.12. Serbest haldeki amino grupları döttere edilmiş sulfanilamid molekülünün DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	Sulfanilamid	ND ₂ (13D-14D)	ND ₂ (18D-19D)
V _{HN}	3704	2738	3704
V _{HN}	3627	3627	2678
V _{HN}	3592	2595	3592
V _{HN}	3510	3510	2532
V _{HC}	3221	3221	3221
V _{HC}	3219	3219	3219
V _{HC}	3183	3183	3183
V _{HC}	3182	3182	3182
δ _{HNH}	1670	1363	1670
V _{CC}	1646	1178	1646
V _{CC}	1621	1614	1621
δ _{HNH}	1587	1587	1182
δ _{CCH}	1537	1537	1537
V _{CC}	1468	1460	1468
V _{CC}	1373	1355	1372
δ _{CCH}	1332	1331	1332
V _{NC}	1323	1178	1323
V _{SO}	1309	1307	1298
δ _{HCC}	1208	1210	1208
δ _{HCC}	1153	1145	1153
V _{SO}	1129	1127	1124
δ _{HNS}	1088	1088	837
V _{CC}	1079	1078	1076
δ _{HNC}	1073	858	1073
δ _{CCC}	1020	1019	1019
τ _{HCCH}	976	976	976
τ _{HCCH}	962	962	962
V _{NS}	857	854	773
τ _{CCCH}	839	837	834
V _{CC}	829	817	846
τ _{HCCC}	823	821	822
τ _{CCCC}	723	723	722
V _{CS}	655	646	650
ϕ _{NH2}	654	654	579
δ _{CCC}	647	645	646
τ _{OSCC}	540	538	536
τ _{HNSO}	531	525	492
τ _{OSCC}	476	474	470
τ _{HNCC}	454	370	451
δ _{NCC}	447	440	440
τ _{CCCC}	420	420	420
δ _{NCC}	384	368	368
δ _{NSC}	355	339	347
τ _{HNCC}	343	245	341
τ _{HNSO}	334	325	322
V _{SC}	282	279	281
δ _{NSC}	208	202	201
δ _{SCC}	165	162	164
τ _{HNCS}	116	116	91
τ _{SCCC}	86	84	83
τ _{OSCC}	23	23	22

v;bağ gerilmesi, δ;açı bükülmesi, τ;burulma bağ gerilmesi,

4.3. MOLEKÜLLERİN SU KOMPLEKSLERİNİN GEOMETRİ OPTİMİZASYONU TİTREŞİMSSEL FREKANSLARININ HESAPLANMASI

Serbest haldeki Sulfanilamid molekülünün olası 4 su kompleksi DFT-B3LYP/6-31g++(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiştir. Elde edilen optimize geometri parametreleri tablo 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17’de, komplekslerin birbirinden farklılaşan geometri parametreleri tablo 4.18’de, hesaplanmış SCF enerjileri Hartree ve kcal/mol cinsinden tablo 4.13’de verilmektedir.

Tablo 4.13: Sulfanilamid Molekülünün 4 Su Kompleksinin SCF Değerleri

Sulfanilamid Molekülünün Su Kompleksleri	Hesaplanan SCF Enerjileri *		Bağlı Farklar**		Bağlı Farklar***	
	(Hartree)	(kcal / mol)	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)
Kompleks 1	-968.0210365	-607442.8806	0.00	0.00	76.44815	47971.98
Kompleks 2	-968.02085	-607442.7637	0.0001865	0.1169	76.44796	47971.86
Kompleks 3	-968.0206575	-607442.6428	0.000379	0.2378	76.44777	47971.74
Kompleks 4	-968.0150852	-607439.1461	0.0059513	0.7345	76.4422	47968.24

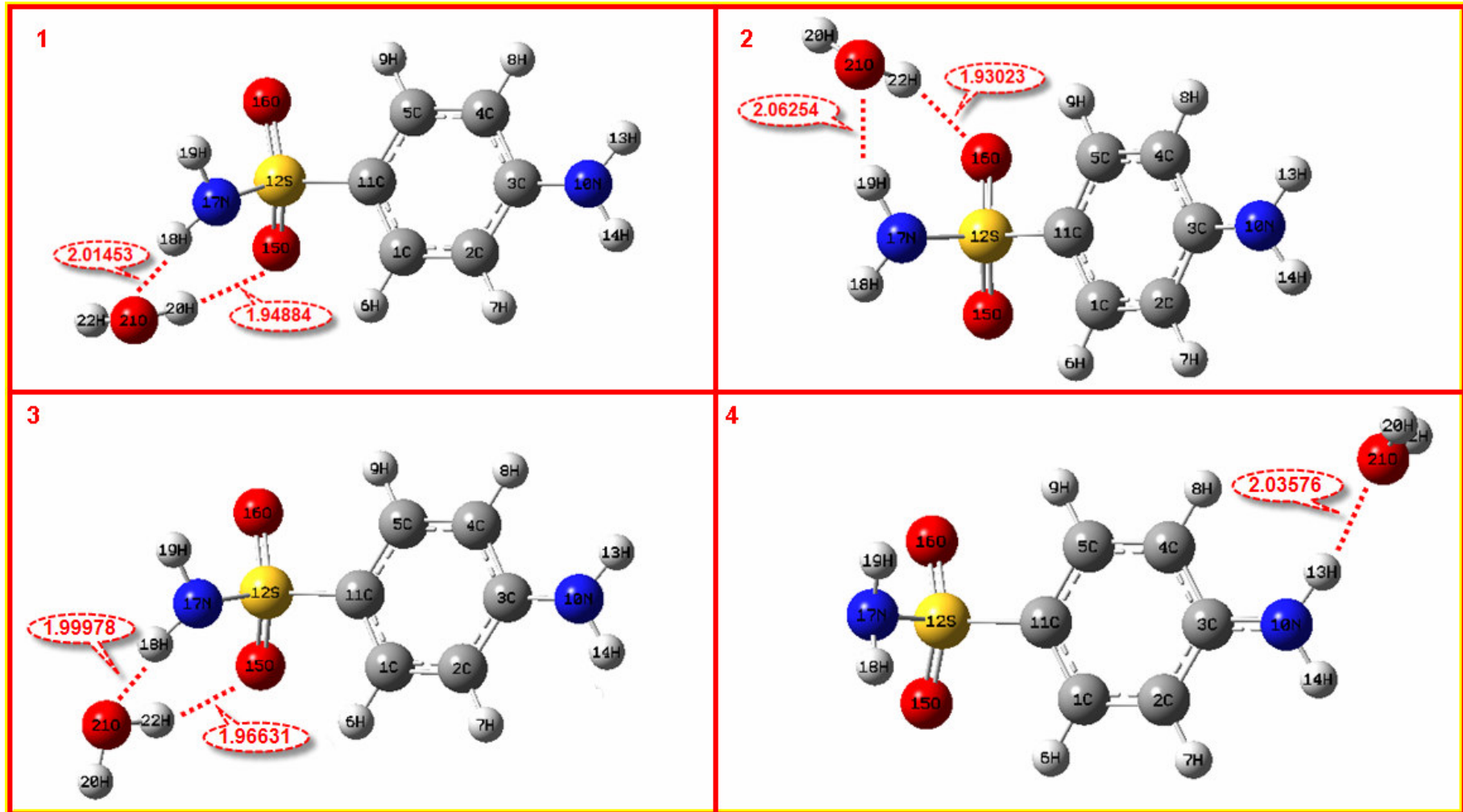
* DFT /6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmıştır.

** Referans olarak en kararlı kompleks (Kompleks.1) için bağlı enerji değeri 0.00 kabul edilmiştir ve diğer komplekslerin bağlı enerjileri bu referans değere göre belirlenmiştir.

*** Referans olarak en kararlı konformer (Konf.1) seçilmiş ve bu konformerin 4 su kompleksinin bağlı enerjileri bu referans değere göre belirlenmiştir

Sulfanilamid molekülünün su kompleksleri ve su moleküyle yaptığı hidrojen bağları şekil 4.12’de görülmektedir. Molekülün su komplekslerinin titreşimsel frekansları harmonik yaklaşıklıkla, geometri optimizasyonu hesaplamasında kullanılan teori düzeyinde hesaplanmıştır. Serbest haldeki sulfanilamid molekülü için elde edilen toplam enerji dağılımlarından (%TED) yararlanılarak, her bir titreşim frekansına karşılık gelen titreşim kipleri belirlenmiştir.

Molekülün belirlenen olası su kompleksleri için hesaplanan titreşimsel frekans ve toplam enerji dağılımları (%TED) serbest haldeki sulfanilamid molekülü için hesaplanan titreşimsel frekans değerleriyle karşılaştırmalı olarak tablo 4.19’de verilmektedir.



Şekil 4.12: Sulfanilamid Molekülünün Belirlenen olası Su Kompleksleri

Tablo 4.14: Sulfanilamid molekülünün belirlenen en kararlı su kompleksinin (Kompleks.1) DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri

	DFT		DFT		DFT		DFT		DFT
R(1,2)	1.39	A(2,1,6)	120.07	A(16,12,17)	110.37	D(1,2,3,10)	177.74	D(5,11,20,21)	-101.43
R(1,6)	1.08	A(2,1,11)	119.73	A(12,17,18)	110.12	D(7,2,3,4)	-179.93	D(11,12,17,18)	-139.80
R(1,11)	1.40	A(6,1,11)	120.20	A(12,17,19)	110.62	D(7,2,3,10)	-2.15	D(11,12,17,19)	95.51
R(2,3)	1.41	A(1,2,3)	120.64	A(18,17,19)	112.27	D(2,3,4,5)	0.04	D(15,12,17,18)	-26.06
R(2,7)	1.09	A(1,2,7)	119.73	A(18,17,20)	36.98	D(2,3,4,8)	-179.92	D(15,12,17,19)	-150.75
R(3,4)	1.41	A(3,2,7)	119.62	A(19,17,20)	137.67	D(10,3,4,5)	-177.73	D(16,12,17,18)	105.06
R(3,10)	1.39	A(2,3,4)	118.79	A(17,18,21)	152.88	D(10,3,4,8)	2.31	D(16,12,17,19)	-19.63
R(4,5)	1.39	A(2,3,10)	120.46	A(12,20,21)	119.02	D(2,3,10,13)	162.12	D(12,17,18,21)	24.42
R(4,8)	1.09	A(4,3,10)	120.71	A(15,20,16)	35.71	D(2,3,10,14)	20.48	D(19,17,18,21)	148.15
R(5,9)	1.08	A(3,4,5)	120.62	A(15,20,17)	59.29	D(4,3,10,13)	-20.15	D(20,17,18,21)	6.50
R(5,11)	1.40	A(3,4,8)	119.71	A(15,20,21)	145.19	D(4,3,10,14)	-161.79	D(18,17,20,15)	175.33
R(10,13)	1.01	A(5,4,8)	119.67	A(16,20,17)	42.00	D(3,4,5,9)	-179.28	D(18,17,20,16)	134.06
R(10,14)	1.01	A(4,5,9)	120.64	A(16,20,21)	117.39	D(3,4,5,11)	0.01	D(18,17,20,21)	-6.13
R(11,12)	1.78	A(4,5,11)	119.73	A(17,20,21)	85.93	D(8,4,5,9)	0.69	D(19,17,20,15)	116.83
R(12,15)	1.48	A(9,5,11)	119.63	A(18,21,20)	83.80	D(8,4,5,11)	179.97	D(19,17,20,16)	75.56
R(12,16)	1.47	A(3,10,13)	117.44	A(18,21,22)	131.97	D(4,5,11,1)	-0.06	D(19,17,20,21)	-64.63
R(12,17)	1.68	A(3,10,14)	117.46	A(20,21,22)	106.71	D(4,5,11,12)	-179.28	D(17,18,21,20)	-11.63
R(12,20)	2.92	A(13,10,14)	113.89	D(6,1,2,3)	179.54	D(9,5,11,1)	179.23	D(17,18,21,22)	-118.57
R(15,20)	1.95	A(1,11,5)	120.49	D(6,1,2,7)	-0.57	D(9,5,11,12)	0.02	D(12,20,21,18)	-5.26
R(16,20)	3.88	A(1,11,12)	119.86	D(11,1,2,3)	-0.01	D(1,11,12,15)	-42.57	D(12,20,21,22)	126.78
R(17,18)	1.03	A(5,11,12)	119.64	D(11,1,2,7)	179.88	D(1,11,12,16)	-174.00	D(15,20,21,18)	4.10
R(17,19)	1.02	A(11,12,15)	108.27	D(2,1,11,5)	0.06	D(1,11,12,17)	68.88	D(15,20,21,22)	136.14
R(17,20)	2.87	A(11,12,16)	107.53	D(2,1,11,12)	179.28	D(5,11,12,15)	136.66	D(16,20,21,18)	-26.96
R(18,21)	2.01	A(11,12,17)	104.14	D(6,1,11,5)	-179.49	D(5,11,12,16)	5.23	D(16,20,21,22)	105.09
R(20,21)	0.98	A(15,12,16)	120.32	D(6,1,11,12)	-0.27	D(5,11,12,17)	-111.90	D(17,20,21,18)	1.89
R(21,22)	0.96	A(15,12,17)	105.07	D(1,2,3,4)	-0.04	D(1,11,20,21)	87.55	D(17,20,21,22)	133.93

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.15: Sulfanilamid molekülünün belirlenen 2. en kararlı su kompleksi için (Kompleks.2) DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri

	DFT		DFT		DFT		DFT		DFT
R(1,2)	1.39	R(21,22)	0.9755	A(11,12,17)	104.9366	D(1,2,3,4)	-0.189	D(5,11,12,16)	22.4803
R(1,6)	1.08	A(2,1,6)	120.3077	A(15,12,16)	120.7787	D(1,2,3,10)	177.7583	D(5,11,12,17)	-92.4666
R(1,11)	1.40	A(2,1,11)	119.7506	A(15,12,17)	106.2887	D(7,2,3,4)	179.6188	D(11,12,16,20)	-114.8579
R(2,3)	1.41	A(6,1,11)	119.9327	A(16,12,17)	108.3662	D(7,2,3,10)	-2.4338	D(11,12,16,21)	-104.3445
R(2,7)	1.09	A(1,2,3)	120.6292	A(12,16,20)	114.692	D(2,3,4,5)	0.1562	D(11,12,16,22)	-106.4497
R(3,4)	1.41	A(1,2,7)	119.7124	A(12,16,21)	105.9884	D(2,3,4,8)	-179.7158	D(15,12,16,20)	120.5621
R(3,10)	1.39	A(3,2,7)	119.6581	A(12,16,22)	116.9387	D(10,3,4,5)	-177.79	D(15,12,16,21)	131.0755
R(4,5)	1.39	A(2,3,4)	118.7768	A(20,16,22)	7.8934	D(10,3,4,8)	2.3381	D(15,12,16,22)	128.9703
R(4,8)	1.09	A(2,3,10)	120.5664	A(12,17,18)	109.1128	D(2,3,10,13)	161.9852	D(17,12,16,20)	-2.2391
R(5,9)	1.08	A(4,3,10)	120.6245	A(12,17,19)	111.6647	D(2,3,10,14)	20.4488	D(17,12,16,21)	8.2743
R(5,11)	1.40	A(3,4,5)	120.6476	A(18,17,19)	112.4438	D(4,3,10,13)	-20.1056	D(17,12,16,22)	6.1691
R(10,13)	1.01	A(3,4,8)	119.6857	A(17,19,21)	151.3331	D(4,3,10,14)	-161.6419	D(11,12,17,18)	-129.8762
R(10,14)	1.01	A(5,4,8)	119.6666	A(16,21,19)	61.9157	D(3,4,5,9)	-179.0327	D(11,12,17,19)	105.205
R(11,12)	1.78	A(4,5,9)	120.2638	A(19,21,20)	135.2453	D(3,4,5,11)	-0.0166	D(15,12,17,18)	-14.9919
R(12,15)	1.47	A(4,5,11)	119.7244	A(19,21,22)	83.6509	D(8,4,5,9)	0.8392	D(15,12,17,19)	-139.9107
R(12,16)	1.48	A(9,5,11)	120.0045	A(20,21,22)	106.906	D(8,4,5,11)	179.8554	D(16,12,17,18)	116.2127
R(12,17)	1.69	A(3,10,13)	117.4234	D(6,1,2,3)	178.9914	D(4,5,11,1)	-0.0942	D(16,12,17,19)	-8.7061
R(16,20)	3.45	A(3,10,14)	117.433	D(6,1,2,7)	-0.8163	D(4,5,11,12)	179.2207	D(12,16,21,19)	-5.7377
R(16,21)	2.80	A(13,10,14)	113.8707	D(11,1,2,3)	0.0818	D(9,5,11,1)	178.9245	D(12,17,19,21)	3.937
R(16,22)	1.93	A(1,11,5)	120.4711	D(11,1,2,7)	-179.7259	D(9,5,11,12)	-1.7606	D(18,17,19,21)	-119.1063
R(17,18)	1.02	A(1,11,12)	119.4281	D(2,1,11,5)	0.0616	D(1,11,12,15)	-26.4502	D(17,19,21,16)	0.9227
R(17,19)	1.02	A(5,11,12)	120.0973	D(2,1,11,12)	-179.2578	D(1,11,12,16)	-158.1977	D(17,19,21,20)	114.4773
R(19,21)	2.06	A(11,12,15)	108.5394	D(6,1,11,5)	-178.8521	D(1,11,12,17)	86.8554	D(17,19,21,22)	6.8183
R(20,21)	0.96	A(11,12,16)	106.8856	D(6,1,11,12)	1.8285	D(5,11,12,15)	154.2278		

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.16: Sulfanilamid molekülünün belirlenen 3. en kararlı su kompleksi için (Kompleks.3) DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri

	DFT		DFT		DFT		DFT		DFT
R(1,2)	1.39	R(20,21)	0.96	A(13,10,14)	113.83	D(11,1,6,20)	-11.72	D(8,4,5,11)	179.87
R(1,6)	1.08	R(21,22)	0.98	A(1,11,5)	120.43	D(2,1,11,5)	0.05	D(4,5,11,1)	-0.06
R(1,11)	1.40	A(2,1,6)	120.07	A(1,11,12)	120.00	D(2,1,11,12)	179.79	D(4,5,11,12)	-179.80
R(2,3)	1.41	A(2,1,11)	119.78	A(5,11,12)	119.58	D(6,1,11,5)	-179.20	D(9,5,11,1)	179.02
R(2,7)	1.09	A(6,1,11)	120.14	A(11,12,15)	107.88	D(6,1,11,12)	0.54	D(9,5,11,12)	-0.72
R(3,4)	1.41	A(1,2,3)	120.64	A(11,12,16)	107.42	D(1,2,3,4)	-0.12	D(1,6,20,21)	5.61
R(3,10)	1.39	A(1,2,7)	119.75	A(11,12,17)	104.57	D(1,2,3,10)	177.74	D(1,11,12,15)	-38.23
R(4,5)	1.39	A(3,2,7)	119.61	A(15,12,16)	120.75	D(7,2,3,4)	179.90	D(1,11,12,16)	-169.85
R(4,8)	1.09	A(2,3,4)	118.76	A(15,12,17)	105.36	D(7,2,3,10)	-2.24	D(1,11,12,17)	73.58
R(5,9)	1.08	A(2,3,10)	120.50	A(16,12,17)	109.74	D(2,3,4,5)	0.10	D(5,11,12,15)	141.51
R(5,11)	1.40	A(4,3,10)	120.71	A(12,17,18)	110.16	D(2,3,4,8)	-179.78	D(5,11,12,16)	9.89
R(6,20)	4.70	A(3,4,5)	120.63	A(12,17,19)	110.30	D(10,3,4,5)	-177.75	D(5,11,12,17)	-106.68
R(10,13)	1.01	A(3,4,8)	119.70	A(18,17,19)	112.06	D(10,3,4,8)	2.37	D(11,12,17,18)	-135.14
R(10,14)	1.01	A(5,4,8)	119.67	A(6,20,21)	68.84	D(2,3,10,13)	162.00	D(11,12,17,19)	100.64
R(11,12)	1.78	A(4,5,9)	120.58	A(20,21,22)	106.98	D(2,3,10,14)	20.65	D(15,12,17,18)	-21.54
R(12,15)	1.48	A(4,5,11)	119.76	D(6,1,2,3)	179.30	D(4,3,10,13)	-20.18	D(15,12,17,19)	-145.77
R(12,16)	1.47	A(9,5,11)	119.65	D(6,1,2,7)	-0.72	D(4,3,10,14)	-161.53	D(16,12,17,18)	109.91
R(12,17)	1.69	A(1,6,20)	134.38	D(11,1,2,3)	0.05	D(3,4,5,9)	-179.09	D(16,12,17,19)	-14.32
R(17,18)	1.03	A(3,10,13)	117.38	D(11,1,2,7)	-179.97	D(3,4,5,11)	-0.01	D(6,20,21,22)	51.57
R(17,19)	1.02	A(3,10,14)	117.41	D(2,1,6,20)	169.03	D(8,4,5,9)	0.80	D(8,4,5,11)	179.87

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.17: Sulfanilamid molekülünün belirlenen 4. en karalı su kompleksi için (Kompleks.4) DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış optimize geometri parametreleri

	DFT		DFT		DFT		DFT
R(1,2)	1.39	A(1,2,3)	120.80	A(18,17,19)	112.27	D(2,3,10,21)	167.13
R(1,6)	1.09	A(1,2,7)	119.69	A(10,21,20)	124.41	D(4,3,10,13)	-16.83
R(1,11)	1.40	A(3,2,7)	119.51	A(10,21,22)	128.27	D(4,3,10,14)	-164.53
R(2,3)	1.41	A(2,3,4)	118.50	A(13,21,14)	11.98	D(4,3,10,21)	-14.34
R(2,7)	1.09	A(2,3,10)	121.03	A(13,21,20)	124.67	D(3,4,5,9)	-178.44
R(3,4)	1.41	A(4,3,10)	120.45	A(13,21,22)	127.53	D(3,4,5,11)	-0.08
R(3,10)	1.38	A(3,4,5)	120.66	A(14,21,20)	124.37	D(8,4,5,9)	0.97
R(4,5)	1.39	A(3,4,8)	119.20	A(14,21,22)	122.86	D(8,4,5,11)	179.34
R(4,8)	1.09	A(5,4,8)	120.14	A(20,21,22)	106.25	D(4,5,11,1)	-0.43
R(5,9)	1.09	A(4,5,9)	120.30	D(6,1,2,3)	178.36	D(4,5,11,12)	179.00
R(5,11)	1.40	A(4,5,11)	119.99	D(6,1,2,7)	-1.10	D(9,5,11,1)	177.95
R(10,13)	1.01	A(9,5,11)	119.69	D(11,1,2,3)	-0.12	D(9,5,11,12)	-2.62
R(10,14)	1.01	A(3,10,13)	118.62	D(11,1,2,7)	-179.59	D(3,10,21,20)	115.66
R(10,21)	3.05	A(3,10,14)	117.92	D(2,1,11,5)	0.53	D(3,10,21,22)	-77.81
R(11,12)	1.79	A(3,10,21)	115.39	D(2,1,11,12)	-178.90	D(1,11,12,15)	-23.15
R(12,15)	1.47	A(13,10,14)	115.56	D(6,1,11,5)	-177.97	D(1,11,12,16)	-157.61
R(12,16)	1.47	A(1,11,5)	120.17	D(6,1,11,12)	2.60	D(1,11,12,17)	89.64
R(12,17)	1.69	A(1,11,12)	119.93	D(1,2,3,4)	-0.37	D(5,11,12,15)	157.42
R(13,21)	2.04	A(5,11,12)	119.90	D(1,2,3,10)	178.19	D(5,11,12,16)	22.96
R(14,21)	3.65	A(11,12,15)	107.83	D(7,2,3,4)	179.09	D(5,11,12,17)	-89.79
R(17,18)	1.02	A(11,12,16)	107.80	D(7,2,3,10)	-2.35	D(11,12,17,18)	-63.82
R(17,19)	1.02	A(11,12,17)	108.12	D(2,3,4,5)	0.47	D(11,12,17,19)	63.61
R(20,21)	0.97	A(15,12,16)	122.77	D(2,3,4,8)	-178.95	D(15,12,17,18)	50.99
R(21,22)	0.97	A(15,12,17)	104.79	D(10,3,4,5)	-178.09	D(15,12,17,19)	178.42
A(2,1,6)	120.33	A(16,12,17)	104.77	D(10,3,4,8)	2.49	D(16,12,17,18)	-178.58
A(2,1,11)	119.87	A(12,17,18)	112.18	D(2,3,10,13)	164.64	D(16,12,17,19)	-51.15
A(6,1,11)	119.78	A(12,17,19)	112.15	D(2,3,10,14)	16.94		

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.18. Sulfanilamid molekülünün belirlenen olası su komplekslerinin DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan optimize geometri parametreleri

	Serbest Sulfanilamid	Sulfanilamid Molekülünün Su kompleksleri			
		Kompleks.1	Kompleks.2	Kompleks.3	Kompleks.4
R(3,10)	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38
R(12,15)	1.47	1.48	1.47	1.48	1.47
R(12,16)	1.47	1.47	1.48	1.47	1.47
R(12,17)	1.70	1.68	1.69	1.69	1.69
R(17,18)	1.02	1.03	1.02	1.03	1.02
A(3,10,13)	117.33	117.44	117.42	117.38	118.62
A(13,10,14)	113.76	113.89	113.87	113.83	115.56
A(11,12,17)	104.31	104.14	104.94	104.57	108.12
A(15,12,16)	122.18	120.32	120.78	120.75	122.77
A(16,12,17)	105.44	110.37	108.37	109.74	104.77
D(2,1,11,12)	-179.81	179.28	-179.26	179.79	-178.90
D(6,1,11,5)	-178.56	-179.49	-178.85	-179.20	-177.97
D(6,1,11,12)	1.42	-0.27	1.83	0.54	2.60
D(2,3,10,13)	161.50	162.12	161.99	162.00	164.64
D(2,3,10,14)	20.47	20.48	20.45	20.65	16.94
D(4,3,10,13)	-20.52	-20.15	-20.11	-20.18	-16.83
D(4,3,10,14)	-161.55	-161.79	-161.64	-161.53	-164.53
D(9,5,11,1)	178.63	179.23	178.92	179.02	177.95
D(9,5,11,12)	-1.35	0.02	-1.76	-0.72	-2.62
D(1,11,12,15)	-18.16	-42.57	-26.45	-38.23	-23.15
D(1,11,12,16)	-152.07	-174.00	-158.20	-169.85	-157.61
D(1,11,12,17)	95.98	68.88	86.86	73.58	89.64
D(5,11,12,15)	161.82	136.66	154.23	141.51	157.42
D(5,11,12,16)	27.92	5.23	22.48	9.89	22.96
D(5,11,12,17)	-84.04	-111.90	-92.47	-106.68	-89.79
D(11,12,17,18)	-108.69	-139.80	-129.88	-135.14	-63.82
D(11,12,17,19)	128.74	95.51	105.21	100.64	63.61
D(15,12,17,18)	5.42	-26.06	-14.99	-21.54	50.99
D(15,12,17,19)	-117.15	-150.75	-139.91	-145.77	178.42
D(16,12,17,18)	137.30	105.06	116.21	109.91	-178.58
D(16,12,17,19)	14.73	-19.63	-8.71	-14.32	-51.15

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir

Tablo 4.19: Sulfanilamid molekülünün belirlenen olası su komplekslerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış titreşimsel frekans değerleri

kipler	serbest	Komp.4	Komp.3	Komp.2	Komp.1	kipler	serbest	Komp.4	Komp.3	Komp.2	Komp.1
ν_{HN}	3704	3690	3705	3706	3706	τ_{HCCH}	962	969	964	966	965
ν_{HN}	3627	3638	3589	3598	3588	ν_{NS}	857	848	895	891	885
ν_{HN}	3592	3542	3592	3592	3593	τ_{CCCH}	839	842	843	843	842
ν_{HN}	3510	3514	3384	3415	3383	ν_{CC}	829	830	833	833	833
ν_{HC}	3221	3214	3224	3224	3224	τ_{HCCC}	823	809	822	822	823
ν_{HC}	3219	3213	2218	3220	3218	τ_{CCCC}	723	721	734	736	732
ν_{HC}	3183	3193	3184	3184	3184	ν_{CS}	655	696	713	707	707
ν_{HC}	3182	3178	3183	3183	3183	ω_{NH2}	654	647	657	657	658
δ_{HNH}	1670	1683	1670	1670	1669	δ_{CCC}	647	636	647	647	646
ν_{CC}	1646	1647	1646	1646	1646	τ_{OSCC}	540	541	545	541	542
ν_{CC}	1621	1613	1621	1621	1621	τ_{HNSO}	531	528	540	535	539
δ_{HNH}	1587	1590	1606	1604	1606	τ_{OSCC}	476	474	482	484	485
δ_{CCH}	1537	1537	1537	1537	1538	τ_{HNCC}	454	455	457	457	465
ν_{CC}	1468	1470	1468	1469	1468	δ_{NCC}	447	425	445	448	449
ν_{CC}	1373	1375	1373	1373	1373	τ_{CCCC}	420	416	420	418	421
δ_{CCH}	1332	1329	1334	1333	1335	δ_{NCC}	384	383	390	406	390
ν_{NC}	1323	1336	1324	1324	1324	δ_{NSC}	355	363	347	369	347
ν_{SO}	1309	1321	1293	1295	1287	τ_{HNCC}	343	344	339	347	341
δ_{HCC}	1208	1207	1209	1209	1209	τ_{HNSO}	334		337	333	334
δ_{HCC}	1153	1154	1154	1154	1154	ν_{SC}	282	281	291	284	291
ν_{SO}	1129	1130	1120	1124	1117	δ_{NSC}	208	212	211	240	206
δ_{HNS}	1088	1088	1151	1135	1148	δ_{SCC}	165	171	164	166	170
ν_{CC}	1079	1084	1072	1073	1072	τ_{HNCS}	116	124	140	138	142
δ_{HNC}	1073	1081	1070	1071	1069	τ_{SCCC}	86	87	77	85	77
δ_{CCC}	1020	1019	1020	1019	1020	τ_{OSCC}	23	27	14	24	19
τ_{HCCH}	976	982	978	974	978						

v;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma

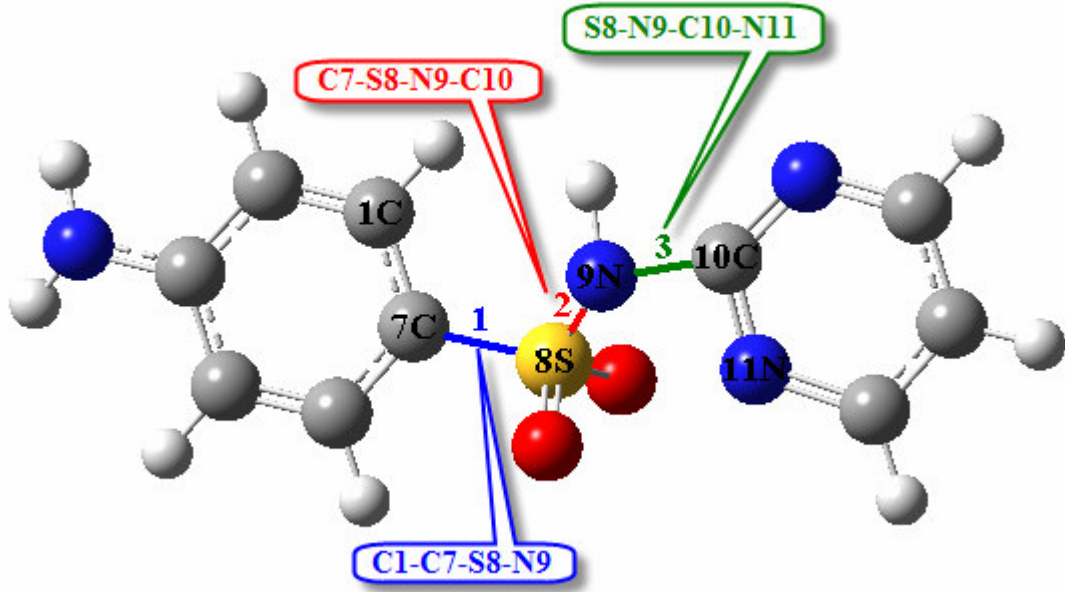
4.4. SERBEST HALDEKİ SULFADİAZİN MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ VE MOLEKÜLÜN BELİRLENEN KARARLI KONFORMERLERİ İÇİN HESAPLANAN GEOMETRİ PARAMETRELERİ

Serbest haldeki Sulfadiazin molekülü şekil 4.13'de verilmektedir. Molekülün en düşük enerjisine (global enerji) ve diğer düşük enerjilerine karşılık gelen geometrik parametreleri hesaplanmıştır. Molekülün potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bulunan global minimumun ve lokal minimumların belirlenmesi amacıyla Potansiyel enerji yüzeyi taraması bölüm 4.1'de incelenen sulfanilamid molekülüyle aynı teori düzeylerinde gerçekleştirilmiştir.

Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün başlangıç geometrisi, Kokila ve Puttaraja [4] tarafından X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction) methodu kullanılarak elde edilen deneysel geometrik parametrelerle oluşturulmuştur. Moleküllerin teorik olarak mümkün olabilecek tüm konformerlerinin belirlenmesi için Potansiyel enerji yüzeyi tarama işlemi, her bir döngüde şekil 4.13'de sırasıyla 1, 2 ve 3 numaralarıyla verilen 7C-8S, 8S-9N ve 10C-9N bağları üzerindeki dihedral açı değerlerinin 30^0 değiştirilmesiyle gerçekleştirilmiş ve molekülün her bir olası konformeri için geometrik parametreler ve SCF enerjileri belirlenmiştir.

Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taraması sonucunda hesaplanan tüm geometrik yapı ve SCF enerji değerleri içinde, molekülün kararlı konformerlerine karşılık gelebilecek olan ve diğerlerine kıyasla göreceli olarak daha düşük SCF enerjilerine sahip olan uygun geometrik yapılar seçilerek bölüm 4.1'de incelenen sulfanilamid molekülüyle aynı teori düzeyinde optimize edilerek, molekülün teorik olarak mümkün olan 3 kararlı konformeri belirlenmiştir.

Şekil 4.15’de serbest haldeki sulfadiazin molekülünün DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş kararlı 3 konformerleri görülmektedir. Bu konformerlerin SCF enerjileri Hartree ve kcal/mol cinsinden tablo 4.20’de verilmektedir.



Şekil 4.13: Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen C-S, S-N ve C-N bağı etrafındaki dihedral açılar

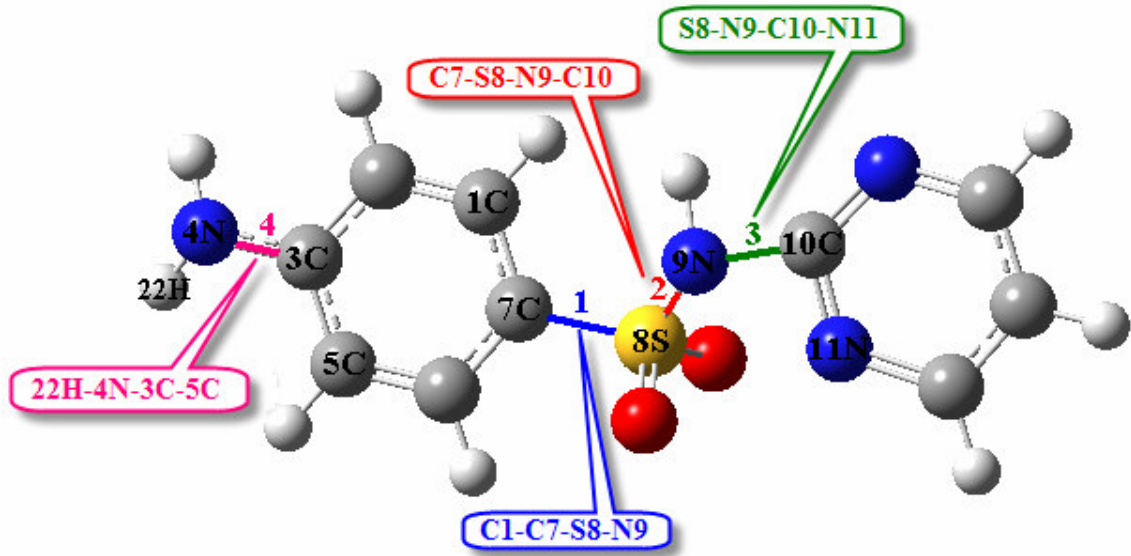
Tablo 4.20: Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün 3 konformerinin SCF değerleri

Konformerler	Hesaplanan SCF Enerjileri *		Bağıl Farklar **	
	(Hartree)	(kcal / mol)	(Hartree)	(kcal / mol)
Konf. 1	-1154.717862	-724597.0053	0.00	0.00
Konf. 2	-1154.717707	-724596.9086	0.00001548	0.0967
Konf. 3	-1154.7112	-724592.8253	0.00102	4.18

* DFT /6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmıştır.

** Referans olarak en kararlı konformer (Konf.1) için bağıl enerji değeri 0.00 kabul edilmiştir ve diğer konformerlerin bağıl enerjileri bu referans değere göre belirlenmiştir.

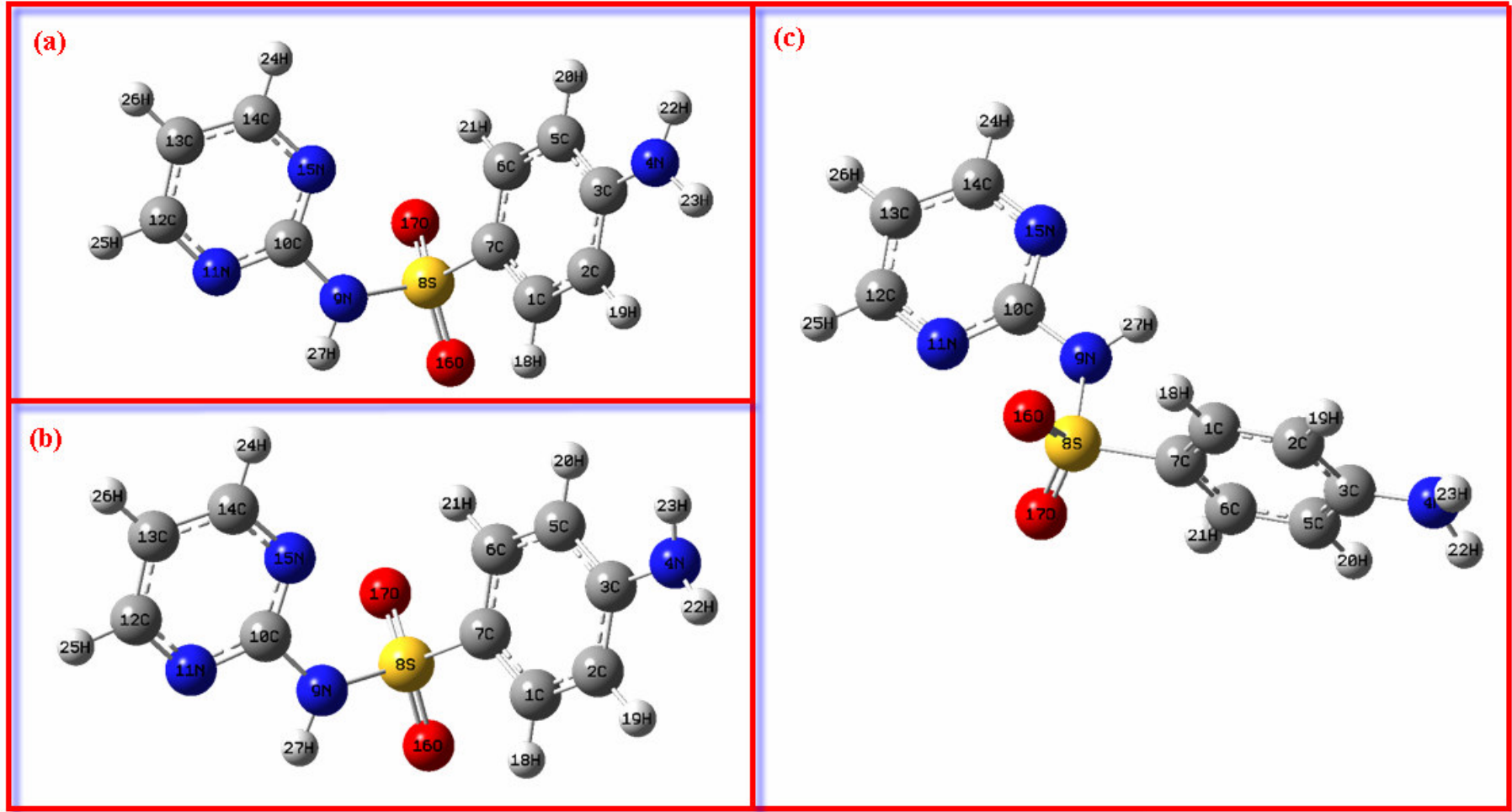
Sulfadiazin molekülü için hesaplanan elektronik enerji değerlerinin molekülün şekil 4.14'de 1, 2, 3 ve 4 numaralarıyla verilen 7C-8S, 8S-9N, 10C-9N ve 4N-3C bağları etrafındaki torsiyon açı değişimlerine bağlılığının belirlenmesi için, potansiyel enerji yüzeyi tarama hesaplama işlemi, PM3 ve DFT-B3LYP/6-31G teori düzeylerinde, her bir döngüde torsiyon açıları 10^0 değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.



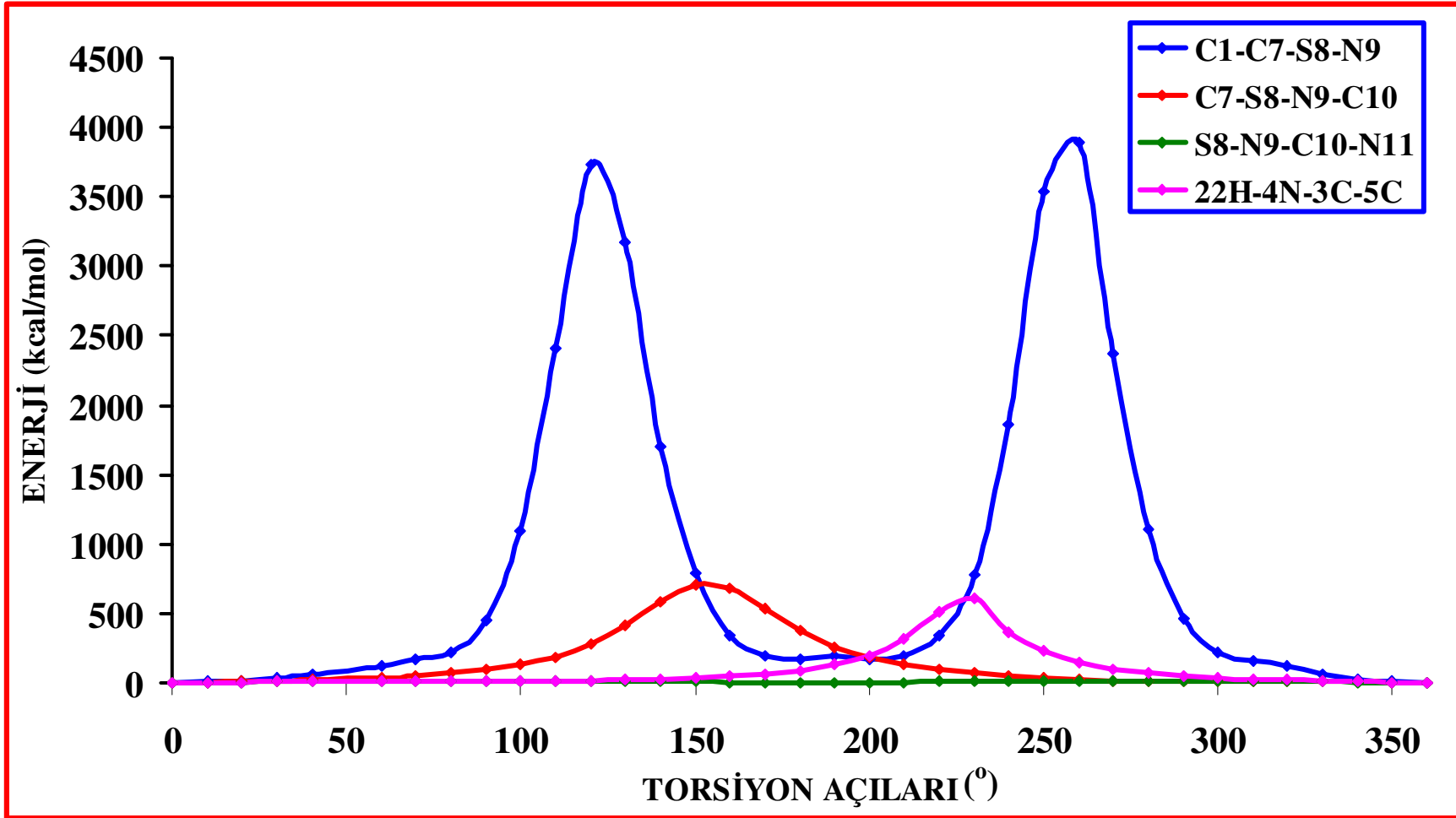
Şekil 4.14: Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında döngüsel olarak değiştirilen 7C-8S, 8S-9N ve 10C-9N ve 4N-3C bağları etrafındaki dihedral açılar

Herbir döngüde hesaplanan elektronik enerji değerleri ile döngü işlemine dahil edilen yukarıda sözü edilen dört dihedral açı değeri arasındaki bağımlılık şekil 4.16 ve 4.18'de bir arada verilmektedir. Ayrıca, enerji değerleri ile herbir dihedral açı parametresi arasındaki bağımlılık, ayrı ayrı şekil 4.17 ve 4.19'da verilmektedir.

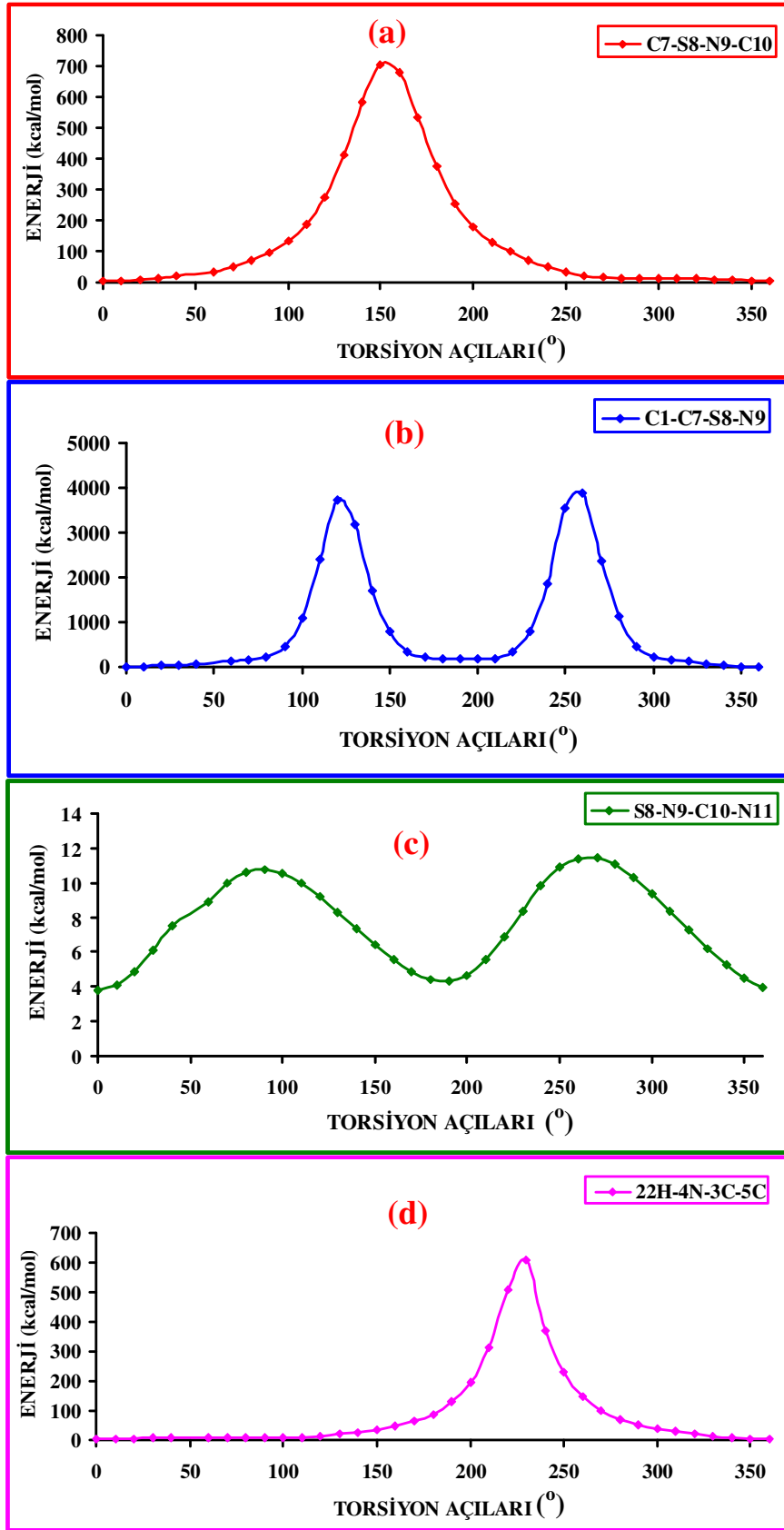
Sulfadiazin molekülünün belirlenen 1, 2 ve 3 numaralı kararlı konformerleri için ab initio HF ve DFT-B3LYP yöntemleri ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak ayrı ayrı hesaplanan optimize edilmiş geometrik parametreler sırasıyla tablo 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24'de verilmektedir. Verilen tablolarda, konformerlerin birbirlerinden farklılaşan geometri parametreleri karşılaştırmalı olarak tablo 4.25'de gösterilmektedir.



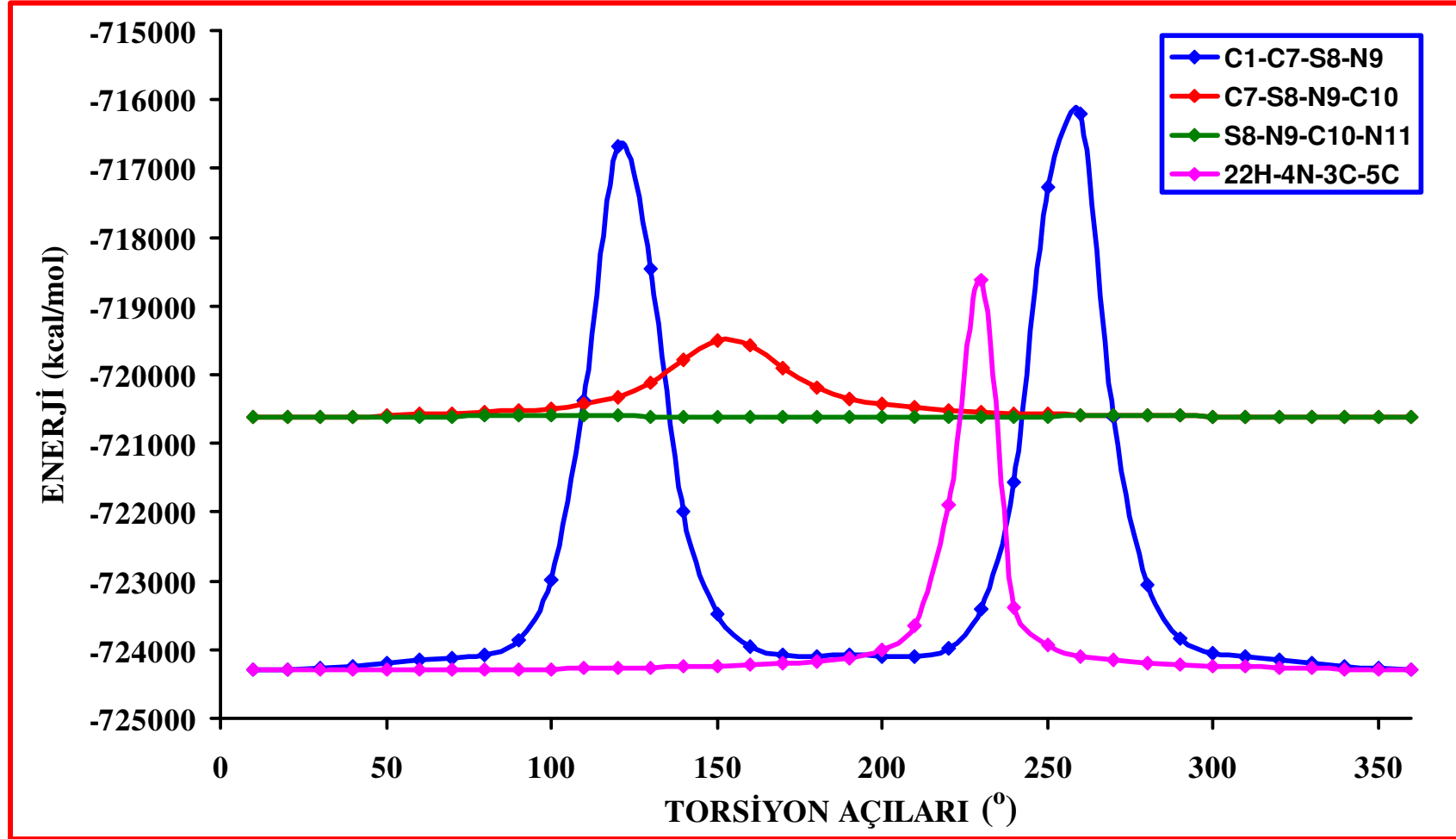
Şekil 4.15: Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün kararlı hallerine karşılık gelen konformerleri; a, b, c sırasıyla sulfadiazin molekülünün 1, 2,3 numaralı konformerlerini temsil etmektedir.



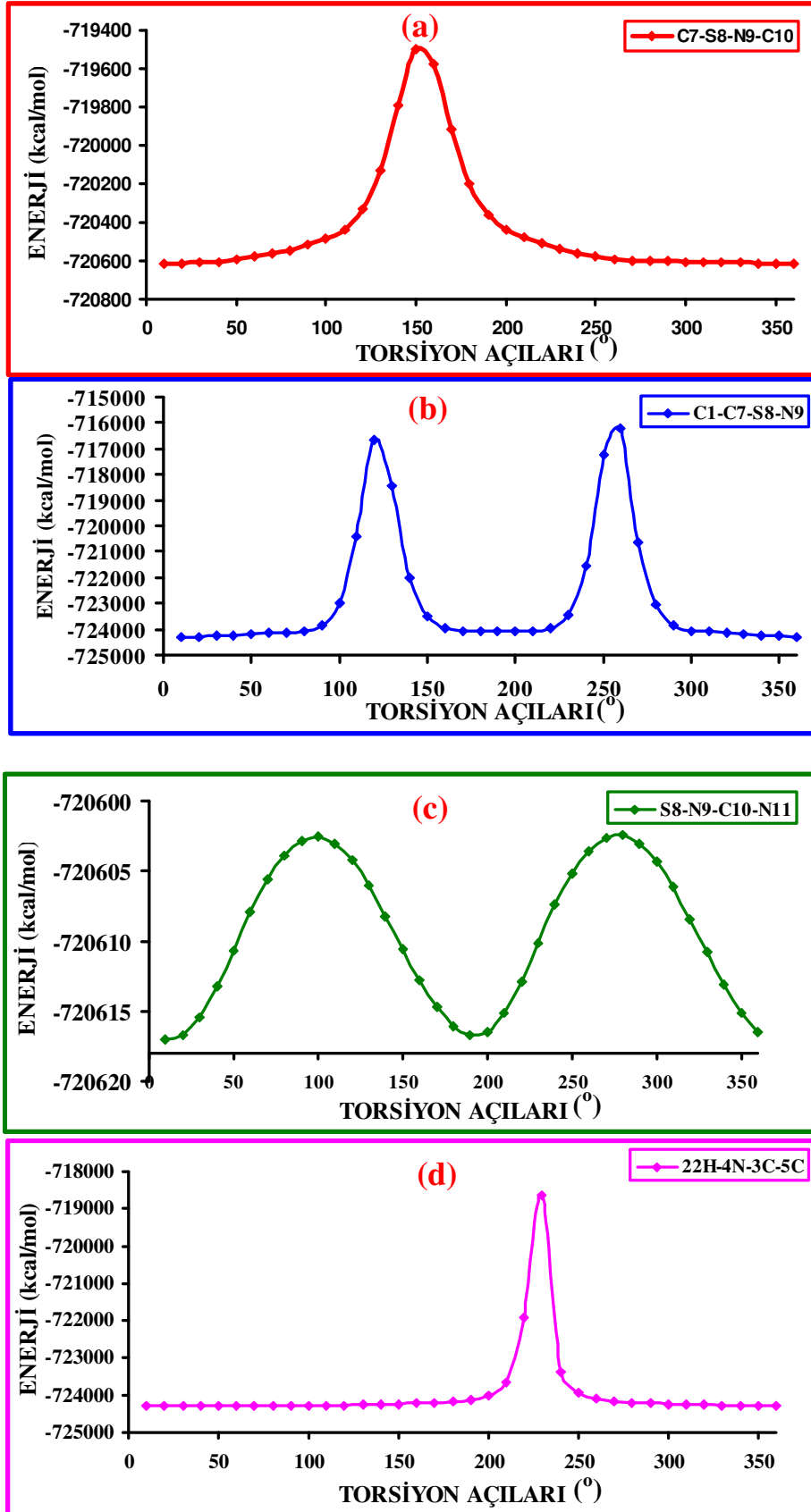
Şekil 4.16: Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün C7-S8, S8-N9, ve N9-C10 bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı.



Şekil 4.17: Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün (a) S8-N9, (b) C7-S8, (c) N9-C10 ve (d) 4N-3C bağları etrafındaki dihedral açılardaki değişimlerin yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi



Şekil 4.18: Serbest haldeki sulfadiazin molekülü için DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 7C-8S, 8S-9N, ve 9N-10C bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı.



Şekil 4.19: Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün (a) S8-N9, (b) C7-S8, (c) N9-C10 ve (d) 4N-3C bağları etrafındaki dihedral açılardaki değişimlerin DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi

Tablo 4.21. Sulfadiazine molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (Konf.1) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	A(3,2,19)	119.83	119.71	A(12,13,26)	122.26	121.99	D(21,6,7,8)	1.03	1.31
R(1,7)	1.39	1.40	A(2,3,4)	120.38	120.53	A(14,13,26)	122.31	122.00	D(1,7,8,9)	81.57	84.60
R(1,18)	1.07	1.08	A(2,3,5)	119.10	118.87	A(13,14,15)	122.78	122.85	D(1,7,8,16)	-27.22	-23.28
R(2,3)	1.40	1.41	A(4,3,5)	120.49	120.57	A(13,14,24)	121.12	121.16	D(1,7,8,17)	-160.34	-157.89
R(2,19)	1.08	1.09	A(3,4,22)	116.64	117.43	A(15,14,24)	116.10	116.00	D(6,7,8,9)	-99.84	-96.89
R(3,4)	1.38	1.39	A(3,4,23)	116.67	117.48	A(10,15,14)	116.17	115.72	D(6,7,8,16)	151.38	155.24
R(3,5)	1.40	1.41	A(22,4,23)	113.29	113.92	D(7,1,2,3)	-0.48	-0.30	D(6,7,8,17)	18.26	20.62
R(4,22)	0.99	1.01	A(3,5,6)	120.46	120.71	D(7,1,2,19)	179.96	-179.89	D(7,8,9,10)	76.69	79.64
R(4,23)	0.99	1.01	A(3,5,20)	119.77	119.61	D(18,1,2,3)	178.61	178.68	D(7,8,9,27)	-125.86	-128.31
R(5,6)	1.38	1.39	A(6,5,20)	119.77	119.68	D(18,1,2,19)	-0.95	-0.90	D(16,8,9,10)	-169.52	-166.98
R(5,20)	1.08	1.09	A(5,6,7)	119.91	119.52	D(2,1,7,6)	0.50	0.35	D(16,8,9,27)	-12.06	-14.93
R(6,7)	1.39	1.40	A(5,6,21)	120.48	120.80	D(2,1,7,8)	179.09	178.85	D(17,8,9,10)	-40.68	-37.42
R(6,21)	1.07	1.08	A(7,6,21)	119.62	119.68	D(18,1,7,6)	-178.60	-178.65	D(17,8,9,27)	116.77	114.63
R(7,8)	1.75	1.78	A(1,7,6)	120.19	120.71	D(18,1,7,8)	-0.01	-0.15	D(8,9,10,11)	160.86	157.45
R(8,9)	1.66	1.72	A(1,7,8)	119.60	119.31	D(1,2,3,4)	178.25	177.95	D(8,9,10,15)	-20.71	-24.35
R(8,16)	1.43	1.47	A(6,7,8)	120.20	119.96	D(1,2,3,5)	0.17	0.03	D(27,9,10,11)	4.04	6.30
R(8,17)	1.43	1.46	A(7,8,9)	106.36	105.36	D(19,2,3,4)	-2.19	-2.46	D(27,9,10,15)	-177.53	-175.50
R(9,10)	1.38	1.39	A(7,8,16)	108.81	108.90	D(19,2,3,5)	179.73	179.62	D(9,10,11,12)	178.82	178.32
R(9,27)	1.00	1.02	A(7,8,17)	108.66	108.93	D(2,3,4,22)	160.06	161.93	D(15,10,11,12)	0.54	0.30
R(10,11)	1.32	1.34	A(9,8,16)	101.63	101.20	D(2,3,4,23)	21.73	20.22	D(9,10,15,14)	-179.25	-178.91
R(10,15)	1.32	1.34	A(9,8,17)	109.76	109.60	D(5,3,4,22)	-21.88	-20.19	D(11,10,15,14)	-1.03	-0.96
R(11,12)	1.32	1.33	A(16,8,17)	120.66	121.56	D(5,3,4,23)	-160.21	-161.90	D(10,11,12,13)	0.31	0.55
R(12,13)	1.39	1.40	A(8,9,10)	127.68	126.94	D(2,3,5,6)	0.13	0.21	D(10,11,12,25)	-179.98	-179.75
R(12,25)	1.08	1.09	A(8,9,27)	112.70	111.82	D(2,3,5,20)	-179.97	-179.88	D(11,12,13,14)	-0.58	-0.66
R(13,14)	1.38	1.39	A(10,9,27)	116.01	115.60	D(4,3,5,6)	-177.95	-177.71	D(11,12,13,26)	179.56	179.43
R(13,26)	1.07	1.08	A(9,10,11)	114.80	114.80	D(4,3,5,20)	1.95	2.20	D(25,12,13,14)	179.73	179.65
R(14,15)	1.32	1.34	A(9,10,15)	118.44	118.23	D(3,5,6,7)	-0.12	-0.17	D(25,12,13,26)	-0.14	-0.25
R(14,24)	1.08	1.09	A(11,10,15)	126.74	126.94	D(3,5,6,21)	-179.93	179.92	D(12,13,14,15)	0.05	-0.05
A(2,1,7)	120.04	119.64	A(10,11,12)	116.19	115.84	D(20,5,6,7)	179.98	179.92	D(12,13,14,24)	-179.65	-179.71
A(2,1,18)	119.99	120.41	A(11,12,13)	122.67	122.64	D(20,5,6,21)	0.17	0.01	D(26,13,14,15)	179.92	179.86
A(7,1,18)	119.96	119.94	A(11,12,25)	116.16	116.04	D(5,6,7,1)	-0.20	-0.11	D(26,13,14,24)	0.22	0.19
A(1,2,3)	120.30	120.56	A(13,12,25)	121.17	121.32	D(5,6,7,8)	-178.78	-178.60	D(13,14,15,10)	0.68	0.79
A(1,2,19)	119.86	119.73	A(12,13,14)	115.43	116.01	D(21,6,7,1)	179.62	179.80	D(24,14,15,10)	-179.61	-179.53

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluk , bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.22. Sulfadiazin molekülünün belirlenen 2. en kararlı konformeri için (Konf.2) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	A(3,2,19)	119.82	119.69	A(12,13,26)	122.26	121.99	D(21,6,7,8)	0.81	1.23
R(1,7)	1.39	1.40	A(2,3,4)	120.36	120.52	A(14,13,26)	122.31	122.01	D(1,7,8,9)	81.68	84.66
R(1,18)	1.07	1.08	A(2,3,5)	119.09	118.86	A(13,14,15)	122.79	122.86	D(1,7,8,16)	-27.07	-23.18
R(2,3)	1.40	1.41	A(4,3,5)	120.50	120.57	A(13,14,24)	121.11	121.15	D(1,7,8,17)	-160.27	-157.87
R(2,19)	1.08	1.09	A(3,4,22)	116.87	117.75	A(15,14,24)	116.10	115.99	D(6,7,8,9)	-99.62	-96.68
R(3,4)	1.38	1.38	A(3,4,23)	116.85	117.71	A(10,15,14)	116.17	115.72	D(6,7,8,16)	151.63	155.48
R(3,5)	1.40	1.41	A(22,4,23)	113.52	114.21	D(7,1,2,3)	-0.37	-0.31	D(6,7,8,17)	18.43	20.79
R(4,22)	0.99	1.01	A(3,5,6)	120.45	120.70	D(7,1,2,19)	-179.25	-179.36	D(7,8,9,10)	77.27	80.11
R(4,23)	0.99	1.01	A(3,5,20)	119.77	119.61	D(18,1,2,3)	178.76	178.89	D(7,8,9,27)	-125.99	-128.39
R(5,6)	1.38	1.39	A(6,5,20)	119.78	119.69	D(18,1,2,19)	-0.12	-0.16	D(16,8,9,10)	-168.94	-166.51
R(5,20)	1.08	1.09	A(5,6,7)	119.91	119.52	D(2,1,7,6)	0.66	0.50	D(16,8,9,27)	-12.20	-15.01
R(6,7)	1.39	1.40	A(5,6,21)	120.47	120.80	D(2,1,7,8)	179.36	179.15	D(17,8,9,10)	-40.10	-36.96
R(6,21)	1.07	1.08	A(7,6,21)	119.62	119.68	D(18,1,7,6)	-178.47	-178.71	D(17,8,9,27)	116.64	114.55
R(7,8)	1.75	1.78	A(1,7,6)	120.18	120.71	D(18,1,7,8)	0.23	-0.06	D(8,9,10,11)	160.25	156.96
R(8,9)	1.66	1.72	A(1,7,8)	119.59	119.30	D(1,2,3,4)	-177.63	-177.50	D(8,9,10,15)	-21.36	-24.85
R(8,16)	1.43	1.47	A(6,7,8)	120.21	119.98	D(1,2,3,5)	-0.19	-0.07	D(27,9,10,11)	4.16	6.37
R(8,17)	1.43	1.46	A(7,8,9)	106.35	105.35	D(19,2,3,4)	1.25	1.54	D(27,9,10,15)	-177.45	-175.44
R(9,10)	1.38	1.39	A(7,8,16)	108.81	108.91	D(19,2,3,5)	178.69	178.98	D(9,10,11,12)	178.87	178.38
R(9,27)	1.00	1.02	A(7,8,17)	108.68	108.96	D(2,3,4,22)	-21.73	-19.79	D(15,10,11,12)	0.64	0.38
R(10,11)	1.32	1.34	A(9,8,16)	101.61	101.17	D(2,3,4,23)	-161.02	-162.89	D(9,10,15,14)	-179.31	-179.01
R(10,15)	1.32	1.34	A(9,8,17)	109.71	109.55	D(5,3,4,22)	160.87	162.81	D(11,10,15,14)	-1.13	-1.07
R(11,12)	1.32	1.33	A(16,8,17)	120.70	121.59	D(5,3,4,23)	21.58	19.71	D(10,11,12,13)	0.26	0.56
R(12,13)	1.39	1.40	A(8,9,10)	127.62	126.88	D(2,3,5,6)	0.47	0.27	D(10,11,12,25)	-179.93	-179.76
R(12,25)	1.08	1.09	A(8,9,27)	112.62	111.73	D(2,3,5,20)	-178.93	-179.27	D(11,12,13,14)	-0.55	-0.72
R(13,14)	1.38	1.39	A(10,9,27)	115.91	115.52	D(4,3,5,6)	177.91	177.71	D(11,12,13,26)	179.55	179.37
R(13,26)	1.07	1.08	A(9,10,11)	114.80	114.81	D(4,3,5,20)	-1.50	-1.83	D(25,12,13,14)	179.65	179.62
R(14,15)	1.32	1.34	A(9,10,15)	118.46	118.24	D(3,5,6,7)	-0.19	-0.09	D(25,12,13,26)	-0.25	-0.30
R(14,24)	1.08	1.09	A(11,10,15)	126.72	126.92	D(3,5,6,21)	179.93	179.74	D(12,13,14,15)	0.02	-0.03
A(2,1,7)	120.04	119.64	A(10,11,12)	116.21	115.85	D(20,5,6,7)	179.22	179.44	D(12,13,14,24)	-179.67	-179.70
A(2,1,18)	120.00	120.41	A(11,12,13)	122.67	122.64	D(20,5,6,21)	-0.66	-0.72	D(26,13,14,15)	179.92	179.88
A(7,1,18)	119.95	119.94	A(11,12,25)	116.16	116.04	D(5,6,7,1)	-0.38	-0.29	D(26,13,14,24)	0.22	0.21
A(1,2,3)	120.31	120.56	A(13,12,25)	121.17	121.32	D(5,6,7,8)	-179.07	-178.94	D(13,14,15,10)	0.75	0.85
A(1,2,19)	119.87	119.74	A(12,13,14)	115.43	116.00	D(21,6,7,1)	179.50	179.87	D(24,14,15,10)	-179.54	-179.47

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir

Tablo 4.23. Sulfadiazine molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri için (Konf.3) HF/6-31G ++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	A(3,2,19)	119.81	119.66	A(12,13,26)	122.29	122.00	D(21,6,7,8)	-0.40	-0.11
R(1,7)	1.39	1.40	A(2,3,4)	120.50	120.57	A(14,13,26)	122.22	121.93	D(1,7,8,9)	97.27	97.64
R(1,18)	1.07	1.09	A(2,3,5)	119.10	118.88	A(13,14,15)	122.66	122.65	D(1,7,8,16)	-16.85	-16.07
R(2,3)	1.40	1.41	A(4,3,5)	120.37	120.53	A(13,14,24)	121.18	121.32	D(1,7,8,17)	-149.54	-150.09
R(2,19)	1.08	1.09	A(3,4,22)	116.85	117.79	A(15,14,24)	116.15	116.03	D(6,7,8,9)	-83.85	-83.80
R(3,4)	1.38	1.38	A(3,4,23)	116.86	117.79	A(10,15,14)	116.02	115.66	D(6,7,8,16)	162.03	162.49
R(3,5)	1.40	1.41	A(22,4,23)	113.45	114.21	D(7,1,2,3)	-0.34	-0.17	D(6,7,8,17)	29.33	28.47
R(4,22)	0.99	1.01	A(3,5,6)	120.39	120.60	D(7,1,2,19)	-180.00	-179.86	D(7,8,9,10)	-172.76	-169.61
R(4,23)	0.99	1.01	A(3,5,20)	119.76	119.64	D(18,1,2,3)	178.76	178.79	D(7,8,9,27)	-25.11	-26.68
R(5,6)	1.38	1.39	A(6,5,20)	119.85	119.75	D(18,1,2,19)	-0.90	-0.91	D(16,8,9,10)	-59.24	-56.38
R(5,20)	1.08	1.09	A(5,6,7)	120.01	119.66	D(2,1,7,6)	0.75	0.62	D(16,8,9,27)	88.41	86.55
R(6,7)	1.39	1.40	A(5,6,21)	120.19	120.50	D(2,1,7,8)	179.62	179.16	D(17,8,9,10)	73.27	76.86
R(6,21)	1.07	1.08	A(7,6,21)	119.80	119.84	D(18,1,7,6)	-178.35	-178.34	D(17,8,9,27)	-139.08	-140.22
R(7,8)	1.76	1.78	A(1,7,6)	120.12	120.61	D(18,1,7,8)	0.52	0.20	D(8,9,10,11)	-19.43	-24.20
R(8,9)	1.67	1.73	A(1,7,8)	120.07	119.74	D(1,2,3,4)	178.08	177.83	D(8,9,10,15)	161.40	157.17
R(8,16)	1.43	1.47	A(6,7,8)	119.81	119.63	D(1,2,3,5)	-0.02	-0.22	D(27,9,10,11)	-167.30	-167.11
R(8,17)	1.43	1.46	A(7,8,9)	99.20	98.14	D(19,2,3,4)	-2.25	-2.48	D(27,9,10,15)	13.53	14.26
R(9,10)	1.39	1.39	A(7,8,16)	108.58	108.75	D(19,2,3,5)	179.64	179.47	D(9,10,11,12)	-178.79	-178.09
R(9,27)	1.00	1.02	A(7,8,17)	109.30	109.44	D(2,3,4,22)	160.44	162.64	D(15,10,11,12)	0.26	0.35
R(10,11)	1.31	1.34	A(9,8,16)	109.36	109.35	D(2,3,4,23)	21.30	19.34	D(9,10,15,14)	178.51	177.51
R(10,15)	1.32	1.34	A(9,8,17)	108.30	107.86	D(5,3,4,22)	-21.48	-19.34	D(11,10,15,14)	-0.57	-0.98
R(11,12)	1.32	1.34	A(16,8,17)	120.08	120.90	D(5,3,4,23)	-160.62	-162.64	D(10,11,12,13)	0.29	0.55
R(12,13)	1.38	1.40	A(8,9,10)	124.09	123.19	D(2,3,5,6)	-0.03	0.16	D(10,11,12,25)	-179.75	-179.54
R(12,25)	1.08	1.09	A(8,9,27)	114.55	113.32	D(2,3,5,20)	-179.71	-179.52	D(11,12,13,14)	-0.46	-0.73
R(13,14)	1.38	1.40	A(10,9,27)	113.79	113.36	D(4,3,5,6)	-178.14	-177.89	D(11,12,13,26)	179.87	179.70
R(13,26)	1.07	1.08	A(9,10,11)	118.36	118.11	D(4,3,5,20)	2.18	2.43	D(25,12,13,14)	179.58	179.36
R(14,15)	1.32	1.34	A(9,10,15)	114.69	114.76	D(3,5,6,7)	0.45	0.28	D(25,12,13,26)	-0.09	-0.21
R(14,24)	1.08	1.09	A(11,10,15)	126.94	127.11	D(3,5,6,21)	-178.84	-178.83	D(12,13,14,15)	0.13	0.05
A(2,1,7)	120.01	119.64	A(10,11,12)	116.22	115.79	D(20,5,6,7)	-179.88	179.97	D(12,13,14,24)	-179.66	-179.54
A(2,1,18)	120.25	120.60	A(11,12,13)	122.65	122.72	D(20,5,6,21)	0.84	0.86	D(26,13,14,15)	179.80	179.62
A(7,1,18)	119.74	119.75	A(11,12,25)	116.06	115.95	D(5,6,7,1)	-0.81	-0.67	D(26,13,14,24)	0.01	0.03
A(1,2,3)	120.37	120.60	A(13,12,25)	121.29	121.34	D(5,6,7,8)	-179.68	-179.22	D(13,14,15,10)	0.34	0.73
A(1,2,19)	119.81	119.74	A(12,13,14)	115.50	116.07	D(21,6,7,1)	178.48	178.44	D(24,14,15,10)	-179.86	-179.66

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluk , bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir.

Tablo 4.24. Sulfadiazin molekülünün konformerlerinin HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan optimize geometri parametreleri

	1. KONFORMER		2. KONFORMER		3. KONFORMER	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
A(7,8,9)	106.36	105.36	106.35	105.35	99.20	98.14
A(9,8,16)	101.63	101.20	101.61	101.17	109.36	109.35
D(2,3,4,22)	160.06	161.93	-21.73	-19.79	160.44	162.64
D(2,3,4,23)	21.73	20.22	-161.02	-162.89	21.30	19.34
D(5,3,4,22)	-21.88	-20.19	160.87	162.81	-21.48	-19.34
D(5,3,4,23)	-160.21	-161.90	21.58	19.71	-160.62	-162.64
D(1,7,8,9)	81.57	84.60	81.68	84.66	97.27	97.64
D(1,7,8,16)	-27.22	-23.28	-27.07	-23.18	-16.85	-16.07
D(1,7,8,17)	-160.34	-157.89	-160.27	-157.87	-149.54	-150.09
D(6,7,8,9)	-99.84	-96.89	-99.62	-96.68	-83.85	-83.80
D(6,7,8,16)	151.38	155.24	151.63	155.48	162.03	162.49
D(6,7,8,17)	18.26	20.62	18.43	20.79	29.33	28.47
D(7,8,9,10)	76.69	79.64	77.27	80.11	-172.76	-169.61
D(7,8,9,27)	-125.86	-128.31	-125.99	-128.39	-25.11	-26.68
D(16,8,9,10)	-169.52	-166.98	-168.94	-166.51	-59.24	-56.38
D(16,8,9,27)	-12.06	-14.93	-12.20	-15.01	88.41	86.55
D(17,8,9,10)	-40.68	-37.42	-40.10	-36.96	73.27	76.86
D(17,8,9,27)	116.77	114.63	116.64	114.55	-139.08	-140.22
D(8,9,10,11)	160.86	157.45	160.25	156.96	-19.43	-24.20
D(8,9,10,15)	-20.71	-24.35	-21.36	-24.85	161.40	157.17
D(27,9,10,11)	4.04	6.30	4.16	6.37	-167.30	-167.11
D(27,9,10,15)	-177.53	-175.50	-177.45	-175.44	13.53	14.26

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı koordinatlarını göstermektedir

4.5. SULFADIAZİN MOLEKÜLÜNÜ KONFORMERLERİNİN TİTREŞİMSSEL FREKANSLARININ HESAPLANMASI

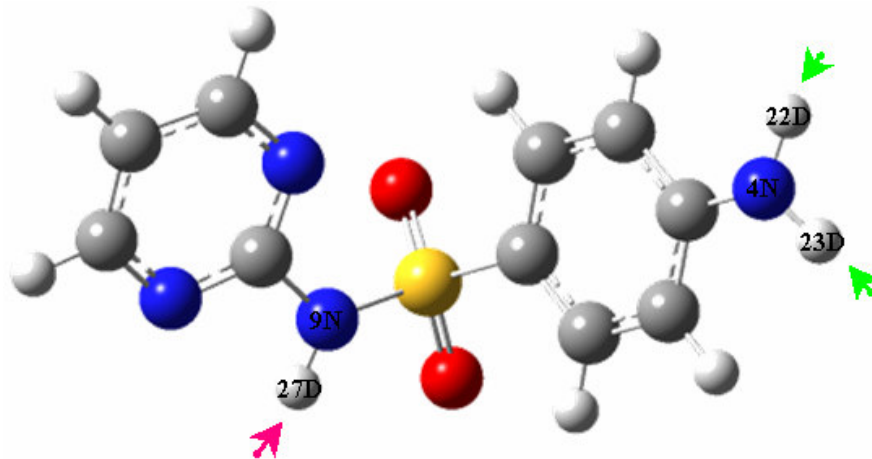
$C_{10}H_{10}N_4O_2S$ kimyasal formülüyle verilen sulfadiazin molekülü toplam 81 ($3N=3 \times 27=81$) serbestlik derecesine sahiptir. 3 ötelenme ve 3 dönü serbestliği çıkartıldığında 75 titreşim serbestlik derecesi kalmaktadır. Sulfadiazin molekülünün 75 titreşim kipi (mod) bulunmaktadır. Molekülün bir simetri özelliği olmadığı için C_1 simetri grubundadır ve tüm titreşim kipleri IR ve Raman aktiftir.

Çalışma çerçevesinde serbest sulfadiazin molekülünün belirlenen en kararlı üç konformerinin herbirisi için 75 adet titreşim kipi ve onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri, frekans hesaplamaları ile ayrı ayrı elde edilmiştir; sırasıyla konf.1, konf.2 ve konf.3 olarak isimlendirilen konformerlerin elde edilen optimize edilmiş geometrik parametreleri üzerinden gerçekleştirilen bu frekans hesaplamaları da yine Bölüm 4.2’de incelenen sulfanilamid molekülü için kullanılan teori düzeylerinde gerçekleştirilmiş ve molekülün belirlenen titreşim kiplerinin her birisi için toplam enerji dağılımları (%TED), PQS paket programı [10] kullanılarak elde edilmiştir. DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde harmonik yaklaşıklıkla hesaplanan dalgasayıları ile deneysel dalgasayıları arasındaki uyumu sağlamak amacıyla, hesaplanan dalga sayıları bölüm 4.2’de verilen ikili ölçek çarpanı kullanılarak ölçeklendirilmiştir.

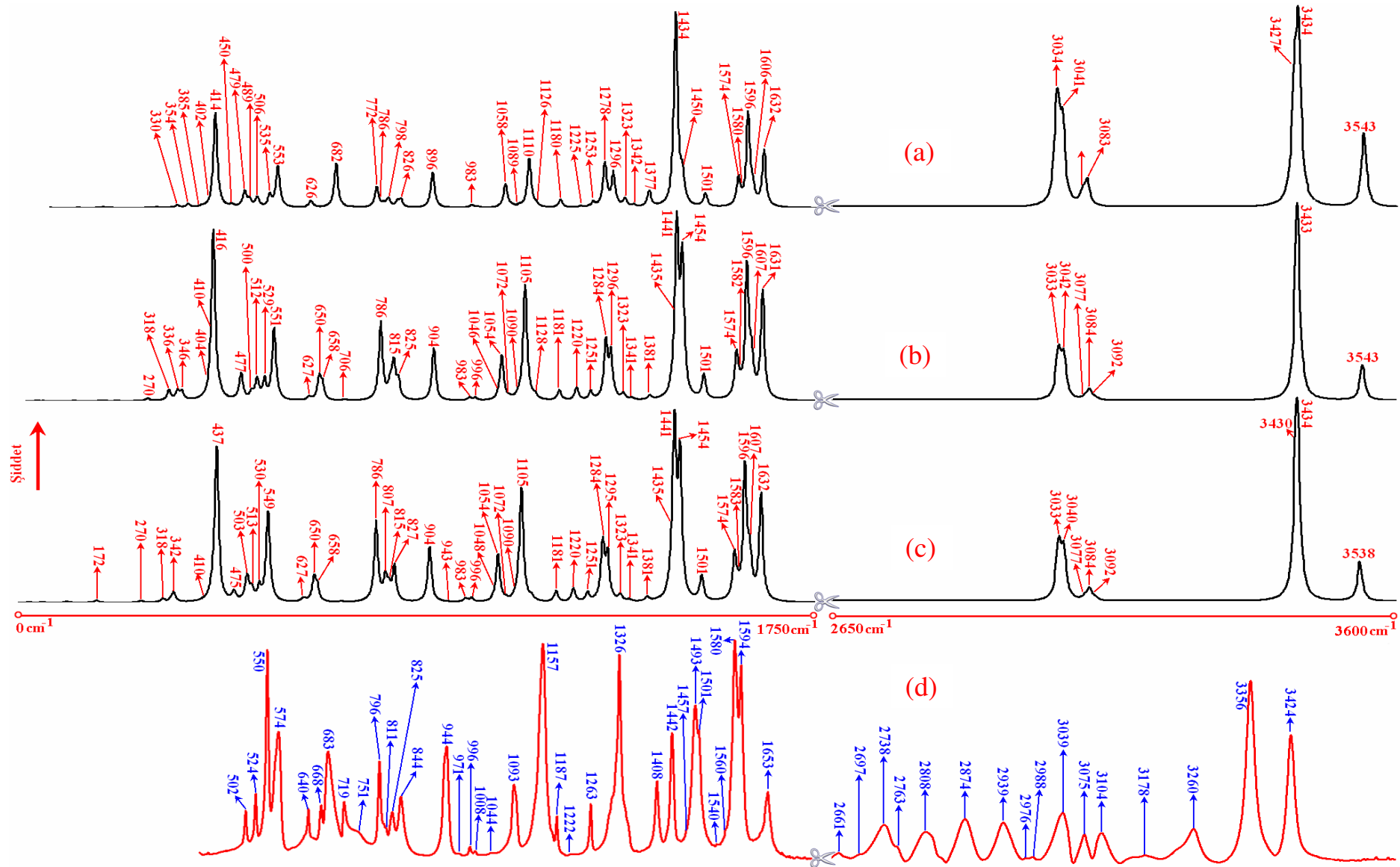
Herbir konformer için, HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik ve anharmonik titreşici modelleri ile ayrı ayrı hesaplanan ölçeklenmemiş titreşimsel dalgasayıları, ikili ölçekleme çarpanı kullanılarak elde edilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları ve hesaplanan TED değerleri molekülün kaydedilen deneysel IR ve RAMAN spektrumlarında gözlenen temel bandlara ait dalga sayıları ve molekül için literatürden alınan deneysel IR ve Raman verileri [24] karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilmiştir ; molekülün belirlenen en kararlı üç konformeri için elde edilen bulgular sırasıyla tablo 4.25, 4.26 ve 4.27’de verilirken, bu üç konformerin birbirlerinden farklılaşan dalgasayıları ise karşılaştırmalı olarak tablo 4.28’de

verilmektedir. Ayrıca, bu konformerler için elde edilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları üzerinden oluşturulan teorik IR spektrumları, molekülün kaydedilen deneysel IR spektrumu ile karşılaştırmalı olarak şekil 4.21’de verilmektedir ; deneysel spektrumda gözlenen temel bandların işaretlemeleri herbir konformer ile deneysel spektrum arasındaki uyum göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Sulfanilamid molekülünün kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumu ve bu spektrum üzerinde işaretlenen temel bantlar sırasıyla şekil 4.22 ve 4.23’de verilmektedir.

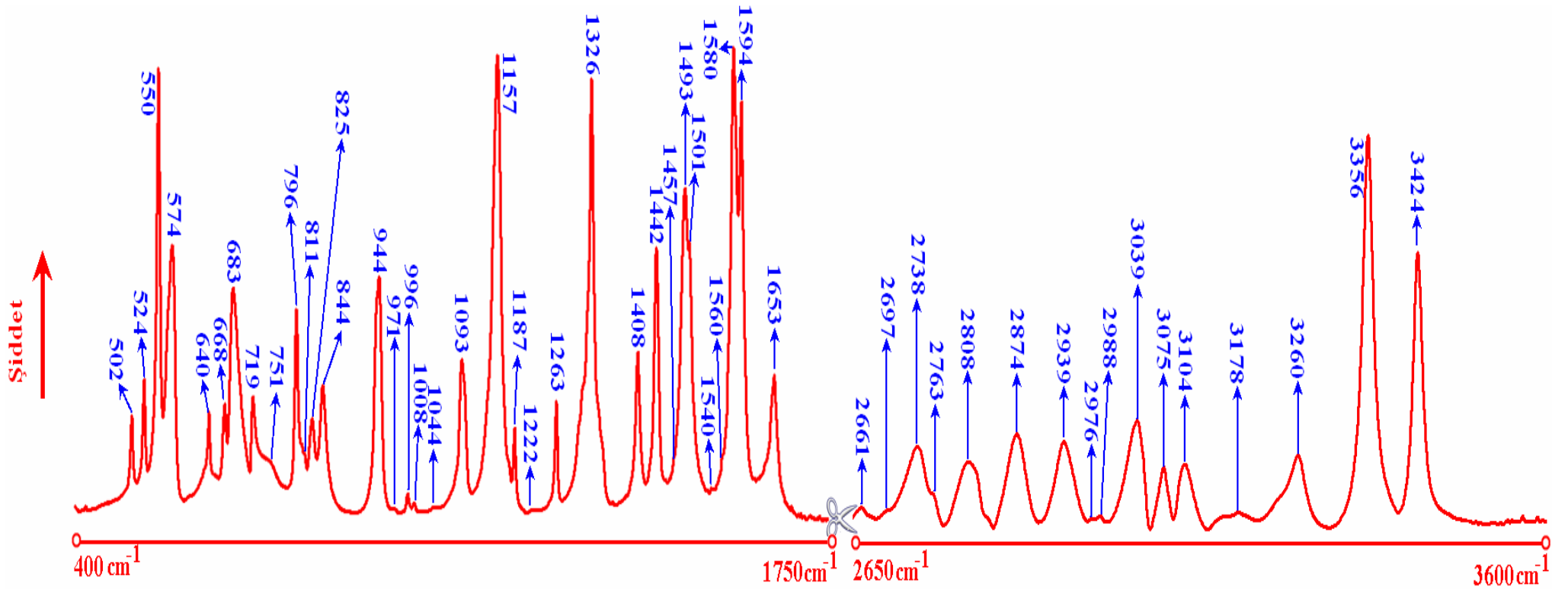
Sulfadiazin molekülünde, halka titreşim kipleri, amino grubu (NH_2) ve alifatik zincir içindeki N-H bağı ile ilişkili titreşim kipleri arasında gözlenebilecek olan etkileşmelerin sonucu olarak halka, amino grubu ve alifatik zincir içindeki N-H bağı titreşim kiplerinin iç içe girmesi bu modların birbirlerinden ayırt edilmesini güçleştirmektedir. Elde edilen hesaplama sonuçları çerçevesinde bu modlar ile ilişkili temel bandların doğru işaretlenmesini sağlamak amacıyla izotopik kayma yöntemi kullanılmıştır. Molekülün amino grubunda ve alifatik zincir içindeki N-H grubunda yer alan hidrojen atomları döteryum atomları ile sistematik olarak değiştirilerek molekülün bu yeni yapısal durumlarının herbirisi için önceki tüm hesaplamalar tekrarlanmıştır. Yapılan dötore işlemlerinin molekülün hesaplanan titreşim dalga sayıları üzerinde yarattığı etkiler belirlenerek titreşim kiplerinin belirlenmesinde göz önünde tutulmuştur. Serbest sulfadiazin molekülünün amino grubunun ve alifatik zincir içindeki N-H grubunun şekil 4.20’de gösteriliği gibi dötore edilmesiyle elde edilmiş titreşim frekansları serbest haliyle elde edilmiş titreşim frekans değerleriyle karşılaştırmalı olarak tablo 4.29’da verilmektedir.



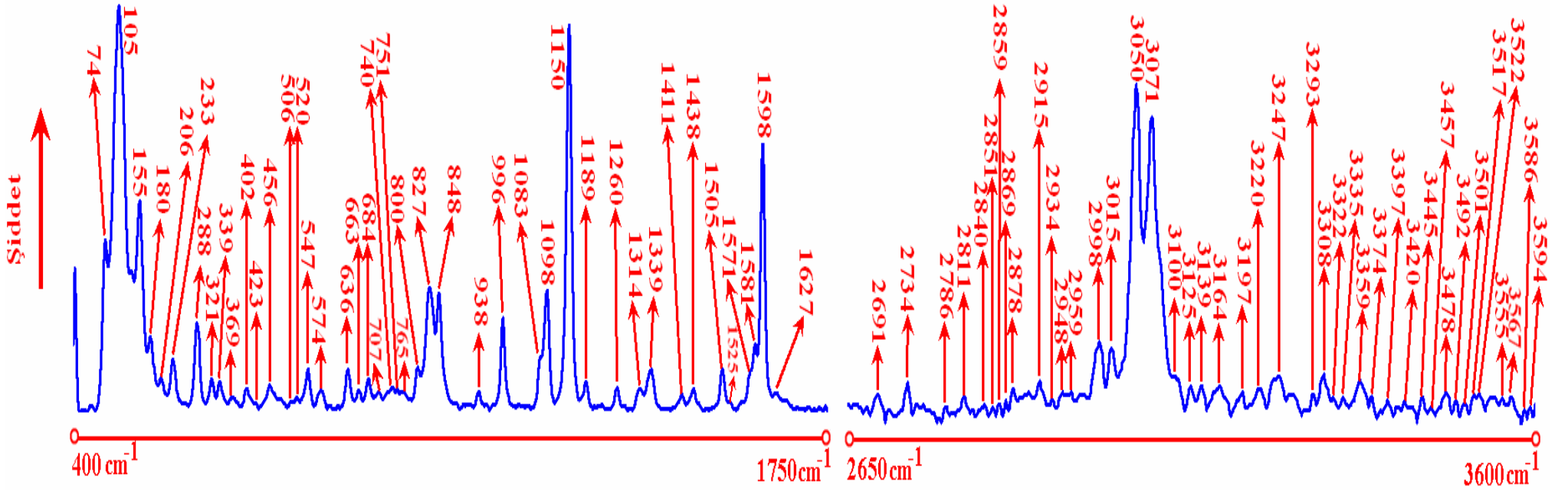
Şekil 4.20: Sulfadiazin molekülünün dötore edilmiş NH_2 ve NH kısımlarının gösterimi



Şekil 4.21: Sulfadiazin molekülünün konformerlerinin (a;Konf.1, b;Konf.2, c;Konf.3,) temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş teorik IR spektrumları (d;IR spektrumu) ve deneysel IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi



Şekil 4.22: Sulfadiazin molekülünün temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş IR spektrumu



Şekil 4.23: Sulfadiazin molekülünün temel titreşim dalgasayıları işaretlenmiş Raman spektrumu

Tablo 4.25. Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (Konf.1) deneysel ve HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	DENEYSEL BULGULAR				TEORİK HESAPLAR				TED (%)
	Literatür		Bu çalışma		Bu çalışma				
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	Har	Har.	Anhar.	Harm.	
					DFT	Ölç.DFT	DFT	HF	
VNH ₂	3415	3420	-	3424	3705	3538	3544	3934	VNH ₂ (asimetrik)(100)
VNH	3247	3255	-	-	3596	3434	3430	3846	VNH (100)
VNH ₂	3338	3351	3359	3356	3592	3430	3449	3820	VNH ₂ (simetrik)(100)
VCH an.	-	3098	3100	3104	3238	3092	3101	3409	VCH(98) _(an.)
VCH pym.	3071	3071	3071	3075	3229	3084	3081	3402	VCH(95) _(pym.)
VCH an.	3059	-	-	-	3222	3077	3084	3388	VCH(100) _(an.)
VCH an.	3040	3035	-	3039	3184	3041	3031	3359	VCH(99) _(an.)
VCH an.	-	-	-	-	3183	3040	3048	3355	VCH(98) _(an.)
VCH pym.	-	-	-	3039	3176	3033	3037	3351	VCH(99) _(pym.)
VCH pym.	-	-	3050	-	3173	3030	3036	3350	VCH(100) _(pym.)
δ _{HNH} an.	1619	-	1629	1653	1670	1632	1627	1816	δ _{HNH} (49) _(an.) +δ _{HNC} (27) _(an.)
VCC an.	1588	1590	1599	1594	1645	1607	1600	1801	VCC(42) _(an.) +δ _{HNH} (11)
VCN pym.	-	-	1581	1580	1634	1596	1592	1790	VCN(50) _(pym.) +VCC(18) _(pym.) +δ _{CCH} (12) _(pym.)
VCC an.	1571	1576	-	-	1620	1583	1582	1783	VCC(71) _(an.)
VCC pym.	1560	-	1569	1560	1611	1574	1568	1762	VCC(43) _(pym.) + VCN(14) _(pym.)
δ _{CCH} an.	1495	1489	1506	1493	1536	1501	1502	1669	δ _{CCH} (54) _(an.) + VCC(26) _(an.)
δ _{CCH} pym.	-	-	-	1457	1488	1454	1382	1635	δ _{CCH} (25) _(pym.) +VCN(18) _(pym.) +VCN(15) _(pym.) + δ _{CNH} (11)
δ _{CCH} pym.	-	-	1438	1442	1475	1441	1442	1608	δ _{HCC} (28) _(pym.) +VCN(22) _(pym.) +VCN(16)+ δ _{NCH} (10) _(pym.)
VCC an.	1428	1438	-	-	1469	1435	1442	1585	VCC(38) _(an.) +δ _{CCH} (37) _(an.)
δ _{HCN} pym.	-	-	1411	1408	1414	1381	1385	1549	δ _{HCN} (23) _(pym.) +δ _{CCH} (16) _(pym.) +VCN(11) _(pym.) + δ _{CNH} (11) _(pym.) +δ _{HNH} (11)
VCC an.	-	-	-	-	1373	1341	1331	1461	VCC(72) _(an.) + δ _{CNH} (12) _(an.)
δ _{NCH} pym.	-	-	-	1346	1354	1323	1329	1460	δ _{NCH} (24) _(pym.) +VCN(15)+VCN(14) _(pym.) + δ _{HCC} (12) _(pym.) +δ _{CNH} (10)
δ _{CCH} an.	-	-	1314	-	1337	1306	1314	1452	δ _{CCH} (76) _(an.) + VCC(19) _(an.)
VNC an.	-	-	-	-	1325	1295	1251	1408	VNC(51) _(an.) +δ _{CCH} (17) _(an.) +VCC(12) _(an.)

Tablo 4.25' in devamı

Kipler	Literatür		Bu çalışma		Har.	Har.	Anha	Har.	TED (%)
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	DFT	Ölc.DFT	DFT	HF	
vOS	1330	1322	1339	1326	1314	1284	1289	1381	vOS(78)
vCN pym.	-	-	1260	1263	1280	1251	1252	1342	vCN(63) _(pym.) +vCC(13) _(pym.)
vCN pym.	-	-	-	1222	1249	1220	1224	1302	vCN(40) _(pym.) +δ _{HNS} (12)
δ _{CCH} an.	1179	1182	1189	1187	1209	1181	1191	1265	δ _{CCH} (74) _(an.) +vCC(18) _(an.)
δ _{CCH} an.	-	-	-	1157	1155	1128	1137	1253	δ _{CCH} (73) _(an.) +vCC(20) _(an.)
vOS	1140	1152	1150	1157	1131	1105	1113	1215	vOS(41)+vCC(19) _(an.)
δ _{CCH} pym.	1088	1089	1098	1093	1116	1090	1097	1191	δ _{CCH} (49) _(pym.) +vCC(27) _(pym.)
vCC an.	-	-	-	-	1097	1072	1085	1182	vCC(58) _(an.) +δ _{CCH} (19) _(an.)
vCC	-	-	-	-	1079	1054	1065	1169	vCC(27) _(an.) + vOS(48)
δ _{HNC} an.	-	-	-	1044	1073	1048	1047	1161	δ _{HNC} (62) _(an.) +vCC(23) _(an.)
δ _{CCC} an.	998	-	-	1008	1019	996	1006	1133	δ _{CCC} (37) _(an.) + δ _{CCH} (26) _(an.) +vCC(21) _(an.)
vCN pym.	985	992	-	996	1006	983	990	1121	vCN(32) _(pym.) +δ _{CCN} (18) _(pym.) +δ _{CNC} (14) _(pym.)
τ _{CCCH} pym.	-	-	-	971	1003	980	980	1108	τ _{CCCH} (50) _(pym.) +τ _{HCCH} (19) _(pym.) +τ _{HCNC} (20) _(pym.)
τ _{HCCH} pym.	-	-	996	-	997	974	976	1100	τ _{HCCH} (57) _(pym.) +τ _{CNCH} (22) _(pym.) +τ _{CCCN} (10) _(pym.) + τ _{CCCH} (10) _(pym.)
τ _{HCCH} an.	-	-	-	-	975	953	956	1097	τ _{HCCH} (40) _(an.) + τ _{CCCH} (25) _(an.) +τ _{SCCH} (16)
τ _{HCCH} an.	-	-	938	944	965	943	943	1089	τ _{HCCH} (42) _(an.) + τ _{CCCH} (22) _(an.)
vCN pym.	929	940	-	-	925	904	906	1028	vCN(33) _(pym.) + vCN(24)+ vNS(13)
vCC an.	-	-	-	844	846	827	815	936	vCC(30) _(an.) +vCN(12) _(an.)
τ _{CCCH} an.	840	839	-	825	834	815	815	929	τ _{CCCH} (41) _(an.) + τ _{NCCH} (13) _(an.)
τ _{CNCN} pym.	817	820	-	811	826	807	809	912	τ _{CNCN} (18) _(pym.) + vNS(11)
τ _{CCCH} an.	789	792	-	-	819	800	811	905	τ _{CCCH} (63) _(an.) + τ _{NCCH} (20) _(an.) + τ _{SCCH} (10)
τ _{HCCN} pym.	-	-	-	796	805	786	781	894	τ _{HCCN} (25) _(pym.) +vNS(14)+τ _{CNCH} (11) _(pym.)
τ _{HCCN} pym.	-	-	-	-	803	785	786	882	τ _{HCCN} (41) _(pym.) +τ _{CNCN} (12) _(pym.)
τ _{CCCC} an.	730	715	-	719	726	709	681	798	τ _{CCCC} (46) _(an.) +τ _{CCCH} (26) _(an.)
δ _{NCN} pym.	-	-	-	-	673	658	660	743	δ _{NCN} (15) _(pym.) + δ _{CCC} (13) _(pym.) +δ _{NCN} (10)
vSC	-	-	-	-	665	650	657	737	vSC(26)+δ _{CCC} (18) _(an.)
δ _{CCC} an.	651	664	663	668	646	631	640	696	δ _{CCC} (48) _(an.) +δ _{CCH} (14) _(an.)

Tablo 4.25'in devamı

Kipler	Literatür		Bu çalışma		Har.	Har.	Anha	Har.	TED (%)
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	DFT	ÖlçDFT	DFT	HF	
δ_{CNC} pym.	627	635	636	640	642	627	634	693	$\delta_{\text{CNC}}(33)$ (pym.)+ $\delta_{\text{CCN}}(27)$ (pym.)+ $\delta_{\text{CCH}}(12)$ (pym.)
τ_{OSCC}			-	-	562	549	554	638	$\tau_{\text{OSCC}}(31)$ + $\delta_{\text{NSO}}(11)$
τ_{HNSO}	537	545	547	550	542	530	530	612	$\tau_{\text{HNSO}}(12)$ + $\tau_{\text{CNSO}}(11)$ + $\tau_{\text{NCCC}}(11)$ (pym.)+ $\tau_{\text{HCCC}}(10)$ (pym.)
τ_{CCCN} pym.	-	-	-	-	525	513	574	577	$\tau_{\text{CCCN}}(16)$ (pym.)+ $\tau_{\text{CCCH}}(14)$ (pym.)+ $\tau_{\text{CNCN}}(10)$
τ_{NCNH}	-	-	-	-	515	503	477	576	$\tau_{\text{NCNH}}(19)$ + $\tau_{\text{HNSO}}(15)$ + $\tau_{\text{CCCH}}(15)$ (an.)
τ_{NCNH}	-	-	-	-	486	475	457	524	$\tau_{\text{NCNH}}(32)$ + $\tau_{\text{HNSO}}(20)$
τ_{HNCC} an.	445	-	456	-	447	437	217	510	$\tau_{\text{HNCC}}(68)$ (an.)+ $\delta_{\text{HNC}}(11)$ (an.)
δ_{NCC} an.	-	-	-	-	440	430	420	484	$\delta_{\text{NCC}}(25)$ (an.)+ $\delta_{\text{SCC}}(18)$ + $\delta_{\text{OSC}}(12)$
τ_{CCCC} an.	-	-	-	-	420	410	412	458	$\tau_{\text{CCCC}}(51)$ (an.)+ $\tau_{\text{CCCH}}(23)$ (an.)
τ_{CCNC} pym.	-	-	-	-	414	404	406	457	$\tau_{\text{CCNC}}(20)$ (pym.)+ $\tau_{\text{CNCN}}(20)$ (pym.)+ $\tau_{\text{CNCC}}(20)$ (pym.)+ $\tau_{\text{CNCN}}(10)$
δ_{NCC} an.	-	-	-	-	368	360	363	406	$\delta_{\text{NCC}}(41)$ (an.)
τ_{HNCC} an.	-	-	-	-	350	342	346	392	$\tau_{\text{HNCC}}(83)$ (an.)
δ_{NSC}	-	-	-	-	344	336	340	364	$\delta_{\text{NSC}}(17)$
ν_{NS}	-	-	-	-	325	318	315	342	$\nu_{\text{NS}}(23)$ + $\delta_{\text{NCN}}(21)$
δ_{NSO}	-	-	-	-	292	285	287	334	$\delta_{\text{NSO}}(31)$ + $\delta_{\text{OSC}}(17)$ + $\tau_{\text{OSCC}}(11)$
ν_{SC}	-	-	-	-	276	270	271	305	$\nu_{\text{SC}}(36)$
τ_{CNCN}	-	-	-	-	208	203	201	240	$\tau_{\text{CNCN}}(20)$ + $\delta_{\text{NSC}}(11)$ + $\tau_{\text{CNCN}}(10)$ (pym.)
τ_{CNCN}	-	-	-	-	176	172	171	199	$\tau_{\text{CNCN}}(16)$ + $\delta_{\text{NSC}}(12)$
δ_{SCC}	-	-	-	-	164	160	162	183	$\delta_{\text{SCC}}(61)$ + $\delta_{\text{OSC}}(12)$ + $\tau_{\text{HNSO}}(12)$
δ_{CNS}	-	-	-	-	111	108	102	126	$\delta_{\text{CNS}}(30)$ + $\delta_{\text{NCN}}(13)$
τ_{SCCC}	-	-	-	-	83	81	71	94	$\tau_{\text{SCCC}}(20)$ + $\tau_{\text{OSCC}}(11)$
τ_{HNSC}	-	-	-	-	54	53	43	58	$\tau_{\text{CCSN}}(22)$ + $\tau_{\text{HNSC}}(21)$ + $\tau_{\text{NCNS}}(19)$
τ_{OSCC}	-	-	-	-	39	38	34	43	$\tau_{\text{OSCC}}(29)$ + $\tau_{\text{NSCC}}(28)$ + $\tau_{\text{NCNS}}(18)$
τ_{CNCS}	-	-	-	-	25	24	-20	28	$\tau_{\text{CNCS}}(23)$ + $\tau_{\text{NCNS}}(19)$ + $\tau_{\text{OSCC}}(13)$

Ref ^a[Sinisterra], Ra=Raman; IR=Infrared;asym=asimetrik,sym=simetrik, an.=anilin pym=pirimidin v;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma ölç=0,955/0,977 ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir.

Tablo 4.26. Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün 2. en kararlı konformeri için (Konf.2) deneysel, ve HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

KİPLER	DENEYSEL BULGULAR				TEORİK HESAPLAR		
	Literatür		Bu çalışma		Bu çalışma		
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	DFT/Harm.	Ölç. DFT/Harm.	HF/Harm.
VNH ₂	3415	3420	-	3424	3710	3543	3938
VNH	3247	3255	-	-	3595	3433	3822
VNH ₂	3338	3351	3359	3356	3596	3434	3845
VCH an.	-	3098	3100	3104	3238	3092	3409
VCH pym.	3071	3071	3071	3075	3229	3084	3402
VCH an.	3059	-	-	-	3222	3077	3388
VCH an.	3040	3035	-	3039	3185	3042	3359
VCH an.	-	-	-	-	3183	3040	3355
VCH pym.	-	-	-	3039	3176	3033	3351
VCH pym.	-	-	3050	-	3173	3030	3350
δ _{HNH} an.	1619	-	1629	1653	1669	1631	1815
VCC an.	1588	1590	1599	1594	1645	1607	1801
VCN pym.			1581	1580	1634	1596	1790
VCC an.	1571	1576	-	-	1619	1582	1783
VCC pym.	1560	-	1569	1560	1611	1574	1762
δ _{CCH} an.	1495	1489	1506	1493	1536	1501	1669
δ _{CCH} pym.	-	-	-	1457	1488	1454	1635
δ _{CCH} pym.	-	-	1438	1442	1475	1441	1608
VCC an.	1428	1438	-	-	1469	1435	1585
δ _{HCN} pym.	-	-	1411	1408	1414	1381	1549
VCC an.	-	-	-	-	1373	1341	1461
δ _{NCH} pym.	-	-	-	1346	1354	1323	1460
δ _{CCH} an.	-	-	1314	-	1337	1306	1452
VNC an.	-	-	-	-	1326	1296	1408

Tablo 4.26'nin devamı

KİPLER	Literatür		Bu çalışma		Bu çalışma		
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	DFT/Harm.	Ölç. DFT /Harm.	HF/Harm.
VOS	1330	1322	1339	1326	1314	1284	1382
V _{CN} pym.	-	-	1260	1263	1280	1251	1342
V _{CN} pym.	-	-	-	1222	1249	1220	1302
δ _{CCH} an.	1179	1182	1189	1187	1209	1181	1265
δ _{CCH} an.	-	-	-	1157	1155	1128	1254
VOS	1140	1152	1150	1157	1131	1105	1215
δ _{CCH} pym.	1088	1089	1098	1093	1116	1090	1191
V _{CC} an.	-	-	-	-	1097	1072	1182
V _{CC}	-	-	-	-	1079	1054	1169
δ _{HNC} an.	-	-	-	1044	1071	1046	1159
δ _{CCC} an.	998	-	-	1008	1019	996	1133
V _{CN} pym.	985	992	-	996	1006	983	1121
τ _{CCCH} pym.	-	-	-	971	1003	980	1108
τ _{HCCH} pym.	-	-	996	-	997	974	1100
τ _{HCCH} an.	-	-	-	-	975	953	1096
τ _{HCCH} an.	-	-	938	944	964	942	1089
V _{CN} pym.	929	940	-	-	925	904	1028
V _{CC} an.	-	-	-	844	844	825	935
τ _{CCCH} an.	840	839	-	825	834	815	928
τ _{CNCN} pym.	817	820	-	811	826	807	912
τ _{CCCH} an.	789	792	-	-	819	800	905
τ _{HCCN} pym.	-	-	-	796	805	786	894
τ _{HCCN} pym.	-	-	-	-	803	785	882
τ _{CCCC} an.	730	715	-	719	723	706	799
δ _{N₂CN} pym.	-	-	-	-	673	658	743
V _{SC}	-	-	-	-	665	650	737
δ _{CCC} an.	651	664	663	668	646	631	696

Tablo 4.26'nın devamı

KİPLER	Literatür		Bu çalışma		Bu çalışma		
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	DFT/Har.	Ölç.DFT/Har.	HF/Har.
$\delta_{\text{CNC pym.}}$	627	635	636	640	642	627	693
τ_{OSCC}			-	-	564	551	640
τ_{HNSO}	537	545	547	550	541	529	609
$\tau_{\text{CCCN pym.}}$	-	-	-	-	524	512	579
τ_{NCNH}	-	-	-	-	512	500	562
τ_{NCNH}	-	-	-	-	488	477	528
$\tau_{\text{HNCC an.}}$	445	-	456	-	426	416	484
$\delta_{\text{NCC an.}}$	-	-	-	-	441	431	502
$\tau_{\text{CCCC an.}}$	-	-	-	-	420	410	458
$\tau_{\text{CCNC pym.}}$	-	-	-	-	414	404	457
$\delta_{\text{NCC an.}}$	-	-	-	-	369	361	406
$\tau_{\text{HNCC an.}}$	-	-	-	-	354	346	392
δ_{NSC}	-	-	-	-	344	336	363
ν_{NS}	-	-	-	-	325	318	344
δ_{NSO}	-	-	-	-	292	285	333
ν_{SC}	-	-	-	-	276	270	306
τ_{CNCN}	-	-	-	-	208	203	240
τ_{CNCN}	-	-	-	-	177	173	200
δ_{SCC}	-	-	-	-	164	160	183
δ_{CNS}	-	-	-	-	111	108	126
τ_{SCCC}	-	-	-	-	83	81	94
τ_{HNSC}	-	-	-	-	54	53	58
τ_{OSCC}	-	-	-	-	40	39	44
τ_{CNSC}	-	-	-	-	26	25	28

Ref ^a[Sinisterra], Ra=Raman; IR=Infrared; an.=anilin pym=pirimidin v;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma Harm.= harmonik, ölç.=0,955/0,977 ikili ölçek çarpanıyla düzeltilmiştir.

Tablo 4.27. Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri için HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

KİPLER	TEORİK HESAPLAR			TED (%)
	Bu çalışma			
	DFT	Ölç. DFT	HF	
VNH ₂	3710	3543	3936	VNH ₂ (asimetrik)(100)
VNH ₂	3596	3434	3849	VNH ₂ (simetrik)(100)
VNH	3588	3427	3821	VNH (100)
VCH pym.	3228	3083	3402	VCH(95)(pym.)
VCH an.	3220	3075	3390	VCH(99)(an.)
VCH an.	3219	3074	3388	VCH(99)(an.)
VCH an.	3185	3042	3362	VCH(98)(an.)
VCH an.	3184	3041	3355	VCH(96)(an.)
VCH pym.	3177	3034	3353	VCH(99)(pym.)
VCH pym.	3174	3031	3352	VCH(100)(pym.)
δ _{HNH} an.	1670	1632	1816	δ _{HNH} (49)(an.)+δ _{HNC} (27)(an.)
VCC an.	1644	1606	1802	VCC(52)(an.)+δ _{HNH} (11)
VCN pym.	1634	1596	1791	VCN(52)(pym.)+VCC(18)(pym.) +δ _{CCH} (12)(pym.)
VCC an.	1617	1580	1782	VCC(71)(an.)
VCC pym.	1611	1574	1759	VCC(42)(pym.)+ VCN(29)(pym.)
δ _{CCH} an.	1536	1501	1668	δ _{CCH} (53)(an.) + VCC(25)(an.)
δ _{CCH} pym.	1484	1450	1629	δ _{CCH} (54)(pym.)+VCN(22)(pym.)
VCN pym.	1469	1435	1602	VCN(24)(pym.)+VCN(18)+ δ _{NCH} (12)(pym.)
VCC an.	1468	1434	1584	VCC(34)(an.) +δ _{CCH} (34)(an.)
δ _{HCN} pym.	1409	1377	1549	δ _{HCN} (22)(pym.)+δ _{CNH} (15)(pym.)+δ _{CCH} (14)(pym.)+ δ _{SNH} (14)+VCN(10)(pym.)
VCC an.	1374	1342	1459	VCC(73)(an.) + δ _{CNH} (12)(an.)
δ _{NCH} pym.	1354	1323	1458	δ _{NCH} (26)(pym.)+VCN(17)+VCN(15)(pym.)+δ _{HCC} (13)(pym.)
δ _{CCH} an.	1333	1302	1446	δ _{CCH} (75)(an.)+ VCC(19)(an.)
VNC an.	1327	1296	1409	VNC(51)(an.)+δ _{CCH} (14)(an.)

Tablo 4.27'nin devamı

Kipler	DFT	Ölç. DFT	HF	TED (%)
VOS	1308	1278	1386	VOS(90)
VCN pym.	1282	1253	1343	VCN(59) _(pym.) +VCC(12) _(pym.) +δ _{NCH} (11) _(pym.)
VCN pym.	1254	1225	1302	VCN(49) _(pym.) +δ _{HNS} (12)
δ _{CCH} an.	1208	1180	1267	δ _{CCH} (73) _(an.) +VCC(19) _(an.)
δ _{CCH} an.	1153	1126	1257	δ _{CCH} (73) _(an.) + VCC(20) _(an.) + δ _{HNC} (10) _(an.)
VOS	1136	1110	1216	VOS(46)+VCC(15) _(an.)
δ _{CCH} pym.	1115	1089	1194	δ _{CCH} (49) _(pym.) +VCC(26) _(pym.)
VCC pym.	1096	1071	1179	VCC(58) _(pym.) +δ _{CCH} (19) _(pym.)
VCC	1083	1058	1170	VCC(29) _(an.) + VOS(42)
δ _{HNC} an.	1069	1044	1160	δ _{HNC} (62) _(an.) +VCC(23) _(an.)
δ _{CCC} an.	1019	996	1134	δ _{CCC} (37) _(an.) + δ _{CCH} (26) _(an.) +VCC(21) _(an.)
VCN pym.	1006	983	1123	VCN(32) _(pym.) + δ _{CCN} (17) _(pym.) δ _{CNC} (14) _(pym.)
τ _{CCCH}	1004	981	1113	τ _{HCCH} (36) _(pym.) +τ _{CCCH} (33) _(pym.) + τ _{HCNC} (20) _(pym.)
τ _{HCCH} pym	997	974	1099	τ _{HCCH} (56) _(pym.) +τ _{CNCH} (21) _(pym.) + τ _{CCCH} (10) _(pym.)
τ _{HCCH} an.	981	958	1097	τ _{HCCH} (40) _(an.) + τ _{CCCH} (26) _(an.) +τ _{SCCH} (16)
τ _{HCCH} an.	973	951	1095	τ _{HCCH} (42) _(an.) + τ _{CCCH} (23) _(an.) + τ _{SCCH} (16)
VCN pym.	917	896	1013	VCN(33) _(pym.) + VCN(26)
VCC an.	845	826	935	VCC(20) _(an.) + τ _{NCCH} (13) _(an.) τ _{CCCH} (41) _(an.)
τ _{CCCH} an.	837	818	918	τ _{CCCH} (25) _(an.) + VCC(16) _(an.)
τ _{CCCH} an.	827	808	908	τ _{CCCH} (64) _(an.) + τ _{NCCH} (21) _(an.) + τ _{SCCH} (11)
τ _{CNCN}	817	798	901	τ _{CNCN} (30) _(pym.) +τ _{CNCC} (14)+ τ _{CNCH} (11)+ τ _{CNCS} (11)+ τ _{CNCH} (10)
τ _{HCCN}	805	786	899	τ _{HCCN} (63) _(pym.)
VNS	790	772	884	VNS(33)+ δ _{CNC} (16)
τ _{CCCC} an.	734	717	802	τ _{CCCC} (43) _(an.) + τ _{CCCH} (24) _(an.)
VSC	698	682	782	VSC(11)
δ _{CCC} an.	646	631	701	δ _{CCC} (51) _(an.) +δ _{CCH} (16) _(an.)
δ _{CCN} pym.	644	629	694	δ _{CCN} (15) _(pym.) + VSC(10)

Tablo 4.27'nin devamı

Kipler	DFT	Ölç. DFT	HF	TED (%)
$\delta_{\text{CNC pym.}}$	641	626	693	$\delta_{\text{CNC(26) (pym.)}} + \delta_{\text{CCN(20) (pym.)}}$
τ_{OSCC}	566	553	637	$\tau_{\text{OSCC(27)}}$
τ_{CCCN}	548	535	601	$\tau_{\text{CCCN(18) (pym.)}} + \tau_{\text{CCCH(17) (pym.)}} + \tau_{\text{NCNC(16)}}$
$\tau_{\text{CCCH an.}}$	518	506	579	$\tau_{\text{CCCH(17) (an.)}} + \tau_{\text{HNCC(10) (an.)}}$
δ_{OSO}	501	489	567	$\delta_{\text{OSO(21)}} + \tau_{\text{OSCC(13)}}$
τ_{NCNH}	490	479	523	$\tau_{\text{NCNH(40)}}$
δ_{SCC}	461	450	516	$\delta_{\text{SCC(14)}} + \delta_{\text{NSO(12)}} + \delta_{\text{NCC(11) (an.)}} + \delta_{\text{OSC(11)}}$
τ_{HNCCan}	424	414	497	$\tau_{\text{HNCC(83) (an.)}} + \delta_{\text{HNC(12) (an.)}}$
$\tau_{\text{CCCC an.}}$	422	412	458	$\tau_{\text{CCCC(51) (an.)}} + \tau_{\text{CCCH(23) (an.)}}$
τ_{CCNC}	411	402	454	$\tau_{\text{CCNC(41) (pym.)}} + \tau_{\text{CNCH(15)}} + \tau_{\text{NCCH(12) (pym.)}} + \tau_{\text{CCCN(10) py}} + \tau_{\text{CNCN(10) (pym.)}}$
$\delta_{\text{NCC an.}}$	394	385	437	$\delta_{\text{NCC(51) (an.)}} + \delta_{\text{OSN(14)}}$
$\tau_{\text{HNCC an.}}$	362	354	378	$\tau_{\text{HNCC(96) (an.)}}$
δ_{NSC}	338	330	369	$\delta_{\text{NSC(14)}} + \tau_{\text{NCCC(14)}} + \tau_{\text{SCCC(11)}}$
δ_{OSC}	326	319	348	$\delta_{\text{OSC(19)}} + v_{\text{NS(12)}} + \delta_{\text{NCC(12)}}$
δ_{NCN}	291	284	330	$\delta_{\text{NCN(25)}} + v_{\text{NS(18)}} + \delta_{\text{OSN(13)}}$
v_{SC}	270	264	302	$v_{\text{SC(33)}}$
τ_{CNCN}	185	181	215	$\tau_{\text{CNCN(36)}} + \tau_{\text{CNCN(17) (pym.)}} + \tau_{\text{CSNO(13)}}$
δ_{SCC}	168	164	189	$\delta_{\text{SCC(16)}} + \delta_{\text{NSC(13)}} + \tau_{\text{NCCC(10)}}$
δ_{SCC}	155	151	174	$\delta_{\text{SCC(39)}}$
δ_{CNS}	112	109	128	$\delta_{\text{CNS(29)}} + \tau_{\text{SCCC(17)}} + \delta_{\text{NCN(15)}}$
τ_{NCNS}	55	54	63	$\tau_{\text{NCNS(42)}} + \tau_{\text{OSCC(34)}}$
τ_{SCCC}	43	42	50	$\tau_{\text{SCCC(17)}} + \delta_{\text{NSC(14)}} + \delta_{\text{CNS(10)}}$
τ_{NCNS}	39	38	45	$\tau_{\text{NCNS(21)}} + \tau_{\text{HNCS(17)}} + \tau_{\text{HNSO(12)}}$
τ_{NSCC}	26	25	31	$\tau_{\text{NSCC(31)}} + \tau_{\text{CNCS(22)}} + \tau_{\text{CNSO(21)}}$

scal=0,955/0,977 ikili ölçek çarpanıyla düzeltilmiştir.; asym=asimetrik, sym=simetrik, an.=anilin pym=pirimidin v;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma ölç=0,955/0,977 ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir.

Tablo 4.28. Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün belirlenen en kararlı 3 konformerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış birbirlerinden farklılaşan titreşim dalga sayıları

KİPLER	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3
ν_{NH_2}	3705	3710	3710
ν_{NH}	3596	3595	3588
ν_{NH_2}	3592	3596	3596
$\nu_{\text{CH an.}}$	3238	3238	3220
$\delta_{\text{CCH pym.}}$	1488	1488	1484
$\delta_{\text{CCH pym.}}$	1475	1475	1469
$\delta_{\text{HCN pym.}}$	1414	1414	1409
$\delta_{\text{CCH an.}}$	1337	1337	1333
$\nu_{\text{CN pym.}}$	1249	1249	1254
ν_{OS}	1131	1131	1136
$\delta_{\text{HNC an.}}$	1073	1071	1069
$\tau_{\text{HCCH an.}}$	975	975	981
$\tau_{\text{HCCH an.}}$	965	964	973
$\nu_{\text{CN pym.}}$	925	925	917
$\tau_{\text{CCCH an.}}$	834	834	837
$\tau_{\text{CCCC an.}}$	726	723	734
ν_{SC}	665	665	698
τ_{OSCC}	562	564	566
$\tau_{\text{CCCN pym.}}$	525	524	548
τ_{NCNH}	486	488	490
$\tau_{\text{HNCC an.}}$	447	426	424
$\delta_{\text{NCC an.}}$	440	441	394
$\tau_{\text{CCNC pym.}}$	414	414	411
$\tau_{\text{HNCC an.}}$	350	354	362
δ_{NSC}	344	344	338
ν_{SC}	276	276	270
τ_{CNCN}	208	208	185
δ_{SCC}	164	164	155
τ_{SCCC}	83	83	43

ν ;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma

Tablo 4.29. Serbest haldeki sulfadiazin molekülünün NH₂ kısımları dötere edilmiş halde DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	Sulfad.	ND ₂ (22D-23D)	ND (27D)	Kipler	Sulfad.	ND ₂ (22D-23D)	ND (27D)
VNH ₂	3705	2739	3705	τHCCH pym.	997	997	997
VNH	3596	3596	2633	τHCCH an.	975	975	975
VNH ₂	3592	2739	3592	τHCCH an.	965	965	965
VCH an.	3238	3238	3238	VCN pym.	925	925	862
VCH pym.	3229	3229	3229	VCC an.	846	839	844
VCH an.	3222	3221	3221	τCCCH an.	834	831	833
VCH an.	3184	3184	3184	τCNCN pym.	826		
VCH an.	3183	3183	3183	τCCCH an.	819		
VCH pym.	3176	3176	3176	τHCCN pym.	805	804	804
VCH pym.	3173	3173	3173	τHCCN pym.	803		
δHNH an.	1670	1365	1670	τCCCC an.	726	726	726
VCC an.	1645	1649	1644	δNCN pym.	673	672	663
VCN pym.	1634	1634	1634	VSC	665	658	657
VCC an.	1620	1612	1619	δCCC an.	646	644	645
VCC pym.	1611	1610	1605	δCNC pym.	642	640	639
δCCH an.	1536	1536	1536	τOSCC	562	561	557
δCCH pym.	1488	1487	1474	τHNSO	542	539	542
δCCH pym.	1475	1475	1474	τCCCN pym.	525	522	524
VCC an.	1469	1461	1460	τNCNH	515	514	
δHCN pym.	1414	1414	1387	τNCNH	486	485	371
VCC an.	1373	1356	1372	τHNCC an.	447	361	446
δNCH pym.	1354	1353	1318	δNCC an.	440	430	439
δCCH an.	1337	1335	1336	τCCCC an.	420	420	421
VNC an.	1325		1325	τCCNC pym.	414	413	414
VOS	1314	1313	1309	δNCC an.	368		
VCN pym.	1280	1280	1275	τHNCC an.	350		
VCN pym.	1249			δNSC	344	345	341
δCCH an.	1209	1212	1209	VNS	325	318	322
δCCH an.	1155	1146	1155	δNSO	292	290	291
VOS	1131	1130	1141	VSC	276	273	276
δCCH pym.	1116	1116		τCNCN	208	206	207
VCC an.	1097	1097		τCNCN	176	174	176
VCC	1079	1079	1084	δSCC	164	162	164
δHNC an.	1073		1073	δCNS	111	110	111
δCCC an.	1019			τSCCC	83	81	82
VCN pym.	1006			τHNSC	54	54	54
τCCCH pym.	1003			τOSCC	39	39	39
				τCNSC	25	25	25

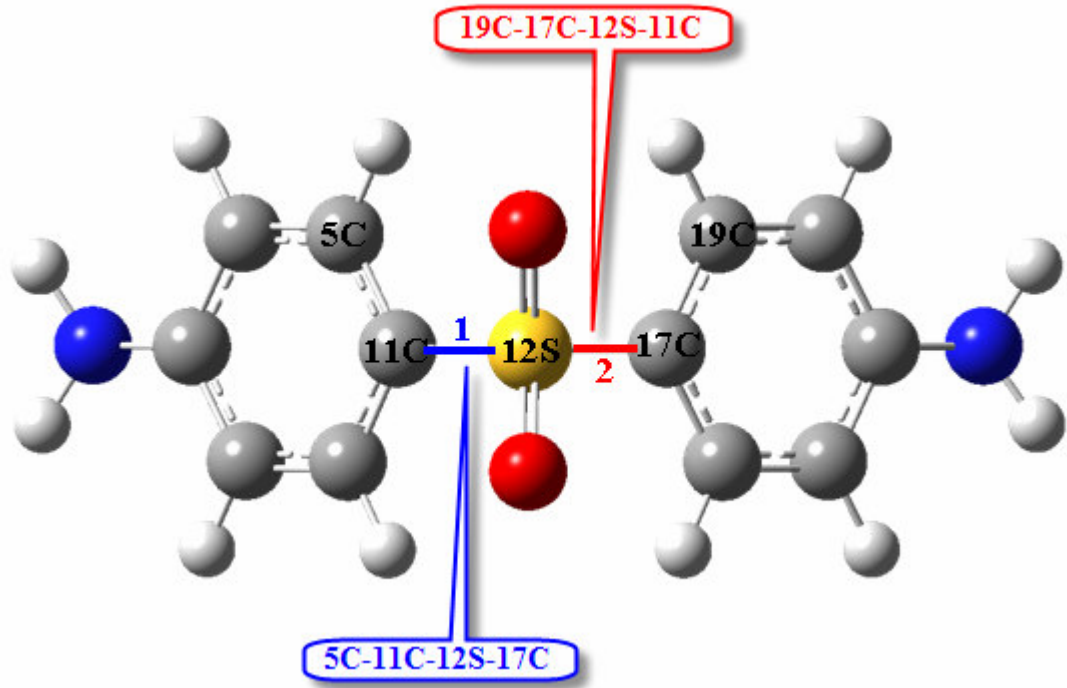
4.6. SERBEST HALDEKİ DAPSON MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ VE MOLEKÜLÜN BELİRLENEN KARARLI KONFORMERLERİ İÇİN HESAPLANAN GEOMETRİ PARAMETRELERİ

Şekil 4.24’de verilen serbest haldeki dapson molekülünün en düşük enerjisine (global enerji) ve diğer düşük enerjilerine karşılık gelen geometrik parametreleri hesaplanmıştır. Molekülün potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bulunan global minimumun ve lokal minimumların belirlenmesi amacıyla Potansiyel enerji yüzeyi taraması bölüm 4.1’de incelenen sulfanilamid molekülüyle aynı teori düzeylerinde gerçekleştirilmiştir.

Serbest haldeki Dapson molekülünün başlangıç geometrisi, Brown ve arkadaşları [25] tarafından X-ışını difraksiyon methodu kullanılarak elde edilen deneysel geometrik parametrelerle oluşturulmuştur. Potansiyel enerji yüzeyi tarama işleminde moleküllerin teorik olarak mümkün olabilecek tüm konformerlerinin belirlenmesi amacı ile, her bir döngüde şekil 4.24’de sırasıyla 1 ve 2 numaralarıyla verilen C-S ve S-C bağları üzerindeki dihedral açı değerleri 30^0 değiştirilerek molekülün her bir olası konformeri için geometrik parametreler ve SCF enerjileri belirlenmiştir.

Serbest haldeki dapson molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taraması sonucunda hesaplanan tüm geometrik yapı ve SCF enerji değerleri içinde, molekülün kararlı konformerlerine karşılık gelebilecek olan ve diğerlerine kıyasla göreceli olarak daha düşük SCF enerjilerine sahip olan uygun geometrik yapılar seçilip bölüm 4.1’de incelenen sulfanilamid molekülüyle aynı teori düzeyinde optimize edilerek molekülün teorik olarak mümkün olan 3 kararlı konformeri belirlenmiştir.

Şekil 4.26’da dapson molekülünün DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş kararlı 3 konformeri görülmektedir. Bu konformerlerin SCF enerjileri Hartree ve kcal/mol cinsinden tablo 4.30’da verilmektedir.



Şekil 4.24: Dapsone molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında dögüsel olarak değiştirilen C-S ve S-C bağı etrafındaki dihedral açılar

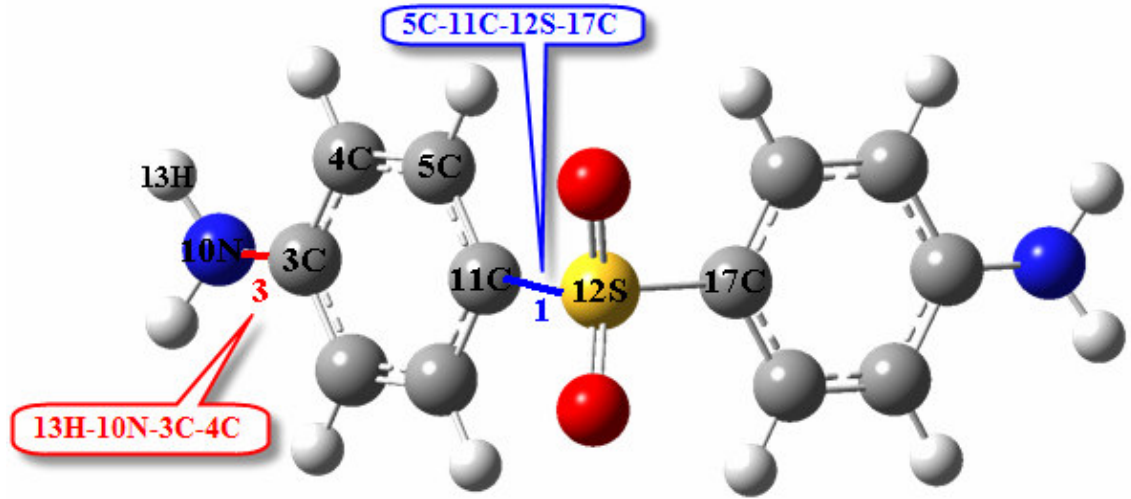
Tablo 4.30: Dapsone Molekülünün 3 Konformerinin SCF Değerleri

Konformerler	Hesaplanan SCF Enerjileri *		Bağıl Farklar **	
	(Hartree)	(kcal / mol)	(Hartree)	(kcal / mol)
Konf. 1	-1122.641416	-704468.7152	0.00	0.00
Konf. 2	-1122.641233	-704468.6001	0.000183	0.1151
Konf. 3	-1122.640981	-704468.4421	0.000435	0.2731

* DFT /6-31G++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmıştır.

** Referans olarak en kararlı konformer (Konf.1) için bağıl enerji değeri 0.00 kabul edilmiştir ve diğer konformerlerin bağıl enerjileri bu referans değere göre belirlenmiştir.

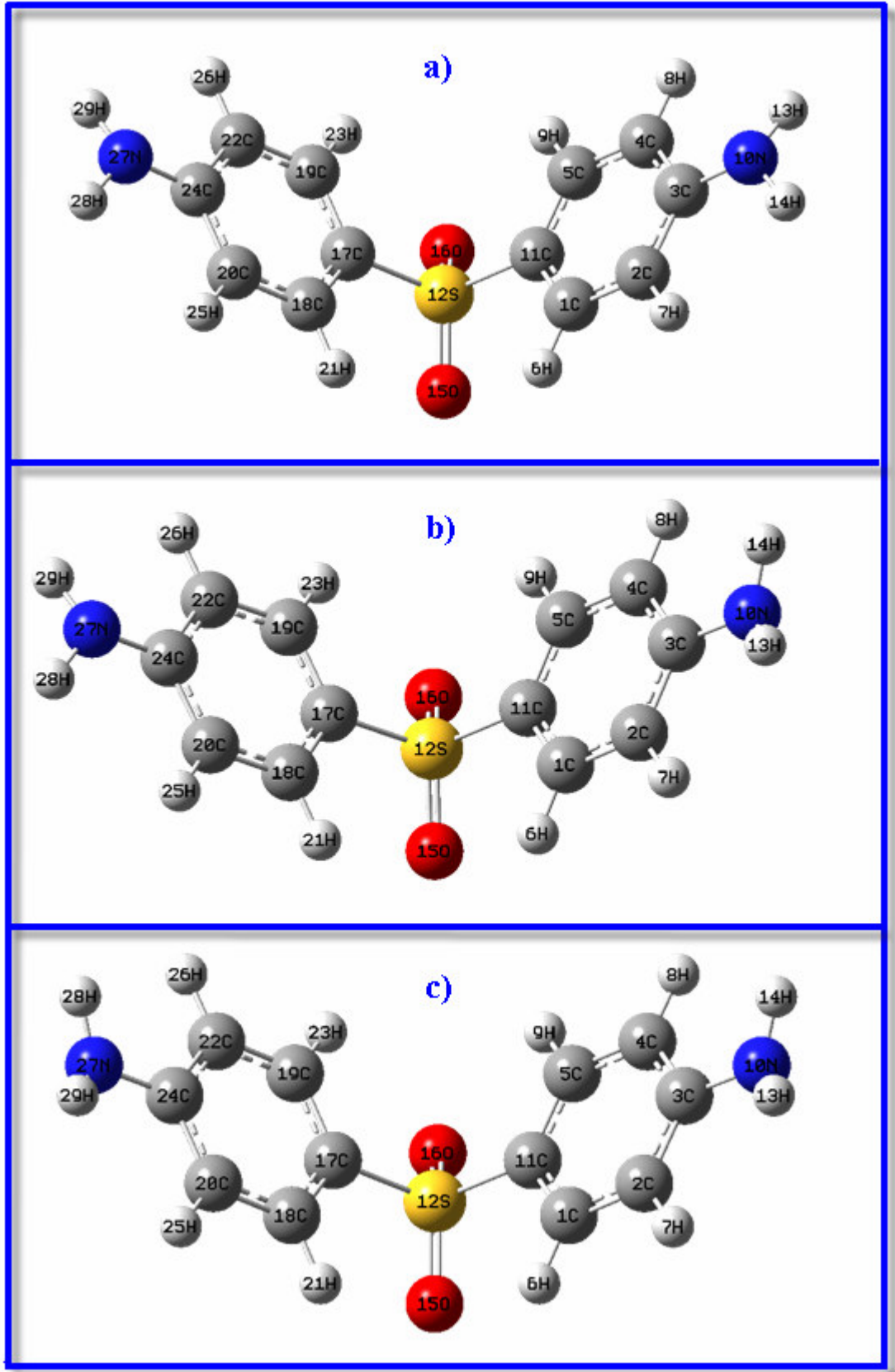
Dapsone molekülü için hesaplanan elektronik enerji değerlerinin molekülün şekil 4.25'de 1 ve 3 ve numaralıyla verilen 10N-3C ve 11C-12S bağları etrafındaki torsiyon açısı değişmelerine bağlılığının belirlenmesi için, potansiyel enerji yüzeyi tarama hesaplama işlemi, PM3 ve DFT-B3LYP/6-31G teori düzeylerinde, her bir döngüde 10N-3C bağı etrafındaki torsiyon açısının 30^0 , 11C-12S bağı etrafındaki torsiyon açısının 10^0 değiştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir.



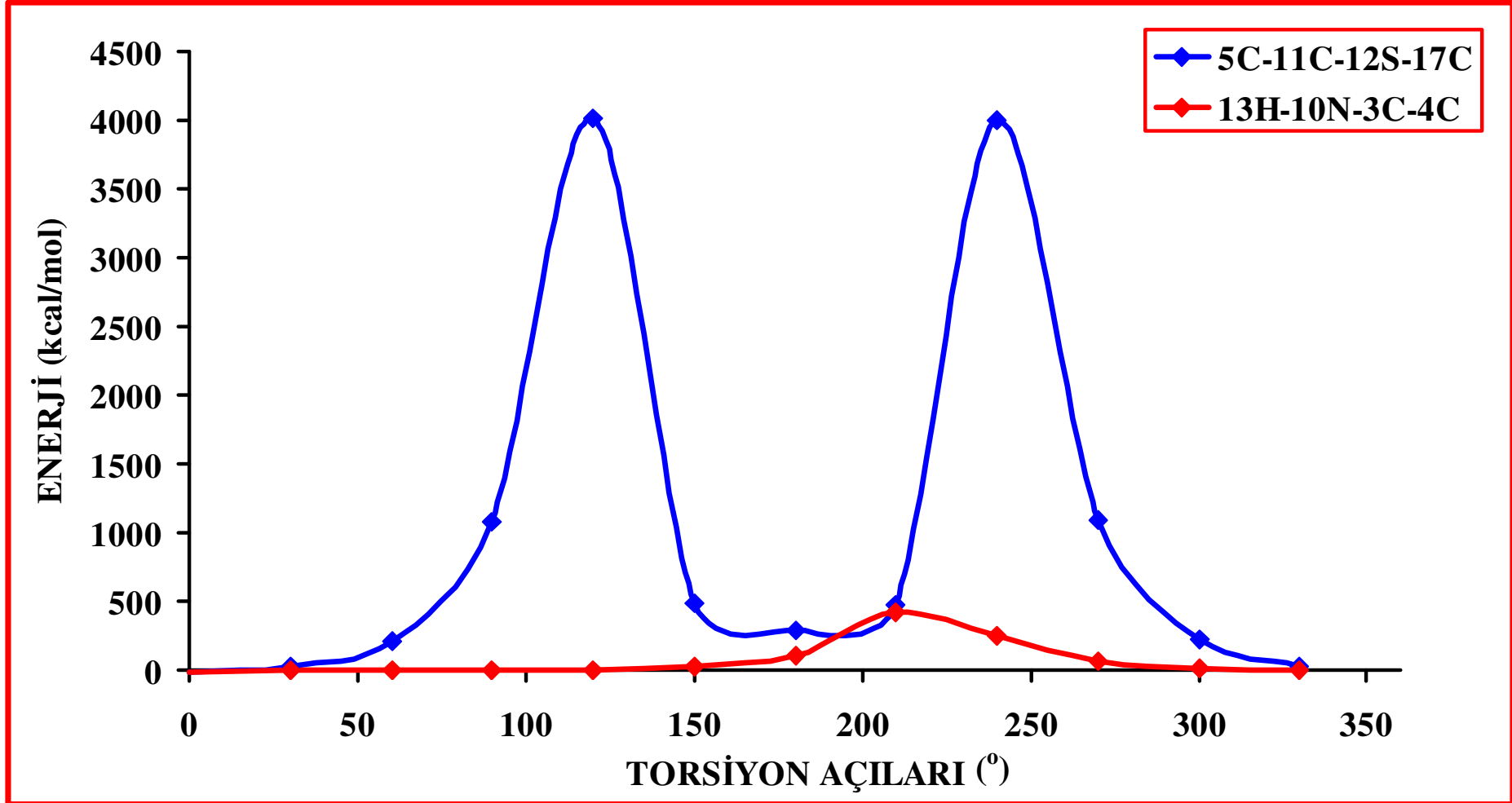
Şekil 4.25: Dapson molekülü için gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taramasında dögüsel olarak değiştirilen C-N ve S-C bağı etrafındaki dihedral açılar

Herbir dögüde hesaplanan elektronik enerji değerleri ile dögü işlemine dahil edilen yukarıda sözü edilen dört dihedral açđ değeri arasındaki bağımlılık Şekil 4.27 ve 4.30'da bir arada verilmektedir. Ayrıca, enerji değerleri ile herbir dihedral açđ parametresi arasındaki bağımlılık, ayrı ayrı Şekil 4.28 ve 4.29'da verilmektedir.

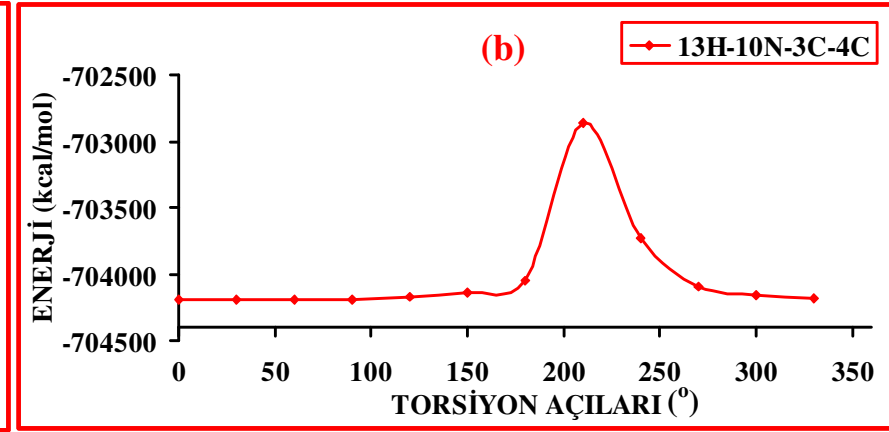
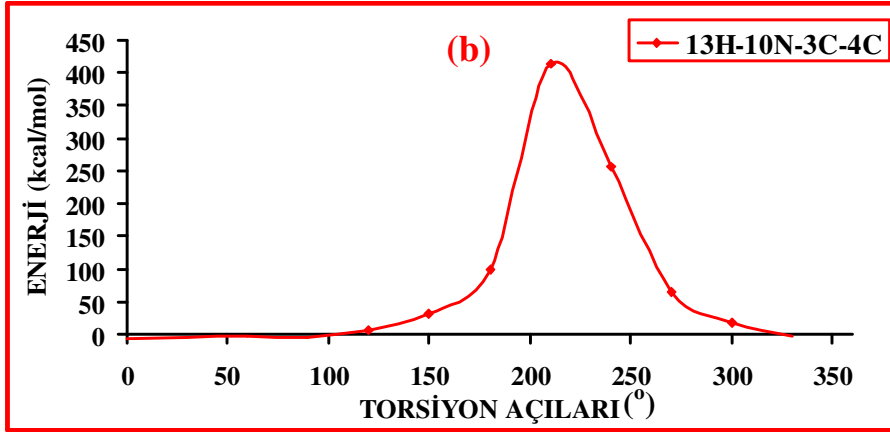
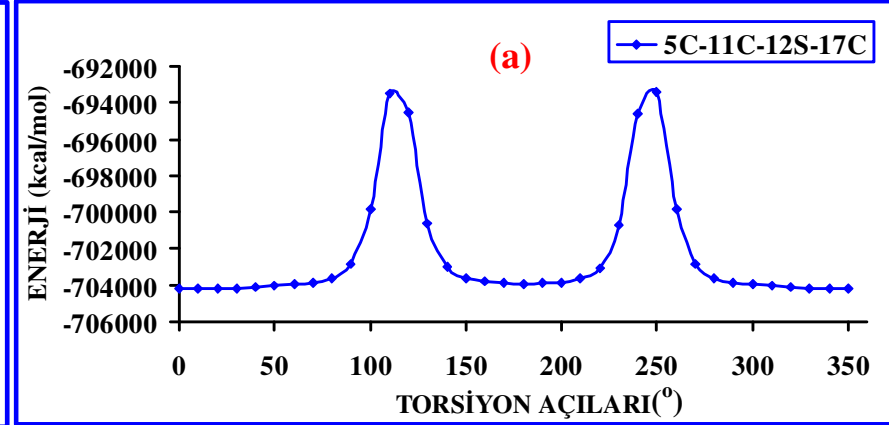
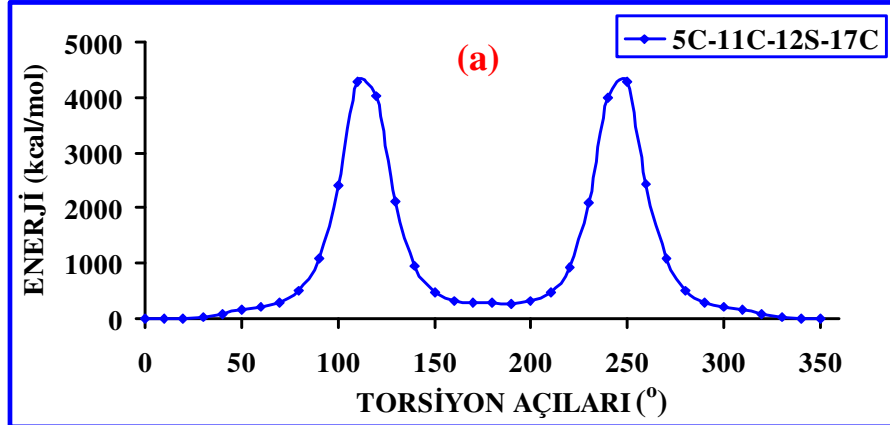
Dapson molekölünün belirlenen 1, 2 ve 3 numaralı kararlı konformerleri için ab initio HF ve DFT-B3LYP yöntemleri ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak ayrı ayrı hesaplanan optimize edilmiş geometrik parametreler sırasıyla tablo 4.31, 4.32 ve 4.33'de verilmektedir. Verilen tablolarda, konformerlerin birbirlerinden farklılaşan geometri parametreleri karřılařtırılmalđ olarak tablo 4.34'de gösterilmektedir.



Şekil 4.26: Dapson molekülünün kararlı hallerine karşılık gelen konformerleri; a, b, c sırasıyla dapson molekülünün 1, 2 ve 3 numaralı konformerlerini temsil etmektedir.

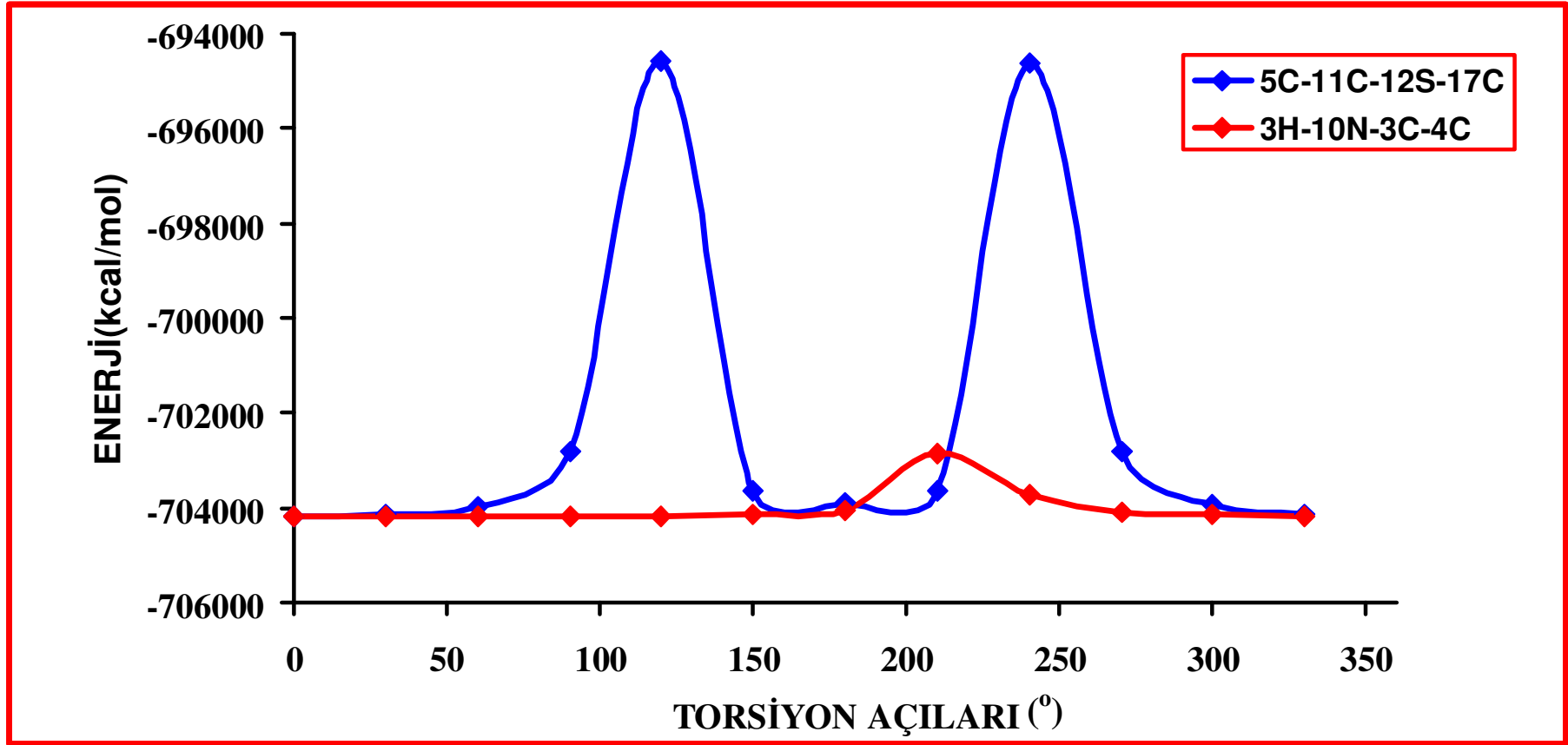


Şekil 4.27: Serbest haldeki dapson molekülü için yarı ampirik PM3 yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 11C-12S ve 10N-3C bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı



Şekil 4.28: Serbest haldeki dapson molekülünün (a) 11C-12S ve (b) 10N-3C bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin PM3 yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi

Şekil 4.29: Serbest haldeki dapson molekülünün (a) 11C-12S ve (b) 10N-3C bağları etrafındaki dihedral açılarındaki değişimlerin DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan elektronik enerji değerleri üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı gösterimi



Şekil 4.30: Serbest haldeki dapson molekülü için DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan enerji değerlerinin molekülün 11C-12S ve 10N-3C bağları etrafındaki dihedral açı değerlerindeki değişime bağlılığı

Tablo 4.31. Dapson molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (Konf.1) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	R(27,29)	1.00	1.01	A(12,17,19)	120.10	119.86	D(1,2,3,10)	178.03	177.61	D(16,12,17,18)	155.34	155.55
R(1,6)	1.07	1.08	A(2,1,6)	119.98	120.39	A(18,17,19)	119.80	120.28	D(7,2,3,4)	179.52	179.34	D(16,12,17,19)	-24.43	-24.38
R(1,11)	1.39	1.40	A(2,1,11)	120.20	119.87	A(17,18,20)	120.20	119.87	D(7,2,3,10)	-2.33	-2.73	D(12,17,18,20)	179.58	179.65
R(2,3)	1.40	1.41	A(6,1,11)	119.80	119.72	A(17,18,21)	119.81	119.71	D(2,3,4,5)	0.12	0.32	D(12,17,18,21)	-1.65	-1.81
R(2,7)	1.08	1.09	A(1,2,3)	120.42	120.60	A(20,18,21)	119.98	120.40	D(2,3,4,8)	-179.52	-179.34	D(19,17,18,20)	-0.65	-0.41
R(3,4)	1.40	1.41	A(1,2,7)	119.80	119.77	A(17,19,22)	120.20	119.87	D(10,3,4,5)	-178.03	-177.60	D(19,17,18,21)	178.12	178.13
R(3,10)	1.38	1.39	A(3,2,7)	119.79	119.63	A(17,19,23)	119.80	119.72	D(10,3,4,8)	2.33	2.74	D(12,17,19,22)	-179.58	-179.65
R(4,5)	1.38	1.39	A(2,3,4)	118.96	118.78	A(22,19,23)	119.98	120.39	D(2,3,10,13)	159.37	160.96	D(12,17,19,23)	1.65	1.81
R(4,8)	1.08	1.09	A(2,3,10)	120.50	120.59	A(18,20,24)	120.41	120.60	D(2,3,10,14)	22.53	21.16	D(18,17,19,22)	0.65	0.41
R(5,9)	1.07	1.08	A(4,3,10)	120.51	120.59	A(18,20,25)	119.80	119.77	D(4,3,10,13)	-22.51	-21.15	D(18,17,19,23)	-178.12	-178.13
R(5,11)	1.39	1.40	A(3,4,5)	120.41	120.60	A(24,20,25)	119.79	119.63	D(3,4,10,14)	-159.36	-160.96	D(17,18,20,24)	0.26	0.04
R(10,13)	1.00	1.01	A(3,4,8)	119.79	119.63	A(19,22,24)	120.42	120.60	D(3,4,5,9)	-178.50	-178.49	D(17,18,20,25)	179.90	179.70
R(10,14)	1.00	1.01	A(5,4,8)	119.80	119.77	A(19,22,26)	119.80	119.77	D(3,4,5,11)	0.26	0.04	D(21,18,20,24)	-178.50	-178.49
R(11,12)	1.77	1.79	A(4,5,9)	119.98	120.40	A(24,22,26)	119.79	119.63	D(8,4,5,9)	1.14	1.17	D(21,18,20,25)	1.14	1.17
R(12,15)	1.44	1.48	A(4,5,11)	120.20	119.87	A(20,24,22)	118.96	118.78	D(8,4,5,11)	179.90	179.70	D(17,19,22,24)	-0.27	-0.05
R(12,16)	1.44	1.48	A(9,5,11)	119.80	119.71	A(20,24,27)	120.51	120.59	D(4,5,11,1)	-0.64	-0.41	D(17,19,22,26)	-179.90	-179.71
R(12,17)	1.77	1.79	A(3,10,13)	116.32	117.06	A(22,24,27)	120.50	120.59	D(4,5,11,12)	179.59	179.65	D(23,19,22,24)	178.50	178.48
R(17,18)	1.39	1.40	A(3,10,14)	116.32	117.06	A(24,27,28)	116.32	117.07	D(9,5,11,1)	178.12	178.13	D(23,19,22,26)	-1.14	-1.17
R(17,19)	1.39	1.40	A(13,10,14)	112.92	113.50	A(24,27,29)	116.32	117.07	D(9,5,11,12)	-1.65	-1.81	D(18,20,24,22)	0.12	0.32
R(18,20)	1.38	1.39	A(1,11,5)	119.80	120.28	A(28,27,29)	112.92	113.50	D(1,11,12,15)	-24.43	-24.39	D(18,20,24,27)	-178.03	-177.60
R(18,21)	1.07	1.08	A(1,11,12)	120.10	119.86	D(6,1,2,3)	178.49	178.48	D(1,11,12,16)	-155.37	-156.21	D(25,20,24,22)	-179.52	-179.34
R(19,22)	1.38	1.39	A(5,11,12)	120.10	119.86	D(6,1,2,7)	-1.14	-1.17	D(1,11,12,17)	90.10	89.69	D(25,20,24,27)	2.33	2.74
R(19,23)	1.07	1.08	A(11,12,15)	107.16	107.12	D(11,1,2,3)	-0.26	-0.05	D(5,11,12,15)	155.34	155.55	D(19,22,24,20)	-0.11	-0.32
R(20,24)	1.40	1.41	A(11,12,16)	107.16	107.10	D(11,1,2,7)	-179.90	-179.71	D(5,11,12,16)	24.40	23.73	D(19,22,24,27)	178.03	177.61
R(20,25)	1.08	1.09	A(11,12,17)	106.73	105.94	D(2,1,11,5)	0.64	0.41	D(5,11,12,17)	-90.13	-90.37	D(26,22,24,20)	179.52	179.34
R(22,24)	1.40	1.41	A(15,12,16)	120.74	121.50	D(2,1,11,12)	-179.59	-179.65	D(11,12,17,18)	-90.13	-90.36	D(26,22,24,27)	-2.33	-2.73
R(22,26)	1.08	1.09	A(15,12,17)	107.16	107.10	D(6,1,11,5)	-178.12	-178.13	D(11,12,17,19)	90.10	89.70	D(20,24,27,28)	-22.51	-21.15
R(24,27)	1.38	1.39	A(16,12,17)	107.16	107.12	D(6,1,11,12)	1.65	1.81	D(15,12,17,18)	24.41	23.73	D(20,24,27,29)	-159.35	-160.97
R(27,28)	1.00	1.01	A(12,17,18)	120.10	119.86	D(1,2,3,4)	-0.11	-0.32	D(15,12,17,19)	-155.36	-156.21	D(22,24,27,28)	159.38	160.96
												D(22,24,27,29)	22.53	21.14

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu , bağ açısı ve dihedral açısı koordinatlarını göstermektedir

Tablo 4.32. Dapson molekülünün belirlenen 2. en kararlı konformeri için (Konf.2) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	R(27,29)	1.00	1.01	A(12,17,19)	120.10	119.86	D(1,2,3,10)	178.03	-177.60	D(16,12,17,18)	155.34	155.84
R(1,6)	1.07	1.08	A(2,1,6)	119.98	120.40	A(18,17,19)	119.80	120.27	D(7,2,3,4)	179.52	178.64	D(16,12,17,19)	-24.43	-24.05
R(1,11)	1.39	1.40	A(2,1,11)	120.20	119.88	A(17,18,20)	120.20	119.87	D(7,2,3,10)	-2.33	1.52	D(12,17,18,20)	179.58	179.69
R(2,3)	1.40	1.41	A(6,1,11)	119.80	119.71	A(17,18,21)	119.81	119.70	D(2,3,4,5)	0.12	0.48	D(12,17,18,21)	-1.65	-1.79
R(2,7)	1.08	1.09	A(1,2,3)	120.42	120.60	A(20,18,21)	119.98	120.41	D(2,3,4,8)	-179.52	-178.64	D(19,17,18,20)	-0.65	-0.42
R(3,4)	1.40	1.41	A(1,2,7)	119.80	119.77	A(17,19,22)	120.20	119.87	D(10,3,4,5)	-178.03	177.60	D(19,17,18,21)	178.12	178.09
R(3,10)	1.38	1.39	A(3,2,7)	119.79	119.62	A(17,19,23)	119.80	119.71	D(10,3,4,8)	2.33	-1.52	D(12,17,19,22)	-179.58	-179.69
R(4,5)	1.38	1.39	A(2,3,4)	118.96	118.77	A(22,19,23)	119.98	120.40	D(2,3,10,13)	159.37	-20.99	D(12,17,19,23)	1.65	1.80
R(4,8)	1.08	1.09	A(2,3,10)	120.50	120.58	A(18,20,24)	120.41	120.60	D(2,3,10,14)	22.53	-161.96	D(18,17,19,22)	0.65	0.42
R(5,9)	1.07	1.08	A(4,3,10)	120.51	120.58	A(18,20,25)	119.80	119.77	D(4,3,10,13)	-22.51	161.94	D(18,17,19,23)	-178.12	-178.09
R(5,11)	1.39	1.40	A(3,4,5)	120.41	120.60	A(24,20,25)	119.79	119.63	D(4,3,10,14)	-159.36	20.98	D(17,18,20,24)	0.26	0.06
R(10,13)	1.00	1.01	A(3,4,8)	119.79	119.62	A(19,22,24)	120.42	120.60	D(3,4,5,9)	-178.50	-178.71	D(17,18,20,25)	179.90	179.67
R(10,14)	1.00	1.01	A(5,4,8)	119.80	119.77	A(19,22,26)	119.80	119.77	D(3,4,5,11)	0.26	0.02	D(21,18,20,24)	-178.50	-178.45
R(11,12)	1.77	1.79	A(4,5,9)	119.98	120.39	A(24,22,26)	119.79	119.63	D(8,4,5,9)	1.14	0.41	D(21,18,20,25)	1.14	1.16
R(12,15)	1.44	1.48	A(4,5,11)	120.20	119.88	A(20,24,22)	118.96	118.78	D(8,4,5,11)	179.90	179.15	D(17,19,22,24)	-0.27	-0.06
R(12,16)	1.44	1.48	A(9,5,11)	119.80	119.72	A(20,24,27)	120.51	120.59	D(4,5,11,1)	-0.64	-0.54	D(17,19,22,26)	-179.90	-179.67
R(12,17)	1.77	1.79	A(3,10,13)	116.32	117.29	A(22,24,27)	120.50	120.59	D(4,5,11,12)	179.59	179.28	D(23,19,22,24)	178.50	178.44
R(17,18)	1.39	1.40	A(3,10,14)	116.32	117.29	A(24,27,28)	116.32	117.00	D(9,5,11,1)	178.12	178.20	D(23,19,22,26)	-1.14	-1.17
R(17,19)	1.39	1.40	A(13,10,14)	112.92	113.78	A(24,27,29)	116.32	117.00	D(9,5,11,12)	-1.65	-1.98	D(18,20,24,22)	0.12	0.30
R(18,20)	1.38	1.39	A(1,11,5)	119.80	120.27	A(28,27,29)	112.92	113.43	D(1,11,12,15)	-24.43	-24.13	D(18,20,24,27)	-178.03	-177.62
R(18,21)	1.07	1.08	A(1,11,12)	120.10	119.86	D(6,1,2,3)	178.49	178.71	D(1,11,12,16)	-155.37	-156.03	D(25,20,24,22)	-179.52	-179.31
R(19,22)	1.38	1.39	A(5,11,12)	120.10	119.86	D(6,1,2,7)	-1.14	-0.41	D(1,11,12,17)	90.10	89.92	D(25,20,24,27)	2.33	2.76
R(19,23)	1.07	1.08	A(11,12,15)	107.16	107.14	D(11,1,2,3)	-0.26	-0.02	D(5,11,12,15)	155.34	156.05	D(19,22,24,20)	-0.11	-0.30
R(20,24)	1.40	1.41	A(11,12,16)	107.16	107.14	D(11,1,2,7)	-179.90	-179.14	D(5,11,12,16)	24.40	24.15	D(19,22,24,27)	178.03	177.62
R(20,25)	1.08	1.09	A(11,12,17)	106.73	105.91	D(2,1,11,5)	0.64	0.54	D(5,11,12,17)	-90.13	-89.90	D(26,22,24,20)	179.52	179.31
R(22,24)	1.40	1.41	A(15,12,16)	120.74	121.53	D(2,1,11,12)	-179.59	-179.28	D(11,12,17,18)	-90.13	-90.07	D(26,22,24,27)	-2.33	-2.76
R(22,26)	1.08	1.09	A(15,12,17)	107.16	107.08	D(6,1,11,5)	-178.12	-178.20	D(11,12,17,19)	90.10	90.04	D(20,24,27,28)	-22.51	-21.31
R(24,27)	1.38	1.39	A(16,12,17)	107.16	107.08	D(6,1,11,12)	1.65	1.97	D(15,12,17,18)	24.41	24.02	D(20,24,27,29)	-159.35	-160.81
R(27,28)	1.00	1.01	A(12,17,18)	120.10	119.86	D(1,2,3,4)	-0.11	-0.48	D(15,12,17,19)	-155.36	-155.87	D(22,24,27,28)	159.38	160.81
												D(22,24,27,29)	22.53	21.30

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu , bağ açısı ve dihedral açısı koordinatlarını göstermektedir

Tablo 4.33. Dapson molekülünün belirlenen 3. en kararlı konformeri için (Konf.3) HF/6-31G++(d,p) ve DFT- B3LYP/ 6-31G ++(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş optimize geometri parametreleri

	HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF	DFT
R(1,2)	1.38	1.39	R(27,29)	0.99	1.01	A(12,17,19)	120.11	119.87	D(1,2,3,10)	-177.68	-177.53	D(16,12,17,18)	155.36	155.92
R(1,6)	1.07	1.08	A(2,1,6)	119.98	120.40	A(18,17,19)	119.78	120.26	D(7,2,3,4)	178.40	178.63	D(16,12,17,19)	-24.43	-24.14
R(1,11)	1.39	1.40	A(2,1,11)	120.22	119.88	A(17,18,20)	120.22	119.88	D(7,2,3,10)	1.22	1.54	D(12,17,18,20)	179.35	179.40
R(2,3)	1.40	1.41	A(6,1,11)	119.79	119.71	A(17,18,21)	119.79	119.70	D(2,3,4,5)	0.50	0.43	D(12,17,18,21)	-1.85	-1.89
R(2,7)	1.08	1.09	A(1,2,3)	120.41	120.60	A(20,18,21)	119.98	120.40	D(2,3,4,8)	-178.40	-178.63	D(19,17,18,20)	-0.86	-0.54
R(3,4)	1.40	1.41	A(1,2,7)	119.81	119.77	A(17,19,22)	120.22	119.88	D(10,3,4,5)	177.68	177.53	D(19,17,18,21)	177.95	178.17
R(3,10)	1.38	1.39	A(3,2,7)	119.77	119.62	A(17,19,23)	119.79	119.71	D(10,3,4,8)	-1.22	-1.53	D(12,17,19,22)	-179.35	-179.40
R(4,5)	1.38	1.39	A(2,3,4)	118.95	118.77	A(22,19,23)	119.98	120.40	D(2,3,10,13)	-22.49	-20.91	D(12,17,19,23)	1.85	1.89
R(4,8)	1.08	1.09	A(2,3,10)	120.49	120.58	A(18,20,24)	120.41	120.60	D(2,3,10,14)	-160.39	-162.04	D(18,17,19,22)	0.85	0.54
R(5,9)	1.07	1.08	A(4,3,10)	120.50	120.58	A(18,20,25)	119.80	119.77	D(4,3,10,13)	160.37	162.05	D(18,17,19,23)	-177.94	-178.17
R(5,11)	1.39	1.40	A(3,4,5)	120.41	120.60	A(24,20,25)	119.77	119.62	D(4,3,10,14)	22.47	20.92	D(17,18,20,24)	0.18	0.05
R(10,13)	0.99	1.01	A(3,4,8)	119.77	119.62	A(19,22,24)	120.41	120.60	D(3,4,5,9)	-178.62	-178.65	D(17,18,20,25)	179.08	179.10
R(10,14)	0.99	1.01	A(5,4,8)	119.81	119.77	A(19,22,26)	119.81	119.77	D(3,4,5,11)	0.17	0.05	D(21,18,20,24)	-178.62	-178.65
R(11,12)	1.77	1.79	A(4,5,9)	119.98	120.40	A(24,22,26)	119.77	119.62	D(8,4,5,9)	0.28	0.41	D(21,18,20,25)	0.28	0.41
R(12,15)	1.44	1.48	A(4,5,11)	120.22	119.88	A(20,24,22)	118.95	118.77	D(8,4,5,11)	179.07	179.10	D(17,19,22,24)	-0.17	-0.05
R(12,16)	1.44	1.48	A(9,5,11)	119.79	119.70	A(20,24,27)	120.50	120.58	D(4,5,11,1)	-0.85	-0.54	D(17,19,22,26)	-179.07	-179.11
R(12,17)	1.77	1.79	A(3,10,13)	116.56	117.33	A(22,24,27)	120.49	120.58	D(4,5,11,12)	179.36	179.40	D(23,19,22,24)	178.62	178.65
R(17,18)	1.39	1.40	A(3,10,14)	116.56	117.33	A(24,27,28)	116.56	117.33	D(9,5,11,1)	177.95	178.17	D(23,19,22,26)	-0.28	-0.41
R(17,19)	1.39	1.40	A(13,10,14)	113.19	113.81	A(24,27,29)	116.56	117.33	D(9,5,11,12)	-1.85	-1.89	D(18,20,24,22)	0.50	0.43
R(18,20)	1.38	1.39	A(1,11,5)	119.78	120.26	A(28,27,29)	113.19	113.81	D(1,11,12,15)	-24.43	-24.14	D(18,20,24,27)	177.68	177.53
R(18,21)	1.07	1.08	A(1,11,12)	120.11	119.87	D(6,1,2,3)	178.62	178.65	D(1,11,12,16)	-155.42	-156.02	D(25,20,24,22)	-178.40	-178.63
R(19,22)	1.38	1.39	A(5,11,12)	120.11	119.87	D(6,1,2,7)	-0.28	-0.41	D(1,11,12,17)	90.08	89.92	D(25,20,24,27)	-1.22	-1.53
R(19,23)	1.07	1.08	A(11,12,15)	107.16	107.10	D(11,1,2,3)	-0.17	-0.05	D(5,11,12,15)	155.36	155.92	D(19,22,24,20)	-0.50	-0.43
R(20,24)	1.40	1.41	A(11,12,16)	107.15	107.10	D(11,1,2,7)	-179.07	-179.11	D(5,11,12,16)	24.38	24.04	D(19,22,24,27)	-177.68	-177.53
R(20,25)	1.08	1.09	A(11,12,17)	106.70	105.93	D(2,1,11,5)	0.85	0.54	D(5,11,12,17)	-90.13	-90.02	D(26,22,24,20)	178.40	178.63
R(22,24)	1.40	1.41	A(15,12,16)	120.79	121.56	D(2,1,11,12)	-179.35	-179.40	D(11,12,17,18)	-90.13	-90.02	D(26,22,24,27)	1.22	1.54
R(22,26)	1.08	1.09	A(15,12,17)	107.15	107.10	D(6,1,11,5)	-177.94	-178.17	D(11,12,17,19)	90.08	89.92	D(20,24,27,28)	160.37	162.05
R(24,27)	1.38	1.39	A(16,12,17)	107.15	107.10	D(6,1,11,12)	1.85	1.89	D(15,12,17,18)	24.38	24.04	D(20,24,27,29)	22.47	20.92
R(27,28)	0.99	1.01	A(12,17,18)	120.11	119.87	D(1,2,3,4)	-0.50	-0.43	D(15,12,17,19)	-155.41	-156.02	D(22,24,27,28)	-22.49	-20.91
												D(22,24,27,29)	-160.39	-162.04

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu , bağ açısı ve dihedral açısı koordinatlarını göstermektedir

Tablo 4.34. Dapson molekülünün konformerlerinin HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan optimize geometri parametreleri

	1. KONFORMER		2. KONFORMER		3. KONFORMER	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
D(2,3,10,13)	159.37	160.96	159.37	-20.99	-22.49	-20.91
D(2,3,10,14)	22.53	21.16	22.53	-161.96	-160.39	-162.04
D(4,3,10,13)	-22.51	-21.15	-22.51	161.94	160.37	162.05
D(4,3,10,14)	-159.36	-160.96	-159.36	20.98	22.47	20.92
D(20,24,27,28)	-22.51	-21.15	-22.51	-21.31	160.37	162.05
D(20,24,27,29)	-159.35	-160.97	-159.35	-160.81	22.47	20.92
D(22,24,27,28)	159.38	160.96	159.38	160.81	-22.49	-20.91
D(22,24,27,29)	22.53	21.14	22.53	21.30	-160.39	-162.04

R, A, D terimleri sırasıyla bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı koordinatlarını göstermektedir

4.7. DAPSON MOLEKÜLÜNÜ KONFORMERLERİNİN TİTREŞİMSSEL FREKANSLARININ HESAPLANMASI

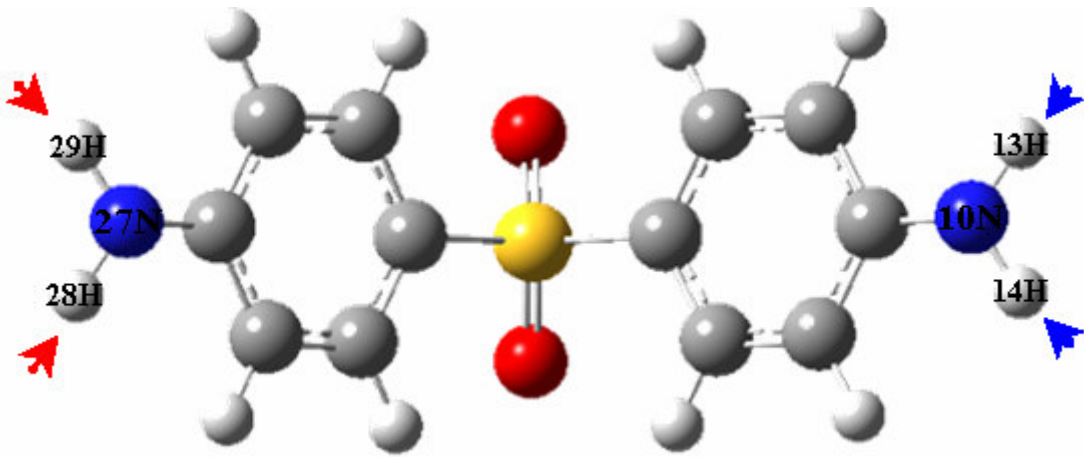
$C_{12}H_{12}N_2O_2S$ kimyasal formülüyle verilen dapson molekülü 87 ($3N=3 \times 29=87$) serbestlik derecesine sahiptir. 3 ötelenme ve 3 dönü serbestliği çıkarıldığında ve 81 titreşim serbestlik derecesi kalmakta ve dapson molekülü 51 titreşim kipine (mod) sahip olmaktadır. Molekülün bir simetri özelliği olmadığı için C_1 nokta grubundadır ve tüm titreşim kipleri IR ve Raman aktiftir.

Gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taraması ve geometri optimizasyonu hesaplamaları sonucunda molekülün belirlenen en kararlı üç konformeri için elde edilen optimize olmuş geometrik parametreleri üzerinden, bölüm 4.2’de incelenen sulfanilamid molekülüyle aynı teori düzeylerinde gerçekleştirilen frekans hesaplamaları ile her bir konformer için 81 adet titreşim kipi ve onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri ayrı ayrı elde edilmiştir, hesaplanan titreşim kiplerinin her birisi için toplam enerji dağılımları (%TED) elde edilmiştir. DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde harmonik yaklaşıklıkla hesaplanan dalgasayıları ile deneysel dalgasayıları arasındaki uyumu sağlamak amacıyla, hesaplanan dalga sayıları kesim 4.2’de verilen ikili ölçek çarpanı kullanılarak ölçeklendirilmiştir.

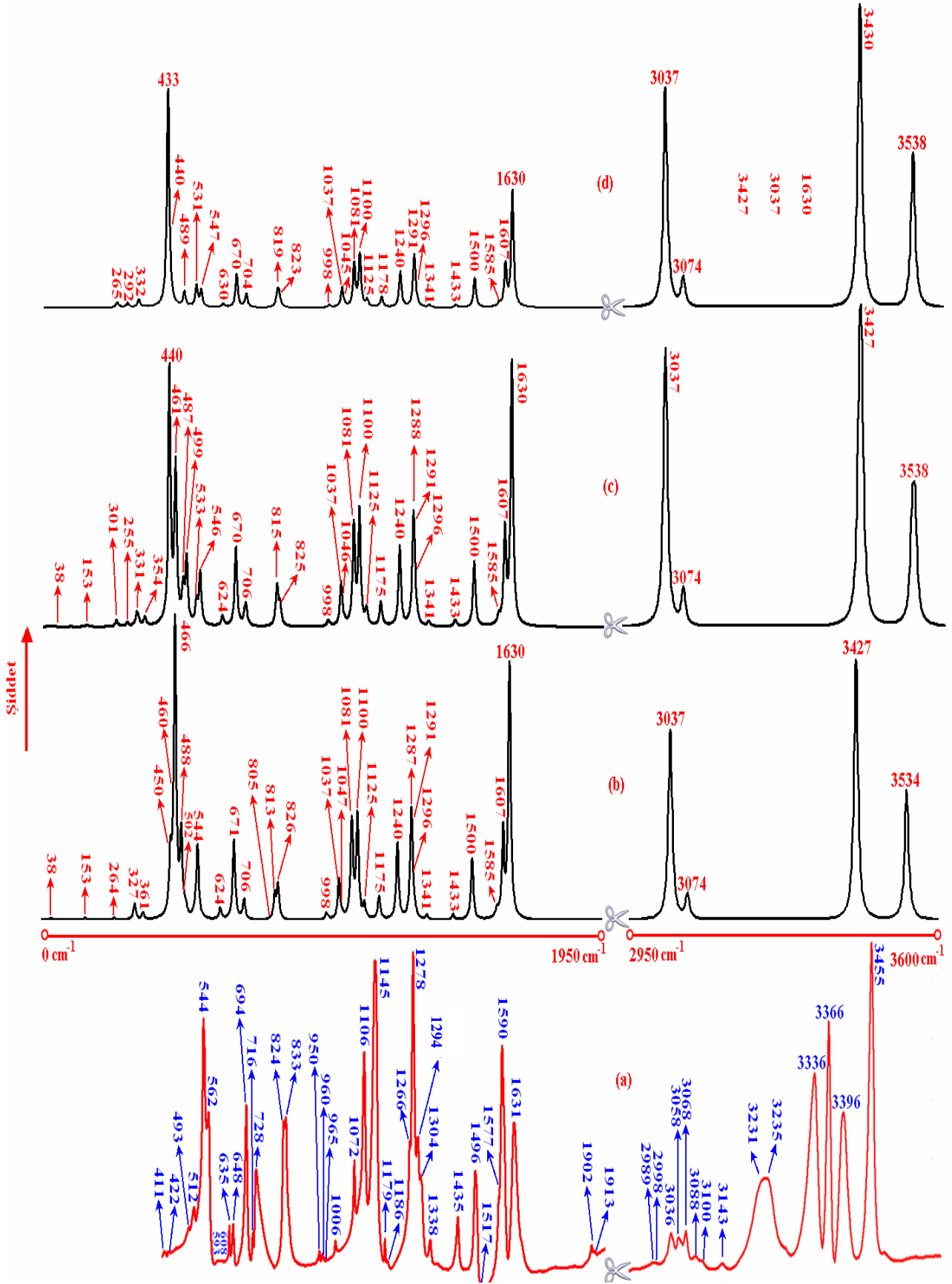
Herbir konformer için, HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik titreşici modeli ile hesaplanan ölçeklenmemiş titreşimsel dalgasayıları, ikili ölçekleme çarpanı kullanılarak elde edilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları ve hesaplanan TED değerleri molekülün kaydedilen deneysel IR ve RAMAN spektrumlarında gözlenen temel bandlara ait dalga sayıları ve molekül için literatürden alınan deneysel IR ve Raman verileri [26] karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilmiştir. Molekülün belirlenen en kararlı konformeri (Konf.1) için elde edilen bulgular bu konformer için hesaplanan toplam enerji dağılımı (TED) değerleriyle birlikte tablo 4.35’de verilmektedir. Dapson molekülünün üç kararlı konformeri olan konf.1, konf.2 ve konf.3 için elde edilen bulgular karşılaştırmalı olarak tablo 4.36’da verilmektedir. Ayrıca, molekülün üç kararlı konformeri için elde edilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları üzerinden oluşturulan teorik IR spektrumları, molekülün

kaydedilen deneysel IR spektrumu ile karşılaştırmalı olarak şekil 4.32’de verilmektedir. Deneysel spektrumda gözlenen temel bandların işaretlemeleri herbir konformer ile deneysel spektrum arasındaki uyum göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Molekülün kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumu ve bu spektrum üzerinde gözlenen temel bantlar için önerilen işaretlemeler sırasıyla şekil 4.33 ve 4.34’de verilmektedir.

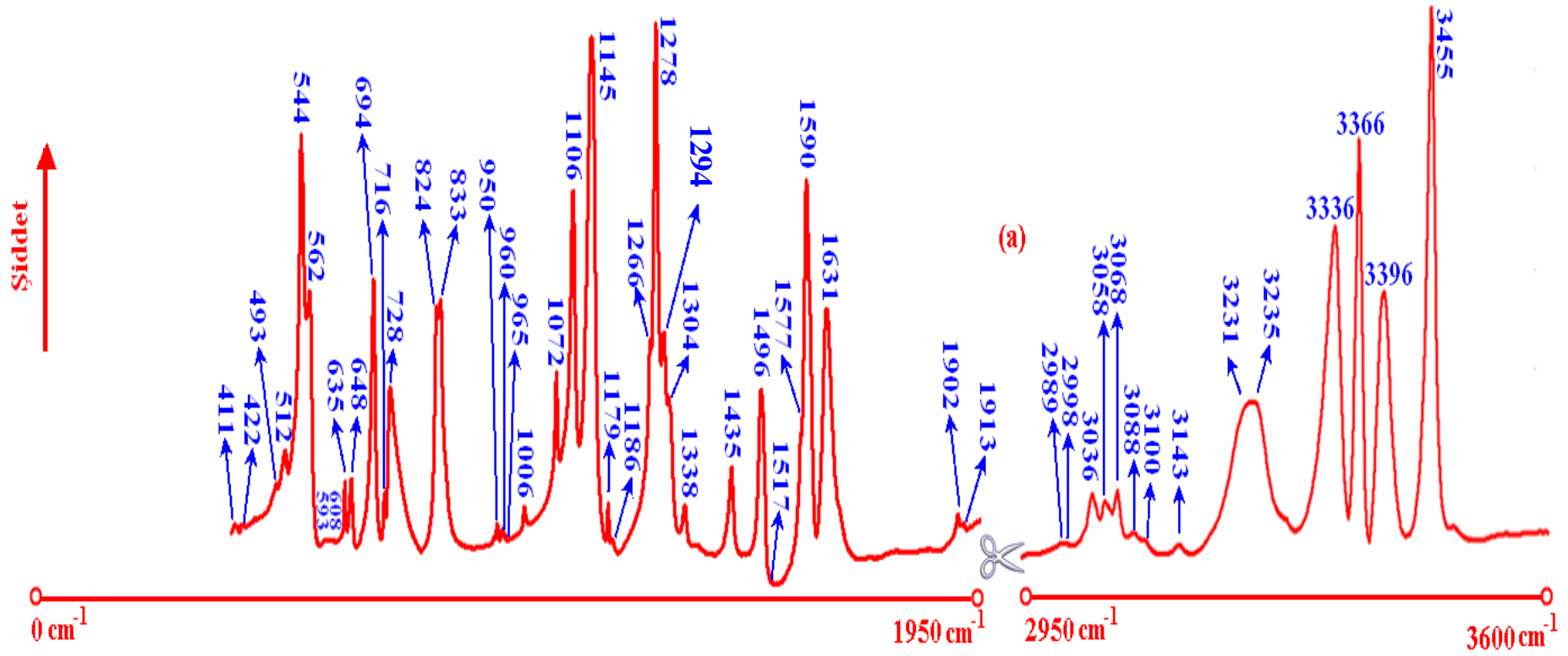
Dapson molekülünde, amino grubları ve halkaya ait titreşim kipleri arasında gözlenebilecek olan etkileşmeler halka ve amino grubu titreşim kiplerinin iç içe girmesine ve bu modların birbirlerinden ayırt edilmesinin güçleşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, molekülün halka ve amino grup modları ile ilişkili temel bandlarının doğru bir işaretlenmesini elde etmek amacıyla izotopik kayma hesaplama yöntemi kullanılmıştır. Molekülün amino grubunda yer alan hidrojen atomları döteryum atomları ile sistematik olarak değiştirilerek molekülün bu yeni yapısal durumlarının herbirisi için önceki tüm hesaplamalar tekrarlanmıştır. Yapılan dötore işlemlerinin molekülün hesaplanan titreşim dalga sayıları üzerinde yarattığı etkiler belirlenerek titreşim kiplerinin belirlenmesinde göz önünde tutulmuştur. Serbest dapson molekülünün amino grubunun Şekil 4.31’de gösteriliği gibi dötore edilmesiyle elde edilmiş titreşim frekansları serbest haliyle elde edilmiş titreşim frekans değerleriyle karşılaştırmalı olarak tablo 4.37’de verilmektedir.



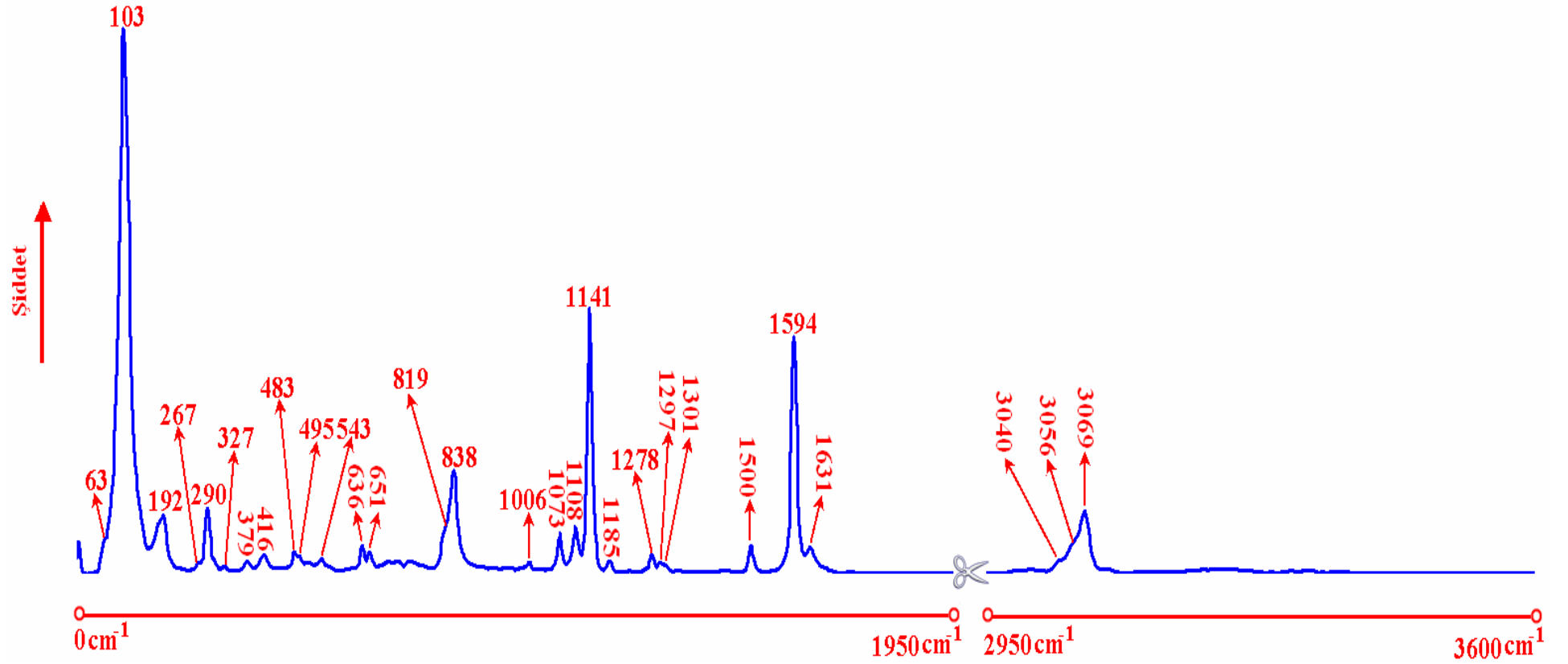
Şekil 4.31: Dapson molekülünün dötore edilmiş NH₂ kısımlarının gösterimi



Şekil 4.32: Dapson molekülünün konformerlerinin (b;Konf.1, c;Konf.2, d;Konf.3) temel titreşim dalgasayılı işaretlenmiş teorik IR spektrumları ve deneysel IR (a;Deneysel IR spektrumu) spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi I



Şekil 4.33: Dapson molekülünün temel titreşim dalgasayları işaretlenmiş IR spektrumu



Şekil 4.34: Dapsone molekülünün temel titreşim dalgasayılı işaretlenmiş Raman spektrumu

Tablo 4.35. Serbest haldeki dapson molekülünün belirlenen en kararlı konformeri için (Konf.1) HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	DENEYSEL BULGULAR				TEORİK HESAPLAR			TED (%)
	Literatür		Bu çalışma		Bu çalışma			
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	HF	DFT	Ölçek	
ν_{NH_2}	-	3445		3455	3929	3700	3534	ν_{NH_2} (asimetrik)(100)
ν_{NH_2}	-	3390	-	3396	3929	3700	3534	ν_{NH_2} (asimetrik) (100)
ν_{NH_2}	-	3359	-	3366	3817	3589	3427	ν_{NH_2} (simetrik)(100)
ν_{NH_2}	3346	3340	-	3336	3817	3588	3427	ν_{NH_2} (simetrik)(100)
ν_{CH}	-	3073	-	3088	3390	3219	3074	ν_{CH} (96)
ν_{CH}	-	3073	-	3088	3390	3218	3073	ν_{CH} (97)
ν_{CH}	3050	3059	3069	3068	3389	3217	3072	ν_{CH} (95)
ν_{CH}	3050	3059	3069	3068	3388	3217	3072	ν_{CH} (97)
ν_{CH}	3045	3044	3056	3058	3349	3181	3038	ν_{CH} (96)
ν_{CH}	3045	3044	3056	3058	3348	3180	3037	ν_{CH} (95)
ν_{CH}	3036	-	3040	3036	3348	3180	3037	ν_{CH} (97)
ν_{CH}	3036	-	3040	3036	3348	3180	3037	ν_{CH} (97)
δ_{HNH}	-	1626	1631	1631	1817	1669	1631	δ_{HNH} (49)+ δ_{HNC} (27)
δ_{HNH}	-	1626	1631	1631	1815	1668	1630	δ_{HNH} (50)+ δ_{HNC} (27)
ν_{CC}	1598	-	1594	1590	1786	1645	1607	ν_{CC} (44)+ δ_{HNH} (11)
ν_{CC}	1598	-	1594	1590	1783	1644	1606	ν_{CC} (45)+ δ_{HNH} (10)
ν_{CC}	1574	1573	-	1577	1765	1622	1585	ν_{CC} (71)
ν_{CC}	1574	1573	-	1577	1759	1617	1580	ν_{CC} (72)
δ_{CCH}	1500	1496	1500	1496	1669	1535	1500	δ_{CCH} (38)+ ν_{CC} (22)
δ_{CCH}	1500	1496	1500	1496	1667	1533	1498	δ_{CCH} (35)+ ν_{CC} (22)
ν_{CC}	1440	1430	-	1435	1584	1467	1433	ν_{CC} (37)+ δ_{CCH} (21)
ν_{CC}	1440	1430	-	1435	1580	1464	1430	ν_{CC} (37)+ δ_{CCH} (22)
ν_{CC}	-	1336	-	1338	1459	1373	1341	ν_{CC} (74)
ν_{CC}	-	1336	-	1338	1453	1367	1336	ν_{CC} (72)+ δ_{HNC} (13)
δ_{CCH}	1301	1302	1301	1304	1414	1332	1301	δ_{CCH} (70)+ ν_{CC} (18)
δ_{CCH}	1301	1302	1301	1304	1405	1326	1296	δ_{CCH} (62)+ ν_{CC} (22)

Tablo 4.35'in devamı

Kipler	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	HF	DFT	Ölçek	TED (%)
v_{CN}	-	1291	1297	1294	1401	1321	1291	v_{CN}(51) + v_{CC}(12)
v_{CN}	-	1291	1297	1294	1342	1317	1287	v_{CN}(51) + v_{CC}(10)
v_{OS}	1282	1278	1278	1278	1333	1269	1240	v_{OS}(95)
δ_{CCH}	-	1264	-	1266	1302	1207	1179	δ_{CCH}(75) + v_{CC}(18)
δ_{CCH}	-	1264	-	1266	1297	1203	1175	δ_{CCH}(73) + v_{CC}(19)
δ_{CCH}	-	1179	-	1179	1249	1151	1125	δ_{CCH}(48) + v_{CC}(20)
δ_{CCH}	-	1179	-	1179	1215	1150	1124	δ_{CCH}(54) + v_{CC}(20)
v_{OS}	1141	1146	1141	1145	1213	1126	1100	v_{OS}(30) + v_{CC}(26) + v_{CS}(17)
v_{CC}					1209	1106	1081	v_{CC}(43) + v_{CS}(19)
δ_{HNC}	1071	1073	1073	1072	1171	1073	1048	δ_{HNC}(60) + v_{CC}(20)
δ_{HNC}	1071	1073	1073	1072	1164	1072	1047	δ_{HNC}(60) + v_{CC}(20)
v_{CC}	-	-	-	-	1161	1061	1037	v_{CC}(24) + v_{OS}(55)
δ_{CCC}	1009	1008	1006	1006	1109	1021	998	δ_{CCC}(37) + δ_{CCH}(29) + v_{CC}(21)
δ_{CCC}	1009	1008	1006	1006	1105	1016	993	δ_{CCC}(35) + v_{CC}(21) + δ_{CCH}(13)
τ_{HCCH}	970	969	-	960	1101	976	954	τ_{HCCH}(40) + τ_{HCCC}(16) + τ_{SCCH}(16)
τ_{HCCH}	970	969	-	960	1097	972	950	τ_{HCCH}(40) + τ_{SCCH}(15)
τ_{HCCH}	-	950	-	950	1092	966	944	τ_{HCCH}(42) + τ_{SCCH}(17) + τ_{CCCH}(13)
τ_{HCCH}	-	950	-	950	1084	960	938	τ_{HCCH}(43) + τ_{HCCC}(15) + τ_{CCCH}(10)
v_{CC}	839	-	838	833	936	845	826	v_{CC}(20)
v_{CC}	839	-	838	833	930	843	824	v_{CC}(32) + v_{NC}(15) + δ_{CCC}(10)
τ_{CCCH}	819	825	819	824	918	832	813	τ_{CCCH}(30) + τ_{NCCH}(27)
v_{CC}	-	-	-	-	915	831	812	v_{CC}(16) + τ_{NCCH}(16) + v_{NC}(10)
τ_{CCCH}	-	727	-	728	903	824	805	τ_{CCCH}(62) + τ_{NCCH}(12)
τ_{CCCH}	-	727	-	728	896	822	803	τ_{CCCH}(55) + τ_{HCCN}(21)
τ_{CCCC}	-	-	-	-	803	723	706	τ_{CCCC}(47)
τ_{OSCC}	-	-	-	-	800	719	702	τ_{OSCC}(16)
v_{CS}	701	696	-	694	762	687	671	v_{CS}(22)
δ_{CCC}	654	648	651	648	705	648	633	δ_{CCC}(52)
δ_{CCC}	654	648	651	648	697	645	630	δ_{CCC}(53)
v_{CS}	-	-	-	-	694	639	624	v_{CS}(26) + δ_{CCC}(18)
τ_{OSCC}	-	555	543	544	622	557	544	τ_{OSCC}(22)δ_{OSC}(21) + δ_{CCC}(10)

Tablo 4.35'in devamı

	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	HF	DFT	Ölçek	TED (%)
τ_{OSCC}	-	-	-	-	618	548	535	$\tau_{OSCC}(25)+\tau_{HNCC}(13)$
τ_{HNCC}	-	-	-	-	588	514	502	$\tau_{HNCC}(30)+\tau_{CCCC}(15)+\tau_{CCCH}(10)$
τ_{OSCC}	514	510	-	512	574	499	488	$\tau_{OSCC}(18)+\delta_{OSO}(13)$
τ_{HNCC}	-	-	-	-	546	477	466	$\tau_{HNCC}(67)$
δ_{SCC}	-	-	-	-	522	471	460	$\delta_{SCC}(22)+\delta_{OSC}(16)+\tau_{CSCC}(16)+\delta_{NCC}(15)$
τ_{HNCC}	-	-	-	-	519	461	450	$\tau_{HNCC}(62)$
τ_{CCCC}	-	-	-	-	460	420	410	$\tau_{CCCC}(38)$
τ_{CCCC}	-	-	422	416	456	417	407	$\tau_{CCCC}(37)$
δ_{NCC}	-	-	-	-	445	409	400	$\delta_{NCC}(61)$
δ_{NCC}	-	-	-	-	407	369	361	$\delta_{NCC}(61)$
τ_{NCCC}	-	-	-	-	401	363	355	$\tau_{NCCC}(15)+\tau_{SCCC}(14)+\delta_{OSC}(12)$
τ_{HNCC}	-	-	-	-	348	335	327	$\tau_{HNCC}(94)$
τ_{HNCC}	-	-	-	-	333	334	326	$\tau_{HNCC}(94)$
δ_{OSC}	-	-	-	-	326	308	301	$\delta_{OSC}(53)$
ν_{CS}	-	-	-	-	325	300	293	$\nu_{CS}(28)+\tau_{NCCC}(12)$
ν_{CS}	-	-	-	-	301	270	264	$\nu_{CS}(45)$
τ_{OSCC}	-	-	-	-	291	260	254	$\tau_{OSCC}(25)+\tau_{NCCC}(15)+\nu_{CS}(13)$
δ_{SCC}	-	-	-	-	200	177	173	$\delta_{SCC}(70)+\delta_{OSC}(12)$
τ_{NCCC}	-	-	-	-	175	157	153	$\tau_{NCCC}(23)+\delta_{CSC}(17)+\tau_{CCCC}(14)$
δ_{SCC}	-	-	-	-	166	145	142	$\delta_{SCC}(58)+\tau_{OSCC}(37)$
τ_{CCCS}	-	-	-	-	111	99	97	$\tau_{CCCS}(34)+\tau_{NCCC}(15)+\tau_{SCCH}(14)$
τ_{CSCC}	-	-	-	-	51	39	38	$\tau_{CSCC}(64)+\tau_{OSCC}(32)$
τ_{SCCC}	-	-	-	-	38	32	31	$\tau_{SCCC}(31)+\delta_{CSC}(23)+\tau_{SCCH}(16)+\tau_{OSCC}(14)$
τ_{OSCC}	-	-	-	-	27	16	16	$\tau_{OSCC}(49)+\tau_{CSCC}(47)$

Ref ^a[Cunha ve arkadaşları], Ra=Raman; IR=Infrared; ölçek=0,955/0,977 v;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma, ikili ölçek çarpanıyla düzeltilmiştir

Tablo 4.36. Serbest haldeki dapson molekülünün belirlenen en kararlı 3 konformeri için (Konf. 1, Konf.2, Konf.3) HF/6-31G++(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	DENEYSEL BULGULAR				TEORİK HESAPLAR (Bu çalışma)								
	Literatür		Bu çalışma		Konf. 1			Konf.2			Konf. 3		
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	HF	DFT	Ölçek	HF	DFT	Ölçek	HF	DFT	Ölçek
ν_{NH_2}	-	3445		3455	3929	3700	3534	3933	3705	3538	3933	3705	3538
ν_{NH_2}	-	3390	-	3396	3929	3700	3534	3928	3699	3533	3933	3705	3538
ν_{NH_2}	-	3359	-	3366	3817	3589	3427	3819	3592	3430	3820	3592	3430
ν_{NH_2}	3346	3340	-	3336	3817	3588	3427	3816	3588	3427	3819	3592	3430
ν_{CH}	-	3073	-	3088	3390	3219	3074	3390	3219	3074	3390	3219	3074
ν_{CH}	-	3073	-	3088	3390	3218	3073	3390	3218	3073	3389	3218	3073
ν_{CH}	3050	3059	3069	3068	3389	3217	3072	3389	3217	3072	3388	3217	3072
ν_{CH}	3050	3059	3069	3068	3388	3217	3072	3388	3216	3071	3388	3216	3071
ν_{CH}	3045	3044	3056	3058	3349	3181	3038	3349	3181	3038	3349	3181	3038
ν_{CH}	3045	3044	3056	3058	3348	3180	3037	3348	3180	3037	3348	3180	3037
ν_{CH}	3036	-	3040	3036	3348	3180	3037	3348	3180	3037	3348	3180	3037
ν_{CH}	3036	-	3040	3036	3348	3180	3037	3348	3180	3037	3348	3180	3037
δ_{HNH}	-	1626	1631	1631	1817	1669	1631	1816	1669	1631	1816	1669	1631
δ_{HNH}	-	1626	1631	1631	1815	1668	1630	1815	1668	1630	1815	1668	1630
ν_{CC}	1598	-	1594	1590	1786	1645	1607	1786	1645	1607	1786	1645	1607
ν_{CC}	1598	-	1594	1590	1783	1644	1606	1783	1644	1606	1783	1644	1606
ν_{CC}	1574	1573	-	1577	1765	1622	1585	1765	1622	1585	1765	1622	1585
ν_{CC}	1574	1573	-	1577	1759	1617	1580	1759	1617	1580	1759	1617	1580
δ_{CCH}	1500	1496	1500	1496	1669	1535	1500	1669	1535	1500	1669	1535	1500
δ_{CCH}	1500	1496	1500	1496	1667	1533	1498	1667	1533	1498	1667	1533	1498
ν_{CC}	1440	1430	-	1435	1584	1467	1433	1584	1467	1433	1584	1467	1433
ν_{CC}	1440	1430	-	1435	1580	1464	1430	1580	1464	1430	1580	1464	1430
ν_{CC}	-	1336	-	1338	1459	1373	1341	1458	1373	1341	1458	1373	1341
ν_{CC}	-	1336	-	1338	1453	1367	1336	1453	1367	1336	1453	1367	1336
δ_{CCH}	1301	1302	1301	1304	1414	1332	1301	1415	1332	1301	1416	1332	1301
δ_{CCH}	1301	1302	1301	1304	1405	1326	1296	1405	1326	1296	1406	1326	1296

Tablo 4.36'nın devamı

	Deneysel Bulgular				Teorik Hesaplar (Bu çalışma)								
	Literatür		Bu çalışma		Konf. 1			Konf. 2			Konf. 3		
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	HF	DFT	Ölçek	HF	DFT	Ölçek	HF	DFT	Ölçek
ν_{CN}	-	1291	1297	1294	1401	1321	1291	1401	1321	1291	1402	1321	1291
ν_{CN}	-	1291	1297	1294	1342	1317	1287	1342	1318	1288	1341	1318	1288
ν_{OS}	1282	1278	1278	1278	1333	1269	1240	1333	1269	1240	1332	1270	1241
δ_{CCH}	-	1264	-	1266	1302	1207	1179	1302	1206	1178	1302	1206	1178
δ_{CCH}	-	1264	-	1266	1297	1203	1175	1297	1203	1175	1297	1203	1175
δ_{CCH}	-	1179	-	1179	1249	1151	1125	1249	1151	1125	1249	1151	1125
δ_{CCH}	-	1179	-	1179	1215	1150	1124	1215	1150	1124	1215	1149	1123
ν_{OS}	1141	1146	1141	1145	1213	1126	1100	1213	1126	1100	1213	1126	1100
ν_{CC}					1209	1106	1081	1209	1106	1081	1209	1106	1081
δ_{HNC}	1071	1073	1073	1072	1171	1073	1048	1172	1073	1048	1172	1072	1047
δ_{HNC}	1071	1073	1073	1072	1164	1072	1047	1164	1071	1046	1162	1070	1045
ν_{OS}	-	-	-	-	1161	1061	1037	1160	1061	1037	1159	1061	1037
δ_{CCC}	1009	1008	1006	1006	1109	1021	998	1110	1021	998	1110	1021	998
δ_{CCC}	1009	1008	1006	1006	1105	1016	993	1105	1015	992	1105	1015	992
τ_{HCCH}	970	969	-	960	1101	976	954	1101	976	954	1101	976	954
τ_{HCCH}	970	969	-	960	1097	972	950	1097	972	950	1097	972	950
τ_{HCCH}	-	950	-	950	1092	966	944	1092	965	943	1092	965	943
τ_{HCCH}	-	950	-	950	1084	960	938	1084	960	938	1084	960	938
ν_{CC}	839	-	838	833	936	845	826	935	844	825	932	842	823
ν_{CC}	839	-	838	833	930	843	824	929	841	822	929	838	819
τ_{CCCH}	819	825	819	824	918	832	813	918	834	815	918	837	818
ν_{CC}	-	-	-	-	915	831	812	915	831	812	915	831	812
τ_{CCCH}	-	727	-	728	903	824	805	902	824	805	901	824	805
τ_{CCCH}	-	727	-	728	896	822	803	897	822	803	898	822	803
τ_{CCCC}	-	-	-	-	803	723	706	803	723	706	803	721	704
τ_{OSCC}	-	-	-	-	800	719	702	800	716	700	801	716	700
ν_{CS}	701	696	-	694	762	687	671	761	686	670	761	686	670
δ_{CCC}	654	648	651	648	705	648	633	705	648	633	705	648	633
δ_{CCC}	654	648	651	648	697	645	630	697	645	630	697	645	630

Tablo 4.36'nın devamı

Kipler	Deneysel Bulgular				Teorik Hesaplamalar (Bu çalışma)								
	Literatür		Bu çalışma		Konf. 1			Konf. 2			Konf.3		
	Ra ^a	IR ^a	Ra	IR	HF	DFT	Ölçek	HF	DFT	Ölçek	HF	DFT	Ölçek
v _{CS}	-	-	-	-	694	639	624	694	639	624	694	639	624
τ _{OSCC}	-	555	543	544	622	557	544	623	559	546	624	560	547
τ _{OSCC}	-	-	-	-	618	548	535	616	546	533	610	543	531
τ _{HNCC}	-	-	-	-	588	514	502	584	511	499	576	500	489
τ _{OSCC}	514	510	-	512	574	499	488	569	498	487	555	500	489
τ _{HNCC}	-	-	-	-	546	477	466	535	472	461	525	450	440
δ _{SCC}	-	-	-	-	522	471	460	529	471	460	532	471	460
τ _{HNCC}	-	-	-	-	519	461	450	519	450	440	519	443	433
τ _{CCCC}	-	-	-	-	460	420	410	460	420	410	460	420	410
τ _{CCCC}	-	-	422	416	456	417	407	455	417	407	455	416	406
δ _{NCC}	-	-	-	-	445	409	400	445	410	401	446	410	401
δ _{NCC}	-	-	-	-	407	369	361	406	369	361	405	370	361
τ _{NCCC}	-	-	-	-	401	363	355	401	362	354	401	361	353
τ _{HNCC}	-	-	-	-	348	335	327	348	339	331	348	340	332
τ _{HNCC}	-	-	-	-	333	334	326	333	333	325	332	338	330
δ _{OSC}	-	-	-	-	326	308	301	327	308	301	327	308	301
v _{CS}	-	-	-	-	325	300	293	325	299	292	326	299	292
v _{CS}	-	-	-	-	301	270	264	301	270	264	301	271	265
τ _{OSCC}	-	-	-	-	291	260	254	291	261	255	291	261	255
δ _{SCC}	-	-	-	-	200	177	173	200	178	174	200	178	174
τ _{NCCC}	-	-	-	-	175	157	153	175	157	153	175	157	153
δ _{SCC}	-	-	-	-	166	145	142	165	145	142	165	145	142
τ _{CCCS}	-	-	-	-	111	99	97	111	99	97	111	99	97
τ _{CSCC}	-	-	-	-	51	39	38	51	39	38	51	40	39
τ _{SCCC}	-	-	-	-	38	32	31	38	33	32	38	33	32
τ _{OSCC}	-	-	-	-	27	16	16	29	18	18	28	19	19

Ref ^a[Cunha ve arkadaşları], Ra=Raman; IR=Infrared; scale=0,955/0,977 v;bağ gerilmesi, δ;açı bükülmesi, τ;burulma, Ölçek; ikili ölçek çarpanıyla düzeltilmiştir.

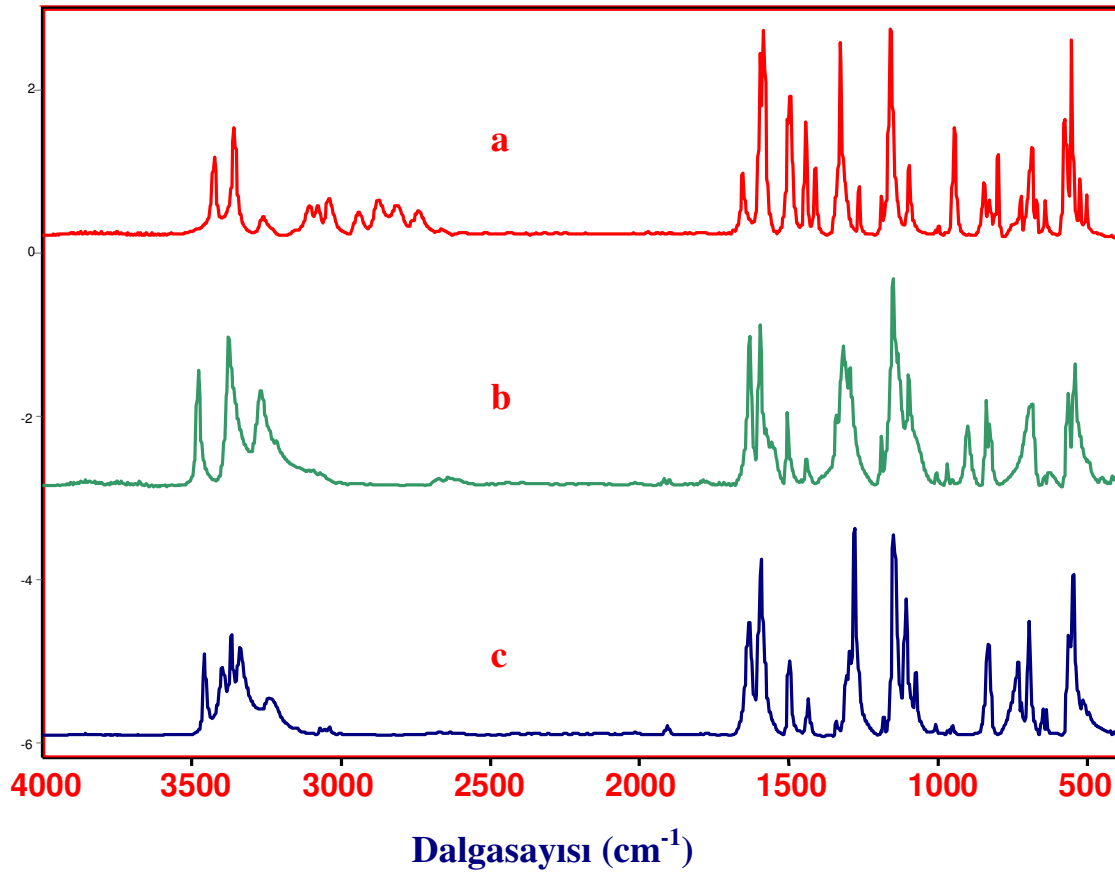
Tablo 4.37. Serbest haldeki dapson molekülünün NH₂ kısımları dötere edilmiş halde DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde hesaplanmış titreşim dalga sayıları

Kipler	Dapson	ND ₂ (13D-14D)	ND ₂ (28D-29D)	Kipler	Dapson	ND ₂ (13D-14D)	ND ₂ (28D-29D)
VNH ₂ (28-29)	3700	3700	2735	τ _{HCCH}	976	976	976
VNH ₂ (13-14)	3700	2735	3700	τ _{HCCH}	972	972	972
VNH ₂ (28-29)	3589	3588	2592	τ _{HCCH}	966	966	966
VNH ₂ (13-14)	3588	2592	3588	τ _{HCCH}	960	960	960
V _{CH}	3219	3219	3219	v _{CC}	845	844	822
V _{CH}	3218	3218	3218	v _{CC}	843	822	844
V _{CH}	3217	3217	3217	τ _{CCCH}	832	838	838
V _{CH}	3217	3216	3216	v _{CC}	831	832	832
V _{CH}	3181	3180	3180	τ _{CCCH}	824	824	824
V _{CH}	3180	3180	3180	τ _{CCCH}	822	821	821
V _{CH}	3180	3180	3180	τ _{CCCC}	723	721	721
V _{CH}	3180	3180	3180	τ _{OSCC}	719	719	719
δ _{HNH} (29-28)	1669	1668	1358	v _{CS}	687	684	684
δ _{HNH} (13-14)	1668	1358	1669	δ _{CCC}	648	647	647
v _{CC}	1645	1648	1648	δ _{CCC}	645	644	644
v _{CC}	1644	1644	1644	v _{CS}	639	633	633
v _{CC}	1622	1620	1620	τ _{OSCC}	557	554	554
v _{CC}	1617	1612	1612	τ _{OSCC}	548	546	546
δ _{CCH}	1535	1535	1535	τ _{HNCC}	514	511	511
δ _{CCH}	1533	1533	1533	τ _{OSCC}	499	497	497
v _{CC}	1467	1456	1456	τ _{HNCC}	477	468	469
v _{CC}	1464	1456	1456	δ _{SCC}	471	468	468
v _{CC}	1373	1370	1370	τ _{HNCC}	461	381	381
v _{CC}	1367	1352	1352	τ _{CCCC}	420	420	420
δ _{CCH}	1332	1331	1331	τ _{CCCC}	417	417	417
δ _{CCH}	1326	1325	1325	δ _{NCC}	409	399	399
v _{CN}	1321	1319	1177	δ _{NCC}	369	352	352
v _{CN}	1317	1177	1319	τ _{NCCC}	363	352	352
v _{OS}	1269	1268	1268	τ _{HNCC}	335	240	234
δ _{CCH}	1207	1208	1208	τ _{HNCC28}	334	334	240
δ _{CCH}	1203	1203	1203	δ _{OSC}	308	304	304
δ _{CCH}	1151	1150	1150	v _{CS}	300	295	95
δ _{CCH}	1150	1141	1141	v _{CS}	270	269	269
v _{OS}	1126	1125	1125	τ _{OSCC}	260	258	258
v _{CC}	1106	1105	1105	δ _{SCC}	177	176	176
δ _{HNC}	1073	1073	858	τ _{NCCC}	157	154	154
δ _{HNC}	1072	858	1072	δ _{SCC}	145	144	144
v _{OS}	1061	1060	1060	τ _{CCCS}	99	97	97
δ _{CCC}	1021	1021	1021	τ _{CSCC}	39	39	39
δ _{CCC}	1016	1015	1015	τ _{SCCC}	32	32	32
				τ _{OSCC}	16	15	15

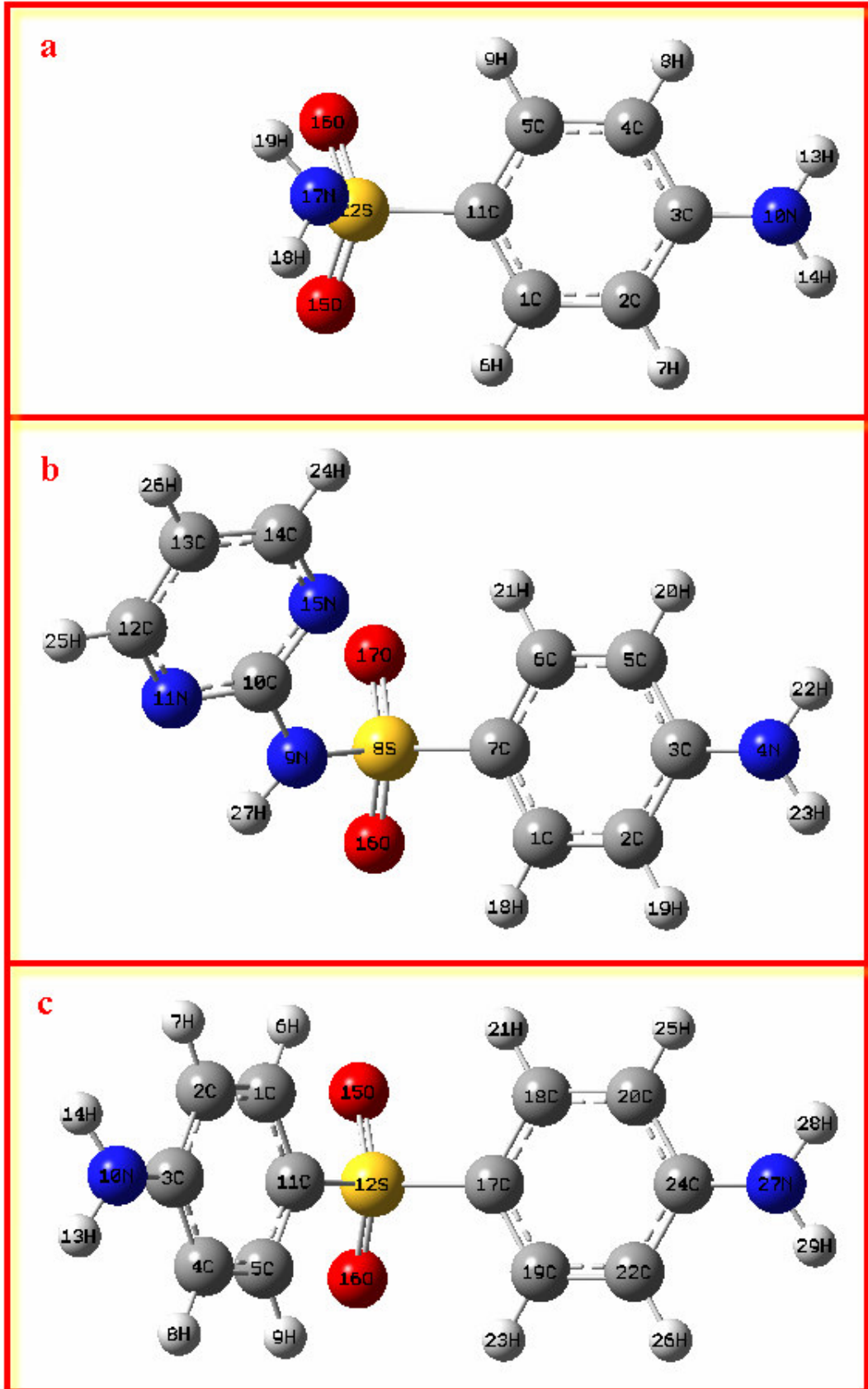
v;bağ gerilmesi, δ;açı bükülmesi, τ;burulma

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada serbest sulfanilamid, sulfadiazin ve dapson moleküllerinin oda sıcaklığında mümkün konformerleri saptanmış ve titreşim spektrumları hesaplanarak katı fazdaki moleküllerin deneysel titreşim spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Bu tez kapsamında incelenen moleküller şekil 5.2’de verilmiştir. Görüldüğü gibi birbirine benzer yapıdaki bu moleküllerin üçüde, fenil halkaları, amino (NH₂) grupları ve SO₂ grubu içermektedir. Bu nedenle deneysel titreşim spektrumlarının titreşim kiplerinin işaretlenmesi karşılaştırmalı olarak yapılmış ve grup frekanslarından yararlanılmıştır. Şekil 5.1’de bu üç molekülün IR spektrumları mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 5.1: Sulfadiazin (a), sulfanilamid (b) ve dapson (c) moleküllerinin deneysel IR spektrumlarının mukayeseli gösterimi

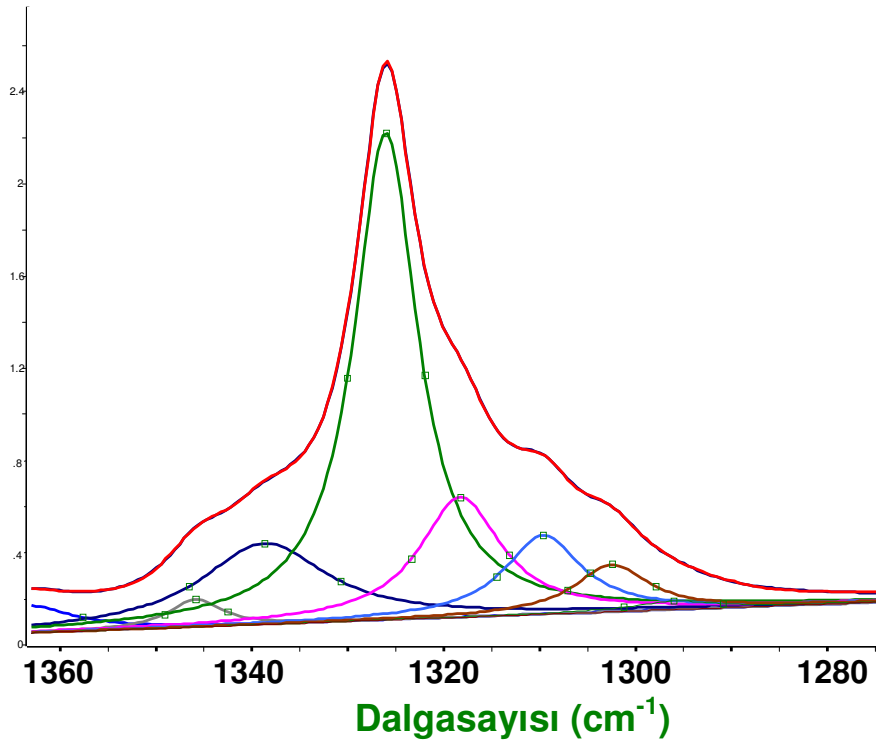


Şekil 5.2: Sulfanilamide (a), sulfadiazin (b) ve dapson (c) molekülleri

İncelenen moleküllerin IR ve Raman spektrumlarında üst üste binen bantlar da şekil 5.3'de örnek olarak gösterildiği gibi band komponent analizi ile bileşke band Lorentz tipi bileşenlerine ayrılarak yapılmıştır.

İstatistik hata (r^2)= 0.999938326

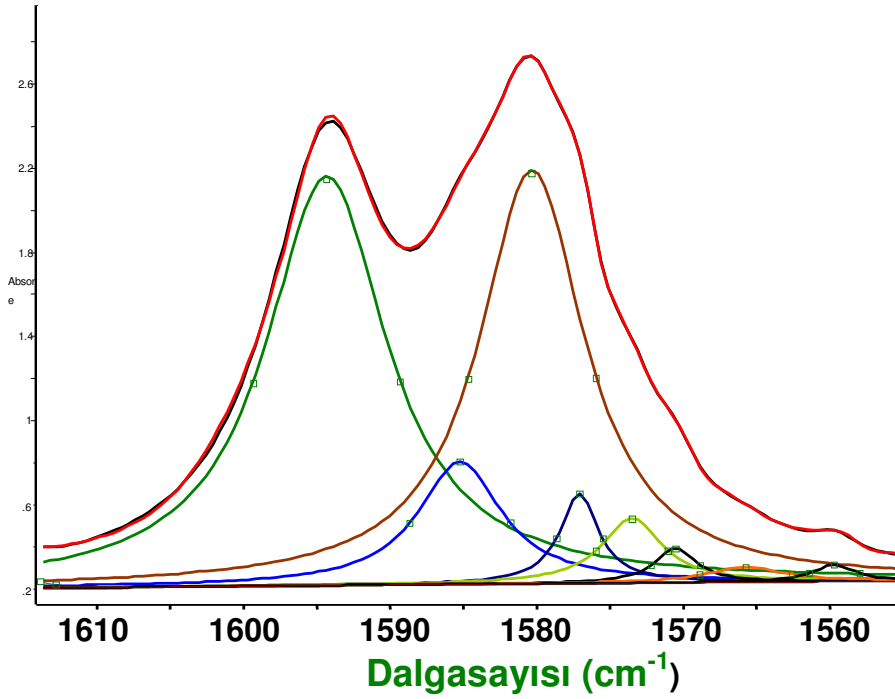
Pik Tipi	Dalgasayısı	Yükseklik	Genişlik
Lorentz	1363.425	.11933026	11.714853
Lorentz	1345.8214	.12069679	6.5903434
Lorentz	1338.6587	.35341935	15.819405
Lorentz	1325.9867	2.1143858	8.0865653
Lorentz	1318.2274	.52038968	10.228888
Lorentz	1309.6167	.34330057	9.7647476
Lorentz	1302.4734	.20530819	9.2084879
Lorentz	1296.0257	.037054741	10.38765



(a)

İstatistik hata (r^2)= 0.999825197

<u>Pik Tipi</u>	<u>Dalgasayısı</u>	<u>Yükseklik</u>	<u>Genislik</u>
Lorentz	1613.8543	.029371056	2.122896
Lorentz	1594.3147	1.9431234	10.031554
Lorentz	1585.2254	.58241435	6.9067648
Lorentz	1580.3009	1.9672752	8.7421202
Lorentz	1577.0661	.42549443	3.1869787
Lorentz	1573.485	.30943047	4.9039547
Lorentz	1570.5152	.16541166	3.4076551
Lorentz	1565.7268	.071329034	6.2979145
Lorentz	1559.6929	.079090238	3.4037239



(b)

Şekil 5.3: (a,b) Sulfadiazin molekülünün deneysel IR spektrumunun üst üste binen bantlarının bant komponent analizi

Sulfanilamid molekülü;

Popova ve arkadaşları [20] tarafından, serbest sulfanilamid molekülünün iki konformerinin titreşimsel frekans hesabı, bu tez çalışması çerçevesinde kullanılan DFT/B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde harmonik yaklaşıklıkla gerçekleştirilmiş olmasına karşın, molekülün konformerleri herhangi bir potansiyel enerji yüzeyi taraması hesabına dayandırılmadan belirlenmiştir. Bu tez çalışması çerçevesinde literatürden farklı olarak, PM3 ve B3LYP/3-21G teori düzeylerinde gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taraması ve HF ve DFT teori düzeylerinde 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilen geometri optimizasyonları sonucunda sulfanilamid molekülünün dört kararlı konformeri bulunmuştur. Molekülün dört konformerinde de aniline bağlı azot ve kükürt atomları fenil halkasıyla aynı düzlemedir. Molekülün konformerleri yapısal olarak birbirlerinden, amino gruplarının fenil halkasına yönelimine göre farklıdır. Molekülün en kararlı haline karşılık gelen 1. konformerinin (Konf.1) anilin ve sulfona bağlı amino grupları fenil halkasının bulunduğu düzlemin altında kalırken, 4. kararlı konformerinin (Konf. 4) amino gruplarının ikiside fenil halka düzleminin üstünde yer almaktadır. Molekülün 2. (Konf. 2) ve 3. (Konf.3) en kararlı konformerlerinde, amino gruplarından biri fenil halka düzlemine göre altta kalırken, diğeri üstte kalmaktadır. Bu iki konformer, amino gruplarının kükürt atomuna yönelimine göre birbirlerinden farklılaşmaktadır.

Bulduğumuz konformerlerden Konf.1 ve Konf.4 olarak isimlendirdiğimiz 1. ve 4. konformerlerin, Popova ve arkadaşları [20] tarafından yapılan çalışmadaki iki konformere yakın olduğunu düşünmekteyiz. Fakat yapılan çalışmada belirlenen konformerlere ilişkin geometrik parametreler verilmediği için tam bir mukayese yapılamamıştır. Tablo 4.1’de verilen, molekülün en kararlı 4 konformerinin hesaplanan SCF enerji değerleri arasındaki bağıl farkların, molekülün oda sıcaklığında, 1 atmosfer basınç altında, ortamdan alabileceği yaklaşık 0,6 kcal/mol olan kT enerjisinin altında veya ona yakın değerlerde olması bu dört konformerinin oda sıcaklığında molekülün mümkün konformerleri olduğunu göstermektedir.

Popova ve arkadaşları [20] tarafından yapılan çalışma, bizim yaptığımız çalışma ile aynı baz setinde olmasına karşın önceden belirttiğimiz gibi, seçilen konformerler bizim yaptığımız çalışmadaki gibi sistematik bir potansiyel enerji yüzeyi taraması ile

belirlenmemiştir. Konformerlerin aynı olmamasına ek olarak bu çalışmada hesaplanan konformerlerin titreşim frekanslarının kiplerine ait tanımlamalar ve işaretlemeler herhangi bir toplam enerji dağılımı (T.E.D.) hesaplaması sonucu kullanılmaksızın yaklaşık olarak ortaya konmuştur. Bu tez çalışması çerçevesinde sulfanilamid molekülünün kararlı dört konformerinin geometri optimizasyonu ve titreşimsel frekans hesabı ab-initio HF ve DFT/B3LYP teorileri ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak, harmonik ve anharmonik titreşici modelleri çerçevesinde gerçekleştirilmiş, her bir konformer için 51 adet titreşim kipi ve onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri ayrı ayrı elde edilmiş ve literatürdeki çalışmadan farklı olarak konformerlerin hesaplanan titreşimsel kiplerinin analizinin elde edilmesi amacı ile toplam enerji dağılımı (%TED) hesaplamaları gerçekleştirilmiş ve konformerlerin titreşim frekanslarının kiplerine ait tanımlamalar ve işaretlemeler bu T.E.D. hesaplamalarına dayandırılarak gerçekleştirilmiştir.

Moleküllerin titreşim kiplerine ilişkin temel bantların işaretlenmesinde, TED hesaplamalarına ek olarak izotopik kayma yönteminden de yararlanılmıştır. Sulfanilamid molekülünde, halka titreşim kipleri ile amino grubu ile ilişkili titreşim kipleri arasındaki etkileşmelerin sonucunda halka ve amino grubu titreşim kipleri iç içe girmekte ve bu kiplerin birbirlerinden ayırt edilmesini güçleştirmektedir. Bu güçlüğü ortadan kaldırmak amacı ile literatürde izotopik kayma olarak bilinen yöntem kullanılmıştır. Molekülün sulfon grubuna bağlı ve fenil halkasına bağlı (anilin amino grubu) amino grupları dötere edilerek bu yeni yapısal durumlarının herbirisi için önceki tüm hesaplamalar tekrarlanmış ve yapılan dötere işlemlerinin molekülün hesaplanan titreşim dalga sayıları üzerinde yarattığı etkiler tespit edilerek titreşim kiplerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sulfanilamid molekülünün deneysel IR ve Raman spektrumlarında kaydedilerek, spektrum üzerinde temel bantların dalgasayıları işaretlenmiştir (Bkn. Şekil 4.10 ve 4.11). DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde harmonik yaklaşıklıkla hesaplanan dalgasayıları ile deneysel dalgasayıları arasındaki uyumu sağlamak amacıyla, hesaplanan dalga sayıları literatürde bu teori düzeyi için önerilen [58] ikili ölçekleme çarpanları kullanılarak, ölçeklendirilmiştir. Bu ölçeklendirilmiş dalgasayıları üzerinden herbir konformer için teorik IR spektrumları da oluşturularak molekülün kaydedilen deneysel IR spektrumu ile karşılaştırmalı şekil

4.9'da verildiği şekilde analiz edilmiş ve hesaplanan teorik IR şiddet değerleriyle deneysel değerlerin büyük ölçüde uyum içinde olduğu görülmüştür.

Ayrıca çalışmamızda sulfanilamid molekülüne ilişkin kip tanımlamalarının literatürde Varghase ve Popova [15,20] tarafından verilen kip tanımlamalarıyla da uyum içinde olduğu saptanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda molekülün konformerlerinin birbirlerinden farklılaşan geometrik parametrelerini gösteren tablo 4.6 incelendiğinde C-C-N-H, C-S-N-H ve O-S-N-H bağları etrafındaki dihedral açı değerlerinin birbirlerinden büyük ölçüde farklılaştığı görülmektedir. Aynı şekilde bu dört konformerin birbirinden farklılaşan frekans değerlerini içeren tablo 5.1 incelendiğinde dihedral açı değişimlerinin gerçekleştiği bağlar üzerindeki atomların dahil olduğu, ν_{NH_2} , ν_{SO} , ν_{NS} ve ν_{SC} gibi bağ gerilme, δ_{NCC} ve ω_{NH_2} gibi açı bükülme ve τ_{OSCC} , τ_{CSNH} , ve τ_{HNCC} gibi burulma titreşim dalgasayılarının birbirlerinden 20 cm^{-1} 'in üstünde değerlerde farklılaştığı görülmüştür. Bu farklılaşmalar bize bu dört yapının uzaysal yönelimlerinin birbirlerinden farklılaştığını bir başka deyişle molekülün mümkün olası konformerleri olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak konformerlere ilişkin elde edilen titreşimsel dalgasayılarının hiçbirinin sanal değer almamış olması bu konformerlerin karalı birer yapı verdiğinin göstergesi olmaktadır.

Tablo 5.1:Sulfanilamid molekülünün konformerlerinin DFT-B3LYP/6-31G ++(d,p) teori düzeyinde harmonik seviyede hesaplanmış, birbirlerinden farklılaşan frekans değerleri

Kipler	1.KONFORMER	2.KONFORMER	3.KONFORMER	4.KONFORMER
ν_{NH_2}	3627	3626	3643	3643
ν_{SO}	1309	1309	1325	1326
ν_{NS}	857	858	809	809
ν_{CS}	655	657	690	690
ω_{NH_2}	654	655	615	614
τ_{HNCC}	454	434	455	410
δ_{NCC}	384	384	414	414
τ_{HNCS}	116	116	252	252
τ_{OSCC}	23	24	48	47

ν ;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma

Oda sıcaklığında katı fazda olan sulfanilamid molekülünün NH_2 ve SO_2 grupları ile moleküller arası hidrojen bağı etkileşimine girmesi beklenir. Bu nedenle serbest haldeki molekül için hesaplanan NH_2 (ν_{NH_2}) bağı gerilme titreşim dalga sayılarının deneysel olarak kaydedilmiş IR ve Raman spektrumlarında gözlenen NH_2 (ν_{NH_2}) bağı gerilme titreşim dalga sayılarından daha büyük olması beklenmektedir. Bununla birlikte hesaplanan HNS (δ_{HNS}) ve HNH (δ_{HNH}) açılı bükülme ve OSCC (τ_{OSCC}), HNSO (τ_{HNSO}) ve HNCC (τ_{HNCC}) burulma titreşim dalgasayılarının deneysel olarak kaydedilmiş IR ve RAMAN spektrumlarında gözlenen aynı titreşim kiplerine ilişkin dalga sayılarından daha küçük değerler alması beklenmektedir.

Tablo 5.2’de sulfanilamid molekülünün en kararlı dört konformerinin yukarıda sözü geçen kiplerine ilişkin harmonik ve anharmonik yaklaşıklıkla DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş titreşim dalgasayılarının, IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi görülmektedir. Bu tablodan görüldüğü gibi yukarıda belirlenen kiplerdeki değişimin beklendiği biçimde gerçekleşmiştir.

Tablo 5.2: Sulfanilamid molekülünün oda sıcaklığında en kararlı dört konformerinin harmonik ve anharmonik yaklaşıklıkla DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş belirli titreşim dalgasayılarının IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi

Kipler	Ra	IR	Konf. 1		Konf.2		Konf.3		Konf.4	
			Harm. Ölç.DFT	Anha. DFT	Harm. Ölç.DFT	Anha. DFT	Harm. Ölç.DFT	Anha. DFT	Harm. Ölç.DFT	Anha. DFT
ν_{NH_2} as.an.	-	3478	3537	3536	3541	3560	3537	3540	3545	3555
ν_{NH_2} s.an.	3376	3375	3464	3458	3432	3461	2430	3445	3436	3458
ν_{NH_2} s.su.	3264	3266	3352	3358	3351	3357	3360	3365	3360	3364
δ_{HNS}	1095	1096	1063	1044	1063	1039	1058	1053	1058	1053
ω_{NH_2}	688	683	654	639	640	628	601	533	600	537
τ_{OSCC}	564	563	528	544	530	489	529	519	464	451
τ_{HNSO}	541	541	519	511	513	240	519	497	515	517
τ_{HNCC}	452	448	444	288	424	95	445	239	401	76

Ra; Raman, IR; Infrared, ν ;bağı gerilmesi, δ ;açılı bükülmesi, τ ;burulma , Harm.; Harmonik, Anha.; Anharmonik, Ölç. ölç.=(1800 cm^{-1} üstü 0,955 ve 1800 cm^{-1} altı 0.977)ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir.

Ayrıca molekülün enerjisinin her bir diheral açı değerindeki değişime ayrı ayrı bağlılığının belirlenmesi için, potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplamaları yarı ampirik PM3 ve DFT-B3LYP/6-31G teori düzeylerinde, her bir döngüde torsiyon açıları 10^0 değiştirilerek gerçekleştirilmiş ve şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilen dihedral açı değişimlerine bağlı enerji değerlerini gösteren grafikler elde edilmiştir.

Sulfanilamid molekülünün su kompleksleri bu tez çalışmasında literatürde ilk kez olmak üzere incelenmiştir. Çalışmamızda sulfanilamid molekülünün olası kararlı su kompleksleri ve su molekülüyle yaptığı hidrojen bağları belirlenmiştir. Molekülün belirlenen olası su komplekslerinin geometri optimizasyonu ve titreşimsel frekans hesabı serbest sulfanilamid molekülüyle aynı teori düzeyinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12’de sulfanilamid molekülünün olası kararlı su kompleksleri ve su molekülüyle yaptıkları hidrojen bağları verilmiştir. Elde edilen dört su kompleksi içinde serbest molekülün su molekülüyle gerçekleştirdiği hidrojen bağlarının uzunlukları, hidrojenik bağlanmada orta kuvvette hidrojen bağına karşılık gelen, 2 \AA civarında bulunmuştur. Sulfanilamid molekülünün su komplekslerinin SCF enerjilerinin tablo 4.13’de görüldüğü gibi serbest haldeki sulfanilamid molekülünden daha düşük değerler alması su komplekslerinin serbest hale göre daha kararlı yapı sergilediğini göstermektedir.

Ayrıca tablo 4.18’de verilen molekülün belirlenen olası su komplekslerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde birbirlerinden farklılaşan geometri parametreleri incelendiğinde hidrojen bağına iştirak eden donör ve akseptör grupların (N-H , S-O) bağ uzunlukları ve açı değerlerinde beklenen değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte hidrojenik bağlanma nedeniyle su komplekslerinin NH_2 (ν_{NH_2}) ve SO (ν_{SO}) bağ gerilme titreşim frekanslarının daha düşük frekanslara HNS (δ_{HNS}) ve HNH (δ_{HNH}) ve HNC (δ_{HNC}) açı bükülme ve OSCC (τ_{OSCC}), HNSO (τ_{HNSO}) ve HNCC (τ_{HNCC}) burulma titreşim frekanslarının daha yüksek frekanslara kayması beklenmektedir. Tablo 5.3’de sulfanilamid molekülünün su komplekslerinin hidrojenik bağlanma nedeniyle serbest halden farklılaşan, DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış titreşim dalgasayıları verilmektedir. Bu tablodan yukarıda belirlenen kiplerdeki değişimin beklendiği biçimde gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 5.3: Sulfanilamid molekülünün su komplekslerinin hidrojenik bağlanma nedeniyle serbest halden farklılaşan DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış titreşim dalgasayılarının mukayeseli gösterimi

Kipler	serbest	Komp. 1	Komp. 2	Komp. 3	Komp. 4
ν_{NH_2} as.an.	3704	3706	3706	3705	3690
ν_{NH_2} as.su.	3627	3588	3598	3589	3638
ν_{NH_2} s.an.	3592	3593	3592	3592	3542
ν_{NH_2} s.su.	3510	3383	3415	3384	3514
δ_{HNNH}	1670	1669	1670	1670	1683
δ_{HNNH}	1587	1606	1604	1606	1590
ν_{SO}	1309	1287	1295	1293	1321
ν_{SO}	1129	1117	1124	1120	1130
δ_{HNS}	1088	1148	1135	1151	1088
δ_{HNC}	1073	1069	1071	1070	1081
τ_{HNSO}	531	539	535	540	528
τ_{OSCC}	476	485	484	482	474
τ_{HNCC}	454	465	457	457	455

ν ;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma,as; asimetrik, s.;simetrik, an.;anilin, su.,sulfon, Komp.;Kompleks

Sulfadiazin molekülü; Yapılan literatür taraması sonucunda sulfadiazin molekülüne ilişkin herhangi bir teorik modelleme çalışması olmadığı görülmüştür. Bu çerçevede öncelikle serbest haldeki sulfadiazin molekülünün konformerlerinin belirlenmesi amacıyla, PM3 ve B3LYP/3-21G teori düzeylerinde potansiyel enerji yüzeyi taraması ve HF ve DFT teori düzeylerinde 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonları gerçekleştirilerek molekülün en kararlı üç konformeri belirlenmiştir. Her üç konformerde de fenil halkasına bağlı olan azot ve kükürt, fenil halkasıyla aynı düzlemedir. Molekülün 1. (Konf. 1) ve 2. (Konf. 2) konformerlerinin fenil ve primidin halkalarının birbirlerine göre yönelimi aynı olmasına karşın 3. konformerde farklıdır. 1. ve 2. konformerler yapısal olarak birbirlerinden amino grubunun fenil halkasına yönelimine göre farklılaşmaktadır. 1. Konformerin amino grubu fenil halka düzleminin altında yer alırken 2. konformerin amino grubu fenil halka düzleminin üstünde yer

almaktadır. Ayrıca primidin halkasına bağlı NH grubunun yönelimindeki farklılaşmada bu üç konformeri yapısal olarak birbirinden farklılaştırmaktadır.

Tablo 4.20’de verilen, molekülün 3 konformerinin SCF enerjileri incelendiğinde, ilk iki konformerin bağıl enerji farklarının 0,6 kcal/mol olan kT enerjisinin altında değer aldığı görülmektedir, bu sonuç bu iki yapının, oda sıcaklığında molekülün mümkün konformerleri olduğunu göstermektedir. Molekülün 3. en karalı konformerinin bağıl enerji farkının (4.18 kcal/mol) molekülün ortamdan oda sıcaklığında alabileceği enerji miktarından daha fazla olması nedeniyle bu yapının molekülün kararlı bir konformeri olmasına karşın, oda sıcaklığında mümkün olan konformerlerinden biri olmadığını ortaya koymaktadır.

Molekülün enerjisinin her bir diheral açı değerindeki değişime ayrı ayrı bağlılığının belirlenmesi için, potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplamaları yarı ampirik PM3 ve DFT-B3LYP/6-31G teori düzeylerinde, her bir döngüde torsiyon açıları 10^0 değiştirilerek gerçekleştirilmiş ve şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19’da verilen diheral açı değişimlerine bağlı enerji değerlerini gösteren grafikler elde edilmiştir.

Sulfadiazin molekülünün kararlı üç konformerinin geometri optimizasyonu ve titreşimsel frekans hesabı ab-initio HF ve DFT/B3LYP teorileri ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak, harmonik ve anharmonik titreşici modelleri çerçevesinde gerçekleştirilmiş, her bir konformer için 75 adet titreşim kipi ve onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri ayrı ayrı elde edilmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda molekülün konformerlerinin birbirlerinden farklılaşan geometrik parametrelerini gösteren tablo 4.24 incelendiğinde, C-S-N, C-N-S açılarının ve C-C-S-O, C-C-N-H, C-C-S-N, S-N-C-N, H-N-C-N gibi diheral açı değerlerinin birbirlerinden büyük ölçüde farklılaştığı görülmektedir. Ayrıca bu üç konformerin birbirinden farklılaşan frekans değerlerini içeren tablo 5.4 incelendiğinde diheral açı değişimlerinin gerçekleştiği bağlar üzerindeki atomların dahil olduğu ν_{CS} , ν_{NH_2} , ν_{NH} bağ gerilme, δ_{NCC} ve δ_{SCC} açı bükülme ve τ_{CNCN} , τ_{CCNH} , τ_{CCCN} , τ_{SCCC} burulma titreşim dalgasayılarının farklılaştığı görülmüştür. Bu farklılaşmalar bize bu üç yapının

uzaysal yönelimlerinin birbirlerinden farklılaştığını bir başka deyişle bu yapıların molekülün mümkün olası konformerleri olduğunu göstermektedir.

Buna ek olarak konformerlere ilişkin elde edilen titreşimsel dalgasayılarının hiçbirinin sanal değer almamış olması bu konformerlerin kararlı birer yapı verdiğinin göstergesi olmaktadır.

Tablo 5.4: Serbest haldeki Sulfadiazin molekülünün belirlenen en kararlı 3 konformerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış birbirlerinden farklılaşan titreşim dalga sayıları

KİPLER	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3
ν_{NH_2}	3705	3710	3710
ν_{NH}	3596	3595	3588
ν_{NH_2}	3592	3596	3596
$\nu_{\text{CH an.}}$	3238	3238	3220
ν_{SC}	665	665	698
$\tau_{\text{CCCN pym.}}$	525	524	548
$\tau_{\text{HNCC an.}}$	447	426	424
$\delta_{\text{NCC an.}}$	440	441	394
$\tau_{\text{HNCC an.}}$	350	354	362
τ_{CNCN}	208	208	185
δ_{SCC}	164	164	155
τ_{SCCC}	83	83	43

ν ;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma

Konformerlerin hesaplanan titreşimsel kiplerinin analizinin elde edilmesi amacı ile toplam enerji dağılımı (%TED) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Sulfadiazin molekülünde, halka titreşim kipleri ile amino grubu ve alifatik zincir içindeki N-H grubu ile ilişkili titreşim kiplerinin ayırt edilebilmesi için, moleküllerin titreşim kiplerine ilişkin temel bantların işaretlenmesinde, TED hesaplamalarına ek olarak izotopik kayma yönteminden de yararlanılmıştır. Molekülün amino grubu ve alifatik zincir içindeki N-H grubu döttere edilerek bu yeni yapısal durumlarının herbirisi için önceki tüm hesaplamalar tekrarlanmış ve yapılan döttere işlemlerinin molekülün hesaplanan titreşim dalga sayıları üzerinde yarattığı etkiler tespit edilerek titreşim kiplerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sulfanilamid molekülünün deneysel IR ve

Raman spektrumlarında kaydedilerek, üzerinde gözlenen temel bantlar şekil 4.22 ve 4.23'de verildiği şekilde işaretlenmiştir. DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde harmonik yaklaşıklıkla hesaplanan dalgasayıları ile deneysel dalgasayıları arasındaki uyumu sağlamak amacıyla, hesaplanan dalga sayıları literatürde bu teori düzeyi için önerilen [58] ikili ölçekleme çarpanları kullanılarak, ölçeklendirilmiştir. Bu ölçeklendirilmiş dalgasayıları üzerinden herbir konformer için teorik IR spektrumları da oluşturularak molekülün kaydedilen deneysel IR spektrumu ile karşılaştırmalı şekil 4.21'de verildiği şekilde analiz edilmiş ve hesaplanan teorik IR şiddet değerleriyle deneysel değerlerin büyük ölçüde uyum içinde olduğu görülmüştür.

Oda sıcaklığında katı fazda olan sulfadiazin molekülünün NH_2 , SO_2 ve alifatik zincir içindeki N-H grupları ile moleküller arası hidrojen bağı etkileşimine girmesi beklenmektedir. Bu nedenle serbest haldeki molekül için hesaplanan NH_2 (ν_{NH_2}) bağ gerilme titreşim dalga sayılarının deneysel olarak kaydedilmiş IR ve Raman spektrumlarında gözlenen NH_2 (ν_{NH_2}) bağ gerilme titreşim dalgasayılarından daha büyük olması beklenmektedir. Bununla birlikte hesaplanan HCN (δ_{HCN}), HNH (δ_{HNH}) ve CCH (δ_{CCH}) açı bükülme ve HCCH (τ_{HCCH}), CNCN (τ_{CNCN}) ve HCCN (τ_{HCCN}) burulma titreşim dalgasayılarının deneysel olarak kaydedilmiş IR ve RAMAN spektrumlarında gözlenen aynı titreşim kiplerine ilişkin dalga sayılarından daha küçük değerler alması beklenmektedir.

Tablo 5.5'de sulfadiazin molekülünün oda sıcaklığında kararlı iki konformerinin yukarıda sözü geçen kiplerine ilişkin harmonik ve anharmonik yaklaşıklıkla DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş titreşim dalgasayılarının, IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi görülmektedir. Bu tablodan yukarıda belirlenen kiplerdeki değişimin beklendiği biçimde gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 5.5: Sulfadiazin molekülünün oda sıcaklığında en kararlı iki konformerinin harmonik ve anharmonik yaklaşıklıkla DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş belirli titreşim dalgasayılarının IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi

Kipler	Ra	IR	Konf. 1		Konf.2
			Harm. Ölç.DFT	Anha. DFT	Harm. Ölç.DFT
ν_{NH_2}	-	3424	3538	3544	3543
ν_{NH_2}	3359	3356	3430	3449	3434
$\delta_{\text{HNH an.}}$	1629	1653	1632	1627	1631
$\delta_{\text{HCN pym.}}$	1411	1408	1381	1385	1381
$\delta_{\text{CCH an.}}$	1189	1187	1181	1191	1181
$\delta_{\text{CCH an.}}$	-	1157	1128	1137	1128
$\delta_{\text{CCH pym.}}$	1098	1093	1090	1097	1090
$\tau_{\text{HCCH pym.}}$	996	-	974	976	974
$\tau_{\text{CNCN pym.}}$	-	811	807	809	807
$\tau_{\text{HCCN pym.}}$	-	796	786	781	786

Ra; Raman, IR; Infrared, ν ;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma , Harm.; Harmonik, Anha.; Anharmonik, Ölç. ölç.=(1800 cm^{-1} üstü 0,955 ve 1800 cm^{-1} altı 0,977)ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir.

Dapson molekülü; Dapson molekülüne ilişkin yapılan literatür taraması sonucunda herhangi bir teorik modelleme çalışmasına rastlanmamıştır. Bu bağlamda serbest haldeki dapson molekülünün mümkün olan kararlı konformerleri, PM3 ve B3LYP/3-21G teori düzeylerinde potansiyel enerji yüzeyi taraması ve HF ve DFT teori düzeylerinde 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonları gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda serbest haldeki dapson molekülünün kararlı yapıda üç konformerinin olduğu tespit edilmiştir. Bu üç konformerde de fenil halkasına bağlı azot ve kükürt fenil halkasıyla aynı düzlemde bulunmaktadır. Molekülün 1. kararlı konformerinde (Konf.1) fenil halkalarına bağlı amino gruplarının ikisinde fenil halka düzleminin altında yer alırken 3. kararlı konformerinde (Konf.3) amino grupları fenil halka düzleminin üstünde yer almakta ve amino gruplarının SO grubuna göre yönelimi bu iki konformerde birbirine göre farklılaşmaktadır. Molekülün

2. kararlı konformerinde (Konf. 2) fenil halkasına bağlı amino gruplarından biri fenil halka düzleminin altında yer alırken diğeri üstünde yer almaktadır.

Molekülün üç konformerinin tablo 4.29'da verilen bağlı SCF enerji farkları incelendiğinde değerlerin 0,6 kcal/mol'den az olması bu yapıların oda sıcaklığında molekülün mümkün konformerleri olduğunu göstermektedir. Molekülün enerjisinin her bir dihedral açđ değerindeki değişime bağlılığı, potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplamalarının yarı ampirik PM3 ve DFT-B3LYP/6-31G teori düzeylerinde, her bir döngüde torsiyon açđları 10° ve 30° değiştirilmesiyle belirlenmiştir. Şekil 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30'da dihedral açđ değişimlerine bağlı enerji değerlerini gösteren grafikler verilmektedir.

Dapson molekülünün kararlı üç konformerine ilişkin geometri optimizasyonu ve titreşimsel frekans hesaplamaları ab-initio HF ve DFT/B3LYP teorileri ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak, harmonik ve anharmonik titreşici modelleri çerçevesinde gerçekleştirilmiş, her bir konformer için 81 adet titreşim kipi ve onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri ayrı ayrı elde edilmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda molekülün konformerlerinin birbirlerinden farklılaşan geometrik parametrelerini gösteren tablo 4.33 incelendiğinde, C-C-N-H dihedral açđ değerlerinin birbirlerinden büyük ölçüde farklılaştđı görülmektedir.

Ayrıca bu üç konformerin birbirinden farklılaşan frekans değerlerini içeren tablo 5.6 incelendiğinde dihedral açđ değişimlerinin gerçekleştiği bağlar üzerindeki atomların dahil olduğu ν_{NH_2} bağ ve τ_{HNCC} , burulma titreşim dalgasayılarının birbirlerinden farklılaştđı görülmektedir. Bununla birlikte konformerlere ilişkin hesaplanan dalgasayılarının hiçbirisi sanal değer almamıştır. Elde edilen sonuçlar bu üç yapının molekülün mümkün kararlı konformerleri olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.6: Serbest haldeki Dapson molekülünün belirlenen en kararlı 3 konformerinin DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde harmonik seviyede hesaplanmış birbirlerinden farklılaşan titreşim dalga sayıları

Kipler	Konf.1	Konf.2	Konf.3
	DFT	DFT	DFT
ν_{NH_2}	3700	3705	3705
ν_{NH_2}	3700	3699	3705
ν_{NH_2}	3589	3592	3592
ν_{NH_2}	3588	3588	3592
τ_{HNCC}	514	511	500
τ_{HNCC}	477	472	450
τ_{HNCC}	461	450	443
τ_{HNCC}	335	339	340
τ_{HNCC}	334	333	338

ν ;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma

Konformerlerin hesaplanan titreşimsel kiplerinin analizinin elde edilmesi amacı ile toplam enerji dağılımı (%TED) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Dapson molekülünde, halka titreşim kipleri ile amino grupları ile ilişkili titreşim kiplerinin ayırt edilmesinde ve moleküllerin titreşim kiplerine ilişkin temel bantların işaretlenmesinde, TED hesaplamalarına ek olarak izotopik kayma yönteminden de yararlanılmıştır. Bu çerçevede molekülün amino grupları dötere edilerek bu yeni yapısal durumlarının herbirisi için önceki tüm hesaplamalar tekrarlanmış ve molekülün hesaplanan titreşim dalga sayıları üzerinde yarattığı etkiler tespit edilerek titreşim kiplerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Dapson molekülünün deneysel IR ve Raman spektrumlarında kaydedilmiş üzerinde gözlenen temel bantlar şekil 4.33 ve 4.34’de verildiği şekilde işaretlenmiştir. DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeyinde harmonik yaklaşıklıkla hesaplanan dalgasayıları ikili ölçekleme çarpanları kullanılarak ölçeklendirilerek deneysel dalgasayıları ile uyumu sağlanmıştır. Her bir konformerin ölçeklendirilmiş dalga sayıları kullanılarak teorik IR spektrumları oluşturulmuştur. Elde edilen teorik IR spektrumları molekülün kaydedilen deneysel IR spektrumu ile karşılaştırmalı olarak şekil 4.32’de verilmiş, hesaplanan teorik IR şiddet değerleriyle deneysel değerlerin büyük ölçüde uyum içinde olduğu görülmüştür

Oda sıcaklığında katı fazda olan dapson molekülünün NH_2 grubu ile moleküller arası hidrojen bağı etkileşimine girmesi beklenir. Bu nedenle serbest haldeki molekül için

hesaplanan NH_2 (ν_{NH_2}) bağ gerilme titreşim dalga sayılarının deneysel olarak kaydedilmiş IR ve RAMAN spektrumlarında gözlenen NH_2 (ν_{NH_2}) bağ gerilme titreşim dalgasayılarında daha büyük olması beklenmektedir. Bununla birlikte hesaplanan HNC (δ_{HNC}) bükülme titreşim dalgasayılarının deneysel olarak kaydedilmiş IR ve RAMAN spektrumlarında gözlenen aynı titreşim kiplerine ilişkin dalga sayılarından daha küçük değerler alması beklenmektedir. Tablo 5.7’de dapson molekülünün oda sıcaklığında kararlı iki konformerinin yukarıda sözü geçen kiplerine ilişkin harmonik yaklaşıklıkla DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş titreşim dalgasayılarının, IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi görülmektedir. Bu tablodan yukarıda belirlenen kiplerdeki değişimin beklendiği biçimde gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 5.7: Dapson molekülünün oda sıcaklığında en kararlı üç konformerinin harmonik yaklaşıklıkla DFT-B3LYP/6-31G++(d,p) teori düzeylerinde hesaplanmış ve ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiş belirli titreşim dalgasayılarının IR ve Raman spektroskopisiyle elde edilmiş deneysel dalga sayılarıyla mukayeseli gösterimi

Kipler	Ra	IR	Konf.1	Konf. 2	Konf.3
			Harm. Ölç.DFT	Harm. Ölç.DFT	Harm. Ölç.DFT
ν_{NH_2}		3455	3534	3538	3538
ν_{NH_2}	-	3396	3534	3533	3538
ν_{NH_2}	-	3366	3427	3430	3430
ν_{NH_2}	-	3336	3427	3427	3430
δ_{HNC}	1073	1072	1048	1048	1047
δ_{HNC}	1073	1072	1047	1046	1045

Ra; Raman, IR; Infrared, ν ;bağ gerilmesi, δ ;açı bükülmesi, τ ;burulma , Harm.; Harmonik, Anha.; Anharmonik, Ölç. ölç.= $(1800 \text{ cm}^{-1}$ üstü 0,955 ve 1800 cm^{-1} altı 0.977)ikili ölçek çarpanıyla ölçeklendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.almaz.com/nobel/nobel.html> [1 Temmuz 2008]
- [2] <http://www.chemicaland21.com/lifescience/phar/SULFANILAMID.htm>
[1Temmuz 2008]
- [3] TOPACLI, A. ve KESIMLI, B., 2001, Investigation on Sulfanilamid and its Interaction with some metals and Lincomiyicin by Infrared Spectroscopy, Spectroscopy Letters, 34(4), 513-526
- [4] AJIBADE, P.A., KOLAWOLE, A.G., O'BRIEN, P., HELLIWELL, M., RAFTERY, J., 2006, Cobalt (II) complexes of the antibiotic sulfadiazin, the X-ray single crystal structure of $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{S})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$, Inorganica Chimica Acta, 359, 3111-3116
- [5] <http://www.drugs.com/MTM/sulfadiazin.html> [5 Nisan 2006]
- [6] [http://www.brooksidepress.org/Products/OperationalMedicine/DATA/operational med/Meds/Sulfadiazin.htm](http://www.brooksidepress.org/Products/OperationalMedicine/DATA/operational_med/Meds/Sulfadiazin.htm) [10 Ağustos 2007]
- [7] KUNKELY, H., VOGLER, A., Photoproperties of silver sulfadiazin, 2007, Inorganic Chemistry Communications, 10, 226-228
- [8] GARCIA-RASO, A. ve arkadaşları, Coordination behaviour of sulfanilamid derivatives. Crystal structure of $[\text{Hg}(\text{sulfamethoxypridiazinato})_2]$, $[\text{Cd}(\text{sulfadimidinato})_2(\text{H}_2\text{O})]$, $2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Zn}(\text{sulfamethoxazolato})_2(\text{pyridine})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, 2000, Polyhedron, 19, 001-1004

- [9] WOLF, R., MATZ, H., ORION, E., TUZUN, B., Dapson, *Dermatology online journal*, 8, 1
- [10] PQS version 3.1, Parallel Quantum Solutions, 2013 Green Acres Road, Fayetteville, Arkansas 72703.
- [11] O'CONNOR B.H., and MASLEN, E.N., 1965, The Crystal Structure of α -Sulphanilamide, *Acta Crystollography*, 18,363
- [12] O'CONNELL, A.M., ve MASLEN, E.N., 1967, X-ray and Neutron Diffraction studies of β -sulphanilamide, *Acta Cryst.* 22, 134
- [13] ALLEAUME P.M., ve DECAP, J., 1965, Affinement Tridimensionnel du Sulfanilamid γ , *Acta Cryst*, 19,934,
- [14] ALLEAUME P.M., ve DECAP, J., 1965, Affinement Tridimensionnel du Sulfanilamid β , *Acta Cryst*, 18,731
- [15] VARGHESE, H.T., PANICKER, C.Y., PHILIP, D., 2006, Vibrational Spectroscopic Studies and ab initio calculations of Sulfanilamid *Spectrochimica Acta Part A*, 65, 155-158
- [16] TOPACLI, C. ve TOPACLI, A., 2003, Ab Initio Calculations and Vibrational Structure of Sulfanilamid, *Journal of Molecular Structure*, 644, 145-150
- [17] TOPACLI, C. ve TOPACLI, A., 2003, Semi empirical infrared Simulations of Metal Complexes of Sulfanilamid, *Journal of Molecular Structure*, 654, 153-159
- [18] TOPACLI, C., ve TOPACLI, A., 2002, Infrared Spectra Simulations for Some Sulfonamides by Using Semi-empirical methods, *Spectroscopy Letters*, 35(2), 207-217

- [19] LIANG, G., BAYS, J. P., BOWEN, J.P.,1997, Ab initio Calculations and Molecular Mechanics (MM3) force field development for sulanilamide and its alkyl derivatives Journal of Molecular Structure, 401,c165-179
- [20] POPOVA, A.D., GEORGIEVA, M.K., PETROV, O.I., KATYA, V., ve VELCHEVA, E.A., 2007, IR Spectral and Structurel Studies of 4-Aminobenzenesulfonamide (Sulfanilamid)-d₀, -d₄ and -¹⁵N, As Well As Their Azanions: Combined DFT B3LYP/Experimental Approach, International Journal of Quantum Chemistry, 107, 1752-1764
- [21] KOKILA MK., PUTTARAJA KULKARNI MV., THAMPI S., 1995, 4-Amino N-Benzenesulfonamide, Acta Crystollographica Section C-Crystal Structure, 51, 333-336
- [22] MASCHKA, A., ve AUST, H., 1954, Raman Spektren Einiger Derivate der Sulfanilsaure, Monatshefte für Chemic, 85(4), 891-895
- [23] MURTHY, P.K., RANGACHARYULU, M., PREMASWARUP, D., 1982, Indian Journal of Pure and Applied Physics, 20(10), 844-845
- [24] SINISTERRA, D.R., NAJJAR, R., ve OLIVEIRA L.F.C., 1993, A Raman Spectroscopic Investigation of Sulphadiazine and of Diorhodium Tetracarboxylate Adducts, Spectroscopy Letters, 26(2),v305-318
- [25] BROWN, C.J., COOK, D.S., ve SENGIER., L., N-Phenylsulphanilamide, C₁₂H₁₂N₂O₂S, Acta Cryst., c40, 844-846
- [26] ROMOLA D'CUNHA, KARTHA, V.B.,1983 Raman and IR studies of the antileprotic drug Dapson, Spectrochimica Acta, 39,4,331-336

- [27] STUART, B., GEORGE, W.O. ve McINTYRE, P.S., 1996, *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, University of Greenwich, Chichester, England, ISBN: 0471959162
- [28] HSU, S.P., *Infrared Spectroscopy* [online], Mallinckrodt Inc., <http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf> [Ziyaret Tarihi: 5 Ekim 2007]
- [29] BOWER, D.I. ve MADDAMS W.F., 1989, *Vibrational Spectroscopy of Polymers*, Cambridge Universty Press, New York, ISBN: 0521246334
- [30] YAKAR, ASLI, EZGİ, 1999, *Seoiyolit ve Bentonitik Killerin Bazı Molekülleri Yüzeysel Soğurmasının Kırmızı Altı Spektroskopisi ile İncelenmesi*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [31] STUART, H.B., 2004, *Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, England, ISBN: 0470854286
- [32] HERZBERG, G., 1945, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York
- [33] CHANG, R., *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo
- [34] ATKINS, P.W. ve FRIEDMAN, R.S., 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford Universty Press, New York
- [35] HARRIS., D.C., BERTOLUCCI, D.M., 1989, *Symmetry and Spectroscopy, An Introduction to Vibrational Spectroscopy*, Oxford Univrsty Press, ISBN: 048666144X

- [36] DEMTRODER, W., 1998, *Lazer Spectroscopy, Basic Concepts and Instruments*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, ISBN: 354057171X
- [37] DRAGO, R.S., 1965, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York
- [38] KING, G.W., 1964, *Spectroscopy and Molecular Structure*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., USA
- [39] HERZBERG, G., 1939, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Diatomic Molecules*, Prentice Hall Inc., New York
- [40] I.N., LEVINE, 2000, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall. Inc., New Jersey, ISBN: 0136855121
- [41] BARROW, G.M., 1962, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill
- [42] BALCI, KUBİLAY, 2003, *Primidin ve Aminoprimidin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [43] *Infrared Spectroscopy and Mass Spectroscopy*, 2007, <http://crab.rutgers.edu/~alroche/Ch12.doc>
- [44] NAKAMOTO, K., 1986, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 5. Baskı, ISBN: 0471010669
- [45] WILSON, E.B., DECIUS, J.C., ve CROSS, P.C., 1980, *Molecular Vibrations*, Dover Publication Inc, New York, ISBN: 048663941X

- [46] JEFFREY G. A., 1997 *“An Introduction To Hydrogen Bonding”*, Oxford Universty Press,
- [47] HAMILTON W.C., IBERS J. A., 1968 *“Hydrogen Bonding in Solids”*, W.A. Benjamin INC.,Amsterdam,
- [48] VINOGRADOV S.N., LINNELL, R. H., 1971“HYDROGEN BONDING”, VAN NOSTRAND REINHOLD LTD., CANADA,
- [49] SCHUSTER P., ZUNDEL G., SANDORFY C., 1976 *The Hydrogen Bond/2, II.Structure and Spectroscopy*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam,Newyork,Oxford,
- [50] JENSEN, F., 1999, *Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, ISBN: 0471980854
- [51] LEWARS, E.G., 2003, *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, Secaucus, NJ, USA
- [52] MUELLER, M.R., 2001 *Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations* , Kluwer Academic Publishers
- [53] COOK, D.B., 2005, *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Dover Publication,USA, ISBN: 0486443078
- [54] AKALIN, ELİF, 2001, *Serbest ve Kompleks Yapıdaki Diaminobenzen Moleküllerinin Teorik ve Deneysel Kırmızı-Altı Spektroskopisi ile İncelenmesi*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü

- [55] Gaussian03 , (Revision B.04), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [56] DEWAR, M. J. S., ZOEBISCH, E. G., HEALY, E. F. and STEWART, J. J. P., 1985, *Journal of the American Chemical Society*, 107, 3902
- [57] BAKER, J., JARZECKI, A.A., PULAY, P.,, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1412.
- [58] BALCI, K., AKYUZ, S., Vibrational Spectroscopic Investigation on Benzocaine Molecule, Vibrational Spectroscopy, doi: 10.1016, Baskıda
- [59] HALLS, M.D, VELKOVSKI, J., SCHLEGEL, H.B., , Theor. Chem. Acc. 105 (2001) 413.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğdu. Orta ve Lise öğrenimini Kültür Kolejinde tamamladıktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümüne girdi, 2001 yılında mezun oldu. 1998-2001 yılları arasında Fizik Laboratuvarlarında yarı zamanlı öğrenci asistanı olarak görev yaptı. 2001 Yılında İstanbul Kültür Üniversitesi, İşletme Fakültesi, İşletme Yüksek lisansına girdi ve 2003 yılında mezun oldu. 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Nükleer Araştırmalar Anabilim dalı, Nükleer Enerji Programına girdi ve 2004 yılında Yüksek Mühendisi derecesini aldı. 2002 yılından itibaren İstanbul Kültür Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.Evlidir. İngilizce bilmektedir.