

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AB İNİTİO HARTREE-FOCK (HF) VE YOĞUNLUK
FONKSİYONU TEORİ (DFT) METOTLARIYLA 5-(4-
BROMOFENİLAMİNO)-2-METİLSÜLFANİLMETİL-2H-1,2,3-
TRİAZOL-4-KARBOKSİLİK ASİT ETİL ESTER
MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM VE ¹H VE ¹³C NMR KİMYASAL
KAYMA ANALİZLERİ**

Emrah ÖZEN

Danışman: Prof. Dr. Fatih UCUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2011**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Spektroskopi	3
2.1.1. Elektromanyetik dalga	3
2.1.2. Spektrum bölgeleri.....	4
2.1.2.1. Radyo frekans bölgesi ($3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10}$ Hz)	4
2.1.2.2. Mikrodalga bölgesi ($3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12}$ Hz).....	4
2.1.2.3. Kırmızı-altı bölgesi ($3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$ Hz)	4
2.1.2.4. Görünür ışık ve morüstü (UV) bölgesi ($3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$ Hz).....	4
2.1.2.5. X-ışını bölgesi ($3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$ Hz)	5
2.1.2.6. γ - ışını bölgesi ($3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}$ Hz)	5
2.3. Kırmızıaltı Spektroskopisi	6
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	10
2.5. Grup Frekansları	10
2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşim Türleri	11
2.6.1. Gerilme titreşimi	11
2.6.2. Açık bükülme titreşimleri	12
2.6.2.1. Sallanma.....	12
2.6.2.2. Makaslama	12
2.6.2.3. Dalgalanma	12
2.6.2.4. Kıvrırma	12
2.6.3. Burulma.....	13
2.6.4. Düzlem dışı açık bükülmesi.....	13

2.7. Moleküler Simetri ve Grup Teori	14
2.7.1. Simetri elemanları	14
2.7.1.1. Özdeşlik elemanı (E).....	14
2.7.1.2. Terslenme merkezi (i)	14
2.7.1.3. Dönme işlemi (C_n)	15
2.7.1.4. Yansıma elemanı (σ).....	15
2.7.1.5. Dönme – yansıma işlemi (S_n)	16
2.7.2 Nokta grupları	17
2.8 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	18
2.8.1. Kimyasal kayma.....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Hesaplamalı Molekül Spektroskopisi	27
3.2. Hartree-Fock (HF) Metodu	29
3.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)	37
3.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu	39
3.4. Baz Setleri	40
3.4.1. Slater tipi atom orbitalleri	40
3.4.2. Gaussian tipi atom orbitalleri	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	44
4.1. 5(4-Bromofenilamino)-2-Metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-Triazol-4-Karboksilik Asit Etil Ester Molekülünün Kullanım Alanları	44
4.2. 5(4-Bromofenilamino)-2-Metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-Triazol-4-Karboksilik Asit Etil Ester Molekülünün Kuramsal Hesapları	44
4.2.1. Moleküler yapı parametreleri.....	44
4.2.2 Titreşim frekansları	48
4.2.3. NMR kimyasal kaymaları	56
4.2.4. Enerjiler ve dipol momentler	61
4.2.5. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi	61
4.2.6. Frontier molekül orbital (FMO) analizi	63
4.2.7. Doğal bağ orbital (NBO) analizi	65
4.2.8. Termodinamik parametreler.....	67
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	69

6. KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	77

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AB İNİTİO HARTREE-FOCK (HF) VE YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİ (DFT) METOTLARIYLA 5-(4-BROMOFENİLAMİNO)-2- METİLSÜLFANİLMETİL-2H-1,2,3-TRİAZOL-4-KARBOKSİLİK ASİT ETİL ESTER MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM VE ¹H VE ¹³C NMR KİMYASAL KAYMA ANALİZLERİ

Emrah ÖZEN

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih UCUN

Bu tezde, 6-31G(d), 6-31G(d,p) ve LANL2DZ temel setli Hartree–Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT/B3LYP) metotları kullanılarak 5-(4-bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1,2,3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülünün titreşim frekansları, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplandı. Optimize moleküler geometrik parametreleri verilerek X- ışını saçılması deneylerinden elde edilen değerlerle mukayese edildi. Hesaplanan titreşim frekanslarını deneysel değerlere yaklaştırmak için skala kuantum mekanik kuvvet alanı (SQM FF) metodu uygulandı. Hesaplanan teorik titreşim frekanslarının ve kimyasal kaymaların deneysel verilerle uyum içinde olduğu görüldü. 6-31G(d,p) temel setli B3LYP metodu ile bileşiğin çözücü ortamda enerjik davranışını belirlendi. Elde edilen sonuçlardan bileşiğin toplam enerjisinin, artan çözücü kutuplanabilirliği ile azaldığı görüldü. Ayrıca bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP), doğal bağ orbitali (NBO) ve sınır moleküler orbitalleri B3LYP/LANL2DZ metodu ile tesbit edildi, ayrıca bütün HF ve B3LYP seviyelerinde, bileşiğin termodinamik parametreleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: 5-(4-bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1,2,3-triazol-4-karboksilik asit etil ester, Hartree Fock, Yoğunluk Fonksiyon teorisi, titreşim frekansları, NMR kimyasal kayma, çözücü etkisi.

2011, 86 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

VIBRATIONAL AND ^1H AND ^{13}C NMR CHEMICAL SHIFT ANALYSIS OF 5-(4-BROMOPHENYLAMINO)-2-METHYLSULFANYLMETHYL-2H-1,2,3-TRIAZOL-4-CARBOXYLIC ACID ETHYL ESTER BY USING AB INITIO HARTREE-FOCK (HF) AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) METHODS

Emrah ÖZEN

Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Physics Department

Supervisor: Prof. Dr. Fatih UCUN

In this thesis, the optimized molecular geometry, vibrational frequencies, ^1H and ^{13}C NMR chemical shift values of 5-(4-bromophenylamino)-2-methylsulfanylmethyl-2H-1,2,3-triazol-4-carboxylic acid ethyl ester have been calculated by using Hartree–Fock (HF) and density functional method (DFT/B3LYP) with 6-31G(d), 6-31G(d,p) and LANL2DZ basis sets. The optimized molecular geometric parameters were presented and compared with the data obtained from X-ray diffraction. In order to fit the vibrational frequencies to the experimentally observed ones, scaled quantum mechanics force field (SQM FF) methodology was carry out. The calculated vibrational frequencies and chemical shifts were seen to be in very good agreement with the experimental data. In solvent media the energetic behavior of the compound was also examined by using the B3LYP method with the 6-31G(d) basis set, applying the COSMO model. The obtained results indicated that the total energy of the compound decreases with increasing polarity of the solvent. Furthermore, molecular electrostatic potential (MEP), natural bond orbital (NBO) and frontier molecular orbitals (FMOs) of the compound were performed by the B3LYP/LANL2DZ method, and also thermodynamic parameters of the compound were calculated at all the HF and B3LYP levels.

Key Words: 5-(4-bromophenylamino)-2-methylsulfanylmethyl-2H-1,2,3-triazol-4-carboxylic acid ethyl ester, Hartree Fock, Density Functional theory, vibrational frequencies, NMR chemical shifts, solvent effect.

2011, 86 sayfa

TEŐEKKÖR

Bu çalıőmayı yapmamda hiçbir desteğini, bilgi ve birikimini benden esirgemeyen Sayın Hocalarım Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ, Prof. Dr. Fatih UCUN ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet TOKATLI'ya teőekkÖrÖ bir borç bilirim. Ayrıca, bu çalıőmayı yaparken maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen ve benim bu gÖnlere gelmemde çok bÖyÖk emeği olan aileme de sonsuz ŐÖkranlarımı sunarım.

Emrah ÖZEN

Isparta, 2011

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bir elektromanyetik ışının yayılma yönü ve birbirine dik açıda olan elektrik ve manyetik alanları.	3
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.	5
Şekil 2.3. Basit harmonik hareket yapan bir iki atomlu molekül için titreşim enerji düzeyleri ve bunlar arasında izinli geçişler.	8
Şekil 2.4 İki atomlu molekülde harmonik olmayan durumda titreşim enerji düzeyleri ve bazı geçişler (Köksal, 2010).	9
Şekil 2.5. Moleküler titreşim türleri.	13
Şekil 2.6. a) C_2 , b) C_3 , c) C_4 , d) C_6 ve e) C_∞ eksenleri gösteriyor.	15
Şekil 2.7 a) H_2O , b) BF_3 , c) naftalin, d) allen, e) benzen, f) $[PtCl_4]^{-2}$ moleküllerinde simetri eksenleri ve düzlemleri.	16
Şekil 2.8. Presesyon hareketi.	21
Şekil 2.9. Çekirdek spin açısal momentumu ve onun dış manyetik alan boyunca olan bileşenleri.	22
Şekil 2.10. Manyetik alanda enerji düzeylerinin yarılması ve çekirdek manyetik rezonans geçişi.	23
Şekil 2.11. Elektron akımı nedeniyle çekirdeğin bulunduğu yerde oluşan iç alan yönelmesi.	24
Şekil 2.12. A ve B çizgilerinin arasındaki kimyasal kayma.	25
Şekil 3.1. Helyum atomunun diyagramı.	30
Şekil 4.1. 5-(4-Bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülünün (a) deneysel (b) teorik geometrik yapısı.	46
Şekil. 4.2. 5-(4-Bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülünün MEP yüzey haritası.	63
Şekil 4.3. 5-(4-Bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülünün HOMO-1, HOMO, LUMO, ve LUMO+1 orbital şekilleri ve enerji değerleri.	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. IR bölgeleri.....	6
Çizelge 2.2. Bazı molekül gruplarının grup frekansları.....	11
Çizelge 2.3. Simetri elemanları ve simetri işlemcileri	
Çizelge 2.4. Bir molekülün nokta grubunun bulunması için izlenecek yol.....	17
Çizelge 3.1 Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı	29
Çizelge 4.1. Molekülün deneysel ve teorik olarak hesaplanmış geometrik parametreleri.....	46
Çizelge 4.2. Molekülün SQM FF analizi kullanılarak elde edilen skala faktörleri.....	49
Çizelge 4.3. Molekülün hesaplanmış ve deneysel titreşim frekansları şiddetleri ve modların atamaları.....	51
Çizelge 4.4. Molekülün teorik ve deneysel ¹³ C and ¹ H izotropik kimyasal kaymaları. kimyasal kaymalar TMS ye göredir ve ppm birimindedir.....	59
Çizelge 4.5. Molekülün hesaplanmış enerjileri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerji değerleri ve HOMO-LUMO enerji farkı.....	61
Çizelge 4.6. Molekülün seçilmiş NBO işgalietleri.....	66
Çizelge 4.7. Molekülün hesaplanmış enerjileri (a.b.), sıfır nokta titreşim enerjileri (kcal mol ⁻¹), antropileri (cal mol ⁻¹ ·K ⁻¹) ve dipol momentleri.....	68

SİMGELER DİZİNİ

B3LYP	Becke tipi 3 parametrelı Lee Yang Parr modeli
HF	Hartre-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı
MP	Moller-Plesset
SCF	Öz Uyumlu Alan
ρ	Elektron yoğunluk matrisi
E	Enerji, elektrik alan
ρ_r	Sallanma
γ	Düzlem dışı açı bükülmesi
τ	Burulma
w	Dalgalanma
δ_s	Makaslama
v_s	Simetrik gerilme
v_{as}	Antisimetrik gerilme
t	Kıvrırma, zaman
h	Planck sabiti
μ	Elektrik dipol momenti, indirgenmiş kütle
ε_i	Tek elektron yörünge enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
Φ	Dalga fonksiyonu
J_{ij}	Coulomb integrali
H	Hamiltoniyen, Manyetik alan
U, V	Potansiyel enerji
λ	Dalga boyu
B	Manyetik alan
E	Özdeşlik elemanı
C_n	$2\pi/n$ 'lik dönme
σ	Yansıma
R	Raman
IR	Infrared

E_J	Coulomb enerjisi
E_T	Kinetik enerji
x_e	Anharmoniklik sabiti
i	Terslenme
S_n	$2\pi/n$ 'lik dönme + yansıma
D_e	Molekülün ayrışma enerjisi
r, R	Konum vektörü
K_{ij}	Değiş-tokuş integrali
ϵ	Elektrik alan
$\alpha(\sigma)$ ve $\beta(\sigma)$	Spin fonksiyonları
$\tilde{\alpha}$	Kutuplanma yatkınlığı
ω_e	Osilasyon frekansı
\hat{F}_i	Fock operatörü
E_{LYP}^C	LYP ilgi enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş-tokuş ilgi enerjisi
E_{B88}^X	Becke88 değiş-tokuş enerjisi
E_{VWN3}^C	Vosko-Wilk-Nussair ilgi enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
n, l, m	Kuantum sayılar takımı
γ	Jiromanyetik oran
μ	Dipol moment
l	Spin açısal momentumu
NMR	Nükleer manyetik rezonans

1. GİRİŞ

Elektromanyetik dalga madde üzerine gönderildiği zaman maddenin iç yapısında bazı değişikliklere yol açar. Bu değişiklikler spektroskopi denen özel bir teknik vasıtasıyla incelenir. Spektroskopi elektromanyetik dalga ile madde arasındaki etkileşmeyi inceleyen bilim dalı olarak tanımlanır. Spektroskopik teknikler vasıtasıyla madde hakkında bilgi elde etmek günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi, kırmızıaltı (IR), Raman, nükleer manyetik rezonans (NMR) ve UV-vis spektroskopileri kullanılarak maddenin molekül yapısı, titreşim geçişlerinin ve karbon ve proton kimyasal kaymalarının deneysel ve teorik çalışmaları son zamanlarda oldukça ilgi çekici olmuştur. Deneysel yolla elde edilen bilgilerin doğruluğunu kontrol etmek için bilgisayar benzetişim programları geliştirilmiştir. Bu programlarda molekülün yaklaşık yapısı giriş parametresi verisi olarak programa girilir ve hesaplanması istenen veriler seçilerek işleme başlanır. Bu programlar sayesinde elde edilen teorik bilgiler deneysel verilerle karşılaştırılarak moleküller hakkında daha kesin bilgilere ulaşılabilmektedir.

Çok halkalı moleküllerin kimyası ve yapısı uzun zamandır en ilginç çalışma konularından biri olmuştur. 1,2,3-Triazolün sentezi, kimyasal ve biyolojik etkilerinin tıbbi, tarımsal ve biyolojik davranışlarının araştırılması geçen on yıl içinde çok önem kazanmıştır. 1,2,3-Triazol içeren bazı bileşikler antibakteriyel, hipoglisemik, antihipertansiyon, ağrı kesici, tümör ve HIV virüslerine karşı etkileri gibi biyolojik aktiviteleriyle geniş bir kullanım alanı sergilediği kaydedilmiştir. Bunun yanı sıra, kükürt içeren 1,2,3-triazol bileşikleri tarımsal uygulamalarda böcek ve mantar öldürücü aktivitelerinin olduğu bulunmuştur. Böyle önemli moleküllerin spektroskopik ve yapısal incelemesi ile molekül hakkında daha geniş bilgi sahibi olunarak, bu moleküllerin kullanım alanlarının daha da artması sağlanabilir.

Bu çalışmada, 5-(4-Bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1,2,3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülün kişisel bilgisayarlarımızda kurulu PQS ab initio paket programı ile teorik geometrik parametreleri, IR titreşim frekans değerleri ve

^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma değerleri bulunarak, literatürlerden elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak yorumlandı.

2. KURAMSAL TEMELLER

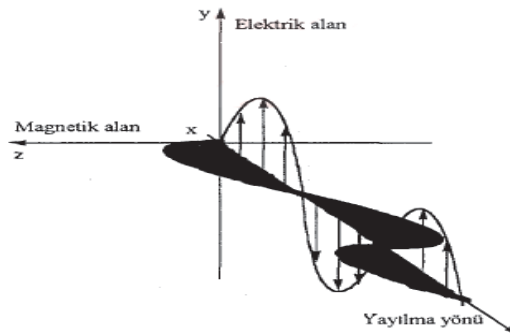
2.1. Spektroskopi

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi sonucunda madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi çalışmalarında; molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili bilgiler elde edilir.

2.1.1. Elektromanyetik dalga

Dalga; ortama yapılan bir uyarının ortam boyunca ilerlemesidir. Dalga ilerlemek için bir ortama ihtiyaç duyuyorsa mekanik dalga, ortama ihtiyaç duymuyorsa elektromanyetik dalga adını alır.

Yüklü parçacıkların ivmeli hareket yapması sonucunda, elektromanyetik dalgalar oluşur. Elektromanyetik spektrumlarındaki tüm dalgalar maddesel dalgalardır. Bunlarda ilerleyen, elektrik ve manyetik alanlardır. Bu durum Şekil 2.1 'de gösterilmektedir. Elektromanyetik dalgalar enine dalgalar olduğundan dalganın yayılma yönü, elektrik ve manyetik alan bileşenlerine diktir. Elektromanyetik dalgaların hepsi ışık hızıyla yayılırlar. Spektroskopik çalışmalarda, elektromanyetik dalganın daha çok elektrik alan bileşeni kullanılır (Erdik, 1998).



Şekil 2.1. Bir elektromanyetik ışınımın yayılma yönü ve birbirine dik açıda olan elektrik ve manyetik alanları.

2.1.2. Spektrum bölgeleri

Elektromanyetik dalganın frekansına ve dalga boyuna göre sınıflandırılmasıyla spektrum bölgeleri elde edilir. Bir elektromanyetik spektrumundaki dalgalar en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna göre sıralanırsa;

2.1.2.1. Radyo frekans bölgesi ($3.10^6 - 3.10^{10}$ Hz)

Dalga boyu bölgesi 10 m-1cm'dir. Çekirdek manyetik rezonansı (Ç.M.R) ve elektron paramanyetik rezonans (E.P.R) bu bölgededir. Radyo ve televizyon yayın sistemlerinde kullanılan bu dalgalar, titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aygıtlar tarafından kullanılır.

2.1.2.2. Mikrodalga bölgesi ($3.10^{10} - 3.10^{12}$ Hz)

Dalga boyu bölgesi 1 cm- 100 μ m'dir. Bu dalgalar atomik ve moleküler yapının ayrıntılarının çözülmesinde kullanılır ve elektronik aygıtlar tarafından üretilir.

2.1.2.3. Kırmızı-altı bölgesi ($3.10^{12} - 3.10^{14}$ Hz)

Dalga boyu bölgesi 100 μ m-1 μ m'dir. Bu bölge titreşim spektroskopisi (Infrared, IR) bölgesidir. Enerji düzeyleri arasındaki fark 10^4 j.mol⁻¹ dolaylarındadır. Temelde, gönderilen elektromanyetik dalganın madde tarafından soğrulması olayıdır. Madde enerjisi soğurduktan sonra atomlar arasında titreşim hareketleri gözlenir. Bu titreşim hareketleri sonucu, molekülde bir dipol değişimi oluşur ve bu değişimden dolayı bir spektrum elde edilir. Kısaca, titreşim geçişlerinin incelendiği spektroskopisi bölgesidir.

2.1.2.4. Görünür ışık ve morüstü (UV) bölgesi ($3.10^{14} - 3.10^{16}$ Hz)

Dalga boyu bölgesi 1 μ m-10 nm'dir. Bu bölge elektronik spektroskopisi bölgesi olarak adlandırılır. Nedeni, değerlik elektronlarının enerjileri arasındaki fark kadar enerji içerir. Değerlik elektronlarının uyarılması molekülde elektronların hareket etmesini

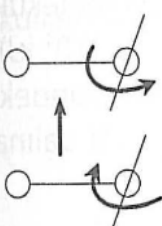
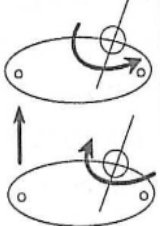
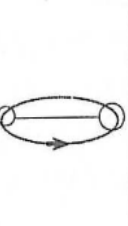
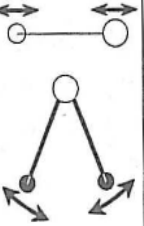
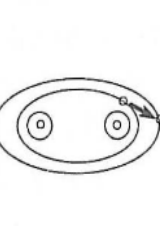
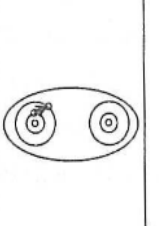

ve dipol momentinin değişmesini sağlar. Bu değişim sonucunda bir spektrum elde edilir.

2.1.2.5. X-ışını bölgesi ($3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$ Hz)

Dalga boyu bölgesi 10 nm-100 pm'dir. Bir atomun veya bir molekülün iç elektronlarını içeren enerji değişimleridir. On bin kilo joule mertebesindedir.

2.1.2.6. γ -ışını bölgesi ($3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}$ Hz)

Dalga boyu bölgesi 100 pm-1 pm'dir. Çekirdekdeki parçacıkların yeniden düzenlenmesini içeren enerji değişimlerini kapsar. Atom gram başına 10^9 - 10^{11} joule düzeyindeki enerjilere sahiptir (Banwell, 1996). Şekil 2.2'de elektromanyetik spektrum bölgeleri gösterilmektedir.

Spin yönelmesi		Yönelme değişmesi (dönme) Mikrodalga	Yerleşim değişmesi (titreşim) Kırmızı-ıltı	Elektron dağılımı değişmesi (elektronik geçişler)		Çekirdek yerleşim değişmesi gama ışını
N.m.r	E.s.r			Görülebilir ve Mor -üstü	X-ışını	
						
Dalgasayısı	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	10^8
Dalgaboyu	10 m	100 cm	1 cm	100 μ m	1 μ m	10 nm
Frekans	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$
Enerji	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5 joule/mol	10^7

Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri (Köksal, 2010)

2.3. Kırmızıaltı Spektroskopisi

Kırmızıaltı spektroskopisi (Infrared, IR), moleküllerin titreşim enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Kırmızıaltı spektroskopisinin temeli, ışığın soğrulmasına dayanır. Soğrulan elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni molekülün elektrik dipol momentide değişmeye neden olur. Bu elektrik dipolündeki değişim, molekülü oluşturan atomlar ya da atom grupları arasında titreşim hareketine neden olur. Kırmızıaltı bölgesi dalga boyu, dalga sayısı ve frekansa göre yakın, orta ve uzak olmak üzere üç kısma ayrılır.

- *Yakın Infrared:* Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. Yüksek hızlarda nicel analizler yapmayı sağlar.
- *Orta Infrared:* Moleküllerin genelde bütün titreşimlerinin gözlemlendiği kırmızıaltı bölgesi olarak bilinir.
- *Uzak Infrared:* Ağır atomların titreşim frekansları ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Çizelge 2.1’ de yakın, orta ve uzak infrared bölgelerinin dalga boyları, frekansları, hızları ve enerjileri verilmiştir.

Çizelge 2.1. IR bölgeleri

Bölge	λ (μm)	ν (cm^{-1})	ν (Hz)	Enerji (E)
Yakın IR	0,78–2,5	12800–4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$	10-37Kcal/mol
Orta IR	2,5–50	4000–200	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $6 \cdot 10^{12}$	1-10Kcal/mol
Uzak IR	50–1000	200–10	$6 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^{11}$	0,1-1Kcal/mol

Klasik görüşe göre, iki atomlu bir molekülün titreşim hareketi, kütle yay sistemine benzetilerek harmonik yaklaşım adı altında açıklanır. İki atom bir araya getirildiğinde her iki atomun pozitif yüklü çekirdekleri arasında ve negatif yüklü elektron bulutları arasında bir itme, diğer yandan da bir atomun çekirdeği ile diğerinin elektronları arasında tam tersi bir çekme söz konusudur. Bu kuvvetlerin dengelendiği ve bütün sistemin toplam enerjisinin minimum olduğu bir ortalama çekirdekler arası uzaklıkta atomlar bağ yapıp birleşerek molekülü oluştururlar. Bu

bağın sıkışması ya da uzaması bir yayın davranışına benzetilebilir ve bir yay gibi bağın Hooke kanununa uyduğunu söylenir. Bu durumda kütle yay sistemin potansiyel enerji ifade $\frac{1}{2}.k.x^2$ ifadesi ile verilir. Bu potansiyel enerji ifadesinin Schödinger dalga denkleminde yerine yazılıp çözüm yapılmasıyla titreşim enerji düzeyleri;

$$E_v = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (2.1)$$

biçiminde elde edilir. Burada ω ,

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.2)$$

olup, k yay sabiti, μ ise indirgenmiş kütlelerdir ve;

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.3)$$

şeklindedir. Spektroskopik birim cm^{-1} çevrilirse harmonik titreşkenin kuantumlu enerji değerleri;

$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_{tit.} \quad \text{cm}^{-1} \quad (2.4)$$

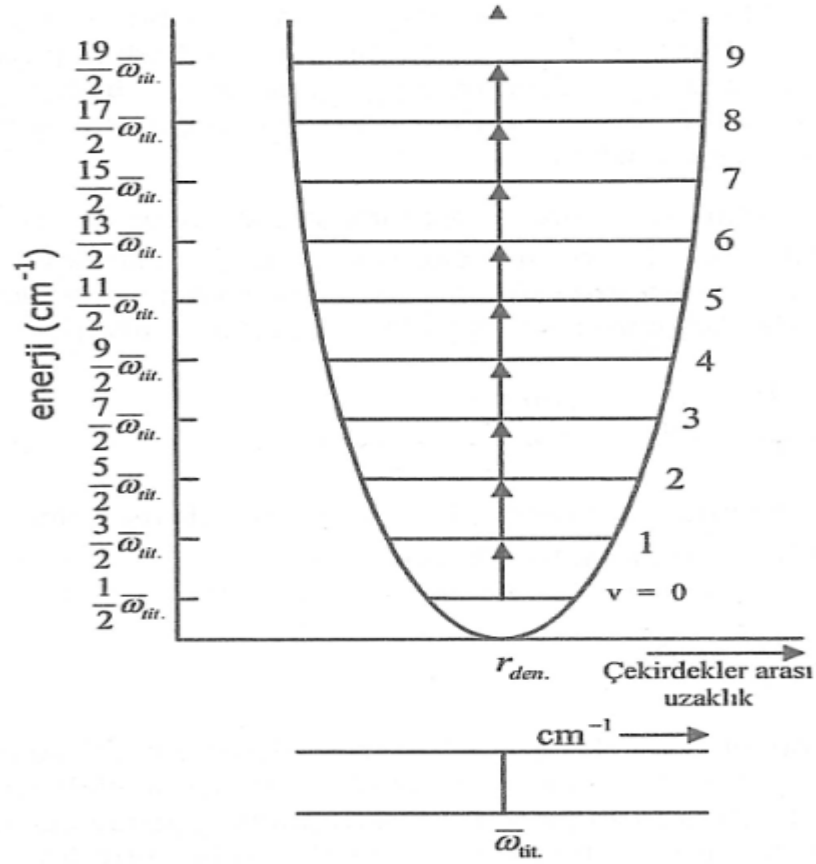
olur. Burada $\bar{\omega}_{tit.}$, titreşim frekansı, ν ise, titreşim kuantum sayısıdır ve pozitif değerler alır ve

$$\nu = 0 \text{ ise } \varepsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\omega}_{tit.}$$

$$\nu = 1 \text{ ise } \varepsilon_1 = \frac{3}{2} \bar{\omega}_{tit.}$$

$$\nu = 2 \text{ ise } \varepsilon_2 = \frac{5}{2} \bar{\omega}_{tit.}$$

dir. Basit harmonik hareket yapan bir iki atomlu molekül için titreşim enerji düzeyleri ve bunlar arasında izinli geçişler Şek. 2.3'deki gibidir.



Şekil 2.3. Basit harmonik hareket yapan bir iki atomlu molekül için titreşim enerji düzeyleri ve bunlar arasında izinli geçişler (Köksal, 2010)

Ancak, gerçek bir molekülün titreşim hareketi harmonik yaklaşıma tam anlamıyla uymaz. Molekül içindeki bağlar esnek olmasına karşın tamamıyla homojen olmadıklarından anharmonik yaklaşım kullanılmaktadır. Yani, harmonik yaklaşımda moleküle verilen tüm enerji soğurularak titreşim hareketi ortaya çıkmaktadır. Fakat, her molekülün bir ayrışma enerjisi vardır. Bu yüzden, belli bir enerjiden sonra molekülün bağları kopacaktır ve molekül, atomlarına ayrışacaktır. Bu yüzden, gerçek molekülün titreşim hareketi incelenirken anharmonik yaklaşım kullanılır ve bunun içinde Morse potansiyeli referans alınır. Morse potansiyeli;

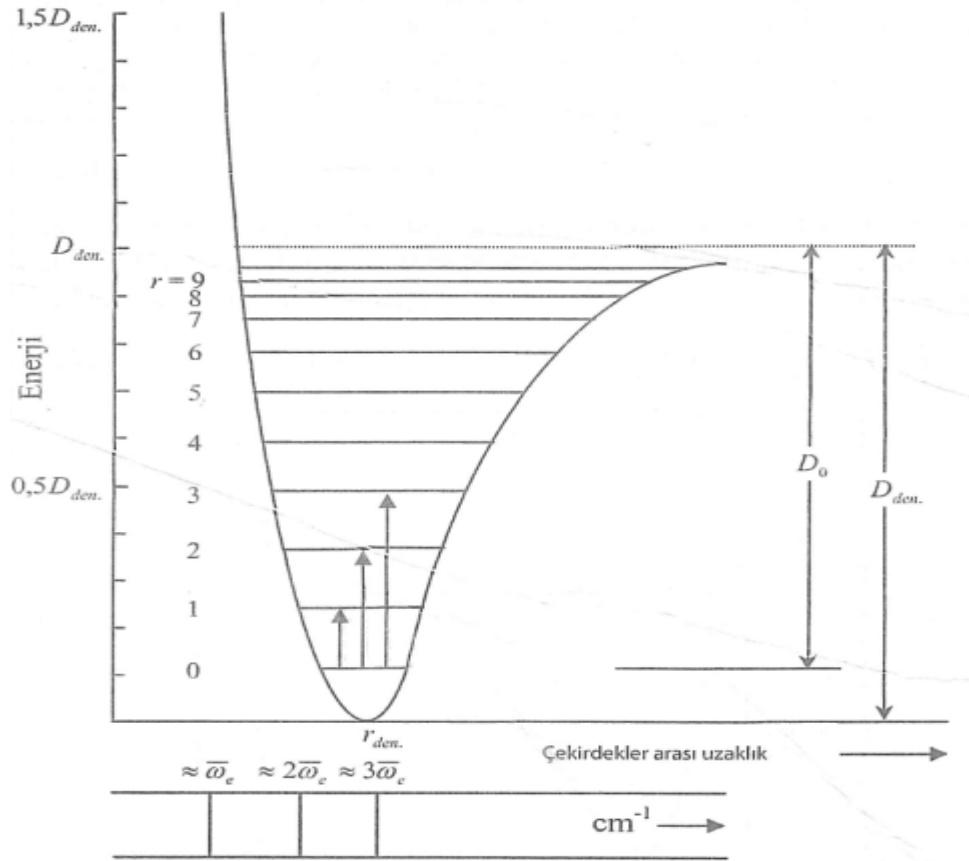
$$V(x) = hcD_{dis.} \left(1 - \exp(-\alpha x) \right)^2 \quad (2.5)$$

biçimindedir. D_{dis} . molekülün ayrışma enerjisi, a ise moleküle bağlı bir sabittir ve sistemin enerjisi,

$$\varpi\chi_e = \frac{\alpha^2\hbar}{2\mu} \quad \varpi = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \alpha = \left(\frac{k}{2hcD_{dis.}}\right)^{1/2}$$

$$\varepsilon_t = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2\bar{\omega}_e x_e + \dots \quad \text{cm}^{-1} \quad (2.6)$$

olmaktadır. Burada $\bar{\omega}_e$, dalga sayısı cinsinden ifade edilen titreşim frekansı ve χ_e anharmoniklik sabitidir, her zaman küçüktür ($\approx 0,01$) ve bu nedenle enerji düzeyleri v artıkça birbirine daha yakın gelirler. Şekil 2.4’de bunu görmekteyiz.



Şekil 2.4 İki atomlu molekülde harmonik olmayan durumda titreşim enerji düzeyleri ve bazı geçişler (Köksal, 2010)

2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklar için, bir moleküldeki tüm atomlar diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedirler.

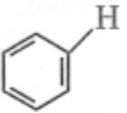
Temel titreşimler; Serbest uzayda her bir atom, üç boyutlu Kartezyen koordinatlarının (x,y,z) her biri için bir harekete olmak üzere, yani üç serbestlik derecesine sahiptir. Molekül N sayıda atomdan oluşuyorsa, toplam serbestlik derecesi 3N kadar olacaktır. Bu serbestlik derecelerinden 3 tanesi dönmeye 3 tanesi de ötelenmeye aittir. Bu yüzden doğrusal olmayan moleküllerin temel titreşimlerinin sayısı $3N-6$ 'dır. Doğrusal moleküller ise $3N-5$ temel titreşime sahiptir.

2.5. Grup Frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün temel titreşiminden bağımsız olarak farklı şekilde titreştiği görülür. Bu frekanslara “grup frekansları” denir ve bunlar molekülün normal titreşimlerini oluştururlar.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif veya daha ağır atomlar içeriyorsa bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni, bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında meydana gelen titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir. Bazı molekül gruplarının frekansları Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı molekül gruplarının grup frekansları

Grup	Yaklaşık frekans (cm ⁻¹)	Grup	Yaklaşık frekans (cm ⁻¹)		
—OH	3600	>C=O	1750-1600		
—NH ₂	3400	>C=C<	1650		
≡CH	3300	>C=N<	1600		
	3060	$\begin{array}{c} \equiv\text{C}-\text{C}\equiv \\ \equiv\text{C}-\text{N}\equiv \\ \equiv\text{C}-\text{O}\equiv \end{array}$	1200-1000		
=CH ₂	3030				
—CH ₃	2970	>C=S	1100		
	2870				
	1460			≡C—F	1050
	1375			≡C—Cl	725
—CH ₂ —	2930	≡C—Br	650		
	2860	≡C—I	550		
	1470				
—SH	2580				
—C≡N	2250				
—C≡C—	2220				

2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri aşağıda açıklanmıştır. Genel olarak çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört gruba ayrılır:

2.6.1. Gerilme titreşimi

Bağıl eksenini doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların uzaması veya kısılması hareketine simetrik gerilme, bağların bir veya bir kaçının uzarken diğerinin kısılma hareketine de asimetrik gerilme titreşimi denir. Simetrik gerilme hareketi ν_s , asimetrik gerilme ν_{as} ile gösterilir.

2.6.2. Açık bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörü, bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri, δ ile gösterilir. Kendi aralarında dörde ayrılırlar;

2.6.2.1. Sallanma

Açık bükülmesinin özel bir şeklidir. Atomla arasındaki açının değişmeden bir grup atomla bir bağ arasındaki veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir ve ρ_r olarak gösterilir.

2.6.2.2. Makaslama

İki bağ arasındaki açının, bağlar tarafından kesilmesi ve periyodik olarak sürdürülen değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, birbirine zıt konumda hareket ederler. Makaslama hareketi, açık bükülmenin değişik bir biçimi olduğundan, δ_s ile gösterilir.

2.6.2.3. Dalgalanma

Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişimi olarak tanımlanır. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi, w ile gösterilir.

2.6.2.4. Kıvrılma

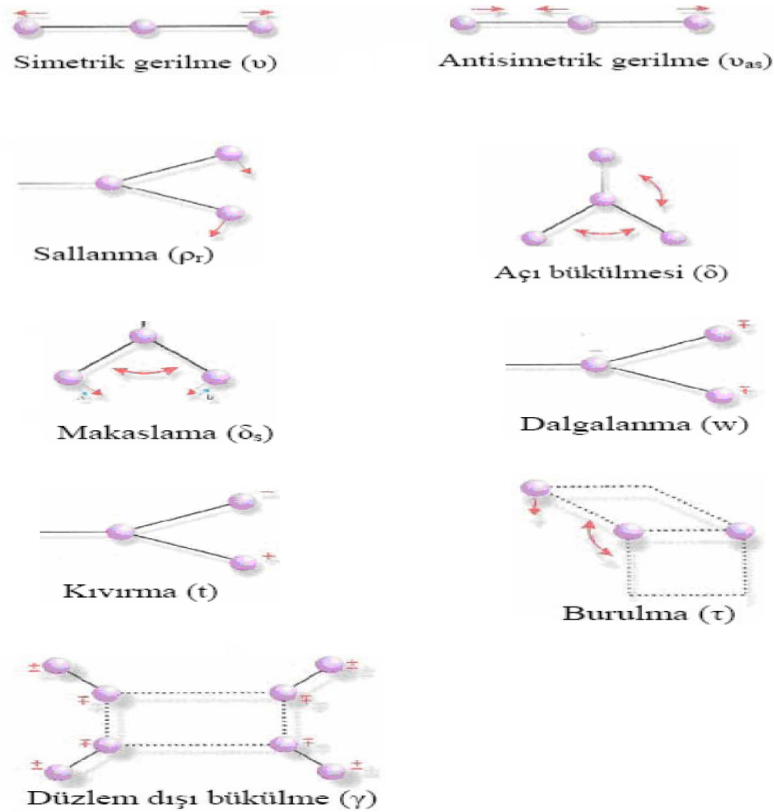
Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Kıvrılma hareketi, t ile gösterilir.

2.6.3. Burulma

İki düzlem arasındaki açının, bir bağ ya da açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. Burulma hareketi, τ ile gösterilir.

2.6.4. Düzlem dışı açılı bükülmesi

Düzlem dışı açılı bükülmesi, atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir ve genelde, kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görüldüğünden hareketin biçimsel özelliğinden dolayı bu titreşime “şemsiye titreşimi” de denir. Düzlem dışı açılı bükülme hareketi γ ile gösterilir. + ve – işaretleri, sırasıyla, sayfa düzleminin içini ve sayfa düzleminin dışını göstermektedir (Gans, 1971; Willock, 2009; Bishop, 1973; Gündüz, 2002).



Şekil 2.5. Moleküler titreşim türleri

2.7. Moleküler Simetri ve Grup Teori

Bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki düzenine **simetri** denir. Bir molekülün dalga fonksiyonu ve enerjisi hakkında bilgiye ulaşmamız için Schrödinger denklemini çözmeye gerek yoktur. Dalga fonksiyonlarının simetrilerinden yararlanarak spektroskopik geçiş olasılıkları tahmin edilebilir. Bütün bu kolaylıklar “**Grup Teori**” adı verilen bir matematiksel tekniğin kullanımı sayesinde. Simetri elemanı nokta, doğru veya düzlem olabilen geometrik bir niceliktir. Simetri işlemcileri olan terslenme, yansıma ve dönme işlemcileri simetri elemanına uygulandığında molekül değişmez kalır.

2.7.1. Simetri elemanları

Simetri elemanları ve simetri işlemcileri aşağıda açıklanmıştır.

2.7.1.1. Özdeşlik elemanı (E)

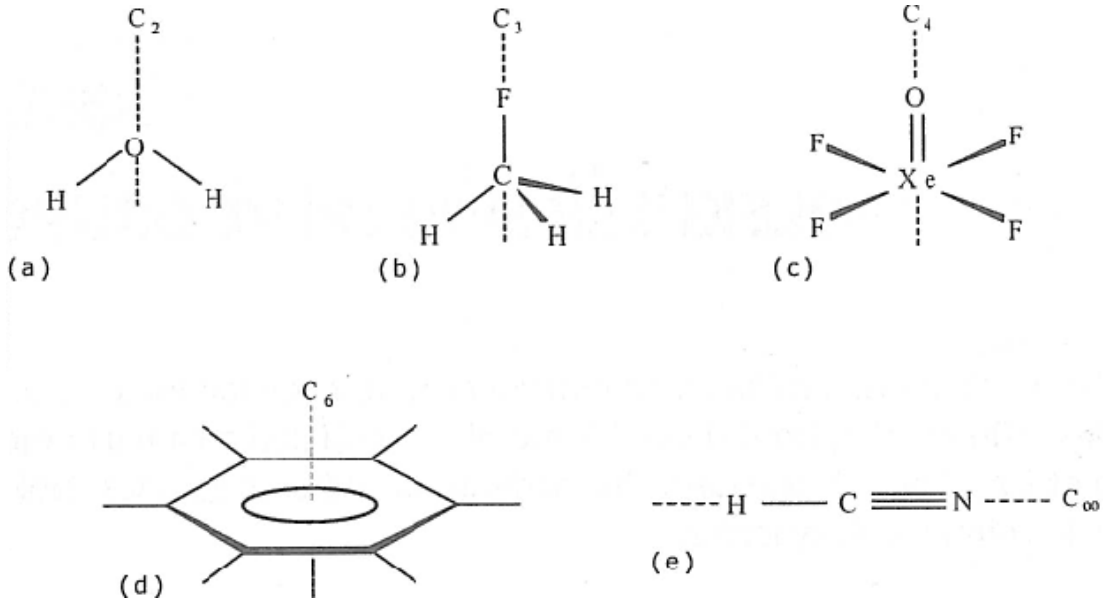
Her molekülün sahip olduğu bir elemandır. Bu elemana özdeşlik elemanı denir. Bir molekülü kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında 360° döndürürsek molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişim olmaz. Yani ilk durumuna geri gelir.

2.7.1.2. Terslenme merkezi (i)

Moleküldeki her atomun koordinatları (x, y, z), terslenecek, yani (-x, -y, -z) olacak biçimde değiştiğinde, molekül başlangıçtaki durumundan ayırt edilemiyorsa, molekül terslenme işlemi sahiptir denir. Başlangıç olarak alınan nokta, molekülün kütle merkezidir ve bu noktaya, molekülün terslenme merkezi ya da simetri merkezi denir. Molekülün terslenme merkezi, molekülün kütle merkezidir.

2.7.1.3. Dönme işlemi (C_n)

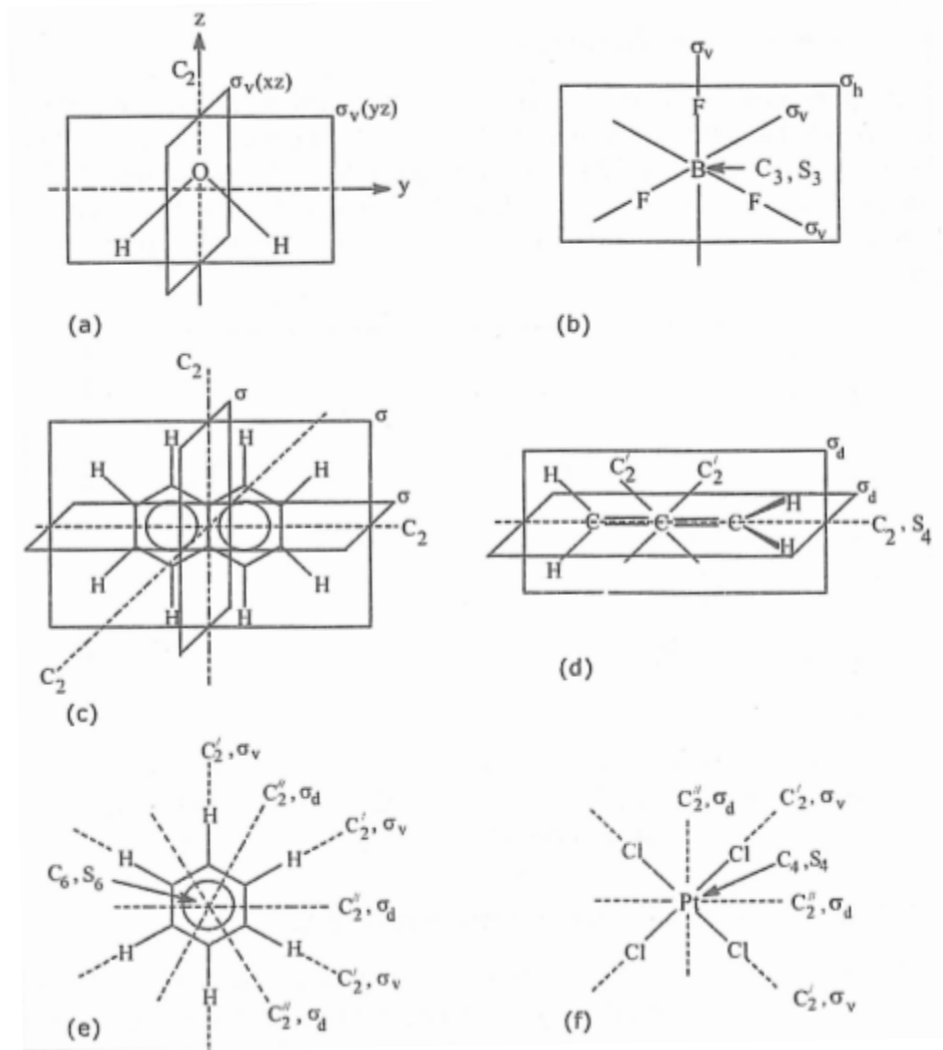
Molekülün kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında saat yönünde $360/n$ derecelik döndüren işlemdir. Bu işlem sonunda, molekül değişmeden kalır. Bu eksen, molekülün n -katlı dönme eksenidir ve molekül, n -katlı dönme eksenine sahiptir denir. Uygulamadan sonra molekülün ilk durumu ile son durumu özdeş duruma gelir. C_n ile gösterilir. En yüksek katlı dönmenin olduğu eksen esas eksenidir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. a) C_2 , b) C_3 , c) C_4 , d) C_6 ve e) C_∞ eksenleri gösteriyor.

2.7.1.4. Yansıma elemanı (σ)

Molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda molekül değişmeden kalıyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir. Yansıma düzlemi temel simetri eksenini içerdiği zaman dikey düzlem olarak adlandırılır ve σ_v ile gösterilir. Eğer temel eksen yansıma düzlemine dik ise bu durumda simetri elemanı bir yatay düzlem olarak adlandırılır ve σ_h ile gösterilir. Asal eksenini içeren, açıortaylardan geçen yansıma düzlemi ise σ_d ile gösterilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 a) H_2O , b) BF_3 , c) naftalin, d) allen, e) benzen, f) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ moleküllerinde simetri eksenleri ve düzlemleri.

2.7.1.5. Dönme – yansıma işlemi (S_n)

Bu simetri işleminde molekül önce bir eksen çevresinde döndürülür. Sonra bu eksene dik bir düzlem üzerinde yansıması alınır. İki aşamalı böyle bir işlem sonucunda molekül ayırt edilemeyen bir duruma geliyorsa molekülde bir dönme yansıma eksenine vardır denir. Sembolde görülen ‘n’ harfi dönme ekseninde olduğu gibi bu işlemdeki dönme açısının 360° den kaç kat büyük olduğunu gösterir. $S_n = C_n + \sigma_h$ şeklindedir.

Çizelge 2.3. Simetri elemanları ve simetri işlemcileri

Simetri Elemanı	Simetri İşlemi
E (Özdeşlik elemanı)	E (Özdeşlik işlemi): 360° derece dönüş
i (Terslenme elemanı)	i (Terslenme işlemi): $i(x, y, z) = (-x, -y, -z)$
σ (Yansıma elemanı)	σ (Yansıma işlemi): $\sigma^{xy}(x, y, z) = (x, y, -z)$ $\sigma^{xz}(x, y, z) = (x, -y, z)$ $\sigma^{yz}(x, y, z) = (-x, y, -z)$
C_n (n katlı dönüş eksenini)	C_n : n katlı dönüş eksenini etrafında $2\pi/n$ dönüş işlemi
S_n (n katlı dönüş eksenini + yansıma düzlemi)	S_n : n katlı dönüş eksenini etrafında $2\pi/n$ dönüş + eksene dik düzlemden yansıma işlemi

2.7.2 Nokta grupları

Bir molekülün tüm simetri işlemcilerinin oluşturduğu gruba **nokta grubu** denir. Her nokta grubu için karakter çizelgeleri vardır. Bu çizelgeler yardımıyla molekülün titreşimleri hakkında bilgi edinebiliriz. Bir molekülün hangi nokta grubuna ait olduğunu bulabilmek için Çizelge 2.4.'de özetlenen kuralları bilmek gerekir.

a-) İlk önce, molekülün özel bir nokta grubuna ait olup olmadığına bakılır. Bu özel nokta grupları; çizgisel, tetrahedral ya da oktahedral gruplardır.

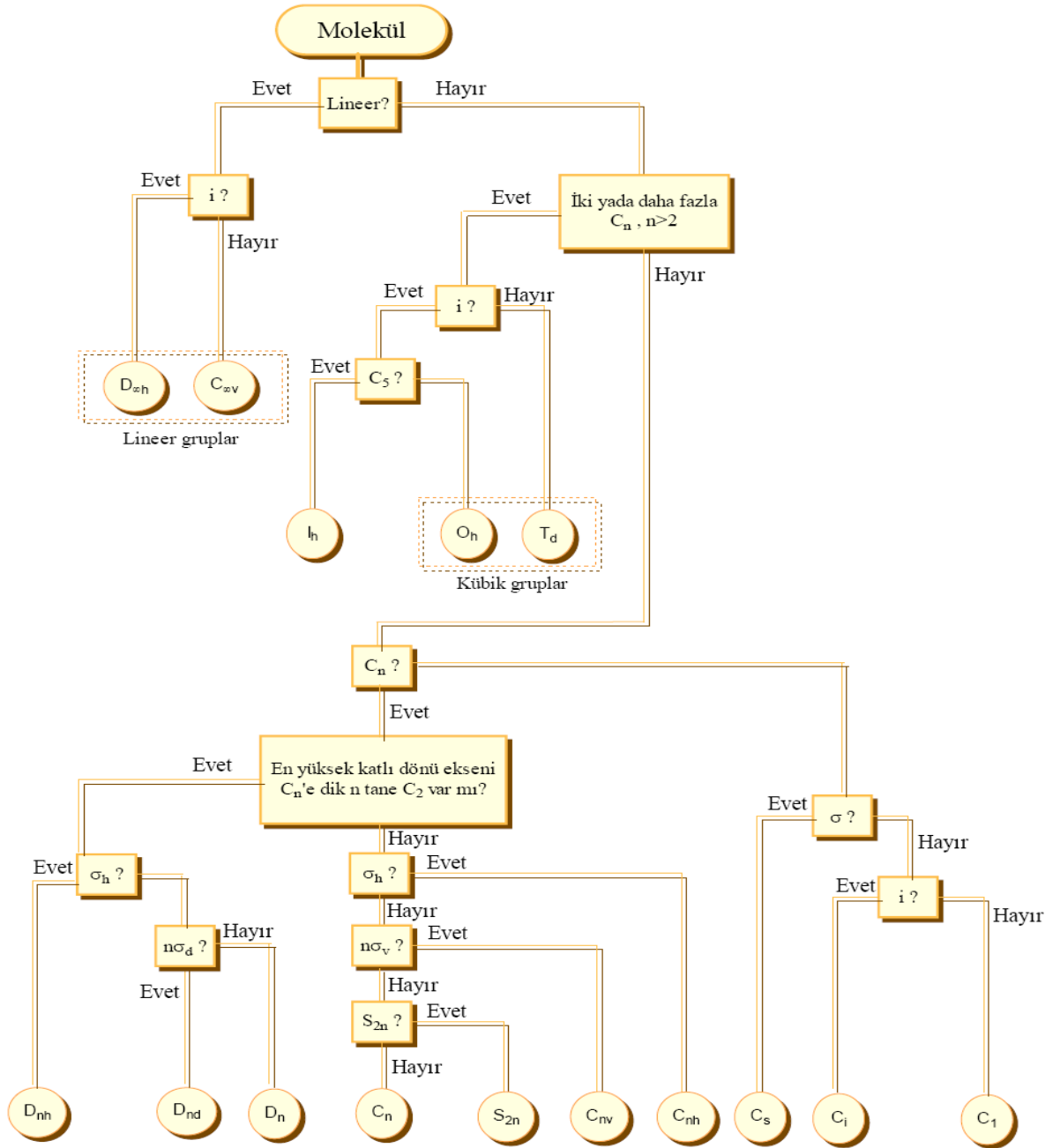
i) Molekül çizgisel ise; terslenme merkezi var mı yok mu diye bakılır. Eğer terslenme merkezine sahipse, $D_{\infty h}$ nokta grubuna ait, eğer molekül terslenme merkezine sahip değilse, $C_{\infty v}$ nokta grubuna aittir.

ii) Molekül düzgün dörtyüzlü bir yapıya sahip tetragonal, düzgün sekizyüzlü bir yapıya sahipse oktahedral bir yapıya sahiptir.

b-) Molekül bu özel nokta gruplarına girmiyorsa ve hiçbir dönüş eksenine sahip değil ise, sadece σ_v yansıma düzlemine sahipse, C_s nokta grubuna, sadece terslenme merkezine sahipse, C_i nokta grubuna, sadece S simetri işlemine sahipse, S_n nokta grubuna aittir.

c-) Bunlardan hiçbirine sahip değil ise, C_1 nokta grubuna aittir (Willock, 2009; Bishop, 1973).

Çizelge 2.4. Bir molekülün nokta grubunun bulunması için izlenecek yol
(Bishop, 1973)



2.8 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

NMR, atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışarıdan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi bir elektromanyetik dalganın etkisiyle bozulur.

Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momenti yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, diğeri manyetik alana ters yönde olan yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir ve o frekansta bir rezonans gözlemlenir. Bu rezonans, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntüleme de kullanılır. NMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir.

Çekirdeklerin veya protonların temel özellikleri, kütleleri, yükleri ve kendiliğinden olan spin açısal momentumlarıdır. Spin açısal momentumdan doğan manyetik dipol momenti;

$$\mu_I = g_N \frac{e}{2m_p} \hbar \sqrt{I(I+1)} = g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)} = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (2.7)$$

dir. Burada g_N , çekirdek g çarpanı, m_p , protonun kütlesi, e, elektronik yük, β_N , çekirdek manyetonu ve $\sqrt{I(I+1)}$ ise spin açısal momentum vektörünün büyüklüğüdür. γ jiromanyetik orandır ve bu oran;

$$\gamma = \frac{\text{Manyetik momentum}}{\text{Açısal momentum}} = \frac{\mu_I}{\sqrt{I(I+1)}\hbar} \quad (2.8)$$

olarak tanımlanır. $\mu_I = \gamma \hbar I = g_N \beta_N I$ 'dir. Yani, $\gamma \hbar = g_N \beta_N$ 'dir. Burada N harfi çekirdeği temsil etmektedir. Proton, düzgün ve şiddeti H olan bir manyetik alana konulduğunda çekirdek manyetik momenti alanın ekseni etrafında presesyon hareketi yapar. Şekil 2.8.'de, bu presesyon hareketi gösterilmiştir. Çekirdeğin açısal momentumunun zamana göre türevi torka eşittir. Yani;

$$\frac{d}{dt}(\hbar I) = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.9)$$

bu ifadenin sol tarafını γ ile çarpıp bölersek

$$\frac{1}{\gamma} \dot{\vec{\mu}} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.10)$$

ve buradan da,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.11)$$

yazılır,

$$\vec{\mu} = \hat{i}\mu_x + \hat{j}\mu_y + \hat{k}\mu_z \quad (2.12)$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \hat{i} \frac{d\mu_x}{dt} + \hat{j} \frac{d\mu_y}{dt} + \hat{k} \frac{d\mu_z}{dt} \quad (2.13)$$

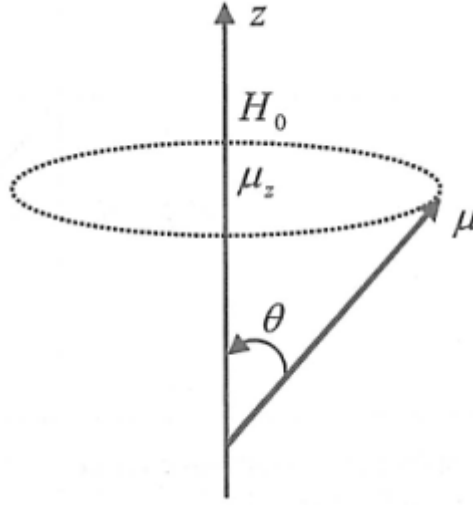
olduğundan Denk.2.11'de vektörel çarpım yapar ve her iki tarafın bileşenlerini eşitlenirse,

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma [\mu_y H_z - \mu_z H_y] \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= \gamma [\mu_z H_x - \mu_x H_z] \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= \gamma [\mu_x H_y - \mu_y H_x] \end{aligned} \quad (2.14)$$

elde edilir. Bu eşitliklerden γ ve \vec{H} bilirse μ_x , μ_y ve μ_z yi bulunabilir. Özel olarak, alan z eksenini boyunca uygulanırsa $H_x = 0$, $H_y = 0$ ve $H_z = H_0$ ise

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma\mu_y H_0 \\
\frac{d\mu_y}{dt} &= -\gamma\mu_x H_0 \\
\frac{d\mu_z}{dt} &= 0
\end{aligned}
\tag{2.15}$$

olur.

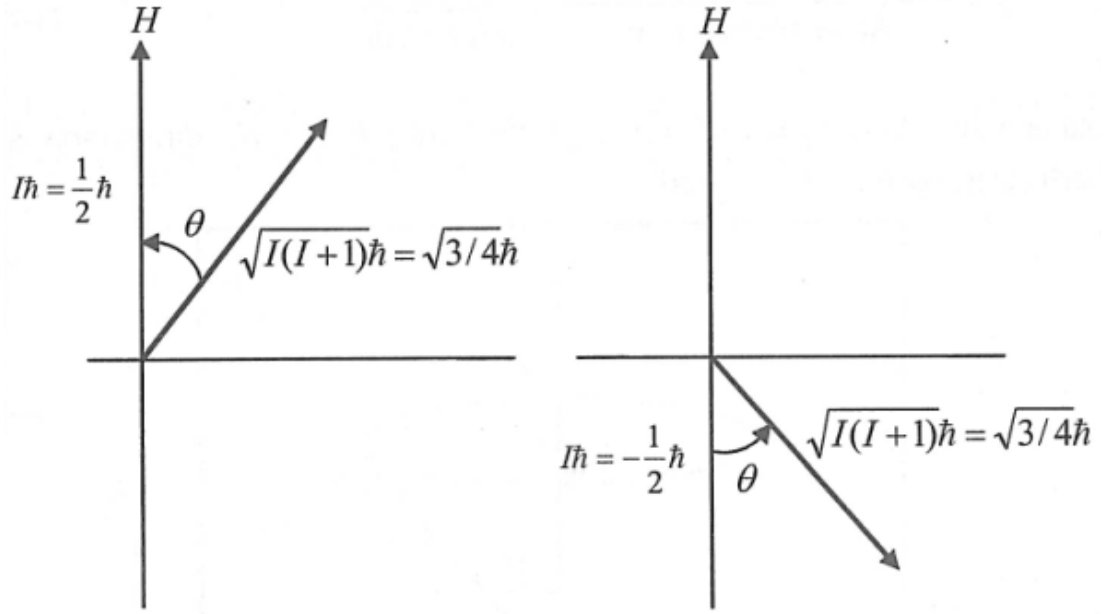


Şekil 2.8. Presesyon hareketi.

Manyetik alanla $\vec{\mu}_I$ arasındaki manyetik etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{H} = \mu_I H \cos \theta \tag{2.16}$$

dir. Burada θ dipolün eksenine manyetik alanın doğrultusu arasındaki açıdır. Bununla birlikte, kuantum mekaniği, açısal momentumun uzayda kuantumlandığını ve θ 'nin belli değerlerinin izinli olabileceğini ortaya koymaktadır. Şekil 2.9. açısal momentumun kuantumlanma eksenine, yani manyetik alan doğrultusu arasındaki vektör bağıntılarını göstermektedir. Spini $I = 1/2$ olan bir proton için θ 'nin sadece iki mümkün değeri vardır. Spin açısal momentumun kuantumlanma eksenine izdüşümü $1/2 \hbar$ ve $-1/2 \hbar$ değerlerini verir. Bu $m_I \hbar$ olarak yazılır, burada m_I manyetik spin kuantum sayısıdır ve $\pm 1/2$ değerlerine sahiptir.



Şekil 2.9. Çekirdek spin açısal momentumu ve onun dış manyetik alan boyunca olan bileşenleri.

Bu durumda $\theta=35^{\circ}15'$ veya $144^{\circ}45'$ dir. Bu durum manyetik moment vektörü için de aynıdır. Eğer μ_H değeri μ_I nın alan doğrultusundaki değeri ise,

$$\cos \theta = \frac{\mu_H}{\mu_I} \quad (2.17)$$

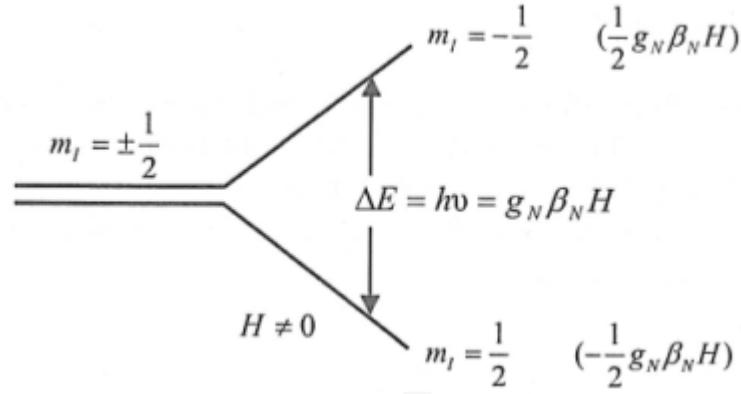
olur ve,

$$E = -\vec{\mu}_H \cdot \vec{H} \quad (2.18)$$

olur. Burada $\mu_H = g_N \beta_N m_I$ dır. Enerji ifadesinde yerine yazılırsa;

$$E = -g_N \beta_N m_I H \quad (2.19)$$

olur. Buna göre $1/2$ spini ve $m_I = \pm 1/2$ için enerji, $-1/2 g_N \beta_N H$ ve $1/2 g_N \beta_N H$ değerlerini alır. Demek ki spin alanla aynı doğrultuda yöneldiğinde $-1/2 g_N \beta_N H$ ve zıt yönde yöneldiğinde $1/2 g_N \beta_N H$ enerji değerleri elde edilir. Şekil 2.10 manyetik alanda enerji düzeylerinin yarılması ve çekirdek manyetik rezonans geçişi verilmiştir.



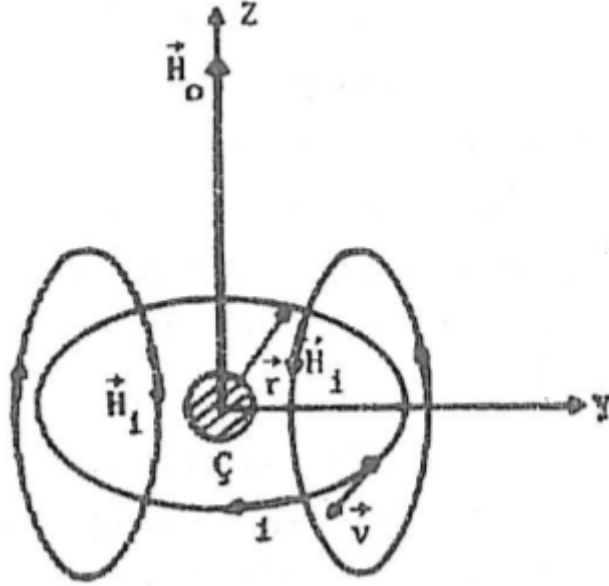
Şekil 2.10. Manyetik alanda enerji düzeylerinin yarılması ve çekirdek manyetik rezonans geçişi.

Çekirdek manyetik rezonans, işte bu iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit, frekansı ν ve enerjisi $h\nu$ olan bir titreşkenden enerji alınarak gerçekleştirilir. Yani $\Delta E = h\nu = g_N \beta_N H$ koşulu oluştuğunda çekirdek manyetik rezonans geçişi olur.

2.8.1. Kimyasal kayma

Kimyasal kaymanın genel kuramı Ramsey tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu incelemede, kimyasal kaymanın, bir elektronun uygulanan dış manyetik alanla etkileşmesi ile bir çekirdeğin bir elektronla aynı anda etkileşmesi gibi iki aşamalı bir etkileşmeden kaynaklandığını düşünmek olmuştur. Bu nedenle kimyasal kaymanın kuramsal incelenmesi iki ayrı kesimde ele alınabilir. Bunlardan birisi, dış manyetik alan etkisiyle molekül içinde oluşturulan elektrik akımını hesaplamak ve ikincisi de bu elektrik akımının çekirdeğin bulunduğu yerde oluşturduğu ve İç Manyetik Alan olarak isimlendirilen alanı hesaplamaktır. Sistem üzerine uygulanan dış manyetik

alan öncelikle küresel yapıdaki elektron dağılımında bir kutuplanma oluşturur. Yani molekül içinde bir elektriksel akım doğar. Bu elektriksel akım, çekirdeğin bulunduğu yerde indüksiyon yolu ile bir manyetik alan yaratır.



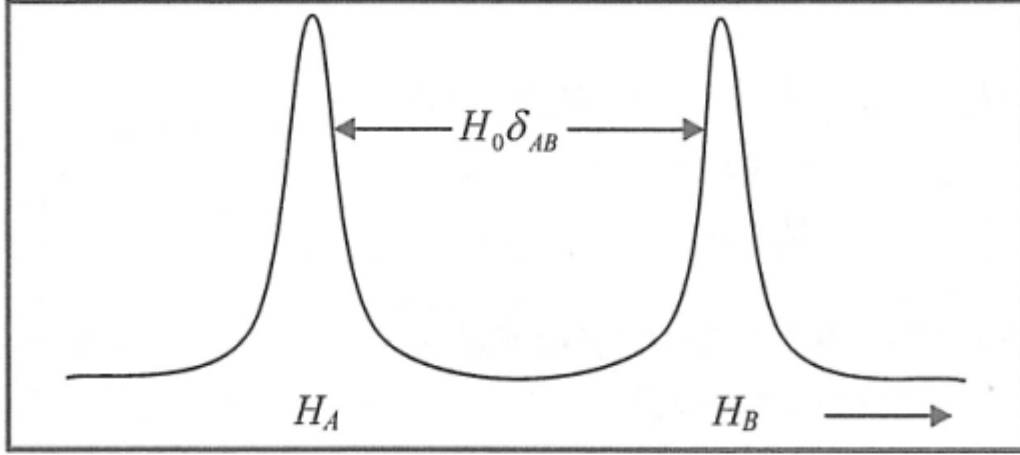
Şekil 2.11. Elektron akımı nedeniyle çekirdeğin bulunduğu yerde oluşan iç alan yönelmesi.

Bu şekilde oluşan iç manyetik alanın yönü \vec{H}_0 dış manyetik alanı ile ters yöndedir. Böylece incelenen çekirdek yalnızca dışarıdan uygulanan \vec{H}_0 ' in etkisinde değil, \vec{H}_0 ' ın büyüklüğüne bağlı olan \vec{H}_i alanının da etkisinde kalır. O halde, \vec{H}_0 ' dan farklı bir toplam manyetik alan gören çekirdekte rezonans frekansında bir kayma olacaktır. İşte bu kayma NMR spektrumlarında Kimyasal Kayma olarak nitelendirilmiştir ve büyüklüğü, çekirdek çevresindeki elektron yoğunluğu ile uygulanan \vec{H}_0 dış manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır. Buna göre çekirdeğin gördüğü etkin alan;

$$H = H_0 - H_i = H_0(1 - \sigma) \quad (2.20)$$

yazılabilir. Burada σ boyutsuz bir sabittir ve adına perdeleme sabiti denir. Perdeleme sabiti σ nin değeri sadece çekirdeğin etrafındaki elektronik yerleşimine bağlıdır. Protonlar için bu değer 10^{-5} dir.

Şekil 2.12'den görüldüğü gibi A ve B nin rezonans çizgisini göz önüne alalım. A ve B nin rezonans alanları veya frekansları arasındaki fark kimyasal kayma olarak adlandırılır.



Şekil 2.12. A ve B çizgilerinin arasındaki kimyasal kayma.

Buna göre,

$$H_A - H_B = H_0(1 - \sigma_B) - H_0(1 - \sigma_A) = H_0(\sigma_A - \sigma_B) = H_0 \delta_{AB} \quad (2.21)$$

$$\nu_A - \nu_B = \nu_0(1 - \sigma_B) - \nu_0(1 - \sigma_A) = \nu_0(\sigma_A - \sigma_B) = \nu_0 \delta_{AB} \quad (2.22)$$

dir. Burada δ_{AB} kimyasal kaymadır ve çoğu kez frekans birimleri cinsinden verilir,

$$\delta_{AB} = \frac{(\nu_B - \nu_A)}{\nu_0} \times 10^6 \quad ppm \quad (2.23)$$

olarak ifade edilir. Denk. 2.23'de 10^6 çarpanı bulunmalıdır, böylece δ_{AB} uygun sayılar cinsinden ifade edilir. Uygulamalarda organik bileşiklerde protonların kimyasal kaymaları tetrametil silan (TMS) göre verilir. $[(CH_3)_4Si=TMS]$. $(CH_3)_4Si$ iç standart olarak kullanılır, çünkü kimyasal olarak asaldır, 12 protonu vardır ve bunlar

aynı tiptendir buna göre, şiddetli bir çizgi verir. TMS e göre referans alınmış bir çizgi için kimyasal kayma,

$$\delta_{\text{örnek,TMS}} = \frac{(\nu_{\text{örnek}} - \nu_{\text{TMS}})}{\nu_0} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (2.24)$$

dir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Hesaplamalı Molekül Spektroskopisi

Moleküler modelleme, moleküllerin matematiksel modellerinin tahmini ve özelliklerinin yorumlanması için geliştirilen bir metottur. Deneysel verilerin analiz etmek, deney öncesi moleküler bir model oluşturmak, deneysel verilerin yetersiz olduğu ve veri alınmadığı durumlarda moleküler yapı analizleri yapmak, moleküllerin enerjilerini, konformasyon durumlarını, dipol momentlerini, titreşim frekansları, kimyasal kaymaları ve termodinamik özelliklerini teorik olarak elde etmek için kullanılır. Enerji E, elektronik spektroskopiyi yorumlamada tek tek elektronların enerjileriyle ilişkilidir (Üstündağ, 2005). Moleküler mekanik yöntemlerde, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını tahmin etmede klasik fizik yasaları kullanılır. Moleküler mekanik hesaplamalarda, moleküler sistemlerin elektronları hesaba katılmazken çekirdek etkileşimleri esas alınır.

Atomlara kıyasla, moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kuantum mekaniksel olarak incelenmesi daha karmaşıktır. Geliştirilen bilgisayar paket programları sayesinde bu işlemler kısa sürelerde yapılabilmektedir. Hesaplamalı moleküler spektroskopi, temel fiziksel yasalara dayanarak molekül yapısı, kimyasal reaksiyonlar ve spektroskopik büyüklükleri hakkında bilgiler verir. Moleküllerin yapısını ve spektroskopik özelliklerini incelerken bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi moleküler mekanik ve elektronik yapı hesapları olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki hesap yöntemi de benzer tip hesaplamalar yapar. Moleküler mekanik yöntemler, klasik fizik yasalarını kullanır. Moleküldeki elektronik etkileri göz önüne almaz. Elektronik yapı metotları ise kendi içinde yarı-deneysel (AM1, PM3, PM3MM, MNDO, MINDO/3, INDO, CNDO, vs) ve ab-initio (Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyon kuramı (DFT), Moller-Plesset pertürbasyon kuramı (MP2, MP4), vs.) hesaplama metotları olmak üzere ikiye ayrılır. Elektronik yapı metotları hesaplarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Ab-initio, Latince'de "başlangıçtan itibaren" anlamına gelir. GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, HONDO, CACHE, PQS vs. gibi programlar ab-initio yöntemlerinin kullanıldığı bazı

programlardır. Yarı deneysel metotlarda hesap yapılan molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanılır. Ab-initio metotların da ise hesap yapılan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel veriler kullanmaz. Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim frekanslarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemleriyle hesaplanması klasik olarak 1969 yılında P. Pulay tarafından yapılmıştır (Pulay, 1969). Pulay bu çalışmasında *kuvvet* ya da *gradiyent* metodunu önermiştir. Pulay'ın önerdiği bu metot bir molekül sisteminin toplam enerjisinin çekirdek koordinatlarına göre 1. analitik türevinin ab-initio metotları ile elde edilebileceğini göstermesidir. İkinci ve daha üst mertebeden türevlerin hesaplanması ile kuantum mekaniksel hesaplama yönteminde büyük gelişmeler olmuştur. Enerji ifadesinin 2. analitik türevi ise kuvvet sabitlerini yani titreşim frekanslarını vermektedir.

Geometrik Optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon, enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.

Frekans Hesabı; Atomların hareketinden kaynaklanır ve enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır. Bilgisayarlı hesaplama metotlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde moleküler yer alır. Her iki metotta aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar vardır. Moleküler mekanik hesaplamalar moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Kurt, 2003).

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (Pulay, 1987; Bahat, 2000)

Enerji Türevleri	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, molekül geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, kırmızıaltı ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda kırmızıaltı şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

3.2. Hartree-Fock (HF) Metodu

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Baz fonksiyonu, molekülün toplam dalga fonksiyonunu molekülü oluşturan atomların lineer birleşimi olarak yazılmasıdır. Sonra, Schrödinger dalga denklemi çözülerek enerji özdeğerleri bulunur. Daha sonra, varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları, Hartree-Fock Öz uyumlu alan (HF-SCF) kuramı yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Hartree-Fock hesaplamalarında, merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Bu yaklaşımda, herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği varsayılır. Bu yaklaşım, ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküllere de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi, atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem, atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda, geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir takımına sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da, ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar, tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize en düşük enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek sürer. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı

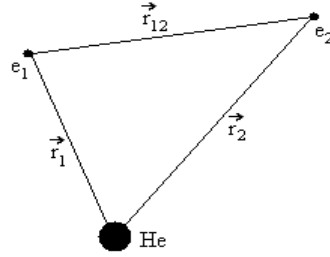
ve öteki elektronların varlığı nedeniyle oluşan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder (Bransden, Çeviri: Köksal, 1999).

Buna göre, Hartree-Fock yaklaşımı çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılmasıyla başlar (Levine, 2000; McQuarrie, 1983).

Yani,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2)\dots\Phi(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Phi(\vec{r}_i) \quad (3.1)$$

dir. Şimdi, basitlik açısından Hartree-Fock yaklaşımını iki elektronlu helyum atomu için inceleyelim.



Şekil 3.1. Helyum atomunun diyagramı

Denklem (3.1)'e göre, He atomu için dalga fonksiyonu,

$$\Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = \Phi\left(\vec{r}_1\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right) \quad (3.2)$$

ve Denk. (3.2)'ye göre de 2. elektronun yük dağılımı $\Phi^*\left(\vec{r}_2\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right)$ dir.

Ayrıca, r_1 noktasındaki 1. elektronun, 2. elektron üzerinde oluşturduğu etkin potansiyel,

$$U_1^{etkin}(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi(\vec{r}_2) \quad (3.3)$$

biçiminde olacaktır.

Buna göre etkin bir-elektron Hamiltonien operatörü

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + U_1^{etkin}(\vec{r}_1) \quad (3.4)$$

olur.

Bu etkin Hamiltoniene karşılık gelen Schrödinger dalga denklemi,

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \Phi(\vec{r}_1) \quad (3.5)$$

şeklinde olacaktır. Denklem (3.5), bir helyum atomu için Hartree-Fock denklemidir. Denklem (3.5)'in çözümü, helyum atomu için en iyi yörüngesel dalga fonksiyonunu verir. Denklem (3.5)'e doğrudan varyasyon ilkesinin uygulanmasıyla helyum atomunun enerji ifadesi bulunabilir (McQuarrie, 1983).

Denklem (3.2)'deki dalga fonksiyonu kullanılarak helyuma ait enerji ifadesi,

$$E = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_1) \Phi^*(\vec{r}_2) H \Phi(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_2) \quad (3.6)$$

olarak bulunur.

Denklem (3.6)'ın çözülmesiyle,

$$E = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (3.7)$$

elde edilir. Burada,

$$I_j = \int d\vec{r}_j \Phi^* \left(\vec{r}_j \right) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi \left(\vec{r}_j \right) \quad j = 1, 2, \dots \quad (3.8)$$

$$J_{12} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi^* \left(\vec{r}_1 \right) \Phi^* \left(\vec{r}_2 \right) \frac{1}{r_{12}} \Phi \left(\vec{r}_1 \right) \Phi \left(\vec{r}_2 \right) \quad (3.9)$$

dir ve sırasıyla, Enerji ve Coulomb İntegralleri denir (McQuarrie, 1983).

Şimdi, Denk. (3.5)'teki ε_1 öz değerinin fiziksel anlamını inceleyelim. ε_1 niceliğine, yörüngesel enerji denir. Denklem (3.5), soldan $\Phi^* \left(\vec{r}_1 \right)$ ile skaler çarpıp integrali alındığında,

$$\int d\vec{r}_1 \Phi^* \left(\vec{r}_1 \right) H \Phi \left(\vec{r}_1 \right) = \varepsilon_1 \quad (3.10)$$

elde edilir.

Denklem (3.3), (3.8) ve (3.9)'u kullanarak Denk. (3.10)'nun çözümü,

$$\varepsilon_1 = I_1 + J_{12} \quad (3.11)$$

olarak elde edilir.

Helyum atomu için ε_1 enerjisinin yörüngesel enerjilerin toplamı olduğuna dikkat edelim. Çünkü,

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (I_1 + J_{12}) + (I_2 + J_{12}) \neq E$$

dir. Denklem (3.11), Denk. (3.7) ile karşılaştırıldığında,

$$\varepsilon_1 = E - I_2 \quad (3.12)$$

olur.

Yukarıdaki işlemler göz önüne alındığında, Denk. (3.8)'e göre I_2 'nin helyum iyonunun enerjisi olduğu ortaya çıkar. Denklem (3.12)'yi göz önüne alarak yörüngesel enerji olan ε_1 'in helyum atomunun yaklaşık iyonlaşma enerjisinin,

$$\dot{I}E \approx -\varepsilon_1 \quad (3.13)$$

olduğu ortaya çıkar. Denklem (3.13)'e Koopmans Kuramı denir. Buna göre, Hartree-Fock yaklaşımında bile Koopmans Kuramı aynı yörüngelerin, hem yüksüz atom enerjisi hem de iyon enerjisini hesaplamak için kullanılabilir bir yaklaşımdır (McQuarrie, 1983). Hartree-Fock denklemlerinin çözümünde kullanılan dalga fonksiyonları, antisimetrik dalga fonksiyonlarıdır. Şimdiye dek sadece atomun dalga fonksiyonları üzerinden yorum yapıldı. Bu atom dalga fonksiyonlarına, spin dalga fonksiyonlarını da eklememiz gerekir. Bu durumda oluşacak olan dalga fonksiyonları, birbirinden bağımsız uzaysal dalga fonksiyonları ile spin dalga fonksiyonlarının çarpımı olacaktır (McQuarrie, 1983).

Yani,

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z, \sigma) &= \Phi(x, y, z) \alpha(\sigma) \\ \psi(x, y, z, \sigma) &= \Phi(x, y, z) \beta(\sigma) \end{aligned} \quad (3.14)$$

dir.

Pauli dışarlama ilkesine göre bir elektronlar sisteminde, iki elektronun yer değiştirmesi durumunda dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Buna göre,

$$\Psi\left(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N\right) = -\Psi\left(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N\right)$$

olur.

Böylece helyum atomunun tam dalga fonksiyonunu,

$$\begin{aligned}\psi_{\uparrow\downarrow}(2) &= 1s\alpha(1)\beta(2) \\ \psi_{\uparrow\downarrow}(1) &= 1s\alpha(2)\beta(1)\end{aligned}\quad (3.15)$$

olarak elde edilir.

Denklem (3.15) için çizgisel birleşimler,

$$\Psi_1(2) = \psi_{\uparrow\downarrow}(2) + \psi_{\uparrow\downarrow}(1) = 1s\alpha(1)\beta(2) + 1s\alpha(2)\beta(1) \quad (3.16a)$$

$$\Psi_2(2) = \psi_{\uparrow\downarrow}(2) - \psi_{\uparrow\downarrow}(1) = 1s\alpha(1)\beta(2) - 1s\alpha(2)\beta(1) \quad (3.16b)$$

biçiminde yazılabilir ve,

$$\begin{aligned}\Psi_2(2) &= \psi_{\uparrow\downarrow}(2) - \psi_{\uparrow\downarrow}(1) = -\Psi_2(2) \\ \Psi_2(2) &= \psi_{\uparrow\downarrow}(2) - \psi_{\uparrow\downarrow}(1)\end{aligned}\quad (3.16c)$$

biçiminde ifade edilebilir (McQuarrie, 1983).

Denklem (3.16b) ve (3.16c)'ye göre bir sistemde iki elektron yer değiştirirse, toplam dalga fonksiyonu antisimetrik olacağından, aynı işlem Denk. (3.16a) için yapıldığında toplam dalga fonksiyonu simetrik olmaktadır. Pauli dışarlama ilkesine göre bu, mümkün değildir.

Pauli dışarlama ilkesinin bir başka tanımı, elektron sayısı N olan bir sistemin toplam antisimetrik dalga fonksiyonunu için kullanılabilen ve Slater determinantı formunda,

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

ifade edebiliriz (Levine, 2000; Atkins, 1996).

Bir sistemin toplam dalga fonksiyonu, uzaysal ve spin kısımlarının çarpımı olarak yazılır. Elektronu ikiden fazla olan sistemler için dalga fonksiyonları, artık Slater determinanı biçiminde olacaktır ve basitlik açısından bu yöntem, kapalı kabuklu sistemlere uygulanacaktır.

2N elektrona sahip atomlar için Hamiltonien ifadesi,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{2N} \frac{Z}{r_j} + \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j>i}^{2N} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.18)$$

dir.

2N elektronlu atomların tam dalga fonksiyonunu, Slater determinanı biçiminde yazalım

$$\Psi(1,2,\dots,2N) = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \dots & \phi_N\alpha(1) & \phi_N\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) & \dots & \phi_N\alpha(2) & \phi_N\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1\alpha(2N) & \phi_1\beta(2N) & \dots & \phi_N\alpha(2N) & \phi_N\beta(2N) \end{vmatrix} \quad (3.19)$$

Varyasyon ilkesine göre enerji ifadesi ise,

$$E = \iint d\vec{r}_1 d\sigma_1 \dots d\vec{r}_{2N} d\sigma_{2N} \Psi^*(1,2,\dots,2N) H \Psi(1,2,\dots,2N) \quad (3.20)$$

biçiminde olur.

Denklem (3.18) ve (3.19)'u, Denk. (3.20)'de yerleştirerek, çözüm,

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.21)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$I_j = \int d\vec{r}_j \phi_j^* \left(\vec{r}_j \right) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \phi_j \left(\vec{r}_j \right) \quad (3.22)$$

$$J_{ij} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^* \left(\vec{r}_1 \right) \phi_j^* \left(\vec{r}_2 \right) \frac{1}{r_{12}} \phi_i \left(\vec{r}_1 \right) \phi_j \left(\vec{r}_2 \right) \quad (3.23)$$

$$K_{ij} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^* \left(\vec{r}_1 \right) \phi_j^* \left(\vec{r}_2 \right) \frac{1}{r_{12}} \phi_i \left(\vec{r}_2 \right) \phi_j \left(\vec{r}_1 \right) \quad (3.24)$$

biçimdedir ve K_{ij} 'ye değiş-tokuş integrali denir ve $i \neq j$ olmalıdır.

Uzaysal $\phi_i \left(\vec{r}_i \right)$ fonksiyonları Denk. (3.20)'deki enerji ifadesine varyasyon ilkesinin uygulanmasıyla bulunur. Buna göre,

$$\hat{F}_i \phi_i \left(\vec{r}_i \right) = \varepsilon_i \phi_i \left(\vec{r}_i \right) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.25)$$

yazılarak,

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (3.26)$$

elde edilir. Denklem (3.25)'deki \hat{F}_i operatörüne, Fock operatörü denir. Burada,

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3.27)$$

olarak ifade edilir.

Denklem (3.25), $\phi_i(\vec{r}_i)$ fonksiyonları nedeniyle N tane birbirine bağıli denklem içerir. Bu denklemler, öz uyumlu alan (SCF) yöntemiyle çözülür. Bunun için önce giriş yörüngesel takım seçilir ve Fock işlemcileri hesaplanır. Bu işlemcileri kullanılarak Denklem (3.25)'in çözülmesiyle yeni yörüngesel takım oluşturulur. Bu yörüngesel takım, yeni Fock işlemcilerini hesaplamak için kullanılır. Bu işleme, bir dönüdeki yörüngesel takımın, bundan sonra gelen dönüdeki yörüngesel takıma yakın ya da eşit oluncaya kadar devam edilir. İşte, bu çözüm yöntemine öz uyumlu alan (SCF) yöntemi denir (McQuarrie, 1983).

3.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Eğer enerjinin açık ifadesi, molekül dalga fonksiyonu $\phi(\vec{r})$ ye bağıli ise bu ab-initio yöntemi, Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinmektedir. HF modeli, korelasyon yani elektronlar arasındaki etkileşim enerjilerini dikkate almaz (Kurt, 2003).

HF modeli yerine kullanılmaya başlanan ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) olarak bilinen bir yöntem daha ilgi çekici olmuştur. DFT modelinin en büyük üstünlüğü, hesaplamalarda çok fazla atomun kullanılabilir olmasıdır. DFT modelindeki temel düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu ρ ya bağıli olmasıdır. Bu yoğunluğa bağıli enerji $E(\rho)$ ile tanımlanarak toplam enerji ifadesine eklenir. 1964'te Pierre Hohenberg ve Walter Kohn, taban durumda dejenere olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle ait bütün elektronik özelliklerini, elektron olasılık yoğunluğuna $\rho(x,y,z)$ bağıli olarak hesaplamayı başardılar (Hohenberg, 1964).

DFT modelinde, elektron korelasyonu etkisini kapsar. Olasılık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \int d\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \quad (3.28)$$

olarak tanımlanır.

HF modelin de bir sistemin toplam enerjisini,

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{\text{çekirdek}} + E^{Coulomb} + E^{\text{değ.-tokuş}} \quad (3.29)$$

olarak ifade etmişti. Burada, $E^{iç}$ çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisi, $E^{\text{çekirdek}}$ verilen çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerji, $E^{Coulomb}$ elektronlar arasındaki itme enerjisi ve son olarak $E^{\text{değ.-tokuş}}$ ise, spin korelasyonlarını hesaba katan enerjidir. DFT modelinde, $E^{iç}$, $E^{\text{çekirdek}}$, $E^{Coulomb}$ enerjileri aynen yer alırken, $E^{\text{değ.-tokuş}}$ yerine elektronun yoğunluk matrisi $\rho(\vec{r})$ 'nin fonksiyonu olarak hesaba katılan $Exc(\rho)$ korelasyon enerjisi kullanılır (Mueller, 2001).

Buna göre DFT modelinde enerji ifadesi,

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{\text{çekirdek}} + E^{Coulomb} + E_{xc} \quad (3.30)$$

olmaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak bulunmuştur ve bu yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı olarak bilinir (Mueller, 2001; Leeuwen, 1994).

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right] \quad (3.31)$$

biçiminde tanımlanır.

Burada, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ terimi, sabit yoğunluklu düzgün bir elektron gazı için her bir elektron için değiş-tokuş-korelasyon enerjisidir. Bir moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan Hamiltonien için DFT modeli içerisinde yer alan Kohn-Sham eşitliği hesaplamaları için önemlidir. N elektrona sahip bir sistem için Kohn-Sham eşitliği aşağıdaki gibidir (Mueller, 2001; Leeuwen, 1994).

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.32)$$

Buradaki ε_i Kohn-Sham yörünge enerjisi, ψ_i 'ler Kohn-Sham yörüngeleri, V_{xc} ise değiş-tokuş-korelasyon potansiyel enerjisidir ve,

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.33)$$

biçiminde ifade edilir.

Eğer E_{xc} bilinirse, V_{xc} hesaplanabilir. Kohn-Sham eşitlikleri öz uyumlu alan (SCF) biçiminde çözülür (Mueller, 2001; Leeuwen, 1994).

3.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu

Dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock modeli korelasyon enerjilerini dikkate almadığından, değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez. Ancak, kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT yönteminde ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjileri için daha iyi bir ifade verir. Bu nedenle, tam enerji ifadesi için sadece HF ya da sadece DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır. Bu karma modellerden en sık kullanılan ve iyi sonuç verenlerinden birisi B3LYP olarak bilinen, Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modelidir. Bu karma modelde,

çeşitli enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi (E^{XC}) için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.34)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modellerden biri de BLYP'dir. Ancak, karma modellerden en iyi sonuç vereni, B3LYP'dir. Bu modelde, değiş tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.35)$$

biçiminde ifade edilir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel değerlerden sağlanmış sabitlerdir ve değerleri, sırasıyla, 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Buna göre, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.36)$$

biçiminde olur (Kurt, 2003; Bahat, 2000; Becke, 1993).

3.4. Baz Setleri

Atomik orbitallere baz fonksiyonları denir. Bir molekülün toplam dalga fonksiyonu daha önce de söylediğimiz gibi molekülü oluşturan atomların çizgisel birleşiminden oluşturulur. En yaygın kullanılan ve en çok bilinen molekül orbitalleri, Slater tipi atomik orbitaller ve Gaussian tipi atomik orbitallerdir.

3.4.1. Slater tipi atom orbitalleri

Genelde iki atomlu moleküllerde kullanılır. Küresel simetrik elektron dağılımına sahip olan atom orbitallerini ifade eder.

$$\psi_{\zeta,n,l,m}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = NY_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) r^{n-l} e^{-\zeta r} \quad (3.37)$$

Burada, N normalizasyon sabiti; $Y_l^m(\theta, \varphi)$ terimi hidrojen ve hidrojene benzer tek elektronlu bir atom sisteminin küresel harmoniklerinin ifadesi, ζ terimi verilen atomik orbitali (s, p, d, f, ...) için bir sabittir ve n, l, m bilinen kuantum sayılarıdır. Slater tipi atomik orbitaller, elektron dağılımları eksensel simetriye sahip olan molekül orbitallerinin oluşturulmasında yetersiz kalırlar.

3.4.2. Gaussian tipi atom orbitalleri

Slater tipi atomik orbitallerin yetersiz kaldığı, eksensel simetriye sahip molekül orbitallerinin oluşturulmasında kullanılırlar. Bu yüzden ab initio metotların kullanıldığı hesaplamalarda daha çok kullanılırlar ve bu orbitallerle yapılan hesapların sonuçları deneysel verilere daha yakın çıkar. Bu hesaplardaki atomik orbitaller Gaussian tipi baz fonksiyonları (Primitif Gaussian Fonksiyonları) ile tanımlanır. x_c, y_c, z_c kullanılan Kartezyen koordinat sisteminin merkezi koordinatları ve x_1, y_1, z_1 elektronun Kartezyen koordinatları ifade etmek üzere primitif bir Gaussian fonksiyonlarının genel tanımı,

$$g_{ijk}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c|^2} \quad (3.38)$$

Burada, α pozitif değerli bir sabit ve i, j, k verilen sistemin toplam açısız momentumunun büyüklüğünü belirleyen pozitif değerli sabitlerdir. Bu i, j, k aldıkları değerlere göre

$$\begin{aligned} i + j + k = 0 & \quad s \text{ tipi Gaussian} \\ i + j + k = 1 & \quad p \text{ tipi Gaussian} \\ i + j + k = 2 & \quad d \text{ tipi Gaussian} \\ i + j + k = 3 & \quad f \text{ tipi Gaussian} \end{aligned}$$

fonksiyonları olarak adlandırılırlar. s, p, d, f terimleri; s, p, d, f atomik orbitallerin tanımında kullanılan uygun simetri özelliğine sahip primitif Gaussian fonksiyonlarını göstermektedir. Ab-initio hesaplarında kullanılan atomik orbitallerin tanımlanmasında bu Gaussian fonksiyonlarının çizgisel toplamı biçiminde oluşturulan sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları kullanılır. Eğer baz fonksiyonu tek bir primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa *sıkıştırılmamış*, birden çok primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa *sıkıştırılmış* baz fonksiyonu olarak adlandırılır.

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} g_p \quad (3.39)$$

Primitif Gaussian setlerinden oluşturulmuş sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu yukarıda verilen bağıntı ile tanımlanır. Bu tür fonksiyonlara sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları denir. d_{ip} terimi verilen set için sabit katsayıları, g_p ise verilen set içindeki primitif Gaussian fonksiyonlarından birini göstermektedir. χ_i sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olmak üzere atomik orbitaller

$$\Psi_j = \sum_i C_{ji} \chi_i \quad (3.40)$$

biçiminde oluşturulur.

Sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonlarından oluşturulan baz setler atomların kapalı ve açık kabuk orbitallerinin tanımlaması açısından çeşitlenmektedir. Standart Gaussian baz setleri, açık kabuk orbitallerini tanımlamak için kullandıkları primitif Gaussian baz fonksiyon sayısına bağlı olarak ikili zeta baz set ve üçlü zeta baz set olarak ikiye ayrılır;

m-npG ikili zeta baz seti

m-np1G üçlü zeta baz seti.

Burada m sayısı, kapalı kabuk atom yörüngelerinin kaç tane ilkel Gaussian fonksiyonlarından oluştuğu sayıyı, n ve p ise, açık kabuk atom yörüngelerini

oluşturan ilkel Gaussian fonksiyonlarının sayısını gösterir. İkili zeta baz takımlarında, kapalı kabuk yörüngeleri tek bir sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile, açık kabuk yörüngeleri ise iki sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile gösterimlenirler. Bu çerçevede, 3-21G ve 6-31G baz tanımlarını örnek olarak alabiliriz.

Üçlü zeta baz takımlarından ise, kapalı kabuk için m tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluşmuş bir tane sıkıştırılmış fonksiyon ve açık kabuk yörüngeleri tanımlanması için 1. si n , 2. si p ve 3. s. 1 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluşan üç tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu vardır. Buna örnek olarak 6-311G baz takımını verebiliriz.

Bunların yanı sıra, baz kümeleri aynı zamanda polarizasyon ve difuz fonksiyonlarının da göz önüne alarak çeşitliliği artırılır. Sıkıştırılmış Gaussian baz setleri çekirdekler üzerinde merkezlenmiş primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşur. Primitif Gaussian fonksiyonları çekirdek etrafında düzgün bir yük dağılımını temsil ederler. Birçok durumda gerçek atom orbitali fonksiyonları bu düzgün yük dağılımında belli oranda kutuplanmış bir biçime sahip olurlar. Atom orbitallerin kutuplanmış karakterini yansıtabilmek amacıyla sıkıştırılmış Gaussian baz setine ek olarak primitif polarizasyon Gaussian fonksiyonları kullanılabilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için d , hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f sembollerini alırlar. Baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplama da o kadar hassaslaşır. Polarizasyon fonksiyonları baz takımlarına katılırsa, molekül yörüngeleri, atom yörüngelerinin melezleşmeleriyle, elde edilen melez yörüngelerden oluşturulur. Örnek olarak 6-31G(d), 6-31G(d,p) verilebilir.

Öte yandan, molekülün bağına ortak olmamış elektron çiftlerini kapsayan moleküller, anyonlar ve uyarılmış düzeydeki sistemler gibi durumlar için difuz fonksiyonları kullanılarak, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölgede bulunmalarını sağlarlar. Baz takımlarına difuz fonksiyonlarının katılması, $+$ ya da $++$ simgeleriyle gösterimlenirler. $+$ simgesi, hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için, $++$ simgesi, ise hem ağır hem de hidrojen atomu için kullanılır. Örnek olarak, 6-31+G ve 6-311++G baz takımlarını verebiliriz (Akalın, 2001; Kurt, 2003; Jensen, 1999).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. 5(4-Bromofenilamino)-2-Metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-Triazol-4-Karboksilik Asit Etil Ester Molekülünün Kullanım Alanları

Çok halkalı moleküllerin kimyası ve yapısı uzun zamandır en ilginç çalışma konularından biri olmuştur. 1,2,3-Triazolün sentezi, biyolojik ve kimyasal etkilerinin tıbbi ve tarımsal davranışlarının araştırılması geçen on yıl içinde çok önem kazanmıştır. 1,2,3-Triazol içeren bazı bileşikler antibakteriyel, hipoglisemik, antihipertansiyon, ağrı kesici, tümör ve HIV virüslerine karşı etkileri gibi biyolojik aktiviteleriyle geniş bir kullanım alanı sergilediği kaydedilmiştir (Emilsson, 1985; Srivatava, 1991; Zhang, 1991; Avarez, 1994; Turan-Zitoui, 1999; Tozkoparan, 2000; Bhat, 2001; Katica, 2001; Demirbaş, 2002; Al-Soud Yassen, 2004;). Bunun yanısıra, kükürt içeren bu bileşikler tarımsal uygulamalarda böcek ve mantar öldürücü aktivitelerinin olduğu bulunmuştur (Chen, 2001). Böyle önemli moleküllerin spektroskopik ve yapısal incelemesi ile molekül hakkında daha geniş bilgi sahibi olunarak bu moleküllerin kullanım alanlarının daha da artması sağlanabilir.

4.2. 5(4-Bromofenilamino)-2-Metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-Triazol-4-Karboksilik Asit Etil Ester Molekülünün Kuramsal Hesapları

Molekülün bütün teorik hesapları PQS ab-initio paket programı ile yapıldı. Taban durumdaki molekülün, moleküler yapısı, titreşim frekansları, ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayma değerleri HF ve B3LYP metotları kullanılarak 6-31G(d), 6-31G(d,p) ve LANL2DZ temel setleri ile hesaplandı (Tokatlı, 2011). Molekülün kristografik çalışması Wang ve Dong (Wang, 2009) tarafından yapılmıştır.

4.2.1. Moleküler yapı parametreleri

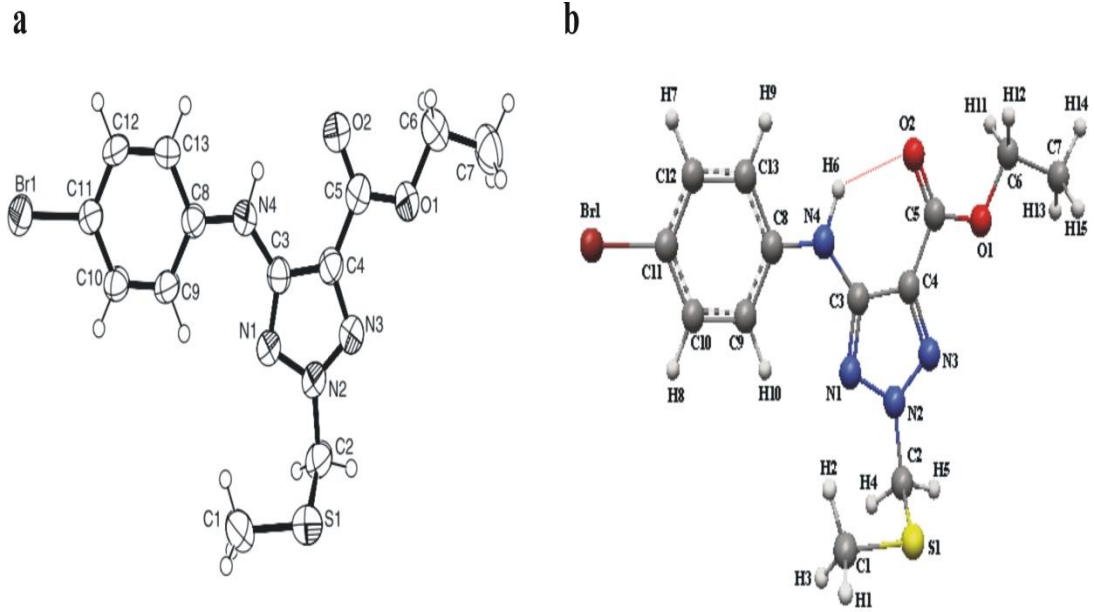
Molekülün, kristal ve teorik geometrik yapısı atomlar numaralandırılmış bir biçimde Şek.4.1'de verilmiştir. Kristal yapı monoklinik ve molekül P21/n uzay grubuna

aittir. Kristal yapı parametreleri sırasıyla, $a=5,5220$ (1) Å, $b=26,996$ (5) Å, $c=10,596$ (2) Å, $\beta=103,83^\circ$ (3) ve $V=1533,8$ (5) Å³ dir (Wang, 2009).

Molekülün HF ve B3LYP metotları kullanılarak optimize geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) ve karşılaştırmak üzere deneysel kristal yapı parametreleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1’den de görüleceği üzere molekül düzlemsel değildir ve karboksilik asitteki O2 atomu ve amino grubundaki H6 atomu arasında molekül içi etkileşme vardır ve bu etkileşme kırmızı çizgi ile belirtilmiştir. N4-H6 \cdots O2 hidrojen bağı için, H6 \cdots O2=2,22 Å ve N4-H6 \cdots O2=130° olarak bulunmuştur (Wang, 2009). Bu bağ uzunlukları ve açıları sırasıyla bu sonuçlara destekleyecek biçimde HF/6-31G(d) için 2,164 Å ve 130,132° ve B3LYP/6-31G(d) için 2,060 Å ve 132,897° olarak hesaplanmıştır. 1,2,3- triazol halkası üzerine farklı yerlerden bağlı C3-N4, C4-C5 ve N2-C2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,367 Å, 1,453 Å ve 1,443 Å dur (Wang, 2009). Bu bağ uzunlukları sırasıyla HF/6-31G(d) metodu için 1,362, 1,466 ve 1,443 Å ve B3LYP/6-31G(d) metodu için 1,366, 1,462 ve 1,450 Å olarak hesaplanmıştır. Önceki çalışmalarda, N2-C2 bağ uzunluğu 1,459(3) Å (Dong, 2000) ve 1,416 Å (Ghozlan, 2006) olduğu bulunmuştur. Triazol halkası içinde, N1-C3 ve N3-C4 bağ uzunlukları sırasıyla 1,330(6) Å ve 1,343 Å’dur (Wang, 2009). Bu bağ uzunlukları ise HF/LANL2DZ için 1,326 ve 1,330 Å ve B3LYP/6-31G(d) için 1,338 ve 1,341 Å olarak hesaplandı. N1=C3 çift bağ uzunluğu N3=C4 çift bağ uzunluğundan önemli ölçüde kısadır. Bu büyük elektron yoğunluğunun yer değiştirmesiyle ilgili elektronik faktörlerle bağlanabilir. Ayrıca, N1-C3 ve N3-C4 bağ uzunlukları, bir C-N tek bağının (1,47 Å) ortalama değerinden çok kısa olduğu bulunurken, bir C=N çift bağından (1,22 Å) (Holleman, 2007) da önemli derecede uzun olduğu görülmüştür. Benzer bir eğilim, bir C-C tek bağından [1,54 Å (7)] önemli ölçüde kısa olan C3-C4 bağının (1,409Å), C=C çift bağlarından [1,33 Å (Holleman, 2007)] daha uzun olduğudur. Bu durum, molekülün triazol halkası içinde delokalize bir π -bağının varlığını destekler. İlave olarak, molekül için N1-C3-N4 ve N3-C4-C5 bağ açıları 125,7° ve 124,8° (4) olarak gözlenirken, bu açılar HF/6-31G(d) metodu için 127,0° ve 126,9° ve B3LYP/6-31G(d) metodu için ise 125,3° ve 126,2° olarak hesaplandı.

Molekülün optimize bütün diğer geometrik parametreleri Çizelge 4.1.'de görülebilir. Deneysel ve teorik geometrik parametreler karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerden elde edilen korelasyon değerleri Çizelge 4.1'in alt satırında verilmiştir. Bu değerlerde onların uyum içinde olduklarını gösterir. Az da olsa farklılıklar, deneysel sonuçların molekülün katı fazına aitken, teorik sonuçların molekülün gaz fazına ait olmasından kaynaklanır. Ayrıca, bu değerlerden kolaylıkla anlaşılabilir ki geometrik parametreler için B3LYP metodu deneysel verilere çok daha yakındır.



Şekil 4.1. 5-(4-Bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülünün (a) deneysel (b) teorik geometrik yapısı

Çizelge 4.1. Molekülün deneysel ve teorik olarak hesaplanmış geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)	X-ray*	HF			B3LYP		
		6-31G(d)	6-31G(d,p)	LAN2LDZ	6-31G(d)	6-31G(d,p)	LAN2DZ
S1-C1	1.788(6)	1.812	1.812	1.868	1.830	1.830	1.892
S1-C2	1.798(6)	1.809	1.809	1.863	1.832	1.832	1.894
O1-C5	1.321(6)	1.310	1.309	1.330	1.338	1.338	1.363
O1-C6	1.450(6)	1.428	1.429	1.467	1.449	1.450	1.491
O2-C5	1.216(6)	1.199	1.199	1.231	1.228	1.228	1.261
N1-C3	1.330(6)	1.306	1.307	1.326	1.338	1.338	1.363

Çizelge 4.1. (devam)

N1-N2	1.354(5)	1.331	1.331	1.363	1.355	1.355	1.389
N2-N3	1.304(6)	1.278	1.278	1.307	1.314	1.314	1.347
N2-C2	1.443(6)	1.443	1.443	1.446	1.450	1.450	1.452
N3-C4	1.343(6)	1.315	1.315	1.330	1.341	1.341	1.362
N4-C3	1.367(6)	1.362	1.362	1.365	1.366	1.365	1.371
N4-C8	1.377(6)	1.393	1.393	1.404	1.398	1.397	1.411
Br1-C11	1.894(5)	1.921	1.921	1.952	1.939	1.939	1.971
C3-C4	1.409(7)	1.418	1.418	1.432	1.428	1.428	1.443
C4-C5	1.453(7)	1.466	1.466	1.457	1.462	1.462	1.459
C6-C7	1.480(8)	1.513	1.512	1.518	1.516	1.516	1.523
C8-C13	1.390(6)	1.396	1.396	1.403	1.407	1.407	1.417
C8-C9	1.396(6)	1.391	1.391	1.399	1.404	1.404	1.415
C9-C10	1.370(7)	1.387	1.386	1.395	1.395	1.395	1.406
C10-C11	1.374(7)	1.377	1.377	1.386	1.389	1.389	1.402
C11-C12	1.376(7)	1.382	1.382	1.392	1.392	1.392	1.405
C12-C13	1.374(7)	1.379	1.378	1.388	1.390	1.390	1.402
R ²		0.9935	0.9938	0.9957	0.9974	0.9975	0.9920
Bağ açıları (°)							
C1-S1-C2	100.1(3)	101.6	101.7	101.4	100.6	100.7	99.6
C5-O1-C6	115.4(4)	117.7	117.6	120.4	116.1	116.0	117.3
C3-N1-N2	102.9(4)	104.1	104.1	104.5	103.0	103.0	103.0
N3-N2-N1	116.0(4)	115.6	115.6	114.4	116.4	116.4	115.8
N3-N2-C2	123.4(4)	122.7	122.7	123.5	122.2	122.2	122.7
N1-N2-C2	120.5(4)	121.6	121.6	122.0	121.1	121.1	121.4
N2-N3-C4	104.2(4)	105.2	105.2	105.6	104.0	104.0	103.9
C3-N4-C8	130.0(4)	130.0	129.9	128.8	130.1	130.0	129.0
N2-C2-S1	113.4(4)	115.4	115.3	114.8	115.3	115.3	114.6
N1-C3-N4	125.7(4)	127.0	127.1	127.3	126.9	126.9	127.0
N1-C3-C4	109.0(4)	107.6	107.6	107.6	108.3	108.3	108.5
N4-C3-C4	125.4(4)	125.4	125.4	125.1	124.9	124.9	124.6

Çizelge 4.1. (devam)

N3-C4-C3	107.9(4)	107.5	107.6	108.0	108.3	108.3	108.9
N3-C4-C5	124.8(4)	125.3	125.3	125.7	126.2	126.2	126.4
C3-C4-C5	126.9(4)	127.2	127.2	126.3	125.5	125.5	124.7
O2-C5-O1	124.7(5)	124.4	124.4	123.5	124.1	124.1	123.5
O2-C5-C4	121.2(4)	121.6	121.6	121.3	121.8	121.8	121.5
O1-C5-C4	114.1(4)	114.1	114.1	115.3	114.1	114.2	115.0
O1-C6-C7	108.1(5)	107.2	107.3	106.7	107.3	107.3	106.6
N4-C8-C13	117.5(4)	117.0	117.0	117.0	117.4	117.4	117.4
N4-C8-C9	124.4(4)	124.3	124.2	124.0	123.7	123.7	123.4
C13-C8-C9	118.0(4)	118.8	118.8	119.0	119.0	119.0	119.2
C10-C9-C8	120.2(4)	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
C9-C10-C11	120.8(5)	120.5	120.5	120.4	120.2	120.2	120.1
C10-C11-C12	120.1(4)	120.2	120.2	120.3	120.6	120.7	120.7
C10-C11-Br1	120.0(4)	120.0	120.0	120.0	119.8	119.8	119.7
C12-C11-Br1	119.9(4)	119.8	119.9	119.7	119.6	119.6	119.5
C13-C12-C11	119.4(4)	119.6	119.6	119.5	119.4	119.4	119.3
C12-C13-C8	121.5(4)	121.0	121.0	120.9	120.9	120.9	120.8
R ²		0.9873	0.9876	0.9692	0.9898	0.9897	0.9831

*Wang, 2009.

4.2.2 Titreşim frekansları

Deneysel ve teorik titreşim frekansları birbirine en iyi biçimde yaklaştırmak için skala edilmiş kuantum mekanik kuvvet alanı (SQM FF) kullanıldı. Bu şekilde elde edilen skala faktörleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Deneysel frekanslar, literatürde (Wang, 2009) mevcut olan çalışmadan alınmış ve hesaplanan değerler ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.2. Molekülün SQM FF analizi kullanılarak elde edilen skala faktörleri

Titreşim	HF			B3LYP		
	6-31G(d)	6-31G(d,p)	LANL2DZ	6-31G(d)	6-31G(d,p)	LANL2DZ
CH gerilmesi	0.8267	0.8374	0.8174	0.9222	0.9254	0.9175
NH gerilmesi	0.7629	0.7581	0.7689	0.9102	0.9039	0.9183
CO gerilmesi	0.7163	0.7183	0.9196	0.9396	0.9385	0.6923
XX gerilmesi	0.7023	0.7048	0.7954	0.9737	0.9844	0.9452
HCH açılı bükülmesi	0.7785	0.8000	0.8071	0.9923	1.0073	0.9040
HXX açılı bükülmesi	0.7791	0.7883	0.7808	0.7896	0.7755	0.9946
XXX açılı bükülmesi	0.9857	0.9811	0.6445	0.8539	0.8604	0.7617
HXXH burulması	0.6990	0.6999	0.5946	0.9425	0.9703	1.0511
XXXH burulması	0.6473	0.7020	0.7443	0.8627	0.8471	0.9846
XXXX burulması	0.7188	0.6552	0.6745	0.8823	0.8967	0.8139

X hidrojen olmayan bir atomu gösterir.

Pulay'ın geliştirmiş olduğu kuvvet veya gradyent metodu; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının, ab initio modeller ile hesaplanması anlamına gelir. Bu metod, alanda çok önemli bir gelişmedir. Bu metotta enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu noktada molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10–15 hatalı sonuçlar vermiştir. Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir.

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

- i. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisi, giriş verisi olarak programa girilir.
- ii. Geometrik optimizasyonun yapılması; Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi, gradyent vektörünü verir. Gradyent vektörünün sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün kararlı yapısı elde edilir.

iii. Molekölün titreşim frekansının hesaplanması; Geometrik optimizasyon ile elde edilen moleköl geometrisi giriş verisi olarak programa girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden, harmonik yaklaşımla, titreşim frekansları elde edilir.

iv. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir (Ziegler, 1991).

Deneysel ve teorik olarak elde edilen titreşim frekansları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Ayrıca onlar arasındaki korelasyon ve RMSE (root mean square error) değerleri de çizelgenin son satırında yazılmıştır. RMSE değeri

$$RMSE(w_i) = \sqrt{\sum \frac{(w_i^{hesaplanan} - w_i^{deneysel})^2}{n}} \quad (4.1)$$

ifadesiyle bulunur. Burada $w_i^{hesaplanan}$ ve $w_i^{deneysel}$ sırasıyla, i . modun teorik ve deneysel titreşim frekansıdır. N ise modun numarasıdır. Çizelge 4.3.'ten görüleceği üzere deneysel titreşim frekansları hesaplanmış değerlerle uyum içindedir. Çizelgedeki bütün titreşim frekanslarının atamaları B3LYP seviyesinde titreşim modlarının her birinin incelenmesi ile yapılmıştır. Bu yüzden, HF seviyesinde, bazı atamalar önceki ve sonraki titreşim frekans değerlerine karşılık gelebilir. Ayrıca çizelgeden görüleceği üzere HF metodu için RMSE ve R^2 değerleri, B3LYP metodu ile elde edilen değerlere göre daha iyidir.

Çizelge 4.3. Molekülün hesaplanmış ve deneysel titreşim frekansları şiddetleri ve modların atamaları

Atamalar	Deneysel IR frek. (cm^{-1})*	B3LYP						HF					
		6-31G(d)		6-31G(d,p)		LANL2DZ		6-31G(d)		6-31G(d,p)		LANL2DZ	
		Skala edilmiş frek.	I_{IR}	Skala edilmiş frek.	I_{IR}	Skala edilmiş frek.	I_{IR}	Skala edilmiş frek.	I_{IR}	Skala edilmiş frek.	I_{IR}	Skala edilmiş frek.	I_{IR}
$\nu(\text{NH})$	3358	3358	147.2	3358	159.0	3358	143.0	3358	126.0	3358	133.3	3358	134.0
$\nu(\text{CH})$	3192	3130	2.0	3130	3.0	3127	3.0	3140	0.5	3145	1.0	3140	1.1
$\nu(\text{CH})$	-	3096	3.5	3097	3.0	3098	5.0	3092	5.2	3096	5.0	3096	7.3
$\nu(\text{CH})$	3087	3090	3.0	3091	2.4	3089	4.3	3086	4.0	3090	3.0	3088	6.0
$\nu(\text{CH}_2)$	-	3060	0.2	3061	9.0	3085	0.4	3060	0.2	3062	11.5	3077	1.0
$\nu(\text{CH})$	-	3059	10.0	3060	0.3	3070	11.3	3056	12.4	3061	0.2	3061	14.0
$\nu(\text{CH}_3)$	-	3046	4.0	3049	3.0	3060	10.5	3038	7.0	3040	7.0	3060	18.0
$\nu(\text{CH}_3)$	-	3026	8.0	3030	7.3	3054	15.0	3018	52.3	3017	12.3	3037	18.0
$\nu(\text{CH}_2)+\nu(\text{CH}_3)$	-	3020	34.0	3023	30.0	3034	51.0	3014	11.9	3016	53.0	3025	60.0
$\nu(\text{CH}_3)$	2999	3010	24.0	3013	22.0	3014	34.0	2995	12.0	2993	12.0	3002	21.0
$\nu(\text{CH}_2)+\nu(\text{CH}_3)$	-	2991	7.0	2990	8.4	3007	3.0	2990	6.0	2992	10.0	2997	10.0
$\nu(\text{CH}_2)$	-	2988	10.0	2986	10.0	3003	16.0	2988	44.5	2991	34.3	2987	58.0
$\nu(\text{CH}_2)$	2938	2953	16.0	2949	16.5	2953	18.0	2967	11.5	2962	15.5	2962	16.1
$\nu(\text{CH}_3)$	2914	2946	17.0	2944	16.0	2945	24.0	2940	25.0	2938	24.2	2937	39.1
$\nu(\text{CH}_3)$	-	2942	18.0	2941	17.4	2928	24.4	2925	24.1	2924	24.0	2908	37.5
$\nu(\text{C}=\text{O})+\delta(\text{NH})$	1691	1692	314.0	1692	317.0	1618	474.2	1686	462.0	1687	460.0	1688	389.0
$\nu(\text{halka})+\delta(\text{CH})+\delta(\text{NH})$	1603	1597	1.0	1600	0.2	1598	55.0	1585	545.0	1586	561.0	1586	490.0
$\nu(\text{halka})+\delta(\text{NH})$	-	1592	580.0	1594	609.0	1557	377.5	1565	53.0	1566	51.5	1581	3.0
$\nu(\text{halka})+\delta(\text{CH})+\delta(\text{NH})$	1566	1575	431.4	1578	393.0	1529	413.0	1543	40.0	1543	41.0	1538	551.0
$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})+\delta(\text{NH})+\delta(\text{CCN})$	1523	1511	322.0	1514	283.0	1516	29.0	1517	351.0	1518	335.5	1523	115.0
$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$	1471	1479	19.0	1494	41.0	1494	65.0	1468	4.0	1469	5.0	1477	227.0
$\delta(\text{CH})+\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$	-	1476	8.2	1481	31.3	1474	5.0	1459	341.0	1460	344.0	1464	277.0

Çizelge 4.3. (devam)

$\delta(\text{CH}_3)+\delta(\text{CH}_2)$	-	1463	5.0	1477	19.1	1459	11.3	1428	32.0	1428	33.2	1440	18.0
$\delta(\text{CH}_3)$	-	1461	27.0	1473	6.0	1457	255.0	1414	1.0	1414	5.0	1427	7.0
$\delta(\text{CH}_3)+\delta(\text{NH})+\delta(\text{CH})$	-	1458	6.0	1460	7.0	1427	16.4	1410	33.0	1414	19.0	1423	8.0
$\delta(\text{CH}_3)+\delta(\text{NH})+\delta(\text{CH}_2)+$ $v(\text{CC})+v(\text{CN})$	-	1456	28.0	1457	47.0	1409	25.5	1405	4.1	1405	86.0	1413	7.0
$\delta(\text{CH}_3)$	-	1421	155.2	1419	143.0	1407	5.0	1405	79.4	1405	4.4	1404	8.0
$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$	1407	1400	10.5	1394	11.0	1402	18.0	1394	13.0	1397	17.1	1402	14.0
$\delta(\text{CH})+v(\text{halka})+\delta(\text{CH}_3)+\delta(\text{CH}_2)$	-	1381	4.0	1382	7.1	1379	18.3	1392	15.4	1393	16.0	1385	26.0
$\delta(\text{CH}_3)+\delta(\text{OCH})+\delta(\text{NH})+\delta(\text{CH})$	1371	1371	8.5	1369	8.4	1373	15.0	1381	16.0	1383	16.0	1370	13.0
$\delta(\text{SCH})+\delta(\text{CH}_3)$	1349	1359	51.0	1360	42.0	1352	3.0	1356	27.0	1354	34.4	1355	5.0
$\delta(\text{SCH})+\delta(\text{OCH})+\delta(\text{NH})+v(\text{triazol})$	-	1343	101.1	1344	105.0	1339	22.4	1342	63.0	1342	5.0	1346	286.3
$\delta(\text{OCH})+\delta(\text{CH}_3)+v(\text{triazol})+$ $\delta(\text{NH})+\delta(\text{CH})$	-	1330	33.4	1332	41.2	1329	61.5	1341	6.0	1340	78.4	1328	4.1
$\delta(\text{CH}_3)+\delta(\text{NCH})$	-	1309	5.0	1303	4.2	1323	20.0	1329	102.0	1329	80.0	1304	10.5
$\delta(\text{NH})+\delta(\text{CH})+\delta(\text{NCH})+\delta(\text{OCH})+$ $v(\text{halka})+v(\text{NC})+v(\text{NN})$	-	1291	25.0	1294	13.3	1308	70.0	1299	7.4	1298	7.0	1289	23.0
$\delta(\text{NCH})+\delta(\text{NH})+\delta(\text{NCH})+$ $\delta(\text{OCH})+v(\text{NN})+v(\text{halka})+v(\text{NC})$	1304	1284	51.5	1284	56.1	1296	15.5	1289	202.0	1289	197.3	1282	30.2
$\delta(\text{CH})+\delta(\text{NCH})+v(\text{halka})$	-	1241	594.0	1244	590.0	1287	24.0	1264	304.3	1265	340.0	1266	43.0
$\delta(\text{NCH})+\delta(\text{NH})+\delta(\text{CH})+\delta(\text{NC})$	1259	1228	9.0	1224	15.2	1283	0.2	1260	116.0	1254	80.0	1236	239.0
$\delta(\text{CH})+\delta(\text{NCH})+\delta(\text{triazol})+$ $\delta(\text{NH})+\delta(\text{OCH})+v(\text{CO})$	-	1199	88.0	1190	73.0	1249	142.0	1240	1.5	1238	1.2	1231	726.3
$\delta(\text{OCH})+\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$	-	1188	2.2	1183	2.1	1232	80.2	1209	405.0	1208	393.4	1220	0.3
$\delta(\text{NH})+\delta(\text{CH})+v(\text{halka})+v(\text{NC})$	-	1166	1.0	1170	2.0	1217	16.1	1171	150.3	1170	175.0	1180	6.2
$\delta(\text{CH})$	1144	1141	427.2	1141	434.0	1175	363.4	1144	110.0	1144	97.0	1162	33.0
$\delta(\text{NCH})+\delta(\text{triazol})+v(\text{NN})$	-	1106	19.0	1101	17.2	1167	6.3	1137	343.0	1137	332.0	1152	139.0
$\tau(\text{HCCH})$	1114	1100	2.5	1095	3.0	1121	2.0	1111	10.0	1113	10.0	1122	27.5
$\delta(\text{triazol})+\delta(\text{CH})+v(\text{CO})+\delta(\text{NCH})$	-	1082	4.0	1095	2.0	1109	8.0	1105	6.3	1102	6.2	1089	15.3

Çizelge 4.3. (devam)

$\delta(\text{CH})$	1075	1068	8.0	1069	6.1	1104	26.4	1100	9.0	1097	10.4	1077	11.4
$\tau(\text{OCCH})$	1024	1048	31.0	1047	29.0	1054	11.4	1033	34.0	1032	35.0	1061	16.5
$\nu(\text{halka})+\nu(\text{CBr})$	998	1046	12.0	1044	12.0	1009	472.0	1011	13.0	1011	10.2	1038	21.4
$\nu(\text{CC}) \nu(\text{CO})$	-	1010	35.0	1009	36.0	996	54.4	1009	1.0	1010	3.3	1015	15.0
$\delta(\text{SCH})+\delta(\text{triazol})$	-	982	2.0	983	2.0	993	144.0	990	34.4	989	41.4	983	15.5
$\delta(\text{halka})+\nu(\text{CBr})$	964	955	14.2	953	13.0	985	7.0	981	50.3	980	43.3	962	6.4
$\tau(\text{CSCH})+\delta(\text{triazol})+\nu(\text{NN})$	-	932	11.0	928	0.3	978	1.3	953	33.2	952	33.0	937	36.5
$\delta(\text{SCH})$	-	902	1.0	925	9.1	955	1.2	945	1.3	943	1.3	930	9.2
$\gamma(\text{CH})$	-	900	54.2	910	0.1	946	17.0	908	1.0	910	0.5	913	2.0
$\gamma(\text{CH})$	908	889	4.4	900	57.0	910	17.0	896	1.0	897	0.6	898	4.5
$\delta(\text{triazol})+\delta(\text{C=O})+\delta(\text{NH})+\delta(\text{COC})$	-	886	0.1	882	4.0	854	0.5	889	26.0	889	26.0	867	27.4
$\nu(\text{CO})+\delta(\text{CCH})+\tau(\text{NNCH})$	-	839	6.2	839	6.0	839	136.3	863	2.0	862	2.0	846	10.4
$\tau(\text{HCCH})+\delta(\text{SCH})+$ $\delta(\text{COC})+\delta(\text{OCC})$	-	821	20.0	819	26.4	810	2.4	848	1.4	848	2.0	833	11.4
$\delta(\text{CNH})+\delta(\text{halka})+\delta(\text{triazol})+$ $\delta(\text{COC})+\tau(\text{HCCH})+$ $\delta(\text{C=O})+\tau(\text{NNCH})+\tau(\text{HCSC})$	811	812	12.0	807	7.0	800	87.0	829	4.0	828	4.0	812	102.0
$\gamma(\text{CH})$	783	789	31.1	790	28.4	784	9.0	800	8.5	800	8.1	795	46.0
$\gamma(\text{CH})+\tau(\text{CCNH})$	-	772	22.3	772	22.0	784	38.0	770	62.3	770	63.0	786	34.0
$\tau(\text{HCCH})$	-	766	13.0	764	13.0	779	11.0	757	4.5	760	15.0	782	40.0
$\delta(\text{C=O})+\delta(\text{COC})+\delta(\text{CNC})+$ $\delta(\text{triazol})+\delta(\text{halka})+\tau(\text{NNCH})$	745	740	0.1	742	0.1	725	18.2	753	19.4	751	10.1	756	2.4
$\gamma(\text{triazol})+\gamma(\text{OCC})+$ $\tau(\text{COCH})+\tau(\text{OCCH})$	-	724	9.0	724	22.1	698	49.5	743	30.2	749	24.0	727	26.0
$\nu(\text{SC})+\delta(\text{CNC})+\delta(\text{triazol})$	-	723	32.0	719	16.3	696	4.0	728	35.1	727	34.0	696	33.4
$\gamma(\text{SC})+\delta(\text{CNC})$	693	693	20.4	693	21.0	694	1.3	697	6.0	697	6.0	684	0.1
$\gamma(\text{halka})$	668	668	2.0	668	1.3	674	34.0	680	44.1	681	43.0	675	0.1
$\gamma(\text{triazol})+\gamma(\text{CCO})$	-	662	5.0	662	5.0	670	10.0	662	1.5	670	2.1	655	18.0

Çizelge 4.3. (devam)

$\gamma(\text{NH})+\gamma(\text{triazol})+\nu(\text{SC})$	-	654	2.0	649	2.0	650	10.2	654	0.3	661	0.2	637	66.0
$\gamma(\text{NH})+\delta(\text{halka})+\tau(\text{CSCH})$	646	636	23.4	634	22.0	628	3.1	648	5.2	649	5.0	622	38.0
$\gamma(\text{NH})$	-	625	68.1	623	67.0	609	19.0	641	5.0	641	5.2	608	21.4
$\nu(\text{NH})+\delta(\text{halka})+\gamma(\text{triazol})$	-	604	7.0	601	5.3	598	4.0	608	19.0	613	18.0	593	1.0
$\gamma(\text{NH})+\delta(\text{halka})$	588	589	1.0	586	1.0	586	3.0	568	18.4	568	19.0	583	3.0
$\rho\text{r}(\text{CH}_2)+\rho\text{r}(\text{CH}_3)+\delta(\text{CCN})$	502	532	10.0	531	10.0	500	12.0	496	96.2	492	94.0	506	18.0
$\gamma(\text{halka})$	-	485	7.0	484	7.0	496	32.0	471	11.3	474	11.0	488	47.0
$\rho\text{r}(\text{C=O})+\rho\text{r}(\text{NH})+\delta(\text{NCC})$	-	414	6.4	413	6.4	412	0.1	432	4.3	433	4.1	399	1.3
$\gamma(\text{halka})$	-	395	0.1	393	0.1	399	6.4	412	1.3	412	1.2	396	5.3
$\rho\text{r}(\text{CH}_2)\text{out of } \rho\text{r}(\text{ester})$	-	378	16.0	378	17.0	374	4.0	385	15.2	388	1.0	370	5.0
$\rho\text{r}(\text{halka})+\rho\text{r}(\text{CH}_2)\text{düzlem dışı}$	-	374	1.0	373	0.4	359	20.0	384	2.0	385	14.3	353	16.0
$\gamma(\text{triazol})+\rho\text{r}(\text{CH}_2)\text{düzlem dışı}+\omega(\text{NH})+\rho\text{r}(\text{ester})$	-	367	13.0	366	12.0	351	1.0	377	20.5	378	22.0	344	5.0
$\rho\text{r}(\text{CH}_2)$	-	329	20.0	328	20.2	317	4.0	349	15.1	350	16.0	308	15.0
$\rho\text{r}(\text{halka})\text{düzlem dışı}+\gamma(\text{CNC})$	-	300	2.0	300	2.0	298	19.0	305	3.6	305	4.0	296	18.5
$\rho\text{r}(\text{halka})+\rho\text{r}(\text{CH}_2)\text{düzlem dışı}$	-	283	2.1	282	2.2	267	2.0	299	3.3	301	3.0	268	1.0
$\rho\text{r}(\text{sülf. metil})+\rho\text{r}(\text{halka})$	-	269	6.0	268	6.0	260	7.0	286	4.0	288	4.0	256	6.0
$\rho\text{r}(\text{ester})\text{düzlem dışı}+\delta(\text{CH}_2)\text{düzlem dışı}$	-	256	4.0	256	3.1	244	3.0	266	3.3	267	4.0	233	9.0
$\rho\text{r}(\text{ester})\text{düzlem dışı}$	-	250	2.0	252	2.5	238	8.0	236	2.3	238	3.0	224	5.0
$\rho\text{r}(\text{CH}_3)\text{düzlem dışı}+\rho\text{r}(\text{CH}_3)$	-	211	2.4	210	3.0	208	2.0	225	3.0	226	3.0	200	1.5
$\rho\text{r}(\text{CH}_3)\text{düzlem dışı}+\gamma(\text{NCC})$	-	196	1.3	195	1.3	192	1.2	193	2.1	194	2.0	187	1.1
$\rho\text{r}(\text{CH}_3)+\rho\text{r}(\text{halka})$	-	171	1.0	171	1.0	157	1.0	187	1.0	188	1.0	156	1.0
$\rho\text{r}(\text{CH}_3)+\rho\text{r}(\text{CH}_3)\text{düzlem dışı}$	-	143	2.4	143	2.5	138	0.4	148	1.4	149	2.0	131	3.3
$\rho\text{r}(\text{CH}_3)\text{düzlem dışı}$	-	136	1.1	139	1.1	134	3.0	143	1.0	142	1.0	127	0.1
$\rho\text{r}(\text{sülf. metil})\text{düzlem dışı}+\gamma(\text{triazol})+\gamma(\text{CNC})+\omega(\text{halka})$	-	121	0.2	121	0.2	111	2.0	114	0.4	116	0.5	116	1.2
$\rho\text{r}(\text{ester})+\rho\text{r}(\text{sülf. metil})\text{düzlem dışı}$	-	105	0.3	105	0.3	97	2.0	103	0.1	104	0.1	101	2.0

Çizelge 4.4. (devam)

$\rho_r(\text{ester})\text{düzlem dışı}+\rho_r(\text{sülf.metil})$	-	93	0.4	92	0.4	86	0.3	95	1.0	96	1.0	83	1.0
$\rho_r(\text{ester})+w(\text{C=O})+w(\text{NH})$	-	80	1.5	78	1.5	82	2.0	80	1.3	79	1.3	76	2.0
$\rho_r(\text{ester})\text{düzlem dışı}+$ $\rho_r(\text{sülf.metil})\text{düzlem dışı}$	-	65	1.0	65	1.2	68	1.0	62	1.0	63	1.0	64	1.0
$\rho_r(\text{sülf.metil})+\rho_r(\text{ester})$	-	60	1.4	60	1.3	58	3.0	60	2.0	61	2.0	52	3.4
$\rho_r(\text{halka})+\rho_r(\text{sülf.metil})$	-	44	0.1	44	0.1	45	0.1	45	0.2	46	0.2	41	0.1
$\rho_r(\text{ester})\text{düzlem dışı}+$ $\rho_r(\text{halka})\text{düzlem dışı}$	-	38	0.1	36	0.1	39	0.1	41	0.2	41	0.2	39	0.2
$w(\text{sülf.metil})+\rho_r(\text{halka})$	-	33	0.2	33	0.3	36	0.4	26	0.2	26	0.3	31	0.2
$w(\text{sülf.metil})+w(\text{ester})$	-	23	1.0	24	1.0	25	1.0	19	1.0	21	1.0	22	1.1
$w(\text{ester})$	-	16	0.1	15	0.1	18	0.1	13	0.1	14	0.1	17	0.1
R^2		0.9995		0.9995		0.9992		0.9996		0.9997		0.9995	
$RMSE$		19.426		19.723		23.981		16.362		15.307		18.395	

*Wang, 2009.

v: gerilme; δ : açılı bükülme; γ : düzlem dışı açılı bükülme; ρ_r : sallanma; w: makaslama; τ : bozulma.

N-H gerilme titreşimi genellikle 3300-3500 cm^{-1} aralığında gözlenir (Bellamy, 1975; Colthup, 1975; Spire, 2000). Bizim hesaplarımızda N-H gerilme titreşimi bütün setlerde 3358 cm^{-1} de ve bazı diğer titreşimlerle kombine olarak 1511-1618 cm^{-1} aralığında gözlendi. C=O in titreşim moduna karşılık gelen maksimum soğurma 1690-1750 cm^{-1} aralığında gözlenir (May, 2007). N-H ile kombine C=O nun gerilme modu 1618-1692 cm^{-1} aralığında olarak hesaplandı. C=O gerilme modunun düşük çıkması molekül içi hidrojen bağı etkisinden kaynaklanır. Aynı zamanda N4 atomunun güçlü elektronegatif etkisi C=O gerilmesinin zayıflamasına sebep olur. Aromatik C-Br gerilmesi 1065 cm^{-1} de gözlenmiştir (Kim, 2006). Bu mod bizim hesaplarımızda 962-1046 cm^{-1} aralığında bulunmuştur.

4.2.3. NMR kimyasal kaymaları

GIAO ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları optimize edilmiş geometriler için, COSMO (conductor-like screening solvation model) CHCl_3 çözücüsü ve vakumda, 6-31G(d), 6-31G(d,p) ve LANL2DZ temel setli HF ve B3LYP metotları kullanılarak yapıldı. Bu hesaplamanın sonuçları Çizelge 4.4.'te listelenmiştir. Hidrojenlerin deneysel ^1H kimyasal kayma değerleri tekil olarak mevcut olmadığından, CH_2 ve CH_3 hidrojen atomları için ^1H kimyasal kaymalarının ortalama değerleri verilmiştir. Bu değerler çizelge içinde koyu olarak yazılmıştır. HF seviyelerinde vakumda ^1H kimyasal kaymalarını 1,474-7,558, 1,449-7,630 ve 1,614-8,424 ppm ve CHCl_3 içinde ise 1,504-7,629, 1,482-7,794 ve 1,647-8,614 ppm olarak hesapladık. Benzer biçimde, B3LYP seviyelerinde vakumda 1,389-7,698, 1,392-8,508 ve 1,518-9,157 ppm ve CHCl_3 içinde ise 1,422-7,623, 1,429-8,412 ve 1,558-9,038 ppm olarak hesaplandı. Bu değişimler 1,481-8,084 ppm olarak gözlendi (Wang, 2009) ve bu değerler Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Bu şekilde yazım spektroskopik parametrelerin güvenilir bir biçimde yorumlanmasını garanti altına alır. Şekil 4.1'den görüleceği üzere bileşiğin molekül yapısı aromatik halkaya bağlı Br atomu içerir. Br atomunun elektronegatif özellikleri iyi bilinir (Nelson, 2003). Molekülümüz için 7,318-7,492 ppm'deki rezonanslar, bu aromatik halka hidrojenlerine atfedilmiştir. Ayrıca, N4 atomuna bağlı H6 atomunun kimyasal kayması 8,084 ppm olarak gözlenmiştir

(Wang, 2009). Bu kimyasal kayma değeri bütün hesaplamalar için 6,760-9,157 ppm olarak bulunmuştur.

¹H kimyasal kaymaları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki ilişki, CH₂ ve CH₃ hidrojen atomları için hesaplanmış ¹H lerin kimyasal kayma değerlerinin ortalaması ile bunlara karşılık gelen deneysel kimyasal kayma değerleri arasındaki lineer korelasyon katsayıları (R²) elde edilerek yapılmıştır. Bu değerler Çizelge 4.4.'ün son satırında verilmiştir. Bu değerlere göre, deneysel ve hesaplanmış ¹H kimyasal kaymalar arasındaki uyum HF seviyesinde vakumda iyi çözücüde kötü olmasına rağmen B3LYP seviyesinde bunun tam tersidir. Bu, hesaplamalarda B3LYP seviyesinin elektron korelasyon etkilerini hesaba katmasından dolayıdır. Çünkü çözücü, optimize geometrik yapının değişimine neden olan elektron korelasyonunu artırır. Bu yüzden elektron korelasyonu hesaplanan NMR kimyasal kaymalarının doğru tayininde çok önemli bir faktördür.

Molekül için deneysel ¹³C kimyasal kayma değerleri literatürde bulunmadığından karşılaştırılma yapılamamasına rağmen bu değerler de Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Bunlar, HF seviyelerinde vakumda 16,495-158,445, 16,159-159,916 ve 23,190-191087 ppm ve CHCl₃ içinde ise 16,649-159,990, 16,858-161,417 ve 24,136-192,786 ppm olarak hesaplanmıştır. B3LYP seviyelerinde ise vakumda 20,653-156,002, 20,902-158,1768 ve 28,605-180,152 ppm ve CHCl₃ içinde ise 20,798-156,979, 21,071-159,131 ve 29,578-181,543 ppm olarak hesaplanmıştır. Tekil yerleşikli benzenlerdeki ¹³C etkileri daha önce araştırılmıştır. Bir benzen halkasında Br yer değiştirilmiş C için kimyasal kayma değerleri yaklaşık olarak 122,5 ppm olarak gözlenmiştir (Nelson, 2003). Bizim molekülümüzdeki C11 atomu için bu sonuç HF seviyelerinde 12,584-138,529 ppm ve B3LYP seviyelerinde ise 127,440-142,651 ppm olarak hesaplandı. Orto C için, kimyasal kayma değeri yaklaşık 131,4 ppm olarak gözlendi (Nelson, 2003). Molekülümüzdeki C10 ve C12 atomlarının bu kimyasal kayma değerleri HF seviyelerinde 132,364-146,995 ppm ve B3LYP seviyelerinde ise 124,631-138,236 ppm olarak hesaplandı. Bununla birlikte, meta ve para C'lerinin kimyasal kayma değerleri 129,7 ve 126,4 ppm olarak gözlendi. C9 veya C13 ve C8 atomları için bu değerler HF seviyelerinde 140,190-152,248 ppm ve

B3LYP seviyelerinde ise 109,788-123,379 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, C10, C11 ve C12 atomlarını üzerindeki indükleyici etkiler, Br atomundan dolayı ortaya çıkar ve C8 atomunun hesaplanmış büyük kimyasal kayma değeri N4 atomunun büyük bir elektronegatif özelliğe sahip olmasından dolayı olabilir. İlave olarak karboksilik asit içindeki C5 atomunun kimyasal kayma değeri 160 ppm'den 180 ppm'e kadar değişiklik gösterebilir (Friebolin, 2005). Bu değer HF seviyelerinde 158,445-192,786 ppm ve B3LYP seviyelerinde ise 156,002-181,543 ppm olarak hesaplanmıştır. Karbon ve hidrojenler için diğer hesaplanmış bütün kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.4.'te listelenmiştir.

Çizelge 4.4. Molekülün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kaymaları. Kimyasal kaymalar TMS ye göredir ve ppm birimindedir

Atom	Deneysel (ppm)* (CHCl_3)	HF						B3LYP					
		6-31G(d)		6-31G(d,p)		LANL2DZ		6-31G(d)		6-31G(d,p)		LANL2DZ	
		Boşluk	CHCl_3	Boşluk	CHCl_3	Boşluk	CHCl_3	Boşluk	CHCl_3	Boşluk	CHCl_3	Boşluk	CHCl_3
C1	-	16.495	16.649	16.684	16.858	23.190	24.136	20.653	20.798	20.900	21.071	28.605	29.578
C2	-	52.737	53.239	53.288	53.803	59.634	60.625	60.514	60.939	61.331	61.782	71.884	73.042
C3	-	149.357	149.631	150.914	151.174	167.339	167.696	144.604	144.986	146.792	147.141	161.804	162.391
C4	-	120.307	121.238	121.716	122.653	134.190	135.355	119.777	120.612	121.826	122.650	131.167	132.236
C5	-	158.445	159.900	159.916	161.417	191.087	192.786	156.002	156.979	158.176	159.131	180.512	181.543
C6	-	54.707	56.414	55.248	56.963	64.202	67.202	61.020	62.721	61.869	63.587	74.082	76.928
C7	-	15.068	15.203	15.189	15.312	15.463	15.725	14.364	14.403	14.405	14.430	16.952	17.176
C8	-	140.190	141.539	141.925	143.283	150.692	152.248	131.699	132.863	134.007	135.135	142.060	143.476
C9	-	111.676	112.073	112.727	113.108	124.439	124.791	109.788	110.461	111.322	111.976	122.299	123.078
C10	-	133.034	133.912	133.888	134.779	146.047	146.995	125.367	125.955	126.687	127.253	137.429	138.236
C11	-	122.584	122.052	124.268	123.718	139.239	138.529	127.664	127.440	129.911	129.636	142.651	142.590
C12	-	132.364	133.480	133.239	134.371	145.328	146.630	124.631	125.515	125.963	126.825	136.440	137.667
C13	-	113.210	114.419	114.223	115.448	125.075	126.500	110.511	119.990	111.956	113.419	121.518	123.379
H1(SCH_3)	2.391	1.605	1.764	1.609	1.778	1.711	1.945	1.664	1.815	1.720	1.880	1.744	1.952
H2(SCH_3)	2.391	2.555	2.418	2.587	2.437	2.703	2.622	2.782	2.638	2.883	2.722	2.981	2.828
H3(SCH_3)	2.391	2.135	2.295	2.136	2.303	2.150	2.395	2.229	2.378	2.271	2.423	2.307	2.519
H(SCH_3)	2.391	2.100	2.159	2.111	2.173	2.188	2.321	2.225	2.277	2.291	2.342	2.344	2.433
H4(CH_2S)	5.441	4.795	4.999	4.789	5.000	4.535	4.809	4.924	5.083	5.043	5.206	4.614	4.827
H5(CH_2S)	5.441	4.851	5.042	4.849	5.048	4.705	4.958	4.908	5.065	5.034	5.199	4.629	4.837

Çizelge 4.4. (devam)

H(CH₂S)	5.441	4.823	5.021	4.819	5.024	4.620	4.884	4.916	5.074	5.039	5.203	4.622	4.832
H6(NH)	8.084	6.808	6.760	7.309	7.249	8.144	8.052	7.698	7.623	8.508	8.412	9.157	9.038
H7(Ar-H)	7.318- 7.334	7.537	7.733	7.583	7.781	8.280	8.548	6.980	7.132	7.187	7.339	7.663	7.865
H(Ar-H)	7.318- 7.334	7.579	7.764	7.619	7.807	8.338	8.593	7.022	7.159	7.224	7.361	7.682	7.896
H(Ar-H)	7.326	7.558	7.749	7.601	7.794	8.309	8.571	7.001	7.146	7.206	7.350	7.673	7.881
H9(Ar-H)	7.476- 7.492	6.801	7.036	6.892	7.127	7.646	7.960	6.370	6.584	6.600	6.814	7.101	7.402
H10(Ar-H)	7.476- 7.492	8.174	8.221	8.367	8.406	9.202	9.268	7.848	7.886	8.234	8.271	8.692	8.740
H(Ar-H)	7.484	7.488	7.629	7.630	7.767	8.424	8.614	7.109	7.235	7.417	7.543	7.897	8.071
H11(OCH ₂)	4.500- 4.571	4.114	4.218	4.072	4.178	4.479	4.688	4.288	4.377	4.360	4.451	4.694	4.870
H12(OCH ₂)	4.500- 4.571	4.127	4.225	4.085	4.184	4.490	4.695	4.298	4.381	4.369	4.450	4.703	4.872
H(OCH₂)	4.536	4.121	4.222	4.079	4.181	4.485	4.692	4.293	4.379	4.365	4.451	4.699	4.871
H13(OCH ₂ CH ₃)	1.481- 1.529	1.634	1.617	1.607	1.592	1.790	1.749	1.529	1.520	1.525	1.518	1.676	1.646
H14(OCH ₂ CH ₃)	1.481- 1.529	1.120	1.258	1.100	1.241	1.215	1.413	1.079	1.208	1.098	1.232	1.161	1.354
H15(OCH ₂ CH ₃)	1.481- 1.529	1.668	1.638	1.641	1.613	1.837	1.778	1.558	1.538	1.554	1.537	1.716	1.673
H(OCH₂CH₃)	1.505	1.474	1.504	1.449	1.482	1.614	1.647	1.389	1.422	1.392	1.429	1.518	1.558
R ²		0.9627	0.9537	0.9773	0.9718	0.9617	0.9591	0.9985	0.9985	0.9929	0.9972	0.9716	0.9798

* Wang, 2009.

4.2.4. Enerjiler ve dipol momentler

Bileşiğin enerji davranışını değerlendirmek için, dimetilsülfoksit (DMSO), etanol ve kloroform çözücüleri içinde enerji hesapları yapıldı. Bunun için B3LYP/6-31G(d) seti kullanılarak COSMO çözücü modeli kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Çizelgede ayrıca hesaplanan bileşiğin dipol momentleri ve HOMO (En Yüksek Yerleşik Moleküler Orbital) ve LUMO (En Düşük Boş Moleküler Orbital) enerjileri ve bunlar arasında enerji aralığı verilmiştir. Çizelgeden anlaşılacağı gibi COSMO modeli kullanılarak hesaplanan bileşiğin toplam enerjisi çizelgede verilen çözücünün kutuplanabilirliği ile azalmış yani çözücü için gaz fazdan sıvı faza gidildikçe molekülün kararlılığı artmıştır. İlave olarak, bileşiğin dipol momentleri ve HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı, çözücünün kutuplanabilirliği ile artmıştır. Çözücünün kutuplanabilirliği molekül içindeki yük delokalizasyonunu artırır ki bu da dipol momentlerinin artmasının sonucudur. Güçlü çözücü kutuplanabilirliği büyük bir taban durum dipol momentine etkisine sebep olur (Masternak, 2005; Le, 2008).

Çizelge 4.5. Molekülün hesaplanmış enerjileri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerji değerleri ve HOMO-LUMO enerji farkı

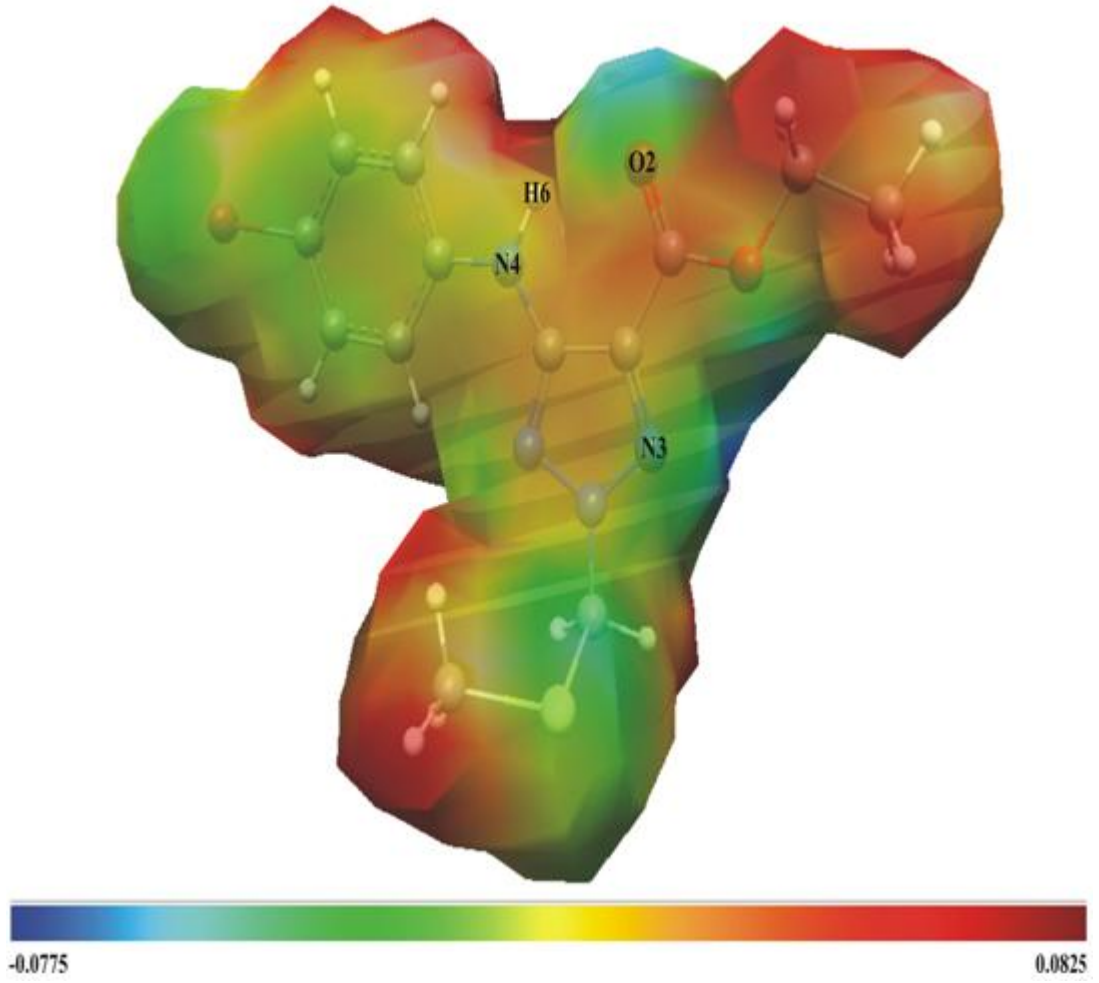
	Gas fazı ($\epsilon=1$)	Kloroform ($\epsilon=4.9$)	Etanol ($\epsilon=24.55$)	DMSO ($\epsilon=46.70$)
E_{total} (Hartree)	-3845.873975	-3845.885147	-3845.889355	-3845.889501
E_{Homo} (eV)	-5.557	-5.615	-5.633	-5.638
E_{Lumo} (eV)	-1.416	-1.434	-1.449	-1.447
ΔE (eV)	4.141	4.181	4.184	4.191
μ (D)	3.1643	3.4971	3.5816	3.6187

4.2.5. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) $V(r)$, bir molekülün etrafında bir $r(x,y,z)$ noktasına yerleştirilmiş pozitif bir deneme yükü ile kendisi arasındaki etkileşim enerjisi ile tanımlanır. Herhangi bir sistem için $V(r)$,

$$V(\mathbf{r}) = \sum \frac{Z_A}{|R_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3r' \quad (4.2)$$

bağıntısı ile hesaplanır (Politzer, 2002). Burada Z_A , R_A noktasına yerleştirilmiş A çekirdeğinin yükü, $\rho(\mathbf{r}')$ molekülün elektron yoğunluk fonksiyonu ve r' keyfi integral değişkenidir. MEP elektron yoğunluğu ile ilgilidir ve hidrojen bağı etkileşimleri, nükleofilik reaksiyon ve elektrofilik atak gibi etkilere karar vermek için çok kullanılan bir hesaplama tekniğidir (Luque, 2000; Scrocco, 2002; Okulik, 2005). Molekülün B3LYP/LANL2DZ temel setinde optimize edilmiş molekül geometrisi için MEP yüzey haritası Şek. 4.2'de verilmiştir. MEP'in negatif bölgeleri (mavi ve yeşil) elektrofilik reaksiyonlarla ilgiliyken, MEP'in pozitif (kırmızı) bölgeleri nükleofilik reaksiyon bölgeleriyle ilgilidir. Şekil 4.2.'den görüleceği gibi molekül üzerinde iki tane elektrofilik reaksiyon bölgesi mevcuttur. Bu bölgeler triazol halkası, N3 ve O2 atomları üzerine yerleşmiştir. En büyük negatif $V(r)$ değeri -0,0708 a.b ile N3 atomu aitken en küçük negatif $V(r)$ değeri -0,0117 a.b ile O2 atomu aittir. Nükleofilik reaksiyonlar tanımlayan maksimum pozitif bölgeler hidrojen atomları üzerinde yoğunlaşmış ve en büyük değeri 0,0825 a.b.'dir. MEP haritasındaki bu sonuçlara göre, negatif potansiyel bölgesi elektro negatif atomlar üzerindeyken pozitif potansiyel bölgesi, hidrojen ve hidrojen atomlarının etrafındadır. Bu yerler bileşiğin kovalent olmayan etkileşimlere sahip olabileceği bölgeler hakkında bilgi verir. MEP ayrıca molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile tanımlanan bölgeler için oldukça tatmin edici sonuçlar verir (Politzer, 2000).

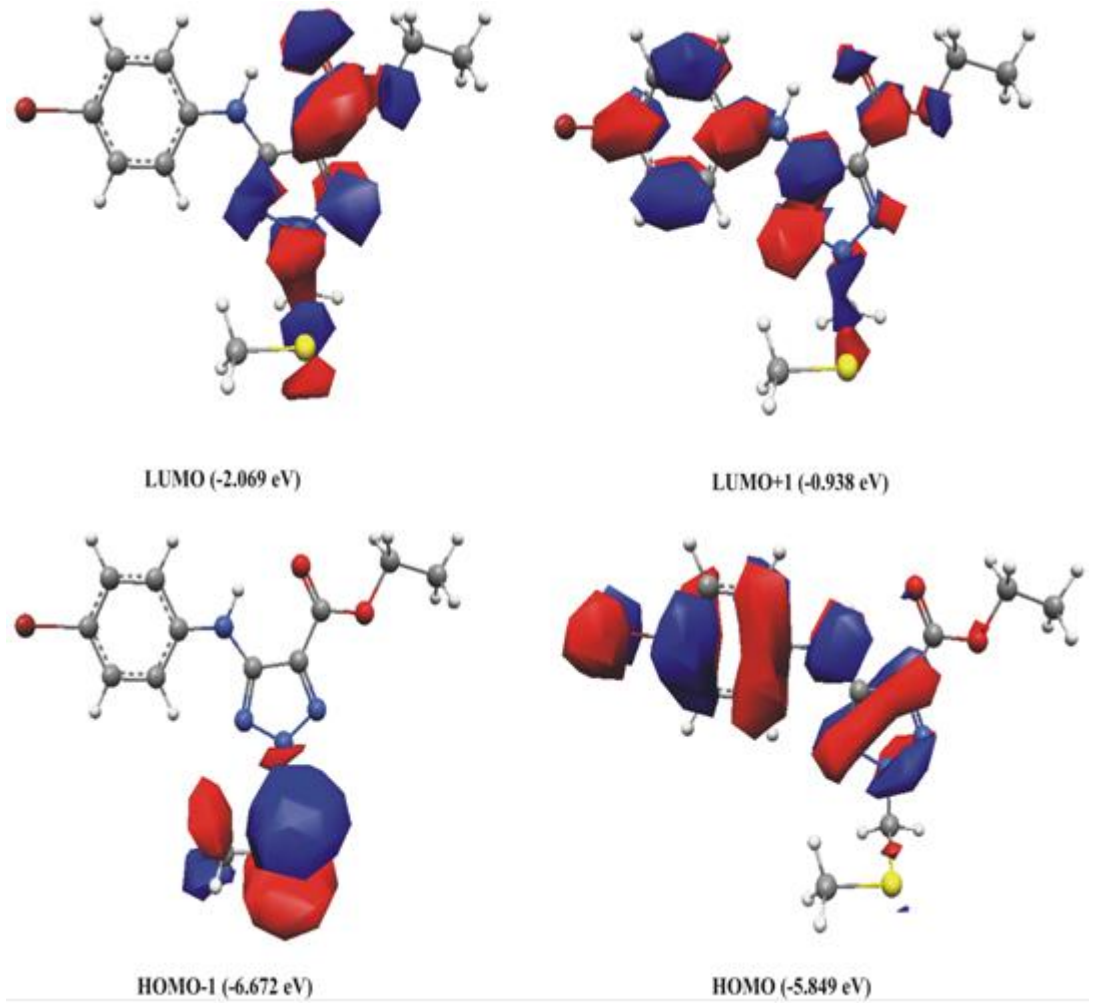


Şekil. 4.2. 5-(4-Bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülünün MEP yüzey haritası

4.2.6. Frontier molekül orbital (FMO) analizi

FMO, bir molekülün, moleküler reaktivliği, ışık soğurabilirliği, optik ve elektrik özelliklerin tanımlanmasında önemlidir (Fleming, 1976). HOMO ve LUMO kimyasal tepkimelerde ana molekül orbitalleri olarak görev yaparlar. Bu yüzden Frontier Molekül Orbitaller olarak adlandırılırlar. Daha öncede tanımladığımız gibi HOMO, elektronlar tarafından işgal edilmiş en dış molekül orbitaldir ve bir elektron vericisi gibi davranır. LUMO ise elektronlar tarafından işgal edilmemiş ilk boş molekül orbitaldir ve bir elektron alıcısı gibi davranır. Bu nedenle HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeli ile ilgilidir ve molekülün elektron verme yeteneğini temsil eder. LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisi ile ilgilidir ve molekülün

elektron alma yeteneğini temsil eder. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, molekülün kimyasal kararlılığının göstergesidir. Molekülün B3LYP/LANL2DZ setinde hesaplanmış HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri Şek. 4.3'te verilmiştir. Şekilden anlaşıldığı üzere HOMO, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri bromofenolamin, triazol, karboksilik asit ve S atomu üzerinde yerleşmiştir. HOMO-1 orbitali ise metilsülfanilmetil grubu üzerinde yerleşmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı 3,78 eV'tur. Bu büyük enerji aralığı, molekülün çok kararlı bir yapıda olduğunu gösterir.



Şekil 4.3. 5-(4-Bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2H-1, 2, 3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülünün HOMO-1, HOMO, LUMO, ve LUMO+1 orbital şekilleri ve enerji değerleri

4.2.7. Doğal bağ orbital (NBO) analizi

Molekülün NBO analizi, B3LYP/LANL2DZ setinde optimize olmuş moleküler yapı için yapıldı ve moleküldeki kritik noktalarından seçilmiş kimyasal bağlar ve NBO işgalietleri Çizelge 4.6.'da listelenmiştir. NBO analizi, konjugüye yapılarda gözlenen, molekülümüz için ise triazol halkası içindeki C4-N3 ve N1-N2 bağlarının ve benzen halkası içindeki C-C bağlarının tek-çift düzeninin, nasıl olduğu verir. C3-N4 bağının NBO işgalietleri C4-C5 bağınınkinden çok büyüktür. Bu, C3-N4 bağının C4-C5'dan çok güçlü olduğunun bir göstergesidir. Çizelgede verilen bütün sonuçlar, kristal yapı için bulunan deneysel bağ uzunlukları ile uyum içindedir. İyi bilindiği üzere NBO analizi moleküler sistemlerde molekül içi ve moleküller arası bağlanma ve yük transferi ya da konjugüye etkileşimler çalışmak için etkili bir metottur (Snehalatha 2009). Büyük $E^{(2)}$ değeri elektron alıcı ve elektron vericiler arasındaki etkileşimin daha şiddetli olduğunu gösterir. İşgal edilmiş Lewis-tipi NBO orbitalleri ve işgal edilmemiş non-Lewis orbitalleri arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, kararlı bir alıcı-verici etkileşimine karşılık gelir. Kararlılık enerjisi $E^{(2)}$ aşağıda verilen ikinci derece pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak elde edilir (Schwenke, 1985; Gutowski, 1993).

$$E^{(2)} = -n_{\sigma} \frac{\langle \sigma | F | \sigma \rangle^2}{\varepsilon_{\sigma^*} - \varepsilon_{\sigma}} - n_{\sigma} \frac{F_{ij}^2}{\Delta E} \quad (4.3)$$

Burada $\langle \sigma | F | \sigma \rangle^2$ ya da F_{ij}^2 i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matrisi elemanları, ε_{σ} ve ε_{σ^*} , sırasıyla σ ve σ^* NBO orbitallerinin enerjileri ve n_{σ} ise verici σ orbitalinin nüfus yoğunluğudur. Bu çerçevede, molekülün NBO analizi, etkileşimlerin $n \text{O}2 \rightarrow \sigma \text{N}4 - \text{H}6$ sisteminin elektron taşıma süreci içinde olduğunu göstermiştir. Elektron transferinin $6,81 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ kararlılık enerjisi ile O2 atomunun çift bağından (LP), N4-H6 antibağ orbitaline doğrudur. Bu bir molekül içi etkileşimdir. Garabowski vd. yalıtılmış enaminone (C=O) içeren N-H \cdots O2 hidrojen bağının enerjisinin $8,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Garabowski,2007). Ayrıca, H6 \cdots O2'nin molekül içi H \cdots O mesafesinin $2,22 \text{ \AA}$ dır (Wang, 2009). Bu mesafe, O ve

H atomları (2,72 Å) arasındaki Van der Walls ayrışmasınıninkinden daha kısadır (Sato, 2005). Bu durum incelemesi yapılan molekül için N-H \cdots O2 molekül içi etkileşimin varlığını desteklemektedir.

Çizelge 4.6. Molekülün seçilmiş NBO işgalietleri

NBO	İşgalietler (a.b)	NBO	İşgalietler (a.u)
BD(1) H6 - N4	1.97823	BD*(1) H6 - N4	0.03068
BD(1) C4 -N3	1.97556	BD*(1) C4 -N3	0.01582
BD(2) C4 -N3	1.79377	BD*(2) C4 -N3	0.48157
BD(1) C4 - C3	1.97101	BD*(1) C4 - C3	0.04490
BD(1) C4 - C5	1.97021	BD*(1) C4 - C5	0.05781
BD(1) N2 - N1	1.98279	BD*(1) N2 - N1	0.05496
BD(2) N2 - N1	1.86113	BD*(2) N2 - N1	0.94486
BD(1) N2 - N3	1.98526	BD*(1) N2 -N3	0.04553
BD(1) N2 - C2	1.98586	BD*(1) N2 - C2	0.05811
BD(1) N1 - C3	1.97527	BD*(1) N1 - C3	0.01920
BD(1) C3 - N4	1.98178	BD*(1) C3 - N4	0.02772
BD(1) C2 - S1	1.97198	BD*(1) C2 - S1	0.03934
BD(1) S1 - C1	1.98982	BD*(1) S1 - C1	0.00837
BD(1) C5 - O2	1.99216	BD*(1) C5 - O2	0.01909
BD(2) C5 - O2	1.98000	BD*(2) C5 - O2	0.32464
BD(1) C5 - O1	1.98769	BD*(1) C5 - O1	0.08806
BD(1) O18 - C6	1.98535	BD*(1) O18 - C6	0.03679
BD(1) C6 - C7	1.98859	BD*(1) C6 - C7	0.00756
BD(1) N4 - C8	1.98288	BD*(1) N4 - C8	0.03206
BD(1) Br1 - C11	1.97850	BD*(1) Br1 - C11	0.04150
BD(1) C13 - C8	1.97044	BD*(1) C13 - C8	0.02235
BD(1) C13 - C12	1.96767	BD*(1) C13 - C12	0.01507
BD(2) C13 - C12	1.69889	BD*(2) C13 - C12	0.32575
BD(1) C8 - C9	1.97105	BD*(1) C8 - C9	0.02485

Çizelge 4.6. (devam)

BD(2) C8 – C9	1.63562	BD*(2) C8 – C9	0.39847
BD(1) C9 – C10	1.96660	BD*(1) C9 – C10	0.01652
BD(1) C10 – C11	1.98132	BD*(1) C10 – C11	0.02925
BD(2) C10 – C11	1.69668	BD*(2) C10 – C11	0.39658
BD(1) C11 – C12	1.98083	BD*(1) C11 – C12	0.02931
BD, 2-merkezi bağ; BD*, 2-merkezi antibağ			

4.2.8. Termodinamik parametreler

Molekülün termodinamik parametreleri, 6-31G(d), 6-31G(d,p) ve LANL2DZ temel setlerde HF ve B3LYP metotları kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.7.'de listelenmiştir. Ayrıca, molekülün oda sıcaklığında toplam enerjileri ve entropi değişimleri de çizelgede verilmiştir. Sıfır nokta titreşim enerjisi (ZPTE) ve entropi [$S_{vib}(T)$] verileri skala etmeyi gerektirir (Scott, 1996). 1,2,3- ve 1,2,4- Triazol içeren bazı bileşiklerin önceki çalışmalarında ZPTE ve dipol moment değerleri sırasıyla $\sim 155, 0-476,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $\sim 3,0 - 6,0 \text{ D}$ olarak bulunmuştur (Abboud, 2001; Palmer, 2005). Bu sonuçlar bizim çalışmamızda elde edilen sonuçları desteklemektedir. Bu yüzden, molekül için ZPTE, entropi, dipol moment ve enerjinin sonuçları 1,2,3-triazol grubunu içeren bazı moleküller için kullanılabilir.

Çizelge 4.7. Molekülün hesaplanmış enerjileri (a.b.), sıfır nokta titreşim enerjileri (kcal·mol⁻¹), entropileri (kcal·mol⁻¹·K⁻¹) ve dipol momentleri

Parametreler	HF			B3LYP		
	6-31G(d)	6-31G(d,p)	LANL2DZ	6-31G(d)	6-31G(d,p)	LANL2DZ
Dipole moment	3.5440	3.5615	3.3683	3.1643	3.1822	2.7782
Sıfır nokta titreşim enerjisi(ZPTE)	186.969	186.197	186.954	173.628	173.188	173.050
Toplam enerji	-3838.09320	-3838.12061	-891.03626	-3845.87398	-3845.89793	-896.96674
Entropi						
Dönme	36.364	36.362	36.414	36.409	36.406	36.468
Ötelenme	43.628	43.628	43.628	43.628	43.628	43.628
Titreşim	77.786	77.536	77.661	82.393	82.263	87.783
Toplam	157.779	157.527	157.703	162.430	162.298	162.879

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma, birçok kullanım alanı olan triazol içeren bir bileşimin yapısal ve spektroskopik (IR, Raman ve ^{13}C ve ^1H NMR) özelliklerinin teorik çalışmasıdır. Deneysel sonuçlar literatürde mevcut olan çalışmalardan alınmıştır. Deneysel verileri anlamının ve eksik bilgileri tamamlamanın yolu, simülasyon programlarıyla molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemektir. Ancak, deneysel ve teorik olarak elde edilen veriler karşılaştırılarak, incelemesi yapılan molekül hakkında daha kesin bilgilere ulaşılabilir. Daha önce söylediğimiz gibi molekülün geometrik optimizasyonu için yaklaşık yapısı programa giriş verisi olarak verilir. Program, bu yapı üzerinden potansiyel enerji yüzeyini tarayarak yapının minimum enerjiye sahip olduğu en kararlı hali ya da minimum enerjiye sahip konum vektörünü hesaplar. Titreşim frekansları ise enerji ifadesinin yerdeğiştirme koordinatlarına göre ikinci türevlerinden hesaplanır. Hesaplanan titreşim frekansları harmonik titreşim frekanslarıdır. Gerçek moleküllerin titreşim frekansları incelenirken anharmonik yaklaşım kullanılmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, 5-(4-bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2h-1, 2, 3-triazol-4-karboksilik asit etil ester molekülünün taban durumdaki molekül yapısı, titreşim frekansları ve ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kaymaları değerleri, 6-31G(d), 6-31G(d,p) ve LANL2DZ temel setlerinde HF ve DFT/B3LYP metotları kullanılarak teorik olarak bulunmuştur. Titreşim frekansları için, HF metodu, B3LYP metodunda daha iyi sonuçlar vermesine rağmen geometrik parametreler için B3LYP metodu HF metodundan daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu karşılaştırmalar, deneysel olarak ölçülmüş veriler ile teorik olarak hesaplanmış verilerin arasındaki korelasyon değerlerine göre yapılmıştır. Korelasyon değeri 1'e en yakın olan durum en iyi uyuma anlamına gelir.

B3LYP seviyesinde CHCl_3 çözücüsünde hesaplanan ^1H kimyasal kaymaları, boşluk ortamında hesaplanan değerlerden daha iyi olduğu gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, COSMO çözücü modeli ile B3LYP hesapları, sonuçları önemli ölçüde geliştirmiştir. Fakat bu gelişme, HF metodu için elde edilmemiştir. Bu, manyetik özelliklerin

hesaplanmasında önemli olan elektron korelasyonlarının, HF metodunda ihmal edilmesine atfedilebilir.

Molekülün toplam enerjisi çözücünün kutuplanabilirliği ile azalmıştır. Yani, molekülün kararlılığı, gaz fazından çözücü faza doğru gidildikçe artmaktadır. MEP yüzey haritası, negatif potansiyele sahip yerlerin elektronegatif atomlar üzerinde, pozitif potansiyele sahip yerlerin ise hidrojen ve hidrojen atomlarının etrafında olduğunu göstermiştir. Bu yerler, bileşiğin kovalent olmayan etkileşimlere sahip olabileceği bölgeler hakkında bilgi verir.

Molekülün HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki büyük enerji değeri, molekül kararlılığı hakkında önemli bilgiler vermektedir. NBO analizi molekül içi $n(O2) \rightarrow \sigma(N4-H6)$ etkileşiminin olduğunu gösterdi. Kararlılık enerjisi ikinci mertebe pertürbasyon teorisinden elde edilmiştir. MEP analizi, molekül içi N4-H6...O2 (H6...O2; molekül hidrojen bağı etkisini gösterir) hidrojen bağı etkileşmesinin olduğunu destekledi.

Çalışma ayrıca, geometrik parametreler için B3LYP metodunun HF metodundan, titreşim frekansları için HF metodu B3LYP metodundan ve NMR kimyasal kayma değerleri için ise B3LYP metodunun HF metodundan daha iyi sonuçlar verdiğini gösterdi. İlave olarak, diğer (termodinamik parametreler, HOMO, LUMO, NBO ve MEP gibi) molekül özelliklerinin belirlenmesinde DFT/B3LYP metodunun daha kullanışlı olduğu görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abboud, J-L.M., Foces-Foces, C., Notario, R., Trifonov, R.E., Volovodenko, A.P., Ostrovskii, V.A., Alkorta, I., Elguero, J., 2001. Basicity of *N*-H- and *N*-methyl-1,2,3-triazoles in the gas phase, in solution, and in the solid state—an experimental and theoretical study. *European Journal of Organic Chemistry*, 2001(16) 3013-3024.
- Akalın, E., 2001. Serbest ve Kompleks Yapıdaki Diaminobenzen Moleküllerinin Kuramsal ve Deneysel Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 118s., İstanbul.
- Al-Soud Yassen, A., A-Dweri Mohammad, N., Al-Masoudi Najim, A., 2004. Synthesis, antitumor and antiviral properties of some 1,2,4-triazole derivatives. *II Farmaco*, 59 (10), 775-783.
- Alvarez, R., Velazquez, S., San-Felix, A., Aquaro, S., De Clercq, E., Perno, C.F., Karlsson, A., Balzarini, J., Camarasa, M.J., 1994. 1,2,3-Triazole-[2,5-Bis-O-(tert-butyl-dimethylsilyl)-.beta.-D-ribofuranosyl]-3'-spiro-5''-(4''-amino-1'',2''-oxathiole 2'',2''-dioxide) (TSAO) analogs: synthesis and anti-hIV-1 activity *Journal of Medicinal Chemistry*, 37 (24), 4185-4194.
- Atkins, P.W., Friedman R.S., 1996. *Molecular Quantum Mechanics*. 3. Baskı, s. 562, Oxford.
- Bahat, M., 2000. Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Banwell, C.N., McCash, E.M., 1996. *Fundamental Of Molecular Spectroscopy*, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, s. 308, New Delhi.
- Becke, A.D., 1993. Density-functional thermochemistry III. the role of exact exchange. *Journal of Chemistry Physics*, 98, 5648.
- Bellamy, L.J., 1975. *The IR spectra of Complex Molecules*. John Wiley and Sons, 448 p., New York.
- Bhat, A.R., Bhat, G.V., Shenoy, G.G., 2001. Synthesis and in-vitro antimicrobial activity of new 1,2,4-triazoles. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 53 (2), 267-272.
- Bishop, D. M., 1973. *Group Theory and Chemistry*. Claredon Pres, 294 s., Oxford.
- Bransden, B.H., 1989. *Atom ve Molekül Fiziği*, Çev.: F. Köksal, H. Gümüş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.

- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberly, S.E., 1975. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, 547 p., New York.
- Ditchfield, R., 1974. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism-1. a gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts. *Molecular Physics*, 27(4), 789-807.
- Demirbas N, Ugurluoglu R, Demirbas A., 2002. Synthesis of 3-alkyl(aryl)-4-alkylidenamino-4,5-dihydro-1h-1,2,4-triazol-5-ones and 3-alkyl-4-alkylamino-4,5-dihydro-1h-1,2,4-triazol-5-ones as antitumor agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10 (12), 3717-3723.
- Dong, H.-S., Quan, B., 2000. Structural and spectral characterization of ethyl 2-ethyl-5-(1-naphthylamino)-1,2,3-triazole-4-carboxyate. *Journal of Molecular Structure*, 553, 31-36.
- Fleming, I., 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, 249 p. London.
- Friebolin, H., 2005. *Basic One-and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley VCH, 4. ed., 430 s. Weinheim.
- Gans, P., 1971. *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, s. 236, London.
- Ghozlan, S.A.S., Abdelhamid, I.A., Ibrahim, H.M., Elnagdi, M.H., 2006. Studies with 2-arylhydrazononitriles: a new convenient synthesis of 2, 4-disubstituted-1,2,3-triazole-5-amines. *Arkivoc*, 15, 53-60.
- Gill, P.M.W., 1998. DFT, HF and Self Consistent Field, *Enc. of Comp. Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Grabowski, S.J., 2007. N-H...O intramolecular hydrogen bonds—the influence of external agents on p-electron delocalization. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 811, 61-67.
- Gutowski, M., Chalasinski, G., 1993. Accuracy of the boys and bernardi function counterpoise method. *Journal of Chemical Physics*, 98 (6), 4728-4738.
- Gündüz, T., 2002. *Instrumental Analiz*. Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Yayını, 1357 s. Ankara.
- Hay, M.B., Myneni, S.C.B., 2007. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. part 1: infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3518-3532.
- Hohenberg, P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, *Physics Review*, 136 (3B), 864.

- Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N., 2007. Lehrbuch der Anorganischen Chemie [Gebundene Ausgabe]. de Gruyter, 2033 s. Berlin, New York.
- Jensen F., 1999. Introduction to Computational Chemistry, John-Wiley and Sons Inc., New York.
- Katica, C.R., Vesna, D., Vlado, K., Dora, G.M., Aleksandra, B., 2001. Synthesis, antibacterial and antifungal activity of 4-substituted-5-aryl-1,2,4-triazoles molecules. 6 (10), 815-824.
- Kecel, S., 2005. Kinaldin (Qinaldin) Molekülünün Titreşimsel Spektrumunun, Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleri ile Yorumlanması, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 112s, İstanbul.
- Kim, Y-H., Jung, S-O., Lee, K-H., Kwon, S-K., 2006. Synthesis and characterization of poly(fluorenylenevinylene-terphenylenevinylene) containing phenyl pendant group. Macromolecular Research, 14 (1), 81-86.
- Köksal, F., Köseoğlu, R., 2010. Spektroskopi ve Lazerlere Giriş. Nobel Yayın Dağıtım, 302s, Ankara.
- Kurt, M., 2003. Bazı Metan (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızıaltı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl)ethane Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 106s, Ankara.
- Le, Y., Chen, J.F., Pu, M., 2008. Electronic structure and uv spectrum of fenofibrate in solutions. International Journal of Pharmaceutics, 58, 214-218.
- Lewis, I. A., Edwards, H.G.M., 2001. Handbook of Raman Spectroscopy. Marcel Dekker, Inc. Taylor&Francis Group, LLC. 1049 p., New York-Basel.
- Levine, I.N., McQuarrie, D.A., 1983. Quantum Chemistry. University Science Books, Mil Valley, California.
- van-Leeuwen, R., 1994. Kohn-Sham Potentials in Density Functional Theory.
- Luque, F.J., Lopez, J.M., Orozco, M., 2000. Perspective on “electrostatic interactions of a solute with a continuum. a direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects” Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta). 103, 343-345.
- Nelson, J.H., 2003. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Prentice Hall, 1. ed., 464 s. USA.

- Masternak, A., Wenska, G., Milecki, J., Skalski, B., Franzen, S., 2005. Solvatochromism of a novel betaine dye derived from purine. *Journal of Physical Chemistry*, 109 (5), 759-766.
- McQuarrie, D.A., 1983. *Quantum Chemistry*. University Science Books, Oxford University Press, s. 518, Oxford.
- Mueller, M.R., 2001. *Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*, Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, 265 p., USA.
- Okulik, N., Jubert, A.H., 2005. Theoretical analysis of the reactive sites of non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 4, 17-30.
- Palmer, M.H., Christen, D., 2004. An ab initio study of the structure, tautomerism and molecular properties of the C- and N-amino-1,2,4-triazoles. *Journal of Molecular Structure*, 705, 177-187.
- PQS version 3.3, Parallel Quantum Solutions, 2013 Green Acres road, Fayetteville, Arkansas 72703.
- Politzer, P, Concha, M.C., Murray, J.S., 2000. Density functional study of dimers of dimethylnitramine. *International Journal of Quantum Chemistry*, 80 (2), 184-192.
- Politzer, P., Murray, J.S., 2002. The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 108:134-142.
- Pulay P., 1969. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules-i. theory. *Molecular Physics*, 197, 17.
- Pulay, P., 1987. *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-11*. Ed. By K.P. Lawley, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Sato H, Dybal J, Murakami R, Noda I, Ozaki Y 2005. Infrared and raman spectroscopy and quantum chemistry calculation studies of C-H...O hydrogen bondings and thermal behavior of biodegradable polyhydroxyalkanoate. *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 35-46.
- Schwenke DW, Truhlar DG., 1985. Systematic study of basis set superposition errors in the calculated interaction energy of two hf molecules. *Journal of Chemical Physics*, 82 (5), 2418-2427.
- Scott, A.P., Radom, L., 1996. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartree-fock, møller-plesset, quadratic configuration interaction, density

- functional theory, and semiempirical scale factors. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (41), 16502-16513.
- Scrocco, E., Tomasi, J., 1978. Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials. *Advances in Quantum Chemistry*, 11, 115-193.
- Siebert, F., Hildebrandt, P., 2008. *Vibrational Spectroscopy in Life Science*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, s. 310, Weinheim.
- Snehalatha, M., Ravikumar, C., Hubert Joe, I., Sekar, N., Jayajumar, V.S., 2009. Spectroscopic analysis and dft calculations of a food additive carmoisine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, 654-662.
- Spire, A., Berthes, M., Kallouai, H., Nunzio, G. De, 2000. Far-infrared spectra of acetanilide revisited. *Physica D*, 137, 392-401.
- Tokatlı, A., Özen, E., Uçun, F., Bahçeli, S., 2011. Quantum chemical computational studies on 5-(4-bromophenylamino)-2-methylsulfanylmethyl-2h-1,2,3-triazol-4-carboxylic acid ethyl ester. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78 (3), 1201-1211.
- Tozkoparan B, Gökhan N, Aktay G, Yesilada E, Ertan M., 2000. 6-Benzylidenethiazolo[3,2-b]-1,2,4-triazole-5(6H)-onessubstituted with ibuprofen: synthesis, characterization and evaluation of anti-inflammatory activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 35 (7-8), 743-750.
- Turan-Zitoui, G., Kaplancikli, Z.A., Erol, K., Kiliç, F.S., 1999. Synthesis and analgesic activity of some triazoles and triazolothiadiazines. *II Farmaco* 54 (4), 218-223.
- Üstündağ, H.F., 2005. Histamin Ve Serotonin (5-HT) Moleküllerin Titreşim Spektrumlarının Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi, Gazi Üniv., Fen Bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi, 102s, Ankara.
- Wang, B., Dong, H.S., 2009. The synthesis and crystal structure of 5-(4-bromophenylamino)-2-methylsulfanylmethyl-2h-1,2,3-triazol-4-carboxylic acid ethyl ester. *Journal of Chemical Crystallography*, 39 (2), 95-98.
- Willock, D.J., 2009. *Molecular Symmetry*, John Wiley & Sons, Ltd., 426 p., United Kingdom.
- Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., 1980. *Molecular Vibrations*. Dover Pub. Inc., New York.

Ziegler, T., 1991. Density functional theory as a practical tool for the study of elementary reaction steps in organometallic chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63, 973-878.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı :Emrah Özen
Doğum Yeri ve Yılı :Eskişehir 13/10/1986
Medeni Hali :Evli
Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu

Lise :Polatlı Lisesi, 2000–2003, Polatlı/ANKARA
Lisans :S. Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü, 2005–2009, ISPARTA.
Yüksek Lisans :S. Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik A.B.D.
2009 –, ISPARTA.

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

1- Tokatlı, A., Özen, E., Uçun, F., Bahçeli, S., 2011. Quantum Chemical Computational Studies on 5-(4-bromophenylamino)-2-methylsulfanylmethyl-2H-1,2,3-triazol-4-carboxylic Acid Ethyl Ester. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 78 (3), 1201-1211.

Uluslararası Toplantıda Poster, Sözlü Sunum ve Gösterim

1- Ayıkoğlu, A., Emrah, Ö. and Özkaynak, E., 2008. Molecular Structure and Vibrational Frequencies of Tetrafluoroisophthalonitrile by Hartree-Fock and Density Functional Theory Calculations, 25. International Physics Congress, 25-29 August, Bodrum-Muğla, page: 308.

Ulusal Toplantıda Poster, Sözlü Sunum ve Gösterim

1-Tokatlı, A., Özen, E., Uçun, F., Bahçeli, S., 2010. Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 5-(4-bromophenylamino)-2-methylsulfanylmethyl-2H-1,2,3-triazol-4-carboxylic acid ethyl ester by DFT and ab initio HF calculations, Adım Fizik Günleri I Sempozyumu, 21-22 Mayıs, Afyonkarahisar, Sayfa: 80.