

**BAZI AZOT UÇLU LİGANDLARIN SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Sibel TANRIBUYURDU**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2013  
ANKARA**

Sibel TANRIBUYURDU tarafından hazırlanan ``BAZI AZOT UÇLU LİGANDLARIN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ`` adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL  
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Semra BİLGİÇ  
Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL  
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Demet GÜLEN  
Fizik Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Ergün KASAP  
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Prof. Dr. M. Mahir BÜLBÜL  
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 15/04/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr.Şeref SAĞIROĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada aldığım her türlü kaynağa eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

Sibel TANRIBUYURDU

**BAZI AZOT UÇLU LİGANDLARIN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN  
DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**(Doktora Tezi)**

**Sibel TANRIBUYURDU**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2013**

**ÖZET**

Bu tez çalışmasında, 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit, 3-amino-1,2,4-triazin, ve 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin moleküllerinin yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Hesaplamalar Gaussian 03W ve GaussView programları kullanılarak DFT/ B3LYP ve MP2 fonksiyonelleri, 6-311++G(d,p), 6-31G(d,p), 6-311++G(d) temel setleri kullanılarak yapıldı. Moleküllere ait infrared spektrumları 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ve Raman spektrumları 3500-50  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedildi. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları deneysel olarak elde edilen spektrumlar ile karşılaştırıldı.

Bu çalışmada; 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün gaz fazında mümkün olan tüm olası tauotomer ve dimer formları tespit edilmiştir. Elde edilen bu formlar arasından en kararlı yapı bulunarak bu yapıya ait geometrik parametreler, titreşim frekansları, yük dağılımı, HOMO ve LUMO enerji değerleri teorik olarak hesaplandı. Hesaplanan titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel değerler ile karşılaştırıldı. 3-amino-

1,2,4-triazin, ve 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülleri farklı çözücülü ortamlarda DFT B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde, PCM (Polarizable

Continuum Model) metodu kullanılarak çözücü-çözünen etkileşmeleri incelenmiştir. Bu incelemelerde ilk olarak gaz fazında her iki moleküle ait mümkün olan tüm tautomerler ve izomerleri bulunarak B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Daha sonra her bir yapının gaz fazında optimize edilen yapıları SCRF yöntemi kullanılarak farklı çözücülü ortamlarda tekrar optimize edilerek geometrik parametreler, titreşim frekansları, dipol moment ve yük dağılımı üzerindeki çözücü etkileri incelenmiştir.

**Bilim Kodu** : 202.1.008

**Anahtar Kelimeler** : 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit, 3-amino-1,2,4-triazin,1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin, IR ve Raman spektroskopisi, DFT, çözücü etkisi, PCM

**Sayfa Adedi** : 145

**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION ON  
SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME NITROGEN-ENDED LIGANDS  
(Ph.D. Thesis)**

**Sibel TANRIBUYURDU**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**April 2013**

**ABSTRACT**

In the current dissertation, the structural, spectroscopic, and electronic properties of 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid, 3-amino-1,2,4-triazine, and 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pyrimidine molecules were examined. All calculations were conducted by means of DFT/ B3LYP and MP2 functionals with 6-311++G(d,p), 6-31G(d,p) and 6-311++G(d) basis sets of Gaussian 03W and GaussView programs. While the infrared spectra belonging to the molecules were recorded on 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  region, the Raman spectra were scaled on 3500-50  $\text{cm}^{-1}$  region. Theoretically calculated vibrational frequencies were compared with the experimentally obtained spectra.

All possible tautomer and dimer forms of the 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid molecule in the gas phase were determined within the current study. After determining the most stable structure among those forms, geometrical parameters, vibrational frequencies, charge distributions, and HOMO and LUMO energy values of the most stable structure were theoretically calculated. Calculated vibrational frequencies and geometrical parameters were compared with experimental values. Solute-solvent interactions for 3-amino-1,2,4-triazine, and 1,2,4-triazolo-

[1,5-a] pyrimidine molecules were examined under various medium by applying PCM (Polarizable Continuum Model) method at the DFT B3LYP/6-311++G(d,p) level. These examinations were optimized through B3LYP/6-311++G(d,p) method by determining all possible tautomers and isomers of the both molecules in the gas phase. Following to optimization of both forms in the gas phase, these structures were optimized by using SCRF method in various solvents. Additionally, optimized structures were utilized to examine solvent effects on geometrical parameters, vibrational frequencies, dipole moment and charge distributions.

**Science Code : 202.1.008**

**Key Words : 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid, 3-amino-1,2,4-triazine, and 1,2,4 triazolo-[1,5-a]pyrimidine, IR and Raman spectroscopy, solvent effect, PCM**

**Page Number : 145**

**Adviser : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu çalışmanın ortaya çıkmasında ve ötesinde, benden destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, öğrencisi olmaktan büyük onur duyduğum, değerli hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL'a en derin minnettarlıklarımı sunuyorum.

Tanımdan büyük onur duyduğum, yapıcı yaklaşım ve önerileri için saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Demet GÜLEN ve Prof. Dr. Ergün KASAP'a gönülden şükranlarımı sunuyorum.

Çalışma sürecindeki destek ve yardımlarından dolayı değerli arkadaşım Serdar BADOĞLU'na teşekkür ederim.

Deneysel uygulama sürecinde gösterdikleri yardım ve katkıları için, yardımlarını esirgemeyen Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarındaki görevlilere teşekkür ederim.

Hayatımın bu en yorucu ve en keyifli yolculuğu süresince, bana destek, anlayış ve sabırlarını esirgemeyen sevgili anneme ve babama teşekkür ederim.

Bu tezi benden hiçbir konuda emeğini ve desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda hissettiğim can yoldaşıma, eşim Serkan ÇELİK' e ithaf ediyorum.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	3
2.1. Çok Elektronlu Sistemler İçin Yaklaşım Yöntemleri .....	3
2.1.1. Molekül mekaniği yöntemleri .....	3
2.1.2. Yarı-deneysel (semi-empirical) yöntemler .....	5
2.1.3. Ab-initio Yöntemleri .....	5
2.2 Hartree-Fock-SCF Yöntemi .....	6
2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) .....	8
2.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi .....	10
2.5. Temel Fonksiyonlar ve Temel Setler .....	11
2.6. Toplam Enerji Dağılımı .....	13
2.7. SQM (Scaled Quantum Mechanical Force Field) Metodu .....	15
2.8. Geometrik Optimizasyon .....	17
2.9. Tautomerizm.....	21
2.9.1. Proton tautomerizmi .....	22

	<b>Sayfa</b>
2.9.2. Tautomerik denge üzerinde çözücü etkisi .....	22
2.10. Çözücü Etkisi.....	23
2.10.1. PCM (Polarizable Continuum Model) .....	24
3. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	29
3.1. Molekül Titreşimleri.....	29
3.2. İnfrared Spektroskopisi .....	31
3.2.1. Klasik kuram.....	32
3.2.2. Kuantum kuramı.....	33
3.3. Raman Spektroskopisi.....	34
3.3.1. Klasik kuram.....	35
3.3.2. Kuantum kuramı.....	37
4. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE TİTREŞİM TÜRLERİ .....	40
4.1. Molekül Simetrisi .....	40
4.1.1 Simetri işlemleri.....	40
4.2. İnfrared ve Raman Aktiflik .....	43
4.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	44
4.4. Molekül Titreşim Türleri .....	45
5. MATERYAL METOT .....	47
5.1. Gaussian 03W .....	47
5.2. Gauss View 3.0 .....	47
5.3. Teorik Hesaplamalar .....	48
5.3.1. Gaz fazında yapılan hesaplamalar .....	48
5.3.2. Çözücülü ortamda yapılan hesaplamalar .....	49

	<b>Sayfa</b>
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	51
6.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar .....	51
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	52
7.1. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit (TCA) Molekülü .....	52
7.1.1. TCA molekülüne ait tautomerizm .....	53
7.1.2. TCA molekülünün geometrisi ve yapısal parametreleri ....	58
7.1.3. Moleküler orbital ve yük dağılımı.....	60
7.1.4. TCA molekülünün titreşim frekanslarının işaretlenmesi ...	64
7.1.5. TCA molekülünün dimer form analizi .....	70
7.2. 3-amino-1,2,4-triazin (3-atz) Molekülü .....	77
7.2.1. Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda geometri optimizasyonu ve yapısal karşılaştırmalar .....	79
7.2.2. Enerji analizi.....	85
7.2.3. HOMO-LUMO orbital enerjileri .....	89
7.2.4. Dipol moment ve yük dağılımı .....	90
7.2.5. Titreşim frekanslarının hesabı .....	92
7.3. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin (tp) Molekülü .....	99
7.3.1. tp molekülünün gaz fazındaki moleküler geometrisi ve yapısal parametreleri .....	101
7.3.2. Moleküler orbitaller .....	107
7.3.3. Titreşim frekanslarının işaretlenmesi.....	108
7.3.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR).....	116
7.3.5. tp molekülü üzerindeki çözücü etkileri.....	118

	<b>Sayfa</b>
8. GENEL SONUÇLAR.....	126
KAYNAKLAR .....	129

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	30
Çizelge 3.2. Infrared spektral bölge .....	31
Çizelge 7.1. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün tautomer (TCA) ve izomerlerine (TCAI) ait toplam $E^{\text{top}}$ (Hartree) ve bağlı $\Delta E$ (kcal/mol) enerji değerleri .....	55
Çizelge 7.2. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün en kararlı tautomerine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	58
Çizelge 7.3. TCA molekülünün tautomerlerinin HOMO ve LUMO (eV) enerjileri .....	62
Çizelge 7.4. TCA molekülünün tautomerlerinin yük dağılımı (e) ve dipol moment (Debye) değerleri .....	63
Çizelge 7.5. En kararlı tautomer (TCA-1) yapının DFT/B3LYP fonksiyonu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan dalgasayıları.....	68
Çizelge 7.6. TCA molekülünün beş dimerine ait toplam $E^{\text{tot}}$ (Hartree), bağlı $\Delta E$ (kcal/mol) enerjileri ve H-bağ uzunlukları .....	70
Çizelge 7.7. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit dimerlerinin hesaplanan ve monomerin gözlenen titreşim modları ve işaretlemesi.....	73
Çizelge 7.8. 3-atz-1 tautomeri için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreler.....	82
Çizelge 7.9. Gaz fazından çözücülü faza geçişte 3-atz1 tautomerinin iskelet bağ uzunlukları ve bağ açılarındaki değişimler .....	84
Çizelge 7.10. 3-atz molekülünün tautomer/izomerlerinin gaz fazında hesaplanan toplam enerji ( $E^{\text{top}}$ ), çözücü için hesaplanan enerji ( $E_{\text{çözücü}}$ içinde), solvasyon enerjisi $\Delta E_{\text{solvasyon}}$ (Hartree) ve bağlı enerji $\Delta E$ (kcal/mol) değerleri .....	88
Çizelge 7.11. 3-atz1 tautomerinin gaz fazında farklı çözücülü ortamlarda HOMO ve LUMO enerji * (a.u) değerleri .....	89

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 7.12. 3-atz nin tautomer ve izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan dipole moment (Debye) değerleri.....	90
Çizelge 7.13. 3-atz1 tautomeri için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan atomik yük (e) değerleri.....	91
Çizelge 7.14. 3-atz1 tautomerinin gaz fazında B3YLP/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları ve gaz fazından çözücülü faza geçişte frekans kayma ( $\Delta$ ) değerleri .....	97
Çizelge 7.15. tp tautomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan toplam enerji $E^{\text{top}}$ (Hartree), bağıl enerji $\Delta E$ (kcal/mol) ve Boltzmann nüfus değerleri.....	103
Çizelge 7.16. tp molekülünün en kararlı tautomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreleri..	105
Çizelge 7.17. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülünün tp-1 tautomerinin gaz fazında hesaplanan dalgasayıları ve gaz fazından çözücülü faza geçerken titreşim frekanslarındaki değişim ( $\Delta\nu$ )( $\text{cm}^{-1}$ ).....	113
Çizelge 7.18. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülü için teorik <sup>a</sup> ve deneysel kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	117
Çizelge 7.19. Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan yük dağılımı (e) değerleri .....	123
Çizelge 7.20. Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda tp-1 tautomerine ait solvasyon enerjisi ( $^a\Delta E_s$ ), Solvasyon serbest enerjisi ( $^b\Delta G_s$ ) ve dipol moment ( $\mu$ ) (Debye) değerleri.....	124

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Helyum atomunun molekül yapısının diyagram olarak gösterilmesi.....	6
Şekil 2.2. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	19
Şekil 2.3. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi .....	20
Şekil 2.4. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk.....	25
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler.....	31
Şekil 3.2. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi.....	39
Şekil 4.1. Bir molekülün nokta grubunun bulunmasında izlenecek yol .....	42
Şekil 4.2. Molekül titreşim türleri .....	46
Şekil 7.1. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit (TCA) molekülüne ait tautomerik(TCA) <sup>a</sup> / izomerik(TCAI) <sup>b</sup> formlar.....	56
Şekil 7.2. TCA-1 tuatomerinin (a) HOMO (b) LUMO gösterimi.....	61
Şekil 7.3. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün deneysel (a) Orta IR (b) Uzak IR ve (c) Raman spektrumu .....	66
Şekil 7.4. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün homodimerlerinin yapısı ve numaralandırılması.....	72
Şekil 7.5. 3atz-1 molekülüne ait tautomer/ izomerik formlar.....	79
Şekil 7.6. 3-atz1 için teorik olarak (a) gaz fazda, (b) kloroform, (c) ACN, (d) DMSO ve (e) su içinde hesaplanan IR spektrumları.....	95
Şekil 7.7. 3-amino-1,2,4-triazin molekülünün deneysel (katı faz) (a)İnfrared, (b) Raman spektrumları.....	96
Şekil 7.8. 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidin (tp) molekülünün tautomerik formları.....	101
Şekil 7.9. tp-1 tautomerine ait HOMO <sup>a</sup> / LUMO <sup>b</sup> gösterimi.....	107

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 7.10. tp'nin deneysel (katı faz) Raman spektrumu.....	111
Şekil 7.11. tp'nin deneysel (katı faz) IR spektrumunda (a) fonksiyonel grup bölgesi (b) parmak bölgesi.....	112



## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

### Açıklama

$\mu$	Elektrik dipol momenti
$U_s$	Simetrik gerilme
$U_{as}$	Asimetrik gerilme
$\delta$	Açı bükülmesi
$\tau$	Burulma
$\rho$	Elektron yoğunluğu
<b>G</b>	Kuvvet sabiti
<b>E</b>	Dielektrik sabiti

### Kısaltmalar

### Açıklama

<b>ACN</b>	Asetonitril
<b>a.u.</b>	Atomik birim
<b>B3LYP</b>	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
<b>DFT</b>	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
<b>DMSO</b>	Dimetilsülfoksit
<b>FTIR</b>	Fourier Dönüşümlü IR
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HOMO</b>	En yüksek dolu moleküler orbital
<b>LUMO</b>	En düşük boş moleküler orbital

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>IR</b>	Kırmızı-altı
<b>MP2</b>	2.derece Moller-Plesset pertürbasyon teorisi
<b>NMR</b>	Nükleer manyetik rezonans
<b>PCM</b>	Polarizable Continuum Model
<b>PES</b>	Potansiyel Enerji Yüzeyi
<b>ppm</b>	Milyonda bir birim (parts per million)
<b>SQM</b>	Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekaniksel (Scaled quantum mechanic)
<b>TED</b>	Toplam Enerji Dağılımı
<b>TCA</b>	1,2,4-triazole-3-karboksilik asit
<b>3-atz</b>	3-amino-1,2,4-triazin
<b>tp</b>	1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin

## 1. GİRİŞ

Merkez atomuna bağılı olan nötr molekül veya anyonlara ligand adı verilmektedir. Bu çalışmada üç farklı azot uçlu ligand incelenmiştir. Heterohalka içeren bu üç ligandın incelenmiş olmasının nedeni birçok alanda kullanılabilen etkin materyaller olmasıdır. Günümüzde birçok kullanım alanı bulunan heterohalkalı bileşikler ve moleküller üzerinde yapılan araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır. Heterosiklik moleküller doğada yaygın bir şekilde bulunurlar. Tek halkalı heterosiklik moleküller olduğu gibi, nükleik asitler, peptidler gibi büyük moleküller de bulunmaktadır. Bu çalışmada da bu durum göz önüne alınarak, söz konusu moleküler yapılarda yapısal ve spektroskopik özellikler incelenmiştir. Günümüzde teorik çalışmalar, deneysel çalışmalar paralelinde devam ettiğinden dolayı bu tez çalışması teorik ve deneysel verilerden oluşmaktadır.

Bu tez çalışması üç ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda serbest halde bulunan 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit (TCA) molekülünün mümkün olan tautomerik ve homodimerik yapılarına ait geometrik parametreleri, bağılı enerji ve spektroskopik özellikleri tartışılmıştır. İkinci kısımda 3-amino-1,2,4-triazin, üçüncü kısımda ise 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin moleküllerinin optimize geometrisi, titreşimsel frekansları ve bazı elektronik özellikleri kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak gaz fazında incelenmiş ve bu özellikler üzerindeki çözücü etkisi araştırılmıştır.

Bu tezin amaçları arasında öncelikle, 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün serbest haldeki tüm olası konformasyon durumlarının bulunması ve bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon belirlenmesi yer almaktadır. Bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 03W paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Üç molekül içinde, teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında 3-amino-1,2,4-triazin

molekölünün gaz fazı ve çözücölü fazdaki yapısal parametreleri, denge durumu geometrisi, bağ uzunlukları, titreşim frekansları hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Tezin üçüncü kısmında ise; 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülünün geometrik yapısı, enerji özellikleri, atomik yükleri, dipol momentleri gaz fazında ve çözücölü ortamlarda incelenmiştir. Ayrıca 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin moleküllerine ait spektroskopik özellikler için titreşim frekansları ve  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Aynı zamanda en kararlı tautomerin yapısal ve spektroskopik özellikleri üzerindeki çözücü etkileri incelenmiştir.

Ele alınan moleküler yapılar için belirtilen özellikler ilk defa tarafımızca incelenerek bu tezde teorik olarak çalışılmıştır. Bu nedenle bu çalışma 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit, 3-amino-1,2,4-triazin ve 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin moleküllerinin bazı elektronik özelliklerini, titreşim frekansı ve kiplerini tanımlayan orijinal bir çalışma olarak değerlendirilmektedir.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Çok Elektronlu Sistemler için Yaklaşım Yöntemleri**

İki elektronlu atomlar için Schrödinger denklemi tam olarak çözülemeyebilir, bu nedenle belirli yaklaşım metotları kullanılmalıdır. İki elektronlu atomun enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonları için varyasyonel (değişim) hesaplamaları yapılarak doğru sonuçlar elde edilir. Fakat bu metot atoma ait sistemdeki elektron sayıları arttıkça karmaşık hale gelir. Bu sebeple diğer genel metotların çok elektronlu atom ve molekül sistemleri için çalışmaların geliştirilmesi gerekir. Teorik fizik, fiziği matematiksel yöntemlerle tanımlar. Hesaplamalı fizik ise teorik fizikçiler tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar, böylece deneysel ile teorik boyutlar arasında bir köprü görevi görür. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküler özellikler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, araştırmacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlayabilir. Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek için hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek söz konusudur, bunlar; molekül mekaniği yöntemleri (MM), yarı-deneysel (semi-empirical) yöntemler ve Ab-initio yöntemleridir.

#### **2.1.1. Molekül mekaniği yöntemleri**

Bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu yöntemde, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Molekül mekaniği hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmazlar. Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer tarzda harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise

atomlar arası kimyasal bağları temsil ederler. Atomlararası etkileşmeler ise iki kısma ayrılır;

1-Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

a- Gerilme, b- Düzlemde bükülme, c- Burkulma, d- Düzlem dışı bükülme.

2-Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

a- Van der Waals etkileşmeleri, b- Elektrostatik etkileşmeler.

Bunların dışında moleküldeki bağların ve açılarının birbirlerinden bağımsız olmamalarından dolayı, verilen bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açlarına da bağlıdır. Bu tür çiftlenme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlerden daha küçüktür. Bu etkileşimler burkulma, bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir. Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{toplam} = E_g + E_b + E_t + E + E_{nb} + E_{gg'} + E_{gb} + \dots \quad (2.1)$$

Burada  $E_g$  : gerilme enerjisi,  $E_b$  : düzlemde bükülme enerjisi,  $E_t$  : burkulma (torsiyon) enerjisi,  $E$  : düzlem dışı bükülme enerjisi,  $E_{nb}$  : Van der Waals ve elektrostatik enerji,  $E_{gg'}$  : gerilme-gerilme enerjisi,  $E_{gb}$  : gerilme-düzlem dışı bükülme enerjisidir.

Molekül mekaniği yöntemleri arasında AMBER ve CHARM gibi programlar sayılabilir. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilebilmektedir.

### 2.1.2. Yarı-deneysel (semi-empirical) yöntemler

Yarı-deneysel yöntemler, Ab-initio ve MM yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanırlar. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler söz konusudur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için söz konusu sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekmektedir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla yapılan hesaplamalarda hesaplama süresi Ab-initio yöntemlerinden çok daha kısadır. CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1(Austin Model), PM3 (Parametrik Yöntem) Yarı-deneysel yöntemlerdir. Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlar ise MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM vs. gibi programlardır.

### 2.1.3. Ab-initio Yöntemleri

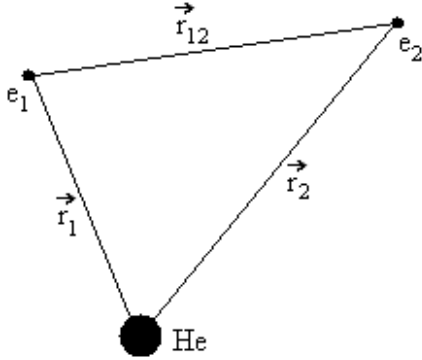
Ab-initio yöntemleri kuantum mekaniğine dayanmaktadır. Bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilmektedir. Hesaplama süresi molekül mekaniği yöntemlerine göre binlerce defa daha fazladır. Ab-initio yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programları GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, CACHE vs olarak örneklendirilir. Ab-initio yöntemi MM ve yarı denel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanmaz. Ab-initio hesaplamalarında Hartree-Fock öz uyumlu alan (HF-SCF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) biçiminde iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır. HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin belirlenmesi için uygundur. DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron olasılık yoğunluğu ( $\rho$ ) hesaplanır ve molekül özelliklerinin belirlenmesinde çok daha güvenilir sonuçlar verir [1]. Ab-initio ve yarı-deneysel molekül orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

## 2.2 Hartree-Fock-SCF Yöntemi

Hartree-Fock modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlardan kaynaklanan Coulomb etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder [2]. Bu durumda Hartree yaklaşımı çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga fonksiyonlarının (yörüngelerin) çarpımı biçiminde yazılmasına dayanır.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.2)$$

Hartree-Fock teoremini incelemek amacı ile örnek olarak iki elektronlu helyum atomu ele alınabilir.



Şekil 2.1. Helyum atomunun molekül yapısının diyagram olarak gösterilmesi

Helyum için iki elektron dalga fonksiyonu (2.2) denklemi gereği yörüngelerinin dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_i(\vec{r}_1) \cdot \Psi_i(\vec{r}_2) \quad (2.3)$$

Bu denkleme göre 2. elektronun yük yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \int \Psi^*(\vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (2.4)$$



şeklindedir.  $r_1$  noktasındaki 1. elektronun 2. elektrona göre etkin potansiyeli;

$$V_1^{etkin}(r_1) = \int d\vec{r}_2 \Psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(\vec{r}_2) \quad (2.5)$$

şeklindedir. Bu denklem yük yoğunluğunun integralidir. O halde etkin Hamiltoniyen operatörü;

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{z_1}{r_1} + V_1^{etkin}(r_1) \quad (2.6)$$

dir. Bu etkin Hamiltoniyenin Schrödinger denklemi;

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \Psi(\vec{r}_1) \quad (2.7)$$

olur. Bu denklem helyum atomu için Hartree-Fock denklemidir. Çözümü helyum için en iyi orbital dalga fonksiyonunu verir. Enerjiyi bulmak için varyasyon prensibini kullanabiliriz;

$$E = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi^*(\vec{r}_1) \Psi^*(\vec{r}_2) H \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) \quad (2.8)$$

Helyumun Hamiltoniyeni ve dalga fonksiyonu denklemde yazılıp gerekli işlemler yapılırsa;

$$E = I_1 + I_2 + I_{12}$$

olur.

$$I_j = \int d\vec{r}_j \Psi^*(\vec{r}_j) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{z_j}{r_j} \right] \Psi(\vec{r}_j) \quad (2.9)$$

$$J_{12} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi^*(\vec{r}_1) \Psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(\vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1) \quad (2.10)$$

Buradaki  $J_{12}$  Coulomb integralidir.

### 2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Tüm ab-initio yöntemleri, spin yörüngeleri ile sonuç veren ve korelasyonu hesaba katan Hartree-Fock (HF) yaklaşımı ile başlar. Bu tür hesaplamaların sonuçları güvenilir olmasına rağmen, en büyük dezavantajı hesaplamaların yoğun ve büyük moleküllerde kolaylıkla uygulanamaz olmasıdır. Yoğunluk fonksiyonu metodu (DFT) ise alternatif bir yol sunmaktadır. DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunu  $\rho$  bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür. Genelde, MP2 hesaplama sonuçları ile kıyaslanabilir sonuçlar verir [3]. Fakat DFT hesaplamaları 100 veya daha fazla atom içeren ağır atomlu moleküller de yapılabilmektedir.

HF modellerinde hesaplama tam Hamiltoniyen ile başlar fakat yaklaşım dalga fonksiyonu tek-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır. Çözüm, tek elektron fonksiyonlarının tayini ve son dalga fonksiyonları temsillerinin esnekliğinin artması ile geliştirilir. Zıt olarak, DFT modelleri ise tam dalga fonksiyonunun bilinmesi "ideal" çok elektronlu sisteme uyan bir hamiltoniyenle başlar. Çözüm, "ideal" sistemin gerçek sisteme en yakın olma durumunda optimize edilerek bulunur. HF modellerinde, sistemin enerjisi aşağıdaki gibi yazılmaktaydı;

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E^{değiş-tokuş} \quad (2.11)$$

Burada,  $E^{iç}$  çekirdekle tek elektronun enerjisi,  $E^{çekirdek}$  verilen çekirdek konumu için çekirdekler arası itici enerji,  $E^{Coulomb}$  elektronlar arasındaki itici enerji,  $E^{değiş-tokuş}$  ise spin korelasyonunu hesaba katan enerjidir.

DFT modellerinde, sistemin enerjisi de aynı  $E^{iç}$ ,  $E^{çekirdek}$  ve  $E^{Coulomb}$  parçalarını içerir. Fakat  $E^{değiş-tokuş}$  enerji, elektron yoğunluk matrisi  $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak açıklanan korelasyon enerjisi  $E_{xc}[\rho]$  ile değiştirilir.

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{xc}[\rho] \quad (2.12)$$

En basit yaklaşımda ki buna yerel yoğunluk fonksiyonu teorisi adı verilir, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak bulunur.

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.13)$$

Elektron yoğunluk matrisi  $\rho(\vec{r})$ , Kohn-Sham yörüngelerinden ( $\Psi_i$ ) tayin edilir. N elektronlu bir sistem için, aşağıdaki ifade gösterilmiştir.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (2.14)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  terimi, sabit yoğunluğun homojen bir elektron gaz durumunda her elektron için, değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Kohn-Sham dalga fonksiyonları, Kohn-Sham denklemlerinden çıkarılır. N elektronlu bir sistem için ifade;

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{z_A}{r_{A1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \Psi_1(\vec{r}_1) = \varepsilon \Psi_1(\vec{r}_1) \quad (2.15)$$

şeklindedir.  $\epsilon_i$  terimleri Kohn-Sham yörünge enerjileridir. Korelasyon değiş tokuş potansiyeli,  $V_{XC}$ , değiş tokuş-korelasyon enerjinin fonksiyonel türevidir.

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.16)$$

Eğer  $E_{XC}$  bilinirse,  $V_{XC}$  hesaplanabilir.

Kohn-Sham denklemleri öz uyumlu alan (SCF) biçiminde çözülür. Öncelikle  $E_{XC}$  hesaplanabilmesi için bir yük yoğunluğuna ihtiyaç vardır. Yük yoğunluğunu bulmak için, Kohn-Sham yörüngelerine bir giriş tahmini vermeye gerek duyulur. Bu giriş tahmini, HF metodundaki gibi genişletilmiş temel fonksiyonların katsayılarının bulunabildiği, temel fonksiyonların bir setinden oluşturulur. Yoğunluğa bağlı  $E_{XC}$  fonksiyonundan  $V_{XC}$  terimi hesaplanır. Kohn-Sham denklemleri (2.15) geliştirilmiş bir Kohn-Sham yörüngeler setini oluşturmak için çözülür. Geliştirilmiş bu Kohn-Sham yörüngeleri seti daha iyi bir yoğunluk hesaplamak için kullanılır. Bu tekrarlanan süreç, çok az bir tolerans içerisinde olsa da, değiş tokuş-korelasyon enerjisi ile yoğunluk bir noktada birleşinceye kadar devam eder.

#### 2.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, değiş tokuş enerjisi için iyi bir sonuç vermez. Bu teori korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Sadece DFT moleküllerin değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için yalnız HF ve DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda da karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi bir çok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Kinetik enerji fonksiyoneli : H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli : F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyoneli : LYP, VWN,...

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaştığımız fonksiyonellerdir. Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke (1993), değiş tokuş ve korelasyon enerjisi  $E_{KARMA}^{XC}$  için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{KARMA}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.17)$$

Burada  $c$ 'ler sabitleri,  $E_{HF}^X$  HF değiş tokuş enerjisidir. Becke (1993) 'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP 'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili, üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir. Bu modelde değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{BSS}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (2.18)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu denklemdaki,  $E^C$  karma modellerin ilgi enerjisini ifade eder ayrıca  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş olan sabitlerdir. Bu değerler sırasıyla 0,2, 0,7 ve 0,8'dir. Dolayısıyla B3LYP metodunda bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi ;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.19)$$

olur [4].

## 2.5. Temel Fonksiyonlar ve Temel Setler

Atom yörüngelerinin matematiksel olarak ifadesine, temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde

benzer özellikler göstermelerinden dolayı molekül yörüngeleri, atom yörüngelerinin lineer toplamları şeklinde yazılabileceği önceden belirtilmişti. O halde  $\Psi_i$  molekül yörüngeleri,  $\varphi_j$  'de atom yörüngelerini göstermek üzere

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^N C_{ji} \varphi_j \quad (2.20)$$

bağıntısı yazılır. Burada  $c_{ji}$  molekül yörünge açılım katsayıları,  $\varphi_j$  atom yörüngeleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Atom yörüngelerinin gösteriminde seçilen fonksiyonlar ( $\varphi_{nlml}(r, \theta, \varphi)$ ) olup, genellikle küresel harmoniklerin ( $Y_{lml}(\theta, \varphi)$ )  $Y_{lml}$  kombinasyonu ve radyal fonksiyonlardan ( $R_{nl}(r)$ ) oluşur. Bazı özel fonksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir.

1) Hidrojen benzeri fonksiyonlar (ortogonal)

$$R_{nl}(r) = r^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{n} \right) e^{-Zr/n}; \quad L: \text{Laguerre fonksiyonları} \quad (2.21)$$

2) Slater tipi fonksiyonları (ortogonal olmayan)

$$R_{nl}(r) = r^{n-1} e^{-kr} \quad ; n=1,2,\dots \quad (2.22)$$

Radyal kısmı hidrojen benzeri fonksiyonlara benzer fakat daha basittir. Burada k yörüngesel üs'tür. Ve

$$k = \frac{Z - s}{n}$$

ile tanımlanır.

3) Gaussian tipi fonksiyonları (ortogonal)

$$R_{nl}(r) = r^{n+1} e^{-ar^2} \quad ; n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.23)$$

$$\varphi_{nlm_l}(r, \theta, \rho) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \rho) \quad (2.24)$$

Gaussian tipi fonksiyonlar tamamıyla modern elektronik yapı hesaplamalarında baskındır. Aslında fiziksel olarak Slater tipi fonksiyonlardan daha az makuldur fakat hesaplamalarda çok daha uygundur. Burada  $\alpha$  'yörüngesel üs'tür. Atom yörüngeleri için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlardan bazıları minimal temel setlerdir. Bu setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Örneğin;

H : 1s, 1s`

C : 1s, 2s, 2s`, 2px, 2py, 2pz, 2px`, 2py`, 2pz`

dir. Burada ( ` ) işaretli ve işaretsiz yörüngelerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4- 21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Yarılmış değerlik setleri yörüngelerin büyüklüklerini değiştirir. Kutupsal temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açılma momentumu yörüngelere ekleyerek yörüngelerin şeklini değiştirir. Örneğin, temel kutupsal setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da gözönüne alırlarsa 4-21G\* [4-21G(d)], 6-31G\* [6-31G(d)] gibi ifade edilirler. Hidrojen atomunda p yörüngesi de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31\*\* [6-31G(d,p)] olarak gösterilirler.

## 2.6. Toplam Enerji Dağılımı

Molekülün toplam enerji dağılımını kullanılarak hesaplanan frekansların hangi titreşim hareketine karşılık geldiği belirlenebilir [5]. Moleküle ait titreşim dalga sayılarının işaretlenmesinin nasıl yapıldığı bu bölümde incelenmiştir [6].

İç koordinatlar ( $R$ ) ile normal koordinat ( $Q$ ) arasındaki ilişki,

$$R = LQ \quad (2.25)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifade açık formda

$$\begin{aligned}
 R_1 &= l_{11}Q_1 + l_{12}Q_2 + \dots + l_{1N}Q_N \\
 R_2 &= l_{21}Q_1 + l_{22}Q_2 + \dots + l_{2N}Q_N \\
 &\vdots \\
 R_i &= l_{i1}Q_1 + l_{i2}Q_2 + \dots + l_{iN}Q_N
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $Q_N$  normal koordinat değerleri  $\omega_N$  frekansı ile değiştiğinde R iç koordinatlar, ayrı ayrı  $R_1, R_2, \dots, R_i$  frekansı ile değişecektir. Belli bir frekansa karşılık gelen  $R_i$  değerleri genlikleri oranında titreşim frekansı oluşturur.  $Q_N$ 'e karşılık gelen bir normal titreşimde, iç koordinatların genliklerinin bağlı oranları,

$$l_{1N} : l_{2N} : \dots : l_{nN} \tag{2.27}$$

ifadesi ile verilir. Birbirleri ile karşılaştırıldığında genliklerinin oranı,

$$GFL_N = l_N \lambda_N \tag{2.28}$$

şeklinde olup,  $l_N$  sütun matrisi olup,  $l_{1N}, l_{2N}, \dots, l_{iN}$  elemanlarından oluşur ve i'inci iç koordinatların sayısı olarak tanımlanır. Bu sütun matrisi G ve F matrisleri biliniyorsa hesaplanabilir. L sütun matrisi her bir  $\lambda$  için aşağıdaki ifadeden elde edilebilir.

$$GFL = L\Lambda \tag{2.29}$$

Burada,  $\Lambda$ : elemanları  $\lambda$  değerlerini oluşturduğu bir köşegen matrisidir. Buradan  $l_{ij}$  'lerin oranları elde edilir.



$$G = LL' \quad (2.30)$$

Bu ifade normalizasyon koşulu kullanılarak hesaplanır. Çünkü genlik değerleri, gerilme ve bükülme koordinatlarında farklı olması nedeniyle deneysel değerlerle uyumsuzluk göstermemektedir [7, 8].

Pulay ve Torök tarafından toplam enerji dağılımının (TED) matris gösterimi şu şekilde karakterize edilmiştir.

$$[TED]_i^k = L_{ik} L'_{ik} \quad (2.31)$$

Herhangi bir k titreşim modu için  $[TED]_i^k$  değerlerinin toplamı bire eşit olmalıdır. Titreşim moduna karşılık gelen işaretleme, toplam enerjisine katkı miktarı olarak tanımlanır. Bu nedenle titreşim frekanslarının işaretlenmesi, toplam enerji dağılımı dikkate alınarak yapılmalıdır. İşaretlemeler çoğu zaman potansiyel enerji dağılımı (PED) kullanılarak da yapılmaktadır. TED ile PED benzer sonuçlar vermesine karşın TED'in daha iyi sonuçlar verdiği kabul edilmektedir [9,10].

## 2.7. SQM (Scaled Quantum Mechanical Force Field) Metodu

Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekaniksel (SQM) kuvvet alanı yöntemidir. Bu metod, Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu [11]; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının Ab-initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metotta enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda 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 analitik gradyentin nümerik türevi hesaplanarak yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan

hesaplamalar hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik, ancak %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir [12].

SQM yönteminin temel prensibi, harmonik frekansların ölçeklendirilmesinden çok kuvvet sabitlerinin ölçeklendirilmesidir. Bunun yapılabilmesi için kuvvet sabitleri matrisini kartezyen koordinatlardan daha anlamlı olan iç koordinatlara dönüştürmemiz gerekir. Bu yöntemin avantajlarından biri de frekanslardan çok kuvvet sabitlerinin ölçeklendirilmesi sadece temel durumlarını değil şiddetlerini de etkiler. 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 alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [13]. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10-15, bükülmelerde %20-30 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar, aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [14, 15].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır [16]. Pulay HF/4-21 G ve HF/4-21 G\* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G\* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31G\* modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [17]. 20 tane basit organik molekül (C, H, N,... içeren) için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31G\* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31G\* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. DFT/B3LYP 6-31G\* düzeyindeki bir teori ile yapılan

hesaplama frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır.

SQM hesabında takip edilmesi gereken bir işlem sırası vardır. İlk olarak, İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilir. Daha sonra geometri optimizasyonun yapılması gerekir. Bunun için önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden gradyent vektörü  $g$  hesaplanır.  $g$ 'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır. nc aşamada, molekülün titreşim frekansının hesaplanması gerekir. Bu nedenle geometrik optimizasyon ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden de titreşim frekansları, harmonik yaklaşımda, hesaplanır. Son olarak titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanarak leklenir.

## 2.8. Geometrik Optimizasyon

Tüm hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve buna bağlı özelliklerinde değişikliklere neden olur. Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için iyi bir başlangıç geometrisinin elde edilmesi gerekir. Başlangıç geometrisinin doğru tahmin edebilmek için dört temel metot vardır. Bunlar,

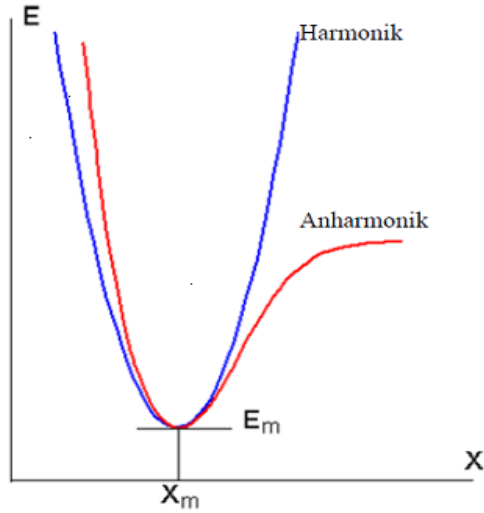
- (1) X-işinleri veri tabanları kullanmak
- (2) Literatürde bulunan standart geometriler kullanmak
- (3) İskelet olarak adlandırılan iki boyutlu basit bir yapı çizmek
- (4) Bu iki boyutlu yapıyı üç boyutlu yapıya dönüştürmek.

Tez çalışmamızda molekülün geometrisini belirlemek için literatürde moleküllere ait geometrilerden yararlanarak doğru geometri elde edilmiştir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı “potansiyel enerji yüzeyi (PES)” olarak tanımlanır. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi  $3N-6$  boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde  $3N-5$ ). Sonuç olarak, bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir bu minimumlara “lokal minimum” denir, lokal minimumların en düşük enerjili olanına “global minimum” adı verilir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları (saddle point) denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatiftir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır. Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitifdir, eyer noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bunlardan bir tane negatif kuvvet sabiti içerenler önemlidir çünkü birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş halini gösterir. Geçiş hallerinde, kuvvet sabitlerinden biri negatiftir bu nedenle bir tane “imaginary” titreşim frekansı bulunacaktır, bu titreşime karşılık gelen özvektöre “geçiş vektörü” adı verilir ve reaksiyon koordinatındaki geçiş halini temsil eder. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.2. deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerji  $E_m$  ve buna karşılık gelen konum  $X_m$  ile gösterilmiştir. Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.32)$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. İki atomlu bir molekülde enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2} ([x_1 - x_1^m][x_2 - x_2^m] \cdots [x_n - x_n^m]) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots & G_{1n} \\ G_{22} & \cdots & G_{2n} & \\ & & \vdots & \\ & & & G_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ x_n - x_n^m \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

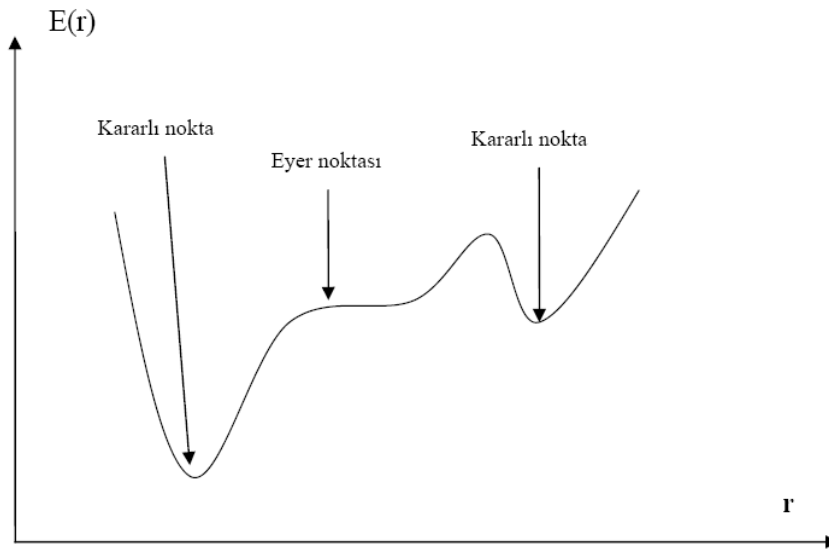
Burada  $(x - x^m)$  yer değiştirme vektörü, G elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Moleküler geometri optimizasyonu  $x_1^m, x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmakla gradiyent vektörü g bulunur, sonra bu vektörü sıfır yapan noktalar tayin edilir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \langle g | \equiv g = (0, 0, \dots) \quad (2.34)$$

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonra da bu vektörü sıfır yapan noktaları bulmaktır. Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi denir.

Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı *potansiyel enerji yüzeyi* (PES) olarak tanımlanır. Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği zaman denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir.

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları (saddle point) denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.3. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır ve bu şekilde moleküler sistemin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet, gradyentin negatifidir ve o da sıfırdır. Böyle noktalar *kararlı noktalar* olarak adlandırılır. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Optimizasyon belli bir giriş geometrisi ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Her noktada enerji ve gradyent hesaplanır. Hesaplanan geometride gradyent vektörü sıfır ise ve bu aşamada hesaplanan değerlerle bir sonraki aşamada hesaplananlar arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [18-22].

## 2.9. Tautomerizm

Tautomer kelimesi Yunanca tauto-aynı ve meros-parça kelimelerinin birleşmesi ile oluşmuştur. Bir molekülün, yapısındaki en az bir çift bağın ve bir hidrojen atomunun yer değiştirmesiyle başka bir moleküle dönüşmesine tautomerleşme, bu moleküllere de tautomerler denir. Hidrojenin bağlı olduğu iki atomun her ikisi de hetero atom (oksijen, azot, kükürt) veya birisi hetero atom diğeri karbon, bazende her ikiside karbon atomudur. Hidrojenin bağlı olduğu bu atomların her ikisi de hetero atom olduğunda tautomerizasyon çok hızlıdır ve tautomerlerin ayrı ayrı izolasyonu imkansızdır, bir tanesi hetero atom olduğunda dönüşüm biraz daha yavaş olsa da halen hızlıdır, atomların her ikisinin de karbon olduğu durumlarda ise çoğu zaman tautomerizasyon çok yavaştır ve gerçekleşmesi için katalizöre ihtiyaç duyulabilir. Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlerdir. Bu tür izomerlerin özelliği, yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır [23]. Bir molekül için dengede olan

yapısal izomerleri olarak da tanımlanan tautomerizm ile izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak, izomerlerin birbirine dönüşümü, tautomerlerin birbirine dönüşümünden çok daha zor ve yavaştır [24]. Tautomerizm yapısal izomerizmin özel bir durumudur.

### **2.9.1. Proton tautomerizmi**

Proton tautomerizmi, oynak hidrojenin birden fazla farklı merkezde yer alabilmesiyle oluşur. Prototropik tautomerizm olarak da bilinen bu olgunun doğal bir sonucu olarak, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkar. Proton tautomerizminde proton asitliği sözkonusudur. Bunun yanı sıra, proton ayrıldıktan sonra oluşan konjuge baz delokalize bir sistem olmaktadır. Söz konusu delokalize sistemde protonun bağlanabileceği iki farklı atom bulunmalıdır. Proton tautomerizminin en belli başlı örneği keto-enol tautomerizmidir. Keto-enol tautomerizminde, karbonil grubuna göre  $\alpha$ -konumundaki hidrojen atomu, hem karbon atomuna hem de oksijene bağlanabilmektedir [23].

### **2.9.2. Tautomerik denge üzerinde çözücü etkisi**

Tautomerizasyon, moleküllerin kimyasal özelliklerini etkileyen, önemli ölçüde çözücüye bağlı olan kimyasal bir olaydır. Tautomerleşme dengesi üzerine çözücülerin etkisi oldukça önemlidir. Faz ve sıcaklık etkisi bir bileşiğin tautomerik bir karışımında denge konumunu etkileyen iki faktördür. Faz etkisi, sistemin katı, sıvı, gaz yada çözelti (çözeltinin türü, derişimi) olmasının denge üzerinde meydana getirdiği etkilerdir. Farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerde sistemin denge sabitleri çok büyük farklılıklar gösterir. Teorik çalışmalar, polar çözücüler önemli ölçüde tautomer dengesini değiştirir ve ilgili çözücüde daha kararlı olan tautomerin denge konsantrasyonunu artırdığını göstermiştir. Çözücü polaritesinin tautomerik dengede pozitif/negatif yüklü halde bulunan tautomerleri, nötral halde bulunan tautomerlerden daha çok etkilemesi beklenir.



Örnek olarak, 3-amino-1,2,4-triazin ve 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin moleküllerinin çözücülü ortamlarda tautomerik kararlılıkları incelenmiştir.

## 2.10. Çözücü Etkisi

Gaz fazında yapılan hesaplamalar moleküllerin özellikleri hakkında yaklaşık bilgiler verirken, çözücü içerisindeki moleküllerin özelliklerinin tanımlanmasında yetersizdir. Gaz fazında moleküllerarası herhangi bir etkileşme olmadığı varsayılmaktadır. Moleküller ve geçiş durumlarının özellikleri gaz fazı ile solüsyon arasında farklılık gösterir. Dolayısıyla çözücüler sistemler üzerinde önemli rol oynarlar. Çözücü ortam aşağıdaki bütün unsurları etkilemektedir:

- ✓ Geometrik yapı
- ✓ Enerji
  - Reaksiyon ve aktivasyon enerjileri
  - Bağ enerjisi
- ✓ Spektrum
  - Dönme (Mikrodalga)
  - Titreşim (IR, Raman)
  - Elektronik (UV)

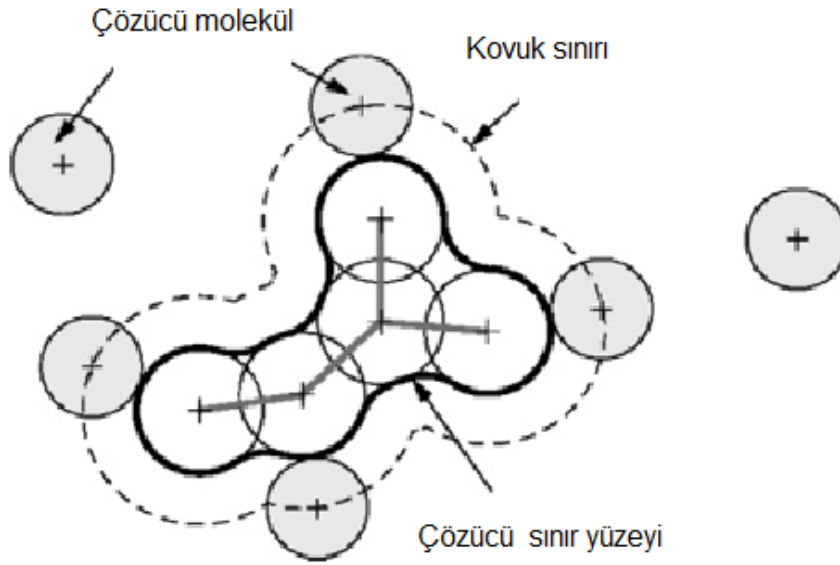
Bu sebeple, molekül için gerçek ortamdaki tepkiyi modellerken, molekül için yapılan hesaplamalara çözücü etkisini de dahil etmek mümkündür. Çözücü-çözünen etkileşimleri anlatmak için çeşitli modeller kullanılır. Bu modeller; moleküler mekaniği (MM) veya moleküler dinamik (MD) simülasyonlar, küme (cluster) hesaplamaları ve continuum modeller olarak üç gruptan oluşmaktadır.

Çözücü ile çözünen arasındaki etkileşmeler çözücü ve çözünen moleküllerinin yük dağılımları arasındaki elektrostatik etkileşmelerden

meydana gelir. Teorik hesaplamalarda çözücü fazı kullanılıyorsa SCRF (self-consistent reaction field) yönteminden yararlanır. Bu yöntemde bütün modeller, çözücüye özdeş dielektrik sabitine ( $\epsilon$ ) sahip sürekli bir tepkime alanı (reaction field) olarak kabul eder. SCRF yaklaşımları, molekülün etrafını sardığı varsayılan boşluğun (cavity) tanımına göre değişir. Bu modelde, çözünen, çözücü alanı içine  $a_0$  yarıçapına sahip sabit bir boşluğu işgal eder. SCRF yöntemi, dipol momente sahip olan sistemlerde çözücü etkisini içerir. Dipol momentini sıfır olan sistemler üzerine yapılan SCRF hesaplamaları gaz fazı için yapılan hesaplamalarla aynı sonuçları verir. Bu SCRF yönteminin doğal bir sınırlamasıdır [25].

### 2.10.1. PCM (Polarizable Continuum Model)

İlk olarak Tomasi ve arkadaşları tarafından önerilen [26,27] PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemi çözücü etkileşimlerini modellemek için en çok kullanılan metottur. Bu yöntem çözünen molekül için bir molekül yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM teorisi üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. PCM yöntemlerinde çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç (probe) küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir [28]. PCM model çözücü içinde molekülün kapladığı boşluğu boşluğu bir seri kesişen atomik küreler olarak tanımlar. Çözücünün her yerdeki polarizasyonu sayısal olarak ifade edilir. Metod polar ve apolar hidrojen atomları arasındaki ayırımı yapabilir.



Şekil 2.4. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk

Çözücü-çözünen etkileşmeleri için yapılan hesaplamalarda ilk olarak molekül yüzeyinin belirlenmesi gerekir. Bunun için UAHF (United Atom for Hartree-Fock), UAO (United Atom Topological Model) ya da eş yoğunluk yüzey (isodensity surface) yaklaşımları kullanılır. Eş yoğunluk yüzey (isodensity surface) yaklaşımında, çözücü içinde molekülün kapladığı boşluğu molekülün eş yoğunluk yüzeyi olarak tanımlar. UAHF yaklaşımında ise hidrojen dışındaki tüm atomlar birer merkez olarak kabul edilir ve van der Waals yarıçapları çözücüye bağlı bir sabit ile genişletilerek atomik yüzey elde edilir [28]. Hidrojen atomlarının bağlı olduğu merkez atomun yarıçapı proton sayısı ile orantılı olarak artar. Daha sonra bu atomik yüzeylerin birleştirilmesiyle moleküler yüzey oluşturulur. Moleküler yüzeyin dışında çözücünün ulaşabileceği sınır yüzeyi belirlenir. Bu sınır yüzeyi dışında birde çözücü için belirlenmiş olan uç (probe) kürelerinin merkezleri birleştirilerek çözücü içerisindeki kovuk (cavity) belirlenir. Kovuğun şekli ve boyutu Continuum modellere bağlı olarak farklılık gösterir. Moleküler kovuk için tek bir tanım yoktur. Kovuğun şeklini tanımlamak için üç yüzey tanımı vardır; Van der Waals yüzeyi, atomların çakışan Van der Waals kürelerinden oluşan

yüzezdır. Çözücü erişilebilir yüzey (SAS), uç kürenin (çözücü molekülünün) merkezi tarafından takip eden yüzeydir. Çözücü hariç yüzey (SES) ise molekülle örtüşmeyen tüm olası uçların kombinasyonun topolojik sınırındır.

PCM model Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) gibi kuantum kimyasal hesaplamalarda enerjileri ve gradyenti hesaplamak için kullanılabilir. Gaussian 03 moleküler yüzeyi belirlemek için UAO (United Atom Topological Model) yaklaşımını kullanmaktadır. UAO yaklaşımı atomik yüzeyleri oluştururken van der Waals yarıçaplarını değil çözücüye bağlı olarak daha önceden ayarlanmış yarıçaplar kullanır.

Sürekli (continuum) çözücü modeller klasik elektrostatiğe dayanan Poisson denklemi ile açıklanır [30]. Poisson denklemi şu şekilde tanımlanır;

$$-\nabla \left( \varepsilon(\vec{r}) \nabla V(\vec{r}) \right) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (2.35)$$

Bu denklemdeki,  $\nabla$  diverjans,  $V$  elektrotatik potansiyel,  $\rho(\vec{r})$ , çözünenin yük yoğunluğunu,  $\varepsilon(\vec{r})$  konuma bağlı dielektriğini ifade etmektedir.

Continuum solvasyonda, çözünen açık bir şekilde temsil edilirken çözücü dolaylı olarak dahil edilir. Çözünen molekülün yük dağılımının bir boşluk içinde homojen bir dielektrik alanda olduğu düşünölmektedir. Kovuk içinde ve dışında olmak üzere iki bölge vardır.

Elektrolitler içindeki moleküller arasındaki elektrotatik etkileşimleri açıklayan diferansiyel denklemlere Poisson-Boltzmann denklemi denir. Herhangi bir iyonik kuvvet olmadığında Poisson denklemi kullanılır. Eğer mobil elektrolit varsa Poisson-Boltzmann denklemi, Debye-Hückel kuramını [30] kullanarak iyonların etkilerini tanımlar.

$$-\nabla \left( \varepsilon(\vec{r}) \nabla V(\vec{r}) \right) + \kappa^2 \sinh \left[ V(\vec{r}) \right] = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (2.36)$$

Burdan  $\kappa$  nın tersinin olduğu eşitlik Debye-Hückel uzunluğu iyonik kuvvet olan  $l$  ile orantılı olduğunu göstermektedir.  $N_a$  Avagadro sayısı,  $k$  Boltzmann sabiti,  $T$  ise sıcaklıktır.

$$\kappa^2 = \frac{\kappa'^2}{\varepsilon} = \frac{8\pi N_a e^2 I}{1000 \varepsilon k T} \quad (2.37)$$

Genellikle Poisson-Boltzmann denklemini kompleks sistemlerde çözmek zordur, fakat bir çok bilgisayar programı onu numerik olarak çözmek için geliştirilmiştir.

Moleküler elektronik dalga fonksiyonu ve çözültideki tüm moleküler özellikler gaz fazındakinden farklı olacaktır. Continuum solvasyon modelin kuantum mekaniksel uygulanmasında; elektronik dalga fonksiyonu ve çözünen molekülün elektron olasılık yoğunluğu, çözünen molekül yük dağılımını ve çözücülerin reaksiyon alanı arasındaki sürekliliği sağlamak için gaz fazından çözücülü faza geçişteki değişime izin verir.

Elektrostatik sınır koşulları özel seçimi ile karakterize edilmiş birkaç PCM model vardır. Bu modeller, yük dağılımını Ab-initio yöntemi ile hesaplayan IEF-PCM [31], COSMO [32], C-PCM [33] ve SS(V)PE [34-36] gibi modellerdir. Bu modeller çözücü-çözünen etkileşimini genellikle ASC (Apparent Surface Charge) yaklaşımını kullanarak hesaplarlar. Bu yaklaşımda çözünen molekülün yüzeyi ile çözücü uç küreleri arasındaki etkileşimi sayısal ortamda tanımlamak için moleküle ait tüm atomik yüzeyler “*tesseractae*” olarak adlandırılan küçük üçgenlere bölünür. Molekülün hesaplanan yükü de tesseractae sayısına bölünür, elde edilen birim yükün tesseractae ların ağırlık merkezinde bulunduğu kabul edilir ve her bir tesseractae ile bir çözücü uç küresinin etkileştiği varsayılarak toplam etkileşim hesaplanır.

Kovuk yüzeyine uygun bir kuantum mekanik operatör tarafından tanımlanan çözücü-çözünen arasındaki tüm elektrostatik etkileşimler  $V^R$ , çözünen yük yoğunluğu ( $\rho$ ) bağlıdır.

$$V^R(\rho) = \sum_k q(s_k; \rho) V(s_k) \quad (2.38)$$

Burada  $s_k$  tesseract k noktasını gösterir bu kovuğun yüzeyinin N sonlu elemana bölünmüştür.

Çözünen molekülün toplam enerjisi şu şekilde yazılır; Etkin Hamiltonyen,  $H^{eff}$ ,

$$H^{eff} \psi^s = [H^0 + V^R] \psi^s = E^s \psi^s \quad (2.39)$$

Denklem (2.39) daki  $H^0$ , çözünen molekülün gaz fazı Hamiltonyen operatörünü,  $\psi^s$ , polarize dalga fonksiyonunu,  $E^s$ , SCRF özdeğerini gösterir.

### 3. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

#### 3.1. Molekül Titreşimleri

Spektroskopi maddenin elektromanyetik dalgalar ile karşılıklı etkileşmesini inceler. Molekülün yapısı ile ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağ açıları, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılımı ilgili bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilebilir [37].

Elektromanyetik dalganın, maddeyle etkileşmesi sonucu molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılır. Bu elektromanyetik spektrum bölgeleri Çizelge 3.1’de gösterilmektedir [37].

Serbest bir moleküle ait toplam enerji, *Born-Oppenheimer* yaklaşımına göre elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin toplamı olarak vermektedir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönü enerjileri olmak üzere,

$$E = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (3.1)$$

yazılabilir [38]. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı büyüklükte olduklarını vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu enerjiler arasındaki fark, her bir enerjideki değişimler dikkate alındığında yaklaşık olarak

$$\Delta E_{\text{elektronik}} \cong \Delta E_{\text{titreşim}} \cdot 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönü}} \cdot 10^6 \quad (3.2)$$

ile verilir [39].

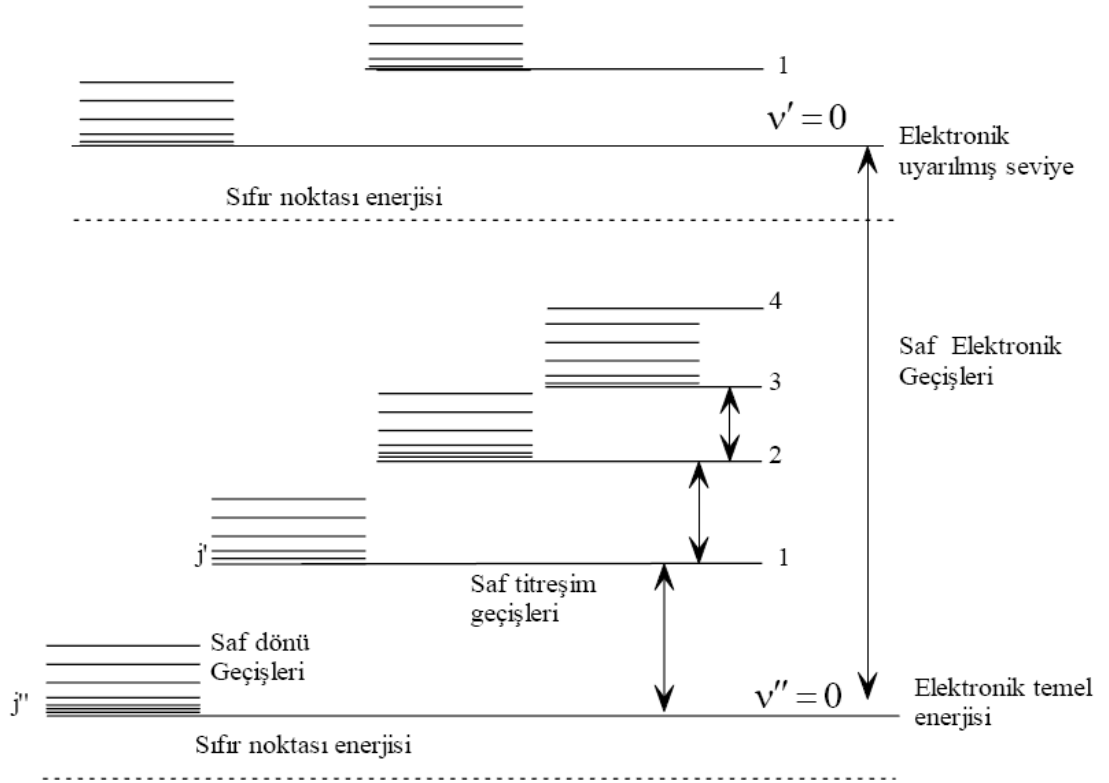
Çizelge 3.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyo Dalgaları	300m – 3m	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m –0,3m	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	300 $\mu$ m-1 $\mu$ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür-Morötesi	1 $\mu$ m-30nm	Elektronik geçişler (dış e <sup>-</sup> )
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik geçişler (iç e <sup>-</sup> )
$\gamma$ -Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer geçişler

Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan Eş. 3.1 ifadesinde göz önüne alınmamıştır [40]. Molekülün dönü enerji seviyeleri arasındaki geçişler dönme spektrumunu verir. Dönü enerji seviyelerinin, titreşim ve elektronik enerji düzeylerine göre, birbirine çok yakın olması sebebiyle, bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda gerçekleşir. Moleküllerin saf dönü geçişleri mikrodalga spektroskopisiyle incelenirken titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared ve Raman spektroskopileri ile incelenir. Gaz fazındaki numunelerde, titreşim enerji geçişleri sırasında dönü enerjisi de değişebilir bu nedenle titreşim bandlarının üstüne binmiş dönü ince yapısı gözlenebilir. Gaz fazından sıvı veya katı faza geçince moleküllerin serbest dönü hareketleri kısmen veya tamamen engelleneceğinden titreşim spektrumlarında dönü ince yapısı genellikle gözlenmez.

Moleküllerin elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler görünür veya mor-ötesi spektroskopisiyle incelenir. Elektronik geçiş sırasında molekülün titreşim ve dönü enerji seviyeleri de değişebileceğinden, spektrometrenin ayırma gücünün iyi olmasına bağlı olarak elektronik spektrum üstüne binmiş titreşim - dönü ince yapısı da incelenebilir. iki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler şematik olarak Şekil 3.1' de gösterilmiştir [41].





Şekil 3.1. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler

### 3.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopi dalında, moleküler titreşim ve bunun üzerine binmiş dönme spektrumu incelenebilir. İnfrared spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, örnek numune üzerine gönderilerek, geçen ışık ve soğurulan ışık incelenir [42].

Çizelge 3.2. İnfrared spektral bölge

BÖLGE	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ (Hz)
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-10000	200-10	$6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$

Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik spektrumunun infrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir. Bunlar Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

*Yakın IR Bölgesi* : Moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir. 12800 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

*Orta IR Bölgesi* : Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denilince akla bu bölge gelir. 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

*Uzak IR Bölgesi* : Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. 200-10  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

### 3.2.1. Klasik kuram

Klâsik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlatabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir.

Molekülün elektrik dipol momenti  $\vec{\mu}$ , kartezyen koordinat sisteminde  $\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$  şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir molekül, üzerine düşen  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti veya bileşenlerinden en az biri, etkileşme sonucunda bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya

yayabilmesi için,  $\vec{\mu}$  elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Molekülün bu titreşimi, spektrumun infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün  $Q$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left[ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right] + \frac{1}{2} \sum \left[ \left( \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial q_k^2} \right)_0 q_k^2 \right] + \dots \quad (3.3)$$

şeklinde olacaktır. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla  $Q_k$  'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ise elektrik dipol momenti,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir. Klâsik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\left( \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.5)$$

### 3.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre geçiş elektriksel dipol moment integrali,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad (3.6)$$

ile verilir. Burada  $\Psi_n$  ve  $\Psi_m$  sırası ile üst ve alt enerji düzeylerini karakterize eden dalga fonksiyonlarıdır.

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \left[ \mu_0 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right] \Psi_m d\tau = \int \Psi_n^* \left( \frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 q_k \Psi_m d\tau \quad (3.7)$$

yazılabilir.

Dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için ilk terim sıfırdır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı;

$$\mu_{nm} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 \int \Psi_n^* q \Psi_m d\tau \quad (3.8)$$

ile verilir.

### 3.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır. Tek dalga boylu ışık ( $\nu_0$ ) geçirgen bir örnek numune üzerine gönderildiğinde ışınımın bir kısmı saçılır Raman spektroskopisinde saçılan bu ışınım incelenir.

Bir molekül üzerine  $\nu_0$  frekanslı bir ışık gönderildiğinde, saçılan ışık  $\nu_0$  frekansından farklıdır. Gelen ve saçılan ışıklar arasındaki fark, elektromanyetik spectrum bölgesinde infrared bölgeye karşılık gelir. Raman spektroskopisi tekniği bu frekans farklarına bağlıdır. Bu nedenle bu spektroskopi türünde de molekülün titreşim hareketleri incelenir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden bu spektroskopi türünde infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu sebeble Raman

spektroskopi infrared spektroskopisinin tamamlayıcısıdır. Ancak bu iki spektroskopinin aktiflik şartlarında farklılıklar vardır. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen  $\mu$  dipol momentini ile ilgilidir. Raman spektroskopisinde ise dış elektrik alanının etkisinde molekülde ortaya çıkan indüklenmiş dipol momentine bağlı olarak kutuplanma yatkınlığına bağlıdır. Bu dipol momentini dış elektrik alanla doğrudan orantılı olarak değiştirir. Raman spektroskopisi değişen kutuplanma yatkınlığına bağlı olarak gözlenir. Raman olayı kuantum mekaniksel ve klasik olarak incelenebilir.

### 3.3.1. Klasik kuram

Molekül üzerine gönderilen elektriksel alan;

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.9)$$

ifadesi ile verilir. Bu elektrik alan molekülde bir dipol moment oluşturur,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.10)$$

burada  $\vec{\mu}$  indüklenmiş dipol moment, ve  $\alpha$  molekülün kutuplanma (polarize olma) yatkınlığını ifade etmektedir. Eşitlik 3.9 ve 3.10 bağıntılarını kullanarak molekülde oluşan elektriksel dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.11)$$

şeklinde bulunur. Burada  $\mu$  ve  $E$  vektörel,  $\alpha$  ise bir tensördür.

$\mu$  : indüklenmiş dipol moment

$\alpha$  : molekülün kutuplanma (polarize olma) yatkınlığı

Bu terimler daha açık yazılırsa,

$$\begin{aligned}
\mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\
\mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\
\mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \\
E^2 &= E_x^2 + E_y^2 + E_z^2
\end{aligned} \tag{3.12}$$

elde edilir.

Molekülün titreşimi kutuplanabilirliği ile periyodik olarak değişiyorsa, kutuplanma yatkinlığı Taylor serisine açılır. Kutuplanma yatkinlığı Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 \right\} q_k \tag{3.13}$$

elde edilir. Burada

$\alpha_0$ : molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği

$q_k$  : titreşim koordinatıdır.

Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgede  $\nu_0$  frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında ortaya çıkan indüklenmiş dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right\} \vec{E} \tag{3.14}$$

ifadesi ile verilir. Dolayısıyla indüklenmiş dipol momentin x bileşeni;

$$\begin{aligned}
\mu_x &= (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z \\
&+ \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_k} \right)_0 E_x + \left( \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_k} \right)_0 E_y + \left( \frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_k} \right)_0 E_z \right\}
\end{aligned} \tag{3.15}$$

ile verilir.  $q_k$  titreşim koordinatı,

$$q_k = q_0 \sin(2\pi\nu_k t) \quad (3.16)$$

$\nu_k$  frekansı ile titreşir. (3.14) ve (3.7) ifadeleri (3.12)'de yerine yazılıp trigonometrik özdeşlikler kullanılırsa,

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right) E_0 q_0 \left[ \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{it}) t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{it}) t \right] \quad (3.17)$$

ifadesi elde edilir.

Burada ilk terim Rayleigh saçılmasını, ikinci terim Stokes saçılmasını ve son terim ise anti-Stokes saçılmasını verir. Eğer molekülün titreşimi sırasında  $\alpha$  değişiyorsa, o zaman bu titreşim Raman spektroskopisinde gözlenebilir. Buna Raman aktiflik (gözlem) şartı denir. Raman aktiflik için seçim kuralı,

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.18)$$

şeklinde verilmektedir. Böylece klasik teori Raman saçılmasını açıklamış olmaktadır.

### 3.3.2. Kuantum kuramı

Raman saçılma teorisinin kuantum mekaniksel yorumuna göre;  $\Psi_m$  ve  $\Psi_n$  dalga fonksiyonları ile sembolize edilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişi gözlenebilmesi için geçiş dipol momentinin,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \alpha \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.19)$$

olması gerekir.

Örnek moleküller,  $\nu_0$  frekansında elektromanyetik dalga ile ışınlandığında, moleküller  $h\nu_0$  enerjili fotonlar ile bombardıman ediliyor demektir. Bu fotonlarla molekül elastik veya inelastik çarpışma yapar. Elastik çarpışma sonucu saçılan foton  $h\nu_0$  enerjisine sahiptir. Eğer molekül ile foton arasında bir enerji alışverişi olmuşsa, çarpışma inelastiktir. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu_0 \pm \nu_{it})$  olur. Eğer molekül, başlangıçta taban titreşim enerji seviyesindeyse, fotondan belli bir enerji soğurarak uyarılmış duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu_0 - \nu_{it})$  dir. Molekül başlangıçta uyarılmış enerji seviyesinde daha yüksek enerjili foton yayınlayarak taban duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu_0 + \nu_{it})$  olur.  $\nu_{it}$ , molekülün titreşim frekansıdır. Saçılmalarda çıkan enerji;

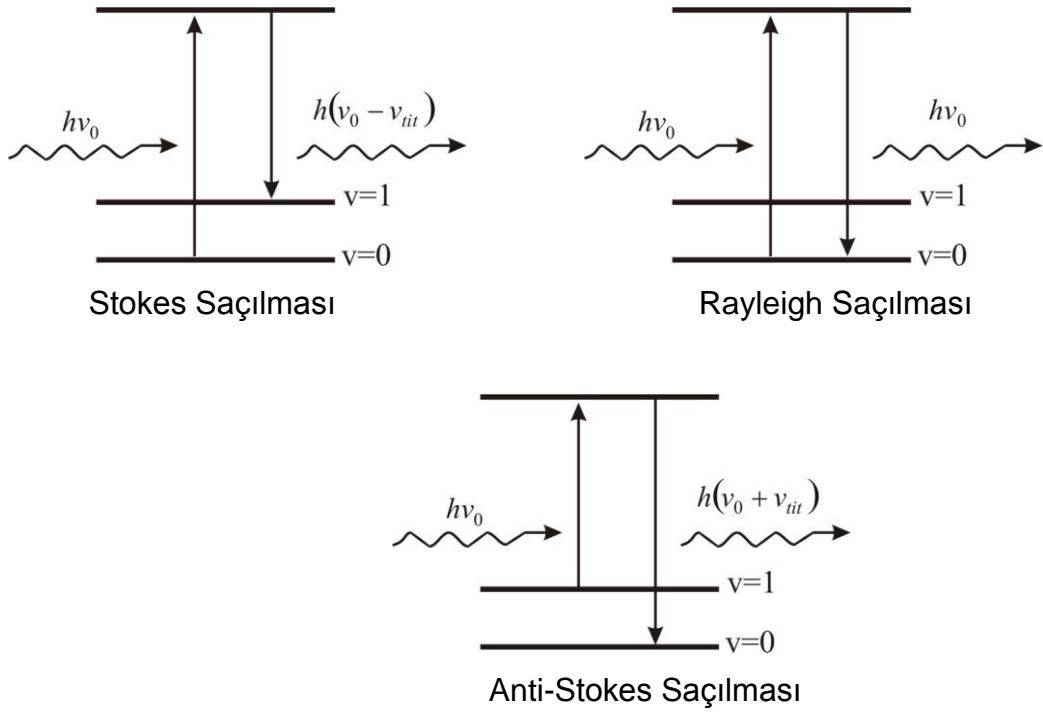
$h\nu_0$  (Elastik saçılma) : Rayleigh saçılması

$h(\nu_0 - \nu_{it})$  : Stokes saçılması

$h(\nu_0 + \nu_{it})$  : Anti–Stokes saçılması

denir. Stokes ve anti-Stokes saçılmaları Raman saçılması olarak bilinir. Bu saçılmalar şematik olarak Şekil 3.2 verilmiştir.





Şekil 3.2 Raman olayının kuantum mekaniksel görüŖe göre gösterimi

## 4. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE TİTREŞİM TÜRLERİ

### 4.1. Molekül Simetrisi

Molekül simetrisi, molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup oluşturur. Yansıma, dönü ve terslenme gibi simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta grupları” denir. Çok sayıda molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmıştır ve molekülün simetri özelliklerinden yararlanılarak simetri karakter çizelgeleri hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter çizelgeleri yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün  $3N-6$  tane titreşiminden, hangilerinin infrared hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir.

Atom ve molekülün kuantum mekaniksel davranışları incelenirken yaklaşık metodlar kullanılmasına rağmen Schrödinger denklemini çözmek oldukça zordur. Bunun için molekülün simetri özelliklerinden yararlanılarak molekülün dalga fonksiyonları ve enerjileri hakkında bilgiye ulaşmamız için Schrödinger denklemini çözmeye gerek yoktur. Ayrıca dalga fonksiyonlarının simetrisinden yararlanarak spektroskopik geçiş olasılıkları tahmin edilebilir.

#### 4.4.1 Simetri işlemleri

Bir molekülün, herhangi bir geometrik şekil veya cisim gibi bir takım simetri elemanları vardır. Simetri elemanı geometrik nicelik; doğru, düzlem veya nokta olabilir. Simetri işlemi simetri elemanına uygulanır. Simetri elemanına göre yapılan belirli bir işlem ile molekül başlangıçtaki hali ile aynı kalır. Bu özel işlemlere “simetri işlemi” denir. Simetri işlemi, molekülün her kısmını tekrar aynı noktalara getiren veya benzer kısımların yer değiştirdiği

işlemlerdir. Simetri işlemi yansıma, döndürme ve terslenme gibi bir hareketi tanımlar.

*Özdeşlik Elemanı (E veya I)* : Bu eleman tüm moleküllerin sahip olduğu bir elemandır. Bu simetri elemanı işleminde molekül kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında  $360^\circ$  döndürüldüğünde, molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişim olmaz ve ilk durumuna özdeş kalır.

*Simetri Düzleminde Yansıma ( $\sigma$ )*: Yansıma işleminde molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda molekül değişmeden kalıyor ise molekül yansıma işlemine sahiptir denir. Yansıma hareketindeki düzleme yansıma düzlemi denir. Moleküler eksen, molekülün en yüksek katlı dönü eksenidir ve z eksenini doğrultusunu belirler. İki türlü yansıma düzlemi vardır.

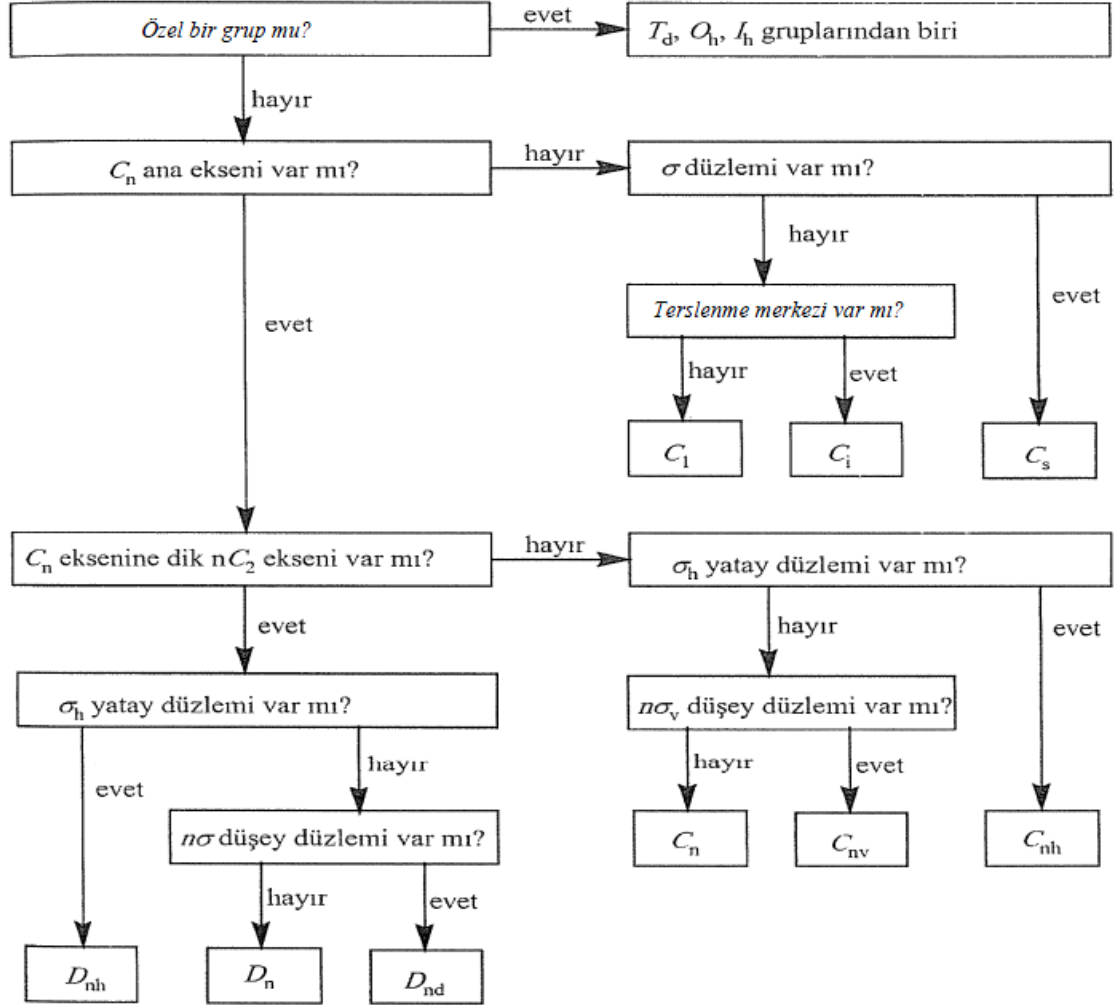
$\sigma_v$  : Moleküler eksenini içeren yansıma düzlemi (düşey düzlem)

$\sigma_h$  : Moleküler eksene dik yansıma düzlemi (yatay düzlem)

Terslenme merkezi (simetri merkezi) (i): Moleküldeki her atomun koordinatlarını (x,y,z) olarak tanımlansın. Terslendiğinde, yani koordinatlar (-x,-y,-z) olacak şekilde değiştiğinde, molekül ilk durumundan farklı ise molekül terslenme elemanına sahip olur. Her moleküle ait terslenme merkezi yoktur. Terslenme merkezi olabilmesi için, orijin olarak alınan noktanın mutlaka molekülün kütle merkezi olması gerekir ve bu noktaya molekülün terslenme merkezi veya simetri merkezi denir.

*n-katlı dönü eksenini (C<sub>n</sub>)* : Moleküle kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında  $2\pi/n$  radyan açıyla döndürüldüğünde, molekülün şekli aynı kalır. Bu eksene molekülün n-katlı dönü eksenini denir. n-katlı dönü-yansıma eksenini (S<sub>n</sub>) ile gösterilir. Bu eksen molekülü n-katlı dönü eksenini etrafında  $2\pi/n$  kadar döndürdükten sonra bu eksene dik düzlemde yansıma işlemi uygulandığında molekülün şekli değişmiyorsa, molekül S<sub>n</sub> simetri elemanına sahiptir denir.

Yukarıda tanımlanan simetri elemanları kullanılarak molekülün nokta grubu bulunur. Nokta grubu tayininde uygulanması gereken kurallar Şekil 4.1' de özetlenmiştir.



Şekil 4.1. Bir molekülün nokta grubunun bulunmasında izlenecek yol

## 4.2. İnfrared ve Raman Aktiflik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin IR ve Raman aktiflik şartları sırasıyla,

$$\mu_{nm} = \int_0 \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (4.1)$$

$$\mu_{nm} = \int_0 \Psi_n^* \alpha \Psi_m d\tau \neq 0$$

Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasındaki geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisi yardımıyla belirlenebilir. Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluşturduklarından (4.1) integrallerinin değerini bulabilmek için dalga fonksiyonları yerine simetrisi kullanılabilir. Dipol moment vektörel bir büyüklük olup  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ile  $\mu_z$  bileşenleri vardır. Bir temel geçişin IR aktif olabilmesi için dipol momentin bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olması gerekir. Temel geçişin Raman aktif olabilmesi için ise  $\alpha$  kutuplanabilirlik tensörünün  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{xz}$  bileşenlerinden en az biri ile, normal modların simetrisi aynı olmalıdır.

IR ve Raman aktiflik şartları farklı fiziksel kavramlara bağlı olduklarından IR'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebildiği gibi terside mümkündür. Bazı titreşimler ise hem IR'de hem de Raman'da gözlenebilirken her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekülün  $i$  simetri merkezine sahipse IR'de gözlenen titreşimler Raman'da; Raman'da gözlenen titreşimler IR'de gözlenemez. Buna Karşılıklı Dışarlama İlkesi denir. IR ve Raman'da aktiflik şartlarını veren (4.1) numaralı ifadeden elde edilen bilgiler şu şekilde özetlenebilir. Basit harmonik salınıcı kabulünde (3.8) numaralı ifadeden temel geçişler için seçim kuralı olarak  $\Delta v = \pm 1$  olarak bulunur. Daha öncede belirtildiği gibi gerçekte moleküller anharmonik salınıcı kabulüne uyarlar. Bu durumda (3.7) numaralı ifade ile verilen geçiş dipol

momentlerinde üst terimler ihmal edilemez, bu durumda seçim kuralları  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  olur. Fakat

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial q^3}\right)_0 \dots \quad (4.2)$$

olduğu için, üst ton bandlarının şiddeti temel bandlar ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır. Moleküler titreşimler birbirinden bağımsız da olmayabilir. İki veya daha fazla modu aynı anda  $(v_1 + v_2)$ ,  $(2v_1 + v_2)$ ,  $(v_1 - v_2)$ , ... kombinasyon bandları verecek şekilde görmek mümkündür [43, 44].

### 4.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir. N atom sayısı olmak üzere bir molekül 3N serbestlik derecesine sahiptir. Üç eksen etrafında dönme ve üç eksen boyunca öteleme serbestlik dereceleri çıkarılırsa, lineer olmayan moleküllerde 3N-6, lineer moleküllerde 3N-5 temel titreşim serbestlik derecesi kalır [44]. Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açılı bükülme (lineer ise 2N-4) titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, 3N-6 temel titreşiminden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde tanımlanabilir [45]. Moleküller oda sıcaklığında Boltzmann olasılık dağılımına göre genellikle taban titreşim enerji düzeyinde bulunabilir [43]. Bu nedenle bir molekülün kırmızı-altı spektrumunda en şiddetli bandlar taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan  $(v = 0 \rightarrow 1)$  geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına *Temel Titreşim Frekansları* denir. Temel titreşim bandlarının yanı sıra üst ton (overtone), birleşim (combination) ve fark (difference) bandları da gözlenir. Temel titreşim frekansının iki veya daha fazla katlarında  $(2v, 3v, \dots)$  üst ton geçişleri, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak da

birleşim veya fark bandları ortaya çıkar [43]. Üst ton, birleşim ve fark bandlarının şiddetleri temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üst ton veya birleşim frekansı birbirine yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Bu durumda spektrumda bir şiddetli temel frekans ile bir zayıf üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, gerçek yerlerinden sapmış temel titreşim bandı civarında iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk defa Fermi tarafından CO<sub>2</sub> molekülünün frekanslarının incelenmesinde gözlemlendiği için ' Fermi Rezonansı ' olarak adlandırılır [33].

#### 4.4. Molekül Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört temel titreşim türüne ayrılabilir [45].

1. *Gerilme Titreşimleri (stretching)* : Bağı eksenine doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların uzaması veya kısılması hareketi *Simetrik Gerilme Titreşimi* olarak tanımlanırken bağların bir veya birkaçının uzarken diğerlerinin kısılması hareketi *Asimetrik Gerilme Titreşimi* dir. Gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir (Şekil 4.1.a).

2. *Açı Bükülme Titreşimleri (bending)* : İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketine *Açı Bükülme Titreşimleri* denir. Açı bükülme titreşimleri  $\delta$  ile gösterilir (Şekil 4.1.b).

a) *Sallanma (rocking)* : Açı bükülmesinin özel bir şeklidir. Atomlar arasındaki açı değişmeden bir grup atomla bir bağ arasındaki veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. Sallanma hareketi  $\rho_t$  ile gösterilir (Şekil 4.1.c)

b) *Makaslama (scissoring)* : Şekilde görüldüğü gibi a ve b yer değiştirme vektörlerinin sayfa düzleminde birbirlerine doğru olan hareketleridir. Açı bükülmesinin bir başka şekli olduğundan  $\delta_s$  ile gösterilir (Şekil 4.1.d).

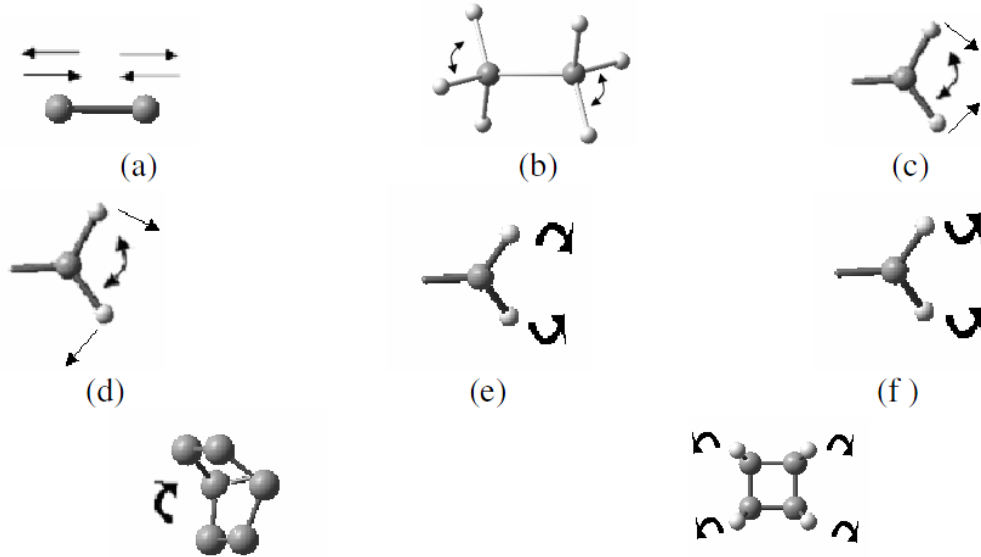
c) *Dalgalanma (wagging)* : Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları

denge konumunda düzlemde iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi  $\rho_w$  ile gösterilir (Şekil 4.1.e).

d) *Kıvrırma (twisting)* : Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Kıvrırma hareketi  $t$  ile gösterilir (Şekil 4.1.f).

3. *Burulma (torsion)* : İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak, periyodik olarak değişim hareketidir. Düzlem dışı olan burulma hareketi  $\Gamma$  ile gösterilir (Şekil 4.1.g).

4. *Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (out of plane bending)* : En yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir. Düzlem dışı açı bükülmesi hareketi  $\gamma$  ile gösterilir (Şekil 4.1.h).



Şekil 4.2. Molekül titreşim türle a)Gerilme titreşimi b) Açı bükülme titreşimi c) Makaslama d) Sallanma e) Kıvrırma f) Dalgalanma g) Burulma h)Düzlem dışı açı bükülmesi



## **5. MATERYAL METOT**

### **5.1. Gaussian 03W**

Bu tez çalışmasında Gaussian 03W paket programı kullanılmıştır [46]. Gaussian 03W Moleküler mekanik, yarı-deneysel ve Ab-initio yöntemleri içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip kapsamlı bir programdır. Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime bölgelerini tarayabilir. Molekülün dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasını sağlar. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir. Gaussian 03W programı, deneysel olarak gözlenmesi zor ve imkansız olan bileşiklere uygulanabilir.

### **5.2. Gauss View 3.0**

Gauss View 3.0 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür [47]. Gauss view molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Görüntülenebilen Gaussian sonuçlarını şu şekilde sıralayabiliriz; optimize

edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyler, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları, geometri optimizasyonların canlandırması ve potansiyel enerji yüzeyleri taraması.

### 5.3. Teorik Hesaplamalar

#### 5.3.1. Gaz fazında yapılan hesaplamalar

Gaz fazındaki bütün hesaplamalarda Gaussian 03 yazılımı [46] ve Gauss View moleküler görselleştirme programı [47] kullanılarak yapılmıştır. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit yapısının tautomerlerinin hesaplanmasında B3LYP metodu ile ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. En kararlı tautomerik form MP2/6-311++G(d) ve B3LYP/6-31G(d) seviyelerinde hesaplanmıştır. Bütün tautomer / izomer formlarının bağıl enerjileri cc-pVDZ baz seti kullanılarak tekrar hesaplanmıştır. Hesaplanan normal modların işaretlenmesi ile ilgili toplam enerji dağılımı (TED) ise, Paralel Quantum Solution (PQS) programı içerisinde yer alan SQM programı yardımı ile hesaplanmıştır [48]. 3-amino-1,2,4-triazin ve 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin moleküllerinin tüm tautomer ve izomerleri DFT/B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilen geometrilerden faydalanarak diğer tüm hesaplar aynı baz seti kullanılarak hesaplatılmıştır.

Teorik Raman şiddetleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$I_i^R = C \cdot (\nu_0 - \nu_i)^4 \cdot \nu_i^{-1} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i c}{kT}\right) \right]^{-1} \cdot S_i^R \quad (5.1)$$

Formülde  $\nu_i$  normal modun hesaplanan frekansını,  $Q_i$ ,  $S_i^R$  normal modun Raman saçılım aktivitesini,  $Q_i$ ,  $C \cdot 10^{-12}$  ile eşit olan sabiti ifade etmektedir [49]. Bu denklemde  $h$ ,  $k$ ,  $c$ , ve  $T$  sırasıyla Planck ve Boltzmann sabitleri, ışık hızı ve Kelvin'dir.  $\nu_0$  lazer çizgisinin uyarma frekansdır ( $\nu_0 = 9398.5 \text{ cm}^{-1}$  Nd:YAG

laserin 1064 nm dalgaboyuna eş olarak kullanılmıştır), ve  $I_i^R$  rastgele verilen birimdir. NMR kimyasal kaymaları “gauge-içeren” atomik orbital (GIAO) metodu kullanılarak hesaplanmıştır [48].

Boltzmann dağılımı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$n_i = \frac{e^{-(E_i-E_0)/kT}}{\sum_n e^{-(E_n-E_0)/kT}} \times 100 \quad (5.2)$$

Formüldeki  $n_i$  i. tautomerin popülasyonunu (%),  $k$ , Boltzmann sabitini,  $E_i$ , i. tautomerin toplam elektronik enerjisini,  $E_0$  en kararlı tautomerin enerjisini ifade etmektedir [50].

### 5.3.2. Çözücülü ortamda yapılan hesaplamalar

Gaussian 03 paket programı hesaplamalarda PCM model kullanarak çözücünün varlığı hesaba katılmıştır. Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda SCRF (self-consistent reaction field) yönteminden yararlanılmıştır. SCRF (self-consistent reaction field) yöntemi çözücü ile çözünen arasındaki etkileşimleri ve çözücü ve çözünen moleküllerinin yük dağılımları arasındaki elektrostatik etkileşimlerini içeren uygun bir methodur. Bu modelde molekülün dipolü, tepkime ortamında bir dipole neden olur ve çözücü dipolüyle uygulanan elektrik alanı sonuçta, moleküler dipolle etkileşir ve net bir kararlılık sağlar. Hesaplamalar DFT B3LYP/6311++G(d,p) düzeyinde, PCM metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntem çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar [26,27]. Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda, veri girişi olarak gaz fazındaki optimize geometriler elde edilmiştir. Çözücülü ortamdaki optimizasyon işlemlerinde gaz fazındaki optimizasyon işlemlerinden farklı olarak kullanılacak yöntem (SCRF), çözücünün dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) ve optimize edilecek olan bileşiğin  $a_0$  yarıçapı tanımlanır. Farklı çözücülü ortamlarda yapılan hesaplamalardan, her

bir yapının toplam enerji, solvasyon ve HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri, yük dağılımları ve optimize geometrilere ait parametreler (bağ açısı ve bağ uzunlukları) elde edilmiştir. Her bir yapıya ait toplam enerjiden yararlanılarak bağıl enerji değerleri ( $\Delta E = E_n - E_1$ ) hesaplanmıştır.

Bununla birlikte hem gaz fazında hem de çözücülü ortamda optimize edilen her bir yapının doğru geometriye sahip olup olmadığını anlamak için titreşim frekansları hesaplanmıştır. İncelenen üç yapı içinde hesaplanan frekanslarda negatif değer olmamasından optimize edilen geometrinin doğru olduğu anlaşılmıştır. Frekans hesaplamaları sonucunda elde edilen Gibbs serbest enerjilerinden yararlanılarak solvasyon enerjisi ( $\Delta E_s = E_{\text{çözücü içinde}} - E_{\text{gaz fazında}}$ ) hesaplanmıştır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 6.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Saf 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit (katı), 3-amino-1,2,4-triazin ve 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin örnekleri Aldrich'den satın alınmış ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Bu moleküllere ait infrared spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde bulunan ve ayırma gücü  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  olan Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi kullanılarak standart KBr tekniği ile  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedilmiştir. Raman spektrumları ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde bulunan FRA 106/S FT-Raman spektrometresi kullanılarak  $3500\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedilmiştir. 300 mW güce ve 1064 nm dalgaboyunda bir Nd: YAG lazeri uyarım (excitation) kaynağı kullanılarak kaydedilmiştir. Kullanılan dedektör ise sıvı azotla-soğutulmuş Ge dedektörüdür.

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit Molekülü

Beşli halkada birden fazla hetero-atom bulunduran bileşiklere azoller adı verilmektedir. Beşli halkada üç tane azot atomu bulunduran bileşiklere ise triazoller denilmektedir. Triazollerin 1,2,3-triazoller (osotriazoller) ve 1,2,4-triazoller şeklinde iki izomeri bulunmaktadır. Triazoller ve onların türevleri önemli heterosiklik maddeler olarak kabul görmektedirler [51]. Heterosiklik karboksilik asitler, karboksilik gruplar ve heterosiklik halkalar üzerinde bulunan azot ve oksijen verici atomlardan kaynaklanan çoklu koordinasyon modlarından dolayı çok boyutlu ligandlar olarak değerlendirilmektedirler [52]. 1,2,4-triazole yapısının çeşitli türevlerinin hipoglisemik [53], analjezik [54], antiinflamatuvar [55], antibakteriyel [56], antifungal [57], antikanser [58], antiviral [59], ve antidepresan [60] gibi çeşitli biyolojik aktifliklere sahip olduğu ortaya konulmuştur. 1,2,4-triazole halkası anastrozole [61], estazolam [62], ribavirin vb. [63] ilaçların yapısında yer almakta ve bitkilerde büyüme düzenleyici etkiler göstermektedir. [64]. Aynı zamanda, triazole halkası içeren bileşikler optoelektronik malzeme, termokromik materyaller [65] ve fotokimyasal lazer [66] olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca Triazole içeren bileşikler termal ve patlayıcı özelliğe sahiptirler. Bu nedenle, 1,2,4-triazole yapısının amino ve nitro türevleri silah sanayisinde hassasiyet özelliği barındırmayan patlayıcı ürünlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [67].

Heterosiklik karboksilik asitlerin ligand özelliklerinin vurgulandığı birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda 3(5)-süstitüe 1,2,4-triazole-5(3)-karboksilik asitin, iminosemikarbazidlerin, semikarbazidlerin ve thiosemikarbazidlerin farklı hipoglisemik aktivite gösterdikleri [53] ve 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit türevlerini içeren bileşiklerin nörolojik, psikiyatrik, ağrısız ve gastrointestinal bozuklukların tedavisinde kullanıldığı [68] vurgulanmaktadır. Zhu ve arkadaşları tarafından [69] (1, 10-phenanthroline)(1H-1,2,4-triazole-3-carboxylato) bakır (II) klorür bileşiğinin kristal yapısı aydınlatılmıştır. Zhang ve

ark. [70] 2-phenyl-2H-1,2,3-triazole-4-karboksilik asit molekülüne ait kristal yapı değerlerini X-ışınları kırınımı yöntemiyle bulmuşlardır. Aynı zamanda Zhu ve ark. [71,72] 1H-1,2,4-triazole-3-carboxylato Cd (II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını incelemiştir.

Literatür taramasında serbest haldeki 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit (TCA) molekülünün geometrik yapısı, elektronik özellikleri ve titreşim modlarıyla ilgili detaylı teorik ve deneysel çalışmalar bulunmadığı saptanmıştır. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında, 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülüne ait tautomerlerin/izomerlerin taban durumdaki geometrik yapısı, elektronik ve spektroskopik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP2) kullanılarak detaylı şekilde incelenmiştir. Moleküle ait kırmızı-altı ve Raman spektrumları kaydedilerek, işaretlemeleri ilk defa tarafımızdan tartışılarak literatüre geçirilmiştir [73]. Bu çalışmada deneysel olarak elde edilen Kırmızı-altı ve Raman spektrumları teorik spektrum ile karşılaştırılmış ve temel titreşim modları toplam enerji dağılımı (TED) hesaplanarak karakterize edilmiştir.

Ayrıca, tautomerik/izomerik ve dimer formları arasındaki enerji farklılıkları değerlendirilmiş ve en kararlı tautomer'e ait atomik yükler, dipol moment ve HOMO, LUMO orbital enerjileri tartışılmıştır. TCA' ya ait beş adet kararlı H-bağlı homodimer, B3LYP/DFT metodu ile 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır.

### **7.1.1. TCA molekülüne ait tautomerizm**

Farmakoloji alanında çeşitli teorik ve deneysel çalışmalara konu olan beş üyeli heterosiklik yapıların tautomerizmi halen birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir [74-76]. Palmer ve çalışma arkadaşları [77] fotoelektron spektroskopisi uygulayarak triazolelerin ve tetrazolelerin tautomerizmini incelemiştir. Benzer şekilde, Mo ve ark. [78] çeşitli azolelerin tautomerizmini araştırmışlardır.

Bu tez çalışmasında, 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün tüm tautomerik/izomerik formları ilk defa tarafımızdan incelenmiştir [73]. TCA'nın mümkün olan tüm tautomerik ve izomerik formlarının optimize geometrileri Şekil 7.1'de verilmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) ve QCISD/cc-pVDZ seviyelerinde optimize edilmiş olan bu geometrik yapılar için B3LYP fonksiyoneli ile 6-311++G(d,p) ve cc-pVTZ baz setleri kullanılarak toplam enerji hesabı yapılmıştır. Farklı baz setlerine karşılık gelen toplam enerji ve bağıl enerji değerleri Çizelge 7.1 'de verilmiştir. Minimum enerjisi DFT/B3LYP teori düzeyi ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Bağıl enerji değerlerine göre, bütün metodlarda 1,2,4-triazole-3-karboksilik asitin TCA-1 formunun diğer formlara kıyasla daha kararlı olduğu hesaplanmıştır. TCA-1 formu diğer altı tautomer içerisinde en düşük enerji değerine sahip olan uygun geometrik yapıdır (  $E = -430.954782440$  Hartree). Ozimin'ski ve ark. [74] C5-sübstitüent 1,2,4-triazolelerin tautomerizmini incelemişlerdir. Söz konusu çalışmada araştırmacılar TCA molekülünün en kararlı moleküler yapısı TCA-1 tautomeri enerjisini  $E = -430.953442$  a.u. olarak bulmuşlardır. Dolayısıyla, bu durum bizim çalışmamızı desteklemektedir ve bundan sonraki hesaplamalarda molekülün TCA-1 tautomeri dikkate alınmıştır.

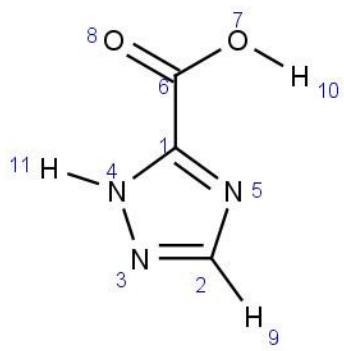


Çizelge 7.1. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün tautomer (TCA) ve izomerlerine (TCAI) ait toplam  $E^{\text{top}}$  (Hartree) ve bağlı  $\Delta E$  (kcal/mol) enerji değerleri

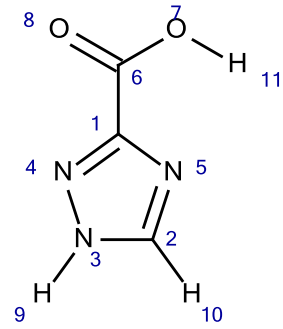
	B3LYP/6-311++G(d,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)		QCISD/cc-pVDZ// B3LYP/cc- pVTZ <sup>b</sup>	
	$E^{\text{top}}$ (hartree)	$\Delta E^a$	$E^{\text{top}}$ (hartree)	$\Delta E^a$
TCA-1	-430,954782440	0,00	-429,71422824	0,00
TCA-2	-430,949636761	3,23	-429,70952994	2,95
TCA-3	-430,947466476	4,59	-429,70728959	4,35
TCA-4	-430,946113606	5,44	-429,70555682	5,44
TCA-5	-430,932589200	13,93	-429,69151704	14,25
TCA-6	-430,921374392	20,96	-429,68039879	21,22
	B3LYP/6-311++G(d,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)		QCISD/cc-pVDZ// B3LYP/cc- pVTZ <sup>b</sup>	
	$E^{\text{top}}$ (hartree)	$\Delta E^a$	$E^{\text{top}}$ (hartree)	$\Delta E^a$
TCAI-1	-430,953434867	0,00	-429,71250627	0,00
TCAI-2	-430,951165018	1,42	-429,71010952	1,50
TCAI-3	-430,948836153	2,89	-429,70847256	2,53
TCAI-4	-430,948734391	2,95	-429,70843814	5,55
TCAI-5	-430,944006145	5,92	-429,70303064	5,95
TCAI-6	-430,940997660	7,80	-429,69996747	7,87

<sup>a</sup>  $\Delta E = E_n - E_1$  ( kcal mol<sup>-1</sup>)

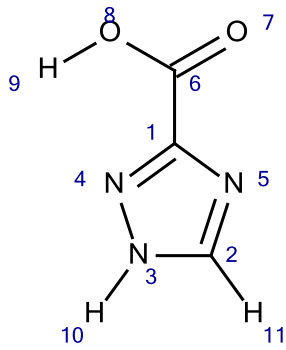
<sup>b</sup> DFT (B3LYP)/cc-pVTZ metodu ile optimize edilen yapının  $\Delta E$  değerleri QCISD/cc-pVDZ seviyesinde hesaplanmıştır.



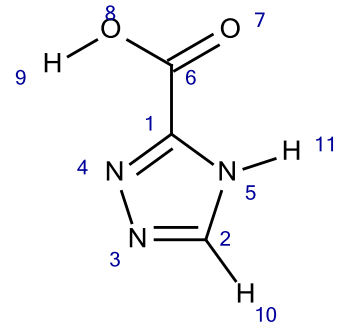
TCA-1



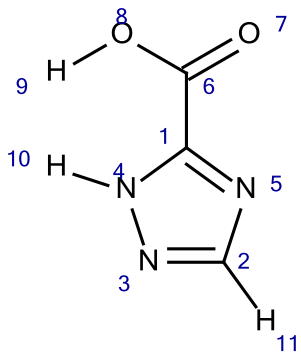
TCA-2



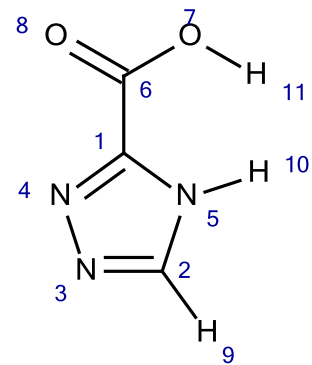
TCA-3



TCA-4



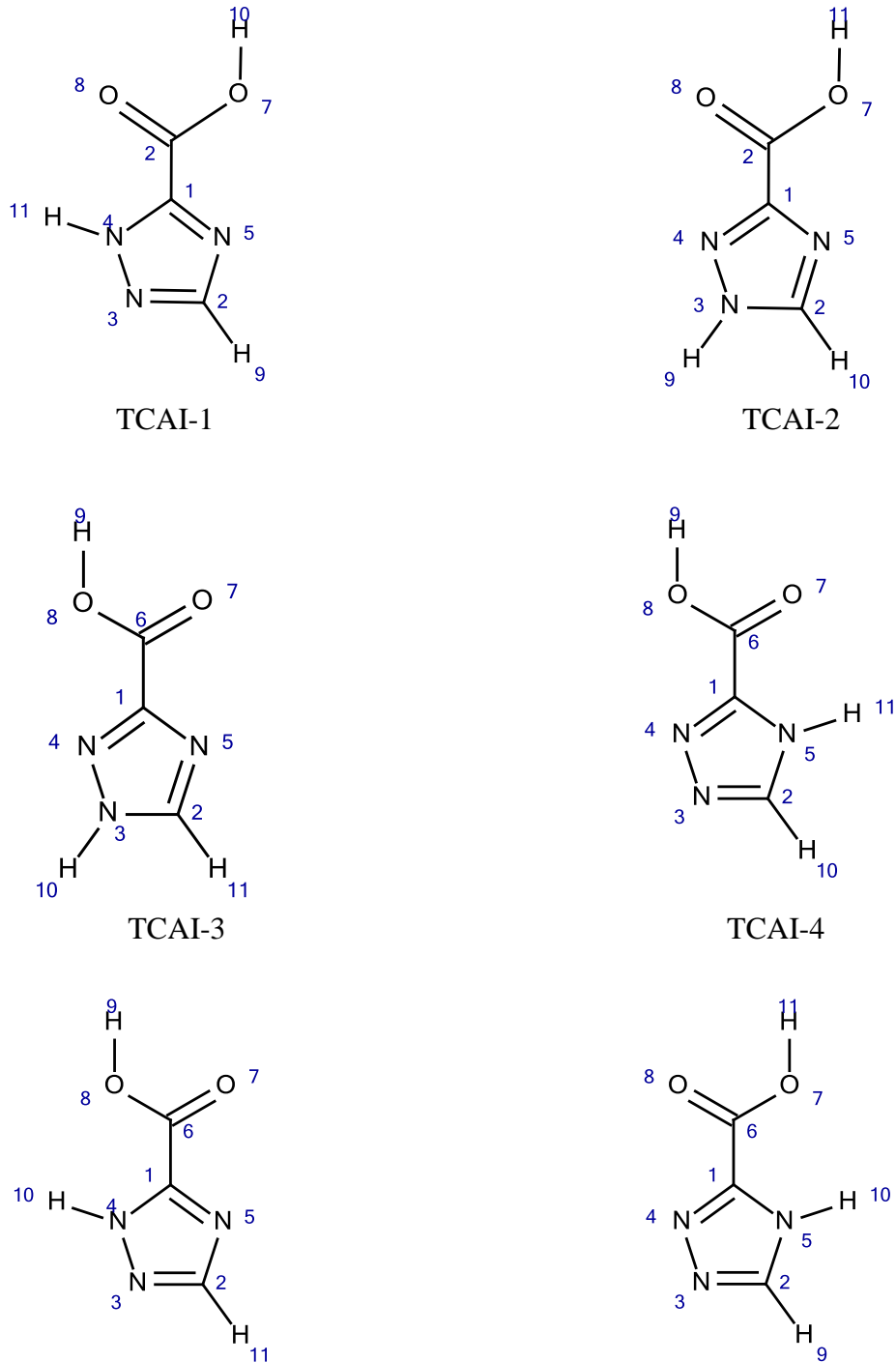
TCA-5



TCA-6

(a)

Şekil 7.1. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit (TCA) molekülüne ait tautomerik (TCA)<sup>a</sup> / izomerik (TCAI)<sup>b</sup> formlar



(b)

Şekil 7.1. (Devam) 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit (TCA) molekülüne ait tautomerik (TCA)<sup>a</sup> / izomerik (TCAI)<sup>b</sup> formlar

### 7.1.2. TCA molekülünün geometrisi ve yapısal parametreleri

Şekil 7.1'de TCA'nın en kararlı tautomerinin (TCA-1) optimize edilmiş yapısının geometrisi atom numaraları ile birlikte verilmiştir. B3LYP/MP2 teori düzeyleri ve 6-311++G(d), 6-311++G(d,p) ve 6-31G(d) baz setleri kullanılarak elde edilen yapısal parametreler (bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)) deneysel X-ışınları verileri ile birlikte Çizelge 7.2 'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün en kararlı tautomerine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

	MP2		B3LYP	
	6-311++G(d)	6-311++G(d,p)	6-31G(d)	Deneysel
1C-4N	1,3504	1,3461	1,3471	1,323 <sup>b</sup>
1C-5N	1,3364	1,3237	1,3269	1,361 <sup>b</sup>
1C-6C	1,4815	1,4847	1,4841	1,495 <sup>b</sup>
2C-3N	1,3444	1,3268	1,3307	1,325 <sup>c</sup>
2C-5N	1,3576	1,3587	1,3601	1,321 <sup>c</sup>
2C-9H	1,0807	1,0785	1,0808	0,930 <sup>c</sup>
3N-4N	1,3408	1,3456	1,348	1,355 <sup>b</sup>
4N-11H	1,0123	1,0106	1,0119	0,860 <sup>c</sup>
6C-7O	1,3394	1,3399	1,3425	1,261 <sup>b</sup>
6C-8O	1,2102	1,2027	1,2091	1,244 <sup>b</sup>
7O-10H	0,9722	0,9729	0,9794	0,820 <sup>d</sup>
<ΔR> <sup>g</sup>	0,0482	0,0450	0,0477	

	MP2		B3LYP	
	6-311++G(d)	6-311++G(d,p)	6-31G(d)	Deneysel
4N-1C-5N	109,6549	109,7559	109,8502	113,80 <sup>c</sup>
4N-1C-6C	123,7757	124,3091	124,0340	124,70 <sup>b</sup>
5N-1C-6C	126,5693	125,9350	126,1158	121,40 <sup>b</sup>
3N-2C-5N	114,9057	114,4729	114,9063	110,20 <sup>c</sup>
3C-2C-9H	121,3435	121,8528	121,6324	-
5N-2C-9H	123,7507	123,6743	123,4613	124,90 <sup>c</sup>
2C-3N-4N	101,9945	102,5665	102,1301	102,50 <sup>c</sup>

Çizelge 7.2. (Devam) 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün en kararlı tautomerine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

1C-4N-3N	110,8731	110,2055	110,4352	110,40 <sup>c</sup>
1C-4N-11H	128,0135	128,1803	127,9709	-
3N-4N-11H	121,1134	121,6141	121,5939	-
1C-5N-2C	102,5717	102,9992	102,6782	102,90 <sup>c</sup>
1C-6C-7O	113,8173	113,7635	113,4969	113,40 <sup>c</sup>
1C-6C-8O	122,4294	122,6548	122,5980	121,1 <sup>c</sup>
7O-6C-8O	123,7533	123,5817	123,9052	125,00 <sup>b</sup>
6C-7O-10H	109,3169	108,9360	108,2312	-
<ΔΦ> h	1,8080	1,6488	1,7084	

<sup>a</sup> Bağ uzunlukları Angström (Å), bağ açıları derece (°) cinsindedir,  
<sup>b,c,d</sup> Ref. 71, 69, 70 ' den alınmıştır,

<sup>g</sup>  $[\Delta R = (\sum |R_{hes} - R_{denel}|)/n]$  bağ uzunlukları arasındaki fark,

<sup>h</sup>  $[\Delta \Phi = (\sum |\Phi_{hes} - \Phi_{denel}|)/n]$  bağ açıları arasındaki fark.

Serbest 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün geometrik yapısına ait literatürde bir çalışma olmadığı için benzer moleküler yapıların X-ışını kristallografisi verileri alınarak olası durumlar araştırılmıştır. Bu nedenle, optimize edilen geometri, Zhu ve ark. [69] tarafından incelenen (1,10-phenanthroline)(1H-1,2,4-triazole-3-carboxylato) bakır(II) klorür bileşiklerinin kristal yapısı, Zhang ve ark. [70] 2-phenyl-2H-1,2,3-triazole-4-carboxylic asit molekülünün kristal yapısı ve Zhu ve ark. [71,72] tarafından incelenen 1H-1,2,4-triazole-3-carboxylato ile Cd (II) ve Cu(II) komplekslerinin kristallografik analizler ile elde edilmiş yapısal parametreleri ile karşılaştırılmıştır.

B3LYP ve MP2 seviyeleri ile elde edilen optimize parametreler deneysel olarak elde edilen geometrik parametreler ile karşılaştırılarak hesaplamalarda kullanılacak en uygun metod bulunmuştur.

B3LYP seviyesinde 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapılan hesaplamaların deneysel değerlere en yakın olduğu saptandığından, TCA molekülünün elektronik ve spektroskopik özellikleri incelenirken, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılmıştır.

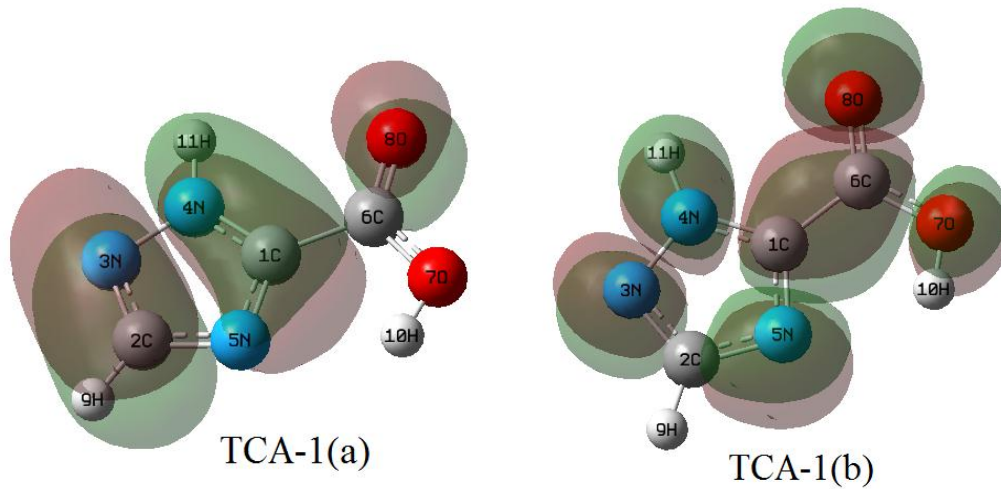
Hesaplanan bağ uzunluklarından 2C-3N ve 3N-4N'nin deneysel verilere yakın olduğu, diğer taraftan, bazı bağ uzunluklarının (1C-5N ve 1C-6C) deneysel verilerden daha kısa oldukları tespit edilmiştir. Örneğin; 1C-5N deneysel bağ uzunluğu 1.361 Å iken, hesaplanan bağ uzunluğu 1.3237 Å olarak belirlenmiştir. Çizelge 7.2 incelendiğinde, C-H ve N-H bağlarının deneysel değerlerden daha uzun olduğunu göstermektedir. X-ışını kırınımı hidrojen atomlarının düşük saçılım faktörlerinden dolayı C-H ve N-H bağlarının deneysel bağ uzunluklarının hesaplanan bağ uzunluklarından daha kısa olduğu bilinmektedir [79,80]. 5N-1C-6C ve 3N-2C-5N bağ açıları için hesaplanan değerler (5N-1C-6C (125.93°) ve 3N-2C-5N (114.47°)), deneysel değerlerden (sırasıyla 121.40° ve 110.20°) büyük iken 4N-1C-5N ve 7O-6C-8O bağ açıları için hesaplanan değerler X-ışını verilerinden daha küçük oldukları belirlenmiştir.

### 7.1.3. Moleküler orbital ve yük dağılımı

En yüksek dolu molekül orbital enerjileri, HOMO (highest occupied molecular orbital), en düşük boş molekül orbital enerjileri ise, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) olarak bilinir. Bu orbitaller kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. Bu tür reaksiyonlarda LUMO elektron alabilme yeteneğini, HOMO elektron verebilme yeteneğini gösterir. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülür. HOMO ve LUMO orbitallerini incelemek, moleküllerin etkileşimleri ve biyolojik aktiflikleri hakkında yararlı bilgiler verir. Moleküler orbital teorisine göre, bir geçiş halinin oluşması reaksiyona giren HOMO ve LUMO orbitaller arasındaki etkileşimden kaynaklanır [81].

Çalışmanın bu kısmında TCA molekülünün elektronik özellikleri, B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan HOMO, LUMO enerji değerleri, (HOMO-LUMO) enerji farkları ( $\Delta E_{H-L}$ ), yük dağılımı ve dipol momenti parametreleri açısından değerlendirilmiştir.

Moleküler orbitallerin analizi, elektronların bağlandığı ve ayrıldığı bölgeler hakkında bilgi verir. Şekil 7.2 de görülen en kararlı tautomerin HOMO/LUMO enerji yüzeyleri, bu tautomere ait aktif bölgelerin C=O grubuna doğrudan bağlı olan triazole halkası ve karbonil grubu olduğunu göstermektedir. N4-C1, N5-C1, N3-C2 ve O8-C6 atomları arasında HOMO (Şek. 7.2 (a)) bağ karakteri gözlenmekte iken, N5-C2, N4-N3 ve C6-O7 bağları LUMO (Şek. 7.2 (b)) anti-bağ özelliktedirler.



Şekil 7.2. TCA-1 tautomerinin (a) HOMO (b) LUMO gösterimi

Çizelge 7.3'de tüm tautomerler için hesaplanan  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  ve  $\Delta E_{H-L}$  değerleri verilmiştir. HOMO-LUMO enerji farkları moleküller arası yük transferinden kaynaklanan biyoaktifliği ispatlamak için kullanılmaktadır [82]. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farklarına bakılarak elektron dağılımının yönelimi tahmin edilebilir. Örneğin, HOMO-LUMO enerji farkı küçükse elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur, enerji farklarının büyük olduğu durumlarda ise elektron dağılımı daha az değişir ve

kutuplanma düşük olur. Büyük bir HOMO-LUMO boşluğu, kimyasal reaksiyonlarda düşük reaktivite anlamında olup, molekülün yüksek kararlılığını gösterir [83]. Çizelge 7.3'te verilen enerjiler kıyaslandığında, moleküler orbitaller arasındaki en büyük enerji farkı TCA-1 de 6.231 eV, en küçük enerji farkı ise TCA-6 da 1.633 eV olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.3. TCA molekülünün tautomerlerinin HOMO ve LUMO (eV) enerjileri

Tautomer	HOMO	LUMO	$\Delta E_{L-H}$
TCA-1	- 8,027	- 1,796	6,231
TCA-2	- 8,105	- 1,878	6,227
TCA-3	- 8,463	- 2,34	6,123
TCA-4	- 8,191	- 2,15	6,041
TCA-5	- 8,436	- 2,367	6,068
TCA-6	- 5,252	- 3,619	1,633

\* Hesaplamalar DFT/B3LYP fonksiyonu 6-311++G(d,p) baz setinde pop=reg komutu kullanılarak elde edilmiştir.

Atomik yükler; moleküler sistemlerin dipol momentini, moleküler kutuplanabilirliğini, elektronik yapısını, asidik-bazik davranışını ve daha birçok özelliklerini etkilediğinden, etkin yük yoğunluğu hesaplamaları moleküler sistemlerin kuantum kimyasal hesaplamalarında önemli bir role sahiptir. Aynı zamanda, atomik yük dağılımı moleküllerin reaktivitesini etkilemektedir ve biyoaktiflik çalışmaları [84] için gereklidir. Elektron dağılımını tanımlamak için yük dağılımı ve dipol moment değerleri Çizelge 7.4'de verilmiştir. NBO yükleri (moleküldeki atomlara ait anlık yükler) incelendiğinde; TCA molekülünde bulunan oksijen atomları üzerinde büyük bir yük yoğunluğu hesaplanmıştır. Yapıda mevcut olan 3N, 4N, 5N, 7O ve 8O atomları negatif yüklüdürler ve tüm azot atomlarının elektron yoğunluğu C(1), C(2) ve C(6) atomlarından daha fazladır. Çizelgeye bakıldığında, 5N (-0.514 e) atomunun 3N (-0,272 e) ve 4N (-0,320 e)'den daha fazla negatif bir yük yoğunluğuna sahip olduğu, 7O (-0,653 e) atomunun ise 8O (-0,557 e) atomundan daha negatif olduğu görülmektedir. Bu nedenle, 7O ve 5N



atomları tercih edilen bağ bölgeleridir ve bu durum TCA molekülünü içeren çeşitli bileşenlerdeki ilgili atomlar içinde geçerlidir [69–72]. Bu

durum oksijen ve azot atomlarına bağlanan atomların elektron verici (donör) ve hidrojenen oksijene veya azota yük transferi olduğunu göstermektedir.

Molekülün iskelet yapısındaki atomlar üzerindeki yük dağılımları atomlar arasındaki elektrostatik itme ve çekmelerden kaynaklı olan molekül içi ve moleküller arası etkileşime önemli derecede katkıda bulunurlar [85]. Elde edilen bu sonuçlara göre; TCA'nın en kararlı tautomeri TCA-1'dir ve bu tautomer uzunlukları 2.23975 Å ve 2.79812 Å olan 7O-10H.....5N ve 4N-11H...8O = 6C adlı iki intramoleküler (molekül içi) hidrojen bağı ile bağlanmıştır.

Çizelge 7.4. TCA molekülünün tautomerlerinin yük dağılımı (e) ve dipol moment (Debye) değerleri

	Tautomerler					
	TCA-1	TCA-2	TCA-3	TCA-4	TCA-5	TCA-6
1C	0,249	0,218	0,224	0,228	0,239	0,212
2C	0,181	0,220	0,214	0,200	0,178	0,198
3N	-0,272	-0,342	-0,344	-0,284	-0,275	-0,281
4N	-0,320	-0,238	-0,315	-0,301	-0,354	-0,224
5N	-0,514	-0,529	-0,450	-0,531	-0,439	-0,561
6C	0,754	0,755	0,754	0,754	0,748	0,747
7O	-0,653	-0,670	-0,527	-0,564	-0,500	-0,666
8O	-0,557	-0,535	-0,671	-0,653	-0,665	-0,501
9H	0,203	0,210	0,209	0,211	0,203	0,208
10H	0,498	0,494	0,489	0,499	0,459	0,456
11H	0,431	0,417	0,416	0,441	0,405	0,412
μ	2,337	7,424	7,710	3,738	4,853	8,050

\* 1 Debye=3.33564×10<sup>-30</sup> coulomb x metre

#### 7.1.4. TCA molekülünün titreşim frekanslarının işaretlenmesi

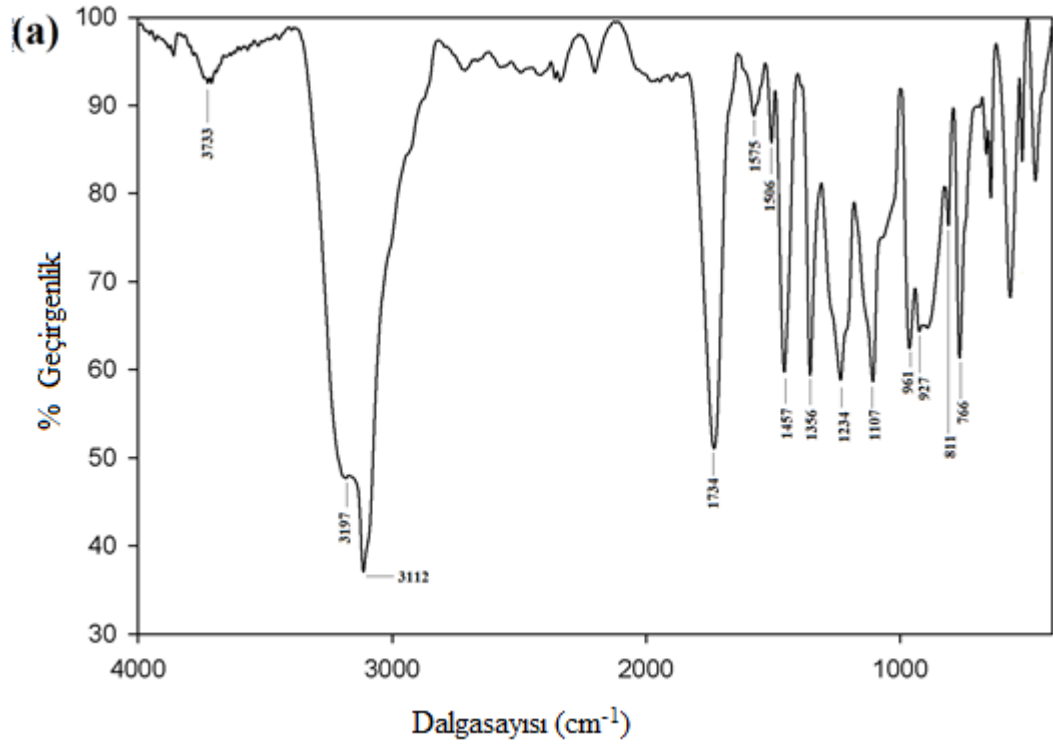
1,2,4-triazole-3-karboksilik asit ( $C_2N_3H_2COOH$ ) molekülü  $C_s$  simetrisinde 27 serbest titreşim moduna sahiptir ve bu modlardan 19 tanesi düzlemiçi ( $A'$ ), 8 tanesi düzlem dışı ( $A''$ ) moddur. Molekülün tüm modları infrared ve Raman aktiftir. Molekülün Kırmızı-altı ve Raman spektrumları Şekil 7.3.'de verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan frekanslar ile deneysel olarak kaydedilen Kırmızı-altı ve Raman dalgasayısı değerleri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.5'de verilmiştir. Temel titreşim modları toplam enerji dağılımı (TED) hesaplanarak karakterize edilmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan titreşim frekanslarını deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için 0.9982 [86] ölçekleme faktörü kullanılmıştır.

B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde teorik olarak hesaplanan  $\nu(CH)$  gerilme titreşimi  $3257\text{ cm}^{-1}$  iken bu pik  $3112\text{ cm}^{-1}$  (çok şiddetli) (IR spektrumunda) ve  $3112\text{ cm}^{-1}$  (orta şiddette) (Raman spektrumunda) gözlenmiştir. Genellikle, C-H halka gerilme modları yüksek frekans bölgesinde  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir [87]. Bu sonuçlar teorik (C-H) gerilme frekansının deneysel verilerden kısmen daha büyük olduğunu göstermektedir.

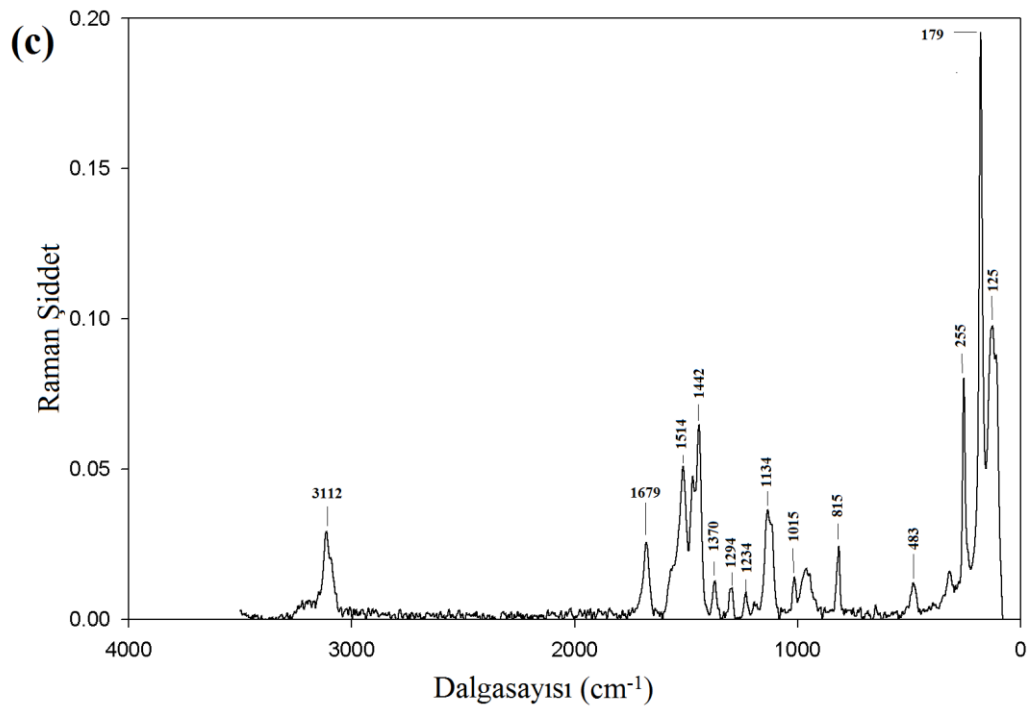
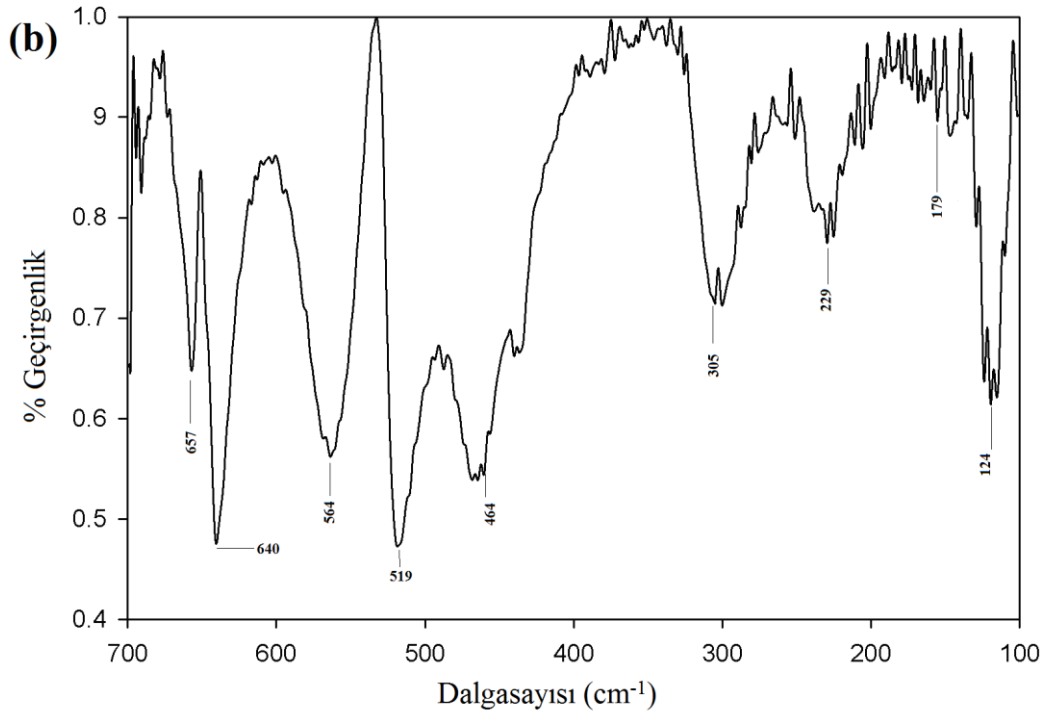
NH ( $\nu_{26}$ ) gerilme titreşimi için teorik olarak  $3625\text{ cm}^{-1}$  'de hesaplanan titreşim modu deneysel olarak IR'de  $3197\text{ cm}^{-1}$  (şiddetli) Raman'da ise  $3200\text{ cm}^{-1}$  (çok zayıf) de gözlenmiştir. İnfrared spektrumunda  $657\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bandda N-H düzlem dışı bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir.  $\nu(C=O)$  gerilme modu teorik olarak  $1827\text{ cm}^{-1}$  (çok kuvvetli), deneysel olarak  $1734\text{ cm}^{-1}$  (çok şiddetli) (IR) ve  $1679\text{ cm}^{-1}$  (orta şiddette) (Ra) belirlenmiştir. Katı örnek içerisinde  $3197\text{ cm}^{-1}$  ve  $1734\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen N-H ve C=O titreşim modlarının saf olduğu, yani başka titreşim türlerinin etkisinin olmadığı görülmektedir. Katı fazdaki moleküllerin bağılıklarından dolayı gözlenen N-H ve C=O gerilim titreşimleri hesaplanan değerlerden daha düşüktür. Bu durum gaz fazının titreşim frekanslarının katı halden daha geniş olduğunu kanıtlar.

1565-1034  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{23}-\nu_{14}$ ) aralığındaki TED dağılımı hareketlerin C-N, C-C ve N-N halka gerilme titreşimini ve halka-arası C-N bağıny ifade etmekte, ve bu modların C-H ve N-H bükülme modları ile bir çift oluşturduğuna işaret etmektedir. Bu modlar azot içeren birçok heterosiklik bileşikte [88,89] 1565-1034  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkmıştır. FT-IR spektrumunda 1575  $\text{cm}^{-1}$ , 1506  $\text{cm}^{-1}$ , 1457  $\text{cm}^{-1}$  ve 1234  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen bu pikler C-N gerilim titreşimleri olarak işaretlenmiştir. Aynı pikler ilk pik hariç FT-Raman spektrumunda 1514  $\text{cm}^{-1}$ , 1442  $\text{cm}^{-1}$  ve 1234  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Teorik olarak 1565-1034  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplanan titreşim frekansları deneysel veriler ile uyum içerisinde. Ayrıca bu modlar bu bölgedeki C-C gerilme ve düzlem içi N-H ve C-H bükülme titreşimlerinin katkısıyla oluşturulmuş karışık modlardır. FT-IR spektrumunda 1107  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen band  $\nu(\text{N-N})$  gerilme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Ölçeklenmiş teorik hesaplamalarda bu frekansa karşılık 1128  $\text{cm}^{-1}$  değeri karşılık gelmektedir. Bütün bu işaretlemeler yapının 1,2,4-triazole parçası için literatürde önerilen işaretlemeler ile uyum içerisinde [90-92].

Genellikle IR spektrumunda  $\nu(\text{OH})$  gerilme titreşimi 3600  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bölgede gözlenir [93]. 3733  $\text{cm}^{-1}$  (zayıf) olarak işaretlenen O-H gerilme titreşimi fenolün O-H gerilme değeri ile iyi bir uyum içerisinde [93]. Mod 7 ( $A''$  simetri türü) de 615  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanan band düzlem dışı O-H bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Bu mod FT-IR spektrumunda 640  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.



Şekil 7.3. 1,2,4-triazole-3-karboksilik acid molekülünün deneysel (a) Mid-IR, (b) Far-IR ve (c) Raman spektrumu



Şekil 7.3. (Devam) 1,2,4-triazole-3-karboksilik acid molekülünün deneysel (a) Mid-IR, (b) Far-IR ve (c) Raman spektrumu

Çizelge 7.5. En kararlı tautomer (TCA-1) yapının DFT/B3LYP fonksiyonu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan dalgasayıları

Mod	Sim.türü	TCA-1		Deneysel		TED (%≥10) (B3LYP)
		Frek. <sup>(a)</sup>	I inf.(RA)	IR	Ra	
1	A''	106(106)	6,5(0,08)	124 m	125 m	$\Gamma_{07C6C1N4}(29) + \Gamma_{07C6C1N5}(26) + \Gamma_{08C6C1N4}(23) + \Gamma_{08C6C1N5}(21)$
2	A''	181(181)	20,8(0,2)	179 vw	179 vs	$\delta_{N4C1C6}(34) + \delta_{N5C1C6}(31) + \delta_{07C6C1}(17) + \delta_{08C6C1}(14)$
3	A'	189(189)	4,8 (1,3)	229 w	255 s	$\Gamma_{N3N4C1C6}(30) + \Gamma_{C2N5C1C6}(28) + \Gamma_{08C6C1N5}(15) + \Gamma_{07C6C1N4}(11)$
4	A'	409(408)	0,5 (3,3)	464 m	483 w	$\nu_{C6C1}(41) + \delta_{07C6O8}(23) + \delta_{07C6C1}(10)$
5	A'	529(528)	2,2(2,3)	519 m	-	$\delta_{08C6C1}(28) + \delta_{07C6C1}(24) + \delta_{N5C1C6}(12) + \delta_{N4C1C6}(10)$
6	A''	608(607)	119,8(0,7)	564 s	-	$\Gamma_{H1007C6C1}(28) + \Gamma_{N3N4C1N5}(14) + \Gamma_{H11N4C1C6}(12) + \Gamma_{C1N4N3C2}(11)$
7	A''	616(615)	31,7(0,2)	640 m	-	$\Gamma_{H1007C6C1}(33) + \Gamma_{H1007C6O8}(32)$
8	A''	672(671)	10,5(0,5)	657 m	-	$\Gamma_{H11N4C1N5}(21) + \Gamma_{H1007C6O8}(14) + \Gamma_{C1N5C2N3}(14) + \Gamma_{C2N5C1N4}(10)$
9	A''	705(704)	73,6(0,08)	690 w	-	$\Gamma_{H11N4N3C2}(29) + \Gamma_{N4N3C2N5}(17) + \Gamma_{C1N5C2N3}(13)$
10	A'	743(742)	16(2,6)	766 s	-	$\delta_{07C6O8}(32) + \nu_{O7C6}(19) + \nu_{C6C1}(14)$
11	A''	785(784)	2,3(1)	811 m	815 w	$\Gamma_{08C6C1N4}(28) + \Gamma_{07C6C1N5}(26) + \Gamma_{H1007C6O8}(16)$
12	A''	899(897)	15(0,04)	888 m	-	$\Gamma_{C1N5C2H9}(44) + \Gamma_{N4N3C2H9}(43)$
13	A'	985(983)	13,2 (2,3)	961 s	961 w	$\delta_{N4N3C2}(22) + \delta_{N3C2N5}(22) + \delta_{C1N5C2}(12)$
14	A'	1036(1034)	67(9,2)	-	1015 m	$\nu_{N4N3}(12) + \nu_{O7C6}(11) + \nu_{N5C1}(10) + \delta_{C1N5C2}(12)$
15	A'	1130(1128)	33,2 (4,7)	1107 s	-	$\nu_{N4N3}(52) + \delta_{H11N4N3}(14) + \delta_{C1N4N3}(11)$
16	A'	1160(1158)	9,2(13)	-	1134 m	$\nu_{O7C6}(34) + \nu_{N5C2}(22)$
17	A'	1221(1219)	22(1,7)	1234 s	1234 w	$\nu_{N5C2}(22) + \delta_{N5C2H9}(19) + \nu_{O7C6}(14)$
18	A'	1284(1282)	49,5(14,8)	-	1294 w	$\delta_{H1007C6}(32) + \delta_{H11N4C1}(13) + \delta_{H11N4N3}(12)$
19	A'	1309(1307)	62 (8,8)	-	-	$\nu_{N3C2}(29) + \nu_{N5C2}(25) + \delta_{N3C2H9}(17) + \delta_{N3C2N5}(12)$
20	A'	1353(1351)	253,9(20,5)	1356 s	1370 w	$\delta_{H1007C6}(31) + \nu_{N3C2}(17)$

Çizelge 7.5. En kararlı tautomer (TCA-1) yapının DFT/B3LYP fonksiyonu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan dalgasayıları

21	A'	1415(1412)	163,1 (60,1)	1457 s	1442 s	$\nu_{N5C1}(21) + \delta_{H11N4N3}(15) + \nu_{C6C1}(10)$
22	A'	1492(1489)	24,9(30,3)	1506 w	1514 s	$\nu_{N4C1}(32) + \nu_{N5C1}(12)$
23	A'	1568(1565)	43,6 (18,5)	1575 w	-	$\nu_{N5C1}(24) + \delta_{H11N4C1}(13) + \nu_{C6C1}(12)$
24	A'	1830(1827)	350 (67,6)	1734 vs	1679 m	$\nu_{O8C6}(82)$
25	A'	3263(3257)	0,9(105,2)	3112 vs	3112 m	$\nu_{H9C2}(99)$
26	A'	3632(3625)	123,6 (66,6)	3197 s	3200 vw	$\nu_{H1N4}(99)$
27	A'	3687(3680)	104,4(36,3)	3733 vw	3712 vw	$\nu_{H10O7}(100)$

Titreşimsel modlar:  $\nu$  , gerilme;  $\delta$ , bükülme;  $\Gamma$  , torsiyon , <sup>a</sup>Ölçekleme Faktörü: 0,9982, Toplam enerji dağılımı B3LYP/6-311 G(d,p) hesaplama metodu için yapılmıştır. Bu dağılımda % 10 dan küçük katkıları olanlar göz önüne alınmamıştır. I inf: IR şiddeti (km/mole), Ra: Raman saçılma aktivitesi ( $A^{**4}/AMU$ )), IR:Infrared spektrumunda gözlenen frekanslar, RA: Raman spektrumunda gözlenen frekanslar, vs: Çok şiddetli, s: Şiddetli, m: Orta şiddette w: Zayıf, vw: Çok zayıf

### 7.1.5. TCA molekülünün dimer form analizi

TCA'nın tautomerlerinin moleküller-arası hidrojen bağı kurarak oluşturabileceği olası beş dimer form Şekil 7.4.'te gösterilmiştir. Elde edilen bu dimerler için B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplamalar yapılmıştır. Söz konusu beş dimerin hesaplanan enerji değerleri ve H-bağı uzunlukları Çizelge 7.6' da karşılaştırılmıştır. Sonuçlar TCA-D1 dimerinin  $2.55 \text{ kcal mol}^{-1}$  kadar TCA-D2 den daha kararlı olduğunu göstermektedir. Tüm dimer yapılar için moleküller arası H-band uzunlukları incelendiğinde; O–H....O bağı uzunluğu TCA-D1 için  $1.68585 \text{ Å}$  olarak bulunmuştur. Her iki moleküller arası N–H....O bağı uzunlukları TCA-D2 için  $1.86577 \text{ Å}$ , TCA-D3 için N–H....N bağı uzunlukları  $2.06466 \text{ Å}$ , ve  $2.06327 \text{ Å}$  olarak tespit edilmiştir. TCA-D4 ve TCA-D5'e ait O–H.....N ve C–H.....O bağı uzunlukları  $1.86577 \text{ Å}$  ve  $2.30425 \text{ Å}$ , olarak öngörülmektedir. Bu sebeple TCA-D1 en kararlı 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit dimeridir.

Çizelge 7.6. TCA molekülünün beş dimerine ait toplam  $E^{\text{top}}$  (Hartree) , bağıl  $\Delta E$  (kcal/mol) enerjileri ve H-bağı uzunlukları

No	D–H....A	d(H....A) <sup>b</sup>	d(D....A) <sup>b</sup>	$E^{\text{top}}$ (Hartree)	$\Delta E$ (kcal/mol) <sup>a</sup>
TCA-D1	O14–H22...O8	1,68585	2,68974	-861,6681937	0,00
TCA-D2	N4–H11....O12	1,86577	2,81879	-861,6641277	2,55
TCA-D3	N4–H11....N19	2,06466	2,89679	-861,6587682	5,91
TCA-D4	O15–H18...N3	1,86577	2,81064	-861,6531152	9,46
TCA-D5	C2–H9.....O12	2,30425	3,38240	-861,6454183	14,29

<sup>a</sup>  $\Delta E = E_n - E_1$

<sup>b</sup>TCA dimerlerinin H-bağı uzunlukları [Angstrom].

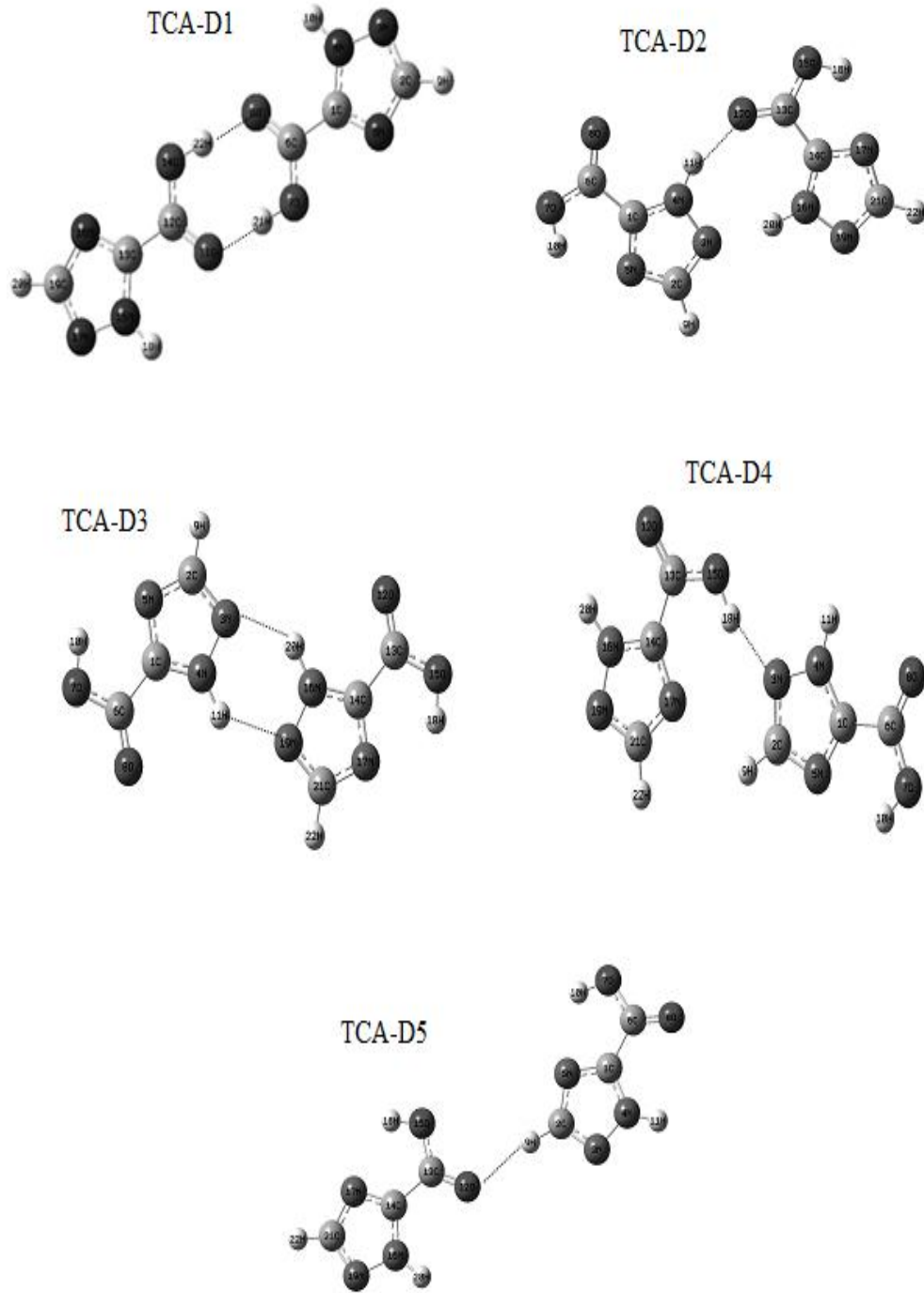
Tüm dimerler için teorik olarak hesaplanan frekanslar ile monomerin deneysel olarak gözlenen frekansları Çizelge 7.7'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Hesaplamalar sonucunda elde edilen frekans değerleri, deneysel spektrumda gözlenmiş olan bantlar ile uyum göstermektedir.

Deneysel olarak  $766\text{ cm}^{-1}$ ,  $1234\text{ cm}^{-1}$ ,  $1356\text{ cm}^{-1}$  ve  $3197\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen şiddetli bantlar dimerde çift bantlara karşılık gelirken monomerde tek pik olarak hesaplanmışlardır. Deneysel spektrumda şiddetli olarak gözlenen bu bantların monomerde tek band dimerde çift band olarak hesaplanmış olması katı örneğın içerisinde dimer formların bulunmadığını göstermektedir.

Monomerde OH frekansı  $3687\text{ cm}^{-1}$  hesaplanırken, en kararlı dimerde bu band  $3110\text{ cm}^{-1}$  ve  $3208\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu durum TCA-D1 dimerindeki moleküller-arası O-H...O tipi hidrojen bağı etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, monomerde NH ve CH gerilme modları yüksek frekans bölgesinde tek band, dimerde ise bu titreşimler çift band olarak hesaplanmıştır. NH ve CH gerilme titreşimleri dimerde yüksek frekans bölgesine kaymaktadır



Şekil 7.4. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün homodimerlerinin yapısı ve numaralandırılması

Çizelge 7.7. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit dimerlerinin hesaplanan ve monomerin gözlenen titreşim modları işaretlemesi

Mod	Deneysel		DFT/6-31G(d)										TED (%≥10)
	IR	Ra	TCA-D1		TCA-D2		TCA-D3		TCA-D4		TCA-D5		
	Frek.	I inf.	Frek.	I inf.	Frek.	I inf.	Frek.	I inf.	Frek.	I inf.	Frek.	I inf.	
1	24 vw	–	22	0,08	22	0,02	21	0,68	18	0,23	6	0,01	$\Gamma_{\text{HOCC}}(10) + \Gamma_{\text{OCOH}}(18) + \Gamma_{\text{CCOH}}(29) + \Gamma_{\text{OOHC}}(32)$
2	47 vw	–	42	2,67	41	2,38	43	0,00	26	0,11	11	0,05	$\Gamma_{\text{OCCN}}(12) + \Gamma_{\text{COOC}}(102)$
3	58 vw	–	66	0,26	55	0,05	46	4,51	37	0,94	11	0,07	$\delta_{\text{CCO}}(16) + \Gamma_{\text{OOHC}}(17) + \delta_{\text{OCC}}(17) + \delta_{\text{NCC}}(20) + \delta_{\text{COH}}(21)$
4	77 vw	–	74	0,00	78	0,00	66	0,00	58	2,22	33	0,47	$\Gamma_{\text{HOCO}}(13) + \Gamma_{\text{HOCC}}(21) + \Gamma_{\text{OCOH}}(25) + \Gamma_{\text{CCOH}}(36)$
5	–	–	90	0,00	102	5,84	69	0,00	71	1,10	45	0,91	$\Gamma_{\text{NCCO}}(44) + \Gamma_{\text{OCCN}}(46)$
6	–	–	103	3,55	132	0,61	118	6,39	109	9,48	47	0,70	$\Gamma_{\text{OCCN}}(32) + \Gamma_{\text{NCCO}}(34) + \Gamma_{\text{COOC}}(44)$
7	107 m	125 m	106	0,00	135	4,99	134	0,00	119	5,49	115	10,44	$\delta_{\text{COH}}(14) + \delta_{\text{NCC}}(20) + \Gamma_{\text{OOHC}}(20) + \delta_{\text{HOC}}(22)$
8	129 m	–	126	0,00	138	3,18	137	0,00	122	1,66	118	1,56	$\delta_{\text{COH}}(36) + \nu_{\text{OH}}(83)$
9	146 vw	–	209	0,50	192	30,84	192	88,75	183	26,37	183	44,91	$\Gamma_{\text{OCCN}}(11) + \Gamma_{\text{NNCC}}(26) + \Gamma_{\text{CNCC}}(28)$
10	179 vw	179 vw	227	0,00	193	1,27	199	0,01	198	0,60	187	3,88	$\Gamma_{\text{OCOH}}(16) + \Gamma_{\text{NCCC}}(22) + \Gamma_{\text{CNCC}}(24)$
11	229 w	255 s	243	0,00	204	5,37	204	6,66	204	6,55	194	9,03	$\delta_{\text{HOC}}(12) + \delta_{\text{COH}}(17) + \delta_{\text{NCC}}(43)$
12	–	–	273	96,78	211	28,46	209	0,00	222	6,37	200	0,55	$\delta_{\text{COH}}(13) + \delta_{\text{OOHC}}(24) + \delta_{\text{NCC}}(47)$
13	440 w	–	431	3,40	415	0,55	412	0,76	414	1,96	413	0,18	$\delta_{\text{OCO}}(18) + \nu_{\text{CC}}(44)$
14	464 m	483 w	459	0,00	423	1,72	418	0,00	421	0,39	415	1,78	$\delta_{\text{CCO}}(10) + \nu_{\text{OH}}(15) + \delta_{\text{OCO}}(19) + \nu_{\text{CC}}(20)$

Çizelge 7.7. (Devam) 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit dimerlerinin hesaplanan ve monomerin gözlenen titreşim modları işaretlemesi

15	519 m	–	533	0,00	533	0,76	533	0,14	526	2,88	532	0,32	$\delta_{\text{NCC}}(19)+\delta_{\text{CCO}}(23)+\delta_{\text{OCC}}(27)$
16	564 s	–	559	49,61	540	2,16	536	0,00	531	7,49	533	4,77	$\delta_{\text{NCC}}(15)+\delta_{\text{CCO}}(23)+\delta_{\text{OCC}}(27)$
17	–	–	616	70,73	628	116,58	629	3,37	608	70,76	607	54,02	$\Gamma_{\text{CNNC}}(15)+\Gamma_{\text{NNCN}}(20)+\Gamma_{\text{HNCC}}(23)$
18	640 m	–	617	0,00	648	21,27	630	222,56	623	44,93	617	51,19	$\Gamma_{\text{CNNC}}(15)+\Gamma_{\text{NNCN}}(17)+\Gamma_{\text{HNCC}}(24)$
19	657 m	–	671	3,99	651	18,51	649	39,27	627	74,17	643	32,38	$\Gamma_{\text{OCCN}}(11)+\Gamma_{\text{HNCC}}(16)+\Gamma_{\text{CNCN}}(22)$
20	–	–	674	0,00	680	102,36	651	0,00	666	0,02	647	120,14	$\Gamma_{\text{NCNC}}(10)+\Gamma_{\text{HNCC}}(16)+\Gamma_{\text{CNCN}}(18)$
21	690 w	–	712	0,03	689	1,92	689	7,31	672	21,09	676	9,37	$\Gamma_{\text{CNNH}}(13)+\Gamma_{\text{HNCC}}(24)$
22	–	–	713	133,73	698	6,13	691	0,00	702	41,52	677	69,11	$\Gamma_{\text{HNCC}}(13)+\Gamma_{\text{CNNH}}(15)$
23	–	–	758	0,00	740	16,92	741	31,12	720	73,84	711	47,92	$\nu_{\text{CC}}(10)+\nu_{\text{OC}}(14)+\delta_{\text{OCO}}(33)$
24	–	–	783	0,00	753	7,24	741	0,00	742	15,33	712	93,70	$\Gamma_{\text{HOCC}}(10)+\Gamma_{\text{OCCN}}(52)$
25	766 s	–	784	11,02	763	2,62	767	7,10	756	83,97	742	9,76	$\Gamma_{\text{OCCO}}(13)+\Gamma_{\text{NCCO}}(42)$
26	811 m	815 w	785	92,94	770	5,55	767	5,98	767	18,22	745	18,84	$\nu_{\text{OC}}(23)+\delta_{\text{OCO}}(35)$
27	–	–	902	0,15	863	41,58	835	0,02	770	2,51	768	2,86	$\Gamma_{\text{HCNN}}(15)+\Gamma_{\text{HCNC}}(16)+\Gamma_{\text{NNCH}}(27)+\Gamma_{\text{CNCH}}(29)$
28	888 m	–	902	20,96	896	0,1	863	139,82	804	45,67	768	1,35	$\Gamma_{\text{NNCH}}(15)+\Gamma_{\text{CNCH}}(16)+\Gamma_{\text{HCNN}}(27)+\Gamma_{\text{HCNC}}(29)$
29	–	–	913	0,00	903	13,1	904	35,29	894	10,82	901	10,55	$\Gamma_{\text{OCC}}(12)+\Gamma_{\text{CCOH}}(14)+\Gamma_{\text{HOCC}}(25)+\Gamma_{\text{HOCO}}(27)+\Gamma_{\text{OOHC}}(16)$
30	961 s	961 w	957	245,75	916	125,94	904	0,71	926	9,95	963	11,11	$\Gamma_{\text{OOHC}}(34)+\Gamma_{\text{HOCC}}(37)+\Gamma_{\text{HOCO}}(43)$
31	–	–	982	51,75	993	19,29	984	0,00	985	17,13	982	35,08	$\delta_{\text{CNC}}(11)+\delta_{\text{CNC}}(13)+\delta_{\text{NCC}}(22)$
32	–	1015 m	982	0,00	1000	12,63	1000	25,21	997	18,77	984	11,78	$\delta_{\text{NCC}}(11)+\delta_{\text{CNC}}(13)+\delta_{\text{NCC}}(22)$
33	–	–	1043	100,67	1035	58,63	1034	0,00	1042	90,27	1042	36,82	$\delta_{\text{CNC}}(10)+\delta_{\text{HNC}}(10)+\delta_{\text{CNC}}(10)+\delta_{\text{NCC}}(11)+\nu_{\text{CN}}(25)$

Çizelge 7.7. (Devam) 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit dimerlerinin hesaplanan ve monomerin gözlenen titreşim modları işaretlemesi

34	1107 s	–	1045	0,00	1045	170,10	1039	347,97	1045	35,26	1044	73,62	$\bar{\delta}_{\text{CNC}}(10)+\bar{\delta}_{\text{HNC}}(10)+\bar{\delta}_{\text{CNN}}(11)+\bar{\delta}_{\text{NNC}}(11)+\nu_{\text{CN}}(24)$
35	–	1134 m	1150	99,69	1154	39,92	1153	147,65	1136	95,76	1132	30,37	$\nu_{\text{NN}}(45)$
36	–	–	1151	0,01	1158	84,18	1157	0,16	1143	46,67	1138	39,29	$\nu_{\text{NN}}(46)$
37	–	–	1212	58,65	1189	6,72	1188	4,52	1183	3,16	1182	5,30	$\bar{\delta}_{\text{NCH}}(11)+\nu_{\text{NN}}(16)+\nu_{\text{CN}}(50)$
38	–	–	1213	0,00	1196	1,91	1189	0,00	1203	5,51	1187	1,98	$\bar{\delta}_{\text{HCN}}(11)+\nu_{\text{NN}}(16)+\nu_{\text{CN}}(50)$
39	1234 s	1234 w	1251	84,84	1247	4,47	1245	5,75	1229	18,14	1240	0,92	$\bar{\delta}_{\text{HNC}}(11)+\bar{\delta}_{\text{NCH}}(15)+\nu_{\text{OC}}(18)+\nu_{\text{CN}}(20)$
40	–	1294 w	1251	0,01	1262	10,44	1247	0,00	1243	11,14	1244	37,26	$\bar{\delta}_{\text{HNC}}(12)+\nu_{\text{OC}}(13)+\bar{\delta}_{\text{HNN}}(16)+\nu_{\text{CN}}(20)$
41	–	–	1317	135,51	1320	10,75	1315	3,93	1296	236,96	1306	56,71	$\bar{\delta}_{\text{NCN}}(10)+\nu_{\text{CN}}(60)$
42	–	–	1318	0,00	1323	41,47	1319	0,00	1303	96,36	1307	17,50	$\bar{\delta}_{\text{NCN}}(10)+\bar{\delta}_{\text{NCH}}(10)+\nu_{\text{CN}}(62)$
43	–	–	1349	1,36	1331	37,89	1329	0,33	1317	68,31	1318	80,61	$\nu_{\text{CN}}(13)+\nu_{\text{OC}}(22)+\bar{\delta}_{\text{HOC}}(17)$
44	1356 s	1370 w	1350	350,00	1354	233,63	1330	72,46	1335	108,13	1320	31,11	$\nu_{\text{OC}}(16)+\bar{\delta}_{\text{HOC}}(25)$
45	–	–	1403	44,84	1381	352,33	1375	858,42	1363	483,37	1380	191,98	$\bar{\delta}_{\text{HCN}}(10)+\bar{\delta}_{\text{HOC}}(26)+\nu_{\text{CN}}(28)$
46	–	–	1413	0,00	1389	46,58	1384	0,00	1385	131,51	1384	255,71	$\bar{\delta}_{\text{NCH}}(10)+\bar{\delta}_{\text{HOC}}(10)+\nu_{\text{CN}}(32)$
47	–	–	1471	53,08	1440	337,04	1441	1,87	1436	192,06	1436	15,97	$\bar{\delta}_{\text{NNH}}(10)+\nu_{\text{CN}}(40)$
48	1457 s	1442 s	1474	0,00	1464	336,81	1442	600,01	1440	225,55	1438	427,24	$\nu_{\text{CN}}(44)$
49	1506 w	1514 s	1505	345,80	1517	16,44	1523	35,97	1496	21,69	1513	26,42	$\bar{\delta}_{\text{HCN}}(10)+\nu_{\text{OC}}(13)+\nu_{\text{CN}}(16)+\bar{\delta}_{\text{HOC}}(17)$
50	–	–	1525	0,00	1525	14,98	1524	0,01	1517	41,03	1516	47,26	$\bar{\delta}_{\text{COH}}(12)+\nu_{\text{OC}}(13)+\bar{\delta}_{\text{HOC}}(14)+\nu_{\text{CN}}(18)$
51	1575 w	–	1594	0,00	1584	8,76	1578	0,00	1581	58,19	1583	24,30	$\nu_{\text{CC}}(14)+\nu_{\text{CN}}(21)+\nu_{\text{OC}}(26)$
52	–	–	1599	195,11	1607	41,85	1595	6,63	1584	35,49	1584	54,04	$\nu_{\text{CC}}(20)+\nu_{\text{CN}}(26)$
53	1734 vs	1679 m	1722	0,00	1841	405,30	1870	3,14	1835	260,01	1854	485,64	$\bar{\delta}_{\text{HOC}}(17)+\nu_{\text{OC}}(62)$

Çizelge 7.7. (Devam) 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit dimerlerinin hesaplanan ve monomerin gözlenen titreşim modları işaretlemesi

54	–	–	1766	759,42	1875	244,00	1871	473,00	1869	271,42	1865	219,56	$\nu_{OC}(84)$
55	–	–	3110	0,11	3274	1231,60	3293	1,07	3284	3,90	3278	68,75	$\nu_{OH}(104)$
56	3112 vs	3112 m	3208	4536,38	3292	6,66	3293	1,64	3319	3,04	3293	2,24	$\nu_{OH}(98)$
57	–	–	3289	264,05	3293	47,33	3429	1,52	3362	132,0	3606	88,48	$\nu_{CH}(99)$
58	3197 s	3200 vw	3289	1,97	3428	1032,0	3448	1332	3623	73,4	3612	90,0	$\nu_{CH}(98)$
59	–	–	3642	0,01	3578	97,83	3619	46,1	3636	119,0	3641	107,0	$\nu_{NH}(99)$
60	3733 vw	3712 vw	3643	191,29	3619	82,06	3619	116,0	3642	118,0	3647	107,0	$\nu_{NH}(99)$

Titreşimsel modlar:  $\nu$ : gerilme,  $\delta$ : bükülme,  $\Gamma$ : burulma, Mod sembollerinden sonraki sayılar TED toplam enerji dağılımında normal titreşimlerin % olarak katılımını göstermektedir. Bu dağılımda % 10 dan küçük katkı olanlar göz önüne alınmamıştır. I:Hesaplanan IR şiddetleri (km/mol). s:şiddetli, m:orta şiddette, w:zayıf, v:çok, sh:omuz

## 7.2. 3-amino-1,2,4-triazin Molekülü

Pirimidinin bir aza analogu olan 1,2,4-triazin ve türevleri, ilginç biyokimyasal özelliklere sahip olan heteroaromatik bileşiklerin önemli bir sınıfında yer almaktadırlar [94]. 1,2,4-triazin halka sisteminin tautomerik protonu biyolojik aktiviteye sahip diğer heteroatom içeren moleküller ile güçlü intermoleküler hidrojen bağları yapabilmektedir [95]. Ayrıca, 1,2,4-triazin halka sistemi içeren 3-amino-1,2,4-triazin (3-atz) molekülünün çeşitli önemli biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir [96].

3-amino-1,2,4-triazin ile ilgili daha önce yapılan çalışmaların birçoğu kristal yapının incelenmesi ve farklı komplekslerin sentezlenmesine yöneliktir. Örneğin, bu çalışmalardan bir tanesi 3-amino-1,2,4-triazin'nin kristal yapısını inceleyerek çoklu hidrojen bağ sistemleri içeren bileşiklerin katı-hal yapısı ile ilgili bir anlayış geliştirmeyi amaçlamıştır [97]. J.K.T.Matikainen ve H.O.Elo [98] tarafından ilaçların yapısında kullanmak için farklı 1,2-bis (amidinohyrazone)'lerin 3-amino-1,2,4-triazin veya onun sübstitüentlerinin analoglarına dönüştürüldüğü rapor edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise, Li ve ark. [99] 3-amino-1,2,4-triazinin  $Cu(hfac)_2$  ( $hfac=hexafluoroacetylacetonate$ ) kompleksini sentezleyerek ligand molekül olan 2-aminopyrazine (2-apz)'in ve kompleksin yapısını ve manyetik özelliklerini belirlemişlerdir. Ayrıca, Borisenko ve ark. [100] 3-amino-1,2,4-triazin molekülünün çeşitli proton akseptörler ile oluşturduğu (1:1 ve 1:2) komplekslerin amino grup titreşim frekanslarını tartışmışlardır.

Tez çalışmasının bu kısmında, 3-atz molekülünün geometrik parametreleri, spektroskopik ve elektronik özelliklerinin DFT yöntemi kullanarak gaz fazında incelenmesi ve bu özellikler üzerinde çözücü etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çözeltide gerçekleşen fenomenle ilgili problemler ve çözünen moleküllerinin yapısal ve kimyasal davranışları üzerinde çözücünün nitel ve nicel etkisinin tanımlanması konuları kimya, biyokimya ve fiziğin ilgi alanı içerisinde

yer almaktadır [101-103]. Çözücü etkileri farmakoloji endüstrisinde ilaç tasarımı için yardımcı araçlar olarak değerlendirilmektedir. Bunun nedeni çözücü etkilerin ilaç geliştirilmesi ve formülasyon çalışmaları üzerinde önem taşıyan bir unsur olan ilacın salınımı, geçişi ve vücut tarafından emilimi üzerinde etkiye sahip olmalarıdır [104].

Çözücü etkisi genellikle iki boyutta ve teorik olarak ele alınmaktadır: (i) çözeltili molekülünün etrafına belli bir sayıda çözücü moleküller yerleştirmek (özel çözücü etkisi) [105] ve (ii) çözücü-çözünen karşılıklı polarizasyonu (bulk çözücü etkisi) ve dielektrik sabiti gibi bazı makroskopik özellikler tarafından karakterize edilmiş çözücü temsil eden sürekli ortam tarafından çevrilmiş bir kovuk (cavity) içine çözünen molekül yerleştirmek [106-108].

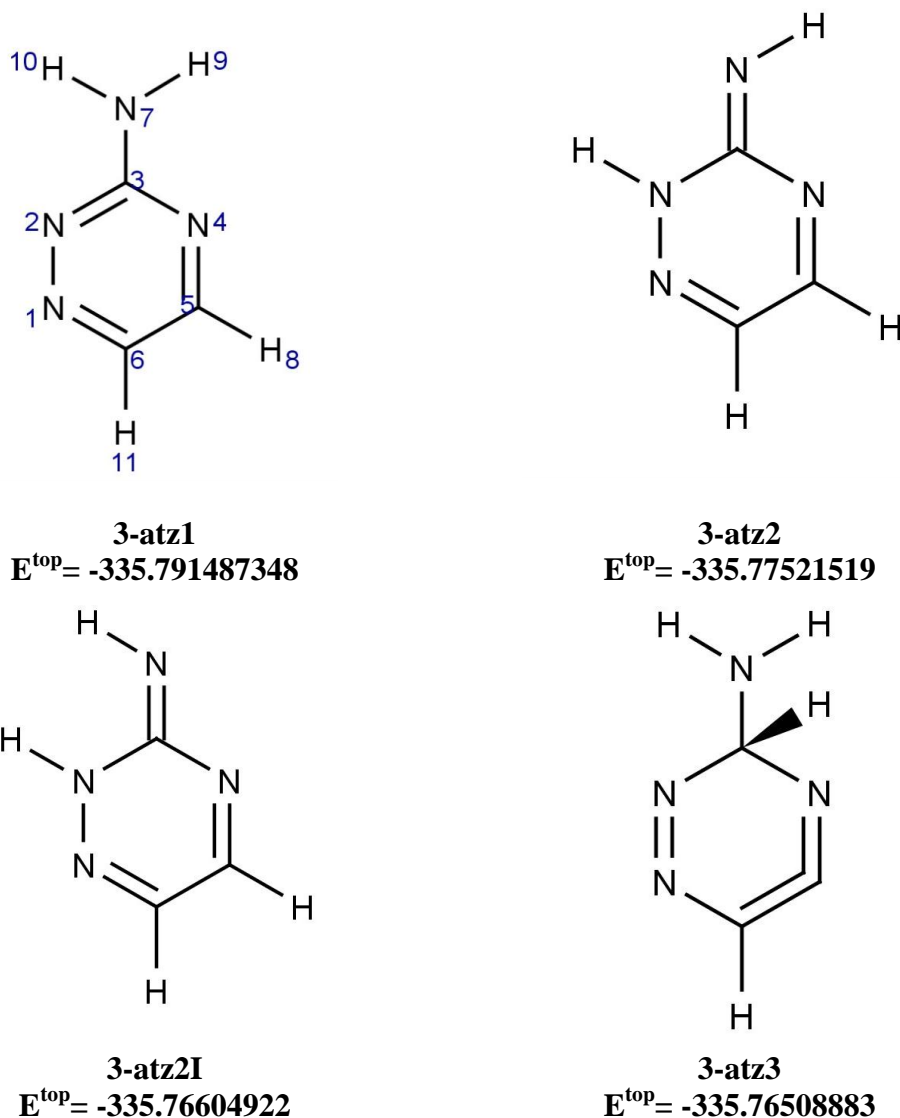
Çözücü-çözünen etkileşimlerinin kuantum kimyasal hesaplamalarının geliştirilmesi için birçok araştırma yapılmış olmasına rağmen, literatürde çözücü etkilerine dönük teorik yaklaşımlarla ilgili yeni çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Moleküler enerjilerin kuantum kimyasal tanımının çözeltili içindeki sistemlere ait özellikleri ve yapıları içeriyor olmasından dolayı, çözücü-çözünen etkileşimlerinin modellenmesinin önemi moleküler yapılar üzerindeki çözücü etkilerinin incelendiği çalışmalar için oldukça belirgindir. İlk olarak Tomasi ve ark. [26,27] tarafından önerilen PCM yöntemi çözücü etkileşimlerini modellemek için en çok kullanılan metod olarak öne çıkmaktadır [109]. Diğer taraftan, PCM modelinin çözücü etkilerinin incelenmesinde kavramsal ve işlemel avantajlara sahip olmasına rağmen yarı-deneysel karakterinden kaynaklanan bir dezavantajı da bulunmaktadır [110].

Çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlı olarak ortaya çıkan geometrik parametrelerdeki değişiklikler, 3-atz tautomerleri arasında bağlı enerji değişimleri, titreşim frekansı değişimleri ve elektronik özelliklerdeki değişimler

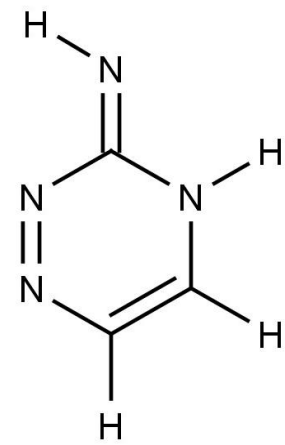


değerlendirilmiştir. Bu yönlü bir araştırma moleküllerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önem arz etmektedir. Çünkü gaz fazında yapılan hesaplamalar moleküllerin özellikleri hakkında yaklaşık bilgiler verirken, çözücü içerisindeki moleküllerin özelliklerinin tanımlanmasında yetersiz kalmaktadırlar. Moleküllerin özellikleri gaz fazında ve çözücülü ortamda oldukça farklıdır.

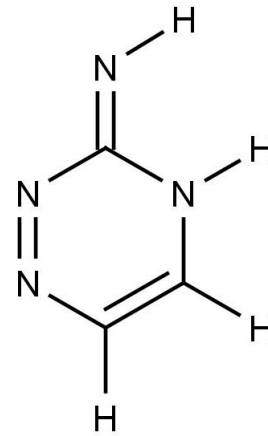
### 7.2.1. Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda geometri optimizasyonu ve yapısal karşılaştırmalar



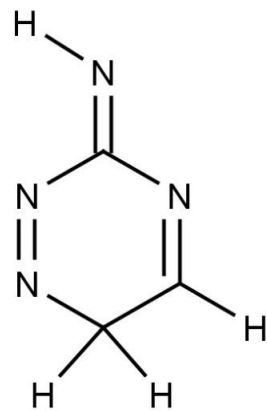
Şekil 7.5. 3atz-1 molekülüne ait tautomer/ izomerik formlar



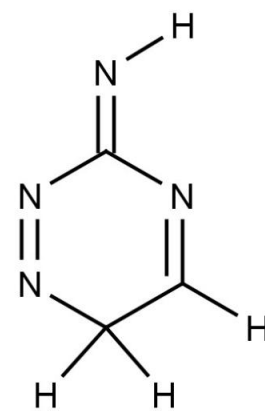
**3-atz4**  
 $E^{\text{top}} = -335.75858418$



**3-atz4I**  
 $E^{\text{top}} = -335.74664676$

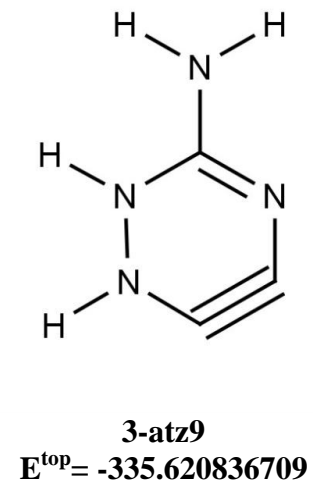
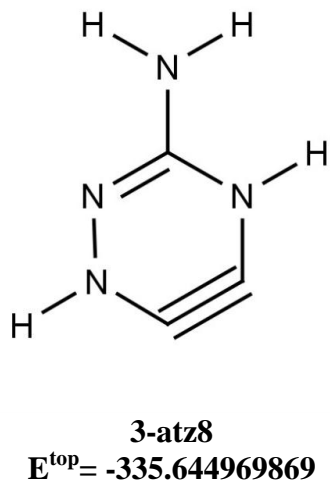
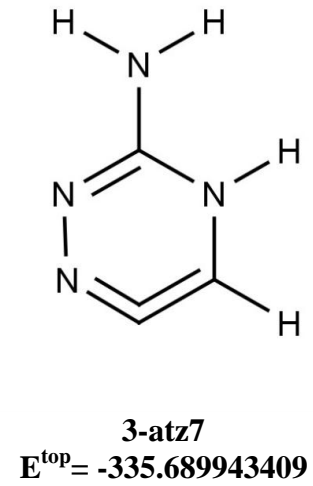
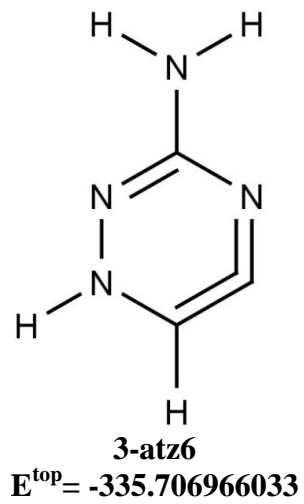


**3-atz5**  
 $E^{\text{top}} = -335.72931330$



**3-atz5I**  
 $E^{\text{top}} = -335.72852571$

Şekil 7.5. (Devam) 3atz-1 molekülüne ait tautomer/ izomerik formlar



Şekil 7.5.(Devam) 3atz-1 molekülüne ait tautomer/ izomerik formlar.

3-atz molekülüne ait tautomerik/izomerik formların geometrik yapısı Şekil 7.5`de gösterilmektedir. Optimize edilmiş en kararlı tautomerik yapının (3-atz1) gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda geometrik parametreleri ve 3-atz kristaline ait deneysel X-ışını kırınım verileri [97,111] Çizelge 7.8`de sunulmuştur.

Gaz fazındaki hesaplanan geometrik parametreler ile deneysel X-ışınları kırınım sonuçları oldukça tutarlıdır. Deneysel ve teorik değerler arasındaki en büyük fark bağ uzunlukları için 0.004Å bağ açıları için ise 0.251° olarak hesaplanmıştır. Çözücülü ortamlarda bu fark az da olsa daha büyük çıkmıştır.

Çizelge 7.8. 3-atz-1 tautomeri için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreler

Koordinat <sup>b</sup>	Gaz (ε=1.0)	Kloroform (ε= 4.7)	ACN (ε=35.6)	DMSO (ε=46.8)	Su (ε=78.3)	Deneysel
r(N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	1,318	1,322	1,324	1,324	1,324	1,336 <sup>d</sup>
r(N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1,333	1,330	1,329	1,329	1,329	1,316 <sup>d</sup>
r(N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	1,352	1,355	1,355	1,356	1,356	1,357 <sup>d</sup>
r(C <sub>3</sub> -N <sub>4</sub> )	1,347	1,353	1,355	1,355	1,355	1,351 <sup>d</sup>
r(C <sub>3</sub> -N <sub>7</sub> )	1,356	1,348	1,345	1,345	1,345	1,330 <sup>c</sup>
r(N <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> )	1,322	1,321	1,320	1,320	1,320	1,311 <sup>d</sup>
r(C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1,396	1,399	1,401	1,401	1,401	1,394 <sup>c</sup>
r(C <sub>5</sub> -H <sub>8</sub> )	1,086	1,089	1,090	1,090	1,090	-
r(C <sub>6</sub> -H <sub>11</sub> )	1,082	1,085	1,086	1,086	1,086	-
r(N <sub>7</sub> -H <sub>9</sub> )	1,005	1,011	1,014	1,014	1,015	-
r(N <sub>7</sub> -H <sub>10</sub> )	1,006	1,012	1,014	1,014	1,015	-
∠ (N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	119,305	119,641	119,780	119,785	119,790	119,48 <sup>c</sup>
∠ (N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	118,157	118,280	118,312	118,302	118,315	118,1 <sup>d</sup>
∠ (N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -N <sub>4</sub> )	125,882	125,204	124,945	124,935	124,913	124,9 <sup>d</sup>
∠ (N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -N <sub>7</sub> )	116,368	116,904	117,126	117,148	117,165	117,04 <sup>c</sup>
∠ (N <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -N <sub>7</sub> )	117,743	117,887	117,926	117,915	117,919	118,6 <sup>d</sup>
∠ (C <sub>3</sub> -N <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> )	114,568	115,020	115,209	115,219	115,240	115,0 <sup>d</sup>
∠ (N <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	121,355	121,393	121,400	121,402	121,390	122,0 <sup>c</sup>
∠ (N <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>8</sub> )	117,226	117,467	117,601	117,626	117,615	-
∠ (C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>8</sub> )	121,418	121,139	120,997	120,970	120,993	-
∠ (N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> )	120,721	120,457	120,351	120,354	120,348	121,0 <sup>d</sup>
∠ (N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>11</sub> )	116,597	116,997	117,195	117,202	117,211	-

Çizelge 7.8. (Devam) 3-atz-1 tautomeri için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreler

$\angle$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>11</sub> )	122,679	122,545	122,453	122,443	122,439	-
$\angle$ (C <sub>3</sub> -N <sub>7</sub> -H <sub>9</sub> )	118,857	119,599	119,891	119,851	119,843	-
$\angle$ (C <sub>3</sub> -N <sub>7</sub> -H <sub>10</sub> )	118,495	119,580	120,024	120,037	120,018	-
$\angle$ (H <sub>9</sub> -N <sub>7</sub> -H <sub>10</sub> )	119,920	119,673	119,566	119,558	119,558	-

<sup>a</sup> Hesaplamalar B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yapılmıştır

<sup>b</sup> Atomların numaralandırılmaları Şekil 7.5 deki gibidir , Bağ uzunlukları Angstrom (Å), bağ açıları derece (°) cinsindedir.

<sup>c,d</sup> Ref [97,111].

Çözelti içindeki optimize geometrilerin kullanımı çözücü kaymalarının belirlenmesinde oldukça önemli bir faktör olarak değerlendirilmelidir [112]. Çözücülerin seçiminde, çözücülerin farklı çözücü gruplarından olmaları ve dielektrik sabitlerinin farklı olması önemli bir etken olmuştur.

Farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreler ile gaz fazındaki hesaplamalar karşılaştırıldığında bazı farklılıklar ortaya çıkmıştır. Bu farklılıklar küçük de olsa önemli değişikliklere sebep olmaktadır. Geometrik parametrelerdeki en önemli değişiklikler gaz fazından apolar çözücülü faza ve apolar çözücülü fazdan polar çözücülü faza geçildiğinde meydana gelmiştir.

3-atz1 tautomerinin iskelet yapısındaki bağ uzunlukları ve açıları üzerindeki çözücü etkileri Çizelge 7.9'da verilmiştir. 1,2,4-triazin triazin halkasında bulunan N-N ve C-C bağ uzunluklarında, çözücü polaritesinin artması ile artış olduğu hesaplanmıştır. Gaz fazında, Kloroform, Asetonitril (ACN), Dimetilsülfoksit (DMSO) ve su fazda C5-C6, bağ uzunluğu sıra ile 1.396Å, 1.399Å, 1.401Å olarak hesaplanmıştır. Çizelge 7.9'a göre; çözücülü ortamda, r(C5-C6) bağındaki artma gaz fazından kloroforma geçildiğinde ~0.003Å iken ACN, DMSO ve su'ya geçildiğinde ~0.005Å'dur. Çift bağ karakteri gösteren (N1-N2) bağ uzunluğunda gaz fazdan çözücülü faza geçişte uzama gözlenmiştir ancak çözücü polaritesinin değişmesiyle birlikte neredeyse hiç değişmemiştir. iskelet yapısında yer alan (N1-C6), (N4-C5) bağ uzunluklarında gaz fazından çözücülü

ortamlara geçişte azalma görülmektedir. Bu azalmalar 0.004Å-0.002Å arasındadır. (N2-C3) bağındaki artma gaz fazından apolar faza geçildiğinde ~0.003Å iken, polar çözücülü faza (DMSO ve su) geçildiğinde ~0.004Å olarak gözlenmiştir. Diğer taraftan, 1,2,4-triazin halkasını amin grubuna bağlayan C(3)–N(7) bağ uzunluğu deneysel olarak 1.330Å olarak gözlenmiştir ki, bu mesafe 1.355Å olan Car-NH<sub>2</sub> (Nsp<sup>2</sup> : planer)'den daha kısadır [95]. Bu sonuç bize 3-amino elektron verici grubun eşlenmemiş elektronları ile 1,2,4-triazin halkasının, C(3)–N(2) bağı yoluyla rezonansa geldiği bilgisini vermektedir [111].

Bağ uzunluklarında olduğu gibi bağ açıları da faz geçişinden etkilenmiştir. Örneğin;  $\angle$  (N2-C3-N4) ve  $\angle$  (N1-C6-C5) bağ açılarındaki azalma gaz fazından çözücülü faza geçildiğinde sırasıyla 0.678° den 0.969° ye ve 0.264° den 0.373° ye değişim göstermektedir.  $\angle$  (N2-N1-C6),  $\angle$  (N1-N2-C3) ve  $\angle$  (C3-N4-C5) bağ açılarında ise gaz fazından çözücülü faza geçişte artış gözlenmektedir.

Çizelge 7.9. Gaz fazından çözücülü faza geçişte 3-atz1 tautomerinin iskelet bağ uzunlukları ve bağ açılarındaki değişimler

Koordinat	Kloroform ( $\epsilon=4.7$ )	ACN ( $\epsilon=35.6$ )	DMSO ( $\epsilon=46.8$ )	Su ( $\epsilon=78.3$ )
r(N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	0,004	0,006	0,006	0,006
r(N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	-0,003	-0,004	-0,004	-0,004
r(N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	0,003	0,003	0,004	0,004
r(C <sub>3</sub> -N <sub>4</sub> )	0,006	0,008	0,008	0,008
r(N <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> )	-0,001	-0,002	-0,002	-0,002
r(C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0,003	0,005	0,005	0,005
$\angle$ (N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0,336	0,475	0,480	0,485
$\angle$ (N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	0,123	0,155	0,145	0,158
$\angle$ (N <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -N <sub>4</sub> )	-0,678	-0,937	-0,947	-0,969
$\angle$ (C <sub>3</sub> -N <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> )	0,452	0,641	0,651	0,672
$\angle$ (N <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0,038	0,045	0,047	0,035
$\angle$ (N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> )	-0,264	-0,370	-0,367	-0,373

C–H ve N–H bağ uzunluklarının çözücü polarlığına bağlı olarak değişim göstermediği tespit edilmiştir. Amino grubunun N(7)–H(9) ve N(7)–H(10) bağ uzunlukları gaz fazından kloroform fazına geçildiğinde küçük bir artış gözlenirken, ACN fazdan DMSO faza ve DMSO fazdan su fazına geçişlerde hiçbir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, 3-atz1 tautomerinin amino gruptaki C3N7H10 ve C3N7H9 bağ açılarında, değişen çözücü polaritesi ile birlikte, dikkate değer bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çözücü etkisinin bir sonucu olarak, farklı çözücölü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreler gaz fazındaki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Ancak çözücü içinde bazı bağlar uzayarak zayıflamış, bazı bağlar ise kısalarak kuvvetlenmiştir. Ayrıca, çözücü-çözünen etkileşmesinde bağ açılarının bağ uzunluklarından daha fazla etkilendikleri belirlenmektedir. Geometrik yapı üzerindeki çözücü etkisinden kaynaklanan benzer değişimler literatürde [103,113-116] farklı moleküler sistemlerdeki çözücü etkilerini inceleyen çalışmalarda da gözlenmiştir. Molekülün geometrisindeki bu değişiklikler ancak çözücü ile çözünen moleküllerin yük dağılımları arasındaki elektrostatik etkileşmeler ve farklı çözücü çevreleri ile açıklanabilir.

### 7.2.2. Enerji analizi

Kendisini çevreleyen çözücü ile birlikte herhangi bir kimyasal sistemin (çözelti) en önemli özelliği en iyi şekilde serbest enerji farklılaşması ile tanımlanabilir. PCM modelde çözelti-çözücü etkileşimleri enerjileri elektrostatik, dispersiyon, çekme (repulsions), kavitasyon (cavitations) biçiminde dört farklı kavram ile tanımlanmaktadır [117].

Çalışmanın bu kısmında, 3-amino-1,2,4-triazin'nin tüm tautomerler/izomerler için hesaplanan toplam enerji ( $E_T$ ), bağlı enerji ( $\Delta E$ ) ve çözücüden dolayı meydana

gelen solvasyon (stabilizasyon) enerji ( $\Delta E_s$ ) değerleri incelenmiştir. Gaz fazında DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu yardımı ile yapılan hesaplamalara göre 3-atz 'nin tüm tautomerler ve izomerleri arasından 3-atz1 en düşük enerji değerine ( $E = -335.791487348$  a.u.) sahip olduğu bulunmuştur. 3-atz1 tautomeri gaz fazında olduğu gibi çözücülü ortamlarda da en düşük enerjiye sahiptir (kloroform=  $-335.805274420$  a.u., ACN=  $-335.810773131$  a.u., DMSO=  $-335.810984986$  a.u., su=  $-335.811395353$  a.u.). Çizelge 7.10'da gösterildiği üzere; tautomerlerin kararlılık sırası 3-atz1 > 3-atz2 > 3-atz2I > 3-atz3 > 3-atz4 > 3-atz4I > 3-atz5 > 3-atz5I > 3-atz6 > 3-atz7 > 3-atz8 > 3-atz9 şeklinde bulunmuştur. 3-atz1 ile 3-atz2 arasındaki enerji farkı 10.21kcal/mol iken 3-atz1 ile 3-atz9 karşılaştırıldığında bu iki tautomer arasındaki enerji farkı 107.8 kcal/mol'dur.

Çözücü polarlığı arttıka 3-atz1/3-atz9 tautomerlerinin toplam enerjisinin azaldığı gözlenmiştir (Bkz. Çizelge 7.10). Bu durum 3-atz molekülüne ait tüm tautomer ve izomerlerin çözücülü ortamda gaz fazından daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca yüksek dielektrik sabitine sahip çözücüler içinde kararlılık daha da artmaktadır ve polar çözücülü ortamlarda tautomerlerin dönmeleri azalmaktadır.

Solvasyon enerjisi, kristaldeki iyonlar ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşim nedeniyle açığa çıkan enerji olarak tanımlanabilir. Ayrıca, solvasyon enerjisi ( $\Delta E_s$ ) gaz fazındaki ve çözücünün içindeki bağıl enerji kompleksidir. Çözünmenin olabilmesi için, solvasyon enerjisinin örgü enerjisini karşılayacak büyüklükte olması gerekir. Polar moleküllerin dipol ile iyonların yükleri arasındaki etkileşim daha büyük olduğundan polar çözücülerde solvasyon enerjisi de büyüktür. zclerden kaynaklı stabilizasyon enerjisi çözücü ile molekülün etkileşim gücünü değerlendirmek için kullanılmıştır [115]. Solvasyon enerjisi sadece elektrostatik etkiye değil, bazikliğe ve çözücünün hidrojen bağ



eğilimine de bağlıdır. Çizelge 7.10 hesaplanan solvasyon enerjisinin, çözücülerin dielektrik sabiti ve serbest enerji değerleri üzerindeki çözücü etkilerine bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapılan hesaplamalardan polar çözücülü ortamlarda gaz fazından daha kararlı olan 3-atz1 tautomerinin çözücünün oluşturduğu solvasyon enerjisinden daha fazla etkilendiği görölmektedir. Aynı zamanda sudaki solvasyon enerjisi kloroformdakinden daha negatiftir. Bu durum 3-amino-1,2,4-triazin molekülünün su içinde solvasyonun kloroformdan daha iyi olduğu anlamına gelmektedir.

3-atz molekülünün tautomer ve izomerleri için hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında, toplam enerji ( $E_{top}$ ) dielektrik sabitinin artışı karşısında düşüş gösterirken çözücü etkilerden kaynaklı olan solvasyon enerjisinde ( $\Delta E_s$ ) artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürde [115] de değinildiği şekilde çözücü ile moleküller arasında bir etkileşim bulunduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.10. 3-atz molekülünün tautomer/izomerlerinin gaz fazında hesaplanan toplam enerji ( $E^{\text{tot}}$ ), çözücü için hesaplanan enerji ( $E_{\text{çözücü içinde}}$ ), solvasyon enerjisi ( $\Delta E_s$ )(Hartree) ve bağıl enerji  $\Delta E$  (kcal/mol) değerleri

B3LYP/6311++G(d.p)// B3LYP/6311++G(d.p)			B3LYP/6311++G(d.p)/PCM/B3LYP/6-311++G(d.p)							
Gaz		Kloroform		ACN		DMSO		Su		
	$E^{\text{tot}}$	$\Delta E$	$E_{\text{çözücü içinde}}$	$\Delta E_s$	$E_{\text{çözücü içinde}}$	$\Delta E_s$	$E_{\text{çözücü içinde}}$	$\Delta E_s$	$E_{\text{çözücü içinde}}$	$\Delta E_s$
3-atz1	-335,79148	0,00	-335,80527	-0,014	-335,81077	-0,019	-335,81098	-0,019	-335,81139	-0,020
3-atz2	-335,77521	10,21	-335,78297	-0,007	-335,78599	-0,010	-335,78612	-0,010	-335,78628	-0,011
3-atz2I	-335,76604	15,96	-335,77769	-0,011	-335,78267	-0,016	-335,78288	-0,016	-335,78316	-0,017
3-atz3	-335,76508	16,56	-335,77669	-0,011	-335,78067	-0,015	-335,78066	-0,015	-335,78090	-0,015
3-atz4	-335,75858	20,64	-335,77022	-0,011	-335,77501	-0,016	-335,77522	-0,016	-335,77548	-0,017
3-atz4I	-335,74664	28,13	-335,76323	-0,011	-335,77066	-0,024	-335,77098	-0,024	-335,77140	-0,024
3-atz5	-335,72931	39,01	-335,74246	-0,013	-335,74657	-0,017	-335,74474	-0,016	-335,74499	, -0,015
3-atz5I	-335,72852	39,50	-335,74208	-0,013	-335,74638	-0,018	-335,74454	-0,017	-335,74480	-0,016
3-atz6	-335,70696	53,04	-335,72819	-0,021	-335,73885	-0,032	-335,73929	-0,039	-335,740036	-0,033
3-atz7	-335,68994	63,72	-335,71294	-0,023	-335,72851	-0,039	-335,72914	-0,046	-335,730475	-0,041
3-atz8	-335,64496	91,94	-335,67685	-0,032	-335,69077	-0,046	-335,69126	-0,046	-335,692328	-0,047
3-atz9	-335,62083	107,08	-335,64965	-0,029	-335,66656	-0,046	-335,66728	-0,046	-335,668617	-0,048

<sup>a</sup>  $\Delta E = E_n - E_1$ , <sup>b</sup>  $\Delta E_s = E_{\text{çözücü içinde}} - E_{\text{gaz fazda}}$

### 7.2.3. HOMO-LUMO orbital enerjileri

Moleküler orbitallerin enerji seviyeleri, özellikle HOMO ve LUMO, yanı sıra uzay dağılımları moleküler elektronik özelliklerin belirlenmesinde önemli parametrelerdir [119]. 3atz-1 tautomerine ait HOMO, LUMO enerjileri ve HOMO-LUMO enerji farkı ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) gaz fazında ve çözücülü ortamlar için hesaplanarak Çizelge 7.11'de sunulmuştur. Çizelgeye bakıldığında HOMO enerjisi ( $E_{HOMO}$ ) ve LUMO enerjisi ( $E_{LUMO}$ ) dielektrik sabitinin artırılması ile azalma gösterirken, HOMO-LUMO enerji farkı artmıştır. HOMO enerjisi gaz fazında  $-0.2431$  iken su fazında  $-0.2510$  a.u, LUMO enerjisi ise gaz fazında  $-0.0796$  iken su içinde  $-0.0816$  a.u. olarak hesaplanmıştır. HOMO/LUMO enerjileri üzerindeki tüm bu çözücü etkileri, çözünenin elektronik dağılımının polarizasyonu ve çözünenin geometrisinin modifikasyonu şeklinde iki faktörden kaynaklanmaktadır [120].

Çizelge 7.11. 3-atz1 tautomerinin gaz fazında farklı çözücülü ortamlarda HOMO ve LUMO enerji \* (a.u) değerleri

	HOMO	LUMO	$\Delta E_{L-H}$
Gaz ( $\epsilon=1$ )	$-0,2431$	$-0,0796$	$0,1635$
Kloroform ( $\epsilon=4.7$ )	$-0,2482$	$-0,0805$	$0,1677$
ACN ( $\epsilon=35.6$ )	$-0,2507$	$-0,0814$	$0,1693$
DMSO ( $\epsilon=46.8$ )	$-0,2509$	$-0,0815$	$0,1694$
Su ( $\epsilon=78.3$ )	$-0,2510$	$-0,0816$	$0,1694$

\* Hesaplamalar B3LYP/PCM/6-311++G(d,p) seviyesinde pop=reg komutu kullanılarak elde edilmiştir.

#### 7.2.4. Dipol moment ve yük dağılımı

Moleküler dipol moment ( $\mu$ ) özellikle çözücünün dielektrik sabitine ( $\epsilon$ ) karşı hassastır [121]. 3-atz tautomer ve izomerlerinin dipol moment değişimleri gaz, kloroform, ACN, DMSO ve su çözücü ortamlarında incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.12. 3-atz nin tautomer ve izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan dipole moment (Debye) değerleri

Tautomer	Gaz ( $\epsilon=1.0$ )	Kloroform ( $\epsilon= 4.7$ )	ACN ( $\epsilon= 35.6$ )	DMSO ( $\epsilon= 46.8$ )	Su ( $\epsilon=78.3$ )
3-atz1	2,53	3,29	3,63	3,64	3,66
3-atz2	2,92	3,90	4,33	4,34	4,37
3-atz2I	3,77	4,85	5,34	5,36	5,39
3-atz3	6,60	7,85	8,32	8,85	8,88
3-atz4	7,33	9,24	10,13	10,17	10,22
3-atz4I	4,89	6,32	6,96	6,98	7,02
3-atz5	4,05	4,82	5,31	5,81	5,84
3-atz5I	5,14	6,06	6,63	7,05	7,09
3-atz6	3,31	6,35	7,89	7,93	8,02
3-atz7	6,04	10,41	14,75	14,82	14,97
3-atz8	6,28	9,43	10,67	10,72	10,80
3-atz9	6,28	10,81	15,37	15,48	15,70

Dipol moment değişimleri incelendiğinde; dipol momentin geometri değişiminden yani tautomerleşmeden etkilendiği gözlenmiştir. Çözücü polarlığına bağlı olarak incelenen her bir yapının dipol momentleri gaz fazındaki dipol momentlerden daha büyüktür. Aynı zamanda, her bir yapının dipol momentlerindeki artma polar çözücülü ortama geçildiğinde daha belirgindir.

Örneğin; 3-atz1'in dipol momenti gaz fazında 2.53 Debye iken sulu fazda 3.66 Debye'ye yükselmiştir. Bu değişimler, gaz fazında dipol momenti sabit olan çözünenin, çözücü içerisinde çözücü molekülleri ile etkileşerek yeni bir dipol momente neden olması ve bu dipol çözücünün meydana getirdiği elektrik alanı ile etkileşerek net stabilizasyona yol açması ile açıklanabilir [122]. Ayrıca dipol momentlerdeki bu değişim çözücü ile çözünen arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 7.13. 3-atz1 tautomeri için gaz fazında ve farklı çözücülük ortamlarda hesaplanan atomik yük (e) değerleri

Atom	Gaz ( $\epsilon=1.0$ )	Kloroform ( $\epsilon=4.7$ )	ACN ( $\epsilon=35.6$ )	DMSO ( $\epsilon=46.8$ )	Su ( $\epsilon=78.3$ )
N1	-0,177	-0,211	-0,226	-0,226	-0,227
N2	-0,310	-0,344	-0,359	-0,360	-0,361
C3	0,552	0,557	0,559	0,559	0,560
N4	-0,490	-0,507	-0,512	-0,512	-0,513
C5	0,075	0,083	0,087	0,087	0,087
C6	-0,078	-0,077	-0,076	-0,076	-0,076
N7	-0,771	-0,775	-0,776	-0,776	-0,777
H8	0,194	0,212	0,220	0,220	0,221
H9	0,399	0,420	0,428	0,428	0,429
H10	0,403	0,421	0,428	0,429	0,429
H11	0,204	0,220	0,227	0,227	0,227

Tautomerlerin çözücülük ortamda ve gaz fazında hesaplanan yük dağılımları Çizelge 7.13'te verilmiştir. Farklı çözücülük ortamlarda hesaplanan yük dağılımı, çözücülerin atomik yükler üzerinde etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Çözücü polaritesinin artmasıyla çözücülük ortamlarda oluşan yük dağılımındaki değişim farklı atomlarda farklı şekillerde ortaya çıkmıştır. Örneklendirmek gerekirse, amino grubunun bağlı olduğu C(3) ve halkada bulunan C(5) atomları üzerindeki pozitif yükler dielektrik sabitinin artmasıyla birlikte tüm tautomerler için daha pozitif bir hale gelirken C(6) atomu üzerindeki negatif yük düşüş göstermiştir. Hidrojen atomları üzerindeki pozitif yükler, dielektrik sabitinin artmasıyla birlikte artış göstermiştir. Aynı zamanda gaz fazında ve çözücülük ortamda negatif yüklü olan N(1), N(2) N(4), ve N(7) atomları üzerindeki negatif yükler, çözücü polaritesinin artmasıyla birlikte

artış göstermiştir. Bu durum, karbon C(6) atomunun azot ve hidrojen atomlarından daha negatif olduğu ve çözücü ile kolayca etkileşime girmesini sağlayan bir elektron çiftine sahip olduğu gerçeği ile açıklanabilir. 3-atz yapısına ait X-ışını analizi, 1,2,4-triazin halkasındaki azot atomlarındaki elektronegativitenin asimetrisinden dolayı 1,2,4-triazin halka yapısının çok az bir miktarda bozulduğunu göstermektedir [95]. 1,2,4-triazin halkasının rezonans yolla ortalanmamış (eşleştirilmemiş) elektronları vererek 3-amino grubunu zenginleştirdiği, Hwang ve ark. [111] tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir. Gruplar arasındaki rezonans ile yük transferi gaz fazına göre çözücü fazında daha hızlı meydana gelmektedir.

Sonuç olarak, dipol momentlerdeki değişim yük dağılımları ve gaz fazından çözücülü ortama geçişte gözlenen moleküler geometrideki değişimler ile uyumludur.

### 7.2.5. Titreşim frekanslarının hesabı

3-atz'nin en kararlı tautomeri olan 3-atz1 yapısı (Bkz. Şekil 7.5)  $C_1$  nokta grubunda yer almaktadır ve 27 normal mod titreşim frekansına sahiptir. 3-atz1'in titreşim frekansları tüm ortamlarda optimize geometri üzerinden B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanarak 0.9982 [86] ölçekleme faktörü ile çarpılmıştır. 3-atz1 molekülünün gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan titreşim frekansları ve katı fazda deneysel olarak elde edilen infrared ve Raman spektrumları karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.14'te verilmiştir. Temel titreşim modları toplam enerji dağılımı (TED) hesaplanarak karakterize edilmiştir. 3-atz molekülüne ait gaz fazında ve çözücülü ortamlarda teorik olarak elde edilen Kırmızı-altı spektrumu Şekil 7.6 da verilmiştir. Deneysel olarak katı fazda elde edilen Kırmızı-altı spektrumu ve Raman spektrumu Şekil 7.7.'de verilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında, gaz fazından farklı dielektrik ortamlara geçişteki frekans kaymaları ve IR ve Raman şiddetleri üzerindeki çözücü etkileri tespit

edilmiştir. Titreşim modlarında gaz fazından çözücülü ortama geçildiğinde belirgin değişimler gözlenmiştir. Örneğin, gaz fazından polar ve apolar çözücülü faza geçilirken, titreşim frekanslarındaki en küçük değişimler  $\nu_6$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{16}$ ,  $\nu_{17}$  modlarında gözlenirken, en büyük değişimler  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_{23}$ ,  $\nu_{24}$ ,  $\nu_{25}$ ,  $\nu_{26}$ ,  $\nu_{27}$  modlarında ortaya çıkmıştır. Frekans farklarındaki ortalama değişimler gaz fazından kloroform faza geçişte artış göstermişken, ACN fazdan sulu faza geçişte neredeyse hiç değişmemiştir. Çözücü içinde moleküle ait bazı titreşim bandlarının gözlenmemesi veya değişmesi, çözücü ve çözünen yapının moleküler düzeyde etkileştiğini göstermektedir. Moleküler titreşim spektrası üzerindeki çözücü etkileri en iyi biçimde titreşim frekansını, şiddetini ve band şeklini etkileyen çevresel faktörlerle açıklanabilir [103].

En yüksek titreşim frekansları  $\nu_{24}$  ve  $\nu_{25}$  CH gerilme modu iken  $\nu_{26}$  ve  $\nu_{27}$  modları sırasıyla simetrik ve asimetric  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiştir. 1,2,4-triazin halkasındaki (N7H) titreşimi, amino grup titreşim modlarına kıyasla daha düşük frekanslarda açığa çıkmaktadır. Çizelge 7.14 e göre farklı dielektrik ortamlardaki en geniş frekans kayması simetrik ve asimetric amino  $\text{NH}_2$  gerilmelerinin olduğu bölgede ortaya çıkmıştır. Çözelti içinde  $\nu(\text{C-H})$  (mod 24 ve 25),  $\nu(\text{N-H})$  (26 ve 27 modları) ve 1,2 modlarında büyük kaymalar gözlenmiştir. Bazı modlarda ise gaz fazından sulu faza geçilirken  $2 \text{ cm}^{-1}$  'den daha az frekans kaymaları gözlenmiştir.

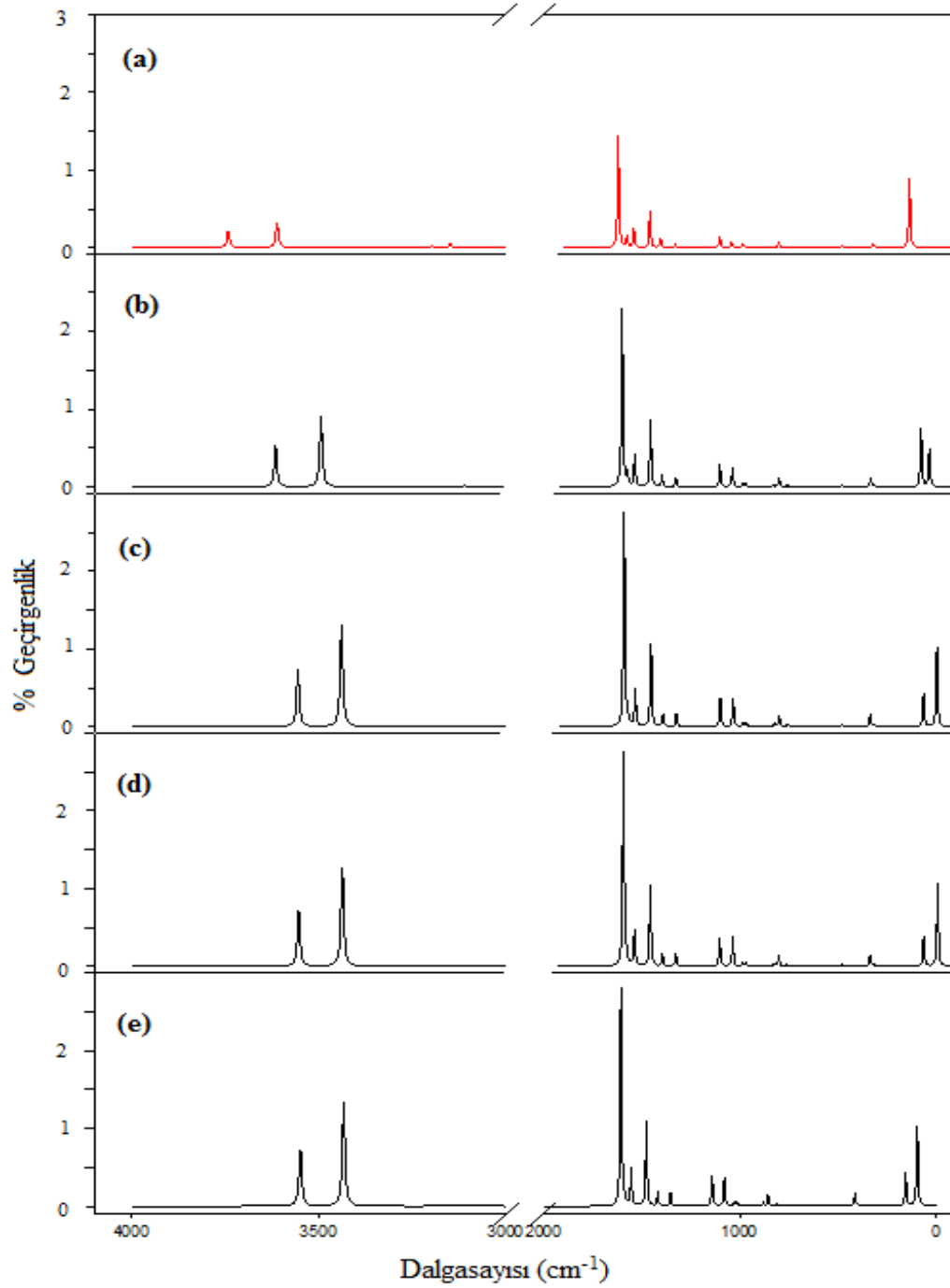
Çizelge 7.14 'de görüldüğü üzere, N–C–N açılı gerilmesi frekansı  $10\text{-}13 \text{ cm}^{-1}$  aralığında, HCCH, HCNC, NCCH (mod 12) bükülme frekansı ise dielektrik sabiti ile  $5\text{-}7 \text{ cm}^{-1}$ 'lik bir artış göstermiştir.  $665 \text{ cm}^{-1}$  'değerinde gözlenen frekans (C3N2N1, C6C5N4, N2N1C6 ve C5N4C3) triazin halkasındaki bağ açısı olarak işaretlenmiştir. Bağlantılı olarak, tüm çözücüler içerisinde 3-atz1'e ait hesaplanan frekanslar  $663 \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bağ uzunluğu farkı üzerindeki çözücü etkileri,  $\Delta r(\text{N-H})$ ,  $\Delta r(\text{C-H})$ , frekans farkları ise  $\Delta \nu(\text{C-H})$  ifadesi ile sembolize edilmiştir.  $\Delta r(\text{N}_7\text{-H}_{10})$  ve  $\Delta \nu(\text{N}_7\text{-H}_{10})$ 'nin çözücü etkileri

kloroformda  $\sim 0.006 \text{ \AA}$  ve  $117 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiş, ACN, DMSO ve su içinde bağ uzunluğunda  $\sim 0.008 \text{ \AA}$  kayma olurken titreşim frekansında sırasıyla  $171 \text{ cm}^{-1}$ ,  $178 \text{ cm}^{-1}$  değerinde bir kayma gözlenmiştir.  $\nu(\text{C-H})$  ve  $\nu(\text{C-H})$  üzerindeki çözücü etkileri N-H üzerinde gözlenen değişimler ile benzerdir.  $\nu(\text{C6-H11})$  ve  $\nu(\text{C6-H11})$  gaz fazında  $1.082 \text{ \AA}$  ve  $3190 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. C6-H11 üzerindeki çözücü etkisinden dolayı, kloroformda  $0.003 \text{ \AA}$  ve  $41 \text{ cm}^{-1}$  değerinde bir kayma, ACN, DMSO ve suda ise  $0.004 \text{ \AA}$  ve  $64 \text{ cm}^{-1}$  lik kayma oluşmuştur.

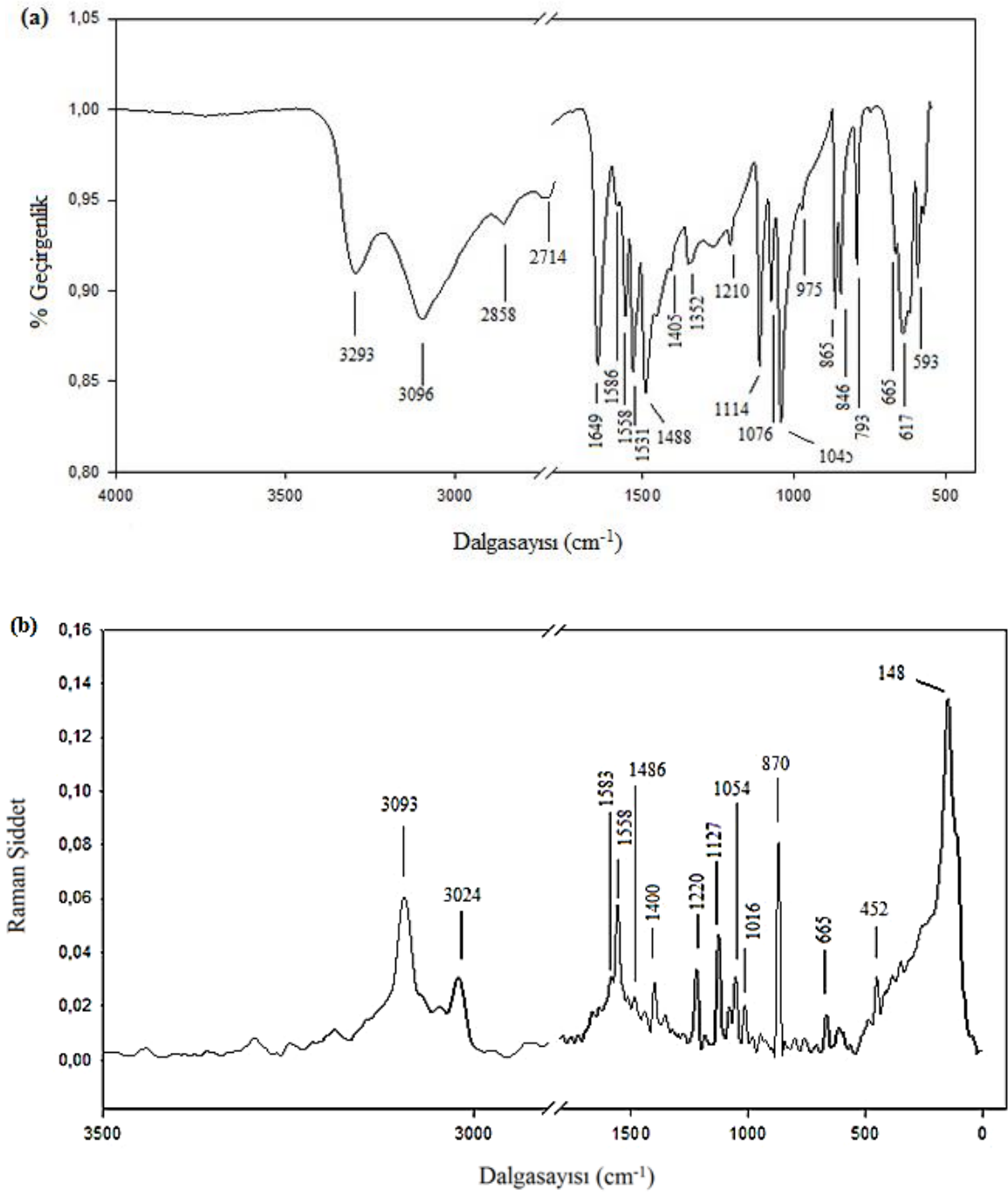
Genel olarak, hesaplanan IR ve Raman şiddetleri gaz fazından çözücülü ortama doğru gidildikçe daha güçlü bir hale gelmiştir. Örneklendirmek gerekirse,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{17}$ ,  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{22}$ ,  $\nu_{23}$ ,  $\nu_{24}$ ,  $\nu_{25}$ ,  $\nu_{26}$ ,  $\nu_{27}$  modlarında IR ve Raman şiddetlerine ait belirgin derecede değişimler gözlenmiştir. IR ve Raman şiddetleri çözücü polarlığı arttıkça değişmişlerdir ve bu değişimlerin tamamı frekanslardaki değişimlerden çok daha yüksek düzeyde gözlenmiştir. Ortamın değişmesiyle birlikte frekanslarda ortaya çıkan kaymaların şiddeti polarizasyon etkisinden ve muhtemelen serbest moleküllerdeki farklı çiftlenmelerden dolayı oluşmuştur [123].

Hesaplama sonuçları gaz fazından su fazına geçişte özellikle  $\nu(\text{C-H})$  ve  $\nu(\text{N-H})$  titreşim modlarının etkilendiğini göstermektedir. En büyük frekans kaymaları gaz fazdan su fazına geçişte gerçekleşmektedir. Bunun sebebi ise 3-atz molekülünün amino grubu ile protik bir çözücü olan suyun 3-atz nin N-H titreşim modlarını etkileyerek daha fazla kaymasına neden olmasıdır. Bu durumda suyu kullanma nedenimiz, 3-atz molekülünün sentetik ilaçların yapılmasında kullanılan bir madde olması ve su çözücüsü içinde ilaç ve enzimlerin etkileşmesinin daha iyi olmasıdır [124].





Şekil 7.6. 3-atz1 için teorik olarak (a) gaz fazda, (b) kloroform, (c) asetonitril (ACN), (d) dimetil sülfoksit (DMSO) ve (e) su içinde hesaplanan IR spektrumları



Şekil 7.7. 3-amino-1,2,4-triazin molekülünün deneysel (katı faz) (a) İnfared, (b) Raman spektrumları

Çizelge 7.14. 3-atz1 tautomerinin gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları ve gaz fazından çözücülü faza geçişte frekans kayma ( $\Delta$ ) değerleri

B3LYP/6-311G(d,p)			B3LYP/PCM/6-311G(d,p)										
Gaz			Kloroform	ACN	DMSO		Su	Deneysel(katı)		TED(% $\geq$ 10)( gaz fazada)			
Mod	Frek. <sup>a</sup>	inf.(Ra)	$\Delta^b$	I inf.(Ra)	$\Delta$	I inf.(Ra)	$\Delta$	I inf.(Ra)	$\Delta$	I inf.(Ra)	IR	Ra	
v <sub>1</sub>	154	3,1(15)	29	144(132)	64	296(405)	68	311(539)	60	306(458)	-	148vs	$\Gamma_{N7C3N2N1}(26)+\Gamma_{C5N4C3N7}(24)+\Gamma_{N4C3N2N1}(13)+\Gamma_{C5N4C3N2}(12)$
v <sub>2</sub>	222	262(545)	55	223(104)	68	123(115)	68	111(105)	68	122(116)	-	-	$\Gamma_{H9N7C3N2}(36)+\Gamma_{H10N7C3N4}(30)+\Gamma_{H9N7C3N4}(17)+\Gamma_{H10N7C3N2}(12)$
v <sub>3</sub>	395	6(3)	0	6,3(3)	0	7,5(5)	0	7,3(4)	0	7,5(5)	-	-	$\Gamma_{C6C5N4C3}(21)+\Gamma_{C3N2N1C6}(20)$
v <sub>4</sub>	399	13,0(4)	-10	33,8(14)	-13	45,7(20)	-13	46,6(20)	-12	46,7(20)	-	452w	$\delta_{N7C3N2}(38)+\delta_{N4C3N7}(36)$
v <sub>5</sub>	514	1,8(2)	7	0,9(2)	12	0,6(1)	14	0,7(2)	12	0,6(2)	-	-	$\Gamma_{H10N7C3N4}(32)+\Gamma_{H9N7C3N4}(25)+\Gamma_{H10N7C3N2}(20)+\Gamma_{H9N7C3N2}(15)$
v <sub>6</sub>	551	7,5(2)	0	7,9(2)	-1	8,8(2)	0	8,6(1)	-1	8,9(1)	593s	-	$\Gamma_{C5C6N1N2}(17)+\Gamma_{H10N7C3N2}(14)+\Gamma_{N7C3N2N1}(13)+\Gamma_{N1C5C4H8}(13)+\Gamma_{N1C6C5N4}(12)$
v <sub>7</sub>	607	0,5(26)	0	1,1(57)	0	1,6(76)	0	1,5(81)	0	1,6(76)	617s	-	$\delta_{N4C3N2}(23)+\delta_{C5N4C3}(16)+\nu_{N7C3}(13)+\delta_{N1C6C5}(10)+\delta_{N4C3N7}(10)$
v <sub>8</sub>	663	0,8 (17)	0	1,5(33)	0	1,8(38)	0	1,9(40)	0	1,8(40)	665m,s	665w	$\delta_{C3N2N1}(23)+\delta_{C6C5N4}(20)+\delta_{N2N1C6}(15)+\delta_{C5N4C3}(10)$
v <sub>9</sub>	814	5,8(1)	1	7,6(1)	2	9,1(0)	1	9,2(0)	2	9,3(1)	793vs	-	$\Gamma_{N4C3N2N1}(17)+\Gamma_{C5N4C3N2}(15)+\Gamma_{C3N2N1C6}(11)+\Gamma_{C6C5N5C3}(10)$
v <sub>10</sub>	855	22,4(1)	1	34,4(7)	2	40,7(12)	1	41,1(12)	2	41,4(12)	846s	-	$\Gamma_{H11C6C5N4}(35)+\Gamma_{H11C6N1N2}(30)+\Gamma_{N1C6C5H8}(11)+\Gamma_{H8C5N4C3}(10)$
v <sub>11</sub>	884	2,1(73)	5	8,3(200)	8	13(286)	8	13(292)	8	13(298)	865s	870vs	$\nu_{N4C3}(25)+\nu_{C3N2}(20)+\nu_{N7C3}(16)$
v <sub>12</sub>	984	0,5(1)	-5	0,7(2)	-6	0,8(3)	-6	0,8(3)	-7	0,8(3)	975sh	-	$\Gamma_{H11C6C5H8}(48)+\Gamma_{H8C5N4C3}(21)+\Gamma_{N1C6C5H8}(44)$

Çizelge 7.14. (Devam) 3-atz1 tautomerinin gaz fazında B3YLP/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları ve gaz fazından çözücülü faza geçişte frekans kayma ( $\Delta$ ) değerleri ve TED dağılımı

$\nu_{13}$	1026	6,6(1)	10	12,4(1)	16	15(3)	16	15,1(3)	17	15,4(3)	-	-	$\delta_{H9N7C3}(23)+\delta_{H10N7C3}(23)$ + $\nu_{C3N2}(22)+\nu_{N4C3}(18)$
$\nu_{14}$	1031	14,2(27)	3	16,4(69)	4	15,2(98)	5	14,7(98)	5	14,9(10)	1045vs	1054s	+ $\delta_{N2N1C6}(16)+\delta_{N1C6C5}(14)$
$\nu_{15}$	1085	24,3(19)	6	72,4(27)	9	105,3(27)	10	108(25)	9	108(27)	1076s	-	$\nu_{C6C5}(39)+\delta_{C6C5H8}(12)$
$\nu_{16}$	1141	44(15)	1	86,5(65)	2	111(109)	2	110(111)	3	114(113)	1114s	1127s	$\nu_{N2N1}(35)+\nu_{C5N4}(14)$
$\nu_{17}$	1209	0,6(13)	2	1,8(39)	2	3,1(66)	2	3,2(68)	3	3,4(70)	1210m	1220s	$\nu_{C6H1}(32)+\delta_{H11C6N1}(20)$ + $\delta_{H11C6C5}(12)$
$\nu_{18}$	1357	13,3(4)	4	35,1(12)	6	50(20)	6	51,4(20)	6	50,3(22)	1352m	-	$\delta_{H8C5N4}(35)+\nu_{C5N4}(21)$ + $\delta_{C6C5H8}(12)$
$\nu_{19}$	1429	37(12)	9	46(31)	14	47,9(45)	14	47,5(45)	14	51(45)	1405m	1400m	$\delta_{H11C6N1}(19)+\nu_{N2N1}(18)$ + $\nu_{N7C3}(11)$
$\nu_{20}$	1479	135,5(5)	3	261,1(12)	6	316,2(18)	5	317(18)	7	322(18)	1488s	1486w	$\nu_{N7C3}(25)+\delta_{H11C6C5}(10)$
$\nu_{21}$	1558	73,9(1)	6	122,8(5)	8	141,1(7)	8	141,6(7)	8	141,9(8)	1558s	1558s	$\nu_{N4N3}(24)+\nu_{C6N1}(21)+\nu_{C6C5}(10)$
$\nu_{22}$	1591	42,3(29)	3	52,2(75)	5	29,7(93)	5	27,5(93)	5	18,6(86)	1586w	1583w	$\nu_{C5N4}(33)+\nu_{C6C5}(17)+$ $\nu_{C6C5H8}(10)$
$\nu_{23}$	1633	416,3(14)	20	673,8(40)	29	823(70)	29	833(73)	31	844,(82)	1649s	-	$\delta_{H9N7H10}(51)+\nu_{N7C3}(14)$ + $\delta_{H9N7C3}(13)+\delta_{H10N7C3}(13)$
$\nu_{24}$	3143	16,4(55)	39	6,1(115)	59	4(151)	59	4(151)	61	4(155)	2714w	-	$\nu_{H8C5}(96)$
$\nu_{25}$	3190	8,1(61)	41	1,1(129)	62	4,2(169)	64	4,4(173)	64	4,7(174)	2858w	-	$\nu_{H11C6}(96)$
$\nu_{26}$	3605	93(54)	117	272(130)	171	377(180)	172	382(182)	178	388(186)	3096sh	3093vs	$\nu_{H10N7}(53)+\nu_{H9N7}(47)$
$\nu_{27}$	3734	65,4(14)	126	154(26)	184	212(33)	185	214(34)	191	219(34)	3293m	-	$\nu_{H9N7}(53)+\nu_{H10N7}(47)$

<sup>a</sup> Frekans degerleri  $\text{cm}^{-1}$ , 0.9982 ölçekleme faktörü kullanılmıştır

<sup>b</sup>  $\Delta\nu = \nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{çöz}}$

s:şiddetli, m:orta şiddette, w:zayıf, v:cok, sh:omuz, v: gerilme,  $\delta$ : bükülme,  $\Gamma$ : burulma  
l inf.: infrared şiddeti, Ra.: Raman şiddeti

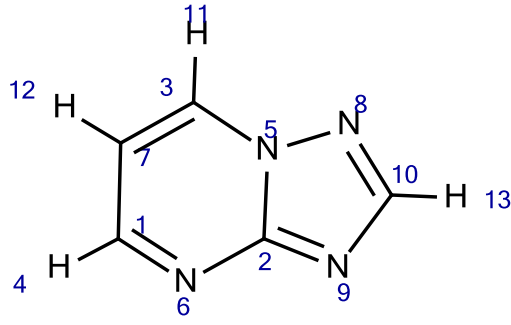
### 7.3. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin Molekülü

1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin'ler köprü pozisyonunda pirimidin halkasındaki azot atomunun farklılık gösterdiği pürinlerin heterosiklik izomerleridir. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin'ler özellikle süperoksit dizmutaz'lar gibi metalloproteinlerin model bileşiklerinin içerisindeki imidazolato köprülerinin benzerlerini oluşturmak için uygundur [125, 126]. Uzun yıllardır ilgi çeken bir konu olan 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidin türevlerinin kimyası farmakoloji, tarım uygulamaları ve diğer birçok alanda çeşitli uygulamalara kaynaklık etmiştir. Örneğin; 7-(N,N-diethylamine)-5-methyl-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin klinik olarak bir koroner dilatör olarak kullanılmaktadır. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin-2-sülfonamidler hububat tarımında yabancı otların kontrolü için kullanılmaktadır [127]. Purin biyoizosterik analogların alt grubu olan 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidinlerin özellikle C-5,C-6 yada C-7 pozisyonunda bulunan fonksiyonel grubun anti-tümör özelliğine sahip olduğu rapor edilmiştir [128]. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin (tp) türevleri metal iyonlar ile etkileşimlerinde geniş çeşitlilik gösteren ligandlardır. Geçiş metal kompleksleri ile 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidinler biyolojik sistemlerde gözlenene benzer metal-ligand etkileşimi göstermektedirler [129]. Ayrıca, 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin türevleri bazı durumlarda yardımcı ligandlar üzerinden ilginç metal-metal etkileşimlerinin oluşmasına sebep olmaktadır [130]. Bu durumun sebebi sadece farklı pozisyonlarda metal atomu ile bağlanmaları değil, diğer yardımcı ligandların davranışları üzerinde elektronik veya sterik sebeplerle gösterdikleri etkidir. Söz konusu ligand ile metal iyonlarının etkileşimlerini konu edinen çalışmalar temel olarak unsubstituted 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidinler üzerine yoğunlaşmaktadır. J.M.Salas ve ark. [127] yaptıkları çalışmada 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin türevlerinin metal komplekslerine ait biyolojik aktiviteler üzerinde durmuşlardır. E. Szlyk ve ark. [131] çalışmalarında, 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin'leri ile diamanyetik geçiş metal iyonlarının klorür komplekslerinin <sup>15</sup>N NMR'ını incelemişlerdir. Diğer taraftan, geçiş metal kompleksleri ile bu sınıftaki N-donor ligandlar yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bir başka çalışmada ise 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin

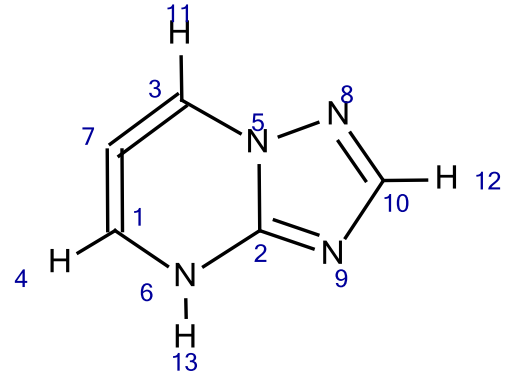
türevlerinin basit ama etkili bir yöntemle sentezlenmesi ve onların TPA (two-proton absorption) materyalleri olarak kullanımlarının önemi üzerinde durulmuştur [132].

Tez çalışmasının bu bölümünün amaç, 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin (tp) molekülünün geometrik yapısının, enerji özelliklerinin, atomik yüklerinin ve dipol momentlerinin gaz fazında ve çözücülü ortamlarda elde edilmesidir. Aynı zamanda en kararlı tautomerin yapısal ve spektroskopik özellikleri üzerindeki çözücü etkileri incelenmiştir. Çözücü etkileri kimyasal kararlılık, kimyasal reaksiyonların oranı, konformasyonel tercihler, titreşim spektrumu ve biyokimyasal miktarlar gibi organik reaktiflikleri üzerinde önemli bir role sahiptir [133,134]. İyon-dipol, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol, ve H-bağ etkileşimlerini içeren çözücü-çözünen etkileşimleri geometrileri, yük dağılımlarını değiştirme potansiyeline sahiptirler [135]. Bu nedenle yapısal ve spektroskopik özellikler gaz fazı ve farklı çözücülü ortamlar göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

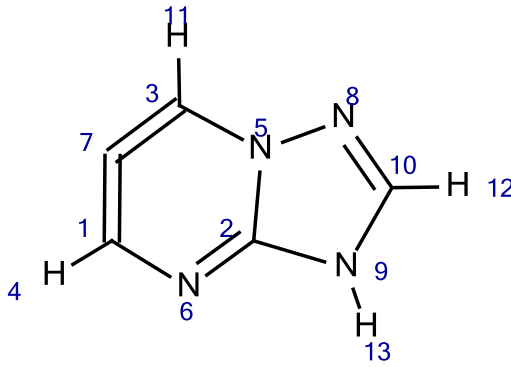
### 7.3.1. tp molekülünün gaz fazındaki moleküler geometrisi ve yapısal parametreleri



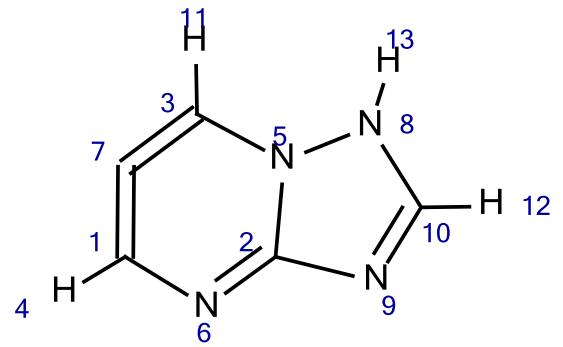
tp-1



tp-2



tp-3



tp-4

Şekil 7.8. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin (tp) molekülünün tautomerik formları

tp molekülüne ait olası tautomerlerin moleküler yapısı Şekil 7.8'de verilmiştir. Tüm tautomerik formların yapısal optimizasyonu için DFT ile elde edilen taban durum minimum enerjileri sırasıyla -412.026, -411.940 ve -411.934 ve -411.913 Hartree şeklindedir. Her dört tautomerin B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanmış olan gaz fazındaki bağıl enerji değerleri Çizelge 7.15'te sunulmuştur. Bu sonuçlar, gaz fazındaki en kararlı tautomerin daha az kararlı tautomere kıyasla 54.17 kcal/mol daha az enerjiye sahip olduğunu göstermektedir. Tautomerlerin oda sıcaklığındaki nüfus analizleri (T=298.15 K) Boltzmann dağılım formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Boltzmann nüfus analizine göre, tp-1 tautomerinin gaz fazında tautomer yüzdesi %100, diğer üç tautomer (tp-2, tp-3 ve tp-4) için ise %0' dir. Bu durumda gaz fazında tp-2, tp-3 ve tp-4 tautomerleri bulunmamaktadır. Tautomerik formlar arasındaki kuantum-kimyasal enerji farklılıkları ve Boltzmann nüfus değerleri en kararlı tautomerik formun tp-1 formu olduğunu göstermektedir. Bu sebeple, tartışma tp molekülünün tp-1 formu ile sınırlı tutulmuştur.



Çizelge 7.15. tp tautomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan toplam enerji  $E^{\text{top}}$  (Hartree), bağlı enerji  $\Delta E$  (kcal/mol) ve Boltzmann nüfus değerleri

B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-311++G(d,p)				B3LYP/6-311++G(d,p) / PCM/B3LYP/6-311++G(d,p)							
Gaz				Karbontetraklorür		Kloroform		Metanol		DMSO	
$E^{\text{top}}$	$\Delta E^a$	Boltzmann nüf. (%) <sup>b</sup>		$E^{\text{top}}$	Boltzmann nüf. (%) <sup>b</sup>	$E^{\text{top}}$	Boltzmann nüf. (%) <sup>b</sup>	$E^{\text{top}}$	Boltzmann nüf. (%) <sup>b</sup>	$E^{\text{top}}$	Boltzmann nüf. (%) <sup>b</sup>
tp-1	-412,026	0,00	100	-412,034	100	-412,040	100	-412,045	100	-412,046	100
tp-2	-411,940	54,17	0,0	-411,953	0,0	-411,963	0,0	-411,972	0,0	-411,973	0,0
tp-3	-411,934	58,01	0,0	-411,949	0,0	-411,960	0,0	-411,971	0,0	-411,972	0,0
tp-4	-411,913	71,25	0,0	-411,931	0,0	-411,944	0,0	-411,958	0,0	-411,959	0,0

$$^a \Delta E = E_n - E_1$$

$$^b n_i = \frac{e^{-(E_i - E_0)/kT}}{\sum_n e^{-(E_n - E_0)/kT}} \times 100$$

tp molekülü pirimidin ve triazolo halkalarından oluşmuştur. Altı atomlu pirimidin halkası ile 5 atomlu triazolo halkası 5N-2C bağı ile bağlanmıştır ve iki düzlem arasındaki iç düzlem açısı  $2.0(3)^\circ$  olarak hesaplanmıştır [129]. tp molekülünün en kararlı tautomerinin B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde elde edilen optimize geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) Şekil 7.8'de verilen atom sayıları ile uyumlu bir şekilde Çizelge 7.16'da sunulmuştur. Literatürden elde edilen tp molekülüne ait X-ışını [130,132,137,138] kırınım değerleri ile teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları arasında karşılaştırma yapmak için MAD (mean absolute deviations) değeri hesaplanmıştır. Teorik verilerden hareketle, tüm optimize bağ uzunluklarının ve bağ açılarının deneysel değerlerden çok az bir miktarda daha büyük olduğu bulunmuştur. MAD değerleri bağ uzunlukları için  $0.0015 \text{ \AA}$  olarak hesaplanırken, bağ açıları için de  $0.3557^\circ$  olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda deneysel değerler ile hesaplanan teorik değerler arasındaki maksimum fark bağ uzunlukları için  $0.035 \text{ \AA}$ , bağ açıları içinse  $3^\circ$  olarak bulunmuştur. Bu ortalama sapma değerleri güçlü hidrojen bağı ve kristal ile ilişkili olan katı durum intermoleküler etkileşimlerden kaynaklıdır.

Çizelge 7.16'da B3LYP teori seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları deneysel değerler ile karşılaştırıldığında ortaya çıkan farklılıklar şu şekildedir. Triazolo halkasındaki N5-N8 bağ uzunluğu, deneysel  $1.370 \text{ \AA}$  olarak gözlenmekte iken, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde  $1.352 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan C-N ve C-C bağ uzunlukları da deneysel değerler ile oldukça uyumludur. C=N ve C-N 'ye ait veriler ile uyum içerisinde olan ve iki atom arasındaki tek bağ ve çift bağ karakterinin varlığına işaret eden C1-N6, C2-N9, C10-N9, C10-N8, C2-N5 ve C3-N5 bağ mesafeleri sırasıyla  $1.322$  (ref.131),  $1.330$  (ref.131),  $1.352$  (ref.131),  $1.322$  (ref.129),  $1.372$  (ref.131), ve  $1.364$  (ref.136)  $\text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. tp-1 tautomerinin N6-C2-N9, C2-N5-N8, C1-N6-C2, N8-C10-N9 ( $130.198$ ,  $110.010$ ,  $116.562$  ve  $116.932$ ) optimize bağ açıları X-ışını kırınım sonuçları ile uyumlu olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.16. tp molekülünün en kararlı tautomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreleri

Geometrik parametreler	B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/PCM/6-311++G(d,p)				X-ışını Deneysel
	Gaz ( $\epsilon=1$ )	Karbontetrklorür ( $\epsilon=2.228$ )	Kloroform ( $\epsilon=4.9$ )	Metanol ( $\epsilon=32.63$ )	DMSO ( $\epsilon=46.7$ )	
1C-4H	1,086	1,087	1,088	1,089	1,089	-
1C-6N	1,317	1,319	1,321	1,323	1,323	1,322 <sup>c</sup>
1C-7C	1,420	1,418	1,417	1,416	1,416	1,417 <sup>b</sup>
2C-5N	1,404	1,399	1,396	1,392	1,416	1,372 <sup>c</sup>
2C-6N	1,342	1,341	1,341	1,341	1,341	1,335 <sup>d</sup>
2C-9N	1,329	1,332	1,333	1,335	1,335	1,330 <sup>c</sup>
3C-5N	1,355	1,356	1,356	1,357	1,357	1,364 <sup>d</sup>
3C-7C	1,368	1,368	1,368	1,369	1,369	1,373 <sup>b</sup>
3C-11H	1,081	1,083	1,085	1,086	1,087	-
5N-8N	1,352	1,354	1,356	1,358	1,358	1,370 <sup>c</sup>
7C-12H	1,081	1,082	1,083	1,084	1,085	-
8N-10C	1,334	1,333	1,333	1,332	1,332	1,322 <sup>b</sup>
9N-10C	1,348	1,349	1,350	1,351	1,351	1,352 <sup>c</sup>
10C-13H	1,080	1,081	1,083	1,084	1,084	-
$\langle \Delta R \rangle^f$	0,0015	0,0017	0,0019	0,0020	0,0044	
4H-1C-6N	116,259	116,326	116,399	116,494	116,498	-
4H-1C-7C	119,366	119,401	119,417	119,42	119,420	-
6N-1C-7C	124,373	124,272	124,183	124,084	124,08	122,40 <sup>b</sup>
5N-2C-6N	121,414	121,594	121,734	121,881	121,889	123,90 <sup>c</sup>
5N-2C-9N	108,386	108,480	108,541	108,602	108,604	107,50 <sup>b</sup>
6N-2C-9N	130,198	129,925	129,724	129,515	129,505	129,50 <sup>e</sup>
5N-3C-7C	116,866	116,783	116,736	116,692	116,688	114,10 <sup>b</sup>
5N-3C-11H	116,985	117,091	117,204	117,329	117,336	-
7C-3C-11H	126,148	126,125	126,059	125,978	125,974	-
2C-5N-3C	122,063	122,099	122,100	122,089	122,090	122,30 <sup>d</sup>

Çizelge 7.16. (Devamı) tp molekülünün en kararlı tautomerinin gaz fazında ve farklı çözücülerde hesaplanan geometrik parametreleri

3C-5N-8N	127,926	127,935	127,968	128,017	128,014	125,40 <sup>e</sup>
1C-6N-2C	116,562	116,461	116,394	116,330	116,325	116,50 <sup>c</sup>
1C-7C-3C	118,718	118,788	118,851	118,921	118,925	121,20 <sup>b</sup>
1C-7C-12H	120,832	120,776	120,738	120,699	120,696	-
3C-7C-12H	120,449	120,435	120,410	120,379	120,378	-
5N-8N-10C	101,473	101,628	101,740	101,858	101,864	102,10 <sup>c</sup>
2C-9N-10C	103,197	103,201	103,207	103,216	103,213	101,70 <sup>e</sup>
8N-10C-9N	116,932	116,725	116,579	116,428	116,422	116,40 <sup>e</sup>
8N-10C-13H	120,294	120,421	120,509	120,592	120,596	-
9N-10C-13H	122,770	122,853	122,912	122,979	122,981	-
$\langle \Delta\Phi \rangle^g$	0,3557	0,3354	0,3224	0,3102	0,3092	

<sup>a</sup> Atomların numaralandırılmaları Şekil 7.8' deki gibidir

<sup>b,c,d,e</sup> Ref [129,131,136,137]' den alınmıştır,

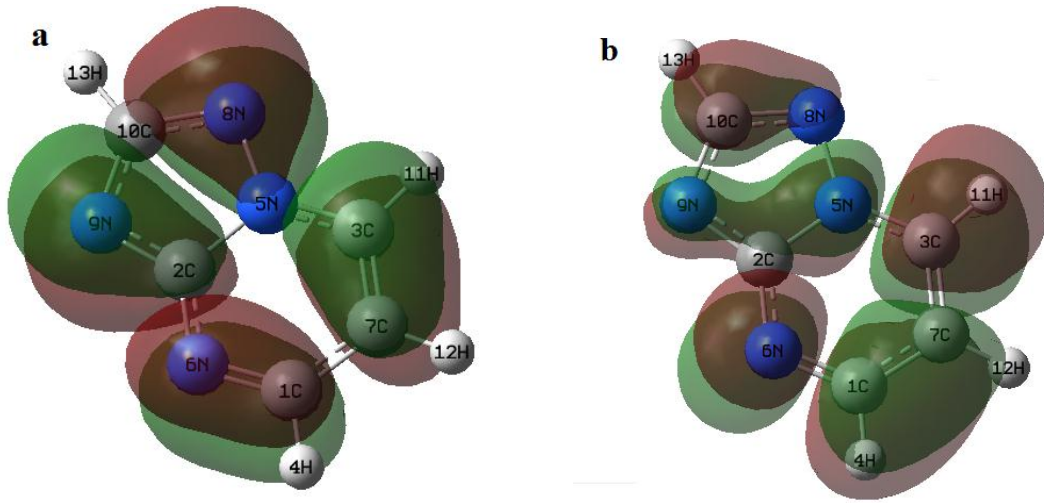
<sup>f</sup>  $[\Delta R = (\sum |R_{hes} - R_{denel}|)/n]$  bağ uzunlukları arasındaki fark,

<sup>g</sup>  $[\Delta\Phi = (\sum |\Phi_{hes} - \Phi_{denel}|)/n]$  bağ açıları arasındaki fark.

Sonuç olarak, yapısal geometri üzerinde yapılan hesaplamalar bağ uzunluklarının ve bağ açılarının X-ışını kırınım değerleri ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Ancak elde edilen teorik değerler katı haldeki moleküllere ait iken deneysel sonuçlar gaz fazındaki izole moleküllere ait olduğundan hesaplanan değerler ile deneysel sonuçlar arasında çok az da olsa farklılıklar gözlenmiştir [138].

### 7.3.2. Moleküler orbitaller

Moleküler orbitaller,  $\pi$ -elektron sistemindeki en reaktif pozisyonun belirlenmesi için elektron yoğunluğu tarafından kullanılırlar ve konjugasyon içeren sistemdeki birçok farklı reaksiyonu açıklarlar [139]. tp-1 tautomeri için bulunan HOMO ve LUMO gösterimi Şekil 7.9'da verilmiştir.



Şekil 7.9. tp-1 tautomerine ait HOMO<sup>a</sup>/ LUMO<sup>b</sup> gösterimi

HOMO ve LUMO orbitalleri moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerlerdir. Şekil 7.9'a bakıldığında tp-1 tautomerinde HOMO çoğunlukla pirimidin halkası üzerinde LUMO ise tp-1 tautomerinin üstünde yer almaktadır. 1C-6N, 2C-9N, 7C-3C atomları arasında HOMO bağ

karakteri, 2C-5N, 1C-7C atomları arasında LUMO anti-bağ karakteri bulunmaktadır.

Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri molekülün içerisinde yük transferinin ortaya çıktığını göstermektedir. LUMO ve HOMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır. tp-1 'in hesaplanan bağıl enerjisi -412.02655 a.u. iken HOMO-LUMO enerji farkı (-0.18797 a.u.) olarak etkileşimlerini açıklamaktadır [140].

### 7.3.3. Titreşim frekanslarının işaretlenmesi

1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülüne ait en kararlı tautomer (tp-1) olduğundan bu bölümde de tartışma, tp-1 tautomeri ile sınırlandırılmıştır. tp-1 formunun tüm temel titreşim frekansları B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplatılarak bu baz setine ait ölçekleme faktörü (0,9982) [86] ile çarpılmıştır ve sonuçlar Çizelge 7.17'de verilmiştir. 13 atomlu tp (1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin) molekülü 33 tane (23A'+10A") normal mod titreşimine sahiptir. tp molekülünün katı fazda elde edilen Kırmızı-altı ve Raman spektrumları Şekil 7.10 ve 7.11'de görülmektedir.

DFT yöntemi ile elde edilen teorik frekanslar deneysel değerler ile karşılaştırıldığında, teorik sonuçların biraz daha büyük çıktığı gözlenmiştir. Bu da olağan ve beklenen bir sonuçtur çünkü bu durum molekül anharmonik olarak titreşmesine rağmen programın molekülün harmonik olarak titreştiğini varsayarak anharmonikliği ihmal etmesinden kaynaklanmaktadır. Anharmonikliğin ihmal ve baz setlerinin yetersizliği, hesaplanan dalga sayılarının deneysel değerlerden daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır.

tp ve türevlerinin en karakteristik iki bandı olan triazoloprimidin ve primidin halka mod titreşimleri IR spektrasında  $\nu_{tp}(1612-1637\text{cm}^{-1})$  ve  $\nu_{py}(1515-1550\text{cm}^{-1})$  aralıklarında işaretlenmiştir [131]. Bu değerler tp molekülü için literatürde bulunan değerler ile uyum içerisinde [129,131,136]. 1,2,4-

triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülünün deneysel olarak triazolo halkasında iskelet gerilme titreşimleri 1620 (çok şiddetli)  $\text{cm}^{-1}$  ve pirimidin halkasında 1532 (çok şiddetli)  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.

$\pi$ -elektron yerleşiminden dolayı, triazolopirimidin halkasındaki C=N ve C=C bandları belirgin bir çift bağ karakteri göstermektedirler [141]. Yapılan teorik hesaplamalarda, pirimidin halkasındaki C-N gerilme modları (mod no. 10,21,23,26,29) 791,1239, 1341, 1475 ve 1660  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. 1660  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanan C-N gerilme titreşimi FT-IR 1620  $\text{cm}^{-1}$  (çok şiddetli) ve FT-Raman spektrumunda 1622  $\text{cm}^{-1}$  (çok zayıf) olarak gözleendiğinden hesapla uyumlu olduğu görülmektedir. FT-IR spektrumundaki 1186 (çok şiddetli), 1308 (şiddetli) and 1391  $\text{cm}^{-1}$  (çok şiddetli) bandları ve FT-Raman spektrumundaki 1199 (şiddetli), 1311 (çok şiddetli), 1393 (şiddetli)  $\text{cm}^{-1}$  bandları triazole halkasındaki C-N gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiştir.

Halka içindeki karbon-karbon gerilme titreşimleri 1625-1430  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkmaktadır. Genellikle bu bandlar değişken şiddetlere sahiptir ve Varyansi [142] tarafından yapılan çalışmada bu bölgede 1625-1590  $\text{cm}^{-1}$ , 1590-1575  $\text{cm}^{-1}$ , 1540-1470  $\text{cm}^{-1}$ , 1465-1430  $\text{cm}^{-1}$  ve 1380-1280  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında beş band gözlenmiştir. Bizim çalışmamızda ise, C-C gerilme titreşimleri 1118  $\text{cm}^{-1}$  (güçlü), 1512  $\text{cm}^{-1}$  (çok şiddetli) (IR spektrumunda) ve 1035 (orta şiddette), 1534 (güçlü)  $\text{cm}^{-1}$  (Raman spektrumunda) deneysel olarak gözlenmiştir. Bu modlar teorik olarak 1049-1660  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde hesaplanmıştır.

FT-IR içerisinde 435  $\text{cm}^{-1}$  (orta), 572  $\text{cm}^{-1}$  (güçlü), 973 (çok zayıf)  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen titreşimler primidine halkasındaki C-C-C bükülme titreşimleri olarak işaretlenmiştir.

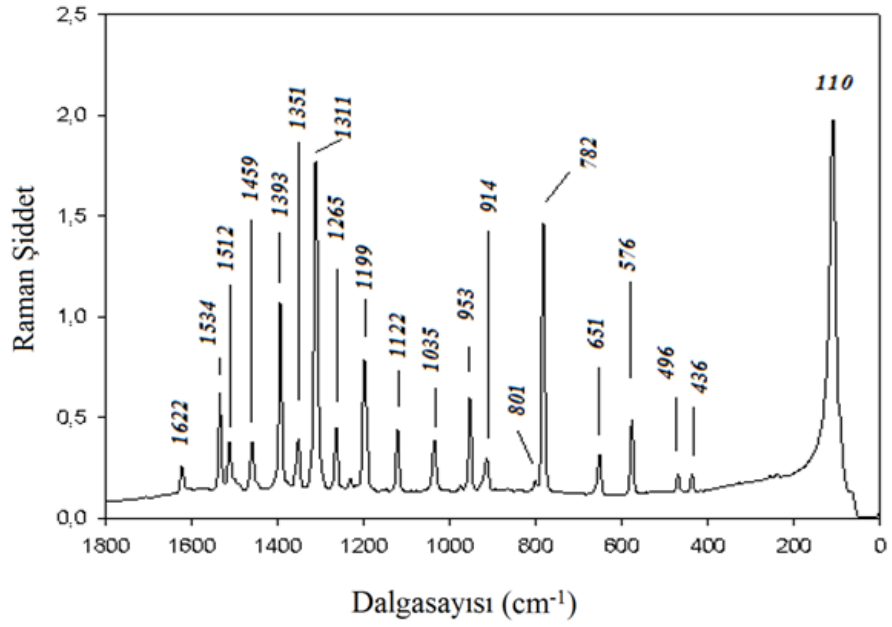
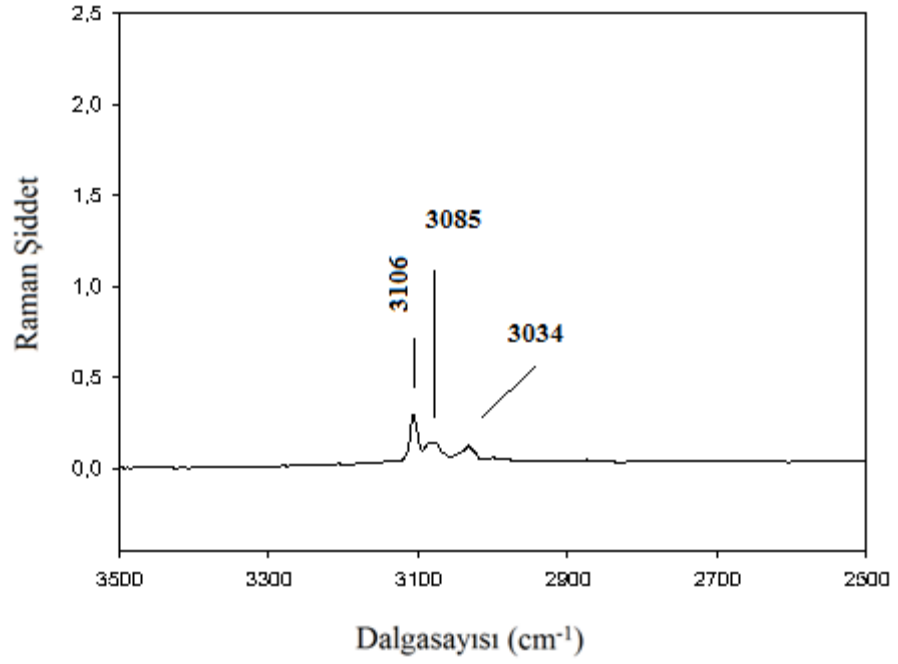
Triazolo halkasındaki N-N gerilme titreşimleri IR spektrumunda 800 (çok güçlü), 915 (zayıf), 1308 (güçlü)  $\text{cm}^{-1}$  iken Raman spektrumunda 801 (zayıf),

914 (orta), 1311 (çok zayıf)  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. Bu titreşimler teorik olarak: 791  $\text{cm}^{-1}$ , 920  $\text{cm}^{-1}$ , 1299  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde hesaplanmıştır.

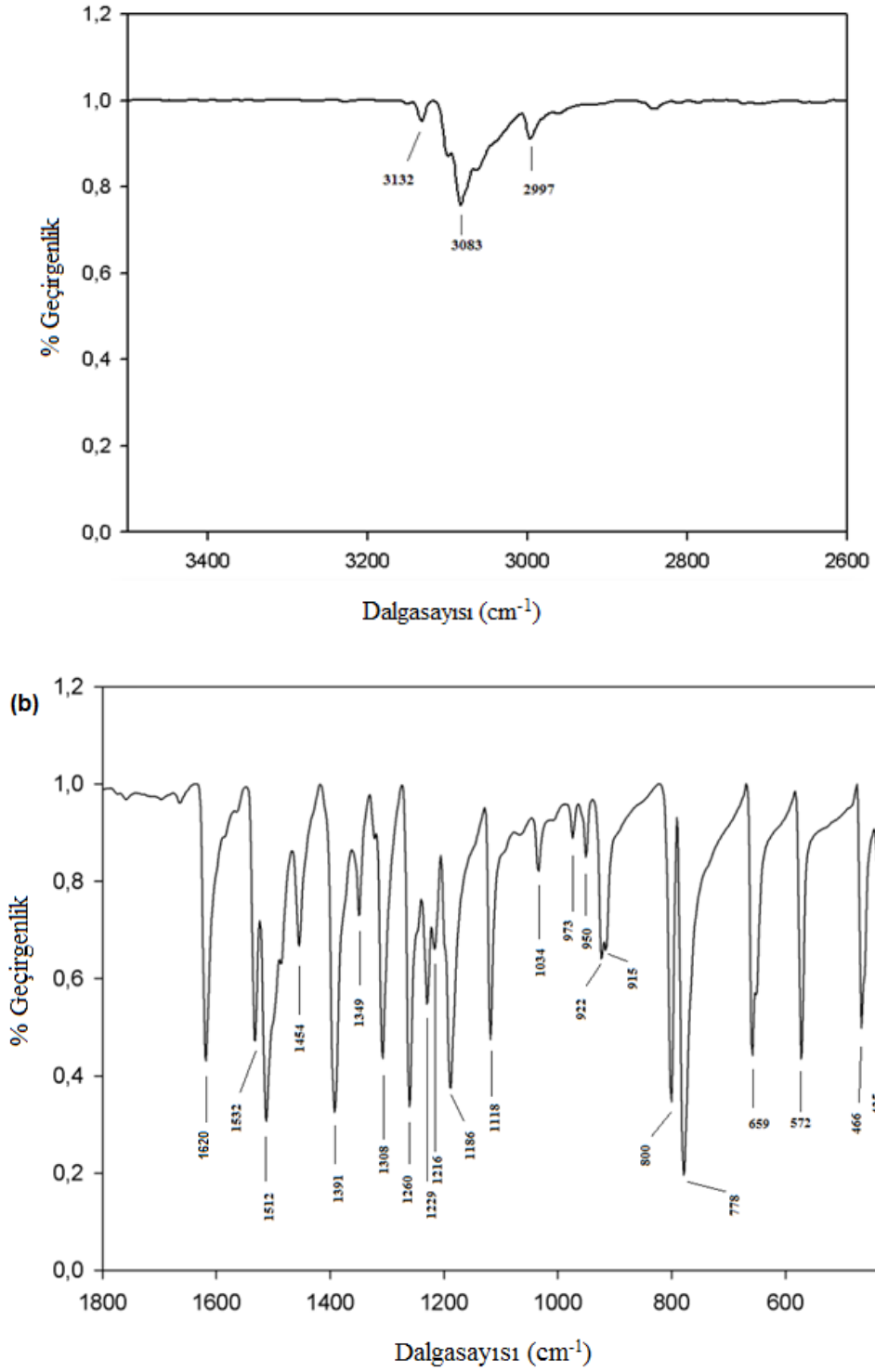
tp molekülünün C-H gerilme titreşimleri IR spektrumunda 2997  $\text{cm}^{-1}$  (zayıf), 3083 (orta)  $\text{cm}^{-1}$ , 3132 (çok zayıf)  $\text{cm}^{-1}$  olarak, Raman spektrumunda ise 3085  $\text{cm}^{-1}$  (omuz), 3106 (orta)  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. TED dağılımından (v30-v33) aralığında ortaya çıkan bu titreşim modlarının saf C-H gerilme titreşimi olduğu, yani başka titreşim türlerinin etkisinin olmadığı görülmektedir. C-H gerilme titreşimi için hesaplanan değerler deneysel değerlerle iyi bir uyum göstermektedir.

İnfrared spektrumunda 468(vs), 651(s)  $\text{cm}^{-1}$  ve 651(s), 670(vw), 915(vw)  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen titreşim bandları düzlem içi bükülme titreşimleri (C-N-C ve N-C-C) olarak işaretlendi. N-C-N düzlem içi bükülme titreşimi 468, 651, 670 ve 950  $\text{cm}^{-1}$  (mod no 4,6 ,8 and 14) modlarında gözlenmiştir. 468  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen güçlü band N-N=C bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Bu mod teorik olarak 472  $\text{cm}^{-1}$  de hesaplandığından deney ile uyumludur.





Şekil 7.10. tp'nin deneysel (katı faz) Raman spektrumu



Şekil 7.11. tp'nin deneysel (katı faz) IR spektrumunda (a) fonksiyonel grup bölgesi (b) parmak izi bölgesi

Çizelge 7.17. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülünün tp-1 tautomerinin gaz fazında hesaplanan dalgasayıları ve gaz fazından çözücülü faza geçerken titreşim frekanslarındaki değişim ( $\Delta\nu$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )

B3LYP/6-311G++(d,p)		Deneysel		$\epsilon=2.228$	$\epsilon=4.9$	$\epsilon=32.63$	$\epsilon=46.7$					
Mod	Sim.	Hes.	Sca.	I inf.	I Ra.	IR	Ra	$\Delta\nu^a$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	TED ( $\geq 5\%$ ) (B3LYP)
1	A''	214	214	2,0	0	211vw	110vs	0	0	-2	-1	$\Gamma_{\text{CNCN}}(37) + \Gamma_{\text{CNCC}}(20) + \Gamma_{\text{CNCN}}(14)$ (py) + $\Gamma_{\text{NNCC}}(11)$
2	A''	247	247	0,0	1	237m	–	0	-1	-4	-2	$\Gamma_{\text{NNCN}}(15) + \Gamma_{\text{CNCN}}(15) + \Gamma_{\text{CNCC}}(12)$ (py) + $\Gamma_{\text{CNCN}}(11)$ (py) + $\Gamma_{\text{NNCC}}(12) + \Gamma_{\text{CCCN}}(5)$ (py)
3	A''	425	424	0,6	9	435m	436w	-1	-1	-2	-2	$\Gamma_{\text{CNCC}}(23)$ (py) + $\Gamma_{\text{CCCN}}(15)$ (py) + $\Gamma_{\text{CNCN}}(10)$ + $\Gamma_{\text{CCCH}}(11)$ (py) + $\Gamma_{\text{NNCN}}(6)$ (py) + $\Gamma_{\text{CNCN}}(9)$ (py) + $\Gamma_{\text{CNCH}}(8) + \Gamma_{\text{CNCC}}(6)$
4	A'	472	471	6,6	8	468vs	576s	1	2	2	2	$\delta_{\text{NNC}}(26) + \delta_{\text{NCC}}(18) + \delta_{\text{CNC}}(13)$ (py) + $\delta_{\text{NCC}}(9)$ (py) $\Gamma_{\text{CCCN}}(28)$ (py) + $\Gamma_{\text{CNCC}}(11)$ (py) + $\Gamma_{\text{CCCH}}(9)$ (py)
5	A''	578	577	3,8	0	572s	–	0	0	-1	0	+ $\Gamma_{\text{CNCN}}(9) + \Gamma_{\text{NNCN}}(8)$ (tr) + $\Gamma_{\text{NNCC}}(6)$ + $\Gamma_{\text{CNCC}}(5)$ (tr) $\delta_{\text{CNC}}(20)$ (py) + $\delta_{\text{NCC}}(18)$ (py) + $\delta_{\text{NCC}}(8)$ (py)
6	A'	582	581	3,0	34	651m	651m	0	1	1	1	+ $\nu_{\text{NC}}(7)$ (tr) + $\delta_{\text{NCC}}(7) + \delta_{\text{CCC}}(5)$ (py) + $\delta_{\text{CCH}}(5)$ (py)
7	A'	660	659	1,2	25	659vs	–	0	1	1	1	$\Gamma_{\text{NCCN}}(29)$ ( tr) + $\Gamma_{\text{NCCN}}(24)$ ( tr) + $\Gamma_{\text{CNCC}}(12)$ ( tr) + $\Gamma_{\text{HCNN}}(7)$ ( tr) + $\Gamma_{\text{CNCN}}(5)$ ( tr) + $\Gamma_{\text{HCNC}}(5)$ ( tr)
8	A''	664	663	7,8	5	670w	–	0	0	-1	-1	$\nu_{\text{NC}}(26)$ (py) + $\delta_{\text{NCC}}(13)$ ( tr) + $\delta_{\text{NNC}}(11)$ ( tr) + $\delta_{\text{CCC}}(8)$ (py) + $\delta_{\text{CNC}}(6)$ (py) + $\delta_{\text{NCC}}(5)$ (py) + $\delta_{\text{NCC}}(7)$ (py) + $\delta_{\text{CNC}}(6)$ ( tr) + $\delta_{\text{HCC}}(5)$ (py)
9	A''	775	774	18,7	0	778vs	782vs	-5	-7	-11	-10	$\Gamma_{\text{CNCN}}(25)$ ( py) + $\Gamma_{\text{CNCC}}(15)$ ( py) + $\Gamma_{\text{NNCN}}(12)$ ( tr) + $\Gamma_{\text{CNCN}}(11)$ ( tr) + $\Gamma_{\text{CCCN}}(5)$ ( py) + $\Gamma_{\text{NCCN}}(5)$ ( tr)
10	A''	791	790	45,1	1	800vs	801w	-3	-4	-5	-5	$\Gamma_{\text{HCCN}}(51)$ (py) + $\nu_{\text{NC}}(35)$ (py) + $\nu_{\text{NC}}(19)$ + $\nu_{\text{NN}}(12)$ ( tr) + $\nu_{\text{CC}}(6)$ (py) + $\delta_{\text{NCC}}(5)$ (py)
11	A'	794	793	1,3	90	–	–	-1	-2	-5	-4	$\Gamma_{\text{CNCH}}(14)$ (py) + $\Gamma_{\text{CCCH}}(13)$ (py) + $\Gamma_{\text{NNCH}}(13)$

Çizelge 7.18. (Devam) 1,2,4 triazolo[1,5-a] pirimidin molekülünün tp-1 tautomerinin gaz fazında hesaplanan dalgasayıları ve gaz fazından çözücülü faza geçerken titreşim frekanslarındaki değişim ( $\Delta\nu$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )

12	A'	920	918	0,0	37	915vw	914m	0	0	0	0	$\delta_{\text{CCC}}(13)(\text{py}) + \delta_{\text{NCC}}(13)(\text{py}) + \nu_{\text{NN}}(12)(\text{tr}) + \nu_{\text{NC}}(11)$
13	A''	927	925	9,1	0	922m	-	0	-1	-1	-1	$\nu_{\text{NC}}(9)(\text{tr}) + \delta_{\text{CNC}}(8)(\text{py}) + \delta_{\text{CNC}}(5)(\text{tr}) + \delta_{\text{NCH}}(5)(\text{py}) + \Gamma_{\text{HCNC}}(44)(\text{tr}) + \Gamma_{\text{HCNN}}(43)(\text{tr})$
14	A'	950	948	0,8	8	950vw	953s	-3	-6	-8	-8	$\nu_{\text{NC}}(19) + \delta_{\text{NCN}}(19)(\text{tr}) + \delta_{\text{CNN}}(15)(\text{tr}) + \nu_{\text{CC}}(6)(\text{py}) + \delta_{\text{HCN}}(7)(\text{tr}) + \nu_{\text{CN}}(6)(\text{tr}) + \delta_{\text{CNC}}(6)(\text{tr})$
15	A''	953	951	0,2	0	-	-	-5	-8	-10	-10	$\Gamma_{\text{HCC}}(54)(\text{py}) + \Gamma_{\text{CNCH}}(19)(\text{py}) + \Gamma_{\text{CCCH}}(15)(\text{py})$
16	A''	962	960	1,0	1	973vw	-	-9	-	-20	-20	$\Gamma_{\text{HCC}}(36)(\text{py}) + \Gamma_{\text{CCCH}}(24)(\text{py}) + \Gamma_{\text{CNCH}}(20)(\text{py}) + \Gamma_{\text{NNCH}}(12) + \Gamma_{\text{HCCN}}(6)(\text{py})$
17	A'	1049	1047	2,2	31	-	1035m	-2	-4	-5	-5	$\nu_{\text{CC}}(55)(\text{py}) + \delta_{\text{HCC}}(13)(\text{py}) + \delta_{\text{HCC}}(6)(\text{py})$
18	A'	1133	1131	4,4	4,1	1118s	1122m	2	4	6	6	$\delta_{\text{HCC}}(34)(\text{py}) + \delta_{\text{CCH}}(20)(\text{py}) + \nu_{\text{CC}}(12)(\text{py}) + \nu_{\text{NN}}(7)(\text{tr}) + \delta_{\text{NCH}}(6)(\text{py})$
19	A'	1194	1192	48,9	43	1186vs	1199s	-4	-5	-4	-4	$\nu_{\text{CN}}(28)(\text{tr}) + \delta_{\text{HCN}}(20)(\text{tr}) + \nu_{\text{NC}}(8) + \nu_{\text{NC}}(7)(\text{py}) + \nu_{\text{CC}}(8)(\text{py}) + \nu_{\text{NN}}(6)(\text{tr}) + \delta_{\text{NCN}}(5) + \delta_{\text{CNC}}(6)(\text{tr})$
20	A'	1211	1209	23,5	24	1216w	1234w	2	2	1	1	$\delta_{\text{HCN}}(28)(\text{tr}) + \nu_{\text{NN}}(17)(\text{tr}) + \nu_{\text{CC}}(10)(\text{py}) + \delta_{\text{HCC}}(7)(\text{py}) + \nu_{\text{CN}}(6)(\text{tr})$
21	A'	1239	1237	17,9	10	1229s	-	-1	-2	-4	-4	$\nu_{\text{CN}}(52)(\text{tr}) + \nu_{\text{NC}}(14)(\text{py}) + \delta_{\text{HCN}}(5)(\text{py}) + \delta_{\text{HCC}}(6)(\text{py}) + \delta_{\text{NCN}}(6) + \delta_{\text{NCH}}(6)$
22	A'	1299	1297	44,4	29	1308s	1311vs	4	8	10	11	$\nu_{\text{CN}}(46)(\text{tr}) + \nu_{\text{NN}}(10)(\text{tr}) + \delta_{\text{NCN}}(10)(\text{tr}) + \delta_{\text{HCN}}(10)(\text{tr}) + \nu_{\text{NC}}(5)(\text{py})$
23	A'	1341	1339	35,3	43	1349m	1351w	3	6	8	9	$\nu_{\text{NC}}(21)(\text{py}) + \nu_{\text{CN}}(13)(\text{tr}) + \delta_{\text{HCC}}(13)(\text{py}) + \delta_{\text{CCH}}(8)(\text{py}) + \nu_{\text{CC}}(5)(\text{py}) + \nu_{\text{NC}}(5) + \nu_{\text{NN}}(6)(\text{tr}) + \delta_{\text{NCN}}(5)(\text{tr}) + \delta_{\text{NCH}}(6)(\text{py}) + \delta_{\text{HCN}}(5)(\text{tr})$
24	A'	1387	1385	28,1	13	1391vs	1393s	7	11	15	16	$\nu_{\text{NC}}(30)(\text{tr}) + \delta_{\text{HCN}}(29)(\text{py}) + \delta_{\text{HCC}}(16)(\text{py}) + \nu_{\text{NC}}(6)(\text{py})$
25	A'	1430	1427	23,1	78	-	-	4	7	11	11	$\nu_{\text{NC}}(32)(\text{py}) + \delta_{\text{NCH}}(14)(\text{py}) + \delta_{\text{CCH}}(11)(\text{py}) + \nu_{\text{CN}}(6)(\text{tr}) + \delta_{\text{HCC}}(7)(\text{py}) + \delta_{\text{HCN}}(6)(\text{tr})$

Çizelge 7.18. (Devam) 1,2,4 triazolo[1,5-a] pirimidin molekülünün tp-1 tautomerinin gaz fazında hesaplanan dalgasayıları ve gaz fazından çözücülü faza geçerken titreşim frekanslarındaki değişim ( $\Delta\nu$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )

26	A'	1475	1472	17,0	13	1454m	1459m	3	4	5	6	$\nu_{\text{NC}}(21)(\text{py}) + \nu_{\text{CN}}(16)(\text{tr}) + \delta_{\text{HCN}}(4)(\text{py}) + \delta_{\text{HCC}}(6)(\text{py}) + \delta_{\text{CNN}}(7)(\text{tr})$
27	A'	1547	1544	104,3	14	1512vs	1534s	3	6	9	10	$\nu_{\text{CC}}(34)(\text{py}) + \delta_{\text{HCC}}(16)(\text{py}) + \nu_{\text{NC}}(13)(\text{py}) + \nu_{\text{NC}}(5)$
28	A'	1565	1562	21,3	17	1532vs	–	3	3	3	3	$\nu_{\text{NC}}(26)(\text{py}) + \nu_{\text{NC}}(22)(\text{tr}) + \delta_{\text{HCC}}(11)(\text{py}) + \delta_{\text{HCN}}(7)(\text{py}) + \nu_{\text{CC}}(7)(\text{py})$
29	A'	1660	1657	92,2	7	1620vs	1622w	4	7	9	10	$\nu_{\text{NC}}(36)(\text{py}) + \nu_{\text{CC}}(25)(\text{py}) + \nu_{\text{NC}}(5)(\text{tr}) + \delta_{\text{NCH}}(6)(\text{py})$
30	A'	3157	3151	10,9	55	2997w	3085sh	19	35	54	55	$\nu_{\text{HC}}(98)(\text{py})$
31	A'	3214	3208	0,4	34	3083m	3106m	30	57	86	88	$\nu_{\text{HC}}(99)(\text{py})$
32	A'	3228	3222	0,7	64	3132vw	–	31	55	80	82	$\nu_{\text{HC}}(98)(\text{py})$
33	A'	3246	3240	2,3	53	–	–	30	55	81	83	$\nu_{\text{HC}}(99)(\text{tr})$

$$^a \Delta\nu = \nu_{\text{gaz}}^{\text{sca}} - \nu_{\text{çöz}}^{\text{sca}}$$

I inf.: Hesaplanan IR şiddetleri ( $\text{km/mol}$ ), I Ra.: Raman şiddetleri,

s:şiddetli, m:orta şiddette, w:zayıf, v:cok, sh:omuz, v: gerilme,  $\delta$ : bükülme,  $\Gamma$ : burulma py: pirimidin halkası. tr: triazole halkası, sca: ölçekleme faktörü ile çarpılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları.

deneysel titreşim dalgasayıları (katı faz) gaz fazında toplam enerji dağılımı (% TED $\geq$ 5)

#### 7.3.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

NMR kimyasal kaymalar üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapılar üzerinde önemli bir role sahiptir. Teorik olarak moleküler yapı ve elektronik özellikler arasındaki ilişkiyi anlamak için oldukça kullanışlıdır.

tp ligandlarına ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{15}\text{N}$  NMR spektrumları daha önce araştırmacılar tarafından  $\text{CDCl}_3$  veya  $\text{dmsO-d}_6$  çözücüleri içerisinde rapor edilmiştir [129]. Bu nedenle tp molekülünün teorik NMR spekturumu literatürde varolan deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. NMR kimyasal kaymalar GIAO metodu kullanılarak B3LYP/6-311++G(2d,p) düzeyinde hesaplanmıştır. Kimyasal kaymalarda, bir referans bileşiğin protonlarının soğurması referans alınarak ölçülür. Soğurmanın olduğu noktadaki manyetik alanın gerçek değerini ölçmenin, pratikte pek bir yararı yoktur. Bu nedenle, referans madde kullanılır ve en sık kullanılan referans madde  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  tetrametilsilandır (TMS). NMR kimyasal kayma değerleri referans madde TMS'nin sonuçlarından çıkartılarak hesaplanmıştır. tp molekülünün tautomerik formlarına ait NMR kimyasal kaymaları DMSO çözücüsü içinde hesaplanmıştır. Hesaplanan NMR parametreleri (hidrojen ve karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri) ve literatürden [131,136,143,144] alınan NMR parametreleri sırasıyla (hidrojen ve karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri) Çizelge 7.17'de verilmiştir.

Çizelge 7.18. 1,2,4 triazolo[1,5-a] pirimidin molekülü için teorik ve deneysel kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom <sup>b</sup>	Deneysel <sup>c</sup>	Deneysel <sup>d</sup>	Deneysel <sup>e</sup>	Deneysel <sup>f</sup> tp-1	tp-2	tp-3	tp-4	
1C	156,7	156,1	155,5	138,1	163,2	160,6	180,8	164,0
2C	154,1	156,0	154,6	155,1	163,6	154,0	151,9	170,8
3C	138,7	138,0	137,4	156,0	144,6	158,0	149,4	142,7
7C	109,9	111,6	110,9	111,3	116,9	171,2	183,1	173,4
10C	154,7	156,7	155,8	156,3	164,6	161,0	147,2	164,6
4H	-	-	-	9,4	9,4	9,4	10,0	9,8
11H	-	-	-	8,9	9,6	10,1	9,7	10,0
12H	-	7,5	-	7,4	7,8	12,0	10,7	8,6
13H	-	8,7	-	8,7	9,0	8,8	8,8	11,6

<sup>a</sup> DMSO çözücüsü içinde,

<sup>b</sup> Atomların numaralandırılmaları Şekil 7.8 deki gibidir,

<sup>c,d,e,f</sup> Ref. 131 ve Ref. 136 , 143,144 den alınmıştır.

Primidin ve triazolo halka sistemlerindeki karbon ve hidrojen atomlarının <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H kimyasal kaymaları NMR spektrasında sinyaller olarak gözlenmiştir. Bu kaymalar; 6.09 (12H), 8.32 (H5) ile J (H5-H6)=7.7 Hz, 109.7 (7C), 136.5 (3C), 148.8 (2C) ve 161.4 (1C) ppm şeklindedir [145]. Primidin halkasına ait değerler [1,5-a] ailesinin analog türevlerine ait değerlerle oldukça benzerdir tp molekülündeki 2C'ye ait <sup>13</sup>C NMR kimyasal kaymaları tp-1 için 163.6±8 ppm, tp-2 için 154.0±1 ppm ve tp-3 için 151.9±5 ppm olarak elde edilmiştir. E. Szlyk ve ark. tarafından yapılan çalışmada, C2 ve C10 karbonlarına ait <sup>13</sup>C sinyalleri düşük frekansa kayarken, C1,C7 ve C3 rezonanslarında yüksek frekanslara doğru kayma olduğu gözlenmiştir [146]. <sup>1</sup>H NMR kimyasal kayma değerleri, referans çalışmalarda ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı üzere, özdeş veya farklı çevrelere sahip hidrojen atomları olarak işaretlenmişlerdir [136,144]. tp'nin proton NMR'ı beklenen sinyalleri 7.5 (12H), 8.7 (13H) ppm (ref.136) ve 9.4 (4H), 8.9 (11H), 7.4 (12H), 8.7 (13H) ppm (ref.144) dir. Diğer taraftan, tp-1'in dms0-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde hesaplanan <sup>1</sup>H NMR sinyalleri 9.4 (4H), 9.6 (11H), 7.8 (12H) ve 9.0 (13H) ppm'dir.

### 7.3.5. tp molekülü üzerindeki çözücü etkileri

#### Moleküler geometri ve yapısal parametreler üzerindeki çözücü etkileri

Bu kısımda kloroform, karbontetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ) gibi non-polar çözücüler ve metanol, dimetil sülfoksit (DMSO) gibi polar çözücüler içinde tp molekülünün geometrik parametrelerinde meydana gelen değişimler detaylı bir şekilde incelenmiştir. 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidin molekülünün moleküler geometrisi üzerindeki çözücü etkileri PCM model ile incelenmiştir. Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda, veri girişi olarak gaz fazındaki optimize geometriler alınmıştır. Tüm çözücüler içinde tp'nin bağıl enerjileri DFT kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar tp-1 formunun en kararlı tautomer olduğunu ortaya koymuştur. Aynı zamanda Boltzman nüfus analizi de bu durumu desteklemiştir. tp-1 formu gaz fazında olduğu gibi çözücülü ortamlarda da %100 en kararlı tautomer olarak gözlenirken, diğer tautomerler çözücü içinde bulunmamaktadırlar. tp-1 ve tp-2 arasındaki enerji farkları gaz fazında 54.17 kcal/mol, karbontetraklorür, kloroform, metanol ve DMSO çözücülerinde sırasıyla 50.76, 48.18, 45.76 ve 45.61 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar, bağıl enerji değerinin ( $\Delta E$ ) çözücü polaritesinin artması ile birlikte azaldığını göstermiştir. Bağıl enerji ( $\Delta E$ ) değerleri çözücünün moleküler sistem ile etkileşiminin, kararlılığı arttırdığını ortaya koymaktadır [118].

En kararlı tautomer için hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları gaz fazı ve çözücülü ortamlarda karşılaştırılarak Çizelge 7.16'da sunulmuştur. Hesaplanan bağ uzunluklarının MAD değerleri karbontetraklorür, kloroform, metanol ve DMSO için sırasıyla 0.0017, 0.0019, 0.0020 ve 0.0044Å olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, deneysel ve teorik veriler arasındaki bağ açılarının MAD değerleri karbontetraklorür için  $0.3354^\circ$ , kloroform için  $0.3224^\circ$ , metanol için  $0.3102^\circ$  ve DMSO için  $0.3092^\circ$  olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerler ile teorik sonuçlar arasındaki farklar katı fazdaki optimize geometrilerin gaz fazı ve çözücülü ortamlarda da farklı olduğu gerçeği ile



açıklanabilir. Katı haldeki kristal paket kuvvetlerinin önemli olması ve solüsyonundaki hidrojen bağ kuvvetlerinin baskın olması da bu farklılıkların oluşmasında önemli bir diğer sebeptir [142].

Hesaplama sonuçlarına bakıldığında, farklı çözücü çevreleri molekülün geometrisini etkileyerek bazı önemli değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir. Çizelge 7.16 gaz fazından çözücülü ortama geçerken bağ uzunlukları ve bağ açılarındaki değişimleri içeren tüm geometrik parametreleri sunmaktadır. Apolar çözücülü fazdan polar çözücülü faza geçilirken geometrik parametreleri ortaya çıkaran farklılıklar incelendiğinde tp'nin yapısal parametrelerinin ortamdaki çözücünün polaritesinden etkilendiği gözlenmiştir.

Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreler incelendiğinde; gaz fazından çözücülü faza geçişte bağ uzunlukları ve bağ açılarındaki değişimler gözlenmiştir. Örneğin C1–C7, C2–N5 bağları çözücülü ortama kıyasla gaz fazında daha uzun, C2–N9, N5-N8 ve C-H bağları ise daha kısa olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar bize çözücülü ortamlarda C1–C7 ve C2–N5 bağlarının kısalarak kuvvetlendiğini, C2–N9, N5-N8 ve C-H bağlarının ise uzayarak zayıfladığını göstermektedir. Bağ açılarına baktığımızda, 6N-2C-9N ve 2C-5N-8N bağ açıları çözücü polaritesinin artması ile birlikte düşüş gösterirken, 5N-3C-11H gaz fazından DMSO faza geçişte artış göstermiştir. çözücü-çözünen etkileşimlerinin molekül içi kuvvetlerden daha az önemli olmasına rağmen, sonuçlar molekülün çevresinin değişmesinden molekülün geometrisinin etkilendiğini ortaya çıkarmaktadır.

#### tp molekülünün titreşim frekansları üzerinde çözücü etkileri

Titreşim spektroskopisi, çözücü-çözünen etkileşimlerinin incelenmesinde kullanılan hassas bir araçtır [147]. Titreşim frekanslarını belirlemek için, herhangi bir bileşiğin geometrisini incelemek çok önemlidir çünkü geometrideki en küçük değişiklik frekanslarda önemli değişiklikler oluşturma

potansiyeline sahiptir. Dielektrik ortamın teorik frekanslar üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir ve uyumlu olarak bu çalışmanın sonuçları da dielektrik ortamın titreşim frekansları üzerinde önemli etkilere sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. tp-1 için gaz fazında çözücülü ortama geçişte titreşim frekanslarındaki kaymalar Çizelge 7.18' de sunulmuştur. En kararlı yapıya ait titreşim frekansları gaz fazında ve karbontetraklorür, kloroform, metanol, DMSO gibi çözücülerde B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. IR ve Raman şiddetleri gaz fazında DFT/B3LYP/6-311G(d,p) metodu ve çözücülü ortamlarda B3LYP/6-311G(d,p)/PCM metodu kullanılarak hesaplanmış ve deneysel olarak katı fazda gözlenen sonuçlarla karşılaştırılarak raporlaştırılmıştır. Toplam Enerji Dağılımı (TED) kullanılarak molekülün temel titreşimlerinin işaretlemeleri bulunmuştur. Ancak, tp'nin çözücü içinde IR ve Raman spektrumuna ait deneysel veri bulunmadığından dolayı deneysel çalışmanın detaylı karşılaştırmaları yapılamamıştır.

Çizelge 7.18'de verilen titreşim frekansları, gaz fazından polar çözücülü faz olan DMSO'ya geçişte; 9, 14, 15 ve 16 nolu bantları 10, 8, 10 ve 20  $\text{cm}^{-1}$  yukarı frekans bölgesine doğru kayma olduğu görülmektedir. Bu modlar gaz fazından apolar çözücülü faza geçişte yukarı frekans bölgesine doğru daha az kayma göstermiştir. Aynı zamanda, 1,2,3,4,5,6,7,8,12 ve 13 titreşim modları neredeyse aynı kalmıştır. DMSO içerisindeki titreşim bandlarında gözlenen büyük kaymalarının sebebinin DMSO'nun sahip olduğu büyük dipol moment nedeniyle (Bkz. Çizelge 7.20) tp molekülü ile DMSO molekülleri arasında güçlü dipol-dipol etkileşmeleri olması tp'nin titreşim bandlarında daha fazla kaymalara neden olmaktadır.

Düşük dielektrik sabitinden yüksek dielektrik sabitine gidildikçe dipol moment artmakta ve dielektrik ortamdan kaynaklı olarak titreşim frekanslarında belirgin kaymalar oluşmaktadır. Örneğin, gaz fazından çözücülü faza geçişte C-H bağ uzunluklarında artış gözlenmiştir. Bununla birlikte, triazole ve pirimidin halkasındaki CH titreşim frekansları (mod. 30,31,32 ve 33) gaz fazından çözücülü faza geçişte 19  $\text{cm}^{-1}$  ile 88  $\text{cm}^{-1}$  arasında değişen en

yüksek frekans kaymalarını içeren kaymalar hesaplanmıştır. Bu frekans kaymaları, büyük dielektrik sabiti içeren çözücüler içinde pirimidine halkasındaki (1C, 2C and 3C) karbon atomlarının pozitif karakterinin artmış olması ile açıklanabilir.

Pirimidin halkasına ait HCCH ve CCCH bükülme titreşimleri gaz fazında sırasıyla  $962\text{ cm}^{-1}$  and  $1049\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Bu bandlar çözücü içerisinde yaklaşık olarak  $20\text{ cm}^{-1}$  'lik yukarı frekans bölgesine doğru kayma göstermiştir. Diğer taraftan, 4,6 ve 8 modları tp'nin düzlem içi N-C-N bükülme titreşimleri olarak işaretlenmiştir ve bu modlar gaz fazından çözücülü faza geçişte neredeyse hiçbir değişim gözlenmemiştir. Ek olarak, triazolo halkasındaki 10,12,20 ve 22 modlarında gözlenen N-N gerilme titreşimlerinde maksimum  $11\text{ cm}^{-1}$  lik kaymalar gözlenmiştir. Benzer bir davranış  $\nu(\text{C-C})$  nin (17 and 27) modları için sırasıyla yukarı frekans bölgesine  $5\text{ cm}^{-1}$  lik, aşağı frekans bölgesine  $10\text{ cm}^{-1}$  lik bir kayma göstermiştir. Bu sonuçlara göre, titreşim frekanslarındaki kaymalar apolar çözücülü fazdan polar çözücülü faza doğru artış göstermiştir.

### Atomik yükler

tp'nin en kararlı tautomerinin gaz fazındaki ve çözücü fazındaki atomik yükleri NPA aracılığıyla B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde elde edilmiş ve Çizelge 7.19'da sunulmuştur. Daha önceki teorik yaklaşımlarla [143] uyumlu olarak en büyük negatif yük tp molekülünün triazolo halkasındaki N9 (-0.507 e) atomunda lokalize olmuştur. Polaritenin artması ile birlikte primidine halkası içerisindeki N6 atomu ve triazolo halkası içerisindeki N9 atomları üzerindeki negatif yüklerin arttığı gözlenmiştir. N6, N8, N9 atomları üzerindeki negatif yükler düzenli şekilde artarken N5 (-0.223 e den -0.214 e) ve C7 (-0.298 e dan -0.292 e ye) atomlarındaki negatif yüklerde küçük düşüşler gözlenmiştir. Negatif yükler elektron yoğunluğunun tekrar dağılmasına neden olurlar. Diğer taraftan, gaz fazından DMSO fazına geçildiğinde pozitif yükler artış göstermiştir. Pozitif yüklerin dağılımı tüm hidrojen atomları için ortamdaki dielektrik sabitinin artması ile birlikte düzenli şekilde artarken C10 atomu üzerindeki pozitif yükler bu faz geçişinden etkilenmemiştir. Gaz fazında ve çözücülü fazda maksimum atomik yük C2 atomu üzerinde gözlenmiştir. C2 atomu halkadaki güçlü negatif yüklerden dolayı daha pozitif yüklenmiştir. Bu sonuçlar yük dağılımlarının dielektrik ortamlara karşı hassas olduklarını ve azot atomlarının koordinasyon becerilerinin farklı çözücüler içinde değişiklik gösterebileceklerini işaret etmektedirler. Bu nedenle tp molekülü kullanarak farklı koordinat geometrileri ile ilginç metal kompleksler oluşturmak mümkün olacaktır [148].

Çizelge 7.19. Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan yük dağılımı ( $e$ ) değerleri

Atom	Gaz ( $\epsilon=1$ )	Karbontetraklorür ( $\epsilon=2.228$ )	Kloroform ( $\epsilon=4.9$ )	Metanol ( $\epsilon=32.63$ )	DMSO ( $\epsilon=46.7$ )
1C	0,092	0,097	0,098	0,102	0,103
2C	0,539	0,543	0,547	0,550	0,550
3C	0,093	0,098	0,101	0,105	0,105
4H	0,194	0,204	0,211	0,218	0,219
5N	-0,223	-0,220	-0,216	-0,214	-0,214
6N	-0,438	-0,459	-0,472	-0,489	-0,491
7C	-0,298	-0,296	-0,293	-0,292	-0,292
8N	-0,323	-0,336	-0,352	-0,358	-0,358
9N	-0,507	-0,533	-0,555	-0,571	-0,572
10C	0,219	0,218	0,219	0,218	0,218
11H	0,227	0,239	0,247	0,255	0,256
12H	0,229	0,240	0,248	0,257	0,257
13H	0,196	0,206	0,212	0,219	0,220

#### Solvasyon enerjisi, solvasyon serbest enerjisi ve dipol moment

En kararlı tautomer için gaz fazında ve çözücülü ortamlarda hesaplanan solvasyon enerjisi ( $\Delta E_s$ ), solvasyon serbest enerjisi ( $\Delta G_s$ ) ve dipol moment değerleri Çizelge 7.20'de verilmiştir. Hesaplanan dipol moment değerleri incelendiğinde, gaz fazından çözücülü faza geçişte dipol momentin arttığı gözlenmiştir. Dipol momentteki artma polar çözücülü ortama geçildiğinde daha belirgindir. Örneğin, tp-1 tautomerinin dipol momentleri gaz fazında 4.3284 Debye iken, DMSO fazında 6.4007 Debye'dir. DMSO içerisindeki molekülün en güçlü molekülüçi hidrojen bağları bu çözücünün daha yüksek dipol momentleri ile açıklanabilir. Çözücü polarlığına bağlı olarak incelenen dipol moment gaz fazındaki dipol momentten daha büyüktür. Dipol momentteki bu değişim çözücü ile çözünen arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. Gaz

fazında dipol momentleri sabit olan çözünen, çözücü içerisinde çözücü molekülleri ile etkileşerek yeni bir dipol momente sebep olmakta ve bu dipol

çözücünün meydana getirdiği elektrik alanı ile etkileşerek kararlılığa neden olmaktadır. Bununla birlikte, gaz fazından çözücülü faza geçişte moleküldeki ana yükün tekrar dağılımından ve yük bulutları arasındaki mesafelerde gözlenen yüklerden dolayı dipol momentte artış gözlenir.

Çözücü etkileri moleküllerdeki yüklerin tekrar düzenlenmesini sağlar ve bu yüzden artan dipol momentler uyarılır. Üstelik çözücü enerjileri dielektrik sabiti ve dipol moment ile korelasyon içerisindedir. Taban durumdaki dipol moment, çözücü etkinin ölçülmesi için önemli bir faktördür, bir başka ifadeyle büyük bir taban durum dipol momentine güçlü bir çözücü polarite etkisine neden olur.

Çizelge 7.20. Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda tp-1 tautomerine ait solvasyon enerjisi ( ${}^a\Delta E_s$ ), Solvasyon serbest enerjisi ( ${}^b\Delta G_s$ ) ve dipol moment ( $\mu$ ) (Debye) değerleri

	Gaz ( $\epsilon=1$ )	Karbondioklorür ( $\epsilon=2.228$ )	Kloroform ( $\epsilon=4.9$ )	Metanol ( $\epsilon=32.63$ )	DMSO ( $\epsilon=46.7$ )
${}^a\Delta E_s$	0	-21,0040	-35,4443	-50,4096	-51,1972
${}^b\Delta G_s$	0	-21,6551	-37,2295	-52,5336	-53,4341
$\mu$	4,3284	5,1506	5,7557	6,3646	6,4007

$${}^a\Delta E_s = E_{\text{çöz}} - E_{\text{gaz}} \text{ ( kJ/mol)}$$

$${}^b\Delta G_s = G_{\text{çöz}} - G_{\text{gaz}} \text{ ( kJ/mol)}$$

Dipol moment solvasyon enerjisi ile bağıntılıdır. Solvasyon enerjisi ( $\Delta E_s$ ) küçük dipol momente kıyasla büyük dipol momente sahip yapılarda daha güçlüdür [149]. Solvasyon enerjisi baz setine veya modele değil sadece yapıya ve elektron yoğunluk dağılımına dayanır [150]. Konformerlerin dipol momentleri arttıkça çözücü ile daha iyi etkileşime gireceğinden  $\Delta E_s$  değeri daha negatif olacaktır, bu nedenle dipol momentine büyük olan tautomerin çözücü ortamında daha yaygın olarak bulunması beklenir. Açıkça, daha büyük dipol moment çözücülü ortamda daha büyük kararlılığa neden olur ve bu durum daha büyük dielektrik sabitine sahip olan çözücüler içinde daha büyük

kararlılık enerjisi ile sonuçlanır. Bu sebeple, tp molekülü için solvasyon enerjilerindeki sıralama şu şekildedir; DMSO > metanol > kloroform > karbontetraklorür. Bu sıralama bize DMSO çözücüsü içinde kararlılığın metanol içindekinden daha büyük olduğunu göstermektedir. Ayrıca Çizelge 7.20'de verildiği üzere en iyi solvasyon durumu en yüksek dipol momenti nedeniyle DMSO 'ya aittir.

Yogunlaştırılmış fazda moleküllerin kimyasal davranışlarının anlaşılmasında önemli rol oynayan solvasyon serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{solv}}$ ) gaz fazından çözücülü ortama molekül transferi için gereklidir [151]. Solvasyon serbest enerjisi, ilaç keşif çalışmalarında önemli bir moleküler özellik olarak değerlendirilmektedir. Solvasyon serbest enerjisinin tahmin edilebilmesi ile ilgili en son gelişmeler, moleküler mekanik ve dinamik hesaplamaların kullanılması gerektiğine vurgu yapmaktadır. Diğer taraftan, geçmişte otomatik tahmin yöntemlerinin bu bağlamda yeterince gelişmemiş olmasından dolayı bu yöntemler solvasyon serbest enerjisinin hesaplanması için nadiren kullanılmıştır [152]. tp-1 tautomeri için hesaplanan solvasyon serbest enerjisi çözücü polaritesinin artmasıyla azalmaktadır (DMSO < metanol < kloroform < karbontetraklorür) bu nedenle tp-1 yapısının çözücü içindeki çözünürlüğü polaritenin artmasıyla artar.  $\Delta G_{\text{dmsO}}$  değeri metanol, kloroform ve karbontetraklorürün solvasyon serbest enerjisi değerlerinden daha negatiftir. Bu durum 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülünün en iyi DMSO çözücüsü içinde çözünebileceğini anlamına gelir. tp yapısının çözücü içinde çözünebilme yeteneği şu sırayla DMSO > metanol > kloroform > karbontetraklorür azalmaktadır.

Bu sonuçlar tp'nin polar çözücülerde kolayca çözüldüğünü ve daha polar çözücülerde daha kararlı kaldığını göstermektedir. Gaz fazından çözücülü faza geçişte tüm tautomerlerin toplam enerjilerinin daha da negatifleştikleri gözlenmiştir. Ayrıca dipol momentlerdeki değişim, gaz fazından çözücü ortamına geçişte, yük dağılımlarındaki ve moleküler geometrideki değişim ile uyum içindedir.

## 8. GENEL SONUÇLAR

Serbest haldeki 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün yapısal ve spektroskopik özellikleri teorik ve deneysel olarak incelendi. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün olası bütün tautomer/izomer durumları belirlendi. Öncelikle moleküle ait tautomer/izomerler B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP2/6-311++G(d), MP2/B3LYP/6-31G(d) hesaplama metodları kullanılarak optimize edildi. Optimizasyon hesabı sonucunda en kararlı tautomer TCA-1 olarak belirlenerek bu tautomerin geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve elektronik özellikleri hesaplandı. Teorik olarak elde edilen optimize bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlerinin literatürde varolan triazole bileşiklerine ait X-ışını kırınım değerleri ile oldukça uyumlu olduğu tespit edilmiştir. DFT (B3LYP) metodu kullanılarak hesaplanan TCA-1 tautomerine ait titreşim frekansları deneysel IR ve Raman spektrumu ile karşılaştırıldığında oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. 1,2,4-triazole-3-karboksilik asit molekülünün tautomerlerinin moleküller-arası hidrojen bağı kurarak oluşturabileceği olası beş dimer form elde edilmiştir. Elde edilen bu dimerler için B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplamalanan beş dimerin enerji değerleri ve H-bağı uzunlukları TCA-D1 dimerinin en kararlı olduğunu ortaya koymuştur.

3-amino-1,2,4-triazin molekülün geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve IR ve Raman şiddetleri gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda incelendi. 3-atz molekülünün mümkün olan tautomer ve konformerleri elde edildi. Gaz fazında ve çözücülü fazda hesaplanan toplam enerji değerleri ve Boltzmann dağılımı 3-atz1 formunun en kararlı tautomer olduğunu göstermektedir. 3-amino-1,2,4-triazin molekülünün bağ uzunlukları ve bağ açılarında gaz fazından çözücülü faza geçişte küçük değişimler gözlenmiştir. Ancak bu küçük değişimler titreşim frekansları, İnfirad ve Raman şiddetleri üzerinde önemli çözücü etkilerinin gözlenmesine sebep olmuştur. 3-atz1 tautomerinin titreşim frekanslarında özellikle N-H ve C-H modları gaz fazından çözücülü faza geçişte büyük kaymalar gözlenmiştir.



NBO yükleri NPA (natural population analysis) yöntemi kullanılarak hesaplatıldı. Hesaplamalar sonucunda gaz fazında ve tüm çözücüler içinde N7 atomunun en negatif yüklü atom olduğu tespit edildi. Dipol moment hem tautomerleşmeden hemde faz geçişlerinden etkilenmiştir. Ortamın dielektrik sabiti arttıkça dipol moment değerinde arttığı gözlenmiştir. Aynı zamanda büyük dipol moment çözücü içinde kararlılığa sebep olmuştur. Bu nedenle en büyük dielektrik sabitine sahip olan su polar çözücüsünde solvasyon enerjisi en büyük olarak hesaplanmıştır. Solvasyon enerjisindeki artış şu şekildedir kloroform < ACN < DMSO < su. 3-atz yapısı en polar faz olan su içinde en kararlı ve en büyük dipol moment değerine sahip olduğundan en iyi su içinde çözünür.

1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülünü için bulunan dört tautomerik form için elde edilen taban durumu minimum enerjileri tp-1 formunun en kararlı yapı olduğunu göstermektedir. Bu durumu Boltzmann dağılımda desteklemektedir. Gaz fazında ve çözücülü fazda tp-1 tautomeri %100 en kararlı tautomerdir. Molekülün geometrisinde gaz fazdan çözücülü faza geçişte bazı önemli değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda tp'nin yapısal parametrelerinin ortamdaki çözücünün polaritesinden etkilendiği gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalar çözücü-çözünen etkileşimlerinin molekülün geometrisini etkilendiğini göstermiştir. tp-1 formunun tüm temel titreşim frekansları gaz fazında B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanan değerler katı fazda elde edilen deneysel veriler ile uyum içindedir. Gaz fazından çözücülü faza geçişte titreşim frekanslarındaki kaymalar apolar çözücülü fazdan polar çözücülü faza doğru artış göstermiştir. Titreşim bandlarında en büyük kaymalar DMSO çözücüsü içinde gözlenmiştir. Düşük dielektrik sabitinden yüksek dielektrik sabitine gidildikçe dipol moment artmıştır. En iyi solvasyon en yüksek dipol momenti nedeniyle DMSO 'ya aittir. Dipol momentteki değişim gaz fazından çözücü ortamına geçişte yük dağılımlarındaki ve moleküler geometrideki değişim ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. tp-1 tautomeri için hesaplanan Solvasyon serbest enerjisi değerleri çözücü içindeki

çözünürlüğü polaritenin artmasıyla arttığını göstermektedir. 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidin molekülünün en iyi DMSO çözücüsü içinde çözünebileceği bulunmuştur. Aynı zamanda tp molekülü DMSO çözücüsü içinde en büyük kararlılığa sahip olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., "Optimization by quantum mechanical methods, comparing the electronic and structural parameters obtained with the results of X-ray structure analysis", **Gazi University Journal of Science**, 16(1): 27-35 (2003).
2. Bransden B.H., and Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules" **Logman**, London, 386-505 (1983).
3. Pulay, P., "Analytical derivative methods in Quantum chemistry, Ab-initio methods in Quantum chemistry", K. P. Lawley 11<sup>nd</sup> ed., **John Wiley & Sons Ltd**, 118-143 (1987).
4. Becke, A. D., "Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange", **Journal of Chemical Physics**, 98:5648-5652 (1993).
5. Arslan, H., "p-toluidino-p-klorofenilglioksim ligandı ve bazı metalkomplekslerinin termel davranışlarının incelenmesi ve normal koordinat analizi", Doktora Tezi, **Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Niğde, 29-32 (1998).
6. Erdoğan, Y., "1,3-bis(4-piperidyl)propane molekülü ve 1,3-bis(4-pyridyl)propane molekülünün serbest ve metal (II) halide komplekslerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 40-42 (2008).
7. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5<sup>th</sup>ed. ", **Wiley**, New York, 7-51 (1997).
8. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory Infrared and Raman Vibrational Spectra", **McGraw Hill**, New York, 2-92 (1995).
9. Koch, W., Holthausen, M. C., "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", **Wiley-VCH**, Amsterdam, 40-90 (2000).
10. Keresztury, G., Jalsovszky, G., "An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution", **Journal of Molecular Structure**, 10 (2): 304-305 (1971).
11. Pulay, P., "Ab-initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", **Molecular Physics**, 17 (2): 197-204 (1969).

12. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Boggs, J. E., "Systematic Ab-initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives", ***Journal of the American Chemical Society***, 101 (10): 2550-2560 (1979).
13. Pulay, P., Meyer, W., "Comparasion of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene", ***Molecular Physics***, 27 (2): 473-490 (1974).
14. Botschvina, P., Bleicher, W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals", ***Molecular Physics***, 30 (4): 1029-1036 (1975).
15. Blom, C. E., Altona, C., "Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations", ***Molecular Physics***, 31 (5): 1377-1391 (1976).
16. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A., "Combinational and Theoretical Ab-initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene", ***Journal of the American Chemical Society***, 105 (24): 7037-7047 (1983).
17. Rauhut, G., Pulay, P., "Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", ***Journal of Physical Chemistry***, 99 (10): 3094 (1995).
18. Bahat, M., "Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP / 6-31G\* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile incelenmesi", Doktora tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 10: 78 (2000).
19. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", ***John Wiley & Sons***, New York, 440-462 (1999).
20. McMURRY, J., ***Organic Chemistry***, (1988).
21. Atkins, P. W., Freidman, R. S., "Molecular Quantum Mechanics", ***Oxford University Press***, New York, 240-254 (1997).
22. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. Inorganic chem., Molecular Str. And reactivity", Ed. by Öğretim, C., Csizmadia, G.L., NATO ASI series, ***Kluwer Academic Publishers***, USA, 15-74 (1981).
23. Taktak, F.F., "Çeşitli Piridin Türevli Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Ve Tautomer Dengesinin Hesaplanması", Yüksek lisans

- tezi, **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, 37 (2005).
24. Katritzky, A.R., Karelson, M., Harris, P.A., **Heterocyclic and References cited therein**, 32: 329 (1989).
  25. Çepken, H. A., "Bazı 4-Hidroksikinolin Türevlerinin Moleküler Orbital Yöntemleriyle İncelenmesi", Yüksek lisans tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 25-26 (2007).
  26. Miertus S., Scrocco E. and Tomasi J., "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of Ab-initio molecular potentials for the prevision of solvent effects", **Chemical Physics**, 55 (1): 117-129 (1981).
  27. Miertus S. and Tomasi J., "Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes", **Chemical Physics**, 65 (2): 239-245 (1982).
  28. Özdemir, M., "Benzensülfonikasıit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim Ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu İle Hesaplanması", Yüksek lisans tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 33-35 (2007).
  29. Tomasi, J., Mennucci, B. and Cammi, R., "Quantum mechanical continuum solvation models", **Chemical Reviews**, 105:2999-3093 (2005)
  30. Sharp, A.K. and Honig, B., "Electrostatic interactions in macromolecules: theory and applications", **Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry**, 19: 301- 332 (1990)
  31. Li Hui, Jensen Jan H., "Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation", **Journal of Computational Chemistry**, 25 (12): 1449-1462 (2004).
  32. Cancès E., Mennucci B., Tomasi J., "A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics", **Journal of Chemical Physics**, 107: 3032-3041 (1997).
  33. Klamt A., Schuurmann G., "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient", **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions**, 2: 1972-1999, (5): 799-805 (1993).

34. Vincenzo, B., Maurizio, C., "Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model", *Journal of Chemical Physics A*, 102 (11): 1995-2001 (1998).
35. Chipman, D. M., "Reaction Field treatment of Charge Penetration", *Journal of Chemical Physics*, 112: 5558-5565 (2000).
36. Green F. J., Majumdar D., Leszczynski J., "Conformational Studies on Parathion", *International Journal of Quantum Chemistry*, 106: 2356-2365 (2006).
37. Kuştan, F., "Bazı Metal (II) 2,2' Bikinolin Bileşiklerinin Infrared Spektroskopisi Yöntemi İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3 (2004).
38. Veszpremi, T., Feher, M., "Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications", *Kluwer Academic*, New York, 76-195 (1999).
39. Banwell, C.N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy 3<sup>rd</sup> ed.", *Mc Graw Hill*, London, 72: 124-128 (1983).
40. Whiffen, D.H., "Spectroscopy 2nd ed.", *Longman*, London, 86 (1971).
41. Turnell, G., "Infrared and Raman Spectra of Crystals", *Academic Press*, New York, 75 (1972).
42. Yaşayan, N.Ç., "Nipecotic Acid Ve Nipecotamide Moleküllerinin Serbest Halde Ve Bileşiklerinin Yapılarının Titreşimsel Spektroskopi İle İncelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 60-62 (2011).
43. Atkins, P. W., "Quanta", *Oxford University Clarendon press*, Oxford, 25-70 (1985)
44. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, C.P., "Molecular Vibrations", *Mc Graw Hill*, New York, 388 (1995).
45. Yasa, D., "Bazı Metal (II) Halojenür Kinazolin Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopi İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13 (2004).
46. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G.

- Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian Inc., **Wallingford CT**, 10-15 (2004).
47. Firsch, A., Nielsen, A. B., Holder, A. L., "Gaussview Users Manual", **Gaussian Inc.**, Pitsburg (2000).
48. Pulay, P., Baker, J., Wolinski, P., PQS version 3.3, Parallel Quantum Solutions, K. 2013 Green Acres Road Suite A Fayetteville Arkansas: USA, 72703.
49. Michalska, D., Wysokiński, R., "The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory", **Chemical Physics Letters**, 403: 211-217 (2005).
50. Samijlenko, S.P., Yurenko, Y.P., Stepanyugin, A.V., Hovorun, D. M., "Tautomeric Equilibrium of Uracil and Thymine in Model Protein-Nucleic Acid Contacts. Spectroscopic and Quantum Chemical Approach", **The Journal of Physical Chemistry B.**, 114: 1454-1461 (2010).
51. Holla, B.S., Mahalinga, M., Karthikeyan, M.S., Poojary, B., Akberal, P.M., Kumari, N.S., "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some substituted 1,2,3-triazoles", **European Journal of Medicinal Chemistry**, 40: 1173-1178 (2005).
52. Wu, Y.G., Wang, D.Z., Zhang, J.B., Cao, L.H., "Syntheses and crystal structures of copper(II) and silver complexes with 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylic Acid", **Journal of the Chinese Chemical Society**, 56: 469-474 (2009).
53. Abd-Elhafez, A.A, Mohamed, H.M, Hassan, H.Y., El-Karamany, G.S., El-Koussi, N.A., Youssef, A.F., "Synthesis and investigation of certain 3(5)-Substituted-1,2,4-Triazole-5(3)carboxylic acid derivatives", **Bulletin of Pharmaceutical Sciences**, Assiut Univ 20: 47-61(1997).

54. Copper, K., Steele, J. & Richardson, K., *EP 329357, Chemical Abstracts*, 112: 76957u (1990).
55. Rabea, S.M., El-Koussi Hassan H.Y., Fadl T.A., "Synthesis of 5-phenyl-1-(3-pyridyl)-1*h*-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid derivatives of potential anti-inflammatory activity (pages 32–40)", *Archiv der Pharmazie- Chemistry in Life Sciences*, 339: 32–40 (2006).
56. Zhang, Z.Y., Liu, Y., Yang, S.Y., "Studies on reaction and antibacterial activity of 1-aryl-4-ethoxycarbonyl-5-amino-1,2,3-triazole with several electrophilic reagents", *Acta Pharmaceutica Sinica*, 26: 809–814 (1991).
57. Abdou, N.A., Soliman, I.N., Sier Abou A.H., *Bulletin of Faculty of Pharmacy*, 28: 29 (1991). (Chem. Abstr. 1992, 117, 69793n)
58. Xu, P.F., Zhang, Z., Hui, X.P., Zhang, Z.Y., Zhang, R.L., "Synthesis of triazoles, oxadiazoles and condensed heterocyclic compounds containing cinchopheny and studies on biological activity of representative compounds", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 51: 315–319 (2004).
59. Srivastava, J., Swarup, S., Saxena, V.-K., *Journals of The Indian Chemical Society*, 68: 103–104 (1991).
60. Lipinski, C.A., Lamattina, J.I., Hohnke, L.A., "Pseudosymmetry and bioisosterism in biaryl pyridyl competitive histamine H<sub>2</sub>-receptor antagonists", *Journal of Medicinal Chemistry*, 28: 1628–1636 (1985).
61. Wellington, K., Faulds, D.M., "Anastrozole: In Early Breast Cancer", *Drugs*, 62: 2485–2492 (2002).
62. Vogel, G.W., Morris, D.J., "The effects of estazolam on sleep, performance, and memory: a long-term sleep laboratory study of elderly insomniacs ", *Journal of Clinical Pharmacology*, 32: 647–651 (1992).
63. Hong, Z., Cameron, C.E., "Pleiotropic mechanisms of ribavirin antiviral activities. ", *Progress in Drug Research*, 59: 41–69 (2002).
64. Beek, J.R., *198, Growth. Plant, Triazoles. [ Regulating, E. P], Plant growth regulating triazole EP 0227284*, A1: 1–7 (1987).
65. Kadoi, M., Fumiko, F., Yoshimura, Y., *Kokai Jpn: Tokyo Koho Jp 06*, 65: 568–572 (1994).



66. Maeda, M., *Laser dyes.*, **Academic Press**, Tokyo, 297 (1984).
67. Sikder, A.K., Geetha, M., Sarwade, D.B., Agrawal, J.P., "Studies on characterisation and thermal behaviour of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole and its derivatives", **Journal of Hazardous Materials A**, 82: 1–12 (2001).
68. Internet: <http://www.faqs.org/patentes/app/200090111811>
69. Zhu, J., Yin, X.H., Feng, Y., Zhang, S.S., Zhao, K., Lin, C-W., "Chlorido(1,10-phenanthroline)(1H-1,2,4-triazole-3-carboxylato)copper(II)", **Acta Crystallographica**, E64: m71 (2008).
70. Zhang, L.Y., Tian, L.J., Zhang, C.F., "2-Phenyl-2H-1,2,3-triazole-4-carboxylic acid", **Acta Crystallographica**, E63: o4415 (2007).
71. Zhu, J., Yin, X.H., Feng, Y., Hu, F.L., Zhuang, Y., Lin, C-W., "Diaqua-bis(1H-1,2,4-triazole-3-carboxyl-ato)cadmium(II)", **Acta Crystallographica**, E64: m119 (2008).
72. Zhu, J., Yin, X.H., Wei, Y.Y., Qin, R.W., Lin, C-W., Nong, H.F., "Nitrate(1,10-phenanthroline)(1H-1,2,4-triazole-3-carboxylato)copper(II)", **Acta Crystallographica**, E64: m392 (2008).
73. Yurdakul, Ş., Tanrıbuyurdu, S., "FT-IR, FT-Raman, vibrational assignments, and density functional studies of 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid, and its tautomers, dimers", **Structural Chemistry**, 23 (2): 433-440 (2012).
74. Ozimin'ski, W.P., Dobrowolski, J.C., Mazurek, A.P., "DFT studies on tautomerism of C5-substituted 1,2,4-triazoles", **Journal of Molecular Structure (theochem)**, 680: 107–115 (2004).
75. Meena, K., Evans, C.C., "Effect of the 5-Substituent on the Tetrazole–Azide Isomerization in Tetrazolo[1,5-a]pyridines by Ab-initio calculations", **Tetrahedron**, 56: 8775-8777 (2000).
76. Öğretir, C., Sidir, Y.G., Sidir, I., Tasal, E., "Quantum chemical studies on tautomerism and basicity behavior of some 1,2,4-triazole derivatives", **Turkish Journal of Chemistry**, 34(6): 977–988 (2010).
77. Palmer, M.H., Simpson, .I., Wheeler, J.R., **Zeitschrift für Naturforschung, Teil A**, 36: 1246–1252 (1981).

78. Mo, O., de Paz, J.L.G., Yanez, M., "Protonation energies and tautomerism of azoles. Basis set effects", ***Journal of Physical Chemistry***, 90: 5597–5604 (1986).
79. Lee, S.Y., Boo, B.H., "Molecular structures and vibrational spectra of pyrrole and carbazole by density functional theory and conventional *Ab-initio* calculations", ***Journal of Physical Chemistry A***, 100: 15073–15078 (1996).
80. Lorenc, J., Dymin'ska, L., Mohamed, A.F., Hanuza, J., Talik, Z., Maczka, M., Macalik L., "Vibrational dynamics and molecular structure of 1H- and 3H-1,2,3-triazolo[4,5-*b*]pyridine and its methyl-derivatives based on DFT chemical quantum calculations", ***Chemical Physics***, 334: 90–108 (2007).
81. Wei, Q.L., Zhang, S.S., Gao, J., Li, W., Xu, L.Z., Yu, Z.G., "Synthesis and QSAR studies of novel triazole compounds containing thioamide as potential antifungal agents", ***Bioorganic & Medicinal Chemistry***, 14: 7146–7153 (2006).
82. Padmaja, L., Ravikumar, C., Sajan, D., Hubert Joe, I., Jayakumar, V.S., Pettit, G.R., Faurskov Nielsen, O., "Density functional study on the structural conformations and intramolecular charge transfer from the vibrational spectra of the anticancer drug combretastatin-A2", ***Journal of Raman Spectroscopy***, 40: 419-428 (2009).
83. Gece, E.G., "Korozyon inhibitörü olarak kullanılan bazı organik bileşiklerin inhibisyon etkinliklerinin kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi", Doktora Tezi, ***Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 7 (2010).
84. Chavatte, P., Yous, S., Marot, C., Baurin, N., Lesieur, D., "Three-dimensional quantitative structure–activity relationships of cyclo-oxygenase-2 (cox-2) inhibitors: a comparative molecular field analysis", ***Journal of Medicinal Chemistry***, 44: 3223–3230 (2001).
85. Padjama, L., Amalanathan, M., Ravikuma, C., Joe, I.H., "NBO analysis and vibrational spectra of 2,6-bis(p-methyl benzylidene cyclohexanone) using density functional theory", ***Spectrochimica Acta A***, 74: 349–356 (2009).
86. Watanabe, H., Hayazawa, N., Ianouye, Y., Kawata, S., "DFT vibrational calculations of rhodamine 6G adsorbed on silver: analysis of tip-enhanced raman spectroscopy", ***Journal of Physical Chemistry B***, 109: 5012–5020 (2005).

87. Lin-vien, D., Cothup, N. B., Fateley, W. G., Graselli, J. G., "The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules", **Academic Press**, Boston, 20-58 (1991).
88. Pouchan, C., Raymond, J., Sauvaitre, H., Chanillet, M., "Étude des modes normaux de vibration du furanne et de dérivés substitués", **Journal of Molecular Structure**, 21: 253-279 (1974).
89. Mille, G., Pauchan, C., Sauvaitre, H., Chonteau, J., **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, 72: 37-41 (1975).
90. Krishnakumar, V., Xavier, R.J., "FT Raman and FT-IR spectral studies of 3-mercapto-1,2,4-triazole", **Spectrochimica Acta A**, 60: 709-714 (2004).
91. Gu'edire, F., Ventura, M.C., Zaydonn, S., Elhajji, A., Lautie, A., Idrissi, M.S., "Ab-initio and density functional study of the geometrical, electronic and vibrational properties of 3,4'-bi-1,2,4-triazole", **Spectrochimica Acta A**, 73: 738-746 (2009).
92. Billes, F., Endre'di, H., Keresztury, G., "Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole", **Journal of Molecular Structure (theochem)**, 530: 183-200 (2000).
93. Michalska, D., Bieńko D.C., Abkowicz-Bieńko, A.J.A., Latajka, Z., "Density Functional, Hartree-Fock, and MP2 Studies on the Vibrational Spectrum of Phenol", **Journal of Physical Chemistry**, 100: 17786-17790 (1996).
94. Neunhoeffer, H., Wiley, P.F., `` Chemistry of 1,2,3- Triazines and 1,2,4- Triazines and Pentazines``, ed. A. Weissberger and E.C. Taylor, **mJ. Wiley and Sons**, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1001-1004 (1978).
95. Hwang, L-C., Wang, J-H., Tzeng, C-C., Lee, G-H., Peng, S-M., "Crystal structure of 3-Amino-1,2,4-triazin-5(2H)-one", **Analytical Sciences**, 18: 723-724 (2002).
96. Ueda, T., Furukawa, M., "Syntheses and antiviral effects of 3-amino-6-alkyl-as-triazin-5-ol derivatives", **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, 12: 100-3 (1964).
97. Perpetuo, G.J., Janczak, J., "3-Amino-1,2,4-triazine", **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, 58: o431-o432 (2002).

98. Matikainen, J.K.T., Elo, H.O., "A novel intramolecular cyclization reaction: facile solvent-free microscale synthesis suitable for rapid production of libraries of 3-amino-1,2,4-triazines and for combinatorial chemistry", ***Microchimica Acta***, 146: 49-53 (2004).
99. Li, L., Turnbull, M.M., Ackers, J., Chen, J., Lin, H., Pan, B., Wang, H., Foxman B.M., "Copper(II) complexes of 3-amino-1,2,4-triazine and 2-aminopyrazine: Strategies for designing crystalline materials using coordination polymers", ***Inorganica Chimica Acta***, 362: 3845-3852 (2009).
100. Borisenko, V.E., Kolmakov, E.E., Koll, A., Rjasnyi, A.G., "Heterocyclic aromatic amines in H-bonded complexes (1:1 and 1:2 composition) in solutions with various proton acceptors", ***Journal of Molecular Structure***, 828: 116-129 (2007).
101. Cramer, C.J., Truhlar, D.G., "Implicit Solvation Models: Equilibria, structure, spectra, dynamics", ***Chemical Reviews***, 99: 2161-2200 (1999).
102. Xue, Y., Zhang, H., Xie D.Q., Yan, G-S. "Density functional calculation and monte carlo simulation of solvating effect of tautomerism and proton transfer of 2-amino-2-imidazoline", ***Chemical Journal of Chinese Universities***, 26: 907-911 (2005).
103. Halim, M.A., Shaw, D.M., Poirier, R.A., "Medium effect on the equilibrium geometries, vibrational frequencies and solvation energies of sulfanilamide", ***Journal of Molecular Structure (theochem)***, 960: 63-72 (2010).
104. Tiwari, S., Mishra, P.C., "Vibrational spectra of cysteine zwitterion and mechanism of its formation: Bulk and specific solvent effects and geometry optimization in aqueous media", ***Spectrochimica Acta Part A***, 73: 719-729 (2009).
105. Lee, K.T., Sung, J., Lee, K.J., Kim, S.K., Park, Y.D., "Resonant two-photon ionization study of jet-cooled amino acid: L-phenylalanine and its monohydrated complex", ***Journal of Chemical Physics***, 116: 8251-8254 (2002).
106. Ding, Y., Jespersen, K.K., "The 1:1 glycine zwitterion-water complex: An Ab-initio electronic structure study", ***Journal of Computational Chemistry***, 17: 338-349 (1996).
107. Bonaccorsi, R., Pall, P., Tomasi, J., "Conformational energy of glycine in aqueous solutions and relative stability of the zwitterionic

- and neutral forms. An Ab-initio study”, *Journal of the American Chemical Society*, 106: 1945-1950 (1984).
108. Josefredo, R., Pliego, Jr., Riveros, J.M., “Parametrization of the PCM model for calculating solvation free energy of anions in dimethyl sulfoxide solutions”, *Chemical Physics Letters*, 355: 543-546 (2002).
  109. Qian, W., Krimm, S., “Vibrational spectroscopy of hydrogen bonding: origin of the different behavior of the C–H···O hydrogen bond”, *Journal of Physical Chemistry A.*, 106: 6628 (2002).
  110. Kysel, O., Budzák, S., Medved, M., Mach, P., “MP2, DFT-D, and PCM study of the HMB–TCNE complex: Thermodynamics, electric properties, and solvent effects”, *International Journal of Quantum Chemistry.*, 108: 1533-1545 (2008).
  111. Hwang, L-C., Wu, R-R., Jane, S-Y., Lee, G-H., “Crystal Structure of 3-Amino-1,2,4-triazine”, *X-ray Structure Analysis Online*, 19: x73-x74 (2003).
  112. Martin, M.E., Losa, A.M., Fdez-Galván, I., Aguilar, M.A., “A theoretical study of solvent effects on the  $^1(n\rightarrow\pi^*)$  electron transition in acrolein”, *Journal of Chemical Physics*, 121: 3710-3716 (2004).
  113. Güneş, E., Parlak, C., “DFT, FT-Raman and FT-IR investigations of 5-methoxysalicylic acid”, *Spectrochimica Acta Part A*, 82: 504–512 (2011).
  114. Wong, W.fW., Leung-Toung, R., Wentrup, C., “Tautomeric equilibrium and hydrogen shifts of tetrazole in the gas phase and in solution”, *Journal of the American Chemical Society*, 115: 2465-2472 (1993).
  115. Song, X., Wang, J., Zhu, J., “Effect of porogenic solvent on selective performance of molecularly imprinted polymer for quercetin”, *Materials Research*, 12: 299-304 (2009).
  116. Wang, J., Boyd, R.J., “Tautomeric Equilibria of Hydroxypyridines in Different Solvents: An Ab-initio Study”, *Journal of Physical Chemistry*, 100: 16141-16146 (1996).
  117. Polat, T., Yurdakul, Ş., “Structure and vibrational assignment of tautomerism of 4-hydroxyquinazoline in gaseous and aqueous”, *Journal of Molecular Structure*, 1001: 16-22 (2011).

118. Santhanamoorthi, N., Senthilkumar, K., Kolandaivel, P., "Tautomerization and solvent effects on the absorption and emission properties of the Schiff base N, N'-bis(salicylidene)-pphenylenediamine –A TDDFT study", *Molecular Physics*, 18: 1817-1827 (2010).
119. Serdaroğlu, G., "A DFT study of determination of the reactive sites of the acetylcholine and its agonists: In the gas phase and dielectric medium", *International Journal of Quantum Chemistry*, 111: 2464-2475 (2011).
120. Martins-Costa, M.T.C.; Ruiz-López, M.F. "Molecular dynamics of hydrogen peroxide in liquid water using a combined quantum/classical force field", *Chemical Physics*, 332: 341-347 (2007).
121. Gil, P.S.C., Teixeira-Dias, J.J.C., "Solvent effects on 2-methoxyethanol conformers: an Ab-initio DFT study using the SCI-PC Model", *Journal of Molecular Structure*, 482-483: 621-625 (1999).
122. Wang, L., Jin M-X., Liu, H., Ding, D-J., "Studies of Solvent Effects on Structure and Low Frequency Vibrational Spectra of 2,4-Dinitrotoluene ", *Chemical Research in Chinese Universities*, 25: 373-376 (2009).
123. Qiu, L. , Ju, X-H., Xiao, H-M., "Density Functional Theory Study of Solvent Effects on the Structure and Vibrational Frequencies of Tetranitrotetraazabicyclooctane "bicyclo-HMX", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 52: 405-413 (2005).
124. Huang, M-l., Zoua, J-w., Yang, D-y., Ning, B-z., Shang, Z-c., Yu, Q-s., "Theoretical studies on tautomerism of benzoylcyclohexane-1,3-dione and its derivatives", *Journal of Molecular Structure (theochem)* 589–590: 321–328 (2002).
125. Chen, Q., Zhu X.-L., Jiang, Z.-M., Yang, G.-F., "Synthesis, antifungal activity and CoMFA analysis of novel 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pyrimidine derivatives", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43: 595-603 (2008).
126. Tainer, J.A., Getzoff, K. M., Beem J. S., Ricardson, D. C., "Determination and analysis of the 2 Å structure of copper, zinc superoxide dismutase", *Journal of Molecular Biology*, 160: 181-217 (1982).

127. Salas, J. M., Romero, M. A., Sánchez, M. P., Quirós, M., “Metal complexes of [1,2,4] triazolo-[1,5-a]pyrimidine derivatives”, ***Coordination Chemistry Reviews***, 193-195: 1119-1142 (1999).
128. Zhao, X.-L., Zhao, Y.-F., Guo S.-C, Song H.-S, Gong P., Gong W., “Synthesis and Anti-tumor Activities of Novel [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidines”, ***Molecules***, 12: 1136-1146 (2007).
129. Szlyk, E., Lakomska, I., Surdykowowski, A., Glowiak, T., Pazderski, L., Sitkowski, J., Kozerski, L., “The X-ray structure and spectroscopy of platinum(II) complexes with 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidines and dimethylsulfoxide”, ***Inorganica Chimica Acta***, 333: 93-99 (2002).
130. Navarro, J. A.R., Romero, M.A., Salas, M., Quirós, M., E.R.T. Tiekink, “First Example of Equatorial–Equatorial Disposition of End-to-End Thiocyanate Bridges in a Polynuclear Copper(II) Complex and Its Relation to the Very Efficient Transmission of the Magnetic Interaction”, ***Inorganic Chemistry***, 36: 4988-4991 (1997).
131. Szlyk, E., Grodzicki, A., Pazderski, L., Wojtczak, A., Chatlas, J., Wrzeszcz, G., Sitkowski, J., Kamieński, B.; “Palladium(II) chloride complexes with 1,2,4-triazolo[1,5-a]-pyrimidines: X-ray, <sup>15</sup>N–<sup>1</sup>H NMR and <sup>15</sup>N CP MAS studies”, ***Journal of the Chemical Society, Dalton Trans.*** 867-872, (2000).
132. Wang, H., Xu, W., Dai, Y., Zhang, B., Wu, Q., Wang, D., Zhang, M., Tian, M., Wu, H., “A Convenient Route to Synthesize 1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyrimidine Derivatives and Their One and Two-photon Absorption Spectral Properties”, ***Journal of Heterocyclic Chemistry***, 44: 993-997 (2007).
133. Liu, Q., Zheng, J., Fang, D., “Solvent Effects on Infrared Spectra of Methyl Methacrylate”, ***Spectroscopy Letters***, 37: 225-233 (2004).
134. Liu, L-L., Jia, X-J., Zhang, Y., Wang, R-S., Pan, X-M., “Theoretical study of 2-phenylbenzoxazole derivatives and derived phenolic Schiff compounds in gas and solution phases: Electronic structures and optical properties”, ***Journal of Molecular Structure (theochem)***, 960: 106-114 (2010).
135. Liu, T, Han, W-G., Himo, F., Ullmann, G.M., Bashford, D., Toutchkine, A., M. Hahn, K., Noodleman, L., “Density Functional Vertical Self-Consistent Reaction Field Theory for Solvatochromism Studies of Solvent-Sensitive Dyes”, ***Journal of Physical Chemistry A.***, 108: 3545-3555 (2004).

136. Szlyk, E., Pazderski, L., Lakomska, I., Surdykowwski, A., Glowiak, T., Sitkowski, J., Kozerski, L., "The X-ray structure of bis(5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo-[1,5 $\alpha$ ]-pyrimidinium) hexachloroplatinate(IV) and spectroscopic properties of Pt(II) and Pt(IV) chloride complexes with 1,2,4-triazolo-[1,5 $\alpha$ ]-pyrimidines", *Polyhedron*, 21: 343-348 (2002).
137. Orihuela, S., Sàncchez, P., Quirós, M., Molina, J., Faure, R., "4,5,6,7-tetrahydro-5,7-dioxo-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]-pyrimidine: characterisation and theoretical study", *Journal of Molecular Structure*, 415: 285-292 (1997).st
138. Ramalingam, S., Periandy, S., Narayanan, B., Mohan, S., "FTIR and FT Raman spectroscopic investigation of 2-bromo-4-methylaniline using Ab-initio HF and DFT calculations", *Spectrochimica Acta Part A*, 76: 84-92 (2010).
139. Subashchandrabose, S., Krishnan A. R., Saleem, H., Thanikachalam V., Manikandan, G., Erdoğan, Y., "FT-IR, FT-Raman, NMR spectral analysis and theoretical NBO, HOMO-LUMO analysis of bis(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)ethane by Ab-initio HF and DFT methods", *Journal of Molecular Structure*, 981: 59-70 (2010).
140. Kavitha, E., Sundaraganesan, N., Sebastian, S., "Molecular structure, vibrational spectroscopic and HOMO,LUMO studies of 4-nitroaniline by density functional method", *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48: 20-30 (2010).
141. Szlyk, E., Grodzicki, A., Pazderski, L., Bednarek, E., Kamieński, B.; "Heteronuclear multiple-quantum correlation  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ , cross-polarized magic angle spinning  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopic studies of 1,2,4-triazolo-[1,5 $\alpha$ ]-pyrimidine and its Zn(II) halide and thiocyanate complexes", *Polyhedron*, 19: 965-969 (2000).
142. Rofouei, M.K., Sohrabi, N., Shamsipur, Ö.M., Fereyduni, E., Ayyappan, S., Sundaraganesan, N., "X-ray crystallography characterization, vibrational spectroscopy, NMR spectra and quantum chemical DFT/HF study of N,N'-di(2-methoxyphenyl)formamidine", *Spectrochimica Acta Part A*, 76: 182-190 (2010).
143. Wiench, J.W., Stefaniak L., Webb G.A., "Structure and protonation of some indolizine derivatives studied by Ab-initio MO calculations", *Journal of Molecular Structure*, 605: 33-39 (2002).



144. Salgado, A., Varela, C., Collazo, A. M. G., Pevarello, P., "Differentiation between [1,2,4]triazolo[1,5-a] pyrimidine and [1,2,4]triazolo[4,3-a]- pyrimidine regioisomers by  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC experiments", *Magnetic Resonance in Chemistry*, 48: 614-622 (2010).
145. Salameh, S., Abul-Haj, M., Quirós M., Salas, J.M., "1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrimidines: a new kind of ligands. Structure of the silver(I) dimer with the 7-oxo derivative", *Inorganica Chimica Acta*, 358: 824-827 (2005).
146. Szlyk, E., Pazderski, L., Kozerski, I., T., Sitkowski, J., " $^1\text{H}$   $\{^{15}\text{N}\}$  GHMQC study of 5,7-diphenyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR coordination shifts in Au(III) chloride complexes of 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidines", *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40: 529-532 (2002).
147. Singh, D. K., Srivastava, S.K., Ojha, A. K., Asthana, B.P., "Vibrational study of thiophene and its solvation in two polar solvents, DMSO and methanol by Raman spectroscopy combined with Ab-initio and DFT calculations", *Journal of Molecular Structure*, 892: 384-391 (2008).
148. Karakurt, T., Dinçer, M., Çukurovalı, A., Yılmaz, I., "Ab-initio and semi-empirical computational studies on 5-hydroxy-4-methyl-5,6-dipyridin-2-yl-4,5-dihydro-2H-[1,2,4]triazine-3-thione", *Journal of Molecular Structure*, 991: 186–201 (2011).
149. Fan, J-C., Shang, Z-C., Liang, J., Liu X-H., Jin, H., "Systematic theoretical investigations on the tautomers of thymine in gas phase and solution", *Journal of Molecular Structure (theochem)*, 939: 106-112 (2010).
150. Wiberg, K.B., Rush, D.J., "Solvent Effects on the Thioamide Rotational Barrier: An Experimental and Theoretical Study", *Journal of the American Chemical Society*, 123: 2038-2046 (2001).
151. Liu, A., Wu D., Jia, D., Liu, L., "Theoretical studies on geometry, solvent effect, and photochromic mechanism of two bis-heterocyclic compounds containing pyrazolone ring", *International Journal of Quantum Chemistry*, 110: 1360-1367 (2010).
152. Viswanadhan, V.N., Ghose, A.K., Singh, U.C., Wendoloski, J.J., "Prediction of solvation free energies of small organic molecules: additive-constitutive models based on molecular fingerprints and

atomic constants”, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 39: 405-412 (1999).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TANRIBUYURDU, Sibel  
 Uyuşu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 29.08.1981 Kırşehir  
 Medeni hali : Evli  
 Telefon : 0 (384) 441 34 32  
 Faks : 0 (384) 441 34 41  
 e-mail : sibeltnr@hotmail.com

### Eğitim

Derece tarihi	Eğitim Birimi	Mezuniyet
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2007
Lisans	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2003
Lise	Kırşehir Lisesi	1998

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Nevşehir Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. Yurdakul, Ş., Tanrıbuyurdu, S.; "FT-IR, FT-Raman, vibrational assignments and density functional studies of 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid, and its tautomers, dimers", Structural Chemistry, 23 (2): 433-440 (2012).