

**BAZI AMİNO AZOLLERDEKİ
AMİN- İMİN TAUTOMERLİĞİ ÜZERİNE
BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİNİN
AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ**

**Ali İŞIKVER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2012**

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AMİNO AZOLLERDEKİ AMİN-İMİN TAUTOMERLİĞİ ÜZERİNE
BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİNİN AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

Ali IŞIKVER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ

Sivas

2012

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hülya YEKELER

Üye: Doç. Dr. Rana AMCA

Üye (Danışman): Yrd. Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ

ONAY

Bu tez çalışması, 05/01/2012 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

/ / 20

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 009 sayılı toplantısında kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ	I
ÖZET	III
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.1.1. Azoller	1
1.1.2. Oksazol Hakkında Genel Bilgiler	2
1.1.2.1. Fischer Oksazol Sentezi	2
1.1.2.2. Robinson- Gabriel Oksazol Sentezi	3
1.1.2.3. α -Halojen Karbonil Bileşiklerinden Oksazol Sentezi	3
1.1.3. Amino-1,3- Oksazoller	3
1.1.3.1. 4-amino-1,3-oksazol sentezi	4
1.2. Aminoksazollerdeki Amin- İmin Tautomer Dengesi	5
1.3. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	8
1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	10
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	12
2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı	12
2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri	15
2.2.1. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP)	18
2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)	19
2.3. Temel Setler	21
2.3.1. Minimal temel setler	22
2.3.2. Split valans temel setler	22
2.3.3. Polarize temel setler	23
2.3.4. Diffuse fonksiyonları içeren temel setler	23
2.4. Çözücü Fazı Hesaplamalarında Kullanılan Yaklaşımlar	23

II

2.5. Geçiş Hali Teorisi (GHT)	25
2.6. Hesaplama Yöntemi	26
3. BULGULAR	29
3.1. Bu Çalışmada İncelenen Amin-İmin Tautomer Dengeleri	29
3.2. Gaz Fazı ve Farklı Çözücü Ortamlarında 2-amino-1,3-oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengelerine Ait Bulgular	32
3.3. Gaz Fazı ve Farklı Çözücü Ortamlarında 5-amino-1,3-oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengelerine Ait Bulgular	50
3.4. Gaz Fazı ve Farklı Çözücü Ortamlarında 5-amino-1,3-oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengelerine Ait Bulgular	68
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	86
4.1. 2-Amino-1,3-Oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengesinin Değerlendirilmesi	86
4.2. 4-Amino-1,3-Oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengesinin Değerlendirilmesi	90
4.3. 5-Amino-1,3-Oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengesinin Değerlendirilmesi	95
5. DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ	99
6. KİŞİSEL BİLGİLER	102

III

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bazı Amino Azollerdeki Amin-İmin Tautomerliği Üzerine Bağlı Grup ve Çözücü Etkilerinin Ab İnitio Moleküler Orbital Yöntemleri ile İncelenmesi

Ali İŞIKVER

**Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Y.Doç.Dr. Nihat KARAKUŞ

2012, 112 sayfa

Amino-1, 3-oksazol bileşikleri (2- amino- 1, 3- oksazol, 4- amino-1, 3- oksazol, 5- amino-1, 3- oksazol) ve bunların bazı türevlerinin gaz, kloroform, dimetilsülfoksit ve su fazlarındaki amin- imin tautomer dengesi B3LYP/ 6- 31++ G (d, p) yöntemi ile teorik olarak incelenmiştir. Çözücü fazı ile ilgili hesaplamalarda Self-Consistent Isodensity Polarizable Continuum Model (SCIPCM) dikkate alınmıştır. Bağlı grubun türü ve konumunun tautomer dengesine etkisi aynı hesaplama koşullarında incelenmiştir.

Tautomerlerin yapıları, enerjileri ve bağıl kararlılıkları gaz ve çözücü fazları için karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak 2, 4- diamin-1, 3-oksazoller dışında tüm tautomer dengeleri için amin tautomerlerinin imin tautomerlerinden daha kararlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, çözücü polaritesinin artmasıyla amin- imin tautomer dengesi imin tautomer yönüne kaymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Amino-1, 3- Oksazol, Amin-İmin Tautomerisi, Çözücü Etkisi, Bağlı Grup Etkisi.

SUMMARY**Master of Science Thesis****Investigation of Solvent and Substituent Effects on the Amino-İmino Tautomerism of Some Amino Azoles by Ab Initio Molecular Orbital Methods****Ali İŞIKVER****Cumhuriyet University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Nihat KARAKUŞ****2012, 112 pages**

Amino-imino tautomeric equilibrium of amino-1, 3- oxazole (2- amino-1, 3 - oxazole, 4- amino-1, 3- oxazole, 5- amino-1, 3- oxazole) and its some were theoretically investigated by using B3LYP/ 6-31+ + G (d, p) method derivatives in the gas, chloroform, dimethylsulfoxide and water phases. The Self-Consistent Isodensity Polarizable Continuum Model (SCIPCM) was considered for the calculations associated with solvent phases. The same level of calculations were applied to the effect of substituent types and its positions in the tautomeric equilibrium.

The structures, energies and the relative stabilities of the tautomers were comparatively evaluated for both gas and solvent phases. The results showed that the amino tautomers were more stable than the imino tautomers except 2, 4-diamin-1, 3-oxazol for which the case was vice-versa. However, the tautomeric equilibrium was relatively in favor of the imino tautomers with the increasing polarity of the solvents.

Keywords: Amino-1, 3- Oxazoles, Amino-İmino Tautomerism, Solvent Effect, Substituent Effect.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tez çalışmalarımı yönlendiren değerli hocam Y.Doç.Dr. Nihat KARAKUŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitimime verdiği teşvik ve katkılarından dolayı Doç Dr. Ulvi ULUSOY' a teşekkür ederim.

Her zaman ve her konuda en büyük desteğim sevgili eşim Yasemin IŞIKVER ve dünyalar tatlısı oğlum Giray IŞIKVER'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. 2-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	32
Şekil 3.2. 2-amino-4-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	32
Şekil 3.3. 2-amino-4-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	33
Şekil 3.4. 2-amino-4-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	33
Şekil 3.5. 2,4-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	34
Şekil 3.6. 2-amino-5-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	42
Şekil 3.7. 2-amino-5-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	42
Şekil 3.8. 2-amino-5-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	43
Şekil 3.9. 2,5-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	43
Şekil 3.10. 4-amino-2-siyano-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	50
Şekil 3.11. 4-amino-2-metil-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	50
Şekil 3.12. 4-amino-2-nitro-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	51
Şekil 3.13. 2,5-diamino-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	51
Şekil 3.14. 4-amino-5-siyano-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	59
Şekil 3.15. 4-amino-5-metil-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	59

VII

Şekil 3.16. 4-amino-5-nitro-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	60
Şekil 3.17. 4,5-diamino-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	60
Şekil 3.18. 5-amino-2-siyano-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	68
Şekil 3.19. 5-amino-2-metil-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	68
Şekil 3.20. 5-amino-2-nitro-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	69
Şekil 3.21. 2,5-diamino-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	69
Şekil 3.22. 5-amino-4-siyano-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	77
Şekil 3.23. 5-amino-4-metil-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	77
Şekil 3.24. 5-amino-4-nitro-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	78
Şekil 3.25. 4,5-diamino-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. 2-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	35
Çizelge 3.2. 2-amino-4-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	36
Çizelge 3.3. 2-amino-4-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	37
Çizelge 3.4. 2-amino-4-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	38
Çizelge 3.5. 2,4-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	39
Çizelge 3.6. 2-amino-1,3-oksazol (4X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri	40
Çizelge 3.7. 2-amino-1,3-oksazol (4X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol ⁻¹)	41
Çizelge 3.8. 2-amino-5-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	44
Çizelge 3.9. 2-amino-5-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	45
Çizelge 3.10. 2-amino-5-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	46
Çizelge 3.11. 2,5-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	47
Çizelge 3.12. 2-amino-1,3-oksazol (5X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri	48
Çizelge 3.13. 2-amino-1,3-oksazol (5X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol ⁻¹)	49
Çizelge 3.14. 4-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	52
Çizelge 3.15. 4-amino-2-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	53

IX

Çizelge 3.16. 4-amino-2-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	54
Çizelge 3.17. 4-amino-2-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	55
Çizelge 3.18. 2,4-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	56
Çizelge 3.19. 4-amino-1,3-oksazol (2X4AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri	57
Çizelge 3.20. 4-amino-1,3-oksazol (2X4AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol ⁻¹)	58
Çizelge 3.21. 4-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	61
Çizelge 3.22. 4-amino-5-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	62
Çizelge 3.23. 4-amino-5-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	63
Çizelge 3.24. 4-amino-5-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	64
Çizelge 3.25. 4,5-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	65
Çizelge 3.26. 4-amino-1,3-oksazol (5X4AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri	66
Çizelge 3.27. 4-amino-1,3-oksazol (5X4AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol ⁻¹)	67
Çizelge 3.28. 5-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	70
Çizelge 3.29. 5-amino-2-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	71
Çizelge 3.30. 5-amino-2-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	72
Çizelge 3.31. 5-amino-2-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	73

Çizelge 3.32. 2,5-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	74
Çizelge 3.33. 5-amino-1,3-oksazol (2X5AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri	75
Çizelge 3.34. 2-amino-1,3-oksazol (2X5AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol ⁻¹)	76
Çizelge 3.35. 5-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	79
Çizelge 3.36. 5-amino-4-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	80
Çizelge 3.37. 5-amino-4-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	81
Çizelge 3.38. 5-amino-4-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	82
Çizelge 3.39. 4,5-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler	83
Çizelge 3.40. 5-amino-1,3-oksazol (4X5AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri	84
Çizelge 3.41. 5-amino-1,3-oksazol (5X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol ⁻¹)	85

1. GİRİŞ

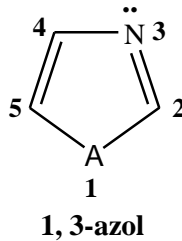
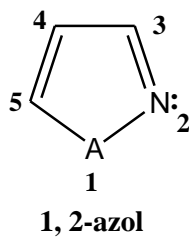
Yapısında karbon ve hidrojen atomu dışında oksijen, azot ve kükürt gibi hetero atomlar içeren bileşiklere heterohalkalı bileşikler denir. Organik kimyanın en önemli sınıfını oluşturan ve doğada yaygın olarak bulunan heterohalkalı bileşikler, endüstride, teknolojide ve biyolojik süreçlerde çok önemli işlevlere sahiptirler. Bu nedenle günlük yaşamda önemli organik bileşiklerdir ve birçok ilacın ve doğal bileşiğin yapısında bulunurlar. Karbonhidratlar, nükleik asitler, peptitler ve proteinler önemli heterohalkalı bileşikleridir.

Son yıllarda deneysel çalışmalarla birlikte bilgisayar teknolojisine paralel olarak birçok paket program geliştirilmiş ve teorik yöntemler kullanılarak heterohalkalı bileşiklerle ilgili başarılı çalışmalar yapılmıştır.

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Azoller

Azoller beşli halkada en az biri azot atomu olmak üzere iki ya da daha fazla hetero atom içeren aromatik hetero halkalı organik bileşiklerdir. Hetero atomlardan birinin azot olması nedeniyle bu tür bileşiklere azol denilmektedir. İki tane azot atomu bulunduran azollere diazoller denir. Azoller beşli halkada azot atomlarının konumlarına göre 1,2 ve 1,3-azoller olarak iki izomer şeklinde bulunurlar. 1,2 ve 1,3 azollerin genel formülleri ve 1,3 azoller için pK_a değerleri aşağıdaki gibidir:



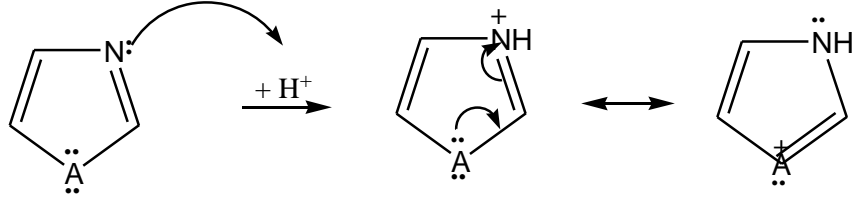
A: NH imidazol $pK_a = 7,1$

A: S tiyazol $pK_a = 2,5$

A: O oksazol $pK_a = 0,8$

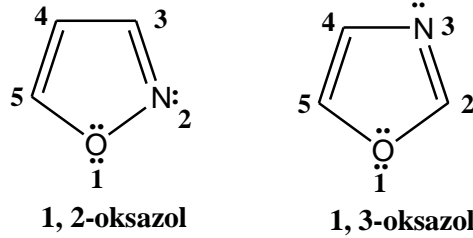
Genel formüllerinden de görüldüğü gibi azol halkasında $-NH_2$ grubunu içeren imidazol, kükürt içeren tiyazol, oksijen içeren ise oksazoldür. Azollerin en önemli özelliği bazik karakterde olmalarıdır. Baziklik halkadaki azot (azo azotu) atomundan kaynaklanır. Azoldeki bazikliği etkileyen en önemli etken genel formülde gösterilen A atomunun elektronegatifliğidir. A atomunun elektronegatifliği arttıkça indüktif etki sonucunda azot atomu üzerindeki yük yoğunluğu azalır. Buna bağlı olarak azollerin bazlığı ve kararlılığı azalır. Bu sonuç azollerin pK_a değerlerine bakıldığında görülmektedir.

Azoller kuvvetli asitlerle (=N-) azotundan protonlanır. İmidazolun bazıları diğer azollerden (oksazol, tiyazol) yüksektir. Örneğin 1,3-azollerin protonlanması sonucu aşağıdaki rezonans yapılar oluşur.



1.1.2. Oksazol Hakkında Genel Bilgiler

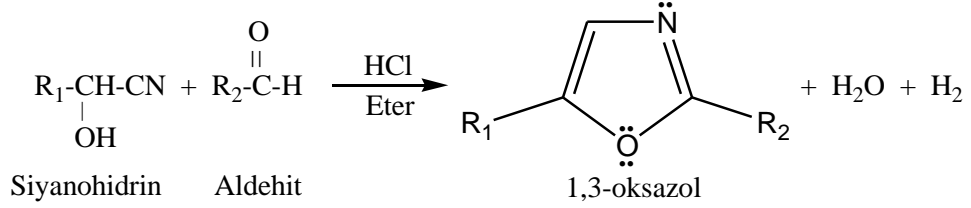
Oksazol K.N 69 °C olan sıvı bir bileşiktir. Oksijen ve azot içeren beşli halka sisteminin en önemli üyesidir ve bazıları oldukça düşük aromatik bir bileşiktir. Doğal bir halkadır ve oksazol bileşiklerinin bazı türevleri tabiatta doğal olarak bulunmaktadır. Oksazol birçok doğal ürün ve sentetik ilaçların yapısında bulunan iki tane heteroatom içeren bir aromatik yapıdır.



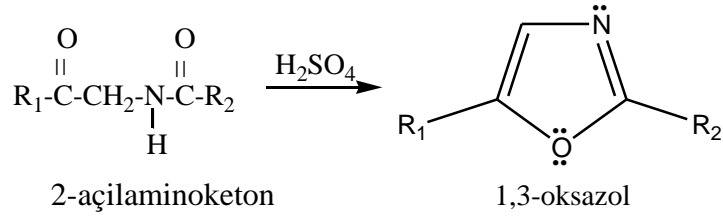
Oksazol piridin kokusunda olan ve organik çözücülerde çözünen bir sıvıdır. Oksazolda piridindekine benzer bir azot ve furan molekülündekine benzer bir oksijen atomu içerir. Oksazol ilk kez 1887 yılında Alman Kimyacı Arthur Rudolf Hantzsch tarafından keşfedilmiştir [Hantzsch A., 1890]. Literatürde oksazol sentezi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Oksazol sentez yöntemleri tiyazol sentez yöntemlerine benzemektedir. Bu yöntemlerde kükürt atomu yerine oksijen atomu kullanıldığında oksazol türevleri elde edilir.

Genellikle oksazol sentez tepkimelerinde karbonil grubu (>C=O) içeren organik bileşikler kullanılır. Oksazollerin sentezlenmesi için literatürde yer alan bazı yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

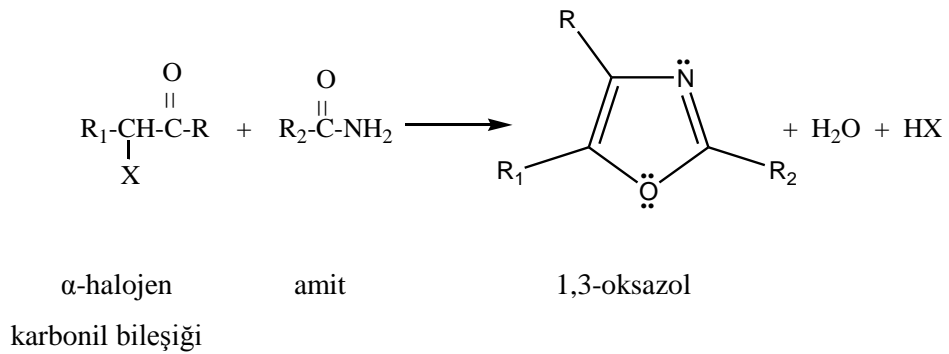
1.1.2.1. Fischer Oksazol Sentezi: Bu yöntem 1896 yılında Hermann Emil Fischer tarafından gerçekleştirildiği için Fischer oksazol sentezi olarak tanımlanır. Bu yöntemde siyanohidrin ve aldehitlerin tepkimesinden oksazoller elde edilir [Fischer E., 1896].



1.1.2.2. Robinson- Gabriel Oksazol Sentezi: Bu yöntem 1896 yılında Robinson-Gabriel tarafından gerçekleştirildiği için Robinson- Gabriel oksazol sentezi olarak ifade edilir. Bu yöntemde 2-açilamino ketonlardan su çıkarılması sonucu 1,3- oksazoller elde edilir [Robinson R., 1909; Wasserman H.H., 1973].

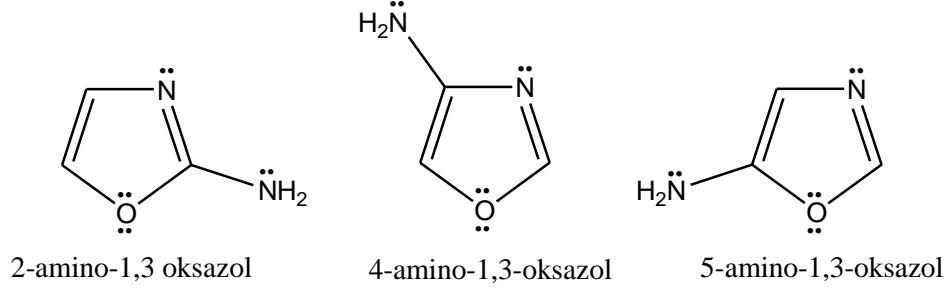


1.1.2.3. α -Halojen Karbonil Bileşiklerinden Oksazol Sentezi: Oksazoller genellikle α - halojen karbonil bileşiklerinin amit türevleri ile tepkimesi sonucu elde edilir. Bu tepkime genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

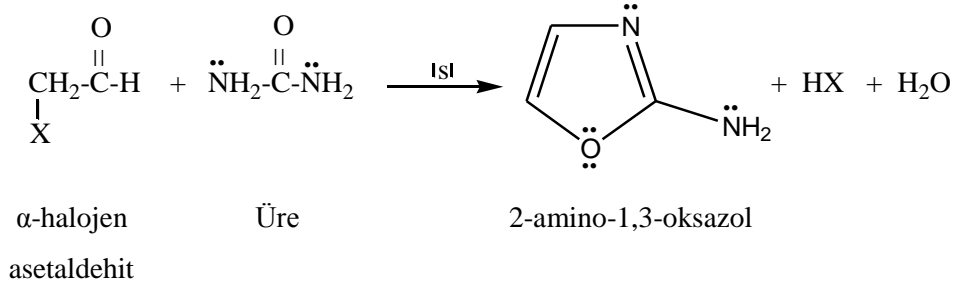


1.1.3. Amino-1,3- Oksazoller

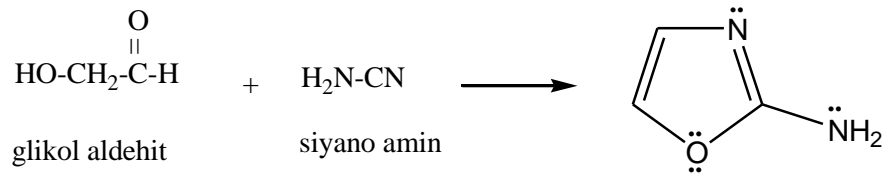
Oksazol türevi olan amino-1,3-oksazoller α - halojen karbonil bileşikleri kullanılarak yukarıdaki genel tepkimeye göre elde edilir. Aminoksazoller amin grubunun (-NH₂) halkadaki konumuna göre 2-amino, 4-amino ve 5-amino 1,3-oksazol olarak adlandırılırlar.



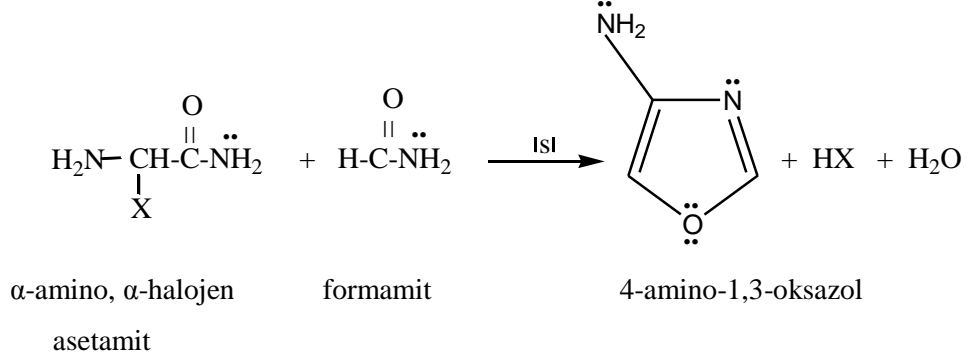
α - halojen karbonil bileşiklerinden amino-1,3-oksazoller aşağıdaki gibi elde edilir. Yukarıdaki genel tepkimede amit yerine üre bileşiği kullanılırsa 2-amino-1,3-oksazol bileşiği elde edilir.



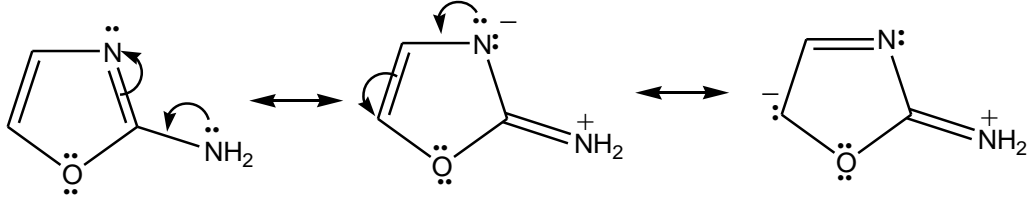
2-amino-1,3-oksazol bileşiği glikol aldehit ile siyano aminlerin tepkimelerinden de elde edilir [Van Leusen A.M., 1981; Mollendal , 2010].



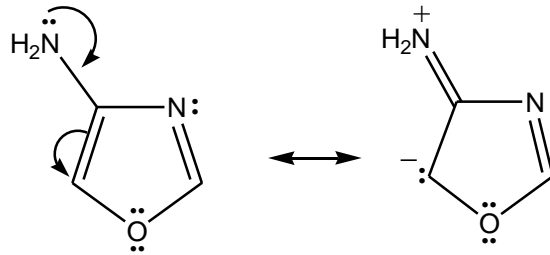
1.1.3.1. 4-amino-1,3-oksazol sentezi:



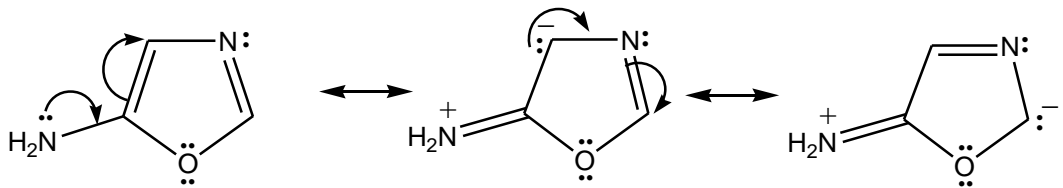
Amino-1,3-oksazoller amin grubunun halkadaki konumuna göre üç farklı rezonans yapıda bulunurlar. Amin grubunun halkadaki konumu amino-1,3-oksazollerin kararlılığını ve bazlığını etkiler. Amino-1,3-oksazollerin rezonans yapıları aşağıdaki gibidir.



2-amino-1,3-oksazolün rezonans yapıları



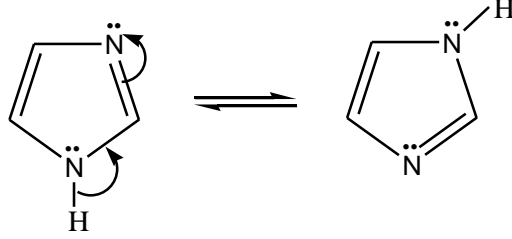
4-amino-1,3-oksazolün rezonans yapıları



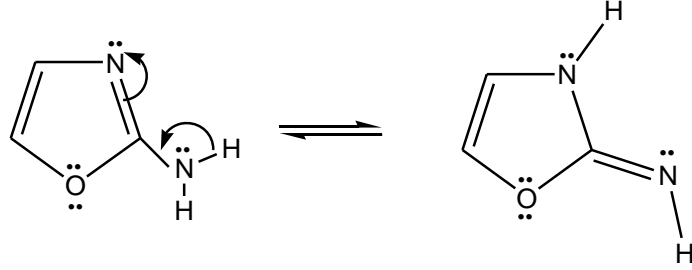
5-amino-1,3-oksazolün rezonans yapıları

(annular) tautomerleşme, ikincisi ise halkadaki bir atom grubuna bağlı hidrojenin halkadaki diğer bir atoma bağlanmasıyla gerçekleşen yan zincir tautomerleşmesidir.

Pirolde aşağıdaki gibi dairesel (annular) tautomerizmi meydana gelir.



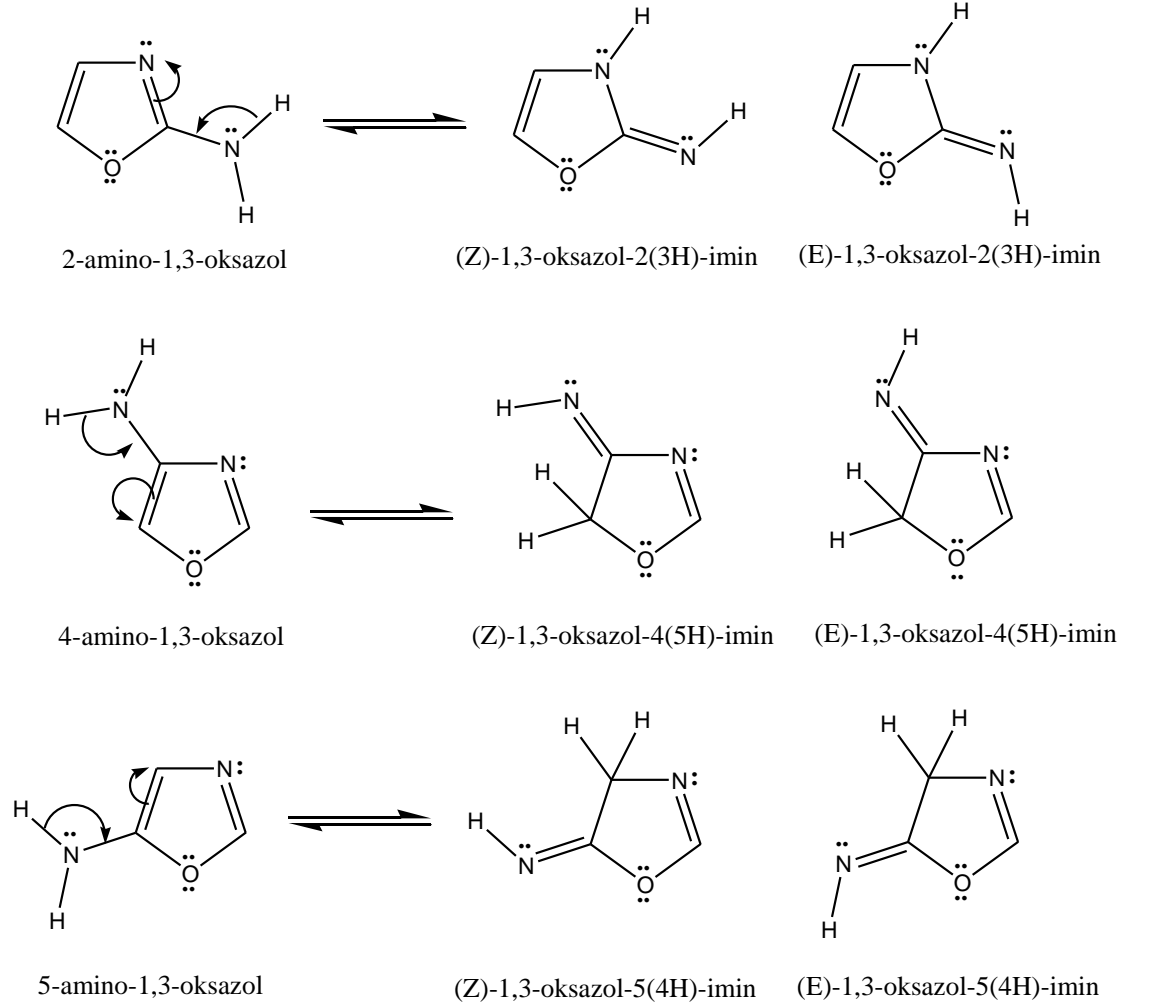
2-amino-1,3-oksazolde yan zincir tautomerizmi meydana gelir.



Heterohalkaya bağlı grupların türüne göre çeşitli proton tautomerizmi meydana gelir. Yan zincir tautomerizmine neden olan bazı bağlı gruplar aşağıdaki gibidir [Katritzky A.R, 1963].

<u>Bağlı grup</u>	<u>Proton Tautomerizmi</u>
-OH, Hidroksi	Hidroksi \rightleftharpoons Okso (=O)
-SH, Tiyol	Tiyol \rightleftharpoons Tiyon (=S)
-NH ₂ , Amin	Amin \rightleftharpoons İmin (=NH)
-CH ₃ , Metil	Metil \rightleftharpoons Metilen (=CH ₂)

Aminoksazoller oksazol halkası amino (-NH₂) grubunu içerdiği için yan zincir tautomerizmine bağlı olarak amin-imin tautomer dengesi söz konusudur. Aminoksazollerdeki amino- imino tautomer dengesi aşağıdaki gibidir. İmin tautomerlerinde azot atomuna bağlı hidrojenin yönelmesine göre Z- (cis) ve E- (trans) izomerleri oluşur.



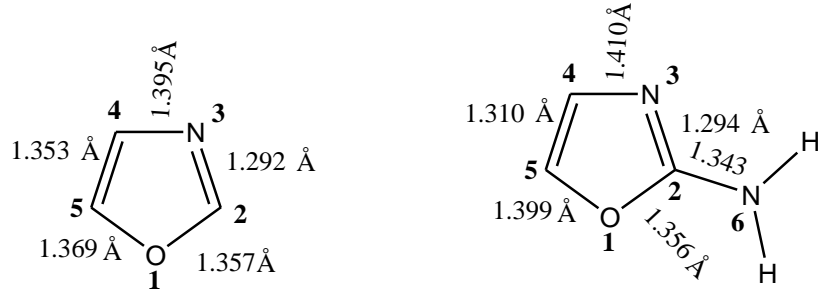
Amino-1,3-oksazollerdeki amin- imin tautomer dengeleri

1.3. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Yapılan literatür taramasında heterohalkalı aromatik bileşiklerin değişik tautomer dengelerine ait literatürde hem deneysel hem de teorik bir çok çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalarda genellikle tautomerlerin birbirlerine göre bağıl kararlılıkları, halkaya bağlı elektron çekici ve salıcı grupların tautomer dengesi üzerine etkileri, tautomer dengesinin geçiş halleri, tautomer dengesi üzerine polar ve apolar çözücülerin etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalarda özellikle halkaya bağlı grupların ve çözücünün polaritesinin tautomer dengesi üzerine önemli etkileri olduğu belirlenmiştir. Özellikle tautomerlerin dipol momentleri ile çözücünün polaritesi arasında yakın ilişkiler olduğu gözlenmiştir [Xue Y., 2011; Belaidi, S., 2011].

Literatürde beşli halkadaki substituent türüne (-OH, -NH₂, R...vb) bağlı olarak substitue amino diazol (tiyazol, imidazol), ikiden fazla hetero atom içeren azol ve türevlerinde meydana gelen farklı tautomer dengeleri ile ilgili hem deneysel hemde teorik çalışmalara rastlanmıştır. Aminoksazollerde meydana gelen amin-imin tautomer dengesine ait bir çalışmaya rastlanmamıştır. Literatürde konuyla ilgili yakın zamanlarda yapılan bir kaç benzer çalışma aşağıdaki gibi özetlenmiştir [Vries A.H., 1992; Kassimi N.B., 1996; Brooks D.A., 2005].

Oksazolün deneysel olarak bağ uzunlukları Kumar ve çalışma arkadaşları tarafından 1978 yılında mikrodalga spekturumu ve X-ray teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. 2-aminoksazol bileşiğinin geometrik parametreleri ise 1981 yılında Albinati tarafından benzer spektroskopik tekniklerle elde edilmiştir [Kumar, A., 1978; Albinati, A., 1981; Mollendal H., 2010].



Zeng ve Ren tarafından 2006 yılında yapılan teorik çalışmada, 2-amino-1,3-tiyazol bileşiğindeki amin-imin tautomer dengesi hem gaz fazında hem de farklı dielektrik sabitine sahip çözücü ortamlarında B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(3df,2p) seviyesinde DFT yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada ayrıca amin ve imin tautomerlerinin su molekülleri ile yapmış oldukları hidrat yapılarının tautomer dengesi üzerine etkileri ele alınmıştır. Çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Amino tautomerlerinin tüm durumlarda karalı yani tercih edilen tautomerler olduğu görülmüştür.
- İmin tautomerlerinin dipol momentleri daha yüksek elde edilmiş ve buna bağlı olarak polar çözücülerde tautomer dengesinin imin tarafına yöneldiği ve iki tautomer arasındaki enerji farkının polar çözücülerde azaldığı belirlenmiştir.
- Hidratize tautomerlerde tautomer dengesinin önemli ölçüde etkilendiği ve tautomer dengesine ait bariyer enerjisinin su molekülünün sayısına bağlı olarak düştüğü görülmüştür.

- d) Mevcut deneysel verilerle elde edilen sonuçların uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.
- e) Farklı temel setlerde elde edilen sonuçların enerji değerlerini fazla etkilemediği belirlenmiştir [Zeng Y.I., 2007].

Benzer bir teorik çalışma 2007 yılında Mohamed ve El-Harby tarafından yapılmıştır. Mono ve diamino-1,3-tiyazollerdeki amin-imin tautomer dengesi üzerine çözücü etkisi incelenmiştir. Yapılan incelemelerde her bir tautomerin bağıl kararlılıkları, amin-imin tautomer dengesine ait aktivasyon ve tepkime enerjileri, dipol momentleri ve diğer özelliklerinin gaz fazında ve çözücü fazında nasıl değiştiği ele alınmıştır. Bu çalışmada da yukardaki çalışmaya benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yine amino tautomerlerinin en kararlı tautomerler olduğu ve imin tautomerlerinin dipol momentlerinin büyük olduğu sonucuna varılmıştır. Mono aminotiyazollerde amin-imin tautomer dengesine ait en düşük bariyer enerjisinin 2-amino-1,3-tiyazol bileşiğinde meydana gelen amin-imin tautomer dengesine ait olduğu görülmüştür. Diamino-1,3-tiyazollerde amino (-NH₂) grubunun halkadaki konumunun tautomerlerin enerjilerini önemli ölçüde etkilediği sonucuna varılmıştır. Örneğin, diaminotiyazol bileşiği olan 2,4-diaminotiyazol bileşiğindeki imin tautomerinin tüm fazlarda daha kararlı olduğu görülmüştür [Al-Harbi A.W.H., 2005; Mohamed A.A., 2007].

2008 yılında aynı yazarlar tarafından 2-amino-1,3-tiyazoller ve 4-amino-1,3-tiyazollerdeki amin-imin tautomer dengesi üzerine bağlı grup ve çözücü etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada bağlı grup olarak flor (-F), metil (-CH₃), aldehit (-CHO) ve nitro (-NO₂) grupları seçilmiştir. Bu grupların hem gaz hemde çözücü fazında amin ve imin tautomerlerinin enerjilerini çok etkilediği ve buna bağlı olarak tautomer dengesi üzerine önemli etkileri olduğu görülmüştür. Örneğin, bağlı grup içeren 2-amino-1,3-tiyazollerdeki amin-imin tautomerleşmesinin 4-amino-1,3-tiyazollere göre daha kolay gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bağlı grupların halkadaki konumuna göre amin ve imin tautomerlerinin enerjilerinin önemli ölçüde değiştiği sonucuna varılmıştır [Mohamed A.A., 2008].

1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, aminokszollerde gerçekleşen amino- imino tautomer dengesi üzerine elektron salıcı ve çekici grupların etkisinin hem gaz fazında hem de farklı çözücü ortamlarında Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT) yöntemi kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Çözücü olarak kloroform (CHCl₃), dimetilsülfoksit (DMSO) ve su (H₂O) kullanılmıştır. Aminokszollerdeki beşli halkada hidrojen atomları

yerine elektron salıcı grup olarak amino (-NH₂) ve metil (-CH₃); elektron çekici grup olarak nitro (-NO₂) ve siyano (-CN) grupları seçilmiştir. Hesaplamalar B3LYP/6-31++G(d,p) düzeyinde gerçekleştirilmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda; aminokasollerdeki her bir tautomerin bağı grupların konumlarına göre farklı çözücü ortamda bağı kararlılıkları, tautomer dengesine ait enerji değerleri, geçiş hali yapıları, dipol momentleri hesaplamalı olarak elde edilmiştir. Bu çalışmanın literatürde eksik olan aminokasollerde gerçekleşen amino- imino tautomer dengesine ait bilgilerdeki boşluğu dolduracağı ve ileriki zamanlarda yapılacak deneysel çalışmalara yardımcı olacağı düşünülmektedir.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışma Şubat 2008-Aralık 2011 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yapılmıştır. Çalışmada, ab initio moleküler orbital yöntemlerini içeren GAUSSIAN 03W paket programından yararlanılmıştır [Frisch M.J., 2004]. Bilgisayar olarak kişisel imkanlarla alınmış olan Intel® Core(TM)2 Duo CPU T6600 2200 MHz, 3072 MB, 250 GB HD kapasiteli IBM uyumlu diz üstü bilgisayar kullanılmıştır.

Günümüzde, kimya biliminde kuantum mekaniği ve bilgisayara dayalı teorik hesaplamaları içeren teorik kimya ve hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. Teorik kimya kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar ve bu bağlı olarak kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilen bir yöntemdir ve bu yöntemde matematiksel yöntemler uygulanır ve elde edilen sonuçları yorumlayarak deneysel ve teorik kimya arasında ilişki kurmaya çalışır.

Hesaplamalı kimya ile deneysel yöntemlerle elde edilmesi mümkün olmayan (örneğin kısa ömürlü kararsız ara ürünler, geçiş halleri vb) moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Teorik hesaplama yöntemleri, deneysel verilerin analizi ve deney öncesi moleküler bir model oluşturmak amacıyla kullanılır. Bunun yanında, deneysel verilerin yetersiz oluşu ve veri alınamadığı durumlarda molekül yapı analizi, moleküler enerjiler, konformasyon durumları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve termodinamik özellikler hakkında teorik hesaplama yöntemleriyle bilgi sahibi olunabilir. Hesaplamalı kimya deneysel çalışmaları desteklemek veya deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin etmek için kullanılan bir yöntemdir. Hesaplamalı kimyanın temeli moleküler orbital (MO) yöntemine dayanır.

2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı

Moleküler orbital (MO) teoriye göre atomlar, bir molekül oluşturarak daha kararlı duruma geçtiklerinde elektronlar yepyeni bir dizilişle oluşan moleküler orbitallere yerleşirler. Moleküler orbitallerin sayısı, onları oluşturmak üzere bir araya gelen atomik orbitallerin sayısına eşittir Molekülün toplam dalga fonksiyonu da, moleküler orbital dalga fonksiyonlarının bir araya gelmesinden oluşur. MO kuramına göre; moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin çizgisel bileşimden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitaller dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini

oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar. Teorik olarak bir molekülün enerjisi ve diğer ilgili özellikleri, matematiksel olarak ifade edilen Schrödinger eşitliğinin çözümünden elde edilir. Schrödinger eşitliği kısaca aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'deki H; moleküler sisteminin Hamiltonian işlemcisi (kinetik ve potansiyel enerji işlemcisi), Ψ ; sistemin dalga fonksiyonu, E ise elektronik enerjisidir.

Tek elektronlu sistemler dışında Schrödinger denklemi çok zor bir denklem olduğundan yaklaşımlar yapılmadan tam çözümü mümkün değildir. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümünde çeşitli ihmaller ve yaklaşımlar yapılmaktadır. Örneğin, en basit M.O. yöntemi olan Hückel yöntemi, sadece konjuge sistemlere ve π -elektronu içeren sistemlere uygulanır. Bu nedenle Hückel moleküler yöntemindeki bu sınırlamalardan dolayı Schrödinger denklemini çözmek kolaydır. Günümüzde, bilgisayar teknolojisinin gelişmesi sayesinde, çok büyük moleküler sistemler için bile Schrödinger denkleminin tam çözümü gerçekleştirilebilmektedir.

Moleküler orbital kuramında, moleküler orbitaller elektron davranışını belirtmede kullanılan Ψ dalga fonksiyonlarıyla ifade edilir. Ψ matematiksel olarak atomik orbitallerin (Φ_v) doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO-atomik orbitallerin doğrusal bileşimi).

$$\Psi = \sum_v c_v \Phi_v \quad (2.2)$$

Çeşitli yaklaşımlar kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümü gerçekleştirilir. Tek elektronlu sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü kolaydır. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü çok zordur. Bu nedenle çözüm yapılırken bazı yaklaşımlar kullanılır. Kuantum mekaniğinde moleküler sistem çözümlenmeye çalışılırken yapılan ilk yaklaşım çekirdek ve elektronların hareketlerinin ayrı olarak ifade edildiği Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Alman fizikçi M.Born ve Amerikalı fizikçi J.Robert Oppenheimer tarafından öne sürülen bu yaklaşıma göre, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ederler ve bu nedenle Schrödinger denklemi çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklemlerle, elektron koordinatlarına bağlı bir denkleme ayrılabilir.

Moleküldeki çekirdekler (α, β), elektronlar ise (i,j) ile gösterilirse, molekülün tam Hamiltonian işlemcisi atomik birimlerde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{\mu_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

(2.3) nolu eşitlikteki ilk terim çekirdeğin kinetik enerji (T_c) işlemcisidir. İkinci terim elektronun kinetik enerji (T_e) işlemcisidir. Üçüncü terim atom numarası Z_{α} ve Z_{β} olan, $r_{\alpha\beta}$ α ve β çekirdeği arasındaki uzaklığı göstermek üzere çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji (V_{cc}) işlemcisidir. Dördüncü terim, i elektronu ile α çekirdeğinin arasındaki uzaklık r_{ij} olmak üzere çekirdek ve elektronlar arasındaki çekme potansiyel enerji (V_{ec}) işlemcisidir. Son terim, i ve j elektronları arasındaki uzaklık r_{ij} , olmak üzere elektronlar arasındaki itme potansiyel enerji (V_{ee}) işlemcisidir (Levine I.N., 1983). Tam hamiltonian kısaca aşağıdaki gibi gösterilir.

$$H = T_c + T_e + V_{cc} + V_{ec} + V_{ee} \quad (2.4)$$

Çok elektronlu sistem için, tam elektronik hamiltonian çekirdeğin kinetik enerji işlemcisi ve çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji işlemcisi ihmal edilerek atomik birimlerde aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Tam hamiltonian'nın çözümü karmaşık ve zordur. Bu nedenle son yıllarda MO yöntemleri ile yapılan kimyasal hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM ve GAUSSIAN gibi bilgisayar paket programları yardımıyla gerçekleştirilir. Bilgisayar programları kullanılarak yapılan ve Schrödinger eşitliğinin çözümüne dayanan kimyasal işlemler hesaplamalı kimyanın temel konularıdır. Hesaplamalı yöntemleri kullanacak araştırmacılar için üç temel yöntem vardır. Bunlar moleküler mekanik (MM), elektronik

yapıya dayalı yöntemleri içeren semiempirical (yarıdeneysel) MO ve ab initio MO yöntemleridir.

MM yöntemlerinde bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimler klasik fizik kuralları ile ifade edilir ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Bu nedenle MM yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda elektronik bağlı özellikler elde edilemez. Bu yöntemler oldukça hızlıdır. Moleküler mekanik yöntemlerini içeren değişik MM1, MM2, MM+, CHARM, MMFF gibi paket programları geliştirilmiştir.

Elektronik yapıya dayalı yöntemler kuantum mekaniğine dayanır, hesaplama süresi MM yöntemlerine göre çok fazladır ve çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşmaya çalışır. Elektronik yapıya dayalı yöntemlerin her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir.

Bunlar;

i) Belli bir molekül yapısının enerjisini hesaplama

ii) Geometri optimizasyonu gerçekleştirme

iii) Molekül içinde atomlar arası hareketten meydana gelen titreşim frekanslarını hesaplama [Bingham, R.C., 1975]

Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilebilen değerleri ifade eder. Semiempirical (yarıdeneysel) MO yöntemlerinde hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel parametreler kullanılır. Başka bir deyişle, bu yöntemde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Çok küçük sistemler için kullanılacağı gibi büyük moleküler sistemler içinde kullanılabilir. CNDO, INDO, MINDO/3, AM1, PM3 gibi bir çok hesaplama yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir. Ab initio MO yöntemleri semiempirical (yarı deneysel) MO yöntemlerinden daha ayrıntılı bir yöntemdir.

2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio terimi Latince kökenlidir ve “baştan, başlangıçtan” anlamına gelir; fiziksel anlamda sistemin sahip olduğu tüm elektronları göz önüne alındığını belirtir. Ab initio MO yöntemleri kuantum mekaniğe temellere dayanır ve bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir [Foresman J.B, 1996; Frisch A., 2000]. Semiempirical yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmaz. Ab initio MO yöntemlerinde, zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Schrödinger eşitliğini çözmeye çalışır ve doğrudan teorik prensiplere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir. Hesaplama süresi diğer yöntemlere göre binlerce kez daha fazladır. Buna karşılık gerçek

değerler ile doğruluk hassasiyeti kıyaslandığında güvenilirliği oldukça yüksek bir yöntemdir. Bu yöntemde hem gaz fazı hemde sıvı faz hesaplamaları yapılabilmektedir.

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımının dışında kendisiyle uyumlu alan yöntemi SCF (Self Consistent Field) olarak bilinen yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yöntemde serbest tanecik yöntemi esas alınır ve incelenen sistemdeki her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması çok zordur; çünkü incelenen elektronlar dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için değişim (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock (HF) teorisini geliştirmiştir.

Değişim yönteminde moleküler orbitaller matematiksel olarak eşitlik (2.2)'deki gibi atomik orbitallerin doğrusal bileşimi olarak ifade edilir (LCAO).

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.6)$$

(2.6) nolu denklemde $c_{\mu i}$ atomik orbital dalga fonksiyonlarının katsayılarını, χ_{μ} ise bu atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarını ifade etmektedir. Her bir moleküler orbital için uygun $c_{\mu i}$ katsayılarının belirlenmesi için değişim (variation) yönteminden yararlanılır. Gaussian ve diğer elektronik yapı programları moleküler orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Bir molekül içindeki moleküler orbitallerin (Ψ_i) matematiksel gösterimi temel setler olarak tanımlanır. (2.6) nolu eşitlikte χ_{μ} ile ifade edilen atomik orbitaller ise temel fonksiyonlar olarak bilinir. Ab initio programlarında slater tipi (STO) ve gaussian tipi olarak iki temel fonksiyon kullanılır. Gaussian tipi temel fonksiyonlar g ile gösterilir ve bu fonksiyonlar normalize şeklindedir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 d\tau = 1 \quad (2.7)$$

Örneğin; s, p_y ve d_{xy} gibi temel fonksiyonların gaussian tipi temel fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.8)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}$$

Bu Gaussian tipi temel fonksiyonlar ilkel (primitive) Gaussianlar olarak da tanımlanır. Örneğin p-tipi temel fonksiyon, p-tipi Gaussianların doğrusal birleşiminden ibarettir.

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.9)$$

Bu tip temel fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Sonuç olarak bu eşitlikler birleştirildiğinde bir temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır [Foresman J.B, 1996].

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.10)$$

Hartree-Fock yaklaşımları kullanarak elektronların hareketleri ayrıştırılır ve çok elektronlu dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazılır. Elektron-elektron itmesi bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi olarak hesaplanır. Bu hesaplamalar için “Self-Consistent Field” (SCF) metodu kullanılarak dögüsel işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemler, orbitalleri her dögüde geliştirerek, sonunda enerji sabit bir minimum değere ulaşana kadar devam eder. Bu hesaplamalar dögüsel yani tekrarlanarak devam eder ve ardı ardına yapılan hesaplamalar arasında önemli bir uyumsuzluk yoksa işlem tamamlanmış olur. Eğer bir uyumsuzluk varsa, $c_{\mu i}$ katsayılarına bağlı olarak fonksiyonlar arasında uyumluluk sağlanana kadar işleme devam edilir. Sonuca

fonksiyonların uymuyla ulaşıldığı için bu yöntem kendisiyle uyumlu alan yöntemi (Self-Consistent Field, SCF) denir.

HF teorisi, SCF ve değişim yöntemlerini içeren ve ab initio yöntemlerinin başlangıç noktasını oluşturan bir yöntemdir ve bu nedenle HF-SCF teorisini olarak ifade edilir. HF-SCF teorisi ile Schrödinger eşitliğindeki dalga fonksiyonu (Ψ) ve hamiltonian işlemcisi (H) bulunur. Buna bağlı olarak, ab initio hesapları yapabilen bilgisayar programları HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözerler. Bu yöntemde, (2.3) nolu eşitlikteki son terim elektron-elektron itmesi başlangıçta hesaplamalara özellikle alınmaz. Bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılmaktadır. Birçok ab-initio hesaplamaları, HF hesaplamalarıyla baslar, daha sonra korelasyon olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder. Bu korelasyon metodları, Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MPN, N burada düzeltme derecesidir.) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)'dir.

2.2.1. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP)

Møller ve Plesset, 1934 yılında elektron korelasyon probleminin çözümü için MP yöntemini geliştirmiştir. MP hesaplamaları zaman olarak çok uzun olduğundan genellikle daha düşük teori kullanılarak elde edilen bir geometri ile 'single-point' hesaplamalarla sınırlandırılır. Møller-Plesset pertürbasyon teorisi bir elektronik korelasyon yöntemidir. Bu yöntemde Hartree-Fock (HF) teorisinde tanımlanan Hamiltonian'a λV düzeltmesi eklenerek Hamiltonian iki kısımdan oluşur. V düzensizlik işlemcisi olarak bilinir.

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda V \quad (2.11)$$

λV terimi H_0 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder. λ 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan bir sistemin enerjisi E_{λ} ve dalga fonksiyonu Ψ_{λ} yeniden tanımlanır ve Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\Psi_{\lambda} = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots$$

$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.12)$$

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots)$$

Yeterli küçük perturbasyonlar için sadece $\Psi^{(0)}$ (Hartree-Fock dalga fonksiyonu) ve $\Psi^{(1)}$ (ilk düzenlenen dalga fonksiyonu) çok önemlidir. Daha büyük perturbasyonlar için, $\Psi^{(2)}$, $\Psi^{(3)}$, mutlaka hesaba katılmalıdır. λ 'ya bağlı olarak Møller-Plesset Pertürbasyon teorisi MP2,MP3,MP4 şeklinde tanımlanır. Bununla birlikte Møller Plesset pertürbasyon teorisi değişim yöntemi değildir ve bazen doğru enerjiden daha düşük enerjiler verebilir.

2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)

DFT, son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaya başlanan popüler bir elektron korelasyon yöntemidir. Bu metot ab initio metodlarla birçok yönden benzerlik gösterir. DFT hesapları, bir ab initio metodu olan Hartree-Fock teorisi ile yaklaşık aynı miktarda hesaplama kaynakları gerektirir. DFT yöntemleri, HF teoriden çok daha doğru sonuçlar verir. Alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir. DFT diğer ab initio yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hesaplama yaptığından çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir [Foresman J.B, 1996; Frisch A., 2000].

Hartree-Fock hesapları elektronlar arasındaki etkileşimleri sadece ortalama bir etki olarak hesaba katarken DFT hesaplamalarında, toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana gelen tek elektronlu yoğunluklara ayrıştırılır. DFT zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini de hesaba katar. Hartree-Fock yönteminde sistemin elektronik enerjisi dalga fonksiyonu Ψ 'ya bağlı iken DFT yönteminde enerji elektron olasılık yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Walter Kohn toplam elektronik enerjisi elektron olasılık yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade etmişlerdir. Bu ifade Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinir.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ce}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.13)$$

Hohenberg- Kohn teoremi toplam elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade eder. Bu eşitlikteki birinci terim, birbirleriyle etkileşime girmeyen elektronlara ait kinetik enerji terimidir. İkinci terim, i elektronu ile çekirdek arasındaki etkileşme sonucu meydana gelen dış potansiyel olarak tanımlanır. Üçüncü ve dördüncü terim elektron korelasyon katkısını içeren terimlerdir; tüm elektron-elektron etkileşimlerini içine alır. Bu terimler 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından ileri sürülen ve Kohn-Sham (KS) teoremi olarak bilinen teoriye göre tanımlanır. Üçüncü terim, elektronlar arasındaki etkileşmeler kaynaklanan Coulomb itme terimini, dördüncü terim ise elektronlar arasındaki

etkileşmelerin geriye kalan kısmını içeren ve değiş-tokuş korelasyon terimini ifade eder. Sonuçta 2.13 nolu eşitlikteki tüm terimler elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonudur [Hohenberg, W., 1964; Parr, R. G., 1989].

Toplam elektronik enerjiye en fazla katkı ilk üç terimden kaynaklanır. E_{XC} , değiş-tokuş (E_X) ve korelasyon (E_C) enerjisi şeklinde iki terime ayrılır; bu iki terimin toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{XC} = E_X + E_C = \int \rho(r)\varepsilon_X[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_C[\rho(r)]dr \quad (2.14)$$

Bu eşitlikteki ε_X ve ε_C tanecik başına düşen enerjiyi ifade etmektedir. E_{XC} 'in tanımlanabilmesi için üç farklı yaklaşım geliştirilmiştir.

1. Lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA)
2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)
3. Hibrit yaklaşımı

LDA yaklaşımında elektron yoğunluğu sabit kabul edilir. ve yük yoğunluğunun bir molekülde son derece yavaş değiştiği kabul edilir. GGA yaklaşımında ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak tanımlanmıştır. . Bu yaklaşım lokal olmayan yoğunluk yaklaşımı olarak ta ifade edilir. Genellikle GGA, LDA üzerine yapılan iyileştirmelerle oluşturulmaktadır. Hibrit yaklaşımlarında ise E_{XC} 'in tanımlanması için LDA ve GGA'daki tanımlamalara ek olarak elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan ve Hartree-Fock yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş enerjisini de (HF-değiş-tokuş, E_X^{HF}) hesaba katar. Bu nedenle değiş-tokuş enerjisi hibrit yaklaşımında tam olarak ifade edilmiş ve E_{XC} E_{XC}^{DFT} ile E_X^{HF} enerjisinin lineer kombinasyonundan oluşmuştur. E_{XC} genel olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2}(E_X^{HF} + E_{XC}^{DFT}) \quad (2.15)$$

2.15 nolu eşitlikteki E_{XC}^{DFT} terimi LDA ve GGA yaklaşımlarında ifade edilen elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ifade eder. Hibrit yaklaşımı değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini (E_{XC}) daha iyi hesaplar ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT yaklaşımları yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin,

toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller kombinasyon seçimine bağlı olarak değişik sembollerle ifade edilir. Bir karma model de E_{XC} için enerji ifadeleri birleştirilerek farklı şekilde enerji ifadeleri elde edilebilir.

Örneğin, hibrit yaklaşımında, BLYP sembolü ile gösterilen modelde E_{XC} , Becke tarafından tanımlanan değiş-tokuş ile Lee, Yang ve Parr (LYP) tarafından tanımlanan korelasyon terimlerinin lineer kombinasyonundan oluşur. Hibrit yaklaşımında en popüler model B3LYP sembolü ile gösterilen Becke tipi üç parametrelili değiş-tokuş ile LYP korelasyon terimlerinden oluşur ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LDA} + c\Delta E_C^{LYP} \quad (2.16)$$

(2.16) nolu eşitlikteki a, b, c parametreleri değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin B3LYP hibrit terimlerinin oluşumundaki katkılarını ifade eder. Becke, a, b, c parametrelerinin değerini atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamış ve değerlerini sırayla 0.20, 0.72 ve 0.81 olarak bulmuştur. Örneğin, B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumunda en fazla katkı LYP korelasyon terimidir. Bu şekilde farklı hibrit fonksiyonelleri (B3PW91 gibi) tanımlanmıştır [Hohenberg, W., 1964].

2.3. Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda 2.10 nolu eşitlikte bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler. Slater tipi orbitallerin (STO) ya da Gaussian tipi orbitallerin (GTO) doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel setler oluşturulur. Temel setler çeşitli sembollerle ifade edilir. Teorik bir hesaplama, teorik bir yöntem ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen bir çok temel seti bünyesinde bulundurur. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bir temel fonksiyon, gaussian tipi atomik fonksiyonların (ilkel) doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) gaussianlar olarak adlandırılır.

Temel setler, temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-311+G(d,p)...gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne

kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Bununla birlikte temel fonksiyon sayısı artıkça daha güçlü bilgisayarın kullanılması gerekmektedir. Temel setler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

- Minimal temel setler
- Split valans temel setler
- Polarize temel setler
- Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

2.3.1. Minimal temel setler

Minimal temel setler, moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların en az sayısını içerir. STO-2G, STO-3G sembolleriyle gösterilen temel setler minimal temel setlerdir. STO slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. 2G ve 3G ise temel fonksiyon başına iki ve üç tane ilkel gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir.

Örneğin etan molekülünde, STO-3G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 6 hidrojen atomunun her biri için 1 temel fonksiyon, karbon atomu için 5 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 14 tanedir. STO-3G temel seti, her temel fonksiyon 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel Gaussian fonksiyon sayısı 42 tanedir. Bu temel setler değerlik orbitallerini küresel ve küresel olmayan olarak iki şekilde tanımlar. Yani s ve p orbitalleri için birer tane temel fonksiyon tanımlar.

2.3.2. Split valans temel setler

Bu temel setler değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar. Yani minimal temel setlerdeki temel fonksiyon sayısı iki katına çıkarılır ve bu nedenle bu tür temel setler split valans çift zeta (double zeta) temel setler (3-21G, 4-21G, 6-31G, 6-311G...vb) olarak ifade edilir. Split valans çift zeta temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon, değerlik orbitalleri iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder.

Benzer şekilde triple split valans temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metodlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır.

2.3.3. Polarize temel setler

Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O,.....) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle oluşturulur. Örneğin, 6-31G(d) temel seti polarize bir temel settir ve ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G* sembolü ile de gösterilir ve orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p) (6-31G**)’dir. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonlarını kullanır. Örneğin 6-311G (3df,2df,p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu eklendiğini ifade eder.

2.3.4. Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

Diffuse fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için (ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler vb.) önemlidir. Temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi “+” işaretiyle gösterilir ve diffuse fonksiyonların eklendiğini ifade eder. Özellikle polarize temel setlere "diffuse" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretleriyle temsil edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini gösterir. Bizim hesaplamalarımızda kullandığımız 6-31++G(d,p) (6-31++G**) temel seti diffuse fonksiyonları içeren bir temel settir.

2.4. Çözücü Fazı Hesaplamalarında Kullanılan Yaklaşımlar

Şimdiye kadar anlatılan teorik bilgilerin hepsi gaz fazındaki sistemler için geçerlidir. Moleküler bir sistemin enerjisi ve diğer parametreleri gaz fazında ve çözücü fazında farklılık gösterir. Hesaplamalı kimyada çözücü fazında yapılan hesaplamalar kendi içinde uyumlu tepkime alanı (Self-Consistent Reaction Field, SCRF) yöntemleri olarak ifade edilir.

Kimyasal olayların birçoğu sıvı fazda gerçekleşir. Bu nedenle gaz fazında yapılan hesaplamalar yetersiz kalır.

Çözünen molekül ile çözücü arasındaki etkileşimleri hesaplamak için dört farklı SCRF yöntemi geliştirilmiştir. Bu dört tane SCRF yöntemi çözücüde her yerde aynı olan dielektrik sabitine bağlı olarak tanımlar. Dielektrik sabitinin her yerde aynı olduğu sistem tepkime alanı olarak ifade edilir. SCRF yöntemlerinde çözünen çözücü içinde bir boşluğa yerleştirilir. Bu yöntemlerde boşluk ve tepkime alanı farklı tanımlanmıştır.

Bu yöntemlerden birincisi ve en basiti olan Onsager Tepkime Alan yaklaşımıdır. Onsager yaklaşımında çözünenin, çözücü içerisinde yarıçapı a_0 olan küresel bir kovukta bulunduğu kabul edilir. Çözünen molekülünün dipolü çözücüde de bir dipol indükler ve sonrada çözücü dipol tarafından uygulanan elektriksel alan moleküler dipolle etkileserek net bir kararlılık sağlar. Bu model sınırlı sayıdaki model için geçerlidir ve dipol momenti sıfır olan moleküllerde her hangi bir etkileşim hesaplanamaz. Onsager modeli çok basit bir yaklaşımdır ve nicel olarak doğru sonuçlar vermez. Genellikle büyük biyolojik moleküller için kullanılır.

İkincisi ise Tomasi ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen 'Polarized Continuum Model' (PCM) yaklaşımıdır. PCM yaklaşımı çözücü fazında yapılan hesaplamalarda en çok kullanılanıdır. Bu yaklaşım çözücü içinde molekülün kapladığı boşluğu birbirine kenetlenmiş atomik küreler olarak tanımlar. Çözücünün tepkime alanındaki polarizasyonu sayısal olarak ifade edilir. Bu yaklaşım çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM yaklaşımı üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir ve 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 küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir [Miertus S., 1981; Jensen F., 1999].

Üçüncüsü ise Foresman tarafından önerilen Isodensity PCM (IPCM) yaklaşımıdır. IPCM yaklaşımı çözücü içinde çözünen molekülünün kapladığı boşluğu molekülün eş yoğunluk yüzeyi olarak ifade eder. Eş yoğunluk tekrarlanan SCF (değişim) işlemleriyle belirlenir. SCF işleminden sonra bulunan uygun eş yoğunluğa bağlı olarak belirlenen yoğunluk yüzeyi tepkime alanında çözünen molekülünün kapladığı boşluğa karşılık gelir ve bu boşluk kullanarak hesaplama gerçekleşir. SCF işlemi ile bulunan dalga fonksiyonu daha iyi bir eş yoğunluk yüzeyi bulmak için kullanılır ve SCF işlemi boşluğun şeklinin değişmediği duruma kadar devam eder.

Dördüncüsü ise Self-Consistent Isodensity PCM (SCIPCM) yaklaşımıdır. Bu yaklaşım IPCM'e benzer. IPCM yaklaşımı çözünen molekülün elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücü etkisi için sabit parametreler kullanır, bu yaklaşıma statik eş yoğunluk-PCM de denir. SCIPCM yaklaşımı ise aynı biçimde elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücünün çözünen molekül üzerindeki polarizasyon etkisini SCF yöntemini kullanarak hesaba dahil eder. Başka bir ifadeyle, SCIPCM yaklaşımında eş yüzey ve elektron yoğunluğunun birlikte kullanıldığı bir boşluk tanımlamıştır. SCIPCM çözünme enerjisini içine alan ve enerjiyi minimize eden elektron yoğunluğunu hesaba katar [Li Hui, 2004; Foresman J.B, 1996]. Her iki metotta oldukça iyi sonuçlar vermelerine karşın hesaplama süreleri çok uzundur ve makromoleküller için kullanılması zordur. Bu zorluk son yıllarda mega bilgisayarların kurulduğu hesaplamalı kimya laboratuvarları sayesinde çözümlenerek makromoleküller için hesaplamalar gerçekleştirilmektedir.

2.5. Geçiş Hali Teorisi (GHT)

Hesaplamalı kimyada geçiş konumu yapılarının belirlenmesi ve doğru olarak karakterize edilmesi önemlidir. Geçiş hali kimyasal bir tepkimede tepken ve ürün moleküllerini birleştirmek suretiyle karakterize edilen tepkenler ve ürünler arasında yüksek enerjili ara bir yapı olarak tanımlanır. Hesaplamalı kimya çalışmalarında geçiş halini belirlemek zordur. GHT, yaklaşık 75 yıl önce Eyring ve Wigner adlı bilim adamları tarafından geliştirilen ve teorik olarak kimyasal bir tepkimenin hız sabitinin yorumlanmasında kullanılan bir yöntem olarak geliştirilmiştir [Foresman J.B, 1996; Garrett B. C, 2005]. Bir tepkimedeki tepkenlerin ve geçiş hali yapısının termodinamik olarak dengede olduğu düşünülür. Kararlı moleküllerin geometrik yapıları ve diğer özellikleri çeşitli spektroskopik yöntemlerle deneysel olarak elde edilir. Geçiş hallerini belirlemek için deneysel yöntemler geliştirilmemiştir sadece tahmini geçiş halleri önerilir. Fakat hesaplamalı kimya yöntemleriyle geçiş halleri belirlenmektedir.

Bir reaksiyonun geçiş hali, reaksiyon koordinatı boyunca en yüksek enerjiye karşılık gelen özel bir haldir ve kararlı bir yapı değildir. Geçiş hali yapılarında moleküler sistem içinde bir dağılma (kopma) meydana gelmez. Geçiş halleri sadece sistemdeki atomların varlığını koruyarak maksimum enerjili yerleşimlerine karşılık gelen, son derece kısa ömürlü, birçok reaksiyon için gözlenemeyen geçici oluşumlardır. Bu sebeple geçiş halleri, doğrudan gözlenemez ve elde edilemezler. Bir geçiş hali, iki boyutlu potansiyel enerji-reaksiyon koordinatı grafiği boyunca en yüksek nokta ile temsil edilen maksimum enerjiye sahip moleküler yapıdır.

Hesaplamalı kimyada geçiş halleri bulunurken önce tepkenlerin ve ürünlerin yapıları aynı yöntem ve temel set kullanılarak ayrı ayrı elde edilir. Daha sonra bu yapılar kullanarak tepkenler ve ürünler arasındaki atomik yönelmelere göre enerji değişimini veren potansiyel enerji yüzeyi (Potential Energy Surface, PES) belirlenir ve bu yüzey üzerinde tepkenler ve ürünler arasında başlangıç yapısı bulunur. Gerçekte moleküler sistemin enerjisi, onun yapısındaki küçük değişimlerle değişir. Bir molekülün farklı geometrilerinin, enerji seviyelerindeki etkisini incelemenin yolu, potansiyel enerji yüzeylerini belirlemektir. Geometri ve geçiş konumu potansiyel enerji yüzeyinde, bir minimum noktaya karşılık gelir. Bu minimum noktaya saddle noktası denir. Saddle noktası tüm potansiyel enerji yüzeyindeki en yüksek enerjili, yüzeyin bir doğrultusunda maksimum iken, diğer kalan doğrultularda minimum enerjiye sahip noktadır.

Potansiyel enerji yüzeylerini incelendiğinde kararlı ve kararsız noktalar belirlenir. Bu noktalar belirlendikten sonra noktaların bölgesel minimum, bölgesel maksimum veya saddle noktasına mı karşılık geldiği araştırılır. Bu noktaların enerjilerini veren Hessian matrisinde mevcuttur. Hessian matrisindeki değerlerin hepsi pozitifse PES’de bir kararlı yani minimum noktaya karşılık gelir. Eğer hepsi negatifse kararsız yani maksimum noktaya karşılık gelir. Hessian matrisinde sadece bir tane negatif değeri olan ve kararlı nokta geçiş haline karşılık gelir. Hesaplamalı kimyada geçiş halini belirlemek için frekans hesaplamaları yapmak gerekir. Eğer frekans hesaplaması sonucu elde edilen frekans değerlerinde sadece bir tane negatif değer (imaginary) varsa geçiş hali yapısı olduğu sonucuna varılır [Bingham, R.C, 1975].

Hesaplamalı olarak her zaman kolay olmamasına rağmen yıllardır geçiş hali yapılarını tayin etmek mümkün olmuştur. Gaussian 03W paket programı geçiş hali yapılarını tayin etmek için Schlegel ve arkadaşları tarafından geliştirilen STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi Newton) yöntemini bünyesinde bulundurur. Gaussian 03W paket programı STQN yöntemini kullanarak tepken ve ürünlere ait uygun başlangıç geometrileri tanımlanarak geçiş hali yapılarını araştırır. Geçiş hali hesaplamalarında Opt=QST2 ve Opt=QST3 opsiyonları (keywords) kullanılır [Peng C., 1993; Peng C., 1996].

2.6. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada incelenen amin-imin tautomer dengelerine ait yapılan hesaplamalar hem gaz fazında ($\epsilon=1.0$) hem de kloroform ($\epsilon=4.71$, CHCl_3), dimetilsulfoksit ($\epsilon=46.83$, DMSO) ve su ($\epsilon=78.36$, H_2O) çözücülerini kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözücü fazı hesaplamalarında SCIPCM yönteminden yararlanılmıştır. Hesaplamalar, DFT (Density

Functional Theory) yöntemini içeren B3LYP (Becke tipi üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) düzeyinde yapılmıştır ve temel set olarak hem polarize hem de diffuse fonksiyonları içeren 6-31++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Hesaplamalar sonucunda, her bir yapının toplam enerjileri (E), dipol momentleri (μ), optimize geometrilere ait parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açılar) elde edilmiştir. Moleküllerin başlangıç geometrilerini elde etmek için GaussView 3.0 paket programından yararlanılmıştır [Dennington II, R., 2003]. Ayrıca optimize yapılara ait geometrik şekiller GaussView 3.0 paket programı kullanılarak elde edilmiştir.

Yapılan hesaplamalarda, ilk önce amin ve imin yapılarının E ve Z izomerleri gaz fazında optimize edilmiştir. Daha sonra gaz fazındaki optimize yapılardan yararlanarak her bir yapı yukarıda belirtilen çözücü ortamlarında SCIPCM yöntemi kullanılarak tekrar optimize edilmiştir. Optimize geometrilerden yararlanarak incelenen her bir tepkimeye ait geçiş hali (GH) geometrileri hem gaz hem de çözücü fazlarında elde edilmiştir. Gaussian paket programında geçiş hali optimizasyonu yapılırken QST2 opsiyonundan yararlanılmıştır. Bazı durumlarda üçüncü yapı (geçiş haline benzer) tanımlanarak QST3 opsiyonu da kullanılmıştır. Optimasyon sonucu elde edilen yapının geçiş hali yapısı olup olmadığı yapılan frekans hesaplaması sonucu elde edilen frekans değerlerinde sadece bir tane negatif değer olmasıyla anlaşılmıştır. Bazı hesaplamalarda özellikle amin-imin tautomerleşmesinde Z-izomerlerinin geçiş hali belirlenememiştir.

Yapılan frekans hesaplamaları sonucu, her bir yapıya ait sıfır nokta enerjisi ZPE (zero point energy), S (entropi) ve $H-H_0$ (thermal correction) değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan aşağıdaki eşitlikler kullanılarak her bir tautomer dengesine ait tepkime enerjileri (ΔE), tepkime entalpi değişimleri (ΔH), tepkime engeli enerjileri (ΔE^\ddagger), aktivasyon enerjileri (E_a), tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) ve aktivasyon serbest enerji değişimi (ΔG^\ddagger) hesaplanmıştır. Bu değerler standart koşullarda (298.15 K ve 1 atm) elde edilmiştir.

$$\Delta E = E_{Imin} - E_{Amin} \quad (2.17)$$

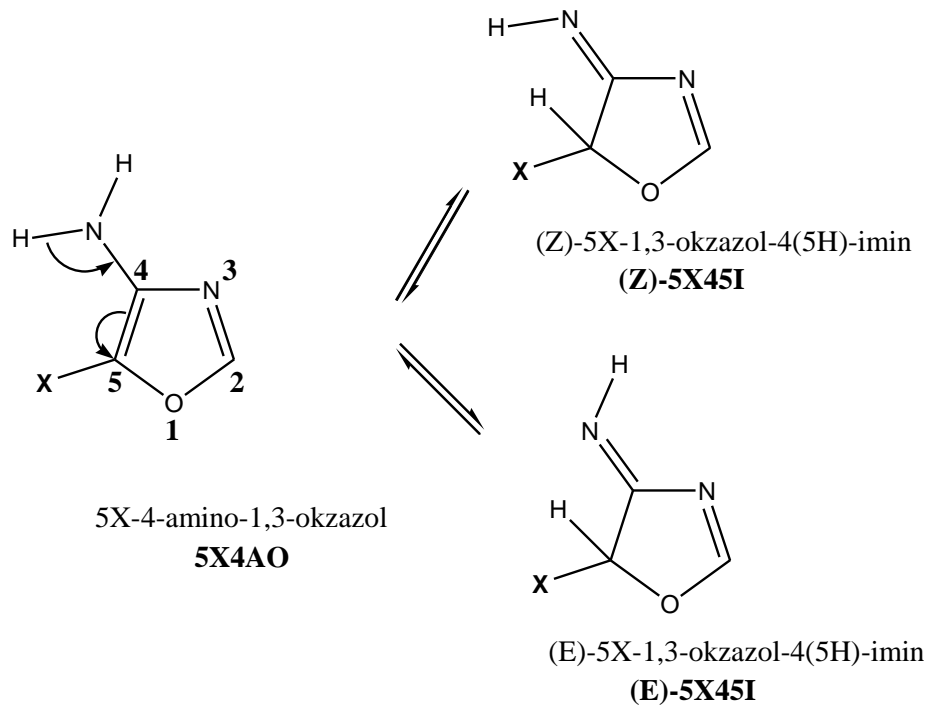
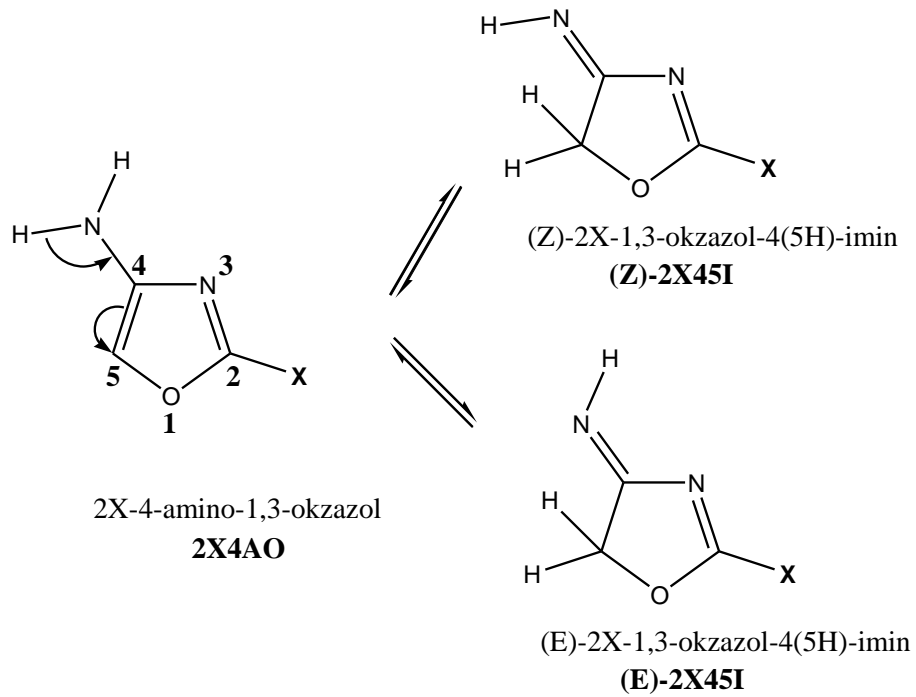
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + \Delta(ZPE) + \Delta(H - H_0) \\ \Delta(ZPE) &= (ZPE)_{Imin} - (ZPE)_{Amin} \\ \Delta(H - H_0) &= (H - H_0)_{Imin} - (H - H_0)_{Amin} \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\Delta E^\ddagger = E_{GH} - E_{Amin} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} E_a &= \Delta E^\ddagger + \Delta(\text{ZPE}) + \Delta(\text{H} - \text{H}_0) - RT \\ \Delta(\text{ZPE}) &= (\text{ZPE})_{\text{GH}} - (\text{ZPE})_{\text{Amin}} \\ \Delta(\text{H} - \text{H}_0) &= (\text{H} - \text{H}_0)_{\text{GH}} - (\text{H} - \text{H}_0)_{\text{Amin}} \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\Delta S = S_{\text{Imin}} - S_{\text{Amin}} \quad (2.21)$$

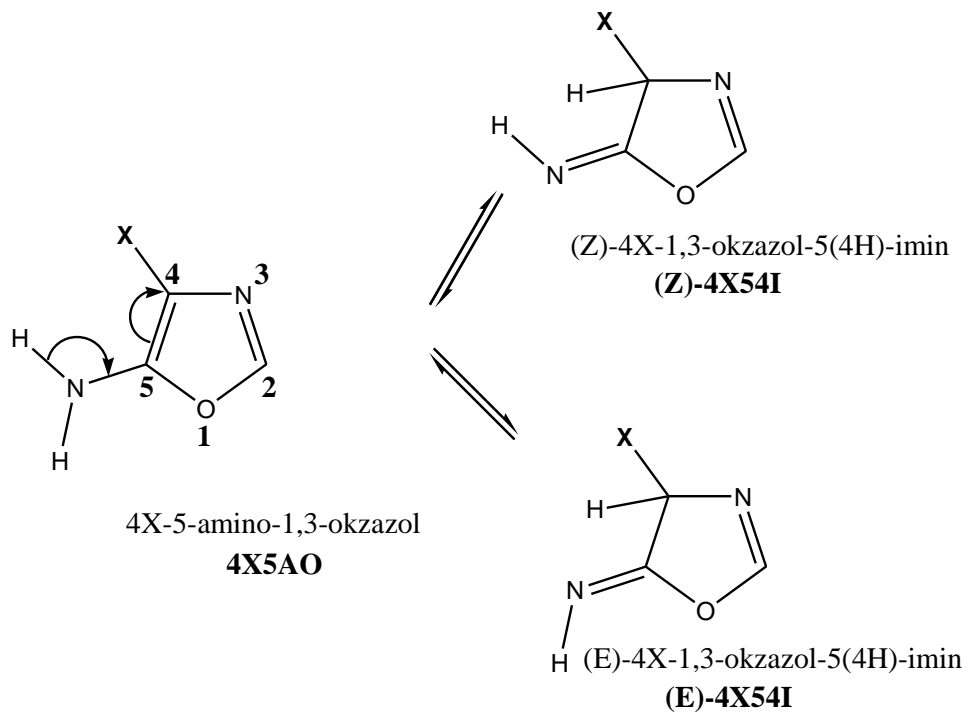
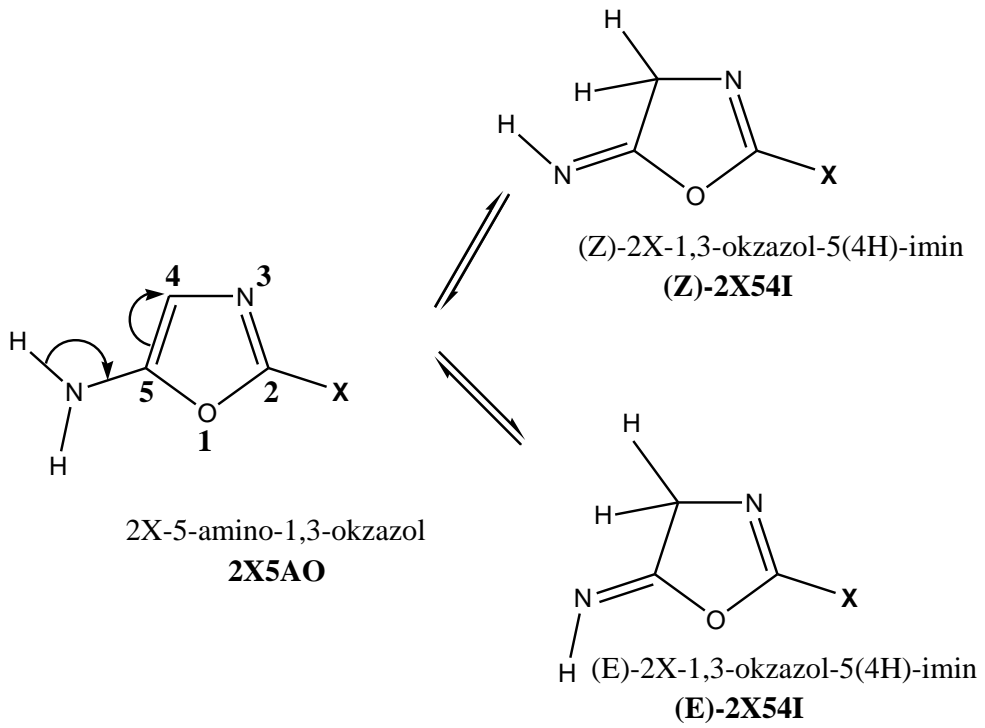
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.22)$$



amin tautomerleri

imin tautomeri

X: -H, -NH₂, -CH₃, -NO₂, -CN



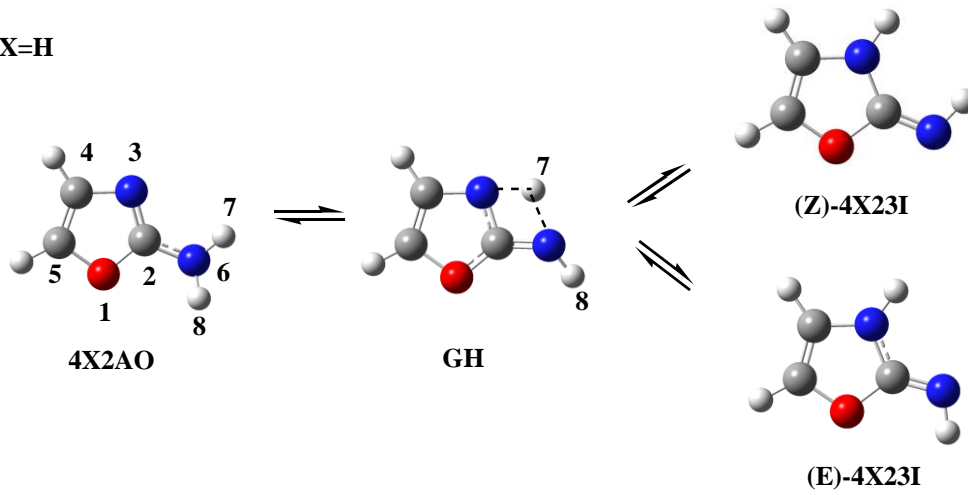
amin tautomerleri

imin tautomeri

X: -H, -NH₂, -CH₃, -NO₂, -CN

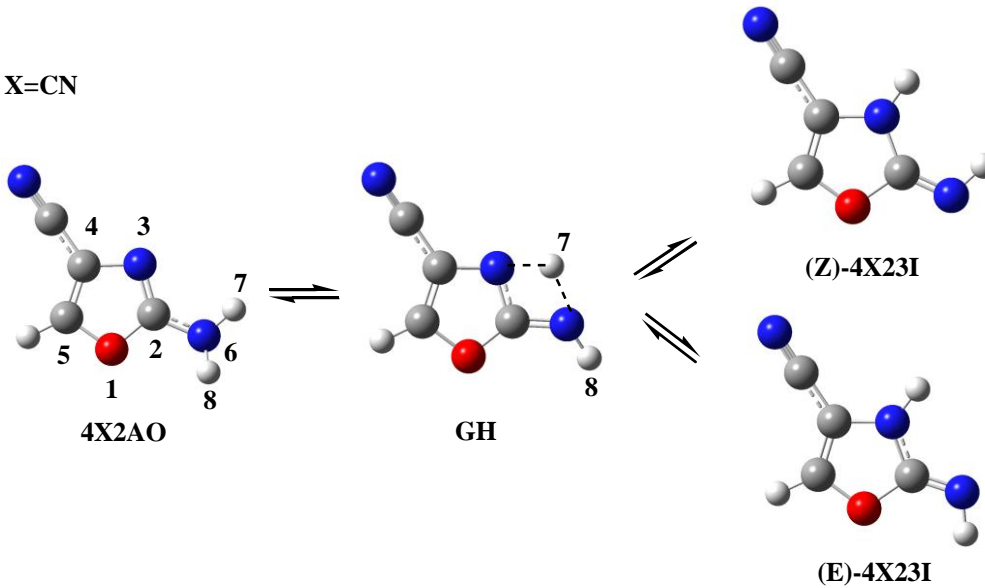
3.2. Gaz Fazı ve Farklı Çözücü Ortamlarında 2-amino-1,3-oksazol Türevlerindeki Amin- İmin Tautomer Dengelerine Ait Bulgular

X=H

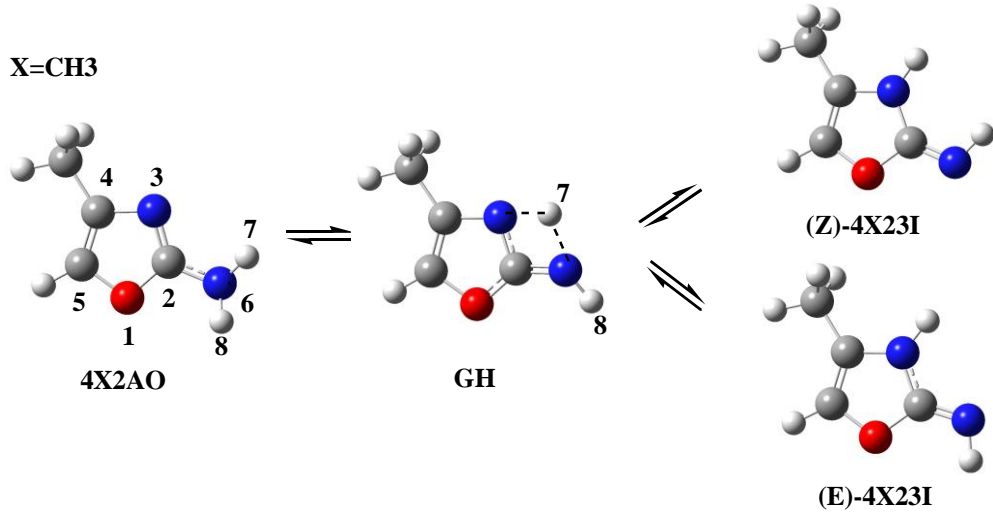


Şekil 3.1. 2-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.

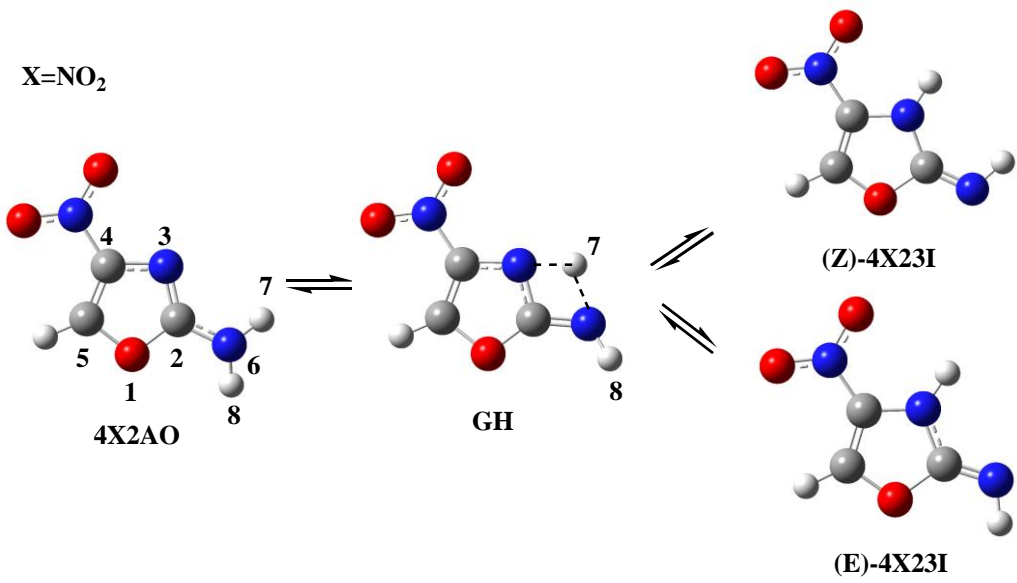
X=CN



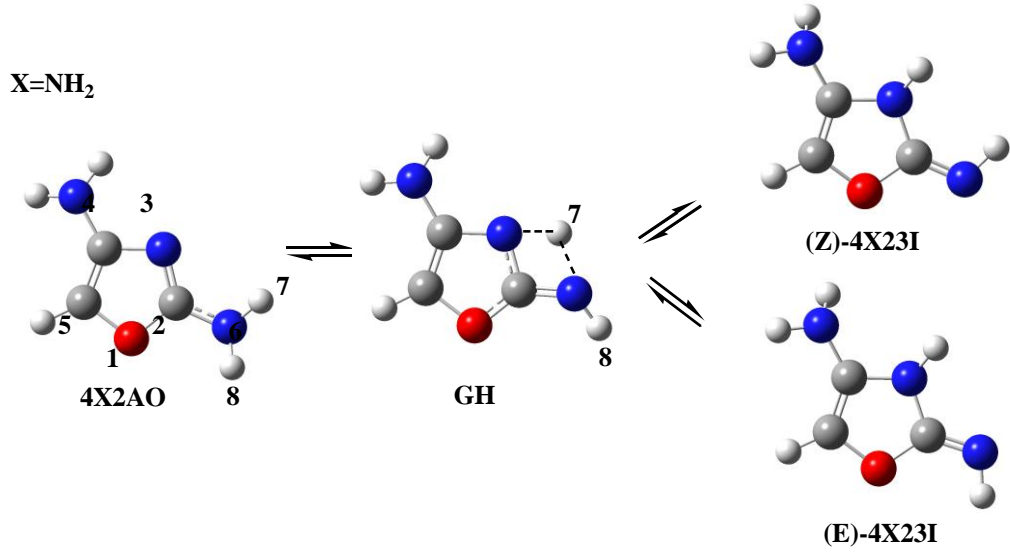
Şekil 3.2. 2-amino-4-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.3. 2-amino-4-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.4. 2-amino-4-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.5. 2,4-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.

Çizelge 3.1. 2-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre ^a	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.356	1.341	1.341	1.379	1.389	1.358	1.341	1.341	1.378	1.385
C2N3	1.302	1.337	1.336	1.391	1.381	1.305	1.335	1.335	1.382	1.375
N3C4	1.396	1.389	1.389	1.399	1.395	1.397	1.392	1.392	1.398	1.395
C4C5	1.353	1.356	1.356	1.341	1.342	1.352	1.355	1.355	1.341	1.341
C5O1	1.391	1.413	1.413	1.385	1.390	1.392	1.414	1.414	1.390	1.395
C2N6	1.371	1.320	1.320	1.273	1.272	1.366	1.324	1.324	1.279	2.707
N6H7	1.010	1.444	1.444	2.832	2.686	1.110	1.449	1.449	2.831	1.018
N3H7		1.312	1.312	1.006	1.007		1.310	1.310	1.008	1.008
N6H7N3		2.754	2.754				2.759	2.759		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.358	1.341	1.341	1.378	1.384	1.358	1.341	1.341	1.379	1.384
C2N3	1.306	1.334	1.334	1.379	1.373	1.306	1.334	1.334	1.379	1.373
N3C4	1.398	1.393	1.393	1.397	1.395	1.398	1.393	1.393	1.397	1.395
C4C5	1.352	1.355	1.355	1.340	1.341	1.352	1.355	1.355	1.341	1.341
C5O1	1.392	1.415	1.415	1.393	1.397	1.392	1.415	1.415	1.393	1.397
C2N6	1.365	1.325	1.325	1.282	1.281	1.365	1.325	1.325	1.282	1.281
N6H7	1.011	1.452	1.452	2.831	2.716	1.011	1.452	1.452	2.831	2.717
N3H7		1.309	1.309	1.009	1.008		1.309	1.309	1.009	1.008
N6H7N3		2.761	2.761				2.761	2.761		

^a Bu ve bundan sonraki çizelgelerde bağ uzunlukları Angstron (Å) birimi ile verilmiştir.

Çizelge 3.2. 2-amino-4-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.364	1.350	1.350	1.394	1.404	1.367	1.352	1.352	1.394	1.402
C2N3	1.300	1.337	1.337	1.390	1.380	1.304	1.336	1.336	1.382	1.376
N3C4	1.398	1.394	1.394	1.407	1.401	1.399	1.396	1.396	1.404	1.401
C4C5	1.361	1.364	1.364	1.351	1.351	1.361	1.364	1.364	1.352	1.352
C5O1	1.376	1.395	1.395	1.363	1.370	1.373	1.392	1.392	1.365	1.369
C2N6	1.363	1.312	1.312	1.266	1.265	1.355	1.313	1.313	1.270	1.270
N6H7	1.010	1.450	1.450	2.847	2.703	1.010	1.456	1.456	2.846	2.720
N3H7		1.310	1.310	1.007	1.007		1.308	1.308	1.009	1.009
N6H7N3		2.760	2.760				2.764	2.764		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.368	1.352	1.352	1.394	1.401	1.368	1.352	1.352	1.394	1.401
C2N3	1.306	1.336	1.336	1.378	1.373	1.306	1.336	1.336	1.378	1.373
N3C4	1.400	1.398	1.398	1.404	1.401	1.400	1.398	1.398	1.404	1.401
C4C5	1.361	1.364	1.364	1.352	1.352	1.361	1.364	1.364	1.352	1.352
C5O1	1.372	1.391	1.391	1.366	1.369	1.372	1.391	1.391	1.366	1.369
C2N6	1.353	1.313	1.313	1.273	1.272	1.353	1.313	1.314	1.273	1.272
N6H7	1.010	1.458	1.458	2.844	2.727	1.010	1.458	1.458	2.844	2.727
N3H7		1.307	1.307	1.010	1.009		1.307	1.307	1.010	1.009
N6H7N3		2.765	2.765				2.765	2.765		

Çizelge 3.3. 2-amino-4-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CH ₃					X= CH ₃				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.354	1.339	1.339	1.376	1.385	1.355	1.339	1.339	1.375	1.381
C2N3	1.301	1.336	1.336	1.390	1.381	1.304	1.334	1.334	1.382	1.375
N3C4	1.401	1.395	1.395	1.405	1.400	1.403	1.398	1.398	1.404	1.401
C4C5	1.355	1.359	1.359	1.343	1.344	1.355	1.359	1.359	1.343	1.344
C5O1	1.395	1.416	1.416	1.388	1.395	1.396	1.418	1.418	1.394	1.399
C2N6	1.372	1.321	1.321	1.274	1.273	1.367	1.325	1.325	1.280	1.279
N6H7	1.010	1.442	1.442	2.828	2.681	1.011	1.447	1.448	2.825	2.701
N3H7		1.313	1.312	1.007	1.007		1.311	1.311	1.008	1.008
N6H7N3		2.755	2.754				2.758	2.759		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= CH ₃					X= CH ₃				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.356	1.339	1.339	1.375	1.380	1.356	1.336	1.339	1.375	1.380
C2N3	1.305	1.333	1.333	1.378	1.373	1.305	1.340	1.333	1.378	1.373
N3C4	1.403	1.399	1.400	1.404	1.402	1.403	1.409	1.399	1.404	1.402
C4C5	1.354	1.358	1.358	1.344	1.344	1.354	1.356	1.358	1.344	1.344
C5O1	1.396	1.418	1.418	1.397	1.401	1.396	1.402	1.418	1.397	1.401
C2N6	1.366	1.326	1.327	1.283	1.282	1.366	1.352	1.327	1.283	1.282
N6H7	1.011	1.450	1.450	2.824	2.709	1.011	1.562	1.450	2.824	2.710
N3H7		1.310	1.310	1.009	1.009		1.234	1.310	1.009	1.009
N6H7N3		2.760	2.760				2.796	2.760		

Çizelge 3.4. 2-amino-4-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.369	1.355	1.355	1.405	1.415	1.374	1.358	1.358	1.405	1.413
C2N3	1.301	1.339	1.339	1.389	1.381	1.305	1.340	1.340	1.383	1.377
N3C4	1.378	1.378	1.378	1.390	1.386	1.378	1.379	1.379	1.389	1.386
C4C5	1.357	1.360	1.360	1.349	1.349	1.359	1.362	1.362	1.351	1.351
C5O1	1.375	1.392	1.392	1.357	1.364	1.369	1.387	1.387	1.356	1.360
C2N6	1.360	1.309	1.309	1.263	1.262	1.350	1.307	1.307	1.266	1.265
N6H7	1.010	1.449	1.449	2.888	2.741	1.010	1.453	1.453	2.872	2.747
N3H7		1.312	1.312	1.008	1.009		1.310	1.311	1.010	1.010
N6H7N3		2.761	2.761				2.763	2.764		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.376	1.359	1.359	1.405	1.413	1.376	1.359	1.359	1.405	1.413
C2N3	1.306	1.340	1.340	1.380	1.375	1.307	1.340	1.340	1.380	1.375
N3C4	1.379	1.380	1.380	1.389	1.386	1.379	1.380	1.380	1.388	1.387
C4C5	1.360	1.363	1.363	1.352	1.352	1.360	1.363	1.363	1.352	1.352
C5O1	1.366	1.384	1.384	1.355	1.359	1.366	1.384	1.384	1.355	1.359
C2N6	1.347	1.307	1.307	1.268	1.267	1.347	1.307	1.307	1.268	1.267
N6H7	1.010	1.455	1.455	2.866	2.749	1.010	1.455	1.455	2.866	2.749
N3H7		1.310	1.310	1.010	1.010		1.310	1.310	1.011	1.010
N6H7N3		2.765	2.765				2.765	2.765		

Çizelge 3.5. 2,4-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.344	1.332	1.332	1.372	1.380	1.346	1.332	1.332	1.369	1.374
C2N3	1.304	1.341	1.341	1.402	1.388	1.307	1.338	1.338	1.388	1.380
N3C4	1.393	1.389	1.389	1.406	1.399	1.394	1.392	1.392	1.403	1.399
C4C5	1.361	1.365	1.365	1.343	1.345	1.361	1.366	1.367	1.346	1.347
C5O1	1.407	1.427	1.427	1.397	1.404	1.409	1.430	1.430	1.405	1.410
C2N6	1.371	1.320	1.320	1.272	1.272	1.367	1.324	1.324	1.280	1.279
N6H7	1.010	1.443	1.444	2.818	2.681	1.010	1.449	1.449	2.820	2.700
N3H7		1.305	1.306	1.010	1.009		1.305	1.305	1.010	1.009
N6H7N3		2.748	2.750				2.754	2.754		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.347	1.332	1.332	1.368	1.372	1.347	1.332	1.332	1.368	1.372
C2N3	1.308	1.337	1.337	1.382	1.376	1.308	1.336	1.337	1.382	1.376
N3C4	1.395	1.394	1.394	1.400	1.398	1.395	1.394	1.394	1.400	1.398
C4C5	1.361	1.367	1.367	1.348	1.349	1.361	1.366	1.367	1.348	1.349
C5O1	1.409	1.430	1.431	1.409	1.413	1.409	1.430	1.431	1.409	1.413
C2N6	1.365	1.326	1.326	1.283	1.282	1.365	1.326	1.326	1.283	1.282
N6H7	1.011	1.452	1.450	2.823	2.708	1.011	1.452	1.450	2.823	2.708
N3H7		1.304	1.305	1.009	1.009		1.304	1.305	1.009	1.009
N6H7N3		2.756	2.755				2.756	2.755		

Çizelge 3.6. 2-amino-1,3-oksazol (4X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri

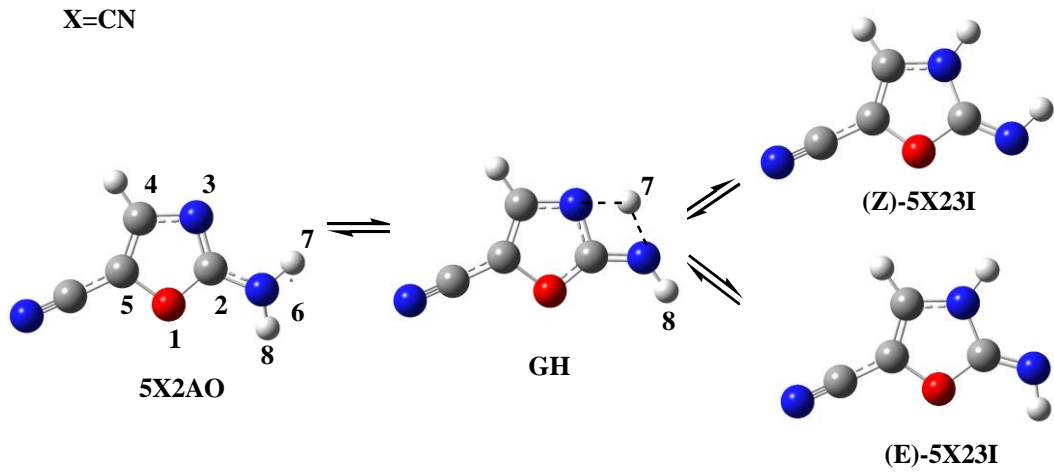
X	$\epsilon=1.0$			$\epsilon=4.71$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	4X2AO	GH _E	E izomer	4X2AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4569133 (1.845)	-301.3600161 (1.577) -301.3600157 (1.570)	-301.4415510 (3.571) -301.4416604 (1.884)	-301.4632904 (2.246)	-301.3635398 (2.004) -301.3635391 (2.008)	-301.4493360 (4.395) -301.4461499 (6.250)
CN	-393.6989615 (6.148)	-393.5987241 (3.801) -393.5987247 (3.799)	-393.6807941 (1.956) -393.6754689 (1.019)	-393.7093863 (7.475)	-393.6050569 (4.523) -393.6050570 (4.526)	-393.6906047 (2.203) -393.6879206 (1.269)
CH ₃	-340.7825682 (1.470)	-340.6862455 (1.897) -340.6862455 (1.893)	-340.7675326 (4.104) -340.7612329 (5.717)	-340.7885079 (1.810)	-340.6896319 (2.375) -340.6896319 (2.377)	-340.7752091 (4.977) -340.7719326 (6.851)
NO ₂	-505.9594940 (6.558)	-505.8580345 (4.286) -505.8580346 (4.289)	-505.9434685 (2.624) -505.9388159 (1.031)	-505.9715096 (8.158)	-505.8653491 (5.280) -505.8653489 (5.283)	-505.9530013 (3.156) -505.9506516 (1.276)
NH ₂	-356.8204318 (0.551)	-356.7221702 (2.702) -356.7221696 (2.698)	-356.8015854 (4.579) -356.7956327 (5.772)	-356.8287746 (0.790)	-356.7285193 (2.805) -356.7284887 (3.413)	-356.8118456 (5.676) -356.8084941 (7.278)
X	$\epsilon=46.83$			$\epsilon=78.36$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	4X2AO	GH _E	E izomer	4X2AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4657521 (2.418)	-301.3649199 (2.194) -301.3649198 (2.192)	-301.4523180 (4.711) -301.4506161 (6.691)	-301.4658852 (2.428)	-301.3649945 (2.202) -301.364994 (2.200)	-301.4524798 (4.729) -301.4508637 (6.716)
CN	-393.7132974 (7.968)	-393.6074586 (4.794) -393.6074590 (4.793)	-393.6943753 (2.263) -393.6930423 (1.441)	-393.7135075 (7.994)	-393.6075876 (4.805) -393.6075884 (4.807)	-393.6945793 (2.267) -393.6933261 (1.451)
CH ₃	-340.7908400 (1.969)	-340.6909407 (2.576) -340.6909407 (2.576)	-340.7781207 (5.295) -340.7763784 (7.300)	-340.7909669 (1.978)	-340.6910115 (2.587) -340.6810933 (4.776)	-340.7782777 (5.311) -340.7766256 (7.325)
NO ₂	-505.9761921 (8.821)	-505.8682538 (5.701) -505.8682537 (5.702)	-505.9567501 (3.384) -505.955828 (1.420)	-505.9764467 (8.856)	-505.8684124 (5.724) -505.8684126 (5.725)	-505.9569538 (3.396) -505.9558566 (1.429)
NH ₂	-356.8321123 (0.899)	-356.7285081 (2.870) -356.7284718 (3.533)	-356.8160052 (6.153) -356.8141142 (8.001)	-356.8322948 (0.907)	-356.7312504 (3.051) -356.7312100 (3.759)	-356.8162365 (6.171) -356.8144349 (8.042)

Toplam enerji değerleri Hartree, dipol moment değerleri ise Debye(D) biriminde verilmiştir.

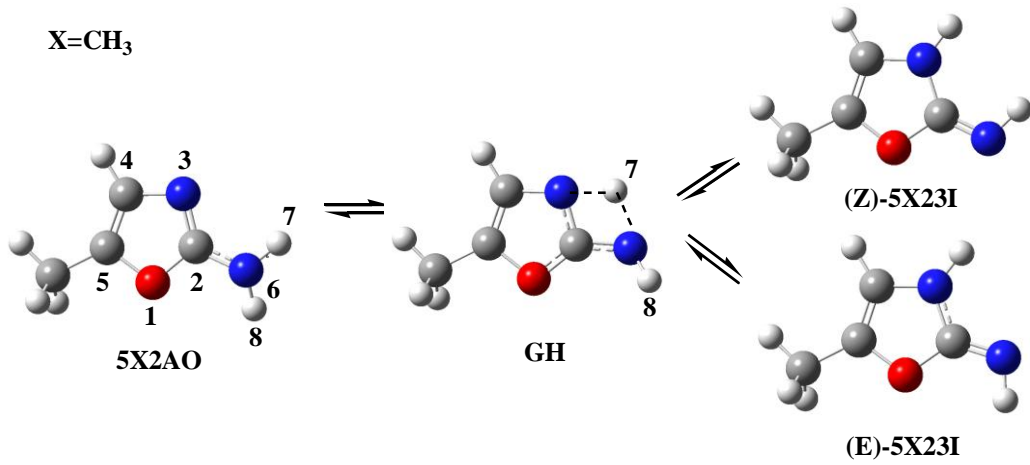
Bundan sonraki çizelgelerde toplam enerji ve dipol momentler aynı birimle verilmiştir.

Çizelge 3.7. 2-amino-1,3-oksazol (4X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol⁻¹)

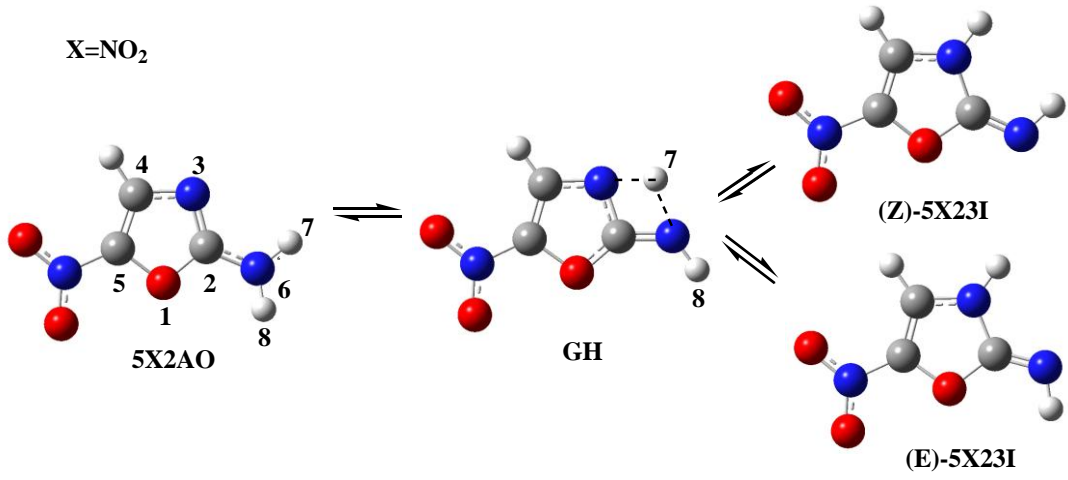
		E izomer					Z izomer				
		4X2AO					4X2AO				
		X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂	X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂
ε= 1.0	ΔE[‡]	60.80	62.90	60.44	63.67	61.66	60.80	62.90	60.44	63.67	61.66
	ΔE	8.95	11.40	9.43	10.06	11.83	13.49	14.74	13.39	12.97	15.56
	Ea	56.76	58.90	56.44	59.65	57.58	56.76	58.90	56.44	59.65	57.58
	ΔG[‡]	56.83	58.94	56.53	59.69	57.61	56.83	58.94	56.52	59.69	57.61
	ΔH	9.19	10.98	9.08	9.58	11.49	12.95	14.31	12.92	12.48	15.19
	ΔG	8.95	10.52	8.84	9.53	11.54	12.15	13.71	11.63	12.24	15.29
ε= 4.71	ΔE[‡]	62.59	65.47	62.04	66.22	62.91	62.59	65.47	62.04	66.22	62.93
	ΔE	8.76	11.78	8.34	11.61	10.62	10.76	13.47	10.40	13.09	12.73
	Ea	58.54	61.46	58.04	62.59	58.84	58.54	61.46	58.04	62.59	58.84
	ΔG[‡]	58.66	61.58	58.17	62.66	58.89	58.67	61.58	58.17	62.66	58.88
	ΔH	8.39	11.44	8.07	11.18	10.30	10.40	13.17	10.13	12.71	12.43
	ΔG	8.28	11.13	7.99	11.12	10.23	10.26	12.72	9.99	12.60	12.40
ε= 46.83	ΔE[‡]	63.27	66.41	62.69	67.73	65.01	63.27	66.41	62.69	67.73	65.03
	ΔE	8.43	11.87	7.98	12.20	10.11	9.50	12.71	9.07	12.78	11.29
	Ea	59.22	62.41	58.68	63.71	61.00	59.22	62.41	58.68	64.09	61.00
	ΔG[‡]	59.36	62.54	58.83	63.80	61.11	59.36	62.54	58.83	63.80	61.09
	ΔH	8.08	11.54	7.72	11.78	9.78	9.21	12.46	8.87	12.61	11.01
	ΔG	8.02	11.27	7.69	11.68	9.61	9.16	12.18	8.84	12.51	10.85
ε= 78.36	ΔE[‡]	63.31	66.46	62.72	67.79	63.41	63.31	66.46	68.95	67.79	63.43
	ΔE	8.41	11.88	7.96	12.23	10.08	9.43	12.66	9.00	12.92	11.21
	Ea	59.26	62.47	58.72	63.77	59.33	59.26	62.46	58.78	63.77	59.33
	ΔG[‡]	59.40	62.59	58.86	63.85	59.42	59.40	62.59	58.76	63.86	59.40
	ΔH	8.07	11.55	7.71	11.82	9.75	9.14	12.42	8.80	12.60	10.93
	ΔG	8.00	9.72	7.67	11.71	7.67	9.10	12.49	8.78	12.49	10.76



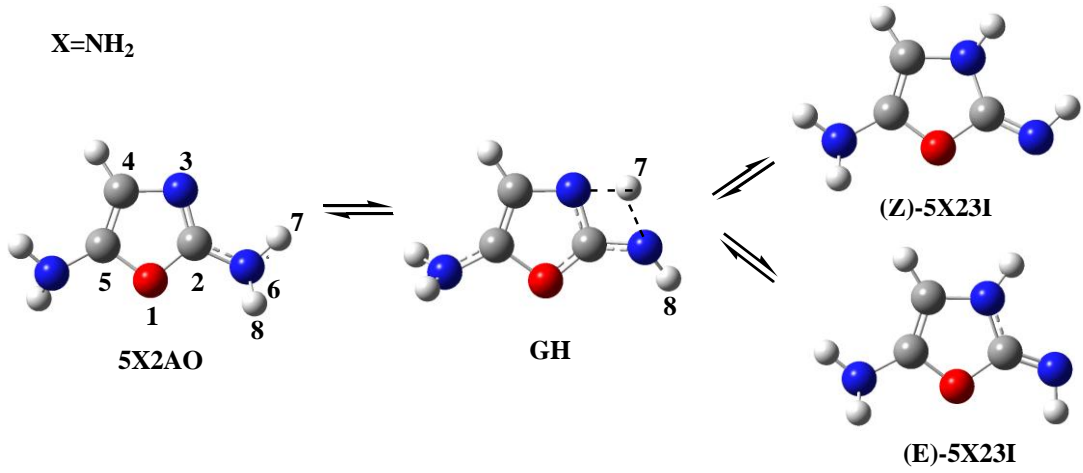
Şekil 3.6. 2-amino-5-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.7. 2-amino-5-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.8. 2-amino-5-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.9. 2,5-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.

Çizelge 3.8. 2-amino-5-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.351	1.335	1.335	1.380	1.387	1.353	1.337	1.336	1.379	1.385
C2N3	1.311	1.350	1.350	1.401	1.391	1.318	1.351	1.352	1.395	1.388
N3C4	1.377	1.364	1.364	1.381	1.375	1.374	1.361	1.361	1.374	1.371
C4C5	1.366	1.372	1.372	1.351	1.353	1.367	1.373	1.374	1.353	1.355
C5O1	1.398	1.428	1.428	1.391	1.398	1.399	1.427	1.429	1.395	1.401
C2N6	1.356	1.306	1.306	1.266	1.266	1.345	1.307	1.304	1.270	1.270
N6H7	1.009	1.434	1.434	2.834	2.680	1.009	1.451	1.436	2.834	2.702
N3H7		1.316	1.316	1.007	1.008		1.305	1.317	1.010	1.010
N6H7N3		2.750	2.750				2.756	2.753		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.353	1.336	1.336	1.380	1.385	1.353	1.336	1.336	1.380	1.385
C2N3	1.321	1.353	1.353	1.392	1.386	1.321	1.353	1.353	1.392	1.386
N3C4	1.372	1.359	1.359	1.372	1.369	1.372	1.359	1.359	1.372	1.369
C4C5	1.368	1.375	1.375	1.354	1.355	1.368	1.375	1.375	1.354	1.355
C5O1	1.399	1.429	1.429	1.398	1.402	1.399	1.429	1.429	1.398	1.402
C2N6	1.341	1.303	1.303	1.272	1.272	1.341	1.303	1.303	1.272	1.272
N6H7	1.009	1.436	1.436	2.834	2.713	1.009	1.436	1.436	2.834	2.713
N3H7		1.318	1.318	1.011	1.010		1.318	1.318	1.010	1.010
N6H7N3		2.754	2.754				2.754	2.754		

Çizelge 3.9. 2-amino-5-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CH ₃					X= CH ₃				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.358	1.342	1.342	1.379	1.388	1.359	1.342	1.342	1.378	1.384
C2N3	1.299	1.333	1.333	1.387	1.378	1.302	1.331	1.331	1.379	1.372
N3C4	1.399	1.394	1.394	1.403	1.399	1.401	1.397	1.397	1.402	1.400
C4C5	1.355	1.357	1.357	1.343	1.344	1.354	1.357	1.357	1.523	1.343
C5O1	1.398	1.422	1.422	1.392	1.400	1.399	1.423	1.423	1.398	1.403
C2N6	1.374	1.323	1.323	1.274	1.273	1.370	1.327	1.327	1.281	1.280
N6H7	1.011	1.444	1.445	2.832	2.687	1.011	1.451	1.451	2.830	2.708
N3H7		1.313	1.312	1.006	1.006		1.309	1.309	1.008	1.007
N6H7N3		2.757	2.757				2.760	2.760		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= CH ₃					X= CH ₃				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.359	1.342	1.342	1.378	1.383	1.359	1.342	1.342	1.378	1.383
C2N3	1.303	1.330	1.330	1.375	1.370	1.303	1.330	1.330	1.375	1.370
N3C4	1.402	1.398	1.398	1.402	1.400	1.402	1.399	1.399	1.401	1.400
C4C5	1.354	1.357	1.357	1.343	1.343	1.354	1.357	1.357	1.343	1.343
C5O1	1.399	1.423	1.423	1.401	1.405	1.399	1.423	1.423	1.401	1.405
C2N6	1.368	1.329	1.329	1.283	1.282	1.368	1.329	1.329	1.283	1.283
N6H7	1.011	1.454	1.454	2.830	2.717	1.011	1.454	1.454	2.830	2.717
N3H7		1.308	1.308	1.008	1.008		1.308	1.308	1.008	1.008
N6H7N3		2.762	2.762				2.762	2.762		

Çizelge 3.10. 2-amino-5-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.351	1.336	1.336	1.384	1.391	1.352	-	1.337	1.384	1.390
C2N3	1.317	1.355	1.355	1.406	1.396	1.328	-	1.360	1.401	1.394
N3C4	1.373	1.359	1.359	1.376	1.371	1.364	-	1.351	1.366	1.363
C4C5	1.365	1.372	1.372	1.349	1.352	1.371	-	1.379	1.355	1.357
C5O1	1.382	1.407	1.407	1.371	1.377	1.383	-	1.408	1.374	1.379
C2N6	1.349	1.302	1.302	1.263	1.263	1.333	-	1.297	1.266	1.265
N6H7	1.008	1.435	1.435	2.837	2.681	1.009	-	1.438	2.837	2.703
N3H7		1.317	1.317	1.008	1.009		-	1.317	1.011	1.011
N6H7N3		2.752	2.752				-	2.755		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.353	-	1.338	1.384	1.389	1.353	-	1.338	1.384	1.389
C2N3	1.333	-	1.362	1.400	1.393	1.333	-	1.362	1.399	1.393
N3C4	1.360	-	1.347	1.361	1.359	1.359	-	1.347	1.361	1.358
C4C5	1.373	-	1.382	1.358	1.360	1.373	-	1.382	1.359	1.360
C5O1	1.383	-	1.408	1.376	1.380	1.383	-	1.408	1.376	1.380
C2N6	1.328	-	1.295	1.267	1.266	1.328	-	1.295	1.267	1.266
N6H7	1.009	-	1.439	2.837	2.711	1.009	-	1.439	2.837	2.712
N3H7		-	1.317	1.012	1.012		-	1.317	1.012	1.012
N6H7N3		-	2.756					2.756		

Çizelge 3.11. 2,5-diamino-1,3-oksazol bileşiginde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.364	1.336	1.336	1.386	1.396	1.366	1.345	1.346	1.383	1.391
C2N3	1.296	1.338	1.338	1.389	1.374	1.298	1.329	1.329	1.376	1.367
N3C4	1.402	1.390	1.388	1.425	1.414	1.406	1.403	1.403	1.418	1.412
C4C5	1.357	1.360	1.357	1.345	1.345	1.356	1.359	1.359	1.345	1.345
C5O1	1.391	1.441	1.454	1.380	1.387	1.391	1.423	1.422	1.389	1.394
C2N6	1.377	1.323	1.322	1.273	1.273	1.374	1.331	1.331	1.281	1.280
N6H7	1.011	1.444	1.439	2.798	2.683	1.012	1.452	1.451	2.818	2.705
N3H7		1.309	1.312	1.009	1.007		1.308	1.308	1.008	1.007
N6H7N3		2.753	2.751				2.760	2.759		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.366	1.346	1.346	1.383	1.389	1.366	1.346	1.346	1.383	1.389
C2N3	1.298	1.328	1.328	1.370	1.365	1.298	1.328	1.328	1.370	1.365
N3C4	1.408	1.405	1.405	1.415	1.412	1.408	1.405	1.405	1.415	1.412
C4C5	1.356	1.359	1.359	1.345	1.346	1.356	1.359	1.359	1.345	1.345
C5O1	1.392	1.423	1.423	1.393	1.397	1.392	1.422	1.423	1.393	1.397
C2N6	1.373	1.333	1.333	1.284	1.283	1.373	1.333	1.333	1.284	1.283
N6H7	1.012	1.454	1.454	2.827	2.715	1.012	1.455	1.454	2.828	2.716
N3H7		1.307	1.307	1.008	1.008		1.307	1.307	1.008	1.008
N6H7N3		2.761	2.761				2.762	2.761		

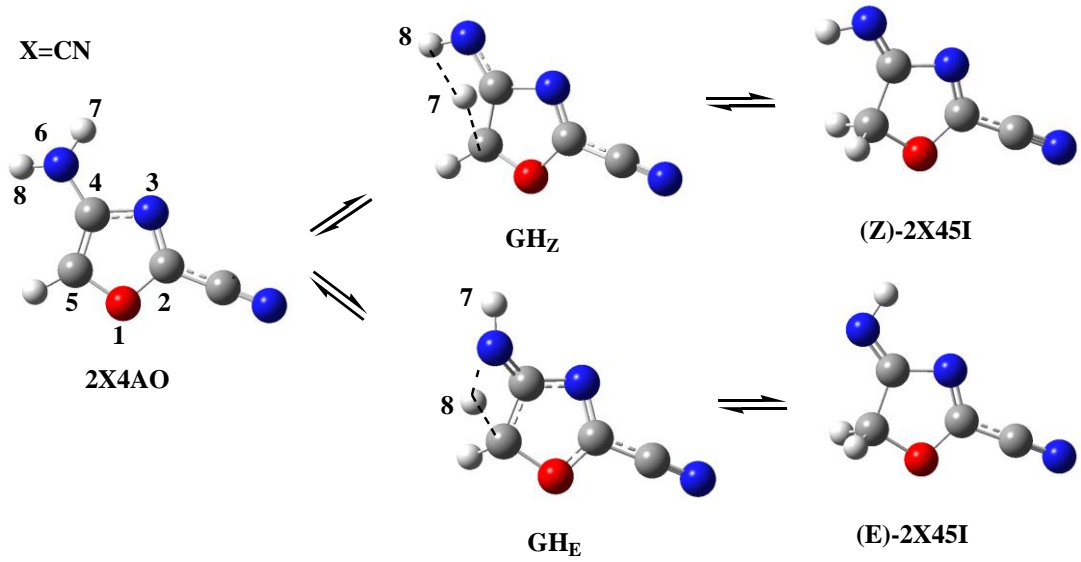
Çizelge 3.12. 2-amino-1,3-oksazol (5X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri

X	$\epsilon=1.0$			$\epsilon=4.71$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	5X2AO	GH _E	E izomer	5X2AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4569133 (1.845)	-301.3600161 (1.577) -301.3600157 (1.570)	-301.4415510 (3.571) -301.4416604 (1.884)	-301.4632904 (2.246)	-301.3635398 (2.004) 301.3635400 (2.011)	-301.4493360 (4.395) -301.4461499 (6.250)
CN	-393.7007120 (5.057)	-393.6037561 (3.999) -393.6037565 (4.000)	-393.6829631 (4.174) -393.6758238 (7.106)	-393.7107779 (6.355)	-393.6106265 (4.984) -393.6103802 (4.835)	-393.6943805 (5.302) -393.6904816 (8.744)
CH ₃	-340.7832169 (2.042)	-340.6870242 (2.263) -340.6870239 (2.262)	-340.7690975 (3.915) -340.7633103 (5.097)	-340.7895185 (2.443)	-340.6905655 (2.801) -340.6905655 (2.799)	-340.7765873 (4.768) -340.7735045 (6.182)
NO ₂	-505.9609191 (6.078)	-505.8652173 (5.190) -505.8652173 (5.191)	-505.9439296 (4.766) -505.9362865 (7.584)	-505.9737418 (8.169)	-505.8748142 (6.961) -	-505.9575294 (6.365) -505.9533266 (9.711)
NH ₂	-356.8168627 (1.582)	-356.7246893 (2.153) -356.7213597 (2.933)	-356.8024549 (4.512) -356.7976216 (5.093)	-356.8260622 (1.991)	-356.7280284 (3.767) -356.7280289 (3.776)	-356.8129588 (5.690) -356.8101991 (6.573)
X	$\epsilon=46.83$			$\epsilon=78.36$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	5X2AO	GH _E	E izomer	5X2AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4657521 (2.418)	-301.3649199 (2.194) -301.3649198 (2.192)	-301.4523180 (4.711) -301.4506161 (6.691)	-301.4658852 (2.428)	-301.3649945 (2.202) -301.364994 (2.200)	-301.4524798 (4.729) -301.4508637 (6.716)
CN	-393.7145192 (6.851)	-393.6131908 (5.340) -393.6131908 (5.341)	-393.6988238 (5.782) -393.6966939 (9.481)	-393.7147191 (6.878)	-393.6133281 (5.360) -393.6133281 (5.360)	-393.6990651 (5.806) -393.6970412 (9.520)
CH ₃	-340.7919439 (2.614)	-340.6919352 (3.011) -340.6919352 (3.011)	-340.7794435 (5.094) -340.7777558 (6.641)	-340.7920750 (2.623)	-340.6920090 (3.010) -340.6920094 (3.022)	-340.7795976 (5.112) -340.7779921 (6.667)
NO ₂	-505.9787932 (9.028)	-505.8787121 (7.751) -	-505.9631284 (7.117) -505.9609474 (10.762)	-505.9790684 (9.079)	-505.8789265 (7.796) -	-505.9634383 (7.166) -505.9613808 (10.823)
NH ₂	-356.8296764 (2.169)	-356.7280068 (3.843) -356.7280074 (3.843)	-356.817057 (6.111) -356.8156200 (7.238)	-356.8298728 (2.179)	-356.7308978 (4.095) -356.7308978 (4.094)	-356.8173320 (6.134) -356.8159240 (7.275)

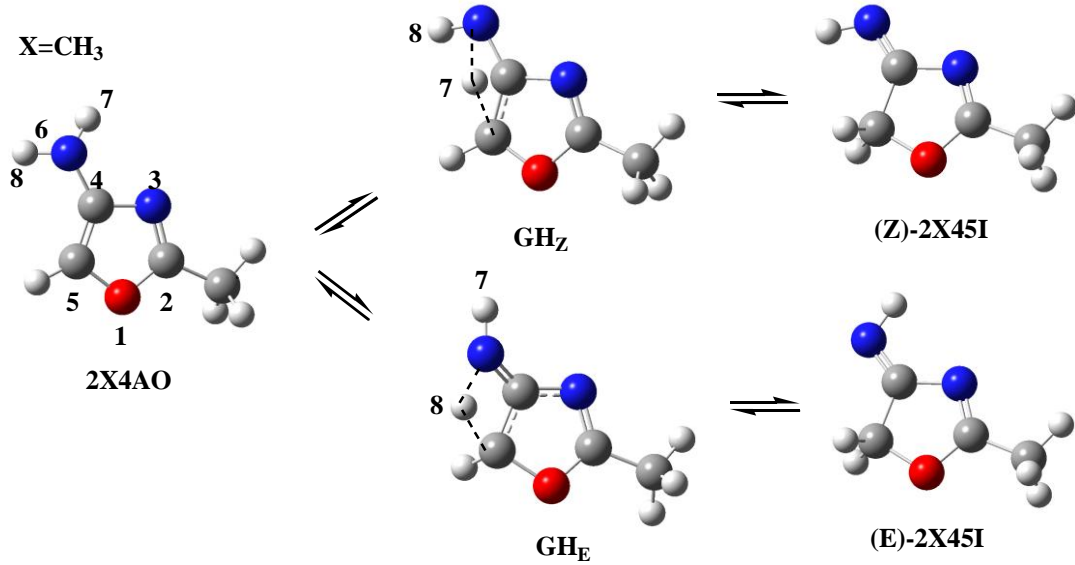
Çizelge 3.13. 2-amino-1,3-oksazol (5X2AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol⁻¹)

		E izomer					Z izomer				
		5X2AO					5X2AO				
		X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂	X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂
ε= 1.0	ΔE[‡]	60.80	60.84	60.36	60.05	57.84	60.80	60.84	60.36	60.05	59.93
	ΔE	8.95	11.14	8.86	10.66	9.04	13.49	15.77	12.49	15.46	12.07
	Ea	56.76	56.84	56.32	56.15	53.75	56.76	56.84	56.32	56.15	55.66
	ΔG[‡]	56.83	56.59	56.47	56.28	54.15	56.83	56.59	56.47	56.28	55.28
	ΔH	9.19	10.81	8.39	10.36	8.54	12.95	15.12	11.34	15.02	11.59
	ΔG	8.95	14.99	7.99	10.56	8.43	12.15	15.00	11.84	15.12	11.72
ε= 4.71	ΔE[‡]	62.59	62.85	62.09	62.08	61.52	62.59	63.00	62.09	-	61.52
	ΔE	8.76	10.29	8.11	10.17	8.22	10.76	12.74	10.05	-	9.95
	Ea	58.54	58.90	58.04	58.23	57.43	58.54	58.90	58.04	-	57.42
	ΔG[‡]	58.66	58.87	58.21	45.53	57.60	58.67	58.87	58.21	-	57.60
	ΔH	8.39	10.10	7.71	10.04	7.75	10.40	12.52	9.64	-	9.51
	ΔG	8.28	10.37	7.55	10.59	7.46	10.26	12.76	9.40	-	9.41
ε= 46.83	ΔE[‡]	63.27	63.58	62.76	62.80	63.80	63.27	63.58	62.76	-	63.80
	ΔE	8.43	9.85	7.84	9.83	7.92	9.50	11.18	8.90	-	8.82
	Ea	59.22	59.66	58.70	58.94	59.76	59.22	59.66	58.70	-	59.76
	ΔG[‡]	59.36	59.75	58.89	59.30	59.98	59.36	59.75	58.88	-	59.98
	ΔH	8.08	9.72	7.46	9.72	7.43	9.21	11.08	8.56	-	8.41
	ΔG	8.02	10.12	7.35	10.12	7.13	9.16	11.49	8.47	-	8.16
ε= 78.36	ΔE[‡]	63.31	63.62	62.79	62.84	62.11	63.31	63.62	62.79	-	62.11
	ΔE	8.41	9.82	7.83	9.81	7.87	9.43	11.09	8.84	-	8.75
	Ea	59.26	59.70	58.74	58.98	58.02	59.26	59.70	58.74	-	58.02
	ΔG[‡]	59.40	59.80	58.92	59.33	58.21	59.40	59.80	58.92	-	58.22
	ΔH	8.07	9.70	7.45	9.69	7.41	9.14	11.41	8.50	-	8.34
	ΔG	8.00	10.11	7.34	10.10	7.12	9.10	10.99	8.41	-	8.10

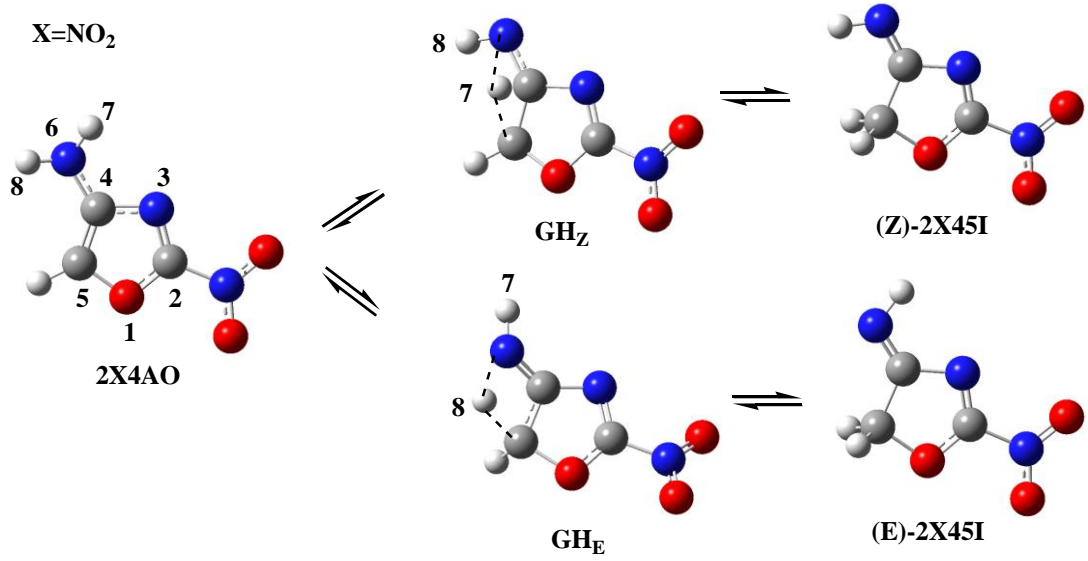
3.3. Gaz Fazı ve Farklı Çözücü Ortamlarında 4-amino-1,3-oksazol Türevlerindeki Amin- İmin Tautomer Dengelerine Ait Bulgular



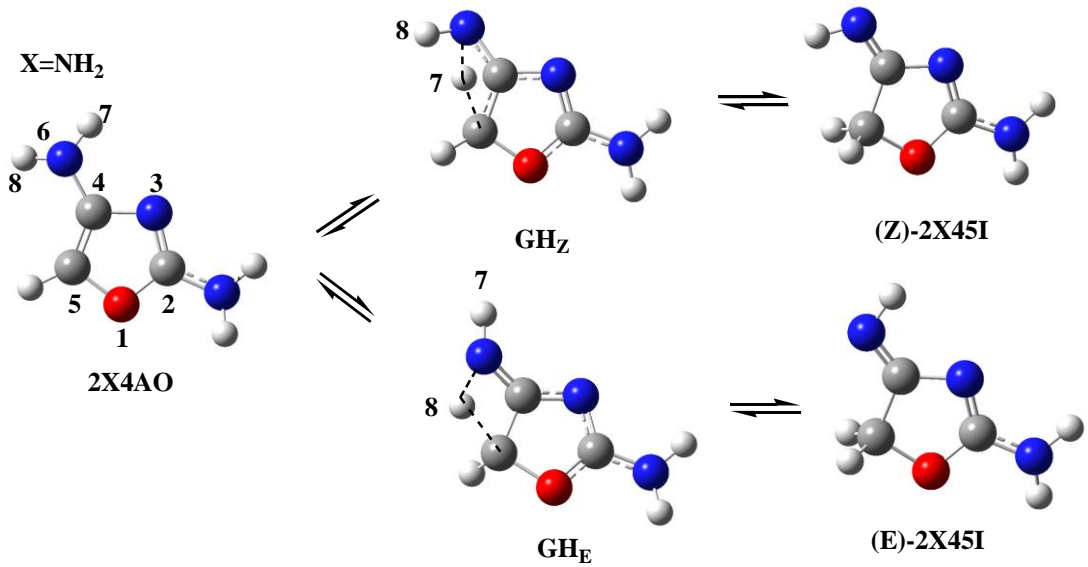
Şekil 3.10. 4-amino-2-siyano-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.11. 4-amino-2-metil-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.12. 4-amino-2-nitro-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.13. 2,5-diamino-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.

Çizelge 3.14. 4-amino-1,3-oksazol bileşiginde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.346	1.369	1.338	1.355	1.349	1.346	1.369	1.338	1.350	1.346
C2N3	1.298	1.279	1.310	1.281	1.284	1.299	1.281	1.311	1.285	1.287
N3C4	1.389	1.442	1.379	1.416	1.422	1.392	1.442	1.380	1.415	1.420
C4C5	1.366	1.439	1.442	1.534	1.523	1.366	1.433	1.442	1.529	1.521
C5O1	1.386	1.371	1.460	1.448	1.454	1.388	1.367	1.462	1.451	1.455
C4N6	1.390	1.380	1.317	1.272	1.269	1.389	1.391	1.317	1.274	1.272
N6H7	1.011	1.705	1.372	2.968	2.875	1.012	1.696	1.375	2.965	2.882
C5H7		1.769	1.486	1.093	1.092		1.806	1.484	1.092	1.092
N6H7C5		3.474	2.858				3.502	2.859		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.346	1.368	1.339	1.347	1.345	1.346	1.368	1.339	1.346	1.345
C2N3	1.300	1.282	1.312	1.287	1.288	1.300	1.282	1.312	1.287	1.288
N3C4	1.393	1.441	1.380	1.415	1.419	1.393	1.441	1.380	1.415	1.419
C4C5	1.366	1.431	1.442	1.528	1.520	1.366	1.431	1.442	1.528	1.520
C5O1	1.389	1.366	1.463	1.453	1.455	1.389	1.366	1.463	1.453	1.455
C4N6	1.389	1.395	1.317	1.275	1.273	1.389	1.395	1.317	1.275	1.273
N6H7	1.012	1.688	1.376	2.964	2.884	1.012	1.688	1.376	2.964	2.884
C5H7		1.818	1.483	1.092	1.091		1.819	1.483	1.092	1.091
N6H7C5		3.506	2.859				3.507	2.859		

Çizelge 3.15. 4-amino-2-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.352	1.372	1.343	1.357	1.351	1.350	1.369	1.342	1.348	1.345
C2N3	1.306	1.283	1.312	1.283	1.286	1.307	1.284	1.311	1.285	1.287
N3C4	1.380	1.446	1.380	1.418	1.424	1.381	1.446	1.383	1.420	1.425
C4C5	1.373	1.448	1.442	1.534	1.523	1.375	1.444	1.441	1.530	1.522
C5O1	1.375	1.366	1.454	1.450	1.456	1.374	1.361	1.457	1.456	1.460
C4N6	1.383	1.371	1.315	1.269	1.267	1.380	1.379	1.313	1.270	1.268
N6H7	1.011	1.739	1.383	2.975	2.880	1.012	1.739	1.388	2.975	2.888
C5H7		1.772	1.480	1.093	1.092		1.802	1.477	1.092	1.091
N6H7C5		3.511	2.863				3.541	2.865		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.349	1.367	1.341	1.345	1.343	1.349	1.366	1.341	1.345	1.343
C2N3	1.308	1.285	1.311	1.285	1.287	1.308	1.286	1.311	1.286	1.287
N3C4	1.382	1.445	1.384	1.421	1.425	1.382	1.445	1.384	1.421	1.425
C4C5	1.376	1.442	1.441	1.528	1.521	1.376	1.440	1.441	1.528	1.521
C5O1	1.374	1.360	1.458	1.458	1.461	1.374	1.359	1.459	1.459	1.461
C4N6	1.379	1.383	1.313	1.271	1.269	1.379	1.386	1.313	1.271	1.269
N6H7	1.012	1.734	1.390	2.974	2.891	1.011	1.732	1.390	2.975	2.892
C5H7		1.811	1.476	1.091	1.091		1.813	1.476	1.091	1.091
N6H7C5		3.545	2.866				3.545	2.866		

Çizelge 3.16. 4-amino-2-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	$X=CH_3$					$X=CH_3$				
	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$
O1C2	1.352	1.380	1.346	1.365	1.359	1.353	1.379	1.346	1.360	1.356
C2N3	1.303	1.284	1.318	1.287	1.290	1.304	1.286	1.320	1.292	1.294
N3C4	1.389	1.437	1.373	1.409	1.415	1.392	1.436	1.374	1.408	1.412
C4C5	1.363	1.436	1.443	1.533	1.522	1.363	1.430	1.442	1.529	1.520
C5O1	1.389	1.371	1.458	1.443	1.449	1.391	1.366	1.460	1.446	1.450
C4N6	1.391	1.383	1.318	1.273	1.271	1.391	1.395	1.318	1.276	1.274
N6H7	1.011	1.693	1.367	2.963	2.869	1.013	1.682	1.370	2.959	2.876
C5H7		1.772	1.491	1.094	1.093		1.807	1.489	1.093	1.092
N6H7C5		3.465	2.858				3.489	2.859		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	$X=CH_3$					$X=CH_3$				
	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$
O1C2	1.353	1.379	1.347	1.356	1.354	1.353	1.378	1.347	1.356	1.354
C2N3	1.304	1.287	1.320	1.294	1.295	1.304	1.287	1.320	1.294	1.295
N3C4	1.393	1.436	1.374	1.408	1.411	1.393	1.436	1.373	1.408	1.411
C4C5	1.363	1.427	1.442	1.527	1.520	1.363	1.427	1.442	1.527	1.520
C5O1	1.391	1.365	1.461	1.448	1.450	1.391	1.365	1.461	1.448	1.450
C4N6	1.391	1.399	1.318	1.277	1.275	1.391	1.399	1.318	1.277	1.275
N6H7	1.013	1.674	1.371	2.959	2.879	1.012	1.674	1.371	2.959	2.879
C5H7		1.819	1.488	1.092	1.092		1.820	1.488	1.092	1.092
N6H7C5		3.493	2.859				3.494	2.859		

Çizelge 3.17. 4-amino-2-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.336	1.352	1.324	1.337	1.331	1.336	1.350	1.322	1.329	1.325
C2N3	1.297	1.273	1.300	1.273	1.275	1.300	1.275	1.299	1.274	1.275
N3C4	1.380	1.449	1.383	1.422	1.428	1.379	1.449	1.387	1.424	1.429
C4C5	1.377	1.452	1.444	1.536	1.525	1.382	1.449	1.443	1.533	1.524
C5O1	1.375	1.369	1.465	1.455	1.461	1.372	1.364	1.468	1.463	1.466
C4N6	1.379	1.367	1.312	1.268	1.265	1.373	1.373	1.310	1.268	1.266
N6H7	1.010	1.744	1.381	2.981	2.885	1.011	1.749	1.388	2.982	2.894
C5H7		1.773	1.480	1.093	1.092		1.798	1.476	1.091	1.091
N6H7C5		3.547	2.861				3.547	2.864		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.337	-	1.322	1.337	1.331	1.336	-	1.322	1.325	1.323
C2N3	1.301	-	1.299	1.273	1.275	1.301	-	1.299	1.274	1.275
N3C4	1.378	-	1.388	1.422	1.428	1.378	-	1.388	1.425	1.429
C4C5	1.384	-	1.443	1.536	1.525	1.384	-	1.443	1.531	1.524
C5O1	1.369	-	1.469	1.455	1.461	1.369	-	1.470	1.466	1.468
C4N6	1.371	-	1.310	1.268	1.265	1.371	-	1.310	1.269	1.267
N6H7	1.011	-	1.391	2.981	2.885	1.011	-	1.391	2.981	2.897
C5H7		-	1.474	1.093	1.091		-	1.474	1.091	1.090
N6H7C5		-	2.865				-	2.865		

Çizelge 3.18. 2,4-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.344	1.339	1.340	1.362	1.356	1.346	1.340	1.344	1.358	1.355
C2N3	1.304	1.321	1.330	1.297	1.300	1.307	1.331	1.337	1.306	1.308
N3C4	1.393	1.367	1.361	1.396	1.402	1.394	1.360	1.358	1.391	1.395
C4C5	1.361	1.443	1.452	1.538	1.527	1.361	1.438	1.453	1.534	1.525
C5O1	1.407	1.436	1.482	1.447	1.452	1.409	1.435	1.481	1.449	1.452
C4N6	1.371	1.368	1.317	1.276	1.273	1.367	1.377	1.319	1.281	1.279
N6H7	1.010	1.498	1.351	2.952	2.855	1.010	1.494	1.353	2.947	2.860
C5H7		1.514	1.496	1.093	1.092		1.509	1.494	1.093	1.092
N6H7C5		3.012	2.847				3.003	2.847		

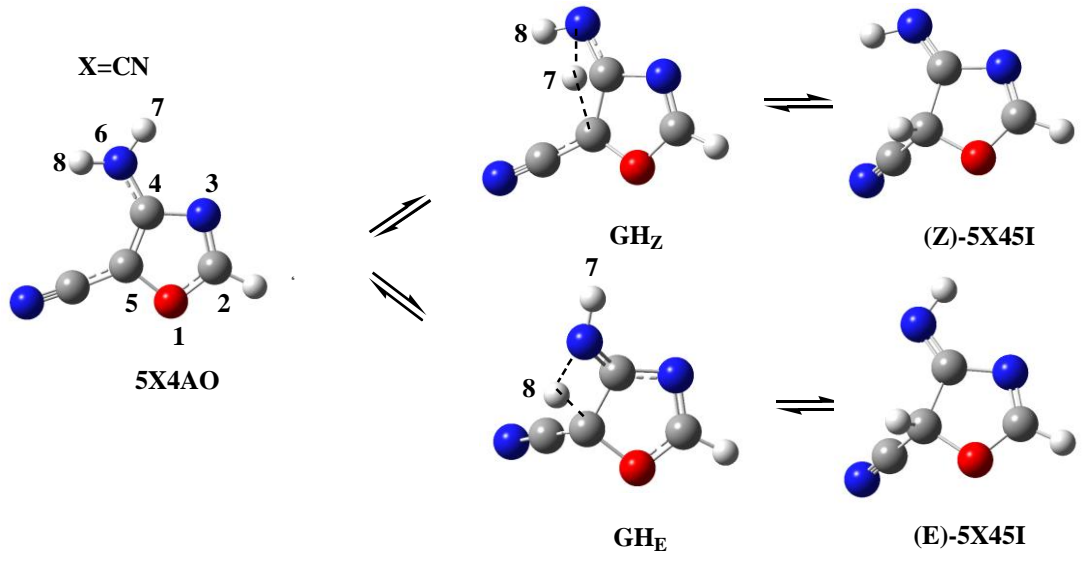
Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.347	1.340	1.346	1.357	1.355	1.347	1.340	1.346	1.357	1.355
C2N3	1.308	1.335	1.339	1.310	1.312	1.308	1.335	1.339	1.310	1.312
N3C4	1.395	1.358	1.357	1.389	1.392	1.395	1.358	1.357	1.389	1.392
C4C5	1.361	1.436	1.453	1.532	1.524	1.361	1.436	1.453	1.532	1.524
C5O1	1.409	1.434	1.481	1.449	1.451	1.409	1.434	1.481	1.449	1.451
C4N6	1.365	1.381	1.320	1.283	1.281	1.365	1.381	1.320	1.283	1.281
N6H7	1.011	1.493	1.353	2.945	2.862	1.011	1.493	1.353	2.945	2.862
C5H7		1.507	1.493	1.092	1.092		1.507	1.493	1.092	1.092
N6H7C5		3.000	2.846				3.000	2.846		

Çizelge 3.19. 4-amino-1,3-oksazol (2X4AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri

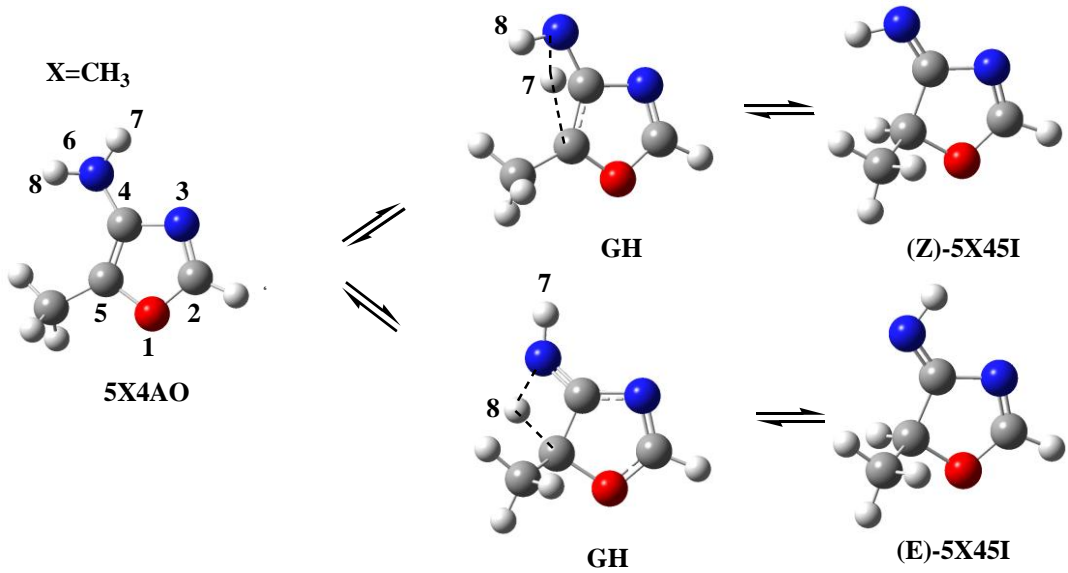
X	$\epsilon=1.0$			$\epsilon=4.71$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	2X4AO	GH _E	E izomer	2X4AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4492596 (1.745)	-301.3286887 (0.886) -301.3027437 (4.379)	-301.4445633 (2.216) -301.4380924 (3.908)	-301.4551611 (2.132)	-301.3331844 (1.069) -301.3131964 (5.387)	-301.4507417 (2.768) -301.4474095 (4.696)
CN	-393.6853012 (5.762)	-393.5592258 (3.688) -393.5325546 (5.230)	-393.6741189 (2.479) -393.6678494 (5.328)	-393.6935908 (7.001)	-393.5646822 (4.427) -393.5443090 (6.386)	-393.6811923 (2.984) -393.6781169 (6.360)
CH ₃	-340.7779068 (1.290)	-340.6602737 (1.474) -340.6337981 (4.603)	-340.7763816 (3.021) -340.7699468 (4.017)	-340.7834569 (1.613)	-340.6645859 (1.720) -340.6694612 (2.453)	-340.7824007 (3.655) -340.7789669 (4.860)
NO ₂	-505.9423828 (6.421)	-505.8158868 (4.174) -505.7881927 (5.495)	-505.9307195 (2.901) -505.9241954 (5.666)	-505.9533796 (8.109)	-505.8232117 (5.056) -505.8019374 (6.806)	-505.9397282 (3.444) -505.9365748 (6.750)
NH ₂	-356.8204318 (0.551)	-356.7133554 (2.922) -356.6817939 (4.926)	-356.8285395 (4.511) -356.8218675 (4.912)	-356.8287746 (0.790)	-356.7214846 (3.891) -356.6943470 (6.273)	-356.8384892 (5.791) -356.8348002 (6.145)
X	$\epsilon=46.83$			$\epsilon=78.36$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	2X4AO	GH _E	E izomer	2X4AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4575223 (2.310)	-301.3348939 (1.162) -301.3175752 (5.816)	-301.4530206 (2.989) -301.4512115 (5.029)	-301.4576517 (2.323)	-301.3349860 (1.167) -301.3178188 (5.840)	-301.4531420 (3.001) -301.4514204 (5.047)
CN	-393.6935908 (7.001)	-393.5668133 (4.689) -393.5494314 (6.907)	-393.6839126 (3.162) -393.6824080 (6.782)	-393.6969955 (7.506)	-393.5669296 (4.701) -393.5669294 (4.6954)	-393.6840599 (3.171) -393.6826567 (6.812)
CH ₃	-340.7856860 (1.777)	-340.6662019 (1.820) -340.6480815 (6.096)	-340.7846004 (3.895) -340.7826386 (5.212)	-340.7858085 (1.787)	-340.6662887 (1.824) -340.6483145 (6.121)	-340.7847175 (3.908) -340.7828406 (5.231)
NO ₂	-505.9578836 (8.858)	-505.8262636 (5.354) -	-505.9433625 (3.621) -505.9419053 (7.193)	-505.8264328 (5.369)	-505.8264328 (5.3691) -	-505.9435628 (3.630) -505.9422046 (7.217)
NH ₂	-356.8321123 (0.899)	-356.7214591 (3.997) -356.6943182 (6.383)	-356.8422646 (6.278) -356.8399858 (6.616)	-356.8322948 (0.907)	-356.7248246 (4.294) -356.6996113 (6.815)	-356.8424674 (6.299) -356.8402690 (6.637)

Çizelge 3.20. 4-amino-1,3-oksazol (2X4AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol⁻¹)

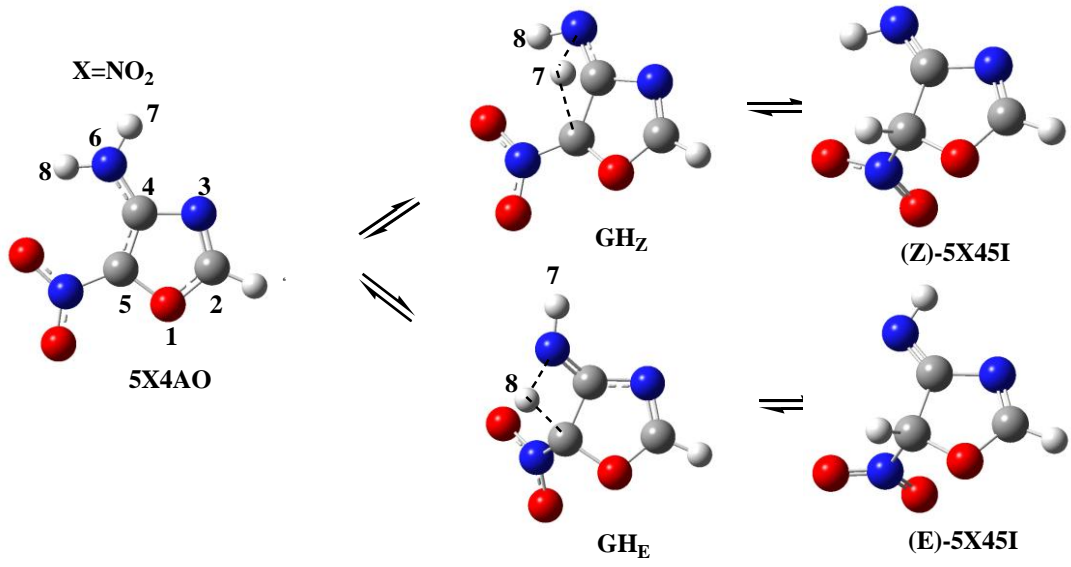
		E izomer					Z izomer				
		2X4AO					2X4AO				
		X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂	X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂
ε= 1.0	ΔE[‡]	75.66	79.11	73.81	79.38	67.19	91.94	95.85	90.43	96.75	87.00
	ΔE	2.95	7.02	0.96	7.32	-5.09	7.01	10.95	5.00	11.41	-0.90
	Ea	71.26	74.62	69.37	74.92	62.85	87.58	91.39	86.03	92.30	81.90
	ΔG[‡]	71.84	75.16	69.98	75.08	63.23	87.64	91.42	86.22	92.03	81.38
	ΔH	2.88	6.87	0.88	7.17	-5.07	6.84	10.70	4.78	11.17	-1.01
	ΔG	3.04	6.95	1.21	6.28	-5.05	7.02	10.81	5.15	10.31	-1.00
ε= 4.71	ΔE[‡]	76.54	80.89	74.59	81.68	67.32	89.08	93.67	87.58	95.03	84.35
	ΔE	2.77	7.78	0.66	8.57	-6.10	4.86	9.71	2.82	10.54	-3.78
	Ea	72.12	76.37	70.10	77.21	62.95	84.89	89.39	83.35	90.77	79.32
	ΔG[‡]	72.65	76.85	70.63	77.33	63.24	85.01	89.46	83.59	90.64	79.11
	ΔH	2.75	7.67	0.60	8.51	-6.06	4.84	9.59	2.72	10.49	-3.79
	ΔG	2.89	7.71	0.87	8.05	-6.32	5.01	9.68	3.01	10.10	-4.10
ε= 46.83	ΔE[‡]	76.95	79.55	74.98	82.59	69.43	87.82	90.46	86.35	-	86.47
	ΔE	2.82	6.07	0.68	9.11	-6.37	3.96	9.04	1.91	-	-4.94
	Ea	72.51	77.05	70.46	78.14	65.12	83.69	88.28	82.18	-	81.49
	ΔG[‡]	73.02	77.50	70.98	78.28	65.48	83.82	88.36	82.46	-	81.31
	ΔH	2.81	8.00	0.62	9.10	-6.31	3.97	8.97	1.86	-	-4.89
	ΔG	2.94	8.03	0.86	8.70	-6.40	4.15	9.07	2.16	-	-4.99
ε= 78.36	ΔE[‡]	76.97	81.62	75.00	82.64	67.44	87.75	90.32	86.28	-	83.26
	ΔE	2.83	8.12	0.23	9.14	-6.38	3.91	9.00	1.86	-	-5.00
	Ea	72.53	77.08	70.49	78.19	63.06	83.62	87.95	82.12	-	78.25
	ΔG[‡]	73.03	77.53	71.00	78.33	63.40	83.75	88.07	82.39	-	78.05
	ΔH	2.81	8.01	0.62	9.14	-6.33	3.93	8.41	1.81	-	-4.95
	ΔG	2.94	8.05	0.86	8.73	-6.42	4.15	9.02	2.11	-	-5.05



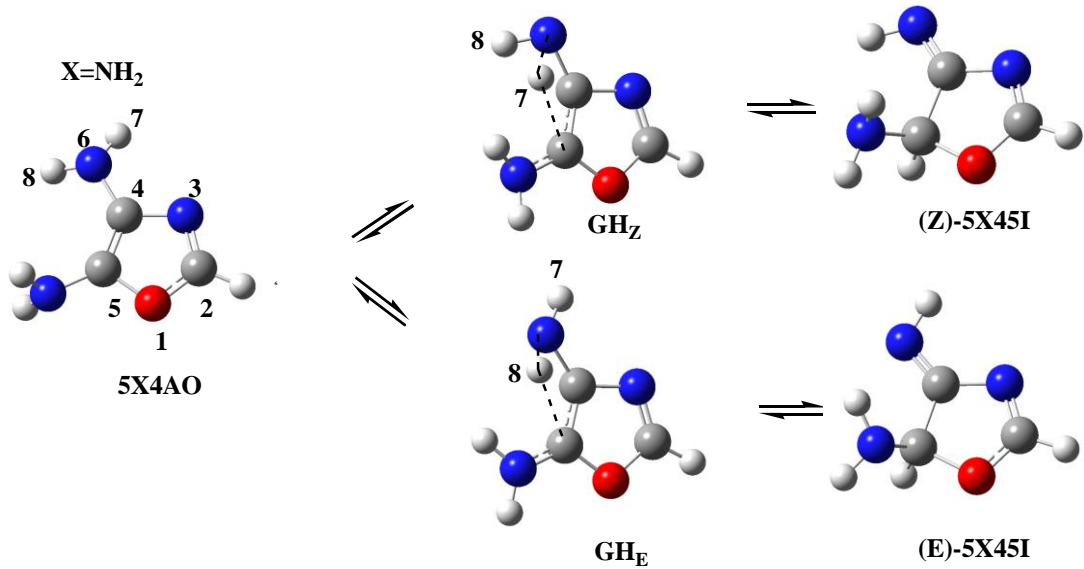
Şekil 3.14. 4-amino-5-siyano-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.15. 4-amino-5-metil-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.16. 4-amino-5-nitro-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.17. 4,5-diamino-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.

Çizelge 3.21. 4-amino-1,3-oksazol bileşiginde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.346	1.369	1.338	1.355	1.349	1.346	1.369	1.338	1.350	1.346
C2N3	1.298	1.279	1.310	1.281	1.284	1.299	1.281	1.311	1.285	1.287
N3C4	1.389	1.442	1.379	1.416	1.422	1.392	1.442	1.380	1.415	1.420
C4C5	1.366	1.439	1.442	1.534	1.523	1.366	1.434	1.442	1.529	1.521
C5O1	1.386	1.371	1.460	1.448	1.454	1.388	1.367	1.462	1.451	1.455
C4N6	1.390	1.380	1.317	1.272	1.269	1.389	1.390	1.317	1.274	1.272
N6H7	1.012	1.705	1.372	2.968	2.875	1.013	1.694	1.375	2.965	2.882
C5H7		1.769	1.486	1.093	1.092		1.805	1.484	1.092	1.092
N6H7C5		3.474	2.858				3.499	2.859		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.346	1.368	1.339	1.347	1.345	1.346	1.368	1.339	1.346	1.345
C2N3	1.300	1.282	1.312	1.287	1.288	1.300	1.282	1.312	1.287	1.288
N3C4	1.393	1.441	1.380	1.415	1.419	1.393	1.441	1.380	1.415	1.419
C4C5	1.366	1.431	1.442	1.528	1.520	1.366	1.431	1.442	1.528	1.520
C5O1	1.389	1.366	1.463	1.453	1.455	1.389	1.366	1.463	1.453	1.455
C4N6	1.389	1.395	1.317	1.275	1.273	1.389	1.395	1.317	1.275	1.273
N6H7	1.013	1.688	1.376	2.964	2.884	1.013	1.688	1.376	2.964	2.884
C5H7		1.818	1.483	1.092	1.091		1.819	1.483	1.092	1.091
N6H7C5		3.506	2.859				3.507	2.859		

Çizelge 3.22. 4-amino-5-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.340	1.372	1.341	1.362	1.355	1.340	1.370	1.344	1.358	1.355
C2N3	1.300	1.276	1.308	1.278	1.281	1.300	1.278	1.308	1.281	1.283
N3C4	1.383	1.445	1.374	1.411	1.416	1.385	1.442	1.375	1.409	1.413
C4C5	1.381	1.470	1.472	1.562	1.546	1.385	1.464	1.476	1.559	1.545
C5O1	1.395	1.374	1.464	1.444	1.453	1.397	1.371	1.462	1.445	1.450
C4N6	1.364	1.365	1.302	1.265	1.264	1.357	1.368	1.299	1.267	1.265
N6H7	1.009	1.784	1.373	2.972	2.850	1.010	1.773	1.377	2.966	2.867
C5H7		1.809	1.482	1.096	1.094		1.822	1.476	1.094	1.093
N6H7C5		3.593	2.855				3.595	2.853		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.340	1.369	1.345	1.357	1.354	1.340	1.369	1.345	1.356	1.354
C2N3	1.301	1.279	1.308	1.282	1.284	1.301	1.280	1.308	1.283	1.284
N3C4	1.386	1.441	1.376	1.409	1.412	1.387	1.441	1.376	1.409	1.412
C4C5	1.387	1.461	1.477	1.558	1.545	1.387	1.461	1.477	1.558	1.545
C5O1	1.399	1.371	1.462	1.446	1.449	1.399	1.371	1.462	1.446	1.449
C4N6	1.354	1.368	1.298	1.267	1.266	1.354	1.368	1.298	1.267	1.266
N6H7	1.010	1.767	1.378	2.964	2.874	1.010	1.766	1.378	2.964	2.875
C5H7		1.826	1.474	1.093	1.093		1.826	1.474	1.093	1.093
N6H7C5		3.593	2.852				3.592	2.852		

Çizelge 3.23. 4-amino-5-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CH ₃					X= CH ₃				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.349	1.306	1.336	1.352	1.345	1.348	1.375	1.336	1.346	1.342
C2N3	1.297	1.344	1.311	1.282	1.285	1.298	1.278	1.312	1.286	1.288
N3C4	1.390	1.419	1.377	1.415	1.420	1.392	1.446	1.378	1.414	1.418
C4C5	1.366	1.441	1.448	1.538	1.527	1.367	1.438	1.448	1.535	1.526
C5O1	1.391	1.368	1.470	1.459	1.466	1.393	1.365	1.472	1.463	1.467
C4N6	1.397	1.412	1.318	1.272	1.270	1.396	1.411	1.318	1.275	1.273
N6H7	1.012	1.635	1.357	2.953	2.865	1.012	1.701	1.360	2.951	2.869
C5H7		2.040	1.505	1.096	1.094		1.902	1.503	1.094	1.094
N6H7C5		3.675	2.862				3.603	2.863		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= CH ₃					X= CH ₃				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.348	-	1.337	1.343	1.341	1.348	1.376	1.354	1.343	1.341
C2N3	1.299	-	1.313	1.288	1.289	1.299	1.279	1.305	1.288	1.290
N3C4	1.393	-	1.378	1.413	1.417	1.393	1.440	1.377	1.413	1.417
C4C5	1.367	-	1.448	1.534	1.525	1.367	1.465	1.484	1.534	1.525
C5O1	1.394	-	1.473	1.464	1.468	1.394	1.352	1.433	1.464	1.468
C4N6	1.396	-	1.318	1.276	1.274	1.396	1.352	1.291	1.276	1.274
N6H7	1.013	-	1.362	2.950	2.871	1.013	1.816	1.375	2.950	2.871
C5H7		-	1.502	1.094	1.093		1.753	1.468	1.094	1.093
N6H7C5		-	2.864				3.569	2.843		

Çizelge 3.24. 4-amino-5-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.343	1.374	1.348	1.374	1.367	1.344	1.376	1.352	1.371	1.367
C2N3	1.302	1.277	1.307	1.276	1.278	1.302	1.279	1.306	1.279	1.280
N3C4	1.384	1.443	1.376	1.414	1.418	1.385	1.440	1.377	1.412	1.416
C4C5	1.387	1.471	1.476	1.556	1.538	1.393	1.467	1.482	1.554	1.540
C5O1	1.379	1.358	1.437	1.402	1.412	1.379	1.354	1.434	1.402	1.409
C4N6	1.341	1.350	1.296	1.264	1.263	1.335	1.351	1.293	1.265	1.264
N6H7	1.010	1.803	1.366	2.969	2.861	1.010	1.812	1.372	2.966	2.869
C5H7		1.733	1.480	1.089	1.087		1.746	1.472	1.088	1.087
N6H7C5		3.536	2.846				3.558	2.844		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.344	1.376	1.354	1.369	1.366	1.344	1.376	1.354	1.369	1.366
C2N3	1.301	1.279	1.305	1.280	1.281	1.301	1.279	1.305	1.280	1.281
N3C4	1.386	1.440	1.377	1.411	1.415	1.386	1.440	1.377	1.411	1.415
C4C5	1.396	1.465	1.484	1.553	1.541	1.396	1.465	1.484	1.553	1.541
C5O1	1.380	1.352	1.433	1.403	1.408	1.380	1.352	1.433	1.403	1.408
C4N6	1.332	1.352	1.292	1.265	1.264	1.332	1.352	1.291	1.265	1.264
N6H7	1.010	1.816	1.375	2.964	2.873	1.011	1.816	1.375	2.964	2.873
C5H7		1.752	1.468	1.088	1.087		1.753	1.468	1.088	1.087
N6H7C5		3.568	2.843				3.569	2.843		

Çizelge 3.25. 4,5-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.340	1.400	1.324	1.349	1.336	1.341	1.393	1.323	1.340	1.333
C2N3	1.302	1.273	1.317	1.285	1.291	1.302	1.277	1.319	1.290	1.293
N3C4	1.385	1.442	1.371	1.411	1.409	1.388	1.435	1.371	1.408	1.409
C4C5	1.368	1.433	1.471	1.542	1.532	1.368	1.430	1.472	1.539	1.532
C5O1	1.405	1.349	1.542	1.491	1.493	1.406	1.352	1.554	1.503	1.504
C4N6	1.391	1.456	1.306	1.271	1.271	1.392	1.470	1.306	1.273	1.273
N6H7	1.012	1.618	1.342	2.991	2.926	1.013	1.567	1.343	2.986	2.924
C5H7		2.132	1.504	1.094	1.096		2.148	1.502	1.093	1.094
N6H7C5		3.750	2.846				3.665	2.845		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.341	1.391	1.322	1.337	1.331	1.341	1.390	1.391	1.337	1.331
C2N3	1.303	1.278	1.319	1.292	1.295	1.303	1.278	1.281	1.292	1.295
N3C4	1.389	1.434	1.371	1.407	1.408	1.389	1.434	1.436	1.407	1.408
C4C5	1.368	1.428	1.472	1.538	1.532	1.368	1.428	1.420	1.538	1.532
C5O1	1.407	1.354	1.559	1.507	1.509	1.407	1.354	1.353	1.508	1.509
C4N6	1.392	1.478	1.306	1.275	1.274	1.392	1.478	1.471	1.274	1.274
N6H7	1.013	1.545	1.343	2.983	2.922	1.013	1.545	1.521	2.983	2.922
C5H7		2.157	1.502	1.092	1.093		2.157	2.086	1.092	1.093
N6H7C5		3.702	2.845				3.752	3.607		

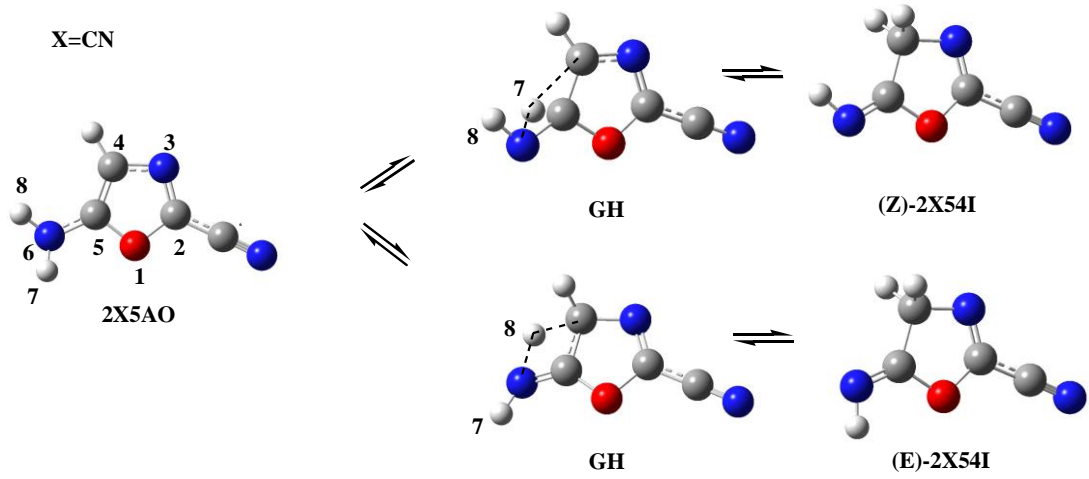
Çizelge 3.26. 4-amino-1,3-oksazol (5X4AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri

X	$\epsilon=1.0$			$\epsilon=4.71$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	5X4AO	GH _E GH _Z	E izomer Z izomer	5X4AO	GH _E GH _Z	E izomer Z izomer
H	-301.4492596 (1.745)	-301.3286887 (0.886) -301.3027437 (4.379)	-301.4445633 (2.216) -301.4380924 (3.908)	-301.4551611 (2.132)	-301.3331844 (1.069) -301.3131964 (5.387)	-301.4507417 (2.768) -301.4474095 (4.696)
CN	-393.6964642 (3.836)	-393.5684971 (4.398) -393.5465795 (3.120)	-393.6721158 (4.153) -393.5465795 (3.119)	-393.7057776 (4.790)	-393.5771467 (5.335) -393.5577213 (3.732)	-393.6811861 (5.002) -393.6776859 (4.224)
CH ₃	-340.7746296 (1.993)	-340.6504340 (0.915) -340.6455645 (2.643)	-340.7691534 (2.215) -340.7621684 (4.182)	-340.78019745 (2.517)	-340.6546678 (1.079) -340.6422171 (6.366)	-340.7747382 (2.754) -340.7710897 (4.975)
NO ₂	-505.9631996 (4.848)	-505.8333223 (4.659) -505.8085799 (3.576)	-505.9411582 (4.025) -505.9374421 (3.570)	-505.9742354 (6.360)	-505.8433730 (5.801) -505.8212508 (4.412)	-505.9499395 (4.837) -505.9475660 (4.296)
NH ₂	-356.8090843 (2.637)	-356.6902225 (1.020) -356.6758457 (6.365)	-356.8061102 (1.650) -356.8038754 (4.641)	-356.8172808 (3.223)	-356.6964974 (1.233) -356.6907673 (7.980)	-356.8136259 (1.909) -356.8145960 (5.6464)
X	$\epsilon=46.83$			$\epsilon=78.36$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	5X4AO	GH _E GH _Z	E izomer Z izomer	5X4AO	GH _E GH _Z	E izomer Z izomer
H	-301.4575223 (2.310)	-301.3348939 (1.162) -301.3175752 (5.816)	-301.4530206 (2.989) -301.4512115 (5.029)	-301.4576517 (2.323)	-301.3349860 (1.167) -301.3178188 (5.840)	-301.4531420 (3.001) -301.4514204 (5.047)
CN	-393.7092947 (5.150)	-393.5803258 (5.680) -393.5623684 (3.939)	-393.6847515 (5.360) -393.6823430 (4.535)	-393.7094842 (5.170)	-393.5804954 (5.698) -393.5626274 (3.947)	-393.6849461 (5.380) -393.6826031 (4.554)
CH ₃	-340.7824552 (2.762)	-340.6562795 (1.162) -	-340.7768344 (2.975) -340.7746949 (5.287)	-340.7825798 (2.777)	-340.6563660 (1.164) -340.6468786 (6.812)	-340.7769468 (2.987) -340.7748929 (5.304)
NO ₂	-505.9786726 (7.019)	-505.8473010 (6.261) -505.8266862 (4.753)	-505.9535218 (5.188) -505.9518524 (4.620)	-505.9789151 (7.059)	-505.8475150 (6.283) -505.8269922 (4.772)	-505.9537200 (5.0207) -505.9520922 (4.639)
NH ₂	-356.8206550 (3.491)	-356.6964895 (1.246) -356.6906958 (8.128)	-356.8165720 (2.008) -356.8188755 (6.059)	-356.8208419 (3.506)	-356.7014800 (6.125) -356.6974507 (8.818)	-356.8167321 (2.015) -356.8191090 (6.080)

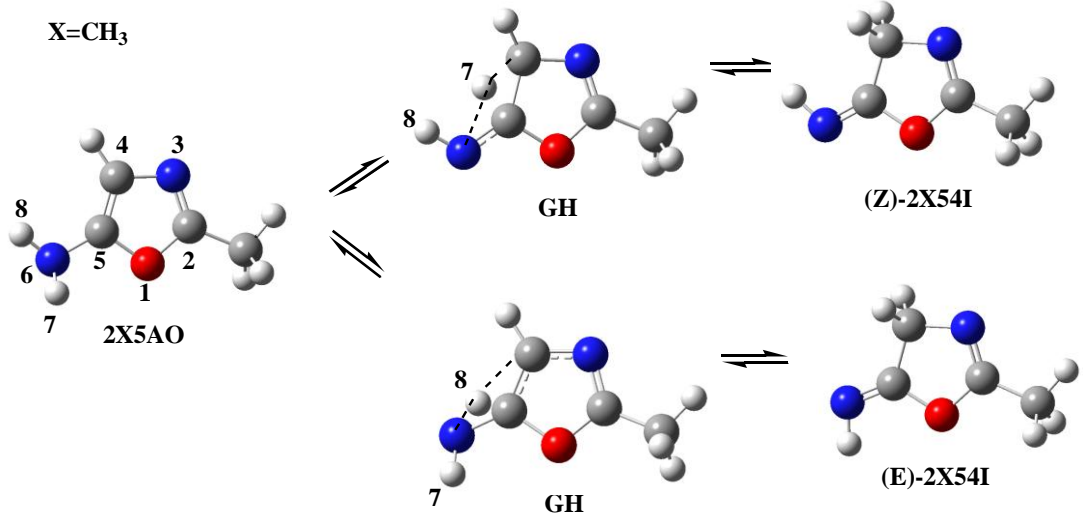
Çizelge 3.27. 4-amino-1,3-oksazol (5X4AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol⁻¹)

		E izomer					Z izomer				
		5X4AO					5X4AO				
		X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂	X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂
ε= 1.0	ΔE[‡]	75.66	80.30	77.93	81.50	74.59	91.94	94.05	80.99	97.02	83.61
	ΔE	2.95	15.28	3.44	13.83	1.87	7.01	18.72	7.82	16.16	3.27
	Ea	71.26	75.97	73.53	77.20	70.32	87.58	94.05	76.91	92.81	79.75
	ΔG[‡]	71.84	76.50	74.76	77.63	71.27	87.64	90.02	77.15	93.16	80.09
	ΔH	2.88	14.90	3.40	13.57	2.05	6.84	18.23	7.68	15.81	3.53
	ΔG	3.04	14.99	4.26	13.54	2.50	7.02	18.31	8.58	15.88	4.29
ε= 4.71	ΔE[‡]	76.54	80.72	78.77	82.12	75.79	89.08	92.91	86.58	96.00	79.39
	ΔE	2.77	15.43	3.42	15.24	2.29	4.86	17.63	5.70	16.73	1.68
	Ea	72.12	76.43	74.36	77.85	71.38	84.89	88.82	82.47	91.82	75.49
	ΔG[‡]	72.65	77.00	75.58	78.09	72.13	85.00	89.08	82.81	91.99	75.57
	ΔH	2.75	15.14	3.43	15.02	2.35	4.84	17.29	5.70	16.47	1.92
	ΔG	2.89	15.30	4.33	14.71	2.56	5.01	17.47	6.65	16.21	2.56
ε= 46.83	ΔE[‡]	76.95	80.93	79.18	82.43	77.91	87.82	92.20	-	95.37	81.55
	ΔE	2.82	15.40	3.53	15.78	2.56	3.96	16.91	-	16.83	2.56
	Ea	72.51	76.65	74.75	78.19	73.48	83.69	88.16	-	91.22	77.60
	ΔG[‡]	73.02	77.25	75.93	78.39	74.25	83.82	88.46	-	91.38	77.49
	ΔH	2.81	15.15	3.53	15.59	2.57	3.97	16.65	-	16.62	1.35
	ΔG	2.94	15.35	4.41	15.22	2.72	4.15	16.87	-	16.26	2.01
ε= 78.36	ΔE[‡]	76.97	80.94	79.20	82.45	74.90	87.75	92.15	85.15	95.33	77.43
	ΔE	2.83	15.40	3.53	15.81	2.58	3.91	16.87	4.82	16.83	1.09
	Ea	72.59	76.67	74.77	78.21	71.06	83.92	88.12	81.13	91.18	73.54
	ΔG[‡]	73.11	77.27	75.95	78.41	71.36	84.01	88.42	81.46	91.34	73.60
	ΔH	2.80	15.14	3.53	15.62	2.58	3.82	16.61	4.85	16.62	1.32
	ΔG	2.97	15.35	4.42	15.25	2.73	4.09	16.83	5.78	16.26	1.98

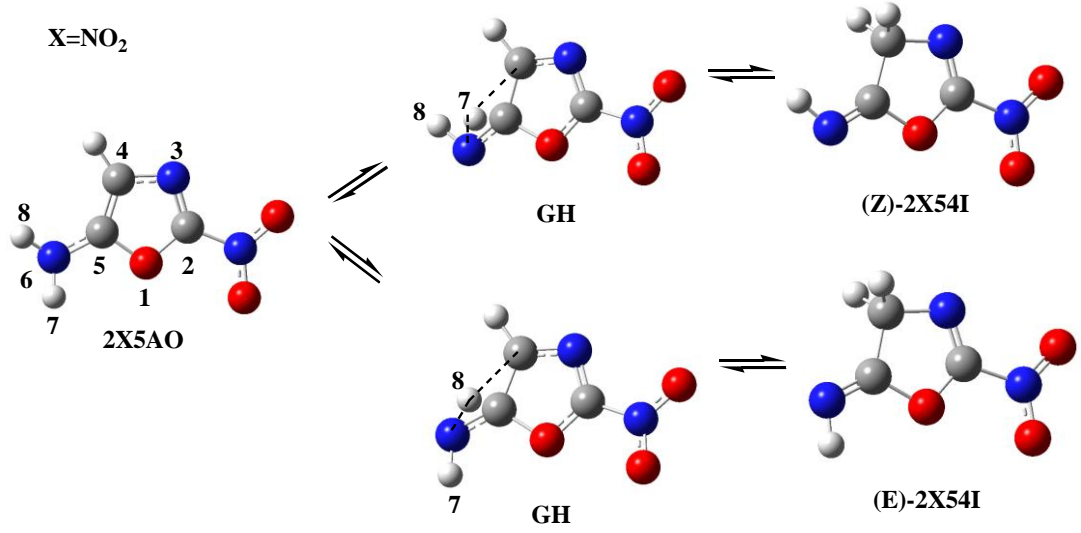
3.4. Gaz Fazı ve Farklı Çözücü Ortamlarında 5-amino-1,3-oksazol Türevlerindeki Amin- İmin Tautomer Dengelerine Ait Bulgular



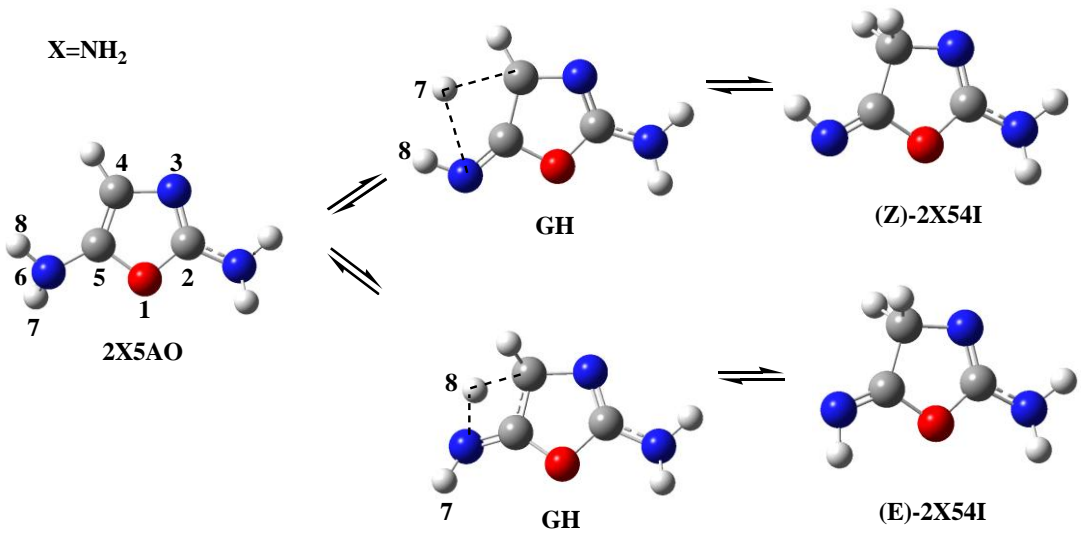
Şekil 3.18. 5-amino-2-siyano-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.19. 5-amino-2-metil-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.20. 5-amino-2-nitro-1,3- oksazol bileşiginde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.21. 2,5-diamino-1,3- oksazol bileşiginde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.

Çizelge 3.28. 5-amino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.376	1.347	1.424	1.375	1.382	1.375	1.348	1.422	1.377	1.382
C2N3	1.289	1.306	1.276	1.270	1.268	1.291	1.306	1.277	1.270	1.269
N3C4	1.396	1.364	1.438	1.467	1.468	1.397	1.367	1.441	1.469	1.470
C4C5	1.365	1.443	1.426	1.526	1.517	1.367	1.437	1.427	1.523	1.516
C5O1	1.366	1.420	1.352	1.394	1.404	1.368	1.418	1.352	1.394	1.402
C5N6	1.384	1.395	1.313	1.261	1.259	1.379	1.399	1.312	1.262	1.260
N6H7	1.011	1.666	1.396	2.985	2.891	1.012	1.644	1.398	2.980	2.896
C5H7		1.979	1.508	1.096	1.095		1.987	1.508	1.095	1.094
N6H7C5		3.645	2.904				3.631	2.906		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.374	1.348	1.346	1.378	1.382	1.374	1.349	1.346	1.378	1.382
C2N3	1.292	1.306	1.308	1.270	1.270	1.292	1.306	1.309	1.270	1.270
N3C4	1.398	1.368	1.366	1.470	1.470	1.398	1.368	1.367	1.470	1.470
C4C5	1.367	1.434	1.426	1.522	1.515	1.367	1.435	1.426	1.522	1.515
C5O1	1.369	1.418	1.433	1.394	1.401	1.369	1.417	1.432	1.394	1.401
C5N6	1.378	1.400	1.399	1.262	1.261	1.378	1.401	1.399	1.262	1.261
N6H7	1.012	1.636	1.614	2.978	2.897	1.012	1.637	1.615	2.978	2.897
C5H7		1.988	1.978	1.095	1.094		1.991	1.975	1.095	1.094
N6H7C5		3.624	3.592				3.628	3.590		

Çizelge 3.29. 5-amino-2-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.385	1.355	1.428	1.371	1.378	1.383	1.354	1.420	1.370	1.374
C2N3	1.300	1.317	1.285	1.274	1.273	1.303	1.317	1.286	1.273	1.272
N3C4	1.377	1.347	1.422	1.465	1.466	1.373	1.348	1.422	1.467	1.468
C4C5	1.376	1.457	1.435	1.527	1.518	1.383	1.454	1.437	1.524	1.516
C5O1	1.356	1.418	1.350	1.402	1.412	1.357	1.418	1.355	1.404	1.414
C5N6	1.369	1.383	1.304	1.257	1.255	1.358	1.381	1.300	1.257	1.255
N6H7	1.011	1.696	1.404	2.994	2.896	1.011	1.687	1.411	2.990	2.904
C4H7		1.987	1.500	1.096	1.095		1.980	1.495	1.095	1.094
N6H7C4		3.683	2.904				3.667	2.906		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.383	1.354	1.417	1.370	1.372	1.383	1.354	1.417	1.370	1.372
C2N3	1.305	1.316	1.287	1.272	1.272	1.305	1.316	1.287	1.272	1.272
N3C4	1.371	1.348	1.423	1.468	1.469	1.371	1.349	1.423	1.468	1.469
C4C5	1.386	1.453	1.438	1.523	1.516	1.386	1.452	1.438	1.523	1.516
C5O1	1.357	1.418	1.356	1.406	1.414	1.357	1.418	1.356	1.406	1.414
C5N6	1.353	1.380	1.299	1.257	1.256	1.353	1.379	1.299	1.257	1.256
N6H7	1.011	1.684	1.413	2.989	2.905	1.011	1.684	1.412	2.989	2.905
C4H7		1.978	1.493	1.094	1.094		1.977	1.493	1.094	1.094
N6H7C4		3.662	2.906				3.661	2.905		

Çizelge 3.30. 5-amino-2-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	$X=CH_3$					$X=CH_3$				
	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$
O1C2	1.384	-	-	1.388	1.395	1.382	1.356	1.430	1.390	1.396
C2N3	1.293	-	-	1.274	1.272	1.294	1.312	1.280	1.275	1.273
N3C4	1.397	-	-	1.463	1.465	1.400	1.365	1.418	1.465	1.466
C4C5	1.362	-	-	1.526	1.516	1.363	1.432	1.433	1.523	1.515
C5O1	1.368	-	-	1.387	1.397	1.370	1.415	1.349	1.387	1.394
C5N6	1.386	-	-	1.262	1.260	1.383	1.407	1.327	1.263	1.262
N6H7	1.014	-	-	2.980	2.887	1.014	1.622	1.428	2.975	2.891
C4H7		-	-	1.096	1.095		2.005	1.515	1.095	1.095
N6H7C4		-	-				3.627	2.943		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	$X=CH_3$					$X=CH_3$				
	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$
O1C2	1.381	1.367	1.354	1.392	1.396	1.381	1.356	1.354	1.392	1.396
C2N3	1.295	1.273	1.314	1.275	1.274	1.295	1.312	1.314	1.275	1.274
N3C4	1.400	1.440	1.365	1.465	1.466	1.400	1.366	1.365	1.466	1.466
C4C5	1.364	1.513	1.421	1.522	1.515	1.364	1.429	1.421	1.521	1.515
C5O1	1.371	1.378	1.428	1.387	1.393	1.371	1.414	1.428	1.387	1.393
C5N6	1.381	1.326	1.406	1.264	1.263	1.381	1.408	1.406	1.264	1.263
N6H7	1.014	2.063	1.590	2.973	2.892	1.014	1.615	1.589	2.973	2.892
C4H7		2.029	1.991	1.095	1.095		2.007	1.991	1.095	1.095
N6H7C4		4.092	3.581				3.622	3.580		

Çizelge 3.31. 5-amino-2-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.369	1.339	1.341	1.352	1.357	1.371	1.339	1.396	1.350	1.353
C2N3	1.293	1.307	1.308	1.263	1.262	1.301	1.310	1.280	1.262	1.261
N3C4	1.374	1.346	1.346	1.467	1.469	1.362	1.343	1.419	1.470	1.470
C4C5	1.382	1.462	1.452	1.529	1.520	1.395	1.462	1.441	1.527	1.519
C5O1	1.356	1.422	1.437	1.410	1.422	1.354	1.421	1.362	1.415	1.426
C5N6	1.363	1.378	1.373	1.254	1.252	1.342	1.373	1.295	1.254	1.252
N6H7	1.011	1.700	1.680	3.000	2.903	1.010	1.697	1.416	2.998	2.909
C4H7		1.985	1.959	1.096	1.095		1.985	1.492	1.095	1.094
N6H7C4		3.685	3.639				3.682	2.908		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.373	-	1.394	1.350	1.352	1.373	-	1.394	1.349	1.351
C2N3	1.306	-	1.281	1.261	1.261	1.307	-	1.282	1.261	1.261
N3C4	1.356	-	1.417	1.470	1.471	1.356	-	1.417	1.470	1.471
C4C5	1.402	-	1.443	1.526	1.519	1.403	-	1.443	1.526	1.519
C5O1	1.353	-	1.363	1.416	1.426	1.353	-	1.363	1.417	1.426
C5N6	1.333	-	1.292	1.254	1.252	1.333	-	1.292	1.253	1.252
N6H7	1.010	-	1.420	2.996	2.911	1.010	-	1.420	2.996	2.911
C4H7		-	1.489	1.094	1.094		-	1.488	1.094	1.094
N6H7C4		-	2.909				-	2.908		

Çizelge 3.32. 2,5-diamino-1,3-oksazol bileşğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.364	1.346	1.346	1.383	1.389	1.366	1.348	1.349	1.388	1.393
C2N3	1.296	1.317	1.317	1.279	1.276	1.298	1.321	1.322	1.281	1.279
N3C4	1.402	1.364	1.364	1.460	1.463	1.406	1.365	1.365	1.462	1.464
C4C5	1.357	1.414	1.414	1.528	1.519	1.356	1.419	1.409	1.525	1.518
C5O1	1.391	1.450	1.450	1.390	1.401	1.391	1.428	1.442	1.387	1.395
C5N6	1.390	1.415	1.415	1.261	1.259	1.388	1.430	1.423	1.263	1.262
N6H7	1.012	1.522	1.523	2.966	2.875	1.013	1.544	1.499	2.961	2.877
C4H7		2.059	2.059	1.097	1.096		2.089	2.063	1.096	1.096
N6H7C4		3.581	3.582				3.633	3.562		

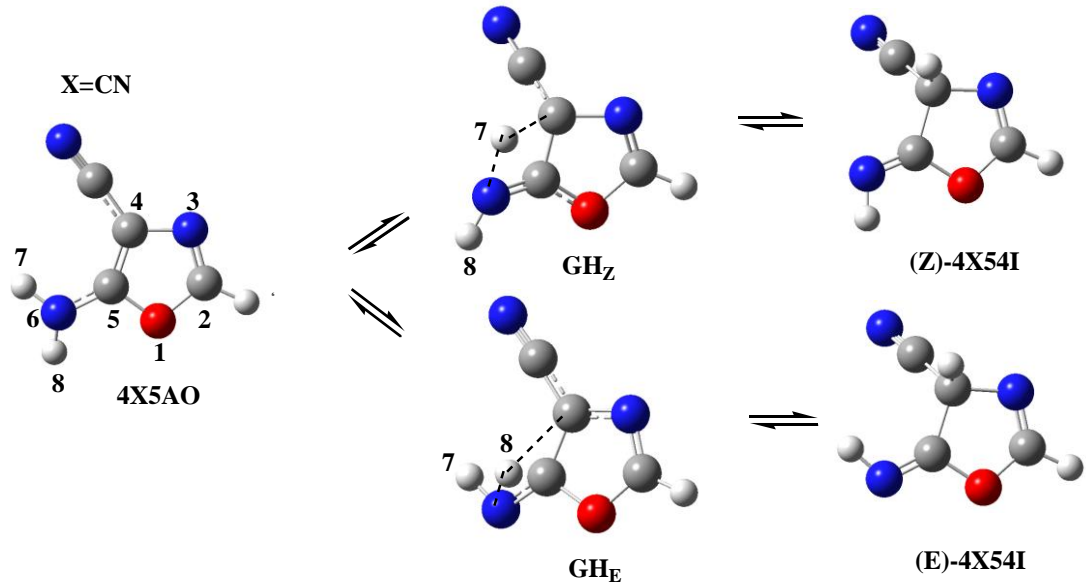
Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.366	-	1.422	1.390	1.393	1.366	1.350	1.423	1.390	1.393
C2N3	1.298	-	1.287	1.282	1.281	1.298	1.324	1.287	1.282	1.281
N3C4	1.408	-	1.449	1.463	1.464	1.408	1.365	1.449	1.463	1.464
C4C5	1.356	-	1.419	1.524	1.517	1.356	1.408	1.419	1.524	1.517
C5O1	1.392	-	1.357	1.387	1.393	1.392	1.440	1.357	1.387	1.393
C5N6	1.387	-	1.316	1.264	1.262	1.387	1.426	1.316	1.264	1.262
N6H7	1.013	-	1.389	2.959	2.877	1.013	1.490	1.389	2.959	2.887
C4H7		-	1.534	1.096	1.096		2.067	1.534	1.097	1.096
N6H7C4		-	2.923				3.557	2.923		

Çizelge 3.33. 5-amino-1,3-oksazol (2X5AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri

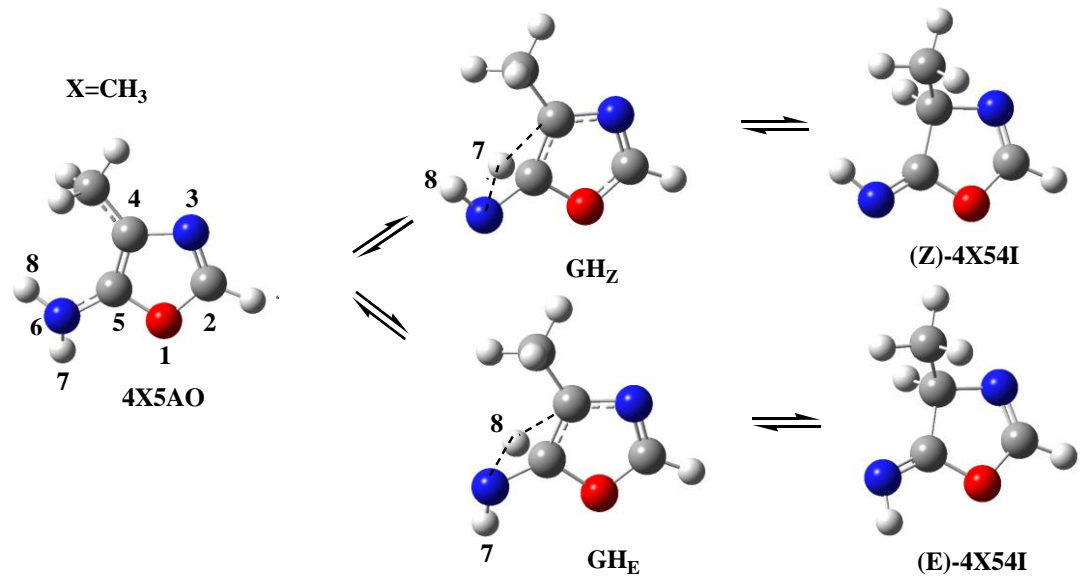
X	$\epsilon=1.0$			$\epsilon=4.71$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	2X5AO	GH _E	E izomer	2X5AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4484662 (3.105)	-301.3223804 (2.145) -301.3178192 (2.068)	-301.4449498 (1.324) -301.4416603 (1.884)	-301.4556463 (3.712)	-301.3271334 (2.615) -301.3263261 (2.444)	-301.4506727 (1.571) -301.4493957 (2.213)
CN	-393.6874115 (7.019)	-393.5567146 (4.708) -393.5523645 (5.073)	-393.6754108 (2.515) -393.6716245 (4.886)	-393.6980216 (8.777)	-393.5631894 (5.735) -393.5628816 (6.293)	-393.6825085 (2.994) -393.6809307 (5.813)
CH ₃	-340.7766378 (2.629)	-	-340.7761945 (2.167) -340.7731182 (1.675)	-340.7833826 (3.183)	-340.6523245 (2.648) -340.6570928 (2.574)	-340.7816741 (2.501) -340.7804125 (1.968)
NO ₂	-505.9455364 (7.903)	-505.8138371 (4.105) -505.8089306 (6.048)	-505.9325105 (3.011) -505.9283240 (5.318)	-505.9601107 (10.823)	-505.8224382 (6.726) -505.8229310 (7.971)	-505.9414994 (3.565) -505.9397502 (6.314)
NH ₂	-356.8168627 (1.582)	-356.700809 (3.987) -356.700810 (3.980)	-356.8227503 (3.087) -356.8202952 (1.801)	-356.8260622 (1.991)	-356.7111876 (5.041) -356.7078151 (3.819)	-356.8310532 (3.806) -356.8301472 (2.174)
X	$\epsilon=46.83$			$\epsilon=78.36$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	2X5AO	GH _E	E izomer	2X5AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4584630 (3.949)	-301.3317839 (3.001) -301.3297788 (2.608)	-301.4527892 (1.681) -301.4524622 (2.355)	-301.4586162 (3.962)	-301.3319377 (3.014) -301.3299675 (2.631)	-301.4529021 (1.687) -301.4526296 (2.363)
CN	-393.7021717 (9.520)	-393.5657037 (6.122) -393.5673692 (6.837)	-393.6852400 (3.144) -393.6847560 (6.182)	-393.7023979 (9.562)	-393.5658403 (6.142) -393.5676209 (6.869)	-393.6853880 (3.151) -393.6849673 (6.203)
CH ₃	-340.7860494 (3.426)	-340.6625233 (3.833) -340.5921395 (3.071)	-340.7836897 (2.625) -340.7832890 (2.091)	-340.7861949 (3.440)	-340.6626691 (3.841) -340.6604992 (2.724)	-340.7837973 (2.631) -340.7834460 (2.097)
NO ₂	-505.9664609 (12.334)	-505.8261109 (7.289) -	-505.9451165 (3.730) -505.9446191 (6.706)	-505.9668190 (12.414)	-505.8263135 (7.319) -	-505.9453161 (3.745) -505.9448919 (6.731)
NH ₂	-356.8296764 (2.169)	-356.7058546 (4.346) -	-356.8342182 (4.093) -356.8339958 (2.303)	-356.8298728 (2.179)	-356.7060257 (4.363) -356.7154074 (5.544)	-356.834887 (4.106) -356.8342049 (2.308)

Çizelge 3.34. 5-amino-1,3-oksazol (2X5AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol⁻¹)

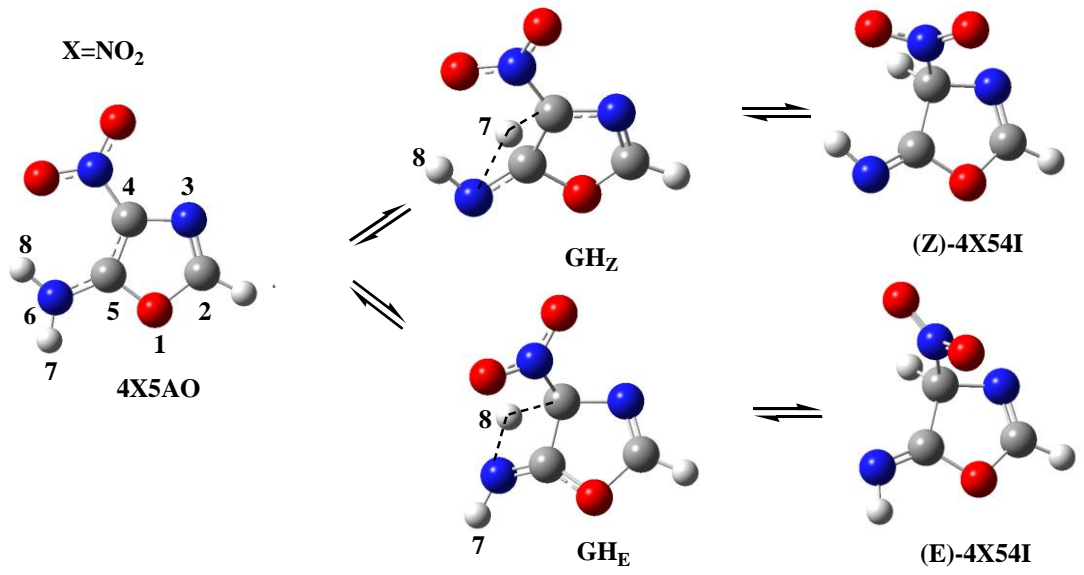
		E izomer					Z izomer				
		2X5AO					2X5AO				
		X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂	X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂
ε= 1.0	ΔE[‡]	79.12	82.01	-	82.64	72.83	81.98	84.74	-	85.72	72.82
	ΔE	2.21	7.53	-	8.17	-3.69	4.27	9.90	-	10.80	-2.15
	Ea	74.29	77.17	-	78.51	68.87	77.98	80.70	-	81.69	68.88
	ΔG[‡]	74.90	77.68	-	78.57	69.79	78.29	80.97	-	81.80	69.81
	ΔH	1.91	7.14	-	7.84	-3.98	4.04	9.56	-	10.52	-2.39
	ΔG	2.20	7.31	-	7.33	-3.51	4.37	9.76	-	9.83	-1.91
ε= 4.71	ΔE[‡]	80.64	84.61	82.24	86.39	72.08	81.15	84.80	79.25	86.08	74.20
	ΔE	3.12	9.73	1.07	11.68	-3.13	3.87	10.72	1.86	12.78	-2.56
	Ea	75.13	79.80	76.48	81.69	68.12	77.26	80.91	75.29	82.30	70.14
	ΔG[‡]	75.42	80.28	77.34	82.34	68.52	77.36	81.21	75.55	82.87	70.36
	ΔH	2.85	9.43	0.76	11.53	-3.46	3.77	10.51	1.65	12.72	-2.80
	ΔG	3.10	9.59	1.17	11.56	-3.13	4.06	10.72	2.08	12.77	-2.42
ε= 46.83	ΔE[‡]	79.49	85.63	77.51	88.07	77.70	80.75	84.59	121.68	-	-
	ΔE	3.56	10.62	1.48	13.39	-2.85	3.76	10.93	1.73	-	-
	Ea	75.55	77.63	73.52	83.38	72.75	76.90	80.78	112.54	-	-
	ΔG[‡]	75.83	81.35	73.76	84.08	73.28	77.19	81.11	113.48	-	-
	ΔH	3.31	10.36	1.17	13.30	-3.18	3.64	10.78	1.52	-	-
	ΔG	3.53	10.55	1.56	13.45	-2.89	3.91	11.02	1.95	-	-
ε= 78.36	ΔE[‡]	79.49	85.69	77.51	88.07	77.71	80.73	84.57	121.68	-	71.83
	ΔE	3.58	10.67	1.48	13.39	-3.14	3.76	10.94	1.73	-	-2.72
	Ea	75.55	80.91	73.52	83.38	72.77	76.89	80.76	112.54	-	67.85
	ΔG[‡]	75.83	81.40	73.76	84.08	73.30	77.18	81.10	113.48	-	68.10
	ΔH	3.33	10.42	1.17	13.30	-3.16	3.64	10.80	1.52	-	-2.94
	ΔG	3.56	10.61	1.56	13.45	-2.87	3.91	11.03	1.95	-	-2.60



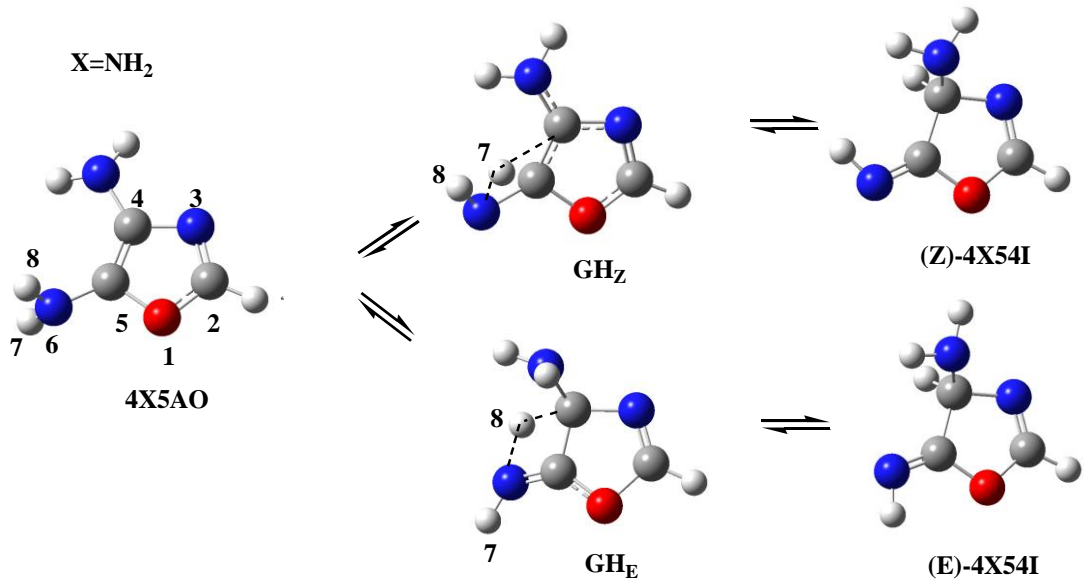
Şekil 3.22. 5-amino-4-siyano-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.23. 5-amino-4-metil-1,3- oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.24. 5-amino-4-nitro-1,3- oksazol bileşiginde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.



Şekil 3.25. 4,5-diamino-1,3- oksazol bileşiginde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin optimize yapılar.

Çizelge 3.35. 5-amino-1,3-oksazol bileşiginde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.376	1.347	1.423	1.375	1.382	1.375	1.348	1.422	1.377	1.382
C2N3	1.289	1.305	1.276	1.270	1.268	1.291	1.306	1.277	1.270	1.269
N3C4	1.396	1.364	1.438	1.467	1.468	1.397	1.367	1.441	1.469	1.470
C4C5	1.365	1.443	1.426	1.526	1.517	1.366	1.437	1.427	1.523	1.516
C5O1	1.365	1.420	1.352	1.394	1.404	1.368	1.418	1.352	1.394	1.402
C5N6	1.384	1.395	1.313	1.261	1.259	1.379	1.399	1.312	1.262	1.260
N6H7	1.013	1.666	1.396	2.985	2.891	1.014	1.644	1.398	2.980	2.895
C4H7		1.979	1.508	1.096	1.095		1.987	1.508	1.095	1.094
N6H7C4		3.645	2.904				3.631	2.906		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=H					X=H				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.374	1.348	1.346	1.378	1.382	1.374	1.348	1.346	1.378	1.382
C2N3	1.292	1.306	1.308	1.270	1.269	1.292	1.306	1.308	1.270	1.269
N3C4	1.398	1.368	1.366	1.470	1.470	1.398	1.368	1.366	1.470	1.470
C4C5	1.367	1.434	1.426	1.522	1.515	1.367	1.434	1.425	1.522	1.515
C5O1	1.369	1.418	1.433	1.394	1.401	1.369	1.417	1.432	1.394	1.401
C5N6	1.378	1.400	1.398	1.262	1.261	1.378	1.401	1.399	1.262	1.261
N6H7	1.014	1.636	1.614	2.978	2.897	1.014	1.637	1.614	2.978	2.897
C4H7		1.988	1.977	1.095	1.094		1.991	1.974	1.095	1.094
N6H7C4		3.624	3.591				3.628	3.588		

Çizelge 3.36. 5-amino-4-siyano-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.386	1.433	1.348	1.377	1.370	1.385	1.429	1.347	1.376	1.371
C2N3	1.283	1.271	1.301	1.269	1.272	1.284	1.273	1.301	1.271	1.272
N3C4	1.401	1.450	1.372	1.475	1.473	1.404	1.453	1.373	1.476	1.474
C4C5	1.380	1.458	1.464	1.536	1.547	1.385	1.464	1.460	1.535	1.546
C5O1	1.355	1.342	1.418	1.400	1.390	1.356	1.343	1.417	1.396	1.389
C5N6	1.361	1.295	1.381	1.253	1.254	1.350	1.290	1.379	1.254	1.255
N6H7	1.010	1.388	1.698	2.871	2.991	1.010	1.390	1.692	2.885	2.983
C4H7		1.511	2.008	1.097	1.099		1.506	2.009	1.097	1.097
N6H7C4		2.899	3.706				2.896	3.701		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X=CN					X=CN				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.383	1.427	1.347	1.376	1.372	1.383	1.427	1.347	1.376	1.372
C2N3	1.284	1.274	1.301	1.272	1.273	1.284	1.274	1.301	1.272	1.273
N3C4	1.405	1.454	1.374	1.476	1.474	1.405	1.454	1.374	1.476	1.474
C4C5	1.388	1.466	1.459	1.535	1.545	1.388	1.466	1.459	1.535	1.545
C5O1	1.356	1.343	1.416	1.394	1.388	1.356	1.343	1.416	1.394	1.388
C5N6	1.345	1.289	1.378	1.254	1.255	1.345	1.288	1.378	1.254	1.255
N6H7	1.011	1.390	1.690	2.891	2.981	1.011	1.390	1.690	2.891	2.981
C4H7		1.504	2.008	1.097	1.097		1.504	2.008	1.097	1.097
N6H7C4		2.894	3.698				2.894	3.698		

Çizelge 3.37. 5-amino-4-metil-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	$X=CH_3$					$X=CH_3$				
	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$
O1C2	1.371	1.344	1.347	1.375	1.383	1.368	1.345	1.346	1.377	1.383
C2N3	1.290	1.306	1.305	1.269	1.267	1.292	1.306	1.306	1.270	1.268
N3C4	1.400	1.368	1.370	1.473	1.475	1.402	1.371	1.372	1.475	1.476
C4C5	1.366	1.441	1.430	1.532	1.522	1.367	1.435	1.426	1.530	1.522
C5O1	1.369	1.419	1.432	1.393	1.402	1.373	1.417	1.429	1.392	1.400
C5N6	1.388	1.412	1.410	1.261	1.260	1.386	1.416	1.413	1.262	1.261
N6H7	1.014	1.635	1.591	2.972	2.881	1.015	1.609	1.575	2.968	2.884
C4H7		2.040	2.025	1.098	1.097		2.048	2.026	1.097	1.097
N6H7C4		3.675	3.616				3.657	3.601		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	$X=CH_3$					$X=CH_3$				
	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$	Amin	GH_Z	GH_E	$\dot{I}minZ$	$\dot{I}minE$
O1C2	1.368	1.345	1.345	1.379	1.383	1.368	1.345	1.345	1.379	1.383
C2N3	1.292	1.306	1.306	1.269	1.269	1.292	1.306	1.306	1.269	1.269
N3C4	1.402	1.372	1.373	1.476	1.477	1.402	1.372	1.373	1.476	1.477
C4C5	1.367	1.433	1.424	1.529	1.522	1.367	1.433	1.424	1.529	1.521
C5O1	1.374	1.416	1.428	1.392	1.398	1.374	1.416	1.428	1.392	1.398
C5N6	1.384	1.417	1.414	1.263	1.262	1.384	1.418	1.414	1.263	1.262
N6H7	1.015	1.602	1.569	2.966	2.885	1.015	1.601	1.569	2.966	2.885
C4H7		2.050	2.026	1.097	1.096		2.050	2.025	1.097	1.096
N6H7C4		3.652	3.595				3.651	3.594		

Çizelge 3.38. 5-amino-4-nitro-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.396	1.348	1.439	1.368	1.373	1.394	1.347	1.433	1.370	1.372
C2N3	1.282	1.302	1.271	1.275	1.273	1.282	1.303	1.274	1.276	1.275
N3C4	1.383	1.352	1.438	1.440	1.450	1.386	1.354	1.440	1.440	1.448
C4C5	1.387	1.472	1.462	1.541	1.525	1.394	1.468	1.469	1.541	1.528
C5O1	1.353	1.426	1.341	1.393	1.401	1.352	1.422	1.342	1.391	1.398
C5N6	1.338	1.364	1.289	1.253	1.253	1.329	1.365	1.284	1.254	1.253
N6H7	1.007	1.761	1.370	2.983	2.876	1.009	1.750	1.377	2.979	2.885
C4H7		1.961	1.514	1.091	1.089		1.976	1.505	1.091	1.089
N6H7C4		3.722	2.884				3.726	2.882		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NO ₂					X= NO ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.392	1.347	1.430	1.370	1.372	1.392	1.347	1.430	1.370	1.372
C2N3	1.283	1.303	1.275	1.276	1.275	1.283	1.304	1.275	1.276	1.275
N3C4	1.387	1.354	1.440	1.440	1.446	1.387	1.354	1.440	1.440	1.446
C4C5	1.398	1.466	1.472	1.540	1.530	1.398	1.466	1.472	1.540	1.529
C5O1	1.352	1.421	1.343	1.390	1.396	1.352	1.421	1.343	1.390	1.396
C5N6	1.325	1.364	1.282	1.254	1.253	1.325	1.364	1.282	1.254	1.253
N6H7	1.011	1.749	1.381	2.977	2.888	1.011	1.749	1.381	2.977	2.888
C4H7		1.978	1.500	1.091	1.089		1.978	1.500	1.091	1.089
N6H7C4		3.727	2.881				3.727	2.881		

Çizelge 3.39. 4,5-diamino-1,3-oksazol bileşiğinde oluşan amin- imin tautomer dengesine ilişkin yapısal parametreler

Geometrik Parametre	$\epsilon=1.0$					$\epsilon=4.71$				
	X=NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.340	1.336	1.437	1.372	1.384	1.341	1.340	1.340	1.376	1.384
C2N3	1.302	1.308	1.272	1.270	1.267	1.302	1.306	1.306	1.270	1.268
N3C4	1.385	1.368	1.450	1.467	1.473	1.388	1.374	1.374	1.470	1.474
C4C5	1.368	1.430	1.455	1.537	1.525	1.368	1.427	1.427	1.535	1.524
C5O1	1.405	1.431	1.343	1.392	1.396	1.406	1.421	1.422	1.391	1.395
C5N6	1.383	1.438	1.307	1.259	1.258	1.386	1.450	1.449	1.260	1.259
N6H7	1.011	1.500	1.362	2.970	2.877	1.013	1.487	1.487	2.970	2.884
C4H7		2.143	1.547	1.103	1.102		2.175	2.175	1.101	1.101
N6H7C4		3.643	2.909				3.662	3.662		

Geometrik Parametre	$\epsilon=46.83$					$\epsilon=78.36$				
	X= NH ₂					X= NH ₂				
	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE	Amin	GH _Z	GH _E	İminZ	İminE
O1C2	1.341	1.341	1.341	1.377	1.384	1.341	1.342	1.342	1.377	1.384
C2N3	1.303	1.305	1.305	1.270	1.268	1.303	1.305	1.305	1.270	1.269
N3C4	1.389	1.376	1.376	1.471	1.474	1.389	1.376	1.376	1.471	1.474
C4C5	1.368	1.426	1.426	1.535	1.524	1.368	1.425	1.426	1.535	1.525
C5O1	1.407	1.420	1.420	1.391	1.394	1.407	1.419	1.419	1.391	1.394
C5N6	1.388	1.453	1.453	1.261	1.260	1.388	1.453	1.453	1.261	1.260
N6H7	1.014	1.480	1.479	2.971	2.889	1.014	1.480	1.479	2.971	2.889
C4H7		2.190	2.190	1.101	1.101		2.191	2.191	1.101	1.100
N6H7C4		3.670	3.669				3.671	3.670		

Çizelge 3.40. 5-amino-1,3-oksazol (4X5AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin toplam enerji ve dipol moment değerleri

X	$\epsilon=1.0$			$\epsilon=4.71$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	4X5AO	GH _E	E izomer	4X5AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4484662 (3.105)	-301.3223804 (2.145) -301.3178192 (2.068)	-301.4449498 (1.324) -301.4416603 (1.884)	-301.4556463 (3.712)	-301.3271334 (2.615) -301.3263261 (2.444)	-301.4506727 (1.571) -301.4493957 (2.213)
CN	-393.6958302 (5.916)	-393.5614016 (3.058) -393.5613824 (5.862)	-393.6703720 (3.032) -393.6725122 (4.901)	-393.7072436 (7.455)	-393.5717273 (3.724) -393.5714748 (7.191)	-393.6820420 (5.856) -393.6806167 (3.583)
CH ₃	-340.7722624 (2.786)	-340.6507252 (1.970) -340.6455645 (2.643)	-340.7668961 (1.102) -340.7634445 (2.100)	-340.7786654 (3.346)	-340.6571779 (2.390) -340.6357290 (3.060)	-340.7720203 (1.358) -340.7706251 (2.420)
NO ₂	-505.9640760 (6.643)	-505.8242590 (6.044) -505.8245296 (3.911)	-505.9410944 (4.682) -505.9393466 (2.950)	-505.9768953 (8.603)	-505.8361025 (7.626) -505.8364275 (4.990)	-505.9498122 (5.627) -505.8364275 (4.989)
NH ₂	-356.8090843 (2.637)	-356.6708705 (3.224) -356.6912943 (3.885)	-356.7992519 (0.933) -356.7940515 (2.776)	-356.8172808 (3.223)	-356.7026233 (4.743) -356.7026232 (4.743)	-356.8061763 (1.210) -356.8034466 (3.282)
X	$\epsilon=46.83$			$\epsilon=78.36$		
	Amin	Geçiş Hali	İmin	Amin	Geçiş Hali	İmin
	4X5AO	GH _E	E izomer	4X5AO	GH _E	E izomer
		GH _Z	Z izomer		GH _Z	Z izomer
H	-301.4584630 (3.949)	-301.3317839 (3.001) -301.3297788 (2.608)	-301.4527892 (1.681) -301.4524622 (2.355)	-301.4586162 (3.962)	-301.3319377 (3.014) -301.3299675 (2.631)	-301.4529021 (1.687) -301.4526296 (2.363)
CN	-393.7117280 (8.101)	-393.5760040 (3.961) -393.5753434 (7.712)	-393.6848335 (3.793) -393.6857854 (6.236)	-393.7119729 (8.140)	-393.5762425 (3.974) -393.575530 (7.743)	-393.6850679 (3.804) -393.6859897 (6.255)
CH ₃	-340.7812520 (3.603)	-340.6597424 (2.587) -340.656828 (3.217)	-340.7739698 (1.481) -340.6569828 (3.217)	-340.7813943 (3.617)	-340.6598832 (2.600) -340.6571612 (3.226)	-340.7740749 (1.488) -340.7736422 (2.554)
NO ₂	-505.9786726 (7.019)	-505.8473010 (6.261) -505.8266862 (4.753)	-505.9535218 (5.188) -505.9518524 (4.620)	-505.9825730 (9.530)	-505.8411992 (8.322) -505.8418183 (5.483)	-505.9535376 (6.055) -505.9528993 (3.703)
NH ₂	-356.8206550 (3.490)	-356.7072672 (5.089) -356.7026158 (4.711)	-356.8088456 (1.362) -356.8074190 (3.526)	-356.8208419 (3.506)	-356.7075259 (5.102) -356.7075258 (5.106)	-356.8089848 (1.353) -356.8076414 (3.539)

Çizelge 3.41. 5-amino-1,3-oksazol (4X5AO) türevlerinin amin- imin tautomer dengelerine ilişkin bağıl enerji değerleri (kcalmol⁻¹)

		E izomer					Z izomer				
		4X5AO					4X5AO				
		X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂	X=H	X=CN	X=CH ₃	X=NO ₂	X=NH ₂
ε= 1.0	ΔE[‡]	79.12	84.35	76.26	87.74	74.59	81.98	84.37	79.50	87.57	73.91
	ΔE	2.21	15.97	3.35	14.42	6.17	4.27	14.63	5.53	15.52	9.43
	Ea	74.29	80.52	72.32	88.65	70.32	77.98	79.76	75.55	89.17	70.02
	ΔG[‡]	74.90	80.83	72.80	83.88	71.27	78.29	80.23	75.83	84.52	70.26
	ΔH	1.91	15.67	5.47	19.68	6.20	4.04	14.26	5.47	20.80	9.44
	ΔG	2.20	15.78	4.15	14.37	6.68	4.37	14.37	6.42	15.53	9.61
ε= 4.71	ΔE[‡]	80.64	85.04	76.23	88.35	71.95	81.15	85.20	89.69	88.14	71.95
	ΔE	3.12	15.81	4.17	16.99	6.97	3.87	16.71	5.04	17.66	8.68
	Ea	75.13	81.31	72.35	83.97	68.06	77.26	80.71	74.52	84.43	68.06
	ΔG[‡]	75.42	81.70	72.82	84.14	68.04	77.36	81.24	74.73	84.70	68.04
	ΔH	2.85	15.55	4.05	16.92	6.94	3.77	16.52	5.04	17.60	8.69
	ΔG	3.10	15.74	4.95	16.24	7.27	4.06	16.73	5.97	17.15	8.90
ε= 46.83	ΔE[‡]	79.49	85.17	76.25	88.69	71.15	80.75	85.58	77.98	88.32	74.07
	ΔE	3.56	16.88	4.57	18.15	7.41	3.76	16.28	4.87	18.57	8.30
	Ea	75.55	81.50	72.39	84.33	67.30	76.90	81.14	74.13	84.60	70.20
	ΔG[‡]	75.83	81.94	74.30	84.44	67.40	77.19	81.72	74.30	84.79	70.26
	ΔH	3.31	16.75	4.46	18.08	7.36	3.64	16.06	4.89	18.52	8.35
	ΔG	3.53	17.02	5.35	17.32	7.66	3.91	16.32	5.83	17.96	8.60
ε= 78.36	ΔE[‡]	79.49	85.17	76.25	88.71	71.11	80.73	85.60	77.96	88.32	71.11
	ΔE	3.58	16.88	4.59	18.22	7.44	3.76	16.30	4.86	18.62	8.28
	Ea	75.55	81.51	72.39	84.35	67.26	76.89	81.16	74.11	84.61	67.26
	ΔG[‡]	75.83	81.96	72.86	84.45	67.38	77.18	81.75	74.27	84.80	67.39
	ΔH	3.33	16.76	4.48	18.14	7.38	3.64	16.09	4.88	18.57	8.33
	ΔG	3.56	17.02	5.37	17.37	7.65	3.91	16.36	5.82	18.01	8.58

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

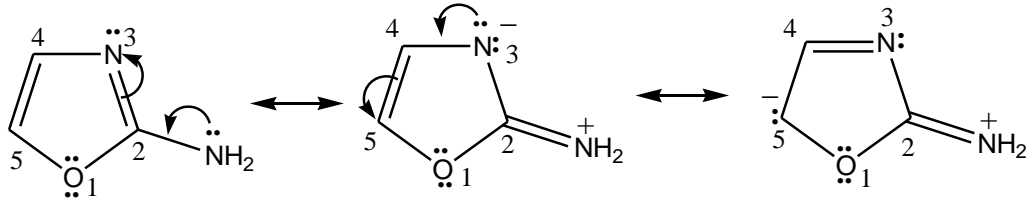
Amino-1,3-oksazoller amino (-NH₂) grubunun azol halkasındaki konumuna göre 2, 4 ve 5-amino-1,3-oksazoller şeklinde ifade edilir. Giriş bölümünde belirtildiği gibi amino grubunun farklı konumlarından dolayı amino-1,3-oksazollerde üç farklı amin-imin tautomer dengesi söz konusudur. Bu nedenle bu tautomer dengelerini ayrı ayrı değerlendirmek gerekmektedir.

4.1. 2-Amino-1,3-Oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengesinin Değerlendirilmesi

Bağlı Grup Etkisi

2-Amino-1,3-Oksazol (2AO) yapısında amin-imin tautomer dengesinin beşli halkada 4 ve 5 nolu konumlara bağlı olan elektron salıcı (-CH₃, -NH₂) ve çekici (-CN, -NO₂) grupların türüne ve bu grupların halkadaki konumlarına göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bağlı grup ne olursa olsun amino tautomerlerin imino tautomerlere göre termodinamik olarak daha kararlı olduğu görülmüştür. Çünkü amino tautomerler aromatik karakterde iken imino tautomerlerde aromatiklik bozunmuştur. Ayrıca geçiş hali yapıları imin tautomerlerinin yapılarına benzemektedir. Bu nedenle, 2-Amino-1,3-oksazol türevlerinde gerçekleşen amin-imin tautomer dengesi endotermik bir dengedir.

Oksazol halkasındaki bağ uzunluklarının bağlı grubun konumuna ve türüne bağlı olarak fazla değişmediği görülmektedir. Amin, imin ve geçiş hallerine ait bağ uzunlukları Çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ,3.5, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11’de verilmiştir. 2AO yapılarının bağ uzunlukları tekli ve ikili bağ uzunlukları arasındadır. Bu sonuç 2AO yapılarının aromatik karakterde olduğunu gösterir. Bağ uzunluklarındaki temel değişiklik C2N6 ve C2N3 bağlarında görülmektedir. Amin tautomerisinden imin tautomerisine geçerken C2N6 bağlarında kısalma, C2N3 bağlarında ise uzama meydana gelmiştir. 4 konumuna bağlı elektron çekici -NO₂ grubu etkisi ile N3C4 bağ uzunluğunda her iki tautomer yapısında önemli bir kısalma meydana gelmiştir. Bu sonuç 4 konumundaki NO₂ grubunun halkadaki elektron delokalizasyonuna katkı sağlayan en önemli grup olduğunun bir göstergesidir. -NO₂ grubu 5 konumunda iken bu etki daha fazladır. Bu sonuç 2AO yapılarının rezonans yapılarındanda anlaşılmaktadır. Özellikle elektron çekici gruplar 5 konumunda bulduklarında elektron delokalizasyonuna katkıları daha fazladır. Bu sonuç 2AO yapısının toplam enerji ve dipol moment değerlerinden anlaşılmaktadır.



2AO yapısının rezonans yapısı

Elektron delikalizasyonu artıka dipol moment değerlerinin azaldığı ve yapının daha kararlı hale geldiği görölmektedir. Benzer sonuçlar siyanür (-CN) grubunda da görölmektedir. Örneğin, -NO₂ grubu 4 nolu konumda bulunduğunda amin tautomerinin gaz fazındaki dipol moment değeri 6.558 D, toplam enerji değeri -505.9594940 hartree iken, 5 nolu konumda bulunduğunda ise dipol moment değeri 6.078 D, toplam enerji değeri -505,9609191 hartree olarak bulunmuştur.

Amin-imin tautotomer dengesini etkileyen en önemli etkenlerden biride geçiş hali yapılarında oluşan hidrojen bağ köprüsünün uzunluğudur. Hidrojen bağ köprüsü amino azotu (N6) ile oksazol halkasındaki azo azotu (N3) arasında (N6----H----N3) meydana gelir. Bu hidrojen bağ köprüsünün bağlı gruba göre değişim gösterdiği hesaplamalar sonucunda belirlenmiştir. Genellikle hidrojen bağ köprüsünün uzunluğu kısaltıkça amin-imin tautomer dengesine ait geçiş hallerinin düşük enerjili olduğu görölmüş ve buna bağlı olarak amin-imin dönüşümün kolay gerçekleştigi tespit edilmiştir. 5 nolu konumdaki elektron çekici grupların hidrojen bağ köprüsünü kısalttığı görölmüştür. Örneğin, 4-nolu konumdaki -NO₂ durumda bu bağın uzunluğu gaz fazında 2.761 Å iken, 5-nolu konumda 2.752 Å'dur. Geçiş hallerinin toplam enerjileri ise 4-nolu konumda -505,8580345 hartree iken, 5-nolu konumda -505, 8652173 hartree olarak bulunmuştur. Benzer değişimler -CN grubunda da görölmüştür. Elektron salıcı grupların hidrojen bağ köprüsü üzerine fazla etkide bulunmamışlardır.

Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.13'deki bağlı enerji değişimleri incelendiğinde yukarıda bahsedilen bağlı grupların etkisi açıkça görölmektedir. 2-amino-1,3-oksazollerde meydana gelen amin-imin tautomer dengesi tek geçiş hali üzerinden yürür. Çünkü imin tautomerisi oluşurken amino tautomerisindeki hidrojenin bağlanacağı aza azotu (N3) sp² hibritleşmesi yapmış ve bazik bir azottur. Tepkime engeli enerjileri (ΔE^\ddagger) incelendiğinde gaz fazında 4 ve 5 konumundaki elektron salıcı grupların amin-imin tautomerleşmesini kolaylaştırdığı görölmektedir. Özellikle 5 konumundaki amin (-NH₂) grubunun tautomerleşmeyi çok kolaylaştırdığı görölmektedir. E-izomerlerine dönüşüm daha kolaydır. Çünkü geçiş hali yapılarının geometrik yapıları imin tautomerlerinin E izomerlerine benzemektedir. Ayrıca

elektron salıcı grupların bağlı olduğu geçiş hallerinin dipol momentleri küçüktür. Bu sonuç geçiş hali yapılarında elektron delokalizasyonunun baskın olduğunu gösterir. Bu elektron delokalizasyonu geçiş hali yapılarının enerjisini düşürmektedir. Benzer yönelmeler aktivasyon enerjileri (E_a) ve aktivasyon serbest enerji değişimi (ΔG^\ddagger) ve tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) görülmektedir. 5 konumundaki tüm gruplar tautomerleşmeyi kolaylaştırır. Fakat 4 konumundaki elektron çekici grupları tautomerleşmeyi zorlaştırdığı görülmektedir. Ayrıca 5 konumundaki elektron salıcı $-\text{CH}_3$ grubunun imin tautomerlerinin kararlılığını artırdığı görülmektedir. Sonuçta 5 konumdaki bağlı grupların amin-imin tautomer dengesini önemli derecede etkilediği görülmektedir.

Çözücü Etkisi

Bir bileşiğin tautomerik bir karışımda denge konumunu etkileyen en önemli etkenlerden biri de çözücünün polarlığıdır. Çözücünün polarlığı dielektrik sabiti ile belirlenir. Dielektrik sabiti yüksek olan çözücüler polar karakterdedir. Farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerde tautomer dengesinin farklılık gösterdiği bir çok çalışmada belirtilmiştir. Bir tautomer dengesinde polar çözücülerde denge iyonik karakteri yüksek tautomere (yüksek dipol), apolar çözücülerde ise denge iyonik karakteri düşük tautomere (düşük dipol) doğru olması beklenir. Bu bilgiler ışığında elde ettiğimiz sonuçları değerlendirelim.

Çalışma da farklı çözücülü ortamlarda elde edilen enerji değerleri Çizelge 3.7. ve Çizelge 3.13 de verilmiştir. Elektron salıcı grupların bağlı olduğu durumda, imin tautomerlerinin amin tautomerlerine göre daha yüksek dipol momente sahip olduğu yani iyonik karakterlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle dipol momentleri yüksek olan türler polar çözücülerden, düşük olan türler ise apolar çözücülerden etkilenmiştir. Polar çözücüde ($\epsilon=78.36$, H_2O) imin tautomerleri ile amin tautomerleri arasındaki bağıl enerji değerleri azalmıştır. Bu sonuç polar çözücüde imin tautomerlerinin kararlılığının artığının bir göstergesidir. Yani imin tautomerleri polar çözücülerden daha çok etkilenmiştir. Örneğin, $4\text{X}2\text{AO} \rightarrow \text{E-}4\text{X}2\text{I}$ ($\text{X}=\text{CH}_3$) tautomer dengesine ait ΔE değeri $9.43 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=1.0$), $8.34 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=4.71$), $7.98 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=46.83$) ve $7.96 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=78.36$) şeklinde değişmektedir. Polar çözücülerde amin tautomerleri ile imin tautomerlerinin arasındaki enerji farkı özellikle elektron çekici gruplarda azalmaktadır. Benzer değişimler diğer enerji değerlerinde de görülmektedir.

4-nolu konumdaki elektron çekici gruplar imin tautomerlerinin iyonik karakterini

azaltırken, aynı konumdaki elektron salıcı gruplar ise artırmaktadır. Amin tautomerlerinde ise durum tam tersidir. Buna bağlı olarak elektron çekici gruplar polar çözücüde amin tautomerlerini imin tautomerlerine göre daha kararlı kılarken, salıcı gruplar ise imin tautomerlerinin kararlılığını artırmaktadır. Tautomerler arasındaki enerji farkı salıcı gruplarda birbirine daha yakındır. Örneğin, $4X2AO \rightarrow E-4X23I$ ($X=NH_2$) grubunda ΔE değeri $10.62 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=4.71$), $10.11 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=46.83$), $10.08 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=78,36$) iken, $X=NO_2$ durumunda $11.61 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=4.71$), $12.20 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=46.83$), $12.23 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=78,36$)'dür. Bu sonuçlar, iyonik karakteri yüksek olan imin tautomerleri polar çözücünden daha çok etkilendiğini göstermektedir.

Yukarıdaki sonuç amin-imin tautomer dengesinin enerji engeli üzerine çözücü etkisinin açıklanmasına da yardımcı olmaktadır. Bu sonuçlara göre 4 nolu konumdaki elektron çekici grupların amin-imin tautomer dengesini polar çözücüde zorlaştırması beklenir. Çünkü bir tepkimede tepken (amin tautomer) ürüne (imin tautomer) göre ne kadar termodinamik olarak kararlı ise tepkenin ürüne dönüşümünde o kadar zor gerçekleşir. Elde ettiğimiz sonuçlarda böyle bir durum söz konusudur. 4-nolu konumdaki elektron çekici grupların amin-imin tautomer dengesini çözücü polarlığına bağlı olarak zorlaştırdığı, elektron salıcı grupların kolaylaştırdığı görülmektedir. Bu sonuçlar Çizelge 3.7'de görülmektedir. Örneğin, $4X2AO \rightarrow E-4X23I$ dönüşümüne ait tepkime engeli enerjileri (ΔE^\ddagger) ($X=NO_2$) durumunda, $66.22 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=4.71$), $67.73 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=46.83$), $67.79 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=78.36$) iken, $X=CH_3$ durumunda, $62.04 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=4.71$), $62.69 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=46.83$), $62.72 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=78.36$) olarak elde edilmiştir. Benzer değişimler ΔG^\ddagger ve E_a değerlerinde de görülmektedir. Bu sonuç tautomer dengesine ait ΔG değerlerinden de anlaşılmaktadır. 5-konumundaki grupların tautomer dengesi üzerinde fazla etkili olmadıkları görülmektedir. İmin tautomerlerinin Z-izomerleri daha kararsız olduğu için Z-izomerlerine dönüşümün daha zor gerçekleştiği de belirlenmiştir.

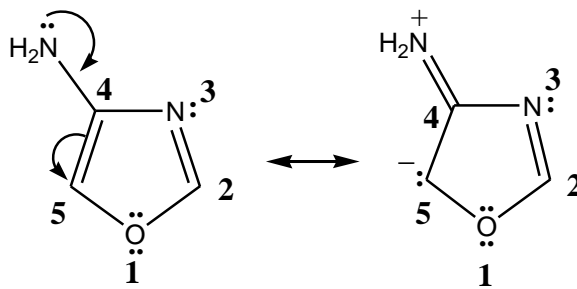
Çözücü fazında yapılan hesaplamalarda hidrojen bağ köprüsünde amin-imin tautomer dengesi üzerine etkisi görülmüştür. 4-nolu konumdaki elektron çekici grupların bağ köprüsünün uzunluğunu arttırdığı ve bu uzunluğun gaz fazından polar çözücü fazına doğru arttığı görülmektedir. 5-nolu konumda bu etkinin daha az olduğu belirlenmiştir. Çözücü fazında hidrojen bağ köprüsündeki bu değişim ΔE^\ddagger , ΔG^\ddagger ve E_a değerlerindedir. Çözücü polarlığı arttıkça amin-imin tautomer dengesine ait ΔE^\ddagger , ΔG^\ddagger ve E_a değerlerinin arttığı ve bu artışın hidrojen bağ köprüsünün uzunluğunun artmasıyla paralel olarak değişim gösterdiği anlaşılmıştır. Örneğin, 4-konumdaki $-CN$ grubu bağlı olduğunda $N3---H---N6$ bağ uzunluğu 2.760 \AA ($\epsilon=1.0$), 2.764 \AA ($\epsilon=4.71$), 2.765 \AA ($\epsilon=46.83$) ve 2.765 \AA

($\epsilon=78.36$) iken, ΔE^\ddagger değeri $62.90 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=1.0$), $65.47 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=4.71$), $66.41 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=46.83$) ve $66.46 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=78.36$) şeklinde değişim göstermektedir. Çözücü polarlığı artıkça tautomerleşmenin zorlaştığı görülmektedir.

4.2. 4-Amino-1,3-Oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengesinin Değerlendirilmesi

Bağlı Grup Etkisi

4-Amino-1,3-Oksazol (4AO) yapısında amin-imin tautomer dengesinin beşli halkada 2 ve 5 nolu konumlara bağlı olan elektron salıcı ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$) ve çekici ($-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$) grupların türüne ve bu grupların halkadaki konumlarına göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. 4AO yapılarının 2AO yapılarından daha kararsız olduğu görülmüştür. Çünkü giriş bölümünde belirtildiği gibi 2AO yapılarının rezonans sayısı 4AO yapılarından daha fazladır. 2AO ve 4AO yapıları arasındaki bağıl kararlılığın bağlı grupların türü ve oksazol halkasındaki konumuna göre değişim gösterdiği tespit edilmiştir. 4AO yapılarında 2 konumundaki (2X4AO) bağlı grup ne olursa olsun 4AO yapıları 2AO yapılarından daha kararsızdır. Fakat 4AO yapılarında 5 konumundaki (5X4AO) nitro grubu ($-\text{NO}_2$) amin tautomerini daha kararlı yapmıştır. Çünkü aşağıda 4AO yapılarının amin tautomerlerinin rezonans yapıları incelendiğinde halkadaki C5 atomu üzerinde eksi yük mevcuttur ve buna bağlı olarak $-\text{NO}_2$ grubunun azot atomu üzerindeki artı nedeniyle 4AO yapısına ek kararlılık kazandırır.



4AO yapısının rezonans yapısı

Sonuç olarak rezonans yapılarında halkada eksi yüklü karbon atomuna (C5) bağlı elektron çekici gruplar amin tautomerlerine ek kararlılık kazandırmaktadır. 4AO yapılarının 5 konumdaki elektron salıcı metil ($-\text{CH}_3$) ve amin ($-\text{NH}_2$) grupları amin tautomerlerini 2

konumdaki (2X4AO) yapılarına göre daha kararsız yaptığı görülmüştür. Örneğin, 2X4AO yapısında X=NO₂ durumunda toplam enerji -505.9423828 hartree iken, 5X4AO yapısında toplam enerji -505.9631996 hartree olarak bulunmuştur. Bu sonuç 5 konumundaki -NO₂ grubunun 4AO yapılarının amin tautomerlerinin elektron delokalizasyonuna katkı sağlayan en iyi grup olduğunun bir göstergesidir. Dipol moment değerlerindeki bu sonucun böyle olduğu görülmektedir. 2X4AO (X=NO₂) yapısında dipol moment 6.421 D iken, 5X4AO (X=NO₂) yapısında 4.848 D'dir. Benzer sonuç -CN grubu içinde sözkonusudur. Elektron salıcı gruplar için bu sonuç tam tersidir. Sonuçlar Çizelge 3.19 ve 3.26'da görülmektedir.

Rezonans etkisi elektron salıcı ve çekici grupların 2 ve 5 konumunda bulunmalarına göre amin tautomerlerinin oksazol halkasındaki bağ uzunlukları değişimlerinden de anlaşılmaktadır. Genellikle rezonans yapılarına katkı sağlayan gruplar bağlı grubun konumuna ve türüne göre amin tautomerlerinde C4N6 bağ uzunluğunda kısalma, C4C5 bağ uzunluğunda uzama meydana gelir. Elektron salıcı gruplar 2 konumunda, elektron çekici gruplar 5 konumunda bulduklarında C4N6 ve C4C5 bağlarında yukarıdaki değişiklik meydana gelir. 4AO yapısının rezonans yapısına bakıldığında 5 konumundaki elektron çekici grupların rezonans yapıya katkısının en fazla olması beklenen bir durumdur. Örneğin, X=H durumunda C4C5 ve C4N6 bağ uzunlukları sırasıyla 1.366 Å ve 1.390 Å iken, -NO₂ grubu 5 konumdaki iken aynı bağ uzunlukları sırasıyla 1.387 Å ve 1.341 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuç amin tautomerlerinin kararlılığını ve dipol moment değerlerini etkilemektedir. 2AO yapılarında olduğu gibi 4AO yapılarında da amin tautomerisinden imin tautomerisine geçerken C2N6 bağlarında kısalma, C2N3 bağlarında ise uzama meydana gelmiştir.

Bağlı grubun halkadaki konumuna ve türüne bağlı olarak amin tautomerlerinde meydana gelen bu değişimler geçiş hali yapılarını ve imin tautomerlerini de etkilemektedir. Geçiş hali yapıları geometrik olarak imin tautomerlerine benzediği için bağlı grup her ikisini de benzer şekilde etkilemektedir. 2AO yapılarında meydana gelen amin-imin tautomer dengesi tek geçiş hali üzerinden yürürken 4AO yapılarında amin-imin tautomer dengesi imin tautomerlerinin E ve Z izomerlerine bağlı olarak iki geçiş hali (GH_Z ve GH_E) üzerinden yürümektedir. Çünkü 2AO yapılarında oksazol halkasına bağlı olan amin grubundaki hidrojen atomu imin tautomerlerini oluşturmak için oksazol halkasındaki bazik karakterde ve sp² hibritleşmesi yapmış azo azotuna (N3) transfer olur. N3 azot atomu sp² hibritleşmesi yaptığı için geçiş hali yapılarında tek bir yönelme vardır ve tek geçiş hali meydana gelir. 4AO yapılarında ise amin grubundan transfer olan hidrojen atomu imin tautomerlerini oluşturmak için oksazol halkasında sp³ hibritleşmesi yapmış C5 karbonuna bağlanır. Bu nedenle, 4AO geçiş yapılarında farklı iki yönelme meydana geldiğinden iki geçiş hali

üzerinden yürür.

4AO yapılarında meydana gelen amin-imin tautomerleşmesinin 2AO yapılarına göre çok zor gerçekleşmesi beklenir. Çünkü 2AO yapılarında transfer olan hidrojen atomu elektronegatifliği fazla olan ve bazik karakterdeki azot atomuna bağlanırken, 4AO yapılarında hidrojen atomu oksazol halkasındaki karbon atomuna (C5) bağlanır. Ayrıca C5 karbon atomu oksazol halkasındaki elektronegatif oksijen atomuna bağlıdır ve meydana gelen polarlıktan dolayı C5 karbon atomu elektronca fakirleşmiştir. GH_Z geçiş yapıları GH_E geçiş yapılarına göre daha yüksek enerjili bulunmuştur. Çünkü GH_Z yapılarında transfer olan hidrojen atomu ile 4 konumuna bağlı amin grubundaki diğer hidrojen atomu aynı yönde olduklarından aralarında bir itme meydana gelir. Bu durum GH_Z yapılarını enerjisini belirgin bir şekilde yükseltmektedir.

Elde ettiğimiz sonuçlarda 2AO yapılarında meydana gelen amin-imin tautomer dengesine ait tepkime engeli enerjisi gaz fazında (ΔE^\ddagger) 60-64 kcalmol⁻¹ aralığında iken, 4AO yapılarında 67-81.5 kcalmol⁻¹ (E izomerine dönüşüm), 83-97 kcalmol⁻¹ (Z izomerine dönüşüm) aralığında bulunmuştur. Benzer yönelmeler E_a ve ΔG^\ddagger değerlerindeki değişimlerde de görülmektedir. Bu sonuçlar yukarıda ifade ettiğimiz sonucu doğrulamaktadır. Buradaki enerji değişimlerini bağlı grubun oksazol halkasındaki konumu ve türü etkilemektedir. Bağlı gruba göre elde ettiğimiz sonuçları kısaca ele alalım.

$2X4AO \rightleftharpoons 2X45I$ amin-imin tautomer dönüşümünde ΔE^\ddagger , E_a, ΔG^\ddagger ve ΔG değerlerinin elektron salıcı X=NH₂ ve X=CH₃ gruplarında azaldığı, elektron çekici X=NO₂ ve X=CN gruplarında ise arttığı görülmektedir. Başka bir ifadeyle, 2 konumdaki elektron salıcı grupların bu tautomer dönüşümünü kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Bu sonuç iki şekilde açıklanabilir.

Birincisi geçiş hali yapılarına ait dipol moment değerlerindeki değişimlerden açıkça görülmektedir. NH₂ ve -CH₃ gruplarında geçiş haline ait dipol moment değerleri gaz fazında sırasıyla 2.922 D (GH_E), 4.926 D (GH_Z) ve 1.474 D (GH_E), 4.603 D (GH_Z) olarak hesaplanmıştır. -NO₂ ve -CN gruplarında ise 4.174 D (GH_E), 5.495 D (GH_Z) ve 3.688 D (GH_E), 5.230 D (GH_Z) olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar geçiş hali yapılarında oksazol halkasında meydana gelen elektron delokalizasyonuna elektron salıcı grupların katkısının fazla olduğunu; buna bağlı olarak geçiş hali yapılarında dipol momentlerin azaldığı ve geçiş hali yapılarının düşük enerjili olduğu görülmektedir. Ayrıca GH_Z yapılarının dipol momentleri yüksek olduğu için geçiş halleri daha yüksek enerjilidir ve amin tautomerlerinin imin tautomerlerinin Z izomerlerine dönüşümü daha zor gerçekleşir. Çünkü Z izomerlerinde molekül içi itmeler daha fazladır. Bu sonuçlar çizelge 3.20'deki bağlı enerji değerlerinden

anlaşılmaktadır. Örneğin, X=NH₂'de ΔE^\ddagger değeri 2X4AO/E-2X45I dönüşümde 67.19 kcalmol⁻¹ iken, 2X4AO/Z-2X45I dönüşümünde ise 87.00 kcalmol⁻¹'dir. X=NO₂'de ΔE^\ddagger değeri 2X4AO/E-2X45I dönüşümde 79.38 kcalmol⁻¹ iken, 2X4AO/Z-2X45I dönüşümünde ise 96.75 kcalmol⁻¹'dir. Benzer değişimler -CH₃ ve -CN grupları içinde görülmektedir.

İkincisi ise geçiş yapılarında oluşan N6---H---C5 hidrojen bağ köprüsünün uzunluğundaki değişimlerden görülmektedir. Hidrojen bağ köprüsünün uzunluğu artıka amin-imin tautomer dönüşümünün zorlaştığı görülmektedir. Bu sonuçlar çizelge 3.14-3.18'deki gaz fazına ait bağ uzunluklarından anlaşılmaktadır. Örneğin, X=NH₂'de hidrojen bağ köprüsünün uzunluğu 3.013 Å (Z), 2.847 Å (E) iken, X=NO₂'de 3.547 Å (Z), 2.861 Å (E) olarak elde edilmiştir.

2AO yapılarında olduğu gibi 4AO yapılarında amin tautomerlerinin daha kararlı olduğu bulunmuştur. Fakat 2,4-diamino-1,3-oksazolde meydana gelen amin-imin tautomer dönüşümünde imin tautomerlerinin daha kararlı yani baskın tautomerler olduğu görülmüştür. 2,4-diamino-1,3-oksazol de 2 ve 4 konumundaki amin (-NH₂) grupları halkadaki aza azotunun (N3) üzerindeki bağa girmeyen elektron çiftlerinin oksazol halkasında meydana gelen rezonansa katkısını en aza indirmişlerdir. Bu sonuç imin yapısının dipol momentinin yüksek (4.511 D) olmasından da anlaşılmaktadır. Bu imin yapısında H-N=C-N=C-NH₂ şeklinde bir konjuge sistem oluşur. Buna bağlı olarak imin yapıları diğer imin yapılarından daha konjuge hale gelmiştir ve bu konjugasyon nedeniyle imin yapıları daha kararlı hale gelmiştir. İmin tautomerinin E izomerinin amin tautomerisinden 5.09 kcalmol⁻¹ daha kararlı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle 2,4-diamino-1,3-oksazoldeki amin-imin tautomer dönüşümü ekzotermik olarak gerçekleşmiştir. 2,4-diamino-1,3-oksazol de oluşan amin-imin tautomer dengesine ait ΔG değerleri ve ΔH değerleri negatif olarak hesaplanmıştır. Benzer sonuç Adel A. Mohamed tarafından tiyoazollerin için yapılan çalışmada da bulunmuştur [Mohamed A.A., 2007]. Sonuç olarak 2 konumundaki elektron salıcı gruplar imin tautomerlerini kararlı hale getirmektedir.

$5X4AO \rightleftharpoons 5X45I$ amin-imin tautomer dönüşümünde ΔE^\ddagger , E_a ve ΔG^\ddagger değerlerinin elektron salıcı X=NH₂ ve X=CH₃ gruplarında azaldığı, elektron çekici X=NO₂ ve X=CN gruplarında ise arttığı görülmektedir. Yukarıdaki sonuçlara benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır ve 5 konumdaki elektron salıcı grupların bu tautomer dönüşümünü kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Bu sonuç yukarıdakine benzer şekilde dipol moment ve hidrojen bağ köprüsünün uzunluk değerlerinden açıklanabilir.

Çözücü Etkisi

Çalışma da farklı çözücülü otamlarda elde edilen her bir tautomere ait enerji ve bağıl enerji değerleri çizelge 3.19, 3.20, 3.26 ve 3.27'de verilmiştir. İlk önce $2X4AO \rightleftharpoons 2X45I$ amin-imin dönüşümüne ait sonuçları değerlendirelim. $X=NO_2$ ve $X=CN$ durumunda amin tautomerlerinin dipol moment değerleri $X=NH_2$ ve $X=CH_3$ durumundaki amin tautomerlerinden daha yüksek olduğundan polar çözücü de elektron çekici grupların bağlı olduğu amin tautomerleri daha kararlı hale gelmiştir. Buna bağlı olarak elektron çekici gruplar amin tautomerlerinin iyonik karakterini artırdığı için amin-imin tautomer dönüşümü gaz fazına göre çözücü fazında daha da zorlaşmıştır. Elektron salıcı gruplarda ise tautomer dönüşümü daha kolay gerçekleşmektedir. Z-izomerine dönüşüm beklendiği gibi E izomerine dönüşümden daha zor gerçekleşmiştir. Elektron salıcı gruplar amin, imin ve geçiş hallerinin dipol moment değerlerini fazla değiştirmedeğinden çözücü fazı ile gaz fazı arasında bağıl enerji değerlerinde fazla bir değişim gözlenmemiştir. Fakat elektron çekici gruplar tautomer dönüşümündeki her bir türün dipol moment değerlerini önemli ölçüde artırdığı için bağıl enerji değerlerinde belirgin bir değişim meydana gelmektedir. Elektron çekici gruplar amin tautomerlerinin dipol momentlerini artırdığı için amin ve imin tautomerleri arasındaki enerji farkı polar çözücülerde artmaktadır. Örneğin, $X=NO_2$ durumunda, amin ve imin tautomerleri arasındaki enerji farkı (ΔE) $7.32 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=1.0$), $8.57 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=4.71$), $9.11 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=46.83$), $9.14 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=78.39$) iken, $X=CH_3$ durumunda ise, $0.96 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=1.0$), $0.66 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=4.71$), $0.68 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=46.83$), $0.23 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($\epsilon=78.39$)'dir. Salıcı gruplarda tautomerler arasındaki enerji farkı birbirine çok yakındır. Benzer değişimler ΔH ve ΔG değerlerinde de görülmektedir. Bu sonuçlar elektron salıcı grupların imin tautomerlerini kararlılaştırdığını, çekici grupların ise amin tautomerlerini kararlılaştırdığını göstermektedir. Elektron çekici grupların çözücü polarlığına bağlı olarak amin-imin tautomer dönüşümünü zorlaştırdığı sonucuna varılır. Bu sonuç geçiş hali yapılarındaki hidrojen bağ köprüsünün uzunluğu ile de paralel değişim gösterir. 2 nolu konumdaki elektron çekici gruplar hidrojen bağ köprüsünün uzunluğunu çözücü gazında biraz artırarak tautomerleşmeyi zorlaştırır.

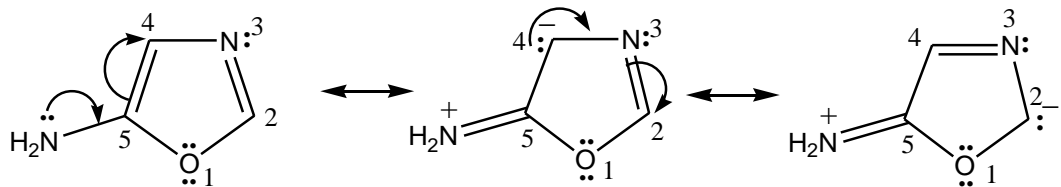
$5X4AO \rightleftharpoons 5X45I$ amin-imin dönüşümüne ait sonuçları değerlendirelim. Bu dönüşüme ait sonuçlar yukarıdaki sonuçlara benzerlik göstermektedir. 5 konumdaki elektron salıcı ve çekici gruplar 2 konumundakine göre tautomer dengesini biraz zorlaştırmıştır. Yukarıdaki sonuçlarda olduğu gibi elektron çekici gruplar amin-imin tautomerleşmesini zorlaştırmıştır. Çünkü 5 konumdaki elektron çekici gruplar oksazol halkasındaki elektron delokalizasyonunu artırarak amin tautomerlerini daha kararlı hale getirmektedir. Bu sonuç

amin ve imin tautomerleri arasındaki enerji farkından da görülmektedir. Örneğin, X=NO₂ durumunda amin ve imin tautomerleri arasındaki enerji farkı (ΔE) 13.83 kcalmol⁻¹ ($\epsilon=1.0$), 15.24 kcalmol⁻¹ ($\epsilon=4.71$), 15.78 kcalmol⁻¹ ($\epsilon=46.83$), 15.81 kcalmol⁻¹ ($\epsilon=78.39$) iken, X=NH₂ durumunda ise, 1.87 kcalmol⁻¹ ($\epsilon=1.0$), 2.29 kcalmol⁻¹ ($\epsilon=4.71$), 2.56 kcalmol⁻¹ ($\epsilon=46.83$), 2.58 kcalmol⁻¹ ($\epsilon=78.39$)'dir. 5 konumundaki elektron salıcı gruplar ise rezonans yapısından da görüldüğü gibi amin tautomerlerini kararsızlaştırırken imin tautomerlerini kararlı yaparak tautomerler arasındaki enerji azalır ve buna bağlı olarak 5 konumundaki elektron salıcı gruplar tautomerleşmeyi kolaylaştırır. Bu sonuçlar yukarıda bahsetildiği gibi diğer bağlı enerji değerlerini de benzer şekilde etkilemektedir.

4.3. 5-Amino-1,3-Oksazol Türevlerindeki Amin-İmin Tautomer Dengesinin Değerlendirilmesi

Bağlı Grup Etkisi

5-Amino-1,3-Oksazol (5AO) yapısında amin-imin tautomer dengesinin beşli halkada 2 ve 4 nolu konumlara bağlı olan elektron salıcı (-CH₃, -NH₂) ve çekici (-CN, -NO₂) grupların türüne ve bu grupların halkadaki konumlarına göre farklı etkilerin meydana geldiği görülmüştür. 5AO yapılarının 2AO ve 4AO yapılarından daha kararsız olduğu görülmüştür. 5AO ve 4AO yapılarının rezonans sayısı aynıdır ve bu nedenle enerji değerleri birbirine yakındır. 4AO yapısı 5AO yapısından biraz kararlıdır. Aşağıda görüldüğü gibi 5AO yapısının rezonans yapısı incelendiğinde negatif yüklü C4 atomu aza azotuna (N3) komşu iken 4AO yapısının rezonans yapısında negatif yüklü C5 atomu oksijen (O1) atomuna komşudur. Oksijen atomu azot atomuna göre daha elektronegatif olduğundan 4AO yapısında elektron delokalizasyonu daha kolay olur ve bu nedenle 4AO yapısı biraz kararlıdır. Fakat 5AO yapısında bağlı grubun türü ve halkadaki konumu yapılar arasındaki kararlılığı değiştirebilir.



5AO yapısının rezonans yapısı

Rezonans yapılarından da anlaşılacağı gibi 4 nolu konumdaki elektron çekici grupların 5AO yapılarına ek kararlılık kazandırır ve amin tautomerlerinde elektron delokalizasyonu daha hızlı olur. Örneğin, $-\text{NO}_2$ grubu 2 konumunda iken amin tautomerisinin toplam enerjisi ve dipol momentleri -505.9455364 hartree ve 7.903 D, 4 konumunda iken -505.9640760 hartree ve 6.643 D'dir. Bu sonuca bağlı olarak 4 konumundaki elektron çekici grupların amin tautomerlerinde belirgin olarak C5N6 bağlarında kısalma, C4C5 bağlarında ise uzama meydana gelir. Ayrıca 4 konumundaki elektron çekici gruplar amin tautomerlerinin dipol momentlerini düşürdüğü görülmektedir. 2 konumundaki elektron salıcı gruplar ise bu bağ uzunluklarını fazla değiştirmez. Bağlı grubun halkadaki konumuna ve türüne bağlı olarak amin tautomerlerinde meydana gelen bu değişimler geçiş hali yapılarını ve imin tautomerlerini de etkilemektedir. Bu sonuçlar ışığında 4AO yapılarında yapılan değerlendirmelere benzer sonuçlar ortaya çıkar.

Genellikle elektron çekici gruplar 4 konumunda olduğunda amin-imin tautomerleşmesi zor, elektron salıcı gruplar 4 konumunda olduğunda kolay gerçekleşir. 5AO yapılarında elektron salıcı grupların konumu ne olursa olsun tautomerleşmeyi kolaylaştırdığı görülmektedir. Diğer sonuçlarda da olduğu gibi imin yapılarının Z izomerlerine dönüşüm daha zor gerçekleşir. 5AO yapılarında da 4AO yapılarında olduğu gibi amin-imin tautomer dengesi imin tautomerlerinin E ve Z izomerlerine bağlı olarak iki geçiş hali (GH_Z ve GH_E) üzerinden yürümektedir.

$2\text{X}5\text{AO} \rightleftharpoons 2\text{X}5\text{I}$ amin-imin tautomer dönüşümünde ΔE^\ddagger , E_a , ΔG^\ddagger ve ΔG değerlerinin elektron salıcı $\text{X}=\text{NH}_2$ ve $\text{X}=\text{CH}_3$ gruplarında azaldığı, elektron çekici $\text{X}=\text{NO}_2$ ve $\text{X}=\text{CN}$ gruplarında ise arttığı görülmektedir. Başka bir ifadeyle, 2 konumdaki elektron salıcı grupların bu tautomer dönüşümünü kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Bu sonuç 4AO yapıları için açıklanan geçiş hallerindeki dipol moment değişimlerinden ve geçiş hallerindeki hidrojen bağ köprüsünün uzunluğundan açıklanır. Sonuçlar çizelge 3.33 ve 3.34 mevcuttur.

4AO yapılarında olduğu gibi 5AO yapılarında amin tautomerlerinin daha kararlı olduğu bulunmuştur. 2 konumundaki elektron salıcı grupların imin tautomerlerini kararlılığını arttırdığı görülmektedir. Bu sonuç her bir tautomer arasındaki bağıl enerji değerlerinden (ΔE , ΔH ve ΔG) görülmektedir. Hatta 2,5-diamino-1,3-oksazolde meydana gelen amin-imin tautomer dönüşümünde imin tautomerlerinin daha kararlı yani baskın tautomerler olduğu ve bu enerji değerlerinin negatif olduğu görülmüştür. 2 konumundaki elektron salıcı gruplar imin tautomerlerinde bir konjuge sistem meydana getirir ve $-\text{NH}_2$ 'de bu etki daha fazladır. Bu nedenle 2 konumundaki $-\text{NH}_2$ grubu imin tautomerlerini daha kararlı hale getirirerek amin-imin tautomer dönüşümü ekzotermik olarak gerçekleşir. Elektron çekici gruplar da bu

durumun tersi söz konusudur ve bu gruplar amin tautomerlerini kararlı hale getirerek amin-imin tautomer dönüşümü endotermik olarak gerçekleşir ve iki tautomer arasındaki enerji farkı artar. Örneğin, X=H ve X=NH₂ durumunda, ΔE değerleri sırasıyla 2.21 ve -3.69 kcalmol⁻¹ iken; X=NO₂ durumunda, ΔE değeri 8.17 kcalmol⁻¹'dir. Benzer yönelmeler ΔH ve ΔG enerji değerlerinde de görülmektedir.

$4X5AO \rightleftharpoons 4X54I$ amin-imin tautomer dönüşümünde ΔE[#], E_a, ΔG[#] ve ΔG değerlerinin elektron salıcı X=NH₂ ve X=CH₃ gruplarında azaldığı, elektron çekici X=NO₂ ve X=CN gruplarında ise arttığı görülmektedir. Başka bir ifadeyle, 4 konumdaki elektron salıcı grupların bu tautomer dönüşümünü kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Bu sonuç $2X5AO \rightleftharpoons 2X54I$ amin-imin tautomer dönüşümü için açıklanan geçiş hallerindeki dipol moment değişimlerinden ve hidrojen bağ köprüsünün uzunluğundan açıklanabilir. Sonuçlar çizelge 3.40 ve 3.41 mevcuttur.

Çözücü Etkisi

İlk önce $2X5AO \rightleftharpoons 2X54I$ amin-imin dönüşümüne ait sonuçları değerlendirelim. 5AO yapısının rezonans yapısına bakıldığında oksazol halkasının 2 konumunda negatif bir atom yoktur. Bu nedenle 2 konumundaki elektron çekici gruplar 5AO yapısının rezonans yapısına katkı sağlamazlar ve bu nedenle 5AO yapısının iyonik karakteri yani dipol momenti yüksektir. 2 konumundaki elektron salıcı gruplar ise rezonans yapıya katkı sağlayarak 5AO yapısının iyonik karakterini azaltır. Benzer değişimler geçiş hali ve imin yapılarında da görülmektedir. Amin tautomerlerindeki bu dipol değişimleri çözücü fazında amin tautomerlerinin kararlılığını etkiler. Sonuçta amin-imin tautomer dönüşümünü 2 konumundaki elektron çekici gruplar zorlaştırmaktadır. İyonik karakteri yüksek olan amin tautomerleri polar çözücüde daha kararlı olur. Bu sonuç diğer sonuçlarda olduğu gibi çizelge 3.34'de görülmektedir.

Geçiş hali yapılarındaki N6---H---C4 atomları arasında oluşan hidrojen bağ köprüsünün uzunluğu ile elde edilen sonuçlar paralellik göstermektedir. Örneğin, GH_E yapılarında, X=NO₂'de hidrojen bağ köprüsünün uzunluğu 2.908 Å (ε=4.71) iken, X=NH₂'de 2.943 Å (ε=4.71) olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunlukları çözücü polarlığı ile fazla değişmemiştir. $2X5AO \rightleftharpoons 2X54I$ amin-imin tautomer dönüşümüne çözücü fazı fazla etki etmemiştir.

$4X5AO \rightleftharpoons 4X54I$ amin-imin tautomer dönüşümüne ait sonuçlar incelendiğinde, 4 konumundaki elektron çekici grupların amin tautomerlerinin rezonans yapısına katkılarının çok fazla olduğu görülmektedir. Örneğin, 2 konumundaki $-NO_2$ grubu 5AO amin yapısının kararlılığını azaltırken, 4 konumunda amin yapısının kararlılığını artırır. Buna bağlı olarak $-NO_2$ grubu 2 konumunda bulunduğu 5AO yapısının dipol momenti 7.903 D iken, 4 konumunda 6.643 D olarak bulunmuştur. Dipol momentlerdeki azalma yapıya kararlılık kazandırır. Bu değişim 5AO yapısının rezonans yapısından da açıkça görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 4 konumundaki elektron çekici gruplar amin-imin tautomer dönüşümünü 2 konumuna göre daha da zorlaştırırken, elektron salıcı gruplar kolaylaştırır. Çözücü fazı hesaplamalarının bu etkiyi fazla değiştirmedeği görülmüştür.

Bu çalışma sonucunda, aminoksazol halkasına bağlı grupların türü ve oksazol halkasındaki konumunun amin-imin tautomer dengesini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Ayrıca, çözücü polarlığı artıkça bağlı grup ne olursa olsun amin-imin tautomer dönüşümünü zorlaştırdığı sonucuna varılmıştır.

5. DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ

1. Albinati, A.; Marcon, M. G.; Traldi, P.; Cavoli, 1981, The Structure of 2-Amino-1,3-oxazole, P. Acta Crystallogr Sect. B, B37, 2090.
2. Al-Harbi A.W.H., Mohamad A.A., 2005, Molecular orbital calculations of the tautomerism of some 1,3-thiazole derivatives, Umm Al-Qura University, Yüksek Lisans Tezi.
3. Belaidi, S., Mellaoui M., 2011, Electronic structure and physical- chemistry property relationship for oxazole derivatives by ab-initio and DFT methods, Organic Chemistry International, 11; 1-7.
4. Bingham, R.C., Dewar, M.J.S. ve LO, D.C., 1975, J. Am.Chem. Soc.,97,1285.
5. Brooks D.A., 2005, Fisher oxazole synthesis in name reactions in heterocyclic chemistry, Li, J.J.; Corey, E.J., Eds.; Wiley Sons: Haboken, NJ; 234-236 (Review).
6. Dennington II, R., Keith, T., Milliam, J., Eppinnett, K., Hovell, W. L., and Gilliland, R., 2003., GaussView., Version 3.09., Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
7. Frisch A, Nielsen AB., Holder Aj.,2000, Gauss View Users Reference, Version 2.0 Gaussian Inc., USA.
8. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; 2004., Gaussian 03, Revision D.01., Gaussian, Inc., Wallingford CT.
9. Fischer E., 1896, Ber., 95; 205.
10. Foresman, J.B. and Frisch, A., 1996, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., Pittsburgh.

11. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J., 1996, Solvent Effects. 5. Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations, *J. Phys. Chem.* 100(40):16098-16104.
12. Garrett, B. C., and Truhlar, D. G., 2005., Variational Transition State Theory, Theory and Applications of Computational Chemistry, Elsevier B.V., Chapter 5, s. 67-87.
13. Hantzsch A., 1890, *Ber.*, 23; 1474.
14. Hohenberg, W., Kohn, P., 1964, *Phys. Rev. B*, 136, 864.
15. Jensen F., 1999, Introduction to Computational chemistry., John Wiley&Sons, England.
16. Kassimi N.B., Doerksen R.J., Thakkar A.J., 1996, Polarizabilities of oxazoles: ab initio calculations and simple models, *Journal of Physical Chemistry*, 100; 8752-8757.
17. Katritzky, A.R.- ve Amber, A.P., 1963, *Physical Methods in Heterocyclic, Chemistry*, Academic Press, New York.
18. Kumar, A.; Sheridan, J.; Stiefvater, O. L. *Z. Naturforsch. A*, 1978, 33A, 145.
19. Levine I.N., 1983, *Physical Chemistry*, McGraw- Hill, NewYork.
20. Li Hui, Jensen Jan H., 2004, Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation, *J Comput Chem* 25(12): 1449-1462.
21. Miertus S., Scrocco E. and Tomasi J., 1981, 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.
22. Mohamed A.A., El-Harby A.W., 2007, Amino-imino tautomerism of mono- and diaminothiazoles: Quantum chemical study, *Journal of Molecular Structure:TheoChem*, 817, 125-136.
23. Mohamed A.A., El-Harby A.W., 2008, Substituent effect on the amino-imino tautomerism of aminothiazoles, *Journal of Molecular Structure:TheoChem*, 849; 52-61.
24. Mollendal H., Konovalov A., 2010, Microwave spectrum of 2- Aminooxazole, a compound of potential prebiotic and astrochemical interest, *Journal of Physical Chemistry A*, 114; 2151-2156.
25. Parr, R. G., Yang. W., 1989, *Density Functional Theory in Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.
26. Peng C. and Schlegel H. B., 1993, Combining Synchronous Transit and Quasi-NewtonMethods to Find Transition States, *Israel J. of Chem.*, 33, 449 454.

- 27.** Peng C., Ayala P. Y., H. B. Schlegel and M. J. Frisch, 1996, Using Redundant InternalCoordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States, *J. Comp.Chem.*,17, 49-56.
- 28.** Robinson R., 1909, *Journal of Chemical Society*, 95; 2167.
- 30.** Van Leusen A.M., Jeurig H.J., Wildeman J., Van Nispen S.P.J.M., 1981, Synthesis of N-(Tosylmethyl)carbodiimides and their application in the synthesis of 2-amino-1,3-oxazoles from aldehydes, *Journal of Organic Chemistry*, 46; 2069-2072.
- 29.** Vries A.H., Van Duijnen P.Th., 1992, Theoretical calculation of tautomer equilibria of 4-substituted imidazoles in the gas phase and in solution, *Biophysical Chemistry*, 43; 139-147.
- 30.** Wasserman H.H., Vinick F.J., 1973, The mechanism of the Robinson-Gabriel synthesis of oxazoles, *Journal of Organic Chemistry*, 38 (13); 2407-2408.
- 31.** Xue Y., Kim C.K., Guo Y., Xie D.Q., Yan G.S., 2011, DFT study and Monte Carlo simulation on proton transfers of 2-amino-2-oxazoline, 2-amino-2thiazoline, 2-amino-2-imidazoline in the gas phase and in water, *Journal of Computational Chemistry*, 26 (10); 994-1005.
- 32.** Zeng Y.I., Ren Y.I., 2007, Density Functional theory study of tautomerization of 2-aminothiazole in the gas phase and in solution, *International Journal of QuantumChemistry*, 107; 247-258.

6. KİŞİSEL BİLGİLER

I. Özgeçmiş

Adı Soyadı: Ali IŞIKVER

Doğum Yeri ve Yılı: Ankara, 1972

Lisans: Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Sivas/
1991-1995

Yüksek Lisans: Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas / 2008-2011

Medeni Durumu: Evli

II. Bildiriler

1. Solvent and substituent effect on the amino-imino tautomerism of some aminooxazoles: Quantum chemical study.

IX. Chemical Physics Congress, Çeşme, Ekim 2010.