

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI AROMATİK AMİT BİLEŞİKLERİNİN VE METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HESAPSAL YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**İbrahim ŞEN**

**Balıkesir, Ocak- 2011**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI AROMATİK AMİT BİLEŞİKLERİNİN VE METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HESAPSAL YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

İbrahim ŞEN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU

Sınav Tarihi: 21.01.2011

Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Mehmet AY (ÇOMÜ)

Doç.Dr. Akın AZİZOĞLU (BAÜ-Danışman)

Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)

Doç. Dr. Turgut KILIÇ (BAÜ)

Doç.Dr. Murat ATEŞ (NKÜ)

Enstitü Yönetim Kurulunun ..... tarih ..... sayılı oturumunun .....  
nolu kararı ile ..... Mezun olmuştur.

Balıkesir, Ocak- 2011

## ÖZET

# BAZI AROMATİK AMİT BİLEŞİKLERİNİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HESAPSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

İbrahim ŞEN

Balikesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A. B. Dalı

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU)

Balikesir- Türkiye 2011

Bu çalışmanın ilk aşamasında proton transfer bileşiği olan 2-karboksianilin *p*-toluen sülfonatın elde edilişi ve X-ışını spektrofotometresi ile yapısının aydınlatılması gerçekleştirilmiştir. Bu bileşik üzerine yapılan teorik hesaplamalar protonun iki grup arasında enerji yönünden rahatlıkla hareket edeceğini vurgulamaktadır.

İkinci aşamada antranilik asit kullanılarak farklı aromatik amit bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen amitlerin yapıları IR, NMR ve X-ışını spektrumları yardımıyla ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, bu bileşikler üzerine HF/3-21G(d), HF/6-31+G(d,p), B3LYP/3-21G(d) ve B3LYP/6-31+G(d,p) düzeylerinde hesapsal incelemeler gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, B3LYP/3-21G(d) düzeyinde elde edilen bağ uzunlukları ve IR verilerinin, ilgili deneysel sonuçlarla daha da uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Çalışmamızın üçüncü aşamasında farklı diaminlerle isatoik anhidritin tepkimeleri araştırılmıştır. Buradan elde edilen bileşikler kullanılarak bazı halka kapama tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Saflaştırılan halkalı amit bileşiklerinin yapıları, IR ve NMR spektrumları yardımıyla desteklenmiştir. Ayrıca, moleküllerin özellikleri, HF/3-21G(d), HF/6-31+G(d,p), B3LYP/3-21G(d) ve B3LYP/6-31+G(d,p) düzeylerinde irdelenmiştir.

Son aşamada elde edilen bazı bileşiklerin geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca, elde edilen metal komplekslerinin, IR ve NMR spektrumları ayrıntılı olarak rapor edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada beş yeni molekül ve dört yeni metal kompleksi sentezlenmiştir. Daha önce sentezlenmiş beş molekülün yapısı da, X-ışını spektroskopisiyle aydınlatılmıştır.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Amit, antranilik asit, isatoik anhidrit, YFT, ab-initio, HF, B3LYP, proton transfer, NMR, X-ışını

## ABSTRACT

### THE SYNTHESIS AND COMPUTATIONAL INVESTIGATION OF SOME AROMATIC AMIDE COMPOUNDS AND THEIR METAL COMPLEXES

İbrahim ŞEN

Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Ph.D. Thesis / Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Akın AZİZOĞLU)

Balikesir- Turkey 2011

At the first stage of this study, a proton transfer compound, 2-carboxyaniline *p*-toluene sulfonate was isolated and its crystal structure was explored with the help of X-Ray spectrophotometer. The theoretic calculations on this compound emphasizes that the proton can move between two groups with regard to energy.

At the second part, various aromatic amide compounds were synthesized using anthranilic acid. The structures of these amides were investigated with IR, NMR and X-Ray techniques. Computational investigations of the compounds were also carried out at the levels of HF/3-21G(d), HF/6-31+G(d,p), B3LYP/3-21G(d) and B3LYP/6-31+G(d,p) theories. Generally, the results of bond lengths and IR spectra obtained at B3LYP/3-21G(d) level are in better agreement with that of experimental results.

At the third stage, the reactions of isatoic anhydride with various diamines were investigated. Some of the compounds obtained before were subjected to the ring-closure reactions. The cyclic amide structures were analyzed with IR and NMR spectra. The characteristics of these molecules were also examined at HF/3-21G(d), HF/6-31+G(d,p), B3LYP/3-21G(d) and B3LYP/6-31+G(d,p) levels.

At the last stage, some compounds isolated in this study were reacted with various transition metals to form their transition metal complexes. The IR and NMR spectra of obtained metal complexes were also reported in detail.

As a result, five new molecules and four new metal complexes were synthesized in this study. The five compounds synthesized before were analyzed with X-Ray spectroscopy.

**KEY WORDS:** Amide, anthranilic acid, isatoic anhydride, DFT, ab-initio, HF, B3LYP, proton transfer, NMR, X-Ray

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>Sayfa</b>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xix
ÖNSÖZ	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1 Antranilik Asit İle İlgili Bilimsel Çalışmalar	5
1.2 İzatoik Anhidrit İle İlgili Bilimsel Çalışmalar	7
1.3 Makrosiklik Amit Bileşikleri İle İlgili Bilimsel Çalışmalar	9
1.4 Amitlerin Metal Kompleksleri İle İlgili Bilimsel Çalışmalar	14
1.5 Hesapsal Yöntemler	16
1.5.1 Hartree-Fock yöntemi	18
1.5.2 Enerji ifadeleri ve yoğunluk fonksiyonu teorisi	18
1.5.3 Karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	19
1.5.4 Temel Setler	19
1.5.4.1 Minimal temel setler	20
1.5.4.2 Split valans temel setler	21
1.5.4.3 Polarize temel setler	22
1.5.4.4 Diffuse fonksiyonları içeren temel setler	22

1.6	Molekül Geometrisi ve Optimizasyonu	23
2.	MATERYAL VE METOD	24
2.1	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler	24
2.2	Kullanılan Bilgisayar Programları	24
2.3	Kullanılan Bilgisayar Donanımları	24
2.4	Sentezlenen Bileşikler	25
2.4.1	2-Karboksianilinyum <i>p</i> -toluensülfonatın (A12) Eldesi	25
2.4.2	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asidin Sentezi (B2)	25
2.4.3	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asidin Sentezi (B3)	26
2.4.4	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin Sentezi (B8)	26
2.4.5	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asidin Sentezi (B19)	27
2.4.6	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil]benzamidin Sentezi (C2)	27
2.4.7	1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütanın Sentezi (C3)	28
2.4.8	1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propanın Sentezi (C4)	28
2.4.9	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazinin Sentezi (C11)	29
2.4.10	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [16]dien-N <sub>4</sub> (C2DM)	29
2.4.11	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [17]dien-N <sub>4</sub> (C3DM)	29
2.4.12	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> -10metil-[15]dien-N <sub>4</sub> (C4DM)	30
2.4.13	C2 kodlu molekülün Kadmiyum Klorürle Reaksiyonu	30
2.4.14	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin (B8) Bakır Klorürle Reaksiyonu	31
2.4.15	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin (B8) Kurşun Klorürle Reaksiyonu	31
2.4.16	B19 molekülünün Çinko Klorürle Reaksiyonu	31
3.	BULGULAR	32

3.1	2-Karboksianilinyum <i>p</i> -toluensülfonatın (A12) Eldesi	32
3.2	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asidin (B2) Bulguları	35
3.3	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asidin (B3) Bulguları	43
3.4	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin (B8) Bulguları	51
3.5	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asidin (B19) Bulguları	60
3.6	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamidin (C2)Bulguları	69
3.7	1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütanın (C3) Bulguları	73
3.8	1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propanın (C4) Bulguları	77
3.9	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazinin (C11) Bulguları	81
3.10	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [16]dien-N <sub>4</sub> (C2DM) Bulguları	90
3.11	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [17]dien-N <sub>4</sub> (C3DM) Bulguları	94
3.12	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> - (C4DM) Bulguları	98
3.13	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil]benzamid (C2) Bileşiğinin Kadmiyum Klorürle Reaksiyonunun Bulguları	102
3.14	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (B8) Bileşiğinin Bakır Klorürle Reaksiyonunun Bulguları	104
3.15	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (B8) Bileşiğinin Kurşun Klorürle Reaksiyonunun Bulguları	104
3.16	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit (B19) Bileşiğinin Çinko Klorürle Reaksiyonunun Bulguları	106
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	108
4.1	Kristal Yapıları	108
4.1.1	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (B2) bileşiğinin kristal yapısı	108
4.1.2	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (B3) bileşiğinin kristal yapısı	109
4.1.3	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (B8) bileşiğinin kristal yapısı	110
4.1.4	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit (B19) bileşiğinin kristal yapısı	110

4.1.5	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiminin kristal yapısı	111
4.2	Bağlı Enerji ve Gerilme Potansiyeli	112
4.3	Proton transferi	115
4.4	Moleküllerin Geometrik Parametreleri	117
4.5	Sentezlenen Bileşiklerin Titreşim Frekanslarının Analizi	128
4.6	HOMO-LUMO Enerji Farkları	139
4.7	Mulliken Yük Yoğunluğu	142
4.8	<sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	145
5.	EKLER	148
EK A.	B2 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları	148
EK B.	B2 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	149
EK C.	B3 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları	150
EK D.	B3 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	152
EK E.	B8 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları	153
EK F.	B8 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	154
EK G.	B19 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları	155
EK H.	B19 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	156
EK I.	C11 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları	157
EK İ.	C11 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla optimize edilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	158



EK J.	C2 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	159
EK K.	C3 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	161
EK L.	C4 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	163
EK M.	C2DM molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	165
EK N.	C3DM molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	167
EK O.	C4DM molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri	169
6.	KAYNAKLAR	171

## SEMBOL LİSTESİ

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

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
IR	Kırmızı-altı
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
HF	Hartree-Fock yöntemi
FTIR	Fourier Dönüşümlü IR
B3LYP	3 parametrelili Becke karma metodu
GAUSSIAN03W	GAUSSIAN 03 Paket programı
HOMO	Dolu olan en yüksek enerjili orbital
LUMO	Boş olan en düşük enerjili orbital
DMSO	Dimetilsülfoksit
MO	Moleküler orbital
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\mu$	Elektrik dipol momenti
g	gram
E	Enerji
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
v	Frekans

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Amidin rezonans modeli	1
Şekil 1.2	TS1 ile TS2 geçiş durumları	3
Şekil 1.3	a) Piramidal azot; b) Anomerik etkileşim; c) Bisheteroatom-yapılı amitte azot geçiş durumu	5
Şekil 1.4	Antranilik asidin molekül şekli	5
Şekil 1.5	Antranilik asidin iyonizasyon eşitliği	6
Şekil 1.6	Antranilik asidin moleküler yapısı. (a) ile gösterilen yapı daha kararlıdır	7
Şekil 1.7	2,4,8,10,13-pentametil-6-fenil-13,14-dihidro-12H-6 $\lambda^5$ -dibenzo[d,i] [1,3,7,2]dioksazafosfezin-6-tionun yapısı	10
Şekil 1.8	İsatoik anhidridin diaminlerle sentezi	11
Şekil 1.9	İsatoik anhidridin diaminlerle sentezinin piridin-2-karbaldehit ve o-aminonikotin aldehidin reaksiyonu	12
Şekil 1.10	İsatoik anhidridin aromatik diaminlerle sentezi	13
Şekil 1.11	1,4-benzodiazepin 2,5-dionun yapısı	13
Şekil 1.12	<b>M</b> = Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin önerilmiş yapıları X= Cl <sup>-</sup>	14
Şekil 1.13	[2,6-bis (N-fenilkarbamoil)piridin]'in Co(III) ve Fe(III) kompleksleri için önerilmiş yapıları	15
Şekil 1.14	N,N'-bis(2-piridinil)-2,6-piridindikarboksiamidin Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için önerilmiş yapıları	15
Şekil 1.15	M:Cu <sup>+2</sup> metal kompleksinin amit azot atomunun proton kaybı için önerilen yapı	16
Şekil 1.16	Antranoil antranilatın sodyum, lityum, ve talyum için önerilmiş yapıları	16

Şekil 1.17	İki atomlu molekül için potansiyel enerji yüzeyi	23
Şekil 3.1	2-Karboksianilinyum <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi	32
Şekil 3.2	2-Karboksianilinyum <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğinin birim hücrede c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı	32
Şekil 3.3	2-Karboksianilinyum <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu	34
Şekil 3.4	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi	36
Şekil 3.5	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin birim hücrede c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı	36
Şekil 3.6	<b>B2</b> kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	38
Şekil 3.7	<b>B2</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	38
Şekil 3.8	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	39
Şekil 3.9	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu	39
Şekil 3.10	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi	44
Şekil 3.11	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin birim hücrede paketlenme diyagramı	44
Şekil 3.12	<b>B3</b> kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	46
Şekil 3.13	<b>B3</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	46
Şekil 3.14	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	47
Şekil 3.15	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi	52

Şekil 3.16	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı	52
Şekil 3.17	<b>B8</b> kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	54
Şekil 3.18	<b>B8</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	54
Şekil 3.19	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	55
Şekil 3.20	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	55
Şekil 3.21	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu	56
Şekil 3.22	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi	61
Şekil 3.23	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin birim hücrede c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı	61
Şekil 3.24	<b>B19</b> kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	63
Şekil 3.25	<b>B19</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	63
Şekil 3.26	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	64
Şekil 3.27	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	64
Şekil 3.28	<b>C2</b> kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	69
Şekil 3.29	<b>C2</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	70
Şekil 3.30	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit ( <b>C2</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	70

Şekil 3.31	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	71
Şekil 3.32	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin FT-IR spektrumu	72
Şekil 3.33	C3 kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	74
Şekil 3.34	C3 kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	74
Şekil 3.35	1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan (C3) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	75
Şekil 3.36	1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan (C3) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	75
Şekil 3.37	1,4-Bis(2-aminobenzoil)amino}bütan (C3) bileşiğinin FT-IR spektrumu	76
Şekil 3.38	C4 kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	78
Şekil 3.39	C4 kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	78
Şekil 3.40	1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propan (C4) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	79
Şekil 3.41	1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propan (C4) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	79
Şekil 3.42	1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propan (C4) bileşiğinin FT-IR spektrumu	80
Şekil 3.43	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi	82
Şekil 3.44	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin birim hücrede c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı	82
Şekil 3.45	C11 kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	84

Şekil 3.46	<b>C11</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	84
Şekil 3.47	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	85
Şekil 3.48	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	85
Şekil 3.49	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu	86
Şekil 3.50	<b>C2DM</b> kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	91
Şekil 3.51	<b>C2DM</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	91
Şekil 3.52	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [16]dien-N <sub>4</sub> ( <b>C2DM</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	92
Şekil 3.53	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [16]dien-N <sub>4</sub> ( <b>C2DM</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	92
Şekil 3.54	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [16]dien-N <sub>4</sub> ( <b>C2DM</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu	93
Şekil 3.55	<b>C3DM</b> kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	95
Şekil 3.56	<b>C3DM</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	95
Şekil 3.57	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [17]dien-N <sub>4</sub> ( <b>C3DM</b> ) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	96
Şekil 3.58	Okso <sub>4</sub> Benzo <sub>2</sub> [17]dien-N <sub>4</sub> ( <b>C3DM</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu	96
Şekil 3.59	<b>C4DM</b> kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı	98
Şekil 3.60	<b>C4DM</b> kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)	99
Şekil 3.61	<b>C4DM</b> kodlu molekülünün DMSO çözücüsünde 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	99

Şekil 3.62	<b>C4DM</b> kodlu molekülünün DMSO çözücüsünde 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	100
Şekil 3.63	<b>C4DM</b> kodlu molekülünün FT-IR spektrumu	100
Şekil 3.64	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit ( <b>C2</b> ) bileşiğinin kadmiyum klorürle kompleksinin FT-IR spektrumu	102
Şekil 3.65	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit ( <b>C2</b> ) bileşiğinin kadmiyum klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	103
Şekil 3.66	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit ( <b>C2</b> ) bileşiğinin kadmiyum klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	103
Şekil 3.67	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin bakır klorürle kompleksinin FT-IR spektrumu	104
Şekil 3.68	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin kurşun klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	105
Şekil 3.69	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin kurşun klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	105
Şekil 3.70	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin çinko klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	106
Şekil 3.71	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin kurşun klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	107
Şekil 4.1	B3LYP/6-31+G(d,p) modeli ile hesaplanan <b>B2</b> , <b>B3</b> , <b>B8</b> , <b>B19</b> moleküllerin kcal/mol cinsinden bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi (50°-180° arası)	114
Şekil 4.2	B3LYP/6-31+G(d,p) modeli ile hesaplanan <b>C11</b> kodlu molekülün kcal/mol cinsinden bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi	115
Şekil 4.3	2-Karboksianilin <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğinin yapısı	116
Şekil 4.4	2-Karboksianilin <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğinin HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) düzeylerinde optimize edilmiş yapısı	116
Şekil 4.5	2-Karboksianilin <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğinin geçiş yapısı (TS) HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) düzeylerinde yapısı	117



Şekil 4.6	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği	118
Şekil 4.7	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin bağ açıları (Deneysel/Teorik) grafiği	119
Şekil 4.8	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği	120
Şekil 4.9	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin bağ açıları (Deneysel/Teorik) grafiği	121
Şekil 4.10	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği	122
Şekil 4.11	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin bağ açıları (Deneysel/Teorik) grafiği	123
Şekil 4.12	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği	124
Şekil 4.13	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin bağ açılarna ait (Deneysel/Teorik) grafiği	125
Şekil 4.14	N-(2-amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşiğinin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği	126
Şekil 4.15	N-(2-amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşiğinin bağ açıları (Deneysel/Teorik) grafiği	127
Şekil 4.16	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	131
Şekil 4.17	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	132
Şekil 4.18	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	133
Şekil 4.19	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	133
Şekil 4.20	<b>C11</b> kodlu molekülünün IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	134
Şekil 4.21	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit ( <b>C2</b> ) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	135
Şekil 4.22	1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan ( <b>C3</b> ) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	135

Şekil 4.23	1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propan (C4) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	136
Şekil 4.24	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [16]dien-N <sub>4</sub> (C2DM) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	137
Şekil 4.25	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [17]dien-N <sub>4</sub> (C3DM) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	138
Şekil 4.26	C4DM kodlu molekülünün IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması	138
Şekil 4.27	Çalışılan moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanan nükleofilik grafiği	141

## TABLO LİSTESİ

Tablo Numarası	Adı	Sayfa
Tablo 3.1	2-Karboksianilin <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğine ait tek kristal X-Işını sonuçları	33
Tablo 3.2	2-Karboksianilin <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri	34
Tablo 3.3	2-Karboksianilin <i>p</i> -toluensülfonat ( <b>A12</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri	35
Tablo 3.4	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğine ait tek kristal X-Işını sonuçları	37
Tablo 3.5	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri	40
Tablo 3.6	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri	41
Tablo 3.7	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri	42
Tablo 3.8	N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit ( <b>B2</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	42
Tablo 3.9	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğine ait X-Işını sonuçları	45
Tablo3.10	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri	47
Tablo 3.11	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri	48
Tablo 3.12	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri	49

Tablo 3.13	2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit ( <b>B3</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	50
Tablo 3.14	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşığine ait tek kristal X-Işını sonuçları	53
Tablo 3.15	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri	56
Tablo 3.16	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri	57
Tablo 3.17	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri	58
Tablo 3.18	N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit ( <b>B8</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	59
Tablo 3.19	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşığine ait tek kristal X-Işını sonuçları	62
Tablo 3.20	N-( <i>p</i> -toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri	65
Tablo 3.21	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri	66
Tablo 3.22	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri	67
Tablo 3.23	N-( <i>p</i> -Toluil)antranilik asit ( <b>B19</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	68
Tablo 3.24	2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit ( <b>C2</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	72
Tablo 3.25	1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan ( <b>C3</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	76
Tablo 3.26	1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propan ( <b>C4</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	80
Tablo 3.27	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşığine ait tek kristal X-Işını sonuçları	83
Tablo 3.28	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri	86

Tablo 3.29	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri	87
Tablo 3.30	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açısı değerleri	88
Tablo 3.31	N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin ( <b>C11</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	89
Tablo 3.32	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [16]dien-N <sub>4</sub> ( <b>C2DM</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	93
Tablo 3.33	Okso <sub>4</sub> Bzo <sub>2</sub> [17]dien-N <sub>4</sub> ( <b>C3DM</b> ) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri	97
Tablo 3.34	<b>C4DM</b> kodlu molekülünün deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş FT-IR değerleri	100
Tablo 4.1	B3LYP/6-31+G(d,p) modeli ile hesaplanan <b>B2</b> , <b>B3</b> , <b>B8</b> , <b>B19</b> kodlu moleküllerin bağıl enerjilerinin dihedral açısına bağlı olarak değişimi grafiği	113
Tablo 4.2	B3LYP/6-31+G(d,p) modeli ile hesaplanan <b>C11</b> kodlu molekülün kcal/mol cinsinden bağıl enerjilerinin dihedral açısına bağlı olarak değişimi grafiği	114
Tablo 4.3	Çalışılan moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla hesaplanan E <sub>HOMO</sub> , E <sub>LUMO</sub> ve n(nükleofiliklik) değerleri	140
Tablo 4.4	<b>B2</b> , <b>B3</b> , <b>B8</b> ve <b>B19</b> kodlu moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla hesaplanan Mulliken yük yoğunlukları	143
Tablo 4.5	<b>C2</b> , <b>C3</b> , <b>C8</b> , <b>C11</b> , <b>C2DM</b> , <b>C3DM</b> ve <b>C4DM</b> kodlu moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla hesaplanan Mulliken yük yoğunlukları	144

## ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma, Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU yönetiminde gerçekleştirilmiştir.

Başta bu çalışmamın her aşamasında yardımını ve desteğini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU'na şükranlarımı arz ederim.

Tez çalışmamın başlangıcından itibaren büyük yardımlarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. Mehmet AY' a şükranlarımı sunarım.

Yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Doç. Dr. Raif KURTARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

FT-IR spektrumlarını almamda gerekli kolaylığı sağlayan Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez alışmaları esnasında finanssal desteklerinden dolayı, Balıkesir Üniversitesi BAP Birimi'ne ve TÜBİTAK-TBAG grubuna teşekkür ederim.

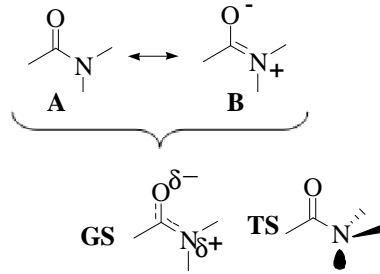
Her zaman yanımda olan ve desteklerini daima hissettiğim aileme, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Fatma'ya sonsuz teşekkürler.

Balıkesir-2011  
İbrahim şEN

Bu alışma Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve TÜBİTAK-  
Temel Bilimler Araştırma Grubu tarafından desteklenmiştir. Balıkesir Üniversitesi  
Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Proje no: 2008/16

## 1. GİRİŞ

Amit bağı proteinlerin, peptitlerin ve diğer önemli biyolojik moleküllerin yapısında bulunur. Amit fonksiyonel grubu, geleneksel olarak sınırlandırılmış C-N bağı dönmesi, bağlı atomların eş düzlemliliği, kısa C-N bağı uzunlukları, kırmızıya kayan karbonil gerilme frekansları, nükleofilik saldırıya karşı kararlılık ve azottan çok oksijenle protonasyon ile karakterize edilir. Amit rezonansının amitlerin hibrit yapısında önemli bir rol oynaması bu durumu açıklar. Amitlerdeki büyük enerjili C-N dönme engelleri (yaklaşık 15-20 kcal/mol) amit rezonansının neden olduğu kısmi ikili bağı karakterinden kaynaklanır. Rezonans şekli **B**, C-N bağı dönmesinin geçiş durumunu kararlı kılamaz. Çünkü bu yapıda azotun ortaklanmamış elektron çifti karbonil pi bağına ortogoneldir [1].



GS:Temel durum, TS:Geçiş durumu

Şekil 1.1 Amidin rezonans modeli

Amit rezonansı ile ilgili bazı yayınlar polarizasyon modelini kabul ederken diğerleri amit rezonansını savunmaktadır. Son yayınlar azotun ortaklanmamış elektron çifti dağılımını için rezonans kararlılık enerjisini (RSE) ölçmeye odaklanmıştır [1,2,3,4]. Ab initio değerlik bağı ölçümleri ve iki farklı yerleşme şeması formamidin RSE değeri için 25 kcal/mol civarında çok yakın değerler elde



etmiştir. RSE değerleri yakın olmasına rağmen, ilgili moleküllerin rotasyon bariyerlerini kontrol etmede bu faktörün etkili olup olmadığı hala belirsizdir.

Pauling, amit rezonansının bütün rezonans hibritine katkısını bileşiklerin bağ uzunluklarına dayanarak yaklaşık %40 olarak tahmin etmiştir [5]. Glendening ve Hrabal [6], Weinhold'un doğal rezonans teorisini [7] kullanarak değerleri yaklaşık %30 olarak bulmuştur. Basch ve Hoz [8], ab-initio bağ ölçümlerini kullanarak, bu değeri %27 olarak tespit etmiştir. Mo ve grubu, polarize pi bağlarını değerlik bağ şemasında ayrı rezonans şekilleri gibi düşünerek daha düşük bir değer (%13) elde etmiştir [9].

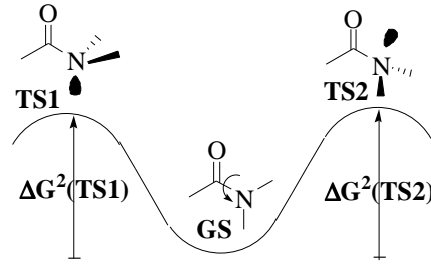
Basit amitlerdeki kısmi çift bağın engellenmiş iç dönmesi NMR deneyleriyle ölçülebilmektedir. Bütün çalışmalar NMR deneyinin düşük hassasiyetinden dolayı çözümlerle sınırlanmıştır. Amit moleküllerinin birbirleriyle etkileşimi, çözücüyle olan etkileşimi, çözücü polaritesi ve iç basınç gibi faktörler rotasyon oranını değiştirmektedir [10].

Amit fonksiyonelliği küçük, kompleks sentetik veya doğal moleküllerin genel özelliğidir. Proteinlerin enzimatik kataliz, taşıma-depolama, bağışıklık koruma ve mekanik destek gibi biyolojik süreçlerde önemli rolü vardır. Ayrıca amitlerin ilaç sektörü için önemi büyüktür. Kapsamlı ilaç kimya verilerinin ayrıntılı değerlendirilmesi, karboksamid grubunun bilinen ilaçların % 25'inde bulunduğunu ortaya çıkarmıştır [11]. Karboksi amitler nötral, kararlı ve aynı anda hidrojen alıcı-verici özelliklerine sahip olduğundan, ilaçlarda sıklıkla kullanılan bir fonksiyonel gruptur.

Amit bağ oluşumu genellikle düşük ürün, rasemizasyon, indirgeme, zor saflaştırma gibi zorlukları ortaya çıkarır. Bunlarla baş etmek için sadece yüksek ürün veren değil ayrıca komşu kiral merkezlerinin rasemizasyonunu da önleyen çok sayıda ılımlı kenetleme belirteci ve metodu geliştirilmiştir.

Bir azot atomu bir çift bağa bağlandığında eşlenmemiş elektron çifti düzlemsel üç atomlu yapı oluşturarak  $\pi$  sistemi üzerinden yayılabilir. C-N bağındaki çift bağ karakteri sıradan aminlerle karşılaştırıldığında dönme bariyeri 10 kcal/mol'den (sıradan aminler için dönme engeli 4 kcal/mol) daha yüksek bir değere çıkarır [12]. Böyle yüksek bir enerji engeli protein ve enzimlerin peptid bağlarının

konformasyonel kararlılığı için gereklidir [13]. Wiberg ve arkadaşlarının yaptığı çalışma amitlerdeki dönme engelini çözücü polaritesi ve proton verme yeteneği ile arttığını göstermiştir. N,N-dimetil formamit ve N,N-dimetil aset amit için 4 ve 2 kcal/mol arasındaki değişim gaz fazından sulu çözeltiliye geçişte gözlenmiştir. Bu yükselmeler takip eden süreçteki geçiş durumlarının temeline dayandırılabilir. C-N bağı üzerindeki dönme, konjügasyonu kırarak TS1 ve TS2 olarak isimlendirilen iki geçiş durumu oluşturur. Çünkü temel ve geçiş durumlarının farklı dipol momentlerine sahip olması beklenir. Prensipite amit benzeri sistemlerin dönme engeli çözücü polaritesi ile değişir. Bu durum amitlerde gözlenmiştir [14].



Şekil 1.2 TS1 ile TS2 geçiş durumları

Amitlerdeki C-N bağının iç dönmesi peptitlerin ve proteinlerin konformasyonel özelliklerini anlamamızı sağlar. Rezonanstaki kısmi çift bağlarda dönme engeli gaz fazında ve çözeltilerde [15] 15-23 kcal/mol aralığında değişir [16].

Amitler ve türevlerindeki kısmi çift C-N bağ dönmesinin etkinleşme değerleri ve parametreleri, çözünen- çözünen ve çözünen- çözücü etkileşimlerinden etkilenir [17-18]. Amit ve tiyoamitler saf sıvılarda veya etkileşmeyen çözücülerin yüksek derişimli çözeltilerinde birleşik dimer olarak bulunur. Dimetil sülfoksit gibi dipolar çözücülerde amidin veya tiyoamidin bir molekülünün benzer ikili dipolar birleşmede bir çözücü molekülü ile güçlü olarak birleştiği varsayılır. Formamit gibi çözücülerde hidrojen bağ etkileşimleri dipolar birleşme komplekslerinin yerine geçer [17].

Karbamatlar -O-(C=O)-N aynı amit iskeletine sahiptir. Dönme engellerinin çözücü polaritesiyle değişmesi beklenir. Buna rağmen, Cox ve Lectka [19], karbamatların dönme engellerinin ortamlara duyarsız olduğunu göstermiştir. Ek olarak Rablen [20], metil N,N-dimetil karbamatın temel ve geçiş durumları için

dipol momentlerini ölçmüş ve farklı bir durumla karşılaşmıştır. Çünkü temel durumun ve geçiş durumunun dipolleri arasındaki fark amitlerinki ile aynıdır.

Azotta iki elektronegatif hetero atomla bağlı amitlerin; birincil amitler, N-alkil amitler veya hidroksamik esterler gibi tek hetero atomlularla karşılaştırıldığında oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları görülür [21]. Azottaki normal  $sp^2$  hibritleşmesinden sapma önemli birkaç sonuçla birlikte azalmış amit rezonansına yol açar:

-IR spektrumunda daha kısa karbonil amit bağı ve daha yüksek karbonil gerilme frekansları,

-Daha uzun C-N bağı ve azalmış E/Z izomerleşme engeli.

Ek olarak amit azotu piramidal olduğunda, hetero atomun bağlanmamış elektron çiftleri diğer hetero atomların düşük enerjili karşı bağlayıcı orbitaline azotun bağlanması için elektron verebilir. Negatif hiperkonjügasyon olarak da adlandırılan daha sonraki etkileşimler gözlenebilir ve yorumlanabilir yapısal değişimlere öncülük eder. Hetero atom verici olabilirken, en yüksek enerjili eşlenmemiş elektron çifti en düşük enerjili  $\sigma^*$  karşı bağ içeren anomerik etki üstün gelir. Bu aşağıdaki yapısal değişimlere neden olur:

- Pi çakışmasının bir sonucu olarak N-Y bağında kısalma ve bu bağın dönme engelinde anlamlı bir artma,

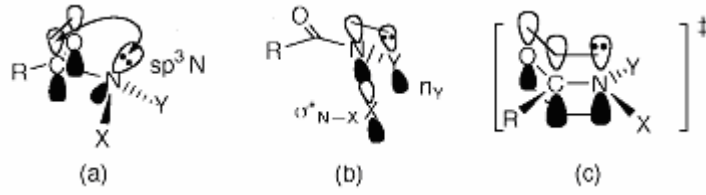
- N-X bağı orbitalinin daha aktif olması ve N-X'in dönme engelindeki azalmanın sonucunda daha uzun N-X bağı.

Gerçekte tek yönlü işlem ters anomerik etkiyi iki nedenle bozmaya çalışır:

- Daha uzun N-X bağı X'teki eşlenmemiş elektron çiftinden pi vericisine zarar verir.

- Daha kısa N-Y bağı N-Y karşıt bağ orbitalinin enerjisini yükseltir.

X'in ayrılması ve yeniden düzenlenmesi anomerik etkileşim güçlü olduğunda kimyasal olarak mümkün olabilir. Azot  $sp^2$  hibritli ve eşlenmemiş elektron çifti karbonille tam olarak konjüge olduğunda azottaki tersine dönme, düzlemsel geçiş durumunda düşük enerjili bir süreçtir. ( Şekil 1.3.c)

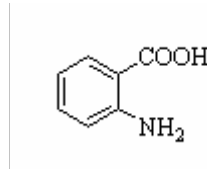


Şekil 1.3 a) Piramidal azot; b) Anomerik etkileşim; c) Bisheteroatom-yapılı amitte azot geçiş durumu

Amitlerin hem günlük hayattaki önemi hem de bilimsel çalışmalardaki önemli yerinden dolayı, bu doktora tez kapsamında bazı aromatik amitlerin sentezi, metal komplekslerinin hazırlanması ve hesapsal yöntemlerle incelenmesi amaçlanmıştır.

### 1.1 Antranilik Asit İle İlgili Bilimsel Çalışmalar

Antranilik asidin tarihi Karl Julius Fritzsche'nin (1808-1871) 1830'ların sonunda St. Petersburg'daki laboratuvarında en eski boya olan indigoyu ayrıştırmasıyla başlar [22]. Antranilik asidin moleküler yapısı 2001 yılında X-Işını spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır [23].



Şekil 1.4 Antranilik asidin molekül şekli

Antranilik asit, amino asitler gibi amfoteriktir. Amino grubun verici etkisine bağlı olarak antranilik asit, benzoik asitten daha zayıf asittir ( $pK_a = 4,2$ ). Antranilik asit ayrıca konjüge olmuş hidrojen bağı alıcısını ve vericisini birlikte içerir. Farklı ortamlarda asit gücünün değişmesi şaşırtıcı değildir.

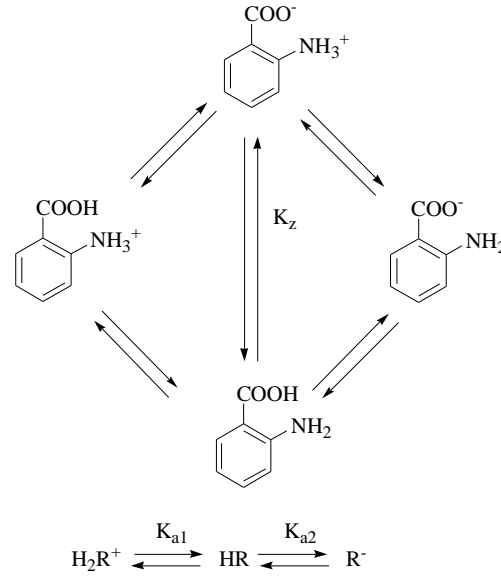
Asit gücünün madde polaritesi ile birlikte arttığı açıktır. Bu durum, şöyle açıklanır: Asidik proton ortamın polarlığı arttıkça molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında daha az bağlı olur.

Antranilik asit, karboksi fonksiyonunun elektron geri alma etkisinden dolayı anilinden daha zayıf bir bazdır.

Antranilik asit zwitter iyonik bileşiklerin grubuna dahil olsa da sıradan bir anfoterik madde değildir. Sulu çözeltilerinin pH değerleri göz önünde bulundurulduğunda bu bileşik dört farklı mikro şekilde bulunabilir:

Katyon ( $H_2R^+$ ), zwitter ( $HR^+$ ), nötral tür ( $HR^0$ ) ve anyon ( $R^-$ ).

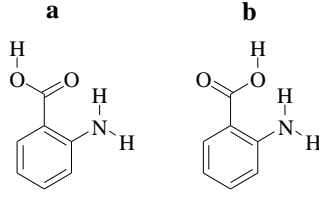
Bu formlar arasındaki denge ve fonksiyonel grupların asitliğini karakterize eden mikro sabitler Şekil 1.5’de gösterilmiştir [24].



Şekil 1.5 Antranilik asidin iyonizasyon eşitliği

Antranilik asitte molekül içi proton değiş tokuşu meydana geldiği saptanmıştır [25].

Antranilik asit molekülünün karakteristik özelliği, amino grubunun hidrojen atomuyla karboksil grubunun oksijen atomunu içeren molekül içi hidrojen bağıdır. Bu nedenle antranilik asit için 2 dönme izomeri vardır [26-27]. Bu rotamerik türlerde karbonil grubunun oksijen atomu amino grubun hidrojen atomu ile etkileşmektedir. Antranilik asidin dönme izomerleri iki molekül içi hidrojen bağı içeren dimerler oluşturur. Yoğunlaştırılmış antranilik asidin fotofiziksel özellikleri çevrenin polarlığına ve çözücü molekülleri ile hidrojen bağı oluşturma olasılığına bağlıdır [28].



Şekil 1.6 Antranilik asidin moleküler yapısı. (a) ile gösterilen yapı daha karardır.

Antranilik asidin flüoresans araştırmalarında kullanımı ilgi çekicidir. Çünkü, NH<sub>2</sub> ve CO grupları arasında kısmi hidrojen atomu transferi elektronik uyarılma sırasında molekül içi geometri değişimine neden olur. Flüoresansın dalga boyu değişmesi bu durumun bir sonucudur [26].

Uyarılmış durumda molekül içi proton transferi en çok araştırılan reaksiyonlardır. Çünkü foto uyarılma ile kolaylıkla başlatılabilir. Weller ilk olarak antranilik asidin kapalı analogu olan metil salisilat gibi moleküllerde güçlü kırmızıya kaymış flüoresansın sebebi olarak proton transferini önermiştir [29-30]. Deneysel ve teorik çalışmalar molekül içi hidrojen bağlı metil salisilat ve ilgili moleküllerin uyarılmış durumda hidrojen atom hareketine maruz kaldığını doğrulamaktadır. Ama bu işlem bir proton transferinden çok hidrojen atomu yer değiştirmesi olarak ifade edilmektedir [31].

Antranilik asidin NH<sub>2</sub> grubundaki zayıf hidrojen bağı nedeniyle, uyarılmış durumda daha az şiddetli H atomu yer değişimine katılması beklenir. Southern ve ekibinin yaptığı bir çalışmada uyarılmış durumda serbest NH gerilmesi ve H bağı NH gerilmesi gözlenmiştir. H bağından dolayı NH gerilmesi 500 cm<sup>-1</sup> kaymıştır. Ayrıca H bağı NH gerilimi uyarılmış durumda NH...O hidrojen bağından beklenmeyecek kadar zayıftır. NH geriliminin bu iki özelliği  $\pi-\pi^*$  durumunda H atomu yer değişiminin işareti olarak kabul edilmiştir [26].

## 1.2. İzatoik Anhidrit İle İlgili Bilimsel Çalışmalar

1980 yılında izatoik anhidritin kimyasına ait çalışmalar derlenmiştir. İzatoik anhidritin piridin benzerleri Gary M. Coppola tarafından tanımlanmıştır [32]. Bir yıl sonra T. Kappe ve W. Stadlbauer izatoik anhidritin heterosiklik sentezlerde kullanımı

hakkında başka bir derleme yayınlanmıştır [33]. Kimyasal literatürler heterosiklik sistemi 1,3-benzoksazin-2,4(1H)-dion olarak isimlendirse de, çoğu literatür kaynağında izatoik anhidrit kullanılır.

Friedlander ve Wleügel [34] 1883 yılında antranil ile etil kloroformatın reaksiyonundan antranilik karboksilik asit olarak isimlendirdikleri bir bileşik elde etmişlerdir. Bir yıl sonra Kolbe [35] izatinin  $\text{CrO}_3$  ile oksidasyonundan aynı formüllü bir bileşik elde etti. Elde edilen bileşik izatoik asit olarak isimlendirildi. Meyer [36] iki bileşiğin benzerliğini kanıtladı. Niementowski ve Rozanski [37] antranilik asit ve etil kloroformatın yeni bir sentezini bularak ilk olarak doğru formülü oluşturdu.

1899 yılında Erdmann [38] aynı bileşiği antranilik asit ve fosgenden iyi bir verimle elde etti. Bunu da izatoik anhidrit olarak isimlendirdi. İzatoik anhidritin alternatif bir sentezi o-karboksi fenil izosiyanat yoluyla ftalik asit mono azitten Curtius ve Semper [39] tarafından bulundu. Benzer düzenlemeler Hoffman reaksiyonu yoluyla Bredt ve Hof [40] ile Mohr tarafından yapıldı [41].

İzatoik anhidritin ilk araştırmaları iki tip reaksiyon ortaya çıkarmıştır:

Antranilik asit türevlerinin halka açılması ve aromatik çekirdekte süstitüsyon reaksiyonudur.

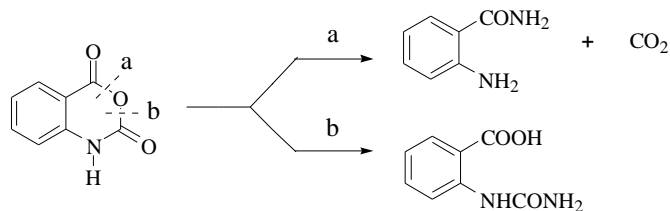
İzatoik anhidritin amonyak, birincil ve ikincil aminler ve amitlerle reaksiyonları ayrıntılı olarak irdelenmiştir [42-43]. Bu araştırmaların sonucunda amonyakla reaksiyonda iki yol olabileceği ileri sürülmüştür:

1-Antranilamit veya o-üroidobenzoik asit üretme

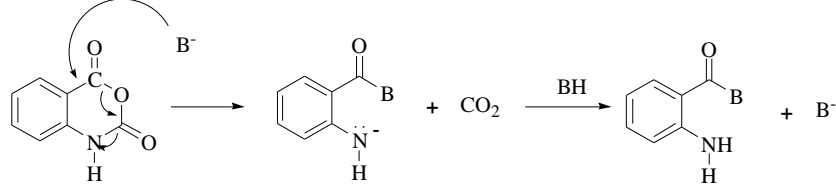
2-İzatoik anhidrit ve amonyağın aminlerle türevleri

Yapılan ilk çalışmalar araştırmacılar daha önceden kaydedilmiş aminlere ek olarak izatoik anhidritin birincil ve ikincil alkoller, fenoller, tiyofenoller, merkaptanlar ve etil aseto asetatla nükleofilik reaksiyon verdiğini ortaya koymuştur.

Nükleofillerle reaksiyonlar esterlerini ve antranilik asidin tiyo esterlerini üretmek için (a) yolunu izler. Reaktivite ve reaksiyonun mekanizması nükleofilin doğasına, derişimine ve sterik engeline bağlıdır.



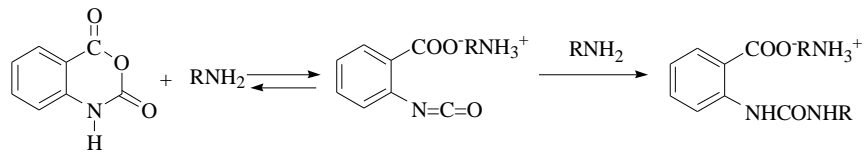
**a** yolunu izleyen reaksiyon anhidrit halkasının 4 nolu karbonuna nükleofilik saldırı şeklindedir.



Üçüncül ve ikincil aminler gibi büyük gruplar 4 nolu karbon atomuna saldırıyı sterik olarak engellemektedir. Bu da 2 nolu karbon atomuna saldırı olasılığını artırır. Bu açıklama aşağıdaki gözlemlerle desteklenmiştir:

- 1- İzatoik anhidrit metil amin veya etil aminle **a** yolunu izleyerek amit oluşturur.
- 2- Dietyl amin ve t-bütül aminin her biri baskın olarak üreik asit oluşturur.
- 3- Dimetil aminden yaklaşık olarak eşit miktarda amit ve üreik asit elde edildiği bulunmuştur.
- 4- Morfolin gibi ikincil bir amin amide baskın olarak oluşur.
- 5- Alkollerdeki alkil grubunun büyüklüğünü veya hidroksi grubun yanındaki dallanmayı arttırmak reaksiyonun zorluğunu ve oluşan karbamatın miktarını artırır.

Reaksiyonun yönünü etkileyen diğer faktör ise nükleofilin derişimidir. Amonyak ve aminlerle birebir molar oranında izatoik anhidrit **a** yolundan sadece antranil amin oluşur. Buna rağmen amonyağın izatoik anhidrite göre daha yüksek oranda olduğu aynı hacimli çözelti **b** yolunu izler. **b** yolu izatoik anhidrit ve izosiyano anyonunun denge karışımından devam etmiştir [44].



### 1.3 Makrosiklik Amit Bileşikleri İle İlgili Bilimsel Çalışmalar

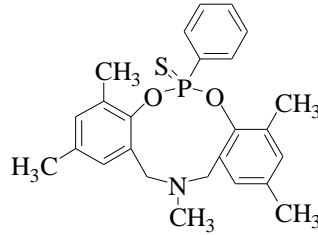
Makrosiklik (büyük halkalı) bileşikler en az 9 atomdan oluşan ve bu atomlardan da en az 3'ü donör atom olan halka sistemlerine verilen isimdir. Makrosiklik bileşikler yapısal olarak incelendiğinde, merkezde elektropozitif ya da



elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir oyuk ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür.

Gerçekte makrosiklik (büyük halkalı) ligand komplekslerini, uzun zamandan beri bilinen esas biyolojik sistemlerin birkaçı içermektedir. Bu kompleksler fotosentez mekanizmasının, solunum sistemlerine oksijen taşınmasının, halkalı ligand sistemleriyle birlikte bu sistemlerin metal iyon kimyasının da araştırılmasını sağladığından önemlidir. Sentetik makrosikliklerin (büyük halkalı) biyolojik sistemler için model olarak kullanılabilmesi bu çalışmaların birçoğuna öncü olmuştur. Ancak, bu bağlı sistemlerde olduğu kadar, doğada bulunan oldukça farklı siklik ligandlar vardır [45].

Makrosiklik (büyük halkalı) yapıda, oksijen, azot, kükürt ve nadir de olsa fosfor, arsenik, selenyum ve silisyum gibi heteroatomlar da bulunabilir [46].



Şekil 1.7 2,4,8,10,13-pentametil-6-fenil-13,14-dihidro-12*H*-6 $\lambda^5$ -dibenzo[*d,i*][1,3,7,2]dioksazafosfezin-6-tionun yapısı

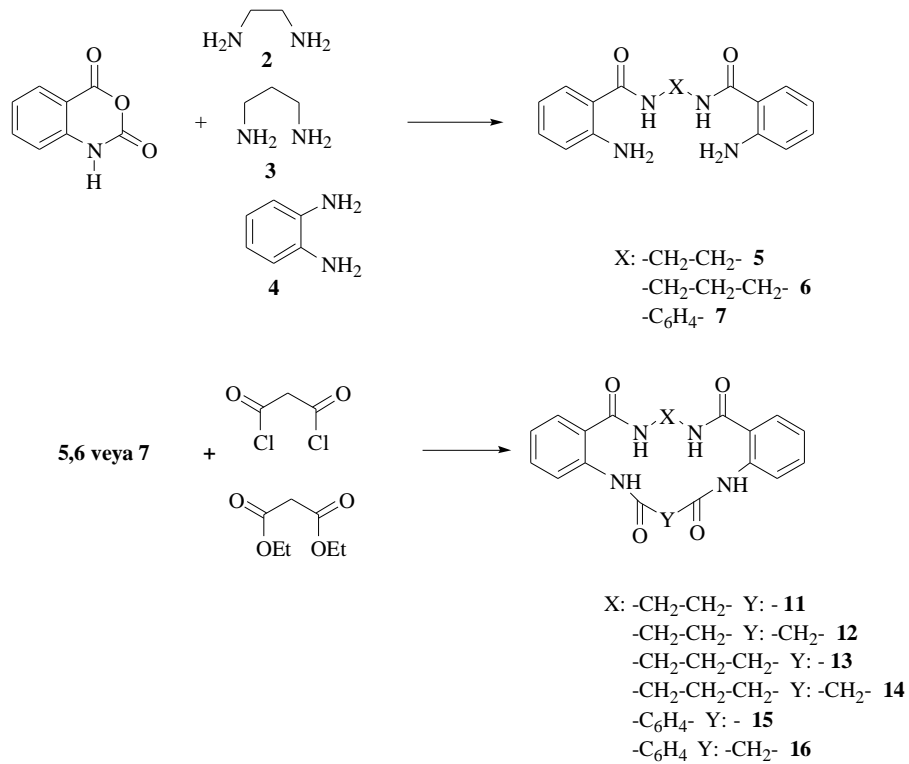
Makrosiklik (büyük halkalı) bileşikler alkali, toprak alkali ve geçiş metalleri ile “konak-konuk etkileşimi” yaparlar. Makrosiklik (büyük halkalı) bileşik bir konak, metal iyonu ise konuk olarak davranır [47].

Konak-konuk etkileşimi sonucu meydana gelen kompleksin kararlılığı makrosiklik (büyük halkalı) ligandın boşluk büyüklüğüne, makrosikliğin içerdiği e<sup>-</sup> verici atomların cinsine ve sayısına, sterik engellemelere, bağlanacak iyonun yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır [48]. Metal iyonu ile makrosiklik bileşik kompleks oluştururken “sert-sert, yumuşak-yumuşak” uyumuna göre hareket ederler. Buradaki sertlik kavramı asitlerin ve bazların her ikisi için de elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, yani polarlaşabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Aynı şekilde yumuşaklık kavramı da

elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, yani polarlaşabilirliği yüksek olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [49].

Swamy ve grubunun yayınladığı bir çalışmada, makro amit bileşiklerinin sentezi için gereken iki mol izatoik anhidrit ve bir mol 1,2-diamino etan (**2**), 1,3-diamino propan (**3**) veya 1,2-diamino benzenin (**4**) kondensasyon reaksiyonunun takip ettiği halka açılmasıyla hazırlanmıştır. Reaksiyonlar sonucunda 2-amino-N-[2-(2-amino-benzoilamino)-etil]-benzamid (**5**), 2-amino-N-[2-(2-amino-benzoilamino)-propil]-benzamid (**6**), 2-amino-N-[2-(2-amino-benzoilamino)-fenil]-benzamid (**7**) bileşikleri (Şekil 1.7.) oluşur.

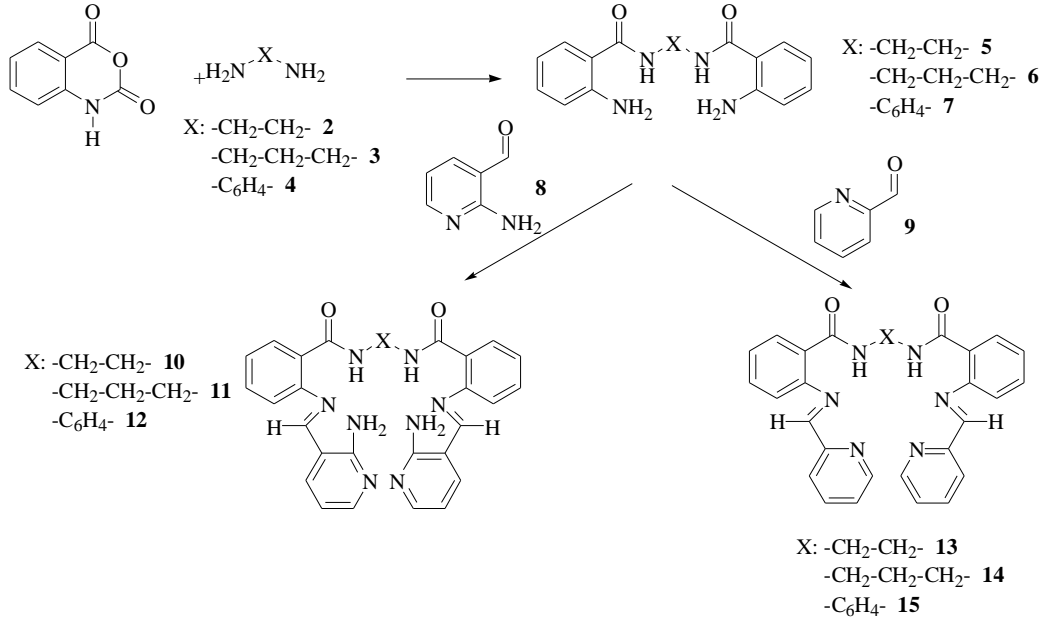
5, 6 veya 7 bileşiklerinin diasit klorürler (**8**), diesterler (**9**) veya alkil diklorürlerle (**10**) susuz sodyum karbonat varlığında kondensasyon reaksiyonundan saf makro halkalar (**11-16**) yüksek verimde elde edilir [50].



Şekil 1.8 İzatoik anhidridin diaminlerle sentezi

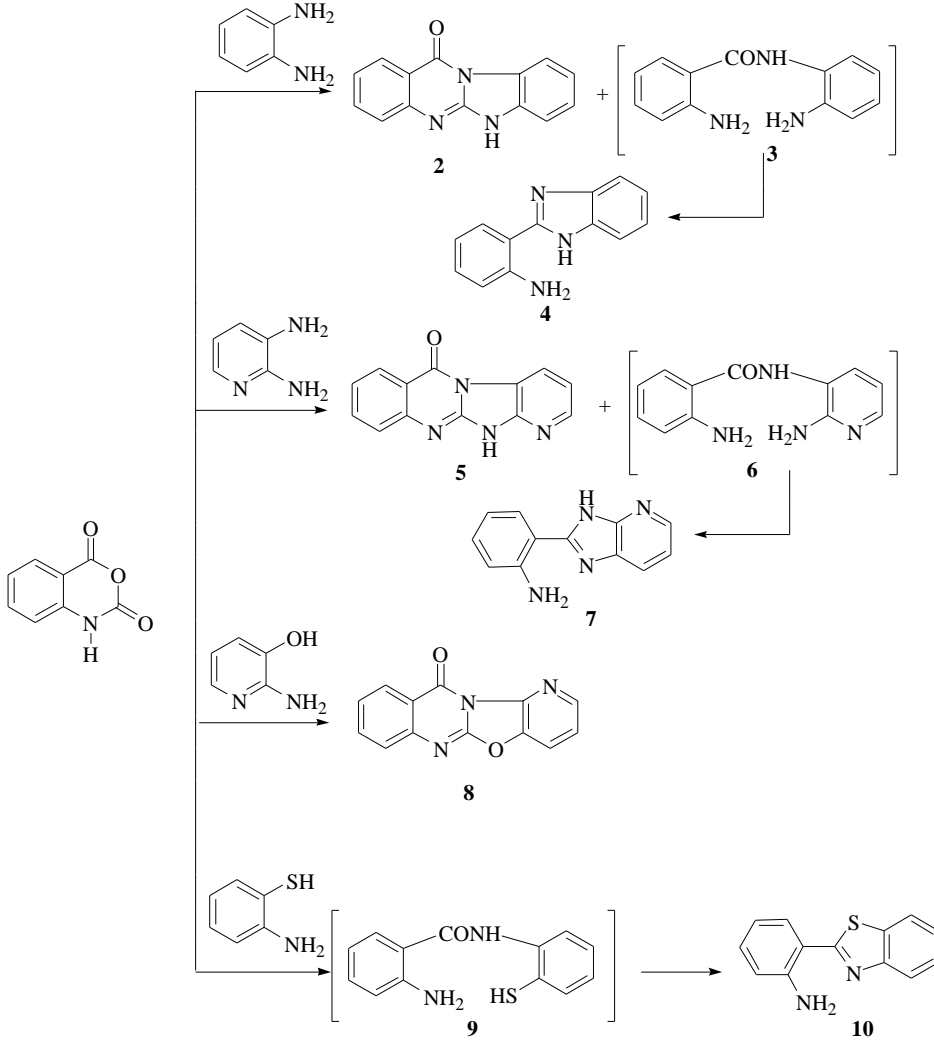
İzatoik anhidrit **2**, **3** ve **4** nolu diaminlerle **5**, **6**, **7** nolu bileşik oluşturmak için oda sıcaklığında su içinde reaksiyona girer. CO<sub>2</sub> gazı çıkışı gözlenir. **5**, **6** ve **7** nolu bileşikler p-toluen sülfonik asit varlığında DMF içinde 2-amino nikotin aldehit (**8**)

veya piridin-2-karbaldehitte (**9**) kondensasyonundan **10-15** nolu ürünler (Şekil 1.8.) % 65 ile 85 arasında değişen oranlarda oluşur [51].



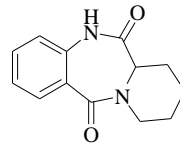
Şekil 1.9 İzatoik anhidridin diaminlerle sentezinin piridin-2-karbaldehit ve o-aminonikotin aldehidin reaksiyonu

Fadda ve grubunun yayınladığı bir çalışmada ise, izatoik anhidridin o-fenilendiamin, 2,3-diamino piridin, 2-amino-3-hidroksi piridin, 2-amino tiyofenol, etilendiamin, etanolamin, 2-siyano metil benzotiazol, 2-siyano metil benzimidazol ile sodyum asetatlı buzlu asetik asidin reaksiyonundan sırasıyla **2** ve **4**, **5** ve **7**, **8**, **10** nolu bileşikler (Şekil 1.9.) elde edilmiştir [52].



Şekil 1.10 İzatoik anhidridin aromatik diaminlerle sentezi

DMSO içinde çözülen izatoik anhidritle  $\alpha$ -amino asit karışımı mikro dalga fırında 600 watt'ta 5 dakika ısıtılmıştır. Karışım suyla seyreltilip toluende ekstrakte edilmiştir. Çözücünün buharlaşması ile kristaller elde edilmiştir. Elde edilen kristalin yapısı (Şekil 1.10) X-ray ile aydınlatılmıştır. Yapının hesapsal çalışmaları B3LYP/6-31G\* düzeyinde gerçekleştirilmiştir [53].



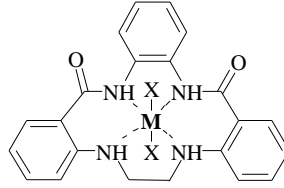
Şekil 1.11 1,4-benzodiazepin 2,5-dionun yapısı

## 1.4 Amitlerin Metal Kompleksleri İle İlgili Bilimsel Çalışmalar

Metal iyonlarının proteinlere ve diğer biyopolimerlere bağlandığı bilinmektedir [54]. Çok sayıda metal özellikle sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum ve birinci sıra geçiş metal serilerinin üyeleri gibi önemli biyolojik süreçlerde kofaktör gibi davranır [55].

Altı veya daha fazla azot atomu içeren büyük poliaza makrosiklik moleküller bir veya daha fazla metal iyonuyla kararlı metal kompleksleri oluşturur [56]. Kataliz, biyoinorganik , biyomimetik ve koordinasyon kimyası gibi farklı alanlarda uygulamaları vardır [57]. Makrosiklik bileşiklerin metal kompleksleri kanser teşhisi ve tedavisinde radyo immuno terapide denenmiştir. Manganez ve demirin makrosiklik ligandlarla oluşturduğu kompleksler antimikrobiyal, enfeksiyon giderici ve ağrı kesici olarak kullanılmıştır.

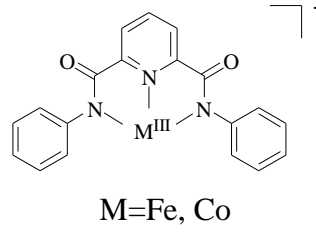
Swamy ve Pola, Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin üç yeni ligandla oluşturduğu komplekslerin hazırlanması ve karakterizasyonunu araştırmıştır [58].



Şekil 1.12 M= Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin önerilmiş yapıları X= Cl<sup>-</sup>

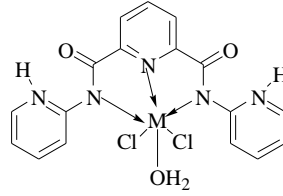
Antranilik asit metal iyonlarını değişik yollarla bağlayabilen çok yönlü bir ligandır. Antranilik asit, metalleri orto aminle şelatlamaktan çok karboksilat aracılığı ile bağlar. Bu, benzen halkasıyla azotun eşlenmemiş elektronunun deaktivasyonu ile olur [59].

Ray ve grubu, demir ve kobalt iyonlarının piridin amit ligandlarının koordinasyon kimyasını geliştirmek amacıyla basit, kolay sentezlenebilen, üçlü dianyonik bis-amit bağının koordinasyon kimyasını araştırmışlardır. Demir ve kobalt bileşiklerinin sentezini, X-Işını yapılarını, spektral özelliklerini incelemiştir [60].



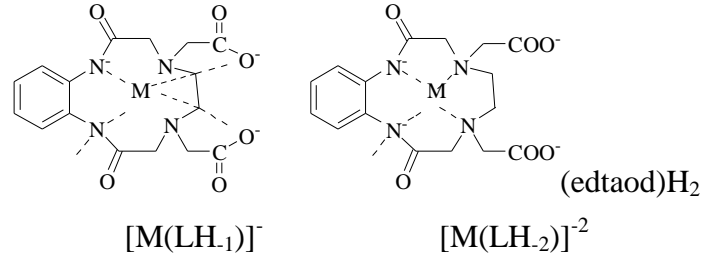
Şekil 1.13 [2,6-Bis (N-fenilkarbamoil)piridin]'in Co(III) ve Fe(III) kompleksleri için önerilmiş yapıları

Gudasi ve grubu, metal merkezi ile doğrudan etkileşime girecek uygun yapıya sahip bir ligand dizayn etmek için bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada H<sub>2</sub>L'nin Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) kompleksleri oluşturularak elemental analiz, iletkenlik ölçümü, spektral, manyetik ve termal çalışmalarla yapıları belirlenmiştir. IR spektral çalışmaları bütün komplekslerin metal iyonlarının liganda bağlanmasında aynı özelliklere sahip olduğunu göstermişlerdir [61].



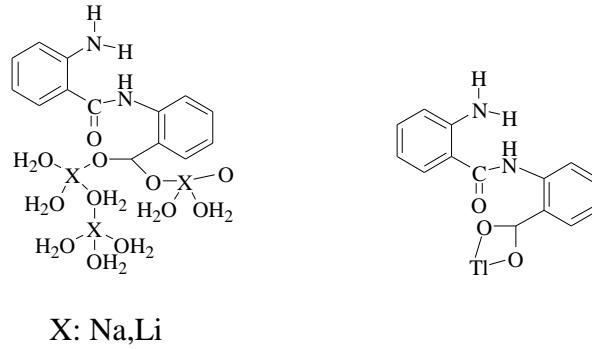
Şekil 1.14 N,N'-Bis(2-piridinil)-2,6-piridindikarboksiamidin Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için önerilmiş yapıları

Inoue ve grubunun yaptığı çalışmada ise, iki makro halka sentezlenmiştir: (edtaod)H<sub>2</sub>, amit bağı ile bağlı etilendiamintetraasetat (edta) ve o-fenilendiaminden (od) oluşmaktadır. (edtaphn)H<sub>2</sub>, edta ve 9,10-diaminofenantren (phn) birimlerini içermektedir. Yeni makro halkaların kompleksleri X-ışını kristalografisi, potansiyometrik titrasyonlar, elektronik absorpsiyon spektroskopisi ve lüminisans spektroskopisi ile incelenmiştir. Aromatik sistemlerin absorpsiyon ve emisyon spektrasının geçiş metal iyonları ile kompleksleşme sonucunda değiştiği gözlenmiştir. Değişim, proton kaybetmiş amit azot atomlarının metal iyonlarıyla koordinasyonunun sonucu olarak Cu<sup>+2</sup> komplekslerinde daha anlamlıdır [62].



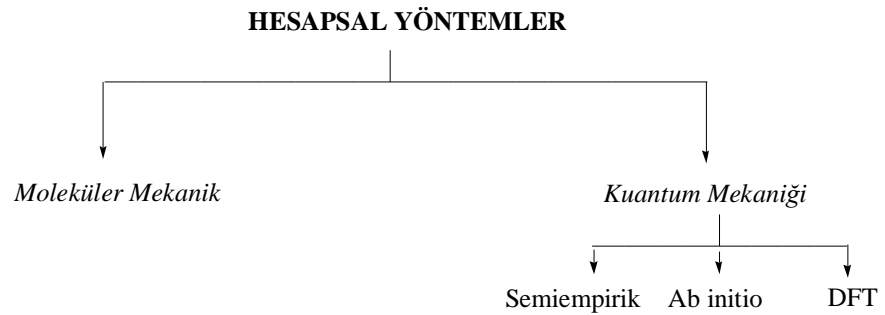
Şekil 1.15  $M:Cu^{+2}$  metal kompleksinin amit azot atomunun proton kaybı için önerilen yapı

Wiesbrock ve Schmidbaur yaptıkları çalışmada, lityum, sodyum ve talyumun antranilat komplekslerinin hazırlanmasını ve yapısal analizini amaçlamıştır. Lityum(antranoil) antranilat trihidrat, sodyum(antranoil) antranilat trihidrat, talyum (antranoil) antranilat hemihidrat kristal yapısı X-ışını spektroskopisi ile belirlenmiştir [63].



Şekil 1.16 Antranoil antranilatın sodyum, lityum, ve talyum için önerilmiş yapıları

### 1.5 Hesapsal Yöntemler



Moleküler modelleme metotlarında, moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar, moleküler mekanik ve elektronik yapı metotlarıdır.

Elektronik yapı metotları içerisinde yarı deneysel (semi empirical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları yapar. Bu yöntemlerin her birinin iyi ya da kötü sonuçlar verdiği durumlar mevcuttur.

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Moleküler metotların en önemli dezavantajı, moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir. Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç, Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu yüzden simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri, kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada, bazı basitleştirmeler yapılabilir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz .

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemlerle hesaplanması, P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Pulay adlı bilim adamı bu çalışmada atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarla analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi, kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için büyük bir gelişme olmuştur. Enerji ifadesinde birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini, dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevlerinden bulunur.



### 1.5.1 Hartree-Fock yöntemi

Hartree-Fock (HF) metodu, çok elektronlu atom ve iyonların özelliklerinin çoğunu hassas olarak tanımlar. 1928 yılında Hartree tarafından formüle edilen bu yaklaşımın çıkış noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronların itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Bu yüzden, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazabildi. Hartree ayrıca, denklemleri çözmek amacıyla orijinal bir tekraralama süreci önerdi. Atom (iyon) için Hartree toplam dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarına antisimetrik değildir. Pauli'nin dışlama ilkesi ile getirilen bu anti simetri gereğini dikkate alan genelleştirme 1930'lu yıllarda, Fock ve Slater tarafından yapılmıştır. HF yaklaşımında, bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli'nin dışlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonunun bir  $\phi$  Slater determinantı veya başka bir deyişle bireysel elektron-spin yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. Sonra "en iyi" elektron-spin yörüngemsilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi biçimi varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. N elektronlu atomun, Schrödinger denkleminin çözümü olan  $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$  dalga fonksiyonunun Slater determinantının sadece bir sonsuz toplamı ile temsil edilebildiğini belirtelim. Buna göre HF yöntemi atomsal dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında bir ilk adım gibidir. HF yönteminin uygulanması atomlarla (iyonlarla) sınırlı olmayıp bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilir.

### 1.5.2 Enerji ifadeleri ve yoğunluk fonksiyonu teorisi

Bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilmektedir. Schrödinger denklemi,  $H\psi = E\psi$  ile verilir. Burada H moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan bir operatör,  $\psi$  moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır.

Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak  $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$  yazılabilir. Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E^V$  çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir.  $E^J$  elektron itme terimi,  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş (EX) ve korelasyon (EC) terimi olup elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetriğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Enerjinin açık ifadesi  $\psi$ 'ye bağlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani elektronlar arası etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğuna bağlı ise bu Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory / DFT) olarak bilinir.

### 1.5.3 Karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadırlar [64].

### 1.5.4 Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler. Moleküler bir sistemde, moleküler orbitallerin oluşturulması için, molekülü oluşturan her bir atom bir grup temel fonksiyonla tanımlanarak temel setler oluşturulur. Başka bir ifadeyle; molekülü oluşturan atomlara ait atomik orbitaller temel fonksiyonlarla tanımlanır. Temel fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller

(STO) ya da Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılarak tanımlanır; bunların doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla fonksiyon gerektirse de Gaussian tipi orbitaller tercih edilir. Bir temel fonksiyon, Gaussian tipi atomik fonksiyonların doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış Gaussianlar olarak adlandırılır. Elektronik yapıya dayalı hesaplamaların gerçekleştirildiği Gaussian paket programı, içerdiği temel fonksiyon türü ve sayısına göre birçok temel seti yapısında bulundurur.

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
- Yüksek açısal momentumlu temel setler

#### **1.5.4.1 Minimal temel setler**

Minimal temel setler, moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların minimum sayısını içerir. Örneğin; metan molekülü 1 tane karbon ve 4 tane hidrojen atomundan meydana gelir.

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

Hidrojen atomu 1 tane temel fonksiyondan oluşurken, karbon atomu 5 tane temel fonksiyondan oluşmaktadır. Sonuçta metan molekülü 6 tane temel fonksiyondan meydana gelmektedir. Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki “3G” terimi temel fonksiyon başına üç tane ilkel Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını, “STO” terimi ise Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. Metan molekülünde, STO-3G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 4

hidrojen atomunun her biri için 1 temel fonksiyon, karbon atomu için 5 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 9 tanedir. STO-3G temel seti, her temel fonksiyon 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel Gaussian fonksiyon sayısı 27 tanedir.

Minimal temel setlerin belirgin iki eksik yönü vardır. Birincisi moleküler bir sistemdeki elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini açıklamakta yetersiz olmasıdır. Molekülü oluşturan atomlara ait bütün temel fonksiyonları ya tek başına küresel (s-tipi fonksiyon) ya da toplamını (p-tipi fonksiyonlar) küresel olarak ifade ederler. Yani periyodik tabloda ikinci sıradaki bir element için  $2p_x$ ,  $2p_y$  ve  $2p_z$  temel fonksiyonlarını eşdeğer kabul eder. Fakat bu doğru bir yaklaşım değildir. Örneğin, asetilen molekülünde C-H  $\sigma$  bağları, hidrojen atomlarının s orbitalleri ile karbon atomlarının  $p_z$  orbitallerinden oluşurken, karbon atomları arasındaki  $\pi$  bağları karbon atomlarının  $p_x$  ve  $p_y$  orbitallerinden meydana gelir.  $\pi$  bağları,  $\sigma$  bağlarından daha fazla elektron içerir. Bu nedenle, asetilen molekülünde  $2p_x$ ,  $2p_y$  ve  $2p_z$  orbitalleri eşdeğer değildir ve bir çok bileşikte bu durum söz konusudur.

İkinci eksik yönü ise, molekülde bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersiz olmasıdır. Bunun nedeni, temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Temel fonksiyonlar için başka açık yerleştirme yoktur. Bu eksikler molekülü oluşturan atomlara ait her bir orbital için temel fonksiyon sayısını artırmak suretiyle giderilebilir.

#### 1.5.4.2 Split valans temel setler

Minimal temel setlerin birinci eksiği, valans orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katmak suretiyle giderilebilir. 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, 6-31G.....) olarak ifade edilir. Split valans çift zeta temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon, valans orbitalleri iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin, 6-31G temel seti, her bir iç kabuk (s-tipi) temel fonksiyonun altı tane ilkel Gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşiminden oluştuğunu, her bir valans orbitalinin iki temel fonksiyonla tanımlandığını ve bunlardan birinin üç diğerinin bir ilkel gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşiminden oluştuğunu ifade eder. Her bir valans orbitali

için üç temel fonksiyonun tanımlandığı temel setlerde (6-311G gibi) mevcuttur ve bu tür temel setler split valans üçlü zeta (triple zeta) temel setler olarak tanımlanır.

### 1.5.4.3 Polarize temel setler

Minimal temel setlerin ikinci eksiği, bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonların dışındaki orbitalleri de hesaba katmak suretiyle giderilebilir. Split valans temel setler, orbitalin boyutunun değişmesine izin verirken, şeklini değiştirmez. Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O,.....) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle bu sınırlamayı ortadan kaldırır. 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. Bu temel set ağır atomlara d-fonksiyonlarını, hidrojen atomlarına p fonksiyonlarını ekler. Temel fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize temel setler olarak bilinen [6-31G(2d), 6-31(2p), 6-31G(2d,2p)...] temel setlerde mevcuttur. Örneğin; 6-31G(2d,2p) temel seti, her bir ağır atom başına bir yerine iki d-fonksiyonu, her bir hidrojen atomu başına bir yerine iki p-fonksiyonu eklendiğini belirtir.

### 1.5.4.4 Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

Diffuse fonksiyonlar s ve p tipi temel fonksiyonların büyük boyutlu versiyonlarıdır. Orbitallerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verirler. 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. Örneğin; 6-31+G(d,p) (6-31+G\*\*) temel seti 6-31G(d,p) temel setinin ağır atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir. Bu temel setin çift “+” işaretli versiyonu (6-31+G(d,p) hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir.

Hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklenmesi hesaplama sonuçlarını fazla etkilemez [65].

## 1.6 Molekül Geometrisi ve Optimizasyonu

Molekülün geometrisinden; moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve molekülün uzay yapısı anlaşılmaktadır. Molekülün minimum enerjisine karşılık gelen, moleküldeki atomların uzay yerleşimlerini bulmaya geometrik optimizasyon denir. Bunun genel için program algoritması [66];

i) Moleküldeki atomların başlangıç koordinatları verilir.

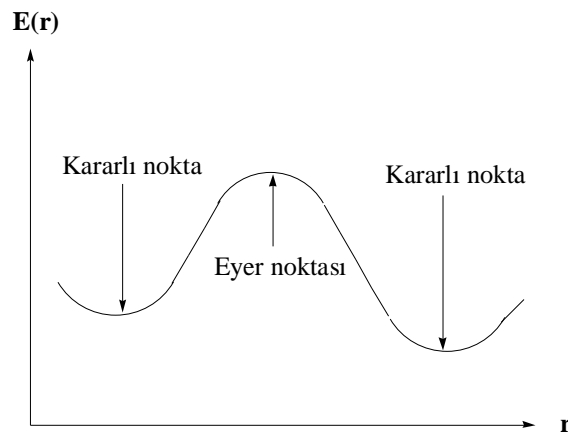
ii) Molekülün enerjisi ve,

iii) Moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet hesaplanır.

iv) Eğer moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet sıfır ( $\sim 10^{-6}$ ) ise geometrik optimizasyon tamamlanır.

v) Moleküldeki atomların üç boyutlu dizilişi, üzerlerine etki eden kuvveti azaltacak şekilde değiştirilir. Basamak 2'ye dönülür.

Bir molekülün yapısındaki değişikliklere karşı sistemin enerjisinin değişim grafiği potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak bilinir. PES de Şekil 1.16'da görüldüğü gibi birden fazla en yüksek, en düşük veya eyer noktaları olabilir. Bu noktalara karşılık gelen yapılar kararlı yapılar olarak bilinir. Bu kararlı noktalar enerjinin birinci ve ikinci türevi ile belirlenir. Bu noktalarda enerjinin birinci türevi sıfırdır. Eğer ikinci türevlerin tamamı pozitif ise o nokta yerel minimum, tamamı negatif ise yerel maksimum sadece bir tanesi negatif ise eyer noktası denir .



Şekil 1.17 İki atomlu molekül için potansiyel enerji yüzeyi

## **2. MATERYAL VE METOD**

### **2.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler**

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar ve çözücüler Fluka ya da Aldrich firmalarından %99 saflıkta alınmış olup, ayrıca saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

IR Spektrofotometresi: PERKIN ELMER, Spektrum 100 BX, FT-IR

Erime Noktası Tayin Cihazı: Electrothermal IA-9200

NMR: BRUKER DPX-400, 400 MHz Yüksek Performanslı Dijital FT-NMR

Spektrometre

X-Işını Kristolografisi: Bruker Apex II

### **2.2 Kullanılan Bilgisayar Programları**

Bu çalışmada, Gauss-View 3.0 [67] ve Gaussian03W [68] bilgisayar programları kullanılmıştır. Gauss-View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan moleküllerin geometrileri hazırlanmıştır. Gaussian03W programı kullanılarak da, ilgili teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

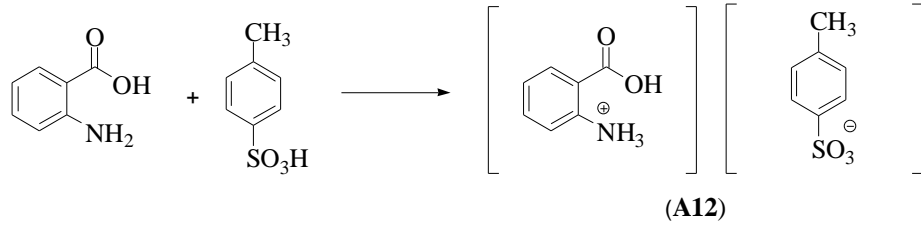
### **2.3 Kullanılan Bilgisayar Donanımları**

Intel C2DUO E6400 2.13 GHz 1066 MHz 2 MB 64 BIT 775 pin işlemci, 2 GB DDR2 800MHz bellek, 74GB Western Dijital 1500 RPM SATA2 16 Cache sabit diske sahip ve Intel® Core 2 Duo T7200, 1,6 GHz işlemci hızı, 1024x2 MB Ram,120 GB sabit disk sahip masaüstü bilgisayarlar hesaplamalarda kullanılmıştır.

## 2.4 Sentezlenen Bileşikler

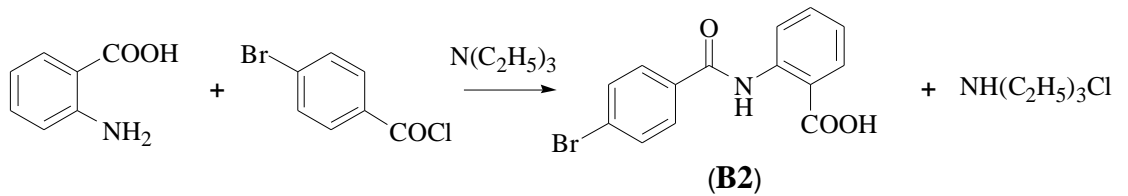
### 2.4.1 2-Karboksianilinyum *p*-toluensülfonat'ın (A12) Elde Edilişi

250 mL'lik cam balon içerisine 1,37 g (10 mmol ) antranilik asit konularak, 50 ml metanolde çözüldü. 250 mL'lik behere de, 1,72 g (10 mmol) *p*-toluen sülfonik asit konularak 50 mL metanolde çözüldü. Karışım 60 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Oluşan çözelti, oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra oluşan çökelek süzgeç kağıdıyla süzülüp asetonitrilde kristallendirildi. Renksiz kristaller elde edildi. Verim: (3,03 g) % 98, E.N.: 140 °C.



### 2.4.2 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asidin Sentezi (B2)

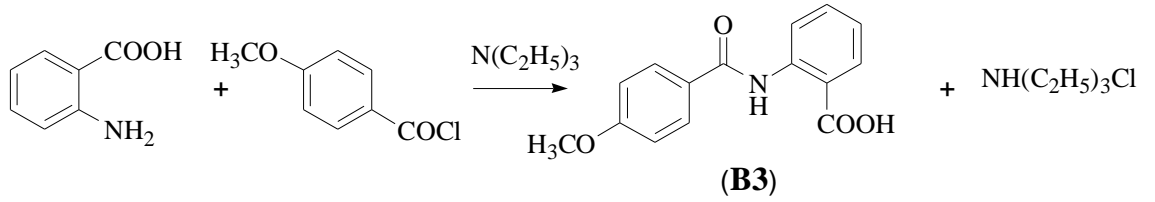
250 mL'lik cam balon içerisine 1,37 g (10 mmol ) antranilik asit konularak, 50 mL THF'de çözüldü. 250 mL'lik behere de, 2,19 g (10 mmol) 4-brom benzoil klorür konularak 50 mL THF'de çözüldü. Beherde çözülen 4-brom benzoil klorür çözeltisi, manyetik olarak karıştırılan tepkime balonuna ilave edildi. Üzerine damla damla 1,38 mL trietil amin eklendi. Oda sıcaklığında bir gün karıştırıldıktan sonra trietil amonyum tuzu süzüldü. Süzülen sıvı kısma su ilave edilip, oluşan çökelek süzgeç kağıdıyla süzüldü. Asetonitrilde kristallendirildiğinde, renksiz kristaller elde edildi. Verim: (2,55 g) % 80, E.N.: 146 °C.





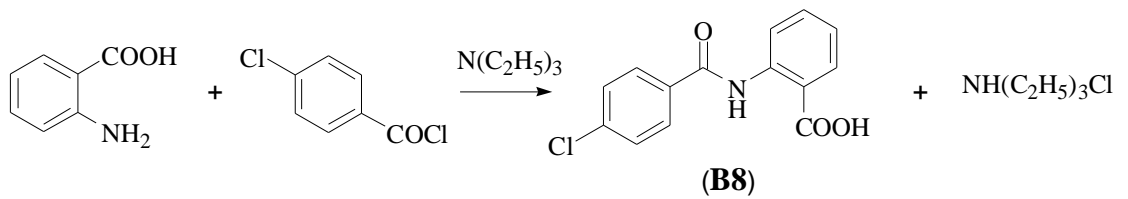
### 2.4.3 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asidin Sentezi (B3)

250 mL'lik cam balon içerisine 1,37 g (10 mmol ) antranilik asit konularak, 50 mL THF'de çözüldü. 100 ml'lik behere de 1,4 mL (10 mmol) 4-metoksi benzoil klorürden konularak, üzerine 20 mL THF ilave edildi. 100 mL'lik beherde hazırlanan 4-metoksi benzoil klorür zltisi, manyetik olarak karıştırılan tepkime balonuna katıldı. zerine damla damla 1,38 mL trietil amin ilave edilip, oda sıcaklığında bir gün karıştırıldı. Çöken trietil amonyum tuzu szldkten sonra, süzülen sıvı kısma su ilave edildi. Oluşan kelek süzgeç kağıdıyla süzülüp asetonitrilde kristallendirildi. Renksiz kristaller elde edildi. Verim (1,9 g) % 79, E.N.: 119 C.



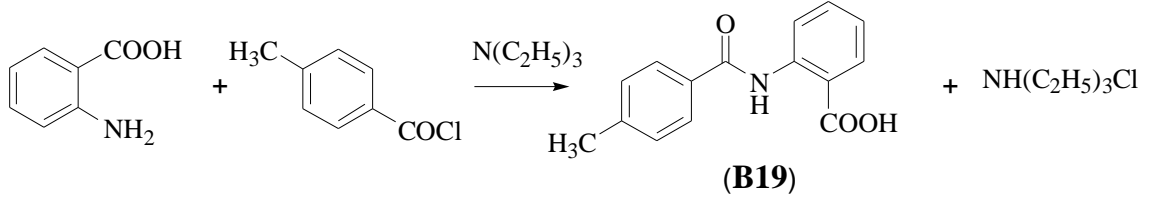
### 2.4.4 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin Sentezi (B8)

250 mL'lik cam balon içerisine 1,37 g (10 mmol ) antranilik asit konularak, 50 ml THF'de zzld. 100 mL'lik behere de 1,29 mL (10 mmol) 4-klor benzoil klorür konularak, üzerine 20 mL THF ilave edildi. 100 mL'lik beherde zzlen 4-klor benzoil klorür zltisi manyetik olarak karıştırılan tepkime balonuna eklendi. zerine damla damla 1,38 mL trietil amin ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gün karıştırıldıktan sonra, çöken trietil amonyum tuzu szzld. Szzlen sıvı kısma su ilave edilip oluşan çökelek süzgeç kağıdıyla szzld. Oluşan kelek süzgeç kağıdıyla szzlp asetonitrilde kristallendirildiğinde, renksiz kristaller elde edildi. Verim: (1,88 g) % 82 E.N.: 116 C.



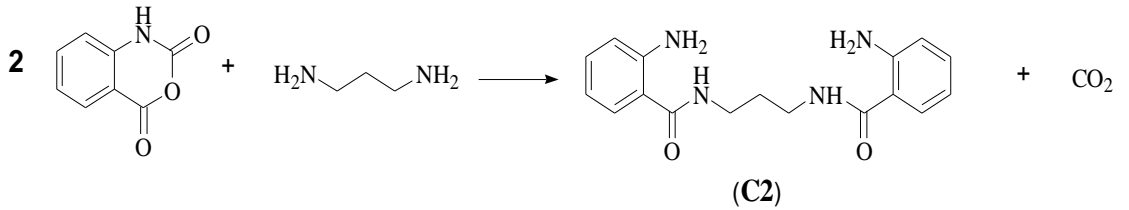
#### 2.4.5 N-(*p*-Toluil)antranilik asidin Sentezi (B19)

250 mL'lik cam balon içerisine 1,37 g (10 mmol) antranilik asit konularak, 50 ml THF'de çözüldü. 100 mL'lik behere de 1,32 ml (10 mmol) 4-metil benzoil klorürden konularak, üzerine 20 mL THF ilave edildi. THF'de çözülen 4-metil benzoil klorür antranilik asite eklendi. Üzerine damla damla 1,38 mL trietil amin ilave edilip, oda sıcaklığında bir gün karıştırıldı. Çöken trietil amonyum tuzu süzülükten sonra, süzülen sıvı kısma su ilave edildi. Oluşan çökelek süzgeç kağıdıyla süzülüp asetonitrilde kristallendirildi. Renksiz kristaller elde edildi. Verim: (1,86 g) % 80, E.N.: 112 °C.



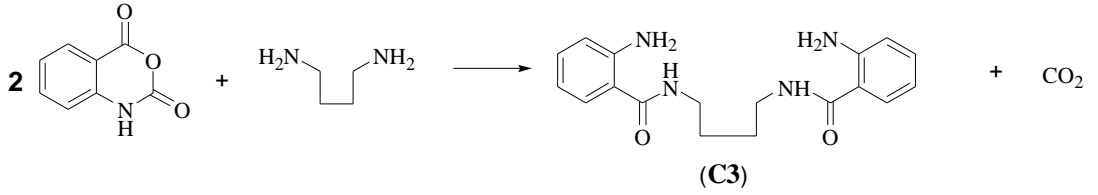
#### 2.4.6 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil]benzamidin Sentezi (C2)

100 mL'lik cam balona 0,42 mL (5 mmol) 1,3-diamino propan konularak, üzerine 10 mL saf su ilave edildikten sonra aynı balona katı 1,63 g (10 mmol) isatoik anhidrit ilave edildi. Karbondioksit gazı çıkışı gözlemlendi. Reaksiyonu tamamlayabilmek için 60 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Soğuduktan sonra üzerine, 100 mL saf su ilave edilip derin dondurucuda 1 saat bekletilip süzülük. Süzme sonucunda elde edilen katı, dioksanda kristallendirildiğinde, renksiz kristaller elde edildi. Verim: (1,01 g) % 85, E.N.: 168 °C.



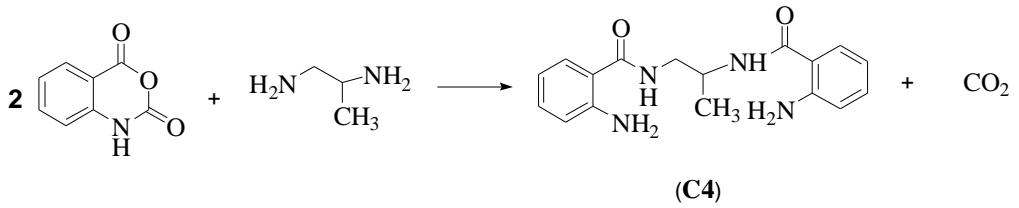
#### 2.4.7 1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütanın Sentezi (C3)

100 mL'lik cam balona 0,5 mL (5 mmol) 1,4-diamino bütan konularak, üzerine 10 mL saf su ilave edildi. Aynı balona katı 1,63 g (10 mmol) isatoik anhidrit yavaş yavaş ilave edildi. Karbondioksit gazı çıkışı gözlemlendi. Reaksiyonu tamamlayabilmek için 60 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı. Soğuduktan sonra üzerine, 100 mL saf su ilave edilip derin dondurucuda 1 saat bekletildikten sonra süzüldü. Süzme sonucunda elde edilen katı, dioksanda kristallendirildiğinde, sarı renkli kristaller elde edildi. Verim: (1,05 g) % 84, E.N.: 171 °C.



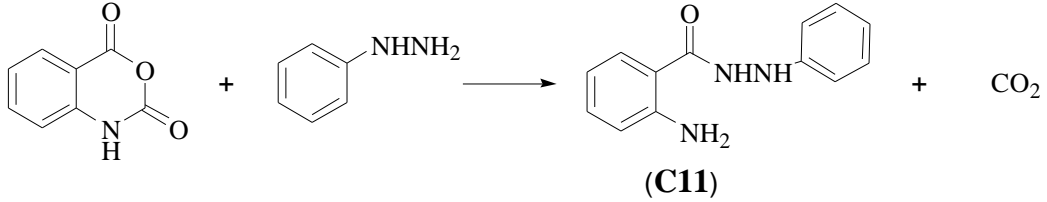
#### 2.4.8 1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propanın Sentezi (C4)

100 mL'lik cam balona 0,43 mL (5 mmol) 1,2-diamino propan konularak, üzerine 10 mL saf su ilave edildikten sonra aynı balona katı 1,63 g (10 mmol) isatoik anhidrit yavaş yavaş ilave edildi. Karbondioksit gazı çıkışı gözlemlendi. Reaksiyonu tamamlayabilmek için, 60 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Soğuduktan sonra üzerine, 100 mL saf su ilave edilip derin dondurucuda 1 saat bekletildikten sonra süzüldü. Süzme sonucunda elde edilen katı, dioksanda kristallendirildi. Renksiz kristaller elde edildi. Verim: (0,98 g) % 83, E.N.: 164 °C.



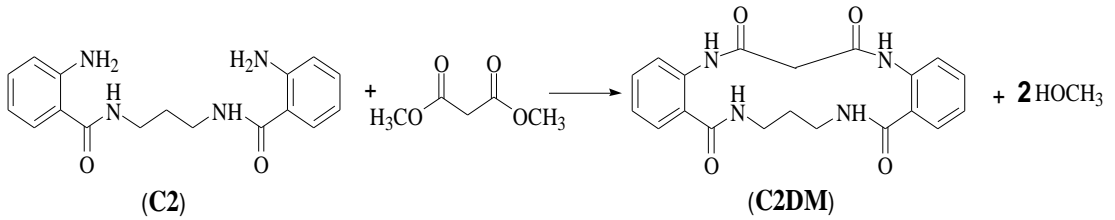
#### 2.4.9 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazinin Sentezi (C11)

100 mL'lik balonda 1,08 g (10 mmol) fenil hidrazin 10 mL saf suda çözüldü. 1.63 g (10 mmol) isatoik anhidrit fenil hidrazin çözeltilisine yavaş yavaş ilave edildi. Karbondioksit gazı çıkışı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı soğuduktan sonra, 100 ml saf su ilave edilip derin dondurucuda 1 saat bekletilip süzülür. Elde edilen ürün 60 °C sıcaklıkta metanolde çözülüp oda sıcaklığında kristallendirildi. Çözücünün buharlaşması esnasında, koyu kahverengi renkli kristaller elde edildi. Verim: (1,93 g) % 85, E.N.: 116 °C .



#### 2.4.10 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (C2DM)

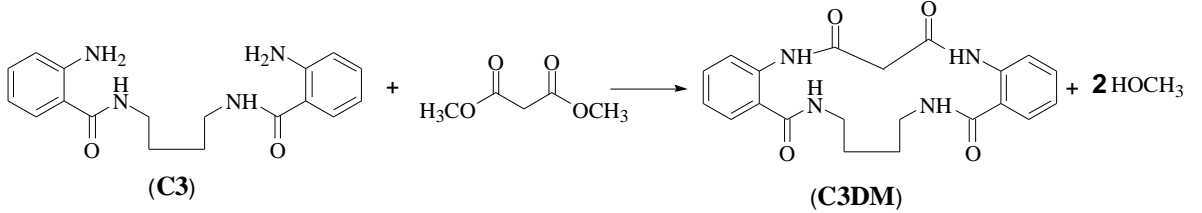
100 mL'lik balonda 1,56 g (5 mmol ) C2 kodlu molekül 20 mL metanolde çözüldü. 50 mL'lik beherde 0,56 mL (5 mmol) dimetil malonat 10 mL metanolde çözüldü. Beherde çözülen dimetil malonat çözeltisi balondaki çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 6 saat daha karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığında bir gün daha karıştırıldı. Elde edilen ürün 60 °C sıcaklıkta metanolde çözülüp, oda sıcaklığında kristallendirildi. Verim: (1,26 g) % 85, E.N.: 158 °C .



#### 2.4.11 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (C3DM)

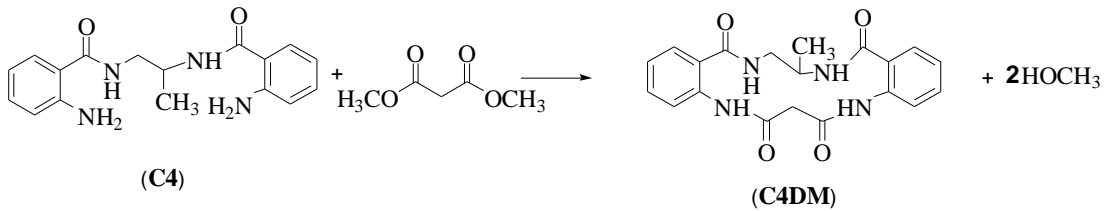
100 mL 'lik balonda 1,7 g (5 mmol ) C3 kodlu molekül 20 mL metanolde çözüldü. 50 mL'lik beherde 0,56 mL (5 mmol) dimetil malonat 10 mL metanolde

çözüldü. Beherde çözülen dimetil malonat çözeltisi balondaki çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 8 saat daha karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığında bir gün daha karıştırıldı. Elde edilen ürün 60 °C sıcaklıkta metanolde çözümlü, oda sıcaklığında kristallendirildi. Verim: (1,29 g) % 80, E.N.:164 °C .



#### 2.4.12 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>-(6-metil)-[15]dien-N<sub>4</sub> (C4DM)

100 mL 'lik balonda 1,56 g (5 mmol) 2-Amino-N-[1-[(2-aminobenzoyl)amino]propil benzamit (C4) molekülü 20 mL metanolde çözüldü. 50 mL'lik beherde 0,56 mL (5 mmol) dimetil malonat 10 mL metanolde çözüldü. Beherde çözülen dimetil malonat çözeltisi balondaki çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 6 saat daha karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığında da bir gün karıştırıldı. Elde edilen ürün 60 °C sıcaklıkta metanolde çözümlü oda sıcaklığında kristallendirildi. Verim: (1,21 g) % 82, E.N.: 156 °C .



#### 2.4.13 C2 kodlu molekülün Kadmiyum Klorürle Reaksiyonu

1,56 g (5 mmol ) 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoylamino)propil] benzamitten (C2) alınarak, 20 mL metanolde 100 mL'lik balonda çözüldü. 50 mL'lik beherde 0,915 gr (5 mmol) kadmiyum klorür 10 mL metanolde çözüldü. Beherde çözülen kadmiyum klorür çözeltisi balondaki çözeltiliye ilave edilerek, reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Oluşan çözeltili soğumaya bırakıldı. Kahverengi kristaller elde edildi. Verim: (1,78 g) % 72, E.N.: 314 °C .

#### **2.4.14 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin (B8) Bakır Klorürle Reaksiyonu**

100 mL'lik balona N-(4-Klorbenzoil)- antranilik asidin (**B8**) kristallerinden 0,255 g (1mmol) alınarak, 20 mL asetonitrilde çözüldü. 100 ml'lik beherde 0,135 g (1 mmol) bakır klorür 10 mL etanolde çözüldü. Beherde çözülen bakır klorür çözeltisi balondaki çözeltiliye ilave edilerek, reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Oluşan çözeltili soğumaya bırakıldı. 0,273 g yeşil renkli kristaller elde edildi. E.N.: 284 °C .

#### **2.4.15 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin (B8) Kurşun Klorürle Reaksiyonu**

100 mL'lik balona N-(4-Klorbenzoil)- antranilik asit (**B8**) kristallerinden 0,255 g (1mmol) alınarak, 20 mL asetonitrilde çözüldü. 50 ml'lik beherde 0,278 g (1 mmol) kurşun klorür 10 mL etanolde çözüldü. Beherde çözülen kurşun klorür çözeltisi balondaki çözeltiliye ilave edilerek, reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Oluşan çözeltili soğumaya bırakıldı. 0,363 g beyaz renkli kristaller elde edildi. E.N.: 322°C .

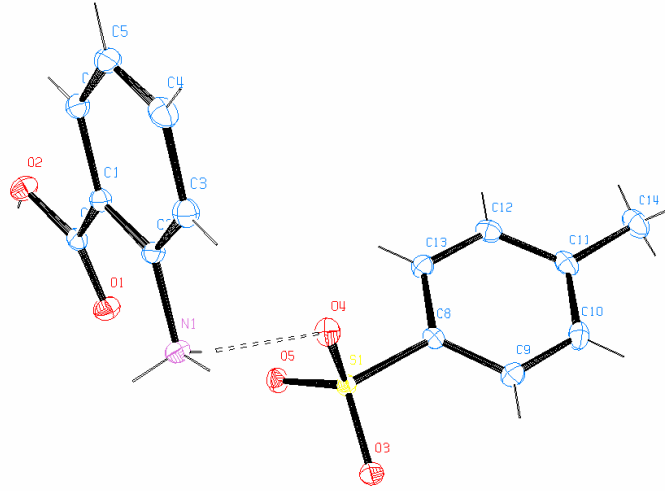
#### **2.4.16 B19 kodlu molekülünün Çinko Klorürle Reaksiyonu**

100 mL'lik balona N-(*p*-toluil) antranilik asit (**B19**) kristallerinden 0,276 g (1mmol) alınarak, 20 mL asetonitrilde çözüldü. 50 ml'lik beherde 0,136 g (1 mmol) çinko klorür 10 mL etanolde çözüldü. Beherde çözülen çinko klorür çözeltisi balondaki çözeltiliye ilave edilerek, reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Oluşan çözeltili soğumaya bırakıldı. 0,268 g renksiz kristaller elde edildi. E.N.: 298 °C .

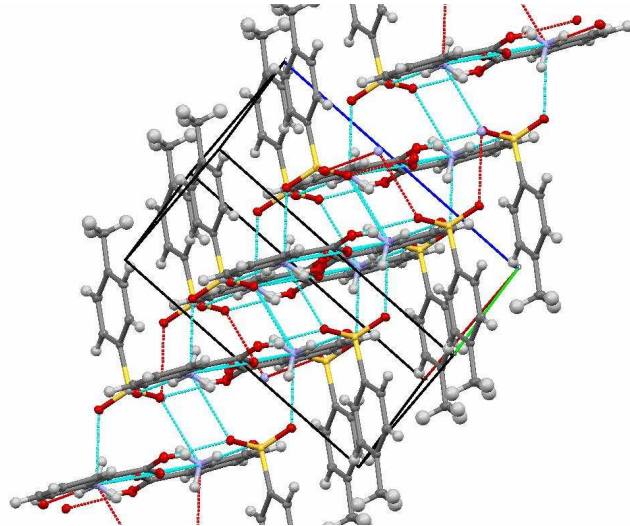
### 3. BULGULAR

#### 3.1 2-Karboksianilin *p*-toluensülfonat'ın (A12) Elde Edilişi

IR :  $\nu$  2916 (Ar-H), 2619 (OH-C=O), 1712 (C=O), 1494-1455 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ;



Şekil 3.1 2-Karboksianilinyum *p*-toluensülfonat (A12) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi



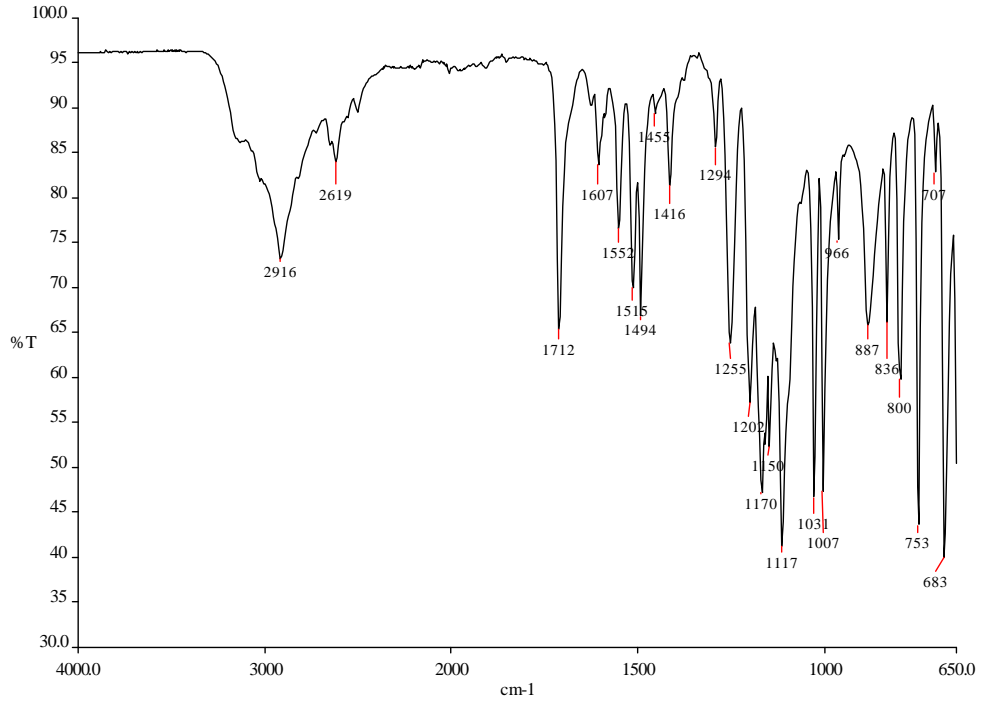
Şekil 3.2 2-Karboksianilinyum *p*-toluensülfonat (A12) bileşiğinin birim hücrede c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı

Tablo 3.1 2-Karboksianilinyum *p*-toluensülfonat (**A12**) bileşiğine ait tek kristal X-İşını sonuçları\*

Kimyasal formül	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> S
Formül kütlesi $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	309.33
Kristal sistemi, space group	Triklinik
Sıcaklık (K)	100 (2)
$a, b, c$ (Å)	6.3703(5) , 9.0379(6), 11.8521(8)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	93.156(2), 90.301(3), 92.883(3)
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	680.46(8)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	2
Radyasyon	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.260
Boyutlar (mm)	0.5 × 0.26 × 0.05 mm
Difraktometre/Tarama	CCD area detector diffractometer
Soğurma düzeltmesi	multi-scan SADABS V2008/1
$T_{\min}, T_{\max}$	0.869, 0.987
$R_{\text{int}}$	0.028
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.035, 0.097, 1.06
Yansıma sayısı	3142
Değişen parametre sayısı	193
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.4, -0.48

\* Cambridge Kristografi Data Merkezi depozito numarası: CCDC 752447





Şekil 3.3 2-Karboxianilinyum *p*-toluensülfonat (A12) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.2 2-Karboxianilinyum *p*-toluensülfonat (A12) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/6-	HF/6-	B3LYP/6-	B3LYP/6-
		31G(d)	31G+(d,p)	31G(d)	31G+(d,p)
S(1)-O(3)	1.46	1.47	1.47	1.48	1.48
S(1)-C(8)	1.77	1.78	1.77	1.78	1.79
O(1)-C(7)	1.22	1.20	1.20	1.23	1.23
O(2)-C(7)	1.32	1.32	1.32	1.36	1.35
O(2)-H(2)	0.84	0.95	0.95	0.98	0.97
N(1)-C(2)	1.47	1.45	1.45	1.41	1.41
C(1)-C(7)	1.80	1.49	1.49	1.48	1.48
C(8)-C(13)	1.39	1.38	1.39	1.39	1.39
C(11)-C(14)	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51
C(14)-H(14C)	0.98	1.08	1.09	1.10	1.09
N(1)-H(1C)	0.91	1.03	1.03	--	--
O(4)-H(1C)	--	--	--	1.02	1.01
R <sup>2</sup>		0.9849	0.9858	0.9761	0.9766

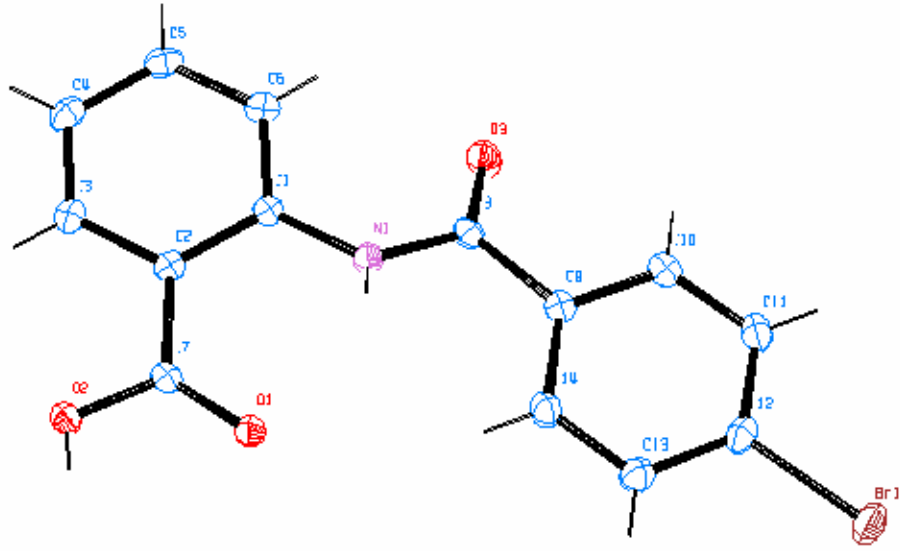
Tablo 3.3 2-Karboksianilinyum *p*-toluensülfonat (**A12**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/6-31G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31G+(d,p)
O(3)-S(1)-O(5)	113.0	114.0	113.4	119.3	119.6
O(3)-S(1)-C(8)	106.2	108.1	106.8	108.6	108.4
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	107.4	107.6	107.9	107.9
O(1)-C(7)-O(2)	123.5	121.7	121.5	120.5	120.5
O(2)-C(7)-C(1)	113.4	113.6	113.9	113.6	113.8
C(3)-C(2)-N(1)	117.7	116.8	117.2	118.8	118.8
C(1)-C(2)-N(1)	120.8	122.0	121.7	122.2	122.3
H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5	99.4	99.7	92.0	93.5
C(2)-C(1)-C(7)	120.9	121.6	121.7	120.6	120.7
C(9)-C(8)-C(13)	120.2	120.0	120.2	121.1	121.1
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	107.8	108.0	107.0	107.9
C(12)-C(11)-C(14)	121.2	120.4	121.4	121.2	120.4
C(7)-O(2)-H(2)	109.5	108.4	109.0	105.5	106.5
R <sup>2</sup>		0.8382	0.8931	0.643	0.6535

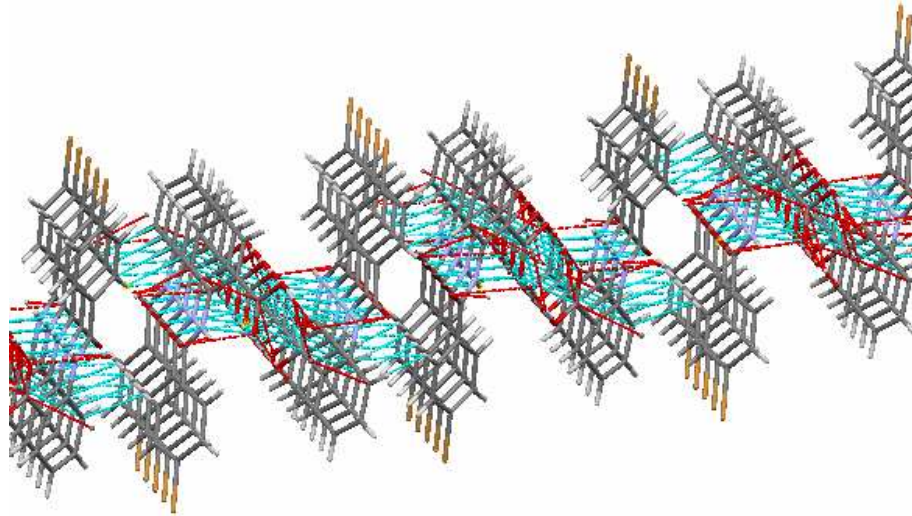
\*Atom numaraları için Şekil 3.1'e bakınız

### 3.2 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asidin (B2) Bulguları

IR :  $\nu$  3317 (N-H), 3102 (Ar-H), 3024 (Ar-H), 2643 (OH-C=O), 1689 (C=O), 1661 (C=O, birinci amid bandı), 1585 (C=O, ikinci amid bandı), 1485-1468 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO *d*<sub>6</sub>):  $\delta$ =12.2 (s, 1H, H<sub>2</sub>, OH), 8.7 (t, 1H, H<sub>1</sub>N, NH), 8.1-7.2 (m, 8H, Ar-H ) Teorik elementel analiz: C, 52,52; H, 3,15; Br, 24,96; N, 4,38; O, 14,99. Deneysel elementel analiz: C, 52,3; H, 3,11.



Şekil 3.4 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi

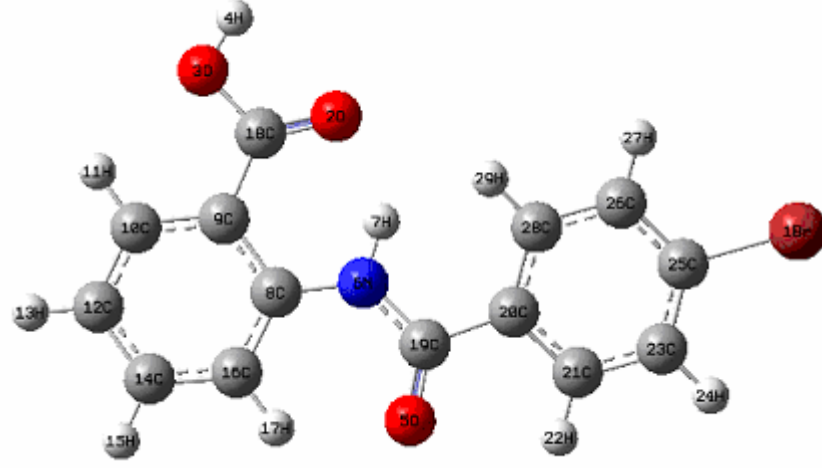


Şekil 3.5 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin birim hücrede c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı

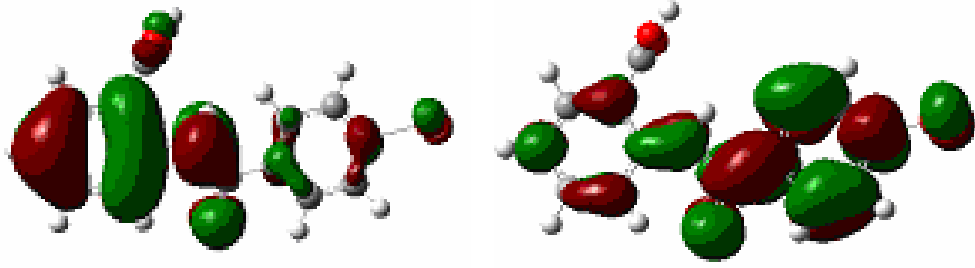
Tablo 3.4 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğine ait tek kristal X-Işını sonuçları\*

Kimyasal formül	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrNO <sub>3</sub>
Formül kütlesi $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	320.14
Kristal sistemi, space group	Monoklinik
Sıcaklık (K)	100 (2)
$a, b, c$ (Å)	27.3559 (12), 4.9265 (2), 20.8382 (10)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 117.954 (2), 90
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	2480.67 (19)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	8
Radyasyon	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.32
Boyutlar (mm)	0.48 × 0.19 × 0.10 mm
Difraktometre/Tarama	CCD area detector diffractometer
Soğurma düzeltmesi	multi-scan SADABS V2008/1
$T_{\min}, T_{\max}$	0.512, 0.718
$R_{\text{int}}$	0.030
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.021, 0.056, 1.03
Yansıma sayısı	3123
Değişen parametre sayısı	176
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.46, -0.19

\* Cambridge Kristografi Data Merkezi depozito numarası: CCDC 759154



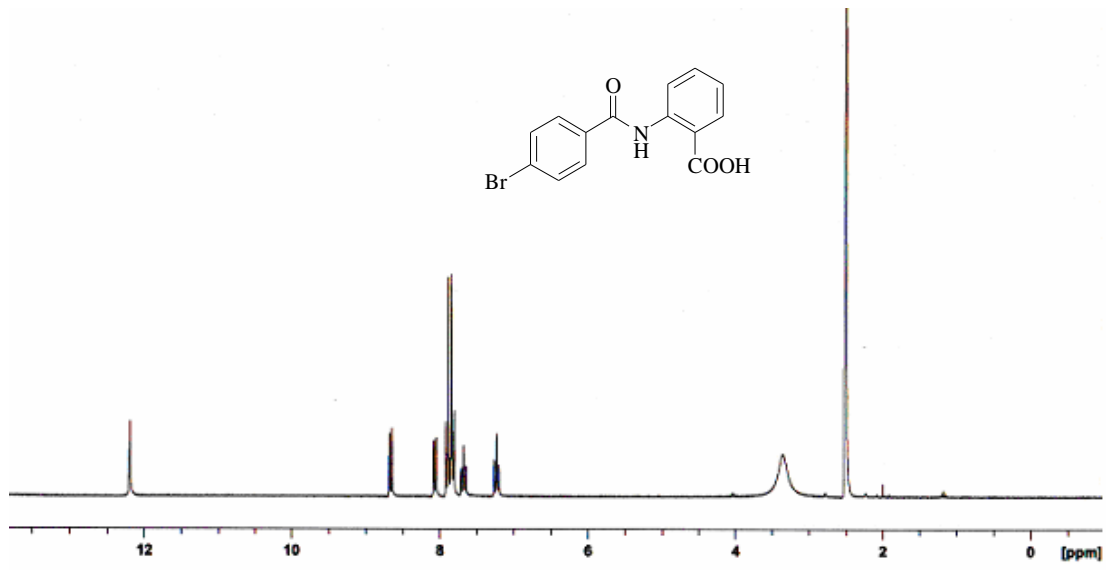
Şekil 3.6 **B2** kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



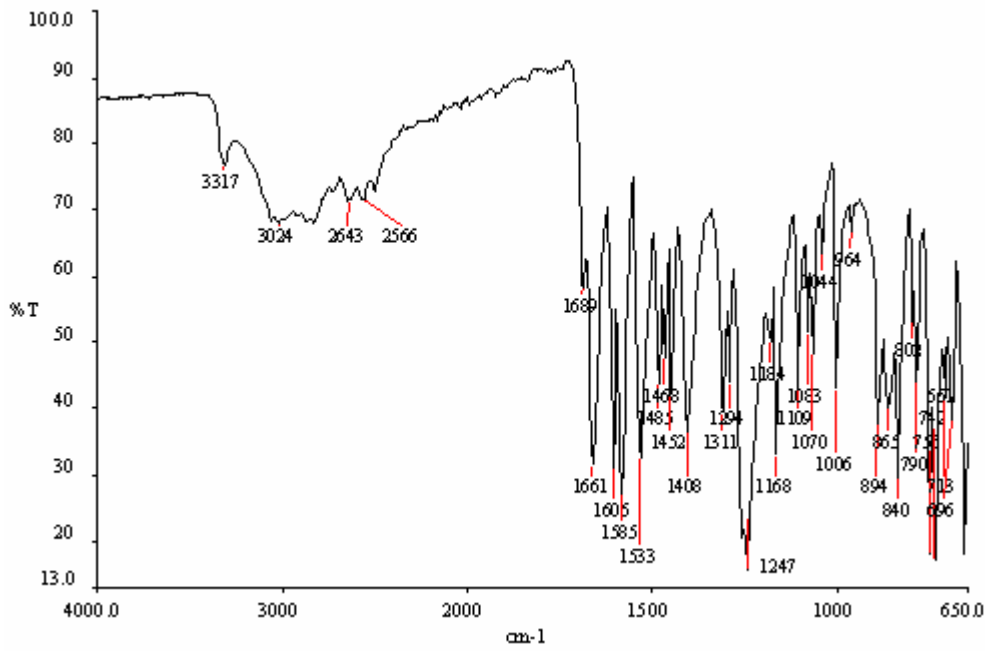
HOMO orbitali  $E = -0,242$  eV

LUMO orbitali  $E = -0,082$  eV

Şekil 3.7 **B2** kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.8 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.9 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.5 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3- 21G(d)	HF/6- 31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
N6-H7	0.79	1.00	0,99	1.03	1.02
N6-C19	1.37	1.36	1.36	1.38	1.38
O3-H4	0.84	0.97	0,95	1.0	0.97
C19-O5	1.22	1.22	1.20	1.25	1.23
C19-C20	1.50	1.50	1.51	1.50	1.51
C20-C28	1.40	1.39	1,39	1.40	1.40
C28-H29	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C28-C26	1.39	1.38	1.39	1.39	1.40
C26-H27	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C26-C25	1.38	1.38	1.38	1.40	1.39
Br1-C25	1.90	1.90	1.89	1.91	1.90
C25-C23	1.38	1.38	1.38	1.40	1.40
C23-H24	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C21-C23	1.39	1.38	1.38	1.39	1.39
C21-H22	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C21-C20	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40
N6-C8	1.40	1.39	1.39	1.39	1.40
C8-C16	1.40	1.40	1.40	1.41	1.41
C16-H17	0.95	1.06	1.07	1.08	1.08
C14-C16	1.39	1.38	1.38	1.39	1.39
C14-H15	0.95	1.07	1.08	1.08	1.09
C14-C12	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40
C12-H13	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C10-C12	1.38	1.37	1.38	1.39	1.39
C10-H11	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C9-C10	1.40	1.39	1.40	1.40	1.41
C8-C9	1.42	1.41	1.41	1.42	1.43
C9-C18	1.48	1.47	1.48	1.46	1.47
C18-O2	1.23	1.22	1.20	1.25	1.23
C18-O3	1.32	1.35	1.32	1.37	1.35

\*Atom numaraları için Şekil 3.6'ya bakınız

Tablo 3.6 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiminin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3- 21G(d)	HF/6- 31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
H4-O3-C18	109.4	111.6	108.3	108.2	106.5
O3-C18-O2	121.8	119.8	120.1	120.0	118.8
O3-C18-C9	114.3	113.5	114.0	113.2	114.1
O2-C18-C9	123.9	126.7	125.8	126.8	126.0
C18-C9-C10	118.0	118.8	118.4	119.5	119.1
C18-C9-C8	122.6	121.1	122.1	120.5	121.5
C9-C10-H11	119.4	118.3	118.7	118.1	118.5
C9-C10-C12	121.3	120.9	121.5	120.8	121.3
C9-C8-N6	119.6	118.9	119.3	118.5	118.9
C9-C8-C16	118.8	118.3	118.5	118.5	118.6
C10-C9-C8	119.4	120.2	119.6	120.0	119.4
C10-C12-H13	120.5	120.5	120.5	120.3	120.3
C10-C12-C14	119.0	118.8	118.5	119.2	118.9
C12-C14-C16	121.3	121.5	121.6	121.3	121.4
H13-C12-C14	120.5	120.7	121.0	120.5	120.8
C12-C14-H15	119.4	119.8	119.9	119.8	119.9
H15-C14-C16	119.3	118.7	118.5	118.9	118.7
C14-C16-H17	119.9	121.2	120.2	122.0	121.0
C14-C16-C8	120.2	120.3	120.4	120.3	120.4
H17-C16-C8	120.0	118.5	119.4	117.7	118.7
C16-C8-N6	121.6	122.8	122.3	123.0	122.5
C8-N6-H7	114.0	112.9	113.9	112.1	112.8
C8-N6-C19	128.3	128.5	128.8	128.2	129.0
H7-N6-C19	118.0	118.7	117.2	119.7	118.2
N6-C19-O5	124.1	124.1	124.4	124.1	123.8
N6-C19-C20	114.9	115.4	115.2	114.9	115.4
C19-C20-C28	124.1	124.6	123.9	125.1	124.5
C19-C20-C21	116.6	115.9	116.8	115.5	116.5
O5-C19-C20	121.0	120.6	120.3	121.1	120.8
C20-C28-H29	119.8	122.0	121.5	121.9	121.8
C20-C28-C26	120.4	120.1	120.5	120.1	120.6
C20-C21-H22	119.6	118.4	119.0	117.7	118.4
C20-C21-C23	121.1	120.8	120.7	120.9	121.0
C21-C20-C28	119.2	119.4	119.2	119.4	118.9
C21-C23-H24	120.7	120.7	120.5	120.1	120.6
C21-C23-C25	118.5	119.1	119.1	119.1	119.1
H24-C23-C25	120.8	120.2	120.4	120.0	120.4
C23-C25-Br1	119.1	119.6	119.4	119.6	119.5
C23-C25-C26	122.0	120.9	121.2	120.9	121.1
Br1-C25-C26	118.9	119.5	119.4	119.5	119.4
C25-C26-H27	120.6	120.1	120.5	119.9	120.4
C25-C26-C28	118.8	119.6	119.2	119.7	119.3



Tablo 3.6'nın devamı

H27-C26-C28	120.6	120.3	120.2	120.5	120.3
C26-C28-H29	119.8	117.9	118.0	118.0	117.6
H11-C10-C12	119.4	120.8	119.9	121.1	120.2
H22-C21-C23	119.4	120.8	120.3	121.4	120.6

\*Atom numaraları için Şekil 3.6'ya bakınız

Tablo 3.7 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
H4-O3-C18-O2	2.6	0.01	0.1	0.0	0.2
O3-C18-C9-C10	0.7	0.07	-0.7	0.0	0.2
H4-O3-C18-C9	-177.9	-180.0	-180.0	-180.0	-179.8
O2-C18-C9-C10	-179.8	-179.9	179.2	180.0	-179.9
O2-C18-C9-C8	0.2	0.2	-0.6	0.0	0.5
C9-C8-N6-H7	-19.0	-1.0	-2.6	-0.003	-1.2
C8-N6-C19-O5	3.3	1.2	3.6	0.004	2.9
H7-N6-C19-O5	-175	-178.6	-174.2	-180	-177.9
H7-N6-C19-C20	6.0	1.3	5.1	0.004	1.5
C16-C8-N6-H7	159.0	179.1	177.6	180.0	178.7
O5-C19-C20-C28	-163.1	-177.5	-160	-180.0	-168.2
O5-C19-C20-C21	15.5	2.2	18.5	0.008	10.7
Br1-C25-C23-H24	0.6	0.02	-0.01	0.0	0.07
Br1-C25-C23-C21	-179.3	180.0	179.7	-180.0	180.0
Br1-C25-C26-H27	-0.8	-0.09	-0.4	0.0	-0.4
Br1-C25-C26-C28	179.2	180.0	179.9	180.0	179.9
C10-C9-C8-C16	-0.4	-0.04	-0.3	0.0	-0.4
C9-C10-C12-C14	0.4	0.0	-0.06	0.0	0.08

\*Atom numaraları için Şekil 3.6'ya bakınız

Tablo 3.8 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

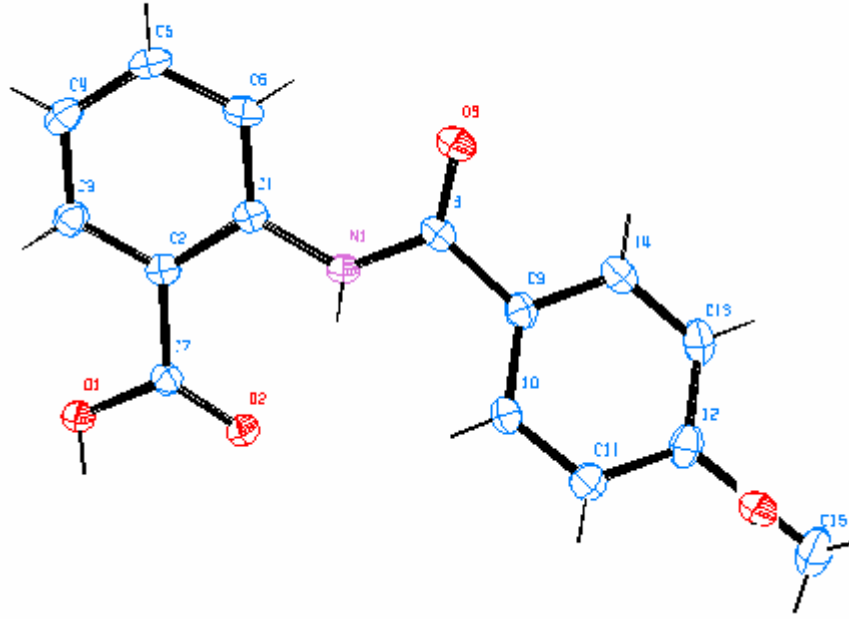
Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3-	B3LYP/6-
			21G(d)	31G+(d,p)
696	672	689	670	649
713	710	704	725	718
742	725	764	743	735

Tablo 3.8'in devamı

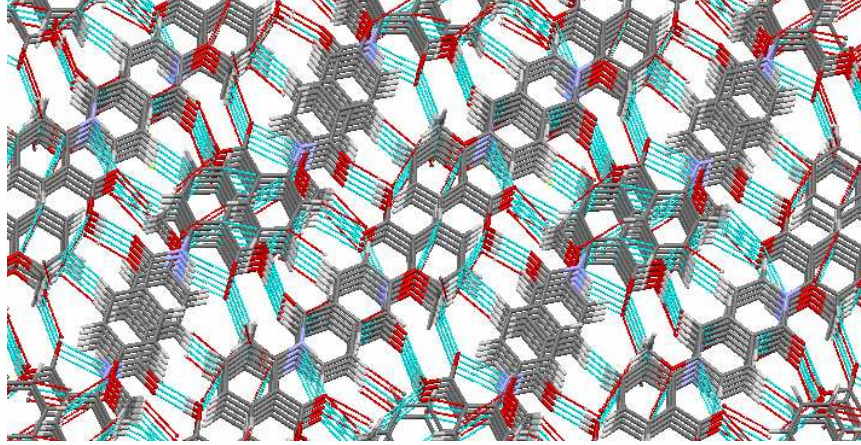
790	792	797	785	777
802	824	803	805	820
840	830	830	843	837
865	845	855	870	859
894	900	893	895	871
964	939	867	966	984
1006	1007	1003	1026	1012
1168	1176	1170	1166	1166
1184	1182	1183	1203	1187
1247	1242	1229	1252	1268
1294	1289	1287	1297	1276
1311	1301	1313	1313	1324
1408	1415	1407	1409	1393
1452	1453	1453	1441	1432
1485	1489	1508	1503	1485
1533	1510	1544	1511	1527
1606	1620	1605	1622	1610
1661	1672	1662	1648	1653
1689	1709	1720	1684	1729
3317	3363	3355	3338	3269

### 3.3 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asidin (B3) Bulguları

IR (KBr):  $\nu$  3317 (N-H), 3127 (Ar-H), 2368 (OH-C=O), 1685 (C=O), 1647 (C=O), birinci amid bandı), 1585 (C=O, ikinci amid bandı), 1508-1458 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ =12.2 (s, 1H, H<sub>2</sub>, OH), 8.7 (t, 1H, H<sub>1</sub>N, NH), 8.2-7.2 (m, 8H, Ar-H), 3.7 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) Teorik elementel analiz: C, 66,41; H, 4,83; N, 5,16; O, 23,59. Deneysel elementel analiz: C, 66,24; H, 4,71.



Şekil 3.10 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi

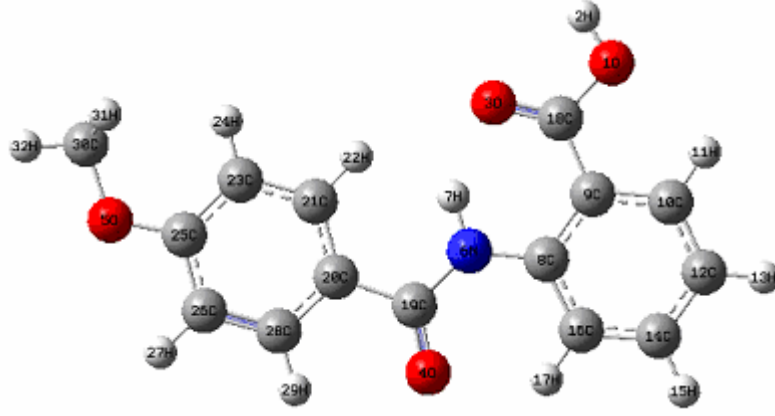


Şekil 3.11 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin birim hücrede paketlenme diyagramı

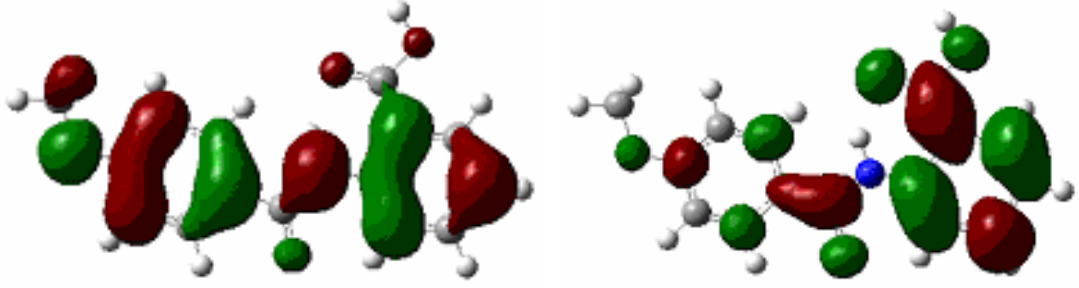
Tablo 3.9 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğine ait X-Işını sonuçları\*

Kimyasal formül	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>
Formül kütlesi $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	271.26
Kristal sistemi, space group	Triklinik
Sıcaklık (K)	100 (2)
$a, b, c$ (Å)	7.1716 (11), 12.970 (2), 13.828 (3)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	83.900 (9), 81.801 (9), 78.948 (9)
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	1245.3 (4)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	4
Radyasyon	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.11
Boyutlar (mm)	0.25 × 0.05 × 0.05 mm
Difraktometre/Tarama	CCD area detector diffractometer
Soğurma düzeltmesi	multi-scan SADABS V2.05
$T_{\min}, T_{\max}$	0.833, 0.995
$R_{\text{int}}$	0.030
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.072, 0.261, 1.17
Yansıma sayısı	5564
Değişen parametre sayısı	371
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.62, -0.60

\* Cambridge Kristolografi Data Merkezi depozito numarası: CCDC 759153



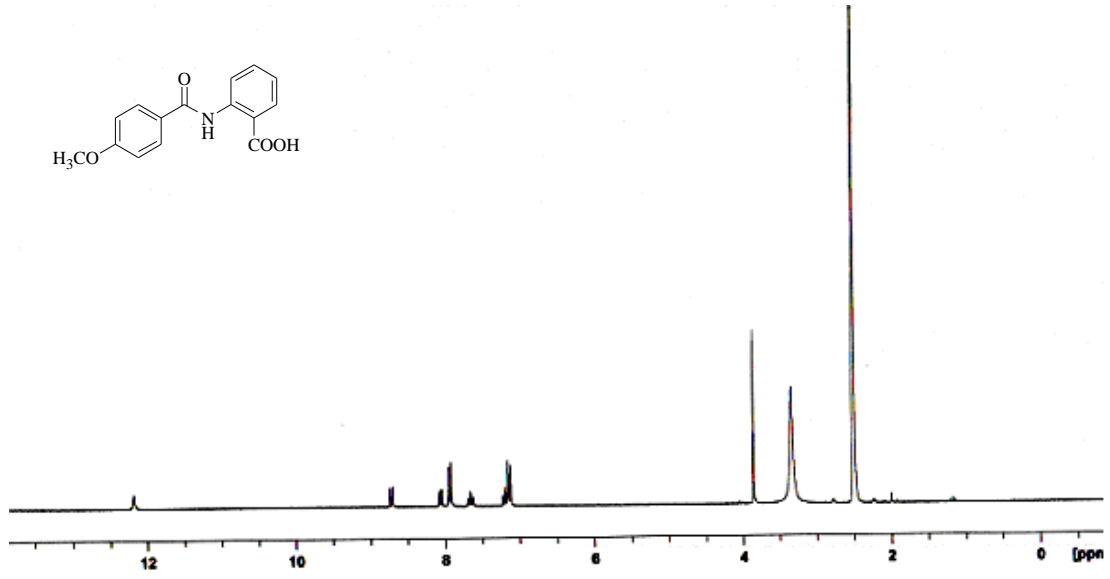
Şekil 3.12 **B3** kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



HOMO orbitali  $E = -0.230$  eV

LUMO orbitali  $E = -0,074$  eV

Şekil 3.13 **B3** kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.14 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Tablo 3.10 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
N6-H7	0.90	1.00	1.00	1.03	1.02
N6-C19	1.36	1.37	1.37	1.38	1.38
N6-C8	1.41	1.39	1.39	1.39	1.39
C19-O4	1.24	1.22	1.20	1.25	1.23
C8-C9	1.42	1.41	1.41	1.43	1.43
C9-C18	1.48	1.46	1.48	1.46	1.47
C18-O3	1.22	1.22	1.20	1.25	1.23
C18-O1	1.34	1.35	1.33	1.38	1.35
O1-H2	0.82	0.97	0.95	1.0	0.97
C9-C10	1.40	1.39	1.40	1.40	1.41
C10-H11	0.93	1.07	1.07	1.08	1.08
C10-C12	1.39	1.37	1.38	1.39	1.39
C12-H13	0.93	1.07	1.07	1.08	1.08
C14-C12	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40
C14-H15	0.93	1.07	1.08	1.08	1.09
C14-C16	1.39	1.38	1.38	1.39	1.39
C16-H17	0.93	1.06	1.07	1.08	1.08
C8-C16	1.41	1.40	1.40	1.41	1.41
C19-C20	1.50	1.49	1.50	1.50	1.50
C20-C21	1.40	1.38	1.39	1.40	1.40
C21-H22	0.93	1.07	1.07	1.08	1.09

Tablo 3.10'un devamı

C21-C23	1.39	1.38	1.39	1.39	1.40
C23-H24	0.93	1.07	1.07	1.08	1.08
C23-C25	1.39	1.38	1.39	1.40	1.40
C25-C26	1.40	1.39	1.40	1.41	1.41
C26-H27	0.93	1.07	1.07	1.08	1.09
C26-C28	1.38	1.37	1.37	1.38	1.39
C28-H29	0.93	1.07	1.07	1.08	1.08
C20-C28	1.41	1.39	1.40	1.41	1.41
C25-O5	1.36	1.36	1.34	1.38	1.36
C30-O5	1.44	1.44	1.40	1.46	1.42
C30-H31	0.96	1.08	1.09	1.10	1.10
C30-H32	0.96	1.08	1.08	1.09	1.09
C30-H33	0.96	1.08	1.09	1.10	1.10

\*Atom numaraları için Şekil 3.12'ye bakınız.

Tablo 3.11 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
H32-C30-H33	109.5	109.7	109.3	109.8	109.4
H32-C30-H31	109.5	109.7	109.3	109.8	109.4
H31-C30-H33	109.5	109.5	109.7	109.3	109.6
H33-C30-O5	109.5	111.2	111.2	111.5	111.3
H32-C30-O5	109.4	105.4	106.0	104.9	105.7
H31-C30-O5	109.5	111.2	111.2	111.5	111.3
C30-O5-C25	117.5	121.2	120.3	118.3	118.8
O5-C25-C26	115.7	116.2	115.9	115.8	115.9
O5-C25-C23	124.1	124.3	124.5	124.8	124.5
C25-C26-H27	120.1	118.2	118.7	118.1	118.7
C25-C26-C28	119.8	120.1	120.1	120.1	120.0
C25-C23-H24	120.2	120.9	121.4	120.7	121.2
C25-C23-C21	119.6	120.1	119.6	120.3	119.7
H24-C23-C21	120.3	119.0	119.0	119.0	119.1
C23-C25-C26	120.2	119.5	119.6	119.3	119.6
C23-C21-C20	120.9	120.6	121.3	120.5	121.2
C23-C21-H22	119.6	117.6	117.3	117.8	117.0
H22-C21-C20	119.5	121.8	121.4	121.8	121.8
C21-C20-C28	118.7	118.7	118.3	118.8	118.2
C21-C20-C19	124.2	125.0	124.6	125.4	125.1
C20-C28-C26	120.9	120.9	121.1	121.0	121.2
C20-C28-H29	119.5	118.2	118.7	117.6	118.2
C20-C19-O4	120.9	120.9	120.7	121.4	121.2
C20-C19-N6	116.0	115.5	115.4	114.9	115.7

Tablo 3.11'in devamı

C28-C26-H27	120.1	121.7	121.3	121.8	121.3
C28-C20-C19	117.1	116.2	117.2	115.9	116.8
H29-C28-C26	119.6	120.8	120.2	121.4	120.6
C19-N6-H7	120.0	118.5	117.1	119.5	118.1
C19-N6-C8	129.2	128.5	129.0	128.2	129.1
O4-C19-N6	123.0	123.6	123.8	123.6	123.2
H7-N6-C8	111.0	113.0	113.9	112.3	112.8
N6-C8-C9	118.5	119.0	119.3	118.7	119.0
N6-C8-C16	122.1	122.8	122.3	123.0	122.5
C8-C16-H17	120.3	118.4	119.3	117.6	118.6
C8-C16-C14	119.5	120.4	120.4	120.4	120.5
C8-C9-C18	121.8	121.1	122.1	120.5	121.6
C8-C9-C10	119.4	120.2	119.6	120.0	119.5
C9-C18-O3	124.7	126.9	126.0	126.9	126.1
C9-C18-O1	113.6	113.4	114.0	113.2	114.2
C9-C8-C16	119.4	118.2	118.3	118.3	118.5
C9-C10-C12	120.9	121.0	121.5	120.8	121.3
C9-C10-H11	119.6	118.2	118.7	118.1	118.5
C18-C9-C10	118.8	118.7	118.3	119.5	119.0
C18-O1-H2	109.4	111.5	108.2	108.0	106.4
O3-C18-O1	121.6	119.7	120.0	119.8	119.7
C10-C12-H13	120.4	120.5	120.5	120.4	120.3
C10-C12-C14	119.3	118.8	118.5	119.1	118.9
H11-C10-C12	119.5	120.8	119.8	121.1	120.2
C12-C14-C16	121.5	121.5	121.6	121.3	121.4
C12-C14-H15	119.3	119.8	119.9	119.8	119.9
H13-C12-C14	120.3	120.7	121.0	120.5	120.8
C14-C16-H17	120.2	121.2	120.3	122.1	121.0
H15-C14-C16	119.2	118.7	118.5	118.9	118.7

\*Atom numaraları için Şekil 3.12'ye bakınız.

Tablo 3.12 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
H2-O1-C18-O3	-10.9	0.0	-0.2	-0.006	-0.003
H2-O1-C18-C9	168.5	180.0	179.9	-180	180.0
O1-C18-C9-C8	-178.6	180.0	-179.7	179.987	180.0
O1-C18-C9-C10	1.0	-0.008	0.6	-0.01	0.004
O3-C18-C9-C10	-179.5	180.0	-179.3	180.0	-180.0
O3-C18-C9-C8	0.9	-0.01	0.4	-0.003	0.0
C9-C8-N6-H7	-4.0	0.1	2.598	0.02	0.04
C16-C8-N6-H7	175	-179.9	-177.6	-180	-180.0



Tablo 3.12'nin devamı

C9-C8-N6-C19	173.3	-179.9	-179.2	-180.0	-180.0
H7-N6-C19-O4	174	179.9	174.1	180.0	179.9
H7-N6-C19-C20	-4.0	-0.1	-5.2	-0.03	-0.07
O4-C19-C20-C21	175.1	179.8	162.8	180	179.7
O4-C19-C20-C28	-5.2	-0.2	-15.7	-0.04	-0.2
H24-C23-C25-O5	1.4	0.008	0.5	0.003	0.009
C23-C25-O5-C30	5.9	0.0	0.2	-0.004	-0.02
H27-C26-C25-O5	-1.2	-0.003	-0.04	0.0	0.0
C25-O5-C30-H33	57.5	61.2	61.070	61.5	61.3
C25-O5-C30-H32	177.5	180.0	179.8	-180.0	-180.0
C25-O5-C30-H31	-62.5	-61.2	-61.5	-61.3	-61.3
C25-C23-C21-C20	-0.1	0.0	-0.2	0.0	0.0
C8-C9-C10-C12	-0.2	-0.005	-0.2	0.0	0.0

\*Atom numaraları için Şekil 3.12'ye bakınız.

Tablo 3.13 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

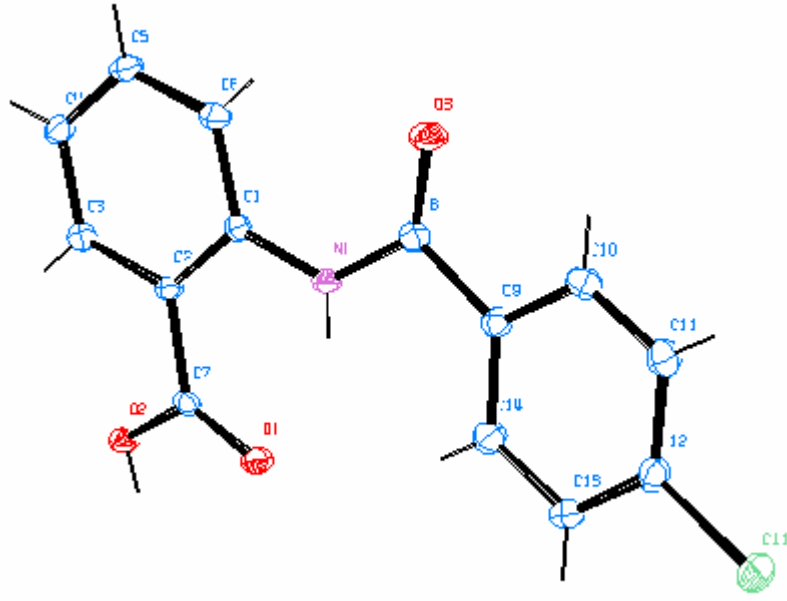
Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
529	518	521	531	525
581	571	591	589	582
653	656	638	657	653
797	801	789	802	810
838	825	820	845	825
901	904	901	909	901
1023	1030	1000	1024	1023
1116	1123	1118	1127	1122
1146	1145	1145	1159	1140
1184	1179	1178	1194	1185
1218	1210	1217	1202	1216
1458	1452	1460	1466	1455
1508	1509	1507	1512	1507

Tablo 3.13'ün devamı

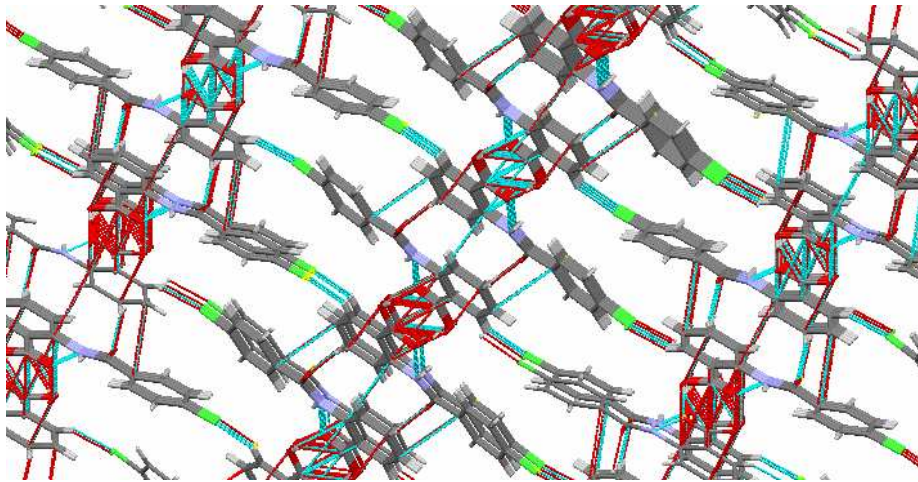
1570	1578	1568	1572	1575
1608	1620	1604	1637	1614
1647	1638	1636	1649	1652
1685	1686	1684	1683	1657
1570	1578	1568	1572	1575
1608	1620	1604	1637	1614
1647	1638	1636	1649	1652
1685	1686	1684	1683	1657
1734	1737	1720	1746	1740
3127	3204	3187	3161	3156

### 3.4 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin (B8) Bulguları

IR:  $\nu$  3311 (N-H), 3102 (Ar-H), 3024 (Ar-H), 2650 (OH-C=O), 1692 (C=O), 1659 (C=O, birinci amid bandı), 1587 (C=O, ikinci amid bandı), 1488-1468 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ =12.2 (s, 1H, H<sub>2</sub>, OH), 8.7 (t, 1H, H<sub>1</sub>N, NH), 8.1-7.2 (m, 8H, Ar-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) :169.98 (ArC-O-NH-), 163.54 (ArC-O-), 140.88-116.16 (ArC- H); Teorik elementel analiz: C, 60,99; H, 3,66; Cl, 12,86; N, 5,08; O, 17,41. Deneysel elementel analiz: C, 60,72; H, 3,56.



Şekil 3.15 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi

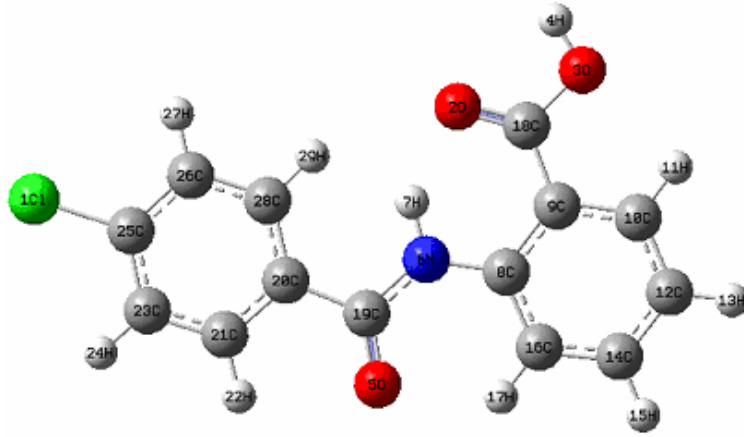


Şekil 3.16 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı

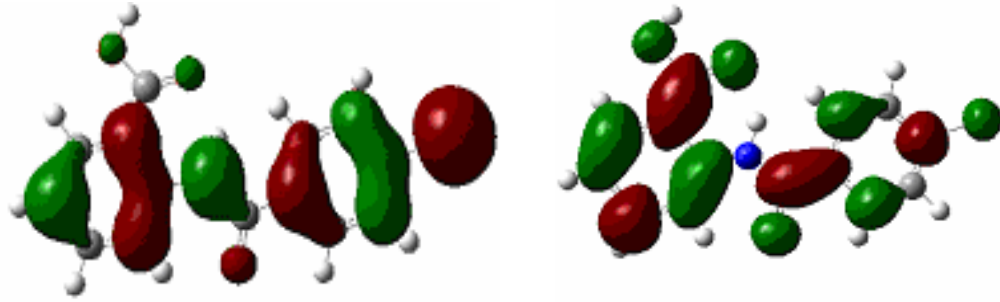
Tablo 3.14 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğine ait tek kristal X-Işım sonuçları\*

Kimyasal formül	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>3</sub>
Formül kütlesi $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	275.68
Kristal sistemi, space group	Monoklinik
Sıcaklık (K)	100 (2)
$a, b, c$ (Å)	6.6989 (5), 7.2140 (6), 25.1489 (18)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 92.624 (4), 90
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	1214.07 (16)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	4
Radyasyon	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.32
Boyutlar (mm)	0.49 × 0.46 × 0.11 mm
Difraktometre/Tarama	CCD area detector diffractometer
Soğurma düzeltmesi	multi-scan SADABS V2008/1
$T_{\min}, T_{\max}$	0.666, 0.746
$R_{\text{int}}$	0.024
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.032, 0.087, 1.06
Yansıma sayısı	2991
Değişen parametre sayısı	176
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.42, -0.22

\* Cambridge Kristolografi Data Merkezi depozito numarası: CCDC 759152



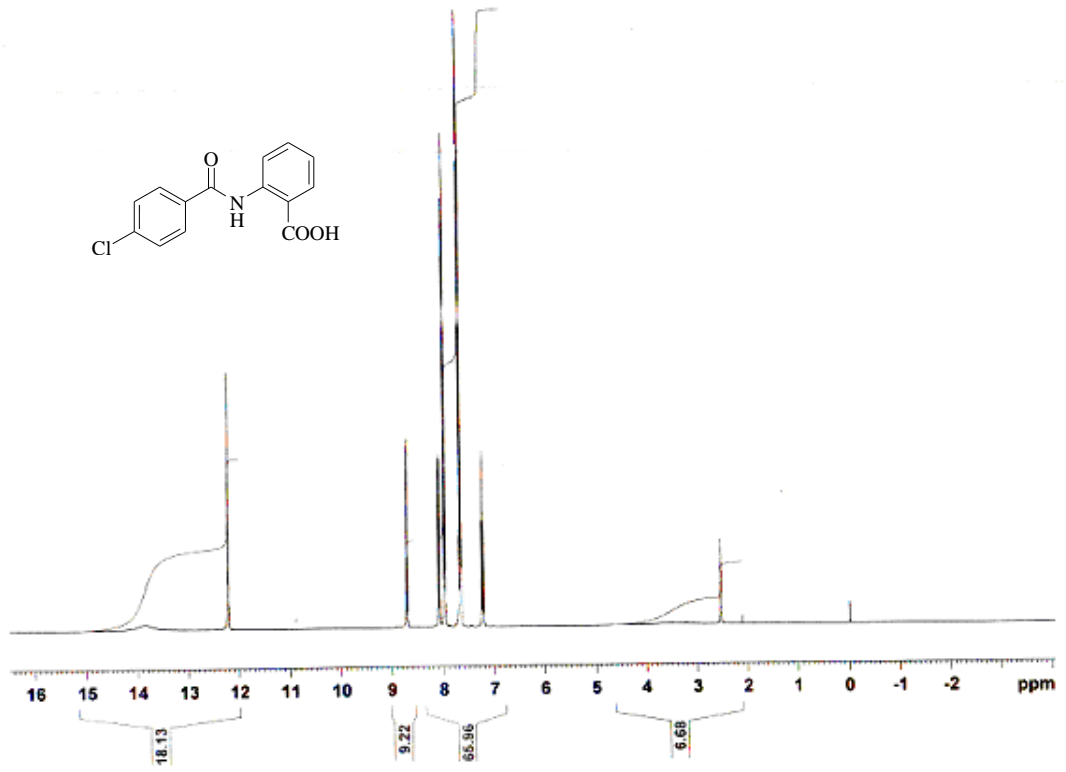
Şekil 3.17 **B8** kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



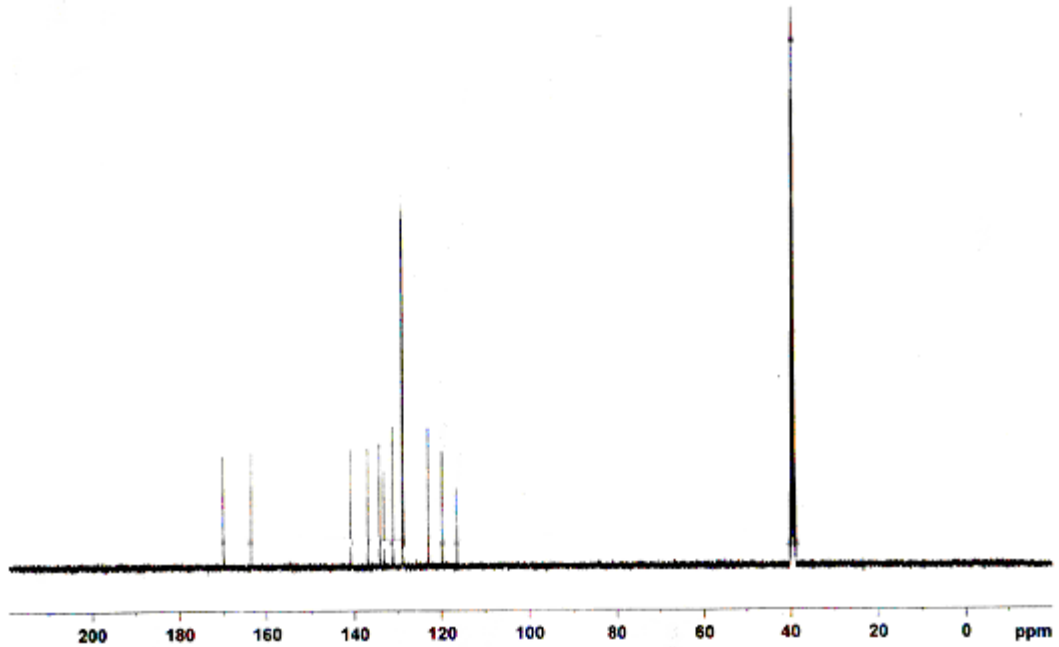
HOMO orbitali  $E = -0,323$  eV

LUMO orbitali  $E = -0,203$  eV

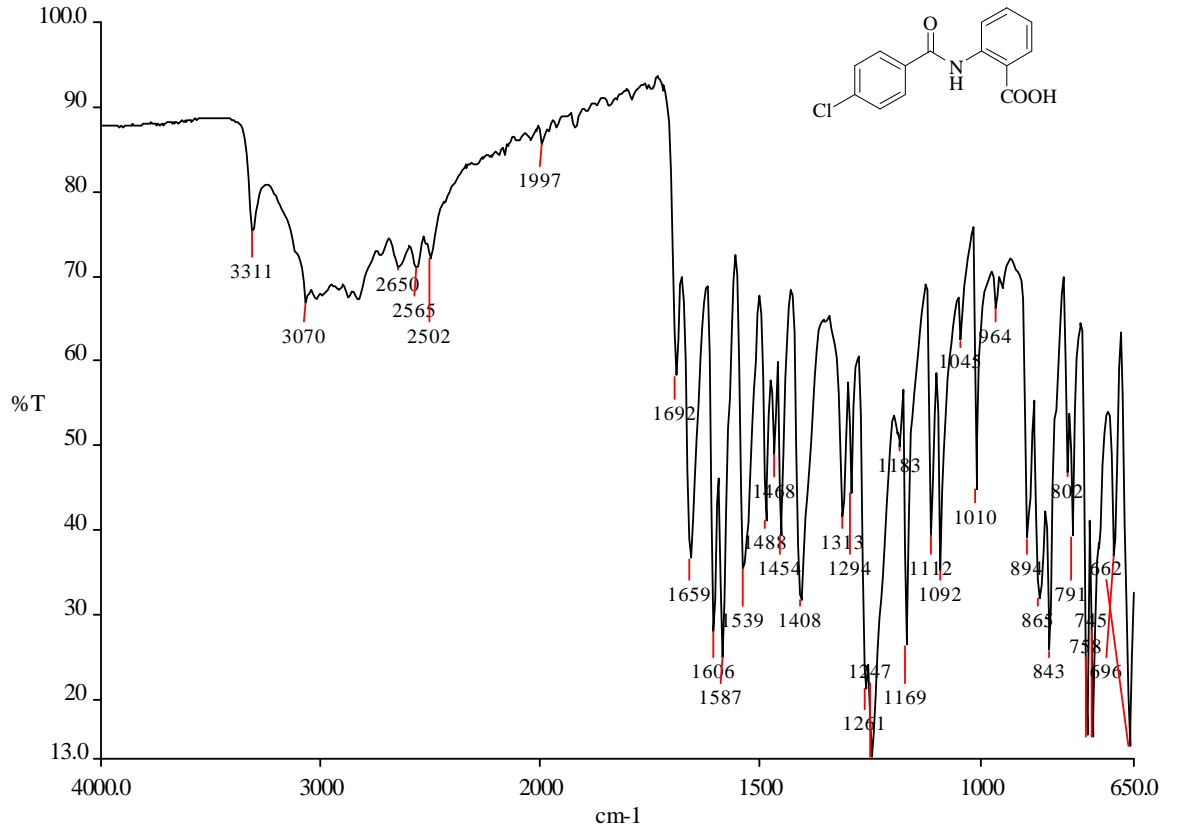
Şekil 3.18 **B8** kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.19 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.20 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.21 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.15 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3- 21G(d)	HF/6- 31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
N6-H7	0.84	1.00	0.99	1.03	1.02
N6-C19	1.37	1.36	1.36	1.38	1.38
C19-O5	1.23	1.22	1.20	1.25	1.23
N6-C8	1.40	1.39	1.39	1.39	1.40
C8-C9	1.42	1.41	1.41	1.42	1.43
C9-C18	1.49	1.47	1.48	1.47	1.47
C18-O2	1.24	1.22	1.20	1.25	1.23
C18-O3	1.32	1.35	1.32	1.37	1.35
O3-H4	0.84	1.00	0.95	1.00	0.97
C9-C10	1.41	1.39	1.40	1.40	1.41
C10-H11	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C10-C12	1.39	1.37	1.38	1.39	1.39
C12-H13	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C12-C14	1.40	1.39	1.39	1.40	1.40
C14-H15	0.95	1.07	1.08	1.08	1.09

Tablo 3.15'in devamı

C14-C16	1.39	1.38	1.38	1.39	1.39
C16-H17	0.95	1.06	1.07	1.08	1.08
C8-C16	1.41	1.40	1.40	1.41	1.41
C19-C20	1.51	1.50	1.50	1.50	1.51
C20-C28	1.40	1.39	1.39	1.40	1.40
C28-H29	0.95	1.07	1.07	1.08	1.09
C28-C26	1.39	1.38	1.39	1.39	1.40
C26-H27	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C26-C25	1.39	1.38	1.38	1.39	1.40
C25-C11	1.74	1.75	1.74	1.76	1.76
C25-C23	1.39	1.38	1.38	1.39	1.40
C23-H24	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C23-C21	1.39	1.38	1.38	1.39	1.39
C21-H22	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C21-C20	1.40	1.39	1.39	1.40	1.40

\*Atom numaraları için Şekil 3.17'ye bakınız

Tablo 3.16 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
H4-O3-C18	109.4	111.7	108.3	108.2	106.6
O3-C18-O2	122.2	119.8	120.1	120.0	119.9
O3-C18-C9	114.0	113.4	114.0	113.2	114.1
O2-C18-C9	123.8	126.7	125.9	126.8	126.0
C18-C9-C10	118.1	118.8	118.3	119.5	119.0
C18-C9-C8	122.5	121.1	122.1	120.5	121.6
C9-C10-H11	119.5	118.3	118.7	118.1	118.5
C9-C10-C12	121.1	120.9	121.5	120.8	121.3
C9-C8-N6	118.8	118.9	119.2	118.5	118.9
C9-C8-C16	118.8	118.3	118.4	118.5	118.6
C10-C9-C8	119.3	120.2	119.6	120.0	119.4
C10-C12-H13	120.3	120.5	120.5	120.3	120.3
C10-C12-C14	119.4	118.8	118.6	119.2	119.0
C12-C14-C16	120.9	121.5	121.6	121.3	121.3
H13-C12-C14	120.3	120.7	120.9	120.5	120.8
C12-C14-H15	119.5	119.8	119.9	119.8	120.0
H15-C14-C16	119.6	118.7	118.5	118.9	118.7
C14-C16-H17	119.8	121.1	120.2	122.0	121.0
C14-C16-C8	120.5	120.3	120.4	120.3	120.4
H17-C16-C8	119.8	118.5	119.4	117.7	118.7
C16-C8-N6	122.4	122.8	122.3	123.0	122.5
C8-N6-H7	114.0	112.9	113.9	112.1	112.7



Tablo 3.16'nın devamı

C8-N6-C19	129.1	128.5	128.9	128.1	129.0
H7-N6-C19	116.0	118.7	117.2	119.8	118.3
N6-C19-O5	124.7	124.1	124.4	124.1	123.6
N6-C19-C20	114.3	115.4	115.2	114.9	115.6
C19-C20-C28	124.3	124.7	124.0	125.1	124.9
C19-C20-C21	116.5	115.9	116.9	115.5	116.4
O5-C19-C20	121.0	120.5	120.4	121.0	120.8
C20-C28-H29	119.7	122.0	121.5	121.9	122.0
C12-C10-H11	119.4	120.8	119.9	121.1	120.2
C20-C28-C26	120.6	120.1	120.6	120.1	120.7
C20-C21-H22	119.5	118.4	119.0	117.7	118.3
C20-C21-C23	121.0	120.8	120.8	120.9	121.1
C28-C26-H27	120.6	120.4	120.4	120.6	120.5
C28-C26-C25	119.0	119.6	119.3	119.5	119.4
H29-C28-C26	119.7	117.8	117.9	118.0	117.4
C11-C25-C26	119.0	119.4	119.4	119.3	119.4
C26-C25-C23	121.6	121.0	121.1	121.2	121.0
C25-C26-H27	120.4	120.0	120.3	119.9	120.2
C25-C23-H24	120.7	120.1	120.2	120.0	120.2
C25-C23-C21	118.7	119.1	119.1	118.9	119.0
C11-C25-C23	119.3	119.6	119.5	119.5	119.5
C23-C21-H22	119.5	120.8	120.2	121.4	120.6
H24-C23-C21	120.6	120.8	120.7	121.0	120.8
C21-C20-C28	119.1	119.4	119.1	119.3	118.7

\*Atom numaraları için Şekil 3.17'ye bakınız

Tablo 3.17 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
H4-O3-C18-O2	-4.3	0.0	0.2	-0.005	0.009
O3-C18-C9-C10	5.8	0.0	-0.6	-0.02	0.006
H4-O3-C18-C9	175.5	-180.0	-179.9	-180.0	-180.0
O2-C18-C9-C10	-174.5	-180.0	179.3	180.0	-180.0
O2-C18-C9-C8	6.7	0.003	-0.4	0.0	0.003
C9-C8-N6-H7	-6.0	-0.005	-2.8	-0.01	-0.005
C8-N6-C19-O5	-2.0	0.0	3.8	0.007	0.008
H7-N6-C19-O5	176	-180.0	-174.1	-180.0	-180.0
H7-N6-C19-C20	-5.0	-0.01	5.2	-0.005	0.008
C16-C8-N6-H7	173	180.0	177.4	180.0	180.0
O5-C19-C20-C28	-176.0	-180.0	-160.1	180.0	-180.0
O5-C19-C20-C21	6.9	0.02	18.5	-0.01	0.01
C11-C25-C23-H24	-0.2	0.0	0.0	0.0	0.0

Tablo 3.17'nin devamı

C11-C25-C23-C21	179.8	180.0	179.8	-180.0	180.0
C11-C25-C26-H27	179.5	0.0	-0.4	0.0	0.0
C11-C25-C26-C28	-0.5	180.0	179.8	180.0	-180.0
C10-C9-C8-C16	0.4	0.0	-0.2	-0.004	0.0
C9-C10-C12-C14	0.4	0.0	-0.04	0.0	0.0

\*Atom numaraları için Şekil 3.17'ye bakınız

Tablo 3.18 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

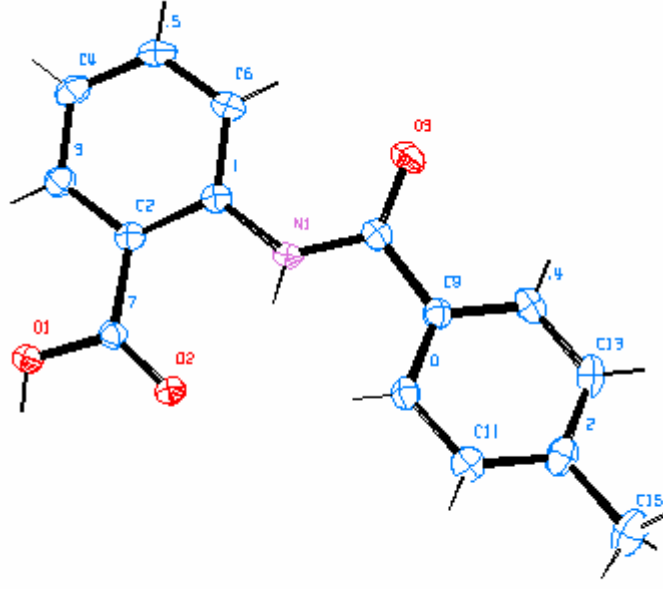
Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6- 31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
662	675	649	653	649
696	710	689	672	685
758	795	758	777	760
791	799	795	788	773
843	849	846	843	841
894	901	901	899	905
964	988	962	966	970
1010	1014	1001	1024	1015
1092	1097	1094	1088	1086
1112	1141	1109	1107	1106
1169	1177	1173	1166	1167
1183	1191	1196	1204	1183
1247	1242	1228	1252	1217
1261	1276	1264	1275	1269
1294	1294	1287	1297	1275
1313	1301	1312	1315	1323
1408	1416	1407	1409	1393

Tablo 3.18'in devamı

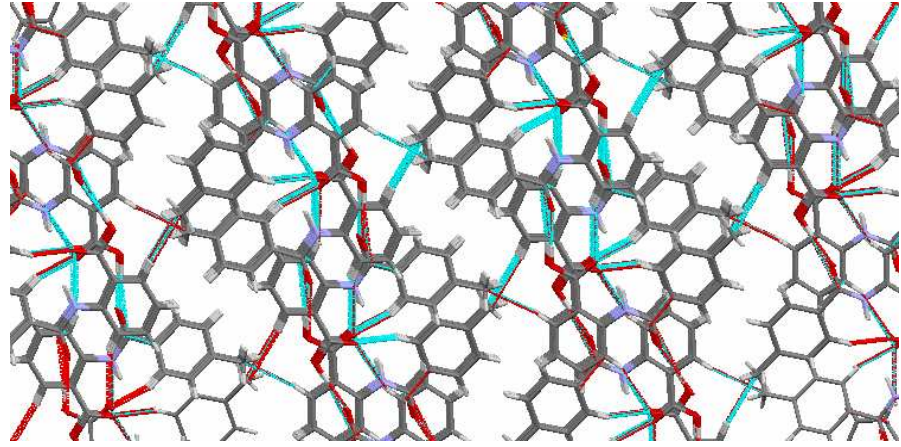
1454	1453	1450	1446	1434
1488	1495	1508	1502	1495
1539	1511	1546	1545	1528
1606	1620	1605	1625	1612
1659	1639	1664	1647	1653
1692	1678	1719	1684	1729
1997	1911	1935	1746	1742
3311	3364	3355	3335	3270

### 3.5 N-(*p*-Toluil)antranilik asidin (B19) Bulguları

IR:  $\nu$  3317 (N-H), 3124 (Ar-H), 2345 (OH-C=O), 1654 (C=O, birinci amid bandı), 1542 (C=O, ikinci amid bandı), 1508-1449 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ =12.2 (s, 1H, H<sub>2</sub>, OH), 8.7 (t, 1H, H<sub>1</sub>N, NH), 8.1-7.2 (m, 8H, Ar-H ), 2.4 (q, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) :170.05 (ArC-O-NH-), 164.53 (ArC-O-), 142.26-116.21 (ArC- H), 22.47 (Ar -CH<sub>3</sub>); Teorik elementel analiz: C, 70,58; H, 5,13; N, 5,49; O, 18,80. Deneysel elementel analiz: C, 70,34; H, 4,98.



Şekil 3.22 N-(*p*-Toluid)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi

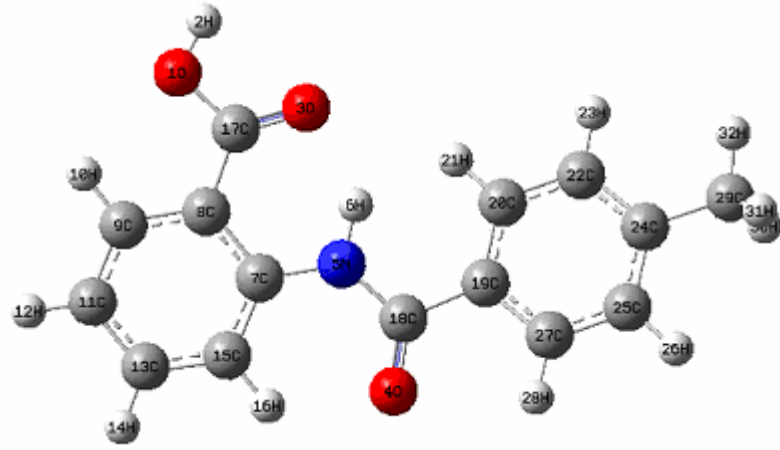


Şekil 3.23 N-(*p*-Toluid)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin birim hücrede c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı

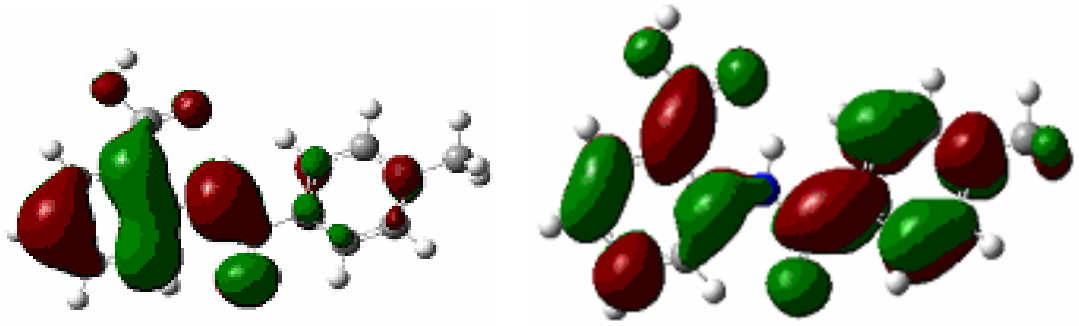
Tablo 3.19 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğine ait tek kristal X-Işını sonuçları\*

Kimyasal formül	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>
Formül kütlesi $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	255.26
Kristal sistemi, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Sıcaklık (K)	100 (2)
$a, b, c$ (Å)	11.7376 (6), 14.7540 (9), 7.3524 (4)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 100.234 (3), 90
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	1253.01 (12)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	4
Radyasyon	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.10
Boyutlar (mm)	0.40 × 0.28 × 0.18 mm
Difraktometre/Tarama	CCD area detector diffractometer
Soğurma düzeltmesi	multi-scan SADABS V2008/1
$T_{\min}, T_{\max}$	0.841, 0.983
$R_{\text{int}}$	0.031
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.041, 0.106, 1.03
Yansıma sayısı	2865
Değişen parametre sayısı	179
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.29, -0.22

\* Cambridge Kristolografi Data Merkezi depozito numarası: CCDC 756191



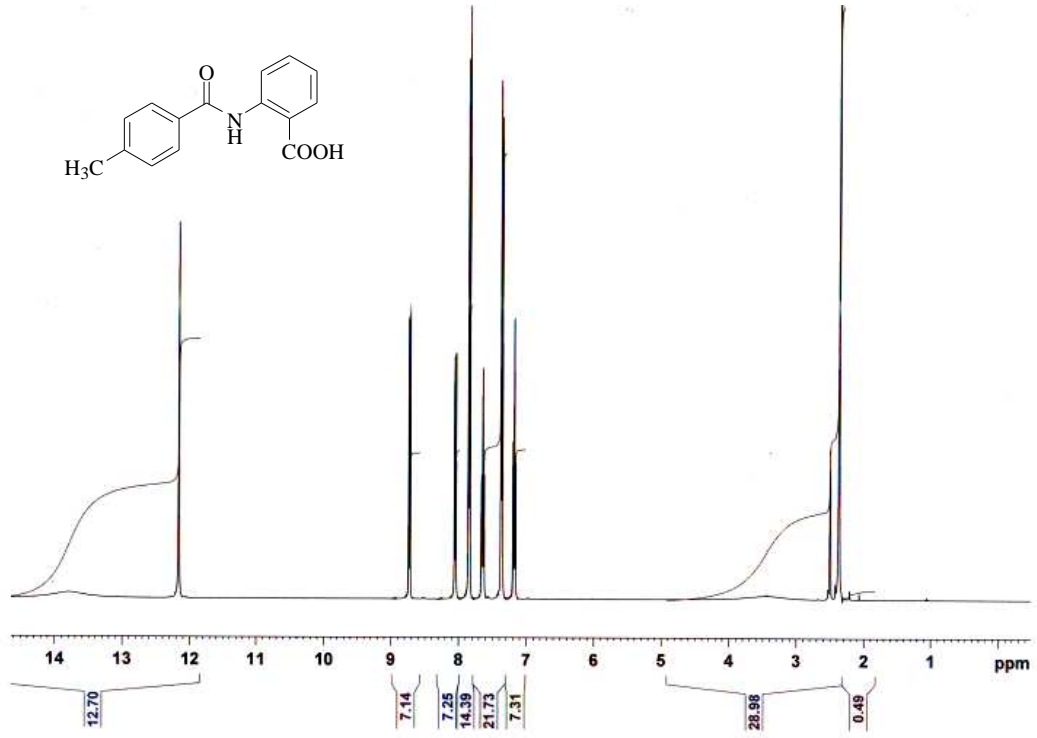
Şekil 3.24 **B19** kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



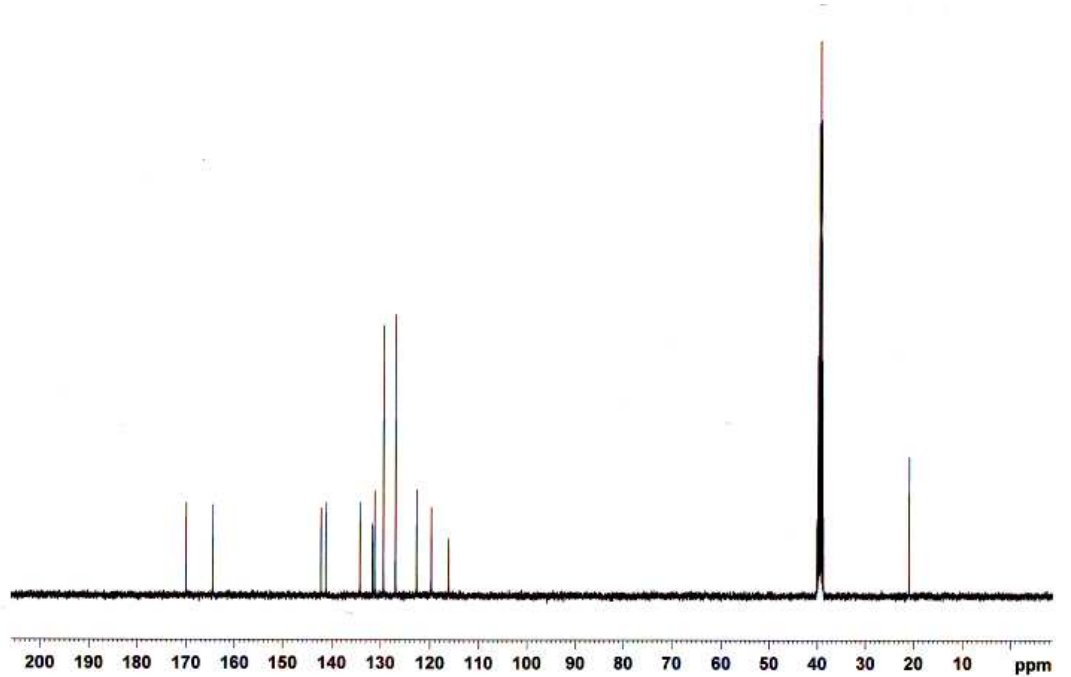
HOMO orbitali E= -0,206 eV

LUMO orbitali E= -0,195 eV

Şekil 3.25 **B19** kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.26 N-(*p*-Toluid)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.27 N-(*p*-Toluid)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Tablo 3.20 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3- 21G(d)	HF/6- 31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
N5-H6	0.88	1.00	0.99	1.03	1.02
N5-C18	1.36	1.37	1.37	1.38	1.38
C18-O4	1.23	1.22	1.20	1.25	1.23
C18-C19	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
C19-C20	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40
C20-H21	0.95	1.07	1.07	1.08	1.09
C20-C22	1.39	1.38	1.39	1.40	1.40
C22-H23	0.95	1.07	1.08	1.08	1.09
C22-C24	1.40	1.39	1.39	1.40	1.40
C24-C29	1.50	1.52	1.51	1.52	1.51
C29-H30	0.98	1.08	1.09	1.10	1.10
C29-H31	0.98	1.08	1.09	1.10	1.10
C29-H32	0.98	1.08	1.08	1.09	1.09
C24-C25	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40
C25-H26	0.95	1.07	1.08	1.08	1.09
C25-C27	1.38	1.38	1.38	1.39	1.39
C27-H28	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C27-C19	1.40	1.39	1.39	1.40	1.40
N5-C7	1.41	1.39	1.39	1.39	1.40
C7-C8	1.41	1.41	1.41	1.43	1.43
C8-C17	1.49	1.46	1.48	1.46	1.47
C17-O3	1.23	1.22	1.20	1.25	1.23
C17-O1	1.33	1.35	1.33	1.38	1.35
O1-H2	0.93	0.97	0.95	1.00	0.93
C8-C9	1.40	1.39	1.40	1.40	1.41
C9-H10	0.95	1.07	1.07	1.08	1.08
C9-C11	1.38	1.37	1.38	1.39	1.39
C11-H12	0.95	1.07	1.07	1.08	1.09
C11-C13	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40
C13-H14	0.95	1.07	1.08	1.08	1.09
C13-C15	1.39	1.38	1.38	1.39	1.39
C15-H16	0.95	1.06	1.07	1.08	1.08
C7-C15	1.40	1.40	1.40	1.41	1.41

\*Atom numaraları için Şekil 3.24'e bakınız.



Tablo 3.21 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3- 21G(d)	HF/6- 31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
H32-C29-H30	109.5	108.2	108.0	108.2	107.8
H32-C29-H31	109.5	108.2	108.1	108.2	108.0
H31-C29-H30	109.5	108.1	107.6	107.8	107.1
H30-C29-C24	109.4	110.5	110.8	110.7	111.1
C29-C24-C22	121.2	121.2	121.4	121.1	121.4
C29-C24-C25	120.8	120.2	120.4	120.4	120.7
C24-C22-C20	121.1	121.1	121.1	121.2	121.3
C24-C22-H23	119.5	119.7	119.8	119.4	119.5
C24-C25-C27	121.4	120.6	121.0	120.6	121.1
C24-C25-H26	119.3	119.6	119.6	119.5	119.5
C22-C20-H21	119.8	118.1	118.1	118.3	118.1
C22-C20-C19	120.4	120.0	120.4	119.9	120.4
C22-C24-C25	118.0	118.5	118.2	118.4	117.9
H23-C22-C20	119.4	119.3	119.1	119.4	119.2
C20-C19-C27	118.9	119.1	118.7	119.1	118.5
C20-C19-C18	123.6	124.8	124.2	125.2	124.6
H21-C20-C19	119.8	121.9	121.4	121.8	121.6
C19-C18-O4	121.3	120.8	120.7	121.3	121.1
C19-C18-N5	115.3	115.4	115.3	114.9	115.4
C19-C27-H28	119.9	118.3	118.8	117.6	118.4
C19-C27-C25	120.2	120.6	120.6	120.7	120.7
C27-C25-H26	119.3	119.7	119.4	119.9	119.4
C25-C27-H28	119.9	121.1	120.5	121.7	120.9
O4-C18-N5	123.4	123.7	124.0	123.7	123.5
C18-N5-H6	119.0	118.4	117.0	119.6	117.9
C18-N5-C7	128.9	128.5	128.9	128.1	129.0
N5-C7-C8	118.1	119.1	119.4	118.7	119.1
N5-C7-C15	122.4	122.7	122.3	122.9	122.4
H6-N5-C7	112.0	113.1	114.0	112.3	113.1
C7-C8-C17	122.0	121.1	122.1	120.5	121.6
C7-C8-C9	118.9	120.2	119.6	120.0	119.5
C7-C15-H16	120.0	118.4	119.3	117.6	118.6
C7-C15-C13	120.0	120.4	120.4	120.4	120.5
C8-C17-O1	113.8	113.4	114.0	113.2	114.1
C8-C17-O3	124.6	126.9	125.9	126.9	126.1
C8-C9-H10	119.5	118.2	118.7	118.0	118.5
C8-C9-C11	121.0	121.0	121.5	120.8	121.3
C17-O1-H2	110.0	111.5	108.2	108.0	106.4
C9-C11-H12	120.2	120.5	120.5	120.4	120.3
C9-C11-C13	119.6	118.8	118.5	119.1	118.9
H10-C9-C11	119.5	120.8	119.8	121.1	120.2
C11-C13-H14	119.6	119.8	119.9	119.8	120.0

Tablo 3.21'in devamı

C11-C13-C15	120.9	121.5	121.6	121.3	121.4
H12-C11-C13	120.2	120.7	121.0	120.5	120.8
C13-C15-H16	120.0	121.2	120.3	122.1	121.0
H14-C13-C15	119.5	118.7	118.5	118.9	118.7
C8-C7-C15	119.5	118.2	118.3	118.4	118.5
C9-C8-C17	119.1	118.7	118.3	119.5	119.0
O1-C17-O3	121.6	119.7	120.1	119.9	119.8
C18-C19-C27	117.5	116.1	117.1	115.7	116.9
C24-C29-H31	109.5	110.5	110.9	110.7	111.2
C24-C29-C32	109.5	111.2	111.3	111.0	111.5

\*Atom numaraları için Şekil 3.24'e bakınız.

Tablo 3.22 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
H2-O1-C17-O3	1.0	-0.05	-0.1	0.0	-0.09
H2-O1-C17-C8	-179	179.9	180.0	180.0	180.0
O1-C17-C8-C9	-1.2	-0.2	0.8	0.0	0.6
O1-C17-C8-C7	179.1	179.8	-179.5	180.0	-179.6
O3-C17-C8-C9	178.6	179.8	-179.2	180.0	-179.4
O3-C17-C8-C7	-1.0	-0.29	0.6	0.0	0.4
C17-C8-C9-H10	-0.4	-0.08	-0.3	0.0	-0.2
C17-C8-C9-C11	179.6	179.9	179.6	-180.0	179.7
C17-C8-C7-C15	179.9	-179.9	-179.6	180.0	-179.7
C17-C8-C7-N5	0.1	0.08	0.2	0.0	0.09
C8-C7-N5-H6	2.0	1.3	2.4	0.0	1.1
C8-C7-N5-C18	179.2	-178.9	-179.7	-180.0	179.8
C15-C7-N5-H6	-178	-178.8	-177.9	180.0	-179.1
C15-C7-N5-C18	-0.7	1.01	0.05	0.0	-0.4
C7-N5-C18-O4	-0.3	-1.5	-4.0	0.0	-2.9
C7-N5-C18-C19	-179.2	178.6	176.8	-180.0	177.5
H16-C15-C7-N5	0.3	0.05	0.4	0.0	0.4
H6-N5-C18-O4	177.0	178.3	174.0	-180.0	175.7
H6-N5-C18-C19	-2.0	-1.6	-5.3	0.0	-3.9
N5-C18-C19-C20	-25.7	-3.4	-20.1	0.003	-13.3
N5-C18-C19-C27	156.4	177.0	161.3	-180.0	167.4
O4-C18-C19-C20	155.3	176.8	160.6	-180.0	166.7
O4-C18-C19-C27	-22.6	-2.8	-18.0	0.003	-12.3
C18-C19-C20-H21	2.7	-0.1	-0.09	0.0	-0.2
C18-C19-C27-H28	-1.5	-0.04	-0.4	0.0	-0.4
H32-C29-C24-C22	4.4	0.6	3.8	0.01	3.9
H32-C29-C24-C25	-176.6	-179.5	-176.6	-180.0	-176.5

Tablo 3.22'nin devamı

H31-C29-C24-C22	124.4	120.8	124.2	120.2	124.4
H31-C29-C24-C25	-56.6	-59.3	-56.2	-59.7	-55.9
H30-C29-C24-C22	-115.6	-119.6	-116.4	-120.3	-116.4
H30-C29-C24-C25	63.4	60.3	63.2	59.8	63.2
C9-C8-C7-C15	0.3	0.06	0.2	0.0	0.1
C19-C20-C22-C24	-1.1	0.02	-0.2	0.0	-0.1

\*Atom numaraları için Şekil 3.24'e bakınız.

Tablo 3.23 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

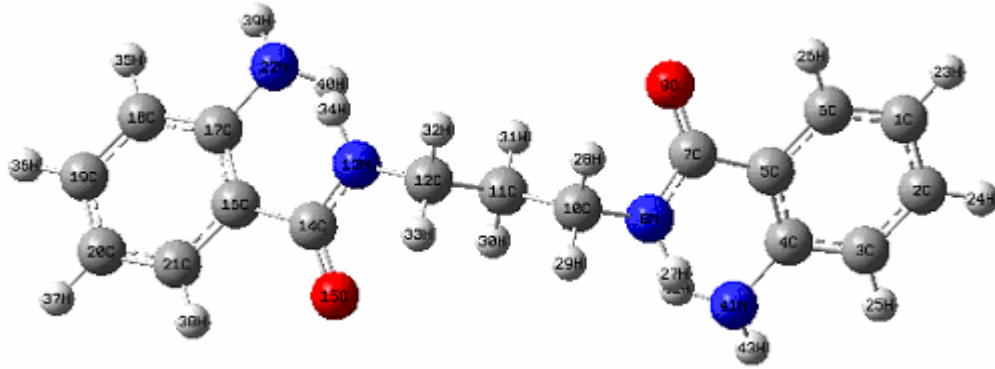
Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
531	510	539	529	525
577	569	563	571	582
653	646	631	658	653
686	695	680	678	691
755	797	760	760	759
830	824	838	842	825
1220	1230	1216	1232	1216
1309	1303	1309	1324	1322
1388	1369	1367	1394	1392
1449	1451	1435	1456	1455
1508	1511	1506	1512	1507
1542	1570	1546	1549	1548
1608	1620	1609	1605	1614
1654	1659	1629	1647	1652
1734	1740	1718	1684	1726
1751	1773	1756	1743	1740
3124	3198	3185	3126	3156

Tablo 3.23'ün devamı

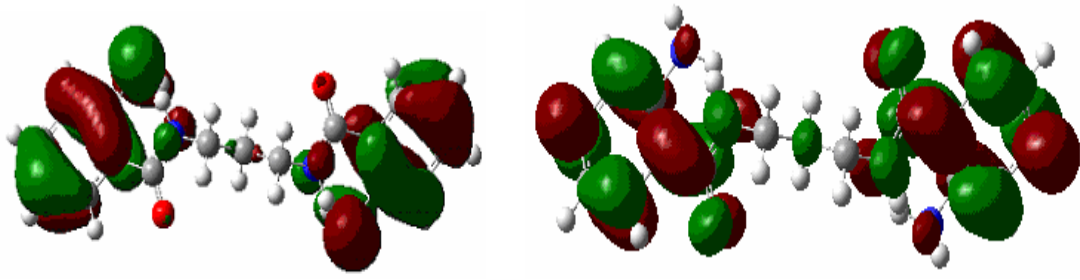
3567            3477            3461            3502            3495

**3.6 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamidin (C2)  
Bulguları**

IR:  $\nu$  3365 (NH<sub>2</sub>), 3287 (N-H), 3067 (Ar-H), 1623 (C=O, birinci amid bandı), 1579 (C=O, ikinci amid bandı), 1488-1466 (C=C), cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO *d*<sub>6</sub>):  $\delta$ =8.3 ( 2H, -CO-NH-), 7.6-6.4 (8H, ArH), 3.3 (4H, -NH-CH<sub>2</sub>-), 1.7 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) :167.9 (ArC-O-NH-), 145.6-116.2 (ArC- H), 38.2 (NCH<sub>2</sub>), 29.4 (-CH<sub>2</sub>-);



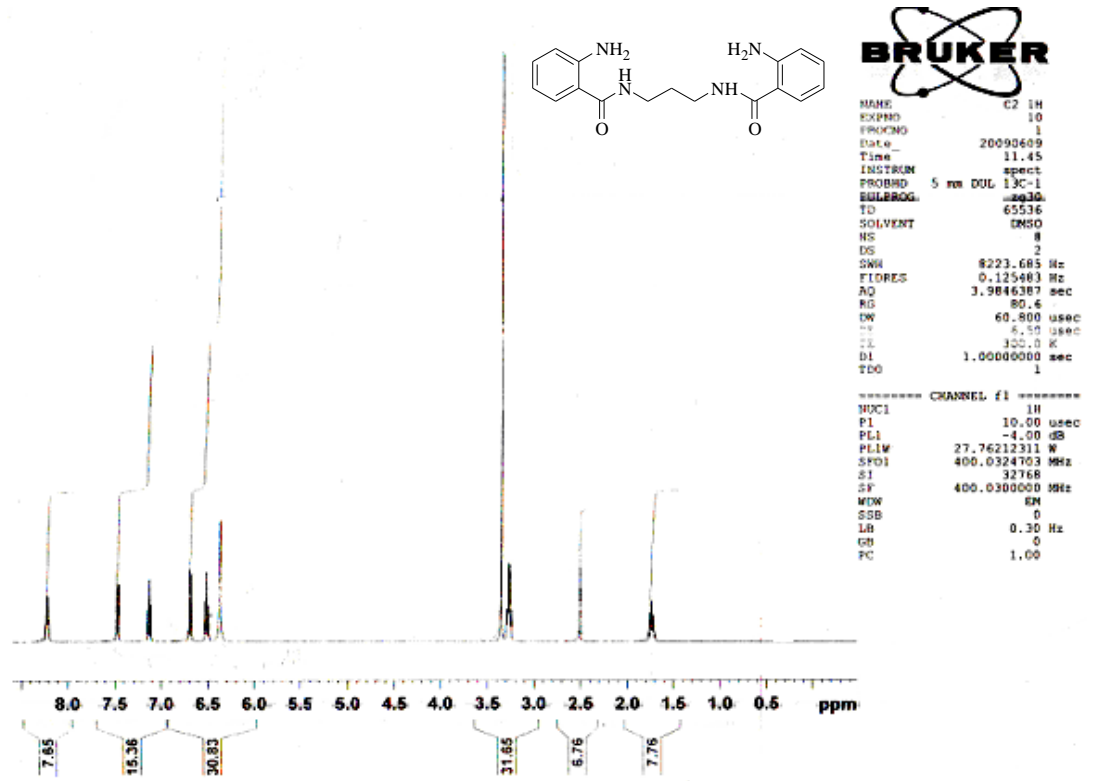
Şekil 3.28 C2 kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



HOMO orbitali E= -0,227 eV

LUMO orbitali E= -0,042 eV

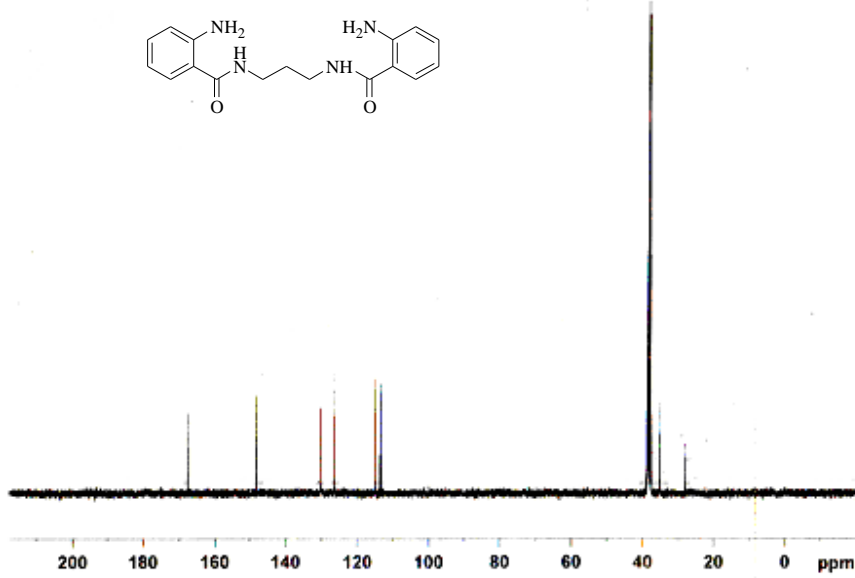
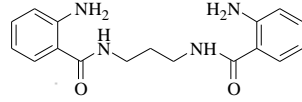
Şekil 3.29 C2 kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



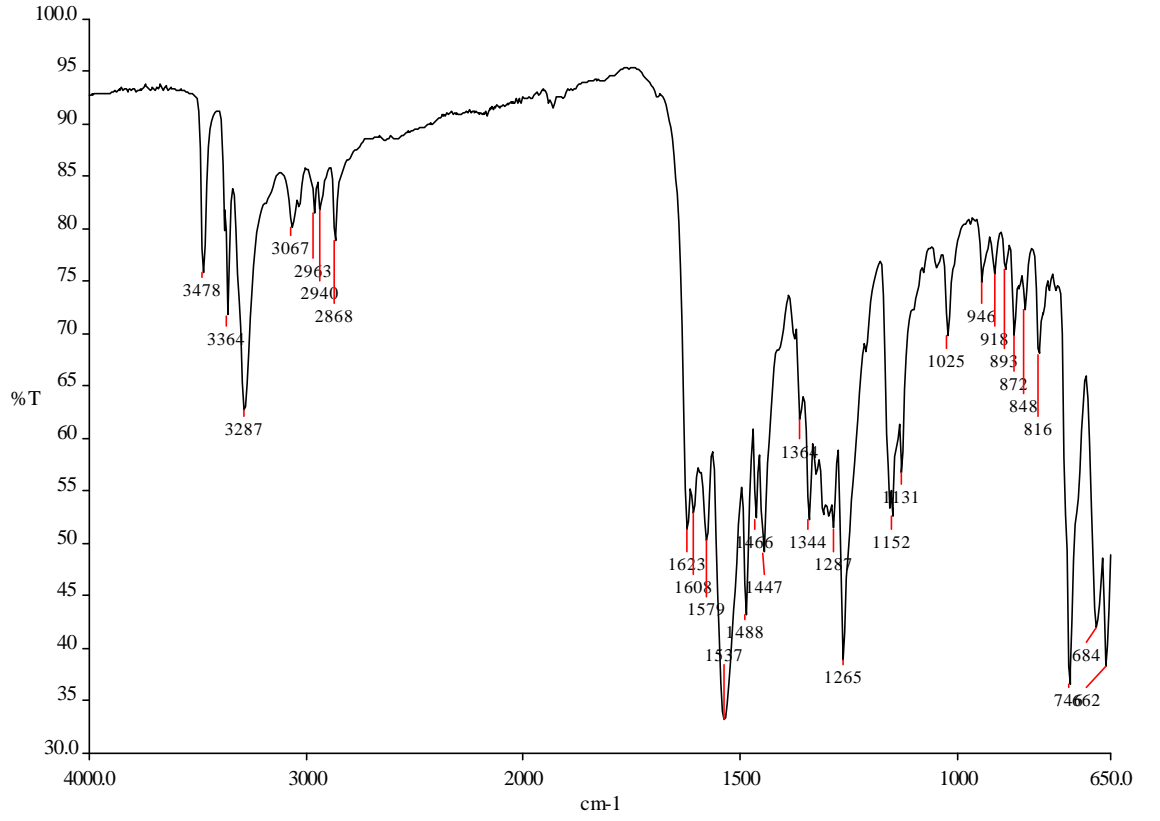
Şekil 3.30 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



NAME C2 13C  
EXPNO 10  
PROCNO 1  
Date\_ 20090609  
Time 11.48  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 13C-1  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT DMSO  
NS 100  
DS 4  
SWH 24038.461 Hz  
FIDRES 0.366798 Hz  
AQ 1.3631988 sec  
RG 16  
DM 20.800 usec  
DE 6.50 usec  
TE 300.2 K  
D1 2.00000000 sec  
D11 0.03000000 sec  
TD0 1



Şekil 3.31 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.32 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.24 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3-21G(d)	B3LYP/6-31G+(d,p)
662	650	634	693	667
746	745	721	737	742
816	814	839	824	828
848	848	857	846	852
872	855	885	871	869
893	893	894	888	877
918	907	914	916	923
946	938	938	948	970

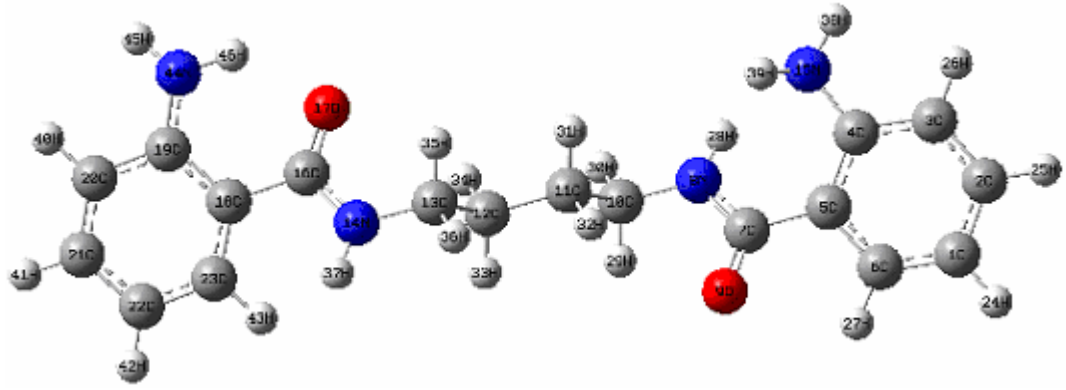
Tablo 3.24'ün devamı

1025	1020	1057	1036	1039
1152	1156	1154	1158	1155
1265	1267	1263	1269	1265
1287	1287	1278	1286	1283
1344	1354	1337	1337	1344
1364	1371	1375	1375	1362
1447	1441	1451	1419	1417
1488	1488	1464	1506	1487
1537	1541	1535	1538	1529
1623	1620	1631	1635	1621
3067	3222	3204	3054	3062
3478	3406	3395	3471	3542

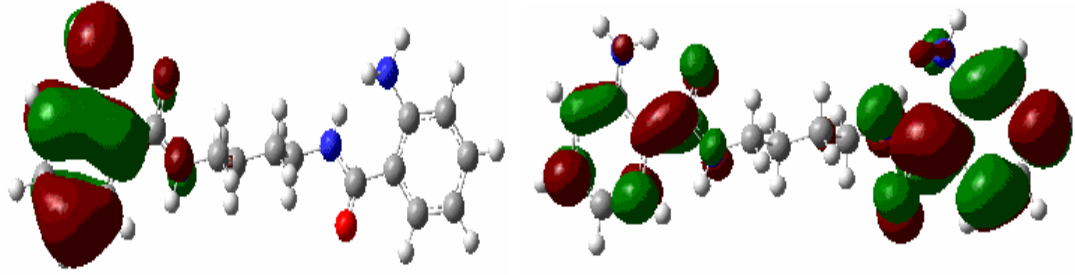
### 3.7 1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütanın (C3) Bulguları

IR:  $\nu$  3354 (NH<sub>2</sub>), 3292 (N-H), 3056 Ar-H), 1623 (C=O, birinci amid bandı), 1578 (C=O, ikinci amid bandı), 1487-1445 (C=C), cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO *d*<sub>6</sub>):  $\delta$ =8.2 ( 2H, -CO-NH-), 7.5-6.4 (8H, ArH), 3.6 (2H,-NH<sub>2</sub>), 3.3 (4H, -NH-CH<sub>2</sub>-), 1.7 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) :168.76 (ArC-O-NH-), 149.5-114.5 (ArC- H), 40.1 (NCH<sub>2</sub>), 26.7 (-CH<sub>2</sub>-);





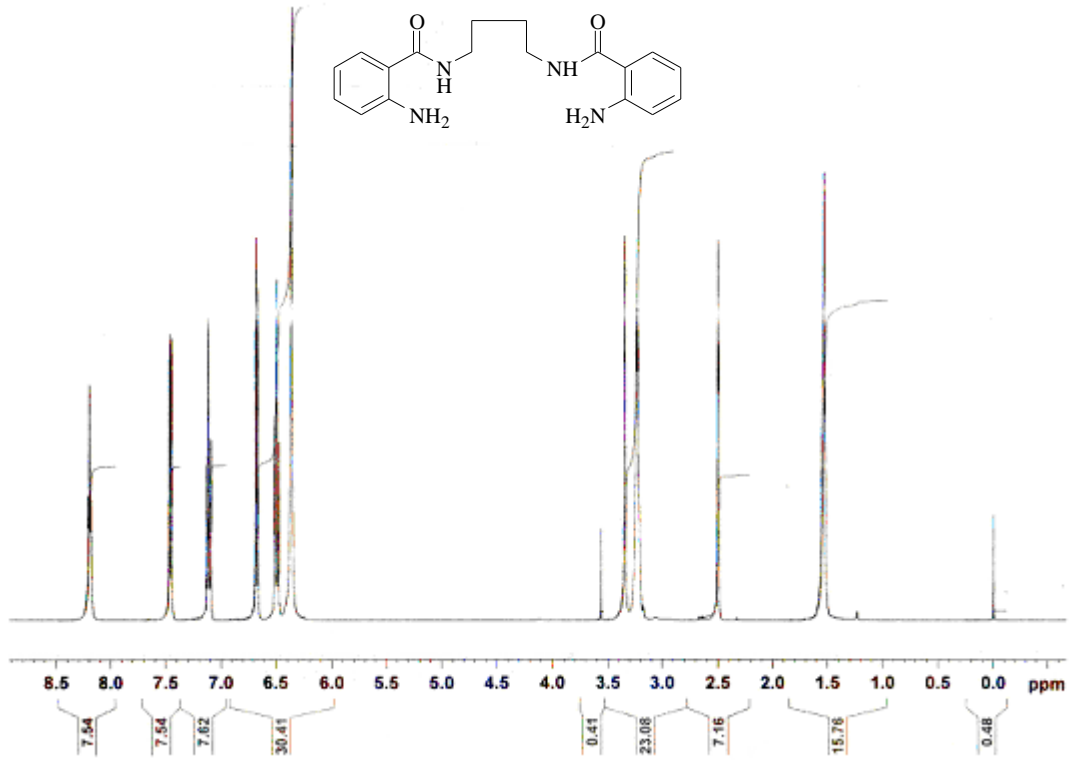
Şekil 3.33 C3 kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



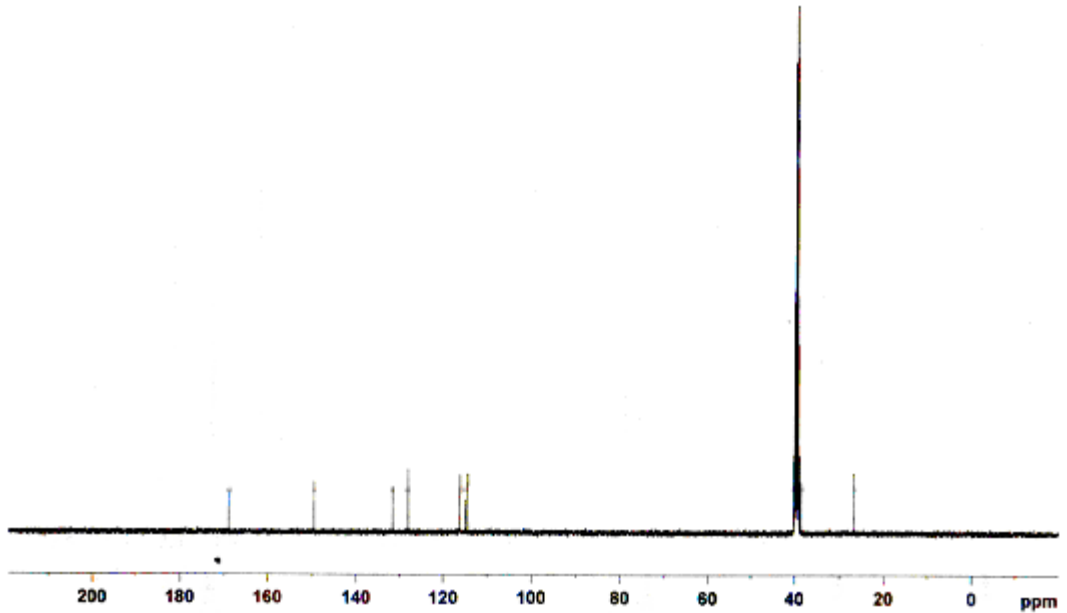
HOMO orbitali E= -0,197 eV

LUMO orbitali E= -0,025 eV

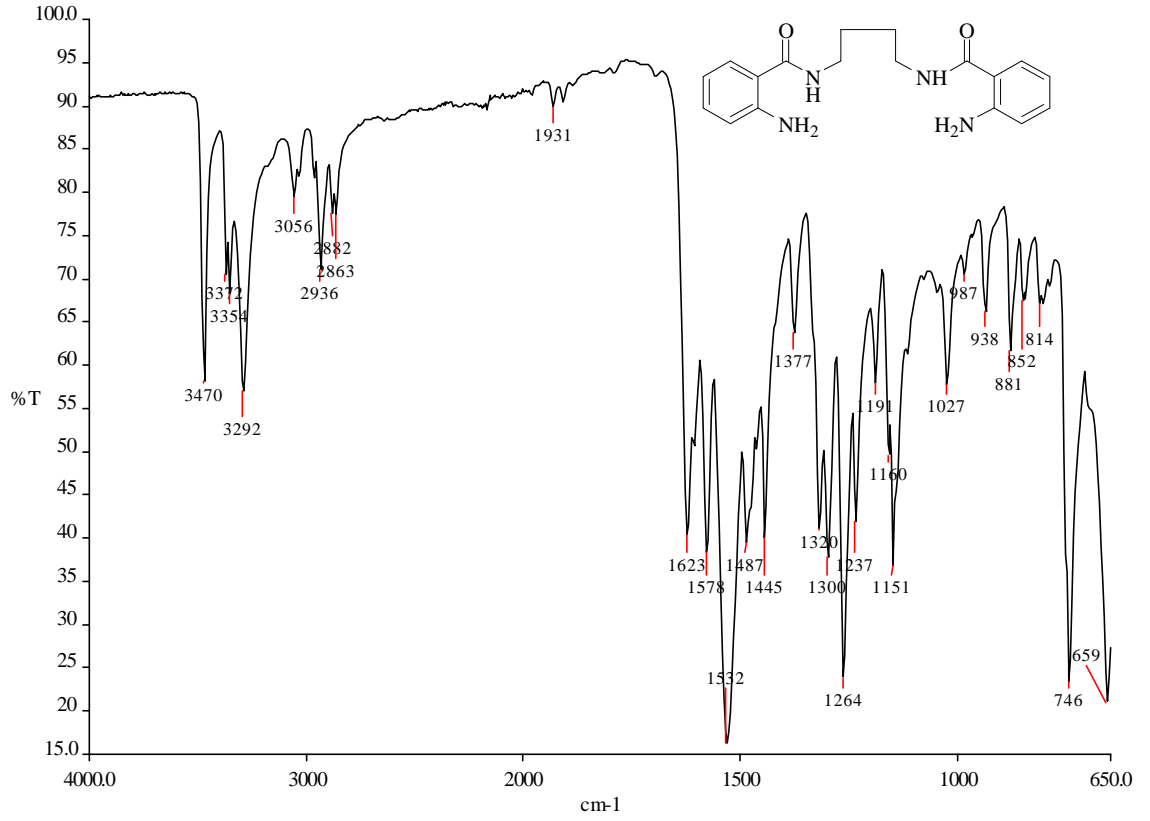
Şekil 3.34 C3 kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.35 1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan (C3) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.36 1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan (C3) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.37 1,4-Bis{(2-aminobenzoyl)amino}bütan (C3) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.25 1,4-Bis{(2-aminobenzoyl)amino}bütan (C3) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

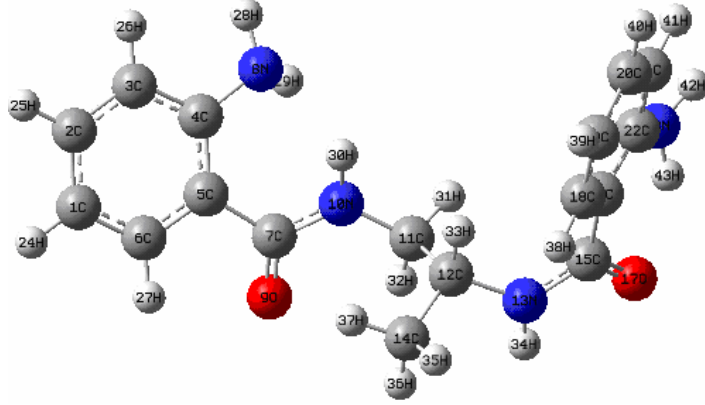
Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
659	650	656	694	656
746	746	723	737	723
814	814	813	814	813
852	845	857	841	857
881	880	886	878	886
938	938	950	918	951
987	966	973	990	973
1027	1020	1025	1022	1025

Tablo 3.25'in devamı

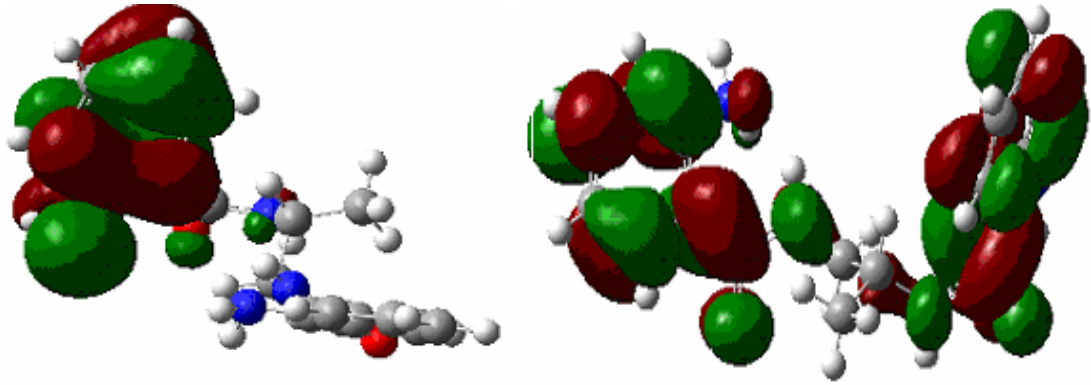
1160	1157	1159	1160	1159
1191	1195	1173	1195	1173
1237	1237	1236	1232	1236
1264	1268	1265	1254	1265
1300	1303	1281	1298	1281
1320	1350	1331	1330	1331
1377	1374	1377	1376	1375
1445	1453	1450	1423	1450
1487	1478	1488	1494	1488
1532	1537	1549	1537	1549
1578	1546	1563	1574	1563
1623	1620	1619	1635	1632
3056	3202	3169	3054	3169
3292	3295	3276	3323	3276
3470	3406	3395	3472	3395

### 3.8 1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propanın (C4) Bulguları

IR:  $\nu$  3361 (NH<sub>2</sub>), 3277 (N-H), 3057 (Ar-H), 1624 (C=O, birinci amid bandı), 1578 (C=O, ikinci amid bandı), 1487-1446 (C=C), cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO *d*<sub>6</sub>):  $\delta$ =8.3 (2H, -CO-NH-), 7.5-6.4 (8H, ArH), 4,2 (1H, -CH-), 3.3 (4H, -NH-CH<sub>2</sub>-), 1.2 (3H, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) :169.45-168.69 (ArC-O-NH-), 149.63-114.65 (ArC- H), 45.06-44.06 (NCH<sub>2</sub>), 18.17 (-CH<sub>3</sub>);



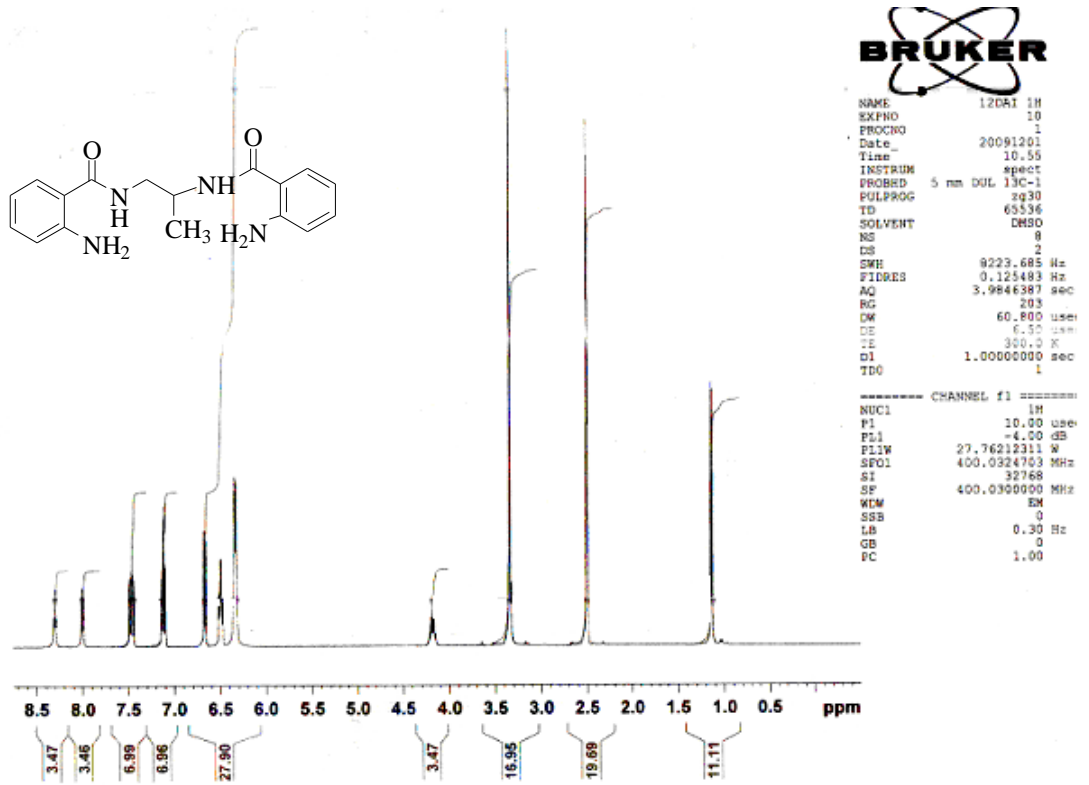
Şekil 3.38 C4 kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



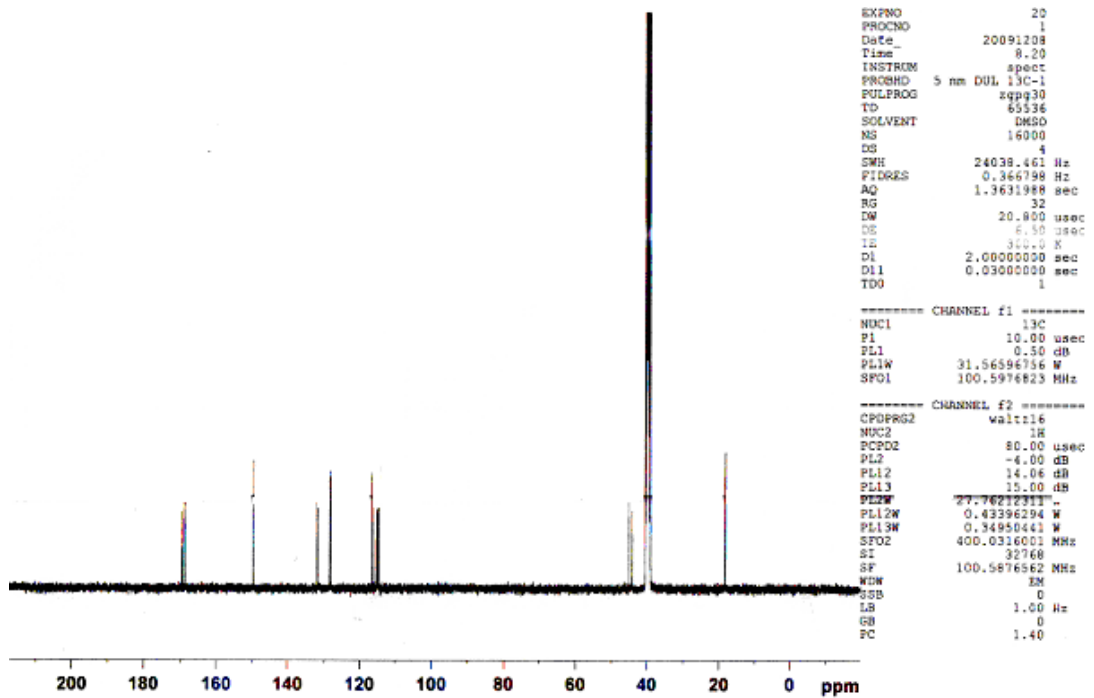
HOMO orbitali E= -0,202 eV

LUMO orbitali E= -0,032 eV

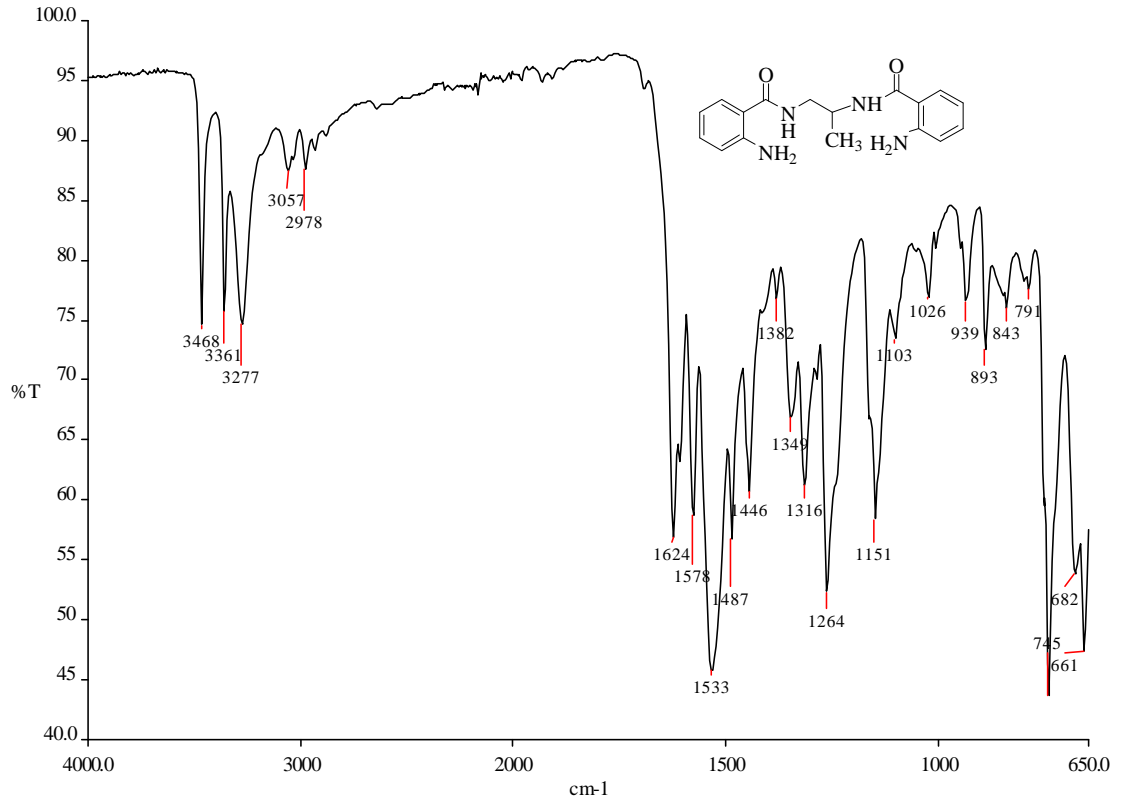
Şekil 3.39 C4 kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.40 1,2-Bis{(2-aminobenzoyl)amino}propan (C4) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.41 1,2-Bis{(2-aminobenzoyl)amino}propan (C4) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.42 1,2-Bis{(2-aminobenzoyl)amino}propan (C4) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.26 1,2-Bis{(2-aminobenzoyl)amino}propan (C4) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3-21G(d)	B3LYP/6-31G+(d,p)
661	665	666	647	667
682	695	687	691	675
745	745	734	739	746
791	783	788	794	797
843	844	850	837	855
893	894	893	899	879
939	941	946	917	944
1026	1033	1020	1023	1037
1103	1104	1110	1100	1111

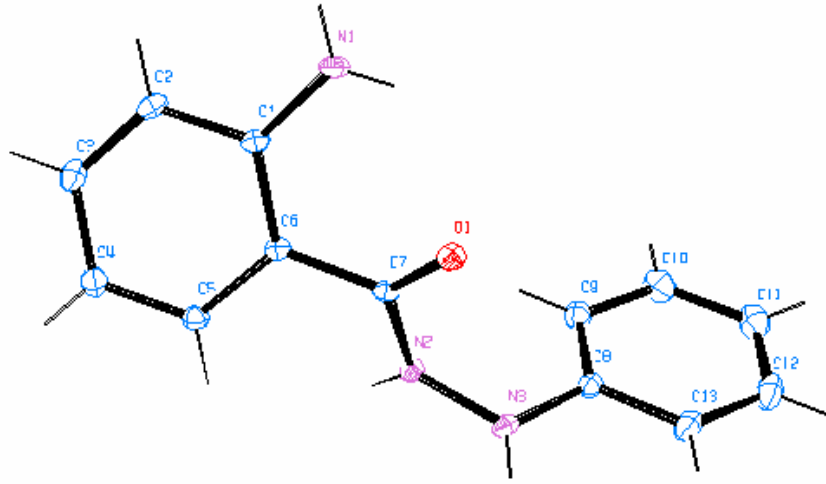
Tablo 3.26'nin devamı

1151	155	1159	1158	1155
1264	1265	1263	1265	1264
1316	1291	1337	1327	1332
1349	1351	1341	1349	1343
1382	1388	1386	1375	1389
1446	1456	1449	1462	1427
1487	1481	1494	1472	1487
1533	1537	1540	1536	1525
1578	1581	1558	1581	1567
1624	1624	1621	1610	1622
3057	3216	3192	3066	3051
3277	3278	3276	3231	3220
3468	3407	3394	3464	3538

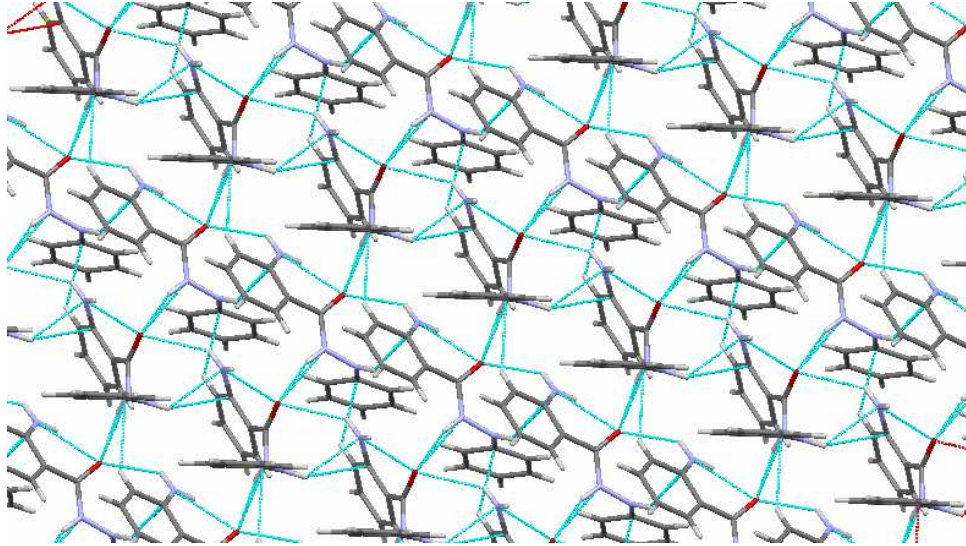
### 3.9 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazinin (C11) Bulguları

IR:  $\nu$  3429 (NH<sub>2</sub>), 3334 (N-H), 3025 (Ar-H), 1642 (C=O, birinci amid bandı), 1584 (C=O, ikinci amid bandı), 1492-1443 (C=C), cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO *d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 10.1 (s, 1H, NH), 8.7-6.4 (m, 8H, Ar-H ), 3.4 (s, 2H, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) :168 (ArC-O-NH-), 148.5-114.5 (ArC- H), Teorik elementel analiz: C, 68,70; H, 5,77; N, 18,49; O, 7,04. Deneysel elementel analiz: C, 67,6; H, 5,34





Şekil 3.43 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin kristal yapısının Ortep gösterimi

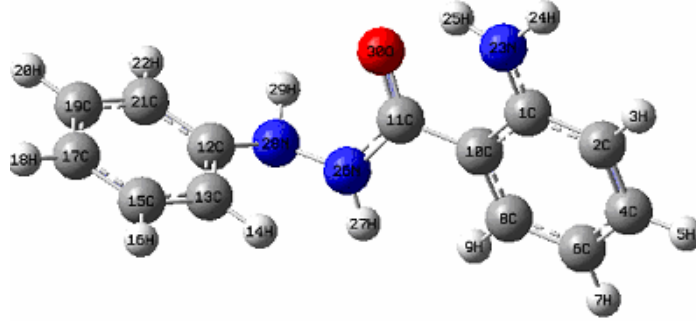


Şekil 3.44 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin birim hücrede c-ekseni boyunca paketlenme diyagramı

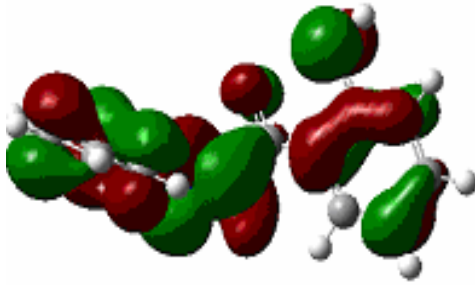
Tablo 3.27 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğine ait tek kristal X-Işını sonuçları\*

Kimyasal formül	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O
Formül kütlesi $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	227.26
Kristal sistemi, space group	Monoklinik
Sıcaklık (K)	293(2)
$a, b, c$ (Å)	6.1188(3), 19.8850(11), 9.6347(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90.00, 94.042(4), 90.00
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	1169.36(10)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	4
Radyasyon	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.09
Boyutlar (mm)	0.49 × 0.46 × 0.11 mm
Difraktometre/Tarama	CCD area detector diffractometer
Soğurma düzeltmesi	multi-scan SADABS V2008/1
$T_{\min}, T_{\max}$	0.666, 0.746
$R_{\text{int}}$	0.034
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.051, 0.153, 0,82
Yansıma sayısı	3743
Değişen parametre sayısı	154
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.38, -0.41

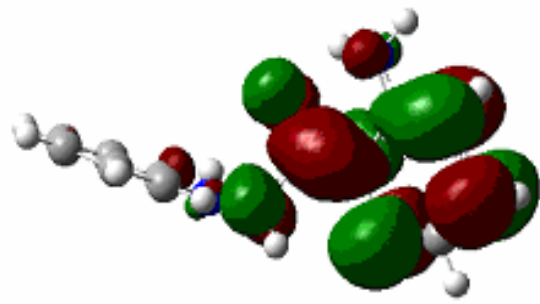
\* Cambridge Kristografi Data Merkezi depozito numarası: CCDC 769530



Şekil 3.45 **C11** kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı

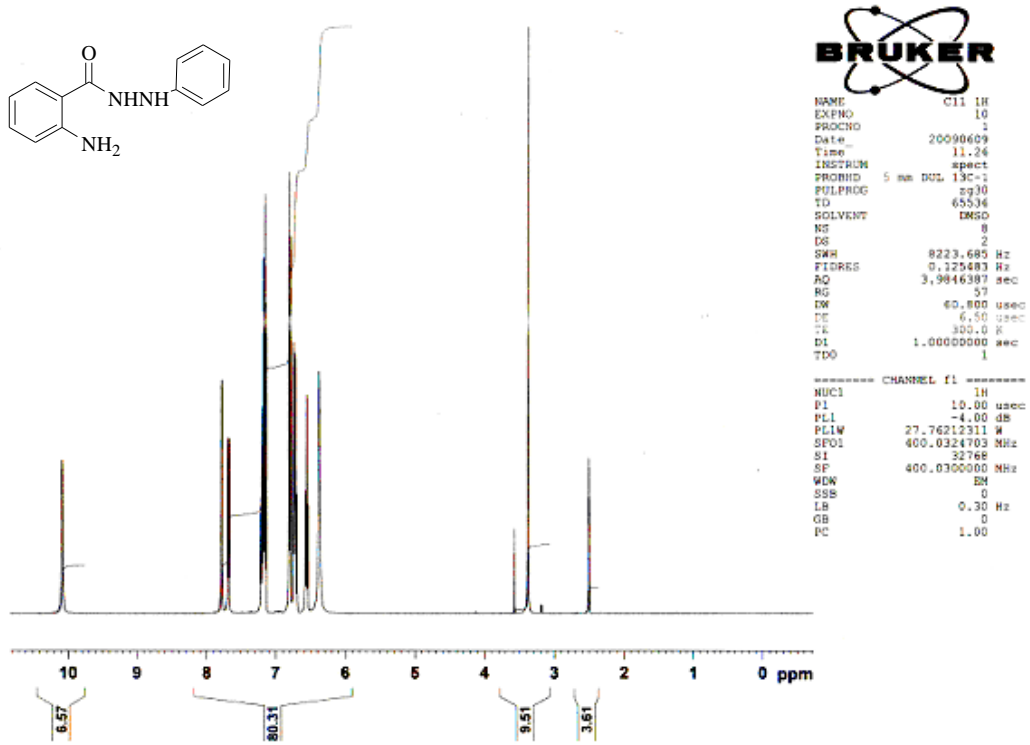


HOMO orbitali E= -0.309 eV

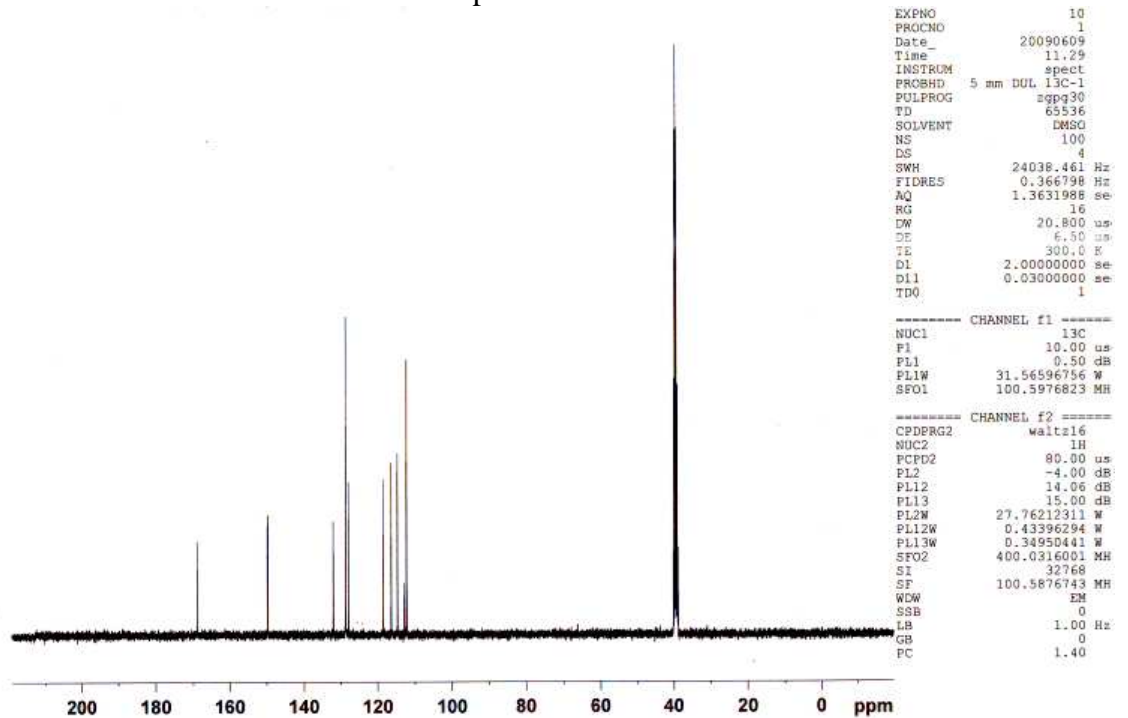


LUMO orbitali E= -0.194 eV

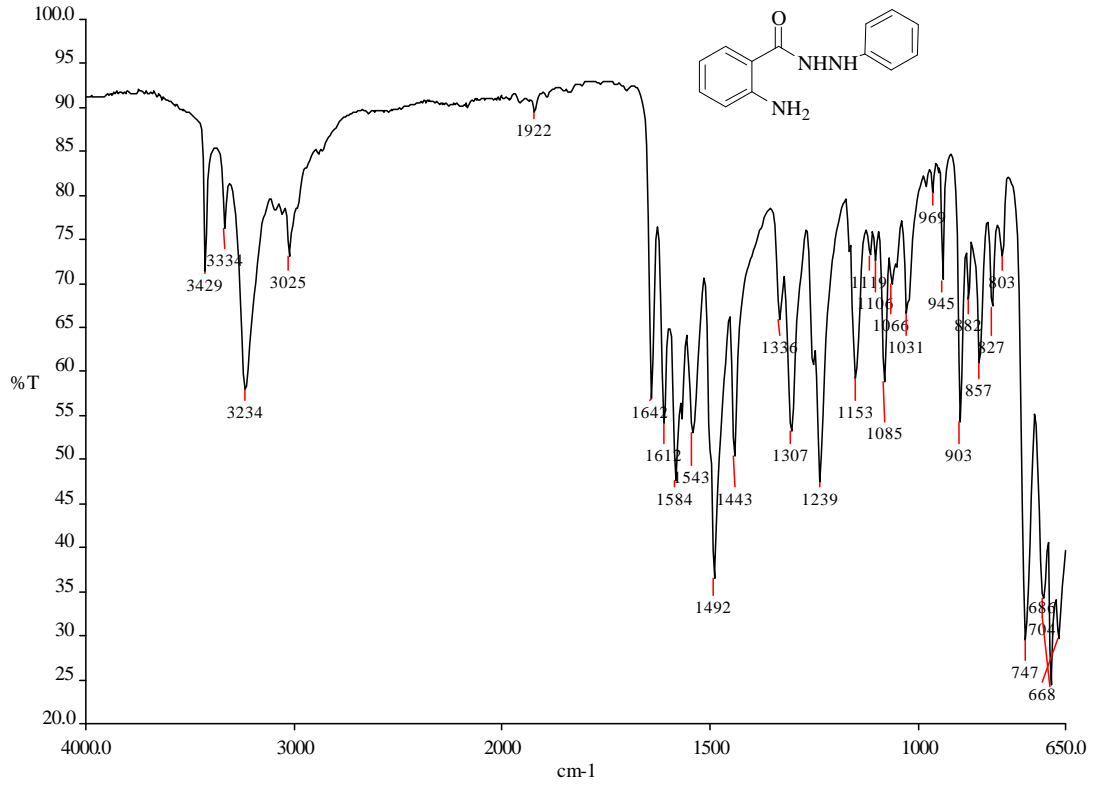
Şekil 3.46 **C11** kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.47 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.48 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.49 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.28 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ uzunluk değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
C11-N26	1.35	1.37	1.36	1.39	1.38
C11-O30	1.24	1.23	1.21	1.26	1.24
N26-H27	0.86	1.00	0.99	1.02	1.01
C10-C11	1.48	1.48	1.49	1.47	1.49
C10-C1	1.40	1.41	1.41	1.43	1.43
C1-N23	1.39	1.35	1.37	1.36	1.37
N23-H25	0.86	1.00	1.00	1.02	1.01
N23-H24	0.86	1.00	0.99	1.01	1.01
C1-C2	1.39	1.41	1.40	1.42	1.41
C2-H3	0.93	1.07	1.08	1.08	1.09
C2-C4	1.37	1.37	1.38	1.38	1.39
C4-H5	0.93	1.07	1.08	1.08	1.09
C4-C6	1.38	1.39	1.39	1.41	1.40

Tablo 3.28'in devamı

C6-H7	0.93	1.07	1.07	1.08	1.08
C6-C8	1.37	1.37	1.38	1.38	1.39
C8-H9	0.93	1.07	1.08	1.08	1.09
C8-C10	1.40	1.40	1.40	1.41	1.41
N26-N28	1.39	1.40	1.38	1.43	1.39
N28-H29	0.86	1.00	1.00	1.03	1.02
N28-C12	1.41	1.41	1.41	1.42	1.42
C12-C21	1.39	1.39	1.39	1.41	1.40
C21-H22	0.93	1.07	1.08	1.08	1.09
C21-C19	1.38	1.38	1.38	1.39	1.39
C19-H20	0.93	1.07	1.08	1.08	1.09
C19-C17	1.36	1.39	1.39	1.40	1.40
C17-H18	0.93	1.07	1.07	1.08	1.09
C17-C15	1.38	1.38	1.38	1.40	1.40
C15-H16	0.93	1.07	1.08	1.08	1.09
C15-C13	1.38	1.38	1.39	1.39	1.40
C13-H14	0.93	1.07	1.07	1.08	1.08
C13-C12	1.38	1.39	1.39	1.40	1.40

\*Atom numaraları için Şekil 3.45'e bakınız.

Tablo 3.29 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı bağ açısı değerleri\*

Parametreler*	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
C1-C2-H3	119.4	118.5	118.8	118.4	118.5
C1-C2-C4	121.1	121.5	121.3	121.5	121.5
H3-C2-C4	119.4	120.0	119.9	120.0	120.0
C2-C4-H5	119.7	119.3	119.2	119.4	119.4
H5-C4-C6	119.7	119.8	120.0	119.8	120.1
C2-C4-C6	120.6	120.9	120.8	120.8	120.5
C4-C6-H7	120.4	120.8	121.0	120.6	120.8
C4-C6-C8	119.2	118.4	118.4	118.7	118.7
H7-C6-C8	120.4	120.8	120.6	120.7	120.4
C6-C8-H9	119.3	119.0	118.6	119.2	117.9
C6-C8-C10	121.6	122.0	122.0	121.8	122.3
H9-C8-C10	119.2	119.0	119.4	118.9	119.8
C8-C10-C1	118.6	119.5	119.3	119.5	118.7
C10-C1-C2	118.9	117.5	118.1	117.5	118.3
C10-C1-N23	121.9	122.5	122.3	121.4	122.0
C1-N23-H25	120.0	118.8	116.3	116.6	117.0
C1-N23-H24	119.9	120.4	115.9	120.8	118.2
H24-N23-H25	120.1	120.6	114.9	122.4	118.4
C1-C10-C11	120.9	119.6	119.9	119.1	119.5

Tablo 3.29'un devamı

C8-C10-C11	120.5	120.9	120.8	121.3	121.8
C10-C11-O30	123.3	124.3	123.1	124.8	123.5
C10-C11-N26	115.5	116.2	116.0	116.7	117.1
N26-C11-O30	121.2	119.5	120.9	118.5	119.4
H27-N26-C11	119.0	121.6	121.8	120.0	121.3
H27-N26-N28	119.0	114.9	116.0	114.1	115.2
C11-N26-N28	122.0	118.8	122.0	116.6	120.6
N26-N28-H29	121.5	111.8	110.5	108.2	109.6
N26-N28-C12	116.8	117.5	117.8	116.6	117.3
H29-N28-C12	121.6	115.2	112.4	114.4	112.1
N28-C12-C21	117.8	118.4	118.1	118.3	118.1
N28-C12-C13	123.0	122.5	122.4	122.7	122.4
C12-C13-H14	119.8	119.6	120.3	119.1	119.9
C12-C13-C15	120.4	120.1	119.8	120.2	119.8
H14-C13-C15	119.9	120.3	119.8	120.7	120.3
C13-C15-H16	119.6	119.1	119.0	119.2	119.1
C13-C15-C17	120.7	120.9	121.0	120.8	120.9
H16-C15-C17	119.7	120.0	120.0	120.0	120.0
C15-C17-H18	120.3	120.6	120.6	120.5	120.5
C15-C17-C19	119.3	118.9	118.9	119.0	119.0
H18-C17-C19	120.4	120.5	120.5	120.4	120.4
C17-C19-H20	119.5	120.1	120.1	120.1	120.1
C17-C19-C21	121.0	120.6	120.6	120.5	120.6
C19-C21-H22	120.2	120.0	120.0	120.1	120.2
C19-C21-C12	119.6	120.5	120.3	120.5	120.2
H22-C21-C12	120.2	119.6	119.8	119.4	119.7
C21-C19-H20	119.5	119.4	119.3	119.4	119.3
C2-C1-N23	119.1	119.9	119.5	121.2	119.7
C21-C12-C13	119.0	119.0	119.4	118.9	119.5

\*Atom numaraları için Şekil 3.45'e bakınız.

Tablo 3.30 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı torsiyonel açı değerleri

Parametreler	Deneysel	HF/3-	HF/6-	B3LYP/3-	B3LYP/6-
		21G(d)	31G+(d,p)	21G(d)	31G+(d,p)
H24-N23-C1-C10	176.1	-179.2	-165.1	-179.2	-169.0
H24-N23-C1-C2	0.0	0.2	18.1	0.5	13.4
H25-N23-C1-C10	-3.9	7.1	-25.4	4.5	-17.6
H25-N23-C1-C2	-180.0	-173.5	157.8	-175.8	164.8
N23-C1-C10-C8	-177.8	-177.4	-178.9	-176.7	-179.6
N23-C1-C2-H3	-2.4	-0.6	-1.7	-0.9	-1.4
N23-C1-C10-C11	3.7	1.6	2.8	2.6	1.3
C1-C10-C11-O30	36.1	-15.2	33.1	-10.7	20.8

Tablo 3.30'un devamı

C1-C10-C11-N26	-145.9	162.5	-147.1	166.5	-158.7
C8-C10-C11-N26	35.7	-18.6	34.7	-14.2	22.2
C8-C10-C11-O30	-142.2	163.7	-145.2	168.6	-158.4
C10-C11-N26-N28	-172.1	-179.7	-174.8	-174.8	-170.7
C10-C11-N26-H27	7.8	-25.3	-0.9	-30.0	-10.8
C11-N26-N28-C12	-89.0	-94.8	-82.0	-109.9	-94.7
C11-N26-N28-H29	91.0	41.7	49.1	20.7	34.6
O30-C11-N26-N28	5.9	-1.8	5.1	2.6	9.8
H29-N28-N26-H27	-88.9	-114.3	-125.2	-126.1	-126.5
H27-N26-N28-C12	91.0	109.2	103.7	103.3	104.2
H29-N28-C12-C21	-12.4	31.0	30.4	40.7	35.0
H29-N28-C12-C13	162.5	-151.5	-153.3	-142.2	-148.8
N28-C12-C21-H22	-3.5	-2.0	-3.3	-2.1	-3.5
N28-C12-C13-H14	4.6	2.9	4.0	4.1	4.7
C19-C21-C12-C13	1.4	0.07	0.3	0.01	0.2
C1-C2-C4-C6	-0.1	-0.3	-0.09	-0.5	0.2

\*Atom numaraları için Şekil 3.45'e bakınız.

Tablo 3.31 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
668	637	676	676	673
704	710	729	701	701
747	753	746	738	755
803	808	793	791	793
827	819	843	833	831
857	888	848	850	857
882	890	884	876	896
903	901	901	918	912
945	947	930	940	941
969	979	961	985	969
1031	1038	1004	1028	1047

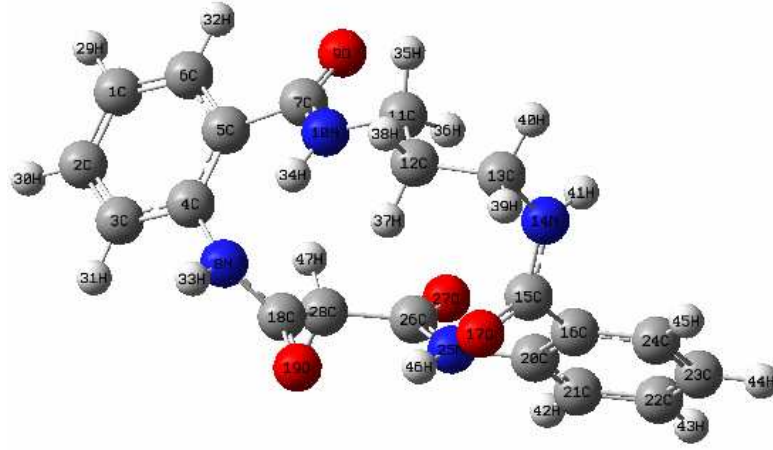


Tablo 3.31'in devamı

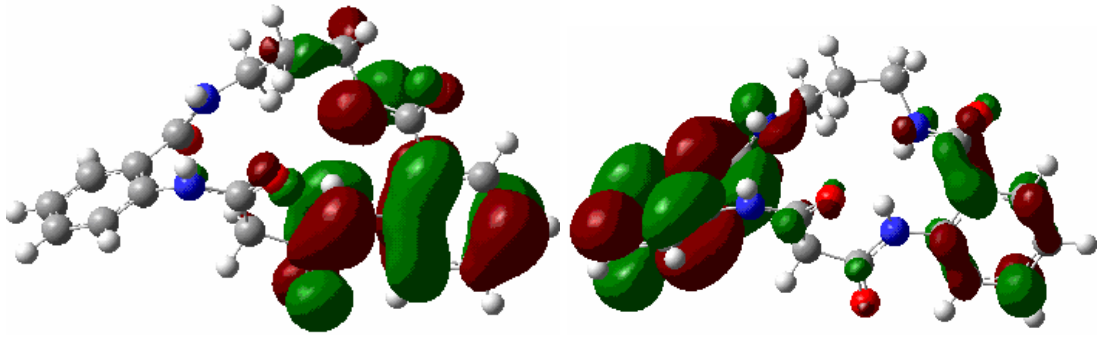
1066	1072	1080	171	1069
1106	1104	1114	1101	1109
1119	1113	1120	1124	1180
1153	1152	1154	1178	1182
1239	1248	1240	1238	1263
1307	1305	1333	1329	1304
1336	1344	1346	1330	1341
1443	1434	1451	1460	1474
1492	1481	1468	1498	1485
1584	1503	1597	1579	1597
1612	1610	1604	1610	1625
1642	1622	1647	1641	1643
1922	1864	1903	1696	1706
3234	3347	3335	3239	3216
3429	3415	3386	3418	3543

### 3.10 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (C2DM) Bulguları

IR:  $\nu$  3328 (N-H), 3066 (Ar-H), 1626 (C=O, birinci amid bandı), 1579 (C=O, ikinci amid bandı), 1489-1448 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ =8.15 (4H, -CO-NH-), 7.45-6.3 (8H, ArH), 3.35 (4H, -NH-CH<sub>2</sub>-), 1.4 (2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) :167.9 (ArC-O-NH-), 149.5-114.5 (ArC-H), 40.1- (NCH<sub>2</sub>), 29.1 (-CH<sub>2</sub>-); 26.3 (-CH<sub>2</sub>-);



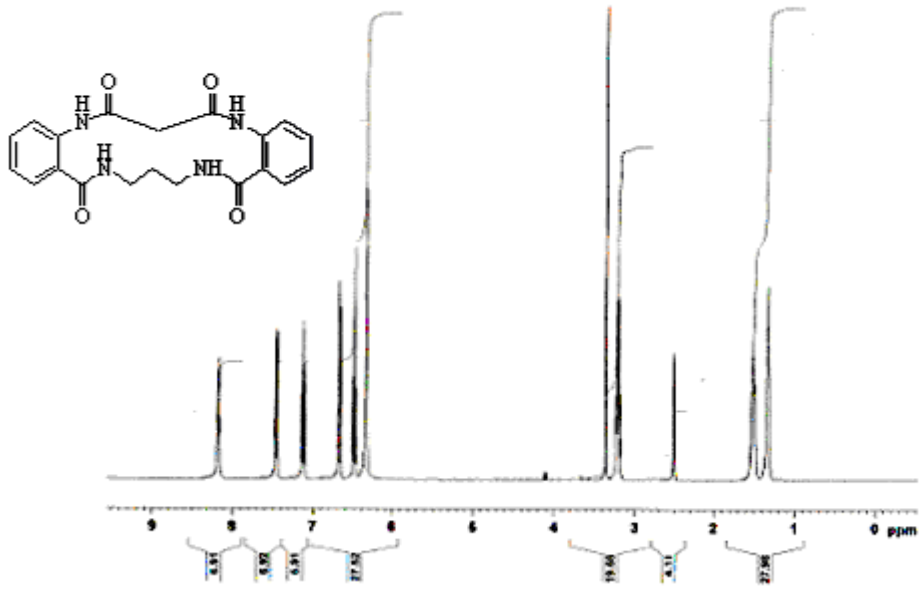
Şekil 3.50 C2DM kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



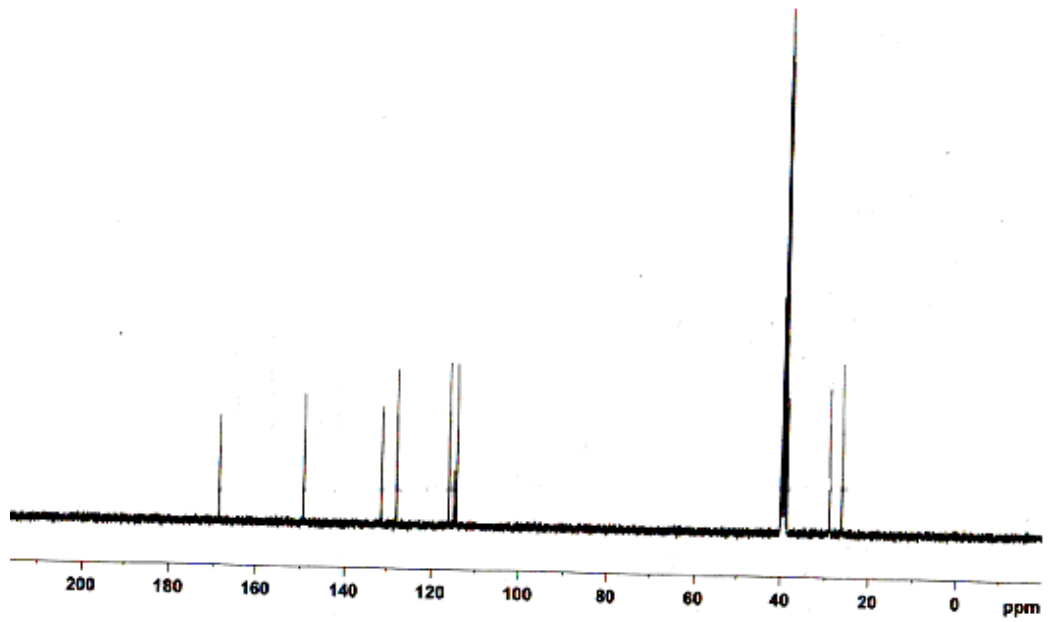
HOMO orbitali  $E = -0,327$  eV

LUMO orbitali  $E = -0,191$  eV

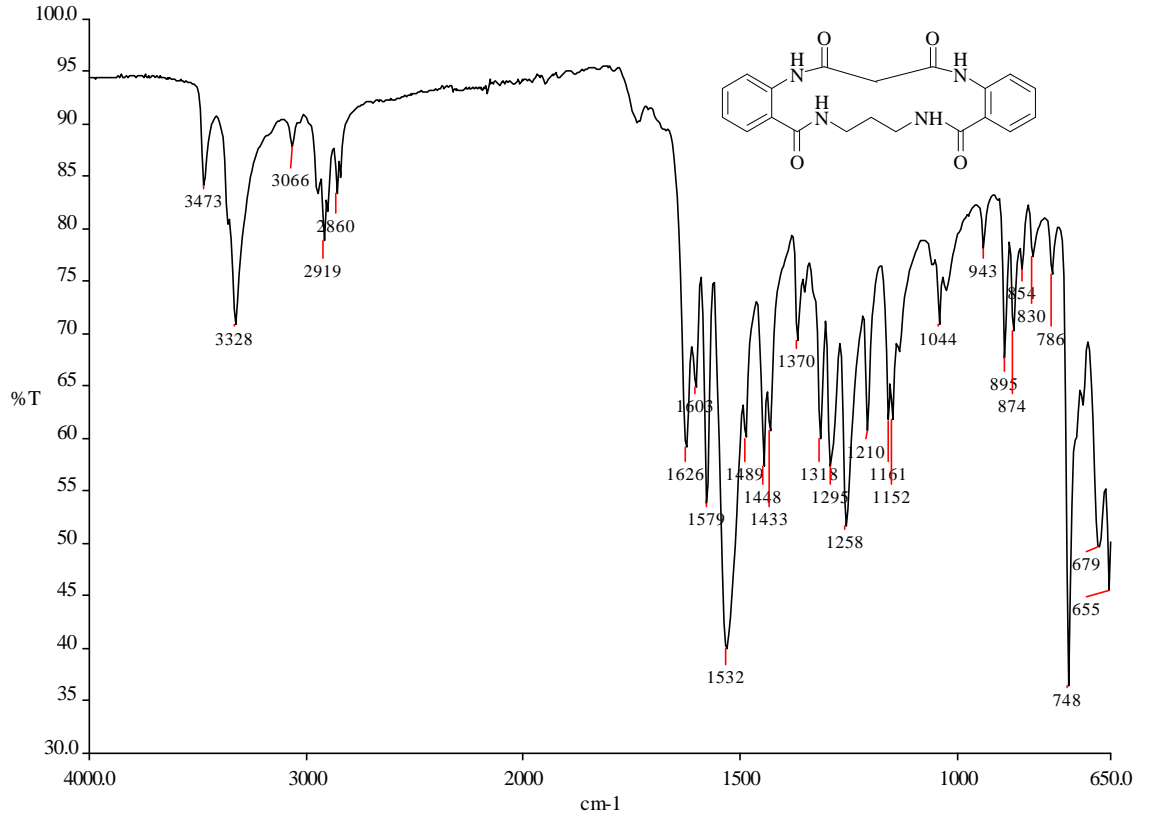
Şekil 3.51 C2DM kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.52 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (**C2DM**) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.53 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (**C2DM**) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.54 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>DM) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.32 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>DM) bileşiğinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

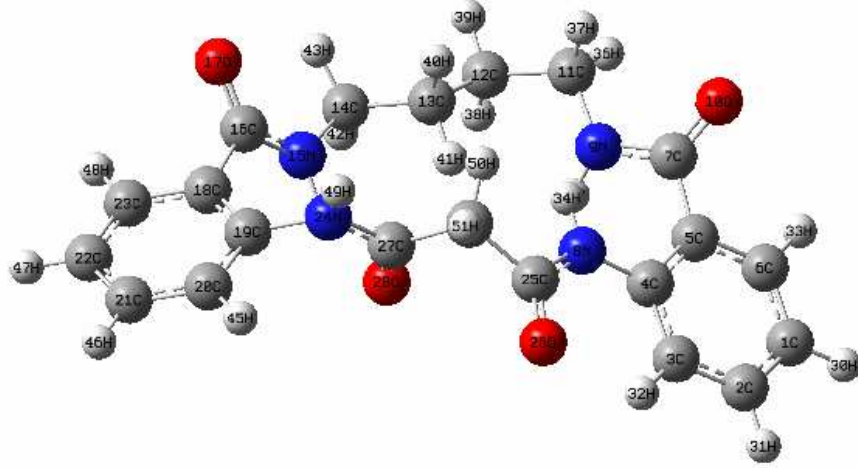
Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
655	656	658	670	647
679	680	688	676	680
748	734	748	741	747
786	764	781	781	782
830	827	841	830	830
854	845	855	857	854
874	866	877	873	881
895	891	894	889	890

Tablo 3.32'nin devamı

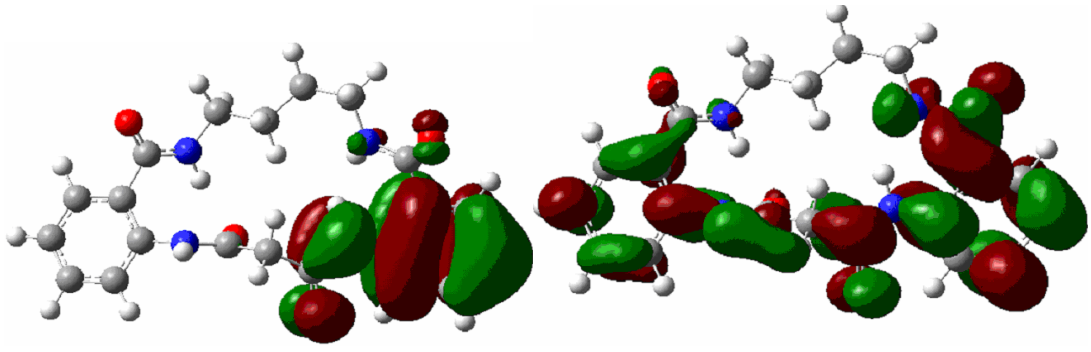
943	945	933	947	939
1044	1050	1054	1057	1060
1152	1151	1155	1147	1132
1161	1159	1186	1175	1172
1210	1210	1213	1202	1230
1258	1258	1263	1260	1258
1295	1279	1302	1299	1301
1318	1315	1316	1318	1320
1370	1371	1371	1368	1366
1433	1428	1434	1418	1437
1489	1501	1489	1489	1487
1532	1529	1531	1531	1519
1579	1580	1578	1578	1562
1603	1612	1606	1615	1615
1626	1625	1627	1629	1624
3066	3213	3192	3052	3063
3473	3466	3409	3479	3476

### 3.11 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (C3DM) Bulguları

IR:  $\nu$  3372 (N-H), 3056 (Ar-H), 1621 (C=O, birinci amid bandı), 1579 (C=O, ikinci amid bandı), 1474-1445 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO *d*<sub>6</sub>): 8.15 (4H, -CO-NH-), 7.45-6.3 (8H, ArH), 3.35 (4H, -NH-CH<sub>2</sub>-), 1.4 (2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)



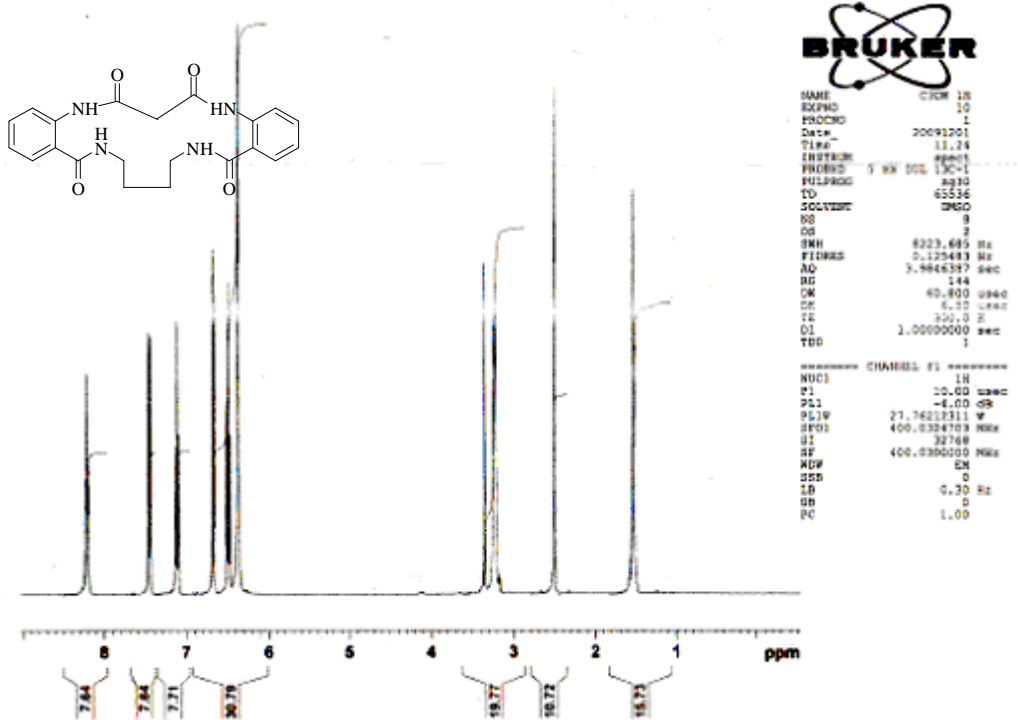
Şekil 3.55 **C3DM** kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



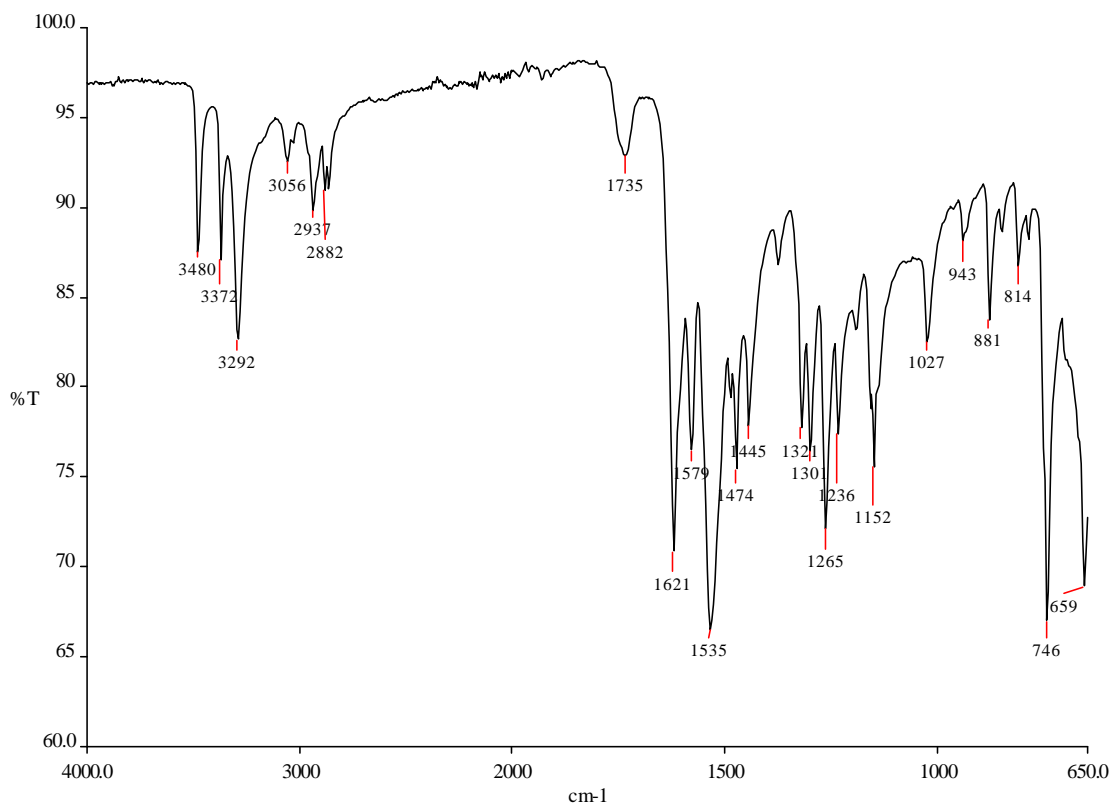
HOMO orbitali  $E = -0,241$  eV

LUMO orbitali  $E = -0,051$  eV

Şekil 3.56 **C3DM** kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.57 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (C3DM) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.58 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (C3DM) bileşiğinin FT-IR spektrumu

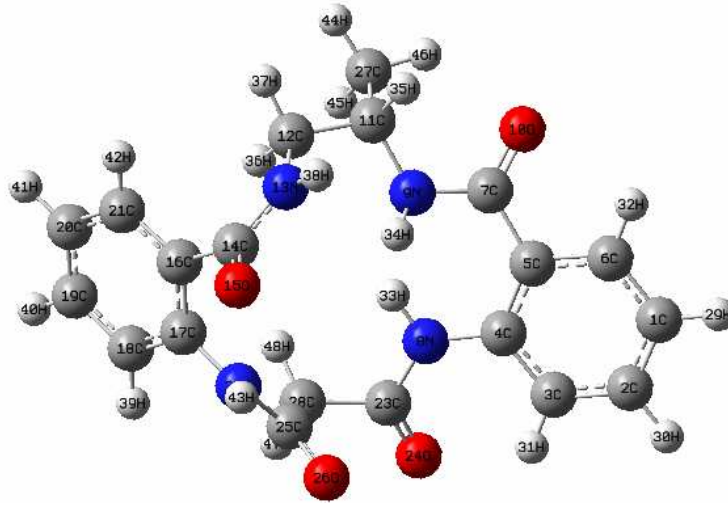
Tablo 3.33 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (C3DM) bileşığının deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş, bazı FT-IR frekans değerleri

Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
659	657	666	647	660
746	748	725	752	751
814	810	813	809	822
881	888	882	881	886
943	942	942	941	961
1027	1025	1045	1021	1023
1152	1151	1158	1158	1155
1236	1247	1222	1234	1247
1265	1268	1267	1262	1266
1301	1295	1319	1303	1304
1321	1343	1322	1329	1323
1445	1445	1445	1425	1467
1474	1460	1458	1482	1475
1535	1540	1526	1544	1527
1579	1609	1560	1577	1572
1621	1618	1620	1627	1621
1735	1740	1732	1739	1739
3056	3195	3161	3056	3052
3292	3300	3296	3280	3262
3480	3471	3445	3494	3519

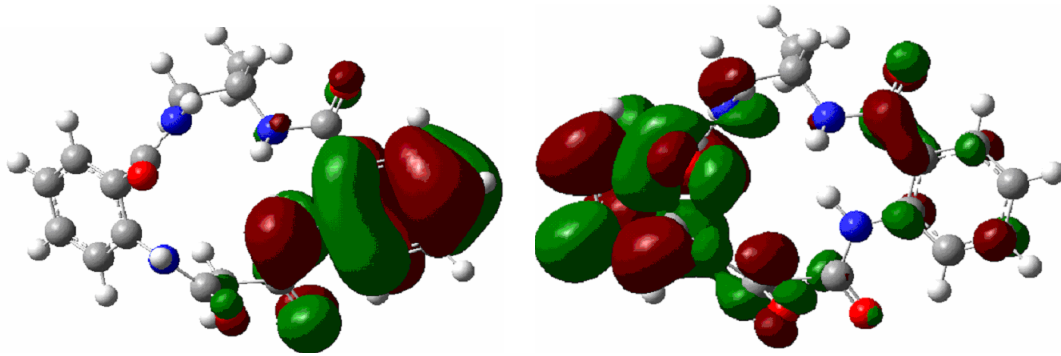


### 3.12 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>-(6-metil)-[15]dien-N<sub>4</sub> (C4DM) Bulguları

IR:  $\nu$  3361 (N-H), 3053 (Ar-H), 1624 (C=O, birinci amid bandı), 1577 (C=O, ikinci amid bandı), 1487-1447 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ =8.15 (4H, -CO-NH-), 7.45-6.3 (8H, ArH), 4,2 (1H, -CH-), 3.55 (-CO-CH<sub>2</sub>-CO-), 3.35 (4H, -NH-CH<sub>2</sub>-), 1.2 (3H, -CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) :169.3-168.6-166.95 (ArC-O-NH-), 149.5-114.5 (ArC- H), 52,10-44.92-38.86 (NCH<sub>2</sub>), 18.0 (-CH<sub>3</sub>);



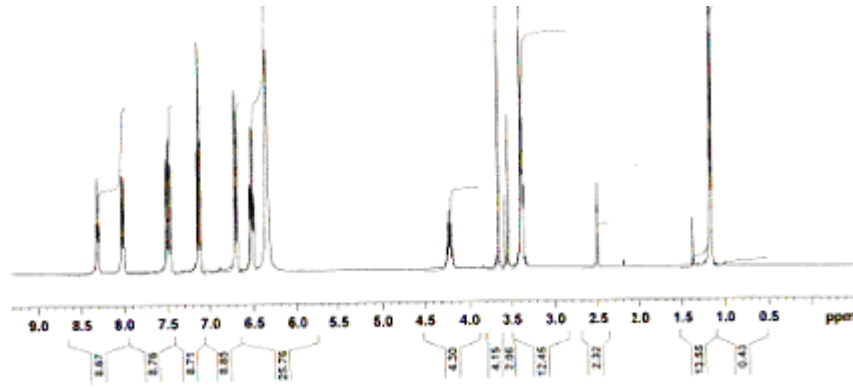
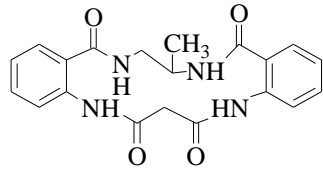
Şekil 3.59 C4DM kodlu molekülün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla gaz fazında optimize edilmiş geometrik yapısı



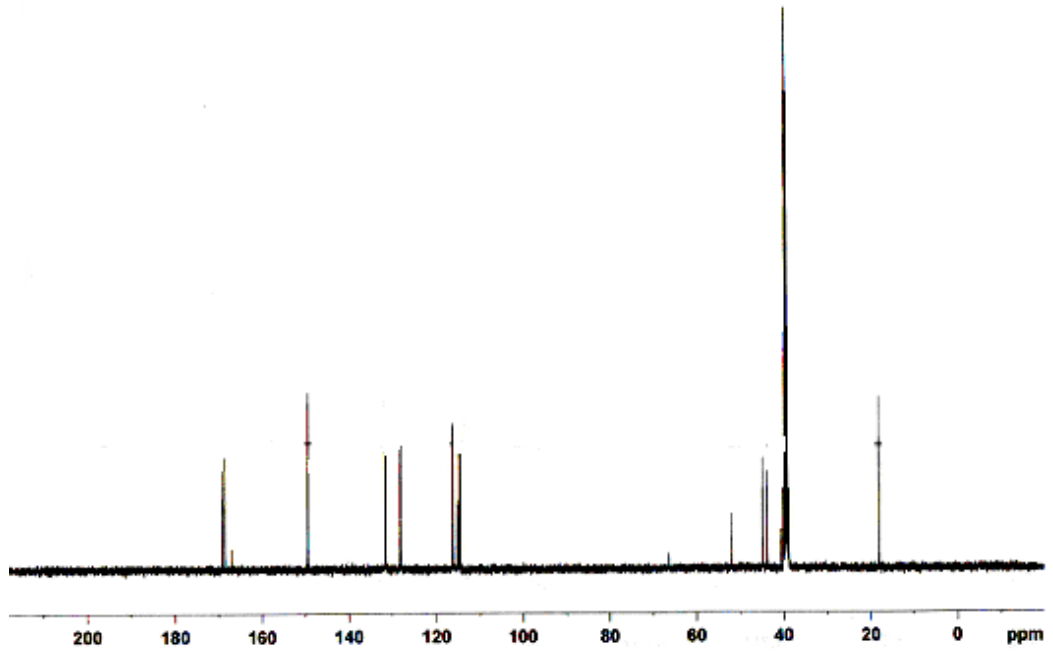
HOMO orbitali E= -0,236 eV

LUMO orbitali E= -0,064 eV

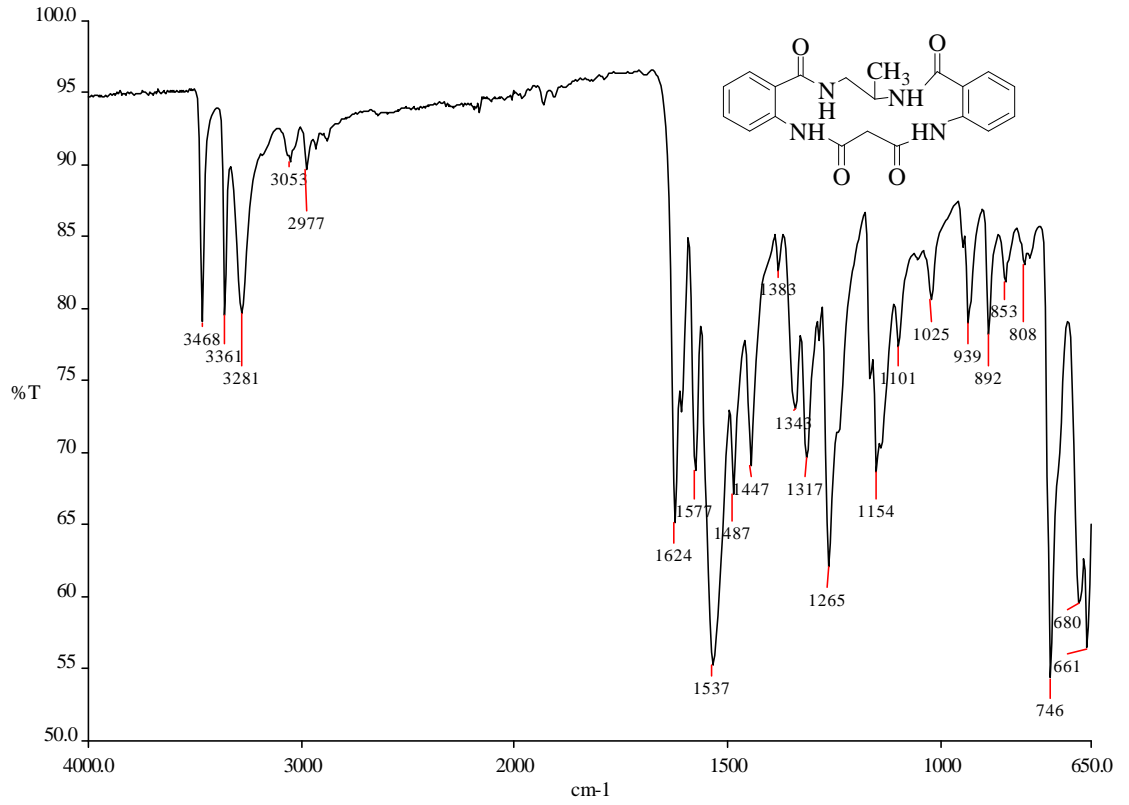
Şekil 3.60 C4DM kodlu molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve enerji değerleri (B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde elde edilmiştir.)



Şekil 3.61 C4DM kodlu molekülünün DMSO çözücüsünde 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 3.62 C4DM kodlu molekülünün DMSO çözücüsünde 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 3.63 C4DM kodlu molekülünün FT-IR spektrumu

Tablo 3.34 C4DM kodlu molekülünün deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilmiş FT-IR değerleri

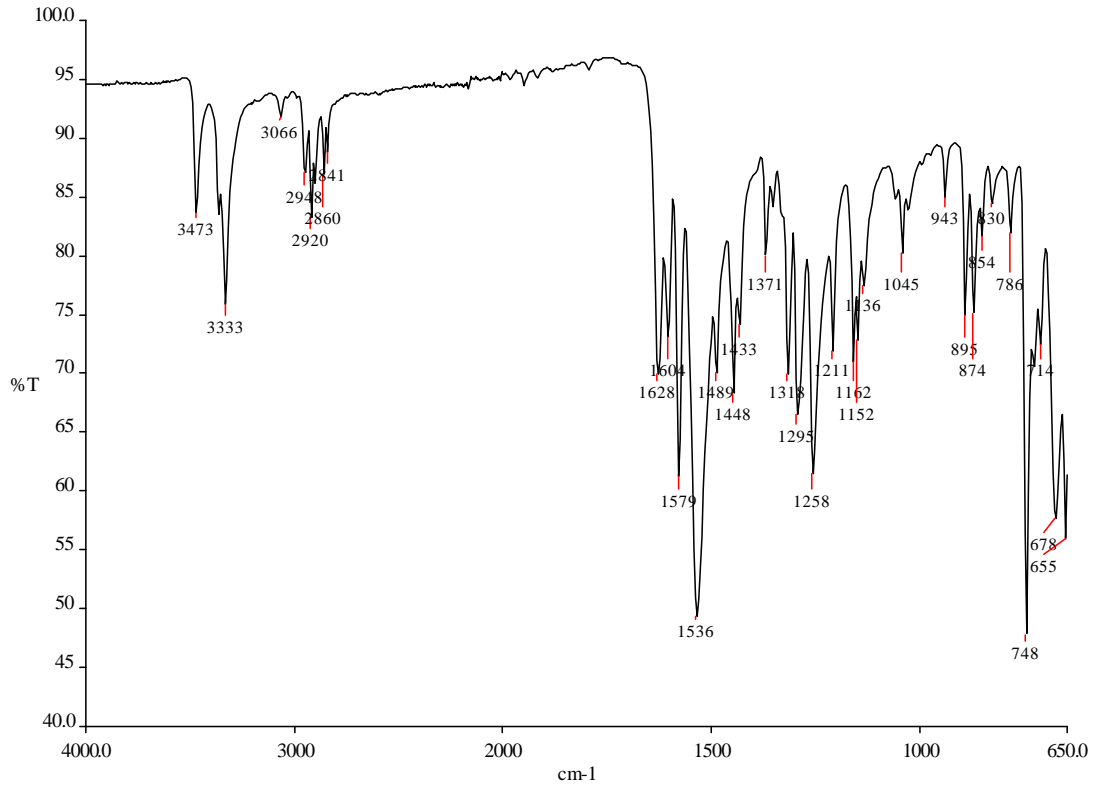
Deneysel	HF/3-21G(d)	HF/6-31G+(d,p)	B3LYP/3- 21G(d)	B3LYP/6- 31G+(d,p)
661	658	648	658	664
680	673	685	684	687
746	756	742	753	754
808	820	803	805	801
853	864	851	856	856
892	898	889	881	892
939	934	932	938	935
1025	1018	1038	1027	1054

Tablo 3.34'ün devamı

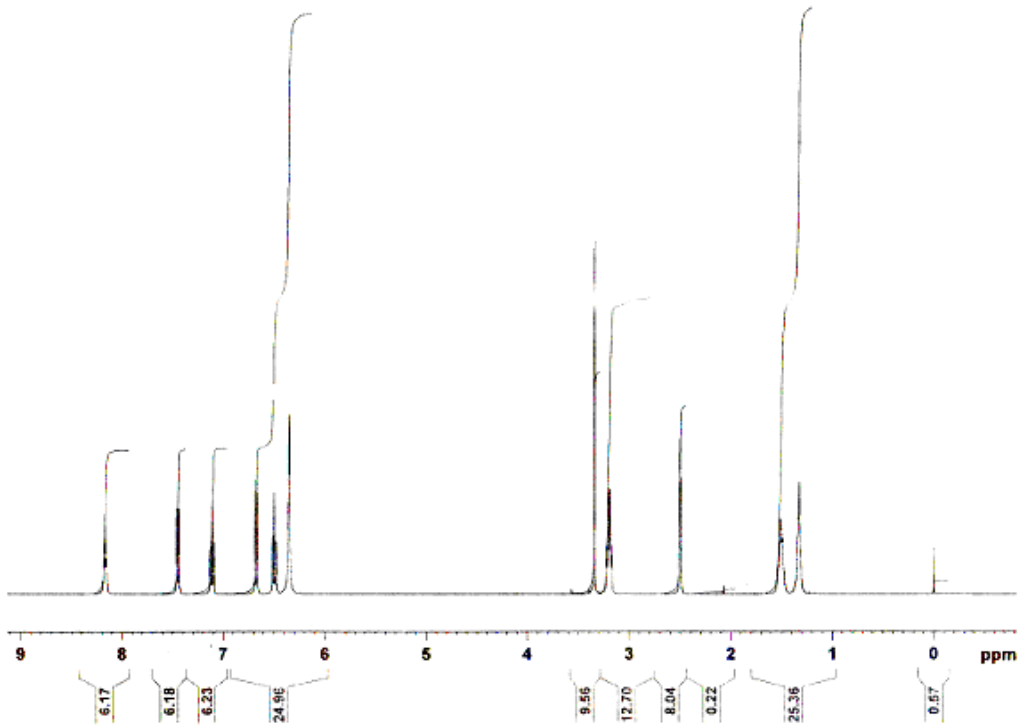
1101	1134	1102	1109	1105
1154	1153	1152	1155	1160
1265	1265	1264	1275	1268
1317	1334	1320	1315	1316
1343	1343	1340	1344	1341
1383	1373	1377	1394	1384
1447	1448	1442	1448	1459
1487	1488	1478	1484	1486
1537	1538	1542	1542	1533
1577	1572	1596	1566	1561
1624	1623	1630	1620	1622
3053	3206	3177	3044	3047
3468	3473	3450	3455	3527

**3.13 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil]benzamid (C2)  
Bileşiminin Kadmiyum Klorürle Reaksiyonunun Bulguları**

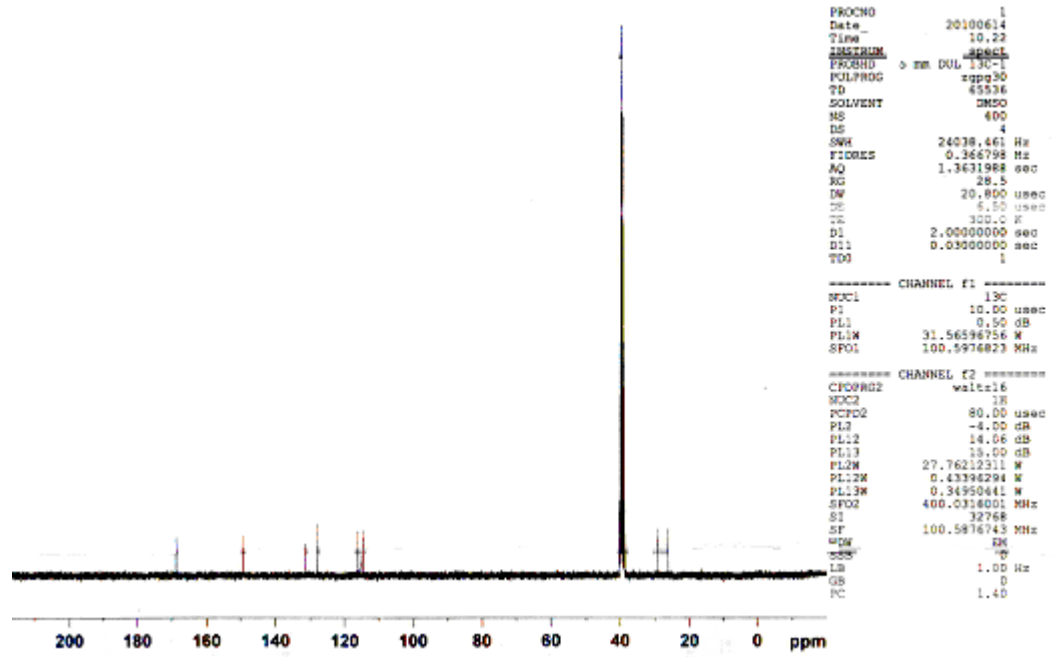
IR:  $\nu$  3333 (N-H), 3066 (Ar-H), 1628 (C=O, birinci amid bandı), 1579 (C=O, ikinci amid bandı), 1604 (C=N), 1489-1448 (C=C),  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO  $d_6$ ):  $\delta$ =8.3 (2H, -CO-NH-), 7.6-6.4 (8H, ArH), 3.3 (4H, -NH-CH<sub>2</sub>-), 1.7 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) :168.72 (ArC-O-NH-), 149.45-114.5 (ArC- H), 40.1 (NCH<sub>2</sub>), 26.1 (-CH<sub>2</sub>-);



Şekil 3.64 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin kadmiyum klorürle kompleksinin FT-IR spektrumu



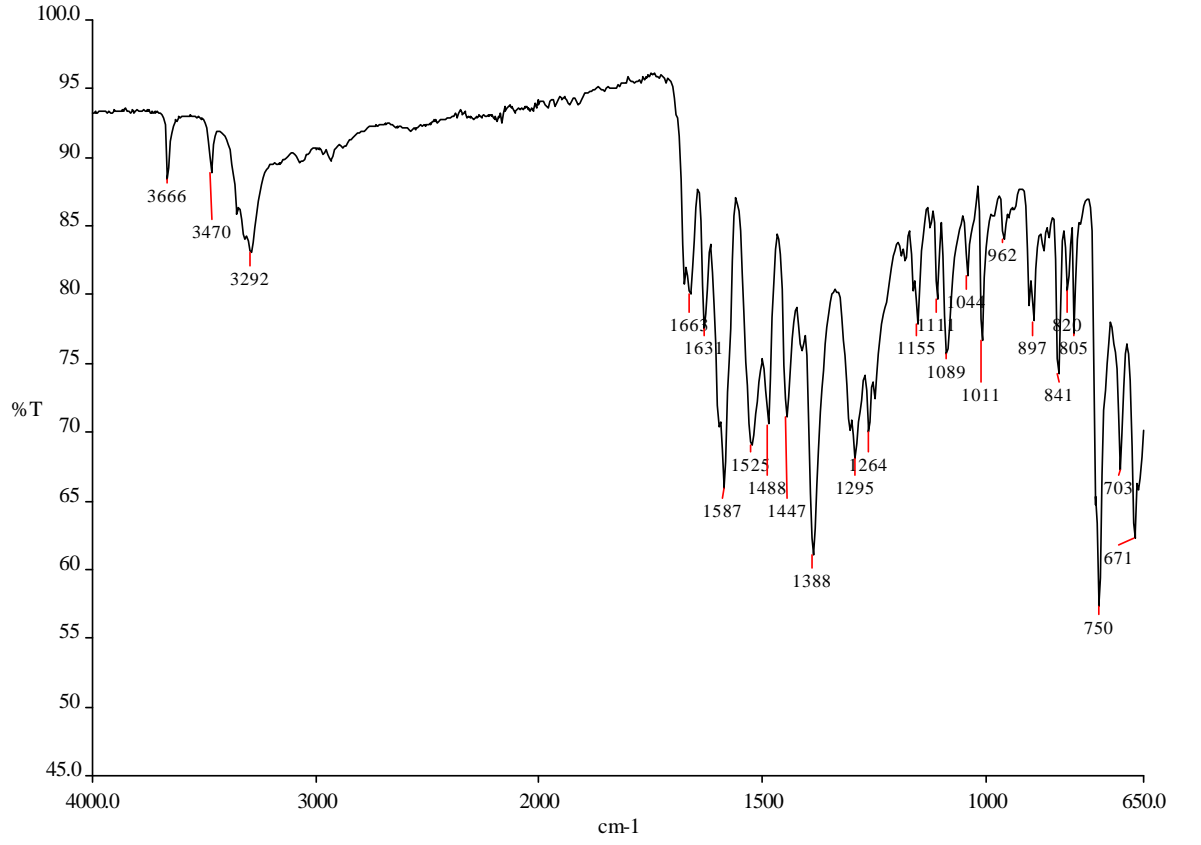
Şekil 3.65 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin kadmiyum klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 3.66 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin kadmiyum klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

### 3.14 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (B8) Bileşiğinin Bakır Klorürle Reaksiyonunun Bulguları

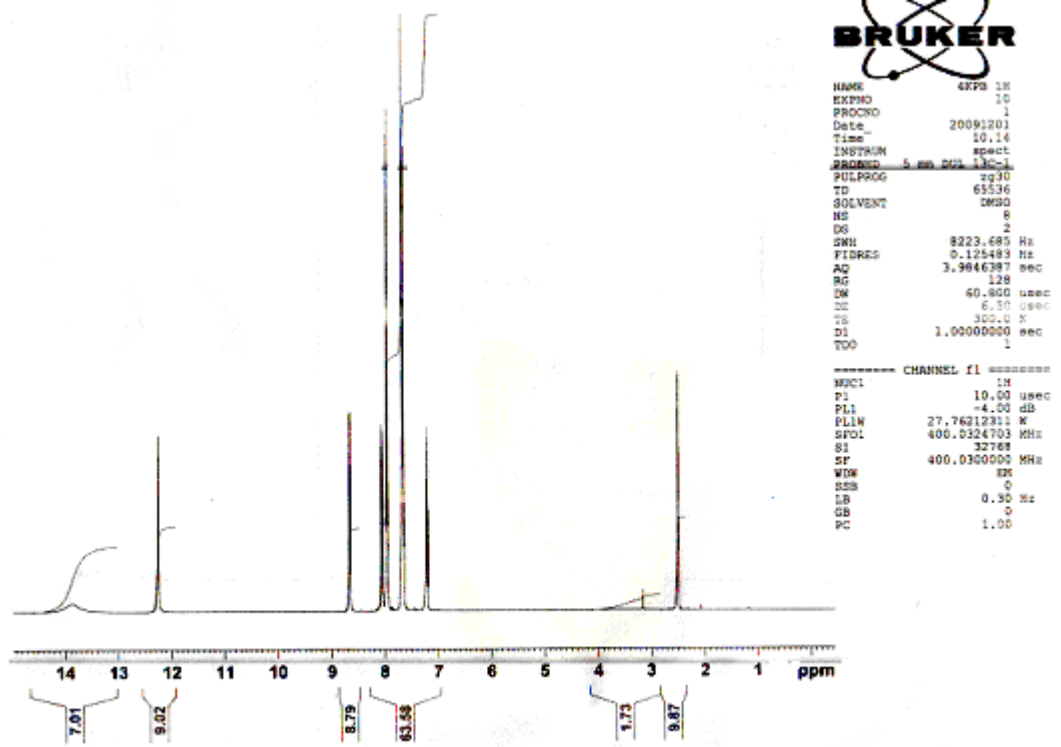
IR: v 3292 (N-H), 1692 (C=O), 1659 (C=O, birinci amid bandı), 1587 (C=O, ikinci amid bandı), 1488-1447 (C=C), cm<sup>-1</sup>



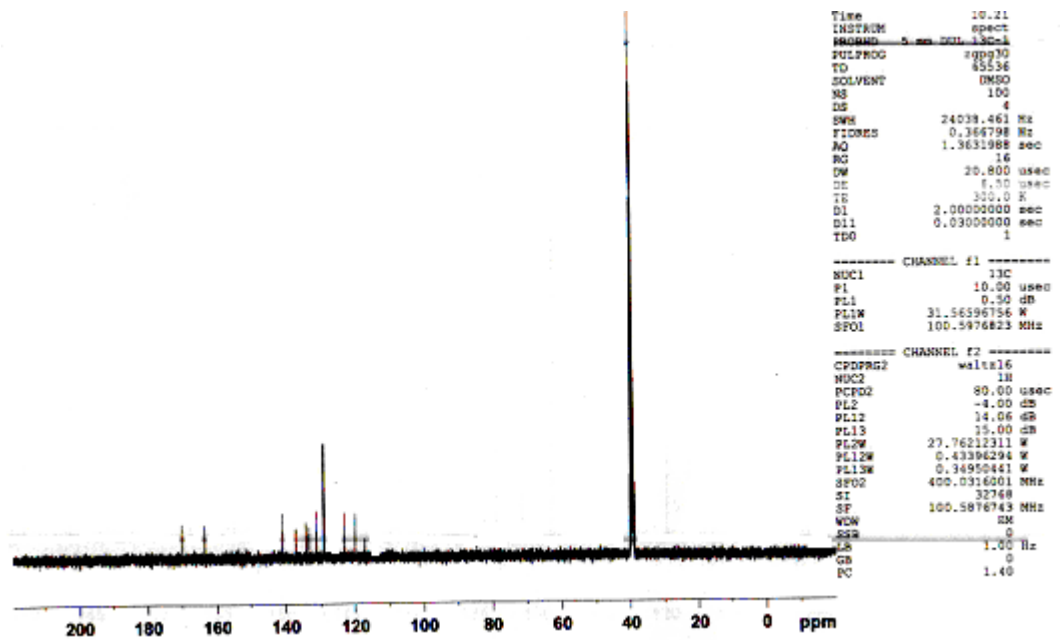
Şekil 3.67 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin bakır klorürle kompleksinin FT-IR spektrumu

### 3.15. N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) Bileşiğinin Kurşun Klorürle Reaksiyonunun Bulguları

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO  $d_6$ ):  $\delta=12.2$  (s, 1H, H<sub>2</sub>, OH), 8.1-7.2 (m, 8H, Ar-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) :170.1 (ArC-O-NH-), 163.58 (ArC-O-), 140.81-117.05 (ArC- H);



Şekil 3.68 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin kurşun klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

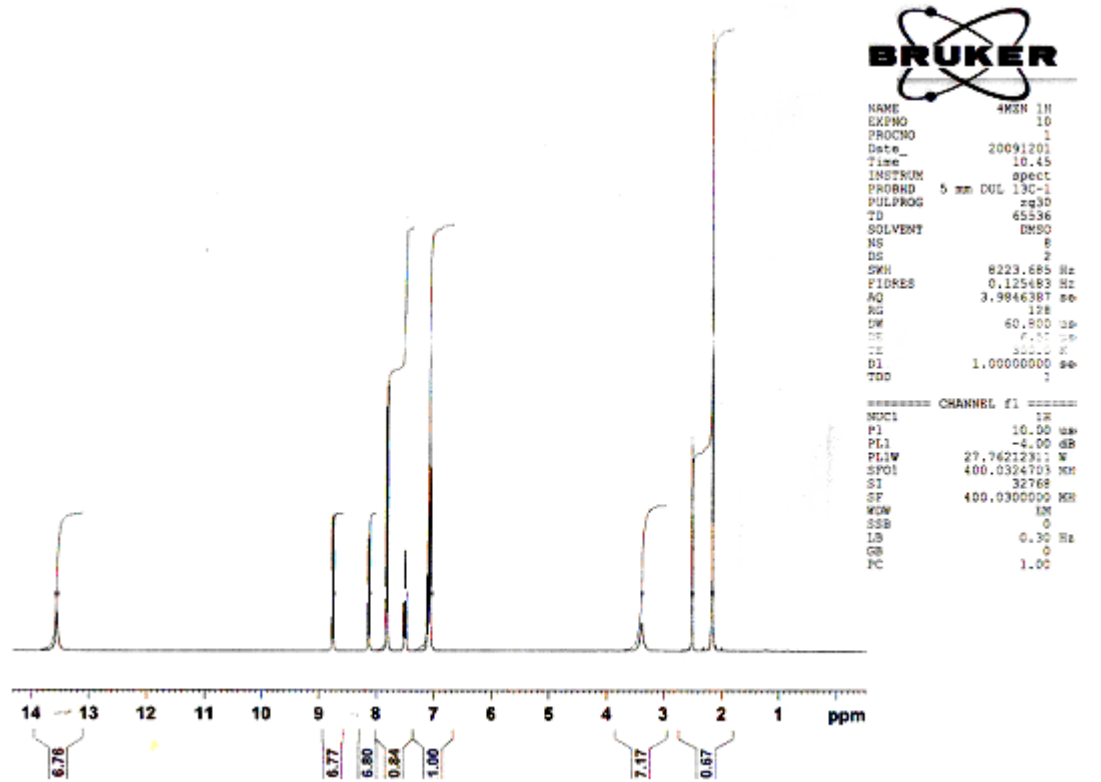


Şekil 3.69 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin kurşun klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

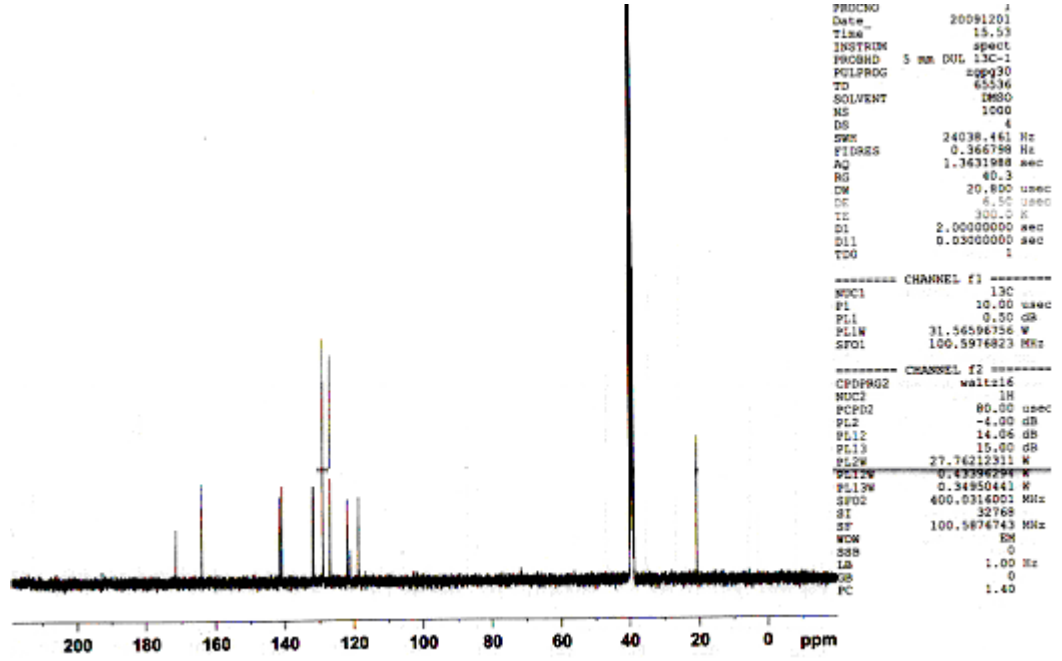


### 3.16 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (B19) Bileşğinin Çinko Klorürle Reaksiyonunun Bulguları

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO  $d_6$ ):  $\delta=12.2$  (s, 1H, H<sub>2</sub>, OH), 8.1-7.2 (m, 8H, Ar-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) :171.6 (ArC-O-NH-), 164.18 (ArC-O-), 141.47-118.68 (ArC- H), 20.77 (Ar -CH<sub>3</sub>);



Şekil 3.70 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (B19) bileşğinin çinko klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 3.71 N-(*p*-Toluid)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin kurşun klorürle kompleksinin DMSO çözücüsünde 300 K ve 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 Kristal Yapıları

Kristal yapı tayininin doğruluğunun bir göstergesi olan R, ölçülen yapı faktörü ve hesaplanan yapı faktörleri genliklerinin farklarını içerdiği, yapı tayininin güvenilirlik parametresidir. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapının çözümü o kadar doğrudur. R değerinin 0.07'den küçük olması gerekmektedir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olmaktadır.

S yerleştirme faktörüdür. Arıtım sonunda  $S \approx 1$  civarında olması istenir. Bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir [69].

N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin, Tablo 3.4'de verilen R değeri 0.021, S değeri 1.03 olarak bulunmuştur. 2-[(4-Metoksibenzoil)amino] benzoik asit (**B3**) bileşiğinin, Tablo 3.9'de verilen R değeri 0.07, S değeri 1.17 olarak bulunmuştur. N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin, Tablo 3.14'de verilen R değeri 0.032, S değeri 1.06 olarak bulunmuştur. N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin, Tablo 3.19'da verilen R değeri 0.041, S değeri 1.03 ve N-(2-amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin, Tablo 3.27'de verilen R değeri 0,032, S değeri 0.82 olarak bulunmuştur.

**B2**, **B3**, **B8**, **B19** ve **C11** kodlu kristallerinin R değerinin 0,07'den küçük olması kristallerin güvenilir, S değerinin 1 civarında olması deneysel ve hesaplanan değerlerle uyumlu olduğunu gösterir.

#### 4.1.1 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin kristal yapısı

N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) kristali, monoklinik kristal sisteminde paketlenmiştir. Monoklinik sistemde birbirine eşit olmayan üç tane eksen mevcuttur. Bunlardan a ve c eksenleri birbirini eğik açı altında ( $\beta \neq 90^\circ$ ) keserler, b eksenini ise, a ve c eksenlerine göre dik konumdadır.  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$  [70].

Molekülün oda sıcaklığında alınan verilerinden yapı çözümüne ulaşılammış, veriler düşük sıcaklıkta (100K) yeniden toplanmış ve istenilen sonuçlar elde

edilmiştir. Bu durum, oda sıcaklığında yapıda kararsız olan kısımların bulunduğu işaret etmektedir.

N-(4-Brombenzoil)-antranilik asidin (**B2**) kristal yapısı Şekil 3.4’de verilmiştir. Ayrıca, molekül içi-moleküller arası hidrojen bağları ve birim hücredeki yerleşimi Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Kristal ile ilgili veriler Tablo 3.4’ de verilmiştir. Şekil 3.6.’daki atom numaralarından yararlanılarak, hazırlanan bağ uzunlukları Tablo 3.5’de, bağ açıları Tablo 3.6’de ve torsiyonel açıları Tablo 3.7’de verilmiştir.

N-(4-Brombenzoil)-antranilik asidin (**B2**) kristal yapısında molekül içi N1–H1...O1 2,676 Å ve moleküller arası O2–H...O1 2.646 Å (Simetri kodu: 1.5–x, 1.5–y+1, 1–z) hidrojen bağları etkileşimi gözlenmiştir.

N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) kristali, C–H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleriyle de üç boyutta paketlenmiştir. C1–C6 halkasındaki konjuge elektronlar, Cg1 merkezini; C9–C14 halkasındaki konjuge elektronlar ise Cg2 merkezini meydana getirmektedir. Bu iki  $\pi$  sistemi arasında meydana gelen  $\pi$ ... $\pi$  etkileşiminde merkezler arasındaki uzaklık Cg1–Cg1=4.926 Å ve Cg2–H6=3.376 Å’dur.

#### 4.1.2 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin kristal yapısı

2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) kristali, triklinik kristal sisteminde paketlenmiştir. Triklinik sistemde eksenler birliğinde uzunlukları birbirinden farklı üç eksen vardır. Bu üç eksen birbirlerini dik olmayan açılar altında keserler.  $a \neq b \neq c$  ve  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  [70].

2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asidin (**B3**) kristal yapısı Şekil 3.10’da verilmiştir. Ayrıca, molekül içi-moleküller arası hidrojen bağları birim hücredeki yerleşimi Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Kristal ile ilgili veriler Tablo 3.9’ da verilmiştir. Şekil 3.12.’deki atom numaralarından yararlanılarak, hazırlanan bağ uzunlukları Tablo 3.10’de, bağ açıları Tablo 3.11’de ve torsiyonel açıları Tablo 3.12’de verilmiştir.

2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asidin (**B3**) kristal yapısında molekül içi N1–H1...O2 2,643 Å ve moleküller arası O1–H...O3 2.645 Å (Simetri kodu: 1–x, 1–y, 1–z) hidrojen bağları etkileşimi gözlenmiştir.

2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) kristali,  $\pi \dots \pi$  etkileşmeleriyle de üç boyutta paketlenmiştir. Şekil 3.10'daki kristal yapısındaki C9-C14 halkasındaki konjuge elektronlar Cg1 merkezini meydana getirmektedir. Bu iki  $\pi$  sistemi arasında meydana gelen  $\pi \dots \pi$  etkileşiminde merkezler arasındaki uzaklık Cg1-Cg1=3.777 Å'dur.

#### 4.1.3 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin kristal yapısı

N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) kristali, monoklinik kristal sisteminde paketlenmiştir.

N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin (**B8**) kristal yapısı Şekil 3.15'de verilmiştir. Ayrıca, molekül içi-moleküller arası hidrojen bağları ve birim hücredeki yerleşimi Şekil 3.16'de gösterilmiştir. Kristal ile ilgili veriler Tablo 3.14'de verilmiştir. Şekil 3.17'deki atom numaralarından yararlanılarak, hazırlanan bağ uzunlukları Tablo 3.15'de, bağ açıları Tablo 3.16'de ve torsiyonel açıları Tablo 3.17'de verilmiştir.

N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asidin (**B8**) kristal yapısında molekül içi N1-H1...O2 2,67 Å ve moleküller arası O1-H...O2 2.67 Å (Simetri kodu: -x,2-y,1-z) hidrojen bağları etkileşimi gözlenmiştir.

N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) kristalinde de, C-H... $\pi$  ve  $\pi \dots \pi$  etkileşmeleriyle üç boyutta paketlenme olmuştur. C1-C6 halkasındaki konjuge elektronlar, Cg1 merkezini; C9-C14 halkasındaki konjuge elektronlar ise Cg2 merkezini meydana getirmektedir. Bu iki  $\pi$  sistemi arasında meydana gelen  $\pi \dots \pi$  etkileşiminde merkezler arasındaki uzaklık Cg1-Cg1=4.485 Å ve Cg2-H11=3.076 Å'dur.

#### 4.1.4 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin kristal yapısı

N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) kristali, monoklinik kristal sisteminde paketlenmiştir.

N-(*p*-Toluil)antranilik asidin (**B19**) kristal yapısı Şekil 3.22'de verilmiştir. Ayrıca, molekül içi-moleküller arası hidrojen bağları ve birim hücredeki yerleşimi ise Şekil 3.23'de gösterilmiştir. Kristal ile ilgili veriler Tablo 3.19'da verilmiştir. Şekil 3.24'deki atom numaralarından yararlanılarak, hazırlanan bağ uzunlukları

Tablo 3.20’de, bağ açıları Tablo 3.21’de ve torsiyonel açıları Tablo 3.22’de verilmiştir.

N-(*p*-Toluil)antranilik asidin (**B19**) kristal yapısında molekül içi N1–H1...O2 2,636 Å ve moleküller arası O1–H...O3 2.638 Å (Simetri kodu: 2-x,-1/2+y,1/2-z) hidrojen bağları etkileşimi gözlenmiştir.

N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) kristali, C–H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleriyle de üç boyutta paketlenmiştir. C1–C6 halkasındaki konjuge elektronlar, Cg1 merkezini; C9–C14 halkasındaki konjuge elektronlar ise Cg2 merkezini meydana getirmektedir. Bu iki  $\pi$  sistemi arasında meydana gelen  $\pi$ ... $\pi$  etkileşiminde merkezler arasındaki uzaklık Cg1–Cg1=4.515 Å ve Cg2–H11=3.476 Å’dur.

#### 4.1.5 N-(2-Amino-benzoil)-N’-fenil hidrazin (C11) bileşiğinin kristal yapısı

N-(2-Amino-benzoil)-N’-fenil hidrazin (**C11**) kristali, monoklinik kristal sisteminde paketlenmiştir.

N-(2-Amino-benzoil)-N’-fenil hidrazinin (**C11**) kristal yapısı Şekil 3.43’de verilmiştir. Ayrıca, molekül içi-moleküller arası hidrojen bağları ve birim hücredeki yerleşimi ise Şekil 3.44’de gösterilmiştir. Kristal ile ilgili veriler Tablo 3.27’de verilmiştir. Şekil 3.45.’deki atom numaralarından yararlanılarak, hazırlanan bağ uzunlukları Tablo 3.28’de, bağ açıları Tablo 3.29’da ve torsiyonel açıları Tablo 3.30’da verilmiştir.

N-(2-Amino-benzoil)-N’-fenil hidrazinin (**C11**) kristal yapısında molekül içi N1–H1...O1 2,844 Å ve moleküller arası O1–H...N2 2.899 Å (Simetri kodu: x,1/2-y,-1/2+z) hidrojen bağları etkileşimi gözlenmiştir.

N-(2-Amino-benzoil)-N’-fenil hidrazin (**C11**) kristali, C–H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleriyle de üç boyutta paketlenmiştir. C1–C6 halkasındaki konjuge elektronlar, Cg1 merkezini; C8–C13 halkasındaki konjuge elektronlar ise Cg2 merkezini meydana getirmektedir. Bu iki  $\pi$  sistemi arasında meydana gelen  $\pi$ ... $\pi$  etkileşiminde merkezler arasındaki uzaklık Cg2–Cg2=3.8 Å ve Cg1–H1B=2.976 Å’dur.

## 4.2 Bağıl Enerji ve Gerilme Potansiyeli

Moleküllerin uzaysal yapılarını ve bunların değişme ihtimallerini belirlemek için bunların iç enerjilerini belirlemek gereklidir. Bu enerji, moleküllerin yapısını belirleyen değişkenin karışık fonksiyonu olabilir. Fiziksel sistemin denge durumu, enerjinin minimumuna karşılık geldiğinden, bu fonksiyonun değişkenlerle ilgili olarak minimum değerleri belirtilmelidir. Molekül sel sistemlerde ortaya çıkabilecek molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, denge durumu üzerinde oldukça etkinlik göstermektedir. Günümüzde bu durumlar belirli yaklaşımlar kullanılarak bilgisayar sistemlerinde çözülebilmektedir. Molekül sel sistemlerde,  $\sigma$ -bağı etrafında grupların dönmesinden meydana gelen geçici molekül şekline, molekülün konformasyonları, grupların  $\sigma$ -bağı etrafında dönmeleri sonucu molekülün uğradığı enerji değişiminin analizine de konformasyon analizi denir.

Denge dihedral açısı moleküllerin geometrisinde önemli bir etmendir. Çünkü denge dihedral açısı moleküldeki etkileşen iki kuvvetin denge durumunda oluşmaktadır. Bu etkileşimlerden biri karbonil ve azot üzerinde bulunan  $\pi$  -elektronları etkileşimi (Bu etkileşim halkaları düzlemsel tutma eğilimindedir) diğeri ise halkalar üzerinde bulunan p-atomlarının sterik etkileşimidir (Bu etkileşim halkaları düzlemsellikten ayırma eğilimindedir). Bu çalışmada denge durumu dihedral açıları; karbonil ile azot arasındaki (O-C-N-H) açısıdır. Amitlerdeki C-N dönme engelleri (yaklaşık 15-20 kcal/mol) amit rezonansının neden olduğu kısmi çift bağ karakterinden kaynaklanır [1].

Bu kısımda çalışılan moleküllerin geometrik optimizasyonları, B3LYP/6-31+G(d,p) modelleri ile hiçbir sınırlama yapılmadan hesaplandı. Daha sonra Gauss-view programı yardımıyla karbonille azot arasındaki dihedral açıları sırasıyla 180-0 derece olarak ayarlandı. Buradan elde edilen geometriler sp (tek nokta enerji) hesabına tabi tutuldu. Elde edilen enerji değerleri Tablo 4.1'de verildi.

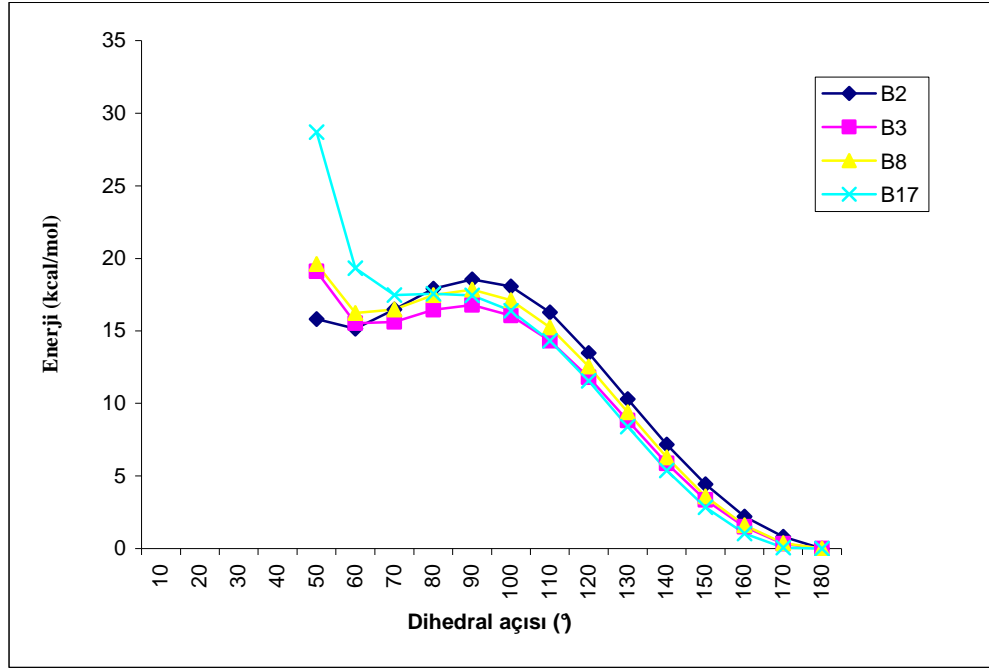
Tablo 4.1 B3LYP/6-31+G(d,p) modeli ile hesaplanan **B2**, **B3**, **B8**, **B19** kodlu moleküllerin bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi grafiği

Dihedral açısı	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B8</b>	<b>B19</b>
0	576.81	781.27	786.24	517.51
10	250.85	453.75	456.16	767.34
20	102.40	192.56	192.57	379.77
30	43.79	76.44	76.66	153.44
40	22.27	33.41	33.77	60.37
50	15.83	19.1	19.61	28.69
60	15.16	15.53	16.24	19.33
70	16.48	15.62	16.49	17.48
80	17.92	16.47	17.48	17.56
90	18.56	16.79	17.85	17.45
100	18.07	16.06	17.13	16.40
110	16.28	14.33	15.25	14.33
120	13.49	11.80	12.53	11.56
130	10.30	8.82	9.40	8.40
140	7.17	5.87	6.28	5.37
150	4.42	3.35	3.60	2.84
160	2.20	1.50	1.61	1.04
170	0.81	0.33	0.38	0.07
180	0	0	0	0

Genel olarak, 0-40 arası derecelerde yüksek enerji değeri gözlenmektedir. Bunun nedeni, iki fenil grubunun bu derece aralıklarındaki sterik etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

Dihedral ve bağıl enerji değerleri kullanılarak oluşturulan grafik incelendiğinde çalışılan amit yapılarında C-N dönme engelinin olduğu görülmektedir (Şekil 4.1).





Şekil 4.1 B3LYP/6-31+G(d,p) modeli ile hesaplanan **B2**, **B3**, **B8**, **B19** moleküllerin kcal/mol cinsinden bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi (50°-180° arası)

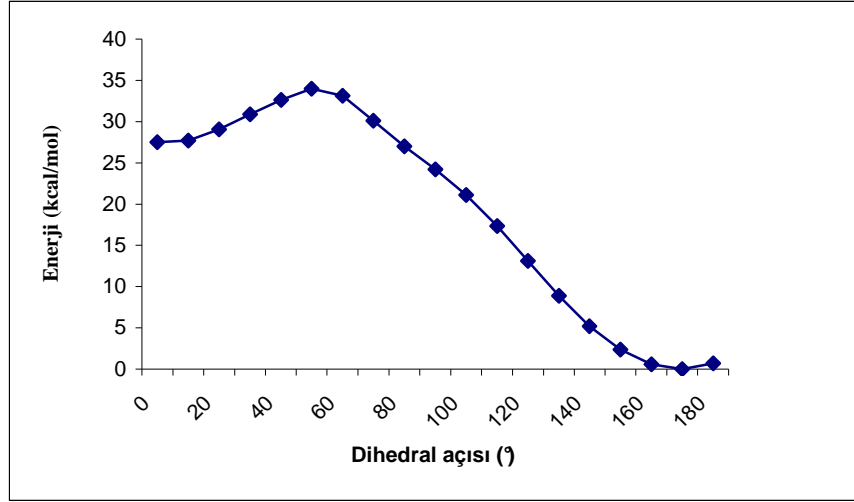
Aynı şekilde incelenen **C11** numaralı molekülün bağıl enerji değerlerinin dihedral açığa göre değişimi, C-N dönme engelini yaklaşık 34 kcal/mol olduğunu belirtmektedir.

Tablo 4.2 B3LYP/6-31+G(d,p) modeli ile hesaplanan **C11** kodlu molekülün kcal/mol cinsinden bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi grafiği

Dihedral açısı	<b>C11</b>
0	27.49
10	27.70
20	29.05
30	30.89
40	32.61
50	34.00
60	33.13
70	30.09
80	27.01
90	24.21
100	21.11
110	17.33

Tablo 4.2'nin devamı

120	13.10
130	8.90
140	5.20
150	2.35
160	0.58
170	0
180	0.68



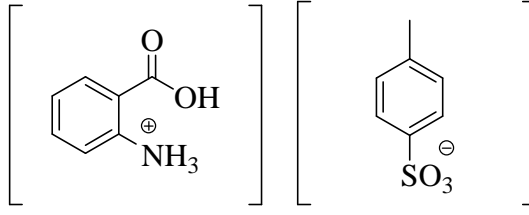
Şekil 4.2 B3LYP/6-31+G(d,p) modeli ile hesaplanan **C11** kodlu molekülün kcal/mol cinsinden bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

### 4.3 Proton transferi

Proton transferi ve hidrojen bağına organik ve biyoorganik kimyada sık rastlanır [71]. Hidrojen bağı son yıllarda dikkat çeken bir konudur. Çünkü hidrojen bağı oluşumunda proton transferi ara süreç olarak görülebilir [72].

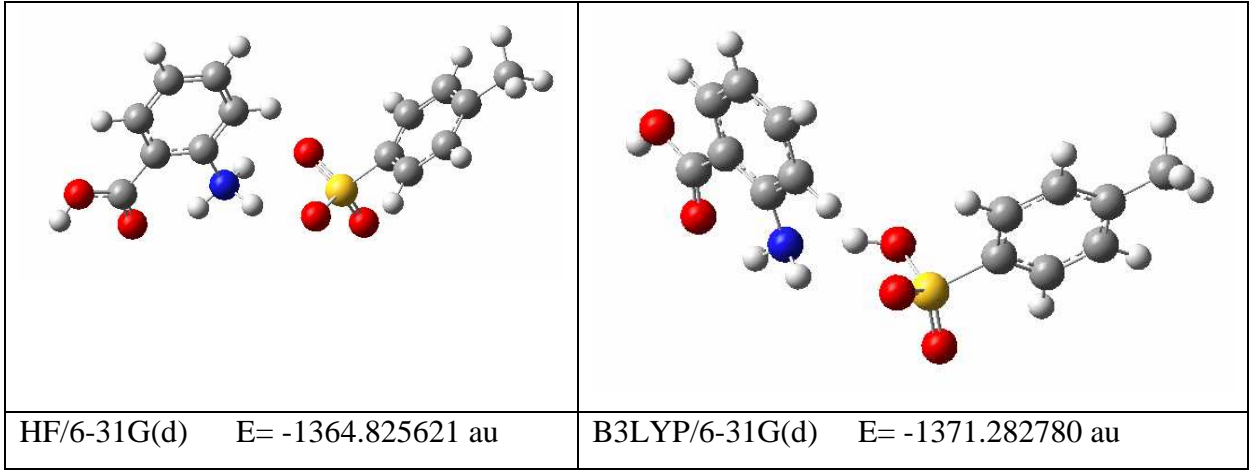
Proton transferi özellikle  $\pi$ -konjüge sistemle birleştirildiğinde moleküler ve elektronik yapıların modifikasyonuna eşlik edebilir. Moleküller arası veya molekül içi proton transferi organik katıların fiziksel özelliklerinin çeşitliliğinin kontrolünde etkilidir [73].

Proton transfer özelliğinin incelenmesi amacıyla ilk olarak 2-karboksianilin *p*-toluensülfonat (**A12**) yapısının HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Özellikle kristal yapısında transfer olacak proton amino grubunda konumlanmıştır.



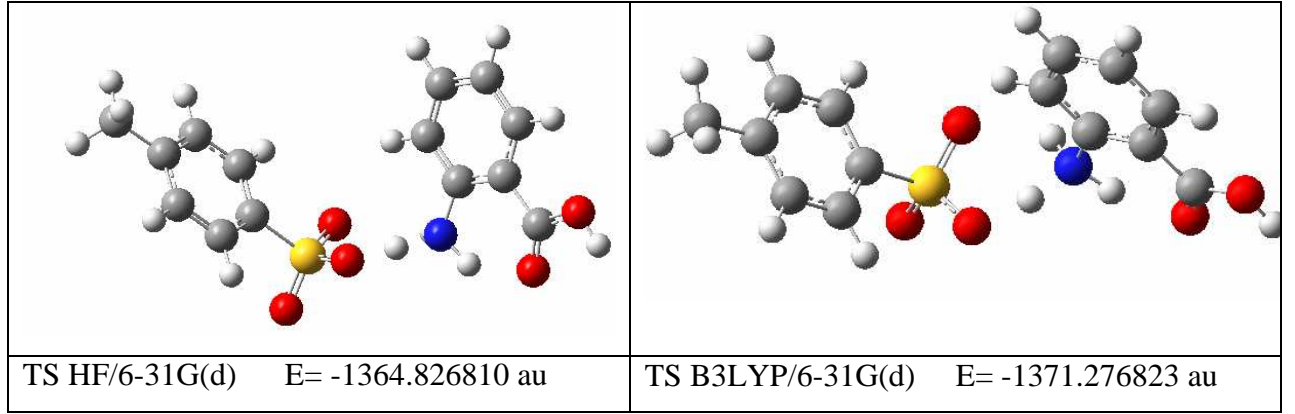
Şekil 4.3. 2-Karboxianilinyum *p*-toluensülfonat (A12) bileşiğinin yapısı

Hesapsal yöntemleri kullanarak elde edilen sonuçlara göre, ab-initio metodu bu protonu aynı şekilde amino grup üzerine konumlanmıştır. Bununla birlikte, DFT metodunda tam tersi bir durum gözlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 2-Karboxianilinyum *p*-toluensülfonat (A12) bileşiğinin HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) düzeylerinde optimize edilmiş yapısı

Proton transferi için gereken enerjiyi bulmak amacıyla geçiş yapısı (TS) hesaplamaları HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) düzeylerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5). Bulunan geçiş yapılarının doğruluğunu tespit etmek amacıyla, sanal frekans (imaginary frequency) Gauss-View programı yardımıyla irdelenmiştir.



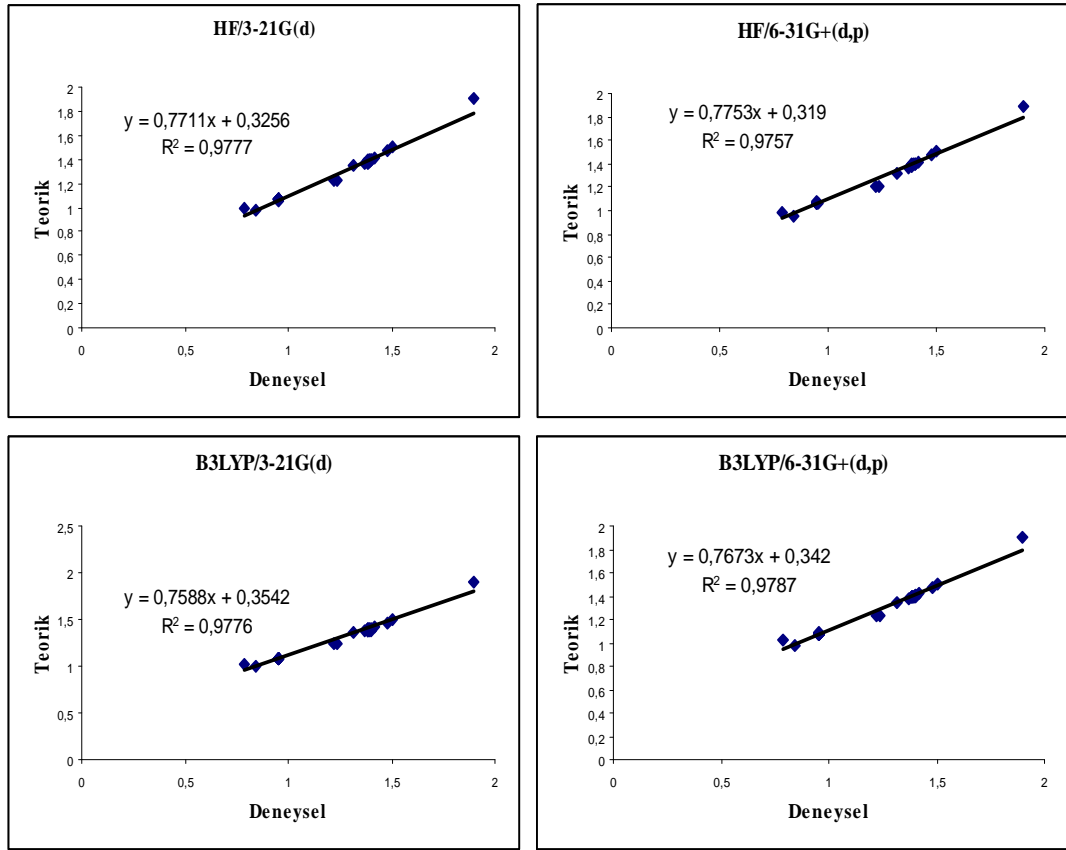
Şekil 4.5 2-Karboksianilinyum *p*-toluensülfonat (**A12**) bileşiğinin geçiş yapısı (TS) HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) düzeylerinde yapısı

Buradan elde edilen eksi frekansın ilgili geçiş yapısına ait olduğu ortaya çıkarılmıştır. Proton transfer hareketi için gereken enerji değerleri hesaplanmış, B3LYP/6-31G(d) düzeyinde sülfite grubundan protonun koparak amino grubuna bağlanması için 3,7 kcal/mol'lük bir enerjinin gerekli olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte ab-initio metodu kullanılarak amino grubundan koparak sülfite grubuna bağlanması için gereken enerji -0,75 kcal/mol olarak tespit edilmiştir. Bulunan enerji değerinin eksi olması, bu olayın kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir.

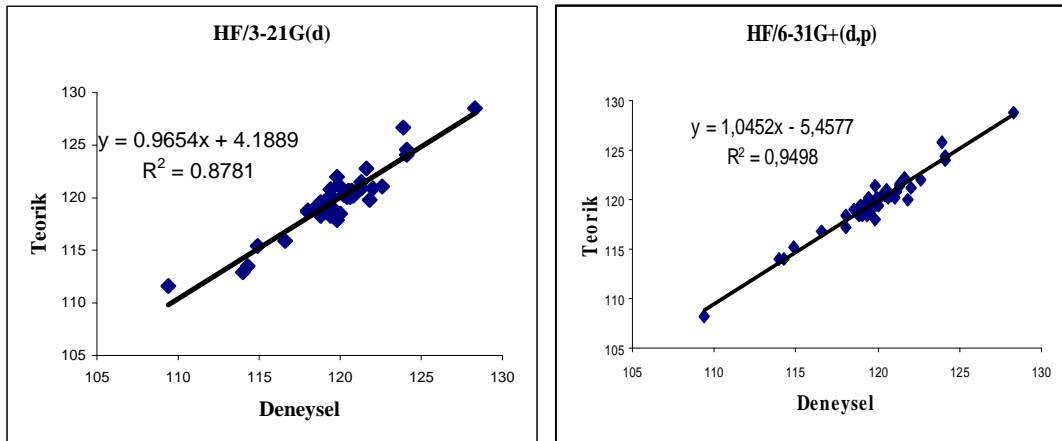
#### 4.4 Moleküllerin Geometrik Parametreleri

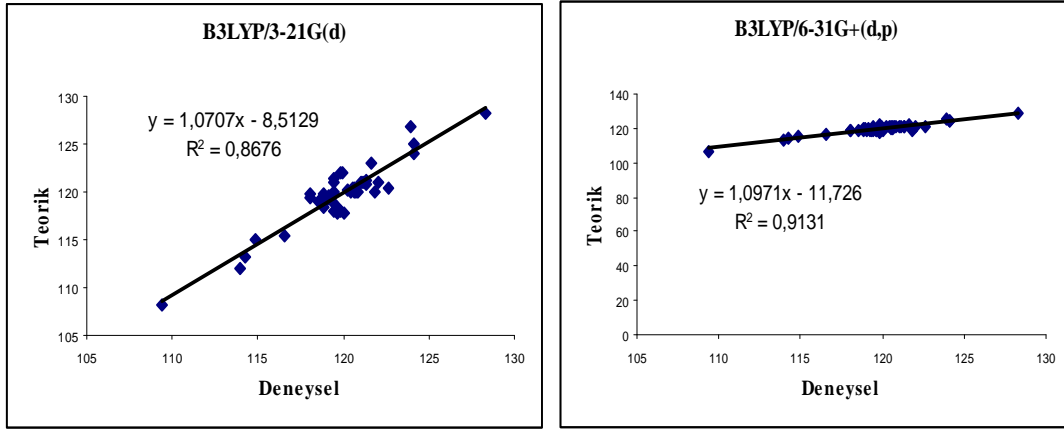
**B2**, **B3**, **B8**, **B19** ve **C11** kodlu bileşiklerin moleküler yapıları X-Işını kristalografisi metodu ile ortaya konulmuştur. Elde edilen geometrik veriler sırasıyla Tablo 3.4, Tablo 3.9, Tablo 3.14, Tablo 3.19 ve Tablo 3.27'de verilmiştir.

DeneySEL ve hesaplanan geometrik değişkenler arasındaki bağıntıyı belirlemek amacıyla, Excel programında grafikler çizilerek bağıntı katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda ab-initio ve DFT teorilerinden HF/3-21G(d), HF/6-31G+(d,p), B3LYP/3-21G(d), B3LYP/6-31G+(d,p) düzeyleri kullanılmıştır.



Şekil 4.6 N-(4-Brombenzoyl)-antranilik asit (B2) bileşiminin bağ uzunlukları (Deneyisel/Teorik) grafiği





Şekil 4.7 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin bağ açıları (Deneysel/Teorik) grafiği

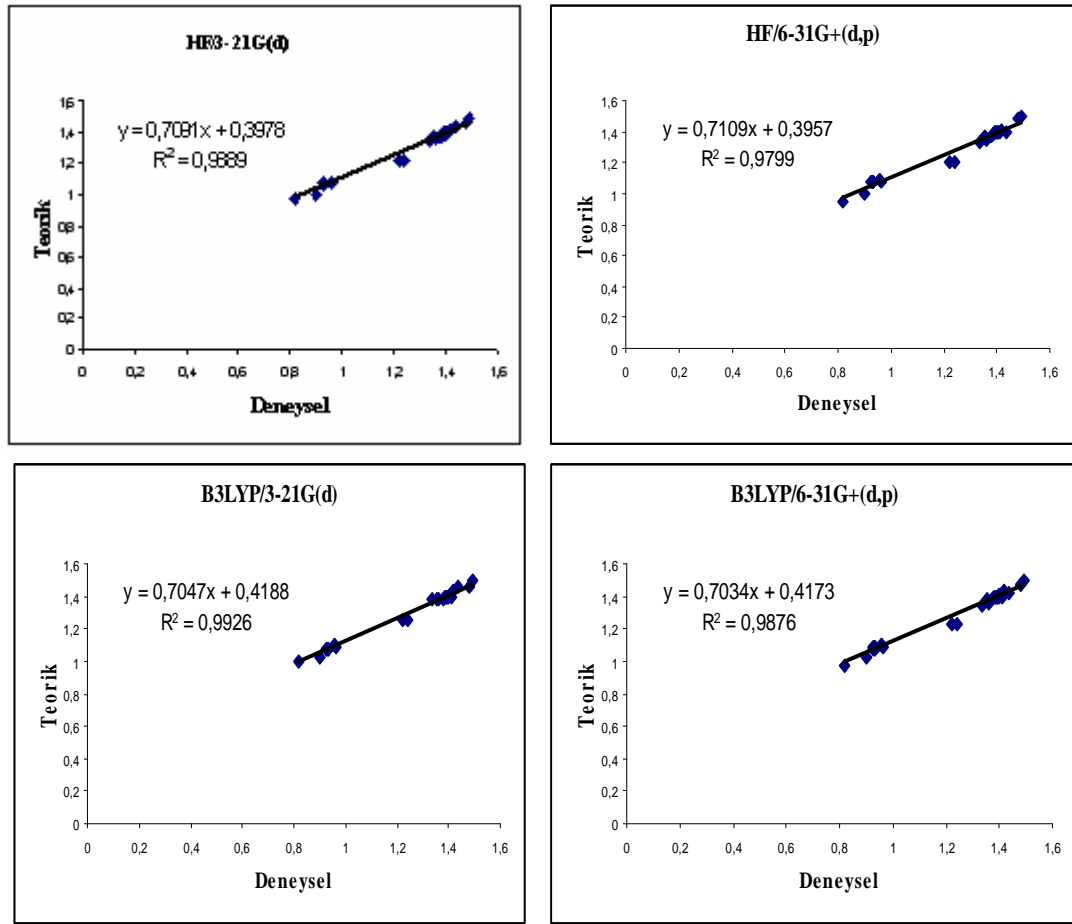
N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin C25-Br1 bağ uzunluğunun deneysel değeri 1.90 Å bulunmuştur. Tablo 3.5’de verilen HF/3-21G(d) yönteminde 1.90 Å, HF/6-31+G(d,p) yönteminde 1.89 Å, B3LYP/3-21(G) yönteminde 1.91 Å ve B3LYP/6-31+G(d,p) yönteminde 1.90 Å olarak hesaplanmıştır. Deneysel bağ uzunluğu değerler ile iki metot ve dört farklı temel sette yapılan hesaplamalar uyum göstermektedir.

N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin, benzen halkasındaki C–C–C iç açılarında 120°’den sapmalar (116.6° ile 122.6° arasında) görülmektedir. C9–C8–N6 açıları için hesaplamaların 120°’den 0.3-0.9 ° küçük olduğu ve C16–C8–N6 açıları için hesaplamaların 120°’den 0.8-1.4° arasında büyük olduğu görülmektedir.

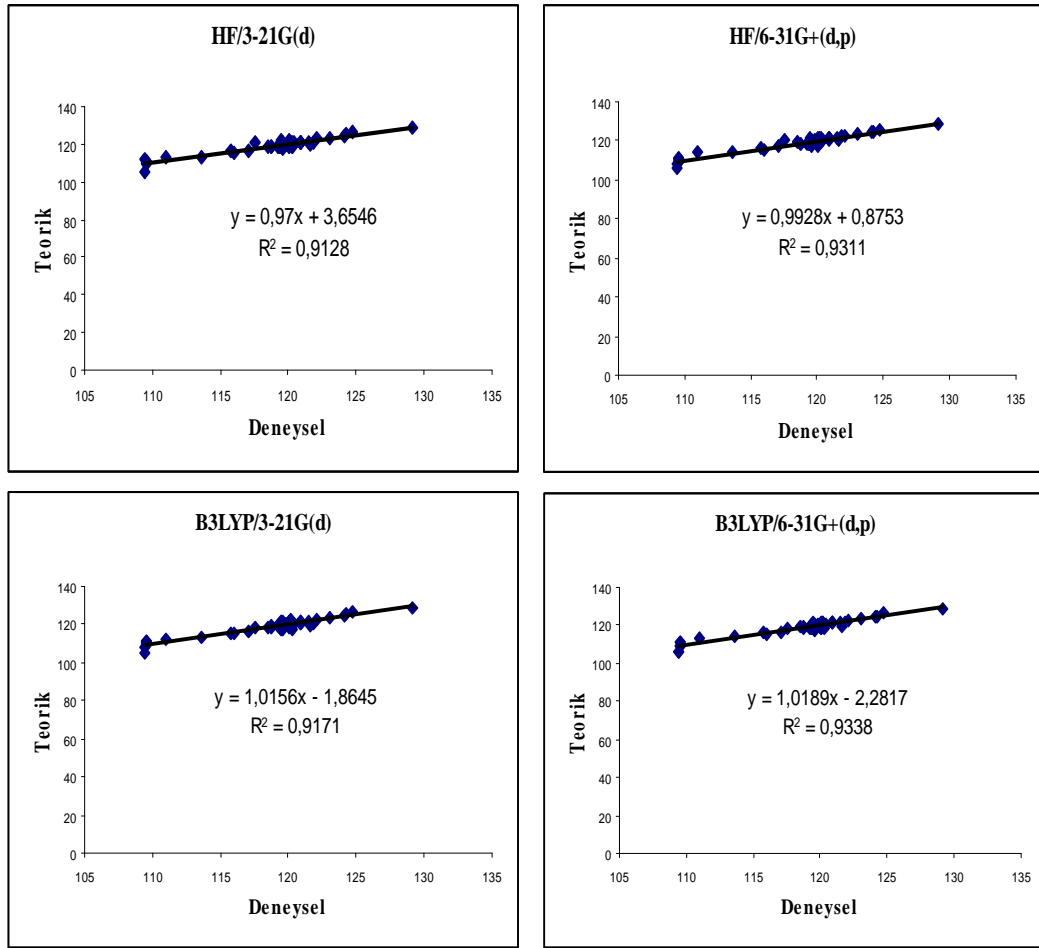
Şekil 4.3’de verilen B2 molekülüne ait hesapsal ve deneysel bağ uzunlukları grafiklerindeki korelasyon değerleri B3LYP/6-31+G(d,p) yönteminde 0,9787, B3LYP/3-21(G) yönteminde 0,9776, HF/3-21(G) 0,9777 ve HF/6-31+G(d,p) yönteminde 0,9575 olarak bulunmuştur. B3LYP/6-31+G(d,p) yönteminde bağ uzunlukları için hesaplanan değerler ile deneysel değerlerin birbirine daha yakın olduğu görülmektedir. Genel olarak, bağ uzunlukları denklemlerinin eğim değerleri birden küçük olduğundan, HF/3-21G(d), HF/6-31+G(d,p), B3LYP/3-21(G) ve B3LYP/6-31G+(d,p) seviyelerinde yapılan hesaplamalarda, bağ uzunluklarının deneysel değerlerden daha kısa olarak elde edildiği söylenebilmektedir

N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin bağ açılarının korelasyon değerleri HF/6-31+G(d,p) yönteminde 0,9498, HF/3-21(G) yönteminde 0,8781,

B3LYP/3-21(G) 0,8676 ve B3LYP/6-31+G(d,p) yönteminde 0,9131 olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). HF/6-31+G(d,p) düzeyinde yapılan hesaplamaların HF/3-21(G), B3LYP/3-21(G), B3LYP+G(d,p) düzeylerinden daha üstün olduğunu göstermektedir. Genel olarak, bağ açıları denklemlerinin eğim değerleri birden büyük olduğundan HF/6-31+G(d,p), B3LYP/3-21(G) ve B3LYP/6-31G+(d,p) seviyelerinde yapılan hesaplamalarda bağ açıları deneysel değerlerden daha büyük elde edildiği söylenebilmektedir.



Şekil 4.8 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği



Şekil 4.9 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin bağ açıları (Deneysel/Teorik) grafiği

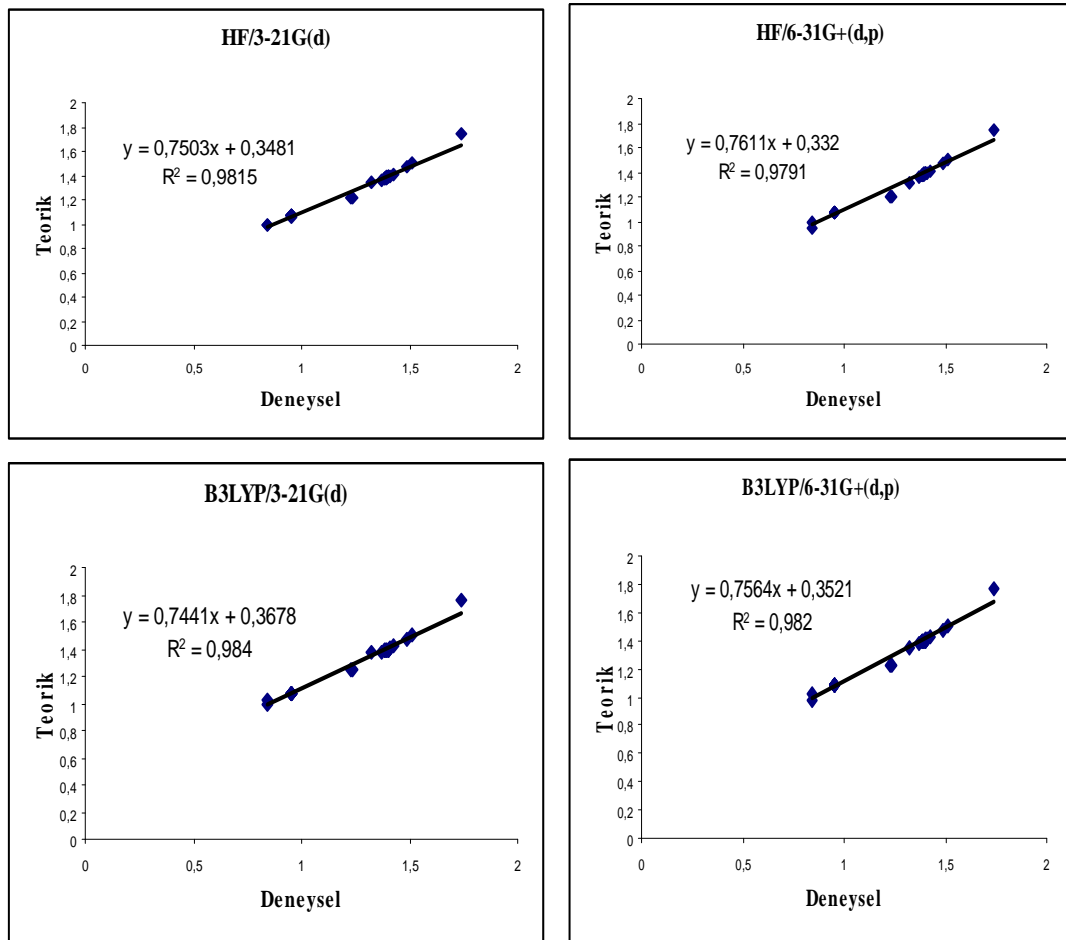
Tablo 3.10' da verilen 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin N6-C19 bağ uzunluğu değerine bakıldığında HF metodunun B3LYP metoduna göre deneysel verisi daha küçük sonuçlar verdiği görülmektedir. İki metottaki düzeylerde de teorik hesaplamalar deneysel değerlerden büyük hesaplanmıştır. N6-C8 bağ uzunluğunun deneysel değeri 1.41 Å olmasına rağmen, bütün düzeylerde 1.39 Å hesaplanmıştır.

2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin 3-21G(d) ve 6-31G+(d,p) baz seti ile HF ve B3LYP yöntemleri için bağ uzunluğu grafiklerinin korelasyon değerleri Şekil 4.5'de bulunmuştur. Bulunan değerler hesaplamaların deneysel frekanslar ile yakın uyum içinde olduğu ve B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9926 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir. Genel olarak, bağ uzunlukları denklemlerinin eğim değerleri birden küçük

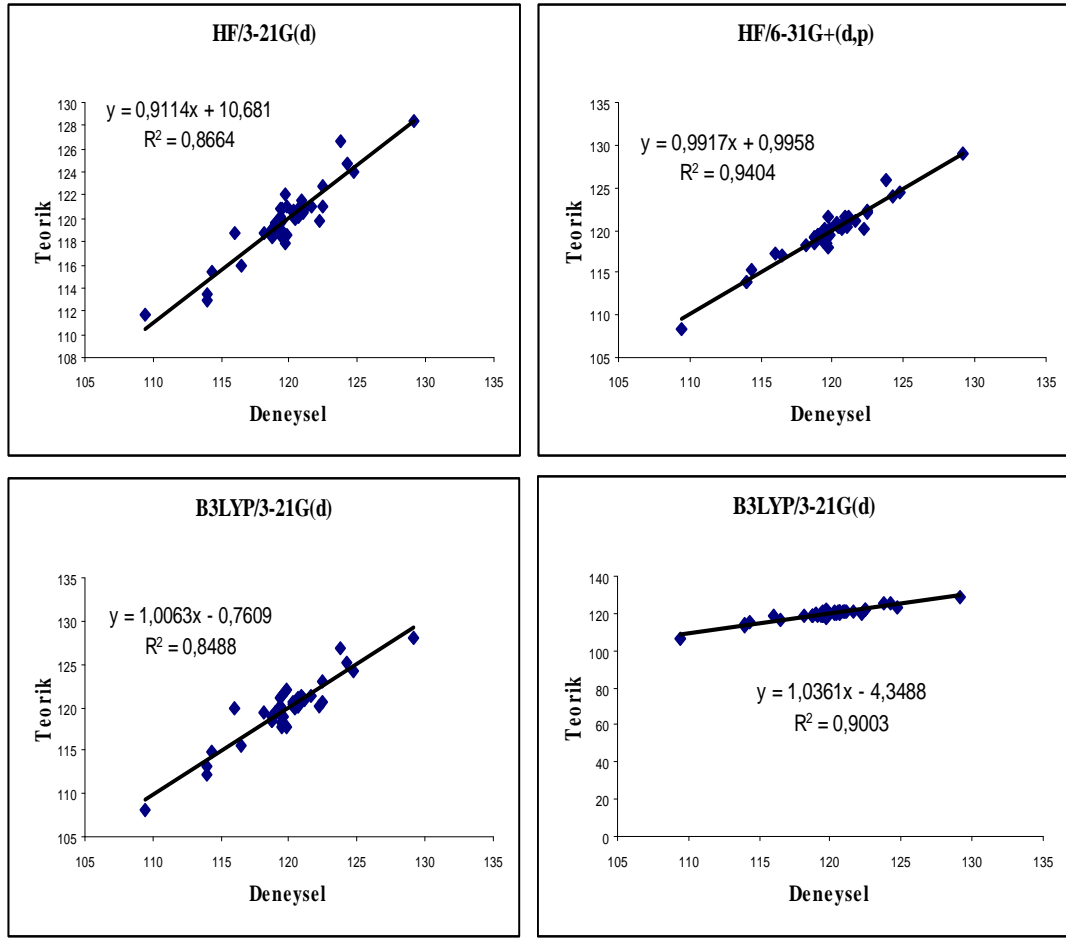


olduğundan, HF ve B3LYP seviyelerinde yapılan hesaplamalarda, bağ uzunluklarının deneysel değerlerden daha kısa olarak elde edildiği söylenebilmektedir.

2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin HF/3-21G(d), HF/6-31G+(d,p), B3LYP/3-21G(d) ve B3LYP/6-31G+(d,p) düzeyinde bağ açıları grafiklerinin korelasyon değerleri Şekil 4.6'da bulunmuştur. B3LYP/6-31G+(d,p) yönteminin 0,9338 korelasyon değeri ile diğer düzeylerden daha üstün olduğu görülmektedir. Genel olarak, bağ açıları denklemlerinin eğim değerleri birden büyük olduğundan, B3LYP/3-21(G) ve B3LYP/6-31G+(d,p) seviyelerinde yapılan hesaplamalarda, bağ açılarının deneysel değerlerden daha büyük olarak elde edildiği söylenebilmektedir (Şekil 4.6.).



Şekil 4.10 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği

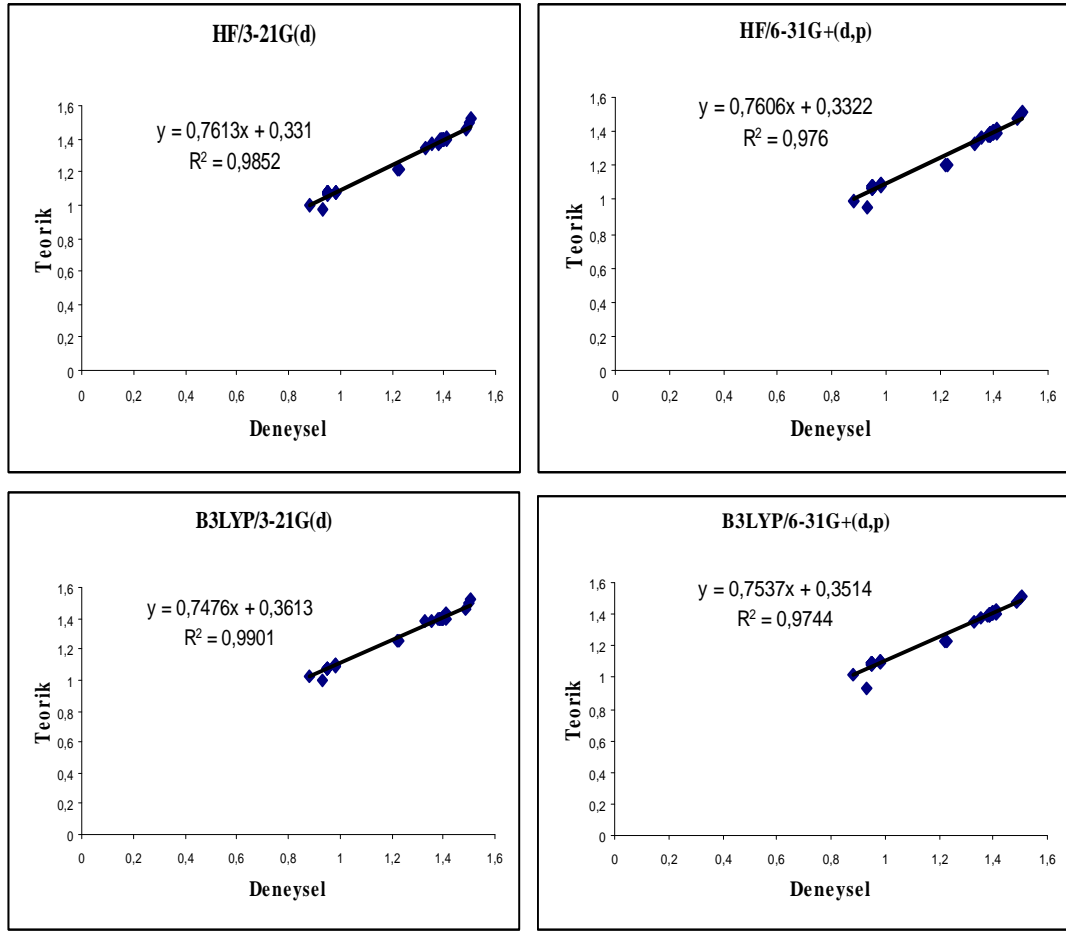


Şekil 4.11 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin bağ açıları (Deneyisel/Teorik) grafiği

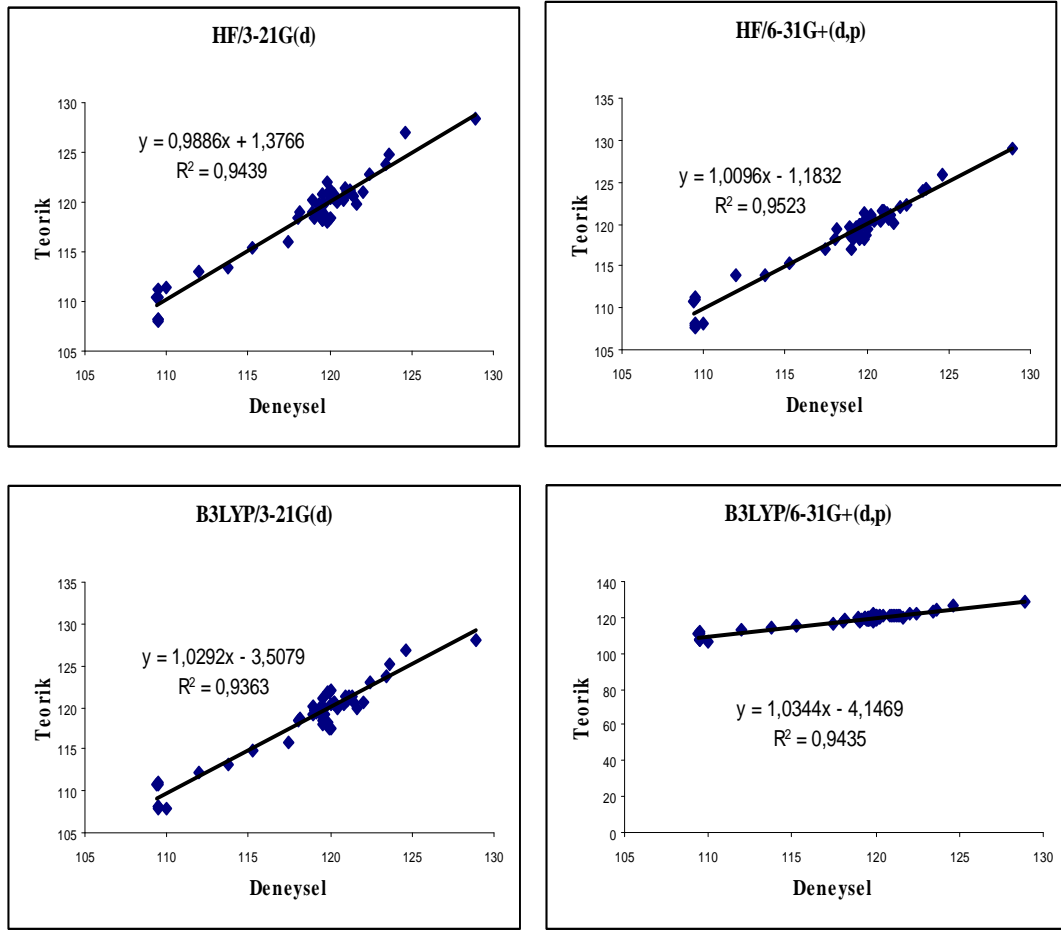
N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin C25-C11 bağ uzunluğunun deneysel değeri HF/6-31+G(d,p) yöntemiyle aynı değerdedir. Diğer tüm metotlarda ise, 0,01 Å (HF 3-21G(d)) ile 0,02 Å (B3LYP/3-21(G) ve B3LYP/6-31+G(d,p)) arasında deneysel değerlerden büyük hesaplamıştır.

N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin 3-21G(d) ve 6-31G+(d,p) baz seti ile HF ve B3LYP yöntemleri için bağ uzunluğu grafiklerinin korelasyon değerleri Şekil 4.7'de bulunmuştur. Bulunan değerler hesaplamaların deneysel frekanslar ile yakın uyum içinde olduğu ve B3LYP/3-21G(d) düzeyinin 0,984 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir. Genel olarak, bağ uzunlukları denklemlerinin eğim değerleri birden küçük olduğundan, HF ve B3LYP seviyelerinde yapılan hesaplamalarda, bağ uzunluklarının deneysel değerlerden daha kısa olarak elde edildiği söylenebilmektedir.

HF/3-21G(d), HF/6-31G+(d,p), B3LYP/3-21G(d) ve B3LYP/6-31G+(d,p) yöntemleri ile bağ açıları grafiklerinin korelasyon değerleri Şekil 4.8'de bulunmuştur. HF/6-31G+(d,p) yönteminin 0,9404 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğunu görülmektedir. Genel olarak, bağ açıları denklemlerinin eğim değerleri birden büyük olduğundan, B3LYP/3-21(G) ve B3LYP/6-31G+(d,p) düzeyinde yapılan hesaplamalarda, bağ açılarının deneysel değerlerden daha büyük olarak elde edildiği söylenebilmektedir.



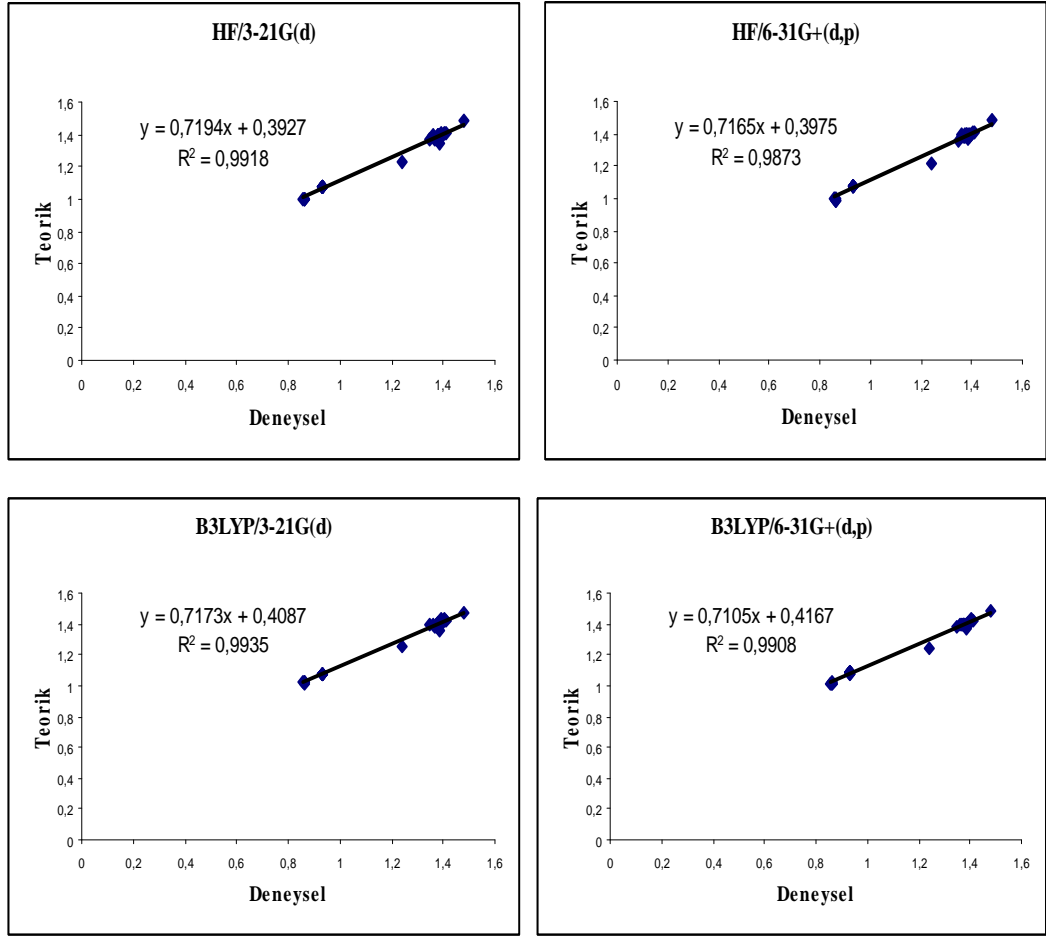
Şekil 4.12 N-(*p*-Toluid)antranilik asit (B19) bileşiğinin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği



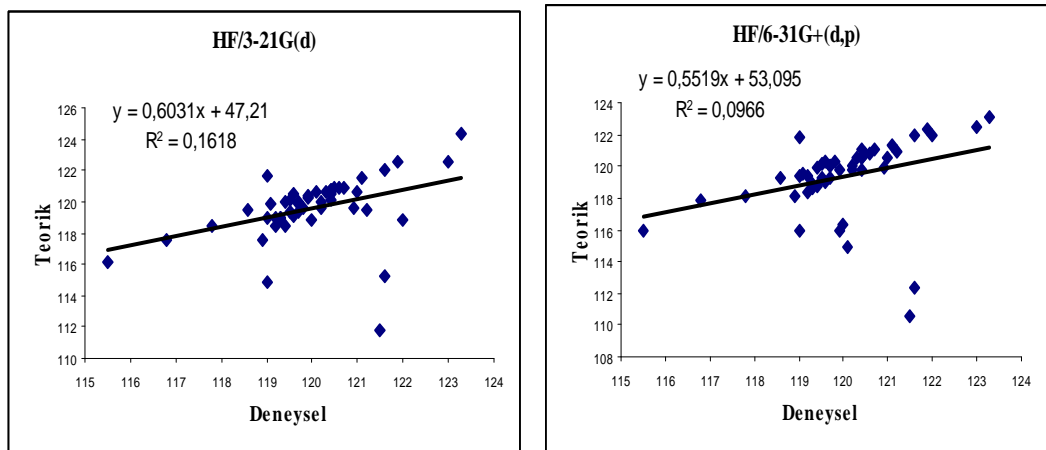
Şekil 4.13 N-(*p*-Toluid)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin bağ açıklarına ait (Deneysel/Teorik) grafiği

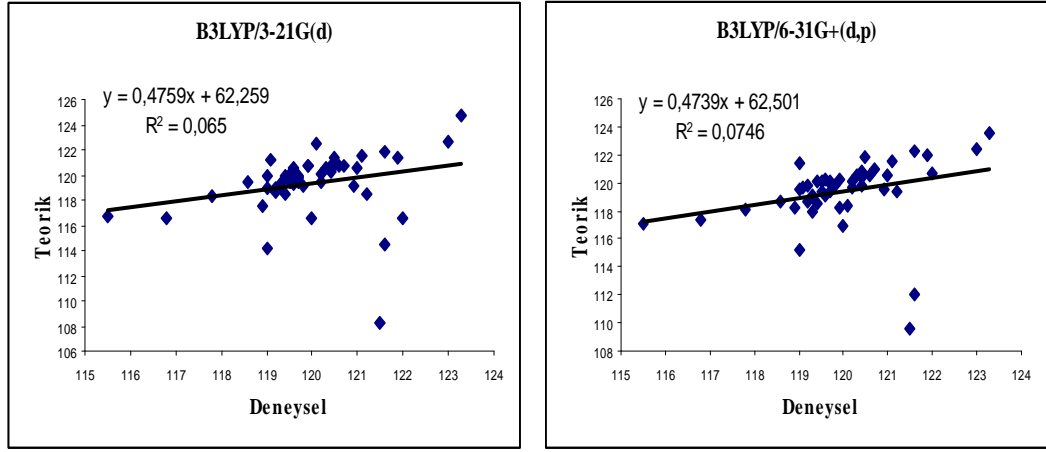
N-(*p*-Toluid)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin bağ uzunlukları grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.9), B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9901 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir. Genel olarak, bağ uzunlukları denklemlerinin eğim değerleri birden küçük olduğundan, HF ve B3LYP seviyelerinde yapılan hesaplamalarda, bağ uzunluklarının deneysel değerlerden daha kısa elde edildiği söylenebilmektedir.

N-(*p*-Toluid)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin bağ açıları grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.10), HF/6-31G+(d,p) yönteminin 0,9523 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir. Genel olarak, bağ açıları denklemlerinin eğim değerleri birden büyük olduğundan, HF/6-31G+(d,p), B3LYP/3-21(G) ve B3LYP/6-31G+(d,p) seviyelerinde yapılan hesaplamalarda, bağ açıları deneysel değerlerden daha büyük elde edildiği söylenebilmektedir.



Şekil 4.14 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (C11) bileşiminin bağ uzunlukları (Deneysel/Teorik) grafiği





Şekil 4.15 N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin bağ açıları (Deneysel/Teorik) grafiği

Şekil 4.11'de verilen N-(2-amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin N26-N28 bağ uzunluklarına ait deneysel değere bakıldığında B3LYP/6-31+G(d,p) baz setiyle aynı olmasına rağmen HF/6-31+G(d,p) baz setinden yüksek diğerlerinden düşüktür. Bağ açılarındaki uyuma bakıldığında; H29-N28-C12, N26-N28-H29, H27-N26-N28 bağ açılarının  $\sim 5-11^\circ$  arasında düşmesi hidrojen bağının etkisini ve gücünü arttırdığı söylenebilmektedir.

N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin bağ uzunlukları grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.11), B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9935 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir. Genel olarak, bağ uzunlukları denklemlerinin eğim değerleri birden küçük olduğundan, HF ve B3LYP seviyelerinde yapılan hesaplamalarda, bağ uzunluklarının deneysel değerlerden daha kısa olarak elde edildiği söylenebilmektedir.

N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin bağ açıları grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.12), HF/3-21G(d) yönteminin 0,0966 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğunu görülmektedir. Genel olarak, bağ açıları denklemlerinin eğim değerleri birden küçük olduğundan, HF ve B3LYP seviyelerinde yapılan hesaplamalarda, bağ açılarının deneysel değerlerden daha kısa hesaplandığı söylenebilmektedir.

**B2, B3, B8, B19** ve **C11** kodlu moleküllerinde N-H bağ uzunlukları deneysel değerlerden daha büyük hesaplanmıştır. Deneysel olarak bağ uzunluğu  $1 \text{ \AA}$ 'un

altında bulunurken hesaplanan değerlerin hepsi 1 Å'un üzerindedir. Bu durum hidrojen bağı'nın oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Bütün moleküllerde DFT metodu, özellikle C-H bağı olmak üzere, bağı uzunluklarını gerçekten daha büyük hesaplamaktadır. Deneysel olarak C-H bağı 1 Å'un altında bulunurken hesaplanan değerlerin hepsi 1 Å'un üzerindedir. C-O bağı'nda da benzer durum görülmektedir. DFT metodu, elektron korelasyonunu tam olarak hesapladığından molekülün geometrik parametreleri HF metodu sonuçlarına göre daha büyük değerler vermektedir.

Görüldüğü gibi teorik değerlerle deneysel veriler arasındaki küçük de olsa farklılık vardır. Bu da, teorik hesaplamaların gaz fazında yapılmasına, deneysel sonuçların ise katı fazda olmasına ve hidrojen bağlarının bulunduğu yoğun etkileşimlere dayanır. **C11** kodlu molekülünün bağı açıları hesaplamaları hariç yine de teorik ve deneysel sonuçlar arasında makul seviyede uyum vardır.

#### **4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Titreşim Frekanslarının Analizi**

**B2, B8, C2, C3, C4, C11, C2DM, C3DM, C4DM** kodlu bileşiklerin IR spektrumları sırasıyla, Şekil 3.9, Şekil 3.21, Şekil 3.32, Şekil 3.37, Şekil 3.42, Şekil 3.49, Şekil 3.54, Şekil 3.58, Şekil 3.63 ve **B8** kodlu molekülün bakır klorürlü kompleksi Şekil 3.67'de verilmiştir.

**B2, B3, B8, B19, C2, C3, C4, C11, C2DM, C3DM, C4DM** kodlu bileşiklerin deneysel/teorik IR verileri sırasıyla, Tablo 3.8, Tablo 3.13, Tablo 3.18, Tablo 3.23, Tablo 3.24, Tablo 3.25, Tablo 3.26, Tablo 3.31, Tablo 3.32, Tablo 3.33 ve Tablo 3.34'de verilmiştir. Deneysel ve hesaplanan geometrik değişkenler arasındaki bağıntıyı belirlemek amacıyla, Excel programında grafikler çizilerek bağıntı katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda ab-initio ve DFT teorilerinden HF/3-21G(d), HF/6-31G+(d,p), B3LYP/3-21G(d), B3LYP/6-31G+(d,p) düzeyleri kullanılmıştır.

#### **Amitlerin N-H Simetrik Gerilme Titreşimleri**

Amitlerin NH simetrik gerilme bantlarının soğurması 3140-3500  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır. Sentezlenen **B2** kodlu molekülün infrared spektrumunda 3317  $\text{cm}^{-1}$ , **B3**

kodlu molekülde 3317 cm<sup>-1</sup>, **B8** kodlu molekülde 3311 cm<sup>-1</sup>, **B19** kodlu molekülde 3317 cm<sup>-1</sup>, **C2** kodlu molekülde 3365 cm<sup>-1</sup>, **C3** kodlu molekülde 3354 cm<sup>-1</sup>, **C4** kodlu molekülde 3361 cm<sup>-1</sup>, **C11** kodlu molekülde 3334 cm<sup>-1</sup>, **C2DM** kodlu molekülde 3328 cm<sup>-1</sup>, **C3DM** kodlu molekülde 3372 cm<sup>-1</sup>, **C4DM** kodlu molekülde 3361 cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlendi. Gözlenen pikler amitteki NH gerilme bandını desteklemektedir.

### **Karboksil Grubunun C=O Gerilme Titreşimleri**

Asitlerin türüne ve özelliklerine bağlı olarak değişmekle birlikte, karbonil frekanslarının gözlenebileceği en geniş aralık 1680–1790 cm<sup>-1</sup> aralığıdır. Sentezlenen **B2** kodlu molekülün yapılan IR spektroskopik analizinde 1689 cm<sup>-1</sup>, **B3** kodlu molekülde 1685 cm<sup>-1</sup>, **B8** kodlu molekülde 1692 cm<sup>-1</sup>, **B19** molekülde 1734 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Gözlenen pikler karboksil grubunun C=O gerilme bandını desteklemektedir.

### **Birincil Amit Bandı Gerilme Titreşimleri**

Amitlerin C=O birinci bandı gerilme bantlarının 1630 ile 1690 cm<sup>-1</sup> arasında olması gerekir. Sentezlenen **B2** kodlu molekülünün infrared spektrumunda 1661 cm<sup>-1</sup>, **B3** kodlu molekülde 1647 cm<sup>-1</sup>, **B8** kodlu molekülde 1659 cm<sup>-1</sup>, **B19** kodlu molekülde 1654 cm<sup>-1</sup>, **C2** kodlu molekülde 1623 cm<sup>-1</sup>, **C3** kodlu molekülde 1623 cm<sup>-1</sup>, **C4** kodlu molekülde 1624 cm<sup>-1</sup>, **C11** kodlu molekülde 1642 cm<sup>-1</sup>, **C2DM** kodlu molekülde 1626 cm<sup>-1</sup>, **C3DM** kodlu molekülde 1621 cm<sup>-1</sup>, **C4DM** kodlu molekülde 1624 cm<sup>-1</sup>, olarak gözlemlendi. Gözlenen pikler birinci amit bandındaki C=O gerilme bandını desteklemektedir.

### **Amin (NH<sub>2</sub>) Gerilme Titreşimleri**

NH<sub>2</sub> gerilme titreşimleri 3300-3555 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir. Sentezlenen **C2** kodlu molekülünün NH<sub>2</sub> asimetrik gerilme titreşimi infrared spektrumunda 3365 cm<sup>-1</sup>, **C3** kodlu molekülde 3354 cm<sup>-1</sup>, **C4** kodlu molekülde 3361 cm<sup>-1</sup>, **C11** kodlu molekülde 3429 cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlendi. Gözlenen pikler amin (NH<sub>2</sub>) gerilme titreşimlerini desteklemektedir.



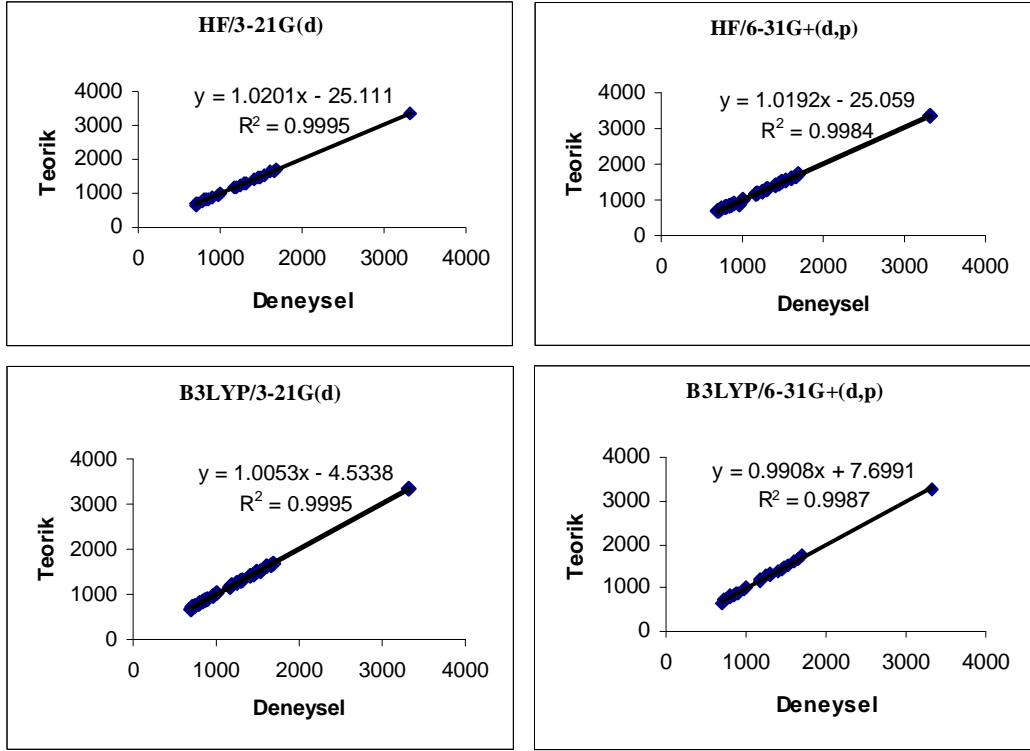
Sentezlenen **C2**, **C3** kodlu moleküllerdeki amin ( $\text{NH}_2$ ) ikili pikinin, **C2DM** ve **C3DM** kodlu moleküllerdeki NH tekli pikinin görülmesi halkanın kapandığını desteklemektedir. **C4** kodlu molekülde ise, kullanılan aminin 1,2-diamino propan olması sebebiyle ( $-\text{CH}_3$ ) metil grubu protonlarının NH'a proton sağladığından değerlerdeki değişiklik 2 ve 3  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.

### Halka titreşimleri

C=C gerilme titreşimlerinin karakteristik band aralığı 1700-1330  $\text{cm}^{-1}$ ' dir. Sentezlenen **B2** kodlu molekülünün infrared spektrumunda C=C gerilme titreşimleri 1485-1468  $\text{cm}^{-1}$ , **B3** kodlu molekülde 1508-1458  $\text{cm}^{-1}$ , **B8** kodlu molekülde 1488-1468  $\text{cm}^{-1}$ , **B19** kodlu molekülde 1508-1449  $\text{cm}^{-1}$ , **C2** kodlu molekülde 1488-1466  $\text{cm}^{-1}$ , **C3** kodlu molekülde 1487-1445  $\text{cm}^{-1}$ , **C4** kodlu molekülde 1487-1446  $\text{cm}^{-1}$ , **C11** kodlu molekülde 1492-1443  $\text{cm}^{-1}$ , **C2DM** kodlu molekülde 1489-1448  $\text{cm}^{-1}$ , **C3DM** kodlu molekülde 1474-1445  $\text{cm}^{-1}$ , **C4DM** kodlu molekülde 1487-1447  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlendi. Gözlenen pikler C=C gerilme titreşimlerini desteklemektedir.

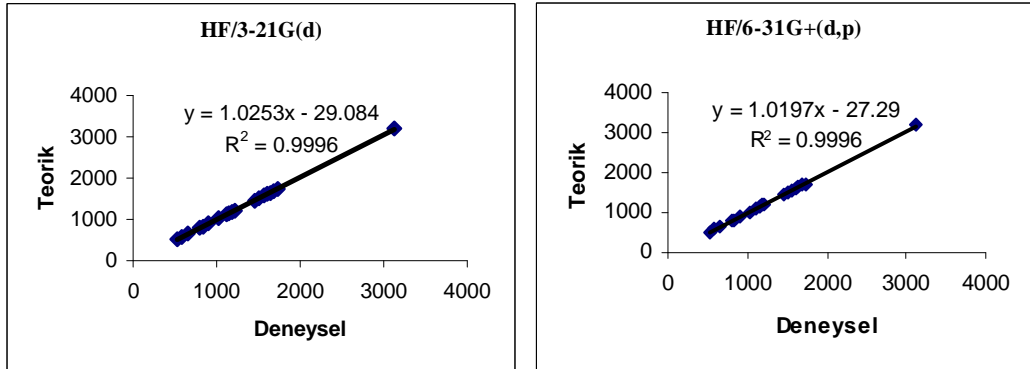
Bunların dışında B8 kodlu molekülünün bakır klorürle oluşturduğu komplekse bakıldığında; -NH bağına ait gerilme titreşimin dışında (19  $\text{cm}^{-1}$ ), frekans değerlerinde dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu değişim, bakır klorürün B8 kodlu moleküle -NH bağı üzerinde bağlandığını göstermektedir.

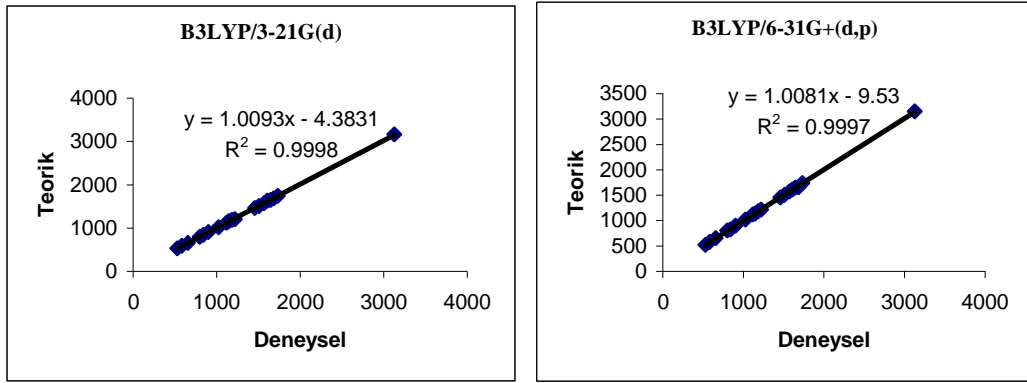
**C2** kodlu molekülüyle kadmiyum klorürün oluşturduğu komplekste değişim NH bağına olduğundan bağlanmanın NH bağı üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.16 N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması

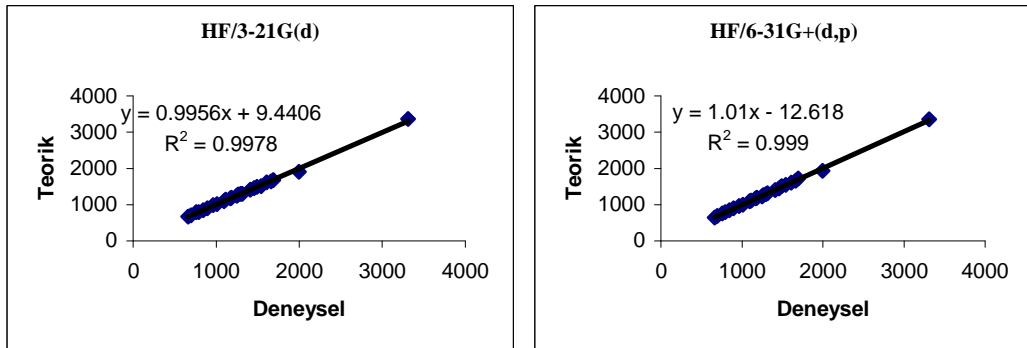
B2 molekülünün IR verilerinin korelasyon değerleri HF/6-31+G(d,p) yönteminde 0,9984, HF/3-21(G) yönteminde 0,9995, B3LYP/3-21(G) 0,9995 ve B3LYP/6-31+G(d,p) yönteminde 0,9987 olarak bulunmuştur (Şekil 4.13). HF/6-31G(d) ve B3LYP/3-21(G) düzeylerinde yapılan hesaplamaların HF/3-21+G(d,p) ve B3LYP+G(d,p) düzeylerinden daha üstün olduğunu göstermektedir.

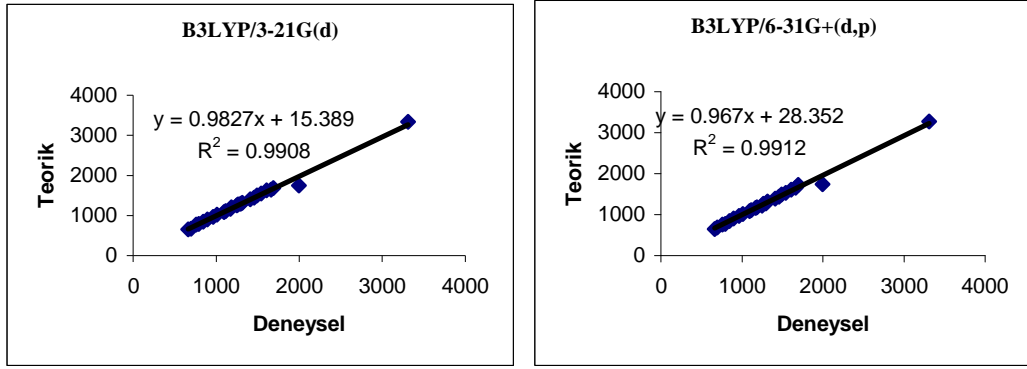




Şekil 4.17 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması

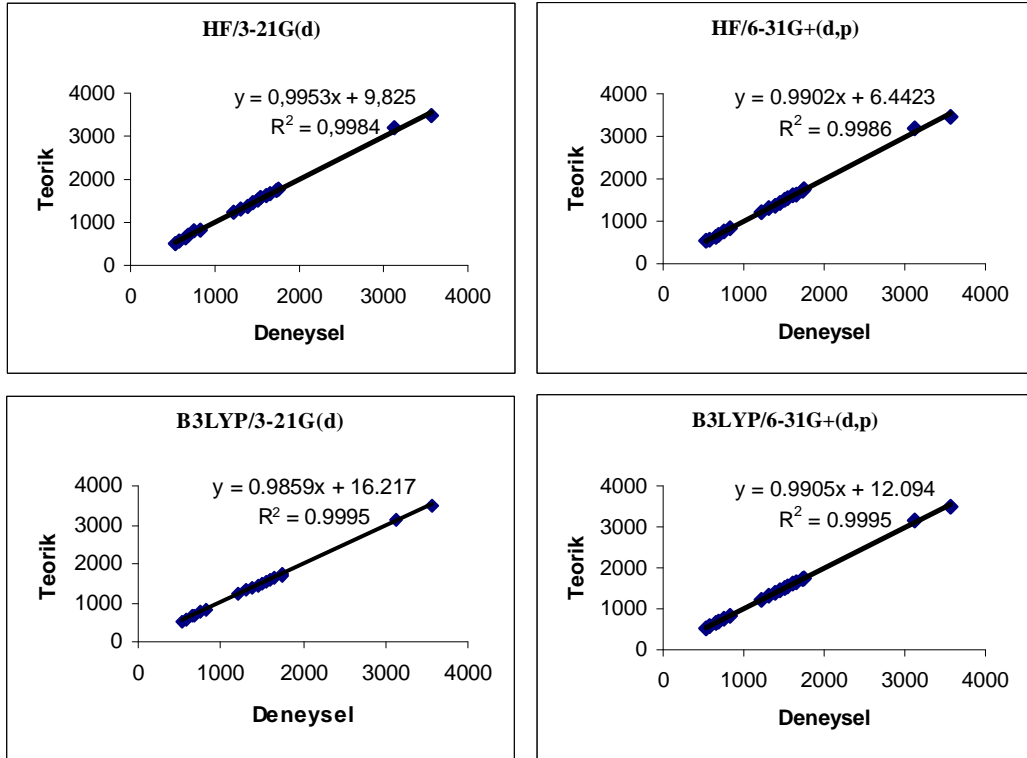
2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin 3-21G(d) ve 6-31G+(d,p) baz seti ile HF ve B3LYP yöntemleri için IR veri grafiklerinin korelasyon değerleri Şekil 4.14'de bulunmuştur. Bulunan değerler, hesaplamaların IR verileri ile yakın uyum içinde olduğu ve B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9998 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.





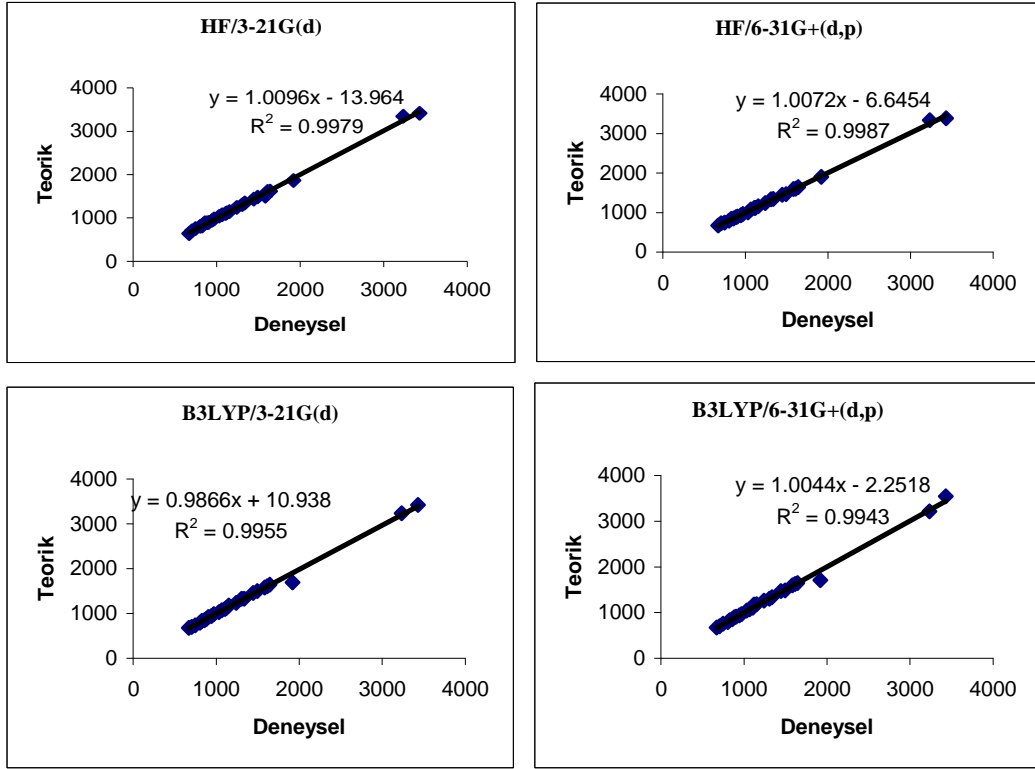
Şekil 4.18 N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması

N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin 3-21G(d) ve 6-31G+(d,p) baz seti ile HF ve B3LYP yöntemleri için IR veri grafiklerinin korelasyon değerleri Şekil 4.15’de bulunmuştur. Bulunan değerler hesaplamaların deneysel frekanslar ile yakın uyum içinde olduğu ve B3LYP/6-31G+(d,p) düzeyinin 0,999 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.



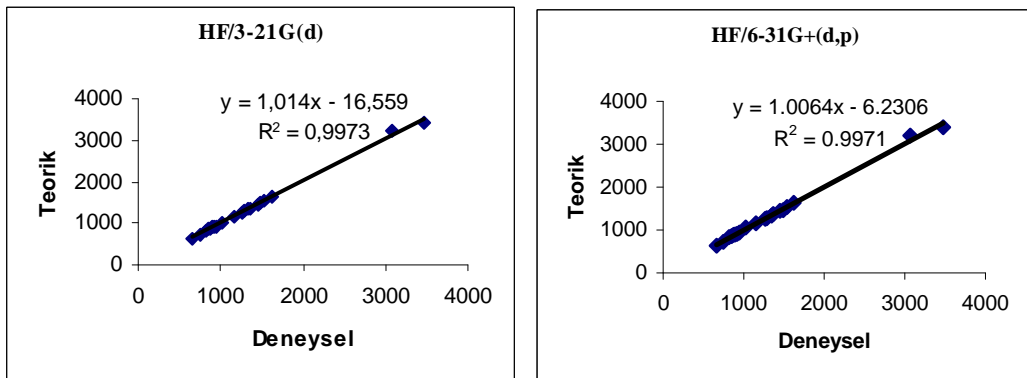
Şekil 4.19 N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması

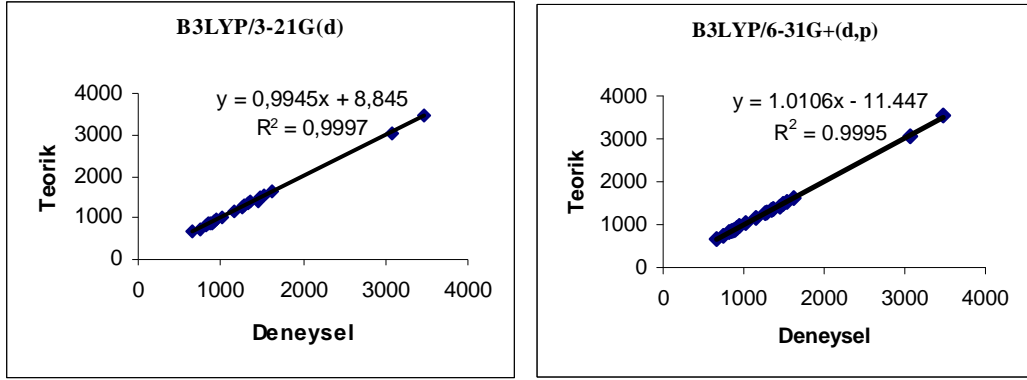
N-(*p*-Toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin IR veri grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.16), B3LYP/3-21G(d) ve B3LYP/6-31G+(d,p) yönteminin 0,9995 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20 C11 kodlu molekülün IR verilerinin (Deneyisel/Teorik) karşılaştırılması

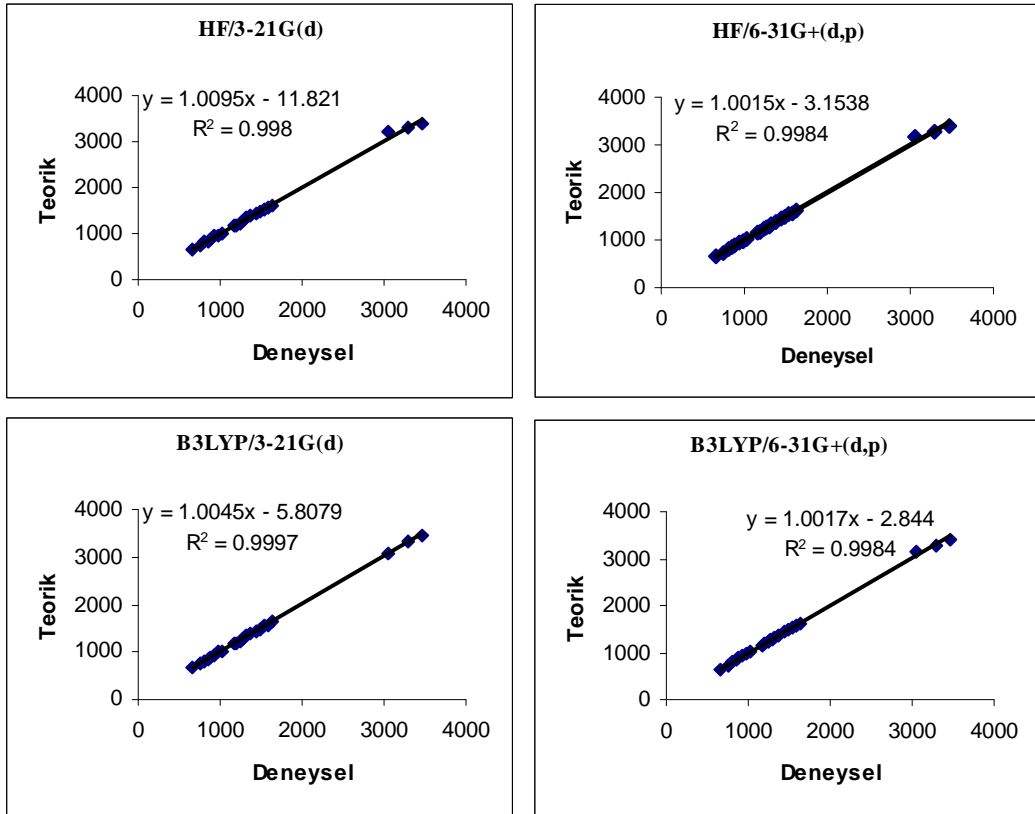
N-(2-Amino-benzoil)-N'-fenil hidrazin (**C11**) bileşiğinin IR veri grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.17), HF/6-31G+(d,p) yönteminin 0,9987 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.





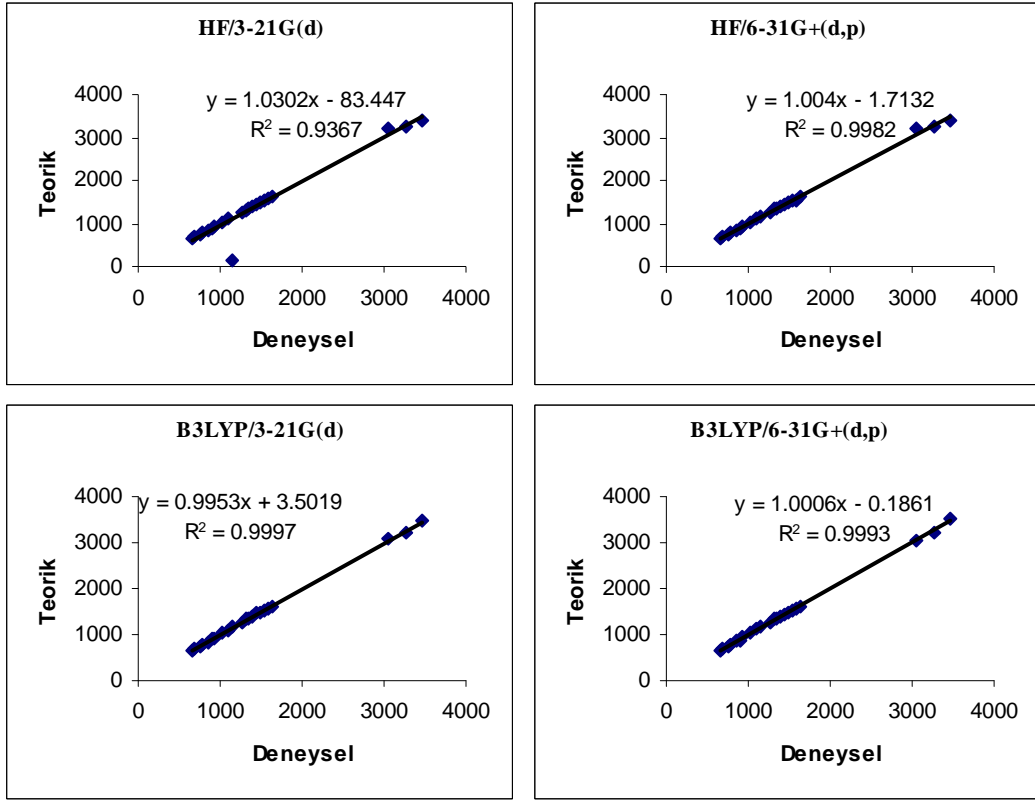
Şekil 4.21 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması

2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (C2) bileşiğinin IR veri grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.18), B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9997 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.



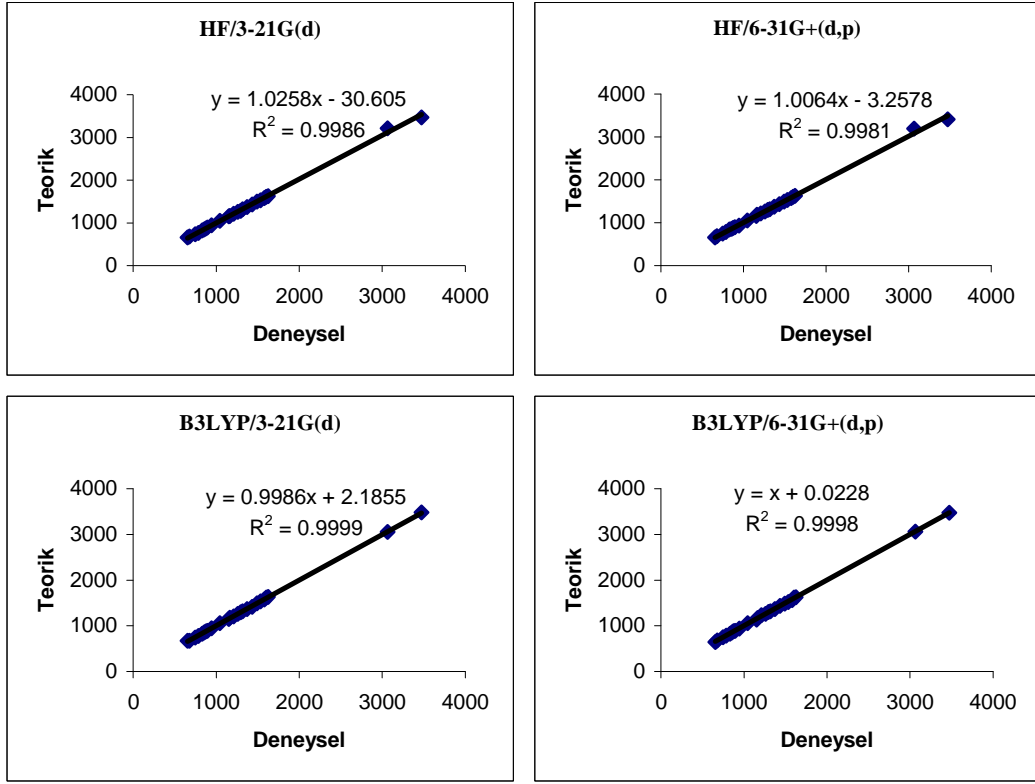
Şekil 4.22 1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan (C3) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması

1,4-Bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan (C3) bileşiğinin IR veri grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.19), B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9997 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.



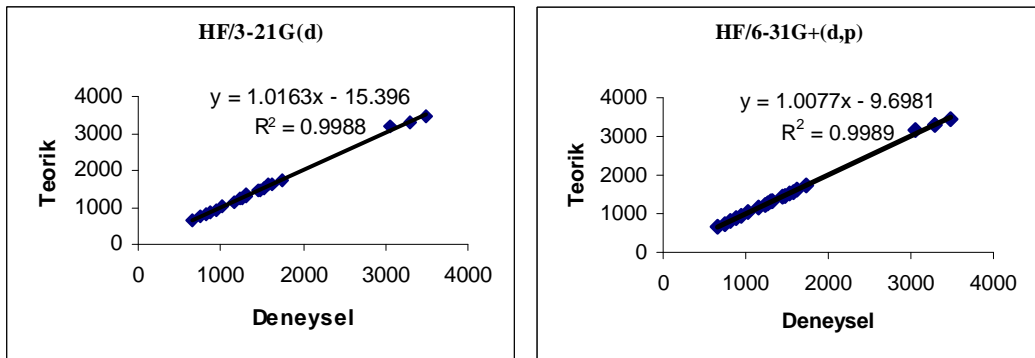
Şekil 4.23 1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propan (C4) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması

1,2-Bis{(2-aminobenzoil)amino}propan (C4) bileşiğinin IR veri grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.20), B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9997 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.

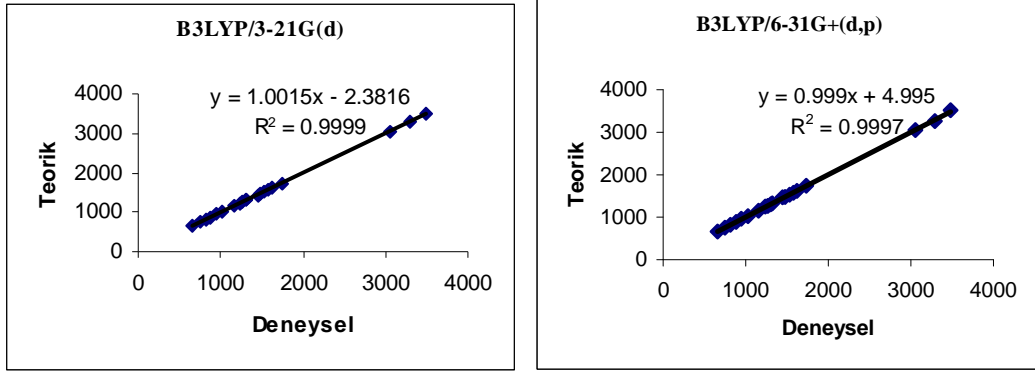


Şekil 4.24 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>DM) bileşiğinin IR verilerinin (Deneysel/Teorik) karşılaştırılması

Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>DM) bileşiğinin IR veri grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.21), B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9999 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.

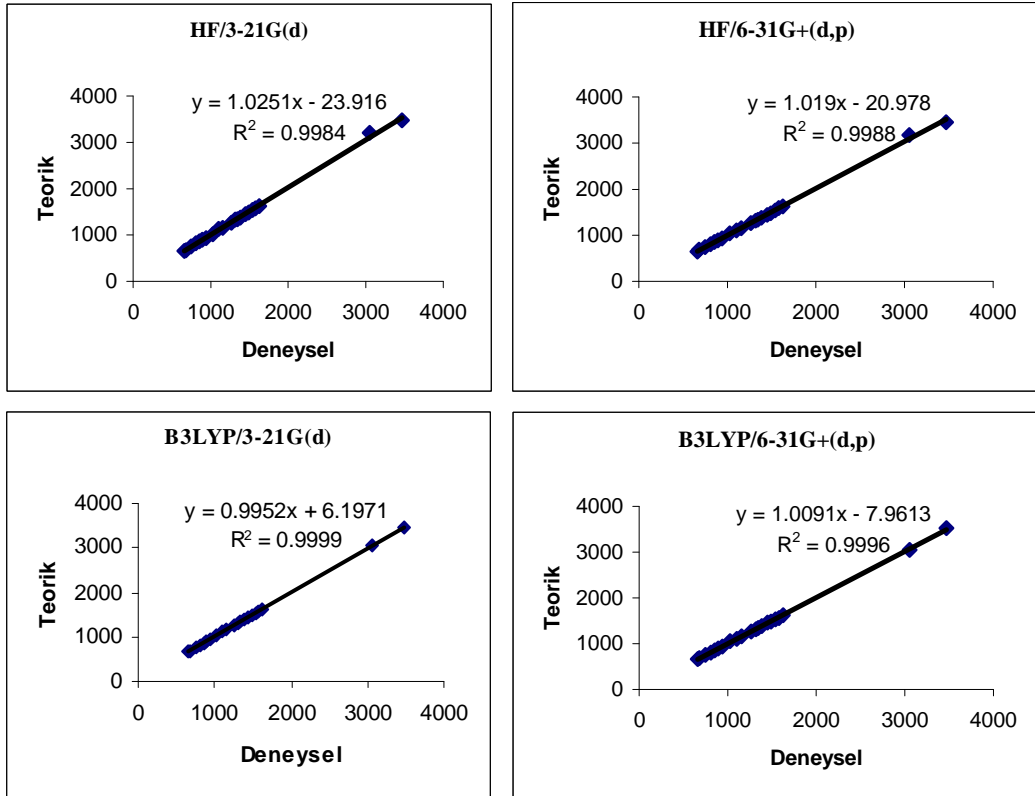






Şekil 4.25 Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (C3DM) bileşiğinin IR verilerinin (DeneySEL/Teorik) karşılaştırılması

Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (C3DM) bileşiğinin IR veri grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.22), B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9999 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26 C4DM kodlu molekülünün IR verilerinin (DeneySEL/Teorik) karşılaştırılması

**C4DM** kodlu molekülün IR veri grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.23), B3LYP/3-21G(d) yönteminin 0,9999 korelasyon değeri ile diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir.

Genel olarak, IR veri denklemlerinin eğim değerleri bire yakın olduğundan, deneysel değerlerle teorik değerlerin uyum içinde olduğu söylenebilmektedir.

İnfrared spektrumundaki tüm deneysel ve teorik titreşim frekanslar birbirleri ile uyum içerisindedir. Teorik (N-H) gerilme frekansları deneysel verilerinden az daha büyüktürler. Deneysel ve teorik (N-H) gerilmelerine bağlı titreşimler 3250 ve 3555  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenir. Farklılıklar teorik hesaplarda polarizasyon fonksiyonları içerilmediğinden elektronik bağıntı etkileri ile açıklanabilir.

Deneysel verilerle teorik verileri kıyaslandığında B3LYP metodunun HF metoduna göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Özetle, B3LYP/3-21G(d) metoduyla deneysel sonuçlar arasındaki yakın uyumluluk DFT metodunun moleküler titreşim analizleri için uygun olduğunu gösterir (**B8** ve **C11** kodlu moleküller hariç).

Tüm teorik hesaplamalar gaz fazında yapıldığı için; teorik veriler, deneysel verilere göre biraz daha yüksek frekansta gelmiştir. Bu sonuç tüm verilerde çok iyi gözlenmektedir. Teorik değer yüksek frekansta gelmesi, deneysel değer düşük frekansta geldiğini göstermektedir. Bu durum gaz fazının titreşim frekanslarının katı halden daha geniş olduğunun kanıtıdır. Deneysel verilerdeki bu düşüşün nedeni ise moleküller arası ve molekül içi etkileşimlerdir. Buradaki en önemli etkileşim ise karbonil grubunun benzen halkasıyla yaptığı konjugasyondur. Bu konjugasyon sonucunda deneysel karbonil gerilme titreşimi daha düşük frekansa kaymıştır. Aynı zamanda karbonil ve NH grupları arasında molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır.

#### **4.6. HOMO-LUMO Enerji Farkları**

HOMO; dolu olan en yüksek enerjili orbitali, LUMO; boş olan en düşük enerjili orbitali gösteren sembollerdir (bunlar orbitallerin İngilizce karşılığının baş harflerinden türetilmiştir). Moleküler orbital (MO); birden fazla atom veya molekülün etrafını saran orbitallerdir. Atomik orbitaller moleküler orbitalleri meydana getirirken, oluşan molekül orbitallerinin sayısı birleşen atomik orbitallerin sayısına eşittir. Moleküllerin polarlanabilme değerleri ile HOMO-LUMO enerji farkları arasında karşılıklı bir ilişki vardır. Eğer bir molekülün HOMO-LUMO enerji

farkları küçükse elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir ve polarlanma büyük olur, enerji farklarının büyük olduğu durumlarda ise elektron dağılımı daha az değişir ve polarlanma düşük olur.

Çalışmanın bu kısmında, B3LYP/6-31+G(d,p) modelleri ile moleküllerin en yüksek dolu moleküler orbital ve en düşük boş moleküler orbital enerjileri farkı ( $\Delta E$ ) hesaplandı.

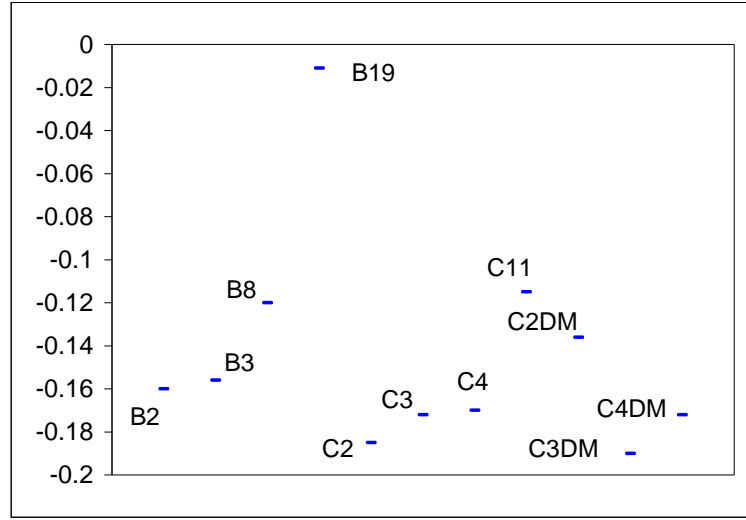
**B2** kodlu molekül için  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = (-0,082) - (-0,242) = 0,16$  eV, **B3** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,156$  eV, **B8** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,12$  eV, **B19** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,011$  eV bulundu. Çalışmamızda, B3LYP modeli ile yapılan hesaplamalarda HOMO-LUMO enerji farkı **B19** < **B8** < **B3** < **B2** şeklinde bulundu.

**C2** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,185$  eV, **C3** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,172$  eV, **C4** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,17$  eV ve **C11** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,115$  eV bulundu. Çalışmamızda, hesaplamalardaki HOMO-LUMO enerji farkı **C11** < **C4** < **C3** < **C2** şeklinde bulundu.

**C2DM** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,136$  eV, **C3DM** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,19$  eV ve **C4DM** kodlu molekül için  $\Delta E = 0,172$  eV bulundu. Çalışmamızda, hesaplamalardaki HOMO-LUMO enerji farkı **C2DM** < **C4DM** < **C3DM** şeklinde bulundu.

Tablo 4.3 Çalışılan moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla hesaplanan  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  ve  $n(E_{HOMO} - E_{LUMO})$  değerleri

Molekül kodu	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$n(E_{HOMO} - E_{LUMO})$
<b>B2</b>	-0.242	-0.082	-0.16
<b>B3</b>	-0.230	-0.074	-0.156
<b>B8</b>	-0.323	-0.203	-0.12
<b>B19</b>	-0.206	-0.195	-0.011
<b>C2</b>	-0.227	-0.042	-0.185
<b>C3</b>	-0.197	-0.025	-0.172
<b>C4</b>	-0.202	-0.032	-0.17
<b>C11</b>	-0.309	-0.194	-0.115
<b>C2DM</b>	-0.327	-0.191	-0.136
<b>C3DM</b>	-0.241	-0.051	-0.19
<b>C4DM</b>	-0.236	-0.064	-0.172



Şekil 4.27 Çalışılan moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanan nükleofillik grafiği

Tablo 4.1' de çalışılan moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla hesaplanan  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  ve  $n$ (nükleofillik) değerlerini göstermektedir. Şekil 4.24'deki grafik nükleofillik değeri ile kararlılık arasındaki ilişkiyi göstermek amaçlı çizilmiştir. En kararlı molekül HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı en yüksek olan **B19** numaralı molekül olarak gözlenmiştir. Nükleofiliğin yüksek oluşu molekülün kararlılığına işaret etmiştir. **C3DM** numaralı molekül ise en düşük nükleofillığe sahiptir. Bu durum bize molekül geometrisinin ve bağlı grubun elektron verici-çekiciliğinin kararlılığa etkisini göstermiştir.

Şekil 3.7.'deki N-(4-Brombenzoil)-antranilik asit (**B2**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, C8-C16 karbonlarından oluşan halkada ve N6-C19-O5 amit bileşiği tarafında, LUMO orbitalleri ise, C20-C28 halkasının bağlı olduğu tarafında konumlandığı görülmektedir. Şekil 3.13.'deki 2-[(4-Metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, (antranilik asidin 2- konumundaki karbonil grubu hariç) molekülde, LUMO orbitalleri ise, amit bileşiğinin C8-C16 halkasında konumlandığı görülmektedir. Şekil 3.18.'deki N-(4-Klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, özellikle klor atomunda ve (antranilik asidin 2- konumundaki karbonil grubu hariç) molekülde, LUMO orbitalleri ise, özellikle antranilik asidin 2- konumunda karbonil tarafında konumlandığı görülmektedir. Şekil 3.25.'deki N-(*p*-toluil)antranilik asit (**B19**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, C7-

C15 karbonlarından oluşan halkada ve N5-C18-O4 amit bileşiği tarafında, LUMO orbitalleri ise, C19-C27 halkasının bağlı olduğu tarafta konumlandığı görölmektedir.

Şekil 3.29.'daki 2-Amino-N-[3-[(2-aminobenzoilamino)propil] benzamit (**C2**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, C1-C6 ve C16-C21 halkalarında ve halkaya bağlı -NH<sub>2</sub> grubunda, LUMO orbitalleri ise, C1-C6 ve C16-C21 halkalarında ve halkaya bağlı -COOH gruplarında konumlandığı görölmektedir. Şekil 3.34.'deki 1,4-bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan (**C3**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, C18-C23 halkasında, LUMO orbitalleri ise, C1-C6 halkasında ve halkaya bağlı -COOH gruplarında konumlandığı görölmektedir. Şekil 3.39.'daki 1,2-bis{(2-aminobenzoil)amino}propan (**C4**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, C1-C6 halkasında, LUMO orbitalleri ise, C1-C6 ve C17-C22 halkalarında ve halkaya bağlı -COOH gruplarında konumlandığı görölmektedir.

Şekil 3.51.'deki Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[16]dien-N<sub>4</sub> (**C2DM**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, C16-C24 halkasında ve bu halkaya bağlı amit grubunda, LUMO orbitalleri ise, C1-C6 halkasında konumlandığı görölmektedir. Şekil 3.56.'daki Okso<sub>4</sub>Bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (**C3DM**) bileşiğinin HOMO orbitalleri, C1-C6 halkasında ve bu halkaya bağlı amit grubunda, LUMO orbitalleri ise, C1-C6 ve C18-C23 halkalarında konumlandığı görölmektedir. Şekil 3.60.'daki **C4DM** kodlu molekülün HOMO orbitalleri, C1-C6 halkasında ve bu halkaya bağlı amit grubunda, LUMO orbitalleri ise, C16-C21 halkasında konumlandığı görölmektedir.

#### 4.7. Mulliken Yük Yoğunluğu

Atomik yükler moleküler sistemlerin dipol momentini, elektronik yapısını, moleküler kutuplanabilirliği, asidik-bazik davranışını etkilediğinden dolayı etkin yük yoğunluğu hesaplamaları moleküler sistemlerin kuantum kimyasal hesaplamalarında önemli bir role sahiptir.

Mulliken yük yoğunluğu dağılımları her bir atomun elektron popülasyonu belirlenerek hesaplandı. Mulliken yük yoğunlukları B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplandı.

Tablo 4.4 **B2**, **B3**, **B8** ve **B19** kodlu moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla hesaplanan Mulliken yük yoğunlukları\*

<b>B2*</b>		<b>B3*</b>		<b>B8*</b>		<b>B19*</b>	
O3	-0.477	O1	-0.474	O2	-0.551	O1	-0.479
O4	-0.534	O3	-0.549	O3	-0.470	O3	-0.529
O5	-0.517	O4	-0.528	O5	-0.523	O4	-0.517
N6	-0.304	O5	-0.348	N6	-0.289	N5	-0.310
C18	0.807	N6	-0.297	C18	0.690	C17	0,789
C19	0.267	C18	0.654	C19	0.550	C18	0.478
		C19	0.631			C29	-0.626
		C30	-0.134				

\*Atom numaraları için B2 kodlu molekülde Şekil 3.6'ya, B3 kodlu molekülde Şekil 3.12'ye, B8 kodlu molekülde 3.17'ye, B19 kodlu molekülde Şekil 3.24'e bakınız.

Sentezlenen **B2**, **B3**, **B8**, **B19** kodlu moleküllerde yer alan -Br, -OCH<sub>3</sub>, -Cl ve -CH<sub>3</sub> grupları fenil halkasının para konumunda bulunmaktadır. Klor ve brom deaktive edici durumda olmasına rağmen mezomerik etkisi ile halkaya elektron sağlamaktadır. Metoksi (-OCH<sub>3</sub>) grubu ise çok güçlü bir aktive edici gruptur. Metil grubunun benzen halkasına verecek elektron çifti olmamasına rağmen indüktif etkisi ile halkaya elektron vererek negatif yükü arttırmakta veya pozitif yükü azaltmaktadır.

Bu grupların oluşan amit bağındaki atomlar üzerindeki etkisine bakıldığında;

**B2**, **B3**, **B8** ve **B19** kodlu moleküllerdeki amit karbonil oksijenindeki yük yoğunlukları (Tablo 4.2) **B2** molekülünde O5 atomunda -0.517, **B3** molekülünde O4 atomunda -0.528, **B8** molekülünde O5 atomunda -0.523, **B19** molekülünde O4 atomunda -0.517 olarak bulunmuştur. Yük yoğunluklarının sıralaması **B3>B8>B19=B2** şeklindedir.

Amidin karbonil karbonu için, **B2**, **B3** ve **B8** kodlu moleküllerde C19 atomunun, **B19** kodlu molekül için C18 atomunun yük yoğunluklarına bakıldığında (Tablo 4.2) sıralama **B3>B8>B19>B2** şeklinde bulunmuştur. Metoksi grubunun, amit karbonil karbonunun yük yoğunluğunu diğer gruplara göre daha çok arttırdığı söylenebilir.

Tablo 4.5 **C2, C3, C8, C11, C2DM, C3DM** ve **C4DM** kodlu moleküllerin B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla hesaplanan Mulliken yük yoğunlukları\*

<b>C4*</b>		<b>C3 *</b>		<b>C2*</b>	
N8	-0.666	N8	-0.637	N8	-0.325
N10	-0.272	N14	-0.611	N13	-0.327
N13	-0.295	N15	-0.819	N22	-0.655
N23	-0.540	N44	-0.815	N41	-0.662
O9	-0.494	O9	-0.533	O9	-0.516
O17	-0.455	O17	-0.568	O15	-0.516
C7	-0.172	C7	0.542	C7	0.196
C11	-0.325	C10	-0.122	C10	-0.387
C12	-0.034	C13	-0.126	C12	-0.388
C15	0.159	C16	0.577	C14	0.204

\*Atom numaraları için C2 kodlu molekülde Şekil 3.28'e, C3 kodlu molekülde Şekil 3.33'e, C4 kodlu molekülde 3.38'e bakınız.

<b>C11*</b>	
N23	-0.584
N26	-0.375
N28	-0.081
O30	-0.541
C11	-0.215

\*Atom numaraları için Şekil 3.45'e bakınız.

<b>C4DM*</b>		<b>C3DM*</b>		<b>C2DM*</b>	
N8	-0.208	N8	-0.233	N8	-0.509
N9	-0.344	N9	-0.440	N10	-0.207
N13	-0.396	N15	-0.208	N14	-0.337
N22	-0.354	N24	-0,250	N25	-0.310
O10	-0.448	O10	-0.466	O9	-0.397
O15	-0.427	O17	-0.469	O17	-0.494
O24	-0.419	O26	-0.469	O19	-0.389
O26	-0.347	O28	-0.423	O27	-0.491
C7	-0.224	C7	-0.262	C7	-0.665
C11	-0.126	C11	-0.106	C11	-0.023
C12	-0.196	C14	-0.640	C13	-0.205
C14	0.323	C16	0.233	C15	-0.202
C23	0.047	C25	0.675	C18	-0.091
C25	0.134	C27	-0.087	C26	0.268

\*Atom numaraları için C2DM kodlu molekülde Şekil 3.50'ye, C3DM kodlu molekülde Şekil 3.55'e, C4DM kodlu molekülde 3.59'a bakınız.

**C2**, **C3** ve **C4** kodlu moleküllerdeki amit grubunun azot atomları üzerindeki elektron yoğunluklarına bakıldığında;

**C2** kodlu moleküldeki N8 atomunda -0.325 ve N13 atomunda -0.327, **C3** molekülündeki N8 atomunda -0.637 ve N14 atomunda -0.611, **C4** kodlu moleküldeki N10 atomunda -0.272 ve N13 atomunda -0.295 (Tablo 4.3) olarak hesaplanmıştır. Azotun elektron yoğunluğu **C3**>**C2**>**C4** şeklinde sıralanabilir. Dallanma olmadan ilave edilen alkil grupları ile amit azotunun daha aktif olduğu söylenebilir.

**C2**, **C3** ve **C4** kodlu moleküllerdeki aminin, amite dönüşmesi sonucunda (**C2** kodlu molekülden **C2DM** kodlu molekül, **C3** kodlu molekülden **C3DM** kodlu molekül ve **C4** kodlu molekülden **C4DM** kodlu molekül elde edilmesi), azot atomları üzerindeki elektron yoğunluklarının azaldığı Tablo 4.3’de görülmektedir.

Yük yoğunluklarının hesaplamalarında **B2**, **B3**, **B8**, **B19**, **C11**, **C2**, **C3**, **C4**, **C2DM**, **C3DM**, **C4DM** kodlu moleküllerin karbonil oksijeni ve amit azotu atomlarının ve **C11** kodlu molekülün karbonil karbonunun donör (verici), negatif yüklü olduğu söylenebilir. Amit hidrojen atomları, **C11** hariç karbonil karbonları ise akseptör (alıcı), pozitif yüklüdür.

#### 4.8 <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen moleküller DMSO’da çözülerek alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki protonlara ait sinyallerin kimyasal kayma değerleri yorumlandığında:

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2,5 ppm’ de ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 39,5 ppm’ de görülen pik kullanılan DMSO çözücüsünden kaynaklanmaktadır [74].

Aromatik halkada protonların kimyasal kayma değerleri 8,1-6,5 ppm aralığında değişmektedir.  $\delta$ : 8,1-7,2 ppm arasında **B2**, **B3**, **B8** ve **B19** numaralı moleküllerde pikler görülmüştür. **C2DM**, **C3DM** ve **C4DM** numaralı moleküllerde 7,45-6,3 ppm arasında, **C3** ve **C4** numaralı moleküllerde 7,5-6,3 ppm arasında ve **C2** numaralı molekülde 7,6-6,4 ppm aralığında yer alan pik grubu aromatik halkalardaki protonları gösterir.

Sentezlenen moleküllerdeki amidin N-H piki **B2**, **B3**, **B8** ve **B19** numaralı moleküllerde 8,7 ppm’de; **C2**, **C4** numaralı moleküllerde 8,3 ppm ve **C3** numaralı molekülde 8,2 ppm’de; **C2DM**, **C3DM** ve **C4DM** numaralı moleküllerde 8,15



ppm'de görülmektedir. **B8** kodlu molekülün kurşun klorürlü ve **B19** kodlu molekülün çinko klorürlü komplekslerinde bu pik gözlenmemektedir.

Sentezlenen **B2**, **B3**, **B8** ve **B19** numaralı moleküllerde 12,2 ppm'de görülen yayvan pik bu yapılarda karbonile bağlı hidroksil grubunun varlığını desteklemektedir.

Sentezlenen **C2** numaralı molekülün Şekil 3.30'da verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, 3,2 ppm'de görülen dörtlü pik, **C2DM** numaralı molekülde (Şekil 3.52) görülmemektedir. **C2** numaralı moleküldeki dörtlü 1,5 ppm'de ikili pike dönüşmüştür. **C3** numaralı molekülün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.35) 3,6 ppm'de görülmeyen  $\text{CH}_2$  piki **C3DM** numaralı molekülün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.57) görülmektedir. **C4** numaralı molekülün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.40) 3,3 ppm'deki ikilinin dörtlüye dönüşmesi ve **C4DM** numaralı molekülün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 3,62 ppm'de ikli pik görülmesi halkanın kapandığını desteklemektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$  değerleri incelendiğinde şu sonuçlara ulaşılmaktadır;

Sentezlenen moleküllerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda, 168-170 ppm aralığında görülen pik  $-\text{OC-NH}$  grubundaki karbon pikidir. Sentezlenen **B8** kodlu molekülün kadmiyum klorür, **B19** kodlu molekülün çinko klorür, **C2** kodlu molekülün kadmiyum klorürlü komplekslerindeki  $-\text{OC-NH}$  grubundaki karbon pikinde dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir.

Sentezlenen **B8** ve **B19** numaralı moleküllerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda, 163-164 ppm aralığında  $-\text{CO-}$  grubundaki karbon piki görülmektedir. Bu moleküllerden elde edilen komplekslerdeki karbon pikinde bir değişim gözlenmemektedir.

Aromatik halkaya bağlı metil grupları 0-70 ppm aralıkta geldiği gözlenmektedir. Sentezlenen **B19** numaralı molekülünde 20,7 ppm'de görülmektedir.

Aromatik karbon atomlarının sinyallerinin yaklaşık olarak 150 ppm-110 ppm arasında gelmesini bekleriz. Sentezlenen ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu alınan bütün moleküller bu aralıkta pik vermişlerdir.

Sentezlenen **C2** numaralı molekül simetrik yapıda olduğundan spektrumda 114,5 ppm ile 149,5 ppm aralığında altı pik gözlenmiştir. Sentezlenen **C2DM** numaralı molekülde, aromatik piklerde bir değişim gözlenmemiştir. **C2** numaralı

molekülden farklı olarak **C2DM** numaralı molekulde 29 ppm'de görülen karbon piki halkanın kapandığını desteklemektedir.

Sentezlenen **C4** numaralı molekulde simetrik yapı olmadığından 114,5 ile 149,5 ppm aralığında on iki pik gözlenmiştir. Alifatik karbon pikleri ise 18 ppm, 44 ppm ve 45 ppm'de gözlenmiştir. Sentezlenen **C4** numaralı molekulde görülmediği halde **C4DM** numaralı molekulde 38 ppm'de görülen alifatik karbon piki halkanın kapandığını desteklemektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada 2-karboksianilinyum *p*-toluensülfonat (**A12**), 1,4-bis{(2-aminobenzoil)amino}bütan (**C3**), 1,2-bis{(2-aminobenzoil)amino} propan (**C4**), okso<sub>4</sub>bzo<sub>2</sub>[17]dien-N<sub>4</sub> (**C3DM**) ve okso<sub>4</sub>bzo<sub>2</sub>-10metil-[15]dien-N<sub>4</sub> (**C4DM**) olmak üzere beş yeni molekul sentezlenmiştir.

(**C2**) bileşiğinin kadmiyum klorürlü, (**B8**) bileşiğinin bakır klorürlü, (**B8**) bileşiğinin kurşun klorürlü, (**B19**) bileşiğinin çinko klorürlü dört yeni kompleksi sentezlenmiştir.

Yapısı bilinen fakat X-Işını spektroskopisiyle daha önce incelenmemiş N-(4-brombenzoil)-antranilik asit (**B2**), 2-[(4-metoksibenzoil)amino]benzoik asit (**B3**), N-(4-klorbenzoil)-antranilik asit (**B8**), N-(*p*-toluil)antranilik asit (**B19**) ve N-(2-aminobenzoil)-N'-fenil hidrazinden (**C11**) oluşan beş molekuln yapısı da X-Işını spektroskopisiyle desteklenmiştir.

## 5. EKLER

EK A. B2 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları

Label	Symbol	x	y	z
Br1	Br	1.006386(6)	0.18213(4)	0.416010(8)
O1	O	0.75104(4)	0.5020(2)	0.45006(5)
O2	O	0.67966(4)	0.6162(2)	0.46836(6)
H2	H	0.7025	0.7323	0.4954
O3	O	0.74587(4)	-0.3025(2)	0.30933(6)
N1	N	0.73597(5)	0.1038(2)	0.35520(7)
H1	H	0.7503(8)	0.246(4)	0.3709(10)
C1	C	0.68235(5)	0.0835(3)	0.34691(7)
C2	C	0.66518(5)	0.2630(3)	0.38549(7)
C3	C	0.61091(6)	0.2477(3)	0.37532(8)
H3	H	0.5994	0.3684	0.4012
C4	C	0.57368(6)	0.0601(3)	0.32826(8)
H4	H	0.5369	0.0524	0.3216
C5	C	0.59090(6)	-0.1164(3)	0.29101(8)
H5	H	0.5656	-0.2464	0.2589
C6	C	0.64434(6)	-0.1068(3)	0.29966(7)
H6	H	0.6552	-0.2294	0.2735
C7	C	0.70248(5)	0.4688(3)	0.43678(7)
C8	C	0.76484(6)	-0.0845(3)	0.33824(7)
C9	C	0.82357(5)	-0.0075(3)	0.35944(7)
C10	C	0.85034(6)	-0.1601(3)	0.32917(8)
H10	H	0.8311	-0.3035	0.2966
C11	C	0.90484(6)	-0.1063(3)	0.34578(8)
H11	H	0.9229	-0.2107	0.3248
C12	C	0.93215(6)	0.1029(3)	0.39349(8)
C13	C	0.90701(6)	0.2565(3)	0.42539(8)
H13	H	0.9267	0.3977	0.4585
C14	C	0.85236(6)	0.2003(3)	0.40806(8)
H14	H	0.8345	0.3041	0.4295

EK B. B2 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

Br,1.699430649,0.4052950274,-5.0625664131|  
O,1.6077676315,0.6552153896,2.5009970071|  
O,1.7781532279,0.7451738976,4.7301853632|  
H,2.6586276332,1.0435114959,4.448483439|  
O,-2.5244847641,-0.8340912381,0.1957986664|  
N,-0.7157228863,-0.1519415417,1.4459230012|  
H,0.2359750844,0.2037461865,1.3999211586|  
C,-1.1769625751,-0.2969328341,2.7555533533|  
C,-0.300713942,0.0265518154,3.8372124258|  
C,-0.7593171133,-0.1067369432,5.1622525572|  
H,-0.0830411803,0.1435362224,5.9703125213|  
C,-2.0447439111,-0.5496454272,5.4392524757|  
H,-2.3812550685,-0.6452831991,6.4661526723|  
C,-2.8949338659,-0.8695661853,4.3746359638|  
H,-3.9039610047,-1.2193224133,4.5730687396|  
C,-2.4773712806,-0.7493552018,3.0534187737|  
H,-3.1395713297,0.996039793,2.2370836549|  
C,1.0778146915,0.4912206238,3.6001483311|  
C,-1.3639039137,-0.4354976193,0.2607518036|  
C,-0.5535692182,-0.2118434766,-0.9884202982|  
C,-1.2519296192,-0.2545055464,-2.2045664258|  
H,-2.320438502,-0.4373279788,-2.18012464|  
C,-0.5921566827,-0.0698710836,-3.4164299005|  
H,-1.1393761931,-0.0994131184,-4.3518508786|  
C,0.7857009699,0.1521453864,-3.4114305926|  
C,1.5050601933,0.1920792445,-2.2176432142|  
H,2.5761059469,0.358859243,-2.2276885833|  
C,0.8327306754,0.0092398011,-1.0089809909|  
H,1.4212068901,0.0319184733,-0.0973685002

Zero-point correction=	0.214706 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.230548
Thermal correction to Enthalpy=	0.231492
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.167211
Sum of electronic and zero-point Energies=	-3391.551394
Sum of electronic and thermal Energies=	-3391.535551
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3391.534607
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3391.598889

EK C. B3 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları

Label	Symbol	x	y	z
O1	O	0.1081(4)	0.4218(2)	0.65937(19)
H1	H	0.0403	0.4048	0.7092
O2	O	0.1305(4)	0.2522(2)	0.63422(19)
O3	O	0.3591(4)	0.1140(2)	0.31431(18)
O4	O	0.1662(4)	-0.2892(2)	0.5774(2)
N1	N	0.2828(4)	0.1886(2)	0.4603(2)
H1N	H	0.237(6)	0.181(3)	0.5242(11)
C1	C	0.3084(5)	0.2934(3)	0.4329(2)
C2	C	0.2490(5)	0.3687(3)	0.5033(3)
C3	C	0.2744(5)	0.4728(3)	0.4779(3)
H3	H	0.2352	0.5225	0.5239
C4	C	0.3573(5)	0.5030(3)	0.3851(3)
H4	H	0.3741	0.5723	0.3688
C5	C	0.4151(5)	0.4286(3)	0.3165(3)
H5	H	0.4704	0.4489	0.2542
C6	C	0.3921(5)	0.3247(3)	0.3389(3)
H6	H	0.4318	0.2761	0.2920
C7	C	0.1590(5)	0.3404(3)	0.6035(3)
C8	C	0.3115(5)	0.1060(3)	0.4042(3)
C9	C	0.2767(5)	0.0032(3)	0.4566(3)
C10	C	0.2366(5)	-0.0140(3)	0.5584(3)
H10	H	0.2341	0.0403	0.5977
C11	C	0.2002(5)	-0.1112(3)	0.6016(3)
H11	H	0.1740	-0.1220	0.6694
C12	C	0.2034(5)	-0.1923(3)	0.5427(3)
C13	C	0.2485(5)	-0.1771(3)	0.4408(3)
H13	H	0.2538	-0.2320	0.4017
C14	C	0.2847(5)	-0.0806(3)	0.3987(3)
H14	H	0.3149	-0.0708	0.3311
C15	C	0.1029(6)	-0.3053(3)	0.6803(3)
H15A	H	0.2013	-0.2961	0.7172
H15B	H	0.0763	-0.3755	0.6950
H15C	H	-0.0112	-0.2552	0.6974
O5	O	0.4189(4)	0.9510(2)	0.84534(19)
H5A	H	0.4635	0.9336	0.7903
O6	O	0.3358(4)	0.7927(2)	0.85878(19)
O7	O	0.1098(4)	0.6328(2)	1.1803(2)
O8	O	0.3531(4)	0.2368(2)	0.9322(2)
N2	N	0.1864(4)	0.7215(2)	1.0335(2)
H2N	H	0.235(6)	0.718(3)	0.9703(12)
C16	C	0.1670(5)	0.8246(3)	1.0624(2)
C17	C	0.2459(5)	0.9002(3)	0.9954(2)
C18	C	0.2362(5)	1.0013(3)	1.0236(3)
H18	H	0.2907	1.0504	0.9803
C19	C	0.1469(5)	1.0301(3)	1.1150(3)
H19	H	0.1415	1.0978	1.1330

C20 C 0.0656(5) 0.9560(3) 1.1795(3)  
H20 H 0.0042 0.9751 1.2405  
C21 C 0.0747(5) 0.8548(3) 1.1543(3)  
H21 H 0.0194 0.8065 1.1983  
C22 C 0.3368(5) 0.8746(3) 0.8949(2)  
C23 C 0.1630(5) 0.6325(3) 1.0912(3)  
C24 C 0.2114(5) 0.5318(3) 1.0418(3)  
C25 C 0.2643(5) 0.5251(3) 0.9415(3)  
H25 H 0.2683 0.5867 0.9007  
C26 C 0.3112(5) 0.4283(3) 0.9008(3)  
H26 H 0.3453 0.4250 0.8336  
C27 C 0.3061(5) 0.3363(3) 0.9629(3)  
C28 C 0.2516(5) 0.3420(3) 1.0636(3)  
H28 H 0.2475 0.2805 1.1046  
C29 C 0.2041(5) 0.4385(3) 1.1022(3)  
H29 H 0.1667 0.4418 1.1692  
C30 C 0.4159(6) 0.2263(3) 0.8297(3)  
H30A H 0.3131 0.2575 0.7925  
H30B H 0.4535 0.1530 0.8186  
H30C H 0.5230 0.2615 0.8096

EK D. B3 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

O,-4.4202812216,0.5784568722,0.9890112996|  
H,-4.3594446041,0.8214992701,1.9276730501|  
O,-2.213519546,0.5141584325,1.3498625774|  
O,1.0334058004,-0.6614334994,-2.2194209717|  
O,4.8494957467,0.3684504208,2.7197198744|  
N,-0.6196693311,-0.1428318005,-0.7051233489|  
H,-0.8083069945,0.1237204134,0.257182981|  
C,-1.7785181316,-0.2607019411,-1.4703523511|  
C,-3.0446550435,-0.0072083416,-0.8555306682|  
C,-4.2223063056,-0.1236807227,-1.6205232173|  
H,-5.1724361094,0.0719522394,-1.1386211194|  
C,-4.1797435987,-0.4797712926,-2.9604592404|  
H,-5.0968836729,-0.5646430977,-3.5340292524|  
C,-2.9368685132,-0.7264434951,-3.5560340844|  
H,-2.8841622841,-1.0064396518,-4.6044185739|  
C,-1.7537032637,-0.6214966297,-2.8331344725|  
H,-0.798507912,-0.8132702531,-3.298930546|  
C,-3.1505951112,0.3745218398,0.5634570463|  
C,0.699087402,-0.3366734377,-1.0812118282|  
C,1.7196424784,-0.1250860833,-0.0029986605|  
C,1.4313309772,0.2498641679,1.3167732677|  
H,0.4130918333,0.4170010222,1.6538647801|  
C,2.4486011423,0.425386607,2.2581199401|  
H,2.1861235429,0.7156391039,3.2681531415|  
C,3.7842665252,0.2247938363,1.883896299|  
C,4.0870581048,-0.1511494233,0.5641557435|  
H,5.1261636829,-0.3023869606,0.290834654|  
C,3.068100071,-0.3215432215,-0.3589622616|  
H,3.29140515,-0.6113179322,-1.3797806319|  
C,4.6146320035,0.748514739,4.0721169362|  
H,4.1308000514,1.7310308832,4.13108975|  
H,5.5982886708,0.7997587701,4.5397662399|  
H,4.000775304,0.0042613803,4.5938220401|  
Zero-point correction= 0.256508 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.273726  
Thermal correction to Enthalpy= 0.274670  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.209033  
Sum of electronic and zero-point Energies= -934.913292  
Sum of electronic and thermal Energies= -934.896074  
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -934.895130  
Sum of electronic and thermal Free Energies= -934.960767

EK E. B8 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları

Label	Symbol	x	y	z
C11	C	0.13462(5)	0.62852(5)	0.189281(12)
O1	O	0.17204(12)	0.86873(12)	0.47370(3)
O2	O	0.16665(12)	0.96198(12)	0.55858(3)
H2	H	0.0596	1.0117	0.5472
O3	O	0.78701(13)	0.62195(14)	0.39890(4)
N1	N	0.50868(15)	0.71334(14)	0.44227(4)
H1N	H	0.390(2)	0.748(2)	0.4368(6)
C1	C	0.57682(17)	0.71885(16)	0.49568(4)
C2	C	0.45120(16)	0.79730(16)	0.53383(4)
C3	C	0.51760(17)	0.80291(17)	0.58760(5)
H3	H	0.4346	0.8566	0.6131
C4	C	0.70202(17)	0.73146(17)	0.60410(5)
H4	H	0.7449	0.7354	0.6406
C5	C	0.82441(17)	0.65351(17)	0.56659(5)
H5	H	0.9507	0.6038	0.5779
C6	C	0.76423(17)	0.64771(16)	0.51314(5)
H6	H	0.8501	0.5954	0.4881
C7	C	0.25224(16)	0.87783(15)	0.51898(4)
C8	C	0.61017(18)	0.66535(16)	0.39822(5)
C9	C	0.48446(18)	0.66702(16)	0.34686(5)
C10	C	0.57402(18)	0.59714(18)	0.30184(5)
H10	H	0.7094	0.5577	0.3046
C11	C	0.46799(19)	0.58450(19)	0.25321(5)
H11	H	0.5296	0.5370	0.2228
C12	C	0.26971(19)	0.64282(17)	0.24996(5)
C13	C	0.17703(19)	0.71385(19)	0.29387(5)
H13	H	0.0419	0.7539	0.2908
C14	C	0.28520(18)	0.72544(18)	0.34237(5)
H14	H	0.2232	0.7734	0.3727



EK F. B8 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

Cl,1.7742550237,0.7969777769,-5.586383565|  
O,1.6407437651,1.0537155586,1.8708237986|  
O,1.7395760984,1.2120515286,4.1000728102|  
H,2.5481897814,1.6777782406,3.8291309535|  
O,-2.0718672931,-1.2456184939,-0.4792955891|  
N,-0.4453610429,-0.2274596707,0.7899163216|  
H,0.4303123351,0.2886764245,0.7586369559|  
C,-0.9002821346,-0.4377632406,2.0931276748|  
C,-0.1277325525,0.0677381343,3.1842030817|  
C,-0.5765387771,-0.1381810627,4.5033441203|  
H,0.0204681636,0.2512319222,5.3189367614|  
C,-1.7548371433,-0.8226426534,4.7653874148|  
H,-2.0850716547,-0.9718325884,5.7880792491|  
C,-2.5058303126,-1.3146020056,3.6918266474|  
H,-3.43083192,-1.8527687913,3.878316017|  
C,-2.0939134158,-1.1303180253,2.3758976509|  
H,-2.6782465976,-1.5125399015,1.5521619283|  
C,1.131558489,0.8018814598,2.9632472378|  
C,-1.0172607889,-0.6190960733,-0.4036231201|  
C,-0.2616083428,-0.228593284,-1.6471258855|  
C,-0.8290889412,-0.6186748322,-2.87005335|  
H,-1.76296055,-1.1694038677,-2.8511842902|  
C,-0.2140732929,-0.3097638758,-4.0803598216|  
H,-0.658251406,-0.6143620287,-5.0215979914|  
C,0.9877035467,0.4005952904,-4.0680226726|  
C,1.5744363213,0.8010488366,-2.8672962376|  
H,2.5081630702,1.3522543224,-2.8735270975|  
C,0.9480047001,0.4851958244,-1.6614653495|  
H,1.432575979,0.8124260538,-0.7471786353|

Zero-point correction=	0.214457 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.230249
Thermal correction to Enthalpy=	0.231193
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.168555
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1280.018935
Sum of electronic and thermal Energies=	-1280.003143
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1280.002199
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1280.064837

EK G. B19 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları

Label	Symbol	x	y	z
O1	O	1.19327(9)	0.78973(8)	0.15450(15)
H1	H	1.1714(15)	0.8495(15)	0.165(2)
O2	O	1.02203(8)	0.76371(7)	0.23617(14)
O3	O	0.87625(9)	0.45822(7)	0.31554(14)
N1	N	0.95939(10)	0.59423(9)	0.27499(16)
H1N	H	0.9512(13)	0.6535(13)	0.274(2)
C1	C	1.06462(12)	0.56790(10)	0.22292(18)
C2	C	1.14020(12)	0.63681(10)	0.18284(18)
C3	C	1.24462(12)	0.61207(11)	0.12960(19)
H3	H	1.2954	0.6579	0.1009
C4	C	1.27493(13)	0.52214(11)	0.11817(19)
H4	H	1.3463	0.5063	0.0827
C5	C	1.20060(13)	0.45512(11)	0.15871(19)
H5	H	1.2217	0.3932	0.1515
C6	C	1.09579(12)	0.47715(10)	0.20959(18)
H6	H	1.0452	0.4305	0.2354
C7	C	1.11168(11)	0.73454(10)	0.19445(18)
C8	C	0.87345(12)	0.54134(10)	0.31756(18)
C9	C	0.77173(12)	0.59140(10)	0.36513(18)
C10	C	0.77818(12)	0.67897(10)	0.43575(18)
H10	H	0.8494	0.7111	0.4512
C11	C	0.68120(12)	0.71980(11)	0.48397(19)
H11	H	0.6873	0.7793	0.5340
C12	C	0.57489(12)	0.67486(12)	0.46009(19)
C13	C	0.56921(13)	0.58737(12)	0.3876(2)
H13	H	0.4975	0.5558	0.3691
C14	C	0.66578(13)	0.54553(11)	0.34200(19)
H14	H	0.6602	0.4854	0.2948
C15	C	0.46991(13)	0.71866(14)	0.5136(2)
H15A	H	0.4460	0.6842	0.6145
H15B	H	0.4067	0.7193	0.4068
H15C	H	0.4887	0.7810	0.5545

EK H. B19 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

O,-4.168608986,0.0950693269,1.3354974892|  
H,-4.1106345975,0.1163721063,2.3051216684|  
O,-1.9573331459,0.0575721906,1.6741095765|  
O,1.306112842,-0.185700729,-2.0637055187|  
N,-0.3532699282,-0.0453957165,-0.4733109464|  
H,-0.5401516719,-0.0362822732,0.5264815548|  
C,-1.5142938538,-0.0298988066,-1.2465179385|  
C,-2.7845062901,0.0200163433,-0.5924777274|  
C,-3.9616998095,0.0385823257,-1.3662778732|  
H,-4.9154198966,0.0760520193,-0.8540889773|  
C,-3.9144049277,0.01200178,-2.7525530358|  
H,-4.8316008023,0.0273188832,-3.3320999842|  
C,-2.6672142489,-0.0349963718,-3.3864231017|  
H,-2.6105032502,-0.0561891686,-4.4711240385|  
C,-1.4842712794,-0.0569729217,-2.6554493046|  
H,-0.5256463153,-0.098043255,-3.1509229449|  
C,-2.8947345695,0.0573332771,0.8767907422|  
C,0.9666327029,-0.0943573569,-0.8857969606|  
C,1.9879615016,-0.0372727149,0.2150987351|  
C,1.7106983803,0.3307486653,1.5401698871|  
H,0.7091670976,0.6069339165,1.8552686317|  
C,2.7324665636,0.3701579816,2.4910878359|  
H,2.4958023881,0.6631162409,3.5106256287|  
C,4.0527103392,0.0442106878,2.155352513|  
C,4.3225734752,-0.320473209,0.825643464|  
H,5.3388993948,-0.5780424256,0.5370786968|  
C,3.3119005357,-0.3562828177,-0.1291611159|  
H,3.525121186,-0.6300035304,-1.1568140534|  
C,5.1588180135,0.0889294553,3.1825006656|  
H,5.9092143028,0.844661657,2.921587699|  
H,5.6789178415,-0.8736933544,3.2461788237|  
H,4.7725389407,0.3296849878,4.1767508333|

Zero-point correction=	0.251231 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.266837
Thermal correction to Enthalpy=	0.267781
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.206075
Sum of electronic and zero-point Energies=	-859.709565
Sum of electronic and thermal Energies=	-859.693960
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-859.693016
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-859.754722

EK I. C11 kristalindeki atomların kesirsel koordinatları

Label	Symbol	x	y	z
C1	C	0.5135(2)	0.20679(9)	0.41348(15)
C2	C	0.6645(3)	0.15437(11)	0.42658(17)
H2	H	0.7937	0.1573	0.3816
C3	C	0.6259(3)	0.09867(12)	0.5043(2)
H3	H	0.7289	0.0642	0.5116
C4	C	0.4358(3)	0.09310(11)	0.5721(2)
H4	H	0.4091	0.0549	0.6239
C5	C	0.2862(3)	0.14474(9)	0.56238(17)
H5	H	0.1585	0.1412	0.6088
C6	C	0.3214(2)	0.20246(9)	0.48434(15)
C7	C	0.1565(2)	0.25688(9)	0.47400(15)
C8	C	-0.0792(3)	0.37960(10)	0.62153(16)
C9	C	0.1184(3)	0.40053(11)	0.68437(19)
H9	H	0.2310	0.3696	0.7021
C10	C	0.1500(4)	0.46686(13)	0.7210(2)
H10	H	0.2833	0.4803	0.7646
C11	C	-0.0129(5)	0.51334(13)	0.6938(2)
H11	H	0.0105	0.5583	0.7168
C12	C	-0.2095(5)	0.49289(14)	0.6329(2)
H12	H	-0.3208	0.5242	0.6152
C13	C	-0.2459(3)	0.42625(12)	0.5969(2)
H13	H	-0.3814	0.4128	0.5564
N1	N	0.5633(2)	0.26330(9)	0.33778(15)
H1A	H	0.6861	0.2656	0.2997
H1B	H	0.4716	0.2960	0.3289
N2	N	0.0504(2)	0.26787(8)	0.58944(13)
H2A	H	0.0933	0.2472	0.6649
N3	N	-0.1269(2)	0.31167(8)	0.59057(14)
H3A	H	-0.2593	0.2979	0.5732
O1	O	0.11169(17)	0.28953(7)	0.36601(11)

EK İ. C11 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

C,1.2311638272,-1.1536470183,2.5386478188|  
C,1.2270151042,-1.1439154859,3.9535397028|  
H,2.1653342125,-1.3137615673,4.4756454387|  
C,0.0617168671,-0.9315016454,4.6724436954|  
H,0.0961538746,-0.9402877535,5.758252861|  
C,-1.1565608951,-0.7216812874,4.0093776269|  
H,-2.0758607525,-0.5787465477,4.5671120804|  
C,-1.167728551,-0.7132378443,2.6208039585|  
H,-2.1236463392,-0.5852668946,2.1210966137|  
C,0.0005440647,-0.9109093978,1.857361473|  
C,-0.0221957107,-0.8913151614,0.3700211936|  
C,-0.7147154884,0.695028682,-2.4227255981|  
C,-0.3661209481,1.9518360478,-1.9138904433|  
H,-0.4490637436,2.145418499,-0.8502627849|  
C,0.1047563487,2.9450561643,-2.7770381947|  
H,0.3765061031,3.9144210448,-2.3684412628|  
C,0.2334226904,2.7032149,-4.1461476209|  
H,0.6012623394,3.4787076561,-4.8107030616|  
C,-0.1145754532,1.4447754991,-4.6492098726|  
H,-0.01623811,1.2357832839,-5.7107574597|  
C,-0.5877346534,0.4475132266,-3.7986765421|  
H,-0.8609649493,-0.5263921289,-4.1976188617|  
N,2.4088891797,-1.3464807488,1.8652164682|  
H,3.205421623,-1.6788375768,2.3853481942|  
H,2.3428294156,-1.582257157,0.8816282324|  
N,-1.0695416173,-0.2310835273,-0.2326316956|  
H,-1.8692576162,0.0782027217,0.2978382629|  
N,-1.2722829678,-0.3267736239,-1.6085407795|  
H,-1.0109833498,-1.255210576,-1.9280493571|  
O,0.8468914895,-1.4235884726,-0.3345550038

Zero-point correction=	0.241786 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.256446
Thermal correction to Enthalpy=	0.257390
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.197635
Sum of electronic and zero-point Energies=	-742.495739
Sum of electronic and thermal Energies=	-742.481079
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-742.480135
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-742.539890

EK J. C2 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

C,-6.6353686986,-1.3443720141,0.9280099443|  
C,-6.6262495051,-1.2578563494,2.3239100309|  
C,-5.4192773024,-1.1682102983,3.0109149804|  
C,-4.1894824507,-1.1841540296,2.3293604723|  
C,-4.1923252658,-1.3095186524,0.9186740836|  
C,-5.423423953,-1.3603887213,0.2447604701|  
C,-2.9674414649,-1.4029365428,0.046001065|  
N,-1.8297610708,-1.908302725,0.6136557359|  
O,-2.9990908619,-1.0697547557,-1.1414647136|  
C,-0.6301252321,-2.1569892848,-0.1823554804|  
C,0.22530333,-0.8984588022,-0.3799915791|  
C,1.4730498648,-1.1875793463,-1.2254270416|  
N,2.3136068555,-0.0087239718,-1.4182825155|  
C,3.2379712497,0.3675359598,-0.4829959|  
O,3.3519071038,-0.2356742531,0.5872345778|  
C,4.1430133151,1.5209460359,-0.8319452384|  
C,3.828727661,2.5696520261,-1.730056769|  
C,4.8038662475,3.5457678274,-2.0002741822|  
C,6.0551614692,3.5032838049,-1.3922980858|  
C,6.3570955013,2.4904689428,-0.4763519998|  
C,5.3979597108,1.5205044813,-0.2018381858|  
N,2.5858969439,2.6417775343,-2.3927666992|  
H,-7.5723629801,-1.3992008345,0.3831884648|  
H,-7.5594153378,-1.244356207,2.8799339868|  
H,-5.4184423948,-1.0714997252,4.0942914913|  
H,-5.3939594272,-1.4215994655,-0.8379339373|  
H,-1.8882019787,-2.2956779288,1.5466842169|  
H,-0.9379985276,-2.5547130711,-1.1560210246|  
H,-0.0509677374,-2.9307853388,0.3325574102|  
H,0.5422672991,-0.5113451782,0.5944776309|  
H,-0.3841365837,-0.1319700207,-0.87060335|  
H,1.1832337868,-1.5493361891,-2.2177095878|  
H,2.077273008,-1.9643292005,-0.7437768947|  
H,2.3381161005,0.4348740433,-2.3275114191|  
H,4.5635865522,4.3522453011,-2.6893970222|  
H,6.7876586596,4.2714450628,-1.6235961528|  
H,7.3247472482,2.4583627834,0.013991999|  
H,5.5971224503,0.7236386649,0.5068254488|  
H,2.4499458023,3.5140480307,-2.8891948537|  
H,1.7806203983,2.4348366517,-1.8121898378|  
N,-2.994650024,-1.1171472962,3.0745243102|  
H,-2.2731695728,-0.5284088633,2.6732206704|  
H,-3.144822494,-0.8821914578,4.0481085208|

Zero-point correction=	0.356044 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.376853
Thermal correction to Enthalpy=	0.377797
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.304115
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1029.077103
Sum of electronic and thermal Energies=	-1029.056294
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1029.055350
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1029.129033

EK K. C3 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

C,-7.221265919,2.6614090148,0.811264812|  
C,-7.5643675121,2.1887764218,2.0802213373|  
C,-6.6573771817,1.4308818665,2.8131211233|  
C,-5.3945865826,1.1044956524,2.2922162396|  
C,-5.055805396,1.5499594755,0.9917996602|  
C,-5.973109058,2.3441530672,0.2881307886|  
C,-3.7735165104,1.2400425027,0.2648591927|  
N,-3.0853976897,0.1207381866,0.659165558|  
O,-3.3739733706,1.9442531961,-0.6615202027|  
C,-1.92504548,-0.3428824666,-0.0979491159|  
C,-0.628146598,0.3773173425,0.2933499748|  
C,0.5780321803,-0.1189366228,-0.5117090254|  
C,1.874625491,0.6030759278,-0.1208038769|  
N,3.0398405046,0.1364731186,-0.8635112658|  
N,-4.5178609392,0.3107972297,3.0614466627|  
C,3.7673769991,-0.9461246674,-0.4565245199|  
O,3.4578875355,-1.5563380688,0.5781290178|  
C,4.9294025061,-1.3344134507,-1.3118342488|  
C,6.0063181175,-2.0794783546,-0.7508906963|  
C,7.0906482259,-2.4218824176,-1.5878521962|  
C,7.1067415686,-2.0713651727,-2.9290626137|  
C,6.0366419753,-1.3672057737,-3.4935950434|  
C,4.9686759201,-1.0117129756,-2.6794490639|  
H,-7.9180684716,3.266928023,0.2395304168|  
H,-8.5346576596,2.423180274,2.5103401955|  
H,-6.9179857173,1.0883796777,3.8127168407|  
H,-5.6693144167,2.6975487233,-0.6916578573|  
H,-3.546874979,-0.5235839293,1.2897957455|  
H,-2.1205306292,-0.1883705604,-1.165053199|  
H,-1.8269843972,-1.4201659643,0.0761131892|  
H,-0.4451002726,0.2322077649,1.3672237461|  
H,-0.775349894,1.4521557917,0.1330398946|  
H,0.3939162187,0.0225720695,-1.5856176075|  
H,0.7253124849,-1.1943851529,-0.3511043782|  
H,2.0757485367,0.4495404201,0.9441557603|  
H,1.7773561453,1.6807309843,-0.2941616|  
H,3.3857540826,0.6970270044,-1.6265982453|  
H,-4.8160156098,0.2243991835,4.0274582372|  
H,-3.5494940641,0.6135457826,3.0197344243|  
H,7.9223985038,-2.9765831813,-1.158837012|  
H,7.9547355473,-2.3603308652,-3.5449177128|  
H,6.0329699048,-1.112730695,-4.5488392428|  
H,4.1169428036,-0.5062589462,-3.1273096567|  
N,6.0323820493,-2.41642175,0.5830724923|  
H,6.6644799899,-3.1585451494,0.8481053846|  
H,5.1252446235,-2.4083459853,1.0400416581||



Zero-point correction=	0.385972 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.408884
Thermal correction to Enthalpy=	0.409828
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.329319
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1068.282313
Sum of electronic and thermal Energies=	-1068.259401
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1068.258457
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1068.338966

EK L. C4 molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

C,-5.696246069,1.7519692246,0.1948623626|  
C,-5.6653623982,1.7717077185,1.5927281963|  
C,-4.4467233666,1.8030803325,2.2649578513|  
C,-3.2285225027,1.7915610846,1.5642461378|  
C,-3.2540336245,1.7285655774,0.1499958771|  
C,-4.494935668,1.7394805781,-0.5073984927|  
C,-2.0439284474,1.6340172814,-0.7437338816|  
N,-2.0173488108,1.8028018284,2.289690556|  
O,-2.0758279713,2.0391490312,-1.9068661792|  
N,-0.9300728599,1.0358427928,-0.2140485497|  
C,0.2967575232,0.8401803659,-0.9703299672|  
C,0.4871770581,-0.6100488667,-1.4846479354|  
N,1.8148107924,-0.7350939573,-2.1050557332|  
C,-0.5877367517,-1.0385007511,-2.4848513176|  
C,3.0314907037,-0.881014661,-1.479644217|  
C,3.1002257618,-1.6554555097,-0.2031426604|  
O,4.0515051159,-0.4097220714,-2.0031499663|  
C,2.3409369423,-2.8243740738,-0.0250600825|  
C,2.4228326131,-3.5810316596,1.1404327151|  
C,3.2801932125,-3.1538627695,2.1626365939|  
C,4.0610189754,-2.0155652549,2.0014844687|  
C,4.0137829743,-1.2589392486,0.8116895557|  
N,4.7971810918,-0.1275553727,0.6720397534|  
H,-6.6418885939,1.7451786726,-0.3375231893|  
H,-6.5900857648,1.7804073849,2.1626641273|  
H,-4.4285286646,1.8520620269,3.3513283742|  
H,-4.4831087445,1.7280358791,-1.5920934694|  
H,-2.1505436647,1.9735530515,3.2792919686|  
H,-1.3096371298,2.4273590054,1.9183861035|  
H,-0.9886369516,0.6615327939,0.725736746|  
H,1.1504310821,1.0960144519,-0.3320844584|  
H,0.2761071002,1.53606418,-1.8133332424|  
H,0.4594742613,-1.2764972908,-0.6201703697|  
H,1.9230942947,-0.2250828637,-2.977380839|  
H,-0.4398093293,-2.0815919947,-2.7801294064|  
H,-0.5590473018,-0.4135349608,-3.3842313842|  
H,-1.5840542358,-0.9359061015,-2.048522876|  
H,1.6978813751,-3.1554031635,-0.8350462521|  
H,1.8367806872,-4.4876130188,1.2499778621|  
H,3.3540589344,-3.7233599895,3.0850112349|  
H,4.7389542511,-1.704765486,2.7927266366|  
H,5.5677778822,-0.039686415,1.3184952445|  
H,5.0118102437,0.1252349127,-0.2867070563||

Zero-point correction=	0.355535 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.377093
Thermal correction to Enthalpy=	0.378037
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.301922
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1029.077760
Sum of electronic and thermal Energies=	-1029.056202
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1029.055258
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1029.131373

EK M. C2DM molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

C,-5.2095125575,2.9235253841,0.6221844736|  
C,-5.5588943707,1.7571407459,1.3061896753|  
C,-4.572228083,0.8407901617,1.6624554107|  
C,-3.2268422718,1.095472154,1.3725182201|  
C,-2.8623360029,2.2898110033,0.7171518021|  
C,-3.8744356756,3.1726917573,0.3177038514|  
C,-1.4507945518,2.6 616240229,0.3199413468  
N,-2.2520865067,0.133761568,1.785703467|  
O,-1.2215805942,3.1300884111,-0.7939059536|  
N,-0.4623662753,2.4460519372,1.2307432708|  
C,0.9478618778,2.5233395332,0.8529874272|  
C,1.830971188,1.6886457151,1.796323856|  
C,3.1219773228,1.1947881071,1.1237565331|  
N,2.8640249862,0.1559504293,0.1364041994|  
C,3.4540116113,-1.0840599005,0.1903560691|  
C,3.0923883516,-2.0333733668,-0.9268686087|  
O,4.2661882286,-1.3888748501,1.0576247161|  
C,-1.3221282079,-0.545733134,1.0324529937|  
O,-0.4130405257,-1.1454084149,1.6058645052|  
C,1.7983092446,-2.20568821,-1.4767747104|  
C,1.6237676092,-3.074172672,-2.5659559805|  
C,2.7095869594,-3.7776777983,-3.0816235526|  
C,3.9781151242,-3.6524462042,-2.513752323|  
C,4.1551978726,-2.7898644057,-1.4372784544|  
N,0.7061867842,-1.5302078868,-0.8769455499|  
C,-0.5722100357,-1.3925649089,-1.3544382826|  
O,-0.9761790445,-1.7898720359,-2.4376166465|  
C,-1.5200901758,-0.550357504,-0.4796569579|  
H,-5.9754396202,3.632408325,0.3217854221|  
H,-6.5984010914,1.5492622918,1.5427551823|  
H,-4.8339826175,-0.0904278666,2.1569292592|  
H,-3.5859324303,4.0619719731,-0.2332204867|  
H,-2.1574894511,-0.0505977678,2.7795899326|  
H,-0.6968921957,2.0322309502,2.121150611|  
H,1.2810757252,3.5688464242,0.8348859083  
H,1.0158207435,2.1687837276,-0.1822977149|  
H,1.2792594783,0.8059921951,2.1412619616|  
H,2.0909660322,2.2811612301,2.6828495257|  
H,3.789292463,0.7456039821,1.8616003388|  
H,3.6591501943,2.033696584,0.6584449719|  
H,2.3142671226,0.3814014214,-0.6807911222|  
H,0.6362177236,-3.1881758139,-2.9897701408|  
H,2.5521617032,-4.4431711577,-3.9263288029|  
H,4.8187830955,-4.2173175418,-2.9059504871  
|H,5.1276017422,-2.6720703513,-0.9701771438|  
H,0.7989260439,-1.3130741351,0.1134532801|

H,-1.4703147841,0.4712166508,-0.8755553826|  
H,-2.5347786809,-0.8954412167,-0.7037225261|

Zero-point correction=	0.385187 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.409582
Thermal correction to Enthalpy=	0.410526
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.330563
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1293.751998
Sum of electronic and thermal Energies=	-1293.727603
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1293.726659
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1293.806622

EK N. C3DM molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

C,-5.5553589758,-1.1882564131,-2.6722737055|  
C,-5.559719742,-1.1958581702,-1.2758481364|  
C,-4.3670155739,-1.2187499228,-0.5533652389|  
C,-3.135673568,-1.2136314612,-1.2294866399|  
C,-3.1226117864,-1.1796821245,-2.6474782748|  
C,-4.3359713608,-1.1917048941,-3.3460351718|  
C,-1.8618067376,-1.1909457513,-3.4740737602|  
N,-1.9032833895,-1.2918001993,-0.5404839921|  
N,-0.915271689,-0.2503811141,-3.126590849|  
O,-1.6773390834,-1.9940806644,-4.3828906687|  
C,0.3236463707,-0.1003698407,-3.8991704338|  
C,1.2397538479,0.9579841843,-3.2746686867|  
C,1.5901064627,0.6847948313,-1.8063803102|  
C,2.468774668,1.7713751831,-1.1640031316|  
N,2.4109488737,1.7062097878,0.2897985949|  
C,3.4684335639,1.4090458878,1.0860843684|  
O,4.6157391285,1.223331126,0.6781990315|  
C,3.1605486077,1.4006899839,2.5698057978|  
C,2.230554171,0.5484981444,3.1910707346|  
C,2.037819955,0.6102338078,4.5768817651|  
C,2.7618059193,1.5119776168,5.3549812705|  
C,3.6962222673,2.3540044437,4.746871934|  
C,3.8942152385,2.2897091125,3.3691293363|  
N,1.5243517901,-0.4789638914,2.4695148099|  
C,-1.6648625802,-1.4906179889,0.7970125794|  
O,-2.5239254288,-1.5996414334,1.6614775779|  
C,0.3931571702,-0.3062501237,1.7230148626|  
O,-0.0845135482,0.7949651889,1.4606825714|  
C,-0.1808501971,-1.6083957312,1.1539847981|  
H,-6.4870352698,-1.1850876069,-3.2290420333|  
H,-6.5007436587,-1.1947477057,-0.7335802161|  
H,-4.3729555603,-1.2535823601,0.5267572389|  
H,-4.3025154314,-1.206581665,-4.4308354875|  
H,-1.0856460639,-1.1979565998,-1.129639687|  
H,-1.2597573913,0.5724683192,-2.6447735396|  
H,0.0909324391,0.1615279955,-4.9390270956|  
H,0.8165517018,-1.0773606914,-3.9256633658|  
H,0.7618069847,1.9454182483,-3.3566013523|  
H,2.1517444171,1.0118172409,-3.8818144989|  
H,2.0899721999,-0.2885104502,-1.7121954896|  
H,0.6646814487,0.6217355592,-1.2228852707|  
H,2.1244055355,2.7637876744,-1.4848871796|  
H,3.5165207781,1.6707865403,1.4558902655|  
H,1.4993580445,1.7994937444,0.7304888921|  
H,1.314350325,-0.0573667545,5.0354586724|  
H,2.5990166205,1.5526459503,6.4275879054|

H,4.2722391862,3.0544614775,5.3439111217|  
H,4.6330758665,2.9239410155,2.8899948229|  
H,1.7963940062,-1.4302815197,2.6811254632|  
H,0.4304655591,-1.8834086111,0.285223038|  
H,-0.0967757018,-2.4183502612,1.8845465411|

Zero-point correction=	0.412612 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.438318
Thermal correction to Enthalpy=	0.439262
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.355882
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1333.132194
Sum of electronic and thermal Energies=	-1333.106488
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1333.105544
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1333.188924

EK O. C4DM molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) hesapsal metoduyla en uygun hale getirilmiş geometrik yapısının kartezyen koordinatları ve bileşik için enerji değerleri

C,-5.1839345548,0.9842614888,-1.3826615596|  
C,-5.1758648197,0.9904478515,0.0146806547|  
C,-3.9778698991,1.0173990353,0.7212863588|  
C,-2.7440944831,1.0164893958,0.0434763255|  
C,-2.739725025,1.011876458,-1.3786693242|  
C,-3.9716607685,1.0093040692,-2.0589521943|  
C,-1.5428987662,1.1003842459,-2.2833436287|  
N,-1.5321126103,0.9950598361,0.7636024086|  
N,-0.3269502972,0.5529471954,-1.8581932169|  
O,-1.6264755687,1.660407341,-3.3721324038|  
C,0.8163982797,0.5841454069,-2.7924102433|  
C,1.9955355343,-0.2070351174,-2.2033465993|  
N,1.6643581818,-1.5674533417,-1.7903309786|  
C,2.0408144849,-2.2132605435,-0.6405759626|  
O,1.6839976404,-3.3671217271,-0.4073049566|  
C,2.8821191992,-1.4488599674,0.350133235|  
C,2.357346391,-1.1870056869,1.6315144418|  
C,3.1375101654,-0.4982694733,2.5697999017|  
C,4.4282892566,-0.0806248249,2.2436676192|  
C,4.9647412897,-0.3715148538,0.9867498333|  
C,4.1903459813,-1.0529780891,0.0465420953|  
N,1.0666871689,-1.6664243759,1.9590519353|  
C,-1.3439527113,1.0480870446,2.1360166516|  
O,-2.1815493396,1.4086033696,2.9440894548|  
C,-0.0069003346,-1.0045109557,2.5167642086|  
O,-0.9924667878,-1.6265341293,2.8844941612|  
C,1.2926609024,2.0169636448,-3.0653803166|  
C,0.0312327569,0.5310426851,2.5727900455|  
H,-6.1185782777,0.9696020838,-1.934031902|  
H,-6.1102140062,0.9790418387,0.5683462642|  
H,-3.9804997266,1.0448425666,1.8010772367|  
H,-3.9431620471,1.0354627249,-3.1424733969|  
H,-0.6942873737,0.9286597568,0.199753447|  
H,-0.4168749151,-0.3302673809,-1.3605243837|  
H,0.5077824209,0.1313511154,-3.7464561036|  
H,2.3771319343,0.3227286693,-1.3291825893|  
H,2.7950114825,-0.2165487453,-2.9553474683|  
H,1.2068298146,-2.1770771083,-2.4607960182|  
H,2.7380802265,-0.3202047779,3.5630644084|  
H,5.0235742974,0.4469340136,2.9826371427|  
H,5.9787407559,-0.0725860477,0.7406933319|  
H,4.6027349909,-1.2778942965,-0.9330350425|  
H,0.8861823764,-2.6475181125,1.7629729326|  
H,2.1808207845,1.9967300289,-3.7063607415|  
H,1.5565943562,2.5175350071,-2.1270204988|  
H,0.5182046119,2.5946528852,-3.5674921737|



H,0.1822746185,0.8524700085,3.6059475354|  
H,0.8371717442,0.9422908555,1.9576576807|

Zero-point correction=	0.383126 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.407389
Thermal correction to Enthalpy=	0.408333
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.329042
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1293.832644
Sum of electronic and thermal Energies=	-1293.808382
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1293.807437
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1293.886728

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Kemnitz, C.R., and Loewen M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (2007) **129**, 2521-2528.
- [2] Wiberg, K. B., Laidig, K. E. *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**,5935.
- [3] Bader, R. F. W.; Matta, C. F. *J. Phys. Chem. A.*, (2004) **108**, 8385.
- [4] Perrin, C. L. *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), **113**, 2865.
- [5] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: Ithaca, NY, (1960).
- [6] Glendening, E. D., Hrabal, J.A. II. *J. Am. Chem. Soc.*, (1997) **119**, 12940.
- [7] Weinhold, F. *J. Comput. Chem.*, (1998) **19**, 593.
- [8] Basch, H., Hoz, S. *Chem.Phys. Lett.*, (1998) **294**, 117.
- [9] Mo, Y., Schleyer, P. V. R, Wu, W., Lin, M., Zhang, Q., Gao, J. *J. Phys. Chem. A.*, (2003) **107**, 10011.
- [10] Wiberg, K. B. In *The Amide Linkage: Structural Significance in Chemistry, Biochemistry and Materials Science*. Wiley- IEEE: New York, (2002) p.33-46.
- [11] Ghose, A. K., Viswanadhan, V. N., Wendoloski, J. J. *J. Comb. Chem.*, (1999) **1**, 55-68.
- [12] Benson, S. B., *Thermochemical Kinetics: Methods for Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, (1976).
- [13] Cox, C., Lectka, T. *Acc. Chem. Res.*, (2000) **33**, 849-858.
- [14] Wiberg, K. B., Rablen, P. R., Rush, D. J., Keith, T. A. *J. Am. Chem Soc.*, (1995) **117**, 4261-4270.
- [15] Kang, Y.K., No, K.T., Scheraga, H.A., *J. Phys. Chem.*, (1996) **100**, 15588.
- [16] Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, (1960).
- [17] Neuman, R. C., Jonas, V. *J. Org. Chem.*, (1974) **39**, 925.
- [18] Calzolari, A., Conti, F., and Franconi, C. *J. Chem. Soc. E*, (1970) **555**.
- [19] Cox, C.; Lectka, T. *J. Org. Chem.*, (1998) **63**, 2426-2427.

- [20] Rablen, P. R. *J. Org. Chem.*, (2000) **65**, 7930-7937.
- [21] Glover, S. A. *Tetrahedron*, (1998) **54**, 7229.
- [22] Sheibley, F. E. *J. Chem. Educ.*, (1943) **20**, 115-117.
- [23] Lu, Tian-Huey, Chattopadhyay, P., Fen-Ling and Lo, Jem-Mau. *An. Chem.*, (2001).
- [24] Zapała, L., Kalembkiewicz, J., Sitarz-Palczak, E. *Biophys. Chem.*, (2009) **140**, 91–98.
- [25] Reiter, J., Beyer, A., Potschka, M., Schuster, P. *J. Phys. Chem.*, (1989) **93**, 442–451.
- [26] Southern, C.A., Levy, D.H., Florio, G.M., Longarte, A., Zwier T.S., *J. Phys. Chem. A.* (2003) **107** (20), 4032–4040.
- [27] Stearns, J.A., Das, A., Zwier, T.S. *Chem. Phys.*, (2004) **6** (10), 2605–2610.
- [28] Waluk, J., in: J. Waluk (Ed.), *Conformational Analysis of Molecules in Excited States*, first ed., Wiley, New York, (2000), 57–111.
- [29] Weller, A. *Z. Elektrochem*, (1956) **60**, 1144.
- [30] Weller, A. *Prog. React. Kinet.*, (1961) **1**, 188.
- [31] Stearns, J.A., Das, A., Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. Phys.*, (2004) **6**, 2605–2610
- [32] Coppola, G. M. *Synthesis*, (1980), 505.
- [33] Kappe, T., Stadlbauer, W. *Adv. Heterocycl. Chem.*, (1981) **28**, 127.
- [34] Friedlander, P., Wleügel, S. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (1883) **16**, 2227
- [35] Kolbe, H. *J. Prakt. Chem.*, (1884) **30**, 84, 124, 467.
- [36] Meyer, E. von. *J. Prakt. Chem.*, (1884) **30**, 484.
- [37] Niementowski, S., Rozanski, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (1889) **22**, 1672.
- [38] Erdman, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (1899) **32**, 2159.
- [39] Curtius, T., Semper, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (1913) **46**, 1162.
- [40] Bredt, J., Hof, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (1900) **33**, 27.
- [41] Mohr, E. *J. Prakt. Chem.*, (1909) **79**, 281.
- [42] Clark, R. H. *J. Org. Chem.*, (1944) **9**, 55.

- [43] Staiger, R. P., Wagner, E. C. *J. Org. Chem.*, (1948) **18**, 347.
- [44] Staiger, R. P., Emery B. *J. Am. Chem. Soc.* (1959), **24**.
- [45] Pedersen, C.S. *J. Am. Chem. Soc.*, (1967) **89**, 7017-7036.
- [46] Busch, D. H. *Acc. Chem. Res.*, (1978) **11**, 392-400.
- [47] Cram, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1988) **27**, 1009-1020.
- [48] Liotta, C. L., *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York, (1978).
- [49] Tunalı, N. K. ve Özkar, S., *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, (2009).
- [50] Swamy, S. J., Veerapratap, B., Nagaraju, D., Suresh, K., Someshwar, P. *Tetrahedron*, (2003) **59**, 10093–10096.
- [51] Swamy S. J., Suresh K., Someshwar P., Nagaraju D. *Synth. Com.* (2004) **34**, 10, 1847–1853
- [52] Fadda A. A., Refat H. M., Zaki M. E. A., Monir E. *Synth. Com.*, (2001) **31**, 22, 3537–3545
- [53] Jadidi K., Aryan R., Mehrdad M., Lügger T., Hahn F. E., Ng S. W. *J. M. S.* (2004) **692**, 37–42
- [54] Dudev, T., Lim, C. *Chem. Rev.*, (2003) **103**, 773–787.
- [55] Frausto da Silva, J.J.R., Williams, R.J.P. *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford, (1991).
- [56] Kang, S.G., Ryu, K., Jung, S.K., Jeong, J.H. *Inorg. Chim. Acta*, (2001) **317**, 314.
- [57] Ciampolini, M., Nardi, N., Vantacoli, B., Micheloni, M. *Coord. Chem. Rev.*, (1992) 120, 223.
- [58] Swamy, S.J., Someshwar P. *Spectrochimica Acta Part A* (2008) **70**, 929–933
- [59] Humphrey, S.M., Redshaw, C., Holmes, K.E., Elsegood, M.R.J. *Inorg. Chim. Acta*, (2005) **358**, 222.
- [60] Ray, M., Ghosh, D., Shirin, Z., Mukherjee, R. *Inorg. Chem.* (1997) **36**, 3568-3572.
- [61] Gudasi, K., Vadavi, R., Shenoy, R., Patil, M., Patil, S. A., Nethaji, M. *Inorg. Chim. Acta* (2005) **358**, 3799-3806.

- [62] Inoue, M.B., Machi, L., Munoz, I. C., Rojas-Rivas, S., Inoue, M., Fernando, Q. *Inorg. Chim. Acta* (2001) **324**, 73-80.
- [63] Wiesbrock, F., Schmidbaur, H. *Inorg. Biochem.* (2004) **98**, 473-484.
- [64] Badoğlu, S. “Serbest İmidazo(1,2-a)piridin Titreşimlerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsü* (2008)
- [65] Karakuş, N. “Atmosfere Karışan Bazı Organik Bileşiklerin Yapısal Özelliklerinin ve Tepkimelerinin Moleküler Orbital Yöntemleriyle incelenmesi” Doktora tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsü* (2006)
- [66] [http://chemweb.ucc.ie/courses/RPB/CM3109/09\\_06\\_L2.doc](http://chemweb.ucc.ie/courses/RPB/CM3109/09_06_L2.doc) (2005).
- [67] Frish, A., Nielson, A.B., Holder, A.J., Gauss-view User Manual, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (2000).
- [68] Gaussian 03W, *Revision C.2*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- [69] Fair, C. K., MoIEN, *An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherland, (1990).
- [70] Kabak, M., *X-Işınları Krsitalografisi*, (2004).
- [71] Moustafa, M. H., Amirah, S. A., Maram, T. B. *J. Mol. Liq.* (2009) **150**, 56–61
- [72] Szafran, Z. D., Katrusiak, A., Szafran, M. *J. Mol. Struc.* (2010) **984**, 157–163
- [73] Bhunia M.K., , Das S. K., , Bhaumik A. *Chem. Phys. Let.* (2010) **498**, 145–150
- [74] Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer A., Pekel, T., *Denel Organik Kimya* (2008) **1124**