

ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

P-TOLUENESÜLFONAMİD, N, N'-1,3- PROPANDİYLBİS BİLEŞİĞİNİN
YAPISININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE (XRD, FT-IR, NMR)
BELİRLENEREK ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Fatih AKYILDIZ

FİZİK ANABİLİM DALI

ÇANKIRI

2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Fatih AKYILDIZ tarafından hazırlanan “p-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiminin yapısının spektroskopik yöntemlerle (XRD, FT-IR, NMR) belirlenerek elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Hamit ALYAR

Jüri Üyeleri :

Başkan : Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE

Üye : Doç. Dr. İlyas İnci

Üye : Doç. Dr. Hamit ALYAR

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum “p-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin yapısının spektroskopik yöntemlerle (XRD, FT-IR, NMR) belirlenerek elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesi” konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan “Bilimsel İntihal Tespit Programı”yla tarandığını, “intihal içermediğini” beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (.../.../2019).

Öğrencinin Adı Soyadı

Fatih AKYILDIZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

P-TOLUENESÜLFONAMİD, N, N'-1,3- PROPANDİYLBİS BİLEŞİĞİNİN
YAPISININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE (XRD, FT-IR, NMR)
BELİRLENEREK ELEKTRONİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatih AKYILDIZ

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hamit ALYAR

Bu çalışmada p-toluenesülfonamid, N, N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin kimyasal yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$, x-ışınları (XRD), FT-IR spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bileşiğin titreşim frekanslarının işaretlemeleri SQM metodu ile yapılarak elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca HOMO, LUMO moleküler orbital enerjileri, iyonlaşma potansiyeli, moleküler sertlik, moleküler yumuşaklık gibi reaktivite deskriptörleri, moleküler potansiyel enerji yüzeyleri (MEP), Mulliken atomik yükleri ve çizgisel olmayan optik özellikleri (NLO) incelenmiştir. Hesaplamalar sonucunda bileşiğinin HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji bant aralığı 4,37 eV olarak hesaplanmıştır. Bu tez çalışmasında DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teorisi düzeyinde hesaplamalar yapılmış ve hesaplamalar Gaussian 09, GaussView 5.0, SQM 2.0 ve Dragon 7.0 paket programlarıyla gerçekleştirilmiştir.

2019, 71 sayfa

Anahtar Kelimeler: p-toluenesülfonamid, N, N'-1,3-propandiylbis, FT-IR, NMR, NLO, HOMO, LUMO, B3LYP

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DETERMINATION OF STRUCTURE OF P-TOLUENESULFONAMIDE, N N'-1,3-
PROPANEDIYLBIS COMPOUND BY SPECTROSCOPIC METHODS
(XRD, FT-IR, NMR) AND INVESTIGATION OF ELECTRONIC
AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES

Fatih AKYILDIZ

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Physics Department

Supervisors: Assoc. Prof. Dr. Hamit ALYAR

In this study, the chemical structure of p-toluenesulfonamide, N,N'-1,3-propanediylbis was tried to be elucidated by ^1H -NMR and ^{13}C -NMR, x-rays (XRD) and FT-IR spectroscopic methods. The vibrational frequencies of this compound by assigned with the SQM method were compared with the experimental data. In addition, HOMO LUMO molecular orbital energies, some reactivity descriptors, molecular potential energy surfaces (MEP), Mulliken atomic charges and nonlinear optical properties (NLO) of this compound were investigated. As a result of the calculations, the energy band gap between the HOMO and LUMO orbitals was calculated as 4,37 eV. In this thesis, calculations were made at the DFT / B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) level of theory and performed with Gaussian 09, GaussView 5.0, SQM 2.0 and Dragon 7.0 package programs.

2019, 71 pages

Keywords: p-toluenesulfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis, FT-IR, NMR, NLO, HOMO, LUMO, B3LYP

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmamın seçimi, yürütülmesi ve yazımı sırasında bana gösterdiği sonsuz sabır ve katkılarından dolayı tez danışman hocam sayın Doç. Dr. Hamit ALYAR'a sonsuz şükranlarımı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında beni yüreklendiren sevgili eşim Gülsen'e anlayışından dolayı teşekkür ederim. Biricik oğullarım Ahmet Toprak ve Mustafa Kafkas sizden çaldığım zaman için beni affedin.

Yüksek lisans yapmam için beni ikna eden değerli arkadaşım Engin KAYALI'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir. (Proje No: FF200217L06)

Fatih AKYILDIZ

Çankırı, Ocak 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
2.TEORİK KISIM.....	3
2.1 Elektromanyetik dalgalar.....	3
2.1.1 Radyo dalgaları.....	5
2.1.2 Mikrodalgalar.....	5
2.1.3 Kızılötesi dalgalar.....	5
2.1.4 Görünür ve Ultra-viola (Morötesi) ışık dalgaları.....	6
2.1.5 X-ışınları.....	6
2.1.6 Gama ışınları.....	6
2.2 Spektroskopi.....	7
2.2.1 İnfrared spektroskopisi.....	8
2.2.2 Molekül titreşim türleri.....	9
2.2.2.1 Gerilme (stretching) titreşimleri (ν).....	9
2.2.2.2 Eğilme (bending) titreşimleri (δ).....	10
2.2.2.3 Kıvrılma (torsion) titreşimi (τ).....	11
2.2.3 Titreşim şekilleri.....	11
2.2.4 NMR.....	12
2.3 Moleküler enerji hesaplama yöntemleri.....	14
2.3.1 Moleküler mekanik metotlar.....	14
2.3.2. Kuantum Mekanik Metotlar.....	15
2.3.2.1. Ab-Initio Metodu.....	16

2.3.2.2 Hartree-Fock öz uyumlu alan (SCF, self consistent field) yaklaşıklığı	16
2.3.2.3 Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) metodu.....	17
2.3.2.4 Yarı deneysel (Semi-Emprical) metodlar.....	20
2.4 Temel setler.....	21
2.5 Geometri optimizasyonu.....	23
2.6 SQM metodu.....	25
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
3.1 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiybis bileşiğinin yapısal özellikleri.....	28
3.2 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiybis bileşiğinin titreşim frekanslarının işaretlenmesi	30
3.3 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiybis bileşiğinin kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması (NMR)	33
3.4 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiybis bileşiğinin çizgisel olmayan optik özellikleri (N LO)	39
3.5 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiybis bileşiğinin HOMO, LUMO analizi ve reaktivite deskriptörleri	41
3.6 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiybis bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP)	46
3.7 P-toluenesülfonamid, N,N' -1,3- propandiybis bileşiğinin mulliken atomik yükleri	47
4. SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR	50
EKLER.....	56
ÖZ GEÇMİŞ.....	59

SİMGELER DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılan simge ve kısa açıklamaları aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
B3LYP	Karma yoğunluk fonksiyonu teorisi
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
HF	Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi
MEP	Elektrostatik potansiyel haritası
NMR	Nükleer manyetik rezonans
SCF	Öz uyumlu alan teorisi
SQM	Scaled quantum metod
E_{vdw}	Van der Walls enerji
E_{elec}	Elektrostatik enerji
E_{cros}	Etkileşme enerjisi
Ψ_i	Moleküler orbitaller
Φ_μ	Atomik orbitaller
ω	Global elektrofillik indeksi
η	Kimyasal sertlik
I	İyonlaşma enerjisi
A	Elektron ilgisi
S	Kimyasal yumuşaklık
χ	Elektronegatiflik
μ	Elektronik kimyasal potansiyel
HOMO	Elektronlarla dolu en yüksek enerjili orbital
LUMO	Elektronlarla doldurulmamış en düşük enerjili orbital
μ_t	Toplam dipol moment
α	Lineer polarizebilite
β_{ijk}	Birinci dereceden hiperpolarizebilite
$\langle\alpha\rangle$	Ortalama polarizebilite
t	Kıvrırma titreşimi

τ	Burulma titreşimi
γ	Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi,
v_s	Simetrik gerilme
v_{as}	Asimetrik gerilme
β	Düzlem içi açılı bükülme titreşimi
ρ	Rocking
sci	Scissoring
ω	Dalgalanma titreşimi
umb	Umbrella



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1 Elektromanyetik Dalga (Sakarya, 2015).....	3
Şekil 2. 2 Elektromanyetik Spektrum (Tayft) (https://muhendistan.com/wp-content/uploads/2018/09/kuantum-teorisine-genel-bir-bakis-3-bilimfilicom.jpg)	5
Şekil 2. 3 Moleküler titreşim türleri; Gerilme	9
Şekil 2. 4 Moleküler titreşim türleri; Eğilme	10
Şekil 2. 5 Moleküler titreşim türleri Torsiyon	11
Şekil 2. 6 Temel setlerin adlandırılması	22
Şekil 2. 7 İki atomlu molekülde E_a ' nin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı	23
Şekil 2. 8 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri (Gözütok 2009)	24
Şekil 2. 9 Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arası ilişki (Gözütok 2009).....	26
Şekil 3. 1 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin (a) ortep diyagramı (b) optimize edilmiş yapısı.....	28
Şekil 3. 2 Ptspr molekülünün deneysel ve teorik hesaplanan FT-IR spektrumu	31
Şekil 3. 3 (a) ^1H NMR (b) ^{13}C NMR (Alyar 2009).....	34
Şekil 3. 4 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiği için HOMO, LUMO orbitallerinin üç boyutlu grafiği	42
Şekil 3. 5 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis molekülüne ait MEP haritası ..	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1 İnfrared spektral bölge	8
Çizelge 3. 1 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin moleküler geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları)	29
Çizelge 3. 2 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin titreşim frekansları.....	35
Çizelge 3. 3 DMSO-d ₆ fazında deneysel ¹³ C ve ¹ H NMR kimyasal kayma değerleri ve DMSO-d ₆ fazında hesaplanan değerler	39
Çizelge 3. 4 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin toplam dipol moment μ_t , ortalama polarizebilite $\langle\alpha\rangle$ ve birinci dereceden hiperpolarizebilite β_{tot} hesaplamaları.....	40
Çizelge 3. 5 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin kimyasal reaktivite parametreleri	43
Çizelge 3. 6 Bileşiklerin DRAGON ile hesaplanmış diskriptör değerleri	44
Çizelge 3. 7 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiği için hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	48

1.GİRİŞ

Sülfonamidler, türevleri ve kompleksleri ilaç yapımında kullanılan önemli moleküllerdir. Bunlar en eski sentetik antimikrobiyal ajanlardan biridir ve birçok bakteri ve mantar enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır (Anand 1996, Mastrolorenzo et al. 2000).

Sülfonamid terimi genellikle yapısında sülfonamid fonksiyonel gurubuna sahip olan antibiyotiklere değinmek için kullanılır ancak sülfonamidlerin klinik değerlendirilmesi sırasında yapılan gözlemlerden yararlanılarak geliştirilen birkaç antibiyotik olmayan sülfonamid de vardır. Bunlar diyabet ve ağrı giderimi gibi bir dizi rahatsızlık için kullanılır. Sülfonamidler penisilin bulunana kadar bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan kimyasal maddelerdir. Sülfonamidlerin sülfonilhidrazon, sülfonilhidrazil, sülfonilüre gibi birçok türevleri mevcuttur. Son yıllarda sülfonamidlerin sadece bakteriyel enfeksiyonlarda değil kemoterapik tedavilerde ve başka hastalıklarda da kullanılabilir olması bu gruba olan ilgi ve önemi artırmıştır (Kayalı 2018). Özellikle, çoklu ilaca direnç (Multidrug resistance, MDR), biyolojik terörizm ve biyolojik saldırı gibi durumlar, yeni ve daha etkili antibiyotik arayışına olan ihtiyacı arttırmaktadır (Metwally et al. 2006, Greenfield and Bronze 2003).

Sülfonamidler gibi biyolojik etkileri önemli olan moleküllerin fiziksel, kimyasal ve antibakteriyel özelliklerini incelenmesi çok önemlidir. Bir sülfonamid türevi olan P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin deneysel olarak sentezi Saliha ALYAR tarafından yapıldı (Alyar 2009). Fakat bu molekülün kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak teorik olarak incelenmesine literatürde rastlanmamıştır. Deneysel çalışmalar yapılmadan önce bileşiklerin yapısal, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin önceden tahmin edilmesi amacıyla bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılmaktadır (Schöne 1967, Viscontini et al. 1951). Bu programların en önemli amacı moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntem olan spektroskopiden yararlanarak atomlar, moleküller ya da çekirdekler arasındaki kuvvetleri ve etkileşmeleri hatta geometrik parametreleri, elektrik, elektronik ve termal özellikler gibi verilerin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır (Pir Gümüş ve Atalay 2017).

Son yıllarda bilgisayar teknolojisinin gelişmesi ve güçlü bilgisayarların yapılmasıyla kuantum kimyasal metotlar kullanılarak bileşiklerin yapısının aydınlatılması, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi oldukça önem kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında öncelikle P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylibis bileşiğinin yapısı DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde Gaussian 09 paket programı yardımıyla optimize edilmiş ve en düşük enerjili kararlı yapısı bulunmuştur. Daha sonra yine aynı paket programıyla titreşim frekansları hesaplanmış ve SQM 2.0 paket programı yardımıyla potansiyel enerji dağılım analizi (PED) gerçekleştirilmiştir. Teorik ^1H ve ^{13}C NMR hesaplamaları DMSO fazında yapılarak deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Yine DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde HOMO ve LUMO moleküler orbital enerjileri, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, elektronegatiflik gibi reaktivite deskriptörleri hesaplanmıştır. Son olarak çizgisel olmayan optik özellikleri (NLO), elektrostatik potansiyel (MEP) haritası ve Mulliken atomik yükleri incelenmiştir. Hesaplamalardan elde edilen teorik sonuçlar mevcut deneysel değerlerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

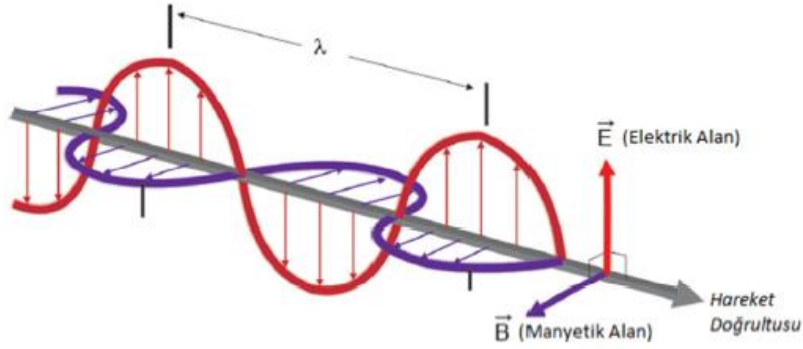
2. TEORİK KISIM

2.1 Elektromanyetik dalgalar

Parçacık ve kütle taşınımı olmaksızın enerji ve momentum aktarım hareketine dalga denir. Sabit konumlarda titreşimlerden oluşan dalgalar, zamanla nasıl ilerlediğini tanımlayan denklemlerle ifade edilirler. Dalgalar temel olarak mekanik ve elektromanyetik olmak üzere iki çeşittir (Çıldıroğlu ve Moğulkoç 2015).

Elektromanyetik dalgalar yayılabilmek için maddesel ortama ihtiyaç duymazlar, uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Mekanik dalgaların aksine hızları sabit ve ışık hızı (c) kadardır. Elektrik ve manyetik alandan etkilenmedikleri gibi, enerjileri farklı dalgalar için değişkenlik gösterebilir. İvmelendirilmiş elektrik yükleri tarafından oluşturulurlar (www.fzk.yildiz.edu.tr/images/files/OPTIK_CALISMA%20KITABI.pdf 2018).

Elektromanyetik dalgalar Şekil 2.1 de gösterildiği gibi birbirlerine ve dalgaların yayılma doğrultularına dik olan ve titreşen elektrik (E) ve manyetik alandan (B) bileşenlerden ibarettir.



Şekil 2. 1 Elektromanyetik Dalga (Sakarya, 2015)

Bir elektromanyetik dalga tanımlanırken dalga boyu, frekans, dalga sayısı, ışın şiddeti gibi özellikleri belirtilir.

Periyot (P): Bir tam dalganın oluşması için geçen süredir. Birimi saniye (s) olup, dalganın periyodu, sadece kaynağa bağlıdır.

Frekans (ν): Birim zamandaki titreşim sayısıdır. Bir ışının dalga boyu ile frekansının çarpımı bir saniyede alınan yola eşittir. Birimi s^{-1} (Hz)'dir.

Dalga boyu (λ): Bir dalganın bir periyotluk zamanda aldığı yol olup birimi metre (m)'dir. Dalga boyu, ardışık iki tepe arası ya da ardışık iki çukur arası uzaklık olarak ölçülebilir.

Genlik (a): Bir dalgada maksimum yükseklik veya minimum derinliktir.

Dalga Sayısı ($\bar{\nu}$): Birim uzunluktaki dalga sayısıdır, $\frac{1}{\lambda}$ olarak tanımlanır.

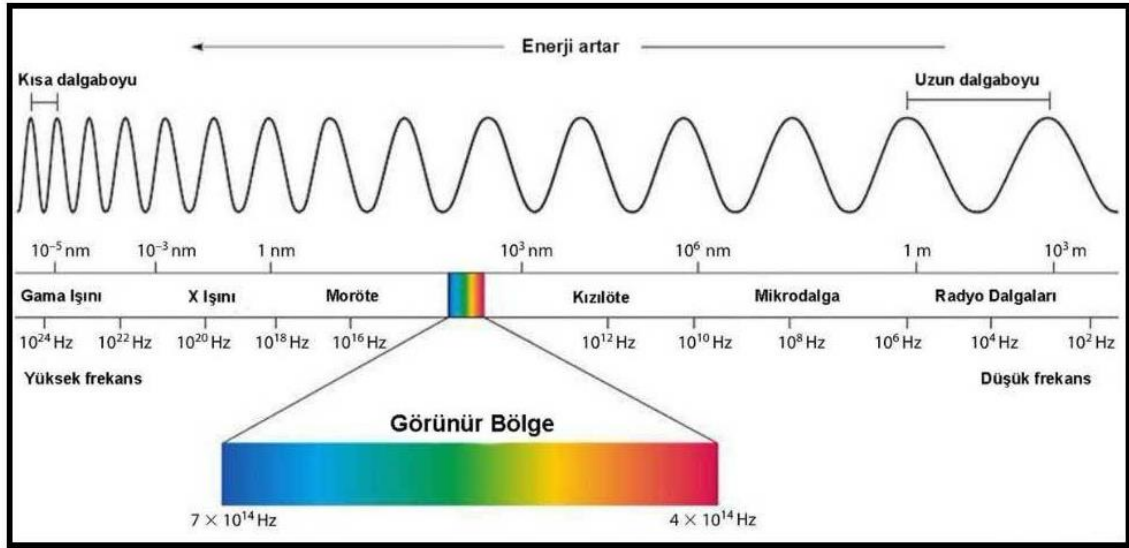
Işık Hızı (c): Işının birim zamanda aldığı yoldur. Bütün ışınların vakumdaki hızları aynıdır ve c ile gösterilir. ($c=3.10^8$ m/s)

$$c = \lambda \cdot \nu \quad \text{veya} \quad v = \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Elektromanyetik dalgaların frekansları ve dalga boylarına göre sıralanmasıyla elektromanyetik spektrum (tayf) elde edilir.

Elektromanyetik spektrum gama ışınlarından radyo dalgalarına kadar bilinen tüm elektromanyetik dalgalar içeren dizilimdir. Herhangi bir cismin elektromanyetik spektrumu, o cisim tarafından çevresine yayılan karakteristik net elektromanyetik radyasyonu ifade eder.

Elektromanyetik ışın türleri dalga boylarına göre; gözle algılayabildiğimiz görünür bölge, ışık ve ısı olarak algılayabildiğimiz infrared (IR, kırmızı ötesi) ışınları, Gama ışını, X-ışınları, ultraviyole (UV, mor ötesi), mikrodalga ve radyo dalga ışınlarıdır.



Şekil 2. 2 Elektromanyetik Spektrum (Tayft) (<https://muhendistan.com/wp-content/uploads/2018/09/kuantum-teorisine-genel-bir-bakis-3-bilimfilicom.jpg>)

2.1.1 Radyo dalgaları

$3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$ Hz frekans aralığında ve 1 m'den daha uzun dalgalarıdır. En uzun dalga boyuna, en düşük enerjiye, en düşük sıcaklığa sahiptirler. Radyo dalgalarının kökenleri elektrik titreşimleridir. Televizyonda, radyo haberleşmesinde ve radarda kullanılır (Güvenir 2016).

2.1.2 Mikrodalgalar

Mikrodalga bölgesi UHF (Ultra High Frequency) adı ile de bilinir. $3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$ Hz frekans aralığında 1 mm - 1 m dalga boyları arası bölgeyi kapsar. Mikrodalgalar, maddeleri oluşturan atom ve moleküllerle etkileşerek onların hareketlerinde meydana getirdikleri sürtünme nedeniyle ortaya ısı enerjisinin çıkmasına neden olmaktadır. Mikrodalga enerjileri hafif yağmurlu ve karlı ortamlara, sisli ortamlara, bulutlu ve sigara dumanının bulunduğu ortamlara çok iyi bir şekilde nüfuz edebilmektedir. Bu nedenle bilgileri içinde bulunduran sinyalleri bir yerden başka bir yere taşımak için oldukça iyi bir taşıyıcı görevi yaparlar (Güvenir 2016).

2.1.3 Kızılötesi dalgalar

$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$ Hz frekans aralığında 710 nm – $1 \mu\text{m}$ arası dalga boylarına sahip ışınları kapsamaktadır. Elektromanyetik dalganın madde tarafından soğurulması sonucunda

atomlar arasında titreşim hareketleri gözlenir. Titreşim hareketleri sonucu, molekülde bir dipol değişimi oluşur ve spektrum elde edilir. Moleküldeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Endüstri, tıp, astronomi vb. alanlarda sıklıkla kullanılırlar (Güvenir 2016).

2.1.4 Görünür ve Ultra-viola (Morötesi) ışık dalgaları

$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$ Hz frekans aralığında ve $1 \mu\text{m} - 10 \text{ nm}$ dalga boyu bölgesindedir. Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır. Görünür bölge mor ile başlar, kırmızı ile biter. İnsan gözü 400 nm ile 700 nm aralığındaki elektromanyetik radyasyona duyarlıdır. Bütün renkler bu dalgaboyu aralığında görünen gökkuşağında bulunur (menekşe, çivit, mavi, yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı). En kısa dalga boyları (en büyük foton enerjisi) menekşe rengi olarak algılanır, en uzun dalga boyu (en küçük foton enerjisi) ise kırmızı olarak algılanır. Mikroorganizmalar morötesi ısınları soğurduklarında parçalanırlar. Bu nedenle, morötesi ısınlarda tıpta sterilizasyon işleminde kullanılır. Yayılmış oldukları UV ışınlarının incelenmesiyle yıldız ve galaksiler hakkında çeşitli bilgiler edinilir (Güvenir 2016).

2.1.5 X-ışınları

$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$ Hz frekans aralığında ve $10 \text{ nm} - 100 \text{ pm}$ dalga boyu bölgesindedir. Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Bu bölgedeki spektroskopi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır. X-ışınlarının ışığı, bir dalga etkisinden daha çok parçacık etkisi göstermektedir. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde; kristal yapı incelemelerinde de kullanılır (Güvenir 2016).

2.1.6 Gama ışınları

$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$ Hz frekans aralığında ve $100 \text{ pm} - 1 \text{ pm}$ dalga boyu bölgesindedir. Elektromanyetik spektrumun en fazla enerjiye ve en kısa dalga boyuna sahip olduğu kısmına karşılık gelen bölgesidir. Radyoaktif çekirdekler tarafından nükleer tepkimelerde yayılırlar. Bu ışınlar, çok girici olduklarından canlı dokular tarafından soğurulunca zarar verirler. Gamma-ısınlarda canlı hücreleri öldürebilir. Bu özelliği tıpta, kanserli hücreleri öldürmek için tedavi amaçlı kullanılmaktadır (Güvenir 2016).

2.2 Spektroskopi

Atomların yapısı en doğru bir şekilde ancak spektroskopik yöntemlerle anlaşılabilir. İlk spektral çalışmalar 19. Yüzyılın sonlarına doğru hidrojen atomu ile ilgili olarak Balmer tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalar yarı deneysel çalışmalar halinde başlamış daha sonra deneysel ve teorik olarak geliştirilmiştir (Aygün ve Zengin 2009).

Spektroskopi, maddenin soğurduğu ya da yayımladığı fotonlar incelenerek madde hakkında bilgi edinmemizi sağlayan ve elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır (Banwell and McCash 1996, Erdik 1998).

Maddenin elektromanyetik ışımaya ile kendine has bir ilişkisi vardır. Molekülün dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel ya da nitel çözümler yapmak mümkündür (Erdik 1998).

Spektroskopi, Atomik ve Moleküler Spektroskopi olmak üzere iki kısma ayrılır. Atomik spektroskopi, gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların soğurma, salma ve floresans özellikleri üzerine kurulmuştur (Gündüz 2002). Moleküler spektroskopi ise molekülün soğurma, salma ve yansıma özellikleri üzerine kurulmuştur. (Yılmaz 2003).

Bazı spektroskopik yöntemler şunlardır:

- Ultraviyole – Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
- Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
- Kütle Spektroskopisi
- X-ışını Spektroskopisi
- Gama Işını Spektroskopisi
- Raman Spektroskopisi
- İnfrared Spektroskopisi

2.2.1 İnfared spektroskopisi

İnfared spektroskopisi bir tür absorpsiyon spektroskopisidir. İnfared spektroskopisi, molekülün absorpladığı ışığın molekülün dönme ve titreşim enerjisiyle etkileşimini inceler. Bu etkileşme sonucu molekülün dönme ve titreşim enerji seviyeleri değişir. Bu değişiklik atomların kütlelerine, bağ kuvvetlerine ve geometrilerine bağlıdır. Dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta, uzak infrared bölge olmak üzere üç bölgede incelenir.

Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerinin incelendiği bölge yakın infrared bölgedir. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölge orta infrared bölgedir. İnfared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir. Moleküllerin saf dönme hareketleri ile ilgili olan uzak infrared bölgesinde ağır atomların titreşimleri incelenir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenir. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimleri de bu bölgede incelenir.

Çizelge 2. 1 İnfared spektral bölge

Bölge	Dalga Boyu(λ) Aralığı, μm	Dalga sayısı (ν)Aralığı, cm^{-1}	Frekans (ν) aralığı, Hz
Yakın (Near) Bölge	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Orta (Middle) Bölge	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{12}$
Uzak (Far) Bölge	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$

Bir molekülün infrared ışımaya absorblayabilmesi için ışımaya frekansı molekülün titreşim frekansına eşit olmalıdır. Titreşim hareketi molekülün dipol momentinde değişiklik yapmalıdır. Bu titreşimde (-) ve (+) yüklerin konumu dipol momentini belirler. Atomların titreşimi sonucu yük konumu, dolayısıyla dipol momentini değiştirir. Bu ise bir elektriksel alan doğurur.

Bir molekülün titreşim hareketi iki zıt kuvvetten doğar. Bunlar: Elektron-elektron arası ve çekirdek-çekirdek arası itmeler, valans elektronlar arası bağlayıcı kuvvetlerdir. Bu kuvvetler molekülde gerilme ve eğilme olmak üzere iki tür titreşime neden olurlar.

2.2.2 Molekül titreşim türleri

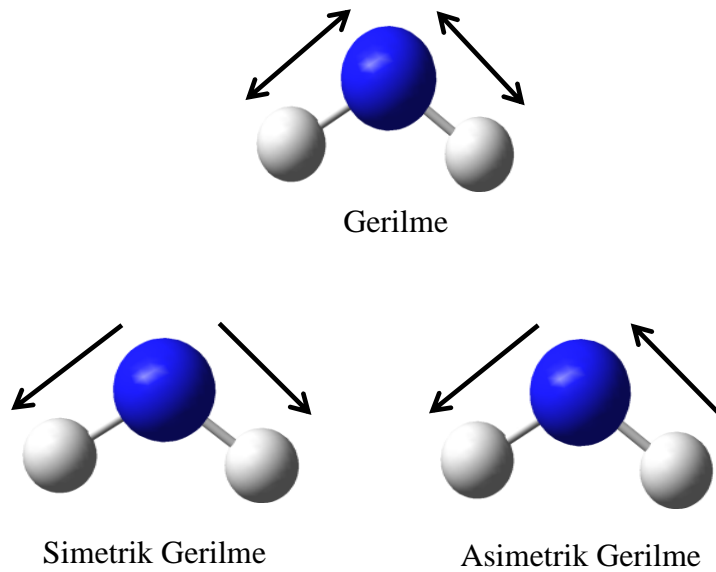
Bir molekülde bulunan atomlardan herhangi birinin diğerlerine göre durumu sabit olmayıp atomdaki çok sayıda ve değişik tipteki titreşimler nedeniyle sürekli bir dalgalanma halindedir. Basit bir iki-atomlu veya üç-atomlu moleküldeki titreşimlerin türü ve sayısını hesaplamak ve bunların absorblanan enerjiyle ilişkilerini çıkarmak oldukça kolaydır. Çok atomlu moleküller için ise bu hesaplamalar zordur, bunlarda çok sayıda titreşim merkezleri bulunduğu gibi bazı merkezler arasında çeşitli etkileşimler de vardır. Hesaplamalarda tüm etkilerin dikkate alınması gerekir

2.2.2.1 Gerilme (stretching) titreşimleri (ν)

Bir gerilme titreşimi iki atom arasındaki uzaklığın, atomların bağ eksenini boyunca sürekli olarak değişmesiyle ilişkilidir. Gerilme titreşimlerinin frekansı, eğilme titreşiminin frekansından büyüktür. Gerilme titreşimleri iki tiptir:

Asimetrik gerilme

Simetrik gerilme



Şekil 2. 3 Moleküler titreşim türleri; Gerilme

2.2.2.2 Eğilme (bending) titreşimleri (δ)

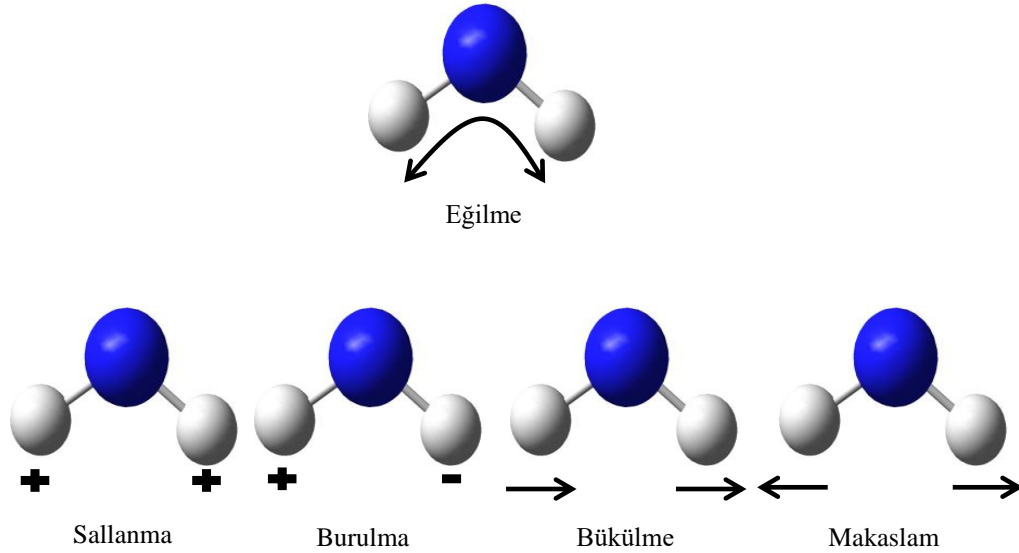
Eğilme titreşimleri iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi ile tanımlanır. δ ile gösterilir ve dört tiptir:

Bükülme (rocking) Açılı bükülmesinin özel bir durumudur. Tek bağ ile bir grup atom arasındaki açının ya da iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucunda meydana gelen bir titreşim hareketidir. “ ρ ” ile gösterilir (Gans, 1971).

Makaslama (scissoring) İki bağ arasındaki açının değişmesidir. İki bağ arasındaki açı tercihe göre artacak ya da azalacak şekilde çizilebilir. Makaslama titreşim hareketi açılı bükülmesinin değişik bir şekli olup, “ δ_s ” ile gösterilir (Gans, 1971).

Sallanma (wagging) Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimi olarak ifade edilir. Burada molekülün bütün atomları denge durumunda düzlemsel durumda iken bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. “ ρ_w ” ile temsil edilir (Gans, 1971).

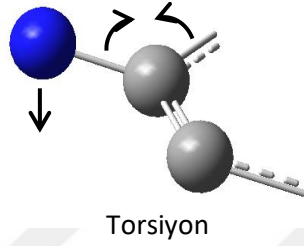
Burulma (twisting) Doğrusal ve aynı düzlemde olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi hareketidir. Buradaki harekette bağın deformasyonu söz konusu değildir. “ ρ_t ” ile gösterilir (Gans, 1971).



Şekil 2. 4 Moleküler titreşim türleri; Eğilme

2.2.2.3 Kıvrılma (torsion) titreşimi (τ)

Kıvrılma hareketi iki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açığı deforme ederek periyodik bir şekilde değişmesi hareketidir. Kıvrılma titreşimi düzlem dışı titreşim hareketi olup “ τ ” ile temsil edilir (Gans, 1971).



Şekil 2. 5 Moleküler titreşim türleri Torsiyon

2.2.3 Titreşim şekilleri

Çok atomlu bir molekülde olabilecek titreşimlerin sayısı aşağıdaki gibi hesaplanabilir: Bir noktanın boşlukta yerleşebilmesi için üç koordinata gereksinim vardır. N tane noktanın yerinin belirlenmesi için her birine üçer taneden toplam $3N$ koordinat gerekir. Çok atomlu bir moleküldeki atomların her birine ait her bir koordinat bir "serbestlik derecesi" demektir, buna göre N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ dir.

Bir molekülün hareketi tanımlanırken, aşağıdaki noktalar dikkate alınmalıdır:

- Tüm molekülün boşluktaki hareketi (bu, molekülün ağırlık merkezinin yer değiştirme hareketidir).
- Tüm molekülün kendi ağırlık merkezi etrafındaki dönme hareketi.
- Moleküldeki her atomun diğer atomlara göre olan hareketi (başka bir deyişle, her bir atomun kendi titreşimleri).

Doğrusal olmayan bir molekülde yer değiştirme hareketinin tanımlanması için üç koordinata gereksinim vardır ve üç serbestlik derecesi kullanılır. Molekülün bir bütün olarak dönmesini tanımlamak için de üç serbestlik derecesi gerekir. Yani, yer değiştirme ve dönme hareketleri için toplam serbestlik derecesi sayısı 6' dır. N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ olduğuna göre kalan $(3N-6)$ serbestlik dereceleri atomlar arasındaki hareketlere aittir ve molekül içindeki titreşimlerin sayısını verir.

Doğrusal bir molekül özel bir durum gösterir, atomların hepsi tek ve doğru bir hat üzerinde bulunur. Böyle bir molekül bağ ekseninde dönme hareketi yapamayacağından dönme hareketini tarif etmek için iki serbestlik derecesi yeterli olur. Böylece, doğrusal bir moleküldeki titreşimlerin sayısı $(3N-5)$ formülü ile verilir. $(3N-6)$ veya $(3N-5)$ den bulunan titreşimlerin her birine "normal titreşim şekli" denir.

Her normal titreşim şekli için, Morse eğrisine benzer bir potansiyel enerji ilişkisi vardır ve daha önce incelenen seçim kuralları uygulanabilir. Ayrıca, titreşimin harmonik davranışlar göstermeye başladığı düşük enerji seviyelerinde, bir titreşimin enerji seviyeleri arasındaki farklar birbirine eşit olur; böylece her titreşim için (dipolde değişiklik yapan) tek bir absorpsiyon bandı elde edilir. Gerçek hesapla bulunan normal titreşimlerin sayısı ile gözlenen absorpsiyon piklerinin sayısı aynı olmaz, pik sayısı çoğunlukla daha az olur. Çünkü:

- Molekülün simetrik yapısı, bazı titreşimlerin dipol momentte değişiklik yapmasına olanak vermez.
- İki veya daha fazla titreşimlerin enerjileri birbirine eşit veya çok yakın olabilir.
- Absorpsiyonun şiddeti çok düşük olabilir, spektrumda band gözlenemez.
- Titreşim enerjisi cihazın ölçme sınırları dışında kalabilir.

(http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_1.pdf, 2018).

2.2.4 NMR

NMR spektroskopisi organik moleküllerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan diğer önemli bir spektroskopi dalıdır. Bu spektroskopi dalı da moleküllerin elektromanyetik radyasyonu absorblayarak uyarılması ve sonra uyarılan seviyeden temel seviyeye dönmesi sırasında oluşan enerji farkının ölçümüne dayanır. Genellikle atom çekirdekleri üzerine absorblaması için 4 – 900 MHz (75 m – 0,33 m) radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışın gönderilir. Atom numarası veya kütle numarası tek sayı olan bütün atomlar nükleer spine sahiptir. Kendi ekseninde dönen elektrik yükleri bir manyetik alan oluşturur. Spin hareketi yapan yüklü bir tanecik, küçük bir mıknatıs gibi davranır ve dolayısıyla dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkilenir. Dönen bu protonlar bir dış manyetik alan içerisine konulduklarında kendi manyetik alanları dış manyetik alanla ya aynı doğrultuya ya da dış manyetik alanla tam ters doğrultuda

yönelir. Doğru miktarda enerji içeren bir fotonun absorblanması ile protonun manyetik alanının doğrultusu değişir. İki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı uygulanan dış manyetik alanın gücüyle orantılıdır (Özgür 2014).

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (2.2)$$

Burada jromanyetik oran (γ) her bir atom için farklı değere sahip bir sabittir. H atomu için $\gamma=26753 \text{ s}^{-1}\text{gauss}^{-1}$ değerine sahiptir. 14092 gauss luk bir alan çerisinde proton manyetik alanının doğrultusunu tersine çevirmek için 60 MHz frekansa sahip bir protonun absorblanması gerekir.

NMR ile tüm element atomlarının analizi mümkün değildir. Spin kuantum sayısı (I) sıfırdan büyük olan çekirdekler (I>0) NMR aktif çekirdeklerdir ve NMR ile analizleri mümkündür. Atom çekirdeğinde bulunan proton ve nötron sayıları çift ise bu çekirdeklerin net spini sıfırdır (I=0). Dolayısıyla bu tür çekirdekler NMR aktif değildirler. Bunlara örnek olarak ^4He , ^{12}C , ^{16}O çekirdekleri verilebilir. Atom çekirdeğinde proton ve nötron sayılarının ikisi de tek sayılı ise proton ve nötron sayıları toplamı çift sayılı olur ve çekirdeğe ait net spin tam sayılı olur. Bu tür çekirdeklerde I>0 olduğu için NMR aktiftirler. Bunlara örnek olarak ^2H , ^6Li , ^{14}N verilebilir. Atom çekirdeğinde bulunan nötron ve proton sayılarından biri tek sayılı diğeri çift sayılı ise spini yarımlı değer alır. I>0 olduğu için bu tür çekirdeklerde NMR aktif çekirdeklerdir. Bunlara örnek ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe verilebilir (Skoog et al. 2007).

NMR spektroskopisiyle bir molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu grupların birbirleriyle nasıl bağlandığı belirlenebilir. Ayrıca dinamik bir denge ve molekül geometrisi de (konformasyon, cis-trans izomer vb.) NMR ile aydınlatılabilir. Çekirdeklerin manyetik alanda gösterdikleri tepkide, çekirdek etrafında bulunan elektron bulutunun da payı vardır. Dışarıdan manyetik alan uygulanması durumunda çekirdeği saran elektron bulutunda bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Elektronların bu etkisine perdeleme etkisi denir. Farklı kimyasal çevreye sahip aynı çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesi durumuna ise kimyasal kayma denir. Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin sayılar ile ifade edilebilmesi için ppm skalası (parts per million= milyonda bir kısım) geliştirilmiştir. NMR aktif çekirdeklerin kimyasal kayma

değerleri ppm skalasında sinyal veren bir standardın sinyaline olan uzaklık ile ifade edilir ve δ sembolü ile gösterilir. TMS sinyaline göre olan kayma miktarının (Hz cinsinden) spektrometre frekansına (MHz cinsinden) oranı olarak ifade edilir.

$$\text{Kimyasal kayma} = \delta = \frac{\text{Hz cinsinden TMS pozisyonuna uzaklık}}{\text{MHz cinsinden spektrometre frekansı}} \quad (2.3)$$

^{13}C ve ^1H (proton) NMR'da en sık kullanılan standart madde tetrametilsilan (TMS) bileşimidir. TMS birbiriyle aynı dört karbon ve on iki proton içerdiğinden çok az miktarı bile sinyal verir. Organik bileşiklerin büyük kısmından daha yüksek alanda rezonans olduğundan incelenen bileşiğin sinyali ile TMS' nin sinyali birbiri ile çakışmaz. TMS'nin dışında ^{10}B ve ^{11}B analizlerinde bortriflorürditleterat, ^{14}N ve ^{15}N analizlerinde nitrometan, ^{31}P çekirdeklerinin analizlerinde fosforik asit standart madde olarak kullanılır (Yıldız vd. 1997).

2.3 Moleküler enerji hesaplama yöntemleri

Moleküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde, kararlı durum enerjilerinin belirlenmesi kilit öneme sahiptir. Bir molekülün veya bir molekül grubunun enerjisinin belirlenmesinde iki ana metot vardır: moleküler mekanik yöntemler ve elektronik yapı yöntemleri.

2.3.1 Moleküler mekanik metotlar

Moleküler mekanik metotlar (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method), moleküllerin yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik kanunlarını kullanır. Molekül sistemindeki elektronlar hesaplamaya dahil edilmezler. Moleküler mekanik metotlarda molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki kimyasal bağlar ise yay olarak ele alınır, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir (Höltje et al. 2003). Moleküler mekanik metotlar kuantum mekanik metotlara göre daha hızlıdır ve çok büyük proteinler gibi moleküler sistemler için dahi kısa sürede hesaplamalar yapar. Moleküler mekanik atomlar arasındaki potansiyel enerjinin hesabı için kuvvet alanlarını kullanır. Kuvvet alanı, atomlar arasındaki etkileşim enerjisini tanımlayan deneysel enerji fonksiyonlarının bir setidir. Tipik bir kuvvet alanı, bağ gerilmesi, açı bükülmesi, burulma, Van der Waals etkileşimi ve elektrostatik etkileşim enerji fonksiyonlarını içerir. Bazı kuvvet alanlarında hidrojen bağı enerji terimi de kullanılmaktadır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftlenim ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlere göre daha küçük gözlenir. Çiftlenim ile oluşan etkileşimler, burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerinin toplamıdır.

$$E_{toplam} = E_{gerilme} + E_{bükülme} + E_{burulma} + E_{vdw} + E_{elec} + E_{cros} \quad (2.4)$$

Burada; E_{vdw} : Van der Waals enerji, E_{elec} : elektrostatik enerji terimi, E_{cros} : etkileşme enerjisidir (ilk üç terim arasındaki etkileşmeyi verir) (Leach 1999, Höltje et al. 2003).

Moleküler mekanik metotlar hızlı bir yöntemdir fakat bazı kısıtlamalara sahiptir. Kimyasal reaksiyonlar ve protonlanma durumları gibi kovalent bağların ayrışmasını içeren durumlarda kullanılmaz. Elektron dağılımına bağlı NMR kimyasal kaymalar ve spektroskopik verileri gibi konularda da kullanılmaz. Bu yöntemle istiflenme etkileşimleri genellikle iyi tanımlanamaz. Yöntem kullanılmadan önce bazı deneysel parametrelerin elde edilmesi gereklidir. Bu yöntemle yapılan hesaplamalar, kuantum mekanik yöntemlere göre önemli ölçüde düşük, sınırlı bir hassasiyete sahiptir. Bu hesaplama yöntemlerinde, tüm elektronik etkiler dolaylı bir biçimde, kullandıkları kuvvet alanlarının parametrizasyonu ile aktarılır. Ancak elektronik yapıya yönelik olarak hiçbir hesaplama gerçekleştirememeleri nedeniyle moleküllerin pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamada ne yazık ki yetersiz kalmaktadırlar. Moleküler mekanik metotları kullanan programlar arasında Amber, CHARMM ve MM3 sayılabilir.

2.3.2. Kuantum Mekanik Metotlar

Bu metot da molekülün yapısını ve moleküler özelliklerini açıklamak için kuantum mekaniğinin yasaları kullanılır. Kuantum mekaniğinde, molekülün enerjisini ve enerjiye bağlı özellikleri elde etmek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gereklidir. Schrödinger denkleminin tam çözümü hidrojen atomu gibi basit sistemler için mümkün olsa da büyük moleküler sistemler için mümkün değildir. Büyük moleküler sistemler

için Schrödinger denklemi bazı yaklaşıklıklar kullanılarak çözülebilir. Bunlar pertürbasyon ve varyasyon yaklaşıklıklarıdır. İki tane kuantum mekanik metot vardır. (Atak Bülbül 2015)

2.3.2.1. Ab-Initio Metodu

Ab-Initio terimi Latince de “ başlangıçtan beri” anlamına gelmektedir. Bu isim deneysel veri içermeyen teorik ilkelerden elde edilen hesaplamalara verilir. Son otuz yıldır Ab-Initio metotları iki veya daha fazla bileşenden oluşan hem atomik, hem moleküler hem de karmaşık sistemlerin modellenmesinde vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir. Aslında teknolojinin altında yatan Schrödinger denkleminin hesaplamalı çözümüdür. Kesin haliyle, Schrödinger denklemi elektron sayısı ile hesaplama karmaşıklığı eksponansiyel olarak artan bir çok-cisim (many-body) problemidir.

Ab-Initio metodu, elektronik enerji seviyelerini ve diğer fiziksel özellikleri çekirdeğin durum fonksiyonu olarak hesaplar. Hesaplamalarda deneysel veriler kullanılmaz. Deneysel veriler yerine, moleküler sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerin hesaplanmasında kuantum mekaniği yasaları, ışık yasaları, elektron ve çekirdeklerin kütle ve yükleri, Planck sabiti gibi fiziksel sabitler kullanılır.

Ab-Initio metotlarının en sık kullanılanı Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) yaklaşıklığıdır. Ab-Initio hesaplamalarında en sık kullanılan fonksiyonlar, Slater Tipi Orbitaler (STO) veya Gaussian Tipi Orbitaler (GTO)’in lineer birleşimidir. Dalga fonksiyonu, atomik orbitalerin lineer birleşiminden veya daha fazla olarak kullanılan baz fonksiyonlarının lineer birleşimlerinden oluşmaktadır.

Ab-Initio metotlarının avantajları, geniş aralıklı sistemler için kullanışlıdır, deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok moleküler sistem için yüksek kalitede sonuçlar verir. Moleküler sistem küçüldükçe daha doğru sonuçlar verir. Ab-Initio metodunun kötü yanı çok büyük hesaplama zamanı gerektirmesi, bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplamasıdır (Frisch et al. 2003, Atak Bülbül 2015).

2.3.2.2 Hartree-Fock öz uyumlu alan (SCF, self consistent field) yaklaşıklığı

Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi başlangıçta yapılan

hesaplamaları özellikle alınmaz. Daha sonra bu itmenin net etkisi düzeltme olarak hesaba katılır. Ab-Initio hesaplamaları varyasyonel hesaplamalar olduğundan hesaplanan yaklaşık enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden daha büyüktür. Hartree-Fock eşitliğinin f_i fonksiyonu aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte V_i bir elektronun molekül içinde elektronlar ve çekirdeklerle olan etkileşmesinden doğan ortalama potansiyel enerjidir.

Hartree-Fock eşitliğinin çözülebilmesi için, tahmini bir elektron orbitali dalga fonksiyonu ϕ_i seçilir ve ortalama potansiyel enerji (V_i) hesaplanır.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i\right) \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.6)$$

Varyasyon metodu kullanılarak, yeni bir (ϕ_i) elektron orbitali vermesi için Hartree-Fock eşitliği çözülür (Frisch et al. 2003, Atak Bülbül 2015).

2.3.2.3 Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) metodu

Kuantum mekaniği araştırmalarının yoğunlaşmasından sonra kuantum mekanik metot olarak yoğunluk fonksiyonu teorisi günümüzde kullanılmaya başlanmıştır. Bu metot, elektron korelasyonu modeline dayanır. Ve elektron yoğunluğunun genel fonksiyonları ile elektron korelasyonunu hesaplar. Burada elektronik enerji her biri ayrı hesaplanan farklı bileşenlere ayrılır. Örneğin; Coulomb itmesi, kinetik enerji, elektron-çekirdek etkileşmesi, elektron-elektron itmesi gibi...

DFT metotları daha iyi sonuçlar vermektedir. Çünkü modellerinde elektron korelasyonunun etkilerini de içine almaktadır. Elektron korelasyonu bir moleküler sistemdeki elektronların birbirlerinin hareketine tepki verme diğer bir elektronun yönünden uzak durmalarını sağlamaktadır. Aynı zamanda zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini de hesaplamaktadır.

DFT metodu, Hartree-Fock teorisi ile aynı miktarda hesaplama kaynakları gerektirmektedir. Fakat sonuçları deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır.

M atomlu N elektronlu bir molekül için Hamiltonyen aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$H = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

α, β atomları; i, j ise elektronları ifade etmektedir. Ayrıca, atomik merkezler arasındaki uzaklığı $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$, elektronlar arasındaki uzaklığı $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ve elektronlar ve atomlar arasındaki uzaklığı $r_{i\alpha} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|$ göstermektedir.

Toplam enerji,

$$E = \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (2.8)$$

Hohenberg ve Kohn (1964) ile Kohn ve Sham (1965) teoremleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1) Elektron yoğunluğu ifadesinin minimizasyonu ile, elektron sayısı N ve dış potansiyel tanımlanabilir. Schrödinger ifadesi ile de bütün moleküler özellikler tanımlanabilir.
- 2) Enerji fonksiyonu $E[\rho]$ gerçek elektron yoğunluğu için minimum değer alır. Bu da elektron sayısı için bir dönüşüm gerektirir.

Bu sayede enerji fonksiyonu minimize edilerek,

$$E[\rho] = F[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (2.9)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] - K[\rho] \quad (2.10)$$

Burada,

$T[\rho]$: bilinmeyen kinetik enerji yoğunluğu,

$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}^2}$: elektron-elektron etkileşmesi,

$K[\rho]$: değiş-tokuş korelasyon terimi,

$V_{ne} = \int \rho v d\tau$:çekirdek-elektron çekim potansiyelidir.

Elektron sayısı dönüşümü koşulu,

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\tau \quad (2.11)$$

İle ρ ' daki varyasyon sonucu,

$$E\phi_i = \left(\frac{1}{2} \nabla^2(1) - V_{ne} + \frac{\delta U[\rho] + E_{ne}[\rho]}{\delta \rho(1)} \Big|_{\rho=\rho^0} \right) \phi_i \quad (2.12)$$

$$\phi_i = \sum_k^n C_k \chi_k \quad (2.13)$$

ifadesini verir. Burada, C_k eksponansiyel katsayı ve χ_k baz fonksiyonudur. Bunlar Kohn-Sham orbital ifadeleridir.

N atomlu bir sistemin en doğru temel seviye enerjisi $E[\rho]$ için Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$E(\rho) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(r_1) N_1^2 \Psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{i=1}^n \int \frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}(\rho) \quad (2.14)$$

$\Psi_i, i = 0,1,2,3, \dots, n$ olmak üzere Kohn- Sham tek elektron orbitalleridir. r noktasındaki temel seviye yük yoğunluğu $\rho(r) = \sum_i^n |\Psi_i(r)|^2$ ile verilir. Buradaki toplam bütün Kohn-Shan orbitalleri üzerinden yapılır.

$E(\rho)$ enerjisi ve enerji ifadesinde yer alan Ψ_i Kohn-Sham orbitalleri, Kohn ve Sham tarafından ortaya konulan Kohn-Sham denklem setinin çözümü ile elde edilir.

Kohn-Sham denklemleri bir varyasyon prensibini $\rho(r)$ yük yoğunluğu ile $E(\rho)$ elektronik enerjisine uygulayarak türetebilir. Bir elektron orbitalleri $\Psi_i(r)$ için Kohn-Sham denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} N_1^2 - \sum_{i=1}^n \int \frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{11}} + \int \frac{\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \Psi_1(r_1) = E_1 \Psi_1(r_1) \quad (2.15)$$

ϵ_i Kohn-Sham orbital enerjileri, V_{xc} değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir.

V_{XC} potansiyeli $E_{XC}(\rho)$ değiş-tokuş korelasyon potansiyel enerjisinin türev fonksiyonudur. $E_{XC}(\rho)$ biliniyorsa, V_{XC} ' de elde edilir.

Kohn-Sham orbitallerinin önemi $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2$ denkleminde ρ yoğunluk fonksiyonunun hesaplanmasına olanak sağlar. Kohn-Sham denklemleri bir SCF yaklaşımı içinde çözülürler. Bunu yapmak için çoğu zaman molekül sistemi için atomik yoğunlukların bir süper pozisyonu kullanılır. E_{XC} ' nin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için yaklaşımlar kullanılarak. V_{XC} , r ' nin bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Kohn-Sham denklemler seti kullanılarak bir başlangıç Kohn-Sham orbital seti belirlenir. Daha sonra elde edilen bu orbital seti $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2$ ifadesi ile iyileştirilmiş elektron yoğunluğu hesaplamak için kullanılır. Bu çözüm mekanizması yoğunluk ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi istenilen düzeyde iyileştiğinde sona erer (Frisch et al. 2003, Atak Bülbül 2015).

2.3.2.4 Yarı deneysel (Semi-Emprical) metodlar

Yarı deneysel metodların, moleküler mekanik metodlar ve Ab-initio metodları arasında ekstrem bir durumda olduğu söylenebilir. Yarı deneysel metodlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanılır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metodları yarı deneysel metodlardan bazılarıdır. Hesaplama süresi Ab-initio hesaplamalarıyla karşılaştırılamayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Hesaplamalarda kuantum mekaniksel yöntemler kullanılır. Bu metodlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler, yarı deneysel (semiemprical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

Yarı deneysel metodlar ve ab-initio metodları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir. Ab – initio metodlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve

kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz (Bahat 2000, Young 2001).

2.4 Temel setler

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak tanımlamaktır. Temel setler, atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Genel bir ifadeyle temel setler, elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar çizelgesidir. Bir moleküler orbital, (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir. ψ_i moleküler orbitali ile ϕ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{i\mu} \phi_\mu \quad (2.16)$$

ifadesi ile verilir.

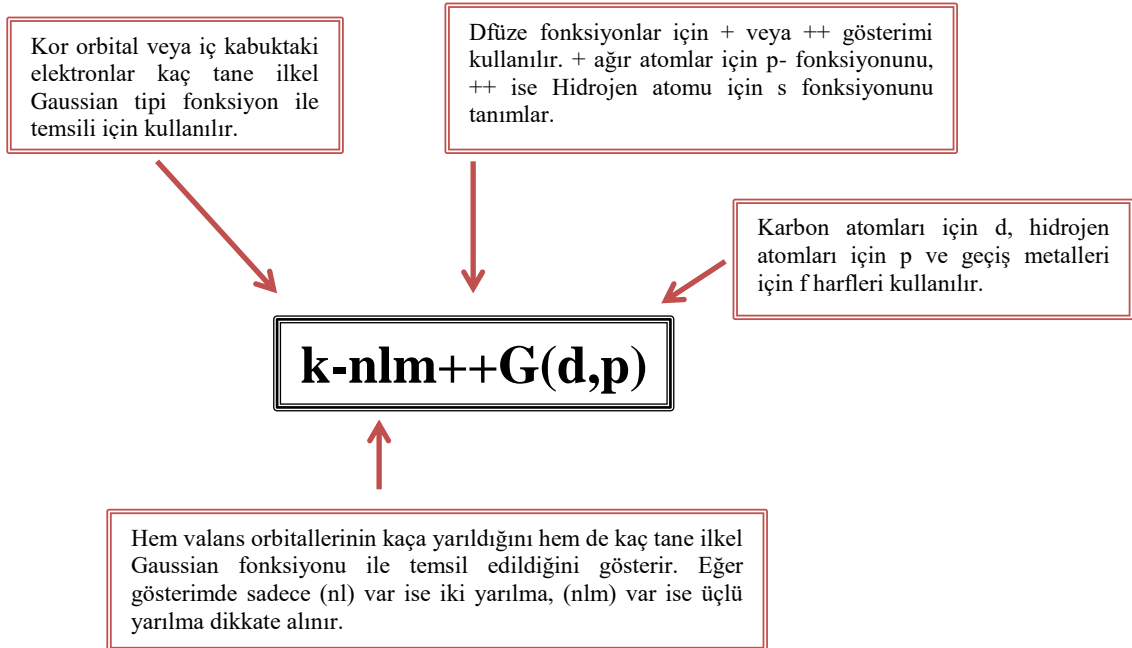
Burada $c_{i\mu}$ moleküler orbital açılım katsayıları olarak adlandırılır, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Minimal temel setler orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar, böylece orbitallerin çok daha detaylı bir şekilde ifade edilmesini sağlarlar.

Polarize temel fonksiyonlar: Molekül içerisinde atomlar ve atomik orbitaller birbirinden tam olarak ayırık düşünülemez. Atomlar birbirine yaklaştıkça yük dağılımları bir kutuplanma etkisine neden olur. Bu durum atomik orbitallerin şeklini bozmaktadır. Polarize fonksiyonlar bu kutuplanmayı önlemek için kullanılmaktadır. Polarizasyon fonksiyonlarını belirtmek için G harfinden sonra parantez içinde karbon

atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” harfleri kullanılır. Örnek olarak 6-31G(d), 6-31G(d,p) verilebilir. Baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplama o kadar hassaslaşmaktadır (Güvenir 2016).

Difüze fonksiyonlar: Ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde ve anyonlarda elektronlar çekirdekte daha uzakta yer aldığından atomik orbitaller geniş bir uzay bölgesini kaplayacağı için sadece sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersiz kalır. Temel setine difüzyon özelliğe sahip primitif Gaussian fonksiyonlarının ilave edilmesiyle bu yetersizlik giderilerek hassaslık artırılır. Hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete eklenirse temel sete “+” işareti gelir (6-31+G gibi). Hem hidrojen hem de ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete eklenirse temel sete “++” işareti gelir (6-31++G gibi). Geniş temel setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verirken daha çok zamana ve daha fazla disk alanına ihtiyaç duymaktadır (Güvenir 2016).

Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set vardır. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. *K-nlmG* temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir (Korkmaz 2009).

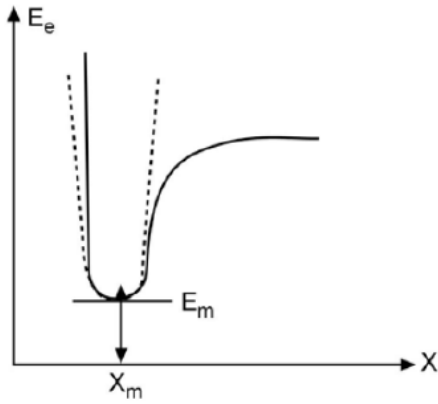


Şekil 2. 6 Temel setlerin adlandırılması

2.5 Geometri optimizasyonu

Geometri optimizasyonu, bir molekülün en kararlı geometrik yapısının bulunmasıdır. Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için Gradyent metodu (kuvvet metodu) kullanılır. Gradyent metodunda hesaplamalar, moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler (atomlar arasındaki yer değiştirmeler), molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde önemli değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir (Jensen 2007).

Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği takdirde denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.6.'daki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerji E_m ve buna karşılık gelen konum X_m ile gösterilmektedir.



Şekil 2. 7 İki atomlu molekülde E_a ' nin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı (Gözütok 2009)

Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.17)$$

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

Kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.18)$$

ile verilir.

Gradyent vektörü,

$$\langle g | \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.19)$$

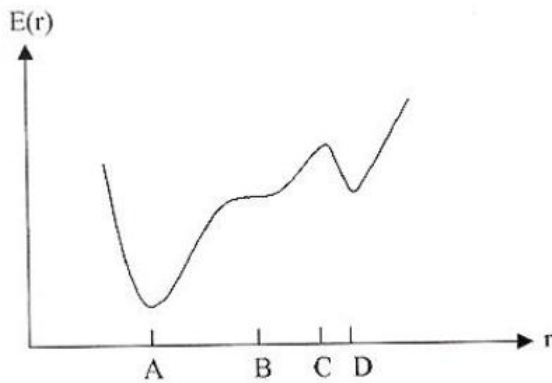
ile verilir. Burada E enerjii, x_1 ve x_2 ise konumu ifade etmektedir.

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak ve daha sonra da bu vektörü sıfır yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.20)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar, minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi de denge durumu (minimum enerji) geometrisidir.

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar mevcuttur. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Bir molekül için farklı minimumlar, farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum iken diğer yönden de bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları (saddlepoint) denir. Eyer noktaları, iki denge noktası arasındaki geçişleri oluşturur (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri (Gözütok 2009)

Geometri optimizasyonu genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun sonucunda da moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet, gradyentin negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g ' nin sıfır olduğu noktalara kararlı noktalar denir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

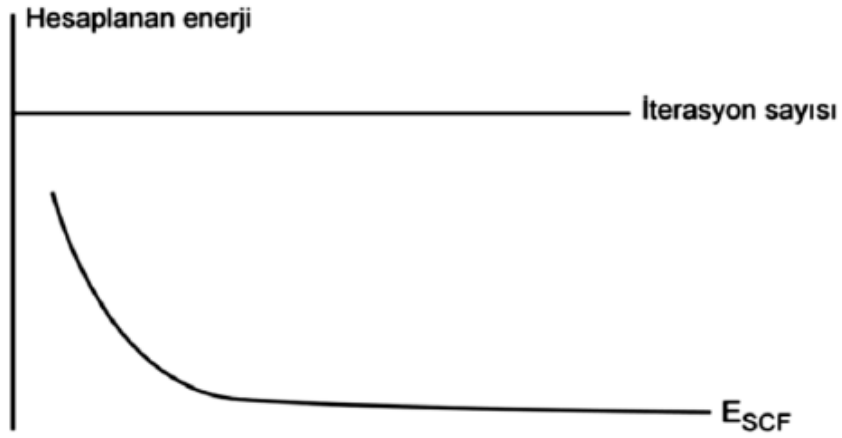
Geometri optimizasyonu belli bir giriş (başlangıç) geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Dolaştığı noktalarda enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent yüzey boyunca eğimin dikliğini verir bunun yanında mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da belirler.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları kuvvet sabitleri matrisini (Hessian matrisi) de hesaplar. Kuvvet sabitleri bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Her bir çevrimde gradyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise optimizasyon tamamlanmış olur (Pople et al. 1979, Öğretir 1991).

2.6 SQM metodu

Pulay' ın (Pulay 1987) kuvvet veya gradyent metodu, çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab-initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metotta enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay (Pulay 1969) tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970' li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir. Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarını da

etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar, etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974' te kullanılan basit ölçeklemelerdir. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10 bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır (Hariharan and Pople 1973, Tunalı 1993, Bahat 2000)



Şekil 2. 9 Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arası ilişki (Gözütok 2009)

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları (Botschvina and Bleicher 1979) tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

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

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri ≈ 74

cm^{-1} , SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedeni ise; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı gibi sıralanabilmektedir (Rauhut and Pulay 1995)

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

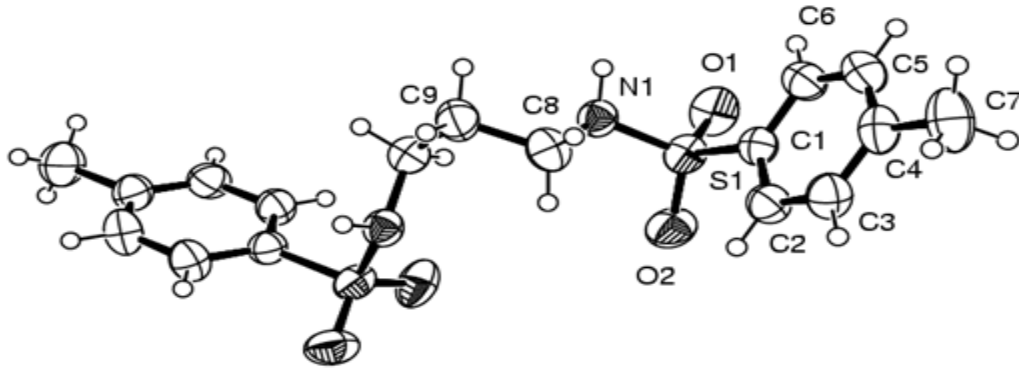
- 1) İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi
- 2) Geometri optimizasyonunun yapılması: Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g' yi verir. G' nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
- 3) Molekülün titreşim frekansının hesaplanması, geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

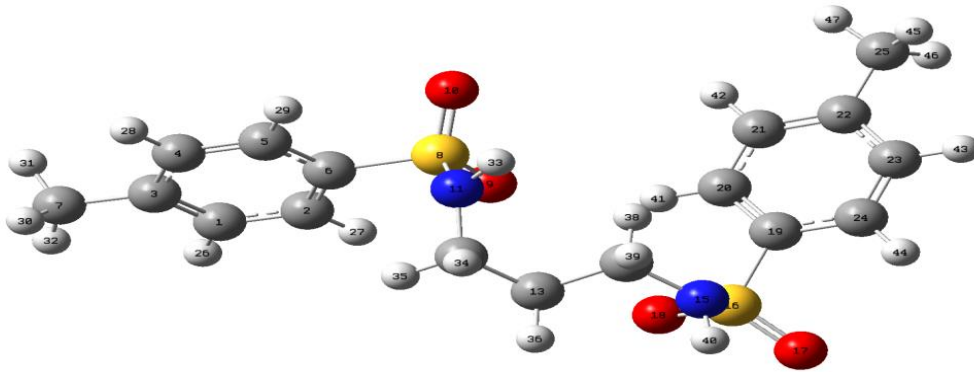
3.1 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylibis bileşiğinin yapısal özellikleri

P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylibis bileşiğinin x-ışınları kırınımı ile deneysel yapısı Saliha ALYAR tarafından tayin edilmiştir (Alyar 2009).

Bu çalışmada ise P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylibis bileşiğinin yapısı DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti ile optimize edilmiş ve kararlı yapısı bulunmuştur. 5-Nitro-2-Furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin Gaussian 09 paket programı ile optimize edilmiş kararlı yapısı ve ortep diyagramı Şekil 3.1 de gösterilmiş, moleküler geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) deneysel değerlerle birlikte Çizelge 3.1 de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3. 1 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylibis bileşiğinin (a) ortep diyagramı (b) optimize edilmiş yapısı

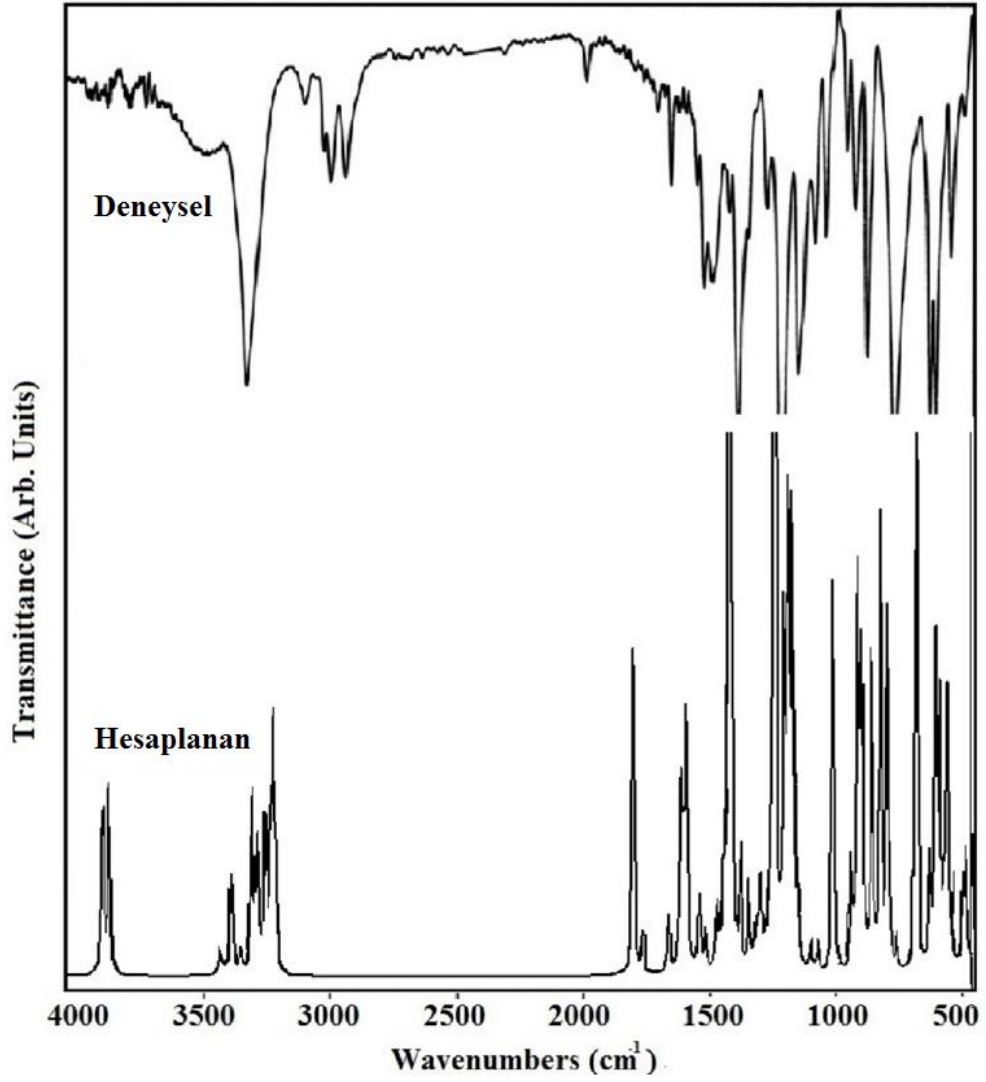
Çizelge 3. 1 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin moleküler geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları)

Bağ Uzunlukları (Å)	X-Ray (Akyıldız 2018)	DFT/B3LYP	Bağ Açıları (°)	X-Ray (Akyıldız 2018)	DFT/B3LYP
S1-O1	1.431	1.426	C8-N1-H1N	108.1	116.1
S1-O2	1.431	1.427	C8-N1-S1	119.5	122.2
S1-N1	1.622	1.642	S1-N1-H1N	109.5	112.0
S1-C1	1.758	1.764	O2-S1-N1	108.1	104.3
N1-C8	1.470	1.460	O1-S1-N1	105.5	111.1
N1-H1N	0.946	0.999	O2-S1-O1	119.0	119.5
C1-C6	1.394	1.382	C1-S1-N1	108.0	103.7
C6-C5	1.376	1.388	C1-C2-C3	119.2	119.3
C5-C4	1.382	1.386	C2-C3-C4	121.4	121.0
C4-C3	1.387	1.396	C3-C4-C5	118.4	118.7
C3-C2	1.382	1.378	C4-C5-C6	121.7	121.0
C2-C1	1.386	1.389	C5-C6-C1	119.1	119.1
C7-C4	1.510	1.509	C6-C1-S1	119.3	119.8
C7-H7A	0.960	1.083	C2-C1-S1	120.3	119.4
C7-H7B	0.960	1.086	C3-C4-C7	121.0	120.1
C7-H7C	0.960	1.085	C4-C7-H7A	109.5	111.3
C8-H8A	0.971	1.087	C4-C7-H7B	109.5	110.5
C8-H8B	0.970	1.082	C4-C7-H7C	109.5	110.9
C8-C9	1.521	1.528	N1-C8-C9	108.6	115.7
C8-H9	0.945	1.080	N1-C8-H8A	110.0	107.5
			N1-C8-H8B	110.0	105.7
			C8-C9-H9	111.5	109.4
			C2-C3-H3	119.3	119.4
			C1-C6-H6	120.5	120.5

Ptspr'nin tek kristal X-ışınları difraksiyon analizleri bileşiğin uzay gurubunun P21/a ve monoklinik yapıda olduğunu gösterdi. Her birim hücre içerisinde dört molekül vardır. Molekülün yapısındaki S=O sülfonil biriminin bağ uzunluğu, daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre biraz daha uzundur ancak S-N ve S-C bağ uzunlukları daha kısadır (Adem ve Alyar 2014). Bu çalışmada N-H bağ uzunluğu 0,95 Å iken daha önce yapılan çalışmalarda bu yaklaşık olarak 1,01 Å olarak ölçülmüştür (Ito et al. 1999).

3.2 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylibis bileşiğinin titreşim frekanslarının işaretlenmesi

P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylibis bileşiği 47 atoma sahiptir, bu nedenle $3N-6=135$ titreşim frekansına sahiptir. Molekül C_1 nokta gurubuna aittir. Deneysel ve teorik titreşim frekansları Çizelge 3.2 de verilmiştir. Teorik değerleri deneysel değerlere uyumlu hale getirmek için çarpan olarak C-C ve C-N gerilme titreşimleri için 0,9954; N-H gerilme titreşimi için 0,8394; C-H gerilme titreşimi için 0,9162; S-O ve S-N gerilme titreşimi için 1,0341 değerleri kullanılmıştır. Tüm bükülme ve burulma (torsiyon) titreşimleri için ise sırasıyla 0,9074 ve 0,9811 değerleri kullanıldı. Ptspr molekülünün deneysel ve teorik hesaplanan FT-IR spektrumu Şekil 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3. 2 Ptspr molekülünün deneysel ve teorik hesaplanan FT-IR spektrumu

C-H gerilme titreşimleri:

Aromatik moleküllerde C-H gerilme titreşimi genellikle 3100-3000 cm⁻¹ bölgesinde görülür (Alyar vd. 2012). Bu çalışmada 3266 ve 3043 cm⁻¹ görülen pikler C-H gerilme titreşimi olarak işaretlendi. C-H gerilme titreşimleri teorik olarak 3230 ve 3181 cm⁻¹ de hesaplandı.

CH₂ ve CH₃ gruplarının asimetric C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 2972, 2936 cm⁻¹ ve 2969, 2940 cm⁻¹ de gözlemlendi. CH₂ ve CH₃ gruplarının simetric C-H gerilme titreşimleri ise 2901, 2882, 2848 ve 2877 cm⁻¹ de gözlemlendi. Benzen ve türevlerinin

C-H düzlem içi bükülme titreşimleri 1300-1000 cm^{-1} aralığında görülür (Alyar vd. 2011). Aromatik bileşiklerde C-H düzlem dışı gerilme titreşimleri ise 750-1000 cm^{-1} bölgesinde görülür (Varsanyi 1974, Silverstein et al 1981, Krishnakumar and Ramasamy 2005). Bu çalışmadaki C-H düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimlerinin deneysel ve hesaplanan değerleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.

N-H titreşimleri:

N-H gerilme titreşimleri 3300–3200 cm^{-1} bölgesinde görülür (Jayalakshmi and Gowda 2004, Ozbek vd. 2007). Bu çalışmada N-H gerilme titreşimleri 3272 cm^{-1} de gözlemlendi ve teorik olarak 3498 cm^{-1} de hesaplandı. Genellikle, N-H düzlem içi bükülme titreşimleri 1400 cm^{-1} civarında gözlemlenir (Ozbek vd. 2007, Gowda et al. 2002). Şiddetli asimetrik CH_3 ve asimetrik SO_2 bükülme titreşimleri genellikle N-H gerilme titreşimlerini maskeler. 1491 cm^{-1} deki pik N-H düzlem içi bükülme titreşimi olarak işaretlendi. Bu titreşim teorik olarak 1553 ve 1565 cm^{-1} de hesaplandı. Düzlem dışı N-H gerilme titreşimi 569 cm^{-1} de gözlemlenirken, teorik olarak bu pik 590 cm^{-1} de hesaplandı.

SO_2 titreşimleri:

Genellikle, asimetrik ve simetrik SO_2 titreşimleri sırasıyla 1330±30 cm^{-1} ve 1160±30 cm^{-1} de gözlemlenir. Bu çalışmada asimetrik gerilme titreşimi 1431, 1415 ve 1381 cm^{-1} de gözlemlenirken, simetrik SO_2 gerilme titreşimleri 1254 ve 1235 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu titreşimler teorik olarak sırasıyla 1444, 1406, 1403 ve 1256,1253 cm^{-1} de hesaplandı. SO_2 makaslama (scissoring) ve sallanma (wagging) titreşimleri 570±60 cm^{-1} ve 520±40 cm^{-1} bölgelerinde görülür (Roeges 1994). Yapılan çalışmada ise SO_2 makaslama titreşimi 488 cm^{-1} de gözlemlendi.

S-N, C-S ve C-N titreşimleri:

Literatürde S-N gerilme titreşimleri genellikle 905±70 cm^{-1} aralığında görülür (Roeges 1994). Bu bant deneysel olarak 1017 cm^{-1} de gözlemlendi ve teorik olarak 1019 ve 948 cm^{-1} de hesaplandı. C-S gerilme titreşimini CH_2 rocking sallanma titreşimi tarafından maskelendiği için işaretlenmesi biraz zordur. Bu çalışmada C-S gerilme

titreşimi deneysel olarak 736 ve 704 cm^{-1} de görüldü. Teorik olarak bu titreşimler 696 ve 695 cm^{-1} de hesaplandı.

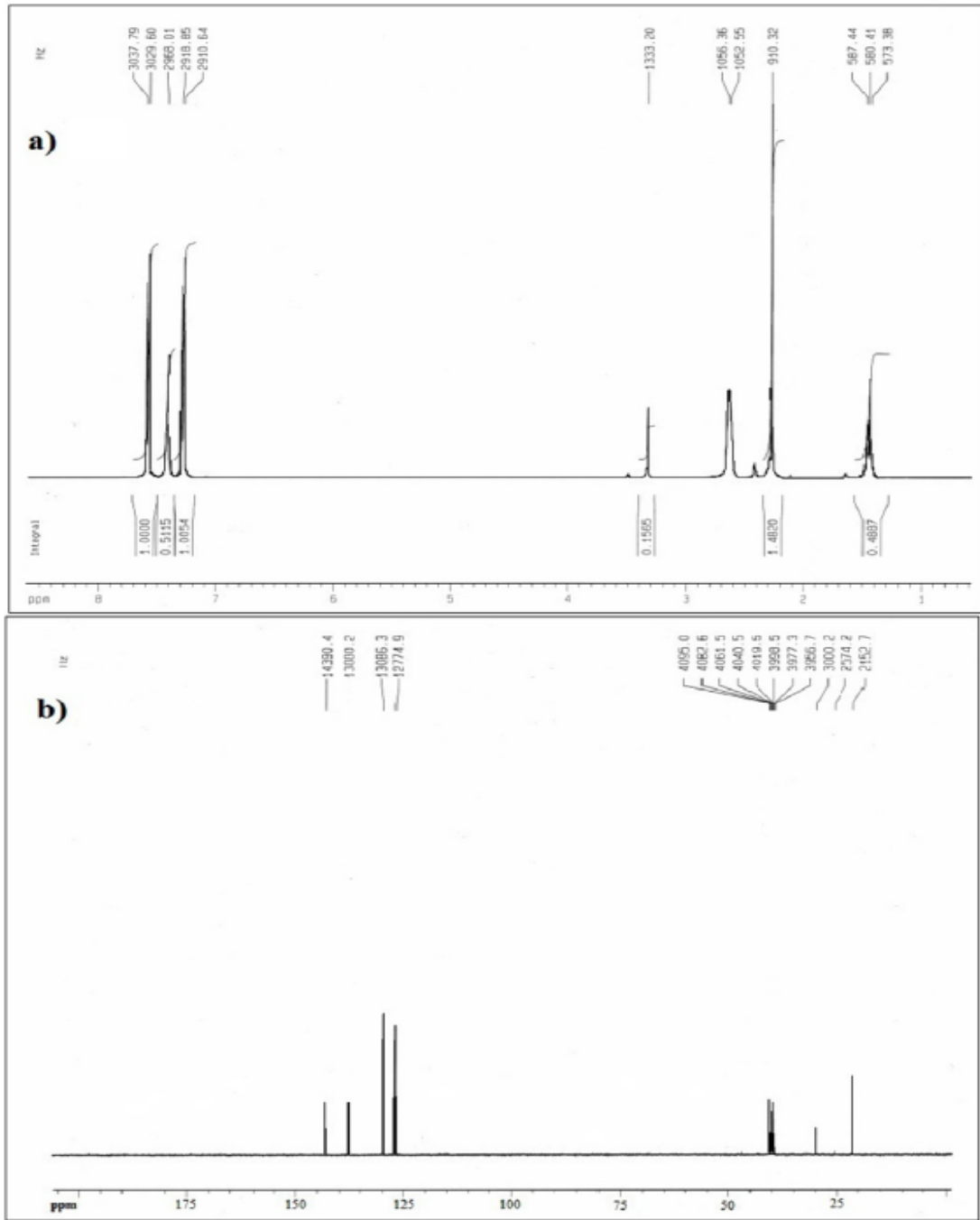
C-N gerilme titreşimi ise bu çalışmada 1158 cm^{-1} ve 1174 cm^{-1} de gözlemlendi. Batista de Carvalho ve arkadaşları 1,2 diaminoetan için (Raman spektrumunda ve katı fazda) C-N gerilme titreşimini 1100 cm^{-1} in üzerinde rapor ettiler (Batista et al. 1999). Diğer deneysel ve teorik değerler Çizelge 3.2 de verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen tüm deneysel ve hesaplanan değerler literatürdeki değerlerle uyum içerisindedir.

3.3 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması (NMR)

P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin NMR spektrumu Saliha Alyar tarafından DMSO-d6 çözücüsünde kaydedildi (Alyar 2009). Deneysel ^1H ve ^{13}C spektrumu Şekil 3.3 de verildi. Deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 3.3 de verildi.

Aynı kimyasal çevreye sahip C ve H atomları aynı kimyasal kayma gösterdiği bilinmektedir (Alyar ve Karacan 2009). NMR spektrumlarının yorumlanması kolaylaştırmak için DMSO çözeltisi içerisinde B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla kuantum kimyasal hesaplamalar gerçekleştirildi.

^1H NMR spektrumunda aromatik proton pikleri deneysel olarak 7,58-7,28 ppm de gözlemlendi ve teorik olarak 7,63-7,14 ppm de hesaplandı. N-H protonları 7,41 ppm de gözlemlendi ve teorik olarak 7,39 da hesaplandı. P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiği üç farklı alifatik karbon atomu ve altı aromatik karbon atomuna sahiptir.



Şekil 3. 3 (a) ^1H NMR (b) ^{13}C NMR (Alyar 2009)

Çizelge 3. 2 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin titreşim frekansları

No	Exp. FT-IR	6-311++G(d,p)		Descriptions (%)
		Unscaled	Scaled	
135		3817	3498	ν (NH) (100)
134	3272	3793	3476	ν (NH) (100)
133		3374	3230	ν_s (CH) _{ring} (98)
132	3266	3373	3229	ν_s (CH) _{ring} (98)
131		3364	3220	ν_s (CH) _{ring} (99)
130		3360	3217	ν_s (CH) _{ring} (99)
129		3337	3194	ν_{as} (CH) _{ring} (99)
128		3334	3192	ν_{as} (CH) _{ring} (99)
127	3043	3325	3183	ν_{as} (CH) _{ring} (100)
126		3323	3181	ν_{as} (CH) _{ring} (100)
125	2972	3293	3151	ν_{as} (CH ₂) (94)
124		3253	3114	ν_{as} (CH ₂) (99)
123	2969	3252	3112	ν_{as} (CH ₃) (100)
122	2940	3251	3111	ν_{as} (CH ₃) (100)
121	2936	3235	3096	ν_{as} (CH ₂) (97)
120		3224	3086	ν_{as} (CH ₃) (100)
119		3222	3084	ν_{as} (CH ₃) (98)
118	2901	3198	3061	ν_s (CH ₂) (98)
117	2882	3179	3043	ν_s (CH ₂) (98)
116	2877	3171	3035	ν_s (CH ₃) (100)
115		3169	3033	ν_s (CH ₃) (100)
114	2848	3161	3025	ν_s (CH ₂) (92)
113	1739	1789	1766	ν (CC) _{ring} (67) + β (CCH) _{ring} (12)
112		1788	1765	ν (CC) _{ring} (67) + β (CCH) _{ring} (12)
111		1752	1732	ν (CC) _{ring} (73)

t: Kıvrırma titreşimi, τ : Burulma titreşimi, γ : Düzlem dışı açı bükülme titreşimi, ν_s : Simetrik gerilme, ν_{as} : Asimetrik gerilme, β : Düzlem içi açı bükülme titreşimi, ρ : sallanma, sci: makaslama, ω : Dalgalanma titreşimi, umb: umbrella(şemsiye)

Çizelge 3.2 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin titreşim frekansları (Devamı)

No	Exp. FT-IR	6-311++G(d,p)		Descriptions (%)
		Unscaled	Scaled	
110		1751	1731	ν (CC) _{ring} (72)
109	1660	1659	1624	ν_s (CC) _{ring} (32)+ β (CCH) _{ring} (54)
108		1658	1623	ν (CC) _{ring} (34) + β (CCH) _{ring} (56)
107		1630	1622	sci (CH ₂) (61)
105		1620	1615	sci (CH ₂) (74)
104		1611	1606	β (CH ₃) (94)
103		1611	1603	β (CH ₃) (93)
102		1610	1602	sci (CH ₂) (61)
101		1605	1599	β (CH ₃) (95)
100	1595	1604	1598	β (CH ₃) (96)
99		1597	1565	β (CNH) (45)+ ω (CH ₂)(26)
98	1491	1588	1553	β (CNH) (57)+ ω (CH ₂)(13)
97		1551	1526	ω (CH ₂)(55) + β (CNH) (16)
96		1542	1519	γ (CH ₃)(96)
95		1542	1518	γ (CH ₃)(95)
94		1538	1509	umb (CH ₃) (63)
93	1477	1537	1508	umb (CH ₃) (63)
92		1520	1492	ω (CH ₂)(75)
91	1464	1472	1455	ω (CH ₂)(75)
90	1431	1451	1444	ν_{as} (SO ₂) (70) + ω (CH ₂)(12)
89		1446	1440	β (CCH) _{ring2} (69)
88		1443	1412	β (CCH) _{ring1} (64)
87	1415	1426	1406	ν_{as} (SO ₂) (39) + t(CH ₂) (30)
86	1381	1424	1403	ν_{as} (SO ₂) (70) + t(CH ₂) (17)
85	1368	1382	1355	t(CH ₂) (66)
84	1345	1343	1317	t(CH ₂) (69)
83	1308	1322	1306	ν (CC) _{ring} (47) + ν (CC) (26) + β (CCH) _{ring} (10)

t: Kıvrırma titreşimi, τ : Burulma titreşimi, γ : Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi, ν_s : Simetrik gerilme, ν_{as} : Asimetrik gerilme, β : Düzlem içi açılı bükülme titreşimi, ρ : rocking, sci: scissoring, ω : Dalgalanma titreşimi, umb: umbrella(şemsiye)

Çizelge 3.2 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin titreşim frekansları (Devamı)

No	Exp. FT-IR	6-311++G(d,p)		Descriptions (%)
		Unscaled	Scaled	
82		1320	1303	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (42) + $\nu(\text{CC})$ (27) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (11)
81	1286	1303	1280	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (41) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (24)
80		1302	1279	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (43) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (23)
79		1295	1271	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (36) + $\beta(\text{CH})_{\text{ring}}$ (47)
78		1295	1270	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (30) + $\beta(\text{CH})_{\text{ring}}$ (47)
77	1254	1250	1256	$\nu_s(\text{SO}_2)$ (71)
76	1235	1248	1253	$\nu_s(\text{SO}_2)$ (72)
75	1218	1233	1221	$\nu(\text{NC})$ (54) + $\nu(\text{NS})$ (10) + $\nu(\text{CC})$ (10)
74		1209	1201	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (42) + $\nu(\text{SO}_2)$ (16) + $\nu(\text{SC})$ (12)
73		1195	1187	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (37) + $\nu(\text{SC})$ (13) + $\nu(\text{SO}_2)$ (10) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (10)
72		1193	1185	$\nu(\text{NC})$ (44) + $\nu(\text{NS})$ (11)
71	1158	1180	1174	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (45) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (10)
70		1176	1163	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (46)
69		1174	1162	$\gamma(\text{CH}_3)$ (70)
68		1161	1142	$\gamma(\text{CH}_3)$ (69)
67		1160	1141	$\nu(\text{CC})$ (53)
66	1131	1156	1140	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (35) + $\gamma(\text{CCC})_{\text{ring}}$ (28)
65		1113	1110	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (74)
64	1108	1111	1109	$\beta(\text{CCC})_{\text{ring}}$ (46) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (32)
63	1088	1108	1082	$\beta(\text{CCC})_{\text{ring}}$ (43) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (25)
62		1105	1079	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (16) + $\beta(\text{CCC})_{\text{ring}}$ (25) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (19) + $\gamma(\text{CH}_3)$ (12)
61	1074	1083	1076	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (18) + $\beta(\text{CCC})_{\text{ring}}$ (30) + $\beta(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (23) + $\gamma(\text{CH}_3)$ (10)
60		1081	1073	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (18) + $\gamma(\text{CH}_3)$ (62)
59	1060	1080	1059	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (19) + $\gamma(\text{CH}_3)$ (63)
58		1080	1058	$\nu(\text{NS})$ (30) + $\nu(\text{CC})$ (21) + $\beta(\text{CCH})$ (13)
57	1017	1023	1019	$\nu(\text{CC})$ (17) + $\gamma(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (57)
56		955	948	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (49)
55		948	947	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ring}}$ (84)

t: Kıvrırma titreşimi, τ : Burulma titreşimi, γ : Düzlem dışı açı bükülme titreşimi, ν_s : Simetrik gerilme, ν_{as} : Asimetrik gerilme, β : Düzlem içi açı bükülme titreşimi, ρ : rocking, sci: scissoring, ω : Dalgalanma titreşimi, umb: umbrella(şemsiye)

Çizelge 3.2 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin titreşim frekansları (Devamı)

No	Exp. FT-IR	6-311++G(d,p)		Descriptions (%)
		Unscaled	Scaled	
54	983	946	945	ν (NS) (29) + ν (NC) (10)
53		929	922	γ (CCH) _{ring} (79)
52	916	915	912	γ (CCH) _{ring} (75)
51	897	913	910	ν (CC) _{ring} (20) + ν (CC) (10)
50	860	879	869	ν (CC) _{ring} (23) + ν (CCH ₃) (21) + β (CCC) _{ring} (10)
49		844	851	ν (SN) (20) + ν (CCH ₃) (13) + ν (CC) _{ring} (11)
48	816	816	808	ν (CN) (11) + ν (SN) (10) + ρ (CH ₂) (32)
47	794	778	772	τ (CCCC) (51) + τ (CCCH)(20)
46	764	778	771	τ (CCCC) _{ring} (52) + τ (CCCH) _{ring} (16)
45	736	707	696	ν (CS) (17) + ν (CCH ₃) (11) + β (SO ₂) (16)
44	704	705	695	ν (CS) (17) + ν (CCH ₃) (11) + β (SO ₂) (15)
43		692	666	β (CCC) _{ring} (66)
42		692	665	β (CCC) _{ring} (67)
41		654	638	β (CCC) _{ring} (54) + β (CCH) _{ring} (12)
40		634	621	β (CCN) (13) + β (NSO) (12) + β (SNC) (10) + τ (OSCC) (12)
39	569	620	606	β (SO ₂) (28) + β (NSC) (18)
38		605	590	ν (CCH ₃) (10) + β (CCC) _{ring} (12) + β (OSC) (10) + τ (NH ₂ SO ₂) (16)
37		592	579	β (CCC) _{ring} (13) + τ (SO ₂) (19)
36	549	567	556	τ (CCSO ₂) (27)
35		531	523	β (NSO) (11) + τ (CCCH) _{ring} (15) + τ (NH) (13) + τ (CCCC) _{ring} (10)
34	488	519	509	β (OSC) (11) + β (OSN) (11) + τ (SO ₂ CC) (23)
33		487	480	ν (NS)(10) + ν (SO ₂) (10) + β (N15H) (14) + τ (NH) (51)
32		484	472	β (NCC)(12) + β (SO ₂ C) (11) + β (SCC) (10) + τ (NH) (10)
31		456	451	τ (CCCC) _{ring} (45) + τ (CCCH) (20) + τ (CH ₃ CC) (10)
30		454	450	τ (CCCC) _{ring} (59) + τ (CCCH) (22) + τ (SCCC) (10)
29		443	428	β (SCC) (26) + β (CCH ₃) (14) + β (NCC) (10) + β (OSC) (10) + τ (N15H) (13)
28		419	406	β (NSC) (16) + τ (NH)(26) + τ (OSNH) (12)
27		410	404	ν (N11S) (10) + γ (NH) (17) + β (N15SO) (10) + τ (N11H) (23)

t: Kıvrırma titreşimi, τ : Burulma titreşimi, γ : Düzlem dışı açı bükülme titreşimi, ν_s : Simetrik gerilme, ν_{as} : Asimetrik gerilme, β : Düzlem içi açı bükülme titreşimi, ρ : rocking, sci: scissoring, ω : Dalgalanma titreşimi, umb: umbrella(şemsiye)

Çizelge 3. 3 DMSO-d₆ fazında deneysel ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayma değerleri ve DMSO-d₆ fazında hesaplanan değerler

İşaretleme	Deneysel ^a	B3LYP/6311++G(d,p) ^b
C9	29.82	29.70
C8	40.70	39.20
C7	21.39	20.32
C6-C2	126.65	126.14
C5-C3	129.77	128.39
C4	138.02	136.15
C1	143.03	145.50
H-C9	1.45 (t, 2H)	1.89
H-C8	2.68 (t, 2H)	3.06
H-C7	2.27 (s, 3H)	2.39
H-C6=H-C2	7.58 (d, H)	7.63
H-C5=H-C3	7.28 (t, H)	7.14
NH	7.41	7.39

^a s: Singlet and d: doublet.

^b σ , δ ye (Blanco et al. 2007, Silva et al.2008) tarafından verilen aşağıdaki denklemler kullanılarak dönüştürüldü

$$\delta^{13}\text{C} = 175.7 - 0.963 \sigma^{13}\text{C} \text{ ve } \delta^1\text{H} = 31.0 - 0.970 \sigma^1\text{H}$$

3.4 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin çizgisel olmayan optik özellikleri (N LO)

Çizgisel olmayan, optik özellikler sergileyen yeni malzemelerin araştırılması telekomünikasyondaki optik cihazlarda, bilgi depolama, optik anahtarlama ve terahertz (THz) dalga üretimi gibi alanlardaki uygulama potansiyellerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi çekmektedir (Prasad and Williams 1991, Nalwa and Miyata 1997, Marder et al. 1997, Shi et al. 2000, Kajzar et al. 2003, Krishnakumar and Nagalakshmi 2008).

Bir elektrik alan içerisindeki $E_i(\omega)$ izole bir molekülün çizgisel olmayan optik etkisi, μ_t toplam dipol momentin Taylor seri açılımıyla açıklanabilir.

$$\mu_t = \mu_0 + \alpha_{ij}E_i + \beta_{ijk}E_iE_j + I \quad (3.1)$$

Burada α lineer polarizebilite, μ_0 kalıcı dipol moment ve β_{ijk} birinci dereceden hiperpolarizebilite tensör bileşenlerini göstermektedir. Ortalama hiperpolarizebilite $\langle\alpha\rangle$ aşağıdaki gibi tanımlanır (Soscun et al. 2002).

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.2)$$

Gaussian çıktılarını kullanarak birinci dereceden hiperpolarizebilite aşağıdaki gibi verilir (Thanthiriwatte and Nalin de Silva 2002).

$$\beta_{tot} = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

Toplam dipol moment μ_t , ortalama polarizebilite $\langle\alpha\rangle$ ve birinci dereceden hiperpolarizebilite β_{tot} hesaplanan değerleri Çizelge 3.4 de verilmiştir.

Çizelge 3. 4 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin toplam dipol moment μ_t , ortalama polarizebilite $\langle\alpha\rangle$ ve birinci dereceden hiperpolarizebilite β_{tot} hesaplamaları

Parameter	B3LYP/6-311++G(d,p)	Parameter	B3LYP/6-311++G(d,p)
μ_x	4.55	β_{xxx}	682.85
μ_y	0.92	β_{xxy}	421.16
μ_z	4.42	β_{xyy}	-697.80
μ	6.41	β_{yyy}	-1322.59
α_{xx}	47.66	β_{xxz}	1015.46
α_{xy}	2.28	β_{xyz}	-15.38
α_{yy}	37.03	β_{yyz}	-142.38
α_{xz}	2.77	β_{xzz}	-198.70
α_{yz}	1.15	β_{yzz}	74.82
α_{zz}	30.72	β_{zzz}	336.07
$\langle\alpha\rangle$	38.47	β_{tot}	1480.17

α : 1a.u = 0.1482×10^{-24} esu.
 β : 1a.u = 8.6393×10^{-33} esu.

P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin birinci dereceden hiperpolarizebilitesi $1,48 \times 10^{-30}$ esu olarak hesaplanmıştır.

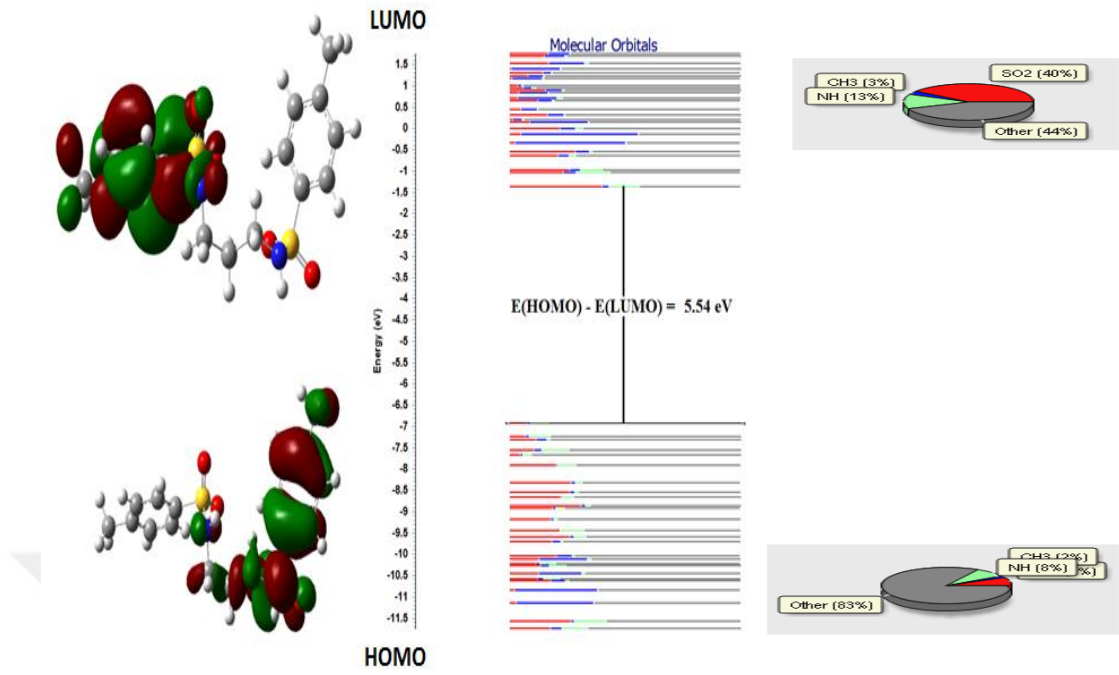
Literatürde bir materyalin çizgisel olmayan optiksel aktivite gösterip göstermediği, üre'nin birinci dereceden hiperpolarizebilitesi ile kıyaslanarak karar verilir. P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin birinci dereceden hiperpolarizebilitesi üre'nin birinci dereceden hiperpolarizebilitesinden yaklaşık olarak 3,97 kat daha büyüktür. Bu nedenle P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin çizgisel olmayan optiksel aktivite gösterdiği söylenebilir.

3.5 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin HOMO, LUMO

analizi ve reaktivite deskriptörleri

Bütün moleküller elektronlarla dolu en yüksek enerjili orbital HOMO ve elektronlarla doldurulmamış en düşük enerjili orbital LUMO'ya sahiptir. HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri molekülün optiksel ve elektronik özellikleri, kimyasal reaktivite ve stabilite, moleküller arası yük transferinden kaynaklanan biyolojik aktiflik, kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık gibi birçok moleküler özelliklerin belirlenmesinde rol oynar (Fleming, 1976).

Moleküler orbitaller, reaktifliğin doğasına ve moleküllerin bazı yapısal ve fiziksel özelliklerine dair bilgi sağlayabilirler. HOMO molekülün elektron verme, LUMO ise elektron alma eğilimini temsil eder. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji aralığı ise "band gap" olarak isimlendirilir ve yapıların kararlılığı için önemli bir parametredir. P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu grafiği, HOMO ve LUMO orbitalleri üzerindeki π elektronlarının dağılımı ve enerji band gap değeri Şekil 3.4 de verilmiştir. Şekil 3.4'den görülebildiği gibi HOMO orbitali üzerindeki π elektronları 8% NH, 7% SO₂, 2% CH₃ ve 83% diğer gruplar üzerine dağılmışken, LUMO seviyesinde ise 40% SO₂, 13% NH, 3% CH₃ ve 44% diğer gruplar üzerine dağılmıştır. P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiği için HOMO ve LUMO sırasıyla -6,92 eV ve -1,37 eV enerjiye sahiptir. HOMO ve LUMO orbitalleri arasında ise 5.54 eV luk bir enerji aralığı vardır.



Şekil 3. 4 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylibis bileşiği için HOMO, LUMO orbitallerinin üç boyutlu grafiği

Bir molekülün Koopman teoremine (Koopmans 1933) göre HOMO ve LUMO enerjileri yardımıyla iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir,

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (3.4)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (3.5)$$

Geçmişte kimyasal sertlik (η) molekülün kimyasal kararlılığıyla ilişkilendirilir (Pearson and Chem 2005). Kimyasal sertlik HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji band genişliğine karşılık gelir. Band genişliği ne kadar büyükse kimyasal sertliği o kadar büyük olur.

$$\eta = \frac{1}{2} (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (3.6)$$

Kimyasal yumuşaklık aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (3.7)$$

Aynı şekilde elektronegatiflik (χ) bağlı elektron çiftlerini çekme eğiliminin bir ölçüsüdür ve aşağıdaki denklemden hesaplanır:

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A) \quad (3.8)$$

Elektronik kimyasal potansiyel Parr ve Pearson tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (Parr et al. 1983):

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A) = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (3.9)$$

Global elektrofillik indeksi (ω) Parr tarafından aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Roy et al. 1999):

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (3.10)$$

Hesaplanan tüm parametreler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3. 5 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin kimyasal reaktivite parametreleri

Fiziksel Özellikler	B3LYP/6-311++G(d,p)
E_{HOMO} (eV)	-6.92167
E_{LUMO} (eV)	-1.37350
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (eV)	5.5481798
I (eV)	6.92167
A (eV)	1.37350
χ (eV)	4.147585
η (eV)	2.7740899
S (eV ⁻¹)	0.1802393
μ (eV)	-8.29517
ω (eV)	5.98046

Çizelge 3. 6 Bileşiklerin DRAGON ile hesaplanmış diskriptör değerleri

	ptspr	[Cu(phen)₂](ptspr)
TPYA	92.22	10.41
natom	49	86
nOH	4	4
nOHNH	6	6
nLipinski	0	0
ndönbağ	8	12
GPCRligant	-1.38	13.63
İyon kanal koordinatörü	-1.29	21.22
Kinaz inhibitörü	-1.22	33.99
Çekirdek reseptör ligandı	-2.53	26.45
SA(G)	654.92	1190.27
MR	99.20	191.15
MV	1091.78	2087.77
MW	382.49	790.41
LogP	3.10	5.40

Bileşiklerin geometri optimizasyonları DFT B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Diskriptör olarak adlandırdığımız parametreler ise DRAGON 7 paket programı ile elde edilmiştir. Hem önemli moleküler özellikleri hesaplar (logP, polar yüzey alanı, hidrojenbağı donör ve akseptör sayısı gibi) hem de bazı önemli ilaç hedefleri için (GPCR ligantları kinaz inhibitörleri, iyon kanal modülatörleri, çekirdek reseptörleri) biyoaktivite tahminleri yapar.

- SA : yüzey alanı
MR : moleküler refraktivite
MV : moleküler hacim
MW : molekül kütlesi
logP : oktanol-su dağılma katsayısı (Bileşiklerin ilaç olabilme özelliği ile ilgilidir)
TPYA : toplam polar yüzey alanı

natom	: hidrojen-hariç atom sayısı
MA	: molekül ağırlığı
nOH	: hidrojen-bağ akseptör sayısı (O ve N atomları)
nOHNH	: hidrojen-bağ donör sayısı (OH ve NH grupları)
nLipinski	: Lipinski 5 kuralı'nı ihlal sayısı
ndönbağ	: dönebilir bağ sayısı
GPCR	:G-protein coupled reseptörü

Burada bahsi geçen Lipinski 5 kuralı (Lipinski's Rule of Five) kimyasal bileşiklerin ilaç benzerliğini (druglikeness) veya belirli farmakolojik ve biyolojik aktifliğe sahip bileşiklerin ilaç olarak kullanılabilirliğini değerlendirir. 1997' de Christopher A. Lipinski tarafından nispeten küçük ve lipofilik ilaçlar üzerine yaptığı gözlemler sonucunu formüle etmiştir. Lipinski kuralları moleküllerin farmakokinetiği hakkında öngöründe bulunur, bileşiğin farmakolojik aktifliği hakkında bir tahminde bulunmaz. Lipinski kuralı ilaç tasarımında önder (lead) bileşiklerin optimize edilmesinde çok kullanılır. Lipinskinin tanımladığı kurallara uygun olarak önder bileşiğin molekül yapısında modifikasyonlar yapılarak (molekül ağırlığını, halka veya dönen bağ sayısını arttırma, lipofilikliğini arttırma gibi) moleküllerin aktifliği, seçiciliği ve ilaç-benzer özellikleri arttırılır (Lipinski et al. 2001). Lipinski' ye göre oral ilaçlarda genellikle bulunan özellikler şunlar olmalıdır:

- 1) Hidrojen bağı verici sayısı 5 den fazla olmamalı (OH ve NH grupları)
- 2) Hidrojen bağı akseptör sayısı 10 dan fazla olmamalı (N ve O atomları)
- 3) Molekül ağırlığı 500 g/mol küçük olmalı.
- 4) Log P değeri 5 den küçük olmalı.
- 5) Dönebilen bağ sayısı 5 den küçük olmalı

Bu kurallar 1999' da Ghose tarafından biraz daha genişletilmiştir (Arup et al. 1999).

- 1) logP değeri -0.4 ile + 5.6 arasında olmalı
- 2) Molar refraktivite 40-130 arasında olmalı
- 3) Molekül ağırlığı 160-480 arası olmalı
- 4) Ağır atom sayısı 20-70 arasında olmalı

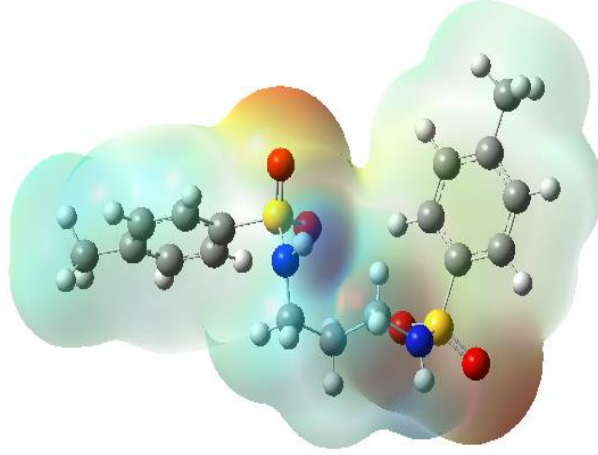
Çizelge 3.6 incelendiğinde bileşiklerin farmakokinetik özelliklerinin ilaç olarak kullanılmaya uygun olduğu görülür. Kompleks ile ligand kıyaslandığında ise kompleksin ilaç olabilme özelliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak bu bileşiklerin GPCR ve çekirdek reseptör ligandı, kinaz inhibitörü ve iyon-kanal modülatörü olarak kullanılamayacağı sonucu çıkartılabilir.

3.6 P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin moleküler

elektrostatik potansiyeli (MEP)

P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis bileşiğinin 3D moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 3.5 çizildi. Elektrostatik potansiyel enerji yüzeyi üzerinde negatif bölgeler (kırmızı) elektrofilik atağa en yakın bölgeleri gösterirken pozitif bölgeler (mavi) nükleofilik atağa en yakın bölgeleri gösterirler (Cramer 2004, Levine 2000). Kırmızı bölgelerde elektron yoğunluğu diğer bölgelere göre kısmen daha fazladır.

Çalışılan molekül için renk kodu haritaları $-6.849 e^{-2}$ ve $6.849 e^{-2}$ a.u arasında tahmin edilmiştir. Tüm molekül üzerinde en negatif bölge SO₂ grubu oksijenleri üzerine yerleşirken bu bölgelerin elektrofilik atak için en uygun bölgeler olduğu söylenebilir. En pozitif bölge ise amin hidrojenleri, metil hidrojenleri ve diğer hidrojenlerin bulunduğu bölgeler olduğu görülmektedir. Bu bölgenin de nükleofilik atağa en yakın bölge olduğu söylenebilir.



Şekil 3. 5 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiybis molekülüne ait MEP haritası

3.7 P-toluenesülfonamid, N,N' -1,3- propandiybis bileşiğinin mulliken atomik yükleri

Mulliken yük dağılım metodu, molekülün polarlığı, elektronik yapısı, dipol momenti, atomlar üzerindeki yük dağılımı, moleküldeki yük transferini sağlayan donör ve akseptör çiftleri ve moleküler yapıların farklı özellikleri hakkında bilgi sağlar ve çok yaygın olarak kullanılan bir metottur (Koparir et al. 2016). DFT B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan Mulliken atomik yük değerleri Çizelge 3.7 de verilmiştir.

Hesaplanan Mulliken atomik yüklerine göre C14 atomu en büyük negatif yüke, S16 atomu ise en büyük pozitif yüke sahiptir. Çizelge 3.7 ten de görüldüğü gibi hidrojen atomlarının tamamı pozitif yüke sahiptir. Hidrojen atomları arasında en büyük pozitif yüke sahip olan atom ise H33 atomudur (0.376). O9, O10, O17, O18, N11ve N15 atomları ise negatif atomik yüklere sahiptir. Bu bize bu atomlar arasında hidrojen bağının olabileceğini gösterir.

Çizelge 3. 7 P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis bileşiği için hesaplanan Mulliken atomik yükleri

Atom	B3LYP/6-311++G(d,p)	Atom	B3LYP/6-311++G(d,p)
C1	-0.683	H32	0.155
C2	-0.016	H33	0.376
C3	0.281	H34	0.184
C4	-0.070	H35	0.197
C5	0.124	H36	0.169
C6	-0.669	H37	0.232
C7	-0.502	H38	0.286
C12	-0.825	H39	0.169
C13	0.315	H40	0.355
C14	-1.003	H41	0.375
C19	-0.475	H42	0.228
C20	-0.372	H43	0.216
C21	-0.561	H44	0.284
C22	0.258	H45	0.153
C23	-0.222	H46	0.170
C24	0.047	H47	0.156
C25	-0.526	O9	-0.213
H26	0.221	O10	-0.179
H27	0.294	O17	-0.271
H28	0.223	O18	-0.240
H29	0.295	S8	0.123
H30	0.160	S16	0.920
H31	0.171	N11	-0.104
		N15	-0.200

4. SONUÇ

Bu çalışmada daha önce Saliha ALYAR tarafından sentezlenen P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis molekülünün geometrik yapısı DFT B3LYP/ 6-311++G(d,p) metoduyla Gaussian 09 (Linux) paket programı kullanılarak optimize edildi ve kararlı yapısı bulundu. Molekülün yapısındaki S=O sülfonil biriminin bağ uzunluğu daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre biraz daha uzun olduğu ancak, S-N ve S-C bağ uzunlukları daha kısa olduğu bulundu. Çalışılan molekülün titreşim frekansları yine aynı metot ve temel set ile hesaplandı. Titreşim frekansları SQM 2.0 ve Gauss View 5.0 paket programları yardımıyla gerçekleştirildi. Sonuçlar literatürdeki benzer moleküllerle karşılaştırılarak deneysel ve teorik sonuçların birbiriyle uyumlu oldukları görüldü. Çalışılan molekülün HOMO-LUMO moleküler orbital enerjileri hesaplandı ve enerji band aralığı 5,54 eV olarak saptandı. P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiylbis molekülünün çizgisel olmayan optik özellikleri DFT B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplandı. Hesaplamalar sonunda hesaplanan hiperpolarizebilite değerinin $1480,17 \times 10^{-33}$ esu olarak elde edildi. Bu değer üre'nin hiperpolarizebilitesinden ($0,3728 \times 10^{-30}$ esu) yaklaşık olarak 3,97 kat daha büyük bir değerdir. Bu nedenle P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis molekülünün çizgisel olmayan optiksel aktivite gösterdiği belirlendi. Bu hesaplamalara ilave olarak P-toluenesülfonamid,N,N'-1,3-propandiylbis molekülünün MEP potansiyel enerji yüzeyi hesaplamaları, Mulliken atomik yükleri ve kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık ve elektronegatiflik gibi reaktivite değerleri hesaplanarak gerekli tartışmalar yapıldı.

KAYNAKLAR

- Alyar, S. 2009. Bazı disülfonamit türevleri ve Cu(II) Komplekslerinin sentezi, Antimikrobiyal Aktivitelerinin incelenmesi, Kantitatif Yapı-aktivite ilişkilerinin değerlendirilmesi(QSAR), Doktora tezi, Ankara.
- Alyar, S. Karacan, N. 2009. Synthesis, characterization, antimicrobial activity and structure-activity relationships of new aryldisulfonamides, *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* 24 (4) 986-992.
- Alyar, S. Adem, Ş. 2014. Synthesis, characterization, antimicrobial activity and carbonic anhydrase enzyme inhibitor effects of salicylaldehyde -N- methyl p-toluenesulfonylhydrazone and its Palladium(II), Cobalt(II) complexes, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131; 294-302.
- Akyıldız, F. Alyar, S. Bilkan, M.T. Alyar, H. 2018. Synthesis, characterization, spectroscopic properties, DFT calculations and antimicrobial activities of p-toluenesulfonamide, N,N'-1,3-propanediylbis(ptspr) and [Cu(II) (phenanthroline)₂] ptspr, *Journal of Molecular Structure*, 1174; 160-170.
- Anand, N. 1996. in: M.E. Wolff (Ed.), *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, fifth ed., Therapeutic Agents; J. Wiley & Sons, New York.
- Arup, K.G. Vellarkad, N.V. Wendoloski, J.J. 1999. A Knowledge-Based Approach in Designing Combinatorial or Medicinal Chemistry Libraries for Drug Discovery, *J. Combin. Chem.*, 1:55-68.
- Atak Bülbül. B. 2015. Pridoksin ve trimetoprim moleküllerinin Ab-İnitio HF ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile konformasyon analizi ve titreşim frekans ve kiplerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora tezi, İstanbul.
- Aygün, E. Zengin, M. 2009. *Atom ve Molekül Fiziği*. Bilim yayıncılık, 115, Ankara.
- Bahat, M. 2000. "Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/ 6-31 G*tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi". Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 20-50, Ankara.
- Banwell, C.N. McCash, E.M. 1996. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 308; Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi.

- Batista De Carvalho, L.A.E. Lourenco, L.E. Marques, M.P.M. 1999. Conformational study of 1,2-diaminoethane by combined ab initio MO calculations and Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct*, 482-483, 639-646.
- Blanco, F. Alkorta, I. Elguero, J. 2007. Statistical analysis of ^{13}C and ^{15}N NMR chemical shifts from GIAO/B3LYP/6-311++G** calculated absolute shieldings, *Magn. Reson. Chem.* 45; 797-800.
- Botschvina, P. Bleicher W. 1979. *Mol, Phys.* 30; 1029, Tunalı, N. K., 1997.
- Cramer, C.J. 2004. *Essentials of computational chemistry.* John Wiley and Sons, 596, London.
- Erdik, E. 1998. *Organik kimyada spektroskopik yöntemler.* Gazi büro kitapevi yayını, 531, Ankara.
- Fleming, I. 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions.* J. Wiley and Sons, 249, London.
- Frisch, E., Dennigton II, Roy D., Keith, Todd A., Nielson Alica B. ve Holder, Andrew J., 2003. *Gauss Wiev Reference,* Gaussian, Inc, U.S.A.
- Gans, P. 1971. *Vibrating Molecules ,* Chapmanand Hall, London.
- Gowda, B.T. Jyothi, K. D'Souza, J.J. 2002. *Infrared and NMR Spectra of Arylsulphonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ and i-X, j-YC₆H₃SO₂NH₂ (X=H; CH₃;C₂H₅;F; Cl; Br; I or NO₂ and i-j-Y=2,3-(CH₃)₂; 2,4-(CH₃)₂; 2,5-(CH₃)₂; 2-CH₃, 4-Cl; 2-CH₃, 5-Cl; 3-CH₃, 4-Cl; 2,4-Cl₂ or 3,4-Cl₂, Z. Naturforsch 57a, 967-973.*
- Gözütok, A. 2009. 1,4-diaminobütan molekülünün titreşim spektrumlarının teorik olarak incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 17, Ankara.*
- Güvenir, A. 2016. 5-Metilfurfural molekülünün titreşim spektrumunun teorik ve deneysel olarak incelenmesi, *Ahi Evran Üniversitesi Yüksek lisans tezi, Kırşehir.*
- Gündüz, T. 2002. *İnstrümental Analiz.* Gazi Kitabevi, 533, Ankara.
- Greenfield, R.A. Bronze, M.S. 2003. Prevention and treatment of bacterial diseases caused by bacterial bioterrorism threat agents, *Drug Discov.* 8; 881e888.
- Nalwa, H.S. Miyata (Eds.), S. 1997. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers,* CRC Press, Boca Raton, FL.

- Höltje, H.O. Sippl, W. Rognan, D. Folkers, G. 2003. *Molecular Modelling* 2nd ed. Willey, 18-78.
- Hariharan P. C. Pople J. A. 1973. The influence of polarization functions on molecular orbital hydro generation energies. *Theoret. Chim. Acta*, 28; 213.
http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_1.pdf, 2018.
<https://muhendistan.com/wp-content/uploads/2018/09/kuantum-teorisine-genel-bir-bakis-3-bilimfilicom.jpg>, 2019.
- Ito, S. Kakehi, A. Okada, K. 1999. *Heterocycles* 51; 2949.
- Jensen, F. 2007. *Introduction to Computational Chemistry* 2nd ed. John Wiley&Sons Ltd., 350-354, England.
- Jayalakshmi, K.L. Gowda, B.T. 2004. Synthetic, infrared and NMR (¹H and ¹³C) spectral studies of N-(Substituted phenyl)-methanesulphonamides. *Z. Naturforsch* 59a, 491-500.
- Kajzar, F. Lee, K.S. Jen, A.K.Y. 2003. Polymeric materials and their orientation techniques for second-order nonlinear optics, *Adv. Polym. Sci.* 161; 1-85.
- Kayalı, E. 2018. 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazone molekülünün yapısının teorik metotlarla aydınlatılması ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin incelenmesi, Karatekin Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Çankırı.
- Korkmaz U. 2009. Bazı skuarik asit bileşiklerinde hidrojen bağlarının incelenmesi ve [(c5h5n3o)(h2c4o4)] bileşiğinin özelliklerinin hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi. Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 42-44, Samsun.
- Koopmans, T. 1933. *Physica* 1, 104.
- Koparir, P. Sarac, K. Orek, C. Koparir, M. 2016. Molecular structure, spectroscopic and quantum chemical calculations of 8-t-buthyl-4-methyl-2H-chromen-2-one. *J Mol Struc*, 1123; 407-415.
- Krishnakumar, V. Ramasamy, R. 2005. Scaled quantum chemical studies of the structure and vibrational spectra of 2-(methylthio) benzimidazole, *Spectrochim. Acta A* 62; 570e577.
- Krishnakumar, V. Nagalakshmi, R. 2008. Studies on the first-order hyperpolarizability and terahertz generation in 3-nitroaniline. *Phys. B* 403; 1863-1869.

- Leach, A. E. 1999. Molecular Modelling Principles and Applications. Paerson Education Limited, 440-462 .
- Levine, I.N. 2000. Many-Electron Atoms. Quqntum chemistry. Prentice-Hall Inc, 739, New Jersey.
- Lipinski, C.A. Lombardo, F. Dominy, B.W. Feeney, P.J. 2001. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development setting, Adv. Drug Del. Rev., 46:3-26.
- Mastrolorenzo, A. Scozzafava, A. Supuran, C.T. 2000. Antifungal activity of silver and zinc complexes of sulfadruq derivatives incorporating arylsulfonyleido moieties, Eur. J. Pharm. Sci. 11 (2); 99e107.
- Marder, S.R. Kippelen, B. Jen, A.K.Y. Peyghambarian, N. 1997. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. Nature 388; 845-851.
- Metwally, K.A. Abdel-Aziz, L.M. Lashine, E.M. Husseiny, M.I. Badawy, R.H. 2006. Hydrazones of 2-aryl-quinoline-4-carboxylic acid hydrazides: synthesis and preliminary evaluation as antimicrobial agents, Bioorg. Med. Chem. 14; 8675e8682.
- Moğulkoç, Y. Çıldıroğlu, H. Ö. 2015. Fizik lab. ıv ders notu. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü, 1(baskı), 4-6.
- Numanoğlu, K. 2007. Benzensülfonikasit Hidrazit ile bazı simetrik benzensülfonamit türevlerinin sentezi ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi yüksek lisans tezi, Ankara.
- Ozbek, N. Katırcıoğlu, H. Karacan, N. Baykal, T. 2007. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new aliphatic sulfonamide, Bioorg.Med.Chem, 15; 5105-5109.
- Öğretir, C. Csizmadia, L. G. Lang, E. A. 1991. Computational adv. in organic chemical molecular structure and reactivity. Kluwer Academic Publishers, s.125, USA.
- Özgür, İ. 2014. Karboksilik asitlerden ester sentezi ve sentezlenen maddelerin infrared, ultraviyole ve NMR spektroskopileri yardımı ile özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Afyon.
- Parr, R.G. Pearson, R.G. Chem, J. 1983. Soc.105, 7512.

- Pearson, R.G. Chem, J. 2005. Sci. 117, 369.
- Pir Gümüş, H. Atalay Y. 2017. 3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-1,2-dimetilpirinidyumiyodid molekülünün geometrik yapısının incelenmesi. Sakarya üniversitesi fen bilimleri enstitüsü dergisi.
- Pople, J. A. Krishnan, R. Schlegel, H. B. Binkley, J. S. 1979. Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories. Int. J. Quantum Chem. John Wiley & Sons, Symp., 13; 225-233.
- Prasad, P.N. Williams, D.J. 1991. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. John Wiley & Sons, New York.
- Pulay, P. 1987. Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio methods in quantum chemistry 11nd ed.. John Wiley & Sons Ltd, 43-78, New York.
- Pulay P. 1969. Mol. Phys.. 17; 197.
- Rauhut, G. Pulay, P. 1995. Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields. J. Phys. Chem., 99(10); 3094.
- Roeges, N.P.G. 1994. A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures. Wiley, New York.
- Roy, R.K. Choco, K. De Proff, F. Geerlings, P. 1999. J. Phys. Org. Chem., 12; 503.
- Sakarya, H. 2015. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi yardımı ile 2,2' ethylenedianiline molekülünün ft-ir, ft-raman ve nmr hesaplamalarının deneysel ve teorik çalışmaları. Yüksek lisans tezi, Kırşehir.
- Schöne, K. 1967. Dissertation, fakultat für chemie und pharmazie, Albert-Ludwigs Univesitat Freiburg im Breisgau, Germany.
- Shi, Y. Zhang, C. Bechtel, J.H. Dalton, L.R. Robinson, B.H. Steier, W.H. 2000. Low (Sub-1-volt) halfwave voltage polymeric electro-optic modulators achieved by controlling chromophore shape. Science 288; 119-122.
- Silva, A.M.S. Sousa, R.M.S. Jimeno, M.L. Blanco, F. Alkorta, I. Elguero J. 2008. Experimental measurements and theoretical calculations of the chemical shifts and coupling constants of three azines (benzalazine, acetophenoneazine and cinnamaldazine). Magn. Reson. Chem. 46; 859-864.
- Silverstein, R.M. Bassler, G.C. Morrill, T.C. 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, New York.

- Skoog D. A. Holler F. J. Nieman T.A. 2007. Enstrümantal Analiz ilkeleri. Çeviri Editörleri, Prof. Dr. Kılıç, E. Prof. Dr. Köseoğlu, F. Prof. Dr. Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık, 4-6, Ankara.
- Soscun, H. Castellano, O. Bermudez, Y. Mendoza, C.T. Marcano, A. Alvarado, Y. 2002. Linear and nonlinear optical properties of pyridine N-oxide molecule. J. Mol. Struct, 592; 19-28.
- Thanthiriwatte, K.S. Nalin de Silva, K.M. 2002. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives-ab initio quantum chemical calculations. J. Mol. Struct. (Theochem), 617; 169-175.
- Tunalı, N. K. Özkar, S. 1993. Anorganik Kimya 2nd ed..Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Varsanyi, G. 1974. Assignments of Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives, Wiley, New York.
- Viscontini, M. Ebnöther, C. Karrer, P. 1951. Helv Chim Acta.
- www.fzk.yildiz.edu.tr/images/files/OPTIK_CALISMA%20KITABI.pdf, 2018.
- Yıldız, A. Genç, Ö. ve Bektaş, S. 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Yılmaz, İ. 2003. ABA (mg) Molekülünün Titreşim Frekanslarının Teorik Olarak Hesaplanması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Young, D.C. 2001. Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics). John Wiley and Sons, 381, New York.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>

Synthesis, characterization, spectroscopic properties, DFT calculations and antimicrobial activities of *p*-toluenesulfonamide, *N,N'*-1,3-propanediylbis(ptspr) and [Cu(II) (phenanthroline)₂]ptspr

Fatih Akyıldız^a, Saliha Alyar^b, Mustafa Tuğfan Bilkan^a, Hamit Alyar^{a,*}

^a Department of Physics, Faculty of Science, Çankırı Karatekin University, Çankırı, Turkey

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Çankırı Karatekin University, Çankırı, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 November 2017
Received in revised form
9 March 2018
Accepted 27 March 2018
Available online 28 March 2018

Keywords:
Disulfonamides
X-ray
SQM
FT-IR
NLO
Antimicrobial activity

ABSTRACT

In this paper, *p*-toluenesulfonamide, *N,N'*-1,3-propanediylbis (ptspr) and [Cu(II) (phenanthroline)₂]ptspr compounds has been synthesized for the first time and they characterized by X-ray diffraction, elemental analysis, FT-IR, ¹H, ¹³C, heteronuclear chemical-shift correlation (HETCOR) and correlation spectroscopy (COSY) NMR spectroscopies. The optimized molecular structures of the compounds were also calculated by using the DFT/B3LYP method with 6-311++G (d,p)/LanL2DZ basis sets. The vibrational frequencies, intensities of vibrational bands and, H-C nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shifts of the molecules were calculated. Additionally, nonlinear optical properties (NLO), fragments contributions in HOMO and LUMO molecular orbitals were investigated with the same level of theory. All of the calculated properties were compared with the experimental values of this study and it is seen that all physical and chemical parameters calculated are very consistent with the experimental results. In addition, the antimicrobial activities of synthesized compounds were studied against some Gram-positive and Gram-negative bacteria by using the microdilution and disk diffusion method. It was determined from the results of this study that the antimicrobial activity screening showed the complex have more activity than ligand against the tested bacteria.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Sulfonamides, its derivatives, and complexes are important pharmacological molecules. They are ones of the oldest synthetic antimicrobial agents and are used in the treatment of many bacterial, protozoal and fungal infections [1,2]. Although the use of penicillin and other antibiotics is increased compared to sulfonamides, they are still used actively in ophthalmic infections and for urinary and gastrointestinal infections [3,4]. In particular, situations such as multidrug resistance (MDR), bioterrorism and biological assault increase the need for the search for new and more effective antibiotics [5–9].

It is very important to examine the physical, chemical and antibacterial effects of molecules with important biological effects such as sulfonamides. In our previous studies, we have reported conformational analysis and vibrational spectroscopic investigation

of the methanesulfonic acid hydrazide [10] methanesulfonic acid 1-methylhydrazide [11] sulfonamide, *p*-toluenesulfonamide [12] and some methanesulfonyl hydrazone derivatives [13–15]. In the previous study, we synthesized the ptspr [16], but not studied X-ray crystallographic and spectroscopic (FT-IR, NLO and NMR spectra) properties. In this paper, ptspr and [Cu(II) (phenanthroline)₂]ptspr crystal structures were obtained for the first time. CHNS and single crystal X-ray analyses were conducted. The FT-IR and NMR spectra of the obtained compounds were recorded. In addition, optimized molecular parameters and theoretical vibrational frequencies were calculated using the DFT/B3LYP method for both structures. In addition, the nonlinear optical properties (NLO) of the structures, HOMO and LUMO energies were also calculated. LC-MS for [Cu(II) (phenanthroline)₂]ptspr complex, magnetic susceptibility; conductivity measurements were performed. The antibacterial activities of the compounds were investigated against some Gram-positive and Gram-negative bacteria by using the microdilution and disk diffusion method.

* Corresponding author. (Hamit Alyar).
E-mail address: halyar@karatekin.edu.tr (H. Alyar).

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.118>
0022-2860/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

P-009

Synthesis, characterization, spectroscopic properties, DFT calculations and antimicrobial activities of p-toluenesulfonamide,N,N'-1,3-propanediylbis(ptspr) and [Cu(II)(phenanthroline)₂]ptspr

Fatih Akyıldız¹, Hamit Alyar¹, Saliha Alyar²

¹Department of Physics, Çankırı Karatekin University, Çankırı, Turkey

²Department of Chemistry, Çankırı Karatekin University, Çankırı, Turkey

In this research, p-toluenesulfonamide,N,N'-1,3-propanediylbis (a disulfonamide compound, ptspr) and [Cu(II)(phenanthroline)₂]ptspr compounds were newly synthesized. The structure of ptspr was investigated by using elemental analyses; FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, HETCOR, COSY, LC-MS, and magnetic susceptibility; conductivity measurements. The vibrational frequencies were calculated and scaled values were compared with experimental values. The complete assignments were performed on the basis of the total energy distribution (TED) of the vibrational modes, calculated with scaled quantum mechanics (SQM) methods. The H and C nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shifts of the studied molecule were calculated using the Gauge-Invariant Atomic Orbital (GIAO) method. The geometric parameters, vibrational bands and chemical shifts were compared with available experimental data of the molecule. The fully optimized of the molecule were found to be consistent with the X-ray crystal structure. The observed and calculated frequencies and chemical shifts were found to be in very good agreement. Additionally, nonlinear optical properties (NLO), HOMO, LUMO molecular orbital energies were investigated with B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. Further analyses were also made for [Cu(II)(phenanthroline)₂]ptspr complex by using elemental analysis, LC-MS, magnetic susceptibility; conductivity measurement and FT-IR. The antibacterial activities of synthesized compounds were studied against some Gram-positive and Gram-negative bacteria by using the microdilution and disk diffusion method. The biological activity screening showed that complex have more activity than ligand against the tested bacteria.

Keywords: Disulfonamides, Complex, FT-IR, SQM, Antibacterial activity

ÖZ GEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatih AKYILDIZ

Doğum Yeri : ÇANKIRI

Doğum Tarihi : 10/07/1978

Medeni Hali : EVLİ

Yabancı Dili : İNGİLİZCE

Adres : AKSU MAH. LEVENT SOK. NO:3/20 ÇANKIRI

Tel : 05055427494

E-posta : fatihakyildiz@yahoo.com

Eğitim Durumu (Kurum ve yıl)

Lise : ÇANKIRI LİSESİ (1995)

Lisans : MİMAR SİNAN ÜNİVERSİTESİ (2001)

Yüksek Lisans :

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

MİLLİ EĞİTİM BAKANLIĞI (2001-2019)

Yayınları (SCI ve Diğer)

1- Journal of Molecular Structure, 1174; 160-170, 2018. Synthesis, characterization, spectroscopic properties, DFT calculations and antimicrobial activities of p-toluenesulfonamide,N,N0-1,3-propanediylbis(ptspr) and [Cu(II) (phenanthroline)2] ptspr, Journal of Molecular Structure,