



T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



N²-(BENZİLİDEN) BENZOHİDRAZİD VE N¹-(4-SÜBSTİTÜYEBENZİLİDEN) BENZOHİDRAZİD TÜREVLERİNİN YAPISAL PARAMETRELERİ, ELEKTRONİK, LİNEER VE LİNEER OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

SERKAN DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

HAZİRAN-2019

KARS



T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



N¹-(BENZİLİDEN) BENZOHİDRAZİD VE N¹-(4-SÜBSTİTÜYEBENZİLİDEN) BENZOHİDRAZİD TÜREVLERİNİN YAPISAL PARAMETRELERİ, ELEKTRONİK, LİNEER VE LİNEER OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

SERKAN DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

HAZİRAN-2019

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Serkan DOĞAN'ın Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU' nun danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "N-(Benziliden) Benzohidrazid ve N -(4-Sübstitüyebenziliden) Benzohidrazid Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik, Lineer ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi " adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisans Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

26/06/2019

Adı ve Soyadı

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU
Üye : Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Gülçin CENGİZ

İmza



Bu tez kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../ 2019 gün ve .../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Fikret AKDENİZ

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

SERKAN DOĞAN

/ / 2019

ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

N'-(BENZİLİDEN) BENZOHİDRAZİD VE N'-(4-SÜBSTİTÜYEBENZİLİDEN)
BENZOHİDRAZİD TÜREVLERİNİN YAPISAL PARAMETRELERİ,
ELEKTRONİK, LİNEER VE LİNEER OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Serkan DOĞAN

Kafkas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

Bu tez çalışmasında, N'-(benziliden) benzohidrazid (**I**), N'-(p-florobenziliden) benzohidrazid (**II**), N'-(p-klorobenziliden) benzohidrazid (**III**) ve N'-(p-bromobenziliden) benzohidrazid (**IV**) moleküllerinin CI ve CII konformasyonlarının yapısal ve elektronik, lineer ve lineer olmayan optik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. En düşük enerji konformeri belirlemek için, **I**, **II**, **III** ve **IV** moleküllerinin potansiyel enerji eğrileri dihedral açısının fonksiyonu olarak Yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT/B3LYP teori seviyesinde 6-31G temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküllerin en düşük enerjili konformeri hem Density Functional Theory (DFT/ B3LYP) hemde *ab initio* Hartree-Fock (HF) metotlarında 6-311++G (d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi. ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri GIAO yaklaşımına göre gaz fazında DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311+G (2d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, **I**, **II**, **III** ve **IV** moleküllerinin en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) hesaplandı ve Enerji aralıkları ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) incelendi. **I**, **II**, **III** ve **IV** moleküllerinin CI konformasyonlarına ait Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları DFT/B3LYP teorisi seviyesinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edildi. **I**, **II**,

III ve **IV** moleküllerinin CI konformasyonuna ait dipol moment değerleri DFT-B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) yönteminde sırasıyla 4.60, 5.35, 5.45 ve 5.45 Debye ve HF / 6-311 ++ G (d, p) de ise 4.93, 5.73, 5.91 ve 5.95 Debye olarak hesaplandı. **I**, **II**, **III** ve **IV** moleküllerinin CII konformasyonuna ait dipol moment değerleri DFT-B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) yönteminde sırasıyla 2.38, 3.76, 3.98 ve 4.02 Debye ve HF / 6-311 ++ G (d, p)de ise 2.39, 3.82, 4.18 ve 4.26 Debye olarak hesaplandı. Titreşim modlarının işaretlenmesi için toplam enerji dağılımı (TED) VEDA4f programı kullanılarak hesaplandı. Moleküllerin IR ve Raman spektrumu grafikleri HF ve DFT/B3LYP metotlarında elde edildi. Çalışılan moleküllerin yapısal parametreleri literatürdeki deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: N '- (benziliden) benzohidrazid , Potansiyel Enerji Eğrisi, HF, DFT, NMR.

2019,120 Sayfa

ABSTRACT

(M. Sc. Thesis)

THEORETICAL DETERMINATION of STRUCTURAL PARAMETERS,
ELECTRONIC, LINEAR and NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES of N'-(
BENZYLIDENE) BENZOHYDRAZIDE, N'-(4-SUBSTITUTEDBENZEYLIDENE)
BENZOHYDRAZIDE DERIVATITES

Serkan DOĞAN

Kafkas University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Physics

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

In this study, molecular structure and electronic, linear and nonlinear optic properties of CI and CII conformations of N'-(benzylidene) benzohydrazide (**I**), N'-(p-florobenzylidene) benzohydrazide (**II**), N'-(p-chlorobenzylidene) benzohydrazide (**III**) and N'-(p-bromobenzylidene) benzohydrazide (**IV**) molecules have been investigated theoretically. In order to determine the lowest energy conformer, the potential energy curve of **I**, **II**, **III** and **IV** molecules have been calculated as a function dihedral angle by means of the Density Functional Theory (DFT) with B3LYP level of theory using 6-31G basis set. For title molecules, the lowest energy conformation obtained was optimized atab initio Hartree-Fock (HF) and DFT with B3LYP level of theory using the 6-311++G (d,p) basis set. The ¹H and ¹³C NMR chemical shift values were calculated both gas phase by GIAO approach at DFT/B3LYP level of theory with 6-311+G(2d,p) basis set. Also, the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO), the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) of **I**, **II**, **III** and **IV** molecules have been computed and their respective gaps ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) have been examined. The molecular electrostatic potential (MEP) maps of CI conformations of **I**, **II**, **III** and **IV** molecules have been calculated at Density Functional Theory (DFT) with B3LYP level of theory using 6-311++G(d,p) basis set. The dipole moment values which belong to CI

conformations of **I**, **II**, **III**, and **IV** molecules have been calculated respectively as 4.60, 5.35, 5.45 and 5.45 Debye with DFT-B3LYP/6-311++ G (d,p), and 4.93, 5.73, 5.91 and 5.95 Debye with HF/6-311++G (d,p) level of theory. The dipole moment values which belong to CII conformations of **I**, **II**, **III**, and **IV** molecules have been calculated respectively as 2.38, 3.76, 3.98 and 4.02 Debye with DFT-B3LYP/6-311++ G (d,p), and 2.39, 3.82, 4.18 and 4.26 Debye with HF/6-311++G (d,p) level of theory. For assignment of vibrational frequencies calculated for molecules, The total energy distribution (TED) have been calculated by using the Veda4f program. IR and Raman spectra of the molecules were obtained by HF and DFT / B3LYP methods. The structural parameters of studied molecules were compared with the experimental data in the literature.

Key Words: N¹-(benzylidene) benzohydrazide, Potential Energy Curve, HF, DFT, NMR.

2019, 120 pages

ÖNSÖZ

Bu çalışmada Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmada N'-(benzylidene) benzohydrazid ve N'-(4-süstitüyebenziliden) benzohidrazid türevlerinin yapısal parametreleri, elektronik, lineer ve lineer olmayan optik özellikleri teorik olarak incelenmiştir.

Tez çalışmamda bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana her zaman destek olan danışmanım ve değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU ' ya ve bölümümdeki tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında maddi, manevi desteklerini ve yardımlarını hep hissettiğim aileme ve eşime teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
2.TEMEL BİLGİLER	5
2.1.Hesaplamalı Kimya	5
2.2. Molekül Geometrisi ve Optimizasyon.....	6
2.3. Konformasyonel Analiz.....	9
2.4. İndüklenmiş Dipol Moment	9
2.5.Polarizebilite ve Hiperpolarizebilite.....	10
2.6. Spektroskopi	10
2.6.1.Moleküler Spektroskopi	10
2.6.2. İnfrared(IR) Spektroskopisi.....	11
2.6.3.Raman Spektrometresi.....	11
2.7. Elektronik Enerji	13
2.8.Hesaplama Yöntemleri	13
2.8.1. Varyasyon Metodu	13
2.7.2.Hartree- Fock Yöntemi (HF).....	15
2.8.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	18
2.8.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	22
2.8.5. Baz Setleri	23
3. MATERYALVE METOT	25
3.1 Metot	25
3.2 Materyal.....	25
4.BULGULAR	31
4.1. Patansiyel Enerji Eğrileri.....	31

4.2. Yapısal Parametreler	35
4.3.Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	41
4.4.Moleküllerin IR ve Raman Spektrumları	43
4.5. Molekölün Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri	52
4.6. Homo-Lumo Enerji Farkları.....	70
4.7. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	74
5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	77
6.KAYNAKLAR	79
EKLER.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	103



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Elektronik Enerji Grafiği[33]	7
Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	8
Şekil 2.3. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri	12
Şekil 2.4. Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Gösterimi	13
Şekil 3.1. N'-(<i>p</i> -halojen-sübstitüebenziliden) benzohidrazid türevlerinin Kimyasal Konfigürasyonu	26
Şekil 3.2. N' - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonunun Optimizasyon Durumu	26
Şekil 3.3. N' - (<i>p</i> -florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonunun Optimizasyon Durumu	27
Şekil 3.4. N' - (<i>p</i> -klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonunun Optimizasyon Durumu	27
Şekil 3.5. N' - (<i>p</i> -bromobenziliden) benzohidrazid molekülününCI konformasyonunun Optimizasyon Durumu	28
Şekil 3.6. N' - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonunun Optimizasyon Durumu	28
Şekil 3.7. N' - (<i>p</i> -florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonunun Optimizasyon Durumu	29
Şekil 3.8. N' - (<i>p</i> -klorobenziliden) benzohidrazid molekülününCII konformasyonunun Optimizasyon Durumu	29
Şekil 3.9. N' - (<i>p</i> -bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonunun Optimizasyon Durumu	30
Şekil 4.1. N' - (benziliden) benzohidrazid molekülünün potansiyel eğrisi	31
Şekil 4.2. N' - (<i>p</i> -florobenziliden) benzohidrazid molekülünün potansiyel eğrisi	32
Şekil 4.3. N' - (<i>p</i> -klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün potansiyel eğrisi	32
Şekil 4.4. N' - (<i>p</i> -bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün potansiyel eğrisi	33
Şekil 4.5. N' - (<i>p</i> -bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün dihedral açığa bağlı potansiyel eğrisi ve konformerleri.....	34
Şekil 4.6. N' - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CI(a) ve CII(b) konformasyonlarına ait MEP haritaları	42
Şekil 4.7. N' - (<i>p</i> -florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI(a) ve CII(b) konformasyonlarına ait MEP haritaları.....	42
Şekil 4.8. N' - (<i>p</i> -klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI(a) ve CII(b) konformasyonlarına ait MEP haritaları.....	42

Şekil 4.9. N ¹ - (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI(a) ve CII(b) konformasyonlarına ait MEP haritaları.....	42
Şekil 4.10. N ¹ - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT raman grafiği.....	44
Şekil 4.11. N ¹ - (florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT raman grafiği.....	44
Şekil 4.12. N ¹ - (klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT raman grafiği.....	45
Şekil 4.13. N ¹ - (bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT raman grafiği.....	45
Şeki 4.14. N ¹ - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT IR grafiği.....	46
Şekil 4.15. N ¹ - (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT IR grafiği.....	46
Şekil 4.16. N ¹ - (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT IR grafiği.....	47
Şekil 4.17. N ¹ - (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT IR grafiği.....	47
Şekil 4.18. N ¹ - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT raman grafiği.....	48
Şekil 4.19. N ¹ - (florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT raman grafiği.....	48
Şekil 4.20. N ¹ - (klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT raman grafiği.....	49
Şekil 4.21. N ¹ - (bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT raman grafiği.....	49
Şekil 4.22. N ¹ - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT IR grafiği.....	50
Şekil 4.23. N ¹ - (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT IR grafiği.....	50
Şekil 4.24. N ¹ - (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT IR grafiği.....	51
Şekil 4.25. N ¹ - (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT IR grafiği.....	51
Şekil 4.26. I ,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizimi.....	71

Şekil 4.27. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizim 73



TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait Molekülün Denge durumu Elektronik enerjisi (a.u), Dipol momentini ($\mu(D)$), Polarizebilitesi ($\alpha a.u$) ve Hiperpolarizebilitesi ($\beta (a.u)$)	35
Tablo 4.2. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait Denge durumu Elektronik enerjisi (a.u), Dipol momentini ($\mu(D)$), Polarizebilitesi ($\alpha a.u$) ve Hiperpolarizebilitesi ($\beta (a.u)$)	36
Tablo 4.3. Moleküllerin CI ve CII konformasyonlarına ait DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farkı	37
Tablo 4.4. Moleküllerin CI ve CII konformasyonlarına ait HF metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farkı.....	37
Tablo 4.5. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler	39
Tablo 4.6. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler	40
Tablo 4.7. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler	40
Tablo 4.8. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler	41
Tablo 4.9. N ⁻ (benziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı.....	54
Tablo 4.10. N ⁻ (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı	56
Tablo 4.11. N ⁻ (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı	58
Tablo 4.12. N ⁻ (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı	60
Tablo 4.13. N ⁻ (benziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı	62
Tablo 4.14. N ⁻ (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı	64
Tablo 4.15. N ⁻ (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı	66
Tablo 4.16. N ⁻ (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı	68

Tablo 4.17. I,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait Denge durumu Homo-Lumo enerjileri ve enerji farkı ΔE_eV değerleri	70
Tablo 4.18. I,II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait Denge durumu Homo-Lumo enerjileri ve enerji farkı ΔE_eV değerleri	72
Tablo 4.19. I,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (δ/ppm).....	75
Tablo 4.20. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait 1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ/ppm).....	76



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1.Simgeler

Ψ	Dalga fonksiyonu
E	Hamiltonyen işlemcisi öz değeri
φ_{μ}	Atomik orbital
$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
E^T	Kinetik enerji
E^v	Potansiyel enerji
F	Fock operatörü
E^j	Elektron- elektron itme enerjisi
E^{xc}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
\vec{E}	Dış elektrik alan
ρ	Elektron yoğunluğu
α_{ij}	Polarizebilite tensörü
β_{ijk}	Hiperpolarizebilite tensörü
μ	Dipol moment
A^0	Angstron

2.Kısaltmalar

B3LYP	LYP Korelasyon Enerjili 3 Parametrelili Becke Karma Metodu
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital

LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
HF	Hartree Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teoremi
MO	Moleküler Orbital
a.u	Atomik Birim
LCAO	Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu
LDA	Yerel Yoğunluk Fonksiyonu Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Grandyent Yaklaşımları
SCF	Öz Uyumlu Alan
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
eV	Elektrovolt
kcal	Kilokalori
MNR	Nükleer Manyetik Rezonans
LPO	Laktoperoksidaz
NLO	Nonlineer Optik
STO	Slater Tipi Orbital
GTO	Gaussian Tipi Orbital
IR	İnfrared

1.GİRİŞ

Evrende ki tüm maddeler molekül adı verilen atom toplulukları ile moleküllerin uç uca eklenmesiyle ya da çapraz bağlanmasıyla elde edilen polimerlerden oluşmaktadır. Bir maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri o maddeyi oluşturan moleküllere bağlıdır. Moleküllerin özelliklerini ise onları oluşturan atomlar ve bu atomlar arasında oluşan kimyasal bağlar belirler. Moleküllerin yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkileri belirlemek büyük önem taşımaktadır. Çünkü moleküllerin kimyasal reaksiyonlara katılma yeteneği ve oluşturdıkları maddelerin özelliklerinin belirlenmesi için yapısal özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bundan dolayı da moleküllerin yapısal özelliklerini belirlemek için birçok araştırma yapılmıştır[1].

Hidrazitler açıl grubunun ismine hidrazin veya asit ismi ya da asitten “ik” eki çıkarıldıktan sonra hidrazit sözcüğü eklenerek adlandırılır. Biyolojik aktif organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Reaktif azometin grubu içermesinden ötürü hidrazon / hidrazid türevleri yeni ilaç geliştirmede büyük oranda faydalıdır. $R_1R_2C = N-NHR$ grubuna katılmak üzere aldehitler ve ketonlarla reaksiyona sokularak farklı hidrazin türevleri elde edilir. Organik sentezde geniş bir kullanım alanı olan önemli bir bileşik sınıfını oluşturan hidrazinler ve türevleri geleneksel olarak karbonil bileşiklerinin türetilmesi ve karakterizasyonda reaktif olarak kullanılmıştır[2-4]. Son zamanlarda hidrazitler-hidrazonlar, anti-bakteriyel, mantar önleyici, iltihap önleyici, sıtmaya karşı ve tüberküloz aktivitelerini kapsayan çeşitli biyolojik özelliklerinden dolayı büyük önem kazanmıştır[5-10]. Elektrofilik ve nükleofilik reaktiflerle reaksiyona girme yeteneğinden dolayı, hidrazonlar organik sentezlerde yaygın olarak heterosiklik bileşiklerin hazırlanmasında kullanılır.

Hidrazinlerin keton ya da aldehitlerle reaksiyonu sonucu oluşan hidrazon bileşikleri ilaç ve tıp alanında önemli bir yere sahiptir. Bu bileşiklerin antimikrobiyal, antidepresan, analjezik, antiinflamatuvar, antitümör, anti-HIV, antikanser, antikonvülsan, antitüberküloz, antisıtma gibi çeşitli biyolojik aktiviteleri vardır [11]. Bir azometin protonu teşkil eden $-NHN=CH-$ yapısına sahip olan hidrazonlar yeni ilaç geliştirmede önemli bir bileşik sınıfını oluşturmaktadır. Birçok araştırmacı bu yapıları kullanarak yeni bileşikler sentezlemiş ve biyolojik aktivitelerini değerlendirmiştir. Bu çalışmalar

çeşitli biyolojik aktiviteye sahip yeni hidrazonlar geliştirilmesine rehber olmuştur [12-13].

Benzohidrazid ve türevlerinin yapısında -CO , -NH- ve -NH₂ fonksiyonel gruplarını bulunduran polifonksiyonel moleküllerdir. Bu bileşiklerin birçok reaksiyonunda -NH₂ grubu nükleofil olarak hareket eder[14]. R(Ar)NHNH₂ yapısındaki hidrazinler kuvvetli bir indirgen olup sulu çözeltilerinde bazik özellik gösterir. Boya, mürekkep, kauçuk ve plastik ürünlerde, patlayıcı maddeler, mantar öldürücü ilaçların yapımında, su arıtmada korozyon önleyici olarak, aromatik aminlerin stabilizasyonun da kullanılmaktadırlar [15].

Verem hastalığı tüberküloz olarak adlandırılan bakterilerden kaynaklanan ve milyonlarca insanın ölümüne sebep olan bir hastalıktır[16,17]. XX. yüzyılın sonlarından itibaren mikrobiyal enfeksiyonların görülme sıklığının antimikrobiyal direnç sonucu arttığı kabul görmektedir[18,19]. Bundan dolayı verem tedavisinde kullanılan ilaçların yetersiz kalması, bu ilaçlara direnç geliştirmiş patojenik mikroorganizmalara karşı etkin olan yeni bileşiklerin bulma arayışı ve sentezi önem kazanmıştır. B₃ vitamini gibi bilinen nikotinik asidin izomeri olan izonikotinik asidin hidrazidi-izoniazid(INH) son zamanlarda verem hastalığının tedavisinde kullanılan beş ilaçtan biridir [20].

Etki mekanizması hücrede [21-23] ve moleküler [24] seviyede incelenmiş olan izoniazid son yıllarda bir çok araştırmacının dikkatini çekmektedir. İzoniazid türevlerinin antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğu öğrenildikten [25] sonra bir çok izoniazid türevi sentezlenerek antimikobakteriyal, antiviral, antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmaya başlanmıştır [26-28]. Sentezlenen izoniazid türevlerinden bazılarının metal komplekslerinin de antimikrobiyal, antibakteriyal aktiviteleri test edilmiştir [29-31].

Bilinen izonikotinohidrazid türevi olan hidrazonların az bir kısmının kristal yapıları çözülebilmıştır [32-34]. Birçok metal iyonları ile kolayca dayanıklı kompleksler oluşturmaları sebebiyle hidrazonlar anorganik kimyada önemli rol oynamaktadırlar. Biyoanorganik kimya alanındaki son gelişmeler de hidrazon komplekslerine olan ilgiyi artırmıştır.

Hidrazit ve benzohidrazit türevlerinin sentezi, yapısal özellikleri ve bunların kullanım alanları ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları:

Tutuk B. ve arkadaşlarının 2012 yılındaki yapmış olduğu çalışmada mikrodalga ışınlama kullanarak N'-benziliden salisilik asit hidrazit türevlerinin hazırlanması için çözücü içermeyen, çevre dostu ve basit bir yöntem geliştirmişlerdir [35].

Pradeep K. ve arkadaşlarının çalışmalarında, fizikokimyasal parametreler ile ikame edilmiş hidrazid türevlerinin antimikrobiyal aktivitesi arasındaki ilişkiyi anlamak için 2008 yılında QSAR incelemesi yapmışlardır. Bir dizi ikame edilmiş hidrazit türevi sentezlenmiş ve bunların in vitro antimikrobiyal aktiviteleri dört temsili mikroorganizmaya karşı değerlendirilmiştir. Bu çalışmaları ile aromatik halkada halo grubunun varlığının antibakteriyel etkinliği arttırdığını, nitro grubunun varlığı ise ikame edilmiş hidrazitlerin antifungal aktivitesini arttırdığını göstermiştir [36].

Ghods M. Z. ve arkadaşları asimetrik sentezde hidrazid bileşiklerinin rolü üzerine 2016 yılında bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada hidrazitlerin reaktif bileşikler olduğu ve kiral hidrazitlerin farklı asimetrik sentezlerde faydalı katalizörler olduğu bulunmuştur [37].

2016 yılında Jubie S. ve arkadaşlarının “N1 [(Süstitüe Fenil) Benziliden] Benzohidrazitlerin Sentezi ve İn-vitro Kanser Önleyici Taraması” adlı çalışmaları sonucunda test edilen bileşiklerin tümü insan akciğer karsinomu hücre çizgisinin büyümesini doza bağlı bir şekilde inhibe edebildiği görülmüştür [38].

Neslihan M. “Benzohidrazid türevleri ile laktoperoksidaz enziminin afinite tekniği kullanılarak memeli sütlerinden saflaştırılması” üzerine 2016 yılında bir tez çalışması yapmıştır. Bu çalışma sonucunda tek kademede ve ucuz maliyette laktoperoksidaz (LPO) saflaştırması yapabilen benzohidrazid türevlerinden 4-amino-3-bromobenzohidrazid ve 4-amino-3-klorobenzohidrazid molekülleri sentezlenmiştir [39].

Xiaojun G. ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada farklı sayıda hidrazit grubuna sahip iki simetrik hidrazit türevi sentezlemiş ve bunların anyona verdikleri tepkileri incelemiştir. Hidrazit türevlerinin anyona karşı yüksek düzeyde seçici tepki verdikleri görülmüştür. Bir hidrazit grubu bulunanın F^- ye tepki verdiği, iki hidrazid grubu bulunanın ise F^- ve AcO^- ya tepki verdiğini göstermişlerdir [40].

Güventürk U. ve arkadaşları (1-Naftilmetiliden)İzonikotinohidrazid molekülünün yapısal ve elektronik özellikleri üzerine 2017 yılında bir çalışma yaparak teorik olarak incelemiştir. Bu çalışmada teorik hesaplamalar sonucu elde edilen birinci-derece hiperpolarizebilite değerleri, üre molekülünden çok büyük olduğu belirlenmiştir. Bu özellik molekülün potansiyel bir NLO materyal adayı olduğunu ve optik materyal olarak kullanılabileceğini göstermektedir [41].

Literatürde görüldüğü üzere hidrazit moleküllerinin yeni türevlerinin sentezlenmesi ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında N-Benziliden - Benzohidrazid ve N-(4-Süstitüyebenziliden) Benzohidrazid türevlerinin yapısal parametreleri, elektronik, lineer ve lineer olmayan optik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi yapılmıştır. GAUSSIAN 09 paket programında, Hartre-fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT/B3LYP)ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanarak N-Benziliden - Benzohidrazid ve N-(4-Süstitüyebenziliden) Benzohidrazid türevleri geometrik optimizasyonları durumuna getirilmiş ve yapısal parametreleri, elektronik enerji, dipol moment, polarizibilite, hiperpolarizibilite, titreşim, IR ve Raman spektrumları ve HOMO-LUMO değerleri hesaplanmıştır. Yine aynı yöntemler kullanılarak potansiyel enerji eğrileri ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritaları hesaplanmıştır.

2.TEMEL BİLGİLER

2.1.Hesaplamalı Kimya

Kimya geleneksel olarak deneysel bir bilimdir. Deneysel kimyada herhangi bir bileşik üzerinde çalışabilmek için o bileşiğin laboratuarda sentezlenmesi veya doğada bulunup, bulunduğu kaynaktan izole edilmesi gerekmektedir. Bunlar sağlanmadan herhangi bir bileşikle ilgili hiçbir inceleme yapılamaz. Teorik kimya, kimya biliminin, moleküllerin davranışları ile özelliklerini anlamak, moleküler olayları taklit etmek (simülasyon), yeni moleküllerin özelliklerini tahmin etmek için fizik, matematik ve bilgisayarlardan yararlanan dalıdır.

Hesaplamalı kimya ise teorik kimyanın, kimyasal problemleri kuantum mekaniği veya klasik fizik kurallarını kullanarak bilgisayar ve bilgisayar programları yardımı ile çözmeyi amaçlayan branşıdır. Hesaplamalı kimyada, nümerik olarak temsil edilen moleküler sistemlerin özellikleri ve davranışları kuantum ya da klasik fizik denklemlerinin çözülmesi ile belirlenir.

Hesaplamalı kimyada, deneysel kimyanın tam tersine hiçbir sentezleme, ayırıştırma, spektrometre, fiziksel ölçüm vs. yapmaksızın yalnızca hızlı bilgisayarlar ve sofistike programlarla kimyasal önemi olan hemen hemen her çeşit bilgiyi elde etmek mümkündür. Yeni teorik yöntemlerin geliştirilmesine değil doğrudan kimyasal problemlere uygun sonuçlar bulmaya yoğunlaşmıştır. Tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde bakar ve moleküler yapının en kararlı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, yapısal ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar. Bilinmeyen moleküller, reaktif ara ürünler, reaksiyonların geçiş konumları hatta var olmayan maddeler bile hesapsal yöntemlerle incelenebilmektedir.

Avantajları

- * Her çeşit moleküle uygulanabilir
- * Kolay oluşu
- * Ucuz oluşu
- * Tehlikesiz oluşu

Dezavantajları

- * Yöntemlerin limitasyonları vardır
- * Her yöntem her zaman doğru sonuçlar vermez, uygun yöntemi seçmek çok önemlidir

Şimdiye kadar yapılan çalışmalar göstermiştir ki eğer doğru yöntemler seçilerek hesaplamalar yapılırsa sonuçlar güvenilir ve deneysel olarak da ispatlanmalarına ihtiyaç yoktur. Ancak hesaplamaları tamamen deneylerin yerini alan yöntemler olarak görmek yerine NMR, geometri optimizasyonu, kütle spektrometresi vs. gibi kimyayı anlamak için kullandığımız araçlar olarak görmek gerekir.

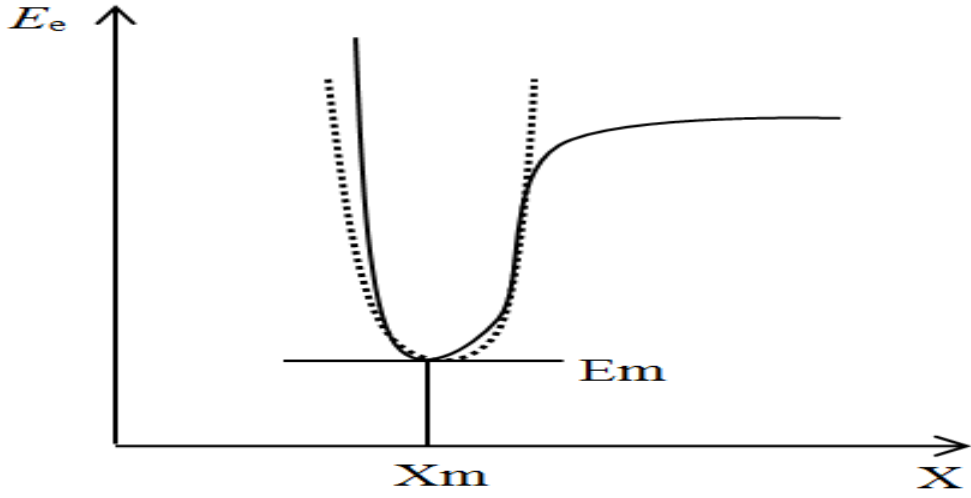
2.2. Molekül Geometrisi ve Optimizasyon

Molekül enerjisinin ve diğer özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında, molekülün geometrisi çok önemlidir. Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Molekül geometrisindeki en küçük değişiklikler bile, molekülün enerjisini etkiler.

Geometrik optimizasyon, molekülün başlangıçta programa tanımlanan geometrisinin serbest bırakılarak programın molekülü en kararlı halindeki geometrisine getirmesini sağlamaktır. Moleküllerin en kararlı olduğu durumlar da enerjilerinin minimum olduğu atomik dizilişlere karşılık gelir [42]. Geometrik optimizasyon gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak da bilinir.

Bütün hesaplamalar moleküler yapı belirli bir geometrideyken yapılır ve molekül yapısında oluşan herhangi bir değişim molekülün enerjisinin ve diğer birçok özelliğinin değişmesini sağlar. Molekülün yapısındaki küçük değişimler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığına potansiyel enerji yüzeyi (PES) denir [1].

İki atomlu molekülde bağ gerilmesini ifade eden elektronik enerji grafiği şekil 2,1'de verilmiştir. Bu grafikte E_m minimum enerji nokta ve X_m minimum enerjiye karşılık gelen koordinat noktaları bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Elektronik Enerji Grafiği[33]

Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile ifade edilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(X - X_m)^2 \quad (2.1)$$

Bu ifade de G enerjinin, konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabitidir. Kuvvet sabiti;

$$G = \frac{d^2E}{dX^2} \equiv k \quad (2.2)$$

ile ifade edilir.

Gradyent vektörü;

$$\langle g \mid \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \dots \right) \mid \quad (2.3)$$

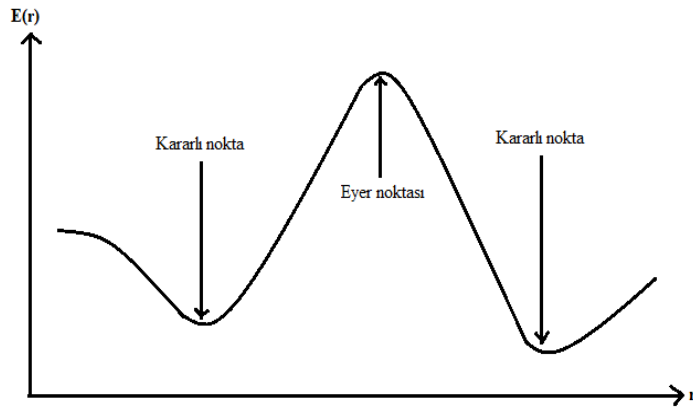
Burada E enerji, x_1 ve x_2 ise konumdur. Bu aşamada verilen gradyent vektörü bulunur ve sonrasında bu vektörü sıfır yapan noktaları hesaplanır.

$$\langle g \mid = (0, 0, \dots) \quad (2.4)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar bize minimum enerjili durumu verir ve molekülün bu durumdaki geometrisi de denge durumu geometrisidir. Potansiyel enerji yüzeyinde bir molekül için birden çok maksimum ve minimum noktaları bulunur. Bu minimum noktaları sistemin dengede olduğu konumdur ve bunlara lokal minimum denir. “ local minimumların” en düşük enerjisine ise “global minimum” olarak adlandırılır. Bir molekül için farklı minimumlar, farklı yapısal izomerlere ve farklı konformasyonlara karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde yerel maksimum olan noktalara eğer noktaları (saaddle point) denir. “ E_{eyer} ”noktası iki kararlı yapı arasındaki geçiş halidir ve şekil 2.2 de verilmiştir.

Geometrik optimizasyon bu geçiş yapılarını da araştırmaktadır. Minimum ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır, kuvvet gradyentin negatiftir. Bundan dolayı bu noktalarda kuvvet sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara “kararlı noktalar” denir ve başarılı geometri optimize hesaplamaları bu kararlı noktaları bulmak için yapılır.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini ifade eder. Kuvvet sabitleri bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak sonraki aşamanın belirlenmesinde yol gösterir. Hesaplamalar minimum değere ulaşmaya kadar devam ettirilir. Optimizasyon işleminin tamamlanması için bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametreler ile hesaplanan değerler arasındaki farkın ihmal edilebilir duruma gelmesi gerekir[1,43-46].



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

2.3. Konformasyonel Analiz

Bir molekülde sadece sigma bağı (tek bağ) etrafında dönmeler vardır. Sigma bağı etrafında grupların dönmesi sonucunda meydana gelen geçici molekül şekillerine molekülün konformasyonları denir. Grupların sigma bağı etrafında dönmeleri sonucu molekülün uğradığı enerji değişiminin analizine de konformasyon analizi denir.

Moleküllerin farklı konformasyonları onların farklı özellikler göstermesine sebep olabilir. Örneğin bir biyomolekülün bir fonksiyonu için o molekülün belirli bir konformasyonda bulunması gerekir. Buda genellikle düşük enerjili konformasyonlarıdır.

Büyük biyomoleküllerin düşük enerjili haldeki konformasyonlarını bulmak için konformasyonel analiz yapmak gerekir.

2.4. İndüklenmiş Dipol Moment

Polar bağa sahip bir molekül dış bir elektrik alan etkisinde kaldığında, moleküldeki bağ elektrik alanının varlığı ile bir döndürme kuvveti etkisinde kalır. Bu kuvvetin büyüklüğü polarlık arttıkça artar yani bağın polarlığı ile doğru orantılıdır. Bu döndürme etkisinin ölçüsü olan dipol moment $e \times d$ eşitliği ile hesaplanır. Burada e yük, d ise yükler arası uzaklıktır. Molekülün toplam dipol momentini ise moleküldeki bağ dipol momentlerinin vektörel toplamıdır. Toplama işlemi yapılırken bağ momentlerinin doğrultuları önemli olduğundan dolayı dipol moment, molekülün polarlığının bir ölçüsüdür. Dipol moment birimi Debye (D) olarak tanımlanır [47].

Elektronegatiflikleri farklı olan atomların kovalent bağ yaparken ortaklaşa kullandıkları elektronlar bağ elektronları olarak adlandırılır. Bu bağ elektronlarını, elektronegatifliği büyük olan atom kendine daha çok çeker. Bundan dolayı; elektronegatifliği büyük olan atoma yakın bölgede kısmi negatif yük (δ^-), elektronegatifliği küçük olan atoma yakın bölgede kısmi pozitif yük (δ^+) oluşarak bağda polarlaşma meydana gelir. Hidrojen ve karbon atomlarının yaptıkları kovalent bağlar daha az polar olurlar ve bundan dolayı, moleküllerin dipol momentleri üzerinde klor atomunun etkisi daha baskındır [48].

2.5.Polarizebilite ve Hiperpolarizebilite

Polarizebilite, bir molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği doğrusal tepkidir. Elektrik alan etkisinde kalan molekülün şeklindeki değişim polarizebilite ile belirlenir. Molekül sisteminin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin ölçüsü olan polarizebilite, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir [49]. Diğer elementler ile karbon atomu arasındaki bağlar sigma ve π bağlarıdır. Genellikle çizgisel olmayan optik özelliklere sahip organik moleküller π bağı yapan moleküllerdir ve π bağındaki elektronların polarizebilitesi moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özelliklerini belirler [47].

Hiperpolarizebilite, elektrik alan uygulanan bir molekülün dipol momentinin, bu elektrik alana karşı gösterdiği doğrusal olmayan tepkinin bir ölçüsüdür.

2.6. Spektroskopi

Elektromanyetik ışmanın madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi denir. Yapı tayininde kullanılan analitik bir tekniktir. Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışına ile etkileşimi sonucu oluşan dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur.

2.6.1.Moleküler Spektroskopi

Moleküler spektroskopisi, molekül ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini (ışınımın soğurulması ve yayılması) inceler. Bu etkileşim sonucunda moleküllerin titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Moleküllerin titreşim hareketi infrared (IR) ve raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenmektedir. Bu yöntemlerle molekülün yapısı (molekülün simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arası açılar) ve fiziksel, kimyasal özellikleri (bağ kuvvetleri, elektronik dağılım, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler) tanımlanabilir [50].

2.6.2. İnfrared(IR) Spektroskopisi

İnfrared bölgede tüm frekansları içeren dalga, numune üzerine gönderilerek soğurulan ışık incelenir. Soğurulan elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektriksel dipol momentinin etkileşmesi incelenir. IR spektroskopisi, moleküllerin IR ışığını (0,78-1000 μm dalga boylu veya 12800-10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

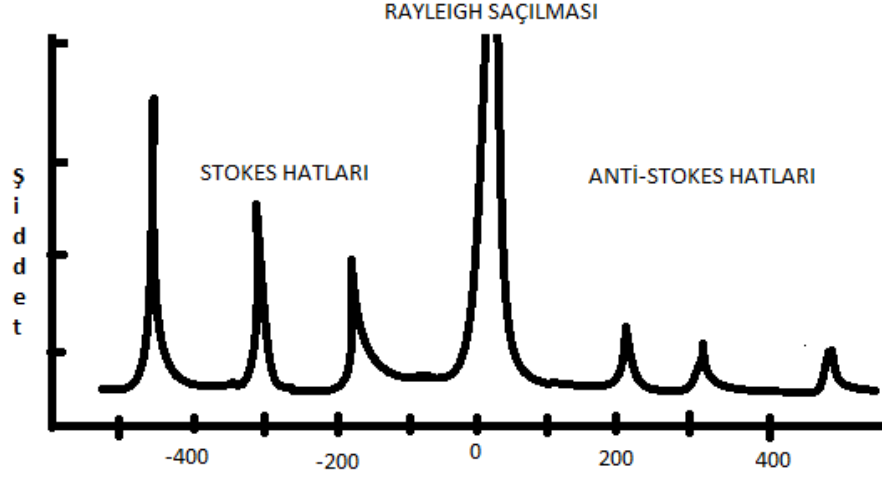
IR spektroskopisi, moleküldeki bağların titreşim frekanslarını ölçmek ve moleküldeki farklı karakteristik soğurma frekansına sahip fonksiyonel gruplar hakkında bilgi elde etmek için kullanılmaktadır. Molekülün titreşim hareketleri tarafından IR ışınlarının absorplanması nedeniyle IR spektroskopisi titreşim spektroskopisi olarak ta adlandırılabilir. Molekülün IR ışınını absorblayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olmalıdır. Molekülün frekansı ile üzerine düşürülen IR ışınının frekansı eşit olduğunda absorpsiyon gerçekleşir [51].

2.6.3. Raman Spektrometresi

Bir madde üzerine soğuramayacağı bir frekansta (görünür bölge veya UV bölgede) monokromatik bir ışın demeti gönderildiği zaman maddenin çevresinde, gönderilen ışından başka oldukça sınırlı sayıda başka ışınlar da rastlanır. Çevrede rastlanan gelen ışından farklı olan bu ışınlar Raman ışınları denir. Gelen ışının frekansıyla bu ışınların frekansları arasındaki frekans farklarına Raman kaymaları denir ve bu farklar bir madde için karakteristiktir. Bu özellikten yararlanarak yapılan spektroskopiye Raman spektroskopisi denir. Raman spektroskopide ışık kaynağı olarak Ar^+ (351.1-514.5nm) ve Kr^+ (337.4-676.4) lazerler kullanılmakta olup son yıllarda Nd-YAG (1.064nm) lazer de kullanılmaktadır.

Raman saçılması, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu enerji kaybı olmaz. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Rayleigh saçılması tek bir pik

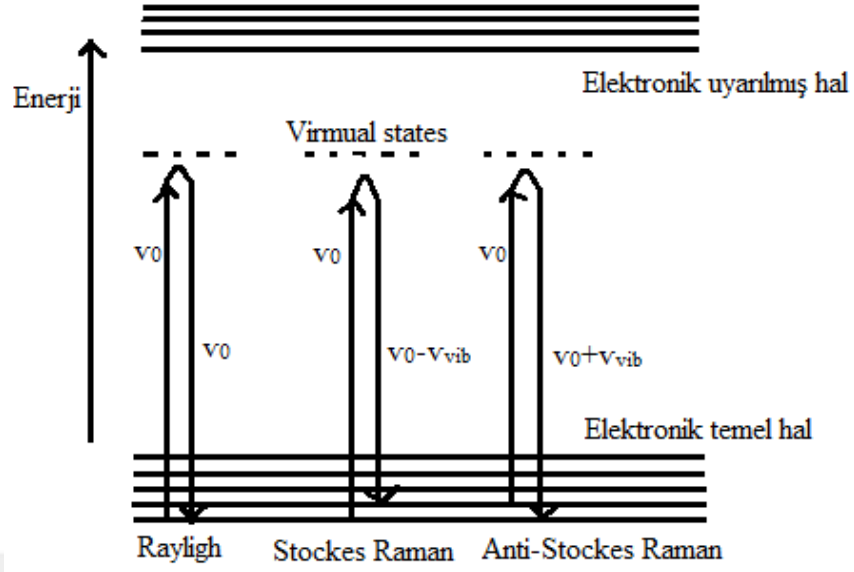
verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Esnek olmayan saçılma sonucunda foton ya enerji kaybeder (stokes shift) ya da enerji kazanır (antistokes shift).



Şekil 2.3. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri [51]

Şekil 2.3 de ki sonuçlar Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında FT-RAMAN analizi için Bruker FRA marka FRA 106/S spektrometre cihazı kullanılarak yapılan çalışmadan alınmıştır. Bu cihaz 1064 nm Nd-YAG lazer kaynaklı 0–4000 cm^{-1} aralığında ölçüm yapabilmektedir.

Moleküller, taban titreşim enerji seviyesinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde $h(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$ enerjili fotonlar yayınlayıp birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaklardır. Bu $h(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$ frekanslı saçılmaya stokes saçılması denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküller $h\nu_0$ enerjisini alarak daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller $h(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$ enerjili fotonlar yayınlayarak taban titreşim düzeyine geçerler. Bu $h(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$ frekanslı saçılmaya da antistokes saçılması denir. Burada h planck sabiti, ν_0 foton frekansını ve ν_{vib} titreşim frekansını ifade edilmiştir. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi Şekil 2.4 verilmiştir.



Şekil 2.4. Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Gösterimi

2.7. Elektronik Enerji

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda, $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ şeklinde ifade edilir. Bu ifadede E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir. E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır) ve $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş (exchange) enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir ve kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden kaynaklanır. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

2.8. Hesaplama Yöntemleri

2.8.1. Varyasyon Metodu

Varyasyon metodu, taban durum enerjisini minimize ederek bulmayı hedefleyen bir yöntemdir. Basitliği ve sonuca çabuk ulaşılması açısından en fazla kullanılan yaklaşık hesaplama tekniklerindedir. Varyasyon metodu born-oppenheimer yaklaşımına dayanır[52].

Sistemin taban durum enerjisi E_0 ve Rayleigh oranı,

$$E_0 = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \psi_d^* \hat{H} \psi_d d\mathbf{v}}{\int \psi_d^* \psi_d d\mathbf{v}} \quad (2.5)$$

Burada ψ_d normalize ise denkleminizin paydası 1 olur. Varyasyon metoduna göre $E > E_0$ dir. E' nin değeri ne kadar küçük olursa, taban durum enerjisine o kadar yakın olacak ve bunun sonucu olarak ta “ ψ_d ” deneme fonksiyonu da taban durumu dalga fonksiyonuna o kadar yakın olacaktır.

Bir sistemin içindeki değişkenler, Rayleigh oranı minimum değerine ulaşıncaya kadar değiştirilir. Sonra E' yi minimum yapan bu değişkenlerin değerleri en iyi dalga fonksiyonunu oluşturma da kullanılır[53].

Schrödinger eşitliğinin ($H\Psi = E\Psi$) her iki tarafı Ψ^* ile çarpılırsa

$$\Psi^* H \Psi = \Psi^* E \Psi \quad (2.6)$$

elde edilir.

H bir işlemcidir ve E ise bir işlemci olmadığından

$$\Psi^* H \Psi = E \int |\Psi|^2 \quad (2.7)$$

şeklinde yazılır. Bağlantının integrali alınıp E yalnız bırakılırsa;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau} \quad (2.8)$$

elde edilir. Varyasyon yöntemine göre Eş.2.8’ deki denklemde elde edilen E , E' nin gerçek değerinden (E_0) büyük olacaktır. Buna göre varyasyon prensibinin matematiksel ifadesi

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau} \geq E_0 \quad (2.9)$$

şeklindedir. Bu çok önemli sonuç ilk defa Eckart tarafından 1930 yılında ispatlanmıştır[52].

2.7.2. Hartree- Fock Yöntemi (HF)

Bir sistemin enerjisi ve diğer özellikleri Schrödinger denkleminin ($H \psi = E \psi$) çözülmesiyle belirlenir. Burada H hamilton işlemcisidir. E ise hamiltoniyen işlemcisinin enerji özdeğeri olup sistemin toplam kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamını ifade eder. Bu sistem için hamiltoniyen operatörü aşağıdaki gibidir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + e^2 \left[\sum_{\alpha < \beta}^N \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i < j}^n \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_\alpha^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right] \quad (2.10)$$

Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan ilk yaklaşım, Born-Oppenheimer yaklaşımı olmuştur. Protonun kütlesi elektronun kütlesinden çok fazla olduğundan (1840 kat), elektron çekirdeğe göre çok hızlıdır. Bu iki hareketin bu yaklaşıma göre birbirinden bağımsız olduğu kabul edilirse, çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu Ψ , çekirdek ve elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilebilir[54].

$$\psi = \psi_\zeta \psi_e \quad (2.11)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı, çekirdeğin kinetik enerjisini ihmal eder ve bu durumda Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{H}_e \psi_e = E_\zeta \psi_e \quad (2.12)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı yapıldığında Eş.2.10 ifadesi, \hat{H}_0 , \hat{H}_1 , ve \hat{H}_2 operatörleri olarak ayrı ayrı yazılır.

$$\hat{H}_0 = e^2 \sum_{\alpha < \beta} \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{i<j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

Buradaki \hat{H}_1 , i. Elektronun hamilton operatörüdür. Fakat \hat{H}_2 de hala birebir iki elektronun etkileşimi vardır. Yani çok elektronlu sistemlerin hamiltoniyen operatörü, tek elektron hamiltoniyen operatörlerinin toplamı olarak yazılamamaktadır. Bu yaklaşımdaki schrödinger denkleminin değişkenlere ayırlamaması olumsuzluğunu ortadan kaldırmak için, Hartree, Bağımsız parçacık modelini ileri sürmüştür. Bu bağımsız parçacık modeli, her bir elektronun diğer elektronlarla etkileşmediğini, çekirdeğin potansiyel alanı ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir potansiyelin etkisinde hareket ettiğini kabul eder.

$$\sum_{i<j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \sum_i^n V_1^{\text{et}}(1) \quad (2.14)$$

Böylece, her elektron kendi dalga fonksiyonuyla tanımlanır ve çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu bu tek elektron dalga fonksiyonların çarpımı olarak ifade edilir.

$$\psi(1,2,3, \dots, n) \rightarrow \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (2.15)$$

Bu ifade Hartree çarpımı olarak adlandırılır.

Fakat Hartree toplam dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarına göre anti simetrikliği içermediğinden Pauli dışarlama ilkesiyle çeliştiğinden yetersiz kalır.

1930 yılında Fock ve Slater anti simetrikliği hesaba katarak, sistemin dalga fonksiyonu nu bir determinant (Eş.2.16) şeklinde ifade etmişlerdir.

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_2(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_2) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Sistemin anti-simetrik olan dalga fonksiyonlarına göre etkin potansiyel aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$V_1^{\text{et}}(i) = \sum_{j=1}^n \int \phi_j(j) \frac{e^2}{r_{ij}} (1 - P_{ij}) \phi_j(j) d\tau_j = \sum_{j=1}^n \langle \phi_j(j) | (1 - P_{ij}) \phi_j(j) \rangle \quad (2.17)$$

Burada P_{ij} elektronların koordinatlarını değiştiren operatördür ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$P_{ij}[\phi_i(1)\phi_j(2)] = \phi_i(2)\phi_j(1) \quad (2.18)$$

Çok elektronlu sistemlerde enerjinin beklenen değeri Eş.2.19 da verilmiştir.

$$E = \langle \Phi | \hat{H} \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{H}_0 \Phi \rangle + \left\langle \Phi \left| \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) \Phi \right. \right\rangle + \left\langle \Phi \left| \sum_{i<j}^n \sum_{j=1}^n \hat{h}_2(ij) \Phi \right. \right\rangle \quad (2.19)$$

Burada Φ , tüm sistemin dalga fonksiyonudur ve elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımının lineer kombinasyonudur. Buna göre enerjinin beklenen değeri Eş. 2.20 deki gibi verilir. Bu ifadedeki ilk terim, coulomb etkileşimini, ikinci terim ise değiş-tokuş etkileşimini ifade eder.

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \sum_{i=1}^n \langle \phi_i(i) \hat{h}_1(i) \phi_i(i) \rangle + \sum_{i<j}^n \sum_{j=1}^n \langle \phi_i(i) \phi_j(j) \hat{h}_2(ij) \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle - \langle \phi_i(i) \phi_j(j) \hat{h}_2(ij) \phi_i(j) \phi_j(i) \rangle \\ &= E_0 + \sum_{i=1}^n \langle \phi_i(i) \hat{h}_1(i) \phi_i(i) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=j}^n \sum_{j=1}^n \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \hat{h}_2(ij) (1 - P_{ij}) \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

Sistemin taban durum enerjisine karşılık gelen dalga fonksiyonu , varyasyon prensibinden, dalga fonksiyonunun ortanormal olması Lagrange çarpımı ile yapılır. Bu işlemlerden sonra Hatre-Fock eşitliği [49].

$$F(i)\phi_i = \sum_j \varepsilon_{ij}\phi_j \quad i = 1,2, \dots, n \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada n, elektronların ve Fock operatörlerinin (F) sayısıdır ve bu ifadenin matris gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$F\Phi = \varepsilon\Phi = (\phi_1\phi_2 \dots \dots \phi_n) \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{22} & \dots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \dots & \dots & \varepsilon_{2n} \\ \vdots & & & \vdots \\ \varepsilon_{n1} & \dots & \dots & \varepsilon_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

2.8.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Çok atomlu moleküllerde schrödinger denkleminin çözüm yollarından olan yoğunluk fonksiyonu teorisi, hesaplamalı kuantum mekanik modelleme yöntemlerinden biridir. Elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilmesidir. Moleküller elektron gazına gömülmüş çekirdek kümesi olarak düşünülür. Elektron bulutu üzerine çekirdeğin etkisi, bir dış potansiyel olarak tanımlanır[49]. Enerjinin beklenen değeri;

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi[\rho] \hat{H} \psi[\rho] \rangle \\ &= \langle \psi[\rho] T \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] V_{ee} \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] V_{ne} \psi[\rho] \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \end{aligned} \quad (2.23)$$

olarak verilir. Dış potansiyelin enerji katkısı V_{ne} , elektron yoğunluğu ile ifade edilir.

$$V_{ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} = \sum_{i=1}^n v(r_i) \quad (2.24)$$

$$V_{ne}[\rho] = \int \psi^*(1,2, \dots, n) \psi(1,2, \dots, n) \sum_i v(r_i) dr_1 \dots dr_n = \int \rho(r) v(r) dr \quad (2.25)$$

Sistemde bulunan tüm elektronlar aynı dış potansiyelin etkisinde olup, toplam elektronik enerji fonksiyonu;

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \quad (2.26)$$

şeklinde verilir.

Buradaki $E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr$ ifadesi, Hohenberg-Kohn fonksiyoneli olarak bilinir[54,55]. Elektron yoğunluğu, minimizasyon prensibi ile belirlenir ve bu elektron yoğunluğu için varyasyon prensibinin temelidir. Herhangi bir $\rho \neq \rho_0$ deneme yoğunluğu için enerji fonksiyoneli $E_{HK}[\rho] > E_0$ şeklinde olur. Burada $\rho_0(r)$ yoğunluk, E_0 ise temel durumdaki enerjiyi ifade eder. Bu durum $E[\rho_0] = E_0$ içinde geçerlidir. Enerji fonksiyonunu minimize etmek için;

$$\delta[E_{HK}[\rho] - \mu(\int \rho(r) - n)] = 0 \quad (2.27)$$

ifadesi kullanılır. Buradaki $\mu = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r)$ belirsizlik lagrange çarpanıdır.

$E_{HK}[\rho]$ içerisindeki $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ ifadesinde $T[\rho]$ tam olarak hesaplanabilirken, $V_{ee}[\rho]$ tam olarak hesaplanamamakta ve yaklaşık çözümler kullanılması gerekmektedir.

DFT' nin pratik uygulamaları Kohn ve Sham tarafından sunulan bir yaklaşımla mümkün kılınmıştır. Elektronların birbiriyle etkileşmeyeceği bir sistem düşünüldü. Schrödinger denklemi tek elektron denklemine ayrılabilir ve bu tek elektron denklemleri de elektron yoğunluğunu ifade etmek için kullanılır.

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\phi_i|^2 \quad (2.28)$$

Burada, kinetik enerji fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i \right. \right\rangle \quad (2.29)$$

Bu etkileşmeyen sistemin enerji fonksiyonu olup, gerçek sistem için;

$$E_c = T_s[\rho] - T[\rho] \quad (2.30)$$

Bu fark, elektronların korelasyon enerjisini içermektedir. Değiş-tokuş enerjisiyle birleştirerek;

$$F[\rho] = T_s[\rho] - J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.31)$$

Burada $J[\rho]$ coulomb terimi olup, E_{xc} değiş-tokuş ve korelasyon terimidir.

Burada Eş.2.31 ifadesi;

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + V^{et}(r) = \mu \quad (2.32)$$

formunu alır ve burada $V^{et}(r)$;

$$V^{et}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.33)$$

Burada $T_s[\rho]$ ifadesi, $J[\rho]$ 'nin klasik elektrodinamikteki değeri için hesaplanabilir ve problem artık E_{xc} 'nin belirlenmesine indirgenmiştir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^{et}(r)\right]\phi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij}\phi_j \quad (2.34)$$

Enerjinin beklenen değerinin minimum olabilmesi amacıyla varyasyon prensibinde kullanılan V^{et} tek elektron fonksiyonu değiştirilerek en uygun olan seçilir ve Kanonik Kohn-Sham denklemi aşağıdaki gibi yazılır;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^{et}(r)\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.35)$$

Burada sonuç olarak, SCF prosedürü kullanılarak Kohn-Sham orbitalleri elde edilir.

E_{xc} ' yi hesaplayabilmek için E_x ve E_c şeklinde iki kısma ayrılır. Bu fonksiyonlar yerel yoğunluk yaklaşımı metotlarında (LDA) sadece elektron yoğunluğuna bağlı olup, gradyan-düzeltilmeli fonksiyonlarda ise, hem elektron yoğunluğuna hem de yoğunluğun gradyantına bağlıdır. Bir LDA fonksiyoneli tekdüze gaz modelinden aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \int \rho^{4/3} dr \quad (2.36)$$

Bu, tekdüze elektron gazı için elektron değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu değiş-tokuş ifadesi 1998 yılında Becke tarafından geliştirilerek:

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} - b \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1+6b \sinh^{-1} x)} dr \quad (2.37)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Becke tarafından buradaki b, deneysel olarak 0,0042 a.u. olarak bulunmuştur. Becke fonksiyonu LDA değiş-tokuş fonksiyonu için bir düzeltmedir[56].

1988 yılında korelasyon enerjisini için Lee-Yang-Parr yeni bir ifade türetti. 1989 yılında Mienhlich ve arkadaşları bu ifadeyi sadeleştirerek, hesaplama zamanını kısaltmışlardır[1].

2.8.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve ayrıca bu metotla korelasyon enerjileri de hesaplanamaz. Değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini DFT modelleri daha iyi hesaplar. Tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri kullanmak yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma (melez, hibrit) modeller geliştirilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok nicelikleri saf modellerden daha iyi hesaplayabilmektedir. Bu karma modellerden en çok kullanılan ve deneylerle uyum sağlayan 1993 yılında geliştirilen Becke'nin B3LYP olarak ta bilinen Lee, Young, Parr korelasyon enerjili üç parametrelilik karma metodudur[1].

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonları;

Kinetik Enerji fonksiyonları= H28, TF 27

Değiş-Tokuş Enerji Fonksiyonu = F 30, D30

Korelasyon Enerji fonksiyonları= LYP, VWN

Becke geliştirdiği üç değişkenli hibrit fonksiyonelleri ile Lee, Yang ve Parr tarafından oluşturulan korelasyon fonksiyonellerini birleştirerek karma bir modeli geliştirdiler.

$$E_{B3LYP}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.38)$$

Denklemdaki “C” katsayıları deneysel sabittirler. B3LYP modelinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LBA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LBA}^X) + C_1\nabla E_{B88}^X + E_{VMN3}^C + C_2(E_{LYP}^C - E_{VMN3}^C) \quad (2.39)$$

Burada C_0 , C_1 , C_2 katsayıları deneysel değerlerden elde edilmiş olup sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8 değerlerindedirler. Sonuç olarak B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi aşağıdaki şekilde verilir[57].

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.40)$$

2.8.5. Baz Setleri

Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel setler denir. Moleküllerin en önemli özelliklerden biri moleküler orbitallerdir. Atomlar molekülleri oluşturur ve aynı atomlar farklı moleküllerde benzer özellikler gösterirler. Bu nedenle moleküler orbital (MO), atomik orbitallerin (AO) çizgisel toplamları olarak yazılabilir. Ψ_i moleküler orbital ile Φ_μ atomik orbitaller arası bağıntı,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \Phi_\mu \quad (2.41)$$

şeklinde verilir[1].

Bu eşitlikte $C_{\mu i}$ Moleküler orbital açılım katsayıları, Φ_μ atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır.

Molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil ve yük bakımından önemli farklılıklar bulunmasından dolayı özel tanımlamalar yapılması gerekir. Bu nedenle temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel setler oluşturulur. Bu setler molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar [58].

1951 yılında Hartree Fock orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceği Roothan tarafından gösterildi. Bunun üzerine, şimdiye kadar iki önemli temel küme geliştirilmiştir.

1- Slater tipi orbital (STO)

2- Gaussian tipi orbital (GTO)

GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili, 4 seviye temel küme geliştirilmiştir ve bunlar,

a) Minimal Temel Set; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir.

(STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.

b) Split-Valence Temel Set; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir.

4-21G, 6-31G gibi.

c) Polarizasyon Fonksiyonları; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir.

6-31G*, 6-31G** gibi.

d) Difüze Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. 6-31+G*, 6-31+G** gibi.

Atomların birbirine yaklaştığı durumda, diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur ve yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisi oluşturur. Bu sorunu ortadan kaldırmak için eklenen temel fonksiyonlar polarize fonksiyonlar olarak adlandırılır.

İyonik ve uyarılmış moleküllerde elektron yoğunluğu temel durumuna göre daha dağınık olduğundan, bu durumu matematiksel olarak ifade edebilmek için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlar difüze fonksiyonlar olarak adlandırılır[58].

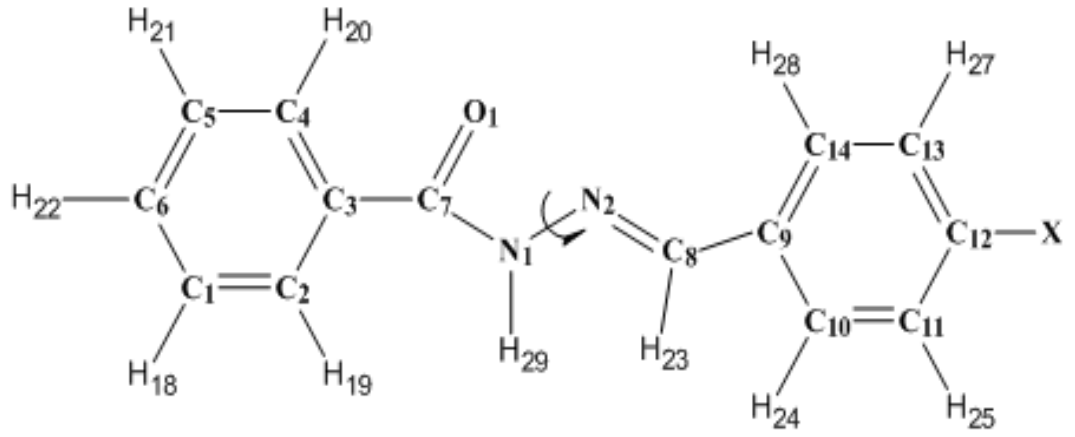
3. MATERYALVE METOT

3.1 Metot

Bu çalışmada, N'- (benziliden) benzohidrazid (I), N' - (p-florobenziliden) benzohidrazid (II), N' - (p-klorobenziliden) benzohidrazid (III) ve N' - (p-bromobenziliden) benzohidrazit (IV) moleküllerinin CI ve CII konformasyonlarının giriş dosyaları Gauss View 09 paket programında oluşturulmuştur. Tüm hesaplamalar HF ve DFT/B3LYP metotlarında, 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak Gaussian 09W paket programında yapılmıştır. Moleküllerin geometrik optimizasyonları, her iki hesaplama modelinde de hiçbir sınırlama yapılmadan hesaplanmıştır. Yapılan optimizasyonlar sonucu moleküllerin denge durumu yapısal parametreleri, bağ uzunlukları (Å), bağ ve dihedral açıları (°), elektronik enerjileri (a.u.) ve dipol momentleri (debye), polarizebilite (a.u) ve hiperpolarizebilite (a.u) değerleri elde edildi. En düşük enerji konformerini belirlemek için, I, II III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait potansiyel enerji eğrileri dihedral açısının fonksiyonu olarak Yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT/B3LYP teori seviyesinde 6-31G temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküllerin CI ve CII konformasyonlarına ait MEP haritaları DFT/B3LYP teorisi seviyesinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edildi. Moleküllerin CI konformasyonuna ait ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri GIAO yaklaşımına göre gaz fazında DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311+G (2d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, I, II III ve IV moleküllerinin her iki metotla en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) hesaplatıldı ve moleküllerin enerji aralıkları ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) incelendi. Bunlara ek olarak moleküllerin IR ve Raman spektrumu grafikleri HF ve DFT/B3LYP metotlarında elde edildi. Çalışılan moleküllerin yapısal parametreleri literatürdeki deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

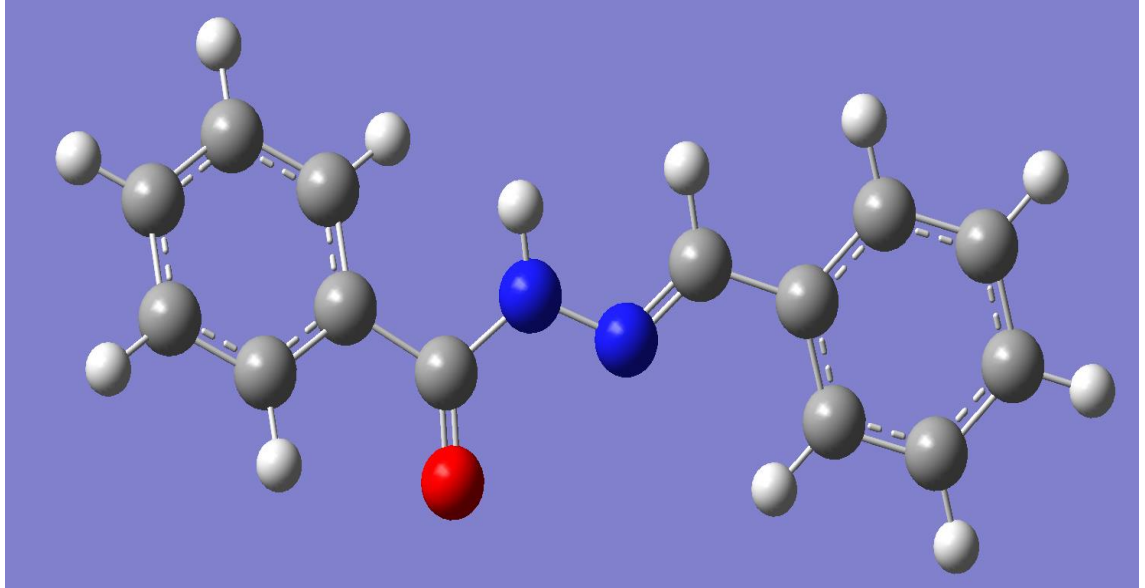
3.2 Materyal

Bu çalışmada incelenen I, II, III ve IV moleküllerinin düşük enerjili CI konformasyonuna ait kimyasal yapı şekil 3,1 de verilmiştir. Moleküllerin her iki konformasyonuna ait geometrik yapılar şekil 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9' da verildi.

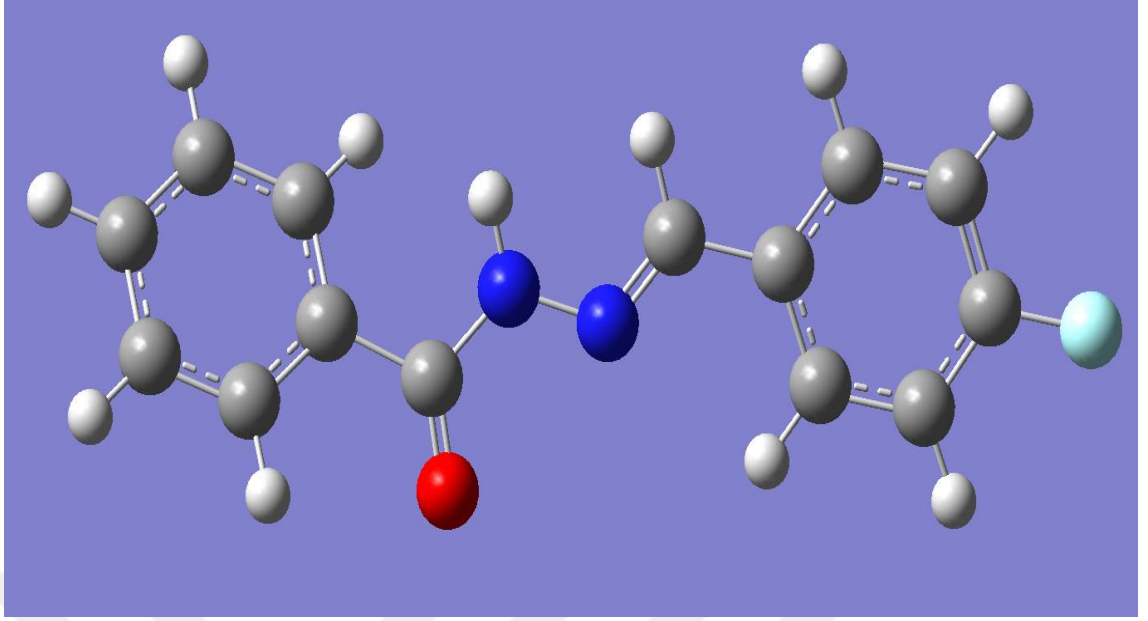


X= H, F,Cl ve Br

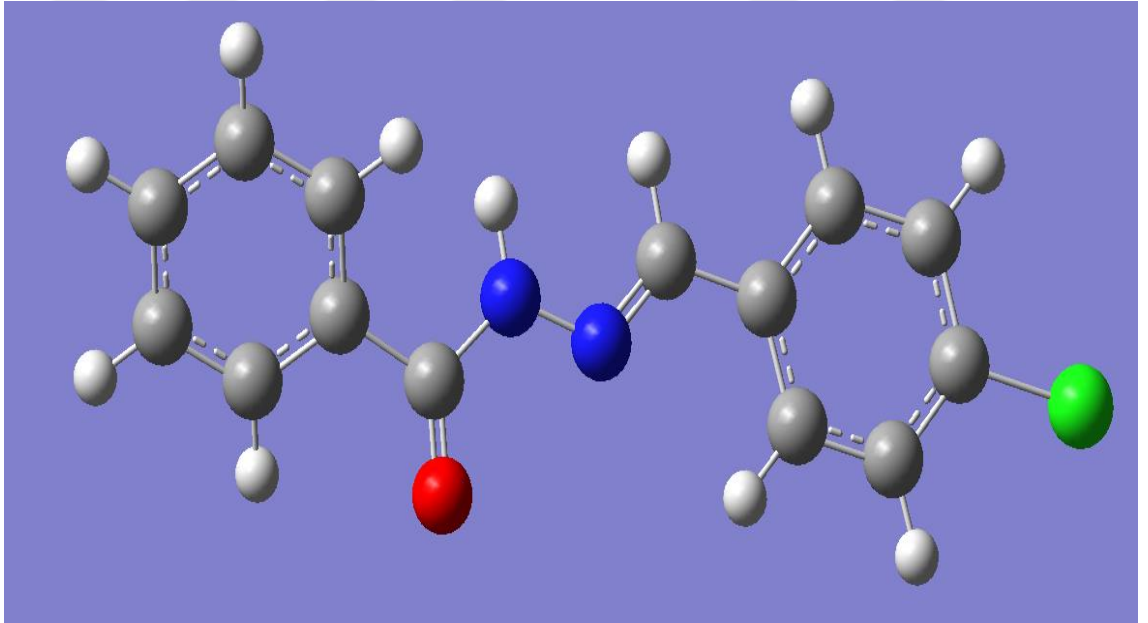
Şekil 3.1. N'-(*p*-halojen-süstitüebenziliden) benzohidrazid türevlerinin kimyasal konfigürasyonu



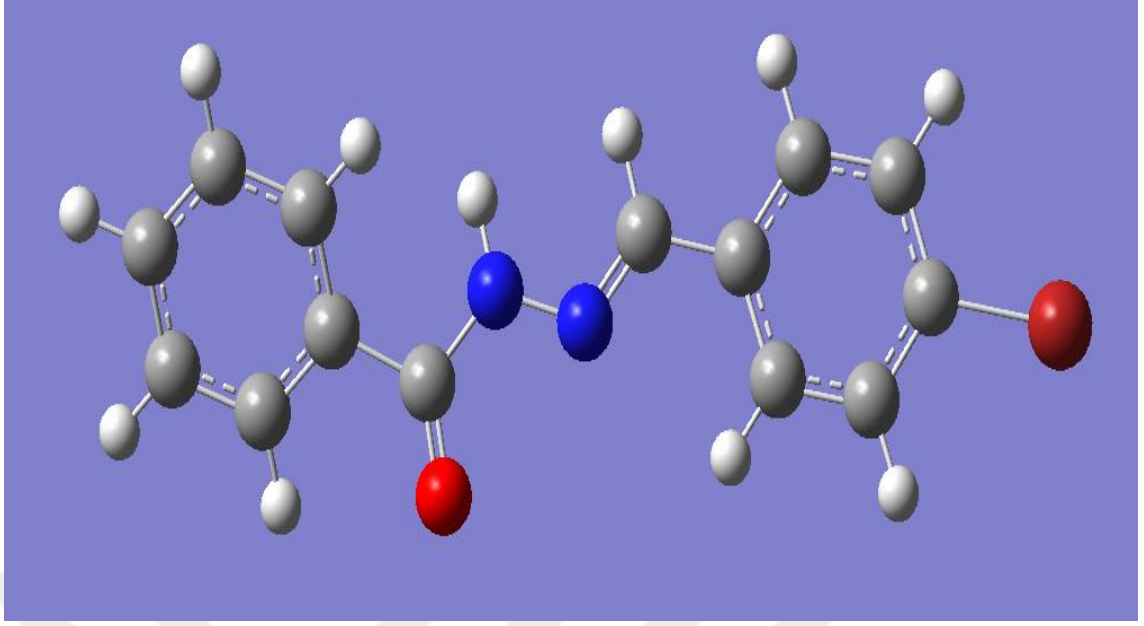
Şekil 3.2. N'-(benziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonunun Optimizasyon Durumu



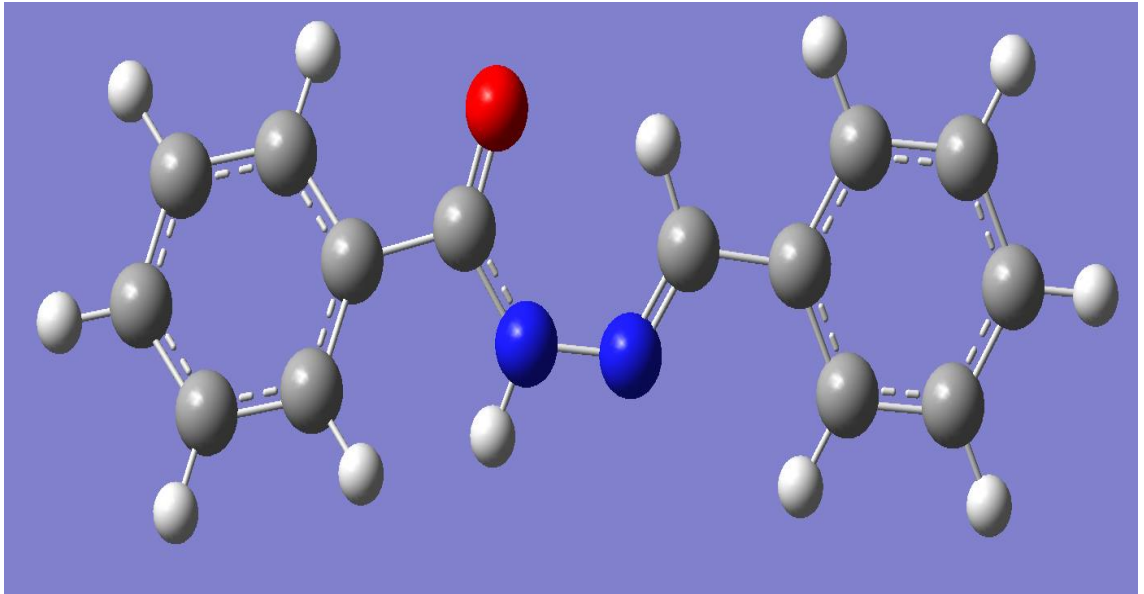
Şekil 3.3 N' - (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonunun Optimizasyon Durumu



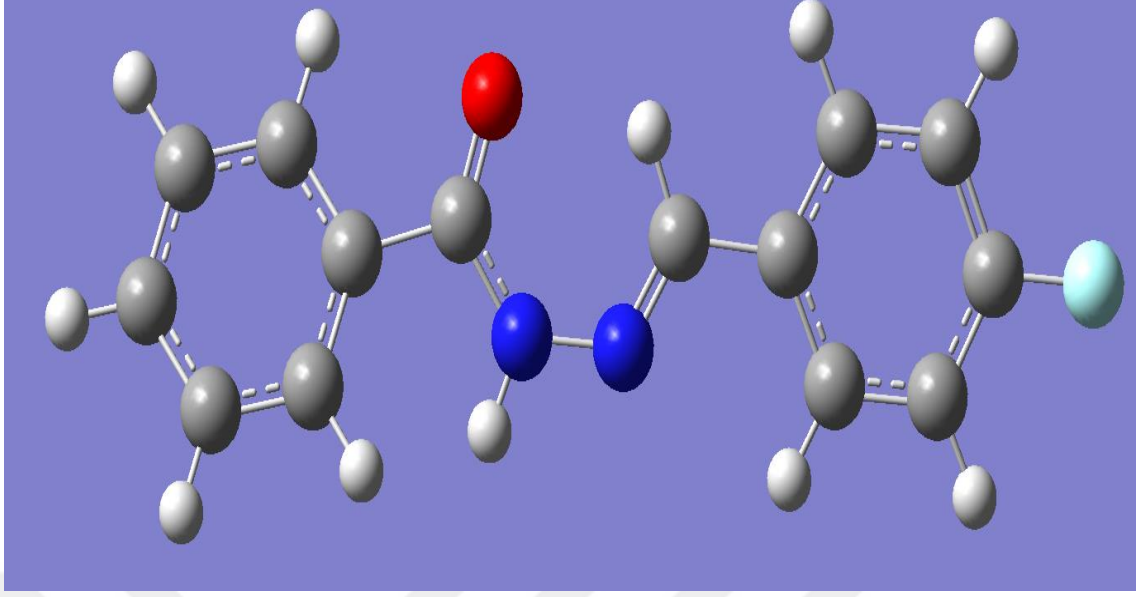
Şekil 3.4.N' - (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonunun Optimizasyon Durumu



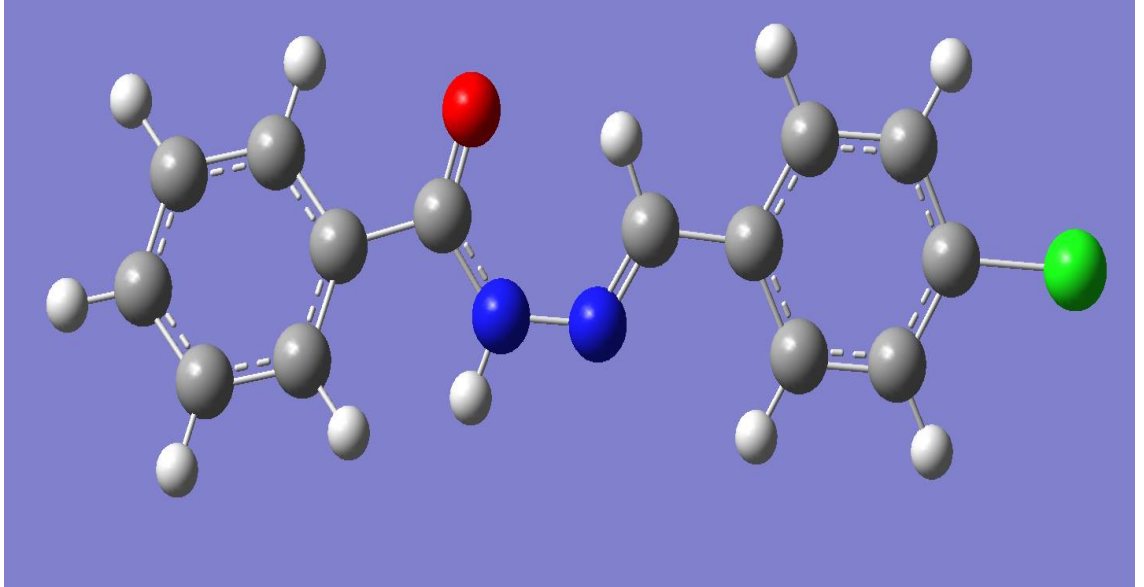
Şekil 3.5. N'-(p-bromobenziliden) benzohidrazit molekülünün CI konformasyonunun Optimizasyon Durumu



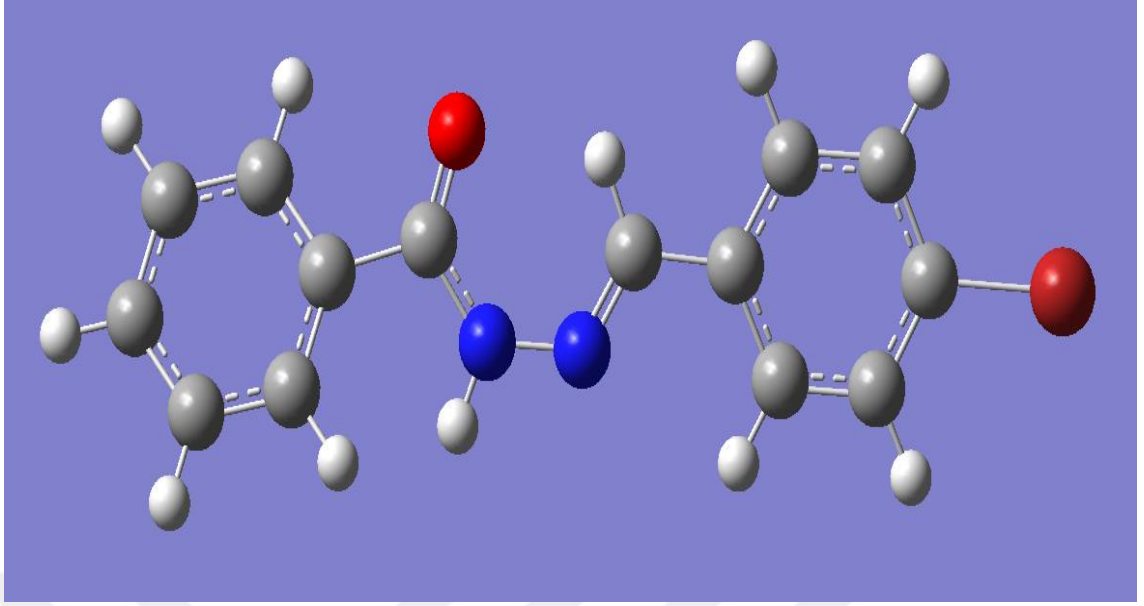
Şekil 3.6. N'-(benziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonunun Optimizasyon Durumu



Şekil 3.7. N' - (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonunun Optimizasyon Durumu



Şekil 3.8.N' - (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülününCII konformasyonunun Optimizasyon Durumu



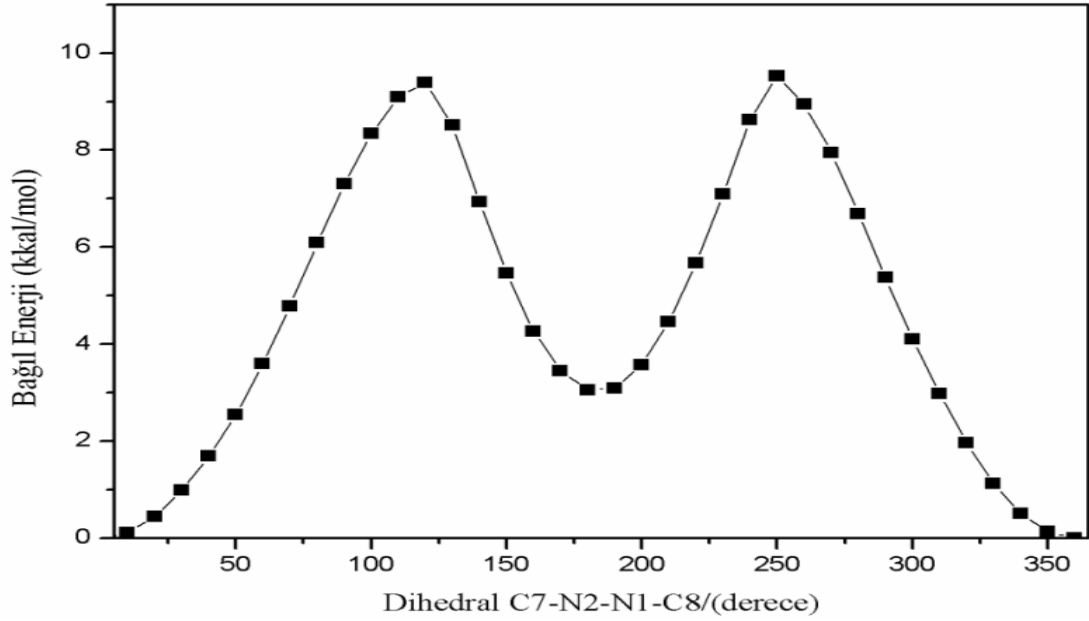
Şekil 3.9.N' - (p-bromobenziliden) benzohidrazit molekülünün CII konformasyonunun Optimizasyon Durumu

4.BULGULAR

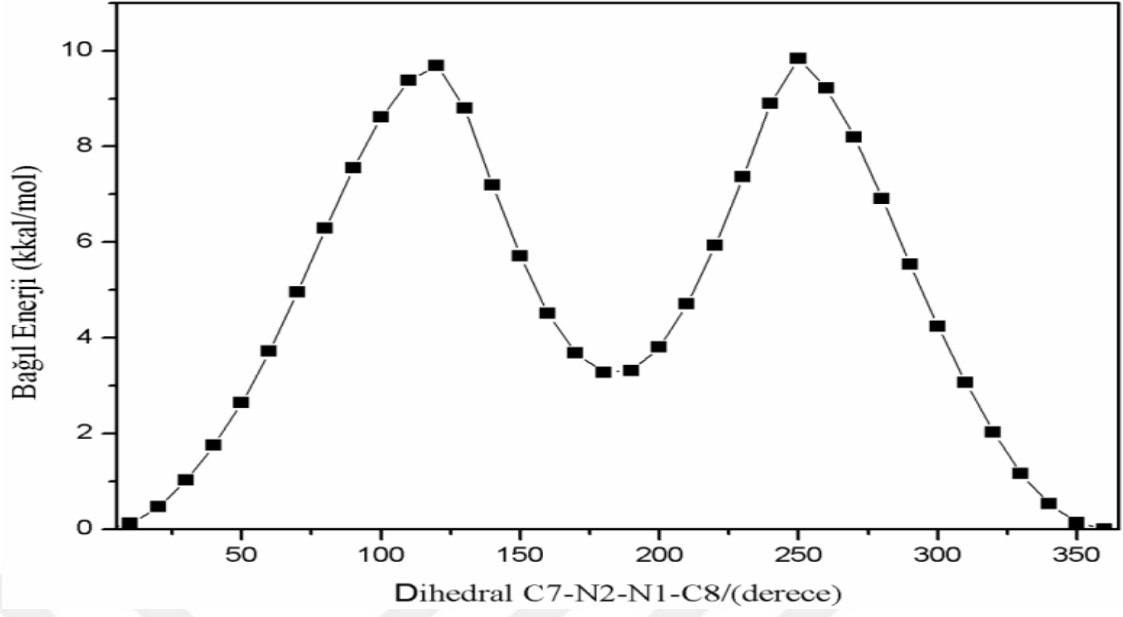
4.1. Patansiyel Enerji Eğrileri

I, II, III ve IV moleküllerinin konformasyon analizinde, potansiyel enerji eğrileri dihedral açısının fonksiyonu olarak Yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT/B3LYP teori seviyesinde 6-31G temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. C7-N2-N1-C8 torsiyon açısı N2-N1 sigma (σ) bağı etrafında 0° den 360° ye kadar 10° lik artışlarla değiştirilerek molekülün potansiyel enerjileri eğrisi hesaplandı ve aşağıdaki şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 de verildi.

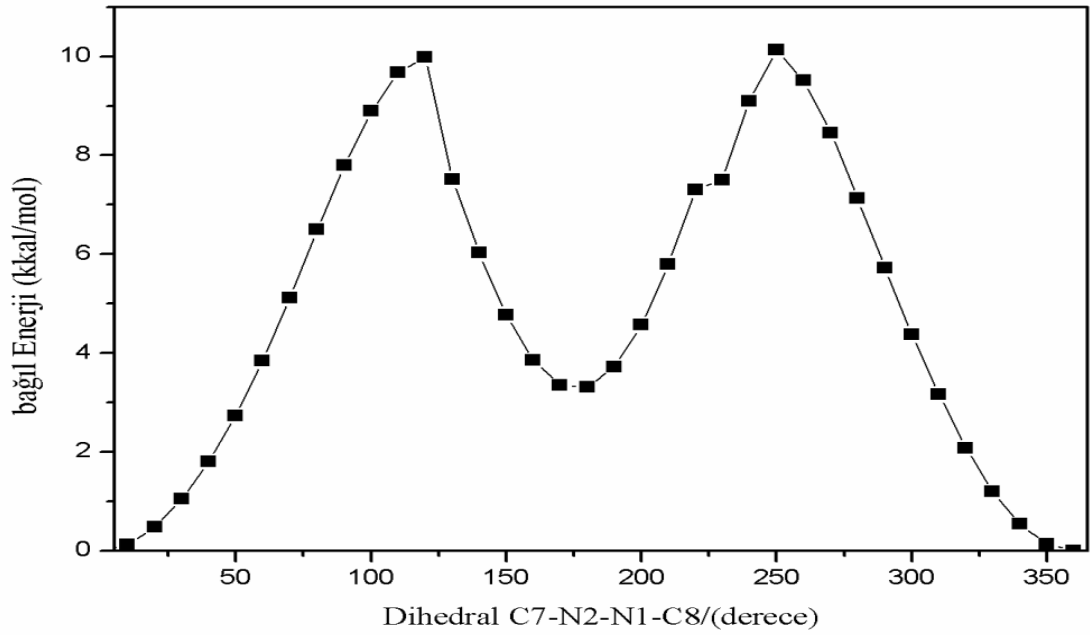
Çalışılan tüm moleküllerde potansiyel enerji eğrisinin 0° , 180° ve 360° de minimum olduğu, 100° ile 125° aralığında ve 240° ile 270° aralığında ise maksimum olduğu görüldü. Potansiyel enerjinin minimum olduğu durumlardan, 0° deki konformasyon CII, 180° deki konformasyon ise CI konformasyonu olarak tanımlanmıştır.



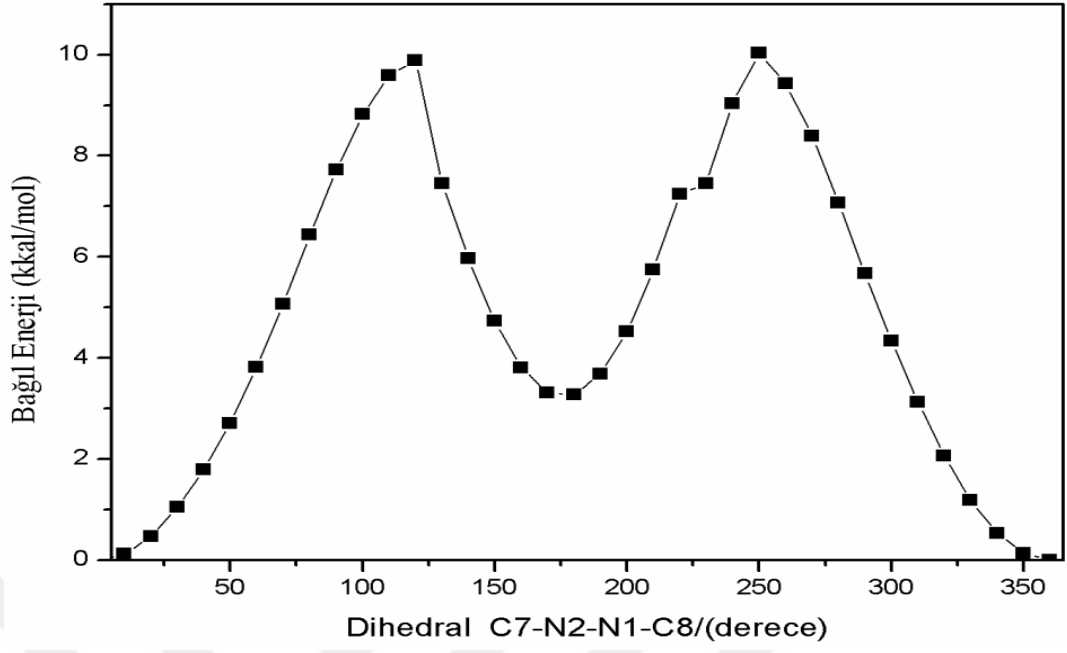
Şekil 4.1. N' - (benziliden) benzohidrazid molekülünün potansiyel eğrisi



Şekil 4.2. N' - (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün potansiyel eğrisi

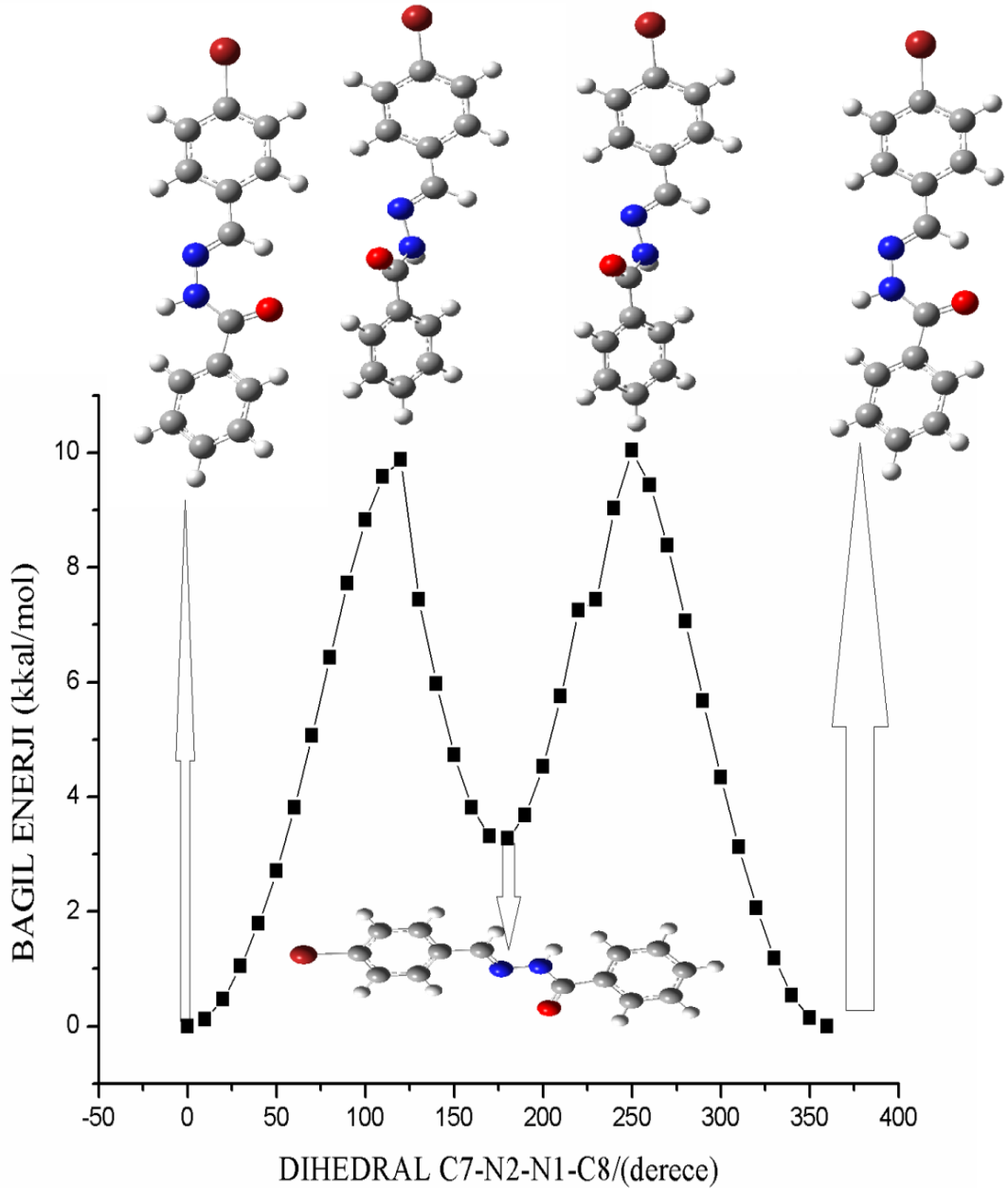


Şekil 4.3. N' - (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün potansiyel eğrisi



Şekil 4.4. N' - (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün potansiyel eğrisi

Potansiyel eğrisi üzerindeki minimum enerjili bölgelerde molekül konformasyonlarının düzlemsel olduğu, maksimum enerjili noktalarda ise düzlemsel olmadığı görüldü. Aşağıda N' - (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün dihedral açığa bağlı potansiyel eğrisi ve konformerleri verilmiştir.



Şekil 4.5. N' - (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün dihedral açığa bağlı potansiyel eğrisi ve konformerleri

4.2. Yapısal Parametreler

I, II, III ve IV moleküllerinin CI ve CII konformasyonlarına ait HF/6-311++(d,p) ve B3LYP/6-311++(d,p) yöntemleri ile hesaplanmış denge durumu elektronik enerji değerleri, dipol moment değerleri, polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri Tablo 4.2'de verildi. Her bir molekül için her iki yöntemle hesaplanan yapısal parametreler (bağ uzunluğu, bağ açıları ve dihedral açıları) EKLER' de verilmiştir. Seçili yapısal parametreler ise Tablo 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 de verilmiştir.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI ve CII konformasyonların da dipol moment değerleri hem B3LYP / 6-311 + + G(d,p) hem de HF/ 6-311 + + G(d,p) metotlarında I. molekülden IV. moleküle doğru gidildikçe arttığı ve büyüklük ilişkisinin IV>III>II>I olduğu görüldü. Aynı zamanda I. molekülden IV. moleküle doğru gidildikçe molekülün sahip olduğu toplam elektronik enerjinin ise azaldığı gözlemlendi. CI konformasyonunda her iki metotla elde edilen dipol moment değerlerinin, CII konformasyonunda elde edilen dipol moment değerlerinden daha yüksek olduğu görüldü.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI ve CII konformasyonlarında dipol momentlerinin artmasına bağlı olarak polarizabilite değerlerinde de genel olarak artışlar meydana gelmesine rağmen, hiperpolarizabilite değerlerinde farklılıklar gözlemlenmiştir.

Tablo 4.1. I,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait Molekülünün Denge durumu Elektronik enerjisi (a.u), Dipol momentini ($\mu(D)$), Polarizabilitesi ($\alpha(a.u)$) ve Hiperpolarizabilitesi ($\beta(a.u)$)

B3LYP / 6-311 + + G(d,p)				
	Electronic Energy (a.u)	μ (D)	α (a.u)	β(a.u)
I	-725.616255025	4.60	207,2864837	399,4361943
II	-824.884886696	5.35	184,234188	343,5224039
III	-1185.23903045	5.45	222,3557806	1663,559742
IV	-3299.15865231	5.45	236,0194785	1357,451357
HF/6-311++ G(d,p)				
I	-721.055476615	4.93	179,8168281	75,08920746
II	-819.936282866	5.73	178,1020045	345,5077916
III	-1179.97891671	5.91	193,3185729	297,1613501
IV	-3292.83870094	5.95	201,9758163	171,6431192

Tablo 4.2. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait Denge durumu Elektronik enerjisi (a.u), Dipol momentini ($\mu(D)$), Polarizabilitesi ($\alpha(a.u)$) ve Hiperpolarizabilitesi ($\beta(a.u)$)

B3LYP / 6-311++ G(d,p)				
	Electronic Energy (a.u)	$\mu (D)$	$\alpha (a.u)$	$\beta(a.u)$
I	-725.61837635	2.39	203,9173659	718,653136
II	-824.88732169	3.76	203,8920999	1409,427405
III	-1185.24140717	3.98	222,3557806	1663,559777
IV	-3299.16105819	4.02	232,432428	1673,457484
HF/6-311++ G(d,p)				
I	-721.057439027	2.39	177,4648001	167,1514169
II	-819.938578819	3.82	175,7859391	371,7283942
III	-1179.98117019	4.18	191,0208872	338,4353248
IV	-3292.84101846	4.26	199,7204368	232,8148011

Moleküllerin CI ve CII konformasyonlarına ait DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farkları alınarak Tablo 4.3 ve Tablo 4.4 te verilmiştir. Her iki metotla yapılan hesaplamalarda, CI konformasyonuna ait elektronik enerji değerlerinin CII konformasyonlarına göre daha yüksek olduğu görüldü.

CI ve CII konformasyonuna ait DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farklarına ($\Delta E = |E_{CII} - E_{CI}|$) bakıldığında en yüksek enerji farkı II. molekülde, en düşük enerji farkının ise I. molekülde olduğu görüldü. Burada E_{CII} , CII konformasyonuna ait elektronik enerjisi, E_{CI} ise CI konformasyonuna ait elektronik enerjisi ifade etmektedir. DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farkları Tablo 4.3 de verildi.

Tablo 4.3. Moleküllerin CI ve CII konformasyonlarına ait DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farkı

	I	II	III	IV
$\Delta E(a.u)$	0,002121325	0,002434994	0,002376720	0,002405880
$\Delta E(eV)$	0,057725496	0,066261057	0,064675305	0,065468807
$\Delta E(kcal/mol)$	1,331152651	1,527983085	1,491415567	1,509713759

HF metoduyla hesaplanan iki konformasyona ait elektronik enerjilerin farklarına bakıldığında ise en yüksek enerji farkı IV. molekülde, en düşük enerji farkının ise I. molekülde olduğu görüldü. HF metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farkları Tablo 4.4 de verildi.

Tablo 4.4. Moleküllerin CI ve CII konformasyonlarına ait HF metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farkı

	I	II	III	IV
$\Delta E(a.u)$	0,001962412	0,002295953	0,00225348	0,00231752
$\Delta E(eV)$	1,231433154	0,062477473	0,061321698	0,063064354
$\Delta E(kcal/mol)$	1,231433154	1,440733467	1,414081235	1,454266975

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında; C3-C7 bağ uzunluklarının sırasıyla 1.5035 Å, 1.503 Å, 1.5027 Å, 1.5027 Å olduğu tesbit edildi. Deneysel[59] bağ uzunluğunun ise 1.486(3) Å olduğu ve yukarıdaki teorik bağ uzunluklarıyla uyumlu olduğu görüldü. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında ise; C3-C7 bağ uzunluklarının sırasıyla 1.5039 Å, 1.5034 Å, 1.5031 Å, 1.5030 Å olduğu görüldü. Bu bağ uzunluğunun I. molekülden IV. moleküle doğru gidildikçe kısaldığı görüldü. CII konformasyonunda bu bağ uzunluğunun CI konformasyon bağ uzunluk değerlerine göre daha uzun olduğu görüldü.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında; C3-C7 bağ uzunluklarının sırasıyla 1.4962 Å, 1.5034 Å, 1.5031 Å, 1.5030 Å olduğu tesbit edildi. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde

optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında ise; C3-C7 bağ uzunluklarının sırasıyla 1.5037 Å, 1.5033 Å, 1.5031 Å, 1.5030 Å olduğu görüldü. Bu bağ uzunluğunun CII konformasyonunda I. molekülden IV. moleküle doğru gidildikçe kısaldığı görüldü. CII konformasyonunda bu bağ uzunluğunun CI konformasyon bağ uzunluk değerlerine yakın olduğu görüldü.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında; C3-C7-O bağ açılarının sırasıyla 122.7° , 122.7° , 122.8° , 122.8° olduğu tesbit edildi. Deneysel bağ açısının ise 121.9° olduğu ve yukarıdaki teorik bağ açılarıyla uyumlu olduğu görüldü. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında ise; C3-C7-O bağ açılarının sırasıyla 122.1° , 122.1° , 122.2° , 122.2° olduğu görüldü. Deneysel olarak bu bağ uzunluğu 121.9° olduğu görüldü. CI konformasyonunda bu bağ açısının CII konformasyonuna göre daha büyük olmakla birlikte, her iki konformasyon için yaklaşık olduğu deneysel verilerle de uyumlu olduğu görüldü.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında; C3-C7-O bağ açılarının sırasıyla 122.0° , 122.1° , 122.2° , 122.2° olduğu tesbit edildi. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında ise; C3-C7-O bağ açılarının sırasıyla 121.5° , 121.5° , 121.6° , 121.6° olduğu görüldü. CI konformasyonunda bu bağ açılarının CII konformasyonuna göre daha büyük olduğu görüldü.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında; C2-C3-C7-N1 dihedral açılarının sırasıyla 30.3° , 30.1° , -30.0° , -29.9° olduğu tesbit edildi. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında ise; C2-C3-C7-N1 dihedral açılarının sırasıyla 29.5° , 29.4° , 29.4° , 29.5° olduğu görüldü. Bu dihedral açılarının I. molekülden IV. moleküle doğru gidildikçe her iki konformasyon yapısında azaldığı

görüldü. CI konformasyonunda dihedral açıların CII konformasyonuna göre daha büyük olduğu görüldü.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında; C2-C3-C7-N1 dihedral açılarının sırasıyla 23.2° , 31.6° , -31.6° , -31.6° olduğu tesbit edildi.

I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş seçilmiş geometrik parametreler ele alındığında ise; C2-C3-C7-N1 dihedral açılarının sırasıyla 31.6° , 31.4° , 31.5° , 31.5° olduğu görüldü. I. molekül ile II. molekülün C2-C3-C7-N1 dihedral açıları arasında CI konformasyonunda ortalama 7° fark olduğu görüldü, CII konformasyonunda ise dihedral açıların yaklaşık aynı olduğu görüldü.

Tablo 4.5. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler.

CI-B3LYP/6-311++G (d,p)					
Bağ uzunluğu (Å)					
	I	II	III	IV	Den ^a .
C3-C7	1,5035	1,503	1,5027	1,5027	1,486
C7-N1	1,3885	1,3891	1,39	1,3903	1,349
C8-C9	1,4638	1,4632	1,4629	1,463	1,465
C8-N2	1,28	1,2798	1,28	1,2801	1,275
N1-N2	1,3558	1,3554	1,3543	1,354	1,378
Bağ açısı (°)					
C3-C7-O	122,7	122,7	122,8	122,8	121,9
N1-C7-O	123,3	123,2	123,1	123,1	123,2
C9-C8-N2	122,1	122,0	121,9	121,9	120,9
C8-C9-C10	119,2	119,4	119,4	119,4	119,1
C9-C14-H	118,9	119,0	119,1	119,1	
C7-N1-N2	121,2	121,1	121,1	121,1	120,0
C8-N2-N1	117,3	117,5	117,5	117,5	114,7
Dihedral Açısı (°)					
C2-C3-C7-N1	30,3	30,1	-30,0	-29,9	
C3-C7-N1-H	9,8	9,9	-9,9	-9,9	
N2-C8-C9-C14	-0,2	-0,3	0,3	0,4	
H-N1-N2-C8	-2,2	-2,3	2,3	2,4	

Den^a[59].

Tablo 4.6. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler.

CI-HF/6-311++G (d,p)					
Bağ uzunluğu (Å)					
	I	II	III	IV	Den^a.
C3-C7	1,5038	1,5034	1,5031	1,503	1,486
C7-N1	1,3695	1,3701	1,3711	1,3713	1,349
C8-C9	1,4760	1,4751	1,4757	1,4759	1,465
C8-N2	1,2519	1,2516	1,2516	1,2516	1,275
N1-N2	1,354	1,3538	1,3524	1,352	1,378
Bağ açısı (°)					
C3-C7-N1	114,3	114,3	114,3	114,3	121,9
C3-C7-O	122,0	122,1	122,2	122,2	123,2
C9-C8-N2	122,1	121,9	121,8	121,7	120,9
C8-C9-C10	119,1	119,4	119,4	119,4	119,1
C9-C14-H	119,3	119,3	119,4	119,4	
C7-N1-N2	120,3	120,2	120,2	120,2	120,0
C8-N2-N1	117,7	117,9	118,0	118,0	114,7
Dihedral Açısı (°)					
C2-C3-C7-N1	31,8	31,6	-31,6	-31,6	
C3-C7-N1-H	15,2	15,4	-15,3	-15,3	
N2-C8-C9-C14	-0,2	-0,3	0,2	0,2	
H-N1-N2-C8	-6,2	-6,4	6,3	6,3	

Tablo 4.7. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait B3LYP/6311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler.

CII-B3LYP/6-311++G (d,p)					
Bağ uzunluğu (Å)					
	I	II	III	IV	Den^a.
C3-C7	1,5039	1,5034	1,5031	1,503	1,486
C7-N1	1,3793	1,3796	1,3804	1,3806	1,349
C8-C9	1,4684	1,4675	1,4675	1,4676	1,465
C8-N2	1,2857	1,2856	1,2857	1,2857	1,275
N1-N2	1,3698	1,3693	1,3682	1,3679	1,378
Bağ açısı (°)					
C3-C7-O	122,1	122,1	122,2	122,2	121,9
N1-C7-O	123,5	123,4	123,4	123,4	123,2
C9-C8-N2	119,9	119,8	119,7	119,6	120,9
C8-C9-C10	118,5	118,7	118,7	118,8	119,1
C9-C14-H	118,9	119,0	119,1	119,1	
C7-N1-N2	130,9	130,8	130,7	130,7	120,0
C8-N2-N1	121,4	121,4	121,5	121,5	114,7
Dihedral Açısı (°)					
C2-C3-C7-N1	29,5	29,4	29,4	29,5	
C3-C7-N1-H	7,1	7,1	7,2	7,2	
N2-C8-C9-C14	0,2	0,3	0,4	0,5	
H-N1-N2-C8	178,2	178,2	178,3	178,3	

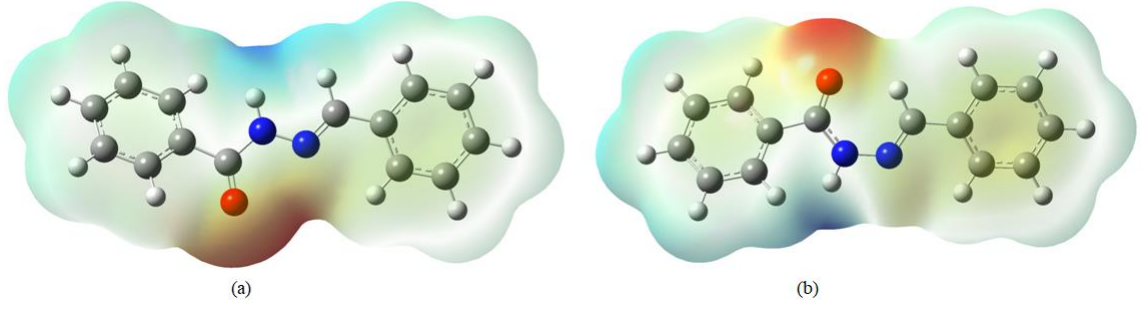
Tablo 4.8. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler.

CII-HF/6-311++G (d,p)					
Bağ uzunluğu (Å)					
	I	II	III	IV	Den^a
C3-C7	1,5037	1,5033	1,5031	1,503	1,486
C7-N1	1,3603	1,3607	1,3612	1,3614	1,349
C8-C9	1,4794	1,4782	1,4791	1,4793	1,465
C8-N2	1,2573	1,2571	1,257	1,2569	1,275
N1-N2	1,3651	1,3651	1,3633	1,3629	1,378
Bağ açısı (°)					
C3-C7-N1	114,5	114,5	114,5	114,5	121,9
C3-C7-O	121,5	121,5	121,6	121,6	123,2
C9-C8-N2	120,2	120,1	119,9	119,9	120,9
C8-C9-C10	118,4	118,7	118,7	118,6	119,1
C9-C14-H	119,3	119,3	119,4	119,4	
C7-N1-N2	129,6	129,4	129,5	129,6	120,0
C8-N2-N1	122,1	122,1	122,3	122,4	114,7
Dihedral Açısı (°)					
C2-C3-C7-N1	31,6	31,4	31,5	31,5	
C3-C7-N1-H	13,1	13,4	12,6	12,4	
N2-C8-C9-C14	0,2	0,1	0,2	0,2	
H-N1-N2-C8	-180,0	-179,9	179,4	179,3	

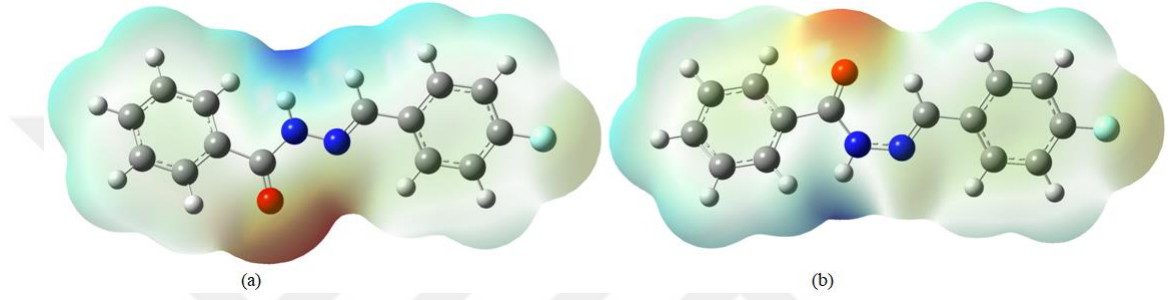
4.3.Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

MEP haritaları, potansiyel enerji haritaları ya da moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri olarak ta bilinir. Bu haritalar üç boyutlu şekiller olup, moleküllerin büyüklük, şekil ve yük dağılımını gösterir. Elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış haritasıdır. Bu haritalarda ki kırmızı olan bölgeler elektron yoğunluğu olarak zengin atom veya atom grupları olan nükleofilik bölgeleri, mavi olan bölgeler ise elektron yoğunluğu olarak fakir olan atom veya atom grupları olan elektrofilik bölgeleri göstermektedir[57].

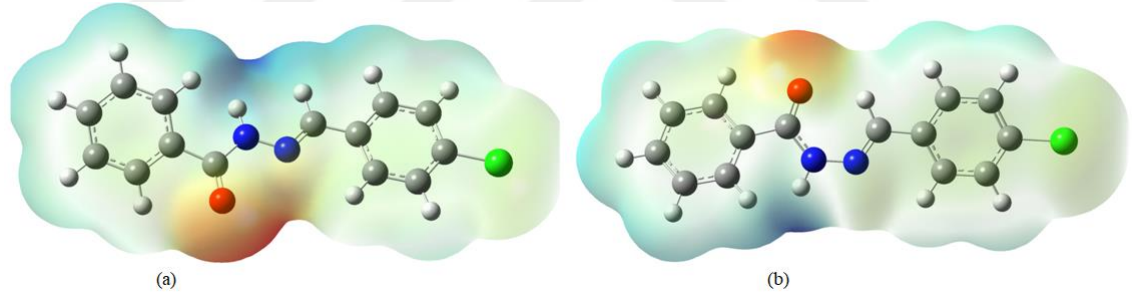
Çalışılan moleküllerin CI ve CII konformasyonlarına ait DFT/B3LYP teorisi seviyesinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilmiş MEP haritaları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



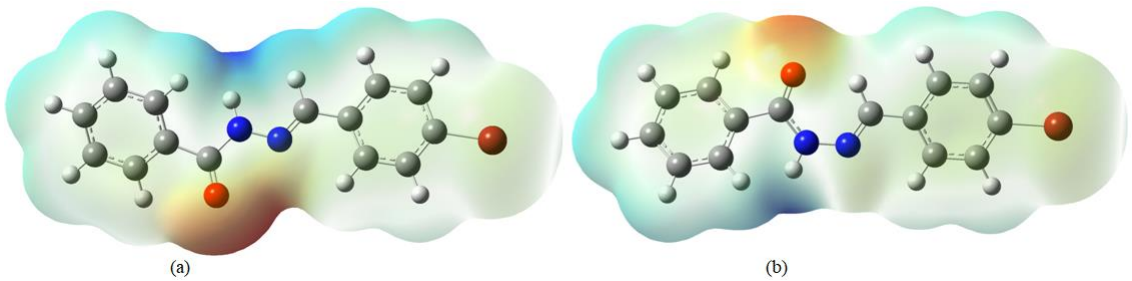
Şekil. 4.6. N' - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CI(a) ve CII(b) konformasyonlarına ait MEP haritaları



Şekil. 4.7. N' - (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI(a) ve CII(b) konformasyonlarına ait MEP haritaları



Şekil. 4.8. N' - (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI(a) ve CII(b) konformasyonlarına ait MEP haritaları



Şekil. 4.9. N' - (p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI(a) ve CII(b) konformasyonlarına ait MEP haritaları

Çalışılan tüm moleküllerin her iki konformasyonlarına ait MEP haritaları, karbonil grubu (C=O) çevresinin elektron yoğunluğunun en fazla olduğu nükleofilik bölgeye sahip olduğunu, N1-H grubu etrafının ise elektron yoğunluğu olarak fakir olan elektrofilik bölgelere sahip olduğunu göstermektedir.

4.4.Moleküllerin IR ve Raman Spektrumları

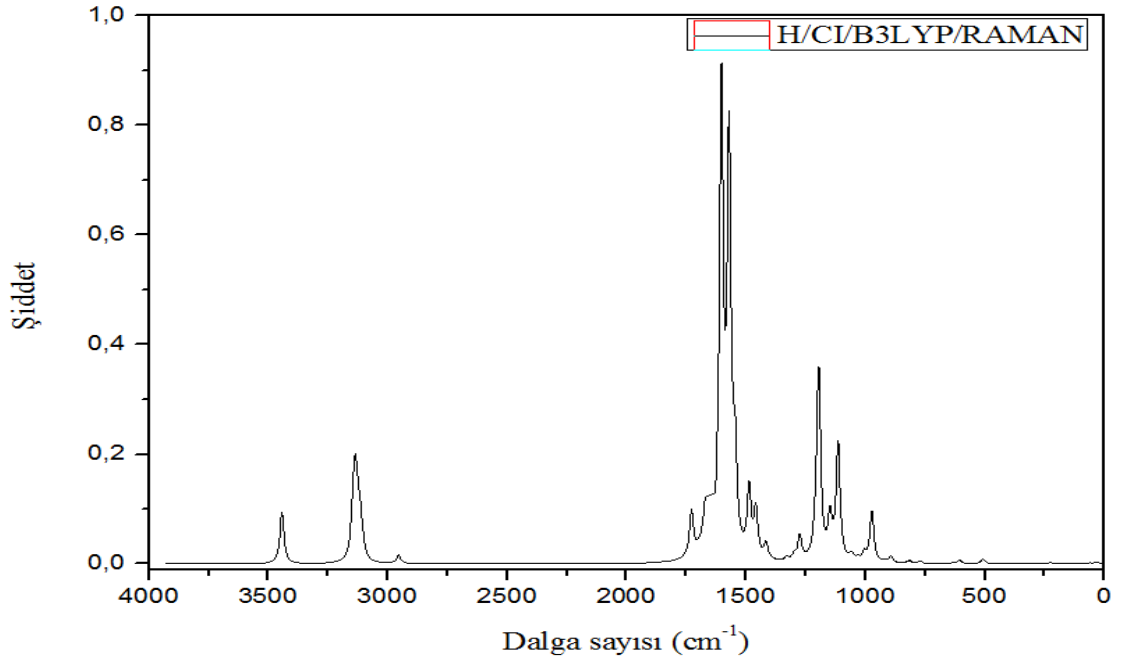
N¹- (benziliden) benzohidrazid(I), N¹- (p-florobenziliden) benzohidrazid(II), N¹- (p-klorobenziliden) benzohidrazid(III) ve N¹- (p-bromobenziliden) benzohidrazid (IV) moleküllerinin CI konformasyonuna ait raman spektrum grafikleri sırasıyla şekil 4.10,4.11,4.12,4.13'de ve IR spektrum grafikleri sırasıyla şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.18'de verilmiştir. I,II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait raman spektrum grafikleri sırasıyla şekil 4.10,4.11,4.12,4.13'de ve IR spektrum grafikleri sırasıyla şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.18'de verilmiştir. Raman ve IR spektrumları 4000-0 cm⁻¹ aralığında teorik olarak ölçülmüştür.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait raman grafiklerine bakıldığında 3000-3500 cm⁻¹ aralığında ve 1000-1500 cm⁻¹ aralığında zayıf titreşimleri olduğu, 1500-1750 cm⁻¹ aralığında maksimum titreşim verdiği görülmektedir. Yine I,II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait raman grafiklerine bakıldığında da benzer özellikler gösterdiği görülmektedir. CII konformasyonunda 3000-3600 cm⁻¹ aralığında ve 1000-1500 cm⁻¹ aralığında zayıf titreşimler olduğu yine 1500-1750 cm⁻¹ aralığında maksimum titreşim verdiği görülmektedir.

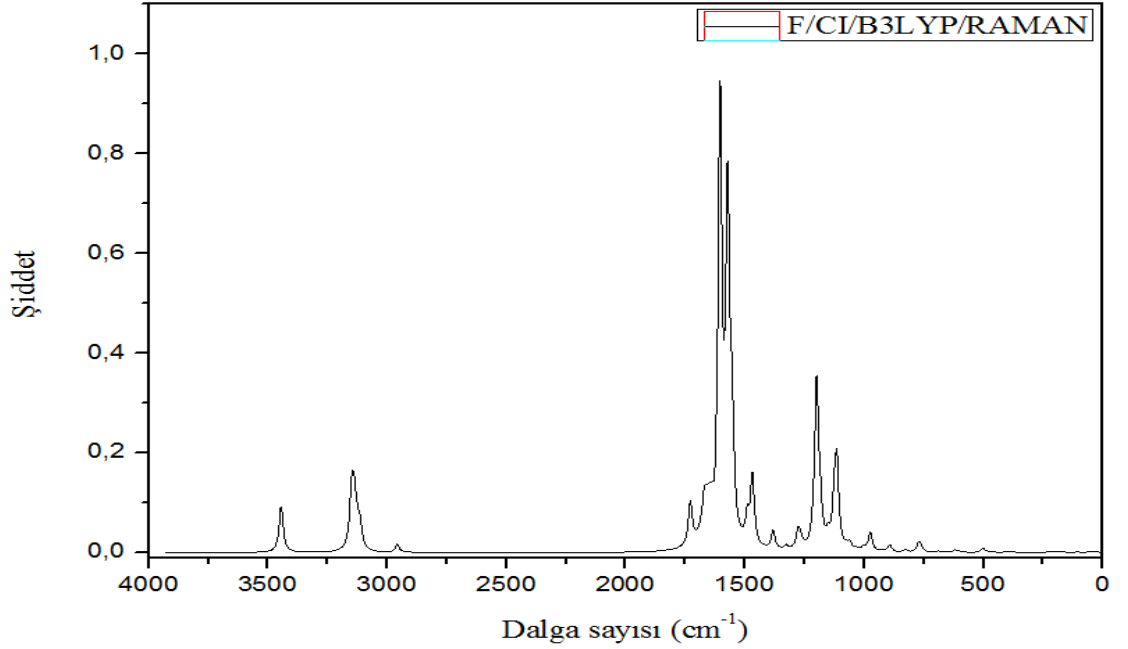
I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait IR grafiklerine bakıldığında 1800-3200 cm⁻¹ aralığında ve 0-1000 cm⁻¹ aralığında zayıf titreşimler verdiği, 1000-1250 cm⁻¹ aralığında maksimum titreşim verdiği, yine 1500 cm⁻¹ ve 1750 cm⁻¹ de maksimuma yakın güçlü titreşimler verdiği görülmektedir.

I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait IR grafiklerine bakıldığında ise, 3000-3500 cm⁻¹ aralığı ile 0-1200 cm⁻¹ aralığında zayıf titreşimler görülmekte olup, 1250 cm⁻¹ de maksimum titreşim verdiği görülmektedir. Ayrıca 1400-1600 cm⁻¹ aralığında orta şiddette titreşim verdiği görülmektedir.

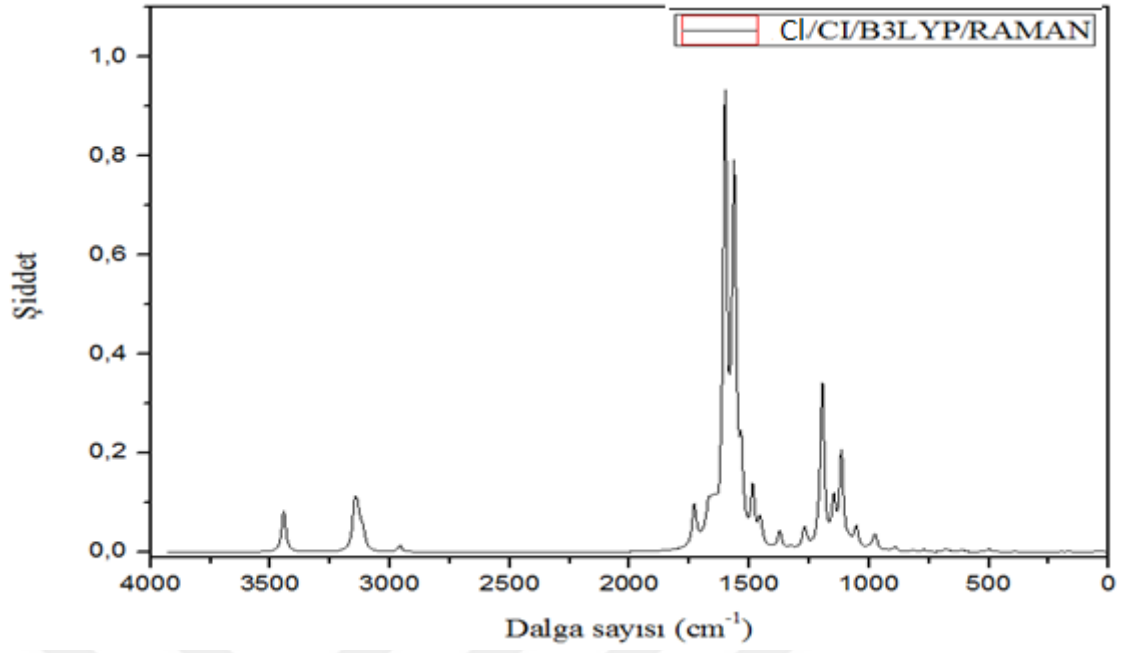
I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait IR grafiklerine bakıldığında 1500-1750 cm⁻¹ aralığında orta şiddette titreşimler görülürken, CII konformasyonunda ise aynı bölgede daha şiddetli titreşimler olduğu görülmektedir.



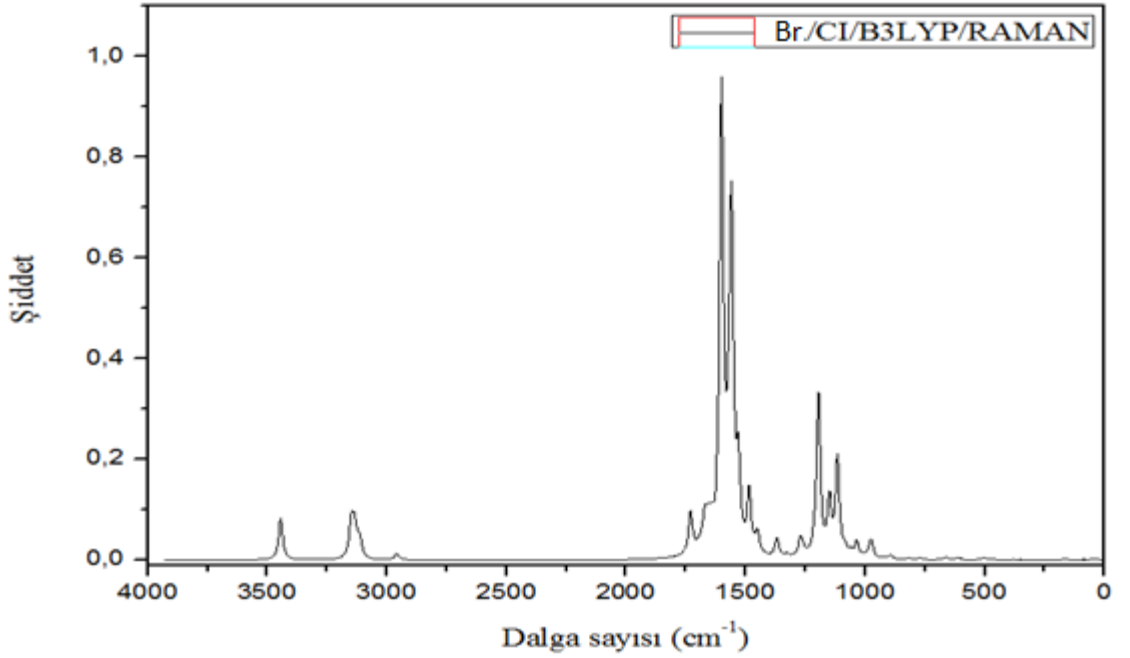
Şekil 4.10. N'-(benziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT raman grafiği



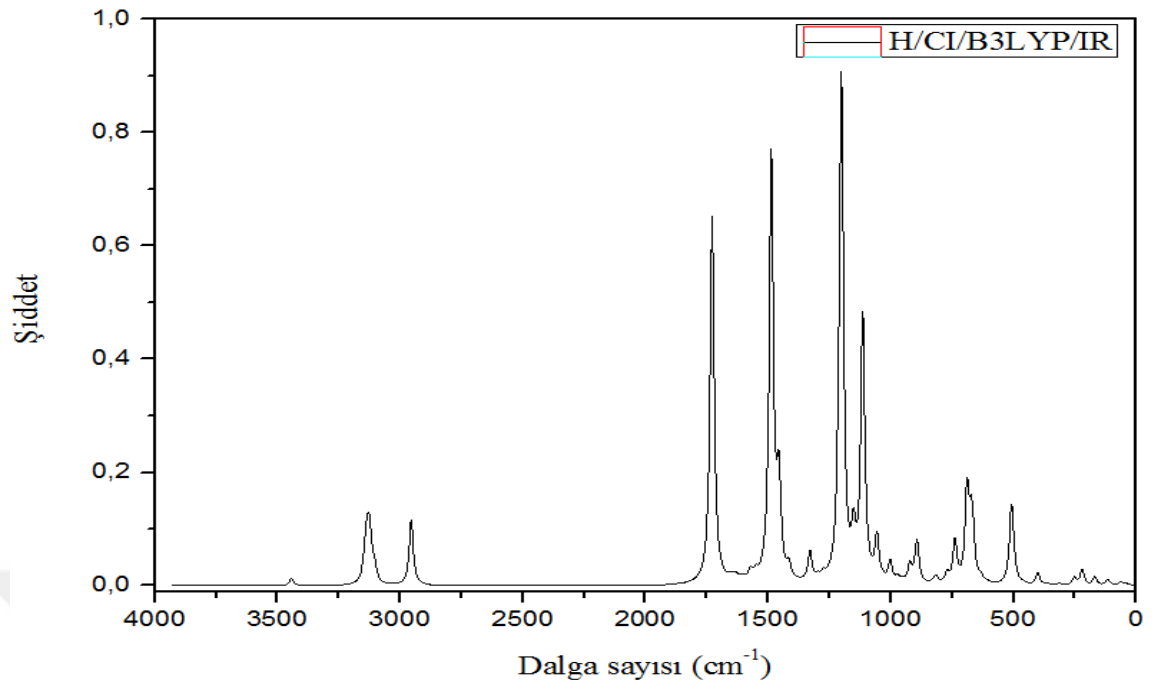
Şekil 4.11. N'-(florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT raman grafiği



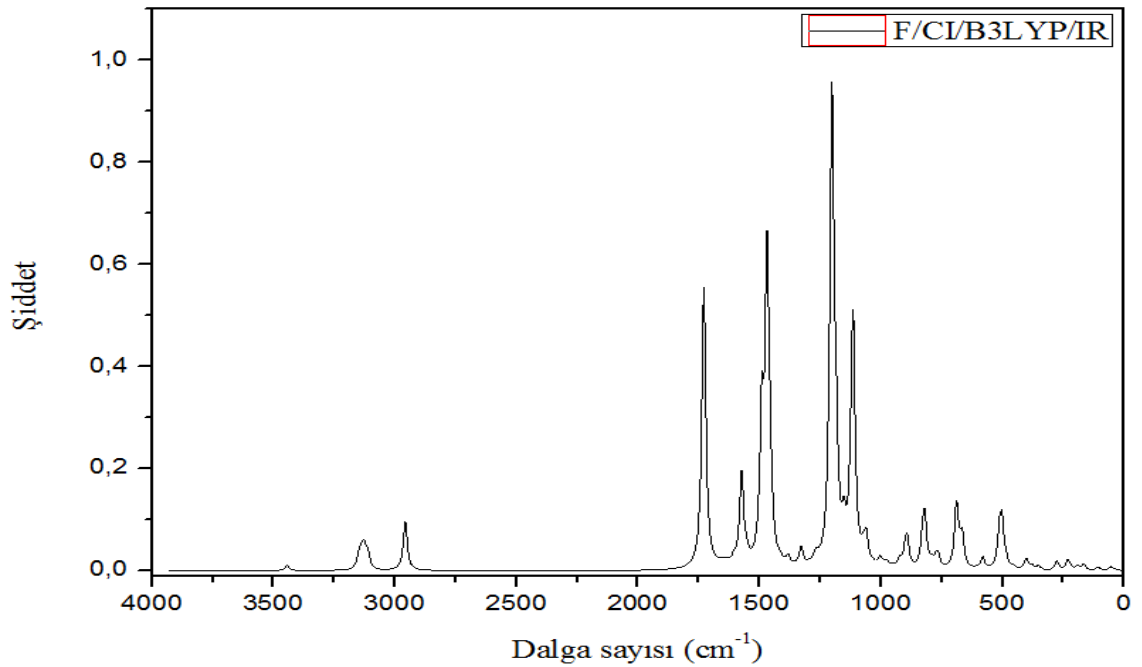
Şekil 4.12. N'-(klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT raman grafiği



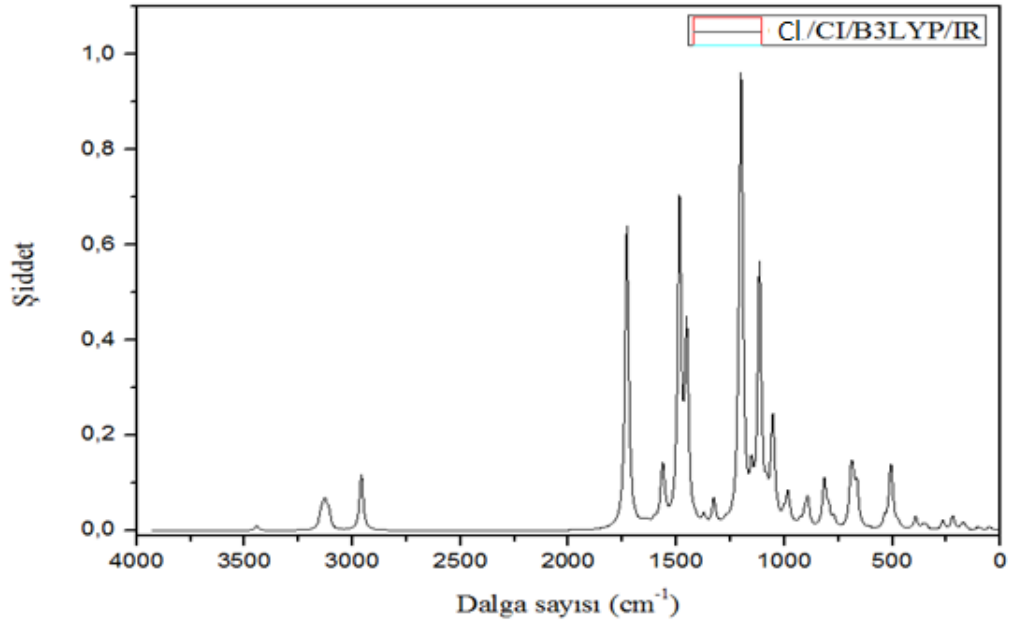
Şekil 4.13. N'-(bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT raman grafiği



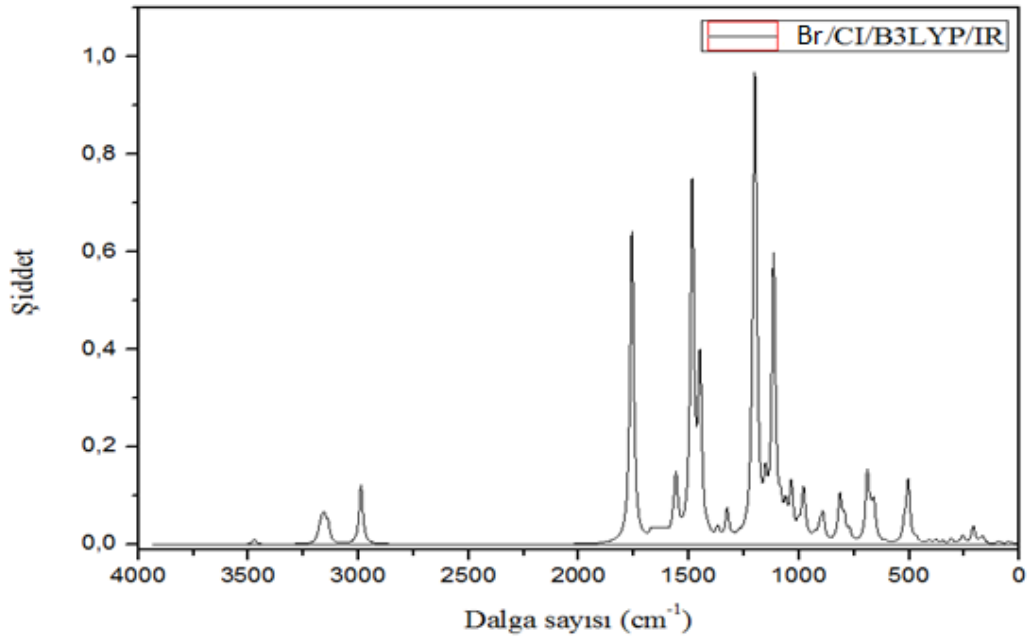
Şeki 4.14. N'-(benziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT IR grafiği



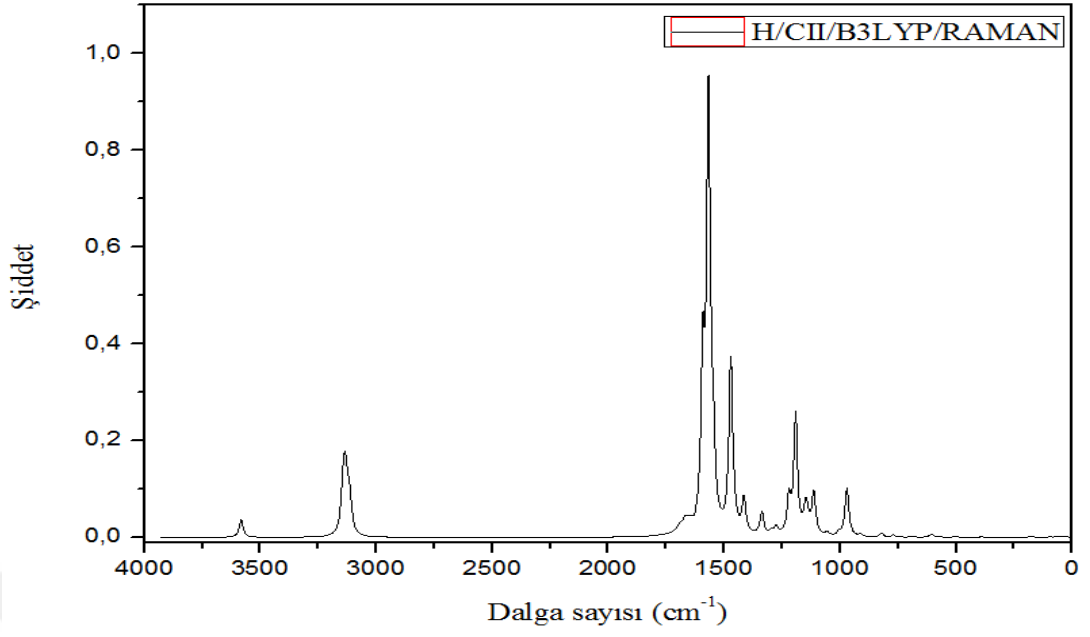
Şekil 4.15. N'-(p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT IR grafiği



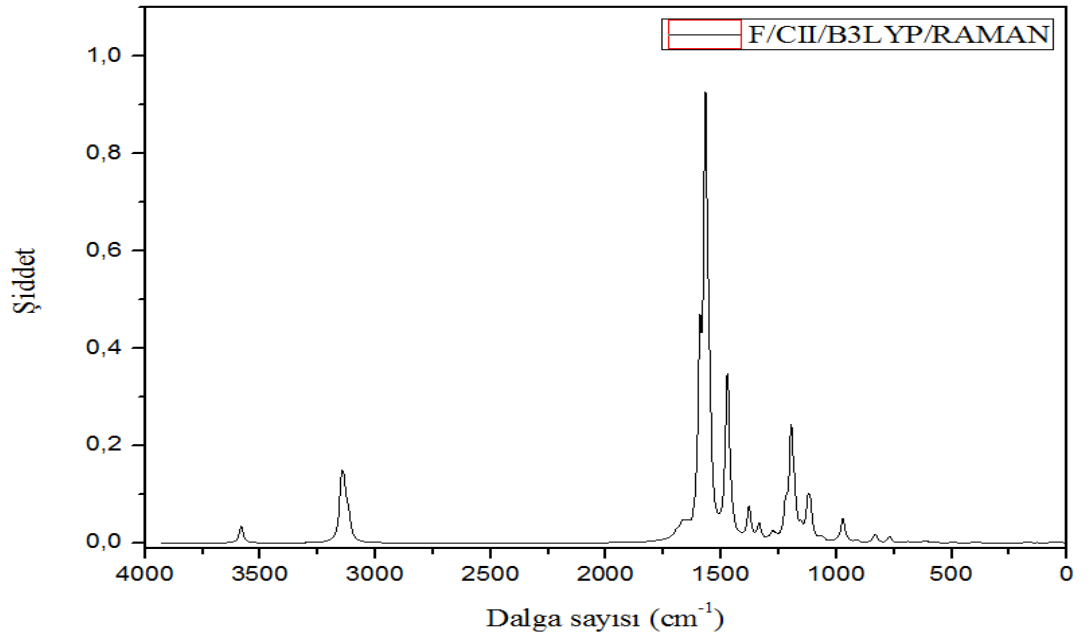
Şekil 4.16. N'-(p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT IR grafiği



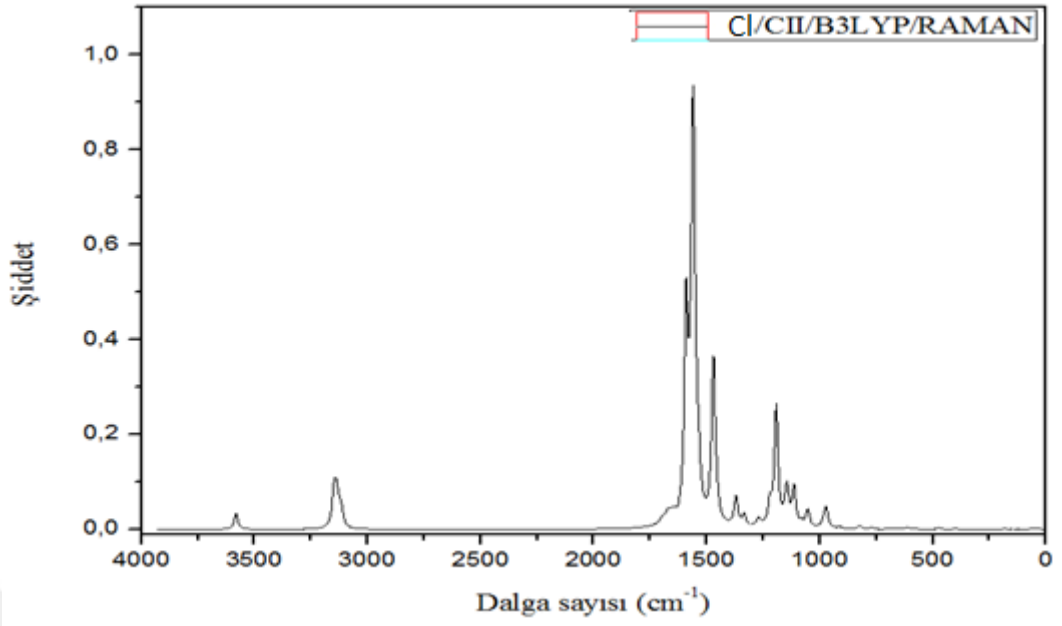
Şekil 4.17. N'-(p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait DFT IR grafiği



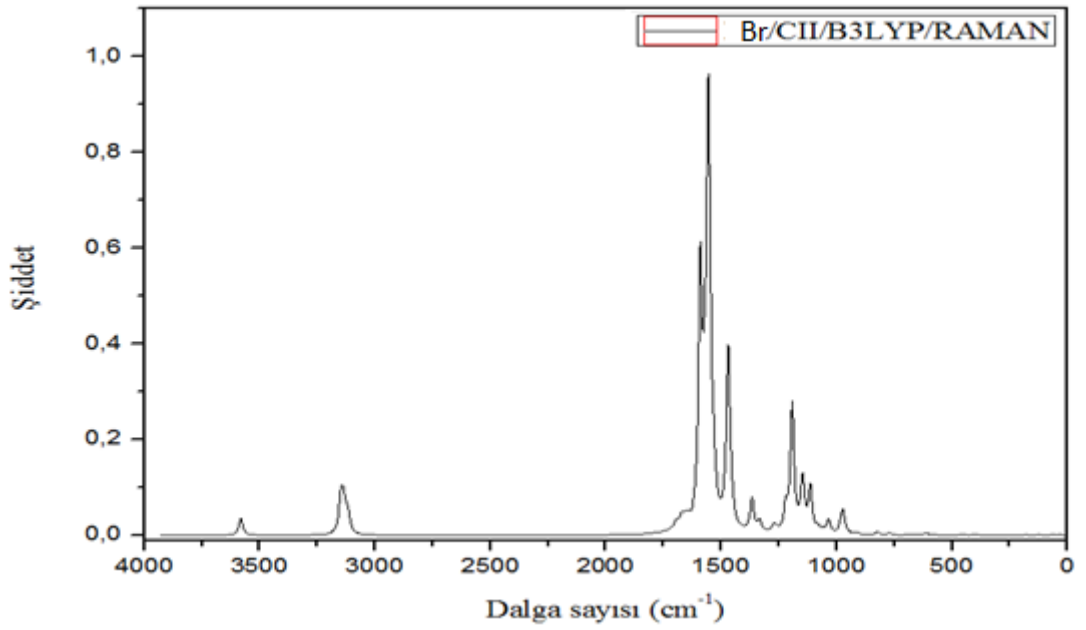
Şekil 4.18. N'-(benziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT raman grafiği



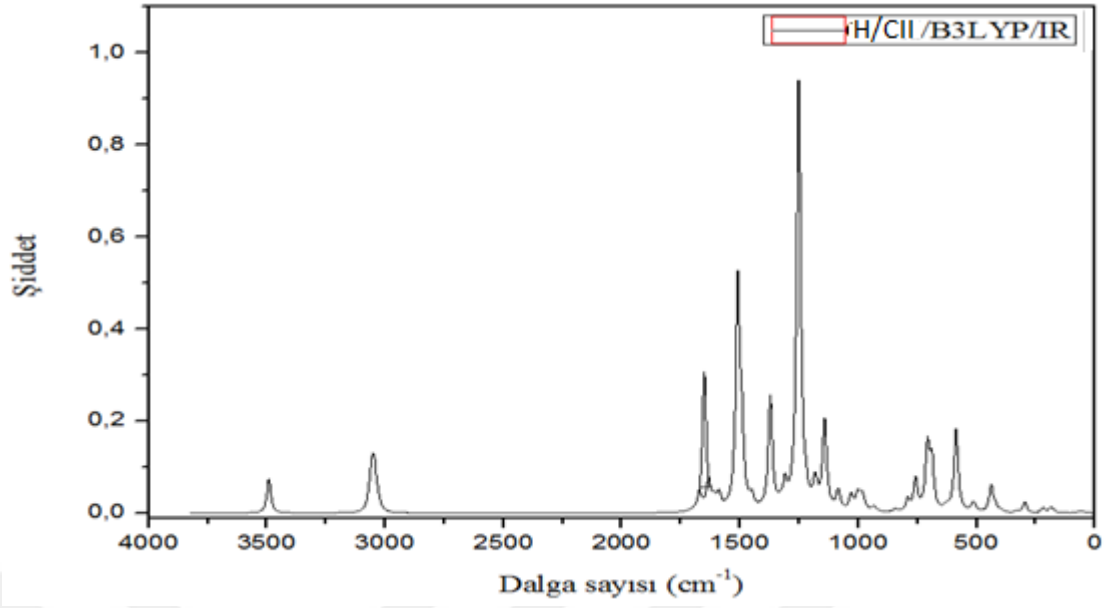
Şekil 4.19. N'-(florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT raman grafiği



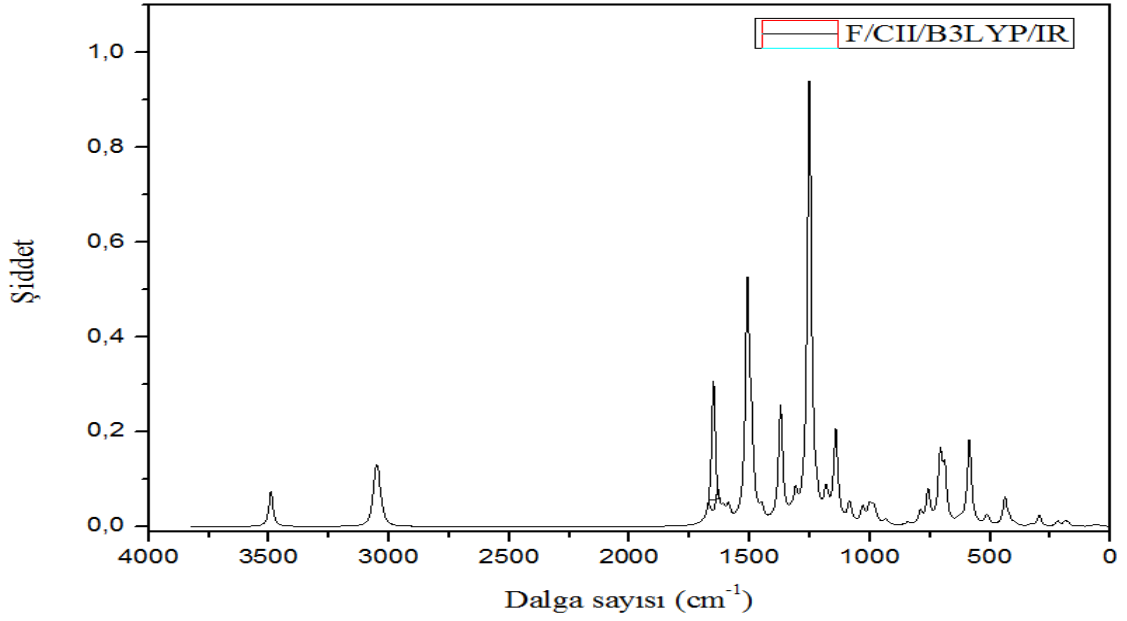
Şekil 4.20. N'-(klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT raman grafiği



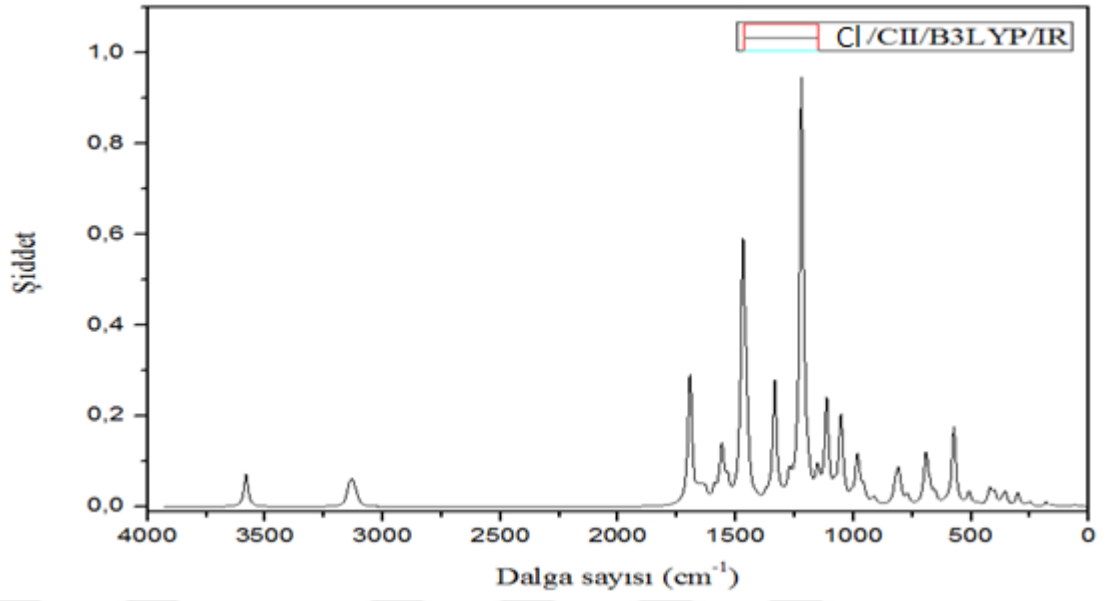
Şekil 4.21. N'-(bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT raman grafiği



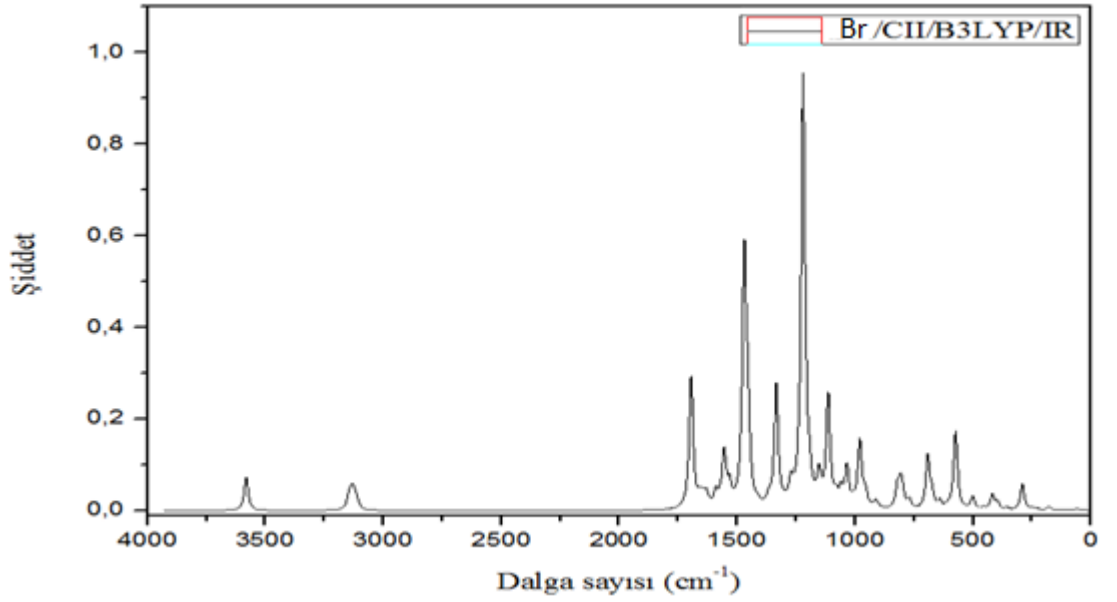
Şekil 4.22. N'-(benziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT IR grafiği



Şekil 4.23. N'-(p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT IR grafiği



Şekil 4.24. N'-(p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT IR grafiği



Şekil 4.25. N'-(p-bromobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait DFT IR grafiği

4.5. Molekölün Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

Bu bölümde N[']- (benziliden) benzohidrazid (I), N[']- (p-florobenziliden) benzohidrazid (II), N[']- (p-klorobenziliden) benzohidrazid (III) ve N[']- (p-bromobenziliden) benzohidrazid (IV) moleküllerinin CI ve CII konformasyonlarının DFT(B3LYP)/6-311++G (d,p) metodu kullanılarak elde edilen titreşim frekansları, ve Toplam Enerji Dağılımı (TED) yardımıyla belirlenen işaretlemeleri yer almaktadır. IR ve Raman spektrumları yukarıda grafikler de verilmiştir. Moleküllerin CI ve CII konformerlerinin titreşim frekanslarında kaymalar olduğu, fakat her iki durumda da titreşim frekanslarında negatif değer görülmedi. Moleküllerde 29 tane atom bulunduğundan düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere 81 titreşim frekansına sahiptir.

N[']- (benziliden) benzohidrazid (TED) titreşimleri; $\nu_{N1H,CI}$ konformasyonunda 3502 cm^{-1} de güçlü titreşim verirken, CII konformasyonu 3644 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir. ν_{C1H} , hem CI hem CII konformasyonunda 3200 cm^{-1} , 3190 cm^{-1} , 3180 cm^{-1} de zayıf titreşimler vermiştir. ν_{C5H} , CI konformasyonunda 3200 cm^{-1} , 3189 cm^{-1} , 3170 cm^{-1} de güçlü ve zayıf titreşimler verirken, 3200 cm^{-1} , 3190 cm^{-1} , 3170 cm^{-1} de güçlü ve zayıf titreşimler vermiştir. ν_{C8H} , CI konformasyonunda 3200 cm^{-1} ve 3005 cm^{-1} de güçlü ve zayıf titreşimler verirken, CII konformasyonu 3188 cm^{-1} ve 3167 cm^{-1} de güçlü ve zayıf titreşimler vermiştir. $\nu_{O1=C7}$, CI konformasyonda 1758 cm^{-1} güçlü titreşim vermiş, CII konformasyon da ise 1723 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir. $\nu_{N2C8(66)}$, CI konformasyonda 1673 cm^{-1} güçlü titreşim vermiş, CII konformasyon da ise 1661 cm^{-1} ve 1636 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir.

N[']- (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün(TED) titreşimleri; ν_{N1H} , CI konformasyonunda 3504 cm^{-1} de güçlü titreşim verirken, CII konformasyonu 3644 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir. ν_{C10H} , 3206 cm^{-1} , 3202 cm^{-1} , 3166 cm^{-1} de zayıf titreşimler verirken, CII konformasyonu 3202 cm^{-1} , 3192 cm^{-1} , 3165 cm^{-1} de zayıf titreşimler vermiştir. ν_{C14H} , CI konformasyonunda 3206 cm^{-1} , 3202 cm^{-1} , 3166 cm^{-1} de güçlü ve zayıf titreşimler verirken, CII konformasyonu 3205 cm^{-1} , 3192 cm^{-1} de güçlü ve zayıf titreşimler vermiştir. $\nu_{O1=C7}$, CI konformasyonda 1758 cm^{-1} güçlü titreşim vermiş, CII konformasyon da ise 1723 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir. ν_{N2C8} , CI konformasyonda 1674 cm^{-1} güçlü titreşim vermiş, CII konformasyon da ise 1662 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir.

N[']- (p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün(TED) titreşimleri; ν_{N1H} , CI konformasyonunda 3503 cm^{-1} de güçlü titreşim verirken, CII konformasyonu 3643 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir. ν_{C10H} , 3206 cm^{-1} , 3202 cm^{-1} , 3164 cm^{-1} de zayıf titreşimler verirken, CII konformasyonu 3201 cm^{-1} , 3165 cm^{-1} de zayıf titreşimler vermiştir. ν_{C14H} , CI konformasyonunda 3206 cm^{-1} , 3202 cm^{-1} , 3166 cm^{-1} de güçlü ve zayıf titreşimler verirken, CII konformasyonu 3205 cm^{-1} , 3192 cm^{-1} de güçlü ve zayıf titreşimler vermiştir. $\nu_{O1=C7}$, CI konformasyonda 1758 cm^{-1} güçlü titreşim vermiş, CII konformasyon da ise 1723 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir. ν_{N2C8} , CI konformasyonda 1674 cm^{-1} güçlü titreşim vermiş, CII konformasyon da ise 1662 cm^{-1} de güçlü titreşim vermiştir.

C14H, CI konformasyonunda 3206 cm⁻¹ ,3202 cm⁻¹ ,3164 cm⁻¹ de güçlü ve zayıf titreşimler verirken, CII konformasyonu 3205 cm⁻¹ ,3191 cm⁻¹ de güçlü ve zayıf titreşimler vermiştir. vO1=C7 , CI konformasyonda 1759 cm⁻¹ güçlü titreşim vermiş , CII konformasyon da ise 1723 cm⁻¹ de güçlü titreşim vermiştir. vN2C8, CI konformasyonda 1671 cm⁻¹ güçlü titreşim vermiş, CII konformasyon da ise 1660 cm⁻¹ de güçlü titreşim vermiştir.

N '- (p-bromobenziliden) benzohidrazit molekülünün(TED) titreşimleri; vN1H,CI konformasyonunda 3503 cm⁻¹ de güçlü titreşim verirken, CII konformasyonu 3643cm⁻¹ de güçlü titreşim vermiştir. vC10H, 3206 cm⁻¹ ,3203 cm⁻¹ ,3163 cm⁻¹ de zayıf titreşimler verirken, CII konformasyonu 3201 cm⁻¹ ,3191 cm⁻¹ ve 3165 cm⁻¹ de zayıf titreşimler vermiştir. vC14H, CI konformasyonunda 3206 cm⁻¹ ,3203 cm⁻¹ ,3164 cm⁻¹ de güçlü ve zayıf titreşimler verirken, CII konformasyonu3205 cm⁻¹ ,3191 cm⁻¹ de zayıf titreşimler vermiştir. vO1=C7 , CI konformasyonda 1760 cm⁻¹ güçlü titreşim vermiş , CII konformasyon da ise 1724 cm⁻¹ de güçlü titreşim vermiştir. vN2C8, CI konformasyonda 1671 cm⁻¹ güçlü titreşim vermiş , CII konformasyon da ise 1660 cm⁻¹ de güçlü titreşim vermiştir.

Tablo 4.9. N' - (benziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı

	Dalga (cm⁻¹)	TED İşaretleme (%)
1	3502,8	vN1H(100)
2	3200,8	vC1H(32) vC5H(50) vC8H(41) vC14H(42)
3	3199,6	vC12H(11)
4	3190,4	vC1H(19) vC6H(40)
5	3189,2	vC2H(23) vC2H(11) vC5H(16) vC11H(16) vC12H(74)
6	3180,2	C1H(45)C4H(28)
7	3177,7	vC10H(82) vC11H(12)
8	3170,2	vC4H38) vC5H(26) vC6H(34)
9	3167,2	vC11H(47) vC12H(34)
10	3162,4	vC2H(59) vC4H(24) vC6H(14)
11	3156,1	vC11H(24) vC12H(64)
12	3005,5	vC8H(50) vC14H(49)
13	1758,1	vO1=C7(85)
14	1673,3	vN2C8(66)
15	1640,9	vC10C9(31) vC1C6(22)HC2C1(11)
16	1639,5	vC10C9(22) vC1C6(30)
17	1619,0	vC1C6(28) vC5C4(11) vC3C4(18)C1C6C5(12)
18	1613,5	vC11C10(30) vC12C11(13)
19	1552,2	vN1C7(11) βHN1N2(57)
20	1524,0	βHC5C6(19) βHC10C11(25)
21	1519,4	βHC5C6(39)βHC10C11(12)
22	1479,1	vC12C11(23) βHC11C12(13)HC13C14(28)
23	1475,4	vC1C6(11) βHC4C5(22) βHC6C1(26)
24	1387,5	vN2C8(10) βHC8N2(56)
25	1355,0	vC12C11(16) βHC13C14(35) βHC14C13(26)
26	1351,9	vC5C4(28) βHC1C6(47) βHC4C5(10) βHC6C1(10)
27	1332,4	vC5C4(31) vC3C4(31) βHC1C6(24)
28	1330,2	vC10C9(10) vC11C10(17) vC13C12(12) βC14C13C12(10)
29	1254,7	vN1C7(14) vC7C3(28) βHN1N2(13)
30	1247,2	vC14C13(14) vC9C8(33) βHC8N2(16)
31	1202,6	vC1C6(20) βHC2C1(73)
32	1198,1	vC10C9(17) βHC11C12(39) βHC14C13(20)
33	1184,2	vC5C4(16) βHC4C5(35) βHC6C1(36)
34	1182,9	βH26C12C13(66)
35	1162,8	vN1C7(13) vN2N1(44)
36	1109,4	vC1C6(18) βHC4C5(15)
37	1102,2	vC1C6(17) vC11C10(13) βHC4C5(10)
38	1075,3	vN1C7(22) vN2N1(17)
39	1047,7	vC6C5(27) βHC5C6(16)
40	1046,0	vC14C13(10) vC13C12(20) βC12C11C10(13)
41	1016,3	vC6C5(39) βC3C4C5(53)

42	1014,7	vC14C13(21) vC13C12(13) βC12C11C10(38) βC13C12C11(19)
43	1010,6	τHC4C5C6(35)τHC6C1C2(26)τC2C1C6C5(13)
44	1006,7	τHC11C12C13(10)τHC12C13C14(30)τHC14C13C12(19)τC12C11C10C9(10)τC14C13C12C11(11)
45	992,5	τHC2C1C6(71)τC1C6C5C4(10)
46	988,6	τHC10C11C12(16)τHC11C12C13(11)τHC12C13C14(37)τHC14C13C12(16)τC13C12C11C10(10)
47	962,8	τHC11C12C13(13)τHC8N2N1(70)
48	943,1	τHC1C6C5(20)τHC4C5C6(34)τHC6C1C2(26)
49	932,3	βO1C7N1(20)
50	925,8	τHC11C12C13(42)τHC14C13C12(20)τHC8N2N1(21)
51	860,0	βHC5C6C1(97)
52	856,0	τHC10C11C12(64)τHC14C13C12(20)
53	850,1	vC7C3(10) βC14C13C12(11) βC13C12C11(24)
54	804,4	τHC4C5C6(11)τHC6C1C2(10)τC3C4C5C6(13)τO1N1C3C7(31)τC7C2C4C3(16)
55	770,7	τHC13C14C9(54)τC12C11C10C9(13)τC14C13C12C11(11)
56	719,1	τHC1C6C5(40)τHC6C1C2(14)τO1N1C3C7(36)
57	704,4	τC3C4C5C6(45)
58	702,6	τHC13C14C9(22)τHC14C13C12(10)τC12C11C10C9(19)τC14C13C12C11(11)τC13C12C11C10(11)
59	694,0	βO1C7N1(11)βC1C6C5(24)βC6C5C4(14)
60	659,6	τC8N2N1(11)τC13C12C11(18)τC9C8N2(19)
61	632,9	βC10C9C8(51)
62	632,4	βC1C6C5(14)βC1C6C5(23)βC6C5C4(51)βC11C10C9(29)
63	531,1	τHN1N2C8(61)τH29N1N2C8(61)
64	524,0	τC11C10C9C8(13)τC13C12C11C10(18)τC9C8N2N1(10)
65	515,3	τN1C7C3(12)τHN1N2C8(25)τH29N1N2C8(25)τC13C12C11C10(11)
66	477,8	βC10C9C8(10)βC9C8N2(12)
67	418,0	βN1C7C3(11)τC1C6C5C4(17)τC2C1C6C5(20)
68	413,8	τHC2C1C6(15)τC1C6C5C4(57)τC2C1C6C5(13)
69	412,1	τHC11C12C13(14)τC10C9C8N2(34)τC11C10C9C8(22)
70	378,0	vC7C3(22) βO1C7N1(21) βC8N2N1(10) βC1C6C5(13)
71	327,3	τC14C13C12C11(11)τC13C12C11C10(15)τC9C8N2N1(34)τN2N1C7C3(14)
72	262,4	βC7C3C4(32)
73	239,7	vN1C7(10) vC9C8(18) βN2N1C7(19)
74	229,0	τC12C11C10C9(10)τN2N1C7C3(19)
75	175,1	βC7C3C4(10)τC8N2N1C7(17)τC2C1C6C5(12)τC7C2C4C3(19)
76	124,4	τC8N2N1C7(24)τC10C9C8N2(17)τC11C10C9C8(15)τC7C2C4C3(10)
77	118,8	βN1C7C3(19)βC9C8N2(17)
78	64,1	τC10C9C8N2(14)τN1C7C3C2(47)
79	46,0	τC8N2N1(19)τN1C7C3(14)τC9C8N2(14)τN2N1C7(23)
80	32,0	τC8N2N1C7(21)τN1C7C3C2(26)τN2N1C7C3(24)
81	29,7	τC8N2N1C7(10) τC14C13C12C11(15) τC9C8N2N1(17) τN2N1C7C3(30)

Tablo 4.10. N- (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı

	Dalga (cm⁻¹)	TED İşaretleme (%)
1	3504,3	vN1H(100)
2	3206,5	vC10H(40)vC14H(58)
3	3202,6	vC10H(44)vC11H(13)vC13H(17)vC14H(26)
4	3201,0	vC1H(32)vC5H(50)
5	3193,8	vC11H(49)vC13H(50)
6	3190,6	vC1H(19)vC2H(23)vC5H(16)vC6H(40)
7	3180,5	vC1H(44)vC2H(11)vC4H(29)
8	3170,4	vC4H(37)vC5H(26)vC6H(35)
9	3166,6	vC10H(15)vC11H(38)vC13H(32)vC14H(15)
10	3162,6	vC2H(59)vC4H(24)vC6H(13)
11	3008,3	vC8H(100)
12	1758,6	vO1=C7(85)
13	1674,6	vN2C8(67)
14	1642,2	vC13C12(43)vC10C9(10)
15	1640,0	C2C1(48) βHC2C1(18)
16	1622,3	vC11C10(10)vC12C11(29)vC10C9(16)C13C12C11(10)βC14C13C12(10)
17	1619,0	vC1C6(27)vC5C4(11)vC3C4(18)βC1C6C5(12)
18	1555,4	βHN1N2(47)
19	1533,1	βHN1N2(15)βHC10C11(10)βHC11C12(12)βHC14C13(10)
20	1520,2	βC1C6C5(10)βHC5C6(56)
21	1475,7	vC1C6(11)βHC4C5(23)βHC6C1(28)
22	1442,1	vC11C10(14)vC12C11(26)
23	1386,3	βHC8N2(54)
24	1352,0	vC5C4(28)βHC1C6(48)βHC4C5(10)βHC6C1(10)
25	1332,6	vC5C4(30)vC3C4(31)βHC1C6(24)
26	1332,0	vC11C10(46)vC10C9(27)
27	1320,7	βHC10C11(22)βHC11C12(19)βHC13C14(26)βHC14C13(16)
28	1254,7	vC14C13(11)vC7C3(26)
29	1252,5	vC14C13(14)vC9C8(26)vF26C12(14)
30	1236,3	vC9C8(10)βF26C12(28)βHC11C12(16)βHC14C13(10)
31	1202,7	vC2C1(20)βHC2C1(73)
32	1184,4	vC5C4(16)βHC4C5(35)βHC6C1(36)
33	1174,9	vC13C12(17)βHC10C11(19)βHC11C12(12)βHC13C14(20)βHC14C13(13)
34	1163,2	vN1C7(12)vN2N1(43)
35	1120,7	vC11C10(11)vC12C11(15)βHC10C11(13)βHC11C12(14)βHC13C14(13)βHC14C13(21)
36	1106,8	vC1C6(34)βHC4C5(24)βHC6C1(12)
37	1076,6	vN1C7(24)vN2N1(16)
38	1047,2	vC6C5(35)βHC5C6(19)βC3C4C5(12)
39	1027,9	βC12C11C10(50)βC14C13C12(15)
40	1016,3	vC6C5(40)βC3C4C5(53)
41	1011,0	τHC4C5C6(35)τHC6C1C2(26)τC2C1C6C5(13)

42	992,7	τHC2C1C6(71)τC1C6C5C4(10)
43	988,6	τHC10C11C12(36)τHC14C13C12(32)τC14C13C12C11(13)
44	963,3	τHC11C12C13(15)τHC13C14C9(21)τHC8N2N1(50)
45	943,3	τHC1C6C5(21)τHC4C5C6(34)τHC6C1C2(26)
46	940,2	τHC11C12C13(21)τHC13C14C9(17)τHC8N2N1(37)τC11C10C9C8(12)
47	931,8	βO1C7N1(21)βN2N1C7(10)
48	864,2	νC14C13(30)βC13C12C11(10)
49	859,9	τHC5C6C1(94)
50	854,5	τHC11C12C13(28)τHC13C14C9(40)τHC14C13C12(10)τF26C11C13C12(15)
51	825,4	τHC10C11C12(44)τHC13C14C9(11)τHC14C13C12(30)
52	806,4	τHC4C5C6(10)τC3C4C5C6(10)τO1N1C3C7(26)τC7C2C4C3(14)
53	796,5	νF26C12(17)τC12C11C10(10)
54	721,1	τC11C10C9C8(20)τC14C13C12C11(24)
55	718,0	τHC1C6C5(30)τHC6C1C2(10)τO1N1C3C7(23)
56	703,9	τC3C4C5C6(54)
57	694,2	βO1C7N1(10)βC2C1C6(24)βC6C5C4(14)
58	647,8	βC11C10C9(23)βC13C12C11(35)βC14C13C12(12)
59	632,4	βC1C6C5(14)βC2C1C6(24)βC6C5C4(50)
60	606,8	βC13C12C11(11)βN15C7C3(11)βC9C8N16(15)
61	534,7	τHC11C12C13(10)τC13C12C11C10(16)τC14C13C12C11(13)τF26C11C13C12(25)
62	523,8	τHN1N2C8(79)
63	507,4	βN1C7C3(18)τC7C2C4C3(10)
64	474,2	βC8N2N1(13)βC10C9C8(22)τF26C12C13(13)
65	428,4	τC11C10C9C8(22)τC12C11C10C9(15)τC13C12C11C10(12)
66	418,8	τC2C1C6C5(18)
67	414,1	τHC2C1C6(17)τC1C6C5C4(68)
68	401,5	τF26C12C13(32)τC12C11C10C9(10)
69	394,0	τF26C12C13(14)τC12C11C10C9(17)τF26C11C13C12(13)
70	366,8	νC7C3(18)βO1C7N1(21)βC2C1C6(10)
71	287,4	βC7C3C4(17)τC11C10C9C8(10)τC9C8N2N1(15)τN2N1C7C3(22)
72	239,8	βC7C3C4(25)
73	224,3	νC9C8(16)βC10C9C8(17)βN2N1C7(16)
74	199,8	τC8N2N1C7(17)τC13C12C11C10(16)τC10C9C8N16(25)
75	173,1	τC8N2N1C7(12)τC2C1C6C5(15)τC7C2C4C3(23)
76	113,3	βC10C9C8(10)βN1C7C3(15)βC9C8N2(12)τN1C7C3C2(13)τC7C2C4C3(16)
77	104,0	τC8N2N1C7(26)τC13C12C11C10(18)
78	58,5	τC10C9C8N16(21)τN1C7C3C2(44)
79	41,5	τC8N2N1(20)τN1C7C3(11)τC9C8N2(16)τN2N1C7(20)
80	31,4	τC8N2N1C7(31)τC10C9C8N2(28)τN1C7C3C2(30)
81	26,9	C9C8N2N1(27) τN2N1C7C3(51)

Tablo 4.11. N⁻-(p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CI konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı

	Dalga (cm ⁻¹)	TED İşaretleme (%)
1	3503,6	v N1H(100)
2	3206,5	v C10H(36) v C14H(63)
3	3202,7	v C10H(48) v C11H(14) v C13H(16) v C14H(22)
4	3201,1	v C1H(33) v C5H(50)
5	3193,3	v C11H(48) v C13H(51)
6	3190,7	v C1H(19) v C2H(23) v C5H(17) v C6H(39)
7	3180,6	v C1H(44) v C2H(11) v C4H(28)
8	3170,5	v C4H(37) v C5H(25) v C6H(35)
9	3164,7	v C10H(15) v C11H(37) v C13H(32) v C14H(15)
10	3162,8	v C2H(59) v C4H(24) v C6H(14)
11	3010,0	v C8H(100)
12	1759,5	v O1=C7(85)
13	1671,7	v N2C8(70)
14	1640,1	v C2C1(51) βHC2C1(20)
15	1631,7	v C13C12(39) v C10C9(14)
16	1619,0	v C1C6(27) v C5C4(11) v C3C4(18)βC1C6C5(12)
17	1600,4	v C12C11(26) v C10C9(19)βC13C12C11(11)βC14C13C12(13)
18	1551,2	v N1C7(11)βHN1N2(58)
19	1522,0	βHC5C6(46)
20	1516,8	βHC5C6(13)βHC10C11(13)βHC11C12(11)βHC13C14(11)
21	1475,8	v C1C6(11)βHC4C5(23)βHC6C1(28)
22	1433,2	v C11C10(12) v C12C11(29)βHC13C14(13)
23	1385,0	βHC8N2(54)
24	1352,1	v C5C4(28)βHC1C6(48)βHC4C5(10)βHC6C1(10)
25	1332,8	v C5C4(31) v C3C4(31)βHC1C6(24)
26	1326,2	v C10C9(11)βHC10C11(10)βHC11C12(22)βHC13C14(17)βHC17C13(13)
27	1318,7	v C11C10(57) v C10C9(14)
28	1254,5	v N1C7(12) v C7C3(28)βHN1N2(12)
29	1247,9	v C9C8(35)βHC8N2(14)
30	1202,8	v C2C1(20)βHC2C1(73)
31	1197,2	v C13C12(17)βHC10C11(15)βHC11C12(23)βHC13C14(16)βHC17C13(22)
32	1184,4	v C5C4(16)βHC4C5(35)βHC6C1(36)
33	1164,3	v N1C7(11) v N2N1(45)
34	1130,3	v C12C11(20)βHC10C11(14)βHC11C12(10)βHC13C14(14)βHC17C13(18)
35	1107,3	v C1C6(34)βHC4C5(24)βHC6C1(12)
36	1098,7	v C14C13(50)βCL26C12(19)
37	1076,7	v N1C7(25) v N2N1(15)
38	1047,1	v C6C5(35)βHC5C6(19)βC3C4C5(12)
39	1027,7	βC11C10C9(58)βC14C13C12(16)
40	1016,3	v C6C5(40)βC3C4C5(53)
41	1011,0	τHC4C5C6(35)τHC6C1C2(26)τC2C1C6C5(14)

42	994,5	τHC10C11C12(38)τHC14C13C12(30)τC14C13C12C11(13)
43	992,7	βHC2C1C6(71)
44	968,8	τHC11C12C13(19)τHC13C14C9(27)τHC8N2N1(36)
45	945,7	τHC11C12C13(16)τHC13C14C9(12)τHC8N2N1(51)τC11C10C9C8(10)
46	943,4	τHC1C6C5(20)τHC4C5C6(34)τHC6C1C2(26)
47	931,8	βO1C7N1(21β)βN2N1C7(11)
48	860,1	τHC5C6C1(96)
49	852,4	ν C14C13(13) ν C7C3(13)βC11C10C9(10)βC13C12C11(10)βC9C8N2(10)
50	848,3	τHC11C12C13(42)τHC13C14C9(46)
51	829,8	τHC10C11C12(44)τHC14C13C12(43)
52	804,5	τHC4C5C6(11)τHC6C1C2(10)τC3C4C5C6(13)τO1N1C3C7(32)τC7C2C4C3(16)
53	728,0	τC11C10C9C8(29)τC14C13C12C11(27)
54	720,1	τHC1C6C5(30)τHC6C1C2(10)τO1N1C3C7(30)
55	711,1	ν CL26C12(15)βC12C11C10(23)βC9C8N2(10)τHC1C6C5(13)
56	703,6	τC3C4C5C6(52)
57	693,0	βC2C1C6(23)βC6C5C4(13)τC3C4C5C6(10)
58	644,8	βC12C11C10(20)βC13C12C11(45)βC14C13C12(15)
59	632,4	βC1C6C5(14)βC2C1C6(23)βC6C5C4(51)
60	559,2	ν CL26C12(16)βN1C7C3(18)
61	530,7	τHN1N2C8(23)τC11C10C9C8(12)τC13C12C11C10(12)τC9C8N2N1(11)τCL26C11C13C12(11)
62	522,9	τHN1N2C8(64)
63	495,2	βC10C9C8(10)τC2C1C6C5(10)τC7C2C4C3(10)
64	442,2	ν CL26C12(14)βC8N2N1(22)βC10C9C8(14)
65	420,3	τHC14C13C12(11)τC12C11C10C9(34)τC13C12C11C10(14)τC14C13C12C11(12)
66	414,1	τHC2C1C6(18)τC1C6C5C4(76)
67	409,3	τC2C1C6C5(19)
68	375,4	τC12C11C10C9(17)τC9C8N2N1(19)τCL26C11C13C12(24)
69	360,1	ν C7C3(18)βO1C7N1(10)βC2C1C6(12)
70	312,5	βN2N1C7(10)τCL26C12C13(55)
71	278,4	βC7C3C4(16)τC9C8N2N1(10)τN2N1C7C3(22)
72	230,1	βC7C3C4(26)
73	205,9	ν C9C8(12)C10C9C8(17)βN2N1C7(16)τCL26C12C13(12)
74	183,0	τC8N2N1C7(29)τC10C9C8N2(31)τCL26C11C13C12(15)
75	170,8	τC2C1C6C5(16)τC9C8N2N1(11)τC7C2C4C3(26)
76	108,2	βC10C9C8(10)βN1C7C3(17)βC9C8N16(10)τN1C7C3C2(13)τC7C2C4C3(13)
77	94,7	τC8N2N1C7(24)τC13C12C11C10(18)
78	55,4	τC10C9C8N2(20)τN1C7C3C2(41)
79	39,2	βC8N2N1(19)βC9C8N2(17)βN2N1C7(19)τC10C9C8N2(10)
80	32,1	τC8N2N1C7(29)τC10C9C8N2(28)τN1C7C3C2(27)
81	24,8	τC9C8N2N1(29) τN2N1C7C3(49)

Tablo 4.12. N⁻ - (p-bromobenziliden) benzohidrazit molekülünün CI konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı

	Dalga (cm ⁻¹)	TED İşaretleme (%)
1	3503.6	v N1H(100)
2	3206.7	v C10H(32) v C14H(66)
3	3203.6	v C10H(51) v C11H(13) v C13H(17) v C14H(18)
4	3201.2	v C1H(32) v C5H(50)
5	3193.1	v C11H(48) v C13H(50)
6	3190.7	v C1H(20) v C2H(22) v C5H(17) v C6H(39)
7	3180.7	v C1H(44) v C2H(11) v C4H(28)
8	3170.6	v C4H(38) v C5H(25) v C6H(34)
9	3163.7	v C10H(16) v C11H(36) v C13H(32) v C14H(15)
10	3162.9	v C2H(59) v C4H(23) v C6H(15)
11	3010.4	v C8H(100)
12	1759.6	v O1=C7(85)
13	1671.1	v N2C8(70)
14	1640.1	v C2C1(51)HC2C1(20)
15	1627.3	v C13C12(37) v C10C9(14)
16	1619.0	v C1C6(27) v C5C4(11) v C3C4(18) βC1C6C5(12)
17	1597.1	v C12C11(25) v C10C9(19)βC13C12C11(11)βC14C13C12(14)
18	1550.4	v N1C7(11)βHN1N2(59)
19	1521.2	βC1C6C5(10)βHC5C6(55)
20	1513.8	βHC10C11(17)βHC11C12(12)βHC13C14(14)βHC14C13(10)βC14C13C12(10)
21	1475.8	v C1C6(11)βHC4C5(23)βHC6C1(27)
22	1429.2	v C11C10(10) v C12C11(29)βHC13C14(14)
23	1384.2	βH23C8N2(54)
24	1352.1	v C5C4(28)βHC1C6(48)βHC4C5(10)βHC6C1(10)
25	1332.8	v C5C4(31) v C3C4(31)βHC1C6(24)
26	1326.7	HC10C11(11)βHC11C12(24)βHC13C14(19)βHC14C13(16)
27	1316.9	v C11C10(61) v C10C9(17)
28	1254.4	v N1C7(11) v C7C3(28)βHN1N2(11)
29	1247.6	v C9C8(35)βH23C8N2(13)
30	1202.9	v C2C1(20)βHC2C1(73)
31	1199.3	v C13C12(18)βHC10C11(15)βHC11C12(22)βHC13C14(16)βHC14C13(21)
32	1184.4	v C5C4(16)βHC4C5(35)βHC6C1(36)
33	1164.3	v N1C7(11) v N2N1(45)
34	1130.8	v C12C11(21)βHC10C11(15)βHC13C14(14)βHC14C13(17)
35	1107.4	v C1C6(34)βHC4C5(24)βHC6C1(12)
36	1080.8	v C14C13(55) v BR26C12(12)
37	1076.6	vN1C7(25) v N2N1(14)
38	1047.0	v C6C5(35) β HC5C6(19) β C3C4C5(12)
39	1023.3	β C11C10C9(63) β C14C13C12(14)
40	1016.4	v C6C5(40) β C3C4C5(53)
41	1011.0	τHC4C5C6(34)τHC6C1C2(26)τC2C1C6C5(13)

42	994.8	τ HC10C11C12(38) τ HC14C13C12(30) τ C14C13C12C11(13)
43	992.7	τ HC2C1C6(71) τ C1C6C5C4(10)
44	968.3	τ HC11C12C13(20) τ HC13C14C9(28) τ HC8N2N1(34)
45	945.4	τ HC11C12C13(15) β HC13C14C9(11) τ HC8N2N1(53)
46	943.5	τ HC1C6C5(21) τ HC4C5C6(33) τ HC6C1C2(26)
47	931.6	β O1C7N1(22) β N2N1C7(11)
48	860.1	β HC5C6C1(97)
49	850.6	ν C14C13(11) ν C7C3(13) β C11C10C9(11) β C13C12C11(10) β C9C8N16(11)
50	847.2	τ HC11C12C13(44) τ HC13C14C9(44)
51	829.1	τ HC10C11C12(41) τ HC14C13C12(45)
52	804.6	τ HC4C5C6(11) τ HC6C1C2(10) τ C3C4C5C6(12) τ O1N1C3C7(32) τ C7C2C4C3(16)
53	719.9	τ HC1C6C5(33) τ HC6C1C2(11) τ O1N1C3C7(31)
54	714.9	τ C11C10C9C8(29) τ C14C13C12C11(26)
55	704.1	τ HC6C1C2(10) τ C3C4C5C6(53)
56	697.2	β C2C1C6(15) β C12C11C10(15) β C9C8N16(11)
57	688.4	β C2C1C6(11) β C12C11C10(16) τ C3C4C5C6(10)
58	642.9	β C12C11C10(18) β C13C12C11(47) β C14C13C12(16)
59	632.3	β C1C6C5(14) β C2C1C6(23) β C6C5C4(51)
60	544.0	β N1C7C3(18) τ HN1N2C8(13)
61	526.5	τ HN1N2C8(47)
62	518.8	τ HN1N2C8(31) τ C11C10C9C8(12) τ C13C12C11C10(10)
63	489.1	β C10C9C8(16) β C9C8N2(11)
64	426.9	β C8N2N1(16) τ C2C1C6C5(21)
65	416.9	τ HC14C13C12(11) τ C12C11C10C9(36) τ C13C12C11C10(13) τ C14C13C12C11(12)
66	414.0	τ HC2C1C6(17) τ C1C6C5C4(68)
67	395.5	ν C7C3(12) β O1C7N1(19) β C2C1C6(10)
68	364.3	τ C12C11C10C9(16) τ C13C12C11C10(10) τ C9C8N16N1(21) τ BR26C11C13C12(22)
69	322.6	ν BR26C12(30)
70	289.4	β O1C7N1(11) β C10C9C8(10) β N2N1C7(12) β C7C3C4(16) β BR26C12C13(27)
71	267.9	β BR26C12C13(16) τ N2N1C7C3(20)
72	218.1	β C7C3C4(26) β BR26C12C13(14)
73	183.4	β N2N1C7(10) β BR26C12C13(17) τ C8N2N1C7(12) τ C10C9C8N2(10)
74	174.5	τ C8N2N1C7(22) τ C10C9C8N2(21) τ BR26C11C13C12(10)
75	166.3	τ C2C1C6C5(14) τ C9C8N2N1(13) τ C7C2C4C3(25)
76	102.1	β N1C7C3(16) β N1C7C3C2(17) τ C7C2C4C3(11)
77	88.4	τ C8N2N1C7(22) τ C13C12C11C10(14)
78	52.8	τ C13C12C11C10(10) τ C10C9C8N2(18) τ N1C7C3C2(39)
79	36.7	β C8N2N1(16) β C9C8N2(15) β N2N1C7(15) τ C8N2N1C7(11) τ C10C9C8N2(17)
80	32.4	τ C8N2N1C7(22) τ C10C9C8N2(22) τ N1C7C3C2(25)
81	22.2	τ C9C8N2N1(28) τ N2N1C7C3(44)

Tablo 4.13. N⁻ (benziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı

	Dalga (cm⁻¹)	TED İşaretleme (%)
1	3644,5	vN1H(100)
2	3200,6	vC1H(32) vC5H(51)
3	3198,6	vC13H(17)vC14H(79)
4	3190,7	vC1H(20)vC2H(23)vC5H(15)vC6H(40)
5	3188,1	vC8H(24)vC12H(59)vC13H(13)
6	3180,5	vC1H(44)vC2H(11)vC4H(27)
7	3176,5	vC10H(42)vC11H(10)vC12H(10)vC13H(28)
8	3170,5	vC4H(39)vC5H(25)vC6H(33)
9	3167,4	vC8H(62)vC12H(12)vC13H(17)
10	3165,0	vC10H(55)vC12H(13)vC13H(18)
11	3162,8	vC2H(60)vC4H(24)vC6H(13)
12	3159,4	vC11H(79)
13	1723,3	vO1=C7(73)
14	1661,6	vN2C8(48)vC10C9(10)
15	1640,2	vC2C1(44) βHC2C1(17)
16	1636,0	vN2C8(10)vC10C9(38)
17	1618,0	vC1C6(25)vC5C4(10)vC3C4(17)βC1C6C5(10)
18	1614,2	vC11C10(28)vC12C11(11)
19	1535,7	βHN1N2(48)
20	1524,8	βHC10C11(35)βHC14C13(11)
21	1518,3	βHN1N2(15)βHC5C6(47)
22	1477,1	vC12C11(19)βHC11C12(10)βHC13C14(23)
23	1474,6	βHC4C5(18)βHC6C1(21)
24	1395,7	βHC8N16(55)
25	1353,1	vC5C4(28)vC12C11(17)βHC4C5(10)βHC6C1(10)
26	1352,7	βHC1C6(48)βHC13C14(36)βHC14C13(24)
27	1332,2	vC5C4(19)vC3C4(20)βHC1C6(16)
28	1331,5	vC5C4(10)vC11C10(12)vC3C4(10)
29	1273,8	vN1C7(18)vC7C3(21)βHC8N16(12)
30	1243,9	vC14C13(13)vC9C8(37)
31	1203,9	vC2C1(20)βHC2C1(73)
32	1195,8	vC10C9(17)βHC11C12(37)βHC14C13(19)
33	1184,6	vC5C4(16)βHC4C5(35)βHC6C1(35)
34	1181,7	vC13C12(10)βHC12C13(62)
35	1161,9	vN1C7(19)vN2N1(26)
36	1106,5	vC1C6(32)βHC4C5(22)βHC6C1(11)
37	1100,7	vC11C10(17)βHC10C11(10)βHC14C13(12)
38	1052,1	vC6C5(30)βHC5C6(22)
39	1046,2	vC14C13(12)vC13C12(23)βHC10C11(12)βC12C11C10(15)
40	1020,6	vN1C7(11)vN2N1(17)βC3C4C5(36)
41	1015,6	vC6C5(15)vC14C13(13)βC3C4C5(16)βC12C11C10(26)βC13C12C11(13)

42	1013,0	vC6C5(28)vC14C13(13)vN2N1(12)
43	1007,3	τHC4C5C6(34)τHC6C1C2(25)τC2C1C6C5(12)
44	1003,1	τHC8N2N1(54)τHC12C13C14(18)
45	993,5	τHC8N2N1(28)τHC11C12C13(16)τHC12C13C14(16)τHC14C13C12(10)
46	989,0	τHC2C1C6(70)
47	986,1	τHC10C11C12(14)τHC11C12C13(13)τHC12C13C14(37)τHC14C13C12(14)
48	951,9	βO1C7N1(19)βC8N2N1(14)βN2N1C7(15)
49	941,2	τHC1C6C5(19)τHC4C5C6(32)τHC6C1C2(27)
50	932,7	τHC10C11C12(17)τHC11C12C13(46)τHC14C13C12(23)
51	859,9	τHC5C6C1(90)
52	857,8	βC13C12C11(23)HC10C11C12(60)HC14C13C12(22)
53	856,9	vC9C8(11)βC14C13C12(10)
54	804,0	τHC4C5C6(10)τHC6C1C2(10)τC3C4C5C6(12)τO1N1C3C7(34)τC7C2C4C3(15)
55	770,7	τHC13C14C9(55)τC12C11C10C9(12)τC14C13C12C11(10)
56	720,9	τHC1C6C5(37)τHC6C1C2(12)τO1N1C3C7(35)
57	715,0	vC7C3(13)βC2C1C6(16)βC6C5C4(13)
58	702,9	τHC4C5C6(10)τHC6C1C2(10)τC3C4C5C6(57)
59	700,5	τHC13C14C9(25)τHC14C13C12(12)τC12C11C10C9(24)τC14C13C12C11(13)τC13C12C11C10(14)
60	644,1	βO1C7N1(11)βC2C1C6(16)βC13C12C11(12)βC9C8N2(15)
61	633,2	βC10C9C8(36)βC10C9C8(16)βC1C6C5(10)βC11C10C9((20)βC11C10C9((11)
62	632,8	βC2C1C6((12)βC6C5C4(15)βC6C5C4(36)
63	596,8	τHN2N2C8(86)
64	527,4	τC11C10C9C8(13)τC13C12C11C10(17)τC9C8N2N1(11)
65	518,1	βN1C7C3(19)
66	446,2	vC7C3(18)τC2C1C6C5(13)
67	428,8	βC10C9C8(13)βC8N2N1(15)βC11C10C9((13)
68	413,0	τHC11C12C13(14)τC10C9C8N16(33)τC1C6C5C4(68)τC11C10C9C8(23)
69	412,3	τHC2C1C6(17)
70	404,1	vC7C3(14)βO1C7N1(14)βC2C1C6((10)
71	335,7	τC14C13C12C11(11)τC13C12C11C10(16)τC9C8N2N1(33)τN2N1C7C3(11)
72	301,0	βO1C7N1(19)βN2N1C7(12)βC7C3C4(29)
73	221,8	τC8N2N1C7(12)τC12C11C10C9(22)τC14C13C12C11(14)
74	191,3	βC7C3C4(12)τC8N2N1C7(12)τC7C2C4C3(10)
75	178,8	vC9C8(13)βC11C10C9((12)βC9C8N2(10)βN2N1C7(24)
76	137,8	βC8N2N1(11)βN1C7C3(16)τC7C2C4C3(17)
77	100,1	τC8N2N1C7(11)τC10C9C8N16(33)τC11C10C9C8(24)
78	71,2	βC8N2N1(12)βC9C8N16(12)τN1C7C3C2(47)
79	54,0	βN1C7C3(17)βC9C8N2(11)βN2N1C7(10)τN1C7C3C2(19)
80	31,1	τC8N2N1C7(16)τC10C9C8N2(17)τN2N1C7C3(35)
81	28,0	τC8N2N1C7(23) τN1C7C3C2(13) τC9C8N2N1(15) τN2N1C7C3(28)

Tablo 4.14. N' - (p-florobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı

	Dalga (cm⁻¹)	TED İşaretleme (%)
1	3644,5	vN1H(100)
2	3205,9	vC8H(12) vC13H(14) vC14H(61)
3	3202,3	vC10H(42)vC11H(18)vC13H(30)
4	3200,7	vC1H(32)vC5H(51)
5	3192,2	vC8H(14)vC10H(13)vC11H(16)vC13H(19)vC14H(38)
6	3190,9	vC1H(20)vC2H(23)vC5H(14)vC6H(40)
7	3180,8	vC1H(44)vC2H(11)vC4H(28)
8	3172,8	vC8H(55)vC11H(18)vC13H(22)
9	3170,9	vC4H(38)vC5H(25)vC6H(34)
10	3165,6	vC10H(35)vC11H(41)vC13H(14)
11	3163,1	vC2H(59)vC4H(24)vC6H(13)
12	1723,3	vO1=C7(73)
13	1662,4	vN2C8(48)vC13C12(14)
14	1640,4	vC2C1(41)vC13C12(10) βHC2C1(16)
15	1637,0	vC2C1(12)vC10C9(14)
16	1623,3	vC12C11(27)vC10C9(13) βC14C13C12(10)
17	1617,5	vC1C6(26)vC5C4(10)vC3C4(17)βC1C6C5(10)
18	1539,7	vC11C10(15)HN1N2(12)HC11C12(10)βHC13C14(10)βC14C13C12(10)
19	1534,0	βHN1N2(40)βHC5C6(10)
20	1518,5	βC1C6C5(10)βHN1N2(15)βHC5C6(50)
21	1475,3	vC1C6(11)βHC4C5(23)βHC6C1(27)
22	1439,3	vC12C11(26)
23	1394,2	βHC8N2(53)
24	1352,9	vC5C4(28)βHC1C6(48)βHC4C5(10)βHC6C1(10)
25	1333,9	vC11C10(47)vC10C9(29)
26	1332,0	vC5C4(29)vC3C4(31)βHC1C6(23)
27	1319,2	βHC10C11(22)βHC11C12(18)βHC13C14(27)βHC14C13(17)
28	1273,9	vN1C7(18)vC7C3(22)βHC8N2(12)
29	1249,4	C14C13(24)vC9C8(24)vF26C12(19)
30	1234,3	vC9C8(13)vF26C12(27)βHC11C12(17)
31	1204,1	vC2C1(21)βHC2C1(73)
32	1184,8	vC5C4(16)βHC4C5(35)βHC6C1(36)
33	1173,1	vC13C12(16)βHC10C11(17)βHC11C12(14)βHC13C14(20)βHC14C13(12)
34	1161,6	vN1C7(18)vN2N1(25)
35	1118,1	vC11C10(11)vC12C11(15)βHC10C11(14)βHC11C12(14)βHC13C14(12)βHC14C13(22)
36	1105,4	vC1C6(41)βHC4C5(25)βHC6C1(14)
37	1052,2	vC6C5(31)βHC5C6(23)
38	1028,1	βC12C11C10(49)βC14C13C12(15)
39	1021,1	vN1C7(13)vN2N1(21)βC3C4C5(37)
40	1014,4	vC6C5(46)vN2N1(10)βC3C4C5(23)
41	1008,1	τHC4C5C6(34)τHC6C1C2(26)τC2C1C6C5(13)

42	998,4	τHC8N2N1(81)
43	989,5	τHC2C1C6(71)τC1C6C5C4(10)
44	983,9	τHC10C11C12(27)τHC11C12C13(14)τHC14C13C12(31)τC12C11C10C9(11)
45	953,3	τHC11C12C13(19)τHC13C14C9(23)τC11C10C9C8(11)
46	951,6	τO1C7N1(13)τC8N2N1(10)τN2N1C7(10)τHC13C14C9(10)
47	941,5	τHC1C6C5(20)τHC4C5C6(32)τHC6C1C2(26)
48	869,4	νC14C13(31)νC9C8(10)βC13C12C11(11)
49	859,6	τHC5C6C1(96)
50	854,4	τHC11C12C13(25)τHC13C14C9(30)τHC14C13C12(16)τF26C11C13C12(17)
51	828,6	τHC10C11C12(39)τHC11C12C13(14)τHC13C14C9(21)τHC14C13C12(24)
52	804,3	τO1N1C3C7(27)τC7C2C4C3(12)
53	803,2	νF26C12(15)
54	724,2	τHC1C6C5(11)τC11C10C9C8(18)τC14C13C12C11(21)τO1N1C3C7(12)
55	719,4	τHC1C6C5(25)τC11C10C9C8(11)τC14C13C12C11(12)τO1N1C3C7(21)
56	704,7	C3C4C5C6(31)
57	701,1	βC2C1C6(12)τC3C4C5C6(32)
58	647,9	βC11C10C9(21)βC13C12C11(38)βC14C13C12(13)
59	633,2	βC1C6C5(14)βC2C1C6(24)βC6C5C4(48)
60	600,7	τHN1N2C8(41)
61	591,2	τHN1N2C8(47)
62	537,1	τHC11C12C13(10)τC13C12C11C10(15)τC14C13C12C11(12)τC9C8N2N1(10)τF26C11C13C12(25)
63	512,0	βN1C7C3(22)τC7C2C4C3(10)
64	453,1	βC8N2N1(13)βC10C9C8(24)βF26C12C13(28)
65	434,1	τC11C10C9C8(15)τC2C1C6C5(11)
66	426,5	τC12C11C10C9(18)τC14C13C12C11(10)
67	413,3	τHC2C1C6(13)τC1C6C5C4(54)
68	409,5	νC7C3(10)τC12C11C10C9(13)τC1C6C5C4(16)
69	397,1	τC12C11C10C9(12)τC2C1C6C5(12)τF26C11C13C12(11)
70	371,5	βO1C7N1(12)βC10C9C8(10)βF26C12C13(31)
71	301,4	βO1C7N1(17)βN2N1C7(11)βC7C3C4(34)
72	274,6	τC11C10C9C8(15)τC9C8N2N1(26)τN2N1C7C3(15)
73	190,0	βC7C3C4(10)τC8N2N1C7(19)τC10C9C8N2((12)τC7C2C4C3(10)
74	184,6	τC12C11C10C9(10)τC13C12C11C10(21)τC10C9C8N2((15)
75	166,2	νC9C8(15)τC8N2N1(11)βN2N1C7(23)
76	132,1	βC10C9C8(14)βN1C7C3(17)τC7C2C4C3(17)
77	82,7	τC13C12C11C10(21)τC10C9C8N16((27)τN2N1C7C3(12)
78	67,2	τC8N2N1C7(10)τN1C7C3C2(50)
79	49,8	βC8N2N1(13)βC10C9C8(10)βN1C7C3(16)βC9C8N2(16)βN2N1C7(10)τN1C7C3C2(10)
80	30,6	τC8N16N15C7(36)τC10C9C8N16((38)τN15C7C3C2(15)
81	24,8	τC9C8N2N1(23) τN2N1C7C3(52)

Tablo 4.15. N⁻-(p-klorobenziliden) benzohidrazid molekülünün CII konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı

	Dalga (cm⁻¹)	TED İşaretleme (%)
1	3643,6	vN1H(100)
2	3205,2	vC8H(15)vC13H(19)vC14H(55)
3	3201,9	vC10H(43)vC11H(19)vC13H(28)
4	3200,8	vC1H(32)vC5H((51)
5	3191,3	vC1H(14)vC2H(16)vC6H(28)vC6H(12)vC14H(13)vC14H(30)
6	3191,2	vC5H((10)vC11H(11)vC13H(11)
7	3181,0	vC1H(44)vC2H(11)vC4H(28)
8	3171,1	vC5H((25)vC6H(34)vC11H(11)vC13H(27)
9	3171,0	vC4H(38)vC8H(59)
10	3166,0	vC10H(38)vC11H(48)
11	3163,4	vC2H(60)vC4H(24)vC6H(13)
12	1723,9	vO1=C7(73)
13	1660,2	vN2C8(55)
14	1639,7	vC2C1(51) βHC2C1(19)
15	1627,9	vC13C12(34)vC10C9(14)
16	1617,8	vC1C6(27)vC5C4(11)vC3C4(18)βC1C6C5(10)
17	1602,0	vC12C11(25)vC10C9(19)βC13C12C11(10)βC14C13C12(13)
18	1534,6	βHN1N2(48)βHC5C6(10)
19	1521,0	βHC5C6(15)βHC10C11(13)βHC11C12(10)βHC13C14(12)
20	1517,7	βHN1N2(16)βHC5C6(35)
21	1475,4	vC1C6(11)βHC4C5(23)βHC6C1(27)
22	1430,3	vC11C10(12)vC12C11(29)βHC13C14(12)
23	1393,1	βHC8N253)
24	1353,1	vC5C4(28)βHC1C6(48)βHC4C5(10)βHC6C1(10)
25	1332,2	vC5C4(30)vC3C4(31)βHC1C6(24)
26	1326,3	vC10C9(17)βHC11C12(18)βHC13C14(15)βHC14C13(12)
27	1318,6	vC11C10(52)vC10C9(10)
28	1273,8	vN1C7(17)vC7C3(22)βHC8N2(12)
29	1244,8	vC9C8(36)
30	1204,2	vC2C1(21)βHC2C1(73)
31	1194,6	vC13C12(17)βHC10C11(15)βHC11C12(25)βHC14C13(20)
32	1184,9	vC5C4(16)βHC4C5(35)βHC6C1(36)
33	1162,6	vN1C7(18)vN2N1(26)
34	1127,5	vC12C11(19)βHC10C11(16)βHC11C12(10)βHC13C14(13)βHC14C13(18)
35	1105,8	vC1C6(41)βHC4C5(26)βHC6C1(14)
36	1098,1	vC14C13(50)vCL26C12(19)
37	1052,3	vC6C5(30)βHC5C6(24)
38	1027,8	βC11C10C9(58)βC14C13C12(15)
39	1021,4	vN1C7(13)vN2N1(21)βC3C4C5(35)
40	1014,6	vC6C5(47)βC3C4C5(25)
41	1009,4	τHC4C5C6(33)τHC6C1C2(27)τC2C1C6C5(13)

42	999,9	τHC8N2N1(75)
43	990,6	τHC2C1C6(71)
44	989,3	τHC10C11C12(27)τHC11C12C13(12)τHC14C13C12(28)τC12C11C10C9(12)
45	961,2	τHC8N2N1(10)τHC11C12C13(28)τHC13C14C9(30)τC11C10C9C8(17)
46	952,0	βO1C7N1(19)βC8N2N1(14)βN2N1C7(15)
47	941,8	τHC1C6C5(19)τHC4C5C6(32)τHC6C1C2(26)
48	860,3	τHC5C6C1(76)
49	858,4	νC14C13(10)νC9C8(11)τHC5C6C1(22)
50	845,2	τHC11C12C13(41)τHC13C14C9(43)
51	835,3	τHC10C11C12(44)τHC14C13C12(40)
52	804,3	τHC4C5C6(10)τHC6C1C2(10)τC3C4C5C6(13)τO1N1C3C7(33)τC7C2C4C3(15)
53	732,2	νCL26C12(11)βC12C11C10(16)
54	726,7	τC11C10C9C8(27)τC14C13C12C11(26)
55	720,6	τHC1C6C5(36)τHC6C1C2(11)τO1N1C3C7(32)
56	703,7	HC4C5C6(10)τHC6C1C2(10)τC3C4C5C6(57)
57	681,3	βCL26C12(10)βC2C1C6(17)βC12C11C10(12)
58	645,0	βC12C11C10(19)βC13C12C11(45)βC14C13C12(15)
59	633,1	βC1C6C5(14)βC2C1C6(22)βC6C5C4(49)
60	598,4	τHN1N2C8(85)
61	546,8	νCL26C12(15)βN1C7C3(18)
62	530,4	τC11C10C9C8(15)τC13C12C11C10(15)τC14C13C12C11(11)τC9C8N2N1(12)τCL26C11C13C12(15)
63	492,8	βCL26C12(12)τC2C1C6C5(11)
64	439,0	βC8N16N15(18)βC10C9C8(30)
65	422,7	τC12C11C10C9(21)τC13C12C11C10(15)
66	417,3	τC2C1C6C5(16)τC12C11C10C9(13)
67	412,7	τHC2C1C6(18)τC1C6C5C4(72)
68	381,0	τC12C11C10C9(15)τC9C8N2N1(20)τCL26C11C13C12(21)
69	369,5	νC7C3(15)CL26C12(19)βC12C11C10(13)
70	314,9	βO1C7N1(20)βN2N1C7(14)βC7C3C4(20)βCL26C12C13(23)
71	277,1	βC7C3C4(17)βCL26C12C13(37)
72	259,6	τC11C10C9C8(11)τC9C8N2N1(19)τN2N1C7C3(11)τCL26C11C13C12(11)
73	189,3	βC7C3C4(11)τC8N2N1C7(16)τC2C1C6C5(10)τC7C2C4C3(13)
74	165,8	τC8N2N1C7(14)τC13C12C11C10(11)τC10C9C8N2(21)τCL26C11C13C12(19)
75	155,9	νC9C8(15)βC8N2N1(14)βN2N1C7(21)
76	127,3	βC10C9C8(14)βN1C7C3(18)βC7C3C4(10)τC7C2C4C3(16)
77	75,2	τC13C12C11C10(18)τC10C9C8N2(23)τN1C7C3C2(20)τN2N1C7C3(11)
78	63,7	τC8N2N1C7(11)τN1C7C3C2(40)
79	45,9	βC8N2N1(15)βC10C9C8(13)βN1C7C3(15)βC9C8N2(19)
80	29,9	τC8N2N1C7(36)τC10C9C8N2(38)τN1C7C3C2(16)
81	22,8	τC9C8N2N1(25) τN2N1C7C3(50)

Tablo 4.16. N⁻-(p-bromobenziliden) benzohidrazit molekülünün CII konformasyonuna ait toplam enerji dağılımı

	Dalga (cm⁻¹)	TED İşaretleme (%)
1	3643,3	vN1H(100)
2	3205,2	vC8H(18)vC13H(22)vC14H(48)
3	3201,9	vC10H(43)vC11H(20)vC13H(26)
4	3200,8	vC1H(31)vC5H(52)
5	3191,3	vC1H(21)vC2H(23)vC6H(40)vC8H(11)vC11H(14)vC13H(14)vC14H(49)
6	3191,1	vC5H(14)vC10H(11)
7	3181,0	vC1H(44)vC2H(11)vC4H(27)
8	3171,2	vC4H(39)vC5H(25)vC6H(33)
9	3170,3	vC8H(61)vC13H(30)
10	3165,7	vC10H(39)vC11H(51)
11	3163,5	vC2H(60)vC4H(23)vC6H(14)
12	1724,2	vO1=C7(74)
13	1659,7	vN2C8(57)
14	1639,6	vC2C1(52) β HC2C1(19)
15	1623,8	vC13C12(33)vC10C9(14)
16	1617,8	vC1C6(26)vC5C4(10)vC3C4(18) β C1C6C5(10)
17	1598,7	vC12C11(25)vC10C9(19) β C13C12C11(11) β C14C13C12(14)
18	1534,2	β HN1N2(48) β HC5C6(11)
19	1519,0	β HN1N2(10) β HC5C6(42)
20	1515,4	β HC10C11(17) β HC11C12(11) β HC13C14(12)
21	1475,4	vC1C6(11) β HC4C5(23) β HC6C1(27)
22	1426,2	vC11C10(10)vC12C11(29) β HC13C14(13)
23	1392,4	β HC8N2(52)
24	1353,1	vC5C4(28) β HC1C6(48) β HC4C5(11) β HC6C1(10)
25	1332,2	vC5C4(30)vC3C4(31) β HC1C6(24)
26	1326,2	vC10C9(12) β HC10C11(10) β HC11C12(22) β HC13C14(18) β HC14C13(16)
27	1317,1	vC11C10(61)vC10C9(15)
28	1273,6	vN1C7(17)vC7C3(22) β HC8N2(12)
29	1244,5	vC9C8(36)
30	1204,2	vC2C1(21) β HC2C1(73)
31	1196,6	vC13C12(18) β HC10C11(15) β HC11C12(24) β HC13C14(16) β HC14C13(19)
32	1184,9	vC5C4(16) β HC4C5(35) β HC6C1(36)
33	1162,6	vN1C7(17)vN2N1(26)
34	1127,9	vC12C11(21) β HC10C11(16) β HC13C14(13) β HC14C13(18)
35	1105,8	vC1C6(41) β HC4C5(26) β HC6C1(14)
36	1080,1	vC14C13(54)vBR26C12(12)
37	1052,3	vC6C5(30) β HC5C6(24)
38	1023,5	β C11C10C9(58) β C14C13C12(12)
39	1021,5	vN1C7(13)vN2N1(20) β C3C4C5(33)
40	1014,6	vC6C5(47) β C3C4C5(25)
41	1008,4	τHC4C5C6(34)τHC6C1C2(26)τC2C1C6C5(13)

42	998,9	τ HC8N2N1(75)
43	989,8	τ HC2C1C6(55) τ HC2C1C6(15) τ HC10C11C12(21) τ HC11C12C13(10) τ HC14C13C12(20)
44	989,7	τ C12C11C10C9(10)
45	961,1	τ HC8N2N1(10) τ HC11C12C13(26) τ HC13C14C9(30) τ C11C10C9C8(17)
46	951,7	β O1C7N1(19) β C8N2N1(14) β N2N1C7(15)
47	941,7	τ HC1C6C5(19) τ HC4C5C6(32) τ HC6C1C2(26)
48	860,1	τ HC5C6C1(92)
49	856,9	ν C14C13(11) ν C9C8(14) β C11C10C9(12)
50	843,5	τ HC11C12C13(46) τ HC13C14C9(45)
51	835,3	τ HC10C11C12(42) τ HC14C13C12(46)
52	804,2	τ HC4C5C6(10) τ HC6C1C2(10) τ C3C4C5C6(13) τ O1N1C3C7(33) τ C7C2C4C3(15)
53	723,8	β C2C1C6(11) β C12C11C10(10) β C6C5C4(11)
54	721,7	τ HC1C6C5(31) τ HC6C1C2(10) τ O1N1C3C7(28)
55	716,5	τ C11C10C9C8(28) τ C14C13C12C11(26)
56	703,2	τ HC4C5C6(10) τ HC6C1C2(10) τ C3C4C5C6(58)
57	669,4	β C2C1C6(14) β C12C11C10(21)
58	642,8	β C12C11C10(18) β C13C12C11(48) β C14C13C12(16)
59	633,1	β C1C6C5(14) β C2C1C6(22) β C6C5C4(50)
60	599,1	τ HN1N2C8(86)
61	534,1	β N1C7C3(23)
62	523,0	τ C11C10C9C8(18) τ C13C12C11C10(14) τ C14C13C12C11(10) τ C9C8N2N1(12) τ BR26C11C13C12(11)
63	474,5	ν C7C3(17) ν BR26C12(11) β C2C1C6(10) τ C2C1C6C5(12)
64	436,3	β C8N2N1(17) β C10C9C8(31)
65	418,9	τ HC14C13C12(10) τ C12C11C10C9(28) τ C13C12C11C10(15)
66	412,7	τ HC2C1C6(18) τ C2C1C6C5(17)
67	412,4	τ C1C6C5C4(75)
68	371,6	τ C12C11C10C9(14) τ C13C12C11C10(10) τ C9C8N2N1(22) τ BR26C11C13C12(21)
69	316,4	ν BR26C12(25) β O1C7N1(12) β C7C3C4(12)
70	303,2	ν BR26C12(15) β O1C7N1(12) β N2N1C7(21) β C7C3C4(16) β BR26C12C13(13)
71	258,8	τ C11C10C9C8(11) τ C9C8N2N1(14) τ N2N1C7C3(12) τ BR26C11C13C12(13)
72	239,0	β BR26C12C13(46)
73	187,1	τ C8N2N1C7(16) τ C2C1C6C5(12) τ C7C2C4C3(15)
74	156,3	τ C8N2N1C7(16) τ C10C9C8N16(23) τ BR26C11C13C12(22)
75	138,2	ν C9C8(15) β C8N2N1(15) β C12C11C10(10) β N2N1C7(16)
76	122,8	β C10C9C8(13) β N1C7C3(19) β C7C3C4(10) τ C7C2C4C3(15)
77	71,5	τ C13C12C11C10(11) τ C10C9C8N16(20) τ N15C7C3C2(37)
78	59,8	τ C13C12C11C10(12) τ N1C7C3C2(26) τ N2N1C7C3(13)
79	42,2	β C8N2N1(16) β C10C9C8(16) β N1C7C3(13) β C9C8N2(21)
80	30,1	τ C8N2N1C7(37) τ C10C9C8N2(36) τ N1C7C3C2(15)
81	19,9	τ C9C8N2N1(26) τ N2N1C7C3(46)
v= gerilme β =düzlem içi bükülme τ = düzlem dışı bükülme		

4.6. Homo-Lumo Enerji Farkları

En yüksek dolu moleküler orbitale (MO) Homo, en düşük boş moleküler orbitale Lumo denir. Bu parametreler kuantum kimyası için önemli parametrelerdir. Homo elektronları verme eğiliminde, Lumo ise elektron alma eğilimindedir.

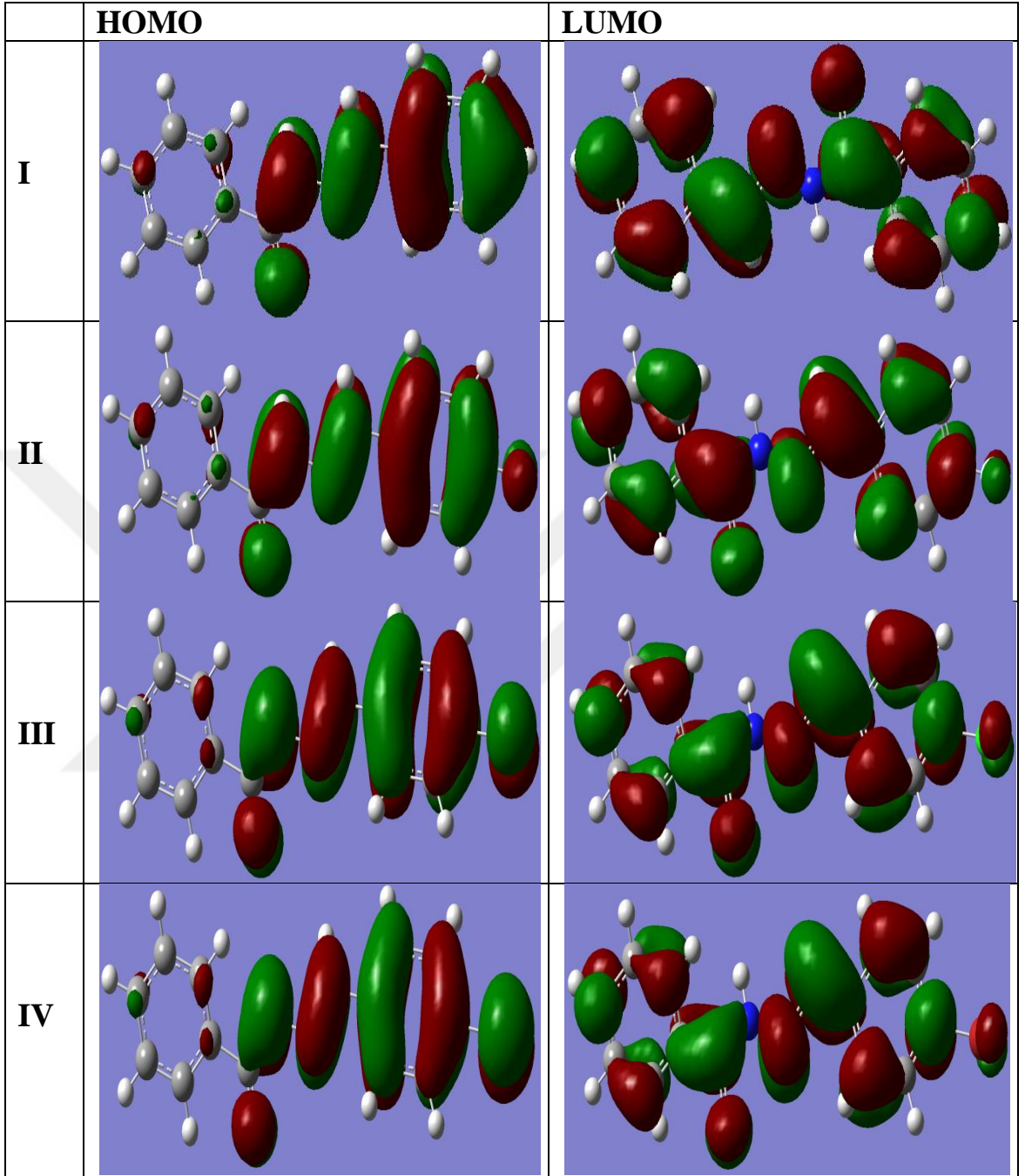
Homo-Lumo enerji farkı molekülün diğer moleküllerle etkileşimini yani elektriksel iletkenliği belirler. Enerji farkının büyük olması durumunda elektron dağılımı daha az değişeceğinden polarlanma düşük olur.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait denge durumu Homo-Lumo enerjileri ve enerji farkları aşağıdaki tablo 4.17 de verilmiş olup, DFT/B3LYP teori seviyesinde hesaplanan enerji farkları arasındaki ilişkinin I>II>III>IV şeklinde olduğu görüldü.

Tablo 4.17. I,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait Denge durumu Homo-Lumo enerjileri ve enerji farkı $\Delta E(eV)$ değerleri.

B3LYP / 6-311 + + G (d. p)			
Molekül	E_{HOMO}(a.u)	E_{LUMO} (a.u)	ΔE_g (eV)
I	-0.233429	-0.072111	4,389624
II	-0.235393	-0.074628	4,374576
III	-0.235886	-0.078157	4,291964
IV	-0.235478	-0.078864	4,261624
HF / 6-311 + + G (d. p)			
I	-0.317166	0.028899	9,416775
II	-0.319296	0.027419	9,434462
III	-0.319645	0.027193	9,437809
IV	-0.318276	0.028292	9,430462

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizimi aşağıdaki şekil 4.26 da verilmiştir.



Şekil 4.26. I ,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizimi

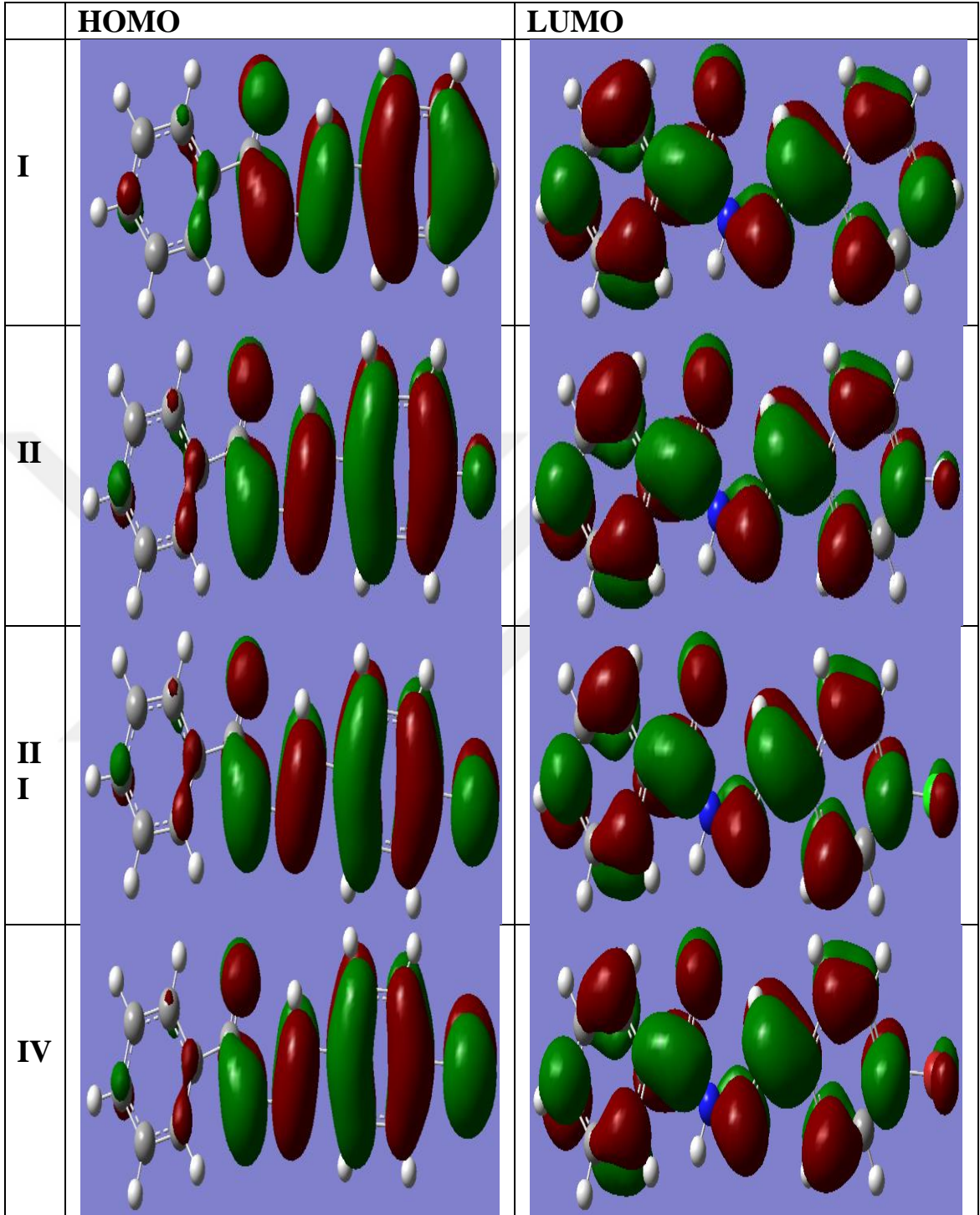
I,II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait denge durumu Homo-Lumo enerjileri ve enerji farkları aşağıdaki tablo 4.18 de verilmiştir. Moleküllerin CII konformasyonuna ait Denge durumu Homo-Lumo enerji farklarının DFT/B3LYP teori seviyesinde, I. molekülden IV. moleküle doğru gidildikçe azaldığı ve CII konformasyonların da elde edilen enerji farklarının, CI konformasyonunda elde edilen enerji farklarına göre az da olsa yüksek olduğu görülmüştür.

Her iki konformasyon için yapılan hesaplama sonuçlarına bakıldığında HF metodu ile elde edilen enerji farklarının daha yüksek çıktığı görülmektedir. Bu da HF metodunun korelasyon katkısını içermemesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.18. I,II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait Denge durumu Homo-Lumo enerjileri ve enerji farkı $\Delta E(eV)$ değerleri

B3LYP / 6-311 + + G (d. p)			
Molekül	E_{HOMO}(a.u)	E_{LUMO} (a.u)	ΔE_g (eV)
I	-0,230700	-0,068384	4,416781
II	-0,234590	-0,073161	4,392645
III	-0,235093	-0,076287	4,32127
IV	-0,234640	-0,076943	4,291093
HF / 6-311 + + G (d. p)			
I	-0,314204	0,034361	9,484802
II	-0,317701	0,032918	9,540694
III	-0,318070	0,032413	9,536993
IV	-0,317293	0,032275	9,512095

I,II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizimi aşağıdaki şekil 4.27 da verilmiştir.



Şekil 4.27. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizim

4.7. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR spektroskopisi kuvvetli bir manyetik alan içerisinde bırakılan bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı aralığındaki ışınları absorblaması prensibine dayalı bir yapı aydınlatma yöntemidir.

NMR spektroskopisi diğer spektroskopik yöntemlerden farklıdır. Atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak, molekülün iskeleti hakkında bilgi verir. Diğer spektroskopik yöntemler elektronlarla ilgiliyken, NMR spektroskopisi çekirdekle ilgilidir. NMR spektroskopisi için kuvvetli bir manyetik alan ve elektromanyetik spektrumun çok uzun dalga boylu ışınları olan radyo dalgaları gerekir.

Bir çekirdek manyetik alan etkisiyle farklı enerji seviyelerinde bulunursa, düşük enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin spinleri, uygulanan manyetik alanın yönüyle aynı yönlendirilmiştir ve bu çekirdeklere paralel çekirdek denir. Üst enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin spinleri dış manyetik alana zıt yönlendirilmiş ise bunlara ise anti-paralel çekirdek denir. Dolayısıyla, NMR spektroskopisinde rezonans, bir çekirdeğin spininin uygulanan radyo frekansı ile paralelden anti - paralele dönüşmesi olarak ifade edilir. Organik bileşiklerin yapılarının incelenmesinde kullanılan NMR spektroskopisi magnetik alanda tutunan ve spini olan (dönme hareketi olan) çekirdeğin uygun (daha çok 60mhz'lik) frekansda da bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girmesi yöntemine dayanır. NMR spektroskopisiyle molekül geometrisi (konformasyon, cis-trans izomer vb.), analiz edilen bileşiğin fiziksel özellikleri, bağ ve açı değerleri molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu grupların birbirleriyle bağlanımı gibi birçok özellik belirlenebilir [60].

I,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri GIAO yaklaşımına göre gaz fazında DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311+G (2d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri aşağıdaki tablo 4.19'de verildi. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumunun teorik olarak hesaplanmasında, Tetrametilsilane (TMS) referans olarak alınmıştır.

Tablo 4.19. I,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

B3LYP/6311+G (2d,p)				
	I	II	III	IV
Atom	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
C3	134.56	173.54	165.97	149.85
C8	165.98	165.97	150.66	165.94
C7	145.88	144.13	144.12	144.15
C9	141.68	141.51	141.40	141.42
C6	141.29	137.13	139.25	139.79
C12	136.08	136.22	136.35	136.40
C14	136.19	136.10	136.05	135.95
C2	133.73	121.09	134.56	137.55
C5	134.22	135.32	134.52	134.48
C13	133.96	134.03	134.08	134.10
C4	132.68	118.90	133.14	136.20
C1	131.22	133.21	132.15	132.00
C11	131.90	131.95	131.99	132.02
C10	128.65	128.60	128.58	128.57

I,II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri aşağıdaki tablo 4.20 verildi.

Tablo 4.20. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

B3LYP/6311+G (2d,p)				
	I	II	III	IV
Atom	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
C1H	8.78	8.75	8.67	8.63
N1H	8.62	8.61	8.64	8.65
C14H	8.47	8.47	8.48	8.49
C7H	7.94	7.89	7.88	7.87
C13H	7.77	7.78	7.79	7.79
C12H	7.75	7.75	7.76	7.75
C10H	7.72	7.70	7.71	7.71
C2H	7.67	7.34	7.65	7.70
C11H	7.58	7.58	7.58	7.57
C4H	7.56	7.20	7.54	7.61
C5H	7.41	7.35	7.29	7.26
C3H	7.58			

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, N'- (benziliden) benzohidrazid , N' - (p-florobenziliden) benzohidrazid , N' - (p-klorobenziliden) benzohidrazid ve N' - (p-bromobenziliden) benzohidrazid moleküllerinin CI ve CII konformasyonlarının yapısal ve elektronik, lineer ve lineer olmayan optik özellikleri teorik olarak incelendi. En düşük enerji konformerlerini (CI, CII) belirlemek için, I, II ,III ve IV moleküllerinin potansiyel enerji eğrileri dihedral açının fonksiyonu olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT/B3LYP teori seviyesinde 6-31G temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküllerin en düşük enerjili konformerleri hem Density Functional Theory (DFT/ B3LYP) hemde *ab initio* Hartree-Fock (HF) metotlarında 6-311++G (d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi.

Moleküllere potansiyel eğrisi üzerindeki minimum enerjili bölgelerde molekül konformasyonlarının düzlemsel olduğu, maksimum enerjili noktalarda ise düzlemsel olmadığı görüldü.

Çalışılan tüm moleküllerin her iki konformasyonlarına ait MEP haritalarına bakıldığında, karbonil grubu (C=O) çevresinin elektron yoğunluğunun en fazla olduğu nükleofilik bölgeye sahip olduğunu, N1-H grubu etrafının ise elektron yoğunluğu olarak fakir olan elektrofilik bölgelere sahip olduğu görüldü.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI ve CII konformasyonların da dipol moment değerleri hem B3LYP / 6-311 + + G(d,p) hem de HF/ 6-311 + + G(d,p) metotlarında I. molekülden IV. moleküle doğru gidildikçe arttığı ve büyüklük ilişkisinin IV>III>II>I olduğu görüldü. Aynı zamanda her iki metotda I. molekülden IV. moleküle doğru gidildikçe molekülün sahip olduğu toplam elektronik enerjinin ise azaldığı gözlemlendi. CI konformasyonunda her iki metotla elde edilen dipol moment değerlerinin, CII konformasyonunda elde edilen dipol moment değerlerinden daha yüksek olduğu görüldü.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI ve CII konformasyonlarında I. molekülden IV moleküle doğru gidildikçe dipol momentlerinin artmasına bağlı olarak polarizebilite değerlerinde de genel olarak artışlar meydana geldiği fakat hiperpolarizebilite değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir.

CI ve CII konformasyonuna ait DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan elektronik enerjilerin farklarına bakıldığında en yüksek enerji farkı II. molekülde, en düşük enerji farkının ise I. molekülde olduğu ve büyüklük ilişkisinin II>IV>III>I olduğu görüldü. HF metoduyla hesaplanan iki konformasyona ait elektronik enerji farklarına bakıldığında ise en yüksek enerji farkı IV. molekülde, en düşük enerji farkının ise I. molekülde olduğu ve büyüklük ilişkisinin IV>II>III>I şeklinde olduğu görüldü.

Moleküllerin CI ve CII konformasyonuna ait DFT/B3LYP teori seviyesinde hesaplanan denge durumu Homo-Lumo enerji farkları arasındaki ilişkinin I>II>III>IV şeklinde olduğu görüldü ve CII konformasyonlarında homo-lumo enerji farkının CI konformasyonlarına göre daha büyük olduğu görüldü. Ayrıca her iki konformasyonda HF metoduyla elde edilen Homo-Lumo enerji farklarının DFT/B3LYP metoduyla elde edilen Homo-Lumo enerji farklarından daha yüksek çıktığı görüldü. Bu da HF metodunun korelasyon katkısını içermemesinden kaynaklanmaktadır.

I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait ¹³C-NMR kimyasal kayma değerlerinin ¹H-NMR kimyasal kayma değerlerine göre daha yüksek çıktığı görüldü. Moleküllerin her iki konformasyonunda IR aktif ve Raman Aktif olduğu bölgeler belirlendi.

6.KAYNAKLAR

- [1] Uğurlu G. (2006), “3-Feniltiyofen Molekülü ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” ,Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [2] Ojha DP, PrabhuKR, (2013),Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Hydrazones: Regioselective Synthesis of Highly Branched Dienes, International Journal of Organic Chemistry. 2013, 78(23), 12136-12143.
- [3] Shaofeng D, Dilip, KSM, James WH,(2008) Synthesis of Naphthalenes through Three-Component Coupling of Alkynes, Fischer Carbene Complexes, and Benzaldehyde Hydrazones via Isoindole Intermediates, Organic letters , 10 (8), 1541-1544.
- [4] Özdemir A,Turan-Zitouni G, Kaplancıklı ZA, Altıntop MD,(2012), The synthesis of some new hydrazone derivatives containing the benzothiazole moiety, Journal of the Serbian Chemical Society, 77 (2),141-146.
- [5] Gurkok G, Altanlar N, Suzen S,(2009), Investigation of Antimicrobial Activities of Indole-3-Aldehyde Hydrazone/Hydrazone Derivatives, Chemotherapy,55 (1), 1519.
- [6] Fattorusso C, Campiani G, Kukreja G, Persico M, Design,(2008), Synthesis, and Structure Activity Relationship Studies of 4-Quinoliny- and 9-Acrydinylylhydrazones as Potent Antimalarial Agents, Journal of Medicinal Chemistry, 51 (5), 1333-1343.
- [7] Lima LM, Frattani FS, Dos Santos JL, Castro HC, Fraga CA, Zingali RB, BarreiroEJ,(2008), Synthesis and anti-platelet activity of novel arylsulfonate–acylhydrazone derivatives, designed as antithrombotic candidates,European journal of medicinal chemistry, 2008, 43 (2), 348-356.

[8] Rafat MM, Daisy HF, Ola KS,(2011), Novel Synthesis of Hydrazide-Hydrazone Derivatives and Their Utilization in the Synthesis of Coumarin, Pyridine, Thiazole and Thiophene Derivatives with Antitumor Activity, *Molecules*, 16(1), 16-27.

[9] Zaher AE., Hicham HD, Nouria AA, Mohammed HE, (2007) Chemistry of carbofunctionally substituted hydrazones ,*ARKIVOC* (2), 273-315.

[10] Govindasami T, Pandey A , Palanivelu N , Pandey A,(2011), Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Biologically Important Vanillin Related Hydrazone Derivatives,*International Journal of Organic Chemistry*, 2011, 1, 71-77.

[11] Raja A. S., Agarwal A. K., Mahajan N., Pandeya S. N., Ananthan A., (2010). Antibacterial and antitubercular activity of some diphenyl hydrazone and semicarbazone, *Ind, J Chem*, 49B:1384-1388.

[12] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., & Taylor, R. (1987). Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (12), 1-19.

[13] Maheswari R., Manjula J., Veeramanikandan S. and Benita Sherine H.,. (2014). Synthesis and characterization of novel benzohydrazide derivatives *Pelagia Research Library Der Chemica Sinica*, 5(6):42-47.

[14] Campodónico, P. R., Aliaga, M. E., Santos, J. G., Castro, E. A., Contreras, R., (2009). Reactivity of benzohydrazide derivatives towards acetylation reaction. Experimental and theoretical studies. *Chemical Physics Letters* 488, 86–89.

[15] Schirmann, Jean-Pierre, and Paul Bourdaucq, (1989). "Hydrazine." *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* .

[16] Bloom BR, Murray CJL, (1992). Tuberculosis: Commentary on a reemergent killer. *Science*, 257: 1055-1064.

[17] Sriram D, Yogeewari P, Priya DY, (2009). Antimycobacterial activity of novel N-(substituted)-2-isonicotinoylhydrazinocarbothioamide endowed with high activity towards isoniazid resistant tuberculosis. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 63: 36-39.

[18] Judge V, Narasimhan B, Ahuja M, Sriram D, Yogeewari P, De Clercq E, Pannecouque C, Balzani J, (2012). Isonicotinic acid hydrazide derivatives: synthesis, antimicrobial activity, and QSAR studies. *Medicinal Chemistry Research*, 21: 14511470.

[19] Sbarbaro JA, (1997). Multidrug-resistant tuberculosis. It is time to focus on the private sector of medicine. *Chest*, 111: 11491151.

[20] Tajudeen SS, Kannappan G, (2013). Synthetic, structural and pharmacological studies on some isonicotinohydrazide and benzohydrazide analogues. *Journal of Pharmacy Research*, 7: 534-539.

[21] Shoeb HA, Bowman BU, Otteleggi AC, Merola AJ, (1985). Peroxidase-mediated oxidation of isoniazid. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 27: 399-403.

[22] Zhang Y, Heym B, Allen B, Young D, Cole S, (1992). The catalaseperoxidase gene and isoniazid resistance of *Mycobacterium tuberculosis*. *Nature*, 358: 591-593.

[23] Johnson K, Schultz PG, (1994). Mechanistic studies of the oxidation of isoniazid by the catalase peroxidase from *Mycobacterium tuberculosis*. *Journal of the American Chemical Society*, 116: 7425-7426.

[24] Wahab HA, Choong YS, Ibrahim P, Sadikun A, Scior T, (2009). Elucidating Isoniazid Resistance Using Molecular Modeling. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 49: 97-107.

- [25] Bayrak H, Demirbaş A, Demirbaş N, Karaoğlu SA, (2009). Synthesis of some new 1, 2, 4-triazoles starting from isonicotinic acid hydrazide and evaluation of their antimicrobial activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44: 4362-4366.
- [26] Slayden RA, Barry CE, (2000). The genetics and biochemistry of isoniazid resistance in mycobacterium tuberculosis. *Microbes and Infection*, 2: 659-669.
- [27] Bottari B, Maccari R, Monforte F, Ottanà R, Vigorita MG, Bruno G, Nicolò F, Rotondo A, Rotondo E, (2001). Nickel (II) 2, 6-diacetylpyridine bis (isonicotinoylhydrazonate) and bis (benzoylhydrazonate) complexes: structure and antimycobacterial evaluation. Part XI. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 9: 2203-2211.
- [28] Maccari R, Ottanà R, Monforte F, Vigorita MG, (2002). InVitro antimycobacterial activities of 2-monosubstituted isonicotinohydrazides and their cyanoborane adducts. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 46: 294-299
- [29] Prasad S, Agarwal RK, (2009). Synthesis, physico-chemical and biological Properties of complexes of cobalt(II) derived from hydrazones of isonicotinic acid hydrazide *Journal of the Korean Chemical Society*, 53: 17-26.
- [30] Qurban SW, (2011). Synthesis and characterization of some transition metal complexes of Schiff base derived from isonicotinic hydrazide and O-Vanillin. *Diyala Journal for Pure Sciences*, 7(2): 94-104.
- [31] Kelode SR, (2013). Thermal and antibacterial studies of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of hydrazone Schiff base. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5(6): 60-63.
- [32] Yu M, Chen X, Jing ZL, (2005). Isonicotinic acid (2-hydroxy-3-methoxybenzyl idene) hydrazide. *Acta Crystallographica*, 61: 13451346.

[33] Naveenkumar HS, Sadikun A, Ibrahim P, Loh WS, Fun HK, (2009). (E)-N'-(2,4,5-Trimethoxy benzyl idene)isonicotinohydrazide dihydrate. *Acta Crystallographica*, 65: 2540-2541.

[34] Bhat MA, Abdel-Aziz HA, Ghabbour HA, Hemamalini M, Fun HK, (2012). (E)-N'-(4-Iso propyl benzyl idene)isonicotinohydrazide monohydrate. *Acta Crystallographica*, 68: 1002.

[35] Budiati T., Stephanie D.A.ve Widjajakusuma E.C. (2012), "Rapid solvent-Free Microwave Assisted synthesis of Some N'-Benzylidene Salicylic Acid hydrazides", *Indo. J. Chem.*, 2012, 12 (2), 163 – 166. (Received October 11, 2011; Accepted January 30, 2012)

[36] Kumar P., Narasimhan B, and Sharma D. (2008) "Substituted benzoic acid benzylidene/furan-2-yl-methylene hydrazides: synthesis, antimicrobial evaluation and QSAR analysis", Department of Pharmaceutical Sciences, Guru Jambheshwar University of science and Technology, Hisar-125001, India, (ARKIVOC 2008 (xiii) 159-178

[37] ZİARANI G. M. , VAVSARI V. F. (2016), "The role of hydrazide compounds in asymmetric synthesis. " Department of Chemistry, School of Science, Alzahra University, Vanak, Tehran, Iran: 167, December 2016.

[38] Jubie S., Ashish W., Sabaritha K., Nishanthini P., Anupriya Thomas., Jibi Antony ,(2016). "Synthesis and In-vitro Anti-Cancer Screening of N1[(Substituted Phenyl)Benzylidene]Benzohydrazides", *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research:ISSN:09751459*

[39] Macit N. (2016), "Benzohidrazid Türevleri ile Laktoperoksidaz Enziminin Afinite Tekniği Kullanılarak Memeli Sütlerinden Saflaştırılması", Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[40] Gu X. , Bai B., Wei Z., Wang H. ve Li M.(2016), “ Anion response of symmetric hydrazide derivatives:Dependence on the number of hydrazide units”Journal Of Moleculer Liquids,Volume 222,October 2016,Pages 425-429.

[41] Uğurlu G., Necefoğlu H. (2017), “4-Fenilboronik Asitin Moleküler Yapısı, Uygunluk ve Deneysel Analizine İlişkin Teorik Bilgiler”.

[42] Kılınç A, (2010)“Bazı oksim bileşiklerinin geometri optimizasyonu hesaplamalarında en uygun gaussıan baz setlerinin belirlenmesi” Selçuk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü.

[43] Kedirge Ö, (2011). “3 Feniltiyofen Molekülü ile Klorlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[44] Çiftçi S, (2014). “1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün elektronik yapısı ve çözücü etkisi” Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[45] Yalçın Y, (2015).“4-(Metilsülfanil) Fenilboronik Asit Molekülünün titreşim Spektrumlarının Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi” Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi FenBilimleri Enstitüsü.

[46] Şahin M, (2013). “4-Tolilboronik Asit Molekülünün Titreşimsel Spektrumlarının Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi”Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[47] Şafak Y. (2007), “2-Fenilfuran Molekülünün Yapısal, Elektronik ve Çizgisel olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi”Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[48] Liu Y. ,Ma H. ,Xu H. ,Sun J. ,Han K. (2000) , “Study of the Molecular Configuration and the Dipole Moment in FLUORINATED Liquid Crystals” ,Phys. Chem. Chem. Phys. ,2:3373-3380

[49] Öztürk T.(2009) “ 2-Fenilfuran Molekölü ile Klorlu ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik olarak İncelenmesi”Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[50] Yalçın Y. (2015) “4-(Metilsülfanil) Fenilboronik Asit Molekülünün titreşim Spektrumlarının Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, FenBilimleri Enstitüsü.

[51] Palancıgiller B.(2012) “2-3-ve 4-Aminobenzenesulfanamide moleküllerinin yapılarının titreşim spektroskopisi yöntemiyle deneysel ve teorik olarak incelenmesi”Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,s.4-5,

[52] CANDAN M.M.,(1996). “Moleküler Mekanik Yaklaşımları ve Yarı Deneysel Yöntemler Kullanılarak Bazı Organik Moleküllerin Moleküler Orbital Hesaplamalarının ve Konformasyon Analizlerinin Yapılması”, Bilim Uzmanlığı Tezi Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[53] ETLİK İ. (2011). “Atomların Form Faktörlerinin Hartree-Fock-Roothaan Metodu İle Hesaplanması” Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[54] Hohenberg P. ,Kohn W.(1964) , “Inhomogeneous electron gas ”, Phys. Rev. ,136(3b), 864-875

[55] Kohn W., Sham L.J. (1965), “Self Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev.A,140;1333-1138

[56] Becke A.D. (1988), “Density Functional Exchange Energy Approximation With Correct Asymptotic Behaviour” ,Physical Rev. A,38; 3098-3112

[57] Bayraktar A.(2015). ‘‘Yeni Floresan Esaslı Azokaliks[4]Arenlerin Sentezi Ve Ab-initio Yöntemi İle Özelliklerinin İncelenmesi’’Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.ISSN:1302-6178.

[58] a. Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A. (1986), Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley Interscience,New York

b. Davidson, E. R., Feller. D.(1986), *Chem. Rev.*,86, 681.

c. Schaefer, H. F. (1972), The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results. Addison-Wesley Publ., Reading, Massachusetts

[59] Chumakov Y M, Starikova Z A, Antosyak B Y, Tzapkov V I , Samus N M , Gulya A (2005) Crystal structure of benzoic acid 4-nitrobenzylidenhydrazide.Journal of Structural ChemistryMarch 2005, Volume 46, Issue 2, pp 371–375

[60] Gökteş H Y,(2019) ‘2,3-2,4-2,5-2,6-diflorofenilboronik asit moleküllerinin yapısal elektronik ve lineerolmayan özelliklerinin deneysel ve teorik incelenmesi’ ,Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

EKLER

EK.1. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler.

CI-B3LYP/6-311++G (d,p)					
Bağ uzunluğu (Å)					
	I	II	III	IV	Den ^a .
C1-C2	1,3936	1,3935	1,3935	1,3935	1,389
C1-C6	1,3934	1,3934	1,3934	1,3934	1,38
C1-H	1,0841	1,0841	1,084	1,084	
C2-C3	1,4004	1,4005	1,4005	1,4005	1,387
C2-H	1,0845	1,0845	1,0845	1,0845	
C3-C4	1,3995	1,3995	1,3996	1,3996	1,388
C3-C7	1,5035	1,503	1,5027	1,5027	1,486
C4-C5	1,3907	1,3906	1,3906	1,3906	1,374
C4-H	1,0831	1,0831	1,0831	1,083	
C5-C6	1,3953	1,3953	1,3953	1,3953	1,366
C5-H	1,0841	1,0841	1,084	1,084	
C6-H	1,0842	1,0842	1,0841	1,0841	
C7-N1	1,3885	1,3891	1,39	1,3903	1,349
C7-O	1,2128	1,2127	1,2124	1,2123	1,228
C8-C9	1,4638	1,4632	1,4629	1,463	1,465
C8-N2	1,28	1,2798	1,28	1,2801	1,275
C8-H	1,0986	1,0984	1,0982	1,0982	
C9-C10	1,4018	1,4015	1,4009	1,4008	1,389
C9-C14	1,4051	1,4057	1,4049	1,4047	1,387
C10-C11	1,3928	1,3923	1,3919	1,3924	1,378
C10-H	1,0856	1,085	1,0852	1,0853	
C11-C12	1,3929	1,3849	1,3901	1,3903	1,373
C11-H	1,0841	1,0826	1,0823	1,0822	
C12-C13	1,398	1,39	1,3955	1,3957	1,376
C12-X	1,0841	1,3541	1,7567	1,9156	
C13-C14	1,3882	1,3872	1,3869	1,3875	1,378
C13-H	1,0843	1,0829	1,0825	1,0824	
C14-H	1,0831	1,0829	1,083	1,0831	
N1-N2	1,3558	1,3554	1,3543	1,354	1,378
N1-H	1,0159	1,0158	1,0159	1,0159	
Bağ açısı (°)					
C2-C1-C6	120,1	120,1	120,1	120,1	119,9
C2-C1-H	119,8	119,8	119,8	119,8	
C6-C1-H	120,1	120,1	120,1	120,1	
C1-C2-C3	120,3	120,3	120,3	120,3	119,8
C1-C2-H	119,0	119,0	119,0	119,0	
C3-C2-H	120,6	120,6	120,6	120,6	
C2-C3-C4	119,2	119,2	119,2	119,2	119,4
C2-C3-C7	123,4	123,4	123,4	123,4	122,0

C4-C3-C7	117,3	117,3	117,3	117,3	118,6
C3-C4-C5	120,4	120,4	120,3	120,3	120,2
C3-C4-H	118,6	118,6	118,6	118,6	
C5-C4-H	121,1	121,1	121,1	121,1	
C4-C5-C6	120,2	120,2	120,2	120,2	120,5
C4-C5-H	119,8	119,8	119,8	119,8	
C6-C5-H	120,0	120,0	120,0	120,0	
C1-C6-C5	119,9	119,9	119,9	119,9	120,3
C1-C6-H	120,0	120,0	120,0	120,0	
C5-C6-H	120,1	120,1	120,1	120,1	
C3-C7-N1	114,0	114,1	114,1	114,1	114,9
C3-C7-O	122,7	122,7	122,8	122,8	121,9
N1-C7-O	123,3	123,2	123,1	123,1	123,2
C9-C8-N2	122,1	122,0	121,9	121,9	120,9
C9-C8-H	116,5	116,6	116,6	116,7	
N2-C8-H	121,3	121,4	121,5	121,5	
C8-C9-C10	119,2	119,4	119,4	119,4	119,1
C8-C9-C14	121,8	121,7	121,8	121,8	121,6
C10-C9-C14	119,0	118,9	118,8	118,8	119,3
C9-C10-C11	120,6	121,1	121,1	121,1	120,8
C9-C10-H	119,6	119,7	119,8	119,8	
C11-C10-H	119,8	119,2	119,1	119,1	
C10-C11-C12	119,9	118,3	119,0	118,9	118,4
C10-C11-H	119,9	121,8	120,8	120,6	
C12-C11-H	120,2	119,9	120,2	120,5	
C11-C12-C13	119,8	122,4	121,1	121,2	122,4
C11-C12-X	120,1	118,9	119,5	119,5	
C13-C12-X	120,1	118,8	119,4	119,4	
C12-C13-C14	120,5	118,8	119,4	119,4	118,7
C12-C13-H	119,9	119,7	120,0	120,2	
C14-C13-H	119,6	121,6	120,6	120,4	
C9-C14-C13	120,1	120,6	120,6	120,6	120,4
C9-C14-H	118,9	119,0	119,1	119,1	
C13-C14-H	120,9	120,4	120,3	120,3	
C7-N1-N2	121,2	121,1	121,1	121,1	120,0
C7-N1-H	119,1	119,1	119,1	119,1	
N2-N1-H	119,3	119,3	119,3	119,3	
C8-N2-N1	117,3	117,5	117,5	117,5	114,7
Dihedral Aç ı (°)					
C6-C1-C2-C3	0,2	0,2	-0,2	-0,2	
C6-C1-C2-H	177,7	177,7	-177,7	-177,7	
H-C1-C2-C3	-179,1	-179,1	179,1	179,1	
H-C1-C2-H	-1,7	-1,7	1,7	1,7	
C2-C1-C6-C5	-0,8	-0,8	0,8	0,8	
C2-C1-C6-H	179,8	179,9	-179,9	-179,9	
H-C1-C6-C5	178,6	178,6	-178,6	-178,6	
H-C1-C6-H	-0,8	-0,8	0,8	0,8	
C1-C2-C3-C4	0,8	0,8	-0,8	-0,9	

C1-C2-C3-C7	178,6	178,7	-178,7	-178,7	
H-C2-C3-C4	-176,6	-176,6	176,6	176,5	
H-C2-C3-C7	1,2	1,3	-1,3	-1,3	
C2-C3-C4-C5	-1,4	-1,4	1,4	1,4	
C2-C3-C4-H	178,3	178,3	-178,3	-178,3	
C7-C3-C4-C5	-179,3	-179,3	179,4	179,3	
C7-C3-C4-H	0,4	0,4	-0,4	-0,4	
C2-C3-C7-N1	30,3	30,1	-30,0	-29,9	
C2-C3-C7-O	-150,4	-150,6	150,8	150,9	
C4-C3-C7-N1	-151,8	-152,0	152,2	152,3	
C4-C3-C7-O	27,4	27,2	-27,1	-27,0	
C3-C4-C5-C6	0,9	0,9	-0,9	-0,9	
C3-C4-C5-H	-179,4	-179,4	179,4	179,4	
H-C4-C5-C6	-178,8	-178,8	178,9	178,9	
H-C4-C5-H	0,8	0,8	-0,8	-0,8	
C4-C5-C6-C1	0,2	0,2	-0,2	-0,2	
C4-C5-C6-H	179,6	179,6	-179,6	-179,6	
H-C5-C6-C1	-179,5	-179,5	179,5	179,5	
H-C5-C6-H	-0,1	-0,1	0,1	0,1	
C3-C7-N1-N2	-177,8	-177,7	177,7	177,6	
C3-C7-N1-H	9,8	9,9	-9,9	-9,9	
O-C7-N1-N2	3,0	3,0	-3,1	-3,1	
O-C7-N1-H	-169,4	-169,3	169,3	169,4	
N2-C8-C9-C10	179,7	179,6	-179,7	-179,5	
N2-C8-C9-C14	-0,2	-0,3	0,3	0,4	
H-C8-C9-C10	-0,1	-0,3	0,2	0,3	
H-C8-C9-C14	180,0	179,8	-179,9	-179,8	
C9-C8-N2-N1	-179,3	-179,3	179,3	179,3	
H-C8-N2-N1	0,6	0,5	-0,5	-0,5	
C8-C9-C10-C11	-179,9	-179,9	180,0	179,9	
C8-C9-C10-H	0,1	0,1	0,0	-0,1	
C14-C9-C10-C11	0,0	0,0	0,0	0,0	
C14-C9-C10-H	180,0	-180,0	-180,0	180,0	
C8-C9-C14-C13	179,9	179,9	-180,0	-179,9	
C8-C9-C14-H	-0,1	-0,1	0,1	0,1	
C10-C9-C14-C13	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C9-C14-H	180,0	179,9	-179,9	-179,9	
C9-C10-C11-C12	0,0	0,0	0,0	0,0	
C9-C10-C11-H	-180,0	180,0	-180,0	-180,0	
H-C10-C11-C12	-180,0	-180,0	180,0	180,0	
H-C10-C11-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C11-C12-C13	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C11-C12-X	-180,0	180,0	180,0	-180,0	
H-C11-C12-C13	180,0	180,0	-180,0	-180,0	
H-C11-C12-X	0,0	0,0	0,0	0,0	
C11-C12-C13-C14	0,0	0,0	0,0	-0,1	
C11-C12-C13-H	-180,0	-180,0	180,0	180,0	
X-C12-C13-C14	-180,0	-180,0	180,0	179,9	

X-C12-C13-H	0,0	0,0	0,0	-0,1	
C12-C13-C14-C9	0,0	0,0	0,0	0,0	
C12-C13-C14-H	-180,0	-180,0	180,0	180,0	
H-C13-C14-C9	180,0	180,0	-180,0	-180,0	
H-C13-C14-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C7-N1-N2-C8	-174,6	-174,6	174,7	174,9	
H-N1-N2-C8	-2,2	-2,3	2,3	2,4	



EK.2. I, II, III ve IV moleküllerinin CI konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler.

CI-HF/6-311++G (d,p)					
Bağ uzunluğu (Å)					
	I	II	III	IV	Den ^a .
C1-C2	1,3859	1,3858	1,3858	1,3858	1,389
C1-C6	1,3843	1,3843	1,3843	1,3843	1,38
C1-H	1,0752	1,0751	1,0751	1,0751	
C2-C3	1,3894	1,3894	1,3894	1,3894	1,387
C2-H	1,0752	1,0752	1,0752	1,0752	
C3-C4	1,3897	1,3897	1,3897	1,3897	1,388
C3-C7	1,5038	1,5034	1,5031	1,503	1,486
C4-C5	1,3828	1,3828	1,3828	1,3828	1,374
C4-H	1,0737	1,0737	1,0737	1,0737	
C5-C6	1,3869	1,3869	1,3869	1,3869	1,366
C5-H	1,0751	1,0751	1,0751	1,0751	
C6-H	1,0755	1,0754	1,0754	1,0754	
C7-N1	1,3695	1,3701	1,3711	1,3713	1,349
C7-O	1,1881	1,188	1,1877	1,1876	1,228
C8-C9	1,476	1,4751	1,4757	1,4759	1,465
C8-N2	1,2519	1,2516	1,2516	1,2516	1,275
C8-H	1,0869	1,0868	1,0866	1,0865	
C9-C10	1,3875	1,3866	1,3862	1,3862	1,389
C9-C14	1,3943	1,395	1,3939	1,3937	1,387
C10-C11	1,3875	1,3871	1,3868	1,3872	1,378
C10-H	1,0767	1,0763	1,0763	1,0763	
C11-C12	1,3821	1,3731	1,378	1,3787	1,373
C11-H	1,0753	1,0738	1,0734	1,0732	
C12-C13	1,3903	1,3818	1,3868	1,3875	1,376
C12-X	1,0754	1,3255	1,7434	1,8993	
C13-C14	1,38	1,3786	1,3788	1,3793	1,378
C13-H	1,0754	1,074	1,0735	1,0733	
C14-H	1,0738	1,0736	1,0736	1,0736	
N1-N2	1,354	1,3538	1,3524	1,352	1,378
N1-H	0,9961	0,9962	0,9962	0,9962	1,389
Bağ açısı (°)					
C2-C1-C6	120,0	120,0	120,0	120,0	119,9
C2-C1-H	119,8	119,8	119,8	119,8	
C6-C1-H	120,2	120,2	120,2	120,2	
C1-C2-C3	120,3	120,2	120,2	120,2	119,8
C1-C2-H	119,1	119,1	119,1	119,1	
C3-C2-H	120,6	120,6	120,6	120,6	
C2-C3-C4	119,5	119,5	119,5	119,5	119,4
C2-C3-C7	123,1	123,1	123,1	123,1	122,0
C4-C3-C7	117,5	117,5	117,4	117,4	118,6
C3-C4-C5	120,2	120,2	120,2	120,2	120,2

C3-C4-H	119,0	119,0	119,0	119,0	
C5-C4-H	120,8	120,8	120,8	120,8	
C4-C5-C6	120,1	120,1	120,1	120,1	120,5
C4-C5-H	119,8	119,8	119,8	119,8	
C6-C5-H	120,1	120,1	120,1	120,1	
C1-C6-C5	119,9	120,0	120,0	120,0	120,3
C1-C6-H	120,0	120,0	120,0	120,0	
C5-C6-H	120,1	120,0	120,0	120,0	
C3-C7-N1	114,3	114,3	114,3	114,3	114,9
C3-C7-O	122,0	122,1	122,2	122,2	121,9
N1-C7-O	123,7	123,6	123,6	123,5	123,2
C9-C8-N2	122,1	121,9	121,8	121,7	120,9
C9-C8-H	116,3	116,4	116,4	116,5	
N2-C8-H	121,6	121,7	121,8	121,8	
C8-C9-C10	119,1	119,4	119,4	119,4	119,1
C8-C9-C14	121,6	121,5	121,6	121,6	121,6
C10-C9-C14	119,3	119,0	119,0	119,1	119,3
C9-C10-C11	120,6	121,1	121,0	121,0	120,8
C9-C10-H	119,9	119,9	120,0	120,0	
C11-C10-H	119,6	119,0	119,0	119,0	
C10-C11-C12	119,8	118,3	118,9	119,0	118,4
C10-C11-H	119,9	121,7	120,7	120,4	
C12-C11-H	120,3	120,0	120,4	120,6	
C11-C12-C13	119,8	122,3	121,1	121,1	122,4
C11-C12-X	120,1	119,0	119,5	119,5	
C13-C12-X	120,0	118,7	119,4	119,4	
C12-C13-C14	120,4	118,8	119,5	119,5	118,7
C12-C13-H	119,9	119,7	120,0	120,2	
C14-C13-H	119,7	121,5	120,5	120,3	
C9-C14-C13	120,0	120,5	120,5	120,5	120,4
C9-C14-H	119,3	119,3	119,4	119,4	
C13-C14-H	120,7	120,2	120,2	120,1	
C7-N1-N2	120,3	120,2	120,2	120,2	120,0
C7-N1-H	119,1	119,1	119,1	119,1	
N2-N1-H	118,9	118,9	118,9	118,9	
C8-N2-N1	117,7	117,9	118,0	118,0	114,7
Dihedral Aç (°)					
C6-C1-C2-C3	0,3	0,3	-0,3	-0,3	
C6-C1-C2-H	178,2	178,2	-178,2	-178,2	
H-C1-C2-C3	-179,1	-179,1	179,1	179,1	
H-C1-C2-H	-1,3	-1,3	1,3	1,3	
C2-C1-C6-C5	-0,7	-0,7	0,7	0,7	
C2-C1-C6-H	179,8	179,8	-179,8	-179,8	
H-C1-C6-C5	178,8	178,7	-178,7	-178,7	
H-C1-C6-H	-0,7	-0,7	0,7	0,7	
C1-C2-C3-C4	0,7	0,7	-0,7	-0,7	
C1-C2-C3-C7	178,9	178,9	-178,9	-178,9	
H-C2-C3-C4	-177,1	-177,1	177,1	177,1	

H-C2-C3-C7	1,0	1,1	-1,1	-1,1	
C2-C3-C4-C5	-1,4	-1,4	1,4	1,4	
C2-C3-C4-H	178,4	178,4	-178,5	-178,5	
C7-C3-C4-C5	-179,6	-179,7	179,7	179,7	
C7-C3-C4-H	0,2	0,2	-0,2	-0,2	
C2-C3-C7-N1	31,8	31,6	-31,6	-31,6	
C2-C3-C7-O	-148,6	-148,7	148,8	148,8	
C4-C3-C7-N1	-150,0	-150,1	150,2	150,2	
C4-C3-C7-O	29,6	29,5	-29,4	-29,4	
C3-C4-C5-C6	1,0	1,0	-1,0	-1,0	
C3-C4-C5-H	-179,4	-179,4	179,4	179,4	
H-C4-C5-C6	-178,8	-178,8	178,8	178,8	
H-C4-C5-H	0,8	0,8	-0,8	-0,8	
C4-C5-C6-C1	0,1	0,1	-0,1	-0,1	
C4-C5-C6-H	179,5	179,5	-179,5	-179,5	
H-C5-C6-C1	-179,5	-179,5	179,5	179,5	
H-C5-C6-H	-0,1	-0,1	0,1	0,1	
C3-C7-N1-N2	179,8	179,7	-179,8	-179,9	
C3-C7-N1-H	15,2	15,4	-15,3	-15,3	
O-C7-N1-N2	0,2	0,1	-0,2	-0,3	
O-C7-N1-H	-164,4	-164,2	164,3	164,3	
N2-C8-C9-C10	179,8	179,8	-179,8	-179,8	
N2-C8-C9-C14	-0,2	-0,3	0,2	0,2	
H-C8-C9-C10	-0,1	-0,2	0,1	0,1	
H-C8-C9-C14	179,9	179,8	-179,8	-179,8	
C9-C8-N2-N1	-179,3	-179,3	179,3	179,3	
H-C8-N2-N1	0,7	0,7	-0,7	-0,7	
C8-C9-C10-C11	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	
C8-C9-C10-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C14-C9-C10-C11	0,0	0,0	0,0	0,0	
C14-C9-C10-H	-180,0	-180,0	180,0	180,0	
C8-C9-C14-C13	-180,0	-180,0	180,0	180,0	
C8-C9-C14-H	-0,1	-0,1	0,0	0,0	
C10-C9-C14-C13	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C9-C14-H	179,9	179,9	-179,9	-179,9	
C9-C10-C11-C12	0,0	0,0	0,0	0,0	
C9-C10-C11-H	180,0	180,0	-180,0	-180,0	
H-C10-C11-C12	180,0	180,0	-180,0	-180,0	
H-C10-C11-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C11-C12-C13	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C11-C12-X	-180,0	-180,0	180,0	180,0	
H-C11-C12-C13	180,0	180,0	-180,0	-180,0	
H-C11-C12-X	0,0	0,0	0,0	0,0	
C11-C12-C13-C14	0,0	0,0	0,0	0,0	
C11-C12-C13-H	-180,0	-180,0	180,0	180,0	
X-C12-C13-C14	-180,0	-180,0	180,0	180,0	
X-C12-C13-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C12-C13-C14-C9	0,0	0,0	0,0	0,0	

C12-C13-C14-H	-179,9	-179,9	179,9	179,9	
H-C13-C14-C9	180,0	180,0	-180,0	-180,0	
H-C13-C14-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C7-N1-N2-C8	-170,8	-170,7	170,8	170,9	
H-N1-N2-C8	-6,2	-6,4	6,3	6,3	



EK.3. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait B3LYP/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler.

CII-B3LYP/6-311++G (d,p)					
Bağ uzunluğu (Å)					
	I	II	III	IV	Den ^a .
C1-C2	1,3932	1,3931	1,3931	1,3931	1,389
C1-C6	1,3935	1,3935	1,3935	1,3935	1,38
C1-H	1,084	1,084	1,084	1,084	
C2-C3	1,4005	1,4006	1,4006	1,4006	1,387
C2-H	1,0847	1,0847	1,0846	1,0846	
C3-C4	1,3994	1,3994	1,3995	1,3995	1,388
C3-C7	1,5039	1,5034	1,5031	1,503	1,486
C4-C5	1,3906	1,3906	1,3906	1,3906	1,374
C4-H	1,083	1,083	1,083	1,083	
C5-C6	1,3952	1,3952	1,3952	1,3952	1,366
C5-H	1,0841	1,084	1,084	1,084	
C6-H	1,0841	1,0841	1,0841	1,0841	
C7-N1	1,3793	1,3796	1,3804	1,3806	1,349
C7-O	1,2221	1,2221	1,2218	1,2217	1,228
C8-C9	1,4684	1,4675	1,4675	1,4676	1,465
C8-N2	1,2857	1,2856	1,2857	1,2857	1,275
C8-H	1,0853	1,0852	1,0852	1,0852	
C9-C10	1,402	1,4019	1,4013	1,4011	1,389
C9-C14	1,4046	1,4049	1,4042	1,4041	1,387
C10-C11	1,393	1,3925	1,3922	1,3928	1,378
C10-H	1,0852	1,0847	1,0849	1,085	
C11-C12	1,3928	1,3847	1,39	1,3902	1,373
C11-H	1,0842	1,0827	1,0824	1,0823	
C12-C13	1,398	1,3899	1,3953	1,3955	1,376
C12-X	1,0842	1,3549	1,7576	1,9164	
C13-C14	1,3884	1,3875	1,3872	1,3876	1,378
C13-H	1,0845	1,083	1,0826	1,0824	
C14-H	1,0829	1,0826	1,0827	1,0828	
N1-N2	1,3698	1,3693	1,3682	1,3679	1,378
N1-H	1,007	1,007	1,0071	1,0071	1,389
Bağ açısı (°)					
C2-C1-C6	120,1	120,1	120,1	120,1	119,9
C2-C1-H	119,8	119,8	119,8	119,8	
C6-C1-H	120,1	120,1	120,1	120,1	
C1-C2-C3	120,3	120,3	120,3	120,3	119,8
C1-C2-H	119,0	119,0	119,0	119,0	
C3-C2-H	120,7	120,7	120,7	120,7	
C2-C3-C4	119,3	119,3	119,3	119,3	119,4
C2-C3-C7	123,4	123,4	123,4	123,4	122,0
C4-C3-C7	117,3	117,3	117,3	117,3	118,6
C3-C4-C5	120,4	120,3	120,3	120,3	120,2

C3-C4-H	118,6	118,6	118,6	118,6	
C5-C4-H	121,0	121,0	121,0	121,0	
C4-C5-C6	120,1	120,1	120,1	120,1	120,5
C4-C5-H	119,8	119,8	119,8	119,8	
C6-C5-H	120,1	120,1	120,1	120,1	
C1-C6-C5	119,9	119,9	119,9	119,9	120,3
C1-C6-H	120,0	120,0	120,0	120,0	
C5-C6-H	120,1	120,1	120,1	120,1	
C3-C7-N1	114,4	114,4	114,4	114,4	114,9
C3-C7-O	122,1	122,1	122,2	122,2	121,9
N1-C7-O	123,5	123,4	123,4	123,4	123,2
C9-C8-N2	119,9	119,8	119,7	119,6	120,9
C9-C8-H	117,6	117,7	117,7	117,8	
N2-C8-H	122,4	122,5	122,6	122,6	
C8-C9-C10	118,5	118,7	118,7	118,8	119,1
C8-C9-C14	122,7	122,6	122,7	122,6	121,6
C10-C9-C14	118,8	118,7	118,6	118,6	119,3
C9-C10-C11	120,7	121,2	121,2	121,2	120,8
C9-C10-H	119,3	119,5	119,5	119,6	
C11-C10-H	119,9	119,4	119,3	119,3	
C10-C11-C12	120,0	118,3	118,9	118,9	118,4
C10-C11-H	119,9	121,8	120,8	120,6	
C12-C11-H	120,2	119,9	120,2	120,5	
C11-C12-C13	119,7	122,4	121,1	121,2	122,4
C11-C12-X	120,2	118,9	119,5	119,5	
C13-C12-X	120,1	118,7	119,3	119,3	
C12-C13-C14	120,4	118,7	119,3	119,3	118,7
C12-C13-H	119,9	119,6	119,9	120,2	
C14-C13-H	119,8	121,7	120,7	120,5	
C9-C14-C13	120,3	120,8	120,8	120,8	120,4
C9-C14-H	118,9	119,0	119,1	119,1	
C13-C14-H	120,7	120,2	120,1	120,1	
C7-N1-N2	130,9	130,8	130,7	130,7	120,0
C7-N1-H	117,7	117,8	117,8	117,8	
N2-N1-H	111,2	111,3	111,3	111,3	
C8-N2-N1	121,4	121,4	121,5	121,5	114,7
Dihedral Aç (°)					
C6-C1-C2-C3	0,1	0,1	0,1	0,1	
C6-C1-C2-H	177,7	177,7	177,7	177,7	
H-C1-C2-C3	-179,2	-179,2	-179,2	-179,2	
H-C1-C2-H	-1,6	-1,6	-1,7	-1,7	
C2-C1-C6-C5	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	
C2-C1-C6-H	179,9	179,9	179,9	179,9	
H-C1-C6-C5	178,6	178,6	178,6	178,6	
H-C1-C6-H	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	
C1-C2-C3-C4	0,9	0,9	0,9	0,9	
C1-C2-C3-C7	178,9	178,9	178,9	178,9	
H-C2-C3-C4	-176,6	-176,6	-176,6	-176,6	

H-C2-C3-C7	1,4	1,4	1,4	1,4	
C2-C3-C4-C5	-1,4	-1,4	-1,4	-1,4	
C2-C3-C4-H	178,4	178,4	178,4	178,4	
C7-C3-C4-C5	-179,6	-179,6	-179,6	-179,6	
C7-C3-C4-H	0,3	0,3	0,3	0,3	
C2-C3-C7-N1	29,5	29,4	29,4	29,5	
C2-C3-C7-O	-151,4	-151,4	-151,5	-151,3	
C4-C3-C7-N1	-152,5	-152,5	-152,6	-152,5	
C4-C3-C7-O	26,6	26,6	26,6	26,7	
C3-C4-C5-C6	0,9	0,9	0,9	0,9	
C3-C4-C5-H	-179,4	-179,4	-179,4	-179,4	
H-C4-C5-C6	-178,9	-179,0	-179,0	-179,0	
H-C4-C5-H	0,8	0,8	0,8	0,8	
C4-C5-C6-C1	0,2	0,2	0,2	0,2	
C4-C5-C6-H	179,6	179,6	179,6	179,6	
H-C5-C6-C1	-179,5	-179,5	-179,5	-179,5	
H-C5-C6-H	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	
C3-C7-N1-N2	-178,3	-178,2	-178,2	-178,2	
C3-C7-N1-H	7,1	7,1	7,2	7,2	
O-C7-N1-N2	2,6	2,6	2,7	2,6	
O-C7-N1-H	-172,0	-172,1	-172,0	-171,9	
N2-C8-C9-C10	-179,8	-179,7	-179,6	-179,5	
N2-C8-C9-C14	0,2	0,3	0,4	0,5	
H-C8-C9-C10	0,3	0,3	0,4	0,6	
H-C8-C9-C14	-179,7	-179,7	-179,6	-179,5	
C9-C8-N2-N1	179,3	179,3	179,3	179,3	
H-C8-N2-N1	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	
C8-C9-C10-C11	180,0	180,0	179,9	179,9	
C8-C9-C10-H	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	
C14-C9-C10-C11	0,0	0,0	-0,1	-0,1	
C14-C9-C10-H	180,0	180,0	180,0	179,9	
C8-C9-C14-C13	180,0	-180,0	-180,0	-179,9	
C8-C9-C14-H	0,0	0,0	0,1	0,1	
C10-C9-C14-C13	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C9-C14-H	-180,0	-180,0	-180,0	-179,9	
C9-C10-C11-C12	0,0	0,0	0,0	0,0	
C9-C10-C11-H	180,0	-180,0	-180,0	-180,0	
H-C10-C11-C12	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	
H-C10-C11-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C11-C12-C13	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C11-C12-X	180,0	-180,0	-180,0	-180,0	
H-C11-C12-C13	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	
H-C11-C12-X	0,0	0,0	0,0	0,0	
C11-C12-C13-C14	0,0	0,0	0,0	-0,1	
C11-C12-C13-H	180,0	180,0	180,0	179,9	
X-C12-C13-C14	180,0	180,0	180,0	179,9	
X-C12-C13-H	0,0	0,0	0,0	-0,1	
C12-C13-C14-C9	0,0	0,0	0,0	0,0	

C12-C13-C14-H	180,0	-180,0	-180,0	-180,0	
H-C13-C14-C9	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	
H-C13-C14-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C7-N1-N2-C8	3,4	3,3	3,3	3,5	
H-N1-N2-C8	178,2	178,2	178,3	178,3	



EK.4. I, II, III ve IV moleküllerinin CII konformasyonuna ait HF/6-311++G(d,p) setinde optimize edilmiş geometrik parametreler.

CII-HF/6-311++G (d,p)					
Bağ uzunluğu (Å)					
	I	II	III	IV	Den ^a .
C1-C2	1,3856	1,3855	1,3855	1,3855	1,389
C1-C6	1,3844	1,3844	1,3844	1,3844	1,38
C1-H	1,0751	1,0751	1,075	1,075	
C2-C3	1,3894	1,3894	1,3894	1,3894	1,387
C2-H	1,0752	1,0752	1,0752	1,0752	
C3-C4	1,3895	1,3895	1,3895	1,3895	1,388
C3-C7	1,5037	1,5033	1,5031	1,503	1,486
C4-C5	1,3829	1,3829	1,3829	1,3829	1,374
C4-H	1,0736	1,0736	1,0736	1,0736	
C5-C6	1,3867	1,3866	1,3866	1,3866	1,366
C5-H	1,0751	1,0751	1,0751	1,0751	
C6-H	1,0754	1,0754	1,0754	1,0754	
C7-N1	1,3603	1,3607	1,3612	1,3614	1,349
C7-O	1,1964	1,1965	1,1963	1,1962	1,228
C8-C9	1,4794	1,4782	1,4791	1,4793	1,465
C8-N2	1,2573	1,2571	1,257	1,2569	1,275
C8-H	1,074	1,074	1,0738	1,0738	
C9-C10	1,3879	1,3873	1,3867	1,3867	1,389
C9-C14	1,3942	1,3945	1,3937	1,3935	1,387
C10-C11	1,3877	1,3872	1,3871	1,3874	1,378
C10-H	1,0763	1,0759	1,0759	1,076	
C11-C12	1,3819	1,373	1,3778	1,3785	1,373
C11-H	1,0753	1,0738	1,0734	1,0732	
C12-C13	1,3904	1,3817	1,3867	1,3874	1,376
C12-X	1,0755	1,3261	1,744	1,8999	
C13-C14	1,38	1,3789	1,3789	1,3793	1,378
C13-H	1,0755	1,0741	1,0736	1,0734	
C14-H	1,0734	1,0732	1,0732	1,0732	
N1-N2	1,3651	1,3651	1,3633	1,3629	1,378
N1-H	0,9903	0,9903	0,9903	0,9903	1,389
Bağ açısı (°)					
C2-C1-C6	120,0	120,0	120,0	120,0	119,9
C2-C1-H	119,8	119,8	119,8	119,8	
C6-C1-H	120,2	120,2	120,2	120,2	
C1-C2-C3	120,2	120,2	120,2	120,2	119,8
C1-C2-H	119,1	119,1	119,1	119,1	
C3-C2-H	120,7	120,7	120,7	120,7	
C2-C3-C4	119,5	119,5	119,5	119,5	119,4
C2-C3-C7	123,0	123,0	123,0	123,0	122,0
C4-C3-C7	117,4	117,4	117,4	117,4	118,6
C3-C4-C5	120,2	120,2	120,2	120,2	120,2

C3-C4-H	119,0	119,1	119,1	119,1	
C5-C4-H	120,7	120,7	120,7	120,7	
C4-C5-C6	120,1	120,1	120,1	120,1	120,5
C4-C5-H	119,8	119,8	119,8	119,8	
C6-C5-H	120,1	120,1	120,1	120,1	
C1-C6-C5	120,0	120,0	120,0	120,0	120,3
C1-C6-H	120,0	120,0	120,0	120,0	
C5-C6-H	120,1	120,0	120,0	120,0	
C3-C7-N1	114,5	114,5	114,5	114,5	114,9
C3-C7-O	121,5	121,5	121,6	121,6	121,9
N1-C7-O	124,0	124,0	123,9	123,9	123,2
C9-C8-N2	120,2	120,1	119,9	119,9	120,9
C9-C8-H	116,9	116,9	117,0	117,0	
N2-C8-H	122,9	123,0	123,1	123,1	
C8-C9-C10	118,4	118,7	118,7	118,6	119,1
C8-C9-C14	122,5	122,5	122,5	122,5	121,6
C10-C9-C14	119,1	118,8	118,8	118,9	119,3
C9-C10-C11	120,7	121,2	121,1	121,1	120,8
C9-C10-H	119,7	119,7	119,8	119,8	
C11-C10-H	119,7	119,1	119,1	119,1	
C10-C11-C12	119,9	118,3	118,9	119,0	118,4
C10-C11-H	119,9	121,7	120,7	120,4	
C12-C11-H	120,3	120,0	120,4	120,6	
C11-C12-C13	119,8	122,2	121,1	121,1	122,4
C11-C12-X	120,2	119,1	119,6	119,6	
C13-C12-X	120,0	118,7	119,3	119,4	
C12-C13-C14	120,3	118,8	119,4	119,4	118,7
C12-C13-H	119,9	119,6	120,0	120,2	
C14-C13-H	119,8	121,6	120,6	120,4	
C9-C14-C13	120,2	120,7	120,6	120,6	120,4
C9-C14-H	119,3	119,3	119,4	119,4	
C13-C14-H	120,5	120,0	119,9	119,9	
C7-N1-N2	129,6	129,4	129,5	129,6	120,0
C7-N1-H	117,7	117,7	117,9	117,9	
N2-N1-H	111,0	111,0	111,1	111,1	
C8-N2-N1	122,1	122,1	122,3	122,4	114,7
Dihedral Açısı (°)					
C6-C1-C2-C3	0,3	0,3	0,3	0,3	
C6-C1-C2-H	178,3	178,3	178,3	178,3	
H-C1-C2-C3	-179,2	-179,2	-179,2	-179,2	
H-C1-C2-H	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	
C2-C1-C6-C5	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	
C2-C1-C6-H	179,8	179,8	179,8	179,8	
H-C1-C6-C5	178,8	178,8	178,8	178,8	
H-C1-C6-H	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	
C1-C2-C3-C4	0,8	0,8	0,8	0,8	
C1-C2-C3-C7	178,9	178,9	178,9	178,9	
H-C2-C3-C4	-177,2	-177,2	-177,2	-177,2	

H-C2-C3-C7	0,9	0,9	0,9	0,9	
C2-C3-C4-C5	-1,4	-1,4	-1,4	-1,4	
C2-C3-C4-H	178,4	178,4	178,5	178,5	
C7-C3-C4-C5	-179,7	-179,7	-179,7	-179,7	
C7-C3-C4-H	0,2	0,2	0,2	0,2	
C2-C3-C7-N1	31,6	31,4	31,5	31,5	
C2-C3-C7-O	-148,9	-149,0	-149,0	-149,0	
C4-C3-C7-N1	-150,3	-150,4	-150,4	-150,3	
C4-C3-C7-O	29,3	29,2	29,2	29,2	
C3-C4-C5-C6	1,0	1,0	1,0	1,0	
C3-C4-C5-H	-179,3	-179,3	-179,3	-179,3	
H-C4-C5-C6	-178,8	-178,8	-178,9	-178,9	
H-C4-C5-H	0,8	0,8	0,8	0,8	
C4-C5-C6-C1	0,0	0,0	0,0	0,0	
C4-C5-C6-H	179,6	179,6	179,6	179,6	
H-C5-C6-C1	-179,6	-179,6	-179,6	-179,6	
H-C5-C6-H	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	
C3-C7-N1-N2	176,9	176,6	177,4	177,6	
C3-C7-N1-H	13,1	13,4	12,6	12,4	
O-C7-N1-N2	-2,7	-3,0	-2,1	-1,9	
O-C7-N1-H	-166,5	-166,2	-166,9	-167,1	
N2-C8-C9-C10	-179,7	-179,8	-179,8	-179,8	
N2-C8-C9-C14	0,2	0,1	0,2	0,2	
H-C8-C9-C10	0,3	0,3	0,3	0,2	
H-C8-C9-C14	-179,7	-179,8	-179,8	-179,8	
C9-C8-N2-N1	179,0	179,0	179,1	179,1	
H-C8-N2-N1	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	
C8-C9-C10-C11	179,9	179,9	179,9	179,9	
C8-C9-C10-H	-0,2	-0,2	-0,2	-0,1	
C14-C9-C10-C11	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	
C14-C9-C10-H	179,9	179,9	179,9	179,9	
C8-C9-C14-C13	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9	
C8-C9-C14-H	0,2	0,2	0,2	0,1	
C10-C9-C14-C13	0,1	0,1	0,1	0,1	
C10-C9-C14-H	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9	
C9-C10-C11-C12	0,0	0,0	0,0	0,0	
C9-C10-C11-H	180,0	180,0	180,0	180,0	
H-C10-C11-C12	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9	
H-C10-C11-H	0,0	0,1	0,0	0,0	
C10-C11-C12-C13	0,0	0,0	0,0	0,0	
C10-C11-C12-X	180,0	-180,0	180,0	180,0	
H-C11-C12-C13	-179,9	-179,9	-179,9	-180,0	
H-C11-C12-X	0,0	0,0	0,0	0,0	
C11-C12-C13-C14	0,0	0,0	0,0	0,0	
C11-C12-C13-H	180,0	179,9	180,0	180,0	
X-C12-C13-C14	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	
X-C12-C13-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C12-C13-C14-C9	0,0	-0,1	0,0	0,0	

C12-C13-C14-H	179,9	179,9	179,9	179,9	
H-C13-C14-C9	-180,0	180,0	180,0	180,0	
H-C13-C14-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
C7-N1-N2-C8	15,4	15,9	13,8	13,3	
H-N1-N2-C8	-180,0	-179,9	179,4	179,3	



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serkan DOĞAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Arpaçay / 05.05.1980
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (e-posta) : serkandogan36@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kars/Cumhuriyet Lisesi (1996)
Lisans : Yüzücü Yıl Üniversitesi / Eğitim Fakültesi/ Fizik (2000)
Yüksek Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Atom ve Moleküler Fiziği (2019)

Çalıştığı Kurum : Fizik Öğretmeni-MEB