

**TİYAZOL GRUBU İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN
MOLEKÜLER VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Abdurrahman KARAGÖZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

Ocak-2018

**T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYAZOL GRUBU İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN MOLEKÜLER VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdurrahman KARAGÖZ

Anabilim Dalı : Kimya

Program : Analitik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

KARAMAN-2018

TEZ ONAYI

Abdurrahman KARAGÖZ tarafından hazırlanan “Tiyazol grubu içeren bazı bileşiklerin moleküler ve spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

Juri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi,
Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Kimya Bölümü)

Doç.Dr.Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU
(Necmettin Erbakan Üniversitesi,
Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitim Bölümü)

Doç. Dr. Oktay TALAZ
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi,
Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Kimya Bölümü)

Tez Savunma Tarihi: 29/12/2017

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Kamil ARI
Enstitü Müdürü V.

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.



Abdurrahman KARAGÖZ

15-YL-17 NO'LU PROJE İLE, "KMÜ, BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJE KOMİSYONU" TARAFINDAN DESTEKLENMİŞTİR.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİYAZOL GRUBU İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN MOLEKÜLER VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Abdurrahman KARAGÖZ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

Ocak, 2018, 82 sayfa

Bu tez çalışmasında tiyazol grubu içeren iki farklı molekül sentezlenmiş ve bu bileşiklerin spektroskopik özellikleri IR, UV-Vis ve NMR teknikleri ile incelenmiştir.

IR çalışmaları Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi ile UV-Vis çalışmaları Optizen 3220 UV-Vis spektrofotometresi ile ve NMR çalışmaları ise Bruker 400 MHz AC Aspect 3000 spektrometresi ile yapılmıştır.

Deneysel sonuçları desteklemek ve karşılaştırmak amacıyla Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 programları, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) metotları ile moleküler geometriler, IR, UV-Vis ve NMR spektrumları teorik olarak hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi, sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) gibi elektronik özellikler ve Mulliken yük dağılımları elde edilmiştir. Teorik hesaplamalarda 6-31+G(d,p) ve LANL2DZ baz setleri kullanılmıştır. Teorik ve deneysel olarak elde edilen veriler karşılaştırıldığında küçük farklılıklar olmasına rağmen genel olarak uyum içinde oldukları görülmüştür. Hem deneysel hem de teorik olarak elde edilen tüm sonuçlar çalışılan moleküllere ait detaylı yapı analizi ve birçok moleküler özelliklerin tanımlanmasına yardımcı olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Tiyazol, Moleküler modelleme, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT), Gaussian

ABSTRACT

Ms Thesis

INVESTIGATION OF MOLECULAR AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME COMPOUNDS CONTAINING THIAZOLE GROUP BY USING EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

Abdurrahman KARAGÖZ

Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. İbrahim YILMAZ

January, 2018, 82 pages

In this study, two different molecules containing thiazole group have been synthesized and their spectroscopic properties have been investigated by IR, UV-Vis. and NMR techniques.

For the recording of IR spectra, Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer was used, UV-Vis spectra were obtained using UV-Vis Optizen 3220 UV-Vis spectrophotometer and NMR spectra were recorded out using a Bruker 400 MHz AC Aspect 3000 spectrometer.

In order to support and compare the experimental results, the molecular geometries, IR and NMR spectra of the molecules were theoretically determined by the Density Functional Theory (DFT) method using Gaussian 03W and GaussView 4.1.2 softwares. In addition, electronic properties such as molecular electrostatic potential surface, frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) and Mulliken population analyses were obtained. The theoretical calculations were performed with 6-31+G(d,p) ve LANL2DZ basis sets. When the theoretical results compared with experimental results, it was seen that they were generally in good agreement even though there were minor differences. All the results obtained both experimentatly and theoretically have helped to describe structural analysis and molecular charasteristics of the studied molecules.

Keywords: Thiazole, Molecular Modeling, Density Functional Theory (DFT), Gaussian

ÖN SÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim süresince yardım ve desteklerinden dolayı çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim YILMAZ' a, sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 programlarını kullanım imkânı sunduklarından dolayı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Muharrem DİNÇER' e ve Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Fizik bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Murat YILDIZ' a teşekkür ederim.

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya bölümünün değerli öğretim üyeleri Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL, Doç. Dr. Oktay TALAZ, Doç. Dr. Aysel ÇİMEN, Yrd. Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN, Arş. Gör. Dr. Hacer AZAK ve Arş. Gör. Şükriye Nihan KARUK ELMAS' a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, ilgi ve desteklerini daima hissettiğim Anneme, Babama ve Kardeşlerime ne kadar teşekkür etsem azdır.

Abdurrahman KARAGÖZ

Ocak, 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Tiyazoller	3
2.2. Schiff Bazları	4
2.3. Spektroskopik yöntemler	5
2.3.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi	5
2.3.1.1. İnfrared Işınlarnın Absorblanması	6
2.3.1.2. Moleküler Titreşim Türleri	7
2.3.2. UV-Vis (Ultraviyole-Görünür Bölge) Spektroskopisi.....	9
2.3.2.1. Elektronik Geçişler	9
2.3.2.2. d - d Geçişleri.....	10
2.3.2.3. Yük Transfer Geçişleri.....	10
2.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	10
2.4. Moleküler Modelleme.....	12
2.4.1. Moleküler Modellemenin Avantaj ve Dezavantajları.....	13
2.4.2. Moleküler Modellemede Kullanılan Hesaplama Metotları	14
2.4.2.1. Moleküler Mekanik Metotlar	14
2.4.2.2. Elektronik Yapı Metotları	15
2.4.2.3. Schrödinger Denklemi	15
2.4.2.4. Yarı Deneysel (semi-empiric) Metotlar	15
2.4.2.5. Ab-initio Metotları	16
2.4.3. Temel Setler	17

2.4.3.1. Minimal Temel Setler	17
2.4.3.2. Bölünmüş Değerlik (Split Valens) Temel Setleri	17
2.4.3.3. Polarize Temel Setler	18
2.4.3.4. Difuze Fonksiyonlar	18
2.4.4. Hartree-Fock (HF) Metodu	19
2.4.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	20
2.5. Moleküler Geometri ile İlgili Önemli Kavramlar	22
2.5.1. Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılırları	22
2.5.2. Torsiyon Açılırları	22
2.5.3. Dihedral Açılırları	23
2.5.4. Hidrojen Bağları	24
2.5.5. Mulliken Yük Analizi	26
2.5.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzey Analizi	26
2.5.7. Sınır Orbitaleri (HOMO ve LUMO)	27
2.6. Hesaplamalarda Kullanılan Programlar	28
2.6.1. Gaussian 03W	28
2.6.2. GaussView	29
2.6.3. Diğer programlar	29
2.7. Literatür Taraması	30
3. MATERYAL ve METOT	32
3.1. Bileşiklerin Sentezi	32
3.1.1. 5-(2-klorobenziliden)-2-((4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)imino) tiyazolidin-4-on (TH1) Bileşiğinin Sentezi	32
3.1.2. 1-(((4-(3-(2,5-Dimetilfenil)-3-metilsiklobütil)tiyazol-2-il)imino)metil) naftalen-2-ol (TH2) Bileşiğinin Sentezi	33
3.2. Spektroskopik Çalışmalar	34
3.2.1. IR Çalışmaları	34
3.2.2. UV Çalışmaları	34
3.2.3. NMR Çalışmaları	34
3.3. Teorik Hesaplamalar	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	35
4.1. IR Çalışmaları	35
4.1.1. TH1 Bileşiğinin IR Çalışmaları	35

4.1.2. TH2 Bileşiminin IR Çalışmaları	37
4.2. UV Çalışmaları	39
4.2.1. TH1 Bileşiminin UV Çalışmaları	40
4.2.2. TH2 Bileşiminin UV Çalışmaları	41
4.3. NMR Çalışmaları	43
4.3.1. TH1 Bileşiminin NMR Çalışmaları	43
4.3.2. TH2 Bileşiminin NMR Çalışmaları	46
4.4. Teorik Olarak Elde Edilen Moleküler Özellikler	49
4.4.1. TH1 Bileşiminin Geometrik Özellikleri	49
4.4.2. TH2 Bileşiminin Geometrik Özellikleri	52
4.4.3. TH1 Bileşiminin Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi	55
4.4.4. TH2 Bileşiminin Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi	56
4.4.5. TH1 Bileşiminin Sınır Orbitaleri	57
4.4.6. TH2 Bileşiminin Sınır Orbitaleri	58
4.4.7. TH1 Bileşiminin Bazı Elektronik Özellikleri	59
4.4.8. TH2 Bileşiminin Bazı Elektronik Özellikleri	60
4.4.9. TH1 Bileşiminin Mulliken Yük Analizi	61
4.4.10. TH2 Bileşiminin Mulliken Yük Analizi	62
5. SONUÇ	64
6. KAYNAKLAR	67
EKLER	73
EK 1	74
EK 2	75
EK 3	76
EK 4	78
EK 5	79
EK 6	80
ÖZGEÇMİŞ	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Tiyazolün bazı özellikleri	3
Çizelge 2.2. İnfrared spektrum bölgeleri	6
Çizelge 2.3. Proton ve nötron sayılarına göre atom çekirdekleri	11
Çizelge 2.4. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve özellikleri	26
Çizelge 4.1. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel bazı titreşim bandları.....	36
Çizelge 4.2. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel bazı titreşim bandları.....	38
Çizelge 4.3. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel elektronik geçişleri ve enerjileri.....	41
Çizelge 4.4. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel elektronik geçişleri ve enerjileri.....	43
Çizelge 4.5. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹ H NMR kimyasal kayma değerleri ...	43
Çizelge 4.6. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri..	45
Çizelge 4.7. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹ H NMR kimyasal kayma değerleri ...	46
Çizelge 4.8. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri..	48
Çizelge 4.9. TH1 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı bağ uzunlukları	50
Çizelge 4.10. TH1 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı bağ açıları	51
Çizelge 4.11. TH1 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı torsiyon açıları	52
Çizelge 4.12. TH2 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı bağ uzunlukları	53
Çizelge 4.13. TH2 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı bağ açıları	54
Çizelge 4.14. TH2 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı torsiyon açıları	55
Çizelge 4.15. TH1 bileşiğinin bazı elektronik özellikleri.....	60
Çizelge 4.16. TH2 bileşiğinin bazı elektronik özellikleri.....	60
Çizelge 4.17. TH1 bileşiği için atomlar üzerindeki kısmi yükler.....	62
Çizelge 4.18. TH2 bileşiği için atomlar üzerindeki kısmi yükler.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. B1 vitamini (tiyamin)	3
Şekil 2.2. Tiyazol grubu içeren bazı ilaçların kimyasal yapıları	4
Şekil 2.3. (a) Simetrik bağ gerilmesi (b) Asimetrik bağ gerilmesi.....	7
Şekil 2.4. Açık bükülmesi.....	7
Şekil 2.5. Düzlem içi açı bükülmeleri	8
Şekil 2.6. Düzlem dışı açı bükülmesi	9
Şekil 2.7. Bir baz seti için kullanılan fonksiyonlar.....	18
Şekil 2.8. Bağ uzunlukları ve bağ açılarının geometrisi.....	22
Şekil 2.9. Torsiyon açılarının geometrisi.....	23
Şekil 2.10. Dihedral açılarının geometrisi	24
Şekil 2.11. Hidrojen bağının geometrisi	24
Şekil 2.12. (a) Molekül içi hidrojen bağı (b) Moleküller arası hidrojen bağı.....	25
Şekil 2.13. Bütadien molekülünün enerji seviyeleri.....	27
Şekil 3.1. 5-(2-klorobenziliden)-2-((4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)imino)tiyazolidin-4-on (TH1) bileşiğinin sentezinin şematik gösterimi	32
Şekil 3.2. 1-(((4-(3-(2,5-Dimetilfenil)-3-metilsiklobütil)tiyazol-2-il)imino)metil) naftalen-2-ol (TH2) bileşiğinin sentezinin şematik gösterimi	33
Şekil 4.1. TH1 bileşiğinin IR spektrumu	35
Şekil 4.2. TH1 bileşiği için teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyon grafiği....	36
Şekil 4.3. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel IR spektrumları	37
Şekil 4.4. TH2 bileşiği için teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyon grafiği....	38
Şekil 4.5. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel IR spektrumları	39
Şekil 4.6. TH1 bileşiğinin deneysel UV spektrumu	40
Şekil 4.7. TH1 bileşiğinin teorik UV spektrumu.....	41
Şekil 4.8. TH2 bileşiğinin deneysel UV spektrumu	42
Şekil 4.9. TH2 bileşiğinin teorik UV spektrumu.....	42
Şekil 4.10. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹ H NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafiği	44
Şekil 4.11. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafiği	45
Şekil 4.12. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹ H NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafiği	47

Şekil 4.13. TH2 bileşiminin teorik ve deneysel ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafiği	48
Şekil 4.14. TH1 bileşiminin optimizasyon sonucu elde edilen yapısı	49
Şekil 4.15. TH2 bileşiminin optimizasyon sonucu elde edilen yapısı	53
Şekil 4.16. TH1 bileşiminin elektrostatik potansiyel yüzeyi	56
Şekil 4.17. TH2 bileşiminin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.....	57
Şekil 4.18. TH1 bileşimi için elde edilen moleküler orbital şekilleri	58
Şekil 4.19. TH2 bileşimi için elde edilen moleküler orbital şekilleri	59
Şekil 4.20. TH1 bileşiminin Mulliken yük dağılımının molekül üzerinde gösterimi.....	61
Şekil 4.21. TH2 bileşiminin Mulliken yük dağılımının molekül üzerinde gösterimi.....	63



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

Å	Angström 10^{-10} m
CDCl ₃	Kloroform
E	Enerji
Hz	Hertz
Ĥ	Hamiltonien işlemcisi
MHz	Megahertz
nm	Nanometre (m^{-9})
ppm	Parts per million (milyonda bir)
T	Geçirgenlik (Transmittance)
µm	Mikrometre 10^{-6} m
ψ	Dalga fonksiyonu
γ	Jiromanyetik katsayı

Kısaltmalar

Açıklama

AM1	Austin Model 1
B3LYP	Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyonu
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared (Fourier dönüşümlü kızılötesi)
FT-NMR	Fourier-Transform Nuclear Magnetic Resonance (Fourier dönüşümlü nükleer manyetik rezonans)
GIAO	Gauge Invariant Atomic Orbital (Göstergesi değişmeyen atomik orbital)
HF	Hartree-Fock

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (En yüksek dolu moleküler orbital)
IR	Infrared (Kızılötesi)
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En düşük boş moleküler orbital)
MEP	Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PM3	PM3 (Parametric Model 3)
PM6	PM6 (Parametric Model 6)
STO	Slater tipi orbitaller
TD-DFT	Time Dependent Density Functional Theory (Zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi)
TMS	Tetrametilsilan
UV-Vis	Ultraviolet-visible (Mor ötesi-Görünür bölge)
ZINDO	Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap

1. GİRİŞ

Temel bilimlerin gelişmesi ile birlikte bir molekülün yapısının aydınlatılması önem kazanmıştır (Gutsche, 1989). Moleküllerin yapılarında yer alan atom ve bağlar, moleküller için fiziksel ve kimyasal özelliklerin tespitinde önemli rol oynar. Maddeyi oluşturan moleküllerin özellikleri de maddenin özelliklerini belirlemektedir. Bu sebeple maddeyi oluşturan moleküllerin yapılarının tespit edilmesi, hem maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında hem de maddeyi oluşturan moleküllerin kimyasal reaksiyon yeteneği hakkında bilgi vermesinden dolayı önemlidir (Özgür, 2014).

Deneysel çalışmalar, molekülün yapısının tayin edilmesinde birçok avantaja sahiptir, ancak büyük moleküller ile yapılan çalışmalarda uzun zaman, yüksek maliyet ve yüksek hassasiyet gerektirmektedirler. Bunlar deneysel çalışmalar için dezavantajlar olarak sayılabilir. Deneysel çalışmaları önceden öngörebilmek, çalışmaya yön verebilmek ve bu dezavantajları ortadan kaldırabilmek adına, kuantum mekaniğinin geliştirilmesi çok büyük öneme sahiptir (Bayrakdar, 2015).

Kuantum mekaniğine dayalı teorik hesaplama çalışmalarında önemli derecede ilerleme sağlanması ile birlikte deneysel çalışmalar ile elde edilmesi zor olan yada gözlenemeyen optik ve elektronik özellikler, ara ürünler, moleküllerin geçiş durumları teorik hesaplama çalışmaları ile daha kolay elde edilebilmektedirler. Ayrıca, deneysel çalışmaların yorumlanmasında teorik hesaplama çalışmalarından faydalanılmaktadır. Buna göre deneysel çalışmalar ile teorik hesaplama çalışmalarının, molekülün yapısı, optik ve elektronik özellikleri bakımından birbirini tamamladığı düşünülebilir.

Deneysel metotlarla elde edilen veriler ile teorik metotlarla elde edilen verilerin birbirleri ile karşılaştırılması daha sağlıklı sonuçların elde edilmesi konusunda önem kazanmaktadır. Karşılaştırma sonuçlarının uyumlu olması hesaplamalarda kullanılan yaklaşımların başarısını gösterecektir. Deneysel metotlar ile teorik hesaplama metotları arasında bazı farklılıklar vardır. Deneysel metotlar ile sadece gerçek sistemler incelenebilirken, teorik hesaplama metotları ile hem gerçek sistemler hem de varsayımsal sistemlerin incelenmesi mümkündür. Varsayımsal sistemlerin

incelenebilmesi deneysel metotlar kullanılmadan, yapılacak deney ile ilgili öngörü edinebilmek ve deney çalışmalarını yönlendirmek adına oldukça fayda sağlamaktadır (Duran, 2006; Bayrakdar, 2015).

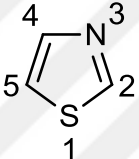
Bu tez çalışmasında tiyazol grubu içeren 5-(2-klorobenziliden)-2-((4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)imino)tiyazolidin-4-on (TH1) ve 1-(((4-(3-(2,5-dimetilfenil)-3-metilsiklobütil)tiyazol-2-il)imino)metil)naftalen-2-ol (TH2) molekülleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Bu moleküllerin spektroskopik çalışmaları IR, NMR ve UV-Vis gibi enstrümantal yöntemlerle yapılmıştır. Bu çalışmaları desteklemek ve karşılaştırma yapmak amacıyla her iki molekül için de kuantum mekaniğine dayalı teorik hesaplama metotları ile moleküler ve spektroskopik özellikler hesaplanmıştır. Moleküller için IR spektrumları Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi ile, UV spektrumları Optizen 3220 UV-Vis spektrofotometresi ile, NMR spektrumları ise Bruker 400 MHz AC Aspect 3000 spektrometresi ile alınmıştır. Teorik hesaplama çalışmalarında Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) programı kullanılmıştır. Ayrıca, üç boyutlu molekül görselleri ve hesaplama sonuçlarından elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi, sınır orbitalleri, HOMO ve LUMO enerji diyagramları, HOMO ve LUMO enerjilerinden yararlanılarak kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik, elektron ilgisi gibi elektronik özellikler ve Mulliken yük dağılımları gibi parametrelerin hesaplanmasında ise GaussView 4.1.2 (Dennington ve ark., 2007) paket programlarından yararlanılmıştır. Tüm hesaplamalarda yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT) metodu ile B3LYP fonksiyoneli (Becke, 1988; Lee ve ark., 1988) ve 6-31+G(d,p) ve LANL2DZ baz setleri kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

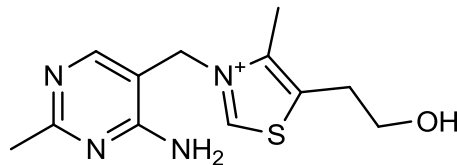
2.1. Tiyazoller

Tiyazol (Çizelge 2.1), 1,3 konumlarında azot ve kükürt atomları içeren beşli bir halka sistemidir. Kaynama noktası 117°C olan, piridin kokusuna sahip, sıvı fazda bir bileşiktir. Piridine göre daha az baziktir. Tiyazol halkası ilk olarak A. Hantzsch tarafından 1889 yılında sentezlenmiştir. Hantzsch, tiyoüre ile α -halo karbonil bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda tiyazolü elde etmiştir (Estes ve ark., 1978; Duran, 2006; Abu-Eittah ve El-Kelany, 2012).

Çizelge 2.1. Tiyazolün bazı özellikleri

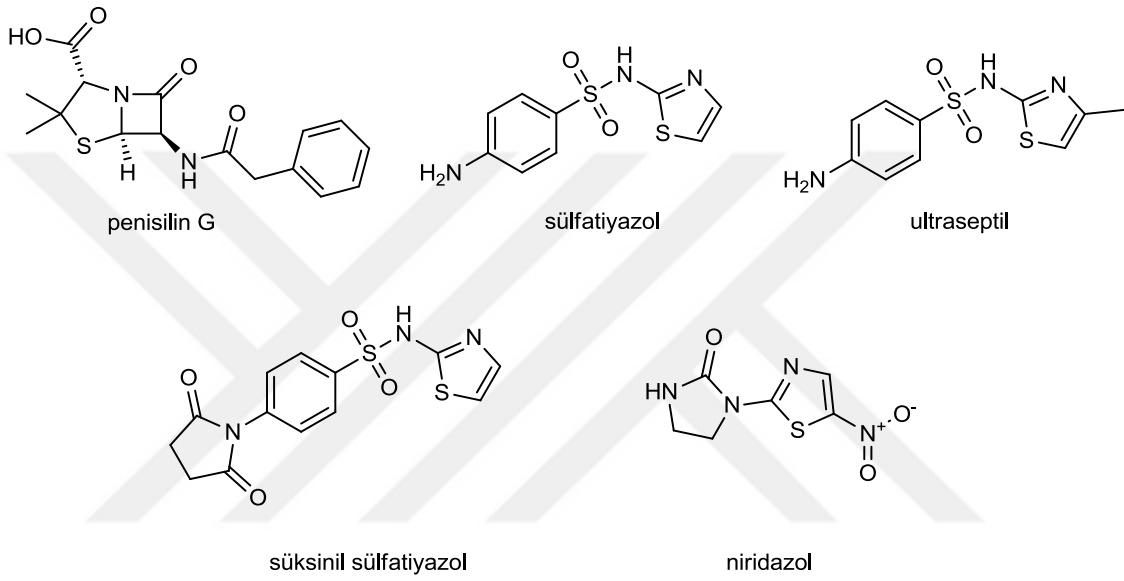
			
Molekül Formülü	C ₃ H ₃ NS	IUPAC Adlandırması	1,3-tiyazol
Mol Kütlesi	85.124 g/mol	Kaynama Noktası	117°C / 242.2°F
Yoğunluk	1.2 g/mL	Koordinasyon geometrisi	Düzlemsel 5 üyeli halka
Asitlik (pKa)	2.5	Manyetik Süseptibilite	-50.55 · 10 ⁻⁶ cm ³ /mol

Tiyazol, doğada yalnız olarak bulunmaz fakat birçok doğal bileşikte bulunmaktadır. Örnek olarak B1 vitamini (tiyamin) gösterilebilir. B1 vitamini (Şekil 2.1), tiyazolün en önemli türevlerinden birisidir. B1 vitamini, yapısında pirimidin ve tiyazol halkası bulundurur (Günteppe, 2011). Ayrıca, koenzim kokarboksilazda da tiyazol halkasının mevcut olduğu bilinmektedir (Yılmaz, 2002).



Şekil 2.1. B1 vitamini (tiyamin)

Tiyazol ve türevleri, genellikle ilaç olarak kullanılmalarından dolayı önemlidirler. Antibakteriyel, antimikrobiyel, herbisidal, antiinflamatuvar, antibiyotik ve antifungal özellikler gösterdikleri bilinmektedir (Yılmaz, 2002; Güntepe, 2011). Biyomoleküllerin birçoğunun biyolojik olarak önemli olması da yapılarında tiyazol barındırmasından kaynaklanmaktadır (Çataltaş, 1983). Penisilin-G, sülfatiazol, süksinil sülfatiazol ve ultraseptil gibi (Şekil 2.2) ilaçlar tiyazol grubu bulundurlar (Yılmaz, 2002; Güntepe, 2011).



Şekil 2.2. Tiyazol grubu içeren bazı ilaçların kimyasal yapıları

Tiyazol halkasının, kimyanın birçok dalında başlangıç maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca, termal kararlılıklarının yüksek olmasından dolayı polimer sistemlerinde (Gupta ve ark., 1999; Duran, 2006), tiyazol türevi olan 2-merkaptobenzotiyazol bileşiğinin hızlandırıcı olarak kauçuk endüstrisinde (Çataltaş, 1983), tiyazolün yapısında ki azotun katyonik olma durumuna göre elektron alıcı/verici olarak boya endüstrisinde ve fungusit özelliklerinden dolayı ziraat alanında kullanılmaktadırlar (Yüksektepe, 2009).

2.2. Schiff Bazları

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonu sonucunda yapısında imin grubu (C = N) oluşturan azometin bileşiklerine Schiff bazları denilmektedir. İlk olarak

1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiklerinden bu yana Schiff bazları olarak anılmaktadırlar. Schiff bazları genel olarak $R - CH = NR'$ formülüyle gösterilmektedir. Formülde R ve R' alkil ya da aril gruplarını temsil etmektedir.

Schiff bazları, karbonil bileşikleri ile primer aminlerin iki ana basamaktan oluşan tepkimeleri sonucu elde edilmektedir. Birinci basamakta, primer amin ile karbonil grubunun kondenzasyonu sonucunda karbonilamin ara bileşiği oluşur. İkinci basamakta, oluşan bu ara bileşiğin dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı meydana gelir (Yılmaz, 2002).

Schiff bazları analitik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, ilaç, elektronik ve plastik endüstrisinde ve boyar madde üretiminde de kullanımı önem kazanmaktadır. Biyolojik ve yapısal özellikleri nedeniyle üzerinde çok çalışılan bileşikleridir. Schiff bazları ayrıca, metal iyonları için spektroskopik belirteç olarak da kullanılmaktadır (Yılmaz, 2002).

2.3. Spektroskopik yöntemler

2.3.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, birçok kaynakta kırmızı ötesi bölgesi, IR bölgesi, orta IR bölgesi spektroskopisi isimleri ile de kullanılmaktadırlar. Elektromanyetik spektrumda UV görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki bölgeyi kapsamaktadır. Bu bölge, dalga boyu olarak 0,78 μm ile 1000 μm arasındaki, dalga sayısı olarak 10 cm^{-1} ile 12800 cm^{-1} arasındaki, frekans olarak ise $3,8 \times 10^{11} - 3,0 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (Çizelge 2.2) arasındaki bölge olarak belirtilebilir. Moleküllerin bir dönme yada titreşim enerji seviyesinden bir diğer enerji seviyesine geçmesiyle meydana gelen enerjideki değişimlerin ölçümüne dayanan bir spektroskopik yöntem olarak tanımlanabilir (Skoog ve ark., 1998). İnfrared spektroskopisinde, infrared bölgesinde bulunan bütün frekansları içeren elektromanyetik dalgalar numune üzerine gönderilir, numuneden geçen ve absorblanan ışın incelenir. Molekül tarafından absorblanan ν frekanslı bir ışın soğurulduğu zaman, o moleküle ait elektriksel dipol momentte veya bileşenlerinden en az birinde titreşim

meydana gelecektir. Yani, bir molekülün ν frekanslı bir ışını absorblayabilmesi için elektriksel dipol momentinde ν frekansta bir titreşim meydana gelmesi gerekir. Meydana gelen bu titreşim, spektrumda infrared bölgesine düşecektir. (Şen, 2011).

Çizelge 2.2. İnfrared spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga boyu, μm	Dalga sayısı, cm^{-1}	Frekans, Hz
Yakın	0,78 - 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5 - 50	4000 - 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak	50 - 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

IR ışınlarından genellikle organik ve inorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında yararlanılmaktadır. IR spektrumları ile iki tür bilgiye ulaşmak mümkündür (Gündüz, 2004; Erdik, 2007).

I. IR spektrumundan faydalanılarak bilinmeyen bir maddedeki organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar bulunabilir.

II. Bilinmeyen bir madde ile bilinen bir madde için alınan IR spektrumları karşılaştırılarak iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılabilir. İki madde için infrared spektrumları her yönüyle aynı olamaz. Her maddenin kendine özgü bir spektrumu vardır. Yalnızca optik izomerlerde birbirinin aynısı spektrumlar olabilir.

2.3.1.1. İnfrared Işınlarnın Absorblanması

İnfrared ışınları, yalnızca moleküllerin dönme ve titreşim enerji seviyelerini uyarabilmektedirler. Atomlar arasındaki bağları kırmak için ve moleküllerde elektronik uyarılma sağlamak için yeterli enerjiye sahip değildirler. Moleküllerde bulunan bağların infrared ışınlarını absorblayarak dönme ve titreşim enerji seviyelerini uyarması, bağların kuvvetine, bağdaki atomların büyüklüklerine ve molekülün geometrisine göre farklılık göstermektedir (Gündüz, 2004).

2.3.1.2. Moleküler Titreşim Türleri

Moleküllerdeki titreşim türlerini basit bir şekilde ele alacak olursak bağ gerilmesi ve açı bükülmesi olarak iki temel kısma ayırabiliriz. N atomdan meydana gelen bir molekülün titreşim sayısını; lineer moleküller için $3N-5$, lineer olmayan moleküller için $3N-6$ olarak belirleyebiliriz. Bu titreşim hareketlerini, titreşim türlerine göre ayıracak olursak $N-1$ tanesi bağ gerilmesi, lineer moleküller için $2N-4$, lineer olmayan moleküller için ise $2N-5$ tanesi de açı bükülmesi olarak belirlenir (Demirkapı, 2007).

1) Bağ Gerilmesi (Stretching): Bağın kendi ekseninde uzaması ve kısalmasıdır. Simetrik gerilme, molekülün bütün bağlarının aynı anda uzama-kısılma hareketi yapmasıdır. Asimetrik gerilmede ise bağların bir kısmı uzama bir kısmı da kısılma hareketi yapar (Şekil 2.3). Genel olarak asimetrik bağ gerilmesinde ki enerji, simetrik bağ gerilmesinde ki enerjiden büyüktür.



Şekil 2.3. (a) Simetrik bağ gerilmesi (b) Asimetrik bağ gerilmesi

2) Açı Bükülmesi (Bending): Atomların hareketi sonucu iki bağ arasında ki açının değişmesidir (Şekil 2.4). Bağ doğrultusuna dik bir yer değiştirme vektörü gösterir. Açı bükülmesi titreşimleri, düzlem içi açı bükülmesi ve düzlem dışı açı bükülmesi olarak ikiye ayrılır.



Şekil 2.4. Açı bükülmesi

a) Düzlem İçi Açı Bükülmesi: Tüm atomların aynı düzlemde kaldığı açı bükülmesidir. Makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrırma ve burulma (torsion) olmak üzere beş çeşit düzlem içi açı bükülmesi vardır (Şekil 2.5).

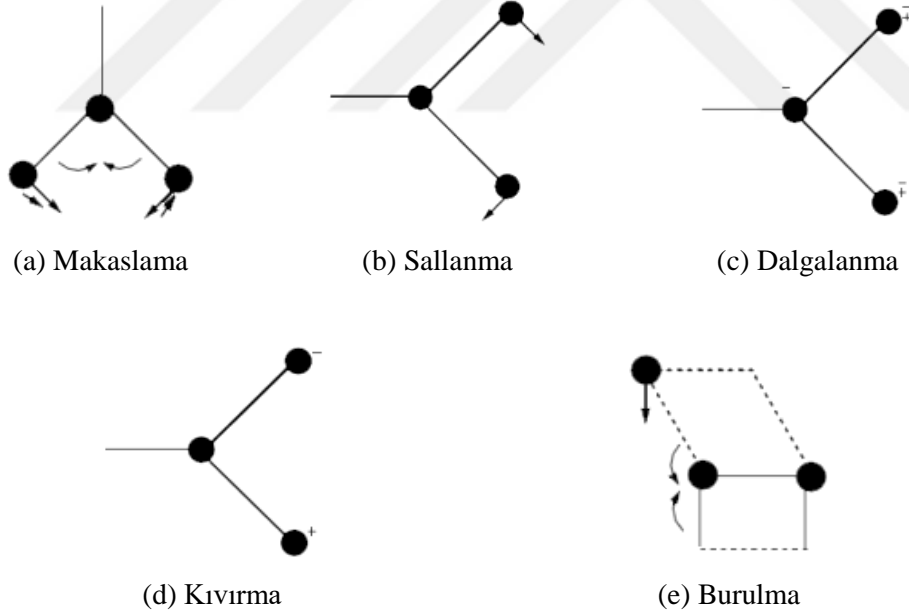
Makaslama (Scissoring): Bağ açısı değişir. Bağ doğrultusuna dik ve birbirine zıt yer değiştirme vektörleri görölür.

Sallanma (Rocking): Bağ açısı değişmez. Açı bükölmesi için özel bir durumdur. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip eder yöndedir.

Dalgalanma (Wagging): Bağ ile düzlem arasında ki açının değişimidir. Bütün atomlar denge konumunda ve aynı düzlem üzerindedir. Atomlardan bir tanesi düzleme dik olarak hareket eder.

Kıvrırma (Twisting): Bağ ile düzlem arasında ki açının değişimidir. Bağ değişmez. Yer değiştirme vektörleri bağın doğrultusuna diktir.

Burulma (Torsion): İki düzlem arasında ki açının periyodik olarak değişmesi olarak adlandırılabilir.



şekil 2.5. Düzlem içi açi bükölmeleri

b) Düzlem Dışı Açı Bükölmesi (Out of plane bending): Molekülün düzlemine dik doğrultuda meydana gelen açi değişimidir. + işareti kâğıt düzleminin üstüne, - işareti ise kâğıt düzleminin altına yer değiştirmeyi ifade etmektedir. Hareketin şeklinden dolayı şemsiye titreşimi olarak anılır.



Şekil 2.6. Düzlem dışı açılı bükülmesi

2.3.2. UV-Vis (Ultraviyole-Görünür Bölge) Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumda X ışınları ile kızılötesi ışınlar arasındaki bölgeyi kapsar. Organik ve inorganik maddelerin analizlerinde kullanılabilir. Elektromanyetik ışının sahip olduğu enerji, bağ elektronlarının uyarılmasına sebep olur ve temel halde bulunan dönme ve titreşim enerjilerinden uyarılmış hale geçiş meydana gelir. Madde tarafından soğurulan elektromanyetik ışın maddenin bileşiminde bulunan atomların bağ elektronlarını bir üst enerji seviyesine çıkarmasından dolayı UV-Vis spektroskopisine elektronik spektroskopi de denilmektedir. Bir elektronu uyarabilecek kuvvette enerjisi bulunan UV-Vis ışını molekülün soğurması sonucu UV-Vis cihazında bir spektrum meydana gelir. Bu durumda dönme ve titreşim enerji seviyelerinde de uyarılma meydana geldiğinden dolayı dalga boyuna karşı soğurma şiddetini gösteren spektrumlar geniş bir soğurma bandı şeklinde olacaktır (Gündüz, 2004; Altürk, 2015).

10 - 200 nm aralığına uzak UV, 200 - 400 nm aralığına yakın UV, 400 - 800 nm aralığına ise görünür bölge adı verilmektedir.

UV ve görünür bölgenin ikisinde de bağ elektronlarında uyarılma meydana geldiğinden dolayı, iki bölge birlikte de kullanılabilir ayrı ayrı da. Genellikle 160 - 780 nm aralığındaki UV ve görünür bölge kullanılmaktadır.

2.3.2.1. Elektronik Geçişler

π , σ ve n orbitalleri arasında meydana gelen yüksek enerjiye sahip geçişlerdir. π ve σ orbitalleri, bağ orbitallerine sahiptir. n orbitalinin bağ orbitali yoktur.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; 200 - 700 nm arasında absorpsiyon yaptıklarından en sık karşılaşılan geçişlerdir.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri; soğurma pikleri genellikle 150 - 250 nm arasında ki bölgede görülür. Ortaklanmamış elektron çifti bulunduran bileşiklerde görülür.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri; spektrumda görülmez. Diğer geçişlerden daha yüksek enerji gereklidir.

2.3.2.2. d - d Geçişleri

Koordinasyon bileşiklerindeki d ve f orbitalleri arasında görülür. Atomlar arasında elektron geçişi olmaz. Yakın IR ve UV-Vis bölgesinde görülür. Metale ait d orbitalindeki elektronun yine aynı metale ait başka bir d orbitaline geçmesidir. Bu geçişlerin büyük çoğunluğu yasaklı geçişlerdir. Işığın soğurulması zayıftır (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

2.3.2.3. Yük Transfer Geçişleri

Elektronun ligand orbitalinden metal orbitaline geçmesi durumudur. Atomlar, başlangıç ve son durumlarında önemli oranda yük değişikliğine uğrar. İzinli geçişlerdir. Işığın soğurulması şiddetlidir (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

2.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR spektroskopisi, 4 MHz ile 900 MHz arasındaki elektromanyetik ışınların soğurulmasının ölçümüne dayanan spektroskopik yöntemdir. UV-Vis ve IR de ışınların soğurulmasında atomların dış kabuğundaki elektronlar kullanılır iken, NMR da atomların çekirdekleri söz konusudur. NMR spektroskopisi, kimyasal yapıların aydınlatılabilmesi için kimya ve biyokimya biliminde önemli bir yere sahiptir. NMR spektroskopisi Pauli tarafından 1924 yılında ortaya atılan temellere dayanır. 1946 yılında birbirinden ayrı çalışan iki fizikçi Bloch ve Purcell elektromanyetik ışınların

absorblanmasını göstermişlerdir ve bu çalışmalarından dolayı 1952 Nobel fizik ödülünü kazanmışlardır. 1953'te ilk NMR cihazı piyasaya sürülmüştür ve kimyasal yapılar incelenebilmeye başlanmıştır. 1970'lerde Fourier dönüşümlü NMR spektrometrelerinin (FT-NMR) geliştirilmesi ile birlikte NMR spektroskopisi çok büyük önem kazanmıştır. NMR spektroskopisi, IR spektroskopisi ile birlikte organik bileşiklerin yapılarının aydınlatmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1998).

NMR spektroskopisi ile bütün atomların analiz edilmesi mümkün değildir. Bir atomun NMR ile analiz edilebilmesi için spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olmalıdır. Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olan çekirdeklere NMR aktif çekirdek denilmektedir. Spin kuantum sayısı, çekirdeğin proton ve nötron sayısına bağlıdır. Proton ve nötron sayılarına göre çekirdekler gruplandırıldıkları zaman NMR aktiflik durumlarını görmek mümkündür (Çizelge 2.3) (Ersöz, 2010).

Çizelge 2.3. Proton ve nötron sayılarına göre atom çekirdekleri

	Kütle No	Proton sayısı	Nötron sayısı	Örnek
NMR aktif	Çift	Tek	Tek	$^2\text{D}, ^{10}\text{B}, ^{14}\text{N}, ^{18}\text{O}$
	Tek	Çift	Tek	$^{13}\text{C}, ^{17}\text{O}, ^{33}\text{S}$
	Tek	Tek	Çift	$^1\text{H}, ^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$
NMR aktif olmayan	Çift	Çift	Çift	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

Moleküldeki fonksiyonel gruplar ve bu fonksiyonel grupların kendi aralarındaki bağlantısını belirlemede NMR spektroskopisi kullanılabilir. Konformasyon ve cis-trans izomeri gibi durumların aydınlatılmasında da NMR spektroskopisinden yararlanılabilir. Analizi yapılan bileşik için molekül formülünü tayin etmek mümkündür.

Bir NMR spektrumundan şu bilgiler alınabilir (Erdik, 2007);

- Spektrumdaki piklerin sayısı, molekülün kaç farklı çekirdeğe sahip olduğu hakkında bilgi verir.
- Spektrumdaki piklerin yerleri, çekirdeğin türü hakkında ve çekirdeğin kimyasal çevresi hakkında bilgi verir.

- Piklerin mutlak alanları, çekirdeğin her türü için mutlak sayıyı verir.
- Piklerin yarılma durumu, çekirdeklerin birbirleri ile etkileşimi hakkında bilgiler verir.

2.4. Moleküler Modelleme

Hesaplamalı kimya olarak da anılan moleküler modelleme, bir bilgisayar yardımıyla matematiksel olarak ifade edilen fizik yasalarına dayanan ve kimyasal problemleri çözmek için kullanılan yöntemdir. Hesaplamalı kimya, bilgisayar teknolojilerinin gelişmesi ile birlikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel yöntemlerle elde edilebilen bilgilerin deney yapılmadan elde edilmesi zaman ve maliyet yönünden önemli oranda kazanç sağlamaktadır. Farmakolojide sıklıkla kullanılan hesaplama yöntemleri aracılığıyla moleküllerin yapısının önceden öngörülmesi sayesinde istenilen özelliklerde yeni ilaçların geliştirilmesi mümkün olmaktadır.

Bir molekülün özelliklerinin hesaplanabilmesi için sistemin enerjisi analitik olarak bilinmelidir. Moleküler enerji, elektronik, öteleme, dönme ve titreşim enerjilerinin toplamı olarak ifade edilir.

Cramer (2007)' in ifadesine göre yapılan deneysel ve teorik çalışmalar bu enerjiler arasında; $E_{elektronik} \cong 10^3 E_{titreşim} = 10^6 E_{dönme}$ şeklinde ilişki olduğunu belirtmiştir. Bu ifadeye göre elektronik enerji moleküler enerjide daha baskın rol oynamaktadır.

Hesaplama metotları kullanılarak moleküller ve kimyasal reaksiyonlar için birçok özelliği elde etmek mümkündür, bu özelliklerden bazıları;

- Moleküllerin bağ uzunlukları, bağ açıları gibi geometrik özellikler
- Moleküllerin geometrik optimizasyonları
- Molekülün toplam enerjisi
- Bağ enerjileri
- Moleküllerin konformasyonları, izomerleri
- Molekül orbitalleri

- Reaksiyon enerjileri
- Entalpi, entropi, oluşum ısı gibi termokimyasal özellikler
- Dipol moment, atomik yük, elektrostatik potansiyel
- İnfrared ve Raman spektrumları
- UV-Vis spektrumları
- NMR spektrumları
- Manyetik özellikler
- Reaktiflik
- Reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi
- Geçiş durumlarının gözlenmesi
- Kısa ömürlü ürünler ve ara ürünler

şeklinde sıralanabilirler (Ramachandran ve ark., 2008).

2.4.1. Moleküler Modellemenin Avantaj ve Dezavantajları

Doğru metotlar kullanıldıkları zaman deneysel verilerle oldukça uyumlu sonuçlar elde etmenin mümkün olduğu hesaplamalı kimyanın avantajları ve dezavantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

Avantajları

- Tehlikesizdirler
- Zaman tasarrufu sağlarlar
- Maddi tasarruf sağlarlar
- Daha hızlı ve kolay sonuç elde edilir

Dezavantajları

- Yanlış yöntem kullanılırsa büyük hatalara yol açarlar
- Teorilerin getirdiği çeşitli sınırlamalar vardır
- Her hesaplama metodu her molekül için uygun olmamaktadır

2.4.2. Moleküler Modellemede Kullanılan Hesaplama Metotları

Moleküler modellemede kullanılan hesaplama metotları iki ana kategoriye ayrılabilirler;

- Moleküler mekanik metotlar
- Elektronik yapı metotları

Her ikisinde de benzer hesaplamaların yapıldığı bu iki ana metodun bir birine üstün olduğu durumlar bulunmaktadır. Örnek olarak, moleküler mekanik metotlar klasik fizik kanunlarından faydalanırlar ve hesaplama süreleri kısa olmaktadır. Elektronik yapı metotlarında ise kuantum fiziği kanunlarından faydalanılır, hesaplama süreleri moleküler mekanik metotlara göre oldukça uzun sürmektedir. Elektronik yapı metotları da yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotlar olmak üzere iki ana gruba ayrılabilirler.

2.4.2.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Klasik fizik kanunlarının molekülere uygulandığı molekül için enerji ve yapı tayininde kullanılan metotlardan biridir. Moleküldeki elektronlar hesaba katılmazlar. Molekülün toplam potansiyel enerjisinin en düşük olduğu yapı tespit edilir. Bu metotta atomlar kürelere, bağlar ise yaylara benzetilmektedir (Sorokin ve ark., 2002). Atomların kütleleri elemente bağlıdır, bağların tek, iki, üç olması yaylardaki sertliği değiştirmektedir.

Moleküler mekanik metotlar hızlı olmaları sebebiyle büyük moleküllerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Hesaplamalarında elektronları ve orbitalleri göz önüne almadıklarından dolayı işlemler hızlı bir şekilde yapılabilmekte ve kısa sürede sonuç alınabilmektedir. Bu avantajlarından dolayı polimerlerde, enzimler ve proteinlerde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Elektronlar ve orbitaller hesaba katılmadıkları için elektronik yapı özellikleri ve kimyasal reaksiyonlar üzerinde kullanılamazlar. Moleküler mekanik metotlarda kullanılan programlardan bazıları; HyperChem, Gaussian, Amber ve Charm dır.

2.4.2.2. Elektronik Yapı Metotları

Kuantum mekaniği kanunlarının moleküllere uygulanması ile molekülün enerjisi ve fiziksel özelliklerinin hesaplandığı metottur. Elektronik yapı metotlarında bütün hesaplamalar Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Schrödinger denklemi için tam çözüm, bir elektronlu hidrojen atomu gibi çok küçük sistemler dışında neredeyse imkânsızdır. Bu yüzden denklemin çözümünde matematiksel yaklaşımlardan faydalanılmakta ve yaklaşık dalga fonksiyonu kullanılarak denklemin çözümüne ulaşılmaya çalışılmaktadır.

2.4.2.3. Schrödinger Denklemi

Molekülün enerjisi ve fiziksel özelliklerinin elde edilmesinde Schrödinger denklemi'nin kullanıldığı daha önce belirtilmişti. Schrödinger denkleminin genel olarak gösterimi Eşitlik 2.1' de görülebilmektedir.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Burada \hat{H} , hamiltonyen işlemcisi, ψ dalga fonksiyonu ve E enerjisi ifade etmektedir. Hamiltonyen işlemcisi, potansiyel ve kinetik enerjinin toplamına eşittir.

2.4.2.4. Yarı Deneysel (semi-empiric) Metotlar

Kuantum mekaniği kanunlarını moleküllere uygulayan ve Schrödinger denklemi'nin çözümünde normalden daha basit hamiltonyen işlemcisi kullanan metottur. Bütün orbitalleri küresel simetrik kabul ettiklerinden ve çekirdek elektronlarını önemsemeyip sadece valens elektronlarını önemsediklerinden dolayı hesaplama süreleri ab-initio metotlardan daha kısa sürmektedir. Moleküler mekanik metotlara göre daha yavaş olan bu metot ile moleküllerin elektronik özelliklerinin hesaplanması mümkündür. Yarı deneysel metotlar, deneysel veriler içerirler. Hartree-Fock metodunda da kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımı yarı deneysel metotlarda da kullanılmaktadır.

Yarı deneysel metotlar büyük moleküllerin optimizasyonlarında ve bazı fiziksel özelliklerinin tespitinde yeterli sonuçlar verebilmektedirler. Biyolojik makro moleküllerde de deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar verebildiklerinden ve hızlı hesaplama yaptıklarından dolayı avantajlıdır (Ünal, 2010) Ab-initio metotlar kadar doğru sonuçlar vermeseler de hesaplama sürelerinin kısa olması yarı deneysel metotların tercih edilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Bazı yarı deneysel metotlar; INDO, CNDO, MNDO, ZINDO, AM1, PM3, PM6. Moleküler yapı tespitinde PM3 diğer metotlardan daha iyi sonuç vermektedir. Yine PM3 metodu, hidrojen bağı içeren sistemlerin tespitinde de başarılı sonuçlar vermektedir. Bu metotları içeren bazı programlar; Gaussian, HyperChem, Ampac, Mopac paket programlarıdır.

2.4.2.5. Ab-initio Metotları

Ab-initio, latince olarak "en baştan" anlamına gelmektedir. Ab-initio metotlarında elektronların ve çekirdeklerin kütlesi, planck sabiti, ışık hızı gibi temel fiziksel parametreler dışında deneysel veriler kullanılmamaktadır. Bu yüzden yapılan işlemler diğer metotlara göre daha uzun sürmektedir. Ayrıca, hesaplama süreleri moleküler sistemdeki elektron sayısı ile ilgilidir. Ab-initio metotları tamamen kuantum mekaniği prensiplerine dayanır. Bazı yaklaşımlar kullanılarak Schrödinger denklemi çözülmeye çalışılır. Ab-initio metotlara örnek olarak, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT) gösterilebilir. HF'de elektron-elektron etkileşimi ihmal edilir ve bu etkileşimler için ortalama bir değer hesaba katılır. Molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin belirlenmesi işlemlerinde kullanılması daha uygundur. DFT'de ise molekül, elektron-elektron etkileşimi ihmal edilmez, moleküler özelliklerin hesaplanmasında daha iyidirler (Çelik ve ark., 2003).

Ab-initio metotlarını içeren bazı paket programlar şunlardır; Gaussian, Orca, Gamess, Spartan, HyperChem, TurboMole.

2.4.3. Temel Setler

Teorik hesaplamalarda amaç, moleküler özelliklerin matematiksel olarak açıklanmasıdır. Molekül orbitalleri matematiksel olarak açıklanan bu özelliklerin en önemlilerindedir. Bu orbitallerin belirlenmesinde temel (baz) setler kullanılır. Baz setleri, atomik orbitallerin matematiksel ifadesidirler. Baz setleri için, elektronların bulunabileceği yerlerin matematiksel olarak hesaplanmasında kullanılan sayılar tablosudur denilerek genel bir tanım yapmak mümkündür. Standart baz setleri, bir molekülün molekül orbitallerini oluşturabilmek için gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar. Kabuk durumlarına göre dört temel fonksiyonu içerirler. Bu fonksiyonlar; tek (s - tipi), üç (p - tipi) ve bir (s) + üç (p) (sp - tipi) fonksiyonlarıdır. Hesaplamalarda daha doğru sonuca yaklaşım için daha çok baz fonksiyonu içeren setler kullanılmalıdır. Gaussian 03W programı, temel setlerin birçoğunu barındırmaktadır.

2.4.3.1. Minimal Temel Setler

Baz setlerinin, atomik orbitaller için en az sayıda baz fonksiyonunun tanımlanması ve sabit büyüklükteki atomik orbitallerin kullanılması ile elde edildiği temel setlerdir. Orbitaller için en temel durumu tanımlamaktadırlar. H ve He için 1s, Li ve Ne arasındaki atomlar için ise 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z orbitallerini kullanırlar. Yaygın olarak kullanılan minimal temel set STO-3G'dir. Minimal baz setleri, moleküllerin enerjilerinin belirlenmesi için önerilmemektedirler. Fakat birçok yapıda kimyasal bağların nitel olarak analizinde kullanılabilirler.

2.4.3.2. Bölünmüş Değerlik (Split Valens) Temel Setleri

Minimal temel setlerde olduğu gibi bölünmüş değerlik temel setlerinde de Gaussian fonksiyonları kullanılır. Molekülün oluşmasında atomlara ait değerlik orbitalleri, bağ yapımına daha fazla katkıda bulunurlar. Bölünmüş değerlik temel setlerinde orbitalin büyüklüğü değişir ve değerlik orbitalleri için ayrılmış olan fonksiyonun sayısı ile ifade edilirler. 3-21G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G (G: George Peterson) baz setleri yaygın olarak kullanılan bölünmüş değerlik baz setleridir.

2.4.3.3. Polarize Temel Setler

Bölünmüş değerlik temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirebilme imkânı verirler fakat şeklini değiştiremezler. Polarize temel setler de bu sınırlandırma ortadan kalkmıştır. Polarizasyonun hesaba katılabilmesi için s ve p orbitalleri bulunan ikinci periyod elementlerine p orbitallerinden daha polarize elektron dağılımı veren d orbitalleri eklenir. Örnek olarak; 6-31G bölünmüş değerlik temel setine polarizasyon eklendiği zaman 6-31G (d) şeklinde olacaktır. 6-31G (d) aynı zamanda 6-31G* şeklinde de gösterilir. Sadece 1s orbitali bulunan Hidrojen ve Helyum için s orbitalinden daha polarize olan p orbitalide eklenirse 6-31G (d,p) polarize olmuş bölünmüş değerlik temel seti meydana gelir. 6-31G (d,p) aynı zamanda 6-31G** şeklinde de ifade edilir.

2.4.3.4. Difuze Fonksiyonlar

s ve p tipi fonksiyonlarının daha geniş ve büyük versiyonlarıdır. Daha geniş bir elektron bulutu meydana getirirler. Anyonlar, eksi yüklü diğer sistemler, düşük iyonizasyon potansiyelli sistemler de kullanılırlar. Difuze fonksiyonlar "+" ya da "++" işaretlerinin eklenmesi ile dâhil olurlar. Örnek olarak; 6-31G (d,p) baz setinin ağır atomlarına difuze fonksiyonların eklenmiş şekli 6-31++G (d,p) şeklinde olmaktadır. 6-31+G** baz seti için fonksiyonlar Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Bir baz seti için kullanılan fonksiyonlar

Doğru baz seti seçilerek Schrödinger denkleminin çözümüne daha çok yaklaşmak mümkündür. Baz seti, ne kadar geniş seçilirse o kadar fazla orbitalin hesaba katılması sağlanmış olmaktadır ve moleküler orbitaller daha iyi tanımlanmaktadır. Fakat kullanılan fonksiyonların artması ile hesaplama işleminin süresi de artmaktadır. Bu sebepten dolayı yapılacak hesaplamada amaca en uygun baz setinin seçimi önem kazanmaktadır.

2.4.4. Hartree-Fock (HF) Metodu

Atomların ve moleküler sistemlerin dalga fonksiyonlarını türetebilmek için D. R. Hartree tarafından 1928 yılında ortaya atılmıştır (Hartree, 1928). Hartree'nin bu yaklaşımı sistemin dalga fonksiyonunu N_e adet elektron için Eşitlik 2.2' deki gibi ifade etmiştir.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \Phi_1(\vec{r}_1)\Phi_2(\vec{r}_2)\dots\Phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.2)$$

Hartree, elektronların birbirlerinden bağımsız hareket ettiklerini ve her bir elektronun kendisi dışındaki elektronların itme etkileşimlerinin ortalama alanı ile etkileşim içinde olduğunu ifade etmektedir. Coulomb etkileşimlerinden dolayı elektronlar birbirleri ile iletişim içinde hareket etmekte oldukları için Hartree'nin bu yaklaşımı tam olarak doğru değildir. Buna ek olarak, parçacık indislerinin alışverişinde de antisimetrik değildir. Halbuki, çok elektronlu dalga fonksiyonları parçacık alışverişinde Pauli dışlama ilkesine göre antisimetrik olmalıdırlar. Bu durum, bu metodun sadece tek elektronlu atomlarda daha kullanışlı olduğunu göstermektedir.

Hartree'nin bu yaklaşımına 1930 yılında Fock ve Slater antisimetrik özelliğide sağlayan yeni bir fonksiyon önerdiler (Fock, 1930). Önerilen fonksiyon, Eşitlik 2.3'te görülebileceği gibi spin orbitallerden oluşan bir matristir ve bu matriste spin orbitalleri spin fonksiyonları ile çarpılarak oluşturulmaktadır.

$$\Psi(1,2,3,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(n) & \Phi_2(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Daha sonraki adımda Slater determinantı kullanılarak toplam enerjinin minimize edilmesi için deneme dalga fonksiyonu kullanılır. Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu dikkate almadıklarından dolayı bağ oluşumları yada bağ kırılmalarında başarısız olmaktadır.

2.4.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density functional theory, DFT) metodu, elektron korelasyon etkilerini içerdiklerinden yani moleküler sistemdeki elektronlar arası etkileşimleri de göz önüne aldıklarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar. DFT'nin temelleri, 1927 yılında Thomas-Fermi'nin yoğunluk fonksiyonelleri teorisini geliştirmesine dayanır (Thomas, 1927). DFT, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan ve çok parçacıklı sistemlerin temel durumdaki özelliklerini inceleyebilmek için geliştirilmiştir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Metodun adındaki "yoğunluk", elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. DFT metotları ile elde edilen sonuçlar diğer ab-initio metotlara göre deneysel sonuçlar ile daha uyum içinde olduklarından ve hesaplama süreleri diğer ab-initio metotlara göre daha kısa olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Çok sayıda elektron içeren moleküler sistemlerde Hartree-Fock metoduna göre daha hızlı sonuç vermektedirler ve d-bloğu elementleri bulunan moleküler sistemlerde deneysel verilere daha yakın sonuç vermektedirler (Kecel, 2009).

DFT metodunda da diğer ab-initio metotlarında olduğu gibi Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu yaklaşıma göre, moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenmektedir ve çekirdek ve elektronun hareketleri birbirinden bağımsızdır (Slater, 1929). Elektronun kütlesi, protonun kütesinin 1840' ta 1'i olduğundan çekirdekler arasındaki etkileşim nükleer hamiltonyene eklenmektedir. Çekirdeğin etkisindeki elektronlar ile diğer elektronların dikkate alındığı kısım ise elektronik hamiltonyen olarak adlandırılır. Elektronik hamiltonyen, nükleer hamiltonyenin dışında kalan kısımdır.

HF metodunda hesaplama tam Hamiltonyen ile başlar, DFT metodunda ise çok elektronlu sisteme uygun bir hamiltonyen ile başlar. HF metodunda sistemin toplam enerjisi Eşitlik 2.4' te gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{coulomb} + E^{değiş-tokuş} \quad (2.4)$$

$E^{iç}$: Çekirdekle tek elektronun enerjisi

$E^{çekirdek}$: Çekirdekler arasındaki itici enerji

$E^{coulomb}$: Elektronlar arasındaki itici enerji

$E^{değiş-tokuş}$: Spin korelasyonunu hesaba katan enerji

DFT'de ise sistemin toplam enerjisi;

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{coulomb} + E_{xc}[\rho] \quad (2.5)$$

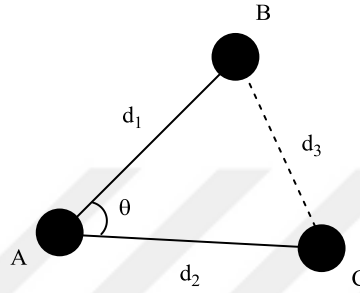
DFT'de sistemin toplam enerjisi, HF'den farklı olarak $E^{değiş-tokuş}$ enerjisinin yerini korelasyon enerjisi almaktadır. Korelasyon enerjisi, elektron yoğunluk matrisinin bir fonksiyonu olarak açıklanabilir.

Klasik DFT metotları ile diğer ab-initio metotlarını birleştirilerek hibrit metotlar ortaya çıkarılmıştır. Hibrit metotları moleküler sistemin bağıl enerjisini, geometrik özellikleri ve birçok fiziksel büyüklüğü klasik DFT metotlarından daha iyi hesaplamaktadırlar. Hibrit metotlara en büyük katkı, Becke, Lee, Yang ve Parr tarafından yapılmıştır. Becke'nin gradyent değiş-tokuş fonksiyonu ile Lee, Yang ve Parr'ın üç parametrelili gradyent korelasyon fonksiyonunun birleştirilmesi ile B3LYP hibrit metodu oluşturulmuştur (Becke, 1988; Lee ve ark., 1988). B3LYP'nin dışında BLYP, B3PWD91 ve HSEH1PBE gibi farklı hibrit metotları da mevcuttur.

2.5. Moleküler Geometri ile İlgili Önemli Kavramlar

2.5.1. Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları

Her bir atom için atomik koordinatlar, birim hücre boyutları ve uzay grubunun bilinmesi durumunda moleküler geometriye ait bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi özelliklerin hesaplanması mümkün olmaktadır.



Şekil 2.8. Bağ uzunlukları ve bağ açılarının geometrisi

Örnek olarak, x_1, y_1, z_1 ve x_2, y_2, z_2 koordinatları için iki nokta arasındaki uzaklık Eşitlik 2.6 ile bulunabilmektedir.

$$d_2 = [(x_1-x_2)a]^2 + [(y_1-y_2)b]^2 + [(z_1-z_2)c]^2 - [2bc \cos \alpha (y_1-y_2)(z_1-z_2)] - [2ac \cos \beta (x_1-x_2)(z_1-z_2)] - [2ab \cos \gamma (x_1-x_2)(y_1-y_2)] \quad (2.6)$$

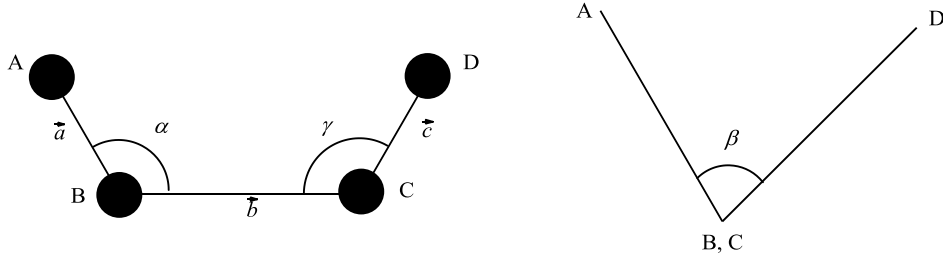
Ayrıca, her üç bağ için de bağ uzunlukları biliniyorsa Eşitlik 2.7' deki formüle göre bağ açısını hesaplamak mümkündür.

$$\cos \theta = \frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2}{2d_1d_2} \quad (2.7)$$

2.5.2. Torsiyon Açıları

A, B, C, D gibi bir atom dizilişinde A, B, C atomları tarafından tanımlanan düzlem normali ile B, C, D atomları tarafından tanımlanan düzlem normali arasındaki açı olarak tanımlanabilir. Ya da, BC' den bakıldığı zaman BA'nın izdüşümünü CD'nin izdüşümüne

döndürebilmek için gerekli açıdır (Şekil 2.9). Eğer dönme saat yönündeysse β açısı pozitif, değilse negatiftir (Klyne ve Prelog, 1960). Torsiyon açıları aynı zaman da burulma açıları olarak da adlandırılır.



Şekil 2.9. Torsiyon açılarının geometrisi

$$\cos \beta = \frac{(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}{ab^2c \sin \alpha \sin \gamma} \quad (2.8)$$

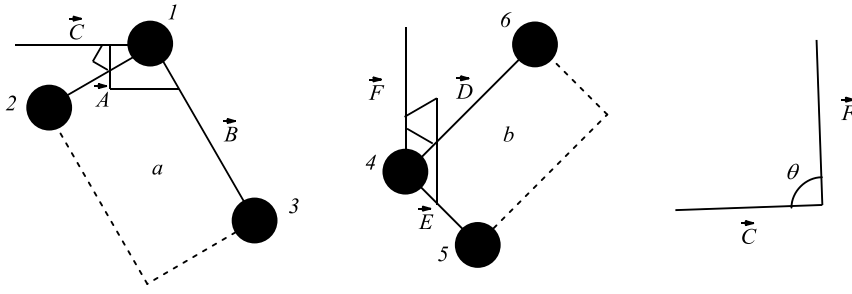
$$(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) - (\vec{a} \times \vec{c}) \cdot (\vec{b} \times \vec{b}) \quad (2.9)$$

$$\cos \beta = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \chi}{\sin \alpha \sin \gamma} \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.8, Eşitlik 2.9 ve Eşitlik 2.10' dan faydalanılarak torsiyon açılarının hesaplanması mümkün olmaktadır.

2.5.3. Dihedral Açılı

Dihedral açıları, düzlemler arasındaki açı olarak da bilinirler. Minimum üç atom üzerinden bir düzlem geçmektedir. Düzlem denklemleri, düzlemlere ait normal denklemleri ve bu normaller arasındaki açı dihedral açıyı oluşturur. Dihedral açıları geometrisi Şekil 2.10' da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Dihedral açılarının geometrisi

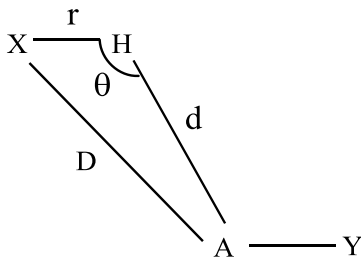
En küçük kareler yöntemi kullanılarak üçten fazla atomdan geçen en iyi düzlemi tespit etmek mümkündür. Dihedral açıları Eşitlik 2.11 ile hesaplanabilmektedir.

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{F} \cdot \vec{C}}{|\vec{F}| |\vec{C}|} \right) \quad (2.11)$$

2.5.4. Hidrojen Bağları

Elektronegativitesi yüksek (F, O ve N gibi) bir atomun ortaklanmamış elektron çifti ile kısmi pozitif yüklü hidrojen atomu arasında meydana gelen elektrostatik çekim ile oluşan bağa hidrojen bağı adı verilir. Bir hidrojen bağı tek başına uzun ve zayıf olmasına rağmen moleküllerin istiflenmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Proteinler gibi biyomoleküller de hidrojen bağları oluşturarak düzenli bir şekilde istiflenmektedirler.

Hidrojen bağının geometrisinin temsili olarak gösterimi Şekil 2.11' de görülebilmektedir (Perlstein, 2001).



Şekil 2.11. Hidrojen bağının geometrisi

Şekil 2.11' de;

X : Verici atom (donör)

A : Alıcı atom (akseptör)

r : Verici ile hidrojen atomu arasındaki mesafe

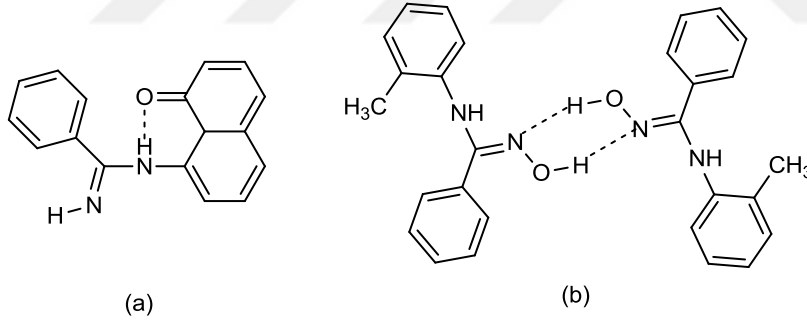
d : Hidrojen atomu ile alıcı atom arasındaki mesafe

D : Verici atom ile alıcı atom arasındaki mesafe

θ : Verici atom, hidrojen atomu ve alıcı atom arasındaki açı

Genel olarak hidrojen bağının gösterimi X-H...A şeklinde olmaktadır. Hidrojen bağı oluşumunun mümkün olabilmesi için H...A mesafesi, hidrojen atomu ile alıcı atomun Van der Waals yarıçapları toplamından küçük olmalıdır. X-H...A etkileşimi için H...A mesafesi 3 Å veya 3.2 Å, açıl olarak ise $X-H...A > 90^\circ$ veya $X-H...A > 110^\circ$ olmalıdır (Bondi, 1964; Minch, 1999).

Hidrojen bağları molekül içinde olabildiği gibi moleküller arasında da olabilmektedirler. Molekül içi hidrojen bağı ve moleküller arası hidrojen bağı örneği Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. (a) Molekül içi hidrojen bağı (b) Moleküller arası hidrojen bağı

Hidrojen bağları bağ enerjilerine, termodinamik özelliklerine ve geometrilerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma kuvvetli, orta ve zayıf olarak ayrılabilir. Hidrojen bağlarının sınıflandırmasına ait bilgiler Çizelge 2.4' te verilmiştir. Bu değerlere göre moleküller çiftler halinde birbirine bağlanıyorsa dimerik yapı, ikiden fazla molekül hidrojen bağı ile birbirine bağlanıyorsa polimerik yapı oluşmaktadır.

Çizelge 2.4. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve özellikleri

	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Bağ uzunlukları	$X - H \approx H...A$	$X - H < H...A$	$X - H \ll H...A$
Bağ enerjileri kcal/mol)	15 - 40	4 - 15	< 4
D(X...A) (Å)	2,2 - 2,5	2,5 - 3,2	3,2 - 4,0
d(H...A) (Å)	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	2,2 - 3,0
$\theta(X-H...A)$ (°)	175 - 180	130 - 180	90 - 180
X-H uzama (Å)	0,05 - 0,2	0,01 - 0,05	$\leq 0,01$
IR kayması (cm^{-1})	> % 25	% 5 - % 25	< % 5
Etkileşim tipi	Çoğunlukla kovalent	Çoğunlukla elektrostatik	Elektrostatik

2.5.5. Mulliken Yük Analizi

Atomik yükler kesin bir şekilde hesaplanamazlar. Mulliken yük analizi de bazı eksiklikleri olmasına rağmen yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu analizde, dalga fonksiyonları atomlara dağıtılırken orbitallerde çakışma olması durumunda çakışmanın olduğu yerlerde eşit dağıtım yapılması sağlanır. Mulliken yük analizinde her bir atom için elektron popülasyonu tanımlanır. Farklı baz setleri değişik sonuçlar verirler. Hesaplama açısından kolay olmaları yaygın kullanım sebeplerindedir.

2.5.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzey Analizi

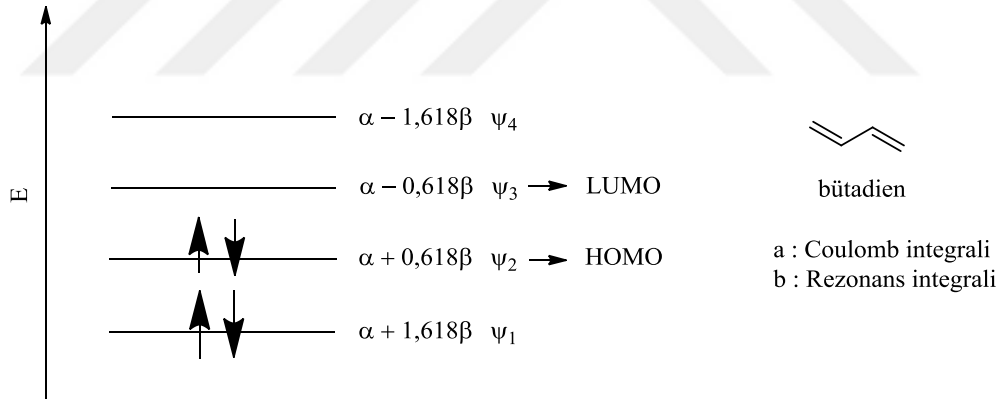
Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi, elektron yoğunluğunun hesaplanarak yüzeyin renklerle kodlandığı ve molekülün yük dağılımını üç boyutlu olarak görmemizi sağlayan bir tür haritadır. MEP, hidrojen bağları, nükleofilik reaksiyonlar ve elektrofilik etkinlik için oldukça yararlı bir çalışmadır. Moleküllerin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi genel olarak pozitif bölgeleri nükleofilik merkezler, negatif bölgeleri ise elektrofilik merkezler olarak tanımlanır ve negatif kısımlar kırmızı renk, pozitif kısımlar ise mavi renk ile gösterilir (Luque ve ark., 2001). MEP'te bulunan renkleri pozitiften negatife doğru sıralayacak olursak mavi > yeşil > sarı > turuncu > kırmızı şeklinde bir sıralama elde etmek mümkündür. MEP değerleri Eşitlik 2.12' den yararlanılarak hesaplanabilir (Politzer ve Murray, 2002).

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3 r' \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12'e göre, Z_A , A çekirdeği üzerindeki yük, R_A , çekirdeğin konumu ve $\rho(r')$ moleküle ait elektronik yoğunluk fonksiyonunu ve r' tahmini integrasyon değişkenini ifade etmektedir.

2.5.7. Sınır Orbitalleri (HOMO ve LUMO)

Kimyasal reaksiyon sırasında reaksiyona giren maddelerin moleküler orbitalleri birbirleri ile etkileşim içine girerler. Reaksiyonun gelişmesi ve ilerlemesi, reaksiyona giren bileşiklerin moleküler orbitallerinin birbiri ile etkileşimleri incelenerek öngörülebilir. Bu incelemelerde genellikle sınır orbitalleri kullanılır. Sınır orbitalleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) dir. Örnek olarak bütadien molekülü için enerji seviyeleri Şekil 2.13' te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Bütadien molekülünün enerji seviyeleri

Şekil 2.13' teki örneğe göre bütadien başka bir molekül ile reaksiyona girdiği zaman bütadien'in HOMO'su ile diğer molekülün LUMO'su ya da bütadien'in LUMO'su ile diğer molekülün HOMO'su etkileşime girecektir. Kendi HOMO'su ya da kendi LUMO'su ile etkileşim göstererek dimerleşme, polimerleşme gösterebilir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkının küçük olması reaksiyonun kolaylıkla gerçekleşebileceği öngörülebilir.

HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri ile elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlar incelenebilir ve elektron transferlerinin gerçekleştiği bölgeler hakkında tahminde bulunulabilir.

2.6. Hesaplamalarda Kullanılan Programlar

Bu bölümde, moleküllerin teorik olarak incelenmesinde kullanılan bazı programların özelliklerinden bahsedilecektir.

2.6.1. Gaussian 03W

Gaussian 03W, moleküler özelliklerin saptanmasında moleküler mekanik, semi empiric (yarı deneysel), ab-initio metotlarını ve çok sayıda baz setini bünyesinde bulunduran oldukça kapsamlı bir programdır.

Gaussian 03W ile geometri optimizasyonu, titreşim frekansları, moleküler enerji, dipol moment gibi özellikler hesaplanabilmektedir. Potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılarak moleküllerin geçiş halleri belirlenebilir, reaksiyon güzergâhı tespit edilebilir. Ayrıca, moleküler geometriler, IR spektrumu, Raman spektrumu, NMR kimyasal kaymaları, UV spektrumu, termokimyasal özellikler, atomik yükler, bağ enerjileri, reaksiyon enerjileri, elektron yoğunluğu, elektron ilgisi, iyonlaşma enerjisi gibi daha birçok özelliğin hesaplanmasına imkân vermektedir. Bu özelliklerin tespitinde farklı çözücüler içinde ya da gaz fazında, farklı sıcaklık ve basınçlar kullanılarak ve temel hal ya da uyarılmış haller kullanılarak hesaplamalar yapılabilmektedir.

Gaussian programı, kimyacılar ve fizikçiler tarafından moleküller üzerinde incelenmesi deneysel olarak imkânsız olan ya da çok zor olan durumları gözlemlemek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır.

2.6.2. GaussView

GaussView programı, Gaussian 03W programı ile birlikte kullanılan bir tür arayüz programıdır. Moleküllerin tasarlanması ve giriş verilerinin oluşturulmasının dışında Gaussian ile hesaplanmış sonuç dosyalarının analizinde de kullanılmaktadır.

GaussView programı ile, Gaussian programı ile hesaplama sonucu oluşan sonuç dosyaları ile moleküllerin IR spektrumlarını, Raman spektrumlarını, UV spektrumlarını, moleküler orbitalleri, titreşim animasyonlarını, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi haritasını, atomik yük dağılımlarını ve moleküllerin geometrik özelliklerini (bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, dihedral açıları gibi) molekül üzerinde görüntülemek mümkün olmaktadır.

GaussView programı ile farklı programlar ile oluşturulmuş birçok uzantıda dosya ile işlem yapmak mümkündür.

2.6.3. Diğer programlar

IR spektrumlarının analiz edilmesinde VEDA 4 (Jamróz, 2013) programı kullanılabilir. VEDA programı ile, optimize edilmiş molekül geometrisinin koordinatlarından faydalanılarak frekans atamaları yapmak mümkün olmaktadır. Moleküllere ait normal titreşim modları, içsel koordinatlar ile birbirine bağlı iki, üç, dört atomun germe, eğilme, burulma şeklinde ifade edilebilir.

Python programlama diliyle yazılmış olan Gausssum (O'boyle ve ark., 2008) programı yardımıyla Gaussian programı ile oluşturulan sonuç dosyalarını analiz etmek mümkündür. Sonuç dosyaları üzerinden spektrumların oluşturulması, elektronik geçişlerin gösterimi ve TDOS (Total Dos Spectrum) durum yoğunluğu gibi verilerin elde edilmesi mümkün olmaktadır.

2.7. Literatür Taraması

Literatürde, tiyazol türevi moleküllerle ilgili Gaussian programıyla yapılmış çok sayıda teorik çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genel olarak Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) metotlarının kullanıldığı görülmektedir.

Anbazhagan (2013) ve arkadaşları, sentezledikleri tiyazol türevi bileşiği FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize etmişler ve X ışını kırınımı analizi yapmışlardır. Ayrıca, DFT metotlarını kullanarak moleküllerin geometrik parametrelerini, sınır orbitallerini (HOMO, LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyini, doğal bağ orbitali (NBO) analizini, IR frekanslarını, ¹H ve ¹³C NMR kayma değerlerini hesaplamışlardır. Elde ettikleri teorik ve deneysel verilerin karşılaştırmasını yaparak uyum içinde olduklarını gözlemlemişlerdir.

Şen (2013) ve arkadaşları, sentezledikleri N-[4-(3-methyl-3-mesityl-cyclobutyl)-thiazol-2-yl]-succinamicacid (C₂₁H₂₆O₃N₂S) bileşiğini IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve X-Ray diffraction gibi deneysel yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Ayrıca, HF ve DFT metotları, 6-31G(d,p) baz setini kullanarak bileşik için moleküler geometri, titreşim frekansları, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerlerini hesaplamışlardır. Şen (2013) ve arkadaşları aynı çalışmada, yarı deneysel kuantum kimya metotlarından AM1 metodunu kullanarak konformasyon analizi yapmışlardır. Bunlara ek olarak, sentezledikleri bileşik için moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi, sınır orbitalleri, Mulliken yük analizi yapmışlardır.

Diwaker (2014), DFT/B3LYP metodu 6-311++G(2d,2p) baz setini kullanarak 2-(5-(4-Chlorophenyl)-3-(pyridine-2-yl)-4,5-dihydropyrazol-1-yl)benzo[d]thiazole bileşiğinin elektronik, titreşimsel, NMR ve yapısal özelliklerini incelemiştir. Ayrıca, VEDA 4 programını kullanarak potansiyel enerji dağılımını (PED) hesaplamıştır. Diwaker (2014), aynı çalışmada, ab-initio metotlarını kullanarak doğal bağ orbitali (NBO) analizi ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyini de hesaplamıştır.

Sekar (2014) ve arkadaşları, sentezledikleri 4-chloro-2-(morpholin-4-yl)-1,3-thiazole-5-carbaldehyde bileşiğini spektroskopik tekniklerle karakterize etmişler ve DFT

metotlarını kullanarak bileşiğin yapısal, moleküler, elektronik ve fotofiziksel parametrelerini hesaplamışlardır.

Rao (2015) ve arkadaşları, (Z)-N-(4-amino-5-(4-chlorophenyl)-3-phenylthiazol-2(3H)-ylidene)benzamide bileşiğinin titreşimsel, elektronik ve doğrusal olmayan optik özelliklerini, UV-Vis, FT-IR ve FT-Raman spektroskopi tekniklerini kullanarak incelemiştir. Ayrıca, DFT/B3LYP metodu, 6-31 + G(d,p) baz setini kullanarak bileşiğin geometrik özelliklerini (bağ uzunlukları, bağ açıları), harmonik titreşim frekanslarını, raman aktivitelerini hesaplamışlardır.

Yılmaz (2016) ve arkadaşları, 2-((Thiazole-2-ylimino)methyl)phenol (THYMP) molekülü için DFT/B3LYP metodu ve 6-31G(d,p) baz setini kullanarak yapmış oldukları çalışmada, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ve dipol moment verilerini hesaplamışlardır. Yılmaz (2016) ve arkadaşları, elde ettikleri teorik ve deneysel verilerin birbirleri ile oldukça uyum içinde olduğunu gözlemlemiştir.

Rahmani (2017) ve arkadaşları, tiyazol grubu içeren 5-(5-nitro furan-2-ylmetylen), 3-N-(2-methoxy phenyl), 2-N'-(2-methoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one bileşiğini sentezlemişler ve sentezledikleri bu bileşik için FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik çalışmalarını yapmışlardır. Ayrıca, DFT/B3LYP metodu ve 6-311G(d,p) baz setini kullanarak teorik hesaplamalar yapmışlardır. Bunlara ek olarak, aynı çalışmada bileşiğin kristal yapısını X-ray powder diffraction (XRPD) ile incelemişler ve elde ettikleri verileri, teorik veriler ile karşılaştırmışlar ve sonuçların uyumlu olduğunu görmüşlerdir.

Literatürde verilen ve son yıllarda yapılan bu çalışmalar gibi tiyazol grubu içeren bileşikler hakkındaki kuantum mekaniksel metotlara dayanan teorik hesaplama çalışmalarının sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu teorik çalışmalar, deneysel çalışmaların izlenmesinde ve test edilmesinde çok önemli bir basamak olarak değerlendirilmektedir.

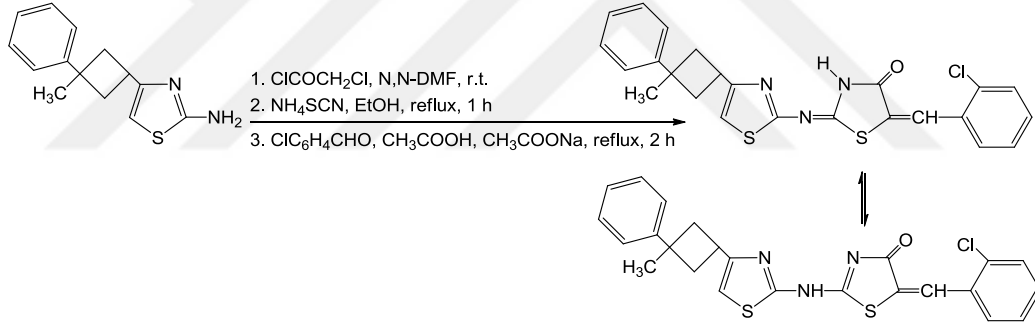
3. MATERYAL ve METOT

Bu bölümde, tez çalışmasında incelenen moleküller için kullanılan cihaz ve yöntemlere ilişkin esaslar ve programlar hakkında bilgiler verilecektir.

3.1. Bileşiklerin Sentezi

Bu tez çalışmasında tiyazol grubu içeren iki farklı molekül sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin spektroskopik özellikleri IR, UV-Vis ve NMR teknikleri ile incelenmiştir.

3.1.1. 5-(2-Klorobenziliden)-2-((4-(3-metil-3-fenlsiklobütil)tiyazol-2-il)imino)tiyazolidin-4-on (TH1) Bileşiğinin Sentezi

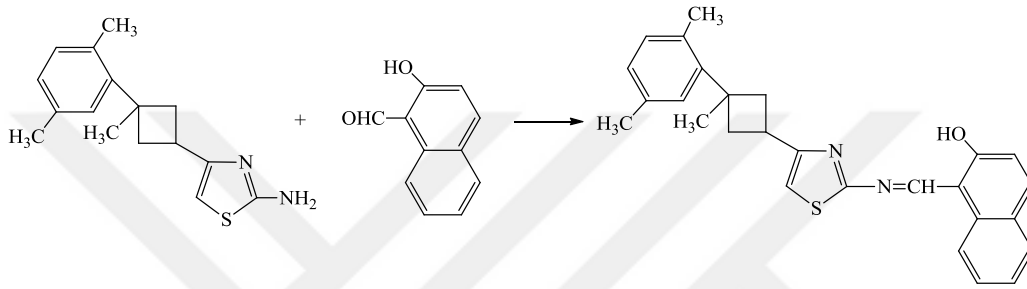


Şekil 3.1. 5-(2-Klorobenziliden)-2-((4-(3-metil-3-fenlsiklobütil) tiyazol-2-il)imino)tiyazolidin-4-on (TH1) bileşiğinin sentezinin şematik gösterimi

5-(2-Klorobenziliden)-2-((4-(3-metil-3-fenlsiklobütil) tiyazol-2-il)imino)tiyazolidin-4-on (TH1) bileşiği ilgili literatürün modifiye edilmesi ile sentezlenmiştir. Bu amaçla yukarıda şematize edilen metotla uygun mol oranlarında reaktifler kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çökelek etil alkolde kristallendirilmek suretiyle saflaştırılmıştır (Vicini ve ark., 2006). Verim: %37, erime noktası: 193 °C. Karakteristik IR bandları: 3101 cm⁻¹ v (CH, aromatik), 2928-2768 cm⁻¹ v (CH, alifatik), 1728 cm⁻¹ v (C=O), 1607 cm⁻¹ v (C=N), 701 cm⁻¹ v (C-S-C). Karakteristik ¹H NMR pikleri (DMSO-d₆, δ, ppm): 1.50 (s, 3H, -CH₃), 2.39-2.57 (m, 4H, -CH₂-), 3.73 (quarted, j= 7.2 Hz, 1H, -CH-), 7.06-7.28 (m, 5H, aromatik), 7.44-7.51 (m, 4H, aromatik), 7.62 (d, j= 2.8 Hz,

1H, aromatik), 7.80 (s, 1H, =CH-), 12.75 (s, 1H, -NH-). Karakteristik ¹³C-NMR pikleri (DMSO-d₆, δ, ppm): 168.37, 167.03, 157.61, 155.16, 152.18, 134.78, 131.99, 131.77, 130.75, 129.32, 128.80, 128.60, 128.25, 126.91, 125.70, 124.88, 111.42, 41.05, 38.77, 30.78, 29.79.

3.1.2. 1-(((4-(3-(2,5-Dimetilfenil)-3-metilsiklobütil)tiyazol-2-il)imino)metil)naftalen-2-ol (TH2) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.2. 1-(((4-(3-(2,5-Dimetilfenil)-3-metilsiklobütil)tiyazol-2-il)imino)metil)naftalen-2-ol (TH2) bileşiğinin sentezinin şematik gösterimi

20 mL saf etanol içindeki 1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit çözeltisi 30 mL saf etanol içerisindeki 1 mmol aminotiyazol çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Elde edilen karışım 60-70 °C'de iki saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmış ve bir gece boyunca bekletilmeye bırakılmıştır. Çökelek, Buchner hunusu kullanılarak süzülüş, soğuk etanol ile yıkanarak saflaştırılmış ve susuz CaCl₂ ortamında vakumlu desikatör içerisinde kurutulmuştur. Verim: %74, Erime Noktası: 225-226 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3464 (O-H), 2981 (C-H), 2931 (C-H), 1618 (C=N), 1600 (C=C), 1338 (C-O), 685 (C-S-C). Karakteristik ¹H NMR pikleri (CDCl₃, TMS, δ ppm): 1.50 (s, 3H, CH₃), 2.19 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.30 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.60 (d, 4H, -CH- siklobütan halkası içindeki), 3.64 (q, 1H, >CH-, siklobütan halkası içindeki), 5.58 (s, 1H, =CH-S- tiyazol halkası içindeki), 6.78-7.83 (m, 9H, aromatikler), 8.17 (s, 1H, -N=CH-), 10.83 (s, 1H, OH). Karakteristik ¹³C-NMR pikleri (CDCl₃, TMS, δ ppm): 171.06, 167.01, 161.39, 161.06, 138.00, 136.25, 135.13, 132.59, 131.31, 130.82, 130.27, 129.75, 127.88, 127.73, 127.40, 127.00, 126.82, 122.13, 120.93, 111.39, 42.71, 32.07, 29.38, 22.54, 22.46, 20.92.

3.2. Spektroskopik Çalışmalar

3.2.1. IR Çalışmaları

Her iki bileşik içinde IR spektrumları Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi ile 400 - 4000 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

3.2.2. UV Çalışmaları

Her iki bileşik içinde UV spektrumları Optizen 3220 UV-Vis spektrofotometresi ile 200 nm - 900 nm aralığında elde edilmiştir.

3.2.3. NMR Çalışmaları

Her iki bileşik için NMR spektrumları Bruker 400 MHz AC Aspect 3000 spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

3.3. Teorik Hesaplamalar

Deneysel çalışmalar ile elde edilen sonuçları desteklemek ve karşılaştırmalar yapmak için Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) ve GaussView 4.1.2 (Dennington ve ark., 2007) programları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Density Functional Theory (DFT) metodu, B3LYP fonksiyoneli (Becke, 1988, 1993a, 1993b; Lee ve ark., 1988) ve 6-31G+(d,p) baz seti ile LANL2DZ baz setleri kullanılarak moleküllerin geometrileri, IR, UV, NMR spektrumları, moleküllerin enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitalleri ve dipol momentleri hesaplanmıştır. Optimize edilmiş molekül geometrilerinin koordinatlarından faydalanılarak frekans atamaları yapmak için ise Veda 4f (Jamróz, 2013) programı kullanılmıştır.

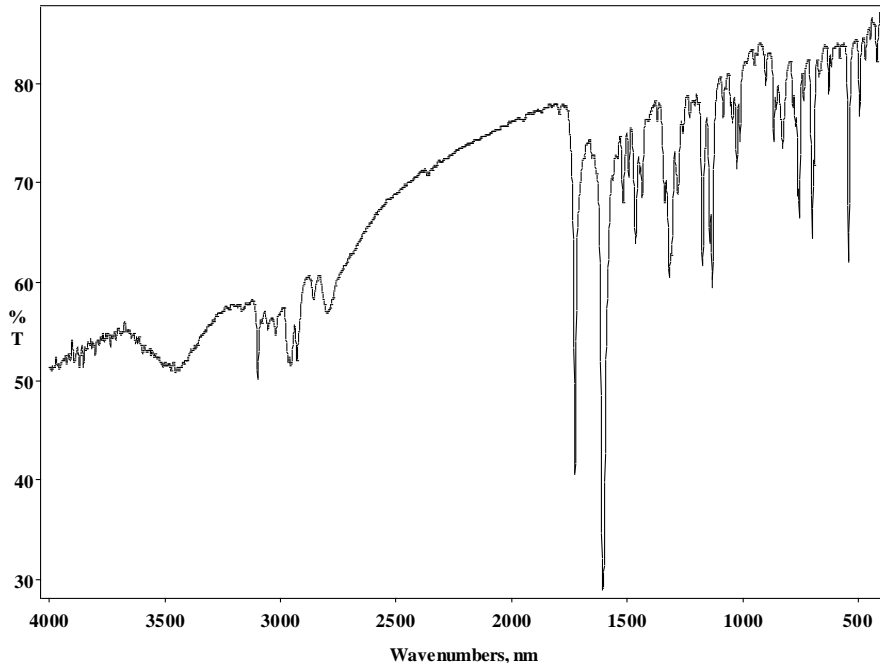
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. IR Çalışmaları

Bu bölümde, sentezlenen bileşikler için IR çalışmaları yapılmıştır. DFT/B3LYP metodu, 6-31+G(d,p) ve LANL2DZ baz setleri kullanılarak bileşikler için teorik olarak titreşim frekansları ve kipleri elde edilmiştir. Elde edilen teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırması yapılmıştır. 6-31+G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiş molekül için 0,964 ölçekleme faktörü kullanılmıştır (Borowski, 2012). LANL2DZ baz seti kullanılarak optimize edilen molekül için ise 0,966 ölçekleme faktörü kullanılmıştır (Assefa ve ark., 2015).

4.1.1. TH1 Bileşiğinin IR Çalışmaları

TH1 bileşiği için elde edilen IR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Deneysel olarak elde edilen verilere göre N-H bandı 3457 cm^{-1} 'de, aromatik halkadaki C-H bandı 3101 cm^{-1} 'de ve C=O bandı 1728 cm^{-1} 'de görülmüştür. Elde edilen bazı titreşim bandları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

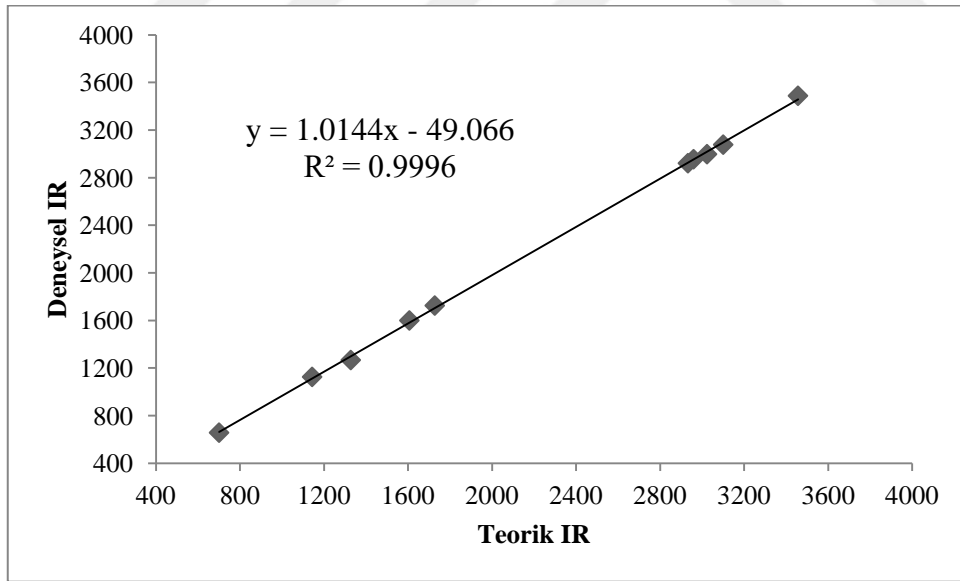


Şekil 4.1. TH1 bileşiğinin IR spektrumu

Çizelge 4.1. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel bazı titreşim bandları

Deneysel, cm^{-1}	B3LYP/6-31G+(d,p), cm^{-1}	Önerilen işaretlemeler
3457	3488	Gerilme (NH)
3101	3077	Gerilme (CH) (aromatik)
3024	2997	Gerilme (CH) (aromatik)
2960	2955	Gerilme (CH) (alifatik)
2933	2921	Gerilme (CH) (alifatik)
1728	1725	Gerilme (C=O)
1607	1599	Gerilme (C=N)
1328	1267	Gerilme (NC) + Bükülme (HNC)(HCC)
1144	1125	Bükülme (HCC) + Burulma (HCCC)
701	656	Bükülme (HNC) + Burulma (HNCS)

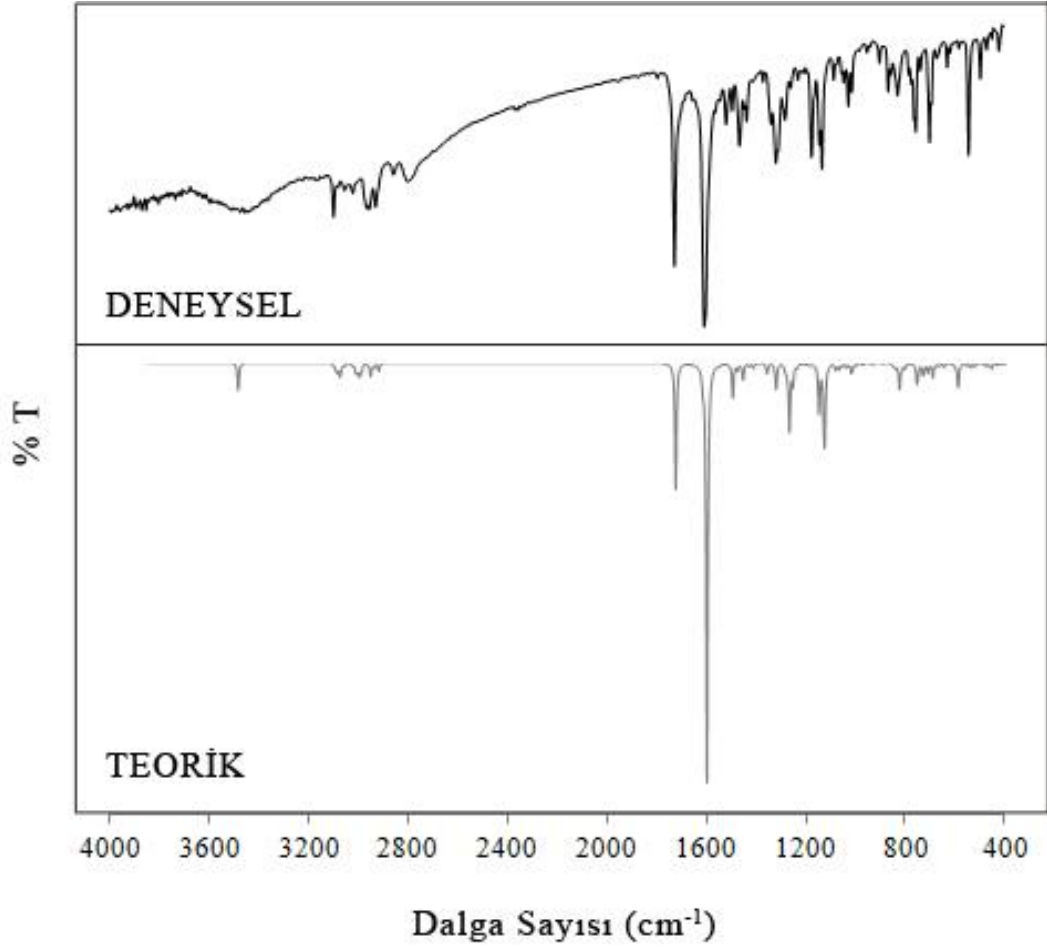
Deneysel olarak elde edilen veriler ile teorik veriler arasında genel olarak çok belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Oluşan farkın, teorik hesaplamaların inert ortamda ve molekülün tek başına yalıtılmış vaziyette olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2. TH1 bileşiği için teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyon grafiği

TH1 bileşiği için teorik ve deneysel olarak elde edilen verilerin birbiri ile uyumluluğunu anlayabilmek için Şekil 4.2'de verilen korelasyon grafiği oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği incelendiğinde de görülebileceği üzere teorik ve deneysel veriler için korelasyon

değeri 0,999 olarak görülebilmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilmiş ve elde edilen teorik verilerin ölçekleme faktörü ile ölçeklenmesi sonucu oluşturulan IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3' te verilmiştir.



Şekil 4.3. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel IR spektrumları

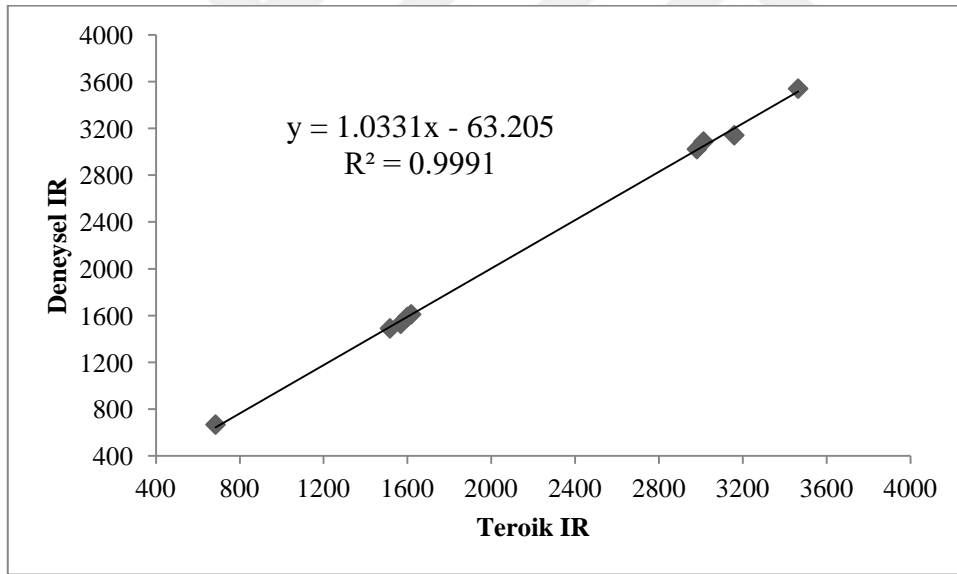
4.1.2. TH2 Bileşiğinin IR Çalışmaları

TH2 bileşiği için deneysel olarak elde edilen verilere göre O-H bandı 3464 cm^{-1} 'de ve siklobütan halkasına bağlı metil grubundaki C-H bandı 2981 cm^{-1} 'de görülmüştür. Elde edilen bazı titreşim bandları Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel bazı titreşim bandları

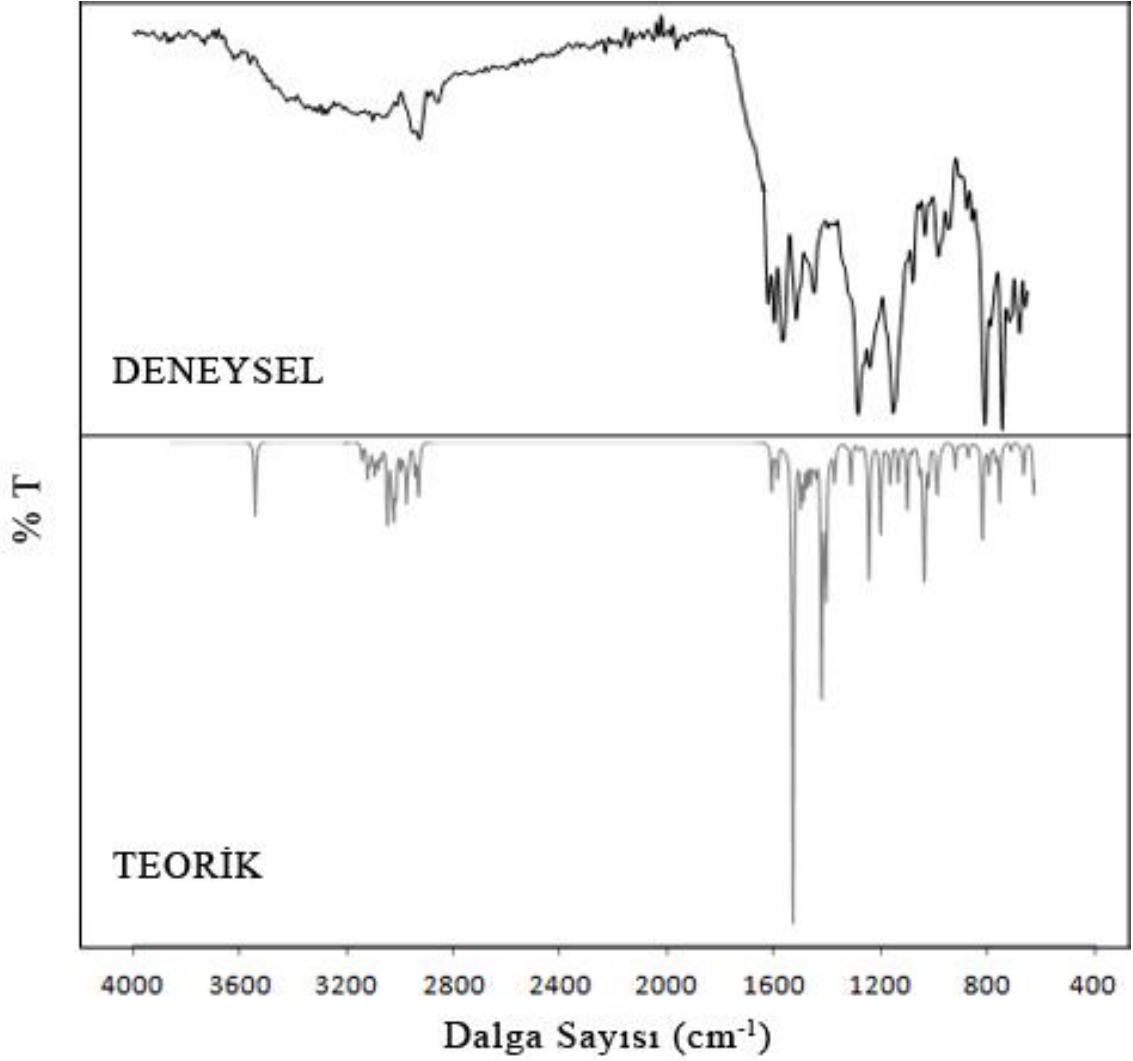
Deneysel, cm ⁻¹	LANL2DZ, cm ⁻¹	Önerilen İşaretlemeler
3464	3540	Gerilme (OH)
3159	3142	Gerilme (CH) (aromatik)
3013	3089	Gerilme (CH) (aromatik)
2981	3024	Gerilme (CH) (alifatik)
1618	1611	Gerilme (C=N) + Bükülme (CCC)
1600	1589	Gerilme (C=C) + Bükülme (HCC)
1568	1531	Bükülme (HCC)
1517	1491	Gerilme (CC) + Bükülme (CCN)
685	669	Gerilme (SC) + Burulma (HCSC)

Deneysel olarak elde edilen veriler ile teorik veriler arasında genel olarak çok belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Oluşan farkın, teorik hesaplamaların inert ortamda ve molekülün tek başına yalıtılmış vaziyette olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.4. TH2 bileşiği için teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyon grafiği

TH2 bileşiği için teorik ve deneysel olarak elde edilen verilerin birbiri ile uyumluluğunu anlayabilmek için Şekil 4.4' de verilen korelasyon grafiği oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği incelendiğinde de görülebileceği üzere teorik ve deneysel veriler için korelasyon değeri 0,999 olarak görülebilmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilmiş ve elde edilen teorik verilerin ölçekleme faktörü ile ölçeklenmesi sonucu oluşturulan IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5' te verilmiştir.



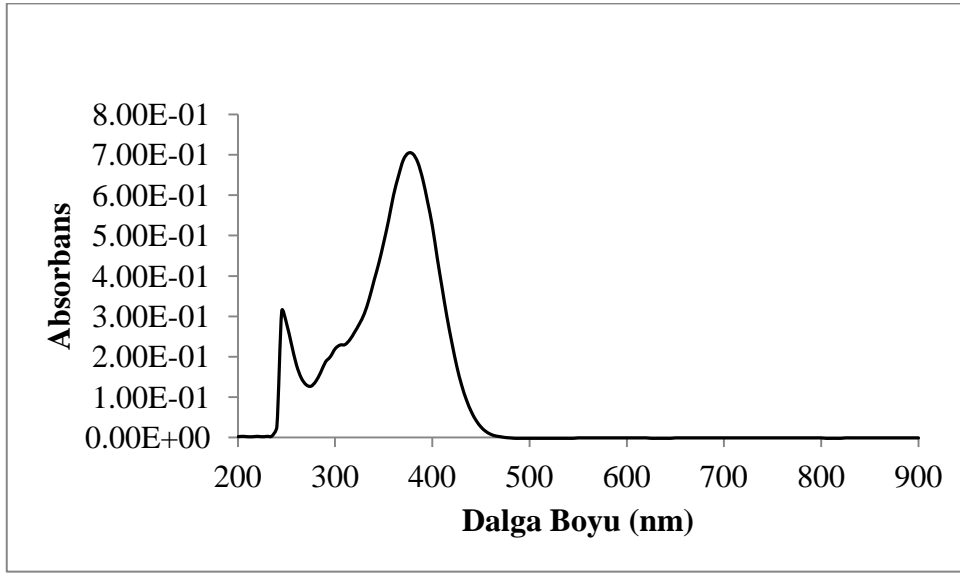
Şekil 4.5. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel IR spektrumları

4.2. UV Çalışmaları

Bu bölümde, sentezlenen bileşikler için UV çalışmaları yapılmıştır. TD-DFT B3LYP metodu ve TH1 bileşiği için 6-31+G(d,p) baz seti, TH2 bileşiği için ise LANL2DZ baz seti kullanılarak teorik olarak UV spektrumları elde edilmiştir. Gausssum programı (O'boyle ve ark., 2008) kullanılarak orbitallerin elektronik geçişlere yaptığı katkı belirlenmiştir. Elde edilen teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırması yapılmıştır.

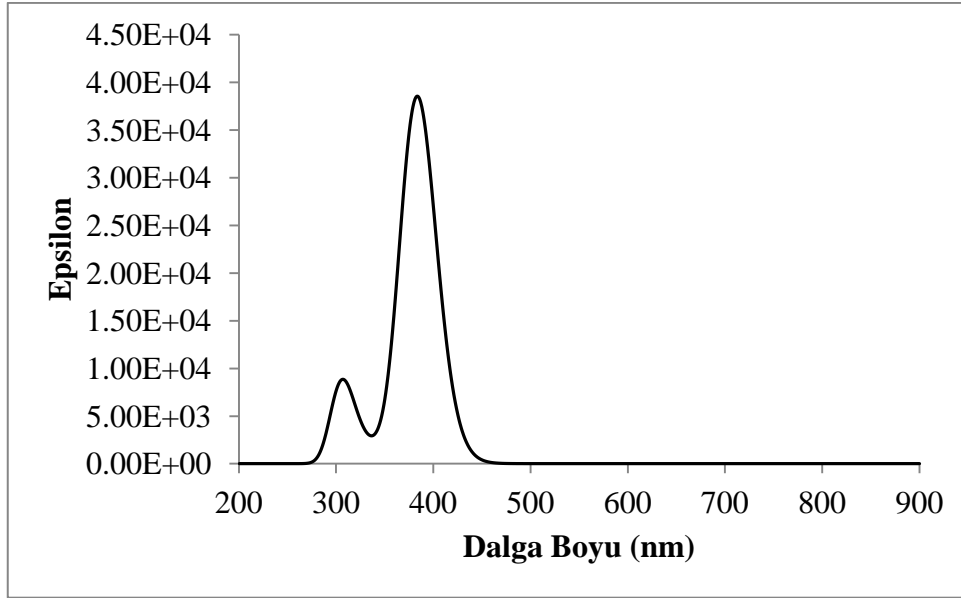
4.2.1. TH1 Bileşiminin UV Çalışmaları

TH1 molekülüne ait UV spektrumu dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsü içinde 200-900 nm aralığında alınmıştır. Teorik UV hesaplamaları ise inert ortamda TD-DFT/B3LYP metodu 6-31+G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Deneysel UV spektrumu Şekil 4.6' da teorik UV spektrumu ise Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. TH1 bileşiminin deneysel UV spektrumu

Teorik hesaplamalar sonucunda elektronik absorpsiyonun en yüksek dalga boyu 383 nm ve %97 HOMO → LUMO geçişleri arasında olduğu belirlenmiştir. Bu pik deneysel çalışmada 375 nm olarak görülmektedir. Elde edilen teorik ve deneysel UV verileri ve moleküler orbitallerin elektronik geçişlere başlıca katkıları Çizelge 4.3' te gösterilmektedir.



Şekil 4.7. TH1 bileşiğinin teorik UV spektrumu

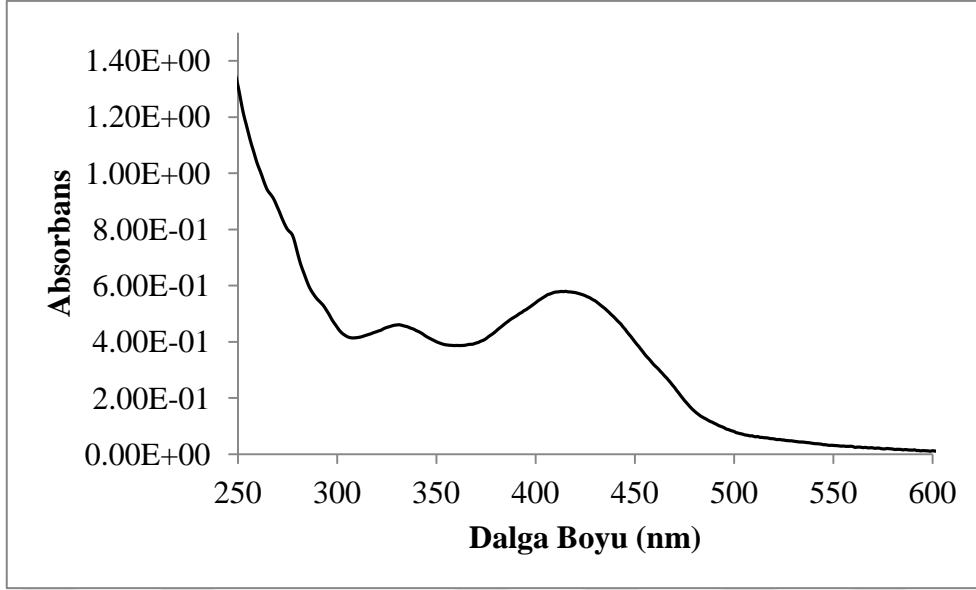
Çizelge 4.3. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel elektronik geçişleri ve enerjileri

Deneysel Dalga Boyu (nm)	Enerji (eV)	Dalga boyu (nm)	Osilatör şiddeti	Başlıca katkılar
375	3.24	383.05	0.53	H->L (97%)
-	3.62	342.37	0.01	H-2->L (77%)
-	3.87	320.30	0.02	H-1->L (92%)
-	3.97	312.27	0.02	H-5->L (22%) H-4->L (65%)
275	4.08	303.74	0.10	H-7->L (12%) H-5->L (32%) H-4->L (24%) H-2->L (11%)
-	4.16	297.87	0.00	H-3->L (100%)

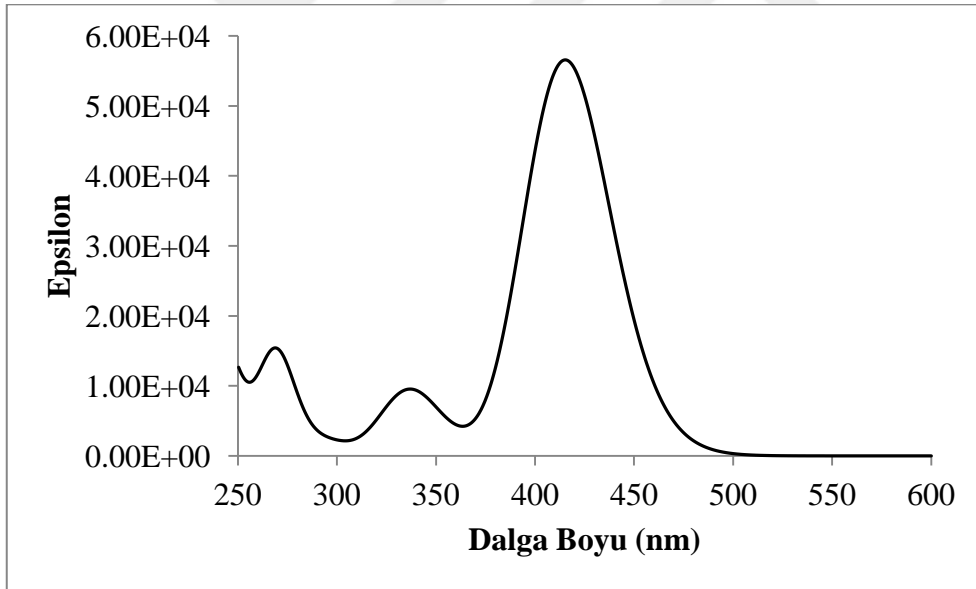
H: HOMO, L: LUMO

4.2.2. TH2 Bileşiğinin UV Çalışmaları

TH2 molekülüne ait UV spektrumu asetonitril çözücüsü içinde 200-700 nm aralığında alınmıştır. Teorik UV hesaplamaları ise asetonitril çözücüsü içinde TD-DFT/B3LYP metodu LANL2DZ baz seti kullanılarak yapılmıştır. Deneysel UV spektrumu Şekil 4.8' de teorik UV spektrumu ise Şekil 4.9'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. TH2 bileşiğinin deneysel UV spektrumu



Şekil 4.9. TH2 bileşiğinin teorik UV spektrumu

Teorik hesaplamalar sonucunda elektronik absorpsiyonun en yüksek dalga boyu 415 nm ve %99 HOMO → LUMO geçişleri arasında olduğu belirlenmiştir. Bu pik deneysel çalışmada 420 nm olarak görülmektedir. Elde edilen teorik ve deneysel UV verileri ve moleküler orbitallerin elektronik geçişlere başlıca katkıları Çizelge 4.4' te gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel elektronik geçişleri ve enerjileri

Deneysel Dalga Boyu (nm)	Enerji (eV)	Dalga boyu (nm)	Osilatör şiddeti	Başlıca katkılar
420	2.99	414.95	0.78	H->L (99%)
-	3.37	367.75	0.00	H-1->L (96%)
-	3.44	360.44	0.00	H-5->L (89%)
330	3.64	340.81	0.07	H-3->L (41%) H-2->L (47%)

H: HOMO, L: LUMO

4.3. NMR Çalışmaları

Bu bölümde, sentezlenen bileşikler için ^1H NMR ve ^{13}C -NMR çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, DFT GIAO/B3LYP metodu 6-31G+(d,p) ve LANL2DZ baz setleri kullanılarak bileşikler için teorik olarak ^1H NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri elde edilmiştir. Elde edilen teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırması yapılmıştır.

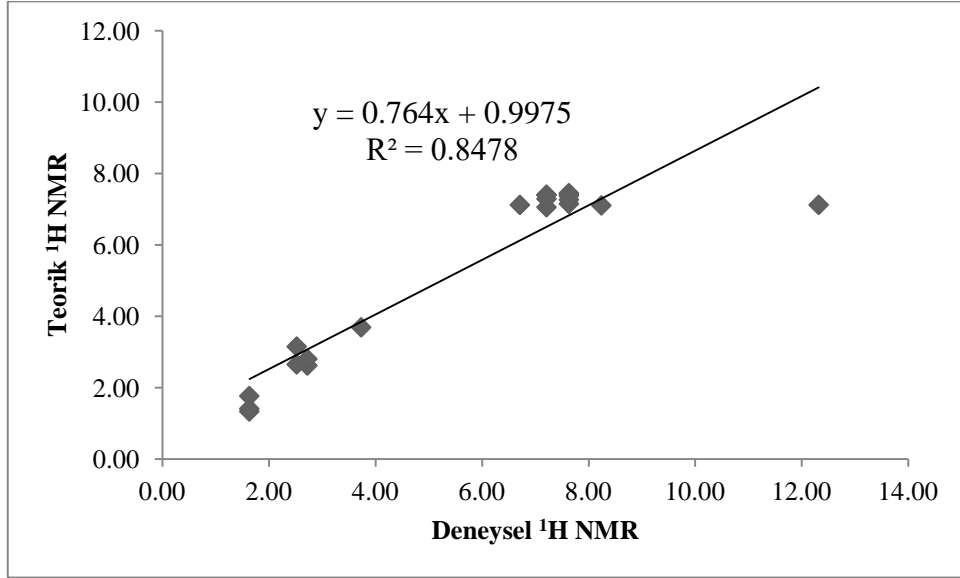
4.3.1. TH1 Bileşiğinin NMR Çalışmaları

TH1 bileşiğinin ^1H NMR çalışmasında aromatik halkalardan 1C ile 6C arasındaki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları 7,63 ppm, 24C ile 29C arasında ki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları 7,21 ppm olarak ve tiyazolidin halkasındaki azot atomuna bağlı H32 ise 12,32 ppm olarak gözlenmiştir. Bu bileşik için elde edilen teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.5' te verilmiştir.

Çizelge 4.5. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel, ppm	Teorik, ppm	Atom	Deneysel, ppm	Teorik, ppm
32H	12.32	7.12	42H	1.63	1.33
33H	7.63	7.42	43H	1.63	1.76
34H	7.21	7.39	44H	1.63	1.41
35H	7.21	7.05	45H	2.52	2.65
36H	7.21	7.41	46H	2.52	3.15
37H	7.21	7.29	47H	3.73	3.69
38H	7.63	7.45	48H	2.72	2.62
39H	7.63	7.15	49H	2.72	2.80
40H	7.63	7.37	50H	6.71	7.12
41H	7.63	7.27	51H	8.24	7.11

TH1 bileşiminin ^1H NMR kimyasal kayma değerleri için teorik ve deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerlerinin birbiri ile uyumunu görebilmek için korelasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan korelasyon grafiği Şekil 4.10' da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. TH1 bileşiminin teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafiği

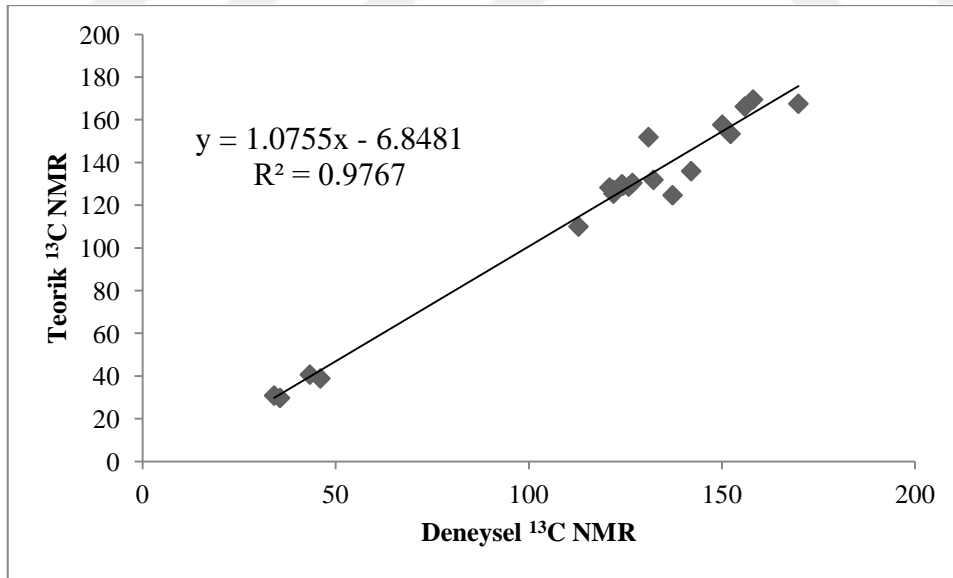
Şekil 4.10' daki korelasyon grafiği incelendiğinde teorik ve deneysel veriler için korelasyon değeri 0,85 olarak bulunmuştur. Uyumsuzluğun yüksek olması, tiyazolidin grubundaki azot atomuna bağlı hidrojenin kayma değerinin deneyselle göre çok farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu kayma değeri ihmal edildiğinde korelasyon değeri 0,98' e yükselmiştir. Teorik olarak hesaplanan 32H protonu kayma değerinin deneysel olarak elde edilenden farklı olması bu hidrojen atomunun molekül içi hidrojen bağı yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hesaplama çalışmasında doğal bağlar hesaplanmadığından bu farklılık ortaya çıkmaktadır.

TH1 bileşiminin ^{13}C -NMR çalışmasında aromatik halkalardan 3C, 4C, 5C ve 6C için sırasıyla 153,45 ppm, 125,46 ppm, 129,22 ppm, 127,3 ppm olarak, siklobütan grubundaki 7C, 9C, 10C ve 7C'a bağlı metil grubundaki 8C için sırasıyla 38,91 ppm, 40,71 ppm, 30,91 ppm ve 29,77 ppm olarak gözlenmiştir. Ayrıca, tiyazol grubundaki 12C, 14C ve 15C için ise sırasıyla 167,56 ppm, 166,25 ppm ve 110,04 ppm olarak gözlenmiştir. TH1 bileşiği için elde edilen teorik ve deneysel ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel, ppm	Teorik, ppm	Atom	Deneysel, ppm	Teorik, ppm
1C	-	124.899	14C	166.25	155.928
2C	-	122.427	15C	110.04	112.869
3C	153.45	152.239	18C	169.54	158.069
4C	125.46	121.936	20C	157.73	150.096
5C	129.22	124.44	22C	124.72	137.228
6C	127.3	121.8	23C	151.93	130.992
7C	38.91	46.062	24C	131.93	132.284
8C	29.77	35.616	25C	128.74	125.846
9C	40.71	43.324	26C	128.31	120.889
10C	30.91	34.07	27C	129.87	124.119
11C	-	38.415	28C	130.46	126.835
12C	167.56	169.792	29C	135.98	142.041

TH1 bileşiğinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri için teorik ve deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerlerinin birbiri ile uyumunu görebilmek için korelasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan korelasyon grafiği Şekil 4.11' de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. TH1 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafiği

Şekil 4.11' deki korelasyon grafiği incelendiğinde teorik ve deneysel veriler için korelasyon değeri 0,98 olarak bulunmuştur. Deneysel ve teorik olarak elde edilen verilerin birbiri oldukça yakın oldukları görülmektedir. Olası farklılıkların teorik

hesaplamaların inert ortamda yapılmasından yada kullanılan hesaplama metodundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

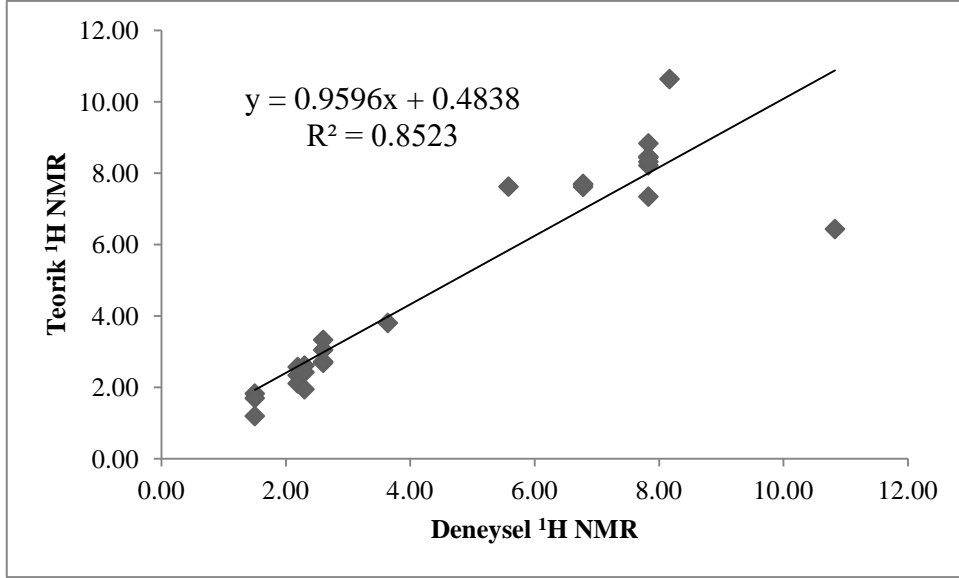
4.3.2. TH2 Bileşiğinin NMR Çalışmaları

TH2 bileşiğinin ^1H NMR çalışmasında aromatik halkalardan 1C ile 6C arasındaki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları 6,78 ppm, naftalin grubundaki 21C ile 29C arasında ki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları 7,83 ppm olarak ve naftalin grubundaki oksijene bağlı H57 ise 10,83 ppm olarak gözlenmiştir. TH2 bileşiği için elde edilen teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel ^1H NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel, ppm	Teorik, ppm	Atom	Deneysel, ppm	Teorik, ppm
32H	6.78	7.68	45H	2.60	3.04
33H	6.78	7.61	46H	1.50	1.19
34H	6.78	7.70	47H	1.50	1.82
35H	2.19	2.33	48H	1.50	1.69
36H	2.19	2.56	49H	5.58	7.62
37H	2.19	2.10	50H	8.17	10.63
38H	2.30	1.94	51H	7.83	8.43
39H	2.30	2.60	52H	7.83	7.34
40H	2.30	2.42	53H	7.83	8.83
41H	2.60	2.68	54H	7.83	8.46
42H	2.60	3.33	55H	7.83	8.21
43H	3.64	3.80	56H	7.83	8.32
44H	2.60	2.72	57H	10.83	6.43

TH2 bileşiğinin ^1H NMR kimyasal kayma değerleri için teorik ve deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerlerinin birbiri ile uyumunu görebilmek için korelasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan korelasyon grafiği Şekil 4.12' de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹H NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafiği

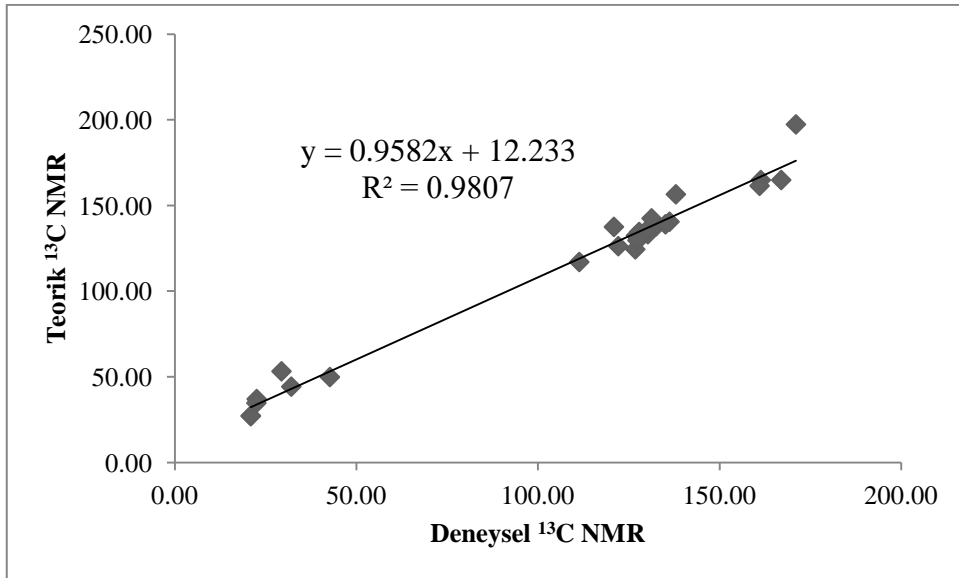
Şekil 4.12' deki korelasyon grafiği incelendiğinde teorik ve deneysel veriler için korelasyon değeri 0,85 olarak bulunmuştur. Uyumsuzluğun yüksek olması, naftalin grubundaki oksijen atomuna bağlı hidrojenin kayma değerinin deneyselle göre çok farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu kayma değeri ihmal edildiğinde korelasyon değeri 0,96'ya yükselmiştir. Teorik olarak hesaplanan 57H protonu kayma değerinin deneysel olarak elde edilenden farklı olması bu hidrojen atomunun molekül içi hidrojen bağı yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hesaplama çalışmasında doğal bağlar hesaplanmadığından bu farklılık ortaya çıkmaktadır.

TH2 bileşiğinin ¹³C-NMR çalışmasında aromatik halkalardan 1C, 2C, 3C, 4C, 5C ve 6C için sırasıyla 130,82 ppm, 127,73 ppm, 136,25 ppm, 127 ppm, 138 ppm ve 132,59 ppm olarak, siklobütan grubundaki 9C, 10C, 11C, 12C ve 9C'a bağlı metil grubundaki 13C için sırasıyla 29,38 ppm, 42,71 ppm, 22,54 ppm, 32,07 ppm ve 22,46 ppm olarak gözlenmiştir. Ayrıca, tiyazol grubundaki 14C, 15C ve 17C için ise sırasıyla 161,39 ppm, 120,93 ppm ve 171,06 ppm olarak gözlenmiştir. TH2 bileşiği için elde edilen teorik ve deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.8. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel, ppm	Teorik, ppm	Atom	Deneysel, ppm	Teorik, ppm
1C	130.82	136.59	15C	120.93	137.53
2C	127.73	130.22	17C	171.06	197.35
3C	136.25	140.53	20C	161.06	161.49
4C	127.00	132.44	21C	111.39	117.02
5C	138.00	156.55	22C	135.13	139.04
6C	132.59	137.99	23C	130.27	133.25
7C	20.92	27.04	24C	131.31	142.50
8C	20.92	27.36	25C	126.82	124.44
9C	29.38	53.24	26C	167.01	164.89
10C	42.71	49.88	27C	122.13	126.27
11C	22.54	37.04	28C	127.88	134.55
12C	32.07	44.29	29C	127.40	129.66
13C	22.46	34.72	30C	129.75	135.13
14C	161.39	164.86			

TH2 bileşiğinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri için teorik ve deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerlerinin birbiri ile uyumunu görebilmek için korelasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan korelasyon grafiği Şekil 4.13' de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. TH2 bileşiğinin teorik ve deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafiği

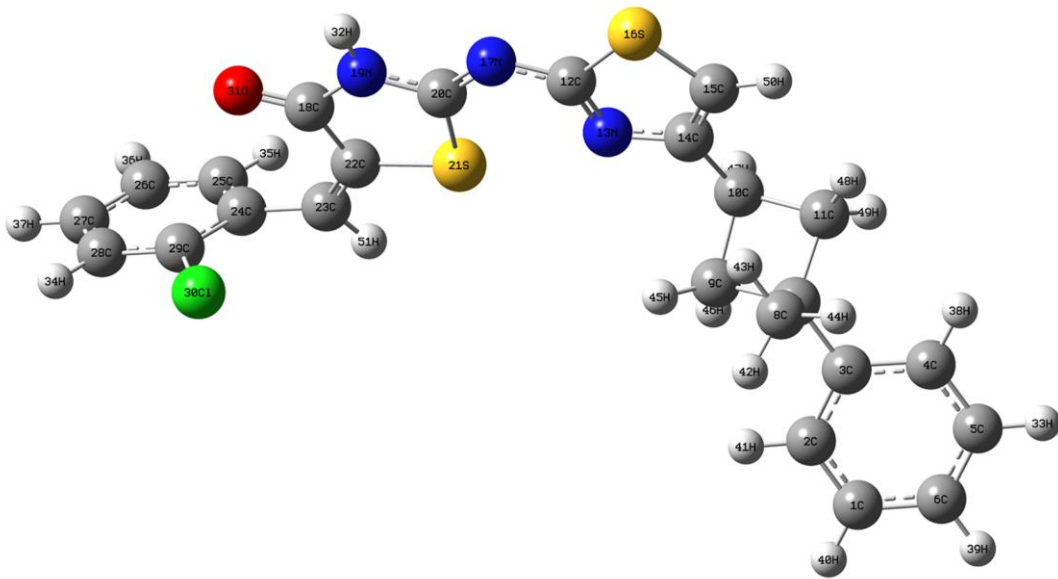
Şekil 4.13' teki korelasyon grafiği incelendiğinde teorik ve deneysel veriler için korelasyon değeri 0,98 olarak bulunmuştur. Deneysel ve teorik olarak elde edilen verilerin birbiri oldukça yakın oldukları görülmektedir. Olası farklılıkların teorik hesaplamaların inert ortamda yapılmasından ya da kullanılan hesaplama metodundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.4. Teorik Olarak Elde Edilen Moleküler Özellikler

Bu bölümde, bileşikler için DFT metotları ile teorik olarak elde edilen geometrik özellikler, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi, sınır orbitalleri, yük analizleri ve bazı elektronik özellikler gibi elde edilen bilgiler verilmiştir. Moleküllerin geometrik özellikleri olarak bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları gibi veriler teorik olarak elde edilmiş ve bazı özellikler literatürde yer alan benzer moleküller için elde edilmiş olan deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

4.4.1. TH1 Bileşiğinin Geometrik Özellikleri

TH1 bileşiğinin minimum enerjili kararlı yapısına ulaşmak için DFT/B3LYP metodu 6-31+G(d,p) baz seti ile optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda Şekil 4.14' te gösterilen minimum enerjili yapı elde edilmiştir.



Şekil 4.14. TH1 bileşiğinin optimizasyon sonucu elde edilen yapısı

Elde edilen kararlı yapının toplam enerjisi -2422,70 hartree, dipol momenti ise 2,37 debye'dir. TH1 bileşiğinin minimum enerjili kararlı yapısının hesaplanan bazı bağ uzunlukları Çizelge 4.9' da gösterilmektedir. Çizelge 4.9' da gösterilen bağ uzunluğu değerlerinde H atomları ile olan bağlar ihmal edilmiştir. H atomları ile yapılan bağlarında dâhil olduğu bütün bağ uzunlukları EK 1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. TH1 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.397	C10-C14	1.503	C20-S21	1.783
C1-C6	1.398	C12-N13	1.31	S21-C22	1.792
C2-C3	1.403	C12-S16	1.759	C22-C23	1.345
C3-C4	1.403	C12-N17	1.371	C23-C24	1.483
C3-C7	1.52	N13-C14	1.382	C24-C25	1.406
C4-C5	1.398	C14-C15	1.372	C24-C29	1.405
C5-C6	1.397	C15-S16	1.736	C25-C26	1.394
C7-C8	1.541	N17-C20	1.286	C26-C27	1.397
C7-C9	1.566	C18-N19	1.388	C27-C28	1.395
C7-C11	1.566	C18-C22	1.495	C28-C29	1.395
C9-C10	1.562	C18-O31	1.218	C29-C130	1.757
C10-C11	1.555	N19-C20	1.38		

Literatürde, Şen (2011)' in yaptığı deneysel çalışmada siklobütan halkasına bağlı metil grubu karbonu ile siklobütan halkasındaki karbon arasındaki bağın uzunluğu yani C7-C8 bağının uzunluğu 1,538 Å olarak, yine siklobütan'da yer alan C7-C11 bağının uzunluğu ise 1,551 Å olarak belirtilmiştir. Çizelge 4.9' da görülebileceği gibi C7-C8 ve C7-C11 bağları sırasıyla 1,541 Å ve 1,566 Å olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışmada tiyazol grubundaki C14-N13 bağı 1,371 Å, N13-C12 bağı 1,294 Å ve C12-S16 bağının uzunluğu ise 1,720 Å olarak belirtilmiştir. C14-N13, N13-C12 ve C12-S16 bağlarının uzunlukları sırasıyla 1,382 Å, 1,310 Å ve 1,759 Å olarak hesaplanmıştır.

TH1 minimum enerjili kararlı yapısına ait hesaplanan bazı bağ açıları Çizelge 4.10' da gösterilmiştir. Gösterilen bağ açılarında H atomu ile yapılan bağların açıları ihmal edilmiştir. H atomlarının da dâhil olduğu bütün hesaplanan bağ açıları EK 2' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.10. TH1 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı bağ açıları

Bağ Açıları (°)					
C2-C1-C6	120.19	C9-C10-C14	115.77	N17-C20-S21	129.88
C1-C2-C3	121.11	C11-C10-C14	118.23	N19-C20-S21	109.94
C2-C3-C4	118.05	C7-C11-C10	90.30	C20-S21-C22	91.14
C2-C3-C7	120.78	N13-C12-S16	114.24	C18-C22-S21	110.87
C4-C3-C7	121.11	N13-C12-N17	127.42	C18-C22-C23	126.37
C3-C4-C5	121.09	S16-C12-N17	118.34	S21-C22-C23	122.73
C4-C5-C6	120.20	C12-N13-C14	111.90	C22-C23-C24	127.50
C1-C6-C5	119.36	C10-C14-N13	117.91	C23-C24-C25	118.37
C3-C7-C8	109.60	C10-C14-C15	127.57	C23-C24-C29	123.98
C3-C7-C9	116.77	N13-C14-C15	114.50	C25-C24-C29	117.54
C3-C7-C11	116.78	C14-C15-S16	110.84	C24-C25-C26	121.57
C8-C7-C9	111.81	C12-S16-C15	88.53	C25-C26-C27	119.68
C8-C7-C11	111.94	C12-N17-C20	121.41	C26-C27-C28	119.94
C9-C7-C11	88.62	N19-C18-C22	108.58	C27-C28-C29	119.86
C7-C9-C10	90.05	N19-C18-O31	123.72	C24-C29-C28	121.38
C9-C10-C11	89.15	C22-C18-O31	127.69	C24-C29-C130	120.82
C18-N19-C20	119.47	N17-C20-N19	120.18	C28-C29-C130	117.78

Literatürde, Yüksektepe (2009)' nin yaptığı deneysel çalışmada tiyazol grubundaki C12-N13-C14 bağ açısı deneysel olarak 109,49° olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.10'de de görülebileceği üzere C12-N13-C14 bağ açısı 111,9° olarak hesaplanmıştır. Şen (2011)'in yapmış olduğu deneysel çalışmada C12-S16-C15 bağ açısı 87,7°, C9-C7-C11 bağ açısı 90,3° ve C12-N13-C14 bağ açısı 111,3 olarak belirtilmiştir. Aynı bağ açıları sırasıyla 88,53°, 88,62° ve 111,9° olarak hesaplanmıştır.

TH1 minimum enerjili kararlı yapısına ait hesaplanan bazı torsiyon açıları Çizelge 4.11' de gösterilmiştir. Gösterilen torsiyon açılarında H atomu ile yapılan açılar ihmal edilmiştir. H atomlarının da dâhil olduğu bütün hesaplanan torsiyon açıları EK 3' te gösterilmektedir.

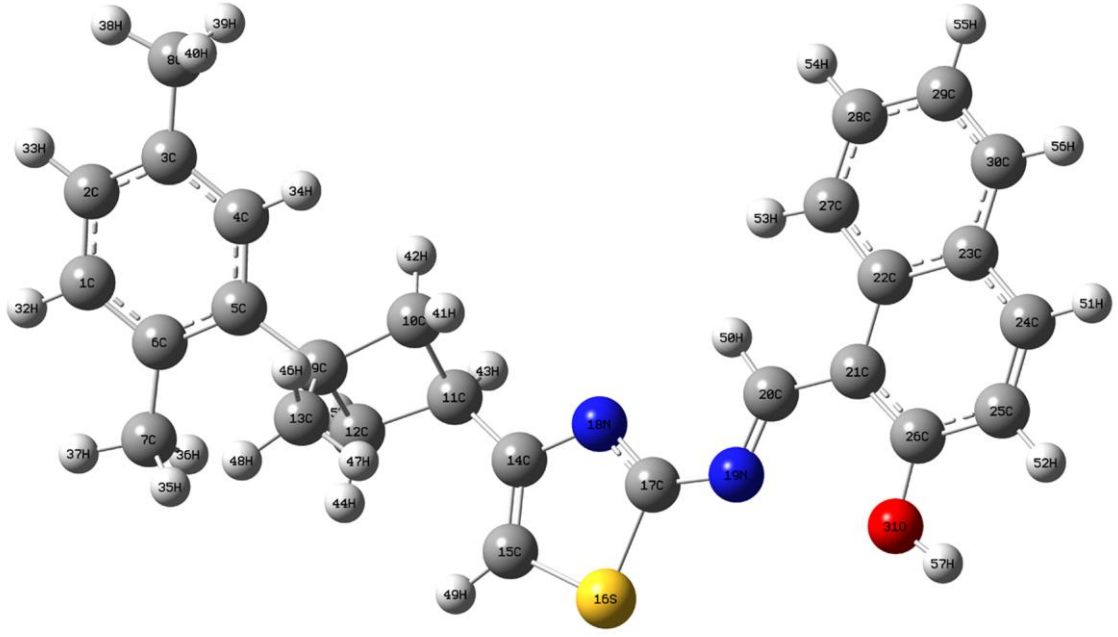
Çizelge 4.11. TH1 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı torsiyon açıları

Torsiyon Açıları (°)					
C6-C1-C2-C3	0.11	C14-C10-C11-C7	108.68	O31-C18-C22-C23	0.66
C2-C1-C6-C5	0.11	C9-C10-C14-N13	-61.36	C18-N19-C20-N17	179.69
C1-C2-C3-C4	-0.36	C9-C10-C14-C15	120.35	C18-N19-C20-S21	-0.35
C1-C2-C3-C7	-177.36	C11-C10-C14-N13	-165.27	N17-C20-S21-C22	-179.89
C2-C3-C4-C5	0.38	C11-C10-C14-C15	16.44	N19-C20-S21-C22	0.16
C7-C3-C4-C5	177.37	S16-C12-N13-C14	0.02	C20-S21-C22-C18	0.04
C2-C3-C7-C8	87.08	N17-C12-N13-C14	-179.92	C20-S21-C22-C23	177.87
C2-C3-C7-C9	-41.34	N13-C12-S16-C15	0.01	C18-C22-C23-C24	-3.34
C2-C3-C7-C11	-144.32	N17-C12-S16-C15	179.95	S21-C22-C23-C24	179.19
C4-C3-C7-C8	-89.83	N13-C12-N17-C20	-0.87	C22-C23-C24-C25	114.71
C4-C3-C7-C9	141.75	S16-C12-N17-C20	179.20	C22-C23-C24-C29	-69.24
C4-C3-C7-C11	38.78	C12-N13-C14-C10	-178.57	C23-C24-C25-C26	178.50
C3-C4-C5-C6	-0.17	C12-N13-C14-C15	-0.05	C29-C24-C25-C26	2.19
C4-C5-C6-C1	-0.09	C10-C14-C15-S16	178.40	C23-C24-C29-C28	-177.91

Literatürde, Güntepe (2011)' nin yapmış olduğu deneysel çalışmada tiyazol grubundaki kükürt atomunun da dâhil olduğu C10-C14-C15-S16 torsiyon açısı $179,72^\circ$ olarak belirlenmiştir. Yüksektepe (2009)' nin yapmış olduğu deneysel çalışmada ise C12-N13-C14-C10 torsiyon açısı $-176,92^\circ$ olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.11' de de görülebileceği üzere C10-C14-C15-S16 torsiyon açısı $178,40^\circ$, C12-N13-C14-C10 torsiyon açısı ise $-178,57^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

4.4.2. TH2 Bileşiğinin Geometrik Özellikleri

TH2 bileşiğinin minimum enerjili kararlı yapısına ulaşmak için DFT/B3LYP metodu LANL2DZ baz seti ile optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda Şekil 4.15' te gösterilen minimum enerjili yapı elde edilmiştir.



Şekil 4.15. TH2 bileşiğinin optimizasyon sonucu elde edilen yapısı

Elde edilen kararlı yapının toplam enerjisi -1239.13 hartree, dipol momentini ise 4,48 debye' dir. TH2 bileşiğinin minimum enerjili kararlı yapısının bazı bağ uzunlukları Çizelge 4.12' de gösterilmektedir. Çizelge 4.12' de gösterilen bağ uzunluğu değerlerinde H atomları ile olan bağlar ihmal edilmiştir. H atomları ile yapılan bağlarında dâhil olduğu bütün bağ uzunlukları EK 4' te gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. TH2 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.408	C10-C11	1.573	C21-C26	1.416
C1-C6	1.412	C11-C12	1.563	C22-C23	1.443
C2-C3	1.409	C11-C14	1.507	C22-C27	1.434
C3-C4	1.413	C14-C15	1.381	C23-C24	1.429
C3-C8	1.519	C14-N18	1.403	C23-C30	1.429
C4-C5	1.413	C15-S16	1.794	C24-C25	1.381
C5-C6	1.428	S16-C17	1.836	C25-C26	1.427
C5-C9	1.532	C17-N18	1.324	C26-O31	1.386
C6-C7	1.523	C17-N19	1.388	C27-C28	1.393
C9-C10	1.579	N19-C20	1.317	C28-C29	1.424
C9-C12	1.581	C20-C21	1.456	C29-C30	1.388
C9-C13	1.551	C21-C22	1.466		

Güntep (2011) yapmış olduğu deneysel çalışmada tiyazol grubundaki S16-C17 bağının uzunluğunu 1,733 Å, C15-S16 bağının uzunluğunu 1,722 Å, C17-N18 bağının uzunluğunu 1,319 Å olarak belirlemiştir. Aynı çalışmada siklobütan grubundaki C11-C12 bağ uzunluğunu 1,538 Å, siklobütan ile tiyazol grubu arasındaki C9-C12 bağının uzunluğunu ise 1,548 Å olarak belirlemiştir. Çizelge 4.12' de görüleceği gibi S16-C17, C15-S16, C17-N18, C11-C12 ve C9-C12 bağlarının uzunlukları sırasıyla 1,836 Å, 1,794 Å, 1,324 Å, 1,563 Å ve 1,581 Å olarak hesaplanmıştır.

TH2 bileşiğinin minimum enerjili kararlı yapısına ait hesaplanan bazı bağ açıları Çizelge 4.13' de gösterilmiştir. Gösterilen bağ açılarında H atomu ile yapılan bağların açıları ihmal edilmiştir. H atomlarının da dâhil olduğu bütün hesaplanan bağ açıları EK 5' te gösterilmektedir.

Çizelge 4.13. TH2 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı bağ açıları

Bağ Açıları (°)					
C2-C1-C6	122.17	C9-C10-C11	90.22	C22-C21-C26	117.70
C1-C2-C3	120.13	C10-C11-C12	89.02	C21-C22-C23	119.72
C2-C3-C4	117.75	C10-C11-C14	115.89	C21-C22-C27	123.511
C2-C3-C8	121.46	C12-C11-C14	118.09	C23-C22-C27	116.77
C4-C3-C8	120.79	C9-C12-C11	90.49	C22-C23-C24	119.44
C3-C4-C5	123.05	C11-C14-C15	127.28	C22-C23-C30	120.62
C4-C5-C6	118.60	C11-C14-N18	118.10	C24-C23-C30	119.94
C4-C5-C9	118.63	C15-C14-N18	114.59	C23-C24-C25	120.91
C6-C5-C9	122.67	C14-C15-S16	111.48	C24-C25-C26	120.52
C1-C6-C5	118.29	C15-S16-C17	87.31	C21-C26-C25	121.71
C1-C6-C7	118.26	S16-C17-N18	113.08	C21-C26-O31	120.11
C5-C6-C7	123.45	S16-C17-N19	117.03	C25-C26-O31	118.18
C5-C9-C10	116.86	N18-C17-N19	129.88	C22-C27-C28	121.57
C5-C9-C12	117.91	C14-N18-C17	113.54	C27-C28-C29	121.04
C5-C9-C13	109.58	C17-N19-C20	119.23	C28-C29-C30	119.10
C10-C9-C12	88.14	N19-C20-C21	126.33	C23-C30-C29	120.90
C10-C9-C13	110.53	C20-C21-C22	118.56		
C12-C9-C13	112.37	C20-C21-C26	123.74		

Literatürde, Güntep (2011)' nin yapmış olduğu benzer molekülü çalışmada deneysel olarak C9-C10-C11 bağ açısı 87,99°, C10-C9-C12 bağ açısı 87,55°, C15-S16-C17 bağ açısı 88,82° ve C14-N18-C17 bağ açısı 110,94 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.13' te

gösterilen teorik çalışmada bu bağ açıları yukarıda verildiği sıra ile 90,22°, 88,14°, 87,31° ve 113,54° olarak hesaplanmıştır.

TH2 bileşiğinin minimum enerjili kararlı yapısına ait hesaplanan bazı torsiyon açıları Çizelge 4.14' te gösterilmiştir. Gösterilen torsiyon açılarında H atomu ile yapılan açılar ihmal edilmiştir. H atomlarının da dâhil olduğu bütün hesaplanan torsiyon açıları EK 6' da gösterilmektedir.

Çizelge 4.14. TH2 bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bazı torsiyon açıları

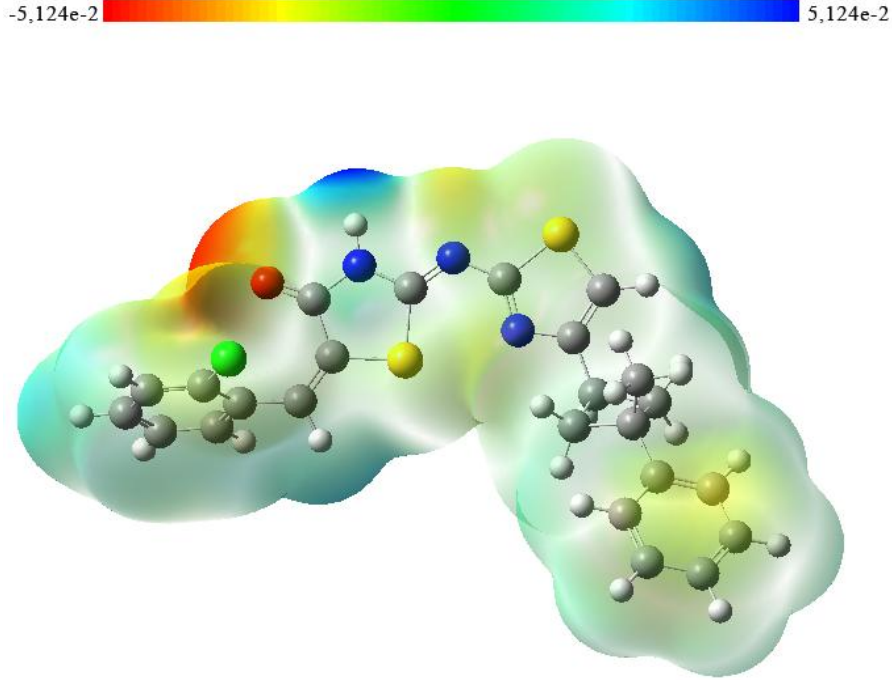
Torsiyon Açıları (°)					
C6-C1-C2-C3	-0.31	C9-C10-C11-C12	11.069	C26-C21-C22-C27	179.749
C2-C1-C6-C5	-0.38	C9-C10-C11-C14	-109.939	C20-C21-C26-C25	-179.716
C2-C1-C6-C7	179.71	C10-C11-C12-C9	-11.052	C20-C21-C26-O31	0.302
C1-C2-C3-C4	0.38	C14-C11-C12-C9	108.016	C22-C21-C26-C25	0.246
C1-C2-C3-C8	-179.98	C10-C11-C14-C15	119.3	C22-C21-C26-O31	-179.737
C2-C3-C4-C5	0.25	C10-C11-C14-N18	-62.909	C21-C22-C23-C24	0.021
C8-C3-C4-C5	-179.39	C12-C11-C14-C15	15.564	C21-C22-C23-C30	179.99
C3-C4-C5-C6	-0.94	C12-C11-C14-N18	-166.644	C27-C22-C23-C24	-179.924
C3-C4-C5-C9	-177.35	C11-C14-C15-S16	178.043	C27-C22-C23-C30	0.045
C4-C5-C6-C1	0.98	N18-C14-C15-S16	0.186	C21-C22-C27-C28	-179.97
C4-C5-C6-C7	-179.12	C11-C14-N18-C17	-178.346	C23-C22-C27-C28	-0.027

Benzer molekül ile Güntepe (2011) tarafından yapılmış deneysel çalışmada C11-C14-C15-S16 torsiyon açısı 179,72° olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.14' de görülebildiği gibi aynı torsiyon açısı bu teorik çalışmada 178,043 olarak hesaplanmıştır.

4.4.3. TH1 Bileşiğinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi

TH1 bileşiğinin DFT/B3LYP metodu 6-31G+(d,p) baz seti kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu oluşturulan moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 4.16' da gösterilmiştir. Kırmızı renkli bölgeler daha negatif potansiyeli, mavi renkli bölgeler ise daha pozitif potansiyeli ifade etmektedir. Kırmızı ve sarı renkli bölgeler için elektrofilik etkinlik ile ilişkili, mavi ve yeşil renkli bölgeler için ise nükleofilik etkinlik ile ilişkilidir denilebilir. Negatif potansiyelin tiyazolidin grubundaki oksijen atomu

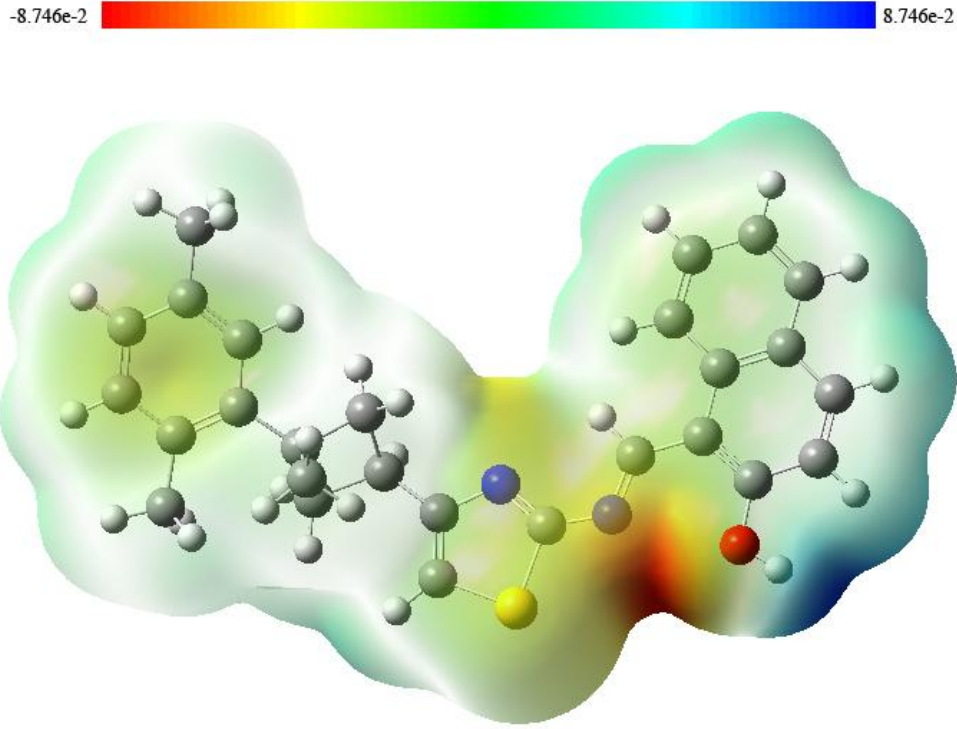
üzerinde yoğunlaştığı, pozitif potansiyelin ise tiyazolidin grubundaki azot atomuna bağlı hidrojen üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.



Şekil 4.16. TH1 bileşiğinin elektrostatik potansiyel yüzeyi

4.4.4. TH2 Bileşiğinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi

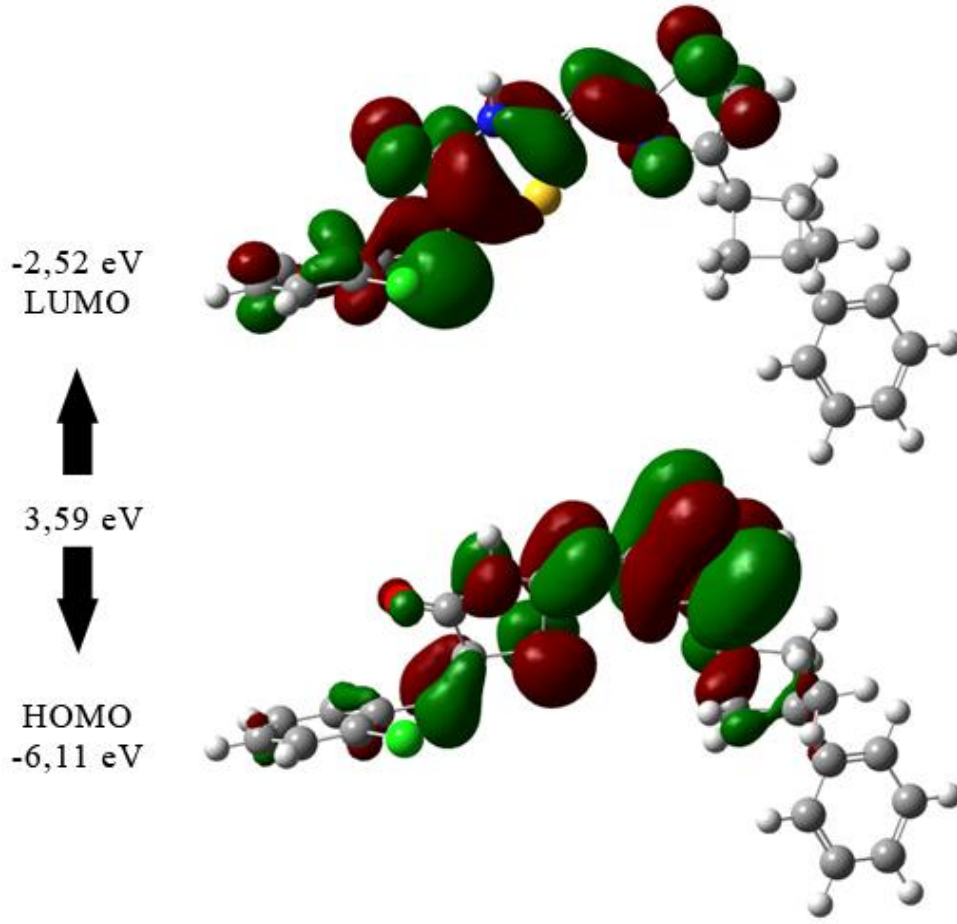
TH2 bileşiğinin DFT/B3LYP metodu LANL2DZ baz seti kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu oluşturulan moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 4.17' de gösterilmiştir. Kırmızı renkli bölgeler daha negatif potansiyeli, mavi renkli bölgeler ise daha pozitif potansiyeli ifade etmektedir. Kırmızı ve sarı renkli bölgeler için elektrofilik etkinlik ile ilişkili, mavi ve yeşil renkli bölgeler için ise nükleofilik etkinlik ile ilişkilidir denilebilir. Negatif potansiyelin naftaline bağlı oksijen ile tiyazol grubu ile naftalin arasındaki azot atomu arasındaki bölgede yoğunlaştığı görülmektedir.



Şekil 4.17. TH2 bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

4.4.5. TH1 Bileşiğinin Sınır Orbitaleri

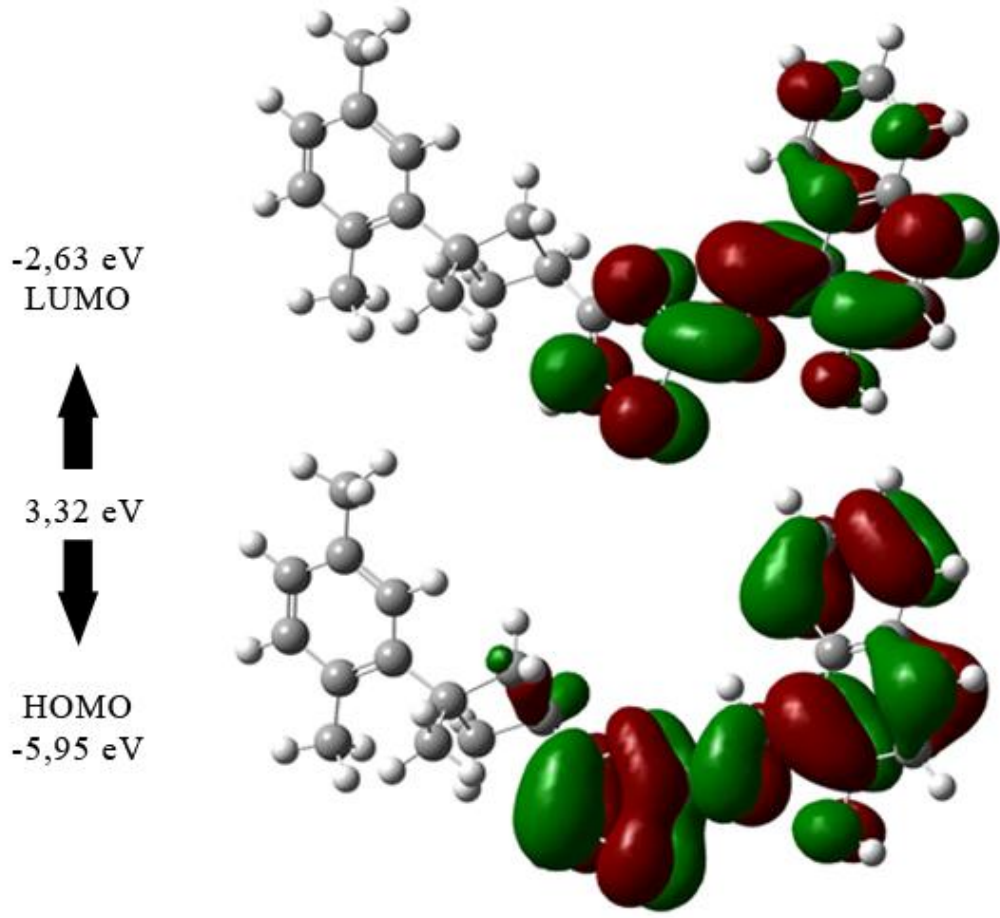
TH1 bileşiği için DFT/B3LYP metodu 6-31G+(d,p) baz seti kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektronlar tarafından işgal edilmiş 121 adet moleküler orbital olduğu belirlenmiştir. En yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) için enerji değerleri, HOMO için -6,11 eV, LUMO için ise -2,52 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO enerji farkı ise 3,59 eV olarak belirlenmiştir. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki farkın küçük olması molekülün daha reaktif olması, farkın büyük olması ise molekülün kararlı yapıda olması anlamına gelmektedir. HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak TH1 bileşiği için çeşitli elektronik özellikler hesaplanmıştır. Bu özellikler, TH1 Bileşiğinin Bazı Elektronik Özellikleri bölümünde verilmiştir. TH1 bileşiği için elde edilen moleküler orbital şekilleri Şekil 4.18' de gösterilmektedir.



Şekil 4.18. TH1 bileşiği için elde edilen moleküler orbital şekilleri

4.4.6. TH2 Bileşiğinin Sınır Orbitalleri

TH2 bileşiği için DFT/B3LYP metodu LANL2DZ baz seti kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektronlar tarafından işgal edilmiş 108 adet moleküler orbital olduğu belirlenmiştir. En yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) için enerji değerleri, HOMO için -5,95 eV, LUMO için ise -2,63 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO enerji farkı ise 3,32 eV olarak belirlenmiştir. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki farkın küçük olması molekülün daha reaktif olması, farkın büyük olması ise molekülün kararlı yapıda olması anlamına gelmektedir. HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak TH2 bileşiği için çeşitli elektronik özellikler hesaplanmıştır. Bu özellikler, TH2 Bileşiğinin Bazı Elektronik Özellikleri bölümünde verilmiştir. TH2 bileşiği için elde edilen moleküler orbital şekilleri Şekil 4.19' da gösterilmektedir.



Şekil 4.19. TH2 bileşiği için elde edilen moleküler orbital şekilleri

4.4.7. TH1 Bileşiğinin Bazı Elektronik Özellikleri

HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 enerji değerleri kullanılarak TH1 bileşiği için elektronik geçişlerde etkin rolü olan kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, elektron ilgisi, kimyasal sertlik ve elektrofilik indeks gibi bazı elektronik özellikler elde edilmiştir. Elde edilen özellikler Çizelge 4.15' te gösterilmektedir.

Çizelge 4.15. TH1 bileşiğinin bazı elektronik özellikleri

E_{HOMO} (eV)	-6,11
E_{LUMO} (eV)	-2,52
$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ (eV)	3,59
$E_{\text{HOMO}-1}$	-6,69
$E_{\text{LUMO}+1}$	-1,31
$E_{\text{HOMO}-1}-E_{\text{LUMO}+1}$	5,38
Elektron ilgisi (A)	2,52
Elektronegatiflik (χ)	4,32
Kimyasal sertlik (η)	1,80
Elektrofilik indeks (ω)	0,0120
Dipol moment (debye)	2,37
Kimyasal potansiyel (μ)	-4,32

4.4.8. TH2 Bileşiğinin Bazı Elektronik Özellikleri

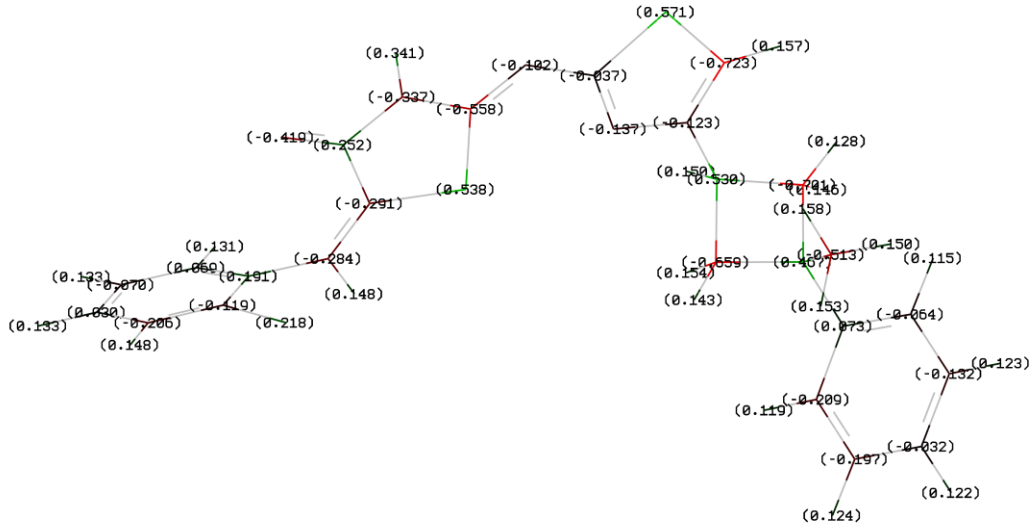
HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 enerji değerleri kullanılarak TH2 bileşiği için elektronik geçişlerde etkin rolü olan kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, elektron ilgisi, kimyasal sertlik ve elektrofilik indeks gibi bazı elektronik özellikler elde edilmiştir. Elde edilen özellikler Çizelge 4.16' da gösterilmektedir.

Çizelge 4.16. TH2 bileşiğinin bazı elektronik özellikleri

E_{HOMO} (eV)	-5,95
E_{LUMO} (eV)	-2,63
$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ (eV)	3,32
$E_{\text{HOMO}-1}$	-6,31
$E_{\text{LUMO}+1}$	-1,25
$E_{\text{HOMO}-1}-E_{\text{LUMO}+1}$	5,06
Elektron ilgisi (A)	2,63
Elektronegatiflik (χ)	4,29
Kimyasal sertlik (η)	1,66
Elektrofilik indeks (ω)	0,0114
Dipol moment (debye)	4,48
Kimyasal potansiyel (μ)	-4,29

4.4.9. TH1 Bileşiğinin Mulliken Yük Analizi

Mulliken yük dağılımı bazı eksiklikleri olmasına rağmen yaygın olarak kullanılmaktadır. Atomik yükler kesin bir şekilde hesaplanamaz. Mulliken yük dağılımı, dalga fonksiyonları atomlara dağıtılırken orbitallerde çakışma olması durumunda çakışmanın olduğu yerlerde eşit dağıtım yapılmasını sağlar. 6-31G+(d,p) baz seti kullanılarak TH1 bileşiği için yapılan optimizasyon sonucunda program tarafından kendiliğinden hesaplanan Mulliken yük dağılımı Şekil 4.20' de molekül yapısı üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.20. TH1 bileşiğinin Mulliken yük dağılımının molekül üzerinde gösterimi

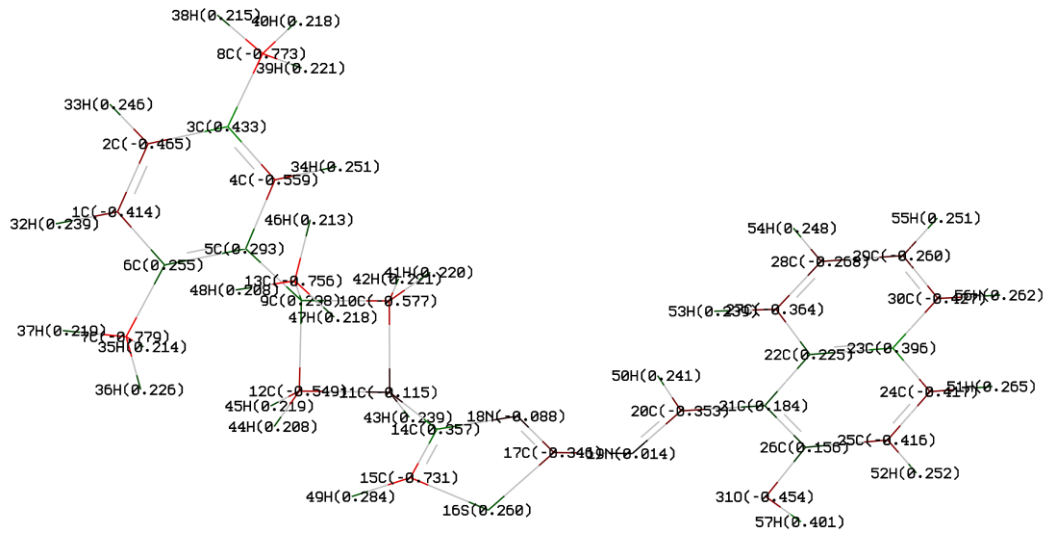
Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyinde de görülebileceği gibi tiyazolidin grubuna bağlı O31 atomunun yükü -0,42 olarak hesaplanmıştır. Yine tiyazolidin grubundaki azot atomuna bağlı H32 atomunun yükü ise +0,34 olarak hesaplanmıştır. TH1 bileşiği için atomlar üzerindeki kısmi yükler Çizelge 4.17' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.17. TH1 bileşiği için atomlar üzerindeki kısmi yükler

C1	-0.20	C18	+0.25	H35	+0.13
C2	-0.21	N19	-0.34	H36	+0.13
C3	+0.07	C20	-0.56	H37	+0.13
C4	-0.06	S21	+0.54	H38	+0.12
C5	-0.13	C22	-0.29	H39	+0.12
C6	-0.03	C23	-0.28	H40	+0.12
C7	+0.47	C24	+0.19	H41	+0.12
C8	-0.51	C25	+0.07	H42	+0.15
C9	-0.66	C26	-0.07	H43	+0.16
C10	+0.53	C27	+0.03	H44	+0.15
C11	-0.70	C28	-0.21	H45	+0.15
C12	-0.04	C29	-0.12	H46	+0.14
N13	-0.14	C130	+0.22	H47	+0.15
C14	-0.12	O31	-0.42	H48	+0.13
C15	-0.72	H32	+0.34	H49	+0.15
S16	0.57	H33	+0.12	H50	+0.16
N17	-0.10	H34	+0.15	H51	+0.15

4.4.10. TH2 Bileşiğinin Mulliken Yük Analizi

Mulliken yük dağılımı bazı eksiklikleri olmasına rağmen yaygın olarak kullanılmaktadır. Atomik yükler kesin bir şekilde hesaplanamazlar. Mulliken yük dağılımı, dalga fonksiyonları atomlara dağıtılırken orbitallerde çakışma olması durumunda çakışmanın olduğu yerlerde eşit dağıtım yapılmasını sağlar. LANL2DZ baz seti kullanılarak TH2 bileşiği için yapılan optimizasyon sonucunda program tarafından kendiliğinden hesaplanan Mulliken yük dağılımı Şekil 4.21' de molekül yapısı üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.21. TH2 bileşiğinin Mulliken yük dağılımının molekül üzerinde gösterimi

Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyinde de görülebileceği gibi naftalin grubuna bağlı O31 atomunun yükü -0,45 olarak hesaplanmıştır. TH2 bileşiği için atomlar üzerindeki kısmi yükler Çizelge 4.18' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.18. TH2 bileşiği için atomlar üzerindeki kısmi yükler

1C	-0.41	20C	-0.35	39H	+0.22
2C	-0.46	21C	+0.18	40H	+0.22
3C	+0.43	22C	+0.23	41H	+0.22
4C	-0.56	23C	+0.40	42H	+0.22
5C	+0.29	24C	-0.42	43H	+0.24
6C	+0.26	25C	-0.42	44H	+0.21
7C	-0.78	26C	+0.16	45H	+0.22
8C	-0.77	27C	-0.36	46H	+0.21
9C	+0.30	28C	-0.27	47H	+0.22
10C	-0.58	29C	-0.26	48H	+0.21
11C	-0.12	30C	-0.43	49H	+0.28
12C	-0.55	31O	-0.45	50H	+0.24
13C	-0.76	32H	+0.24	51H	+0.26
14C	+0.36	33H	+0.25	52H	+0.25
15C	-0.73	34H	+0.25	53H	+0.24
16S	+0.26	35H	+0.21	54H	+0.25
17C	-0.35	36H	+0.23	55H	+0.25
18N	-0.09	37H	+0.22	56H	+0.26
19N	+0.01	38H	+0.22	57H	+0.40

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, tiyazol grubu içeren 5-(2-klorobenziliden)-2-((4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)imino)tiyazolidin-4-on (TH1) ve 1-(((4-(3-(2,5-Dimetilfenil)-3-metilsiklobütil)tiyazol-2-il)imino)metil)naftalen-2-ol (TH2) bileşikleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin moleküler ve spektroskopik özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Teorik çalışmalarda Gaussian 03W paket programı ile DFT/B3LYP metodu ve TH1 molekülü için 6-31G+(d,p) baz seti kullanılarak, TH2 molekülü için ise LANL2DZ baz seti kullanılarak minimum enerjili kararlı yapılar belirlenmiştir.

Moleküller için optimizasyonda kullanılan baz setleri kullanılarak titreşim frekansları belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen IR titreşim frekansları ile karşılaştırmaları yapılmıştır. Spektrumların genel olarak uyumlu olukları görülmüştür. Teorik ve deneysel olarak elde edilen bazı frekansların birbiri ile ne kadar uyumlu olduklarını görmek adına her iki molekül için de korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve korelasyon değerleri her iki molekül için de 0,999 olarak saptanmıştır.

Titreşim frekanslarının incelenmesinin ardından TD-DFT/B3LYP metodu kullanılarak UV-Vis spektrumları oluşturulmuş ve molekül orbitallerinin elektronik geçişlere başlıca katkıları teorik olarak belirlenmiştir. Belirlenen veriler ile deneysel olarak elde edilen veriler karşılaştırılmış ve teorik veriler ile deneysel verilerin genel olarak uyum içinde oldukları görülmüştür.

Her iki bileşik için ^1H NMR ve ^{13}C -NMR çalışmaları yapılmıştır. Teorik olarak elde edilen kayma değerleri deneysel olarak elde edilen kayma değerleri ile karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel verilerin birbiri ile ne kadar uyum içinde olduklarını görebilmek için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. TH1 ve TH2 molekülleri için ^1H NMR kayma değerleri için oluşturulan korelasyon grafiklerine göre korelasyon değerleri her iki molekül içinde 0,85 olarak belirlenmiştir. 0,85 değerinin düşük olmasından dolayı uyumsuzluğun yüksek olduğu düşünülmektedir. Uyumsuzluğun sebebi, her iki molekül için de molekül içi hidrojen bağı yapan hidrojen

atomlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan hesaplamada doğal bağlar hesaba katılmadan hesaplama yapıldığından dolayı hidrojen bağları göz ardı edilmiştir. Yine TH1 ve TH2 molekülleri için de elde edilen ^{13}C -NMR kayma değerlerinin teorik ve deneysel olarak birbiri ile ne kadar uyum içinde olduklarını görmek için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Oluşturulan grafiğe göre korelasyon değerleri her iki molekül için de 0,98 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler ışığında teorik olarak elde edilen NMR kayma değerlerinin deneysel olarak elde edilen kayma değerleri ile genel olarak uyum içinde oldukları söylenebilir.

NMR çalışmalarının ardından her iki bileşik içinde geometrik özellikler belirlenmiştir. Belirlenen geometrik özellikler, çalışılan moleküller için deneysel yapı analizi yapılmadığından dolayı literatürde yer alan benzer moleküllerin deneysel verilerinden yararlanılarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Literatürdeki bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ile karşılaştırılan teorik sonuçların literatürdeki benzer moleküllerdeki sonuçlar ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Olası farklılıkların farklı moleküllerdeki molekül içi etkileşimler ile teorik hesaplama da molekülün yalıtılmış ve tek bir molekül olarak hesaplanmasından dolayı moleküller arası etkileşimlerin hesaba katılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca, her iki molekül için de moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi ve sınır orbitalleri belirlenmiştir. Elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ile molekül üzerinde negatif ve pozitif potansiyellerin hangi bölgelerde yoğun oldukları belirlenmiştir. Moleküllerin reaktifliğini ya da kararlılığını belirleyen HOMO ve LUMO orbitalleri ve HOMO ve LUMO enerjilerinden yararlanılarak kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, elektron ilgisi, elektrofilik indeks ve kimyasal sertlik gibi elektronik özellikler hesaplanmıştır.

Son olarak, moleküller ve atomlar üzerindeki kısmi yükler Mulliken yük analizi ile belirlenmiş ve moleküller üzerinde gösterilmiştir. Belirleme çalışmalarında 6-31G+(d,p) ve LANL2DZ baz setleri kullanılmıştır.

DFT metotları kullanılarak yapılan teorik çalışmalarda genel olarak deneysel sonuçlara yakın sonuçlar elde edilebildiği bilinmektedir. Bu durumun yapılan bu çalışmada

doğrulandığı görülebilmektedir. Deneysel verilerle uyum içinde olan teorik sonuçlar ile birlikte deneysel olarak elde edilemeyen sonuçlarında teorik olarak elde edilmiş olmasının kullanılan moleküller ile ya da benzer yapıdaki diğer moleküllerle yapılan çalışmalara ışık tutacağı düşünölmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Abu-Eittah, R. H. ve El-Kelany, K. E., 2012. A theoretical DFT study on the structural parameters and azide–tetrazole equilibrium in substituted azidothiazole systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99(Supplement C), 316–328.
- Altürk, S., 2015. 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilat-mn(II) kompleksinin 1,10-fenantrolin ile sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve dft metoduyla incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.*
- Anbazzhagan, R. ve Sankaran, K. R., 2013. Syntheses, Spectral Characterization, Single Crystal X-Ray Diffraction and DFT Computational Studies of Novel Thiazole Derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1050 (Supplement C), 73–80.
- Assefa, M. K., Devera, J. L., Brathwaite, A. D., Mosley, J. D. ve Duncan, M. A., 2015. Vibrational scaling factors for transition metal carbonyls. *Chemical Physics Letters*, 640, 175–179.
- Bayrakdar, A., 2015. Yeni floresan esaslı azokaliks[4]arenlerin sentezi ve ab-initio yöntemi ile özelliklerinin incelenmesi. *Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.*
- Becke, A. D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 38(6), 3098–3100.
- Becke, A. D., 1993a. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372–1377.
- Becke, A. D., 1993b. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648.
- Bondi, A., 1964. van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3), 441–451.
- Borowski, P., 2012. An Evaluation of Scaling Factors for Multiparameter Scaling Procedures Based on DFT Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(15), 3866–3880.
- Cramer, C. J., 2007. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. 2nd Editio. Wiley.

- Çataltaş, A. İ., 1983. Kimyasal Proses Endüstrileri. *İnkılap Kitabevi*, İstanbul.
- Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A. ve Çakmak, O., 2003. Optimization by quantum mechanical methods, comparing the electronic and structural parameters obtained with the results of X-ray structure analysis, *Journal of Science*, 16(1), 27.
- Demirkapı, Z., 2007. Bazı metal(II) halojenür 3-acetylpyridine bileşiklerinin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara
- Dennington, R., Keith, T. A. ve Millam, J. M., 2007. GaussView Version 4.1.2, *Semichem Inc. Shawnee Mission, KS, USA*.
- Diwaker, 2014. Quantum Mechanical and Spectroscopic (FT-IR, ¹³C, ¹H NMR and UV) Investigations of 2-(5-(4-Chlorophenyl)-3-(Pyridin-2-Yl)-4,5-Dihydropyrazol-1-Yl)benzo[d]thiazole by DFT Method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 128 (Supplement C), 819–29.
- Duran, M., 2006. Biyolojik aktif ve ilaç öncüsü olan bazı tiyazol türevlerinin sentezi yapı-etki ilişkilerinin deneysel ve teorik incelenmesi. *Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Erdik, E., 2007. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 4.baskı. *Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.*, 530 s, ANKARA.
- Ersöz, A., 2010. Aletli Analiz. *Anadolu Üniversitesi Yayınları*, Eskişehir.
- Estes, W. E., Gavel, D. P., Hatfield, W. E. ve Hodgson, D. J., 1978. Magnetic and structural characterization of dibromo- and dichlorobis(thiazole)copper(II). *Inorganic Chemistry*, 17(6), 1415–1421.
- Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126–148.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth,

- G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V, Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. ve Pople, J. A., 2004. Gaussian 03, *Revision E.01, Gaussian, Inc.*, Wallingford, CT, USA.
- Gupta, R. R., Kumar, M. ve Gupta, V., 1999. *Heterocyclic Chemistry. 1st edn. Springer-Verlag*, 638 p, Berlin Heidelberg, Germany.
- Gutsche, C. D., 1989. Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes. *The Royal Society of Chemistry*, 282 p, Cambridge, London, UK.
- Gündüz, T., 2004. *İnstrümental Analiz. 7.baskı. Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.*, 1357 s, Ankara.
- Güntepe, F., 2011. Bazı tiyazol bileşiklerinin kristal yapılarının X- ışınları ile aydınlatılması ve teorik hesaplama yöntemleriyle bulunan sonuçların karşılaştırılması. *Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, SAMSUN.
- Hartree, D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge University Press*, 24(1), 89–110.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. American Physical Society*, 136(3B), B864--B871.
- Jamróz, M. H., 2013. Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114(Supplement C), 220–230.
- Kecel, S., 2009. Pro-Tyr, Glu-Asn ve Ala-Gln dipeptidlerinin konformasyon analizi ve ab-initio DFT yöntemleri ile titreşim frekans ve kiplerinin incelenmesi. *Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Klyne, W. ve Prelog, V., 1960. Description of steric relationships across single bonds. *Experientia*, 16(12), 521–523.
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 37(2), 785–789.

- Luque, F. J., López, J. M. ve Orozco, M., 2001. Perspective on "Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects" in Cramer, C. J. and Truhlar, D. G. (eds) *Theoretical Chemistry Accounts: New Century Issue*. Springer, Berlin Heidelberg, Germany, 343–345.
- Minch, M. J., 1999. An Introduction to Hydrogen Bonding (Jeffrey, George A.). *Journal of Chemical Education*, 76(6), 759.
- O'boyle, N. M., Tenderholt, A. L. ve Langner, K. M., 2008 cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company*, 29(5), 839–845.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., 2004. Anorganik kimya: Temel kavramlar. 3.genişlet. *Otak Form-Ofset Basım*, SAMSUN.
- Özgür, İ., 2014. Karboksilik asitlerden ester sentezi ve sentezlenen maddelerin infrared, ultraviyole ve nmr spektroskopileri yardımı ile özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyonkarahisar.
- Perlstein, J., 2001. The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology (International Union of Crystallography, Monographs on Crystallography, 9) By Gautam R. Desiraju (University of Hyderabad) and Thomas Steiner (Freie Universität Berlin). Oxford University Press: Oxford and New York. 1999. xiv + 507 pp. \$150. ISBN 0-19-850252-4. *Journal of the American Chemical Society*, 123(1), 191–192.
- Politzer, P. ve Murray, J. S., 2002. The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules. *Theoretical Chemistry Accounts*, 108(3), 134–142.
- Rahmani, R., Djafri, A., Chouaih, A., Djafri, A., Hamzaoui, F., Rizzi, R. ve Altomare, A., 2017. Synthesis, Molecular and Solid State Structure of 5-(5-Nitro Furan-2-Ylmethylen), 3-N-(2-Methoxy Phenyl), 2-N'-(2-Methoxyphenyl) Imino Thiazolidin-4-One: X-Ray Powder Diffraction and DFT Studies. *Journal of Molecular Structure* 1143 (Supplement C), 259–64.
- Ramachandran, K. I., Deepa, G. ve Namboori, K., 2008. Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, Germany.
- Rao, Y. B. S., Mohan, S. R. ve Veeraiah, V., 2015. Vibrational and Electronic Spectra of N-Aryl Ring Substituted (Z)-N-(4-Amino-5-(4-Chlorophenyl)-3-Phenylthiazol-2(3H)-Ylidene)benzamide Compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 140 (Supplement C), 575–84.

- Sekar, N., Umape, P. G., Padalkar, V.S., Tayade, R. P. ve Ramasami, P., 2014. Synthesis of Novel Styryl Derivatives from 4-Chloro-2-(Morpholin-4-Yl)-1,3-Thiazole-5-Carbaldehyde, Study of Their Photophysical Properties and TD-DFT Computations. *Journal of Luminescence* 150 (Supplement C), 8–18.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A., 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri. *Bilim Yayıncılık*, Ankara.
- Slater, J. C., 1929. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev. American Physical Society*, 34(10), 1293–1322.
- Sorokin, A. B., Mangematin, S. ve Pergrale, C., 2002. Selective oxidation of romatic compounds with dioxygen and peroxides catalyzed by phthalocyanine supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 182–183, 267–281.
- Şen, F., Dinçer, M., Çukurovalı, A. ve Yılmaz, İ., 2013. N-[4-(3-Methyl-3-Mesityl-Cyclobutyl)-Thiazol-2-Yl]-Succinamic Acid: X-Ray Structure, Spectroscopic Characterization and Quantum Chemical Computational Studies. *Journal of Molecular Structure* 1046, 1–8.
- Şen, F., 2011. Bazı siklobütan türevlerinin deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Thomas, L. H., 1927. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge University Press*, 23(5), 542–548.
- Ünal, A., 2010. 3-fenil-1-propilamin molekülünün ve bu molekülden elde edilen bileşiklerin bazı fizikselözelliklerinin kuantum kimyasal hesaplamalar ve spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi. *Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Vicini, P., Geronikaki, A., Anastasia, K., Incerti, M. ve Zani, F., 2006. Synthesis and antimicrobial activity of novel 2-thiazolylimino-5-arylidene-4-thiazolidinones Paola. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14, 3859–3864.
- Yılmaz, İ., 2002. Bazı schiff bazları ile metal komplekslerinin sentezi, protonasyon ve kararlılık sabitlerinin potansiyometrik metotla tayini. *Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Yılmaz, N., Fitoz, A., Ergun, Ü. ve Emregül, K. C., 2016. A Combined Electrochemical and Theoretical Study into the Effect of 2-((Thiazole-2-Ylimino)methyl)phenol as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in a Highly Acidic Environment. *Corrosion Science* 111 (Supplement C), 110–20.

Yüksektepe, Ç., 2009. Bazı imidazol, tiyazol ve schiff bazlı bileşiklerin kristal yapılarının x-ışını ve hesaplamalı yöntemlerle belirlenmesi. *Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.*





EK 1. TH1 bileşiminin teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının tamamı

Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.397	C9-H45	1.094	N19-H32	1.013
C1-C6	1.398	C9-H46	1.093	C20-S21	1.783
C1-H40	1.087	C10-C11	1.555	S21-C22	1.792
C2-C3	1.403	C10-C14	1.503	C22-C23	1.345
C2-H41	1.087	C10-H47	1.096	C23-C24	1.483
C3-C4	1.403	C11-H48	1.094	C23-H51	1.091
C3-C7	1.52	C11-H49	1.093	C24-C25	1.406
C4-C5	1.398	C12-N13	1.31	C24-C29	1.405
C4-H38	1.087	C12-S16	1.759	C25-C26	1.394
C5-C6	1.397	C12-N17	1.371	C25-H35	1.086
C5-H33	1.087	N13-C14	1.382	C26-C27	1.397
C6-H39	1.086	C14-C15	1.372	C26-H36	1.086
C7-C8	1.541	C15-S16	1.736	C27-C28	1.395
C7-C9	1.566	C15-H50	1.08	C27-H37	1.086
C7-C11	1.566	N17-C20	1.286	C28-C29	1.395
C8-H42	1.096	C18-N19	1.388	C28-H34	1.084
C8-H43	1.095	C18-C22	1.495	C29-C130	1.757
C8-H44	1.096	C18-O31	1.218		
C9-C10	1.562	N19-C20	1.38		

EK 2. TH1 bileşiminin teorik olarak hesaplanan bağ açılarının tamamı

Bağ Açıları (°)					
C2-C1-C6	120.192	C7-C9-H46	113.149	C18-N19-H32	120.829
C2-C1-H40	119.72	C10-C9-H45	115.745	C20-N19-H32	119.694
C6-C1-H40	120.087	C10-C9-H46	111.962	N17-C20-N19	120.176
C1-C2-C3	121.106	H45-C9-H46	108.793	N17-C20-S21	129.882
C1-C2-H41	119.35	C9-C10-C11	89.148	N19-C20-S21	109.942
C3-C2-H41	119.544	C9-C10-C14	115.767	C20-S21-C22	91.142
C2-C3-C4	118.05	C9-C10-H47	112.4	C18-C22-S21	110.865
C2-C3-C7	120.776	C11-C10-C14	118.23	C18-C22-C23	126.365
C4-C3-C7	121.105	C11-C10-H47	113.305	S21-C22-C23	122.73
C3-C4-C5	121.091	C14-C10-H47	107.34	C22-C23-C24	127.496
C3-C4-H38	119.641	C7-C11-C10	90.301	C22-C23-H51	117.343
C5-C4-H38	119.267	C7-C11-H48	115.658	C24-C23-H51	115.132
C4-C5-C6	120.201	C7-C11-H49	112.994	C23-C24-C25	118.369
C4-C5-H33	119.714	C10-C11-H48	117.234	C23-C24-C29	123.978
C6-C5-H33	120.085	C10-C11-H49	111.682	C25-C24-C29	117.542
C1-C6-C5	119.358	H48-C11-H49	108.238	C24-C25-C26	121.574
C1-C6-H39	120.324	N13-C12-S16	114.239	C24-C25-H35	118.559
C5-C6-H39	120.318	N13-C12-N17	127.419	C26-C25-H35	119.856
C3-C7-C8	109.604	S16-C12-N17	118.343	C25-C26-C27	119.677
C3-C7-C9	116.77	C12-N13-C14	111.898	C25-C26-H36	119.875
C3-C7-C11	116.781	C10-C14-N13	117.914	C27-C26-H36	120.448
C8-C7-C9	111.809	C10-C14-C15	127.57	C26-C27-C28	119.936
C8-C7-C11	111.938	N13-C14-C15	114.497	C26-C27-H37	120.49
C9-C7-C11	88.624	C14-C15-S16	110.838	C28-C27-H37	119.572
C7-C8-H42	110.598	C14-C15-H50	128.441	C27-C28-C29	119.859
C7-C8-H43	111.011	S16-C15-H50	120.72	C27-C28-H34	120.811
C7-C8-H44	110.702	C12-S16-C15	88.528	C29-C28-H34	119.329
H42-C8-H43	108.147	C12-N17-C20	121.414	C24-C29-C28	121.378
H42-C8-H44	107.952	N19-C18-C22	108.58	C24-C29-C130	120.82
H43-C8-H44	108.325	N19-C18-O31	123.72	C28-C29-C130	117.783
C7-C9-C10	90.052	C22-C18-O31	127.685		
C7-C9-H45	116.252	C18-N19-C20	119.47		

EK 3. TH1 bileşiminin teorik olarak hesaplanan torsiyon açılarının tamamı

Torsiyon Açıları (°)					
C6-C1-C2-C3	0.113	C3-C7-C11-H48	-109.475	C22-C18-N19-H32	179.433
C6-C1-C2-H41	-179.994	C3-C7-C11-H49	16.046	O31-C18-N19-C20	-178.301
H40-C1-C2-C3	-179.784	C8-C7-C11-C10	-102.675	O31-C18-N19-H32	0.757
H40-C1-C2-H41	0.109	C8-C7-C11-H48	18.003	N19-C18-C22-S21	-0.221
C2-C1-C6-C5	0.114	C8-C7-C11-H49	143.524	N19-C18-C22-C23	-177.951
C2-C1-C6-H39	-179.784	C9-C7-C11-C10	10.339	O31-C18-C22-S21	178.388
H40-C1-C6-C5	-179.989	C9-C7-C11-H48	131.017	O31-C18-C22-C23	0.657
H40-C1-C6-H39	0.113	C9-C7-C11-H49	-103.463	C18-N19-C20-N17	179.691
C1-C2-C3-C4	-0.357	C7-C9-C10-C11	10.363	C18-N19-C20-S21	-0.352
C1-C2-C3-C7	-177.356	C7-C9-C10-C14	-110.843	H32-N19-C20-N17	0.623
H41-C2-C3-C4	179.75	C7-C9-C10-H47	125.314	H32-N19-C20-S21	-179.42
H41-C2-C3-C7	2.751	H45-C9-C10-C11	129.803	N17-C20-S21-C22	-179.89
C2-C3-C4-C5	0.384	H45-C9-C10-C14	8.596	N19-C20-S21-C22	0.159
C2-C3-C4-H38	-179.698	H45-C9-C10-H47	-115.247	C20-S21-C22-C18	0.037
C7-C3-C4-C5	177.373	H46-C9-C10-C11	-104.74	C20-S21-C22-C23	177.865
C7-C3-C4-H38	-2.709	H46-C9-C10-C14	134.054	C18-C22-C23-C24	-3.336
C2-C3-C7-C8	87.076	H46-C9-C10-H47	10.211	C18-C22-C23-H51	174.605
C2-C3-C7-C9	-41.342	C9-C10-C11-C7	-10.36	S21-C22-C23-C24	179.186
C2-C3-C7-C11	-144.315	C9-C10-C11-H48	-129.68	S21-C22-C23-H51	-2.875
C4-C3-C7-C8	-89.831	C9-C10-C11-H49	104.63	C22-C23-C24-C25	114.711
C4-C3-C7-C9	141.752	C14-C10-C11-C7	108.683	C22-C23-C24-C29	-69.238
C4-C3-C7-C11	38.779	C14-C10-C11-H48	-10.637	H51-C23-C24-C25	-63.268
C3-C4-C5-C6	-0.167	C14-C10-C11-H49	-136.327	H51-C23-C24-C29	112.784
C3-C4-C5-H33	179.762	H47-C10-C11-C7	-124.475	C23-C24-C25-C26	178.498
H38-C4-C5-C6	179.915	H47-C10-C11-H48	116.206	C23-C24-C25-H35	-2.683
H38-C4-C5-H33	-0.157	H47-C10-C11-H49	-9.484	C29-C24-C25-C26	2.19
C4-C5-C6-C1	-0.088	C9-C10-C14-N13	-61.362	C29-C24-C25-H35	-178.99
C4-C5-C6-H39	179.81	C9-C10-C14-C15	120.347	C23-C24-C29-C28	-177.912
H33-C5-C6-C1	179.984	C11-C10-C14-N13	-165.273	C23-C24-C29-C130	0.445
H33-C5-C6-H39	-0.118	C11-C10-C14-C15	16.436	C25-C24-C29-C28	-1.831
C3-C7-C8-H42	-59.928	H47-C10-C14-N13	65.079	C25-C24-C29-C130	176.526
C3-C7-C8-H43	-179.979	H47-C10-C14-C15	-113.212	C24-C25-C26-C27	-1.12
C3-C7-C8-H44	59.677	S16-C12-N13-C14	0.019	C24-C25-C26-H36	178.948
C9-C7-C8-H42	71.182	N17-C12-N13-C14	-179.915	H35-C25-C26-C27	-179.924
C9-C7-C8-H43	-48.869	N13-C12-S16-C15	0.014	H35-C25-C26-H36	0.143
C9-C7-C8-H44	-169.213	N17-C12-S16-C15	179.954	C25-C26-C27-C28	-0.38
C11-C7-C8-H42	168.841	N13-C12-N17-C20	-0.866	C25-C26-C27-H37	-179.894
C11-C7-C8-H43	48.791	S16-C12-N17-C20	179.203	H36-C26-C27-C28	179.552
C11-C7-C8-H44	-71.554	C12-N13-C14-C10	-178.565	H36-C26-C27-H37	0.038
C3-C7-C9-C10	-129.809	C12-N13-C14-C15	-0.054	C26-C27-C28-C29	0.728
C3-C7-C9-H45	111.194	C10-C14-C15-S16	178.404	C26-C27-C28-H34	-179.117

EK 3 (devamı). TH1 bileşiminin teorik olarak hesaplanan torsiyon açılarının tamamı

C3-C7-C9-H46	-15.785	C10-C14-C15-H50	-1.195	H37-C27-C28-C29	-179.754
C8-C7-C9-C10	102.845	N13-C14-C15-S16	0.063	H37-C27-C28-H34	0.402
C8-C7-C9-H45	-16.152	N13-C14-C15-H50	-179.536	C27-C28-C29-C24	0.41
C8-C7-C9-H46	-143.131	C14-C15-S16-C12	-0.043	C27-C28-C29-C130	-177.995
C11-C7-C9-C10	-10.291	H50-C15-S16-C12	179.592	H34-C28-C29-C24	-179.743
C11-C7-C9-H45	-129.288	C12-N17-C20-N19	-179.969	H34-C28-C29-C130	1.852
C11-C7-C9-H46	103.734	C12-N17-C20-S21	0.084		
C3-C7-C11-C10	129.848	C22-C18-N19-C20	0.375		



EK 4. TH2 bileşğinin teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının tamamı

Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.408	C10-C11	1.573	C21-C22	1.466
C1-C6	1.412	C10-H41	1.095	C21-C26	1.416
C1-H32	1.089	C10-H42	1.094	C22-C23	1.443
C2-C3	1.409	C11-C12	1.563	C22-C27	1.434
C2-H33	1.088	C11-C14	1.507	C23-C24	1.429
C3-C4	1.413	C11-H43	1.097	C23-C30	1.429
C3-C8	1.519	C12-H44	1.094	C24-C25	1.381
C4-C5	1.413	C12-H45	1.094	C24-H51	1.087
C4-H34	1.088	C13-H46	1.098	C25-C26	1.427
C5-C6	1.428	C13-H47	1.097	C25-H52	1.088
C5-C9	1.532	C13-H48	1.097	C26-O31	1.386
C6-C7	1.523	C14-C15	1.381	C27-C28	1.393
C7-H35	1.096	C14-N18	1.403	C27-H53	1.083
C7-H36	1.098	C15-S16	1.794	C28-C29	1.424
C7-H37	1.096	C15-H49	1.079	C28-H54	1.087
C8-H38	1.096	S16-C17	1.836	C29-C30	1.388
C8-H39	1.099	C17-N18	1.324	C29-H55	1.086
C8-H40	1.098	C17-N19	1.388	C30-H56	1.087
C9-C10	1.579	N19-C20	1.317	O31-H57	0.982
C9-C12	1.581	C20-C21	1.456		
C9-C13	1.551	C20-H50	1.091		

EK 5. TH2 bileşiminin teorik olarak hesaplanan bağ açılarının tamamı

Bağ Açıları (°)					
C2-C1-C6	122.17	C9-C10-C11	90.222	N19-C20-C21	126.325
C2-C1-H32	119.095	C9-C10-H41	115.728	N19-C20-H50	117.91
C6-C1-H32	118.733	C9-C10-H42	113.702	C21-C20-H50	115.765
C1-C2-C3	120.132	C11-C10-H41	115.869	C20-C21-C22	118.558
C1-C2-H33	119.853	C11-C10-H42	111.431	C20-C21-C26	123.739
C3-C2-H33	120.014	H41-C10-H42	108.977	C22-C21-C26	117.702
C2-C3-C4	117.749	C10-C11-C12	89.018	C21-C22-C23	119.719
C2-C3-C8	121.463	C10-C11-C14	115.888	C21-C22-C27	123.507
C4-C3-C8	120.788	C10-C11-H43	112.209	C23-C22-C27	116.774
C3-C4-C5	123.05	C12-C11-C14	118.091	C22-C23-C24	119.439
C3-C4-H34	118.133	C12-C11-H43	113.247	C22-C23-C30	120.621
C5-C4-H34	118.816	C14-C11-H43	107.644	C24-C23-C30	119.94
C4-C5-C6	118.599	C9-C12-C11	90.488	C23-C24-C25	120.906
C4-C5-C9	118.633	C9-C12-H44	115.699	C23-C24-H51	119.068
C6-C5-C9	122.665	C9-C12-H45	112.929	C25-C24-H51	120.027
C1-C6-C5	118.292	C11-C12-H44	117.193	C24-C25-C26	120.522
C1-C6-C7	118.26	C11-C12-H45	111.202	C24-C25-H52	120.338
C5-C6-C7	123.448	H44-C12-H45	108.526	C26-C25-H52	119.14
C6-C7-H35	112.496	C9-C13-H46	110.174	C21-C26-C25	121.712
C6-C7-H36	111.781	C9-C13-H47	110.883	C21-C26-O31	120.108
C6-C7-H37	110.32	C9-C13-H48	111.699	C25-C26-O31	118.18
H35-C7-H36	106.889	H46-C13-H47	108.045	C22-C27-C28	121.57
H35-C7-H37	107.748	H46-C13-H48	107.971	C22-C27-H53	121.009
H36-C7-H37	107.362	H47-C13-H48	107.938	C28-C27-H53	117.421
C3-C8-H38	111.342	C11-C14-C15	127.279	C27-C28-C29	121.036
C3-C8-H39	111.267	C11-C14-N18	118.102	C27-C28-H54	119.386
C3-C8-H40	111.389	C15-C14-N18	114.585	C29-C28-H54	119.578
H38-C8-H39	107.668	C14-C15-S16	111.483	C28-C29-C30	119.097
H38-C8-H40	107.994	C14-C15-H49	128.55	C28-C29-H55	120.124
H39-C8-H40	106.978	S16-C15-H49	119.967	C30-C29-H55	120.779
C5-C9-C10	116.855	C15-S16-C17	87.314	C23-C30-C29	120.902
C5-C9-C12	117.914	S16-C17-N18	113.081	C23-C30-H56	118.549
C5-C9-C13	109.575	S16-C17-N19	117.034	C29-C30-H56	120.549
C10-C9-C12	88.14	N18-C17-N19	129.884	C26-O31-H57	111.676
C10-C9-C13	110.529	C14-N18-C17	113.536		
C12-C9-C13	112.37	C17-N19-C20	119.234		

EK 6. TH2 bileşiminin teorik olarak hesaplanan torsiyon açılarının tamamı

Torsiyon Açılı (°)					
C6-C1-C2-C3	-0.314	C10-C9-C12-C11	11.011	C17-N19-C20-H50	0.625
C6-C1-C2-H33	-179.891	C10-C9-C12-H44	131.759	N19-C20-C21-C22	-179.774
H32-C1-C2-C3	179.336	C10-C9-C12-H45	-102.336	N19-C20-C21-C26	0.188
H32-C1-C2-H33	-0.241	C13-C9-C12-C11	-100.461	H50-C20-C21-C22	0.14
C2-C1-C6-C5	-0.383	C13-C9-C12-H44	20.287	H50-C20-C21-C26	-179.899
C2-C1-C6-C7	179.713	C13-C9-C12-H45	146.192	C20-C21-C22-C23	179.772
H32-C1-C6-C5	179.967	C5-C9-C13-H46	-60.35	C20-C21-C22-C27	-0.287
H32-C1-C6-C7	0.062	C5-C9-C13-H47	-179.914	C26-C21-C22-C23	-0.192
C1-C2-C3-C4	0.381	C5-C9-C13-H48	59.648	C26-C21-C22-C27	179.749
C1-C2-C3-C8	-179.977	C10-C9-C13-H46	69.823	C20-C21-C26-C25	-179.716
H33-C2-C3-C4	179.957	C10-C9-C13-H47	-49.741	C20-C21-C26-O31	0.302
H33-C2-C3-C8	-0.401	C10-C9-C13-H48	-170.179	C22-C21-C26-C25	0.246
C2-C3-C4-C5	0.253	C12-C9-C13-H46	166.521	C22-C21-C26-O31	-179.737
C2-C3-C4-H34	-179.406	C12-C9-C13-H47	46.957	C21-C22-C23-C24	0.021
C8-C3-C4-C5	-179.391	C12-C9-C13-H48	-73.481	C21-C22-C23-C30	179.99
C8-C3-C4-H34	0.95	C9-C10-C11-C12	11.069	C27-C22-C23-C24	-179.924
C2-C3-C8-H38	8.27	C9-C10-C11-C14	-109.939	C27-C22-C23-C30	0.045
C2-C3-C8-H39	-111.844	C9-C10-C11-H43	125.864	C21-C22-C27-C28	-179.97
C2-C3-C8-H40	128.883	H41-C10-C11-C12	130.037	C21-C22-C27-H53	-0.017
C4-C3-C8-H38	-172.099	H41-C10-C11-C14	9.03	C23-C22-C27-C28	-0.027
C4-C3-C8-H39	67.787	H41-C10-C11-H43	-115.168	C23-C22-C27-H53	179.926
C4-C3-C8-H40	-51.486	H42-C10-C11-C12	-104.612	C22-C23-C24-C25	0.108
C3-C4-C5-C6	-0.944	H42-C10-C11-C14	134.381	C22-C23-C24-H51	-179.936
C3-C4-C5-C9	-177.345	H42-C10-C11-H43	10.183	C30-C23-C24-C25	-179.862
H34-C4-C5-C6	178.713	C10-C11-C12-C9	-11.052	C30-C23-C24-H51	0.095
H34-C4-C5-C9	2.312	C10-C11-C12-H44	-130.518	C22-C23-C30-C29	-0.03
C4-C5-C6-C1	0.98	C10-C11-C12-H45	103.858	C22-C23-C30-H56	-179.977
C4-C5-C6-C7	-179.12	C14-C11-C12-C9	108.016	C24-C23-C30-C29	179.938
C9-C5-C6-C1	177.227	C14-C11-C12-H44	-11.451	C24-C23-C30-H56	-0.008
C9-C5-C6-C7	-2.873	C14-C11-C12-H45	-137.074	C23-C24-C25-C26	-0.059
C4-C5-C9-C10	-30.979	H43-C11-C12-C9	-124.885	C23-C24-C25-H52	179.927
C4-C5-C9-C12	-134.105	H43-C11-C12-H44	115.649	H51-C24-C25-C26	179.985
C4-C5-C9-C13	95.692	H43-C11-C12-H45	-9.975	H51-C24-C25-H52	-0.028
C6-C5-C9-C10	152.775	C10-C11-C14-C15	119.3	C24-C25-C26-C21	-0.124
C6-C5-C9-C12	49.65	C10-C11-C14-N18	-62.909	C24-C25-C26-O31	179.858
C6-C5-C9-C13	-80.554	C12-C11-C14-C15	15.564	H52-C25-C26-C21	179.889
C1-C6-C7-H35	-133.076	C12-C11-C14-N18	-166.644	H52-C25-C26-O31	-0.129
C1-C6-C7-H36	106.653	H43-C11-C14-C15	-114.17	C21-C26-O31-H57	179.937

EK 6 (devamı). TH2 bileşiminin teorik olarak hesaplanan torsiyon açılarının tamamı

C1-C6-C7-H37	-12.731	H43-C11-C14-N18	63.621	C25-C26-O31-H57	-0.045
C5-C6-C7-H35	47.025	C11-C14-C15-S16	178.043	C22-C27-C28-C29	-0.005
C5-C6-C7-H36	-73.247	C11-C14-C15-H49	-1.747	C22-C27-C28-H54	179.983
C5-C6-C7-H37	167.369	N18-C14-C15-S16	0.186	H53-C27-C28-C29	-179.96
C5-C9-C10-C11	-131.511	N18-C14-C15-H49	-179.605	H53-C27-C28-H54	0.029
C5-C9-C10-H41	109.398	C11-C14-N18-C17	-178.346	C27-C28-C29-C30	0.021
C5-C9-C10-H42	-17.886	C15-C14-N18-C17	-0.278	C27-C28-C29-H55	-179.99
C12-C9-C10-C11	-10.942	C14-C15-S16-C17	-0.045	H54-C28-C29-C30	-179.967
C12-C9-C10-H41	-130.033	H49-C15-S16-C17	179.766	H54-C28-C29-H55	0.021
C12-C9-C10-H42	102.683	C15-S16-C17-N18	-0.11	C28-C29-C30-C23	-0.003
C13-C9-C10-C11	102.29	C15-S16-C17-N19	-179.782	C28-C29-C30-H56	179.942
C13-C9-C10-H41	-16.802	S16-C17-N18-C14	0.236	H55-C29-C30-C23	-179.992
C13-C9-C10-H42	-144.085	N19-C17-N18-C14	179.855	H55-C29-C30-H56	-0.046
C5-C9-C12-C11	130.633	S16-C17-N19-C20	-177.474		
C5-C9-C12-H44	-108.619	N18-C17-N19-C20	2.919		
C5-C9-C12-H45	17.286	C17-N19-C20-C21	-179.463		

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Abdurrahman KARAGÖZ
Doğum Tarihi ve Yer : 05.06.1990 / ÇUMRA
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0505 518 56 29
E-mail : karagoz70@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmetbey Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD	2018
Lisans	Karamanoğlu Mehmetbey Üniv. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü	2015
Lise	Karaman Bifa Lisesi	2007