

**BENZENSÜLFONİKASİT HİDRAZİT'İN KONFORMASYON
ANALİZİ, TİTREŞİM VE KİMYASAL KAYMA DEĞERLERİNİN
DFT METODU İLE HESAPLANMASI**

Murat ÖZDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2007
ANKARA**

Murat ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “BENZENSÜLFONİKASİT HİDRAZİT’İN KONFORMASYON ANALİZİ, TİTREŞİM VE KİMYASAL KAYMA DEĞERLERİNİN DFT METODU İLE HESAPLANMASI” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Nurcan KARACAN

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oybirliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Vildan ADAR



Üye : Prof. Dr. Ziya KANTARCI



Üye : Prof. Dr. Nurcan KARACAN



Üye : _____

Üye : _____

Tarih : 13 / 07/ 2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Murat ÖZDEMİR

**BENZENSÜLFONİKASİT HİDRAZİT'İN KONFORMASYON ANALİZİ,
TİTREŞİM VE KİMYASAL KAYMA DEĞERLERİNİN DFT
METODU İLE HESAPLANMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Murat ÖZDEMİR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2007**

ÖZET

DFT B3LYP/6-311G(d,p) ve MP2/6-311G(d,p) metotları kullanılarak benzensülfonikasıit hidrazit molekülünün gaz fazında konformasyonel analizi yapıldı ve toplam altı enantiomer çifti elde edildi. Bu molekül için sulu çözeltide DFT B3LYP/6-311G(d,p) ve MP2/6-311G(d,p) düzeyinde, C-PCM (Conductor like- Polarizable Continuum Model) metodu kullanılarak yapılan hesaplamalardan üç enantiomer çifti elde edildi. C-PCM sonuçları gaz fazında kararlı olan bazı konformerlerin sulu ortamda kararsız hale geldiği ve konformerlerin enerji sıralamasının değiştiğini gösterdi. Konformerler arası geçiş hallerinden (TS) bazıları gaz fazında DFT B3LYP/6-311G(d,p) ve sulu ortamda B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM metotları ile incelendi.

Bileşiğin kimyasal kayma değerleri gaz fazında GIAO B3LYP/6-311++G(2d,2p) ve sulu ortamda GIAO B3LYP/6-311++G(2d,2p)/C-PCM, 6-311G++(2df,2pd)/C-PCM metotları kullanılarak hesaplandı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

IR titreşim frekansları ve şiddetleri de gaz fazında DFT B3LYP/6-311G(d,p) metodu ve sulu ortamda B3LYP/6-311++G(2d,2p)/C-PCM ve B3LYP/6-

311G++G(2df,2pd)/C-PCM metotları kullanılarak hesaplandı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Bilim Kodu : 405.01.01
Anahtar Kelimeler : Sülfonil hidrazitler, DFT, konformasyon, kimyasal kayma, PCM, C-PCM, solvasyon, titreşim
Sayfa Adedi : 77
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nurcan KARACAN

**CONFORMATIONAL ANALYSIS, VIBRATIONS AND CHEMICAL SHIFTS
CALCULATION OF BENZENESULFONICACID HYDRAZIDE
BY DFT METHODS
(M.Sc. Thesis)**

Murat ÖZDEMİR

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
July 2007**

ABSTRACT

Conformation analysis of benzenesulfonic acid hydrazide have been carried out in gas phase by DFT B3LYP/6-311G(d,p) and MP2/6-311G(d,p) method, total six enantiomer pairs have been obtained. The aqueous solvation of this molecule have been studied at the DFT B3LYP/6-311G(d,p) and MP2/6-311G(d,p) level using C-PCM (Conductor like- Polarizable Continuum Model) and three enantiomer pairs have been obtained. C-PCM results show that stability of conformers were affected, some conformation becoming unstable in the aqueous phase and energy ordering of the conformers is also different. Several transition structure were identified for gas phase with DFT B3LYP/6-311G(d,p) and B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM level in aqueous medium.

Magnetic isotropic shielding tensors have been calculated gas phase GIAO B3LYP/6-311++G(2d,2p) level and in aqueous medium by B3LYP/6-311++G(2d,2p)/C-PCM and 6-311G++G(2df,2pd)/C-PCM methods and correlated with the experimental chemical shifts.

IR frequency and intensity are also calculated by DFT B3LYP/6-311G(d,p) level for gas phase and B3LYP/6-311++G(2d,2p)/C-PCM and B3LYP/6-

$311\text{G}++\text{G}(2\text{df},2\text{pd})/\text{C-PCM}$ levels in aqueous medium and compared with corresponding experimental result.

Science Code : 405.01.01

**Key Words : Sulfonyl hydrazide, DFT, conformation, chemical shifts,
PCM, C-PCM, solvation, vibration**

Page Number : 77

Adviser : Prof. Dr. Nurcan KARACAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Nurcan KARACAN'a, laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma ve elbette maddi, manevi hiçbir desteği benden esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma danışmanım Prof. Dr. Nurcan KARACAN yönetimindeki “Yeni sülfonilhidrazit ve sülfonil hidrazonlar ile bunların geçiş metal komplekslerinin sentezi, kuantum mekaniksel yöntemlerle konformasyon, IR ve NMR hesaplamalarının yapılması, biyolojik aktifliklerinin incelenmesi” adlı (Proje No: TBAG-104 T 390) TÜBİTAK araştırma projesi kapsamında hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMA.....	5
2.1. Hesaplamalı Kimya.....	5
2.1.1. Moleküler mekanik yöntemler (MM)	5
2.1.2. Yarı-denel (semi emprical) yöntemler	6
2.1.3. Ab initio yöntemler	7
2.2. Schrödinger Eşitliği.....	8
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	9
2.4. Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) Metodu	10
2.5. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi	15
2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	17
2.6.1. Nükleer çekim fonksiyoneli	18
2.6.2. Coulomb fonksiyoneli.....	18
2.6.3. Hartree kinetik fonksiyoneli.....	18
2.6.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli.....	19

	sayfa
2.6.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli	19
2.6.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli	20
2.6.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyoneli	21
2.6.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli	22
2.6.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	23
2.7. Temel Setler	25
2.8. Geometri Optimizasyonu ve PES	30
2.9. Hesaplamalarda Çözücü Etkisi	33
2.9.1. Polarizable Continuum Model (PCM)	33
3. MATERYAL VE METOD	39
3.1. Gaussian 03W	39
3.2. Gauss View 3.0	39
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Benzensülfonikasit hidrazit	40
4.2. Bsh'ın Konformasyon Analizi	43
4.3. Konformerler Arasındaki Geçiş Hallerinin (TS) Hesaplanması	47
4.4. Konformerlerin Sulu Ortamda Optimizasyonu	52
4.5. Bsh'ın Kimyasal Kaymalarının Hesaplanması	56
4.6. Bsh'ın Titreşim Frekanslarının Hesabı	58
KAYNAKLAR	62
EKLER	68
EK-1 Bsh'ın IR Spektrumu	69
EK-2 Bsh'ın NMR Spektrumları	70
ÖZGEÇMİŞ	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Bsh'ın bağ uzunlukları	41
Çizelge 4.2. Bsh'ın bazı bağ açıları	42
Çizelge 4.3. Bsh'ın bazı torsiyon açıları	42
Çizelge 4.4. Konformerlerin gaz fazında B3LYP/6- 311G(d,p) metodu ile hesaplanmış önemli torsiyon açıları, bağıl enerjilileri ve dipol momentleri	47
Çizelge 4.5. İzomerler arası geçiş halleri	48
Çizelge 4.6. Sulu fazda DFT B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM yöntemi ile elde edilen önemli veriler	53
Çizelge 4.7. Bazı yapıların gaz fazı ve sulu fazda bağıl kararlılıkları (DFT B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM)	54
Çizelge 4.8. Bsh molekülünün denel ve DFT B3LYP/6-311++G (x,x) metotları ile hesaplanmış kimyasal kayma değerleri	57
Çizelge 4.9. R-g ⁻ e izomeri için DFT B3LYP/6-311G(x,x) metotları ile hesaplanmış dalga sayıları.	60

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Sülfonamit grubu ve türevleri	1
Şekil 1.2. Bazı yeni nesil Sülfü ilaçları a) Viagra®, b) Agenerase®, c) Celebrex®	2
Şekil 1.3. 2-anilino nikotinil arilsulfonil hidrazit	3
Şekil 1.4. p-toluensulfonil isatin hidrazon	3
Şekil 2.1. a) 1s orbitali için STO-3G orbitalinde kullanılan üç gaussian tipi orbital b) STO-3G ve STO orbitallerinin birlikte görünümü	28
Şekil 2.2. a) Potansiyel enerji yüzeyi b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası.	30
Şekil 2.3. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı	31
Şekil 2.4. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk	34
Şekil 2.5. Atomik yüzeyin <i>tesserae</i> lara ayrılması	35
Şekil 4.1. Bsh'ın 3D-yapısı	40
Şekil 4.2. a) τ_1 torsiyon açısına, b) τ_2 torsiyon açısına ve c) τ_3 torsiyon açısına karşılık gelen 1-D potansiyel enerji grafikleri (PM3)	44
Şekil 4.3. B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi ile gaz fazında optimize edilmiş izomerler	45
Şekil 4.4. Gaz fazında minimum enerjili R-gg ⁻ izomeri ve kristal yapısına en uygun konformer olan R-g ⁻ e izomerinde hidrojen atomlarının yönelimi ..	46
Şekil 4.5. IRC grafiği (TS3* için)	49
Şekil 4.6. a) İlk hal (R-gg) b) TS3* c) son hal (S-ge ⁻)	49
Şekil 4.7. Bsh'ın gaz fazındaki TS geometrileri (B3LYP/6-311G(d,p))	50
Şekil 4.8. Gaz fazındaki konformer ve geçiş hallerinin (TS) bağıl enerjileri	55

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Sulu ortamda konformer ve geçiş hallerinin (TS) a) bağıl enerjileri, b) bağıl serbest enerjileri.....	55
Şekil 4.10. Bsh'ın denel (katı faz) ve sulu ortamda B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM metodu ile hesaplanmış IR spektrumları.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

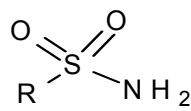
Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
v	Gerilme titreşimi
δ	Düzlem içi bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı bükülme titreşimi
ν	Frekans
m	Orta şiddetli bant
s	Şiddetli bant
w	Zayıf band
Ψ	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltonyen işlemcisi
E	Hamiltonyen işlemcisi özdeğeri
$c_{\mu i}$	Molekül orbital açılım katsayıları
Φ_i	Atomik orbital
ψ_i	Molekül orbitali
ρ	Elektron yoğunluğu
$R(r)$	Radyal fonksiyon
$Y_{l,m}$	Küresel harmonik fonksiyon
ϵ	Dielektrik sabiti
Kısaltmalar	Açıklama
Bsh	Benzesülfonikasit hidrazit
MM	Moleküler mekanik
HMO	Hückel moleküler orbital teorisi
EH	Genişletilmiş (extended) Hückel teorisi

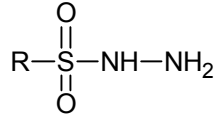
Kısaltmalar	Açıklama
CNDO	Diferansiyel çakışmanın tamamen ihmali
INDO	Diferansiyel çakışmanın iç çekişmesinin ihmali
AM1	Austin Model 1
PM3	Parameterized Austin Model 3
HF	Hartree-Fock
HF-SCF	Hartree-Fock Self Consistent Field
DFT	Density Functional Theory
MP2	İkinci dereceden Møller-Plesset pertürbasyon teorisi
SCF	Self Consistent Field
LCAO	Atom orbitallerin doğrusal birleşimi
LYP	Lee, Yang ve Parr korelasyon enerjisi
VWN	Vosko-Wilk-Nusair korelasyon enerjisi
B3LYP	LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli
GTO	Gaussian tipi orbitaller
STO	Slater tipi orbitaller
PES	Potansiyel enerji yüzeyi
PCM	Polarized Continuum Model
COSMO	Conductor-like screening reaction field model
C-PCM	Cosmo-PCM
N_{img}	Imaginary frequency
QST	Quadratic Synchronous Transit
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
TS	Geçiş hali (transation state)

1. GİRİŞ

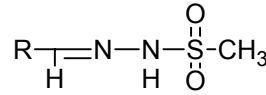
Aromatik sülfonamidler, bakteri enfeksiyonlarının tedavisinde ilk kez kullanılan kimyasal maddelerdir ve penisilin bulununcaya kadar ilaç olarak yoğun bir şekilde tüketilmişlerdir. Sülfonamidlerin 1940 larda diüretik ve 1950 lerde antidiyabetik olarak kullanılabileceği keşfedilmiştir. Sülfonamid grubu ve türevlerini (sulfonil hidrazit, sulfonil hidrazon, sülfonil üre v.s.) içeren ilaçlara kısaca SÜLFA ilaçları adı verilmektedir [1,2]. Klasik sülfaz ilaçlarından *Mafenide* ve *Silver sulfadiazine* yanık enfeksiyonlarında; *Sulfadoxine* (veya *fansidar*) sıtma tedavisinde; *Sulfacetamide*, *Sulfamethizole*, *Sulfisoxazole*, *Sulfamethoxazole* antibiyotik olarak halen kullanılmaktadır.



sülfonamid



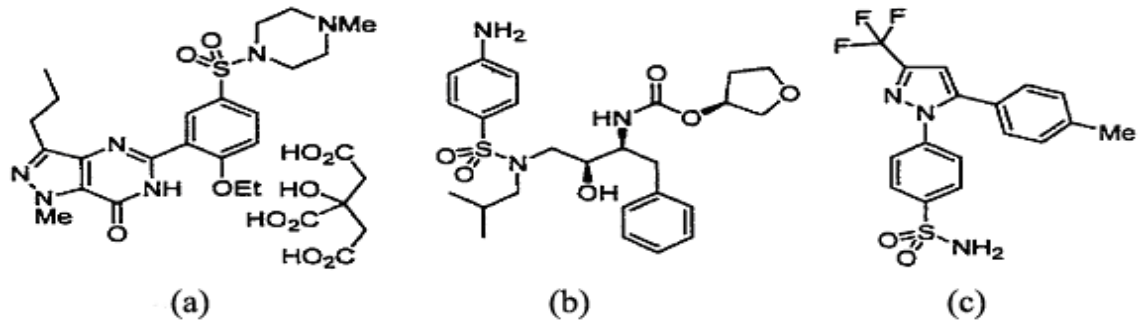
sülfonil hidrazit



sülfonil hidrazon

Şekil 1.1. Sülfonamid grubu ve türevleri

Son yıllarda hızla gelişmekte olan bilgisayar destekli ilaç tasarımları sülfonamid grubunun önemi bir farmakafor olduğunu ve çok farklı biyolojik aktifliğe sahip olabileceğini göstermiş ve bu gruba olan ilgi yeniden artmıştır. “sulfonamides” anahtar kelimesi ile *esp@cenet*’de yapılan son iki yıla ait tarama, 2006 yılında 101, 2005 de 185 tane patent alındığını ortaya koymuştur. Son yıllarda piyasaya sürülen üç ilaç sülfonamidlerin önemini belki daha iyi gösterebilir: 1998 de Pfizer tarafından piyasaya sürülen Sildenafil Sitrat (Viagra®)[3-4], 1999 da Glaxo tarafından piyasaya sürülen HIV-I aspartil proteas inhibitörü olan ve AIDS hastalığının tedavisinde kullanılan Amprenavir (Agenerase®) [5,6] ve yine 1999 da Searle /Pfizer firması tarafından satışa çıkartılan COX-2 inhibitörü olan ağrı kesici olarak osteoartris ve romatoid artrit tedavisinde kullanılan Celecoxib (Celebrex®)[7].



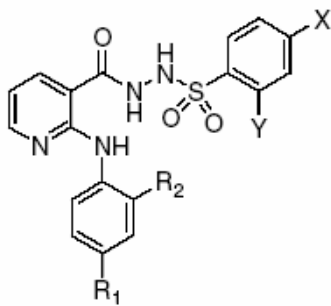
Şekil 1.2. Bazı yeni nesil Sülfü ilaçları a) Viagra®, b) Agenerase®, c) Celebrex®

Sülfonamid grubunu kemoterapik önemi son yıllarda gittikçe artmaktadır. Örnek olarak şunlar verilebilir: Matriks metalloproteinaz (MMM) inhibitörü olarak, arthiris (eklem iltihabı), kanser ve multipl skleroz tedavisinde[8], trombin[9], ve nonpeptid glikoprotein IIB/IIA[10], inhibitörü olarak miyokart enfarktüsü, inme (stroke) ve pulmoner emboli tedavisinde; endotetin reseptör antagonisti olarak hipertansiyon, konjestif kalp yetmezliği, böbrek yetmezliği ve metastatik prostat kanseri tedavisinde [11]; *ilk* selektif 5-HT₇ reseptör antagonisti [12] olarak uyku bozukluğu, depresyon ve şizofreni tedavisinde; vasopresin V₂ reseptör antagonisti[13] olarak hyponatremia (su zehirlenmesi) tedavisinde; angiotensin II reseptör antagonisti olarak [14] hipertansiyon tedavisinde; skualen epoksidaz inhibitörü olarak [15-16] kolesterol homeostatit ve kalsiyum homeostatik dengeleme tedavisinde kullanılırlar. Görüldüğü gibi, biyolojik aktifliği çeşitlilik gösteren sülfonamidler, çok çeşitli hastalıklarda tedavi amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle aromatik sülfonamidlerin kullanılma nedeni daha fazla yapısal modifikasyonlara imkan vermesidir. Bu yapısal değişiklikler ilacın kinetik özelliklerini değiştirerek istenilen özelliklere sahip ilaç sentezini mümkün kılar.

Sülfonamid türevlerinden biri olan sülfonil hidrazitler de çeşitli biyolojik aktiviteye sahiptir. Metansülfonik asit hidrazit (metansülfonilhidrazin) bileşiği ilk kez 1955 de Newcombe tarafından sentezlenmiştir [10]. Alifatik sülfonik asit hidrazitlerin sentezi ile ilgili ilk patent Kloes tarafından 1959 da alınmıştır [17]. Metansülfonik asit hidrazit'in yapısı 1999 da X-ışınları yöntemi ile aydınlatılmış, konformasyon

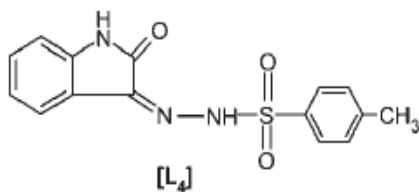
analizleri ve titreşim spektumu incelenmiştir [18]. Bileşik *Saccharomyces cerevisiae* mayasına [19] ve *Bacillus macerans* bakterisine karşı etkindir [20].

2-anilino nikotinil arilsulfonil hidrazit bileşikleri göğüs, akciğer, lenf, melanoma, kolon, böbrek kanser hücrelerine karşı aktiftir hem de anti bakteriyel özellik göstermektedirler [21].



Şekil 1.3. 2-anilino nikotinil arilsulfonil hidrazit

p-toluensulfonil hidrazit ve isatinden oluşan aşağıdaki bileşik ve onun $[ML_2Cl_2]$ $M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$ kompleksleri hem anti bakteriyel hem de antifungal özellik göstermektedir [22].



Şekil 1.4. p-toluensulfonil isatin hidrazon

N,N'-Bis(arilsulfonil)hydrazin [23] ve 1,2-Bis(sulfonil)hydrazinler [24] neoplazm inhibitörüdür, antikanser (L1210 lösemi ve B16 melanoma) özelliği gösterirler. Bu bileşiklerin türevlerinden olan *cloretazine*, klinik olarak III. evrededir ve yakında satışa sunulması planlanmaktadır.

Benzensülfonikasit hidrazit (bsh) [80-17-1], (diğer isimleri benzensülfonil hidrazin; Benzensülfonik hidrazit; Benzensulfonohidrazit; Benzenesulfonil hidrazit) ilk kez E. Moobius ve W.Krone tarafından 1957 yılında sentezlenmiştir [25]. Bileşiğın kristal yapısı x- ışınları kırınımı yöntemi ile ilk kez 1988 de A.N Chekhlov ve I. V. Martynov tarafından açıklanmıştır[26]. Bsh ve bu bileşiğın sülfonilhidrazonları Nurcan Karacan yönetimindeki Yüksek Lisans tezinde sentezlenmiş ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Karbonik anhidraz enzim inhibitörü özelliklerinin incelenmesi ise devam etmektedir. Benzensülfonikasit hidrazit (bsh) molekülünün enzim ile etkileşimini yorumlayabilmek için bileşiğın konformasyonlarına ihtiyaç duyulmuştur.

Bu çalışmada öncelikle bsh bileşiğının gaz fazı ile sulu fazdaki konformasyonları DFT B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi ile belirlenmiştir.

İlaveten, bileşiğın kimyasal kayma değerleri GIAO B3LYP/6-311G(2d.2p) ve 6-311G(2df.2pd) yöntemleri ile gaz ve su fazında belirlenmiştir

Ayrıca, bsh molekülünün gaz fazı ve sulu fazdaki titreşim frekansları hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMA

2.1. Hesaplamalı Kimya

Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar, böylece deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de çalışmak mümkündür. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar.

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır.

2.1.1. Moleküler mekanik yöntemler (MM)

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimleri klasik fizik kuralları ile tanımlar. MM yöntemlerde atomlar birer küre, bağlar ise birer yay gibi düşünülür.

MM yöntemlerde bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler;

- 1) Bağ gerilmesinden kaynaklanan E_{str}
- 2) Açılı bükülmesinden kaynaklanan E_{bend}
- 3) Torsiyon açılarındaki değişimden kaynaklanan E_{tor}
- 4) İlk üç terimin birlikte görülmesinden kaynaklanan çapraz etkileşimler(E_{cross})

MM yöntemlerde bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler;

- 1) Elektrostatik etkileşimden kaynaklanan E_{el}
- 2) Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan E_{vdw}

Yukarıda verilenlere göre MM yöntemlerde sistemin toplam enerjisi (E_t)

$$E_t = E_{str} + E_{bend} + E_{tor} + E_{cross} + E_{el} + E_{vdw} \quad (2.1)$$

Moleküler bir sistem için bu değer gerçek enerjiyi değil, atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan “*konformasyon enerjisi*”ni verir. Hesaplanan enerjinin mutlak değeri önemli değildir. Ancak molekülün farklı konformasyonlarına karşılık gelen enerji farkları önemlidir. Moleküler mekanik yöntemler oldukça basit hesaplama teknikleri kullandıkları için, çok büyük moleküllere dahi hiçbir sınırlama olmaksızın uygulanabilirler. İşlem süreleri diğer yöntemlere göre çok kısadır. MM+, AMBER ve CHARM moleküler mekanik yöntem kullanan paket programlardan bazılarıdır.

2.1.2. Yarı-denel (semi emprical) yöntemler

Yarı-denel yöntemlerde gerçek moleküler hamiltoniyen operatörü yerine daha basit bir hamiltoniyen yazılır ve deneysel verilerden veya ab initio hesaplamalardan elde edilmiş bazı düzeltme parametreleri kullanılır. Hückel moleküler orbital teorisi (HMO) ve genişletilmiş (extended) Hückel teorisi (EH) yarı-denel yöntemlere örnek olarak verilebilir. Bu yöntemlerde integraller hiçbir zaman kullanılmaz bunun yerine düzeltme parametreleri kullanılır.

EH yönteminden kısa bir süre sonra Pople ve yardımcıları Coulomb ve overlap (örtüşme) terimlerinden oluşan seküler determinanttan overlap integrallerini çıkararak işlem yükünü hafifletmenin mümkün olduğunu fark ettiler. Bu varsayım CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) yönteminin geliştirilmesine sebep olmuştur. CNDO yöntemi elektron–elektron itmesini dikkate alırken etkileşen elektronların aynı spinli veya zıt spinli olmasına aldırmaz.

Elektron integrallerinin, aynı atom üzerindeki elektronların farklı (Differential) örtüşmelerinin bir düzeltme faktörü olarak CNDO'ya eklenmesiyle INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) yöntemi geliştirildi.

Daha sonra bu metotlara yeni düzeltme parametrelerinin eklenmesiyle MINDO (Modified INDO), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parameterized Austin Model 3), ZINDO (Michael Zerner's INDO) gibi modeller geliştirildi. Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, GAUSSIAN ve HYPERCHEM' dir

2.1.3. Ab initio yöntemler

Ab initio yöntemleri kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı tüm özellikler hesaplanabilir. Moleküllerin sadece kararlı yapıları değil farklı yapılar arasındaki geçiş halleri veya bir tepkimenin mekanizması modellenebilir. *Ab initio* Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu yöntemler MM ve yarı-denel yöntemlerden farklı olarak deneysel parametre kullanmazlar. Buna bağlı olarak hesaplama süreleri molekül mekanik yöntemlere göre daha fazladır. Bu yöntemler Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanır. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Hartree-Fock (HF) modelinde enerji molekül dalga fonksiyonu ψ ye göre ifade edilir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde (DFT) enerji, elektron yoğunluğu ρ ' ya göre ifade edilir.

Ab initio ve yarı-denel molekül orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitalleri kullanırlar. Bir sistemin değişim (varyasyon) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir;

a-Sistem için bir Hamiltoniyen (H) yazılır,

- b- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- c- Enerji minimuma ulaşması sağlanır.

2.2. Schrödinger Eşitliği

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini tayin etmek için aşağıdaki Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Burada, Ψ dalga fonksiyonu, H hamiltoniyen işlemcisi, E hamiltoniyen işlemcisinin özdeğeridir. İzole edilmiş bir molekül için tam hamiltoniyen işlemcisi (H) çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Bu yüzden Schrödinger eşitliği birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur.

Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$E_T = T_\zeta + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (2.3)$$

Burada;

E_T : sistemin toplam enerjisi

T_ζ : çekirdeğin kinetik enerjisi

T_e : elektronların kinetik enerjisi

$V_{\zeta e}$: çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi

V_{ee} : elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi

$V_{\zeta\zeta}$: çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi dir.

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Protonun kütlesi (1.673×10^{-24} g) elektronun kütlesinden (0.109×10^{-28} g) 1840 kat daha fazladır, bu nedenle elektronun hareketi çekirdekten çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu yaklaşımda çekirdekler arası etkileşim nükleer hamiltoniyene dahil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Bu durumda Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir;

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.4)$$

Ve sistemin toplam enerjisi şöyle ifade edilebilir:

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.5)$$

Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak tanımlanır), $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu değiş tokuş (exchange) enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Örneğin Ne atomunun enerjileri şöyledir: $E_e = -129.4$ au, $E^T = 129$ au, $E^V = -312$ au, $E^J = 66$ au, $E^X = -12$ au, $E^C = -0.4$ au dir.

Çekirdek ve elektronların hareketi birbirinden bağımsız varsayılırsa, çok elektronlu sistemin toplam dalga fonksiyonu, Ψ , elektron ve çekirdek dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir.

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_\zeta \quad (2.6)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımından doğan hatalar, ilk üç periyottaki atomlar için göz ardı edilebilir($Z < 36$) ancak dördüncü ve beşinci periyotlar ile geçiş metalleri için önemli hale gelir.

2.4. Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) Metodu

İzole bir moleküler sistem için, tam hamiltoniyen; nükleer ve elektronik kinetik enerji operatörleri, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve tüm çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentleri içerir. Schrödinger eşitliği ($H\Psi = E\Psi$) birden fazla elektron içeren sistemler için çözülemediği için yaklaşık çözümlere ihtiyaç duyulur. Genellikle toplam dalga fonksiyonu molekül orbital (MO) dalga fonksiyonlarından oluşturulur. Simetrik moleküller için tek bir elektronun (i), çekirdek ve geri kalan elektronların oluşturduğu ortalama bir simetrik potansiyel enerji alanı içinde hareket ettiği kabul edilir. Özgün Hartree metodu molekül orbitallerden elde edilen en basit dalga fonksiyonudur ve bu yaklaşıma “bağımsız elektron modeli” denir. Bağımsız elektron modelinde dalga fonksiyonu Hidrojen atomlarının kombinasyonu şeklinde düşünülür.

$$\Psi(1,2,\dots,n)=\Phi_1(1).\Phi_2(2).....\Phi_n(n) \quad (2.7)$$

Eş. 2.1 de; $\Psi(1,2,\dots, n)$ yaklaşık dalga fonksiyonudur. $\Phi_1(1)$ Hidrojen atomunun çeşitli enerji seviyelerine karşılık gelen atomik orbitallerini simgeler, parantez içerisindeki rakam orbitaldeki elektronu belirtir [27].

Özgün Hartree metodu Pauli dışlama ilkesi olarak bilinen " İki elektronun tüm kuantum sayıları aynı olamaz " koşulunu içermez. Bu nedenle Schrödinger eşitliği, (i) elektronu için küresel koordinat (r) ve spin değişkeninden (spin α veya β olabilir) oluşan iki kısma ayrılabilir. Böyle bir molekül orbital elektronun spinine bağlı

olduğu için “spin orbital” olarak adlandırılır. Bu koşulu yerine getirmek için spin orbitallerinin “antisimetrik” durumu veya “Slater determinanı” kullanılır.

$$\Psi(1,2) = 1/\sqrt{2} [\Phi_1(1)\alpha_{(1)}\Phi_2(2)\beta_{(2)}] - [\Phi_1(2)\alpha_{(2)}\Phi_2(1)\beta_{(1)}] \quad (2.8)$$

Eş. 2.2 de iki elektronlu bir sistem için anti simetrik dalga fonksiyonu verilmektedir. İlk terim elektronların normal dağılımını, ikinci terim ise elektronların ters spinli olma olasılıklarını gösterir. Antisimetrik dalga fonksiyonu, her bir elektronun tüm orbitallerde α veya β spinle bulunma olasılıklarını içermelidir. Bu nedenle dalga fonksiyonunu *Slater determinanı* ile göstermek daha uygundur.

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha_{(1)} & \Phi_1(1)\beta_{(1)} & \dots & \Phi_{n/2}(1)\alpha_{(1)} & \Phi_{n/2}(1)\beta_{(1)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(n)\alpha_{(n)} & \Phi_1(n)\beta_{(n)} & \dots & \Phi_{n/2}(n)\alpha_{(n)} & \Phi_{n/2}(n)\beta_{(n)} \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Slater determinantının temel özellikleri şunlardır:

- 1) Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir.
- 2) Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir.
- 3) Determinantta iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişir. Bu durum dalga fonksiyonunun anti simetrikliğine karşılık gelir.
- 4) İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışlama ilkesine karşılık gelir.
- 5) Çoğu uygulamada işlemi basitleştirmek için, Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elamanları kullanılır. Bu Slater determinantının kısaltılmış şeklidir.

1928 yılında Douglas Hartree atomik orbital dalga fonksiyonlarını (Φ) hesaplamak için bir yöntem Eş. 2.7 geliştirmiştir. Burada, toplam dalga fonksiyonu ψ , hidrojen atomuna benzer atom orbitallerinden elde edilir [28]. 1’olu elektronla geriye kalan

elektronların ortalaması arasındaki anlık etkileşim, Q_1 ve Q_2 gibi iki yüklü parçacık arasındaki potansiyel enerji olarak düşünülür.

$$V_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 V_{12}} \quad (2.10)$$

Q_1 bir elektron yükü (-e) dır. Q_2 noktasal yükü, birim hacimdeki yük yoğunluğu ($\int \rho_2 \delta V_2$) yerine, ρ_2 simgesi varsayımsal yük bulutu ($-e |\Phi_2|^2$) yerine kullanılmıştır. Elektron 1 ve elektron 2 arasındaki etkileşime bağlı potansiyel enerji şu şekilde yazılabilir.

$$V_{12} = e^2 \int \frac{|\Phi_2|^2}{r_{12}} dV_2 \quad (2.11)$$

Burada $|\Phi_2|^2$ 2. elektron için olasılık yoğunluğu, $e^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$.

Elektron (1) ile diğer n tane elektron arasındaki etkileşimden kaynaklanan toplam potansiyel enerji ifadesi şu şekilde hesaplanabilir.

$$\sum_{j=2}^n V_{1j} = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|\Phi_1|^2}{r_{1j}} dV_1 \quad (2.12)$$

Ayrıca, elektron (1)'in diğer elektronlar ve çekirdekle olan etkileşimlerden kaynaklanan toplam potansiyel enerji ifadesi şöyle verilir:

$$V_1(r_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|\Phi_1|^2}{r_{1j}} dV_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (2.13)$$

Bu esasa göre, elektron 1 için ilk varsayımdan daha doğru sonuç veren yeni bir potansiyel enerji alanı hesaplanabilir. n-elektronlu bir sistem için geliştirilmiş orbitallerden bir set oluşturmak amacıyla, her bir elektron için geliştirilmiş orbital

potansiyel enerjisi hesaplanır. Bu etkileşimsel prosedür, sistemin elektronik dağılımında veya potansiyel enerji alanında daha fazla değişim olmayıncaya kadar devam eder. Buna *self-consistent* adı verilir [28].

Temel düzeyde çok elektronlu bir atom düşünüldüğünde, her orbitaldeki farklı spinli iki elektronu farklı orbitallerde (spin orbitallerinde) gibi düşünerek tüm elektronları minimum enerjili orbitallere yerleştirmek kolayca tanımlanabilir. Aynı enerjili tüm atom orbitalleri, son elektron yerleştirildiğinde doluyorsa buna *closed shell* (dolu kabuk) atomik sistem denir. Diyamanyetik atom veya moleküller, dolu kabuk atomik sisteme örnek verilebilir. Eğer bir atomik sistemde en yüksek enerjili dolu orbital ile en düşük enerjili boş orbitalin enerjileri birbirine yakın değilse, sistem tek bir determinantal dalga fonksiyonu ile kolayca tanımlanabilir. Benzer durum molekül sistemleri için de geçerlidir. Aynı enerjili molekül orbitalleri ters spinli ikişer elektronla dolmuşsa tek bir determinantal dalga fonksiyonu ile tanımlanabilir. 2n-elektronlu dolu kabuk bir molekül sistemi için dalga fonksiyonu Slater determinantının kısaltılmış biçiminde yazılabilir;

$$\Psi_{closed\ shell} = |\Phi_1(1)\bar{\Phi}_1(2)\Phi_2(3)\bar{\Phi}_2(4)...\Phi_n(2n-1)\bar{\Phi}_n(2n)| \quad (2.14)$$

Burada Φ_i α -spinli orbitali $\bar{\Phi}_i$ β -spinli orbitali simgeler.

Dolu kabuk bir molekül sistemi için, en iyi çözüm Hartree-Fock Self Consistent Field denklemdir:

$$F\Phi_i = \varepsilon_i\Phi_i \quad (2.15)$$

Burada F Fock operatörü, ε_i orbital enerjisi veya tek elektron enerjisi olarak bilinir. 1951 yılında Roothaan molekül sistemlerini fixed (belirlenmiş) temel seti χ_r ' yi genişleterek tanımladı;

$$\Phi_i = \sum_r C_{ri} \chi_r \quad (2.16)$$

Bu yöntem Atom orbitallerin doğrusal birleşimi (LCAO-MO) metodu olarak bilinir. Dolu kabuk sistemler için LCAO-MO-SCF eşitliği de Roothaan tarafından önerilmiştir.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.17)$$

Burada $\mathbf{F}$ Fock matrisi, $\mathbf{C}$ genişleme katsayılarından oluşan matris ve $\mathbf{S}$ overlap (örtüşme) matrisidir. Roothaan denklemini çözebilmek için $\mathbf{F}$ veya $\mathbf{C}$ bilinmelidir, her ikisi de bilinmediğinden, çözüm için varyasyon yöntemi (SCF) kullanılır.

Açık kabuk sistemleri tanımlayabilmek için Roothaan denkleminin daha fazla modifikasyonlara ihtiyacı vardır. Bu sistemleri açıklamak için basit molekül orbital teorisi iki farklı yöntemle genişletilebilir. İlki “spin-restricted open-shell Hartree Fock” (ROHF) teorisidir. Bu yaklaşımda molekül orbitalleri tek set olarak tanımlanır, bunlardan bazıları bir çift elektronla doldurulurken bazıları α -spinli tek elektron içerir. Daha fazla kullanılan diğer yöntem “molekül orbital teorisi spin-unrestricted Hartree Fock” (UHF) teorisidir. Bu yaklaşımda α ve β -spinli elektronların farklı uzaysal orbitallerde bulundukları varsayılır ve bu nedenle farklı iki set molekül orbitali Ψ_i^α ve Ψ_i^β ($i= 1,2,3,\dots,n$) tanımlanır. Bir önceki yöntemde iki elektronla doldurulmuş tek molekül orbitali, bu yöntemde iki farklı molekül orbitale, Ψ_i^α ve Ψ_i^β ayrılmıştır [29].

Hartree-Fock metodu dolu kabuk sistem elektronlarını tek bir Slater determinantı ile gösterir. Molekül orbitalleri, tek elektron (her bir elektronun ortalama potansiyel enerji alanında hareket etmesi) eşitliğinin çözümünden elde edilir. Bu bağımsız tanecik modeli elektronların hareketi arasındaki korelasyonu ihmal eder [30]. Büyük temel setlerde bile elektron korelasyonunun tam olarak tanımlanamaması Hartree-

Fock teorisinin en büyük zaafıdır. Bu sınırlama Hartree-Fock teorisiyle hesaplanan enerjilerin gerçek değerinden daha yüksek olmasına neden olur.

Bu dezavantajı düzeltmek için, Hartree-Fock dalga fonksiyonundan daha güçlü dalga fonksiyonları kullanmak gerekir. Bazı dalga fonksiyonları tek elektron konfigürasyonundan daha fazlasını göstermelidir. Ψ_0 temel haldeki çok elektronlu sistem için tam Hartree-Fock dalga fonksiyonu ise, daha güçlü dalga fonksiyonu Ψ aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Psi = a_0\Psi_0 + a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + \dots + a_n\Psi_n \quad (2.18)$$

Burada $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ diğer konfigürasyonlar (uyarılmış haller) için dalga fonksiyonları ve $a_0, a_1, \dots, a_n$ determine edilebilen sabitlerdir. Dalga fonksiyonunun tüm olası elektron konfigürasyonlarını içermesi Slater determinantının tam hesaplanması anlamına gelir ve çok elektronlu sistemler için çözüm çok zordur.

2.5. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi

Hartree-Fock SCF dalga fonksiyonu, elektronlar arasındaki etkileşimi sadece ortalama olarak hesaba katar [28]. Fakat elektronlar arasındaki anlık etkileşimler de göz önünde bulundurulmalıdır, çünkü elektronlar birbirlerini iterler. Elektronların hareketlerinin birbirleriyle olan anlık göreceli etkileşimleri dalga fonksiyonuna dahil edildiğinde, anlık elektron korelasyonunun dalga fonksiyonuna dahil edildiği söylenebilir.

Hartree-Fock dalga fonksiyonu Pauli dışlama ilkesini karşılar. İki elektronun aynı spinle uzayın aynı bölgesinde bulunma olasılığı düşüktür, Hartree-Fock dalga fonksiyonu aynı spinli elektronların hareketleri arasındaki etkileşimin bir kısmını içerir. Zıt spinli elektronların korelasyonunun ihmal edilmesi elektronik yapının tanımlanmasında nicel eksikliğe neden olur. Bunlara bağlı olarak Hartree-Fock enerjisi ile gerçek enerji arasındaki farka korelasyon enerjisi denir.

$$E_{korelasyon} = E_{Hartree-Fock} - E_{gerçek} \quad (2.19)$$

Korelasyon sorununun üstesinden gelmek için farklı teorik yöntemler geliştirilmiştir. En ekonomik genel korelasyon metodu Møller-Plesset pertürbasyon teorisidir [31]. Bu teorinin getirdiği ilk yenilik genelleştirilmiş hamiltoniyen $\hat{H}_\lambda$ 'dır.

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_o + \lambda \hat{V} \quad (2.20)$$

Burada $\hat{H}_o$ aşağıdaki gibi matrisin köşegen elemanlarından oluşan bir operatör;

$$\int \dots \int \Psi_s \hat{H}_o \Psi_i d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (2.21)$$

Pertürbasyon terimi $\lambda \hat{V}$ şöyle tanımlanır;

$$\lambda \hat{V} = \lambda (\hat{H} - \hat{H}_o) \quad (2.22)$$

Møller-Plesset pertürbasyon teorisinde $\hat{H}$ tam hamiltoniyen ve λ boyutsuz parametredir. $\hat{H}_o$ sıfıncı mertebeden hamiltoniyendir ve tek elektron Fock operatörünün bir kısmından oluşur. Ψ_s Slater determinantının bir kısmından oluşan dalga fonksiyonu, ε_i , Ψ_s spin orbitalinde bulunan tek elektronun enerjisinin bir kısmıdır. Sonuç olarak $\lambda = 0$ için $\hat{H}_\lambda$ terimi $\hat{H}_o$ 'a eşit olur, $\lambda = 1$ için $\hat{H}_\lambda$ terimi $\hat{H}$ 'a eşit olur.

Ψ_λ tüm konfigürasyon etkileşimlerini içeren temel hal dalga fonksiyonudur. E_λ , $\hat{H}_\lambda$ tarafından tanımlanmış sistemin enerjisidir. Sistem şimdi Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisi uyarınca λ ile genişletilebilir.

$$\Psi_\lambda = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (2.23)$$

$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.24)$$

Pratikte korelasyon (etkileşim) metodu eşitlik 2.24 deki serinin çeşitli değerleri için $\lambda = 1$ değeri kullanılarak formüle edilebilir. $E^{(0)} + E^{(1)}$ enerjisi Møller-Plesset teorisinin (MP) birinci mertebesidir ve Hartree-Fock enerjisine eşittir. Bu açık kabuk sistemler için unrestricted Hartree-Fock (UHF) sonucudur. En basit yaklaşımla enerjideki korelasyon düzeltmesi için ikinci mertebeden terim $E^{(2)}$ kullanılabilir. Eğer genişletme burada kesilirse metot MP2 olarak tanımlanır. Üçüncü mertebeden ve dördüncü mertebeden ($E^{(3)}, E^{(4)}$) terimlerini içeren metotlar MP3 ve MP4 ile simgelenir.

MP hesaplamalarında hangi mertebeye kadar terimlerin kullanıldığı metodun gösteriminde belirtilir. Aynı mertebeden kuantum mekaniksel metotla hesaplanmış enerjilerde hata molekülün büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Genellikle pertürbasyon ifadesiyle belirlenen korelasyon enerjisi, CID ve CISD gibi diğer metotlarla karşılaştırıldığında tatmin edicidir. Diğer taraftan pertürbasyon teorisinin herhangi bir mertebede sonlandırılıyor olması hamiltoniyen de umut edilen değişimi sağlayacak çeşitliliğe sahip değildir.

2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavram şunlardır:

- 1) Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(\vec{r})$ ile verilir ve herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.
- 2) Tek düze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun ($\rho = n/V$) sabit kabul edilmiştir.

3) Fonksiyonel: bağımsız bir x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise F x 'e bağımlı bir fonksiyoneldir ve $F[f]$ ile gösterilir.

2.6.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

Z_a nükleer yüküne sahip $\vec{R}_a$ 'da sabitlenmiş bir a 'ıncı çekirdek ile elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli;

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (2.25)$$

Burada N toplam çekirdek sayısı, $\vec{r}$ ise elektronlar arasındaki uzaklıktır. Bu ifade tam olduğu için bütün SCF metotları bu ifadeyi kullanırlar.

2.6.2. Coulomb fonksiyoneli

Atomdaki elektronların birbirlerinden bağımsız hareket ettiklerini varsayarsak, bir elektronun diğer elektronlarla etkileşim enerjisi şöyle olur,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.26)$$

2.6.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

Hartree, 1928 yılında bir atomdaki i 'inci elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak Ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin, her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabileceğini gösterdi,

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \Psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.27)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam kinetik enerjiyi veremez, çünkü gerçekte elektronlar bağımsız olarak hareket etmezler. Bu nedenle Hartree'nin kinetik enerji fonksiyoneli kinetik enerjiyi daha küçük hesaplar ($E_{H28}^T < E^T$). Bununla birlikte E_{H28} sürpriz bir şekilde iyi sonuçlar verir.

2.6.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

1930'da Fock, Hartree dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışlama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun anti simetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabileceğini gösterdi. Buna "Fermi düzeltmesi" veya değiş tokuşu denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyoneli ile verilebileceğini gösterdi. Burada Ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonu olup birimsizdir.

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\Psi_i(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.28)$$

2.6.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

1927 yılında Thomas ve Fermi tekdüze elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti,

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.29)$$

Bu ifade atom ve moleküllerin kinetik enerjilerini E_{H28} modelinden yaklaşık %10 daha küçük hesaplamaktadır. E_{TF27} ifadesi klasik yoğunluk fonksiyoneli teorisinin doğuşu olarak kabul edilir.

2.6.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların ρ yoğunluğunda tekdüze dağılması varsayımı ile Dirac 1930 yılında değiş tokuş enerjisinin aşıağıdaki gibi verilebileceğini göstermiştir,

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.30)$$

E_{TF27}^T ile E_{D30}^X ifadelerine klasik yoğunluk fonksiyonları denilir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT'nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn, yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonelin varlığını göstermiştir, fakat bu teorem fonksiyonelin açık ifadesini vermemiştir.

DFT'de toplam enerji yoğunluęun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (2.31)$$

Hohenberg ve Kohn, E^{XC} tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebilir [32]. Pratikte, E^{XC} spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.32)$$

Burada ρ_α α -spin yoğunluğunu, ρ_β β -spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) göstermektedir.

E^{XC} ise aynı spin etkileşimlerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık spin etkileşimlerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$E^X[\rho] = E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \quad (2.33)$$

$$E^C[\rho] = E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (2.34)$$

Her iki terimde elektron yoğunluğunun fonksiyoneli, $E^X[\rho]$ değiş tokuş fonksiyoneli, $E^C[\rho]$ ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonelde iki kısma ayrılabilir; yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı, gradyent-düzeltilmeli fonksiyoneller ise hem ρ 'ya hemde gradyenti $\vec{\nabla}\rho$ 'ya bağımlıdır.

Yerel değiş tokuş fonksiyoneli E_{D30}^X Eş. 2.30'da verilmiştir. Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak molekül sistemlerini tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA (D30) değiş tokuş fonksiyoneli göz önüne alarak gradyent-düzeltilmeli değiş tokuş fonksiyoneli aşağıdaki şekilde formüle etmiştir:

$$E_{Becke88}^X = E_{D30}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.35)$$

Burada $x = \rho^{-4/3} |\vec{\nabla}\rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyoneli yerel (lokal) E_{D30} değiş tokuş fonksiyoneline bir düzeltmedir ve E_{D30} fonksiyonelinin eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir.

2.6.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyoneli

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalışmalar değiş tokuş enerjisi ile ilgili çalışmalardan daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tekdüze elektron gazının korelasyon enerjisi için bir ifade türetmiştir [33]. Tekdüze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi şöyle verilmiştir,

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = \left\{ \begin{aligned} &\ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \\ &\left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \end{aligned} \right\} \quad (2.36)$$

Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise aşağıda verilmiştir.

$$x = r_s^{1/2} \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad Q = (4c - b^2)$$

Bu ifadedeki sabitlerin değerleri şöyledir:

$$A=0,0621814, \quad x_0=-0,409286, \quad b=13,0720, \quad c=42,7198$$

Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi aşağıdaki gibi verilir.

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (2.37)$$

Vosko-Wilk-Nusair (VWN) korelasyon enerjisi ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir.

2.6.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli

Lee, Yang ve Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetmiştir [34]. Bu ifade 1989 yılında Miehlich ve arkadaşlarınca, daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirilmiştir. LYP korelasyon enerjisinin Miehlich formu aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E_{LYP}^C = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int w \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) \right] \right. \\ \left. \left[\left(|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2 \right) - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\} \quad (2.38)$$

Kullanılan kısaltmalar ve parametrelerin değerleri şunlardır:

$$\frac{1}{\rho_r} = \frac{4}{3} \pi r_s^3, \quad w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1+g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \quad \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a=0,04918, \quad b=0,132, \quad c=0,2533, \quad g=0,349$$

Lee-Yang-Parr korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında LYP modeli korelasyon enerjisini, VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hâlâ tam olmaktan uzaktır.

2.6.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, buna karşılık Saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeniyle tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine toplam elektronik enerji ifadesinde bu iki modelin güçlü yönleri kullanılarak karma (hibrit, melez) modeller türetilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri vb. gibi büyüklükleri saf modellere göre daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan bazı enerji fonksiyonelleri aşağıda verilmiştir:

Kinetik enerji fonksiyonelleri: $E_{H28}, E_{TF27}, \dots$

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: $E_{F30}, E_{D30}, E_{B88}, \dots$

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri: $E_{LYP}, E_{VWN}, \dots$

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi E^{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir [35].

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.39)$$

Burada c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerinden biri; Stephens P. J. ve arkadaşlarının önerdiği LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP'dir [36,37]. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi şöyle verilir;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{D30}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{D30}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (2.40)$$

Burada c_0, c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırasıyla 0,2 0,7 0,8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi şöyle verilir;

$$E_{B3LYP} = E^V + E^T + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.41)$$

Özellikle değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması sonucunda, bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonellerle ilgili çalışmalar literatürde sıkça yer almaktadır.

2.7. Temel Setler

Temel set atomik orbitallerin matematikse tanımıdır. Bir molekül orbitali, moleküllerin atomlardan oluştuğu ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler gösterdikleri varsayımına dayanarak atom orbitallerin doğrusal toplamı olarak yazılabilir. ψ_i moleküler orbitali ile Φ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı aşağıdaki gibi verilir.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_\mu \quad (2.42)$$

Burada $c_{\mu i}$ molekül orbital açılım katsayıları olarak adlandırılır. Φ_μ atomik orbitali Hartree-Fock eşitliğinin tek elektron için çözümüdür yani tek elektron dalga fonksiyonudur. Tek elektronlu H atomu için Φ_{nlm} atom orbitali küresel koordinat sisteminde *radyal fonksiyon* $R_{nl}(\bar{r})$ ve *küresel harmonik fonksiyon* $Y_{lm}(\theta, \phi)$ olmak üzere ikiye ayrılır. Küresel harmonik terim θ ve ϕ açılarına bağlı iki kısma ayrılabilir.

$$\begin{aligned} \Phi_{nlm}(\bar{r}\theta\phi) &= R_{nl}(\bar{r}) \times Y_{lm}(\theta\phi) \\ Y_{lm}(\theta\phi) &= \Theta_{lm}(\theta) \times \Phi(\phi) \end{aligned} \quad (2.43)$$

Radyal terim çekirdekten ortalama uzaklığı gösterir ve orbitalin enerjisini belirler. Küresel harmonik terim ise sabitler verir ve orbitalin şeklini belirler. Hesaplamalarda önemli olan orbitalin enerjisi olduğu için çoğu zaman radyal fonksiyon $R_{nl}(\bar{r})$ ifadesi orbital olarak adlandırılır (pratikte $\Phi_{nlm}(\bar{r}\theta\phi) = R_{nl}(\bar{r})$)

J.C.Slater en küçük kareler yöntemini kullanarak temel setleri kolayca açıklayan bir algoritma geliştirmiştir. Slater'in bu eşitliğine Slater Tipi Orbitaller (STO) adı verilmiştir. Önceleri temel fonksiyon olarak, H atomunun atom orbitallerine benzerliği nedeniyle STO lar kullanılmıştır. STO eşitliği şöyledir.

$$STO = R_{nl}(\vec{r}) = (2\xi)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (2.44)$$

$$\text{Burada } \xi = \frac{z - s}{n^*}$$

z ; çekirdek yükü, s ; perdeleme sabiti, n^* ; düzeltilmiş baş kuantum sayısıdır.

Molekül orbitallerinin hesaplanmasında STO eşitliği çok iyi sonuç vermesine rağmen integral hesaplamaları çok uzun zaman almaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için 1950 yılında S.F.Boys Gaussinan Tipi Orbitaller (GTO) kullanarak atomik orbitallerin doğrusal birleşimi (LCAO) metodu ile STO benzeri orbitaller oluşturmuştur [38]. Boys'un gaussian tipi orbitalleri aşağıdaki şekilde verilir. Aslında bunlar gerçek orbitaller değil sadece basit fonksiyonlardır.

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.45)$$

Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise l , m ve n 'ye bağlı bir sabittir. s , p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Bu ifadeler “ilkel (primitive)” gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış gaussianlar ise aşağıdaki biçimde verilir.

$$\Phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.47)$$

Burada $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitler ve g_p ilkel gaussianlardır. Sonuçta bir moleküler orbital aşağıdaki gibi verilir.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.48)$$

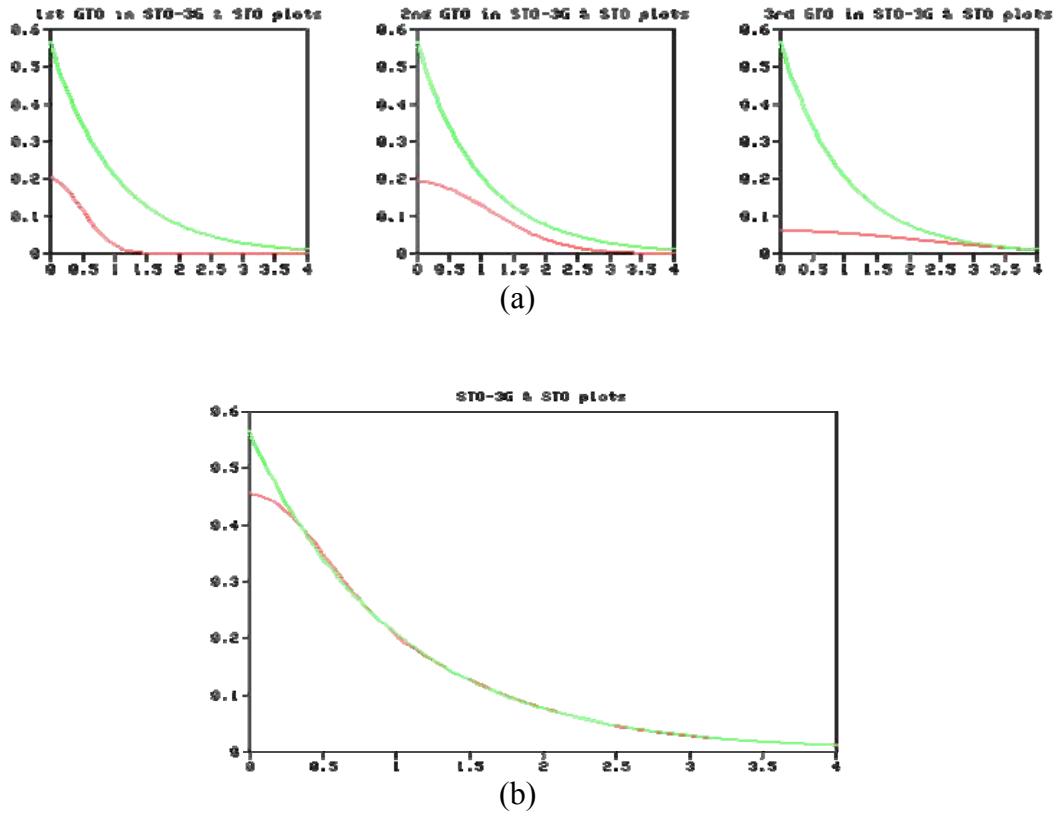
Bir molekül orbitali veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

Farklı üs ve katsayılar içeren çok sayıdaki GTO'ların toplanması ile STO fonksiyonlarına benzer fonksiyonlar elde edilebilir. Buna göre STO-3G temel fonksiyonu gaussian tipi fonksiyonlarla şöyle tanımlanabilir;

$$STO - 3G = c_1 e^{-\alpha_1 r^2} + c_2 e^{-\alpha_2 r^2} + c_3 e^{-\alpha_3 r^2} \quad (2.49)$$

Burada α ve c lerin değerleri sabittir, varyasyon hesaplamalarında değişmez. 6 GTO kullanılırsa STO-6G elde edilir. Şekil 2.1. a) da Hidrojen atomunun 1s orbitali için STO-3G orbitalinde kullanılan üç gaussian tipi orbital ve b)'de STO-3G ve STO orbitallerinin birlikte görünümü verilmiştir.

Daha çok fonksiyon kullanılmasına rağmen, hesaplamalar daha hızlıdır ancak sonuçlar çok doğru değildir. Daha doğru sonuçlar elde etmek için ilkel gaussian fonksiyonlarının sayılarını arttırmak gerekir. “İlkel Gaussian”lar genellikle atomların kuantum hesaplamalarından elde edilir, izole atoma ait fonksiyonlardır. Bir molekülde diğer atomların neden olduğu atom orbitallerinin deformasyonunu içermez.



Şekil 2.1. a) 1s orbitali için STO-3G orbitalinde kullanılan üç gaussian tipi orbital ve b) STO-3G ve STO orbitallerinin birlikte görünümü

Atom orbitallerini tanımlamak için birçok temel set önerilmiştir; Minimal temel setler, Split değerlik temel setleri, Polarize temel setler, Difüz fonksiyonları v.b. gibi.

Minimal temel setler; (STO- n G), burada n bir tane STO yu oluşturmak için kullanılan “ilkel gaussian” sayısıdır. Örneğin STO-3G temel seti, 3 tane “ilkel gaussian” (İG)’ın toplamı bir STO ya karşılık gelir. Minimal temel setler herhangi bir atom için iç kabuk (core) ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda temel fonksiyon içerir. H ve He için 1s orbitalini karşılamak için bir tek set kullanılır. II. periyot elementleri için; 1s, 2s orbitalleri için birer tane ve $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ orbitalleri içinde bir tane olmak üzere toplam 3 set kullanılır.

Split valans temel setleri: Bu temel set Pople tipi temel set olarak da bilinir. $k-nlmG$ genel yapısına sahiptirler. Burada, k iç orbitalleri temsilen kaç tane İG kullanıldığını

belirtir, n/m değerlik (valans) orbitallerinin kaç tane temel fonksiyona yarıldığını ve bunları temsilen kaç tane İG nin kullanıldığını gösterir. nl split valans, n/m ise triple split valans olarak adlandırılırlar, buradaki n , l , m simgelerinin kuantum sayıları ile hiçbir ilgisi yoktur. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez.

3-21G temel setinde iç orbitaller üç tane İG nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitallerinin iç kısmı iki tane İG nin daraltılmasından meydana gelir, dış kısmı ise tek İG ile temsil edilir.

6-31G temel setinde, iç orbitaller 6 tane İG nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitallerinin iç kısmı iki tane İG nin daraltılmasından meydana gelir, dış kısmı ise tek İG ile temsil edilir.

6-311G temel setinde, iç orbitaller 6 tane İG nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitalleri üç fonksiyona yarılmıştır ve 3, 1, 1 İG içerir. Çizelge 2.1 de CH_4 molekülü için 3 temel settteki temel fonksiyonlar ve İG sayıları verilmektedir.

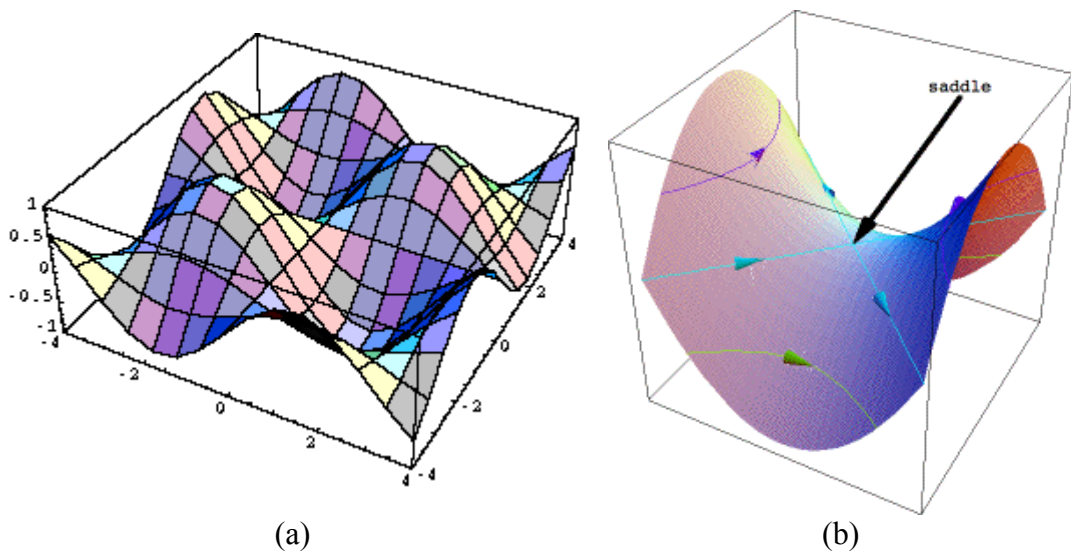
Polarize temel setler: Bir atomun temel halini tanımlamak için gerekli olandan daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek onların şeklini değiştirir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alır: 3-21G* [3-21G(d)], 6-31G* [6-31G (d)] gibi. Temel set hidrojen atomları için p fonksiyonlarını da (orbital) göz önüne alıyorsa 6-31G** [6-31(d,p)], 6-311** [6-311(d,p)] gibi gösterilir.

Difüz fonksiyonları: s- ve p- fonksiyonlarının daha büyük versiyonudur (standart değerlik fonksiyonlarının aksine). Orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüz fonksiyonlu temel setler, elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalın çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için önemlidir: difüz fonksiyonları “+” ile sembolize edilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüz

fonksiyonu ilave edilmiş şeklidir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Çift difüzlü temel setler hidrürlerde çok kullanılır.

2.8. Geometri Optimizasyonu ve PES

Tüm hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve buna bağlı özelliklerinde değişikliklere neden olur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı “potansiyel enerji yüzeyi (PES)” olarak tanımlanır. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi $3N-6$ boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde $3N-5$). Sonuç olarak, bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir bu minimumlara “lokal minimum” denir, lokal minimumların en düşük enerjili olanına “global minimum” adı verilir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları (saddle point) denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

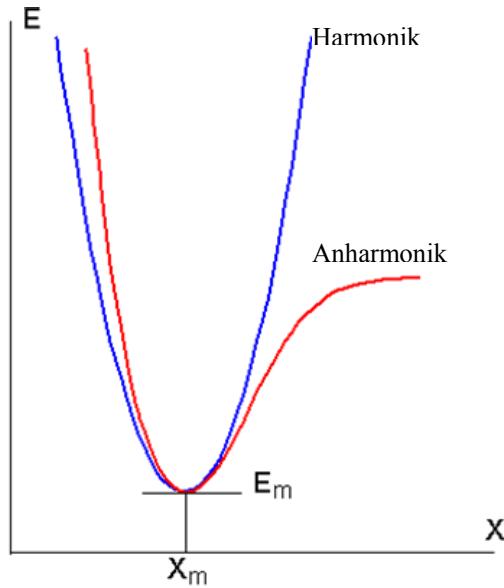


Şekil 2.2. a) Potansiyel enerji yüzeyi b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatifidir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır. Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitifdir, eyer noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bunlardan bir tane negatif kuvvet sabiti içerenler önemlidir çünkü birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş halini gösterir. Geçiş hallerinde, kuvvet sabitlerinden biri negatiftir bu nedenle bir tane “imaginary” titreşim frekansı bulunacaktır, bu titreşime karşılık gelen özvektöre “geçiş vektörü” adı verilir ve reaksiyon koordinatındaki geçiş halini temsil eder. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği şekil 2.3. deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerji E_m ve buna karşılık gelen konum X_m ile gösterilmiştir. Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.50)$$

Burada G enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m] [x_2 - x_2^m] \dots [x_n - x_n^m] \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ & G_{22} & \dots & G_{2n} \\ & & \ddots & \\ & & & G_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ x_n - x_n^m \end{bmatrix} \quad (2.51)$$

Burada $(x-x^m)$ yer değiştirme vektörü, G elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Moleküler geometri optimizasyonu $x_1^m, x_2^m, \dots$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. İlk aşamada gradiyent vektörü g bulunur, sonra bu vektörü sıfır yapan noktalar tayin edilir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad \langle g | \equiv g = (0, 0, \dots) \quad (2.52)$$

Kullanılan paket programlarda optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi Kartezyen koordinat veya iç koordinat (z-matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradiyenti hesaplar ve hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradiyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değer ise optimizasyon tamamlanmış olur.

2. 9. Hesaplamalarda Çözücü Etkisi

Bu bölüme kadar gaz fazında yapılan hesaplamalar üzerinde duruldu ancak bir molekül için yapılan hesaplamalara çözücü etkisini de dahil etmek mümkündür. Bu bölümde ise bu amaçla geliştirilmiş olan Onsager metodu ve PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemleri üzerinde durulacaktır.

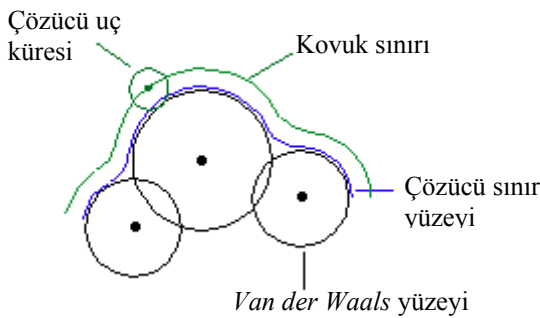
Çözünen molekül ile çözücü arasındaki etkileşimi hesaplamak için kullanılan en basit yöntem Onsager modelidir. Bu modelin temel kabulü çözünenin, çözücü içerisinde küresel bir kovukta bulunduğuudur. Bu modelde kovuğun yarıçapı, çözünenin dipol momenti ve çözücünün dielektrik sabitine bağlı bir etkileşim hesaplanır. Model pek çok sınırlamaya sahiptir; kovuk tamamen küresel kabul edilir ancak bu pek az molekül için doğrudur, dipol momenti sıfır olan moleküllerde her hangi bir etkileşim hesaplanamaz. Onsager modeli çok basit bir yaklaşımdır ve nicel olarak doğru sonuçlar vermez. Ancak hesaplanması çok basittir ve işlem süresinde ciddi bir değişikliğe neden olmaz. Genellikle büyük biyolojik moleküller için kullanılır.

2.9.1. Polarizable Continuum Model (PCM)

İlk olarak Tomasi ve arkadaşları tarafından önerilen [39,40] PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemi çözücü etkileşimlerini modellemek için en çok kullanılan metottur. Bu yöntem çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM teorisi üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. PCM yöntemlerinde çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç (probe) küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir.

Hesaplamalarda yapılması gereken ilk iş molekül yüzeyini belirlemektir. Bunun için UAHF (United Atom for Hartree-Fock), UAO (United Atom Topological Model) ya da molekülün yük dağılımından belirlenen eş yoğunluk yüzey *isodensity surface* yaklaşımları kullanılır.

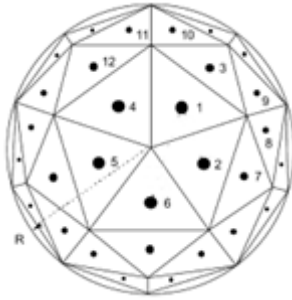
UAHF (United Atom for Hartree-Fock) modelinde hidrojen dışındaki tüm atomlar birer merkez olarak kabul edilir ve *van der Waals* yarıçapları çözücüye bağlı bir sabit (su için 1,2) ile genişletilerek atomik yüzey elde edilir. Hidrojen atomlarının bağlı olduğu merkez atomun yarıçapı proton sayısı ile orantılı olarak artar. Daha sonra bu atomik yüzeylerin birleştirilmesiyle moleküler yüzey oluşturulur. Moleküler yüzeyin dışında çözücünün ulaşabileceği sınır yüzeyi belirlenir. Bu sınır yüzeyi dışında birde çözücü için belirlenmiş olan uç (probe) kürelerinin merkezleri birleştirilerek çözücü içerisindeki kovuk (cavity) belirlenir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk

UAHF (United Atom for Hartree-Fock) modeli moleküler yüzeyi belirlemek için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Gaussian 94 ve Gaussian 98 programlarında bu model kullanılmıştır. Gaussian 03 ise UAO (United Atom Topological Model) yaklaşımını kullanmaktadır. UAO prensipte UAHF ile aynı biçimde çalışır sadece atomik yüzeyleri oluştururken *van der Waals* yarıçaplarını değil çözücüye bağlı olarak daha önceden ayarlanmış yarıçaplar kullanır. UAO modeli DFT teorisine göre düzenlenmiştir. Bu nedenle DFT yöntemi kullanılıyorsa UAO, Hartree-Fock yöntemi kullanılıyorsa UAHF modeli tercih edilmelidir.

Yük dağılımını *ab initio* yöntemi ile hesaplayan IEF-PCM [41], COSMO [42], C-PCM [43] ve SS(V)PE [44,45] gibi modeller çözücü-çözünen etkileşimini genellikle ASC (Apparent Surface Charge) yaklaşımını kullanarak hesaplarlar. Bu yaklaşımda çözünen molekülün yüzeyi ile çözücü uç küreleri arasındaki etkileşimi sayısal ortamda tanımlamak için moleküle ait tüm atomik yüzeyler “*tesserae*” olarak adlandırılan küçük üçgenlere bölünür (Şekil 2.5). Molekülün hesaplanan yükü de *tesserae* sayısına bölünür, elde edilen birim yükün *tesserae* ların ağırlık merkezinde bulunduğu kabul edilir ve her bir *tesserae* ile bir çözücü uç küresinin etkileştiği varsayılarak toplam etkileşim hesaplanır.



Şekil 2.5 Atomik yüzeyin *tesserae* lara ayrılması

ASC (Apparent Surface Charge) yaklaşımını kullanan tüm modeller çözücü-çözünen etkileşimini çözünen için yazılan hamiltonyen’e dahil eder (Eş. 2.53) böylece gaz fazında yapılan tüm hesaplamalar çözücü içerisinde de yapılabilir. Bu modeller SCF halkasına yeni basamaklar eklemediklerinden SCF halkasının hesaplanması için gerekli süreyi çok fazla arttırmazlar fakat optimizasyonunun kriterlerinin sağlanabilmesi için gaz fazına göre daha fazla halka gerektirir [46].

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} \quad (2.53)$$

Burada $\hat{H}$ çözünen molekülün hamiltonyen operatörü, $\hat{H}^0$ çözünen molekülün gaz fazı hamiltonyen operatörü ve $\hat{V}$ ise çözücü-çözünen arasındaki tüm elektrostatik etkileşimleri tanımlar. Hamiltonyen operatöründeki değişime bağlı olarak moleküler dalga fonksiyonu da değişir. Çözünen molekülün toplam enerjisi şu şekilde yazılır;

$$E^\varepsilon = \left\langle \Psi \left| \hat{H}^0 + \hat{V}/2 \right| \Psi \right\rangle + E_{n.e.}^\varepsilon \quad (2.54)$$

Buradaki $E_{n.e.}^\varepsilon$ non-elektrostatik etkileşim terimidir.

IEF-PCM (Integral Equation Formalism-PCM): Klasik PCM teorisinin elektrostatik etkileşimlerindeki sorunları düzeltmek amacıyla 1997 yılında Tomasi ve arkadaşları teorisinin integral operatörünü değiştirerek bu metodu hazırlamıştır [41]. IEF-PCM modeli izotropik, anizotropik çözücüler için ve iyonik çözeltiler içinde aynı derecede başarılı bir metottur ancak çok uzun matris inversiyonları gerektirir.

C-PCM (COSMO-PCM): Barone ve Cossi 1998 yılında Klamt'ın 1993 te ortaya attığı devamlı iletken metal fikrini “COSMO (Conductor-like screening model) [42]” temel alarak elektrostatik problemler için sıradışı bir çözüm ürettirler [43]. C-PCM modelinin en önemli yönü molekülü çevreleyen çözücüyü dielektrik sabiti kullanılan sınır yüzeyi yerine bir iletken metal gibi düşünmesidir. Bu varsayımla çevrenin bir iletken olarak modellenmesi elektrostatik hesaplamalar ve düzeltmeleri kolaylaştırır. C-PCM modelinde çok sıradışı bir yaklaşım kullanılmış olmasına karşın model özellikle dielektrik sabiti yüksek çözücüler için yapılan hesaplamalarda en az IEF-PCM modeli kadar iyi sonuçlar verir. Ayrıca hesaplama süresi IEF-PCM modelinden çok daha kısadır [46].

SVPE ve SS(V)PE metotları: Daniel M. Chipman PCM teorisi üzerine yeni çalışmalar yaparak 2002 yılında SVPE (surface and volume polarization for electrostatics) metodunu [44,45,47] ve 2006 yılında da SS(V)PE (surface and simulation of volume polarization for electrostatics) metodunu [48] geliştirmiştir. SVPE (surface and volume polarization for electrostatics) metodu IEF-PCM metodunun geliştirilmiş halidir ve bazı kaynaklarda FPCM (Fully optimized Polarizable Continuum Model) olarak isimlendirilir. Bu metodun diğer PCM metotlarından farkı hacim polarizasyonu yük yoğunluğunu kullanmasıdır (çok kutuplu momentler). Böylece Poisson eşitliği tam olarak çözülebilir. SS(V)PE (surface and simulation of volume polarization for electrostatics) metodu PCM ve

COSMO modellerine benzer, model diğer metotların ihmal ettiği kayıp yükleri de hesaba katarak hacim polarizasyonunu iyi hesaplamak üzere tasarlanmıştır. SS(V)PE’de diğer PCM metotları gibi kuantum mekaniği kullanılan çözünen ile klasik dielektrik çözücü arasındaki etkileşimi hesaplar. Tüm PCM modelleri çözücü ortamını tanımlamak için deneysel parametreler kullanılır ve klasik fizik kurallarından yararlanırlar.

IPCM ve SCIPCM metotları: Bu iki metot diğerlerinden farklı olarak moleküler yüzeyi belirlemek için van der Walls yarıçaplarını genişletmezler. Onun yerine eş elektron yoğunluğunu kullanırlar [49]. IPCM metodu çözünen molekülün elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücü etkisi için sabit parametreler kullanır, bu metoda statik eş yoğunluk-PCM de denir. SCIPCM metodu ise aynı biçimde elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücünün çözünen molekül üzerindeki polarizasyon etkisini SCF kullanarak hesaba dahil eder. Her iki metotta oldukça iyi sonuçlar vermelerine karşın hesaplama süreleri çok uzundur.

Çözücü ortamında yapılan geometri optimizasyonunun değerlendirilmesi: Warshel ve arkadaşları, çözücü içindeki lokal minimumların kararlılıklarının yorumlanmasında ΔE yerine ΔG ve ΔH parametrelerinin kullanılmasının daha uygun olduğunu ifade etmişler [50,51] ve bu amaçla kullanılabilecek bazı parametreler tanımlamışlardır.

Bağıl serbest enerji (ΔG) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [50].

$$\Delta G = \Delta H_{\text{gaz}}^{298} - T\Delta S - RT \ln(w) + \Delta\Delta G_{\text{çöz}} \approx \Delta G_{\text{gaz}}^{298} + \Delta\Delta G_{\text{çöz}} \quad (2.55)$$

Burada $\Delta H_{\text{gaz}}^{298}$ 298 K deki gaz fazı entalpisi, ΔS gaz fazı entropisi, $\Delta G_{\text{gaz}}^{298}$ 298 K de Gibbs serbest enerjisi ve $\Delta\Delta G_{\text{çöz}}$ bağıl çözünme enerjisidir. $RT\ln(w)$ elektronik bozulma teriminin katkısı “singlet” haller için sıfırdır. ΔG değerleri sulu ortamda farklı konformerlerin bağıl popülasyonlarının hesaplanması için kullanılır. Moleküller sulu ortamda gaz fazında olduğundan daha fazla esnekse, serbest enerji

için farklı bir tanımlama yapılabilir ΔG_{flex} . ΔG_{flex} su içerisinde farklı konformerlerin gerçek esnekliklerini karşılaştırmak için kullanılabilir.

$$\Delta G_{flex} = \Delta E_{\text{çözünen}} + \Delta ZPE + \Delta \Delta G_{\text{çöz}} - \alpha T \Delta S \quad (2.56)$$

Burada $\Delta E_{\text{çözünen}}$ ve ΔZPE farklı konformerlerin gaz fazında bağıl elektronik ve sıfır noktası enerjileridir. Düzeltme faktörü α genellikle sıfır alınır [51] ve eşitlik şu şekilde sadeleştirilebilir.

$$\Delta G_{flex} = \Delta H_{gaz}^0 + \Delta \Delta G_{\text{çöz}} \quad (2.57)$$

Eş. 2.55 - Eş. 2.57 de kullanılan bütün terimler termokimyasal hesaplama sonuçlarından elde edilir. Gaussian 03W frekans hesabı yaparken; ideal gaz, katı döneç (rigid rotator) ve harmonik osilatör yaklaşımlarını kullanarak istatistiksel mekanik hesabıyla moleküllerin termokimyasal özelliklerini de hesaplar [52]. Bu bağlamda ΔG ve ΔG_{flex} değerlerindeki belirsizlik $\sim 0,7$ kcal/mol olur [51]. Bu belirsizlik ağırlıklı olarak $\Delta \Delta G_{\text{çöz}}$ teriminden kaynaklanır. Bu nedenle enerji farkları düşük olan izomerlerde ΔG ve ΔG_{flex} değerleri nicel olarak pek doğru değildir, nitel olarak değerlendirilmelidir [53].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Gaussian 03W

Bu çalışmada Gaussian 03W paket programı kullanılmıştır [54]. Gaussian 03W Moleküler mekanik, yarı-denel ve ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

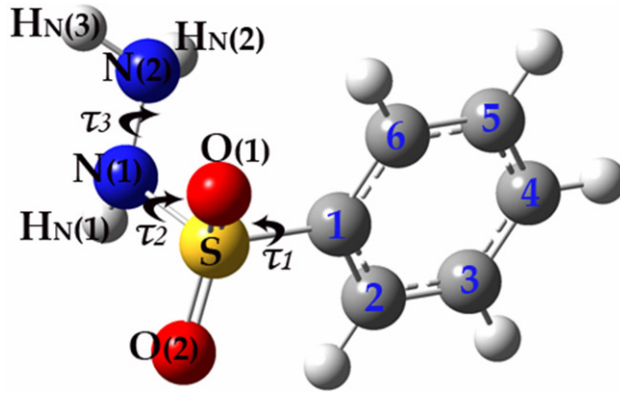
3.2. Gauss View 3.0

Gauss View 3.0 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzüdür [55]. Gauss view molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafikse olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Benzensülfonikasıit hidrazit

X-ışınları kırınım verilerine göre çizilen benzensülfonikasıit hidrazit (Bsh) bileşiğinin 3-D yapısı Şekil 4.1 de verilmektedir.



Şekil 4.1 Bsh'ın 3D-yapısı

Bsh bileşiğinin *ab initio* ve DFT/B3LYP yöntemi ile çeşitli temel setler kullanılarak geometri optimizasyonları yapılmış ve x-ışınları sonucuna göre en uygun temel set belirlenmiştir. Bu çalışmada uygulanan temel setler 6-31G, 6-31G(d), 6-311G(d) ve 6-311G(d,p) dir. DFT B3LYP yönteminden elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları HF yönteminden göre daha iyi sonuç vermiştir. Bu nedenle hesaplamalarımızın geri kalanında sadece DFT yöntemi kullanılmıştır. Çeşitli temel setler ile elde edilmiş olan bağ uzunlukları Çizelge 4.1 de, bağ açıları Çizelge 4.2. de ve torsiyon (dihedral) açıları Çizelge 4.3 de verilmektedir.

Kristal geometrisine en uygun yapı 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilmiştir. Nitekim en düşük standart sapma değerleri bu temel sette gözlenmiştir.

Polarize temel setler, bir atomun değerlik tabakasında dörtten fazla bağa ve/veya elektron çiftine sahip olmasına izin verdiğinden polarizasyon terimleri ilave

edilmediğinde S ve O atomları arasında tek bağ oluşmuştur. (d) ve (d,p) polarizasyon terimleri ilave edildiğinde S=O çift bağı elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Bsh'ın bağ uzunlukları

r(Å)	Kristal	6-31G	6-311G	6-311G(d)	6-311G(d,p)
C(1)-C(2)	1,385	1,391	1,388	1,394	1,394
C(2)-H	0,89	1,084	1,080	1,084	1,083
C(2)-C(3)	1,385	1,400	1,398	1,393	1,392
C(3)-H	0,97	1,085	1,081	1,085	1,084
C(3)-C(4)	1,360	1,401	1,399	1,394	1,394
C(4)-H	0,89	1,085	1,081	1,085	1,084
C(4)-C(5)	1,377	1,401	1,399	1,394	1,394
C(5)-H	0,86	1,085	1,081	1,085	1,084
C(5)-C(6)	1,380	1,400	1,398	1,393	1,393
C(6)-H	0,95	1,084	1,080	1,082	1,082
C(6)-C(1)	1,376	1,392	1,388	1,394	1,394
C(1)-S	1,761	1,864	1,974	1,799	1,799
S-O(1)	1,434	1,653	1,659	1,452	1,452
S-O(2)	1,431	1,650	1,655	1,460	1,460
S-N(1)	1,631	2,185	2,200	1,702	1,702
N(1)-H _N (1)	0,81	1,032	1,029	1,016	1,016
N(1)-N(2)	1,420	1,340	1,339	1,401	1,402
N(2)-H _N (2)	0,91	1,010	1,006	1,014	1,014
N(2)-H _N (3)	0,84	1,018	1,014	1,011	1,012
Std. Sapma		0,138	0,142	0,081	0,081
Toplam Enerji (a.u.)		-891,206	-891,364	-891,629	-891,646

Çizelge 4.2. Bsh'ın bazı bağ açıları

δ	Kristal	6-31G	6-311G	6-311G(d)	6-311G(d,p)
O(1)-S-O(2)	118,24	121,39	121,75	122,81	122,83
O(1)-S-N(1)	107,49	97,85	98,17	107,53	107,49
O(1)-S-C(1)	107,22	107,00	106,63	107,74	107,71
O(2)-S-N(1)	105,35	107,81	110,38	103,30	103,31
O(2)-S-C(1)	109,85	107,97	107,58	108,45	108,42
N(1)-S-C(1)	108,34	114,94	112,09	105,80	105,88
S-N(1)-N(2)	112,60	104,89	104,96	115,22	115,33
S-N(1)-H _N (1)	109	90,43	91,52	110,67	110,27
N(2)-N(1)-H _N (1)	115	110,45	110,00	117,72	117,63
N(1)-N(2)-H _N (2)	108	114,56	114,91	112,57	112,59
N(1)-N(2)-H _N (3)	104	121,46	121,78	109,42	109,45
H _N (2)-N(2)-H _N (3)	116	115,37	115,89	110,89	111,08
Std. Sapma		9,17	9,02	3,26	3,23

Çizelge 4.3. Bsh'ın bazı torsiyon açıları

τ	Kristal	6-31G	6-311G	6-311G(d)	6-311G(d,p)
H _N (1)-N(1)-N(2)-H _N (2)	-15	-171,6	-172,5	-28,5	-27,8
H _N (1)-N(1)-N(2)-H _N (3)	108	42,1	38,83	95,3	96,2
S-N(1)-N(2)-H _N (2) (τ_3)	110	92,2	90,22	105,00	105,1
S-N(1)-N(2)-H _N (3)	-126	-54,1	-133,2	-131,2	-130,9
H _N (1)-N(1)-S-O(2)	-44	15,1	16,6	-32,5	-33,3
N(2)-N(1)-S-C(1) (τ_2)	-55,3	-113,1	-112,3	-55,2	-55,6
N(2)-N(1)-S-O(1)	60,3	-0,2	-0,6	59,7	59,3
N(2)-N(1)-S-O(2)	-172,8	126,4	127,7	-169,1	-169,5
O(1)-S-C(1)-C(6)	-27,2	-21,8	-20,8	-29,5	-29,2
O(2)-S-C(1)-C(2)	23,7	26,6	28,0	16,6	16,8
N(1)-S-C(1)-C(2) (τ_1)	-90,9	-93,7	-93,6	-93,7	-93,5
N(1)-S-C(1)-C(6)	88,6	85,7	85,5	85,2	85,5
Std. Sapma		110,37	109,14	6,75	6,29

4.2. Bsh'ın Konformasyon Analizi

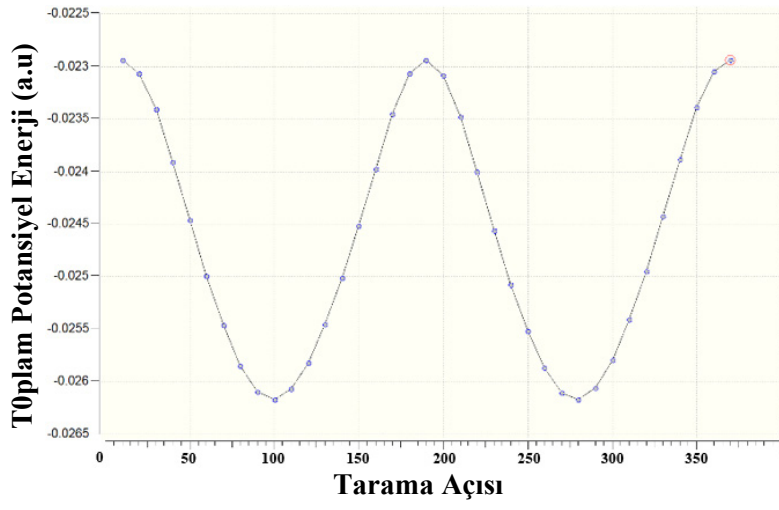
Bsh molekülünün konformasyonlarını elde etmek için, önce molekülün iskelet yapısındaki torsiyon açıları tespit edilmiş (τ_1 , τ_2 , τ_3) ve bu açıları değiştirerek çeşitli molekül geometrileri elde edilmiştir. DFT yöntemi ile çok uzun zaman alan bu işlemleri basitleştirmek için konformasyon analizinde PM3 yöntemi kullanılmıştır.

Önce PM3 yöntemiyle her bir torsiyon açısı için 10° aralıklarla $0-360^\circ$ taraması yapılarak 1-D potansiyel enerji grafikleri elde edilmiştir. τ_1 [N(1)-S-C(1)-C(2)] torsiyon açısına karşılık gelen 1-D potansiyel enerji grafiği Şekil 4.2 a).’da, τ_2 [N(2)-N(1)-S-C(1)] torsiyon açısına karşılık gelen Şekil 4.2 b).’de, τ_3 [H_N(2)-N(2)-N(1)-S] torsiyon açısına karşılık gelen Şekil 4.2 c).’de verilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen lokal minimum geometriler daha sonra DFT B3LYP/6-311G(d,p) ile optimize edilmiş ve titreşim frekansları belirlenmiştir.

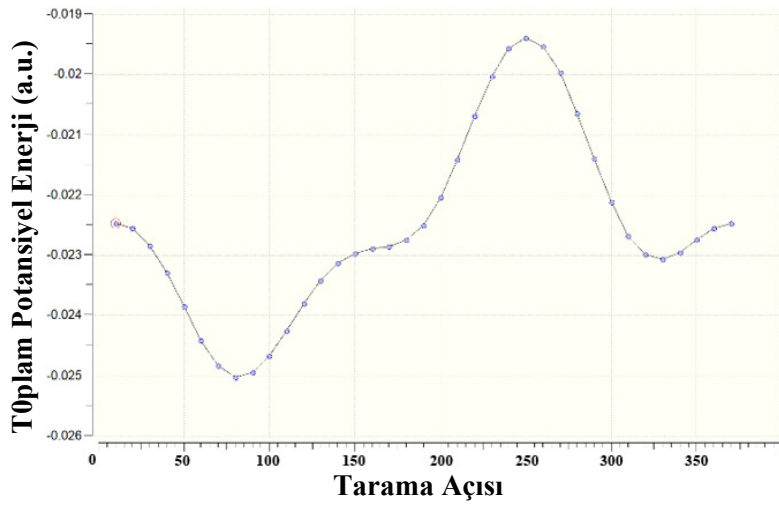
τ_1 grafiğinden iki minimum, τ_2 grafiğinden iki minimum ve bir omuz, τ_3 grafiğinden üç minimum geometri elde edilmiş ve bunlar daha sonra DFT B3LYP/6-311G(d,p) ve MP2/6-311G(d,p) ile optimize edilmiştir. Bu konformerlerin “geçiş hali” (transition state, TS) olup olmadıklarını anlamak için her birinin IR titreşimleri hesaplanmış ve ”sanal frekans” (N_{img} , imaginary frequency) değerleri tespit edilmiş ve hepsinde $N_{img} = 0$ elde edilmiştir.

Bsh molekülündeki N(1) atomu üç farklı gruba bağlıdır ve bir yalın çift (lone pair) sahip olduğundan kiral merkezdir, yani molekülümüz optikçe aktiftir. 1D- potansiyel enerji grafiklerinden (Şekil 4.2) elde edilen altı tane “R” izomerinin ayna görüntüsü olan altı tane “S” izomeri mevcuttur.

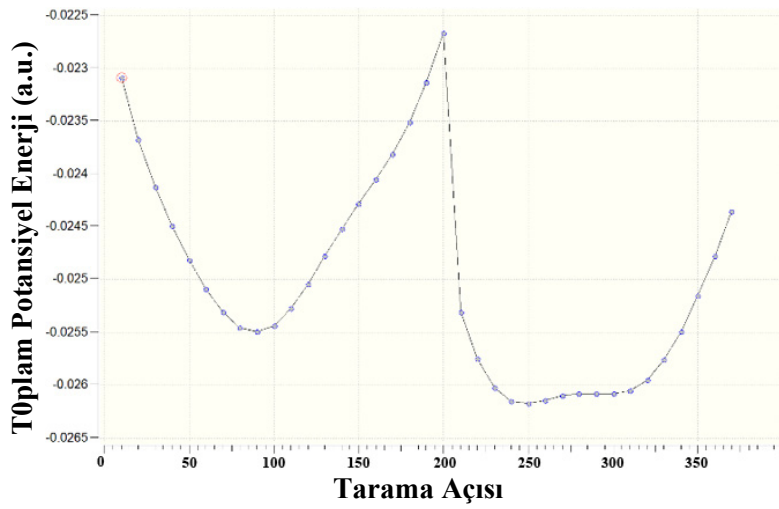
Bu konformerler τ_2 ve τ_3 torsiyon açıları göz önüne alınarak isimlendirilmiş ve adlandırılmalarda literatürde sıkça geçen *cis* ($c = 0^\circ$), *gauche* (g , $g^- = \pm 60^\circ$), *eclipsed* (e , $e^- = \pm 120^\circ$) ve *trans* ($t = 180^\circ$) terimleri kullanılmıştır.



(a)

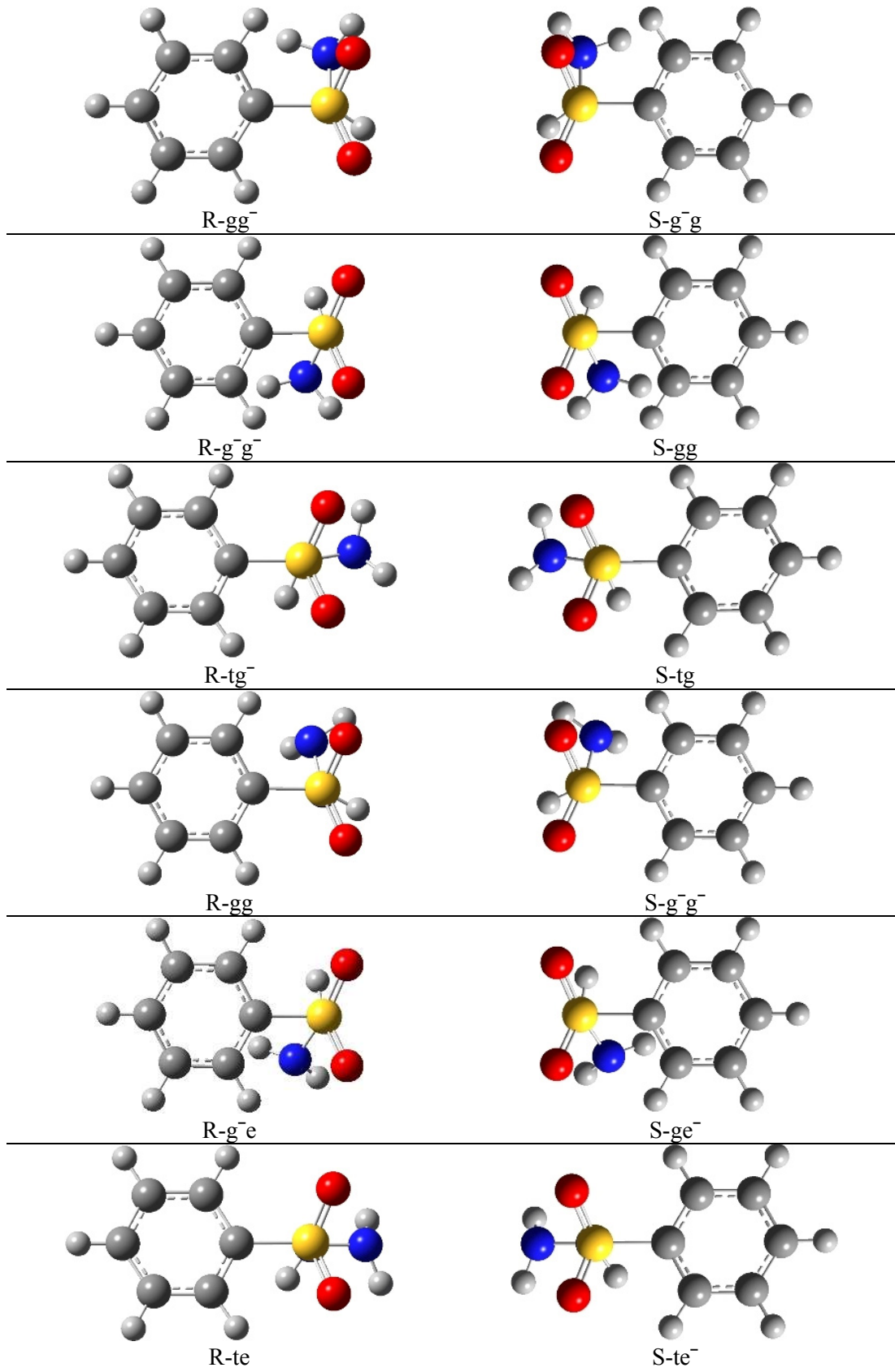


(b)



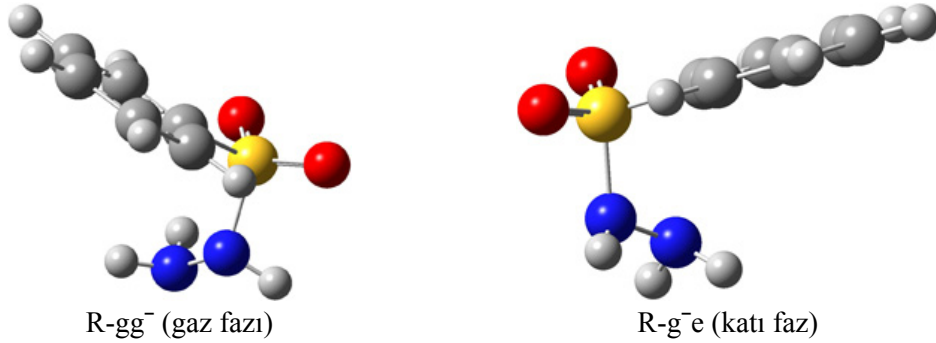
(c)

Şekil 4.2. a) τ_1 torsiyon açısına, b) τ_2 torsiyon açısına ve c) τ_3 torsiyon açısına karşılık gelen 1-D potansiyel enerji grafikleri (PM3 yöntemi ile).



Şekil 4.3. B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile gaz fazında optimize edilmiş izomerler

Şekil 4.3 de bu on iki izomerin gaz fazında DFT B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile optimize edilmiş yapıları verilmiştir. Çizelge 4.4’de bu izomerlerin DFT B3LYP/6-311G(d,p) ve MP2/6-311G(d,p) yöntemleri ile gaz fazında optimize edilmiş yapılarındaki önemli torsiyon açıları, dipol momentleri ve bağıl enerjileri verilmiştir.



Şekil 4.4. Gaz fazında minimum enerjili R-gg⁻ izomeri ve kristal yapısına en uygun konformer olan R-g⁻e izomerinde hidrojen atomlarının yönelimi

Konformerlerin en düşük enerjili ilk üçünde hidrazin grubuna ait hidrojen atomları aromatik halka ve/veya oksijen atomlarına yönelmiştir. Buna bağlı olarak molekül içi hidrojen bağları meydana gelmiş ve izomerlerin enerjilerinin düşmesini sağlamıştır. Gaz fazında en düşük enerjiye sahip konformer R-gg⁻ dir. Tek kristal verilerine karşılık gelen izomer ise R-g⁻e dir, beşinci en düşük enerjili yapıdır ve bağıl enerji değeri 3.57 kcal/mol dür. Gaz fazı ile katı fazdaki bu farklılık şöyle izah edilebilir.

R-gg⁻ konformerinde N(2) atomuna bağlı H atomları halka düzlemine yönelmiştir ve gaz fazında zayıf da olsa hidrojen bağı oluşturmakta ve molekülün enerjisini düşürmektedir. Buna karşılık katı fazda kararlı olan R-g⁻e izomerinde N(2) atomuna bağlı H atomları diğerine göre zıt konumdadır yani dışa yönelmektedir (Şekil 4.4). Bu konformasyon moleküller arası hidrojen bağı yapmaya çok uygundur. Nitekim X-ışını çalışmaları birim hücrede 4 molekül bulunduğunu göstermiştir. Buna göre bsh moleküllerinin katı fazda molekül içi hidrojen bağı yapmak yerine moleküller arası hidrojen bağı yaparak toplam enerjisini daha fazla düşürdüğü söylenebilir. R-gg⁻ izomerinde muhtemelen hidrojen bağı yapabilecek atomlar arasındaki mesafeler H_N(1)-O(1) 2,498Å, H_N(3)-O(2) 2,415Å ve H_N(2)-C(1) 3,347Å dir. Buna karşılık bu

değerler R-g⁻e izomerinde H_N(1)-O(1) 2,525Å, H_N(2)-O(2) 3,531Å ve H_N(3)-C(1) 3,269Å dir.

Çizelge 4.4. Konformerlerin gaz fazında B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanmış önemli torsiyon açıları, bağıl enerjileri ve dipol momentleri

	İzomer	N _{img}	τ ₁ (°)	τ ₂ (°)	τ ₃ (°)	ΔE _(kcal/mol)	μ (D)
1	R-gg ⁻	0	-103,0 ^a (-101,9) ^b	89,9 ^a (83,8) ^b	-85,7 ^a (-82,8) ^b	0,00 ^a (0,00) ^b	4,4904 ^a (5,0935) ^b
2	R-g ⁻ g ⁻	0	-85,1 (-81,8)	-62,2 (-58,8)	-72,1 (-73,0)	1,21 (0,52)	5,8011 (6,5299)
3	R-tg ⁻	0	-73,7 (-72,7)	170,3 (174,3)	-74,4 (-74,6)	2,27 (2,69)	3,9298 (4,5798)
4	R-gg	0	-94,6 (-94,3)	77,0 (74,5)	88,2 (86,5)	2,47 (2,24)	4,6337 (5,1578)
5	R-g ⁻ e	0	-93,5 (-89,8)	-55,6 (-53,6)	105,1 (100,9)	3,57 (2,94)	6,4804 (7,3232)
6	R-te	0	-75,5 (-74,8)	179,8 (-176,4)	94,6 (93,0)	6,59 (6,67)	5,8687 (6,6613)
1*	S-g ⁻ g	0	-77,1 (-75,4)	-89,9 (-83,8)	85,7 (82,8)	0,00 (0,00)	4,4904 (5,0937)
2*	S-gg	0	-92,8 (-92,3)	62,2 (58,8)	72,1 (72,9)	1,21 (0,52)	5,8010 (6,5293)
3*	S-tg	0	-106,7 (-105,3)	-170,1 (-174,3)	74,3 (74,6)	2,27 (2,69)	3,9263 (4,5781)
4*	S-g ⁻ g ⁻	0	-85,8 (-83,7)	-77,0 (-74,5)	-88,3 (-86,5)	2,47 (2,24)	4,6334 (5,1578)
5*	S-ge ⁻	0	-85,6 (-85,8)	55,6 (53,6)	-105,1 (-100,9)	3,57 (2,94)	6,4808 (7,3231)
6*	S-te ⁻	0	-105,8 (-103,6)	-179,8 (176,4)	-94,6 (-93,0)	6,59 (6,67)	5,8691 (6,6614)

^a değerler DFT B3LYP/6-311G(d,p) düzeyinde hesaplanmıştır.

^b parantez içindeki değerler MP2/6-311G(d,p) düzeyinde hesaplanmıştır.

4.3. Konformerler Arasındaki Geçiş Hallerinin (TS) Hesaplanması

Konformerler arasındaki geçiş hallerini belirlemek için H. B. Schlegel ve arkadaşları QST2 ve QST3 (*Quadratic Synchronous Transit*) metodlarını geliştirmiştir [56,57]. QST2 yönteminde iki izomer yapı birbirlerine yaklaştırılmaya çalışılır, bunun için programa ilk ve son yapılar input olarak girilir, program bu iki yapıyı birbirlerine

bağlayan geçiş halini belirlemeye çalışır. QST3 metodunda ise ilk ve son yapıların yanında tahmini bir geçiş hali (TS) input olarak girilir, program bu geçiş yapısını optimize etmeye çalışır.

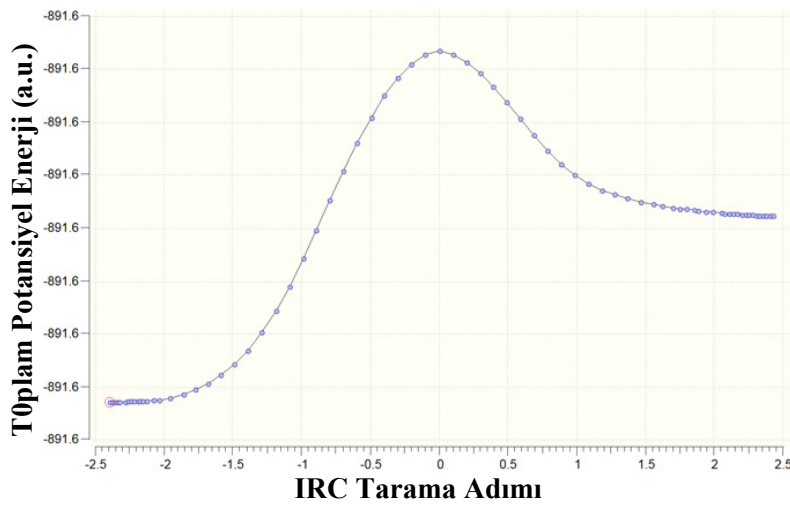
Çizelge 4.5. İzomerler arası geçiş halleri

	İzomer	N_{img}	τ_1 (°)	τ_2 (°)	τ_3 (°)	$\Delta E_{(kcal/mol)}$	μ (D)
TS 1	$R-gg^- \rightarrow S-gg$	1	-92,8	77,6	-66	2,21	5,0383
TS 1*	$R-g^-g^- \rightarrow S-g^-g$	1	-85,5	-77,6	-55,6	2,21	5,0379
TS 2	$R-gg^- \rightarrow R-tg^-$	1	-80,6	144,7	-77	2,49	3,608
TS 2*	$S-g^-g \rightarrow S-tg$	1	-99,6	-115	-41,9	2,49	3,6084
TS 3	$R-g^-e \rightarrow S-g^-g^-$	1	-91,3	-68,3	121,4	4,56	5,7166
TS 3*	$R-gg \rightarrow S-ge^-$	1	-87,8	68,3	112,2	4,56	5,7177
TS 4	$R-g^-g^- \rightarrow R-tg^-$	1	-87,6	-114	-82,4	4,58	5,0315
TS 4*	$S-gg \rightarrow S-tg$	1	-91,6	114	-35,3	4,58	5,0316
TS 5	$R-g^-g^- \rightarrow R-g^-e$	1	-92,0	-67,8	-151,2	7,01	4,8314
TS 6	$R-gg \rightarrow R-te$	1	-80,5	146,8	93,6	7,26	5,0767
TS 6*	$S-g^-g^- \rightarrow S-te^-$	1	-100,2	-147	140,6	7,26	5,0766
TS 7	$R-gg^- \rightarrow R-g^-g^-$	1	-95,3	12,8	-82,2	8,30	6,1331
TS 7*	$S-gg \rightarrow S-g^-g$	1	-86,9	-12,9	-40,9	8,30	6,1322
TS 8	$R-gg \rightarrow R-g^-e$	1	-95,8	9,9	97	9,47	5,9134
TS 8*	$S-ge^- \rightarrow S-g^-g^-$	1	-87,3	-9,9	139,6	9,47	5,9133
TS 9	$R-gg^- \rightarrow R-te$	1	-72,9	169	167,8	9,70	5,5203
TS 10	$R-g^-e \rightarrow R-te$	1	-86,8	-124	97,7	10,25	6,6783
TS 11	$R-te \rightarrow S-te^-$	1	-90,5	180	115,4	10,30	6,5946
TS 12	$R-gg^- \rightarrow R-gg$	1	-107,9	93,7	8,1	11,23	2,5344
TS 13	$R-g^-g^- \rightarrow R-te$	1	-81,6	-63,6	19,1	14,88	7,3309

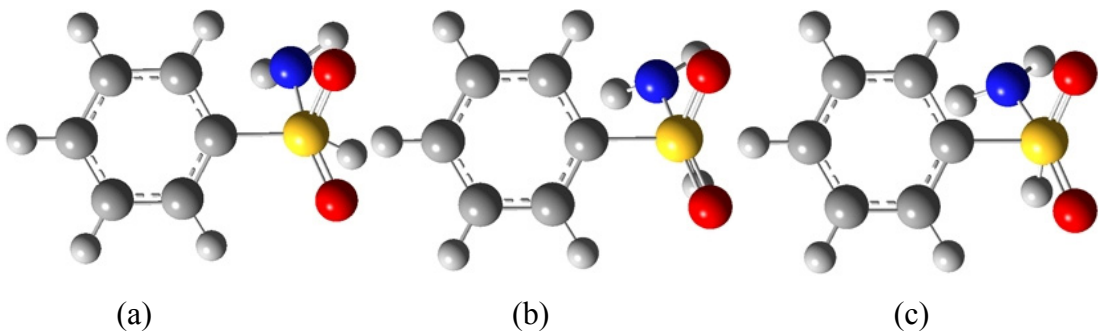
Çalışmalarımızda QST2 ve QST3 yöntemleri DFT/B3LYP 6-311G(d,p) düzeyinde uygulanmıştır. Otuz üç geçiş incelenmiş ve bazı geçişler için aynı TS yapısı gözlendiğinden toplam yirmi tane TS yapısı elde edilmiştir (Çizelge 4.6). Bu yapılardan bazıları birbirinin ayna görüntüsüdür ve bu yapılar için “*” üst indis ilave edilmiştir. Halbuki bir TS sadece tek bir dönüşüme ait olmalıdır. Bu TS lere karşılık

gelen doğru dönüşümleri tespit etmek için IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) yöntemi kullanılır [58,59].

Bu hesaplamalarda TS dan yola çıkılır, $0,01 \text{ amu}^{1/2} \text{ bohr}$ adım aralığı ile her iki yönde ilerlenerek iki minimum enerjili yapıya ulaşılır. Örnek olarak TS* nın IRC grafiği Şekil 4.5 de, TS3* ün IRC yapıldıktan sonraki (yani her iki yönde ilerledikten sonraki) ilk ve son halleri ise Şekil 4.6 de verilmektedir.

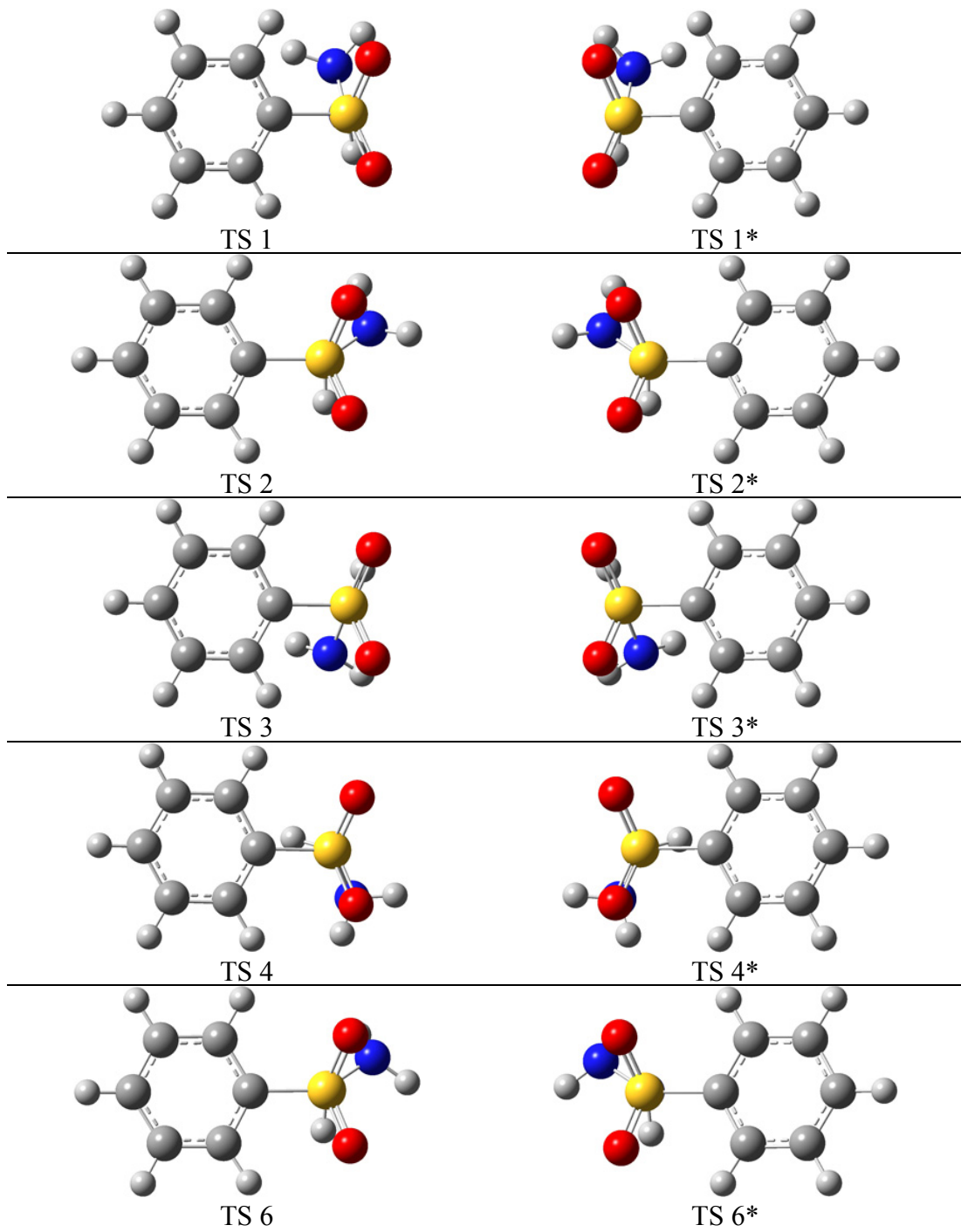


Şekil 4.5. IRC grafiği (TS3* için)

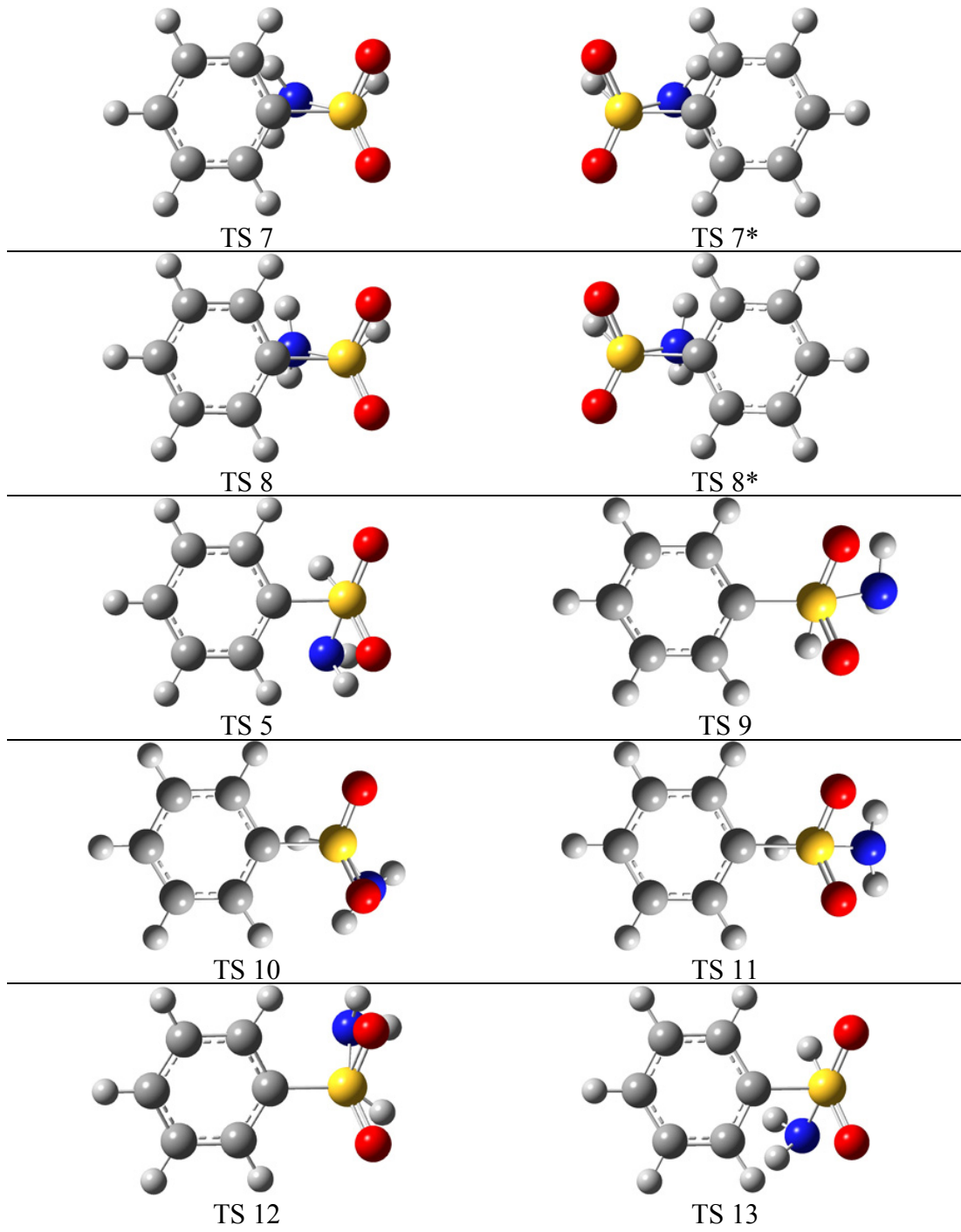


Şekil 4.6. a) İlk hal (R-gg) b) TS3* c) Son hal (S-ge⁻)

Bsh için gaz fazında DFT B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi ile belirlenen yirmi geçiş hali Şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.7. Bsh'n gaz fazındaki TS geometrileri (B3LYP/6-311G(d,p))



Şekil 4.7. (Devam) Bsh'ın gaz fazındaki TS geometrileri (B3LYP/6-311G(d,p))

4.4. Konformerlerin Sulu Ortamda Optimizasyonu

LCMS spektrumu Bsh molekülünün, moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle, katı fazda dimerik yapıda olduğunu göstermiştir. Bsh molekülünün hidrojen bağı oluşturma kapasitesi yüksek olduğundan dielektrik sabiti oldukça yüksek olan sulu ortamda ($\epsilon_{aq} = 78,39$) gaz fazındaki kararlı izomerler tekrar optimize edilmiş ve çözücü etkisi araştırılmıştır. Bu hesaplamada Tomasi ve yardımcıları tarafından geliştirilmiş PCM (Polarizable Continuum Model), Barone ve yardımcılarının uyarladığı COSMO (conductor-like screening model) yöntemiyle (C-PCM) kullanılmıştır.

Sulu ortamda DFT B3LYP/6-311G(d,p) ve MP2/6-311G(d,p) düzeylerinde C-PCM yöntemiyle optimize edilmiş on iki izomerin imajiner frekansları (N_{img}), önemli torsiyon açıları, konformasyon enerjileri ve dipol momentleri Çizelge 4.6 de verilmiştir. İzomerlerin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) gaz fazında optimize edilmiş yapılarla benzer olduğu için 3-D yapıların tekrar verilmesine gerek görülmemiştir.

Gaz fazında minimum enerjiye sahip ($N_{img} = 0$) ilk üç enantiyomer çiftinin ($R-gg^-$, $R-g^-g^-$, $R-tg^-$) sulu ortamda TS konumunda olduğu ($N_{img} = 1$) gözlenmiştir. Gaz fazında geri kalan yüksek enerjili üç enantiyomer çiftinin N_{img} terimi sıfır bulunmuştur. Ancak bunların enerji sıralamaları değişmektedir. Gaz fazında enerji sıralamasında beşinci olan $R-g^-e$ konformeri sulu fazda en düşük enerjili izomerdur. Kristal yapısında da en kararlı konformasyon budur. Bu durumu moleküller arası hidrojen bağı yapmaya en uygun konformasyonun $R-g^-e$ izomeri olduğu şeklinde yorumlamak mümkündür. Gaz fazında enerji sıralamasında dördüncü olan $R-gg$ konformerin enerjisi sulu fazda ikinci sırayı almıştır. Gaz fazında en yüksek enerjili 6. konformer $R-te$ sulu fazda da en yüksek enerjili konformerdir.

Çizelge 4.6. Sulu fazda DFT B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM yöntemi ile elde edilen önemli veriler

İzomer	N _{img}	τ_1 (°)	τ_2 (°)	τ_3 (°)	$\Delta E_{(kcal/mol)}$	μ (D)
1 R-gg ⁻	1	-110,1 (-109,1) ^a	80,0 (75,4) ^a	-79,0 (-78,6) ^a	0,00 (0,00) ^a	6,2371 (6,8221) ^a
2 R-g ⁻ g ⁻	1	-78,7 (-75,8)	-61,1 (-57,0)	-67,0 (-67,9)	-0,24 (-0,28)	8,4456 (9,0425)
3 R-tg ⁻	1	-70,1 (-71,3)	175,5 (177,5)	-72,3 (-72,1)	1,47 (2,08)	5,7203 (6,3297)
4 R-gg	0	-103,3 (-108,1)	72,3 (69,8)	96,5 (94,1)	0,50 (0,21)	6,6016 (7,1158)
5 R-g ⁻ e	0	-90,2 (-84,7)	-57,1 (-55,1)	106,2 (102,1)	-0,01 (-0,61)	9,2814 (10,1410)
6 R-te	0	-74,9 (-68,7)	-176,8 (-176,5)	101,2 (99,7)	2,17 (2,49)	8,8662 (9,4682)
1* S-g ⁻ g	1	-70,5 (-69,4)	-82,3 (-75,4)	80,0 (78,7)	0,05 (0,01)	6,1890 (6,8301)
2* S-gg	1	-97,2 (-96,3)	62,3 (57,4)	66,9 (68,1)	-0,24 (-0,50)	8,4267 (9,0469)
3* S-tg	1	-107,1 (-107,0)	-175,0 (-176,4)	72,31 (72,1)	1,47 (2,07)	5,7056 (6,2927)
4* S-g ⁻ g ⁻	0	-71,8 (-68,5)	-71,6 (-69,2)	-96,6 (-94,4)	0,52 (0,24)	6,6259 (7,131)
5* S-ge ⁻	0	-87,8 (-91,3)	57,1 (54,6)	-106,6 (-102,4)	-0,01 (-0,63)	9,2724 (10,1375)
6* S-te ⁻	0	-105,5 (-109,8)	177,5 (176,3)	-101,3 (-100,1)	2,18 (2,49)	8,8383 (9,4769)

^a parantez içindeki değerler MP2/6-311G(d,p) düzeyinde hesaplanmıştır.

Warshel ve arkadaşları, çözücü içindeki lokal minimumların bağıl enerjilerinin yorumlanmasında ΔE yerine ΔG ve ΔH parametrelerinin kullanılmasının daha uygun olduğunu ifade etmişlerdir [50,51]. Bu nedenle Çizelge 4.6 da ΔE bağıl enerjilerine ilave olarak ΔG ve ΔH değerleri tayin edilmiştir [10]. Burada ΔG_{flex} su içerisinde farklı konformerlerin gerçek esnekliklerini karşılaştırmak için kullanılan bir parametredir. Çizelge 4.7 deki verilerden çıkartılan yorumlar aşağıda maddelere halinde sıralanmaktadır.

Çizelge 4.7. Bazı yapıların gaz fazı ve sulu fazda bağıl kararlılıkları
(DFT B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM)

Konformer	ΔH_{gaz}^0 ^a	$\Delta H_{\text{gaz}}^{298}$ ^b	$\Delta G_{\text{gaz}}^{298}$ ^b	$\Delta\Delta G_{\text{çöz}}$ ^c	$\Delta E_{\text{çöz}}$ ^c	ΔG ^d	ΔG_{flex} ^e
R-gg ⁻	0	0	0	0	0	0	0
R-gg	4,72	2,27	2,45	-3,13	0,50	-0,68	1,59
R-g ⁻ e	6,89	3,36	3,63	-6,01	-0,01	-2,37	0,88
R-te	12,79	6,33	6,15	-7,31	2,17	-1,16	5,48
S-g ⁻ g ⁻	4,72	2,27	2,45	-3,26	0,52	-0,81	1,46
S-ge ⁻	6,89	3,36	3,63	-6,02	-0,01	-2,38	0,87
S-te ⁻	12,80	6,33	6,16	-7,28	2,18	-1,12	5,52
TS a(R-gg→R-te)	13,93	6,34	7,27	-3,97	4,37	3,30	9,96
TS a*(S-g ⁻ g ⁻ →S-te ⁻)	13,93	6,34	7,27	-3,96	4,38	3,31	9,97
TS b (R-g-e→R-te)	19,7	9,2	10,1	-7,33	5,8	2,8	12,4
TSb* (S-ge ⁻ →S-te ⁻)	19,7	9,3	9,3	-7,32	5,8	2,0	12,3
TSc (R-g ⁻ e→R-gg)	18,3	8,5	9,7	-4,8	6,3	4,9	13,5
TSc*(S-ge ⁻ →S-g ⁻ g ⁻)	18,3	8,5	9,7	-4,8	6,2	4,9	13,5

^a $\Delta H_{\text{gaz}}^0 = \Delta E_{\text{gaz}} + \Delta ZPE$

^b $\Delta H_{\text{gaz}}^{298}$ ve $\Delta G_{\text{gaz}}^{298}$ 298 K ve gaz fazında hesaplanmış entalpi ve serbest enerji.

^c $\Delta E_{\text{çöz}}$ $\Delta\Delta G_{\text{çöz}}$ B3LYP/CPCM düzeyinde hesaplanmış enerji ve bağıl çözünme enerjisi.

^d $\Delta G = \Delta G_{\text{gaz}}^{298} + \Delta\Delta G_{\text{çöz}}$

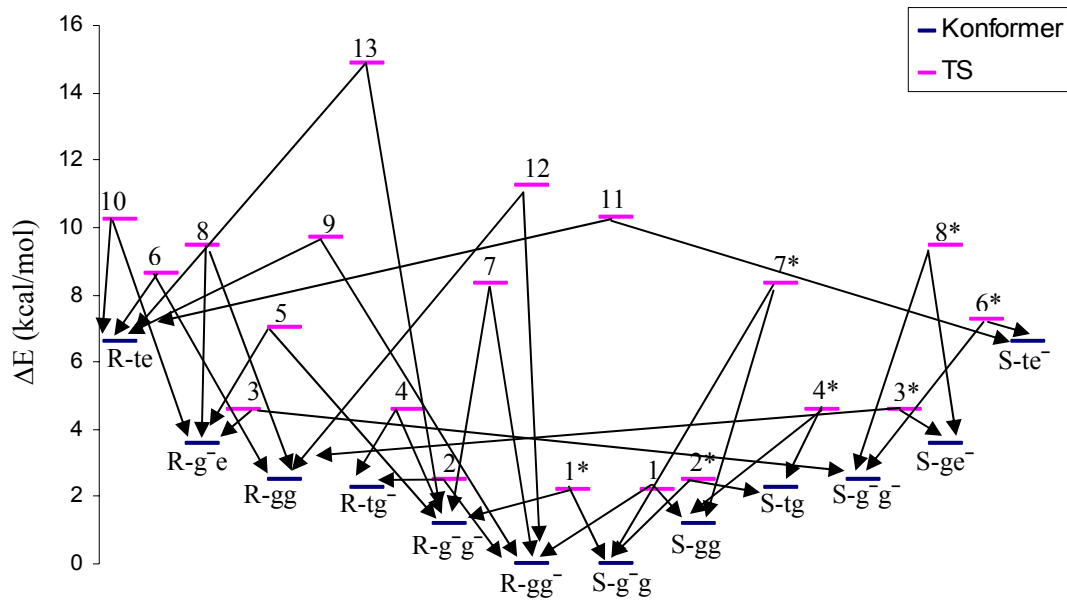
^e $\Delta G_{\text{flex}} = \Delta H_{\text{gaz}}^0 + \Delta\Delta G_{\text{çöz}}$

1) ΔE_{gaz} , ΔH_{gaz}^0 ($\Delta H_{\text{gaz}}^0 = \Delta E_{\text{gaz}} + \Delta ZPE$) ve $\Delta G_{\text{gaz}}^{298}$ değerleri paralellik göstermektedir.

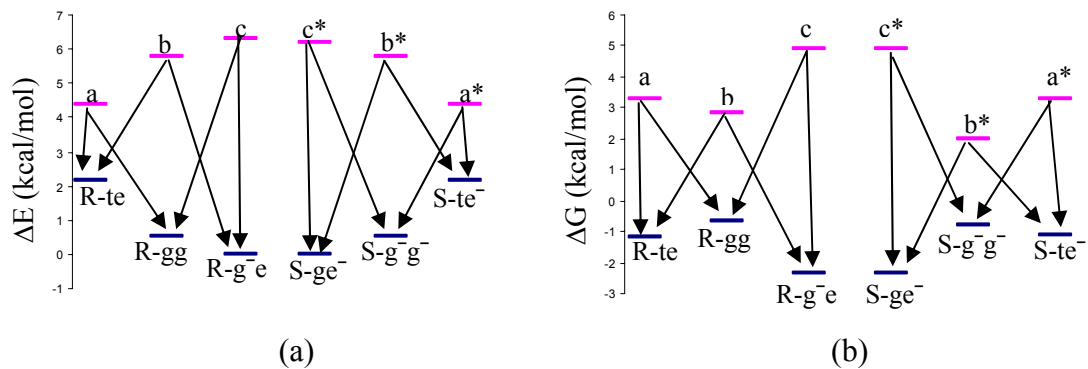
Gaz fazında en düşük enerjili R-gg⁻ izomerinin gaz fazındaki $\Delta G_{\text{gaz}}^{298}$ değerleri en düşük değere sahiptir. Bu durum, gaz fazında R-gg⁻ ve S-g⁻g enantiyomer çiftinin en fazla bulunan yapılar olduğu şeklinde yorumlanabilir.

2) Sulu fazda kararlı olan üç konformasyonun bağıl enerjileri ΔE ve ΔG parametrelerine göre farklılık gösterir. Her iki parametreye göre de global minimum R-g⁻e dir. Fakat ΔE parametresine göre yapılan sıralamada ikinci ve üçüncü olan konformerler ΔG parametresine göre yapılan sıralamada yer değiştirmiştir. Bu durum

şu şekilde açıklanabilir; ΔG parametresine göre yapılan sıralama konformerlerin sulu ortamdaki dipol momentleri ile paralellik gösterdiği için çözücü ortamında konformasyonların bağıl enerjilerinin sıralamasında ΔG parametresinin kullanılması daha makul görülmektedir. Konformerlerin dipol momentleri arttıkça çözücü ile daha iyi etkileşime gireceğinden ΔG değeri daha düşük olacaktır, buna bağlı olarak çözücü ortamında daha yaygın olarak bulunması beklenir.



Şekil 4.8. Gaz fazındaki konformer ve geçiş hallerinin (TS) bağıl enerjileri



Şekil 4.9. Sulu ortamda konformer ve geçiş hallerinin (TS) a) Bağıl enerjileri, b) Bağıl serbest enerjileri

3) Warshel ve arkadaşları çözücü ortamında konformasyonların bağıl enerjilerinin sıralanması için ΔG_{flex} parametresini geliştirmişlerdir. Bsh molekülü için bu parametreye göre yapılan sıralama tutarlı değildir. Nitekim Warshel bu parametrenin çözücü içinde esnek olabilen bileşiklerde daha iyi sonuç verdiğini söylemektedir. Bsh molekülü sulu ortamda çok fazla hidrojen bağı yaptığı için esnek molekül modellemesine uymaz.

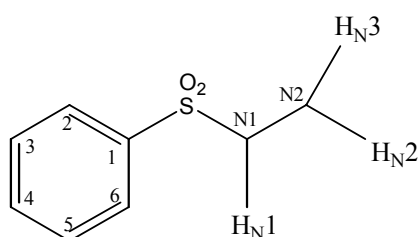
4.5. Bsh'ın Kimyasal Kaymalarının Hesaplanması

Kimyasal kayma değeri, atom çekirdeği üzerindeki elektron bulutunun uyguladığı perdelemenin bir standarda karşı bağıl yoğunluğu ölçülerek hesaplanabilir. Önce bileşiğin Manyetik perdeleme tensörü (ppm) değerleri hesaplanır, sonra aynı temel sette referans bileşiğin (TMS, CS_2 , Na_2SO_4 gibi) Manyetik perdeleme tensörü hesaplanır, aralarındaki fark kimyasal kayma değerini verir.

$$\delta = \sigma - \sigma_{ref}$$

Gaussian 03 programında kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations) [60,61] ve GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) [62,63] yöntemleri mevcuttur.

Bsh bileşiğinin kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında daha popüler olan GIAO yöntemi kullanılmış, referans olarak 1H ve ^{13}C için TMS, ^{33}S için hem CS_2 hem de sulu Na_2SO_4 dikkate alınmıştır. Bsh bileşiğinin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları ekte verilmektedir.



Benzenesülfonikasıit hidrazit

Çizelge 4.8. Bsh molekülünün denel ve DFT B3LYP/6-311++G (x,x) metotları ile hesaplanmış kimyasal kayma değerleri

	Denel	R-gg ⁻		R-g ⁻ e (sulu ortamdaki global min.)		
		(2d,2p) (gaz)	(2d,2p) (sulu ort)	(2d,2p) (gaz)	(2d,2p) (sulu ort)	(2df,2pd) (sulu ort)
C-1	138,60	149,09	145,58	148,83	147,21	146,57
C-2	133,11	134,48	135,49	132,33	133,80	134,20
C-3	128,05	132,80	134,82	133,72	136,63	136,89
C-4	129,50	137,99	141,10	137,29	140,99	141,34
C-5	128,05	134,34	136,32	133,23	135,46	135,85
C-6	133,11	134,74	134,53	137,04	136,65	137,24
H-2	7,84 (d)	8,32	8,39	8,24	8,42	8,40
H-3	7.21 (dd)	7,73	8,09	7,81	8,23	8,19
H-4	7.66 (t)	7,87	8,26	7,91	8,36	8,29
H-5	7.21 (dd)	7,80	8,16	7,84	8,22	8,18
H-6	7.84 (d)	8,22	8,32	8,54	8,51	8,49
NH	8,44(s)	4,84	6,13	5,16	7,07	6,97
		2,75	3,13	2,73	3,72	3,72
NH2	4,13(s)	3,66	4,06	4,12	4,32	4,37
		3,20 (ort)	3,60(ort)	(3.42 ort)	4.02(ort)	4.02 (ort)
S*	-7 (Na ₂ SO ₄)	-42,56	-30,54	-55,34	-36,18	-35,07
S*	325 (CS ₂)	350,57	360,33	337,77	354,64	351,03

* Kükürt atomu için NMR sonuçları kaynak 64 den alınmıştır. Referans kimyasal bileşikler parantez içinde belirtilmektedir

Çizelge 4.8 deki değerler incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar çıkartılmıştır.

1) Çözücü içinde tek bağ etrafındaki dönme sonucu C-2, C-6 ; C-3, C-5, NH2 protonları aynı kimyasal kayma değerini vermektedir. Buna karşılık, hesaplamalar dönmeleri dikkate almadığından, diğer bir değişle donmuş moleküle ait olduğundan, her atom için farklı kimyasal kayma değerleri elde edilmektedir.

2) Sulu ortamda global minimum olan R-g⁻e konformerini için gaz fazında yapılan hesaplamalar, gaz fazında global minimum olan R-gg⁻ konformerinin gaz fazında

yapılan hesaplamalarına göre deneysel değere daha yakın sonuçlar vermiştir. Ayrıca sulu ortamda global minimum olan R-g⁻e konformeri için sulu ortamda hesaplanan kimyasal kayma değerleri de deneysel sonuçlara daha yakın hesaplanmıştır.

3) Sulu ortamda B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile yöntemi ile bulunan kimyasal kayma değerleri, B3LYP/6-311++G(2df,2pd) yöntemi ile bulunandan daha iyi sonuç vermektedir.

4) ³³S kimyasal kayma değeri her iki referansa göre yapılan hesaplamalarda da deneysel değere oldukça uzak sonuçlar vermiştir.

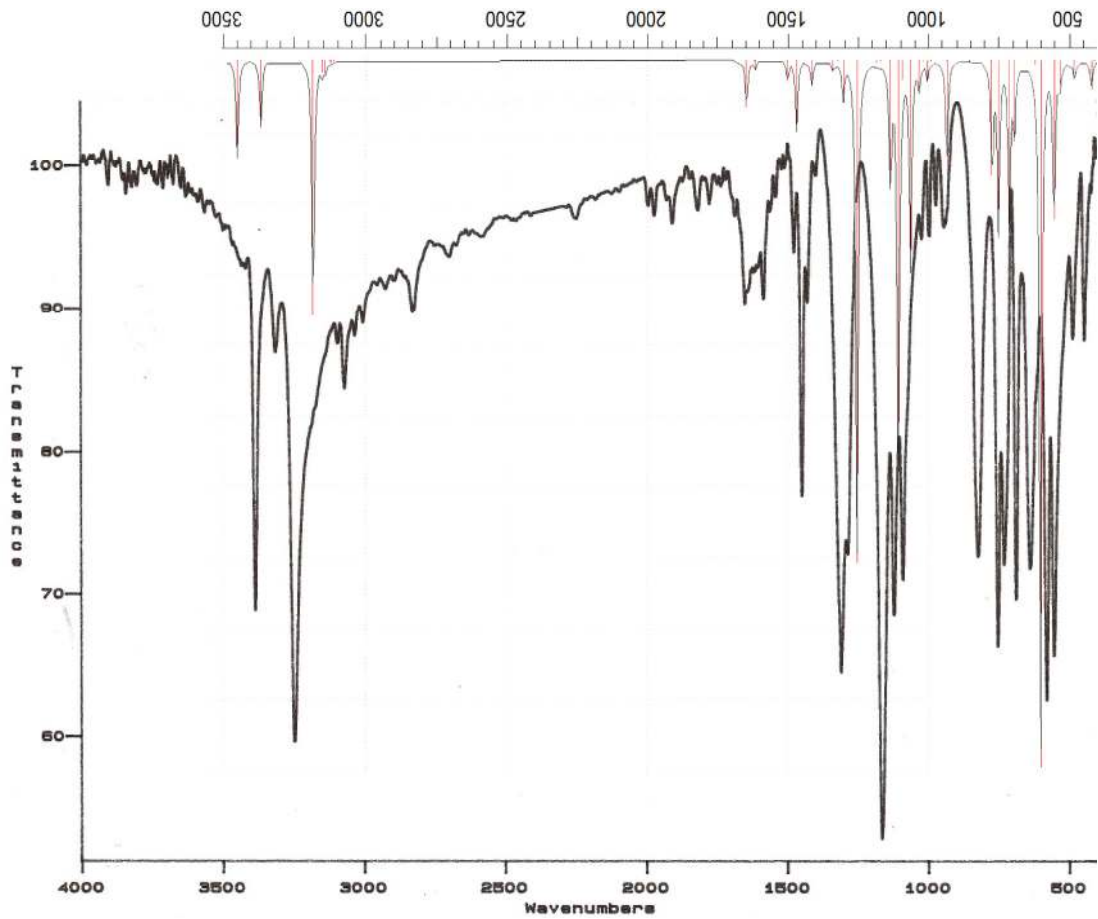
4.6. Bsh'nin Titreşim Frekanslarının Hesabı

Bsh molekülünün nokta grubu C₁ dir, 51 tane normal titreşim modu vardır, bunların hepsi IR ve R aktiftir. Titreşim frekanslarının hesaplanmasında önce gaz fazında en kararlı izomer olan Rgg- izomerinin titreşim frekansları DFT B3LYP/6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) temel setleri ile hesaplanmış ancak denel verilere yakın değerler elde edilememiştir. Sonra, sulu fazda en kararlı izomer olan R-g⁻e izomerinin titreşim frekansları gaz fazında DFT B3LYP/6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) temel setleri ve sulu fazda 6-311G(d,p)/C-PCM, 6-311G(2d,2p)/C-PCM ve 6-311G(2df,2pd)/C-PCM temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.9 da denel ve hesaplanan dalga sayıları verilmektedir.

Çizelge 4.9 incelendiğinde gaz fazında hesaplanan dalga sayılarının deneysel sonuçlara iyi uyum göstermediği görülmüştür. Çünkü hesaplanan değerler gaz fazındaki Bsh molekülüne denel veriler ise katı faza aittir. Hesaplamalarda harmonik titreşim frekansları elde edilmiştir, halbuki gerçek molekülde titreşimler anharmoniktir.

Sulu ortamda hesaplanan titreşim dalga sayıları denel verilere daha yakın çıkmaktadır. Şekil 4.10 da Bsh molekülünün KBr içerisinde çekilmiş Ir spektrumu ile sulu ortamda B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM düzeyinde hesaplanmış IR spektrumu üst

üste karşılaştırılmıştır. Hesaplanan dalga sayıları ve şiddetleri oldukça uyumlu görünmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü moleküller arası etkileşimler kısmen de olsa dikkate alınmaktadır. Gaussian 03 programı ile $\text{freq}=\text{anharm}$ terimi ile anharmonik titreşim frekanslarının hesaplanması gaz ve çözelti fazında mümkündür, ancak bilgisayarımızın kapasitesi dışındadır. PQS ve SQM programları ile normal koordinat analizleri yapılarak titreşimlerin doğruya yakın bir şekilde işaretlenmesi ve potansiyel enerji dağılımlarının tespit edilmesi mümkündür, bu hesaplamaların bir sonraki adımda yapılması planlanmaktadır. Çizelge 4.9 da yapılan işaretlemeler tahmini değerlendirmelerdir.



Şekil 4.10. Bsh'ın denel (katı faz) ve sulu ortamda B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM metodu ile hesaplanmış IR spektrumları

Çizelge 4.9. R-g⁻e izomeri için DFT B3LYP/6-311G(x,x) metotları ile hesaplanmış dalga sayıları

	Denel	Gaz Fazı (d,p)		(d,p)	Sulu Ortam (2d,2p)		(2df,2pd)
	IR	IR	IR*	IR	IR	IR	Int
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3386s	3598	3454	3450	3450	3454	90
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3313m	3504	3369	3368	3372	3372	45
$\nu(\text{NH})$	3247s	3496	3356	3186	3201	3208	214
$\nu(\text{CH})$	3094m	3216	3087	3154	3160	3158	9
$\nu(\text{CH})$		3203	3075	3142	3142	3143	6
$\nu(\text{CH})$	3069m	3191	3063	3131	3134	3134	1
$\nu(\text{CH})$	3033m	3181	3054	3124	3128	3128	1
$\nu(\text{CH})$	3005m	3169	3042	3114	3118	3118	0
$\delta(\text{NH}_2)$	1642w	1679	1612	1648	1651	1646	31
$\nu(\text{CC})_{Ar}$	1601w	1626	1561	1619	1616	1616	5
$\nu(\text{CC})_{Ar}$	1585m	1626	1561	1616	1615	1615	1
$\delta(\text{CH})_{Ar}$	1478w	1508	1448	1501	1511	1508	12
$\delta(\text{CH})_{Ar}$	1448s	1478	1419	1470	1474	1473	46
$\delta(\text{NH})$	1429m	1431	1374	1416	1417	1409	28
$\delta(\text{CH})_{Ar}$		1347	1293	1340	1348	1346	6
$\delta(\text{CC})_{Ar}$		1330	1277	1325	1322	1324	1
$\gamma(\text{NH}_2)$	1311s	1325	1272	1304	1308	1302	53
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1285s	1302	1250	1255	1264	1284	397
$\delta(\text{CH})_{Ar}$	1168s	1199	1151	1188	1192	1191	1
$\delta(\text{CH})_{Ar}$	1161s	1184	1137	1171	1173	1173	0
$\nu(\text{NN})$	1122s	1153	1107	1136	1134	1140	180
$\nu(\text{SC})$		1136	1091	1108	1122	1130	290
$\delta(\text{CH})_{Ar}$	1090s	1099	1055	1096	1098	1097	9
$\nu_s(\text{SO}_2)$	1075m	1082	1039	1064	1072	1079	73
$\nu_s(\text{CC})_{Ar}$		1044	1002	1034	1037	1036	9
$\gamma(\text{CH})_{Ar_2}$	1025w	1015	974	1020	1029	1030	0
$\delta(\text{CC})_{Ar}$	999m	991	951	1004	1011	1008	11
$\gamma(\text{CH})_{Ar_2}$	973w	941	903	992	1005	1006	0
$\gamma(\text{CH})_{Ar_2}$	944w	893	857	938	955	956	1
$\gamma(\text{NH})$	935w	861	827	934	942	927	63
$\gamma(\text{CH})_{Ar_2}$	823s	764	733	853	857	860	0

* 0,96 ile çarpılmış gaz fazı dalga sayıları

δ düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, ν : gerilme titreşimlerini gösterir. m: orta, s: kuvvetli, w: zayıf bantları gösterir.

Çizelge 4.9. (Devam) R-g⁻e izomeri için DFT B3LYP/6-311G(x,x) metotları ile hesaplanmış dalga sayıları

	Denel	Gaz Fazı		Sulu Ortam			
	IR	(d,p) IR	(d,p) IR*	(d,p) IR	(2d,2p) IR	(2df,2pd) IR	Int
$\gamma(\text{NH}_2)$	753s	735	706	774	787	785	122
$\gamma(\text{CH})_{\text{Ar}_2}$	731s	703	675	751	768	767	141
$\nu(\text{SC})$	688s	700	672	713	716	712	76
$\gamma(\text{CH})_{\text{Ar}_2}$	637s	629	604	695	704	704	73
$\delta(\text{CC})$	613m	588	564	618	621	619	0
$\gamma(\text{NH})$	580s	564	541	601	602	586	487
$\delta(\text{SO}_2)$	554s	515	494	554	557	564	102
$\nu(\text{SN})$	489m	490	470	533	534	534	48
$\delta(\text{SC})$	448m	418	401	481	474	483	12

* 0,96 ile çarpılmış gaz fazı dalga sayıları

δ düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, ν : gerilme titreşimlerini gösterir. m: orta, s: kuvvetli, w: zayıf bantları gösterir.

KAYNAKLAR

1. Hansch, C., Sammes, P.G. and Taylor, J.B., "Squalene is an antiviral compound for treating hepatitis C virus carriers", *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Oxford, **Pergamon Pres**, Volume 7.1: 2 (1990).
2. Sneader, W., "Drug Discovery: the evolution of modern medicines", **Wiley**, New York, 153-160, 217-219, 278-291 (1985).
3. Noss, M. B., Christ, G. J. and Melman, A., "Sildenafil: a new oral therapy for erectile dysfunction", **Drugs Today**, 35: 211-217 (1999).
4. Brock, G., "Sildenafil citrate", **Drugs Today**, 36: 125-134 (2000).
5. Adkins J. and Faulds D., "Amprenavir", **Drugs**, 55(6): 837-842 (1998).
6. Conway B. and Shafran S.D., "Pharmacology and clinical experience with amprenavir", **Opin. Invest. Drugs**, 9: 371-382 (2000).
7. Penning T.D., Taley J.J. and Bertenshaw S.R., "Synthesis of 4-[5-substituted or unsubstituted phenyl]-3-substituted-1H-pyrazol-1-yl]benzenesulfonamides", **J.Med.Chem.**, 40: 1347-1365 (1997).
8. Tamura Y., Watanabe F. and Nakatani T., "Highly selective and orally active inhibitors of type IV collagenase (MMP-9 and MMP-2) : N-sulfonylamino acid derivatives", **J.Med.Chem.**, 41: 640-649 (1998).
9. Dauban Philippe and Dodd Robert H., "Synthesis of Cyclic Sulfonamides via Intramolecular Copper-Catalyzed Reaction of Unsaturated Iminoiodinanes" **Organic Letters**, 2(15): 2327-2329 (2000).
10. Newcombe Alan G., Univ. Toronto, "Mesyl derivatives of hydrazine." **Canadian Journal of Chemistry**, 33: 1250-1255 (1955).
11. Kloe H., "Hydrazides of aliphatic sulfonic acids", **Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.**, (1959).
12. Dodoff, N., "Structure and vibrational spectroscopy of methanesulfonic acid hydrazide: an experimental and theoretical study", **New Journal of Chemistry**, 23(12): 1253-1260 (1999).
13. Peicheva E., Dodoff N. and Miloshev G., "The effect of new methanesulfonylhydrazones on yeast *Saccharomyces cerevisiae* cultures", **XXIth Yeast Genetics and Molecular Biology Meeting**, Göteborg, Sweden, 20: 257 (2003).

14. Dodoff, N., Ozdemir U., Karacan N., Georgieva MC., Konstantinov SM. and Stefanova ME., "Schiff bases of methanesulfonylhydrazine. Synthesis, spectroscopic characterization, conformational analysis, and biological activity", *A Journal Of Chemical Sciences* 54(12): 1553-1562 (1999).
15. Ienco, A.; Mealli, C.; Dodoff, N., "Synthesis and structure of the first transition metal complex with methanesulfonylhydrazine as a ligand", *Chemical Sciences*, 57(8): 865-867 (2002).
16. Dodoff N., Kubiak M. and Kuduk Jaworska J., "Manganese(II), iron(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of methanesulfonic acid hydrazide. Crystal structure of trans-dichlorotetrakis(methanesulfonic acid hydrazide-N₂)cobalt(II) and trans-dichlorotetrakis(methanesulfonic acid hydrazide-N₂)nickel(II)" *Chemical Sciences*, 57(10): 1174-1183 (2002).
17. Kloes, Heinrich. "Hydrazides of aliphatic sulfonic acids" *Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges., DE 1069637 19591126* Patent language unavailable. CAN 56: 1983 AN 1962:1983 CAPLUS (1959)
18. Ienco Andrea, Mealli Carlo, Paoli Paola, Dodoff Nicolay, Kantarci Ziya, Karacan Nurcan, "Structure and vibrational spectroscopy of methanesulfonic acid hydrazide: an experimental and theoretical study" *New Journal of Chemistry* 23(12): 1253-1260 (1999).
19. Peicheva E, Dodoff N, Miloshev G "The effect of new methanesulfonylhydrazones on yeast *Saccharomyces cerevisiae* cultures", *YEAST* 20: **S257-S257** (2003).
20. Dodoff Nicolay I., Ozdemire Ummuhan, Karacan Nurcan, Georgieva Milka Ch., Konstantinov Sprio M., Stefanova Miglena E., "Schiff bases of methanesulfonylhydrazine, synthesis, spectroscopic characterization, conformational analysis, and biological activity" *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* 54(12): 1553-1562 (1999).
21. Kamal Ahmed, Naseer M., Khan A., Srinivasa Reddy K. and Rohini K., "Synthesis of a new class of 2-anilino substituted nicotiny arylsulfonylhydrazides as potential anticancer and antibacterial agents", *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 15: 1004–1013 (2007).
22. Chohan Zahid H, Pervez Humayun, Rauf A, Khan Khalid M, Supuran Claudiu T, "Isatin-derived Antibacterial and Antifungal Compounds and their Transition Metal Complexes" *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* 19(5): 417-423 (2004).
23. Satorelli Alan C. and Shyam Krishnamurthy, "N,N'-Bis(arylsulfonyl)hydrazines having antineoplastic activity" *Eur. Pat. Appl.*, 34 (1986).

24. Shyam Krishnamurthy, Hrubiec Robert T, Furubayashi Ryosuke, Cosby Lucille A. and Sartorelli Alan C., "1,2-Bis(sulfonyl)hydrazines. Effects of structural modification on antineoplastic activity" *Journal of Medicinal Chemistry* 30(11): 2157-2161 (1987).
25. Moobius Ernst and Krone Wigand, Benzenesulphydrazide **DD 12894 19570309** Patent language unavailable., CAN 53:11677 AN 1959:11677 CAPLUS (1957).
26. Chekhlov A. N. and Martynov I. V., "Crystal structure of benzenesulfohydrazide" *Kristallografiya* 33(6): 1527-1529 (1988).
27. Orville W. J. and Thomas B. H., "Internal Rotation in Molecules", *Wiley*. New York, 385-424 (1974).
28. Levine I. N., "Quantum Chemistry", *Prentice-Hall International, Inc.* New Jersey, 281-288, 511-515 (1991).
29. Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. V. R. and Pople J. A., "Ab Initio Molecular Orbital Theory", *John Wiley & Sons, Inc.*, USA, 11-88, (1986).
30. Pople John A., Binkley J. Stephen and Seeger Rolf, "Theoretical models incorporating electron correlation" *International Journal of Quantum Chemistry, Symposium* 10 Proc. Int. Symp. At., Mol. Solid-State Theory Quantum Stat., 1-19 (1976).
31. Moller Chr. and Plesset M. S., "Note on the approximation treatment for many-electron systems" *Physical Review* 46: 618-622 (1934).
32. Laird B. B., Ross R. B. and Ziegler T., "Chemical Applications of Density-Functional Theory", ACS Symposium Series, *American Chemical Society* Washington DC, 1-17 (1996).
33. Vosko S. H., Wilk L. and Nusair M., "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis" *Canadian Journal of Physics* 58(8): 1200-1211 (1980).
34. Lee Chengteh, Yang Weitao and Parr Robert G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density" *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 37(2): 785-789 (1988).
35. Becke Axel D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange" *Journal of Chemical Physics* 98(7): 5648-5652 (1993).

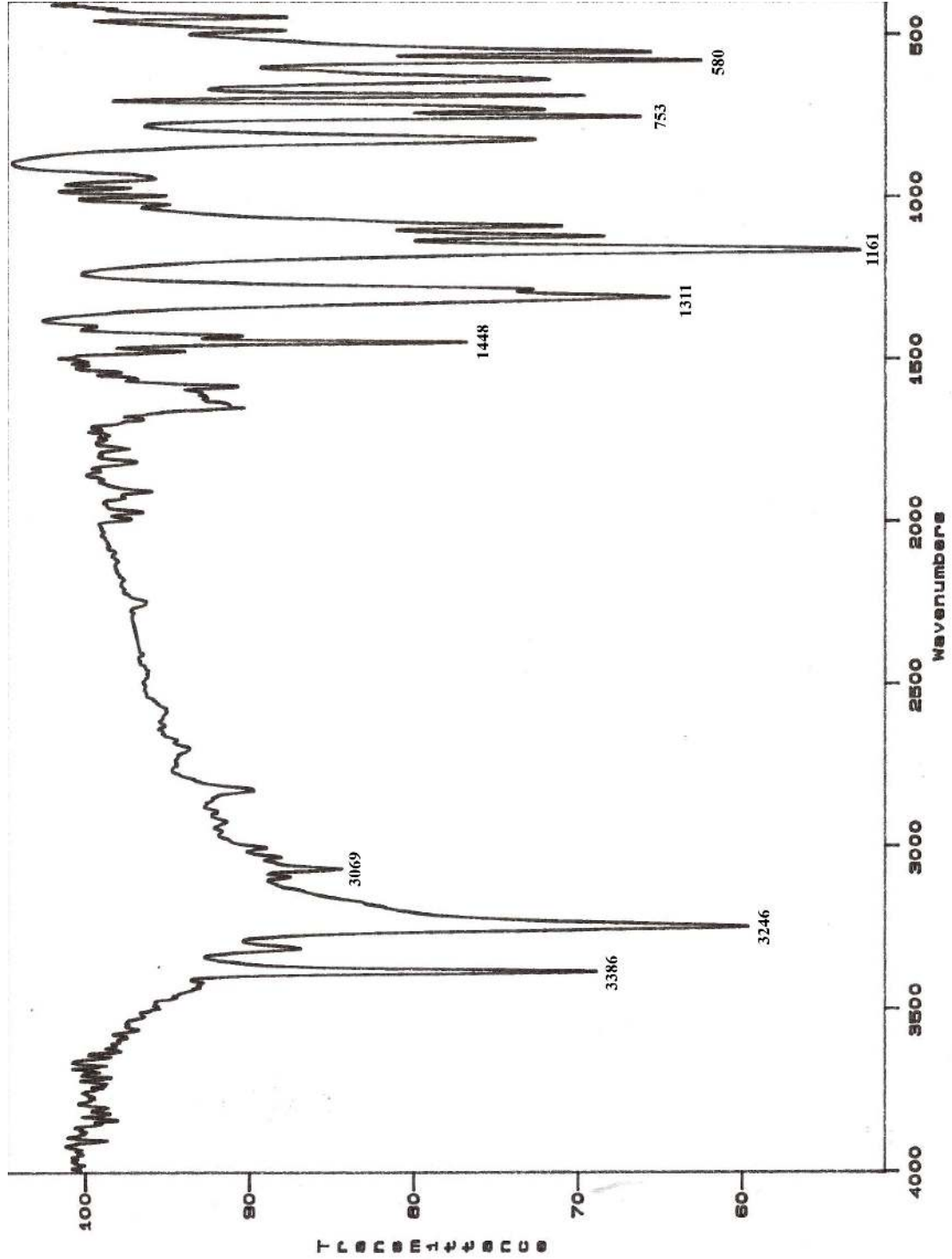
36. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F., Frisch, M. J., "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields." *Journal of Physical Chemistry*, 98(45): 11623-11627 (1994).
37. Stephens P. J., Devlin F. J., Ashvar C. S., Bak K. L., Taylor P. R., Frisch M. J., "Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy." *ACS Symposium Series* 629(Chemical Applications of Density-Functional Theory), 105-113, (1996).
38. East Allan L. L. and Radom Leo., "A comparison of high-quality ab initio basis sets: the inversion barrier in ammonia" *Journal of Molecular Structure* 376: 437-447 (1996).
39. Miertus S., Scrocco E. and Tomasi J., "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects" *Chemical Physics* 55(1): 117-129 (1981).
40. Miertus S. and Tomasi J., "Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes". *Chemical Physics* 65(2): 239-245 (1982).
41. Li Hui, Jensen Jan H., "Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation", *J Comput Chem* 25(12): 1449-1462 (2004).
42. Cancès E., Mennucci B., Tomasi J., "A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics" *J Chem Phys*, 107: 3032-3041 (1997)
43. Klamt A., Schuurmann G., "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1972-1999, (5): 799-805 (1993).
44. Barone Vincenzo and Cossi Maurizio, "Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model" *Journal of Physical Chemistry A* 102(11): 1995-2001 (1998).
45. Chipman D. M., "Reaction Field treatment of Charge Penetration" *J.Chem.Phys.* 112: 5558-5565 (2000)
46. Chipman D. M., "Comparison of Solvent Reaction Field Representations" *Theoret Chem Acc* 107, 80-89, (2002).
47. Chipman D. M., Dupuis M., "Implementation of Solvent Reaction Fields for Electronic Structure" *Theoret Chem Acc* 107: 90-102 (2002).

48. Chipman, D. M., "New formulation and implementation for volume polarization in dielectric continuum theory" *The Journal of Chemical Physics* 124: 224111 (2006).
49. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J., "Solvent Effects. 5. Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations" *J. Phys. Chem.* 100(40): 16098-16104 (1996).
50. Florian Jan and Warshel Arie, "Phosphate Ester Hydrolysis in Aqueous Solution: Associative versus Dissociative Mechanisms" *Journal of Physical Chemistry B* 102(4): 719-734 (1998).
51. Florian Jan, Strajbl Marek and Warshel Arie, "Conformational Flexibility of Phosphate, Phosphonate, and Phosphorothioate Methyl Esters in Aqueous Solution" *Journal of the American Chemical Society* 120(31): 7959-7966 (1998).
52. Davidson N. "Statistical Mechanics" *McGraw-Hill* New York (1962).
53. Green F. J., Majumdar D., Leszczynski J., "Conformational Studies on Parathion" *Int. Jour. of Quantum Chemistry*, 106: 2356-2365 (2006).
54. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., 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., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., Gaussian 03W (Revision B.04), *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, (2003).
55. Foresman B. J., "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods 2nd Edition" *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh (1996).
56. Peng Chunyang, Ayala Philippe, Schlegel H. Bernhard and Frisch Michael J., "Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states" *Journal of Computational Chemistry* 17(1): 49-56 (1996).

57. Peng Chunyang and Schlegel H. Bernhard, "Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition states" *Israel Journal of Chemistry*, 33(4): 449-454 (1994).
58. Gonzalez Carlos and Schlegel H. Bernhard, "An improved algorithm for reaction path following" *Journal of Chemical Physics* 90(4): 2154-2161 (1989).
59. Gonzalez Carlos and Schlegel H. Bernhard. "Reaction path following in mass-weighted internal coordinates" *Journal of Physical Chemistry* 94(14): 5523-5527 (1990).
60. Keith Todd A. and Bader Richard F. W. "Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations". *Chemical Physics Letters* 210(1-3): 223-231 (1993).
61. Cheeseman James R., Trucks Gary W., Keith Todd A. and Frisch Michael J., "A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors". *Journal of Chemical Physics* 104(14): 5497-5509 (1996).
62. Dodds Janet L., McWeeny Roy and Sadlej Andrzej J., "Self-consistent perturbation theory. Generalization for perturbation-dependent nonorthogonal basis set." *Molecular Physics* 34(6): 1779-1791 (1977).
63. Wolinski Krzysztof, Hinton James F. and Pulay Peter, "Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations." *Journal of the American Chemical Society* 112(23): 8251-8260 (1990).
64. Aitken Alan R., Arumugam S., Mesher Shaun T. E. and Riddell Frank G., "Natural abundance ³³S NMR spectroscopy. The first spectra of several major compound types" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 225-226 (2002).

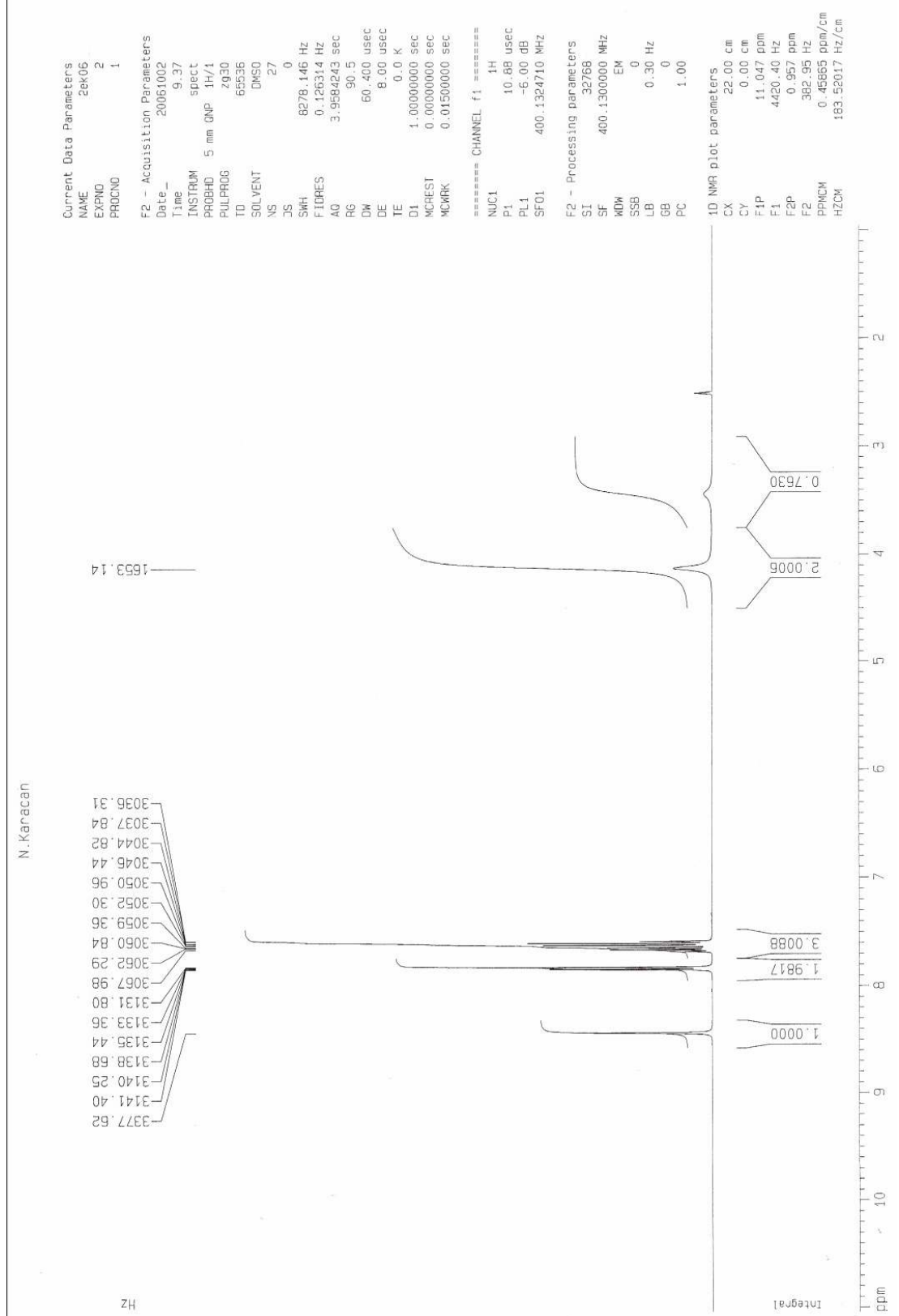
EKLER

EK-1 Bsh'ın IR Spektrumu



Şekil 1.1. Bsh'ın IR spektrumu KBr içerisinde oda sıcaklığında çekilmiştir

EK-2 Bsh'n NMR Spektrumları (^1H)



EK-2 (Devam) Bsh'in NMR Spektrumları (^1H)

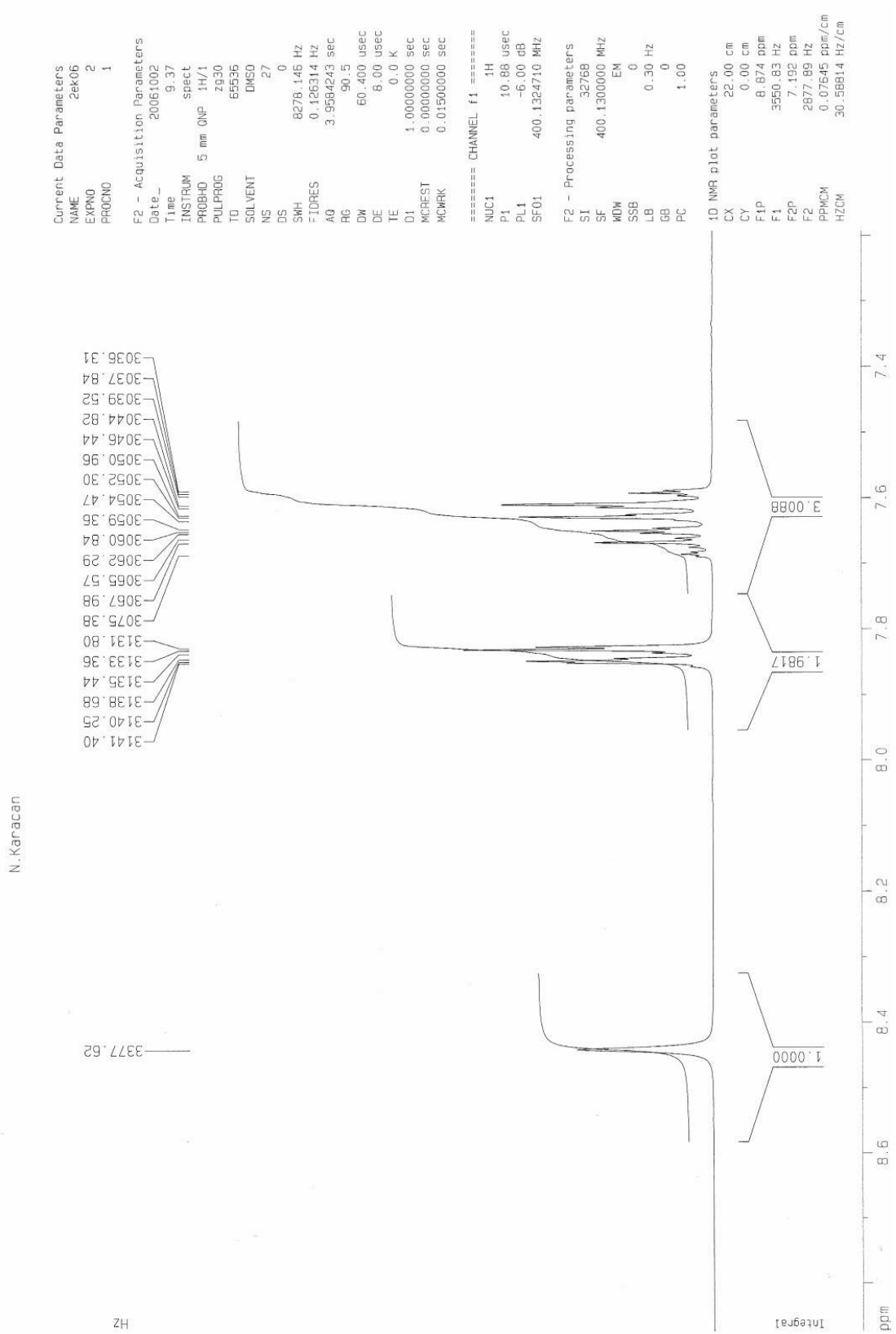
Current data set:

NAME = 2ek06 EXPNO = 2 PROCNO = 1
 USER = guest DU = C:/Bruker/XWIN-NMR

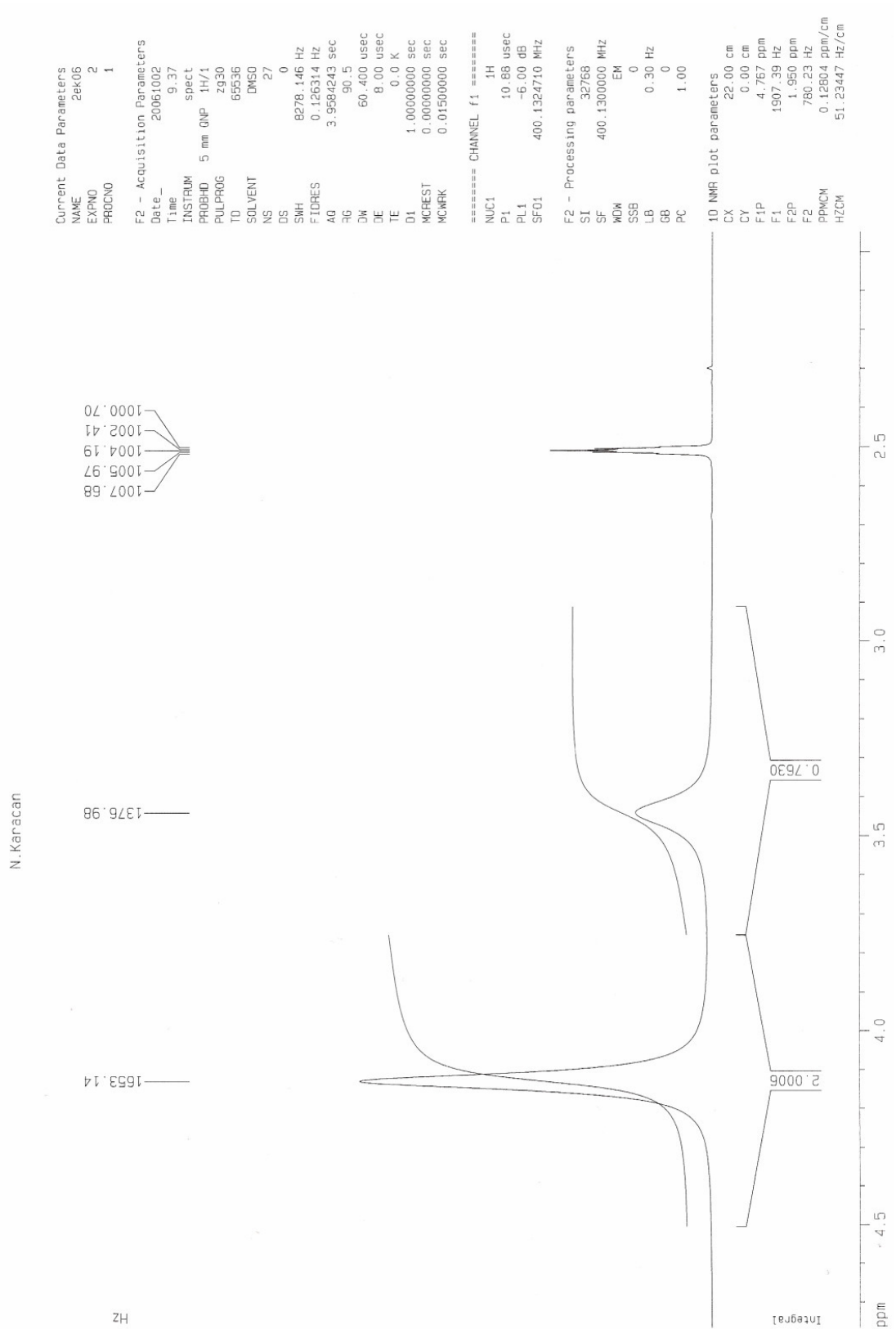
MI=0.50 cm, MAXI=10000.00 cm, PC=1.000

Peak-Nr	Frequency [Hz]	Frequency [ppm]	Intensity [cm]	Integral
1	3377.618	8.4413	2.43	
Int-Reg: 1	8.5822	8.3234		1
2	3141.401	7.8510	2.60	
3	3140.251	7.8481	3.34	
4	3138.676	7.8441	1.76	
5	3135.441	7.8361	1.08	
6	3133.364	7.8309	4.43	
7	3131.801	7.8270	3.16	
Int-Reg: 2	7.9540	7.7463		1.98174
8	3075.380	7.6860	0.58	
9	3067.978	7.6675	2.10	
10	3065.565	7.6614	0.69	
11	3062.289	7.6532	1.31	
12	3060.839	7.6496	2.16	
13	3059.360	7.6459	1.08	
14	3054.470	7.6337	0.68	
15	3052.302	7.6283	3.45	
16	3050.963	7.6249	1.55	
17	3046.436	7.6136	2.07	
18	3044.822	7.6096	3.85	
19	3039.515	7.5963	0.65	
20	3037.844	7.5921	1.49	
21	3036.313	7.5883	0.88	
Int-Reg: 3	7.7463	7.4805		3.00884
22	1653.144	4.1315	0.78	
Int-Reg: 4	4.5049	3.7535		2.00063
Int-Reg: 5	3.7535	2.9107		0.763009

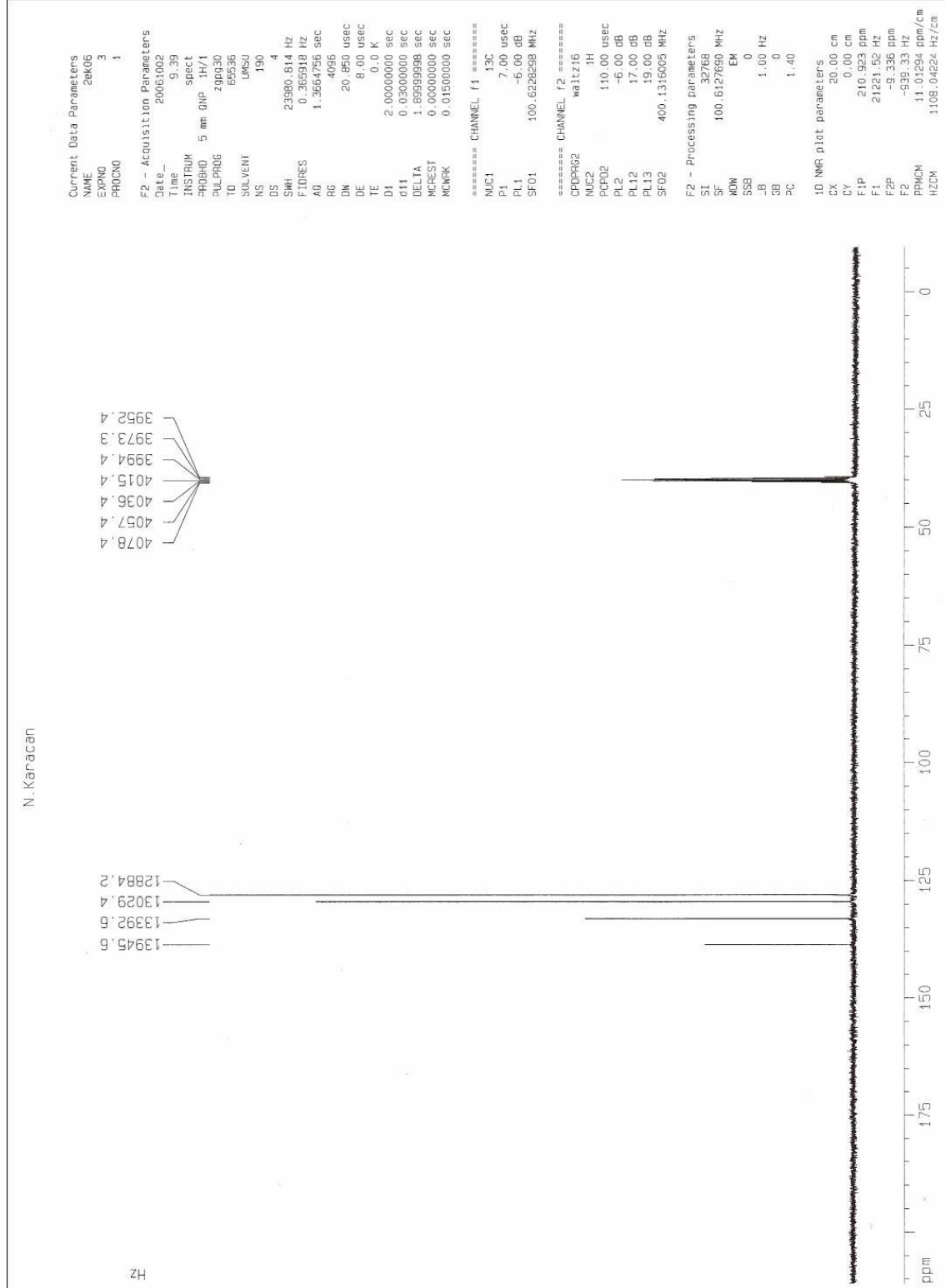
EK-2 (Devam) Bsh'in NMR Spektrumları (^1H)



EK-2 (Devam) Bsh'in NMR Spektrumları (^1H)



EK-2 (Devam) Bsh'in NMR Spektrumları (^{13}C)

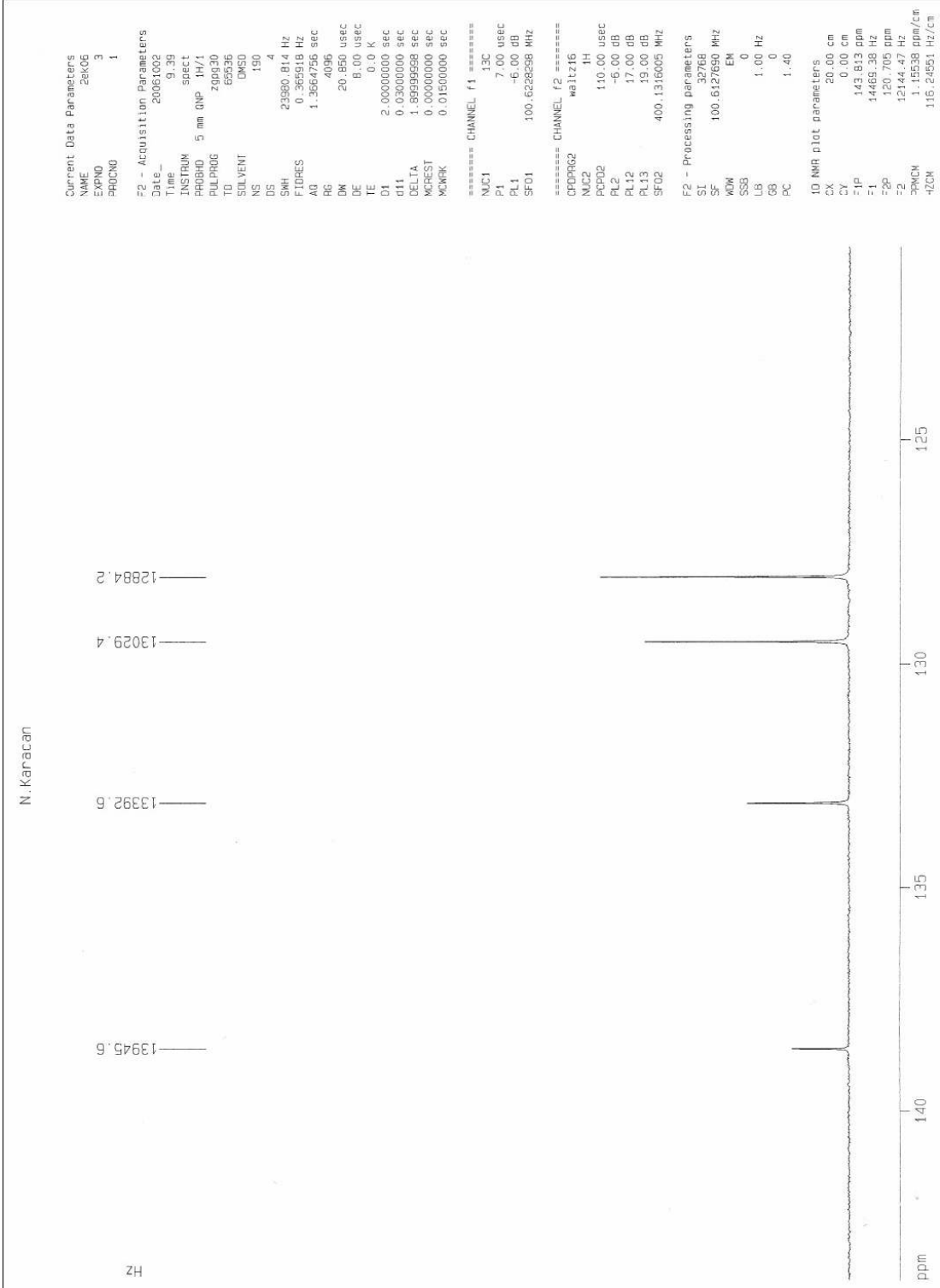


EK-2 (Devam) Bsh'in NMR Spektrumları (^{13}C)

DU=C:/Bruker/XWIN-NMR, USER=guest, NAME=2ek06, EXPNO=3, PROCNO=1
F1=210.923ppm, F2=-9.336ppm, MI=0.00cm, MAXI=10000.00cm, PC=1.400

#	ADDRESS	[Hz]	FREQUENCY	[PPM]	INTENSITY
1	11075.7	13945.637	138.6070	3.03	
2	11831.3	13392.646	133.1108	5.36	
3	12327.6	13029.416	129.5006	10.98	
4	12526.0	12884.203	128.0573	12.72	
5	24558.5	4078.418	40.5358	0.64	
6	24587.2	4057.376	40.3267	1.99	
7	24616.0	4036.355	40.1177	3.91	
8	24644.6	4015.369	39.9091	4.57	
9	24673.3	3994.370	39.7004	3.92	
10	24702.1	3973.325	39.4913	1.96	
11	24730.6	3952.437	39.2836	0.57	

EK-2 (Devam) Bsh'in NMR Spektrumları (¹³C)



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZDEMİR Murat
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.05.1980 Yozgat
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (543) 682 38 32
e-mail : mratozdemir@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü	2004
Lise	Yozgat Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-	Elit Un A.Ş.	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, tarih, ekonomi