

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**P-[N, N- biss (2-CHLOROETHYL), AMINO] BENZALDEHYDE-4-PHENL
THOSEMICARBAZON MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK SPEKTROSKOBİK VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİ TEORİK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem GÜNEŞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf ATALAY

Haziran 2020

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Çiğdem GÜNEŞ

25.../5.2020



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Yusuf ATALAY'a teşekkür ederim.

Bu çalışmam ve ömrüm boyunca maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen kıymetlilerim annem Hatice GÜNEŞ, babam Mustafa GÜNEŞ kardeşlerim Didem KUŞÇU, Çetin Güneş ve varlığı yaşama sebebimiz olan canımız Asya KUŞÇU'ya göstermiş oldukları sabırdan dolayı teşekkür ederim

Tüm iş ve çalışma hayatım boyunca bilgi, birikimini ve desteklerini esirgemeyen yol arkadaşım Erkan TUĞCU' ya teşekkür ediyorum.

Ayrıca değerli arkadaşlarım Sümeyye ALTÜRK, Pervin SOYAK ve Elif Gizem ÇETİN'e çalışma boyunca desteklerini esirgemedikleri için onlara da teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	4
2.1. Infrared Spektroskopisi	5
2.1.1. İki atomlu moleküllerin titreşimleri	5
2.1.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri	6
2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	7
2.3. UV-Vis Spektroskopisi	8
2.3.1. Analitik uygulamalar.....	9
BÖLÜM 3.	
HESAPLAMA METODLARI.....	11
3.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar	11
3.1.1. Schrödinger denklemi	12
3.1.2. Born-oppenheimer yaklaşıklığı	13
3.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	14

3.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri	15
3.2.2. Hartree fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF).....	15
3.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)	16
3.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması	19
3.3.1. Slater tip orbitaller.....	20
3.3.2. Gaussian tip orbitaller	21

BÖLÜM 4.

P-[N,N-biss(2-CHLOROETHYL), AMINO]BENZALDEHYDE-4-PHENL THOSEMİCARBAZON' ISPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİ TEORİK

OLARAK İNCELENMESİ	24
4.1. Yapısal Parametreleri	24
4.2. Infrared Spektrumu	27
4.3. Kimyasal Kayma Değerleri	32
4.4. Elektronik Özellikler ve FMO Enerji.....	33
4.5. Doğrusal olmayan Optik Analiz.....	37
4.6. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi	38
4.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi	41

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER	42
-------------------------	----

KAYNAKLAR	44
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	52
----------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Hartree	: Hartree birimi (27.192 eV)
$\vec{B}_0$	: Dış manyetik alan vektörü
$\vec{\mu}$	: Manyetik moment vektörü
$\hat{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
$\vec{I}$	: Açısal momentum
μ	: Etkin kütle
B3LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma Metodu
$c_{\mu i}$	: Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
DMPP	: 3,5-dimetilpirazolinium pikrat
e	: Elektron yükü ($1e=1.6 \times 10^{-19}C$)
E_{top}	: Sistemin toplam enerjisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
FT-NMR	: Fourier dönüşümlü nükleer manyetik rezonans
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
h	: Planck sabiti
$\hbar$	: h Planck sabitinin 2π ' ye bölümü
H_0	: Manyetik alan şiddeti
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
HSEH1PBE	: Tüm Heyd-scuseria-emzerhof fonksiyonlarının önerilen versiyonu
I	: Çekirdek spini
IR	: Infrared
J	: Spin yarıma sabiti
LSD	: Liserjik Asit Dietilamid
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)

ppm	: Milyonda bir kısım (parts per million)
$T_{\text{ç}}$	: Çekirdeğin kinetik enerjisi
TMS	: Tetrametilsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)
UV	: Ultraviyole
$V_{\text{çç}}$	: Çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi
$V_{\text{çe}}$	: Çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi
V_{ee}	: Elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi
Γ	: Jiromanyetik oran, düzlem dışı açılı bükülmesi
Δ	: Açılı bükülme titreşimi
ΔE	: Enerji farkı
δ_s	: Makaslama
Z	: Relative spin polarizasyonu
Λ	: Dalga boyu
ρ_r	: Sallanma
Σ	: Perdeleme sabiti
T	: Burulma, kırılma
ν	: Frekans, gerilme titreşimi
Ψ	: Dalga fonksiyonu
Ω	: Larmor frekansı
Ω	: Dalgalanma

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül	6
Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması.....	23
Şekil 4.1. CEAB-4 PTSC molekülünün şematik gösterimi.	24
Şekil 4.2. CEAB-4 PTSC molekülünün a) deneysel ve b) B3LYP ile elde edilen moleküler yapısı.....	25
Şekil 4.3. . CEAB-4 PTSC molekülünün a) teorik ve b) deneysel IR spektrumu ..	29
Şekil 4.4. CEAB-4 PTSC molekülünün teorik soğurma dalga boyu	34
Şekil 4.5. CEAB-4 PTSC molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri.	36
Şekil 4.6. CEAB-4 PTSC molekülünün B3LYP ile alınan MEP yüzeyi.	41

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	4
Tablo 2.2. Infrared spektral bölgeler.....	5
Tablo 4.1. CEAB-4 PTSC molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	26
Tablo 4.2. CEAB-4 PTSC molekülünün için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1}).	31
Tablo 4.3. CEAB-4 PTSC molekülünün kimyasal kayma değerleri (ppm).....	33
Tablo 4.4. CEAB-4 PTSC molekülü için deneysel ve teorik elektronik soğurma dalga boyları, önemli elektronik geçişler.	35
Tablo 4.5. CEAB-4 PTSC molekülü için hesaplanan dipol moment (μ , Debye), statik kutuplanabilirlikler ($\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$, 10–24 esu) ve 1. mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, 10–30 esu) parametreleri.....	38
Tablo 4.6. CEAB-4 PTSC molekülünün B3LYP ve PBEPBE yöntemleri ile NBO analizi.	40

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Phenly, Thiosemicarbazone, p [N,N-bis (2-chloroethyl) amino] benzaldehyde -4- fenil tiyosemikarbazon DFT, ¹H ve ¹³C NMR, IR Spektrumu, NLO ve NBO analizi, CEAB-4 PTSC, PBEPBE, B3LYP.

Gaussian 09W ve GaussianView 5 paket programı yardımıyla B3LYP ve PBEPBE yöntemleri ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak p[N,N-bis (2-chloroethyl)amino]benzaldehyde-4-fenil tiyosemikarbazon (CEAB-4 PTSC)molekülü optimize edilerek en kararlı durumda bağ uzunluğu ve bağ açısı gibi yapısal parametreler hesaplandı. Daha sonra IR spektrumu çizildi ve titreşim işaretlemeleri yapıldı. ¹H ve ¹³C NMR değerleri elde edildi ve titreşim spektrumu incelemesiyle yapı çözümlemesi yapılmaya çalışıldı. Elde edilen veriler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerine (NLO) bakıldı ve doğal bağ orbital (NBO) analizi yapıldı. Optik parametreler incelendi

**THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC AND SPECTROSCOPIC
PROPERTIES OF P-[N,N-bis(2-CHLOROETHYL),AMINO]BENZALDEHYDE-4-
PHENYL THIOSEMICARBAZON**

SUMMARY

Keywords: Phenyl, Thiosemicarbazone, p [N,N- bis (2 – chloroethyl) amino] benzaldehyde -4- phenyl thiosemicarbazone, DFT, ^1H ve ^{13}C NMR, IR Spectrum, NLO and NBO analysis, CEAB-4 PTSC, PBEPBE, B3LYP.

With the help of Gaussian 09W and Gaussian View 5 package program, structural parameters of p [N,N-bis (2-chloroethyl) amino] benzaldehyde -4- phenyl thiosemicarbazone molecule in the most steady state such as bond length and bond angle have been calculated through performed geometric optimization and by using B3LYP and PBEPBE methods and 6-311 ++ G (d, p) basic set. Then vibrational spectrum has been constructed and detailed assignments of vibrational modes have been carried out. ^{13}C and ^1H NMR chemical shifts have been calculated and the structural analysis have been investigated with the help of the vibrational spectrum. The obtained data have been compared with experimental results. Nonlinear optical properties (NLO) of the molecule have been observed and natural bond orbital (NBO) analysis have been performed. Optical parameters have been examined.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bir sistemin işleyişini anlamak için daima ilk yapılması gereken sistemi oluşturan parçalardan en küçüğünü incelemektir. Evrende her maddede olduğu gibi maddelerin özelliği maddeyi oluşturan moleküllerin özelliklerine, bu özellikler (fiziksel ve kimyasal) ise yapılarında bulundurdıkları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanılmaktadır. Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Bu özellikler deneysel ya da teorik olarak elde edilebilmektedir. Moleküler mekanik ve kuantum kimyasal yöntemlerle hem gerçek hem de hipotez niteliğindeki sistemlerle incelenirken, deneysel yöntemlerde ise sadece gerçek olan sistemler incelenilmektedir [1].

Tiyosemikarbazonun derin biyomedikal özellikleri, yapısal çeşitliliği, kromojeniği, iyon algılaması ve fotoizomerizm yetenekleri sayesinde büyük ilgi görmüştür [2]. Tiyosemikarbazonun uzun zincir yapıları nedeniyle çok esnektir ve çeşitli metal iyonlarıyla bağlantılar oluştururlar [3]. Esneklik ve biyoaktivite özellikleri tiyoamino gruplarına ek olarak imino grubunun ($-N=CH-$) varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Tiyosemikarbazon bileşikler antibakteriyel, antifungal ve antitümör ajanları olarak kullanılmıştır [4,5].

İlk olarak 1946 yılında antitüberküloza karşı etkili olduğu belirlenen tiyosemikarbazonların kimyadaki, biyolojideki ve ilaç sektöründeki uygulamaları gün geçtikçe artmaktadır (John ve ark. 2004; Yogeeswari ve ark. 2006). Tiyosemikarbazonlar tüberküloz, lepra, grip, çiçek hastalığı, romatizmaya karşı pestisit olmalarının yanı sıra antikanserojik, antifungal ve antibakteriyel özelliklere de sahiptirler (Singh ve ark. 1978, El-Shazly ve ark. 2005). Tiyosemikarbazonların sahip olduğu bu özelliklerin yanı sıra 2002 yılında Du ve ark.'ları yaptıkları çalışmada, her

yıl yaklaşık 50.000 insanın ölümüne neden olan sıtma hastalığına karşı bu bileşiklerin etkili olduklarını göstermiş ve bu hastalığa karşı ilaç aktif maddesi olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Diğer taraftan, protein-DNA sistemlerinde çeşitli düzenleyici aşamalar için tiyosemikarbazonların etkili olabildikleri vurgulanmıştır (Kovala-Demertzi ve ark. 2001). Bu türlü çalışmalar genellikle tiyosemikarbazonların yanı sıra bunların özellikle ağır metallerle 70 verdikleri komplekslerin stereokimyaları üzerine olmuştur. Çünkü tiyosemikarbazonların aktifliklerinin, biyolojik sistemlerde eser miktarda bulunan metal iyonları ile şelat oluşturmalarından ileri geldiği düşünülmektedir (Singh ve ark. 1978, Mostafa ve ark. 2000). Yapılan bazı çalışmalarda, oluşan tiyosemikarbazon kompleksinin, tiyosemikarbazona göre daha fazla biyolojik aktiviteye sahip olduğu da belirlenmiştir (Chandra ve Kumar 2004, Ferrari ve ark. 2001). Bundan dolayı, tiyosemikarbazonların ağır metallerle verdikleri kompleksler, kimyacılar için de ilgi çekici bir alan olmuştur. Özellikle heterosiklik tiyosemikarbazonlar biyolojik aktivitelerinden dolayı büyük öneme sahiptirler. Bu nedenle, bu ligandların metal kompleksleri geniş bir kullanım alanı bulmuştur (West ve ark. 1997) [6].

Yapılan deneyler ve araştırmalar sonucunda çeşitli triazoller [7] ve tiyosemikarbazid Schiff bazları üreaz inhibitörleri olarak da bulunmuştur [8,9]. Üreaz yaygın olarak doğada, topraklarda ve bakteri gibi çeşitli mikroorganizmalarda bulunmaktadır. Bakteriler üreazın yol açtığı hastalıklara [10] büyük ölçüde katkı sağlar. Üre, kristalize olan ilk enzimdir Ağır metal Schiff baz türevlerinin insanlarda toksik olduğu kanıtlanmıştır [11,12]. *Helicobacter pylori*'nin üreazının aktivitesinde Sindirim hattında kansere neden olabilecek ülser ve peptide neden olmaktadır [13,14] . Üreaz aktivitesinin küçük moleküller ile inhibe edilmesi İnhibitörlerin bulaşıcı hastalıkların tedavisi için önemlidir.

Tiyosemikarbazonun içerisindeki tirozinazın aktif bölge dönüşümleriyle kozmetik ve cilt kanseri tedavisinde kullanılır. Dünya üzerinde cilt kanseri hastalığı son zamanlarda iki katına çıkmıştır. Bu dönüşüm; Tirozinazın aktif bölgesinde ki iki bakır atomunun önce 3,4–dihidroksifenilalanin sonrasında da oksidasyonu bir orto kinonuna (dopakinon) dönüşmesi sonucu Dopakinone de dönüştürülerek; çeşitli reaksiyonlar

yoluyla kahverengi ile siyah melanin elde edilir. Kanserle sebep olan melanin deri melanositlerinde üretilen pigmentleri memeli derisinde beyin, göz ve iç kulak dokularda bulunur ve morötesi ışınlar, radyasyon ve güneşten korunmayı sağlar. . Siyah ciltli olan insanlar ultraviyole ışınların ve radyasyonun hücre üzerinde ki fiziki ve/veya kimyasal etkilerinden (mutojenik etki) açık tenli insanlara göre daha iyi korunur. Açık tenliler cilt kanseri için yüksek risk altındadır. Melanom cilt tümörünün en agresif ve potansiyel olarak öldürücü şeklidir ve epidermisin ve gözün bazal tabakası içinde bulunan pigment üreten melanositlerden kaynaklanır. Kozmetikte çeşitli tirozinaz inhibitörleri de kullanılmıştır. Bunlar cilt beyazlatıcı ajanlar olarak kullanılır [15,16]. Tirozinazın aromatik olarak inhibe edilebildiği iyi bilinmektedir. Tiyosemikarbazonlar, antibakteriyel, antimalaria ve antitümoral gibi potansiyel terapötik aktiviteleri nedeniyle de dikkat çekmiştir [17,18] Tiyosemikarbazonların metal kompleksleri karışık olmayan ligandlardan daha fazla aktivite ve daha fazla biyolojik etki gösterir [19].

Tiyosemikarbazonlar (TSC) çeşitli bileşikler grubudur ve metal ile bağlandığında son derece ilginç özelliklere sahip yapılar elde edilir. Çeşitli kanser hücre hatlarına karşı anti-tümör özelliklerinin yanı sıra merkezlerin ve birçok anti-bakteriyel özellik gösterdiği de bildirilmiştir [20-21]. Bu bileşiklerin demir şelatörü olarak hareket ettiği bilinmektedir.

Bu çalışmada, Gaussian 09W [22] ve Gauss View 5 [23] paket programları kullanılarak CEAB-4-PTSC molekülünün geometrik optimizasyonu ve titreşim frekansları hesaplandı. Geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesabı, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kaymaları, infrared titreşim frekans değerleri ve elektronik geçişler B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu) [24,25] ve HSEHP1PBE (Heyd-scuseria-emzerhof fonksiyonlarının önerilen versiyonu) [26] uygulamaları ile 6-311++G(d,p) [27] baz seti kullanılarak teorik olarak elde edildi. Kimyasal kaymalar ise nükleer manyetik hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan GIAO yaklaşımı [29] ile elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

Madde ile ışın arasındaki etkileşimleri ve bu etkileşim sonucu maddenin atomik veya moleküler özelliklerindeki değişimleri Spektroskopi bilim dalıyla incelenir. Spektroskopik yöntemlerde maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenebilir ve nitel ya da nicel analizler yapılabilir. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri incelemek için “ Atomik Spektrum“, atomların molekül içindeki kararlılığını ve moleküller arası etkileşimleri araştırmak için “Moleküler Spektroskopi”den yararlanılmaktadır [30].

Elektromanyetik ışınımın molekül ile etkileşmesi sonucu molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler oluşmaktadır. Elektromanyetik ışınımın enerjisinin şiddetine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılmaktadır (Tablo 2.1.) [30].

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga Boyu	Spektroskopi Türü
Radyo frekansı	10m-1m	NMR
Mikrodalga	1cm -100µm	ESR ve moleküler dönme
Kırmızı-altı/Infrared	100µm-1µm	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür bölge ve Mor Ötesi	1µm- 10nm	Elektronik geçişler (Dış e-)
X-Işınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler (İç e-)
Gama (γ)Işınları	100pm-10pm	Nükleer geçişler

2.1. Infrared Spektroskopisi

2.1.1. İki atomlu moleküllerin titreşimleri

İnfrared spektroskopisinde numune incelirken, infrared bölgede bulunan tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanarak geçen veya soğurulan ışık incelenilmektedir [31]. Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi guruplar tarafından soğrulmasının ölçümüne dayalı bir yöntem sentezidir. Bu ışın enerjisinin soğrulabilmesi için dipol momentinin değişmesi gereklidir. Yani molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, μ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşmeli, ve bu titreşim spektrumu infrared bölgede gözlenilmektedir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın orta ve uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır. Bunlar Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. İnfrared spektral bölgeler.

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 – 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

İki atomun elektronik düzenlenme sonucunda bu iki atom arasında kararlı bir bağ oluşmaktadır. Her iki atom pozitif yüklü çekirdekler arasındaki itme kuvveti ve ikisi etrafındaki elektron bulutlarının çekirdekleri çekmesi gibi karşılıklı kuvvetler etkisi altında belli bir denge uzaklığında durmaktadır. Bu durumda kuvvetler dengelenmiştir ve sistemin toplam enerjisi minimumdandır. Atomlar birine doğru yaklaştırılarak sıkıştırılırsa itici kuvvet hemen artmakta, aksine atomları ayrılacak biçimde çekilirse çekme kuvvetlerinden dolayı moleküller bir araya gelmeye çalışmaktadır. Bağ uzunluğunu bozacak her türlü teşebbüs bir enerji girişini gerektirmektedir. Minimum enerji durumunda ise atomlar arasındaki uzaklığa bağ uzunluğu denilmektedir. Bağın uzaması ve sıkışması bir yayın durumuna benzetilmektedir (Şekil 2.1) [32].



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül

ve Hooke yasasına uyar.

$$f = -k(r - r_{den}) \quad (2.3)$$

Burada, f : Geri çağırıcı kuvvet, k : Kuvvet sabiti, r : Çekirdekler arası uzaklık. Bu durumda enerji eğrisi parabol şeklindedir ve enerji ifadesi

$$E = \frac{1}{2}k(r - r_{den})^2 \quad (2.4)$$

Bişiminde yazılır. İki atomlu molekülün bu modeli harmonik titreşici olarak bilinir.

2.1.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titreşimlerin sayısını ve çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkün olmaktadır. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titreşim bulunmaktadır. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denilmektedir. Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanılabilmektedir. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gereklidir. N adet noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam $3N$ tane bir koordinat takımı gereklidir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelmektedir. Bu yüzden N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ dir. Bir molekülün hareketi tanımlanırken; molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle

merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir deyimle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önüne alınır. Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gerekmektedir. Bu yüzden bu hareketin serbestlik derecesi $3N$ dir. Molekülün bir bütün olarak dönmesinin tanımlamak için ise üç serbestlik derecesi daha gerekmektedir. Geri kalan $3N - 6$ serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgili olmakla beraber molekül içindeki olası titreşim sayısını göstermektedir [39]. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade etmektedir. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterli olacaktır. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı $3N-5$ 'dir. $3N-6$ veya $3N-5$ titreşimlerinin her biri normal mod olarak adlandırılmaktadır [33].

2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 4-900 MHz (75 m-0,33 m) aralığındaki radyo frekansı bölgesinde yer alan elektromanyetik ışınların absorpsiyonunu ölçme esasına dayanmaktadır. NMR olayında atomların çekirdekleri devreye girerken; Ultraviyole, görünür bölge ve infrared ışınların absorpsiyonunda atomların dış kabukları söz konusudur. 1924'te Pauli tarafından NMR spektroskopisinin teorik temelleri atılmıştır. Pauli bazı çekirdeklerin spin özelliği taşıdığını ve manyetik momente sahip olduğunu, dolayısıyla çekirdeklerin bir manyetik alana maruz kalınca, spin hallerinin enerjilerinin yarılacağını öne sürmüştür. Bu teoriyi izleyen on yıl içinde, Pauli' nin postülları deneylerle doğrulanmıştır. 1946'da birbirinden bağımsız çalışan Bloch (Stanford üniversitesi) ve Purcell (Harvard üniversitesi) kuvvetli bir manyetik alanda, alanın indüklediği enerji seviyesi yarılmasının bir sonucu olarak, çekirdeklerin elektromanyetik ışınları absorbladığını ilk gösterenlerdir.

1952 Nobel fizik ödülünü bu iki fizikçi çalışmaları sonucu paylaştılar [34].

Atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olguya NMR denir. NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışarıdan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi bir elektromanyetik dalganın etkisiyle bozulur. Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momenti yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alana ters yönde olan yüksek enerjili bir seviye diğeri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirirken o frekansta bir rezonansın meydana geldiği gözlemlenir. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntülemede gözlemlenen bu rezonans kullanılır. Bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için NMR spektroskopisi kullanılan başlıca tekniklerdendir.

Ramsey tarafından kimyasal kaymanın genel kuramı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu incelemede, kimyasal kaymanın, bir elektronun uygulanan dış manyetik alanla etkileşmesi ile bir çekirdeğin bir elektronla aynı anda etkileşmesi gibi iki aşamalı bir etkileşmeden kaynaklandığını düşündürmüştür. Bu nedenle kimyasal kaymanın kuramsal incelenmesi iki ayrı kesimde ele alınmakta; bunlardan birisi dış manyetik alan etkisiyle molekül içinde oluşturulan elektrik akımını hesaplamak, ikincisinde de bu elektrik akımının çekirdeğin bulunduğu yerde oluşturduğu iç Manyetik Alan olarak isimlendirilen alanı hesaplamaktır. Sistem üzerine uygulanan dış manyetik alan öncelikle küresel yapıdaki elektron dağılımında bir kutuplanma oluşturmaktadır. Yani molekül içinde doğan bir elektriksel akım çekirdeğin bulunduğu yerde indüksiyon yolu ile bir manyetik alan oluşturmaktadır [35].

2.3. UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis spektroskopisi 160–780 nm dalga boyları arasında monokromatik ve I_0 şiddetinde olan bir ışık, kalınlığı b olan bir hücrede bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından soğurulması ile şiddet azalır ve I olarak hücreyi terk etmektedir. Bu spektroskopi hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya soğurmanın (A)

ölçümüne dayanmaktadır. UV–Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılır.

UV–Vis spektroskopisinde maddenin soğurduğu enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkarır ve dolayısıyla morötesi ve görünür bölge spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir.

UV–Vis cihazı yardımıyla bir spektrum haline dönüştürülen molekül bir elektronu uyaracak enerjiye sahip UV–Vis ışını tarafından soğurulur. Bu elektronik uyarılma esnasında titreşim ve dönme enerji seviyelerine de soğurma bandına dönüşüm gözlemlenir bunun sebebi de bir uyarma söz konusu olduğundan dolayı dalga boyuna karşı soğurma şiddeti olarak çizilen spektrumlar çizgi şeklinde olmayıp soğurma çizgisi genişlemektedir [36].

2.3.1. Analitik uygulamalar

UV analiz için, çoğunlukla kuvars (silika) hücreler kullanılır. Fakat özellikle 220 nm'nin aşağısında kullanılacak olanları çok pahalıdır. Ayrıca genellikle birbirinin hemen hemen aynı bir çift hücre olarak da satın almak gerekir. UV ölçmelerinin duyarlılıkla yapılabilmesi için bir çift hücrenin tamamen aynı oluşu, her birini saf çözücü veya örnek çözeltisiyle doldurarak referans ve örnek bölmelerine yerleştirmek ve UV spektrumunu almakla denenir. Bu "fark spektrumu" nun örnek ve referans bölmeleri boş olduğu zamanki çizgiden sapması, hücrelerin uyuşmazlığını gösterir. Hücreler, bir defa böyle kalibre edilirse, her defasında ölçmek için aynı hücre kullanılmalıdır.

UV spektrometresinde kullanılan hücrelerin optik yüzeylerinin korunmasına çok özen gösterilmelidir. Elle değmemeli ve silmek için mercek temizliğinde kullanılan kâğıtlar kullanılmalıdır. Hücrelerin doldurulması ve boşaltılması bir pipet ile yapılmalı ve hücreler hiçbir zaman içindekiler dökülerek boşaltılmamalıdır. Silika hücreler, derişik alkaliye ve bikromat çözeltisine daldırılarak temizlenemez, çünkü bu maddeler silikanın yapısına girerek sonraki çalışmalarda safsızlık oluştururlar. Kullandıktan

sonra hücrelerin su veya ethanol ile çalkalanması temizlik için yeterlidir veya deterjan çözeltisine daldırılan pamuklu çubuklar kullanılır. Yüzeyleri çizilmiş ve kazınmış hücreler artık işe yaramaz.

UV analizleri için kullanılacak bir çözücünün, spektrumu alınacak bileşik ile aynı bölgede soğurma yapmaması gerekir. Çift ışıma demetli spektrometreler, örnek çözeltinin soğurganlığından saf çözücünün soğurganlığını çıkararak örneğin soğurganlığını kaydederler. Görünür bölgede (400-700 nm) renksiz herhangi bir çözücü kullanılabilir. UV analizleri için en çok kullanılan çözücüler, % 95'lik etanol, su, Eter, alkanlar, asetonitril ve kloroformdur. % 95'lik etanol, mutlak etanole tercih edilir. Çünkü mutlak etanol eser miktarda benzen içerebilir. Spektrumun ince yapısı görmek istenirse hekzan veya diğer alkanlar kullanılır. En iyisi "spektroskopik saflıkta" çözücü satın almaktır. UV analizlerinde, örneğin çözücüyle reaksiyona girmemesine de dikkat etmek gerekir (Erdik 1998) [37].

BÖLÜM 3. HESAPLAMA METODLARI

Atom ve moleküllerin özelliklerini belirlemenin başlangıç noktası Schrödinger denkleminin çözümündedir. Schrödinger denklemini tam olarak çözebileceğimiz tek sistem hidrojen atomudur. Çok elektronlu bir atom veya molekül için Schrödinger denkleminin içerdiği matematiksel zorluklardan dolayı tam olarak çözülememektedir. Çözüm için yaklaşık yöntemler kullanmak gereklidir ki bu bölümde moleküler modellemede kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerin dayandığı temel ilkeler ve yaklaşım yöntemlerine dair bilgi verilmiştir.

3.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar

Kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Schrödinger denklemi çözülerek molekülün enerjisinin ve ona bağlı özelliklerinin elde edilmesi sağlanır. Schrödinger denkleminin tam çözümü küçük sistemler dışında mümkün değildir (Ermeç 2007) [38].

Moleküler mekanik yöntemler apolar çözeltilerde organik molekülleri çalışmada çok güçlü olmuştur. Bu tür metotlar; bağ gerilmesi, açılı bükülmesi, burulma, atomların ve moleküllerin bağ yapmayan (dispersiyon çekim, değiş-tokuş itmesi ve elektrostatik etkileşim) enerjilerini temsil etmek için basit analitik fonksiyonları kullanır. Bu analitiksel fonksiyonlar ve bunların birinci ve ikinci türevleri hızlı ve verimli bir şekilde değerlendirilebilir ve böylece bu metot daha büyük moleküllere uygulanabilir (Kollman 1985) [39].

3.1.1. Schrödinger denklemi

Doğadaki tüm kavramlar hem parçacık hem de dalga karakteri göstermektedir. Schrödinger denkleminin enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olmasıyla ihtiyaç gereksinimini arttırmaktadır.

Bir molekülün enerjisi ile Kuantum mekaniğini buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini belirlemek için Schrödinger eşitliğini sağlamak gerekmektedir ve Schrödinger denkleminin sonucu dalga fonksiyonunu vermektedir. Bu dalga fonksiyonundan sistemin bütün fiziksel özellikleri sonuçlanabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (3.1)$$

Şeklindedir. (3.1)'de belirtildiği gibi Ψ dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve $\hat{H}$ Hamiltoniyen operatörüdür. ∇^2 Laplace operatörü, V potansiyel enerji operatörü ve $\hbar$, h Planck sabitinin 2π ye bölümü ($\hbar/2\pi$) olmak üzere Hamiltoniyen operatörü:

$$\hat{H} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (3.2)$$

Olarak tanımlanmaktadır. Buna göre V potansiyeli içerisinde hareket eden ve Ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacığın Schrödinger denklemi şu şekildedir;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V\Psi(r,t) \quad (3.3)$$

(3.3)'te bir parçacık için Schrödinger denklemi verilmiş ve Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için geçerli olmaktadır. Schrödinger denkleminin birden fazla elektron içeren bir sistem için de çözülebilir olması için bazı yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilmektedir;

$$E_{Top} = T_{\text{ç}} + T_e + V_{\text{çe}} + V_{ee} + V_{\text{çç}} \quad (3.4)$$

Burada E_{top} sistemin toplam enerjisini, $T_{\text{ç}}$ çekirdeğin kinetik enerjisini, T_e elektronların kinetik enerjisini, $V_{\text{çe}}$ çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisini, V_{ee} elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisini, $V_{\text{çç}}$ çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisini ifade etmektedir.

Schrödinger denklemi; çok elektronlu bir sistem için tam olarak çözülemez. Bu denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmakta ve 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyası bu yaklaşımlardan en yaygınıdır. Kuantum kimyasının ilk yıllarında önerilen Born-Oppenheimer yaklaşımı Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiştir [40].

3.1.2. Born-oppenheimer yaklaşıklığı

Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan birincisi Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşım genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirmektedir.

Bu yaklaşım; bir çekirdeğin kütlesi (protonun kütlesi) (1.673×10^{-27} kg), bir elektronun kütlesinden (9.11×10^{-31} kg) 1840 kat daha fazla olduğundan dolayı kullanılmaktadır. Elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda belirgin tepki gösterirler bunun sebebi de çekirdeğin elektronlara göre çok yavaş hareket etmesidir. Bu yüzden bir moleküler sistemdeki elektron dağılımını, çekirdeklerin konumuna göre değil, elektronların hızlarına göre incelemek gerekir. Sabit çekirdek alanı başka bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir. Hamiltoniyen denklemi; moleküler sistem için bu yaklaşıma göre aşağıdaki gibi yazılır:

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{\text{çek}}(\vec{R}) + V_{\text{çek-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{\text{çek}}(\vec{R}) \quad (3.5)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımıyla problemin iki kısmı birbirinden bağımsız ve iki şekilde çözümlenmesine izin verir. Elektronun kinetik enerjisinin yanında çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir ve bu yaklaşımla çekirdekler arası etkileşim nükleer hamiltoniyene dâhil edilebilir. Çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimler ve nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak isimlendirilerek göz önüne alınır. Elektronik Hamiltoniyen; çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edilmesiyle oluşturulabilir. Çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyeleri ifade edilebilmesi için Schrödinger denkleminde bu Hamiltoniyen nükleer hareketi kullanılır. Molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü için gereklidir. Molekülün toplam enerjisi; Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre $E=E_e+E_{\text{ç}}$ olarak ifade edilmektedir.

Molekülün toplam enerjisini göstermek için elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılmaktadır. Molekülün çekirdek enerjisi üç kısma ayrılır, bunlar, öteleme, dönü ve titreşimdir. Molekül herhangi bir hızla hareket edebilmekte; bu sebeple de öteleme enerjisi kuantumlu değil ve aynı yüzden de ihmal edilebilir. Titreşim-dönü enerjileri etkileşimleri ihmal edilebilmesi de titreşim enerji seviyeleri aralığı, dönü enerji seviyeleri aralığının yaklaşık 1000 katı olduğu içindir. Molekülün çekirdek enerjisi de böylece $E_{\text{ç}}=E_{\text{tit}}+E_{\text{dönü}}$ şeklinde yazılabilir.

Molekülün toplam enerjisi ise Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [41].

$$E_{\text{Top}}=E_{\text{elek}}+E_{\text{tit}}+E_{\text{dönü}} \quad (3.6)$$

3.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisini veren Schrödinger denkleminin tam çözümü Kuantum mekaniğine göre mümkün değildir. Çözümler bu nedenle simülasyonla yaklaşık olarak yapılır. Yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotlar olarak elektronik yapı metotları ikiye ayrılır.

3.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri

Latince kökenli bir kelime olan Ab-initio “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Kuantum mekaniksel yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler Ab-initio molekülerle hesaplanabilir. Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne; Ab-initio metotlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, tercih edilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan ulaşılmaktadır [42].

Ab-initio hesaplamaları; geniş aralıklı sistemler için elverişli olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesi sebebiyle avantajlı ve tercih edilir. Bu hesaplama yönteminde tercih edilen molekül küçüldükçe doğruluk oranı artmakta ve birçok sistem için elverişli sonuçlar sağlamaktadır.

Spektroskopik elektronik, Moleküllerin yapılarının belirlenmesi ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özelliklerini gözlemlemek için Ab-initio metotları olan Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metotları ideal metotlardır.

3.2.2. Hartree fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF)

Zamandan bağımsız parçacık modeli Hartree tarafından formüle edilen yaklaşımın başlangıç noktasıdır. Bu potansiyelin seçiminin önemli olması; modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlar nedeniyle itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket ettiği içindir. Her elektron kendi dalga fonksiyonuyla tanımlanması çok elektronlu bir sistemdedir. Hartree bu varsayımlar altında Hartree denklemleri olarak bilinen denklemleri türetti ve denklemler bir elektronun bir diğerine bağlı yük dağılımı şeklinde katlı radyal denklemlerdir. Bu denklemlerin ‘özuyumlu alan’ (self-consistent) denilen tekrarlamalı bir yöntem ile çözülebileceğini Hartree önerdi.

Toplam dalga fonksiyonu Hartree'ye göre, atom ya da iyon için elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. 1930 yılında Fock ve Slater tarafından Pauli'nin dışarlama ilkesi ile getirilen bu antisimetri gereğini dikkate alan Hartree yönteminin geliştirilmesi ile yapıldı. Fock ve Slater tarafından yapılan yöntem; Hartree kuramının genel bir hali olarak bilinen Hartree-Fock yöntemidir. N elektronlu dalga fonksiyonunun bir f Slater determinantı veya başka bir deyişle, bireysel elektron spin-yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu. Hartree-Fock yaklaşımında bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli'nin dışarlama ilkesiyle varsayılır. En iyi bireysel elektron spin-yörüngemsilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi formu varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir.

Bu nedenle, varyasyonel yöntemin özel bir hali Hartree-Fock yöntemidir. Bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere ve atomlara ya da iyonlara sınırlandırılmayarak Hartree-Fock yönteminin uygulanması, uygulanabilmektedir [43].

3.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Schrödinger denklemi; iki boyutlu bir kare potansiyel veya bir hidrojen atomu durumu ve sistemin dalga fonksiyonunu elde etmek için kesin olarak çözülebilir ve buradan, sistemin izin verilen tüm enerji durumları saptanabilmektedir. N cisimli bir sistem için Schrödinger denklemini çözmek olanak dışıdır. Bu tür problemlerin çözülebilmesi için bazı yaklaşımlar da bulunmak zorundalıktır.

DFT, çok cisimli sistemlerde Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünün elde edilmesinde yararlanılan bir yöntemdir. Walter Kohn, 1964 yılında P. Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun, varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde, temel bir değişken olarak alınmasının, problemi güçleştirdiğini öne sürerek, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, temel bir değişken olarak almış ve 1998 yılında kimya bilim alanında Nobel ödülünü kazanmıştır [44].

DFT yöntemleri tarafından kullanılan geçerli fonksiyonel Kohn-Sham denklemleri yardımıyla elektronik enerjiyi şu şekilde ayırır [45];

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.7)$$

eşitliğin sağındaki ilk terim elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, ikinci terim çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerini içine alan potansiyel enerji, üçüncü terim elektron-elektron itme ve son terim elektron korelasyon terimidir. Elektron yoğunluğunun fonksiyonu; çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimlerdir. Son terim hem elektron spinini açıklayan kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisini hem de elektronların ortak hareketinden kaynaklanan dinamik korelasyon enerjisini ifade ederken ilk üç terimin toplamı elektron dağılımının klasik enerjisini vermektedir. HF teorisi kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisi anti-simetrik dalga fonksiyonlarının türetilmesi ile açıklanır. HF teorisinde bulunan elektron korelasyon tipi olarak göz önüne alınarak Coulomb enerjisi açıklanır. Bir değiş-tokuş fonksiyonunun çiftlenimi ile değiş tokuş–korelasyon enerjisini ile saf DFT yöntemleri bir korelasyon fonksiyonu ile hesaplar. Bu yöntemler kombinasyon seçimi ile belirtilmektedir. Mesela, Yang ve Parr’ ın gradyent kısaltılmış korelasyon fonksiyonunun, BLYP yöntemi Becke’ nin gradyent kısaltılmış değiş-tokuş fonksiyonu ile Lee birleşmesi ile oluşur [46-48].

DFT hesaplamalarında genel olarak üç kategori de yaklaşım yapılabilmektedir. Bunlar DFT-HF terimlerinin hibrit kombinasyonları, yerel yoğunluk yaklaşımları (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA)dır. Sadece elektron yoğunluğu ile ilgili terimleri LDA değiş tokuş – korelasyon fonksiyonlarını içerir. Bu yaklaşım belirli bir elektron yoğunluğuna bağlı olarak değiş tokuş – korelasyon enerjisinin maddenin sabit yoğunluklu sonsuz küçük hacimlere bölünerek bulunabileceğini ifade etmektedir. Bu ifadeye göre de her bir hacim toplam değiş tokuş – korelasyon enerjisine eşit miktarda katkıda bulunmakta, bu ise ana maddenin bu hacimde yoğunluğunun sabit olduğunu ifade etmekteydi. Fakat yaklaşım izole olmuş moleküllerde kimyasal özelliklere ait beklenen doğru sonuçları vermemektedir.

LDA'yı daha da iyileştirmek için atılacak bir sonraki adım sadece bu hacimdeki yerel yoğunluğa bağımlı kılmayarak her bir sonsuz küçük hacmin değiş tokuş – korelasyonuna katkısını ve aynı zamanda komşu hacimlerdeki yoğunluklara da bağımlı kılınmasıdır. Bu yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) adını almasının nedeni yoğunluğun gradyentinin rol oynamasıdır. Bu sebeple de GGA fonksiyonları hem elektron yoğunluğu hem de yoğunluk gradyentlerine bağlı olan terimleri içermektedir.

Becke LDA fonksiyonlarını kendi formülleriyle ve parametrelerine göre yeniden düzenleyerek geliştirmiştir.[47]. Günümüze kadar giderek geliştirilen birçok LDA ve GGA değiş tokuş – korelasyon fonksiyonu bulunmakta ve bunlar arasında en iyi olarak bilinen yukarıda açıklanan BLYP fonksiyonudur [49].

GGA bazı reaksiyonların aktivasyon enerjileri düşük değerlerde bulur bunun nedeni ise elektronların Coulomb etkileşmelerini ihmal eder. Bu problem DFT değiş tokuş – korelasyonu ile HF etkileşme düzeltmelerinin birleşmesi ile oluşan DFT-hibrit yöntemler ile giderilmektedir. B3LYP ve BPBPE yöntemleri birer hibrit yöntemidir. Bu yöntemlerdeki B3 Becke' nin 3 parametrelili hibrit fonksiyonunu[40-41], LYP ve PW91 ise Lee-Yang-Parr ve Perdew-Wang'ın gradyent kısaltılmış korelasyon fonksiyonlarını ifade etmektedir[46-47]. Yeni bir minimal parametre spin-bileşen-ölçekli çift hibrit (mSD) yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) ailesinin geliştirilmesi ve uygulanmasına yönelik genel bir optimizasyon prosedürü sunulmuştur. Önerilen değişim-korelasyon işlevinin doğası, minimal ampirizme sahip bir metodoloji oluşturur. Bu yeni çift hibrit (DH) yoğunluk fonksiyonal ailesi, PBEPBE işlevselini kullanarak, mSD-PBEPBE yöntemine optimizasyon prosedürünü ve geniş bir zayıf etkileşimler rejimini kapsayan bir takım kovalent olmayan kompleksler için gösterilen performans karakteristiklerini kullanarak gösterilmiştir.

Son zamanlarda baz setleriyle bunlar ile oluşan yöntemler yaygın olarak kullanılmakta ve oluşturulan birçok hibrit fonksiyonlu baz setleri yapılmaktadır.

Schrödinger Dalga Denkleminin çözümü için problemin değiş-tokuş kısmı için sunulan tam sonuçları, korelasyon için sunulan yaklaşımlarla birleştirerek elde edilen hesaplama Hibrit fonksiyonlar metotlarıdır. Hibrit fonksiyonlar ı; toplam enerji, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi değerleri diğer yöntemlere göre daha iyi hesaplamaktadır. Hibrit fonksiyonlar iki şekilde kullanılmaktadır.

Becke'nin kısaltması; B, fonksiyonun değiş-tokuş kısmını çalışan ve en yaygın kullanılan hibrit fonksiyonudur. LYP ise fonksiyonun korelasyon kısmını çalışan Lee, Yang ve Parr' ın kısaltmasıdır. Değişim ve korelasyon enerjisi XC için Becke, aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır [50,51].

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad (3.8)$$

Burada c' ler sabitlerdir. B3LYP modelinde değişim ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1(\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.9)$$

İfadesi ile verilmektedir. Burada c0, c1 ve c2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Böylece B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.10)$$

olarak verilebilir.

3.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklanması kuramsal hesaplamaların amacıdır. Bu özelliklerin en önemlileri de moleküler orbitalleridir. Bir atomun orbital şekillerini tanımlamada kullanılan fonksiyonlar topluluğuna temel setler denir. Moleküler orbitaller, temel fonksiyonlarının doğrusal bileşimi alınarak oluşturulurlar. Sabit temel seti yarı-deneysel yöntemlerin çoğu sabit temel seti kullanır. Temel set

seçimine dayalı yöntemler ise HF ya da YFK hesaplamalarıdır. Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalarda seçilen yöntem kadar da kullanılan temel set de bir o kadar önemlidir [52-53].

Çok elektronlu bir sistemin özelliklerini belirleyebilmek için yapılan hesaplamalarda birçok moleküler integral ile karşılaşılır. Bu integrallerin çözümü zordur ve zaman almaktadır. Bu nedenle moleküler hesaplamalarının başarısı, doğru temel set seçimine bağlıdır. İyi bir temel set moleküle ait orbitalleri iyi bir şekilde tanımlamalı ve matematiksel işlemlerde kolaylık sağlamalıdır. Atom ve küçük yapıdaki moleküler sistemler için en yaygın kullanılan temel setler Slater tip orbitaller ve Gaussian tipi orbitallerdir.

3.3.1. Slater tip orbitaller

Slater tip orbitaller (STO); Hartree-Fock hesaplamalarında bilinen en iyi tür orbitallerdir. Slater tip orbitaller (STO),

$$\chi(r, \theta, \phi, \eta, n, l, m) = \frac{(\eta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\eta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.11)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada, l orbital açısal momentum kuantum sayısı, n baş kuantum sayısı , m orbital manyetik kuantum sayısı ve η , atom numarasına bağlı Slater tarafından verilen perdeleme sabitidir. $Y_l^m(\theta, \phi)$, orbitallerin şeklini belirler ve küresel harmonik fonksiyonlarıdır.

Atom ve küçük moleküler yapı hesaplamalarında STO'lar yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fakat küçük molekülden orta büyüklükteki bir moleküle doğru gidildikçe, hesaplamalarda kullanılan baz seti sayısı N olmak üzere, hesaplanacak integrallerin sayısı N^4 olarak artmaktadır. Karşılaşılan integraller zor ve zaman alıcı olmasına rağmen STO kullanılarak yapılan hesaplamalar çok iyi sonuç vermektedir. 1950 yılında S. F. Boys tarafından bu problemin üstesinden gelebilmek için Gauss tipi orbitaller geliştirilmiştir [54].

3.3.2. Gaussian tip orbitaller

Çok merkezli integrallerin çözümü; moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan temel problemdir. GTO'lar,

$$\chi(x, y, z, \eta, i, j, k) = \left(\frac{2\eta}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\eta)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\eta(x^2+y^2+z^2)} \quad (3.12)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (3.13)$$

şeklinde tanımlanır. Burada r, kartezyen koordinatları gösterir. Şayet $i+j+k = 0$ ise kullanılan Gauss fonksiyonu s-tipi, $i+j+k = 1$ ise p-tipi, $i+j+k = 2$ ise d-tipi ve $i+j+k = 3$ ise f-tipi Gauss orbitali olarak adlandırılmaktadır. Elektron itme integrallerinin hesaplamasında GTO'lar, $\exp(-\eta r^2)$ ile karakterize edildiklerinden kolaylık sağlarlar. Ayrıca, farklı noktalarda merkezlenmiş herhangi iki Gauss integralinin çarpımı, üçüncü bir noktada merkezlenmiş tek bir Gauss integrali ile ifade edilebilmektedir. Bunun anlamı, dört-merkezli integrallerin her zaman iki merkezli integraller olarak ifade edilebilmesidir [52-54]. GTO'lar her ne kadar integral hesaplamalarında başarılı olsa da orbitalleri iyi ifade edememektedirler. Bu nedenle moleküler integral hesaplamalarında STO kadar doğru ve GTO kadar kolay sonuçlar verebilen temel setlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Günümüzde, bu problemlerin üstesinden gelebilecek birçok temel set geliştirilmiş ve bu temel setlerin dayandığı temel prensip GTO'nun doğrusal bileşimlerini kullanarak STO'lar kadar doğru sonuçlar verebilen fonksiyonlar elde etmektedir.

a. Atomik orbitaller için yaygın kullanılan temel setler:

a. Minimal temel setler GTO'ların lineer kombinasyonları kullanılarak elde edilen basit fonksiyonlara minimal setler denir. STO-3G ve STO-6G en yaygın kullanılan minimal temel setlerdir [55].

b. Split valans (Bölünmüş değerlik) temel setleri

Bir molekül oluşurken bağ yapımına alt kabuk orbitallerine göre atomların değerlik orbitalleri daha fazla katkıda bulunur. Bu durumda atomun değerlik orbitalleri daha esnek yapıya sahip olmaktadır. k-nlmG temel setinde, k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini göstermektedir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini göstermektedir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınmaktadır (Şekil 3.1.).

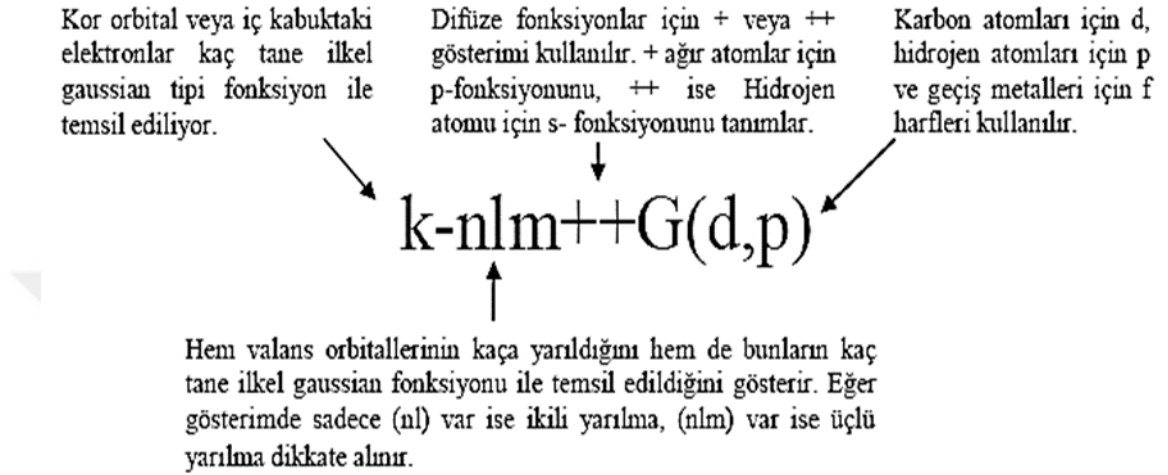
c. Difüze ve polarize fonksiyonlar

Polarize fonksiyon molekül içindeki çekirdekler serbest atomların s, p, d, f gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerini oluşturulması gerekli ve bunu sağlamanın en iyi yolu temel fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklenmeli, eklemesi yapılan bu temel fonksiyonlara denir. Örnek olarak 6-311G(d) ve 6-311G (d,p) temel fonksiyonlarını verilebilmektedir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini temsil ederler.

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalın çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitallerde yalnızca sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersizdir. Yetersizlikleri önlemek için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır ve difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer kaplamasına izin vermektedir. Difüze fonksiyonlarının dâhil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olmaktadır. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilmektedir. 6-311+G(d) temel seti, 6-311G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave edilmekte ve eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir [56].

d. Kutuplanmış temel setleri

Bölünmüş orbitallerin açısal momentum kuantum sayısı yüksek Gaussian fonksiyonları eklenerek atom orbitallerinin kutuplanmış karakterleri belirlenir. Bu fonksiyonlar hidrojen atomları p, geçiş metalleri f ve karbon atomları için d sembolleri ile temsil edilir [55].

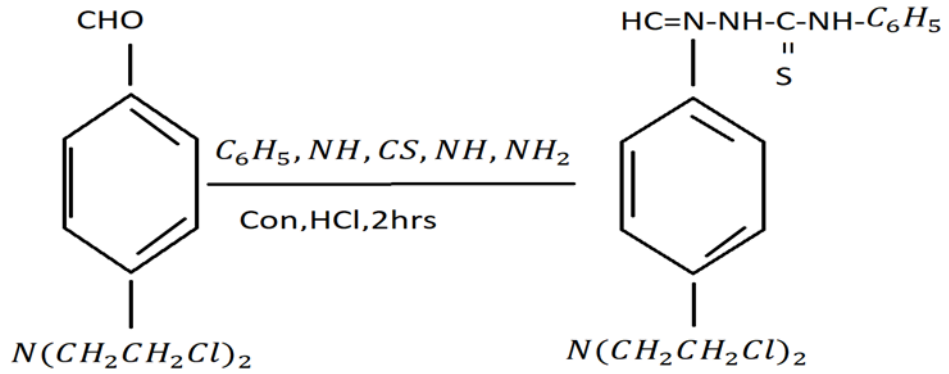


Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması.

BÖLÜM 4. P-[N,N-biss(2-CHLOROETHYL), AMINO]

BENZALDEHYDE -4-PHENYL THOSEMICARBAZON' ISPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

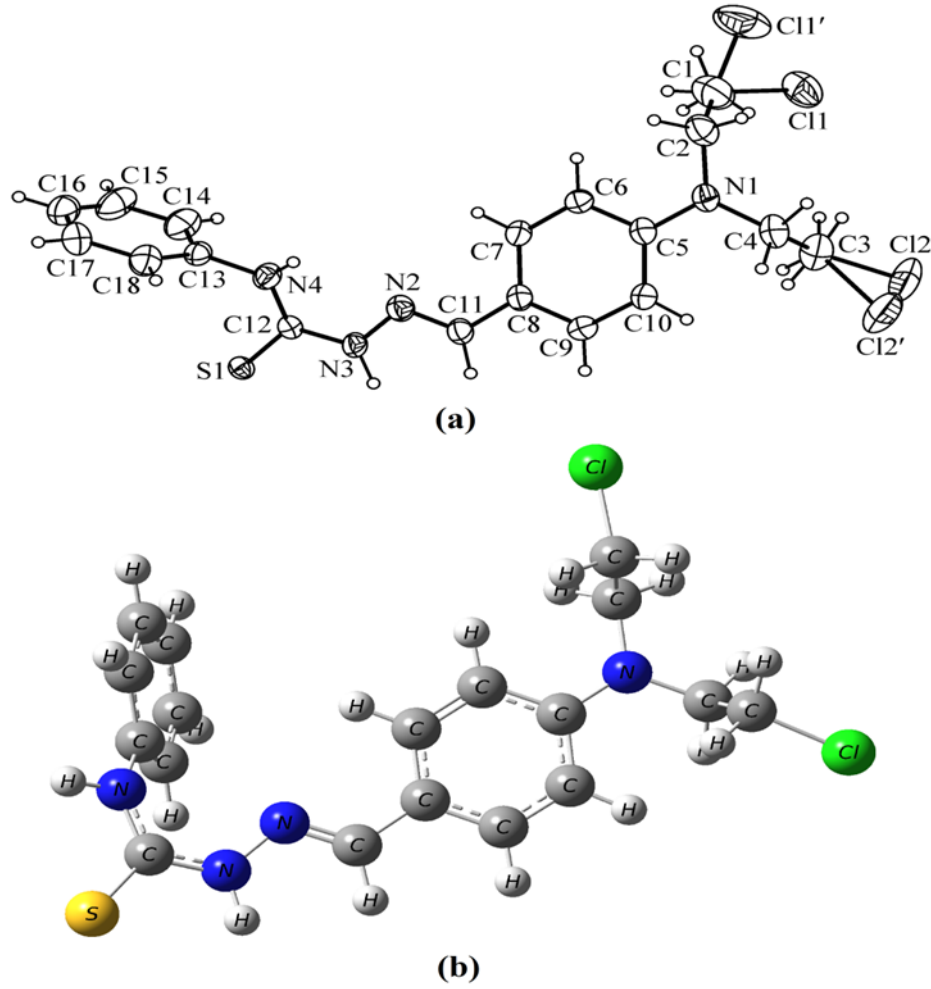
Bu çalışmada ele alınan thosemicarbazon molekülü 'nün NMR ve IR spektrumları deneysel olarak kristal yapısı tarif edilmiştir. Bu molekülün şematik gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. CEAB-4 PTSC molekülünün şematik gösterimi.

4.1. Yapısal Parametreleri

Çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan bu molekül temel alınarak, taban durumunda, PBEPBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı ve molekülün kararlı yapısı bulundu. Moleküllerin kimyasal adlandırılmaları ve kısaltma gösterimleri Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. CEAB-4 PTSC molekülünün a) deneysel [2] ve b) B3LYP ile elde edilen moleküler yapısı

Moleküllerin hiç bir kısıtlama yapılmaksızın PBEPBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G (d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 4.2.'de verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 4.1.'de listelenmiştir. CEAP-4-PTSC molekülünde C(1)-Cl(1) ve Cl(2)-C(3) atomları arasındaki bağ uzunlukları deneysel olarak sırasıyla 1,746(5) Å ve 1.730(6) Å Anitha ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir [2]. Bu deneysel sonuçlara karşılık B3LYP ve PBEPBE metotlarıyla elde edilen sonuçlar sırasıyla 1,816 Å ve 1,812 Å dır. C(12)-S(1) atomları arasındaki bağ uzunluğu 1,683(3) Å deneysel olarak elde edilmiş [2] teorik hesaplamalarla B3LYP metoduyla 1,679 Å ve PBEPBE metoduyla da 1,681 Å olarak hesaplanmıştır. N(2)-N(3) atomları arasındaki bağ uzunluğu deneysel sonuçlara göre 1,378(3)Å olarak gözlenirken [2].

teorik hesaplamalar sonucunda B3LYP metoduyla 1,363 Å ve PBEPBE metoduyla 1,358 Å olarak bulunmuştur. Benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları deneysel olarak 1.345-1,500 Å sırasında gözlenirken [2]. B3LYP metodu ile 1.395-1,532 Å aralığında, PBEPBE metodu ile 1.401-1.534 Å aralığında hesaplanmıştır.

CEAB-4-PTSC molekülündeki C(4)–N(1)–C(2) ve N4-C12-S1 bağ açıları 117.7° ve 124.4 olarak gözlemlendi. Bu bağ açıları B3LYP metodu kullanılarak 117.9° ve 121.7°, PBEPBE metodu kullanılarak 118.1° ve 121.9° olarak bulundu. Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonunu içermediğinden bağ uzunluklarını daha kısa hesaplamaktadır. Tablo 1’deki değerlere bakıldığında genel olarak her iki metot ile hesaplanan bağ uzunluklarının literatürdeki [57] verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. CEAB-4 PTSC molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).

Parametreler	Deneysel[2]	Teorik	
		B3LYP	PBEPBE
Bağ uzunluğu (Å)			
C(1)–Cl(1)	1,746(5)	1,816	1,812
C(1)–C(2)	1,495(6)	1,532	1,534
C(2)–N(1)	1,460(4)	1,458	1,458
Cl(2)–C(3)	1,730(6)	1,816	1,812
C(3)–C(4)	1,500(5)	1,532	1,534
C(4)–N(1)	1,454(4)	1,458	1,458
C(5)–N(1)	1,384(4)	1,395	1,396
C(5)–C(6)	1,398(4)	1,416	1,422
C(5)–C(10)	1,400(4)	1,411	1,418
C(6)–C(7)	1,373(4)	1,383	1,388
C(7)–C(8)	1,388(4)	1,405	1,413
C(8)–C(9)	1,391(4)	1,400	1,409
C(9)–C(10)	1,368(4)	1,388	1,393
C(8)–C(11)	1,445(4)	1,456	1,453
C(11)–N(2)	1,273(4)	1,284	1,298
N(2)–N(3)	1,378(3)	1,363	1,358
C(12)–N(3)	1,346(4)	1,369	1,376
C(12)–S(1)	1,683(3)	1,679	1,681
C(12)–N(4)	1,339(4)	1,365	1,373

Tablo 4.1.(Devamı)

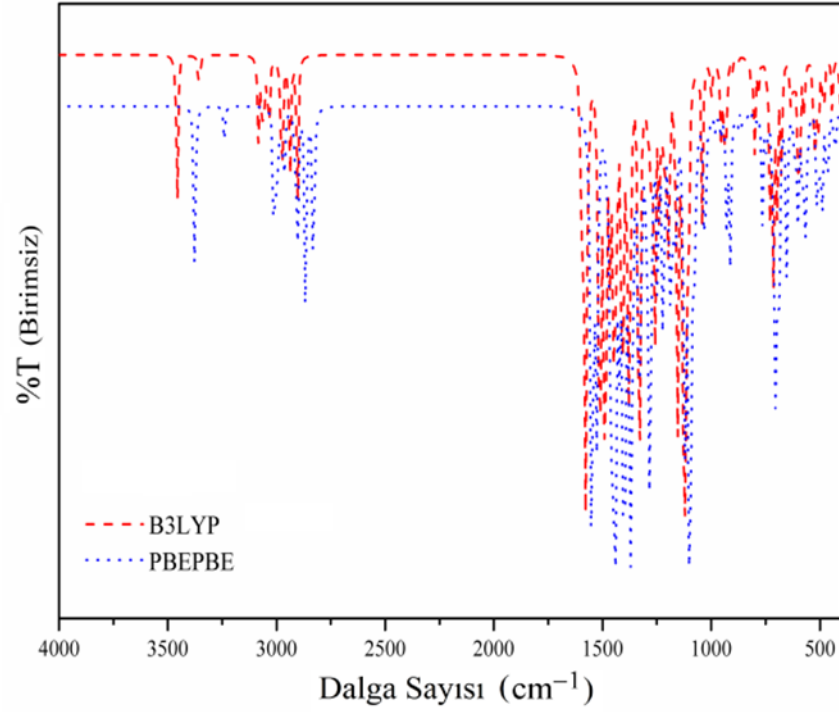
C(13)–N(4)	1,429(4)	1,423	1,421
C(13)–C(14)	1,362(5)	1,397	1,405
C(14)–C(15)	1,383(5)	1,391	1,397
C(15)–C(16)	1,345(7)	1,395	1,401
C(16)–C(17)	1,362(7)	1,394	1,400
C(17)–C(18)	1,390(6)	1,393	1,398
C(13)–C(18)	1,366(5)	1,397	1,405
N(3)–H(3)	1,00(3)	1,017	1,028
N(4)–H(4C)	0,80(3)	1,011	1,019
C(11)–H(11)	0,96(3)	1,098	1,107
Bağ açıları (Å)			
C(5)–N(1)–C(4)	120,2(3)	120,9	120,8
C(5)–N(1)–C(2)	121,0(3)	121,0	120,1
C(4)–N(1)–C(2)	117,7(3)	117,9	118,1
N(3)–C(12)–S(1)	119,5(2)	119,4	119,4
N(2)–C(11)–C(8)	123,3(3)	122,5	122,0
N(4)–C(12)–N(3)	116,1(3)	118,9	118,7
N(4)–C(12)–S(1)	124,4(2)	121,7	121,9
C(14)–C(13)–C(18)	120,4(3)	119,7	119,5
Torsion açıları			
S(1)–C(12)–N(3)–N(2)	172,0(2)	-158,9	160,6
C(11)–N(2)–N(3)–C(12)	173,4(3)	169,3	170,9
N(4)–C(12)–N(3)–N(2)	-9,2 (4)	19,8	17,46

4.2. Infrared Spektrumu

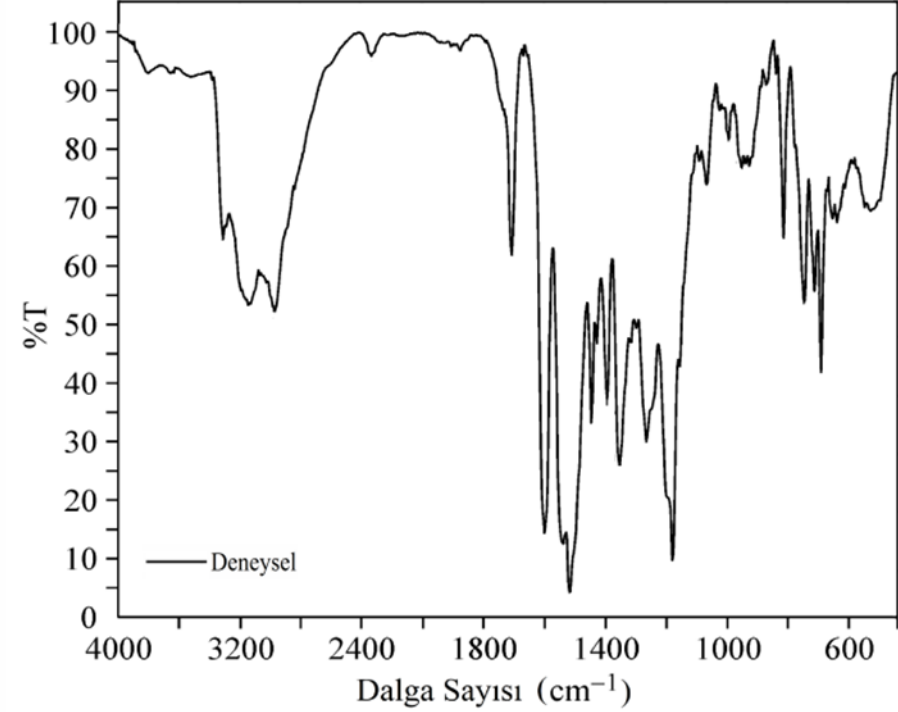
Kimyasal bileşiklerin titreşim dalga sayısı araştırılması spektral analizi de önemli bir rol oynamaktadır. CEAP-4-PTSC molekülünün titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak 400-4000 cm⁻¹ orta IR bölgesinde incelenmiştir [58]. Bununla beraber bu molekül için literatürde teorik sonuçların olmadığı bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede PBEPBE ve B3LYP metotları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin hesaplanması için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullanılmıştır, çünkü kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı,

kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Titreşim spektrumlarının simülasyonları ile titreşim modları ayırt edilmiştir. DFT hesaplamalarının gaz ortamında yapıldığı bilinmektedir. Bu yüzden deneysel verilen bazı değerlere yaklaşması için skala faktörü 0.9615 [59] ile çarpılmıştır. Böylece skala faktörünün sadece baz setinin eksikliklerini gidermek ve elektron korelasyonunun ihmalini düzeltmek için değil, titreşimsel anharmonikliğin düzeltilmesi için de kullanıldığı görülmektedir. Şekil 6.3.'te CEAP-4-PTSC'nin deneysel ve teorik (PBEPBE /6-311++G (d,p) ve B3LYP / 6-311 + + G (d,p) modellerinde) IR spektrumlarını göstermektedir.





(a)



(b)

Şekil 4.3. . CEAB-4 PTSC molekülünün a) teorik ve b) deneysel [2] IR spektrumu.

Serbest halde CEAP-4-PTSC molekülü 45 atomlu moleküldür. Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında, $3N-6$ bağıntısı gereği 129 tane temel titreşim elde edilecektir. X-ışınları ve grup teorisi yardımıyla bu titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu bulunabilir. Yapılan işaretlemeler Tablo 4.2.'de açıkça gösterilmektedir.

Heterosiklik moleküllerde N-H gerilme titreşimi $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir [60]. Ortaya konan çalışmada N-H gerdirme için 3312 cm^{-1} 'de görünen IR bandı atanmıştır[2]. Teorik çalışmada B3LYP ve PBEPBE metodları için sırasıyla 3458 cm^{-1} ve 3376 cm^{-1} hesaplanmıştır. Titreşim Fenil hidrazonlarında, yük transfer etkileşimleri elde etme olasılığı ile ilgilidir.

Aromatik C-H gerilimi B3LYP ile 3086 cm^{-1} olarak, PBEPBE ile de 3016 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Deneysel olarak bu aromatik C-H gerilimi 2975 cm^{-1} olarak gözlenmiştir.[2] Bu değerler sırasıyla, 3271 cm^{-1} ve 3128 cm^{-1} olarak gözlemlendi. Bir diğer N-H açılı bükülme titreşimi ise 3357 cm^{-1} ve 3240 cm^{-1} değerlerinde bulunmuştur.

C=N germe modu değerlendirmek için iyi bir prob olarak kullanılabilir amino N atomu etrafında bağlanma konfigürasyonu ve aromatik amin bileşiklerinin elektronik dağılımı [61,62]. C=N gerilimi deneysel hesaplamalarda 1599 cm^{-1} olarak bulunurken[2] sırasıyla B3LYP ve PBEPBE metodları için 1598 cm^{-1} ve 1526 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. CEAB-4-PTSC'de C=N dalgalı gerginlik yoğun bir şekilde gözlenir IR'de 1599 cm^{-1} 'de bant. C-Cl arasındaki titreşim B3LYP ve PBEPBE metodlarıyla sırasıyla 712 cm^{-1} ve 702 cm^{-1} olarak hesaplanırken deneysel sonuçlarda 995 cm^{-1} [2] olduğu gözlenmiştir.

Yapılan hesaplamalarda N-N halka titreşimleri 1180 cm^{-1} arasındaki bölgede gözlemlenirken [2] N-N titreşimleri B3LYP ile 1124 cm^{-1} ve PBEPBE 1336 cm^{-1} olarak bulunmuştur.

Anitha ve arkadaşları [2] C=S için C=S gerilme absorpsiyonlarını 815 cm^{-1} değerinde olduğunu bulmuşlardır. CEAB-4-PTSC'de bu band B3LYP ile 1041 cm^{-1} ve PBEPBE'de 1099 cm^{-1} değerinde ortaya çıkmaktadır [63].

Tablo 4.2. CEAB-4 PTSC molekülünün için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1}).

İşaretlemeler	Deneyssel	B3LYP/6-311++G(d,p)		PBEPBE/6-311++G(d,p)	
	[2]	Frekans ^b	I _{IR} ^c	Frekans ^b	I _{IR} ^c
ν -NH	3312	3458	57,254	3376	50,155
ν -NH		3357	15,392	3240	8,047
ν CH, Ar	2975	3086	13,029	3016	2,268
ν CH, Ar		3077	2,3737	3012	14,373
ν_{as} CH ₂		3034	15,365	2914	13,288
ν_{s} CH ₂		2975	18,447	2904	16,585
ν CH		2904	54,358	2829	60,551
ν -C=N	1599	1598	55,645	1526	103,847
ν CC		1580	347,4	1524	15,428
ν CC		1576	22,861	1480	10,088
β CCC		1565	22,201	1443	436,548
β HNN+ β HNC		1513	325,95	1460	181,174
β HCH		1445	10,549	1401	90,335
ν NC		1381	195,62	1369	246,412
β HCC		1301	5,6073	1420	71,375
ν NC		1201	90,57	1366	43,561
ν NC		1193	36,846	1176	45,485
ν N-N	1180	1124	426,3	1336	57,733
ν -C=S	815	1041	57,759	1099	436,751
β HCCI		1038	2,0687	1075	31,241
γ HCCC		958	8,3497	912	0,356
γ HCNN		904	4,0894	882	8,57
ν C-Cl	995	712	78,984	702	52,593
γ HNCC		596	58,837	569	51,613
β CNC		506	19,408	513	22,06
β CNN		444	17,47	432	15,688

4.3. Kimyasal Kayma Değerleri

Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. [64,65]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu gösterir niteliktedirler. Hatta NMR Spektroskopisinin büyük biyomoleküllerin yapısını aydınlatmak için olağanüstü bir araç olduğu kanıtlanmaktadır. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilerek çalışılmıştır.

Manyetik tensörleri hesaplamak için GIAO (Gauge independent atomic orbital) metodu [66] kullanılmıştır. Optimize edilmiş yapıya dayalı olarak B3LYP ve PBEPBE metotlarının her ikisi ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak ¹H NMR değerleri hesaplanmış ve deneysel olarak verilen NMR değerleri ile karşılaştırmalı olarak tablo 4.3.'de verilmiştir.

Doymamış karbonların 100-200 ppm aralığında pik verdiği bilinmektedir. Azot gibi elektronegatif atomun etkisinde kalan karbon atomunun kimyasal kayma değeri dış manyetik alanın etkisinde kalarak artış göstermiştir. Buna dayanarak karbonların deneysel değerleri bu çalışma için bulunmamakta[2] fakat teorik olarak elde edile sonuçlara göre phenyl için B3LYP metoduyla 155,92–116,25ppm PBEPBE metoduyla da 150,79–115,32ppm olarak hesaplanmıştır.

–CH=N– atomlarının B3LYP metoduyla 146,03 ppm ve PBEPBE metoduyla da 141,71 ppm değerinde gözlemlenmiştir. C–S atomları için deneysel sonuç görülmemiş; B3LYP ve PBEPBE metoduları için sırasıyla 191,22ppm ve 178,31 ppm olarak bulunmuştur.

Diğer aromatik karbonlar CH₂ için B3LYP metoduyla ile 155.92-116.25 ppm arasında ve PBEPBE ile 150.79-115.32 ppm arasında hesaplanmıştır.

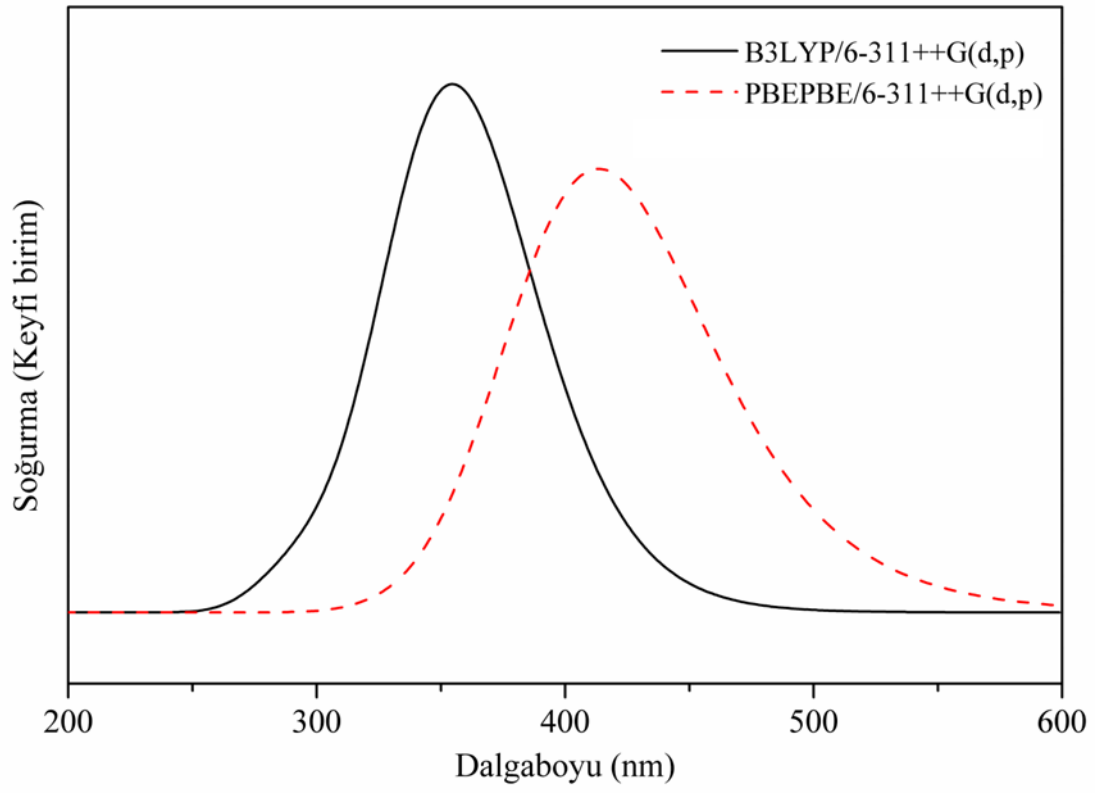
^1H kimyasal kayma değerleri de ayrıca hesaplanmış ve manyetik alanda farklı etki ile hareket eden protonları belirtmek amacıyla yorumlanmıştır. $-\text{CH}=\text{N}-$ atomları deneysel olarak 8.04 ppm olarak bulunmuştur. Elde edilen teorik karşılığı B3LYP ve PBEPBE metodları için sırasıyla 7,91ppm ve 7,90 ppm olarak elde edilmiştir. Deneysel olarak $\text{Ph}-\text{NH}-$ atomları 9,95 ppm de gözlenilmiştir [2]. Teorik olarak yapılan çalışmada B3LYP metoduyla 7,95 ppm ve PBEPBE metoduyla da 8,23 ppm olarak bulunmuştur. ^3NH atomlarının deneysel sonuçları 11,63 ppm olarak gözlenmiştir.[2]Teorik karşılığı B3LYP ve PBEPBE metodları için sırasıyla 8,96 ppm ve 9,32 ppm olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.3. CEAB-4 PTSC molekülünün kimyasal kayma değerleri (ppm).

Atom	Deneysel [2]	Teorik	
		B3LYP/6-311++G(d,p)	PBEPBE/6-311++G(d,p)
^1H			
$-\text{CH}=\text{N}-$	8,04	7,91	7,90
$\text{Ph}-\text{NH}-$	9,95	7,95	8,23
^3NH	11,63	8,96	9,32
Phenyl	7,8–7,1	8,22–7,15	8,43–7,33
CH_2		4,53–3,80	4,88–4,08
^{13}C			
$-\text{CH}=\text{N}-$		146,03	141,71
$\text{C}-\text{S}$		191,22	178,31
CH_2		62,26–51,47	63,79–51,81
Phenyl		155,92–116,25	150,79–115,32

4.4. Elektronik Özellikler ve FMO Enerji

CEAB-4 PTSC molekülüne ait UV–Vis spektrumunun teorik hesaplamaları 200–600 nm aralığında TD–B3LYP ve TD–PBEPBE yöntemleri ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3. ve Tablo 4.4.’te verilmiştir. Elektronik geçişlere en büyük katkılar SWizard programı kullanılarak belirlendi [67,68]. TD-DFT hesaplamaları sonucunda elektronik soğurmanın en yüksek dalga boyu B3LYP ve PBEPBE için sırasıyla 384.1 ve 481.9 nm olarak bulundu. Bu hesaplama yöntemi en şiddetli dalga boyları B3LYP 328.5nm (0.8235) ve PBEPBE 414.2nm (0.6253) olarak bulunmuştur. Bu dalga boylarına karşılık gelen başlıca katkılar sırasıyla $\text{H} \rightarrow \text{L}$ (+%51)/ $\text{H}-1 \rightarrow \text{L}$ (+%45) ve $\text{H} \rightarrow \text{L}$ (+%42) / $\text{H}-1 \rightarrow \text{L}$ (+%40) olarak bulunmuştur.

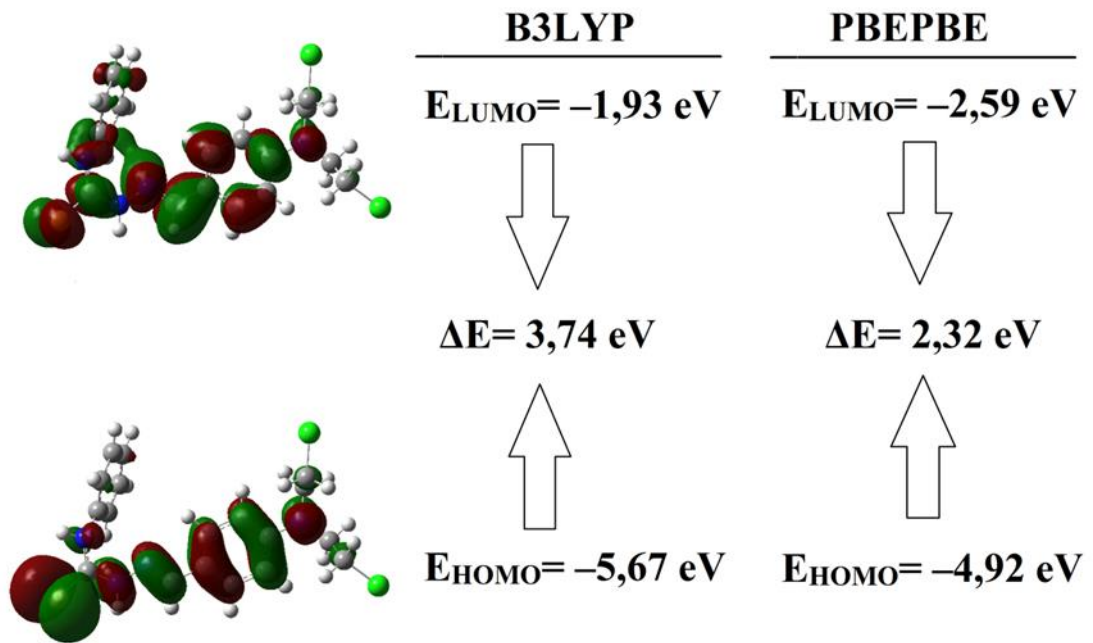


Şekil 4.4. CEAB-4 PTSC molekülünün teorik soğurma dalgaboyu

Tablo 4.4. CEAB-4 PTSC molekülü için deneysel ve teorik elektronik soğurma dalgaboyları, önemli elektronik geçişler.

TD-B3LYP				TD-PBEPBE			
λ (nm)	Os. Şiddeti	Başlıca katkılar		λ (nm)	Os. Şiddeti	Başlıca katkılar	
384,1	0,1061	H-1 $\rightarrow$ L(+%44)	H $\rightarrow$ L(%44)	481,9	0,0412	H $\rightarrow$ L(+%49)	H-1 $\rightarrow$ L(%48)
353,6	0,8235	H $\rightarrow$ L(+%51)	H-1 $\rightarrow$ L(+%45)	414,2	0,6253	H $\rightarrow$ L(+%42)	H-1 $\rightarrow$ L(+%40)
328,5	0,8235	H $\rightarrow$ L(+%51)	H-1 $\rightarrow$ L(+%45)	411,0	0,1138	H-2 $\rightarrow$ L(+%77)	H-1 $\rightarrow$ L(+%9)
303,2	0,0367	H $\rightarrow$ -L+1(+%75)	H-2 $\rightarrow$ L(+%6)	370,4	0,0103	H-2 $\rightarrow$ L(+%77)	H $\rightarrow$ L+2(+%13)
296,6	0,0632	H $\rightarrow$ L+2(+%70)	H-1 $\rightarrow$ L+1(+%15)	362,7	0,0301	H $\rightarrow$ L+2(+%67)	H $\rightarrow$ -L+1(%11)
286,0	0,0008	H-3 $\rightarrow$ L(+%36)	H-1 $\rightarrow$ L+1(+%35)	351,4	0,0118	H $\rightarrow$ L+3(+%92)	

HOMO olarak adlandırılan en yüksek dolu orbital ve LUMO olarak adlandırılan en düşük boş orbital Frontier moleküler orbitalleri (FMOs) olarak adlandırılan en önemli orbitallerdir. FMOs kuantum kimyasının yanında elektrik, elektronik ve optik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir role sahiptir [69]. Elektron verici olarak HOMO C-C, C-H ve C-N bağlarının arka kısımlarında ortaya çıkarken, elektron alıcı olarak LUMO ise aromatik halkadaki C=C bağlarında görülmüştür. Bu yüzden elektronik absorpsiyon temel olarak aromatik kısımdan (C=C) arka kısma (C-N ve C-C) geçişi içeren HOMO dan LUMO ya geçiş olarak tanımlanır. FMOs değerleri arasındaki enerji farkı bir molekülün kimyasal reaktivitesini, kimyasal sertliğini ve yumuşaklığını, optik polarizabilitesini ve kinetik stabilizesini belirler. HOMO ve LUMO enerjileri Şekil 4.4’den da görüldüğü gibi B3LYP ile -5.67 ve -1.93 eV olarak hesaplanırken, PBEPBE ile de -4.92 ve -2.59 eV olarak hesaplanmıştır. 3.74 eV ve 2.32 eV olarak bulunan enerji farkı değerleri CEAB-4 PTSC de enerji transferi olduğunu gösterir. FMOs değerleri intramoleküler enerji transferinden gelen biyoaktiviteyi belirlemede kullanılmaktadır [70,71].



Şekil 4.5. CEAB-4 PTSC molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri.

4.5. Doğrusal olmayan Optik Analiz

Doğrusal olmayan optik (NLO) doğrusal olmayan madde ortamda ışığın davranışını inceleyen nispeten birçok temel bilimsel ve teknolojik uygulamalı fiziğin yeni dalıdır [72,73]. Bu doğrusal olmama tipik olarak sadece lazerler tarafından sağlananlar gibi çok yüksek (elektrik alan değerinin atomlar arası elektrik alanla kıyaslanabilir mertebede) ışık şiddetlerinde gözlenmektedir. Bu doğrusal olmayan optik etkiler atomik seviyedeki dielektrik maddenin şiddetli bir lazer ışığı alanında verdiği tepki dikkate alınarak analiz edilmektedir. Bir materyal boyunca bir dalganın yayılması, elektrik yüklerinin elektronların ve atomların elektromanyetik alanda etkileştiği gibi uzaysal ve zamansal yayılımında değişiklikler meydana getirir. Alan tarafından uygulanan kuvvetin yüklü parçacıklara temel etkisi normal yörüngelerindeki valans elektronlarını yörüngeden çıkarmaktır. Bu düzensizlik polarizasyonun makroskopik belirtisi olan elektrik dipollerini yaratır. Bu yüzden doğrusal olmayan optik, şiddetli elektromanyetik alanla maddenin başlangıçtakinden farklı faz, frekans ve genlikte alan üretmek için etkileşiminin çalışmasıdır.

Doğrusal olmayan optik maddeler bilgi işlem teknolojisinde ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir rol oynar. Ancak bununla birlikte geçen 10 yıl uygulamalı doğrusal olmayan optik görüşünü de popüler seviyeye taşıdı. Bu popüler olma artan sayıda fotoelektrik maddenin üretiminde yer alan nano maddenin kayda değer biçimde doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olduğunu gösterdi [74].

Dipol moment molekül boyunca enerji hareketinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden, bir molekülde dipol moment önemli bir özelliktir. Dipol momentin yönü pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlıdır

Bir molekülün lineer olmayan optik özelliği olan yüksek kutuplanabilirlikte birim hacim başına düşen ikinci derece elektrik duyarlılığıdır. Kutuplanabilirlik etkinliği ve molekül sisteminin ilk birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlikleri intramoleküler enerji transferini belirlemede önemli bir rol oynayan itici ve çekici gruplar arasındaki enerji transferine bağlıdır [75,76]. CEAB-4 PTSC'nin toplam statik

dipol moment, ortalama kutuplanabilirlik ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri B3LYP ve PBEPBE yöntemleri ve 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanıp Tablo 4.5.'te gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar prototip olarak kullanılan para nitroanilin (pNA) [77,78] molekülün sonuçları ile karşılaştırıldı.

Tablo 4.5. CEAB-4 PTSC molekülü için hesaplanan dipol moment (μ , Debye), statik kutuplanabilirlikler ($\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$, 10–24 esu) ve 1. mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, 10–30 esu) parametreleri.

Parametreler	B3LYP	PBEPBE
μ	5,20	5,14
μ	2,44 ^a	
$\langle\alpha\rangle$	51,3	55,5
$\Delta\alpha$	35,4	42,9
$\langle\alpha\rangle$	22 ^b	
$\langle\beta\rangle$	20,3	26,1
$\langle\beta\rangle$	15,5 ^c	

^{a, b, c}, pNA sonuçları [77,78].

Tablo 4.5.'te görüldüğü gibi CEAB-4 PTSC 'nin toplam statik dipol moment 5.20 ve 5.14 Debye olarak hesaplanmıştır. α değeri ise B3LYP için 51.3×10^{-24} esu ve PBEPBE için 55.5×10^{-24} esu olarak elde edilmiştir. μ ve α değerlerinin pNA ile karşılaştırılması sonucu değerlerin daha yüksek oluşu gözlenmiştir. Kompleksin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik $\langle\beta\rangle$ değeri B3LYP ve PBEPBE metodları için sırasıyla 20.3×10^{-30} ve 26.1×10^{-30} esu olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar pNA ile karşılaştırıldığında sırasıyla 1.78 kat ve 1.93 kat daha düşük olduğu görülmüştür.

4.6. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Doğal bağ analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. NBO analizinin kullanışlı bir yanı da molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermesidir [79,80]. CEAB-4 PTSC'nin NBO analizi molekülün elektron yoğunluğunun yerelliğinin bozulması ve hibritleşmesini açıklamak için B3LYP ve PBEPBE metotları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı ve

Tablo 4.6. incelendiğinde, molekül içerisinde güçlü etkileşimlerin ve yük geçişlerinin varlığı açıkça gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek enerji değeri LP(1) C6 ile $\pi^*(C21-C22)$ arasında 22.80 kcal/mol ve 15.74 kcal/mol sırasıyla B3LYP ve PBEPBE metodlarıyla hesaplanmıştır. Elde edilen diğer en büyük enerji değerleri ise LP(1)C20 ile $\pi^*(C23-C26)$ ve $\pi^*(C21-C22)$ arasında B3LYP için 1.72281 ve 1.63699 kcal/mol PBEPBE için 1.72824ve 1.6255kcal/mol olarak elde edilmiştir.



Tablo 4.6. CEAB-4 PTSC molekülünün B3LYP ve PBEPBE yöntemleri ile NBO analizi.

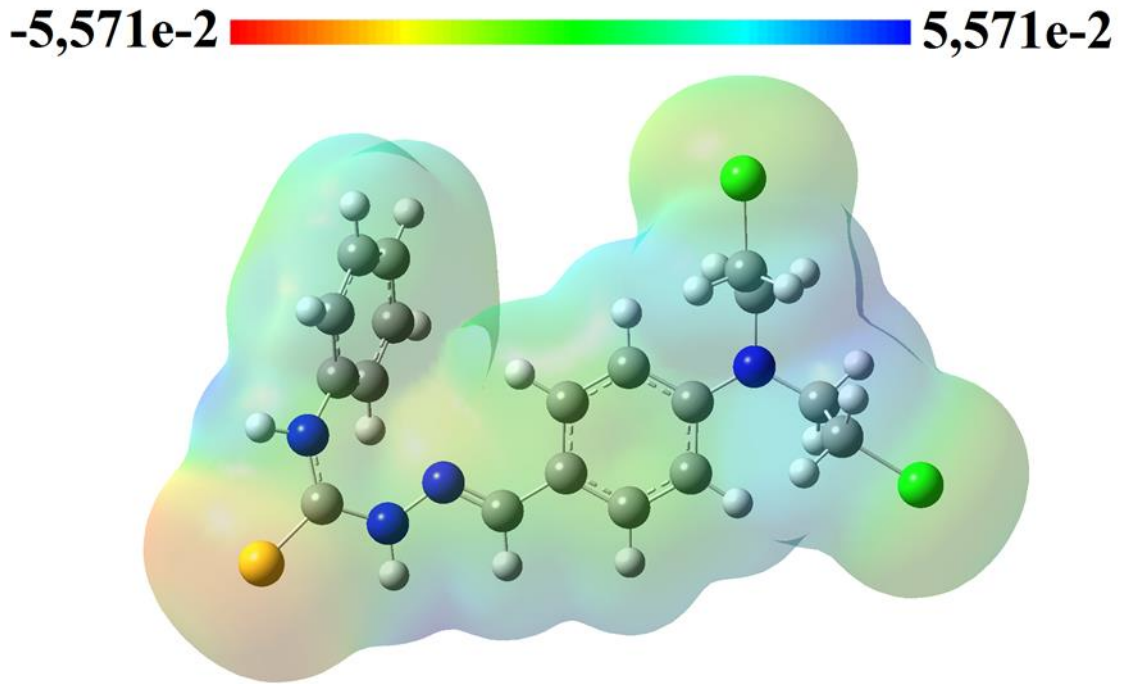
Verici	ED (e)		Alıcı	ED (e)		$E^{(2)}$ (kcal/mol)	
	B3LYP	PBEPBE		B3LYP	PBEPBE	B3LYP	PBEPBE
$\pi(\text{C1-C6})$	1,67437	1,67914	$\pi^*(\text{C2-C3})$	0,38061	0,39265	21.53	15.89
$\pi(\text{C1-C6})$	1,67437	1,67914	$\pi^*(\text{C4-C5})$	0,34112	0,34632	19.20	14.04
$\pi(\text{C2-C3})$	1,65488	1,65130	$\pi^*(\text{C1-C6})$	0,32475	0,32644	18.61	13.61
$\pi(\text{C2-C3})$	1,65488	1,65130	$\pi^*(\text{C4-C5})$	0,34112	0,34632	21.13	15.47
$\pi(\text{C4-C5})$	1,66840	1,66872	$\pi^*(\text{C1-C6})$	0,32475	0,32644	20.97	15.44
$\pi(\text{C4-C5})$	1,66840	1,66872	$\pi^*(\text{C2-C3})$	0,38061	0,39265	19.50	14.37
$\pi(\text{C21-C22})$	1,63699	1,62555	$\pi^*(\text{N18-C19})$	0,21693	0,26020	21.59	19.83
$\pi(\text{C21-C22})$	1,63699	1,62555	$\pi^*(\text{C23-C26})$	0,29212	0,28998	21.77	16.15
$\pi(\text{C21-C22})$	1,63699	1,62555	$\pi^*(\text{C24-C28})$	0,42203	0,43885	17.50	13.67
$\pi(\text{C23-C26})$	1,72281	1,72824	$\pi^*(\text{C21-C22})$	0,40624	0,41869	14.28	10.84
$\pi(\text{C23-C26})$	1,72281	1,72824	$\pi^*(\text{C24-C28})$	0,42203	0,43885	21.48	16.11
$\pi(\text{C24-C28})$	1,62868	1,62664	$\pi^*(\text{C21-C22})$	0,40624	0,41869	22.80	15.74
$\pi(\text{C24-C28})$	1,62868	1,62664	$\pi^*(\text{C23-C26})$	0,29212	0,28998	14.65	11.12

ED: Elektron Yoğunluğu

 $E^{(2)}$ Hiperkonjugatif etkileşim enerjisi (stabilizasyon enerjisi).

4.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Yaygın şekilde kullanılan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün büyüklüğü, şekli ve elektrostatik potansiyel değerleri hakkında bilgi veren bir araçtır. Dahası, kimyasal reaksiyonlardaki reaktif kısımları, hidrojen bağı etkileşimlerini göstermek için biyolojik süreçlerin adlandırılmasında ve moleküler modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır [81]. Yüzeydeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle ifade edilir. Potansiyellerin renk sıralaması kırmızı<turuncu<sarı<yeşil<mavi şeklindedir. Şekil 4.5.'te B3LYP ile hesaplama sonucu elde edilen MEP yüzeyi verilmektedir. Şekilde görülebileceği gibi, negatif potansiyel bölgeler elektronegatif S atomu üzerindedir. Mavi renkle temsil edilen pozitif potansiyel N-H ve C-H bağı bölgelerinde elde edilmiştir.



Şekil 4.6. CEAB-4 PTSC molekülünün B3LYP ile alınan MEP yüzeyi.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

CEAB-4 PTSC'nin kompleksinin yaklaşık geometrisi bu çalışmada hesaplandı. B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu) ve PBEPBE uygulamalarının yanı sıra 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak; geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesabı, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları, infrared titreşim frekans değerleri ve elektronik geçişler için sonuçlar teorik olarak elde edildi.

Kompleksin optimize moleköl yapısı ve optimizasyon enerjisini bulabilmek için öncelikli olarak kompleks için yapısal parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açıları) hesaplandı. Literatürde hesaplanan değerler ile elde edilen parametreler karşılaştırıldı.

IR spektrumları hesaplandı ve bu değerler grafiğe döküldü. Kompleksin deneysel IR spektrumu ile karşılaştırıldı. Deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için, elde edilen titreşim frekansları ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda PBEPBE ve B3LYP metotları ile yapılan frekans hesaplamalarının deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlemlendi.

Ayrıca CEAB-4 PTSC'nin UV-Vis spektrumu bu çalışmada hesaplandı. Hesaplanan UV-Vis; B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu) ve PBEPBE uygulamalarının yanı sıra 6-311++G(d,p) metodu ile yapıldı. Elektronik geçişlere en büyük katkılar SWizard programı kullanılarak belirlendi.

Kompleksin B3LYP ve PBEPBE metodlarıyla HOMO ve LUMO enerjileri hesaplandı ve hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuçlar elde edildi. PBEPBE metoduyla elde edilen HOMO ve LUMO enerji farkı 2,32 eV olarak bulundu enerji

aralığının küçük olması kompleksin kolay polarize edebileceğini ve önemli NLO özellikli malzeme olduğunu gösterdi.

DFT kullanılarak CEAB-4 PTSC'nin ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları ve elektronik geçişleri araştırıldı. NBO analizinden elde edilen sonuçlara göre en yüksek enerji değeri LP(1) C6 ile $\pi^*(\text{C21-C22})$ arasında 22.80 kcal/mol ve 15.74 kcal/mol sırasıyla B3LYP ve PBEPBE metodlarıyla hesaplanmıştır ve bu sonuçlardan hareketle güçlü moleküller arası hiperkonjuktif etkinin moleküller arası enerji transferi ile sonuçlanan CEAB-4 PTSC'nin stabilizasyonuna yol açtığı söylenebilir. Yapılan teorik çalışmalarla oluşturulan tablolar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

B3LYP hesaplamalarından yararlanılarak CEAB-4 PTSC'nin MEP görüntüsü elde edildi ve bu görüntü de N-H ve C-H bağ bölgelerinde pozitif potansiyel olduğu gözlemlendi.

Son olarak yapılan bu çalışma da CEAB-4 PTSC'nin geometrik ve spektroskopik özellikleri incelenenerek; deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar karşılaştırıldı.

KAYNAKLAR

- [1] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G. and Marder, S.R., Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives, J. Phys. Chem., 95, pp. 10631-10643, 2001.
- [2] Anitha, S., Karthikeyan, J., & Shetty, A. N. (2012). Molecular structure and conformation study of p-[N, N-bis (2-Chloroethyl) amino] benzaldehyde-4-phenyl thiosemicarbazone. Journal of Structural Chemistry, 53(5), 932-937.
- [3] Anitha, S., Karthikeyan, J., & Shetty, A. N. (2012). Molecular structure and conformation study of p-[N, N-bis (2-Chloroethyl) amino] benzaldehyde-4-phenyl thiosemicarbazone. Journal of Structural Chemistry, 53(5), 932-937
- [4] Anitha, S., Karthikeyan, J., & Shetty, A. N. (2012). Molecular structure and conformation study of p-[N, N-bis (2-Chloroethyl) amino] benzaldehyde-4-phenyl thiosemicarbazone. Journal of Structural Chemistry, 53(5), 932-937
- [5] Anitha, S., Karthikeyan, J., & Shetty, A. N. (2012). Molecular structure and conformation study of p-[N, N-bis (2-Chloroethyl) amino] benzaldehyde-4-phenyl thiosemicarbazone. Journal of Structural Chemistry, 53(5), 932-937.
- [6] Bingöl, H. (2007). Bazı geçiş metal iyonlarının sıvı/sıvı arayüzden tiyosemikarbazon yardımcı transferlerinin voltametrik metotla incelenmesi (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [7] Hameed, A., Khan, K. M., Zehra, S. T., Ahmed, R., Shafiq, Z., Bakht, S. M.,... & Bajorath, J. (2015). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of N-phenyl thiosemicarbazones as urease inhibitors. Bioorganic chemistry, 61, 51-57.
- [8] Hameed, A., Khan, K. M., Zehra, S. T., Ahmed, R., Shafiq, Z., Bakht, S. M., ... & Bajorath, J. (2015). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of N-phenyl thiosemicarbazones as urease inhibitors. Bioorganic chemistry, 61, 51-57.

- [9] Hameed, A., Khan, K. M., Zehra, S. T., Ahmed, R., Shafiq, Z., Bakht, S. M., ... & Bajorath, J. (2015). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of N-phenyl thiosemicarbazones as urease inhibitors. *Bioorganic chemistry*, 61, 51-57.
- [10] Hameed, A., Khan, K. M., Zehra, S. T., Ahmed, R., Shafiq, Z., Bakht, S. M., ... & Bajorath, J. (2015). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of N-phenyl thiosemicarbazones as urease inhibitors. *Bioorganic chemistry*, 61, 51-57.
- [11] Hameed, A., Khan, K. M., Zehra, S. T., Ahmed, R., Shafiq, Z., Bakht, S. M., ... & Bajorath, J. (2015). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of N-phenyl thiosemicarbazones as urease inhibitors. *Bioorganic chemistry*, 61, 51-57.
- [12] Hameed, A., Khan, K. M., Zehra, S. T., Ahmed, R., Shafiq, Z., Bakht, S. M., ... & Bajorath, J. (2015). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of N-phenyl thiosemicarbazones as urease inhibitors. *Bioorganic chemistry*, 61, 51-57.
- [13] Hameed, A., Khan, K. M., Zehra, S. T., Ahmed, R., Shafiq, Z., Bakht, S. M., ... & Bajorath, J. (2015). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of N-phenyl thiosemicarbazones as urease inhibitors. *Bioorganic chemistry*, 61, 51-57.
- [14] Hameed, A., Khan, K. M., Zehra, S. T., Ahmed, R., Shafiq, Z., Bakht, S. M., ... & Bajorath, J. (2015). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of N-phenyl thiosemicarbazones as urease inhibitors. *Bioorganic chemistry*, 61, 51-57.
- [15] Soares, M. A., Almeida, M. A., Marins-Goulart, C., Chaves, O. A., Echevarria, A., & de Oliveira, M. C. (2017). Thiosemicarbazones as inhibitors of tyrosinase enzyme. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 27(15), 3546-3550.
- [16] Soares, M. A., Almeida, M. A., Marins-Goulart, C., Chaves, O. A., Echevarria, A., & de Oliveira, M. C. (2017). Thiosemicarbazones as inhibitors of tyrosinase enzyme. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 27(15), 3546-3550.
- [17] Soares, M. A., Almeida, M. A., Marins-Goulart, C., Chaves, O. A., Echevarria, A., & de Oliveira, M. C. (2017). Thiosemicarbazones as inhibitors of tyrosinase enzyme. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 27(15), 3546-3550.

- [18] Soares, M. A., Almeida, M. A., Marins-Goulart, C., Chaves, O. A., Echevarria, A., & de Oliveira, M. C. (2017). Thiosemicarbazones as inhibitors of tyrosinase enzyme. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 27(15), 3546-3550.
- [19] Soares, M. A., Almeida, M. A., Marins-Goulart, C., Chaves, O. A., Echevarria, A., & de Oliveira, M. C. (2017). Thiosemicarbazones as inhibitors of tyrosinase enzyme. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 27(15), 3546-3550.
- [20] Daniels, H. G., Fast, O. G., Shell, S. M., & Beckford, F. A. (2019). Chemistry and biology of manganese carbon-releasing molecules containing thiosemicarbazone ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 374, 84-94.
- [21] Daniels, H. G., Fast, O. G., Shell, S. M., & Beckford, F. A. (2019). Chemistry and biology of manganese carbon-releasing molecules containing thiosemicarbazone ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 374, 84-94.
- [22] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vren, T., Montgomery, J.A., Peralta, Jr., J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Strainoverov, V.N., Kobayashi, R., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J.: *Gaussian 09*, Rev D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [23] Dennington, R., Keith, T., Millam, J.: *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, Gauss View, Version 5, 2009.
- [24] Becke A.D., Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652, 1993.
- [25] Lee C., Yang W., Parr R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, 1988.
- [26] Heyd J. Scuseria, G., Efficient hybrid density functional calculations in solids, *J. Chem. Phys.* 121, 1187-1192, 2004.

- [27] Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S., Reliability of An initio Time-Dependent density functional theory calculations of electronic circular dichroism, J.Chem. Phys. 80, 3265-3269,1984.
- [28] Ditchfield R., Jamroz M.H., The spectroscopic and quantum chemical studies of 3,4- difluoroaniline, J.Chem Phys.56, 5688-56.
- [29] Briget Mary M., Umadevi M., Pandiarajan S., Ramakrishnan V , Vibrational spectral studies of 1-methionine 1-methioninium perchlorate monohydrate Spectrochimica Acta Part A60: 2643-2651,2004.
- [30] Chang, R., Basic principles of spectroscopy, (ed);McGraw Hill, New York,1971.
- [31] Atkins, P. W., Quanta. Oxford University Clarendon pres, Oxford, 1985.
- [32] Köksal, F., Köseoğlu, R., Spektroskopi ve lazerlere giriş,(ed); Oxford University Press,1997.
- [33] Soyak, P. (2019). 3,5-dimetilpirazoliniyumpikrat molekülünün teorik yöntemlerle geometrik yapısının spektroskopik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [34] Bloch, F., Phys. Rev., 1946;70,474.
- [35] Pir, H. (2013).bazı piridin ve pirimidin bileşiklerinin geometrik,elektronik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi (Doktora,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [36] Parr, R.G. and Yang, W., Density Functional Theory, Oxford University Press, 1989.
- [37] Yılan, E. (2013). bazı benzoik asit türevlerinin spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi (Yüksek Lisans, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [38] Yılan, E. (2013). bazı benzoik asit türevlerinin spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi (Yüksek Lisans, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [39] Yılan, E. (2013). bazı benzoik asit türevlerinin spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi (Yüksek Lisans, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [40] Soyak, P. (2019). 3,5-dimetilpirazoliniyumpikrat molekülünün teorik yöntemlerle geometrik yapısının spektroskopik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

- [41] Soyak, P. (2019). 3,5-dimetilpirazoliniyumpikrat molekülünün teorik yöntemlerle geometrik yapısının spektroskopik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [42] Soyak, P. (2019). 3,5-dimetilpirazoliniyumpikrat molekülünün teorik yöntemlerle geometrik yapısının spektroskopik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [43] Gözüaık, F. (2014).2-aminobenzimidazolün bazı moleküler komplekslerinin geometrik ve optik özellikleri,yapısal parametreleri ve elektronik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi (Yüksek Lisans,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [44] Ertaş M.F. "Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) Ve fen Uygulamaları" ,Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Üniversitesi Bilimleri Enstitüsü,2006.
- [45] Dorsett H.E. and white a. "Overview of molecular modeling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials",DSTO technical report, Australia, 2000.
- [46] Becke A.D., "Density-functional thermochemistry.III. the role of exact exchange J. Chem". Phys. 98,5648-5652,1993.
- [47] Becke A.D., "Density-functional Exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior" Phys. Rev.A, 38, 3098-3100,1988.
- [48] Lee C., Yang W. and Parr R.G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". Phys.Rev.B,37, 785-789,1988.
- [49] Kohn W., Becke A.D. and Parr R.G., "Density functional theory of electronic structure" , J.Phys.Chem., 100, 12974-12980,1996.
- [50] Becke, A.D., Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, J. Chem. Phys., 98, pp. 5648-5652, 1993.
- [51] Cramer, J.C., Essential of computational chemistry: theories and models, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., pp. 266-267, 2004.
- [52] Hehre, W.J., Radom, L.P., Schleyer, R. and Pople, J.A., Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley Interscience, New York, 1986.
- [53] Schaefer, H.F., The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results. Addison-Wesley Publ.Reading, Massachusetts, 1972.
- [54] Hinchliffe, A., Ab-initio Determination of Molecular Properties. Adam Hilger,164 s, Bristol, UK, 1987.

- [55] Foresman, J.B., Frisch, A.E., Exploring chemistry with electronic structure methods, (ed); Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
- [56] Soyak, P. (2019). 3,5-dimetilpirazolinium pikrat molekülünün teorik yöntemlerle geometrik yapısının spektroskopik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [57] Babur, B., Seferoğlu, N., Aktan, E., Hokelek, T., Şahin, E. and Seferoğlu, Z., Phenylazoindole dyes 2: The molecular structure characterizations of new phenylazo indoles derived from 1,2-dimethylindole, Dyes Pigments 103, pp. 62–70, 2014.
- [58] Santos-Contreras, R.J., Martínez-Martínez, F.J., García-Báez, E.V., Padilla-Martínez, I.I., Peraza, A.L. and Hopfl, H., Carbonyl-carbonyl, carbonyl- π and carbonyl-halogen dipolar interactions as the directing motifs of the supramolecular structure of ethyl 6-chloro-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate and ethyl 6-bromo-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate, Acta Cryst. C, 63, pp. 239-242, 2007.
- [59] Socrates, G., Infrared and Raman Characteristic Group Wave Numbers – Tables and Charts, third ed., John Wiley and sons, New York, 2001.
- [60] Wang, Y., Saebo, S. and Pittman, C.U., The structure of aniline by ab initio studies, J. Mol. Struct., pp. 281, 91–288, 1993.
- [61] Prasad, P.N., Nanophotonics, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [62] Tamer, Ö., Dege, N., Demirtaş, G., Avcı, D., Atalay, Y., Macit, M. and Şahin, S., Crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-2- (4-bromo-2-(trifluoromethoxy) phenyl) imino) methyl)-4-nitrophenol: A combined experimental and computational study, J. Mol. Struct. 1063, pp. 295–306, 2014.
- [63] Shunmugam, R. and Sathyanarayana, D.N., Spectrochim. Acta A 40, pp. 757–761, 1984.
- [64] Zyss, J., Molecular Nonlinear Optics -Materials, Physics and Devices, Academic Press New York, 1993.
- [65] Casanovas, J., Namba, A., M., Leon, S., Aquino, G., K., B., Da Silva, G., V., J. and Aleman, C., Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols. A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects”, J. Org. Chem., 66, pp. 3775-3782, 2001.

- [66] Sebag, A.B., Forsyth, D.A. and Plante, M.A., Conformation and configuration of tertiary amines via GIAO-derived ^{13}C NMR chemical shifts and a multiple independent variable regression analysis, *J. Org. Chem.*, 66, pp. 7967-7973, 2001.
- [67] Gorelsky, S.I., SWizard program revision 4.5, (ed); University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
- [68] Altürk, S., 1,3 Tiyazolidin 2,4 Dikarboksilat-Mn (II) kompleksinin 1,10 Fenatrolin ile sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve DFT metotlarıyla incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik EABD, Sakarya.
- [69] Mahalakshmi, G. and Balachandran, V., Molecular structure, vibrational spectra (FT-IR and FT-Raman) and natural bond orbital analysis of 4-Aminomethylpiperidine: DFT study, *J. Mol. Struct.*, 1063, pp.109-122, 2014.
- [70] Kleinman, A., Nonlinear dielectric polarization in optical media, *Phys. Rev.*, 126:1977-1979, 1962.
- [71] Levine, B.F., Bethea, C.G., Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 63, pp. 2666-2682, 1975.
- [72] Zyss, J., *Molecular Nonlinear Optics -Materials, Physics and Devices*, Academic Press Newyork, 1993.
- [73] Prasad, P.N. and Williams, D.J., *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [74] Prasad, P.N., *Nanophotonics*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [75] Tamer, Ö., Dege, N., Demirtaş, G., Avcı, D., Atalay, Y., Macit, M. and Şahin, S., Crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-2- (4-bromo-2-(trifluoromethoxy) phenyl) imino) methyl)-4-nitrophenol: A combined experimental and computational study, *J. Mol. Struct.* 1063, pp. 295-306, 2014.
- [76] Pir, H., Gunay, N., Tamer, O., Avcı, D. and Atalay, Y., Theoretical investigation of 5 - (2-Acetoxyethyl) - 6 -methylpyrimidin - 2,4- dione: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and NMR spectra, *Spectrochim. Acta A* 112, pp. 331-342, 2013.
- [77] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G. and Marder, S.R., Fluorinated and non-fluorinated electro-optic copolymers: determination of the time and temperature stability of the induced electrooptic coefficient, *J. Phys. Chem.*, 95, pp.10631-10643, 1991.

- [78] Kaatz, P., Donley, E.A. and Shelton, D.P., A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements, *J. Chem. Phys.*, 108, pp. 849–856, 1998.
- [79] Weinhold, F. and Landis, C.R., *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor– Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [80] Foster, J.P. and Weinhold, F., Natural hybrid orbitals, *J. Am. Chem. Soc.* 102, pp. 7211–7218, 1980.
- [81] Politzer, P. and Truhlar, D.G., *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Plenum, New York, 1981.



ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem Güneş 06.06.1987 yılında İstanbul'un Pendik İlçesinde doğdu. İlköğretim, ortaöğretim ve lise eğitimini İstanbul da tamamladı. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında ve Gedik Üniversitesi Sosyal Bilimler İş Sağlığı ve Güvenliği Yüksek Lisans Programına kayıt oldu. 2014 yılında Gedik Üniversitesinde ki Yüksek Lisans programını başarıyla tamamladı. Halen Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.