

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI GÜMÜŞ-N-HETEROHALKALI KARBEN
KOMPLEKSLERİNİN TEORİK ANALİZİ**

**Hazırlayan
Merve KALKAT**

**Danışman
Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU**

Yüksek Lisans Tezi

**Eylül 2018
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI GÜMÜŞ-N-HETEROHALKALI KARBEN
KOMPLEKSLERİNİN TEORİK ANALİZİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Merve KALKAT**

**Danışman
Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU**

**Eylül 2018
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Merve KALKAT



YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Bazı Gümüş-N-Heterohalkalı Karben Komplekslerinin Teorik Analizi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesine uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Merve KALKAT



Danışman

Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU



Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Kimya Bölümü Başkanı

Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU danışmanlığında Merve KALKAT tarafından hazırlanan “**Bazı Gümüş-N-Heterohalkalı Karben Komplekslerinin Teorik Analizi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

14/09/2018

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU



Üye : Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN



Üye : Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 18/09/2018 tarih ve 2018/441 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

18/09/2018

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU 'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tezime destek vererek bilgileri ve tecrübeleriyle beni aydınlatan, Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN'a da ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım da desteğini gördüğüm Arş. Gör. Senem AKKOÇ 'a teşekkür ederim

Çalışmalarım sürecinde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Lütfiye AYDIN'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana destek veren tüm Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşime ve tüm aile bireylerime ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman arkamda desteğini, yanımda varlığını hissettiğim, kararlı ve emin adımlar atmamı sağlayan canım babam Ahmet Taflı'ya teşekkür ederim.

Merve Kalkat

Kayseri, Eylül 2018

BAZI GÜMÜŞ-N-HETEROHALKALI KARBEN KOMPLEKSLERİNİN TEORİK ANALİZİ

Merve KALKAT

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2018

Danışman: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ÖZET

Organometalik kimyada önemli bir ligand sınıfını oluşturan *N*-heterohalkalı karbenler (NHCs) fosfin ligantlarından daha iyi katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedir. *N*-heterohalkalı karbenlerin geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler homojen katalizlerde önemli bir yer tutar. *N*-heterohalkalı metal karben kompleksleri, C-C ve C-N eşleşme reaksiyonları, transfer hidrojenasyonu, olefin metatezi, hidrosilasyon gibi pek çok yararlı dönüşüm tepkimesinde etkin katalizörlerdir.

Bu çalışmada birer *N*-heterohalkalı karben olan 1-Fenil-3-benzilbenzimidazol, 1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol ve 1-Fenil-3-naftil benzimidazol ve bu yapıları AgCl eklenmesiyle elde edilen [1-Fenil-3-benzil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) [1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) ve [1-Fenil-3-naftil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) bileşikleri kuramsal olarak incelenmiştir.

Moleküllerin özelliklerinin kompleks yapı oluşumuna bağlı olarak nasıl değiştiğini görmek için bu altı bileşiğin geometrilerinin Gaussian programı yardımı ile DFT B3PW91 metodu ve 6,31G taban seti kullanılarak konformer analizi yapılmış, bileşiklerin minimum enerjili konformerleri hesaplanmıştır. Daha sonra minimum enerjili konformerlerin yük dağılımı hesaplaması, HOMO-LUMO analizi ve NBO analizi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *N*-heterohalkalı karben (NHC), *N*-heterohalkalı karben kompleksi, Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT), NBO Analizi, HOMO-LUMO

THEORETICAL ANALYSIS OF SOME SILVER-N- HETEROCYCLIC CARBEN COMPLEXES

Merve KALKAT

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, September 2018

Supervisor: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ABSTRACT

N-heterocyclic carbenes (NHCs) forming an important class of ligand in organometallic chemistry show better catalytic activity and selectivity than phosphine ligands. The complexes formed by N-heterocyclic carbenes and transition metals occupy an important place in homogeneous catalyses. N-heterocyclic metal carbene complexes are effective catalysts in many useful transformations, such as C-C and C-N coupling reactions, transfer hydrogenation, olefin metathesis, hydrosilylation etc.

Three compounds namely 1-Phenyl-3-benzylbenzimidazole, 1-Phenyl-3-(3,4,5-trimethoxybenzyl)benzimidazole and 1-Phenyl-3-naphthylbenzimidazole and their reaction products as [1-Phenyl-3-benzylbenzimidazol-2-ylidene] chlorosilver(I), [1-Phenyl-3-(3,4,5-trimethoxybenzyl)benzimidazol-2-ylidene]chlorosilver(I) [1-Phenyl-3-naphthylbenzimidazol-2-ylidene]chlorosilver(I) were investigated theoretically in this study.

The geometries of the compounds have been optimized, conformational analysis of them have been done and the conformers with minimum energy have been determined DFT/B3PW91/6-31G(d,p) by means of Gaussian program to see changes upon the complex formation. Then, the calculation of the charge distributions, HOMO-LUMO analysis and NBO analysis have been carried out for the conformers with minimum energy.

Keywords: N-heterocyclic carbene (NHC), N-heterocyclic carbene complexes, Density Functional Theory(DFT) , NBO Analysis, HOMO-LUMO

İÇİNDEKİLER

BAZI GÜMÜŞ-N-HETEROHALKALI KARBEN KOMPLEKSLERİNİN TEORİK ANALİZİ

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL VE ONAY.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iiv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Benzimidazol ve İmidazol Türevleri.....	3
2.2. N-Heterohalkalı Tuzlar.....	4
2.2.1. N-Heterohalkalı tuzların sentezi.....	5
2.3. Karbenler.....	5
2.4. N-Heterohalkalı Karbenler.....	6
2.5. Metal-Karben Kompleksleri.....	8
2.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory).....	9
2.6.1. B3PW91 Melez Yoğunluk Fonksiyoneli.....	9

2.7. Gaussian’da Genel Fiziksel Özelliklerin İncelenmesi ve Titreşim Analizi ...	10
2.8. Moleküler Geometri Optimizasyonu.....	10
2.9. Taban Setler (Basis Set).....	11
2.10. NBO Analizi.....	12
2.11. HOMO-LUMO Analizi.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1. Materyal.....	14
3.2. Yöntem.....	14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	17
4.1. 1-Fenil-3-benzilbenzimidazol (FBB) ve [1-Fenil-3-benzil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (FBBKG) İçin Torsiyon Aı Taramaları.....	17
4.2. FBB ve FBBKG İçin Geometri Optimizasyonu ve Konformasyon Analizi.....	22
4.3. FBB bileşiği için HOMO-LUMO analizi.....	24
4.4.FBBKG bileşiği için HOMO-LUMO analizi.....	25
4.5. FBB Ve FBBKG İçin NBO Analizi.....	26
4.6. 1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (FMBB) ve [1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (FMBBKG) bileşiği için Torsiyon Aı Taramaları.....	29
4.7. FMBB İçin Geometri Optimizasyonu ve Konformasyon Analizi.....	38
4.8. FMBB bileşiği için HOMO-LUMO analizi.....	40
4.9. FMBBKG bileşiği için HOMO-LUMO analizi.....	44
4.10.FMBB ve FMBBKG bileşikleri için NBO Analizi.....	48
4.11. 1-Fenil-3-naftil benzimidazol (FNB) ve [1-Fenil-3-naftil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (FNBKG) bileşiği için Torsiyon Aı Taramaları.....	51
4.12. FNB Ve FNBKG İçin Geometri Optimizasyonu ve Konformasyon Analizi.....	57
4.13. FNB bileşiği için HOMO-LUMO analizi.....	59

4.14. FNBKG bileşigi için HOMO-LUMO analizi	61
4.15. FNB Ve FNBKG Bileşikleri İçin NBO Analizi	63
SONUÇ	66
KAYNAKÇA	68
ÖZGEÇMİŞ	72



KISALTMALAR

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>
NHC	N-heterohalkalı karben
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)
NBO	Natural Bond Orbital
B3PW91	Perdew-Wang-91 Korelasyon Fonksiyoneli ile Becke -3 Parametre
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	En Düşük Bos Moleküler Orbital (Lowes Unoccupied Molecular Orbital)
FBB	1-Fenil-3-benzilbenzimidazol
FBBKG	[1-Fenil-3-benzil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I)
FMBB	1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol
FMBBKG	[1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I)
FNB	1-Fenil-3-naftil benzimidazol
FNBKG	[1-Fenil-3-naftil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Heteroatom içeren bazı önemli bileşikler	3
Şekil 2.2. En çok kullanılan heterohalkalı tuzlardan bazıları	4
Şekil 2.3. Karbenlerin temel hal çeşitliliği	6
Şekil 2.4. <i>N</i> -Heterohalkalı karbenlerin yapısal çeşitliliği	7
Şekil 2.5. Günümüze kadar sentezlenen bazı <i>N</i> -heterohalkalı karben türleri	8
Şekil 3.1. Gaussview 5.08'da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanması için Gerekli Seçimlerin Yapılması	14
Şekil 3.2. GaussView 5.08'da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanmasında Metotların ve Temel Setlerin Seçimi	15
Şekil 3.3. GaussView 5.08'da NBO Hesaplaması için Gerekli Seçimlerin Yapılması .	15
Şekil 4.1. FBB ve FBBKG bileşikleri için atomların numaralandırılması	18
Şekil 4.2. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi.....	19
Şekil 4.3. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi ...	19
Şekil 4.4. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi	20
Şekil 4.5. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}-AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi .	20
Şekil 4.6. FBB ve FBBKG yapıları için Mulliken yük dağılımı	21
Şekil 4.7. Konformer 1 için HOMO şekli- LUMO şekli	24
Şekil 4.8. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli	24
Şekil 4.9. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli	25
Şekil 4.10. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli	26
Şekil 4.11. FMBB ve FMBBKG bileşikleri için atomların numaralandırılması.	30
Şekil 4.12. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi.....	32
Şekil 4.13. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi .	32

Şekil 4.14. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi.....	33
Şekil 4.15. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi .	33
Şekil 4.16. $C_{29}C_{31}O_{36}C_{39}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi	34
Şekil 4.17. $C_{29}C_{31}O_{36}C_{39}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi.	34
Şekil 4.18. $C_{30}C_{33}O_{38}C_{47}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi.....	35
Şekil 4.19. $C_{30}C_{33}O_{38}C_{47}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi.	35
Şekil 4.20. $C_{31}C_{35}O_{37}C_{43}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi.....	36
Şekil 4.21. $C_{31}C_{35}O_{37}C_{43}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi	36
Şekil 4.22. FMBB ve FMBBKG yapıları için Mulliken yük dağılımı	37
Şekil 4.23. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli	41
Şekil 4.24. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli	41
Şekil 4.25. Konformer 3 için HOMO şekli-LUMO şekli	41
Şekil 4.26. Konformer 4 için HOMO şekli-LUMO şekli	42
Şekil 4.27. Konformer 5 için HOMO şekli-LUMO şekli	42
Şekil 4.28. Konformer 6 için HOMO şekli-LUMO şekli	42
Şekil 4.29. Konformer 7 için HOMO şekli-LUMO şekli	43
Şekil 4.30. Konformer 8 için HOMO şekli-LUMO şekli	43
Şekil 4.31. Konformer 9 için HOMO şekli-LUMO şekli	43
Şekil 4.32. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli	45
Şekil 4.33. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli	45
Şekil 4.34. Konformer 3 için HOMO şekli-LUMO şekli	45
Şekil 4.35. Konformer 4 için HOMO şekli-LUMO şekli	46
Şekil 4.36. Konformer 5 için HOMO şekli-LUMO şekli	46
Şekil 4.37. Konformer 6 için HOMO şekli-LUMO şekli	46

Şekil 4.38. Konformer 7 için HOMO şekli-LUMO şekli	47
Şekil 4.39. Konformer 8 için HOMO şekli-LUMO şekli	47
Şekil 4.40. FNB ve FNBKG bileşikleri için atomların numaralandırılması.....	51
Şekil 4.41. $C_1N_{12}C_{14}C_{16}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi.....	52
Şekil 4.42. $C_1N_{12}C_{14}C_{16}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi .	53
Şekil 4.43. $C_2N_{13}C_{42}C_{33}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi	53
Şekil 4.44. $C_2N_{13}C_{42}C_{33}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi	54
Şekil 4.45. $N_{13}C_{42}C_{33}C_{38}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi	54
Şekil 4.46. $N_{13}C_{42}C_{33}C_{38}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı bağıl enerji değişimi	55
Şekil 4.47. FNB ve FNBKG yapıları için Mulliken yük dağılımı	56
Şekil 4.48. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli	59
Şekil 4.49. Konformer 4 için HOMO şekli-LUMO şekli	59
Şekil 4.50. Konformer 8 için HOMO şekli-LUMO şekli	60
Şekil 4.51. Konformer 10 için HOMO şekli-LUMO şekli	60
Şekil 4.52. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli	61
Şekil 4.53. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli	62
Şekil 4.54. Konformer 3 için HOMO şekli-LUMO şekli	62
Şekil 4.55. Konformer 4 için HOMO şekli-LUMO şekli	62

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Gaussian programı içerisinde bulunmakta olan bazı taban setler.....	11
Tablo 4.1. FBB ve FBBKG bileşiklerinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağlı enerjileri ve dipol momentleri	22
Tablo 4.2. Konformer 1 için geometrik parametreler	22
Tablo 4.3. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri	25
Tablo 4.4. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri	26
Tablo 4.5. Konformer 1 için elektron dağılımı ve hibritleşme	27
Tablo 4.6. Konformer 1 için elektron dağılımı	27
Tablo 4.7. Konformer 1 için hibritleşmeler	29
Tablo 4.8. FMBB ve FMBBKG bileşiklerinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağlı enerjileri ve dipol momentleri	38
Tablo 4.9. Konformer 1 için geometrik parametreler	39
Tablo 4.10. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri	44
Tablo 4.11. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri	48
Tablo 4.12. Konformer 1 için elektron dağılımı ve hibritleşme	49
Tablo 4.13. Konformer 1 için elektron dağılımı	49
Tablo 4.14. Konformer 1 için hibritleşmeler	50
Tablo 4.15. FNB bileşiğinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağlı enerjileri ve dipol momentleri	57
Tablo 4.16. Konformer 1 için geometrik parametreler	57
Tablo 4.17. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri	61
Tablo 4.18. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerji değerleri.....	63
Tablo 4.19. Konformer 1 için elektron dağılımı ve hibritleşme	64
Tablo 4.20. Konformer 1 için elektron dağılımı	64
Tablo 4.21. Konformer 1 için hibritleşmeler	65

1. GİRİŞ

1968 yılında Öfele'nin *N*-heterohalkalı karbenler (NHCs) ile ilgili çalışması[1] ve 1991 yılında Arduengo'nun ilk serbest karbeni elde etmesinden beri[1] NHCs ve bu karbenlerden elde edilen geçiş metal kompleksleri özellikle katalitik tepkimelerdeki çalışma alanlarıyla ilgi odağı haline gelmiştir. Son yıllarda, NHCs geçiş metal katalizli tepkimelerde organokatalizör ve ligand öncülü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu ligandlardan yararlanılarak sentezlenen kompleksler metatez, furan oluşumu, polimerizasyon, hidrosilasyon, hidrojenasyon ve eşleşme reaksiyonlarında oldukça iyi katalitik aktivite göstermektedir[1].

N-heterohalkalı karbenler; (NHCs) güçlü σ -verici, zayıf π -alıcı, düşük toksisite, hava ve neme karşı kararlılık gibi özelliklerinden dolayı metal komplekslerinde fosfinlere karşı bir başka seçenek olarak görülmektedir. Geçiş metal karben kompleksleri bu özelliklerinden dolayı pek çok organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır[2].

Bu çalışmada birer *N*-heterohalkalı karben olan 1-Fenil-3-benzilbenzimidazol ve ondan elde edilen [1-Fenil-3-benzil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol ve ondan elde edilen [1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) ve 1-Fenil-3-naftil benzimidazol ve ondan elde edilen [1-Fenil-3-naftil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) bileşikleri kuramsal olarak incelenmiştir.

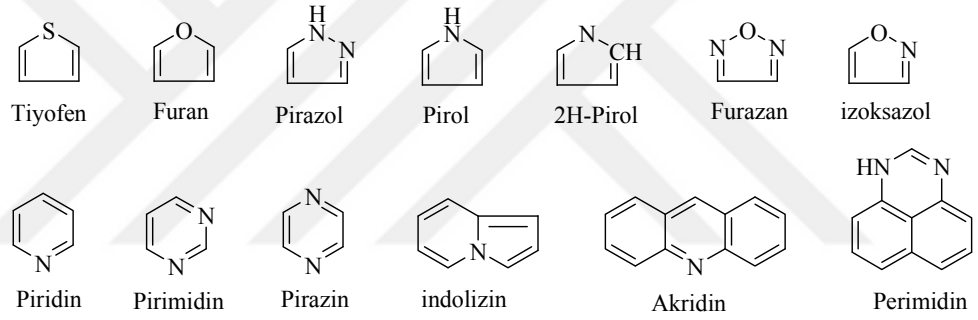
Bu kompleks yapıların ve bu kompleks yapıları oluşturan moleküllerin kuramsal olarak incelenmesinde bütün hesaplamalar Gaussian 09 programı paketi Gaussview 5.08 program arayüzü ile birlikte kullanılmış, B3PW91 metodu ve taban seti olarak 6-31G(d,p) tercih edilmiştir.

Her üç bileşimin kritik torsiyon açısı taramaları, konformer analizleri, geometri optimizasyonları, HOMO-LUMO analizleri ve NBO analizleri yapılmış bileşiklerin geometrisi, her bir bağ uzunluğu, bağ açısı, dipol momentleri gibi veriler kullanılarak yapı spektrum ilişkisi çözümlenmeye çalışılmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

Halka üzerinde karbon atomu dışında başka elementlerin de bulunduğu bileşiklere heterohalkalı bileşikler denir. Heterohalkalı bileşikler, üçlü veya daha büyük halkalı yapıda olabilirler. Üç ve dört halkalı heterohalkalı bileşikler, açılı gerginliğinden dolayı fazla kararlı değildirler. Beşli halkada bir, iki ve üç heteroatom içeren önemli bileşikler vardır. Bunlardan bazıları Şekil 1.1’de gösterildiği gibidir.

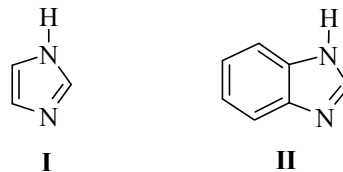


Şekil 2.1. Heteroatom içeren bazı önemli bileşikler

Heterohalkalı bileşiklere bakıldığında, halkada; azot, oksijen veya kükürt içerenleri (piyridin, furan, tiyofen) çok yaygındır. Beş halkalı bileşiklerde birden çok heteroatom bulunabilir ve en az biri azottur.

2.1. Benzimidazol ve İmidazol Türevleri

İki tane azot atomu içeren beş halkalı aromatik bileşiklere imidazol (I), imidazol halkasının 4,5 konumuna benzen halkasının birleşmesiyle oluşan halkalı yapıya ise benzimidazol (II) denir.



N-Heterohalkalı bileşiklerden biri olan benzimidazoller, genellikle kristal yapıda, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip, polar çözücülerde çözünen, apolar çözücülerde az çözünen katı bileşiklerdir.

Benzimidazoller ile imidazollerin pek çok açıdan benzerliği vardır. Her iki yapıda asidik ve bazik karakterlere sahiptir. Benzimidazoldeki –NH- grubu çok zayıf bazik ve güçlü asidik özellik gösterir. Çoğu benzimidazol sulu asit ve sulu baz çözeltilerinde çözünürler, ancak imidazollerin suda çözünürlüğü benzimidazollere göre çok daha fazladır[1].

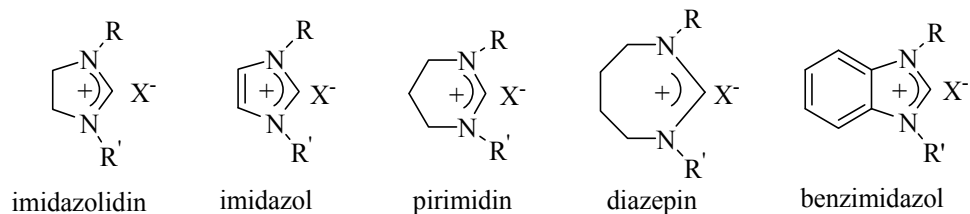
Benzimidazol ve türevleri birçok fizyolojik (antimikrobiyal, antibakteriyel, antifungal gibi) aktiviteye sahip olduklarından sentezleri en çok yapılan ve reaktivite özellikleri en çok incelenen heterohalkalı bileşikler arasındadır [3-8].

Benzimidazollerin kimyasal dayanıklılıkları en bilinen özelliklerindedir. Asit ve bazlarla en etkin şekilde muameleye bile direnç gösterirler. İmidazol halkası yükseltgenmeye karşı çok dirençlidir.

2.2. *N*-Heterohalkalı Tuzlar

Halkalı yapıda azot atomu içeren bileşiklere *N*-heterohalkalı bileşik denir.

Bazik özellik gösteren aminler asitlerle etkileşerek aminyum tuzlarını oluşturur. Üçüncül aminler, alkil halojenürlerle kuaterner amonyum tuzlarını oluştururlar. Bu tuzlar genellikle havanın oksijeni ve nemine karşı kararlıdır. (Şekil 1.3).



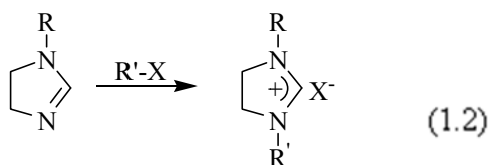
Şekil 2.2. En çok kullanılan heterohalkalı tuzlardan bazıları

İmidazol, pirimidin, diazepin ve benzimidazol bulunduran heterohalkalı tuzlar hem karben öncülü olarak katalitik tepkimelerde hem de karben komplekslerinin sentezlenmesinde kullanılmaları açısından önemlidir. Ayrıca düşük erime noktasına sahip *N*-heterohalkalı tuzlar iyonik sıvı olarak da kullanılmaktadır [1].

2.2.1. N-Heterohalkalı tuzların sentezi

N-Heterohalkalı tuzların sentezi için aşağıda gösterildiği gibi iki farklı yöntem vardır.

i) Heterohalkalı bileşiklerin alkilasyonu: Tersiyer azot atomunun alkil halojenürlerle kuarternizasyonundan heterohalkalı tuzlar hazırlanabilmektedir (1.2). Bu yöntem ile sentezlenen tuzların alkil grupları aynı ya da farklı da olabilmektedir.

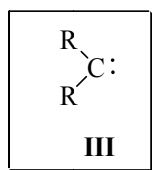


ii) Halka kapama yöntemi: Tuzların simetrik ve asimetric fonksiyonel gruplu oluşuna göre farklı yöntemlerle imidazolyum tuzları sentezlenmektedir.

- Simetrik N-süstitüsyon
- Simetrik olmayan N-süstitüsyon
- Diaminlerin halka kapatılması
- İmidazolidinyum tuzlarının simetrik olmayan sentezleri

2.3. Karbenler

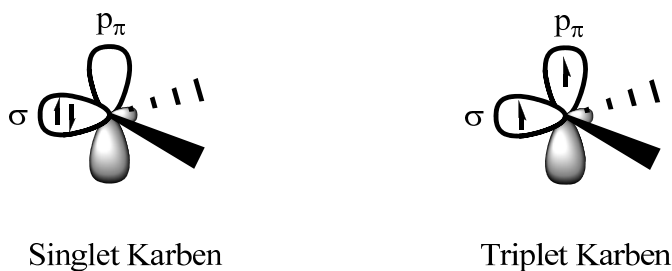
Karbonun, sadece iki bağ oluşturduğu bir başka bileşik de vardır. Bu nötr iki değerlikli karbon bileşikler karbenler(III) olarak adlandırılır.



s, p Hibritleşmesinin derecesine bağlı olarak karbenlerin geometrisi doğrusal ya da açılabilir. Karbenlerin singlet ve triplet olmak üzere iki farklı elektronik yapısı vardır.

i) Singlet karben

ii) Triplet karben



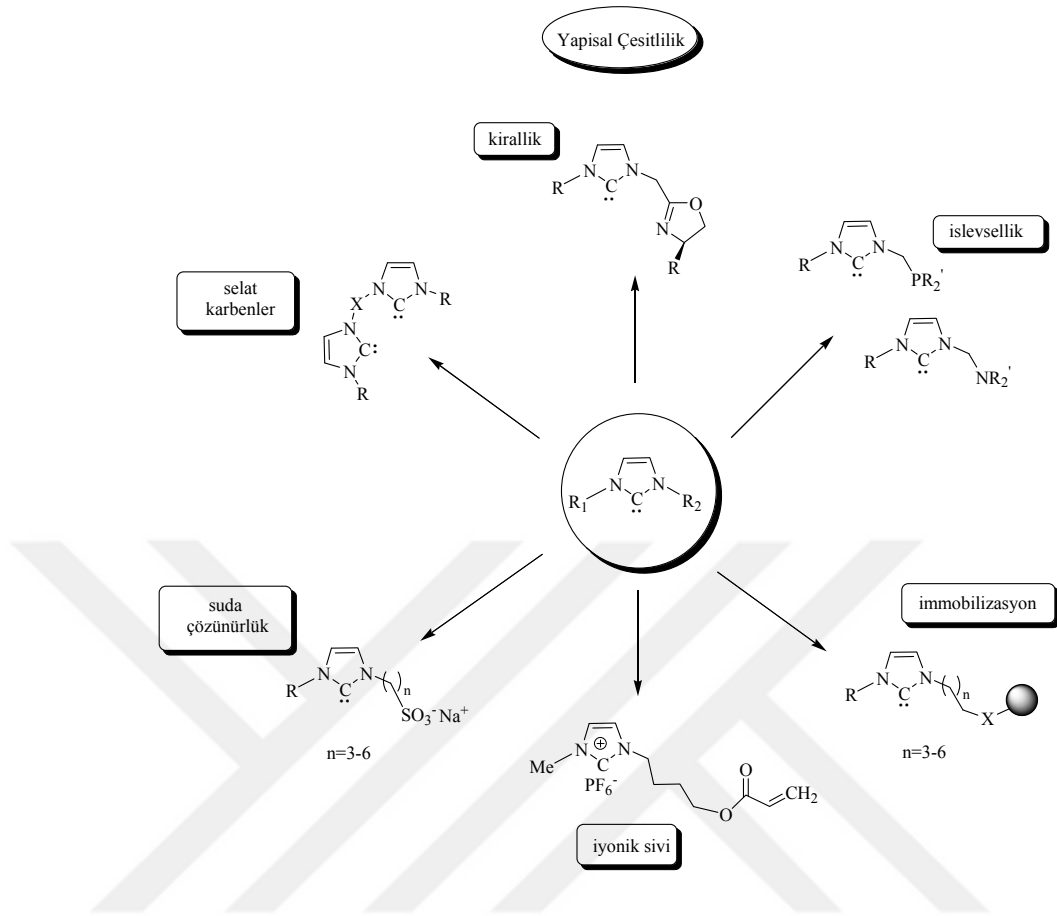
Şekil 2.3. Karbenlerin temel hal çeşitliliği

Karbenlerin pek çoğu, az bir süre varlığını sürdürebilen oldukça kararsız bileşiklerdir. Karbenler oluştuğu an hemen bir başka molekülle tepkimeye girerler. Karbenlerin tepkimeleri özellikle ilginçtir, çünkü bu tepkimeler genel olarak dikkat çekici stereoözümlü özellik gösterirler. Karbenlerin tepkimeleri, üç üyeli halkalı bileşiklerin eldesinde çoğunlukla kullanılır.

2.4. *N*-Heterohalkalı Karbenler

Halka içi atomlarından en az biri azot (N) olan karbenlere “*N*-heterohalkalı karben”ler (NHC) denir. NHCs kararlı, kolay ele alınabilen, düşük ve yüksek oksidasyon durumunda metallerle uyumlu ve güçlü metal-ligand bağı nedeniyle komplekslerin kararlı olması gibi özellikler taşır [9]. Genellikle, NHC metal kompleksleri ısı, nem ve oksijene karşı fosfin metal bazlı komplekslerden daha kararlıdır [10]. NHC’ler elektronca zenginlikleri ve sterik özellikleriyle ligand grupları içerisinde önemli bir yere sahiptir. NHC’ler kendi başlarına ya da geçiş metal kompleksleri ile organokatalizör olarak geniş bir uygulama alanına sahiptirler. NHC’lerin sıra dışı kararlılığı halka üzerindeki sterik engelli fonksiyonel grupların varlığına bağlanabilir [2].

İmidazol, imidazolin ve benzimidazol yapılarına dayanan NHCs’in geçiş metal kompleksleri, organometalik kimya ve homojen katalizde oldukça ilgi gören araştırma konusu olmuştur [11, 12-19].



Şekil 2.4. N-Heterohalkalı karbonların yapısal çeşitliliği

NHC ligantlarının gelişmesi, yeni ligant yapılarının oluşturulması ve katalizörlerin gelişmesinde önemli bir etken olmuştur. Ligant olarak en çok kullanılan yapılar Şekil 1.9'da verilmiştir.

Burada Ln; karben dışındaki ligantların tümünü, M; geçiş metalini, X ve/veya Y ise aril, alkil, H veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları göstermektedir.

2.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory)

DFT, moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkmıştır.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) atomların ve moleküllerin elektronik yapılarına getirilen bir yaklaşımdır. Moleküler orbital çevredeki elektron bulutunun yoğunluğunun elektron korelasyonuna uyarlanmasıdır [20]. En kararlı bileşikleri belirleme amaçlı yapılmıştır.

DFT molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğundan belirlenebileceğini gösterir.

Metodun güvenilirliği yüksek olmasından büyük moleküler sistemlere de uygulanır. Bundan dolayı organik, inorganik, metalik ve yarı-iletken sistemlerin temel hal özelliklerinin hesaplanmasında önemli bir araçtır [21].

Konformer analizinde önce yapılar Gaussian 09 [22] programıyla çizilip moleküllerin dönebileceği kritik açılar belirlenmiştir. Bileşiklerin kararlı konformer yapılarına etki edebilecek kritik torsiyon açıları belirlenmiştir. Bu açılara karşı moleküllerin enerjileri grafiğe geçirilmiş ve moleküllerin en kararlı konformerleri tespit edilip, kararlı yapılar DFT B3PW91 631-G optimize edilmiştir. Hesaplamalarda bu optimize geometrik parametreler kullanılmıştır [23].

2.6.1. B3PW91 Melez Yoğunluk Fonksiyoneli

Becke [23,24], değişik bileşenlerin ağırlıklarının yarıdeneysel katsayılarla belirlendiği aşağıdaki denklemle verilen melez fonksiyoneli belirlemiştir:

$$E^{B3}_{XC} = E^{LSD}_{XC} + a(E^{h_{xc}} - E^{LSD}_x) + bE^B_x + cE^{pw91}_C$$

Burada üç parametre vardır. Üç deneysel parametre G2 veri setinde bulunan atomlaşma, iyonlaşma ve proton ilgisi değerleriyle uyumlu sonuçlar verecek şekilde belirlenmiştir.

Bunun sonucunda parametreler $a=0,20$; $b=0,72$ ve $c=0,81$ olarak elde edilmiştir. G2 atomlaşma enerjilerindeki ortalama mutlak değer hedef değer olan 2 kcal/mol'e oldukça yaklaşmıştır. Elbette bu parametreler bahsedilen veri setlerine göre belirlendiği için genel olarak da aynı performansı sağlamayabilir [25].

2.7. Gaussian'da Genel Fiziksel Özelliklerin İncelenmesi

Gaussian, moleküllerin ve tepkimelerin birçok özelliklerini belirlemede kullanılan bir programdır. Gaussian programının hesaplama yaptığı başlıca konular şunlardır:

- Moleküllerin Enerjisi ve yapısı
- Moleküllerin enerjisi
- Bağ ve tepkime enerjileri
- Moleküler orbitaller
- Multipol momentler
- Molekül yükleri ve elektrostatik potansiyel
- NMR özellikleri
- Tepkime yolları

Çalışılan sistem için hesaplamalar gaz fazında ya da çözeltide gerçekleştirilebilir. Ayrıca temel hal için ya da uyarılmış hal için de hesaplamalar yapılabilir.

Molekül titreşimlerinin analizinin yapılabilmesi için geometrinin optimize olması ve minimum enerjili halin bulunmuş olması gerekir [26].

2.8. Moleküler Geometri Optimizasyonu

Optimizasyon işlemi molekülü tanımlayan kartezyen ya da iç koordinatlarla verilmiş yaklaşık bir geometri ile başlar. Bu geometri bilgilerinden yararlanarak molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bölgesel bir minimuma düşürülerek optimize edilir. Elde edilen geometri global minimumda da olabilir. Ancak global minimumu bulmak için farklı başlangıç geometrileri oluşturularak optimizasyon yapılmalıdır.

Elde edilen en düşük enerjili minimum global minimum olarak adlandırılır. Optimizasyon işlemi sırasında geometri, enerji değeri verilen kritere göre sabit kalıncaya kadar belli kurallara göre değiştirilir. Enerjinin sabit kalmasının dolayısıyla minimize edilmesinin ölçüsü de gradient norm değerlerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Bu şekilde bulunan sıfır gradient değeri değişim hızının sıfırlandığını dolayısıyla geometrinin en düşük enerjide olduğunu gösterir.

Gerçek anlamda gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. Genel olarak daha ileri teori düzeyinde çalışılacak bir molekül için uygun bir semi empirik metotla ön optimizasyon gerçekleştirilir. Elde edile optimize yapı daha ileri teori düzeyinde bir optimizasyon için başlangıç yapısı olarak kullanılır. Optimizasyon işlemi bittikten sonra program kendiliğinden bazı moleküler nicelikleri hesaplar ve sonuçları dosya haline getirir. Programın kendiliğinden hesapladığı bu niceliklere ek olarak kullanıcının istediği diğer nicelikleri de gerekli anahtar sözcükler yazılmasıyla hesaplayabilir [26, 28].

2.9. Taban Setler (Basis Set)

Birçok metot için taban setin tanımlanması gerekir. Gaussian programı içerisinde bulunan taban setler ve kapsadığı elementler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1. Gaussian programı içerisinde bulunmakta olan bazı taban setler

Taban Set Element Aralığı	
STO-3G	H-Xe
3-21G	H-Xe
6-31G	H-Kr
6-311G	H-Kr

2.10. NBO Analizi

NBO (Natural Bond Orbital: Natürel Bağ Orbitali) analizi çok-elektron moleküler dalga fonksiyonunun yerleşik elektron çiftleri, “bağ” birimleri cinsinden analizini yapar. Bu analiz sonucunda natürel atomik orbitaller, natürel melez orbitaller, natürel bağ orbitalleri, ve natürel yerleşik moleküler orbitaller belirlenir. Daha sonra bu popülasyon ve enerji analizi yapmak için kullanılır. Özellikle hidrojen bağı kompleksleri için önemli olan hiperkonjugatif etkileşimlerin de bu analiz aracılığıyla belirlenmesi mümkündür [29].

NBO, elektronların orbitaldeki yerleşimi, enerjileri ve ara delokalizasyon etkileşimleri moleküler birimler yoluyla gruplaşır. Tabloya aynı zamanda net yükler ve valens / Rydberg elektronların orbitallerde işgal ettikleri istatistikler her biri için dahil edilir. Bileşiği meydana getiren hibritlerin terimlerinde NBO’ların polarizasyonu, katsayısı, işgali ve NAO (Naturel Atomik Orbital) kompozisyonu görülür. Her bir NBO; çekirdeğin varlığı (CR) ,iki merkez arasındaki bağ (BD), valens serbest elektron çifti (LP) veya ekstra-valens Rydberg (RY) tipi, Lewis olmayan orbitalleri için asteriks eklenmesiyle sınıflandırılmıştır. Böylece sınıf LP1 N2 nitrojen 2 (N2) bir serbest elektron çiftini tanımlar ve BD* (1) C1-H4 ,C1-H4 antibağ (σ^* C1-H4) bir valens elektron çiftini tanımlar .BD (1) , BD (2) ,BD (3) gibi sınıf numaraları parantezde aynı atomlar arasındaki çoklu bağlar ayırt edilir ve benzer şekilde LP veya RY sınıfları çoklu elektron çiftleri veya Rydberg orbitallerin her biri ayırt edilir [30].

2.11. HOMO-LUMO Analizi

Moleküllerdeki kimyasal reaksiyonlardan bahsetmek için daha çok moleküllerin sınır orbitallerinden yararlanır. Bu sınır orbitaller; en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)’dur. Kimyasal tepkimelerin çoğu elektron alışverişiyle olduğuna göre, sınır orbitaller molekülün kimyasal davranışlarına direkt etki eder. Alınacak elektronun yerleşeceği yer olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)’nin enerjisi olabildiğince az ise elektronun alınması ve molekülde kalabilmesi o kadar kolaydır. Aynı şekilde en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO)’nden verilecek olan elektron da verilirken bu orbitalin enerjisi olabildiğince fazla ise elektron verme isteği de o kadar fazladır [31].

HOMO ve LUMO sırasıyla bir elektron verme ve alma olarak tanımlanır. Elektron geçiş absorpsiyonu ise temel durumundan ilk uyarılmış duruma geçişten tanımlanır.

Kısaca bu geçişler HOMO'dan LUMO'ya olarak tanımlanabilir [31].

Gaussian yardımıyla bazı metotlar kullanılarak moleküllerin en düşük enerjili durumları ve elektron dağılımları tahmin edilebilmektedir. İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinde elektron dağılımından yararlanılmaktadır.

Yani koparılacak elektronun orbitallerin hangisinden geleceği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu gibi bilgilere ulaşılır. İyonlaşma sırasında HOMO daki elektronlar ilk olarak kopacak olan elektronlardır. Elektronun sonsuzdaki enerjisi sıfır ve iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla değişiklik olmadığı da varsayılırsa, iyonlaşma enerjisi = - HOMO ve elektron ilgisi = -LUMO olacaktır. İyonlaşma enerjisi ya da elektron ilgisiyle ilgili herhangi bir deneysel veri olamayacağından önemli bilgiler elde edilmektedir [31].

2.12. Mülliken Yük Değeri

Gaussian 03 programında programın kendiliğinden hesapladığı Mülliken yük değerleri metodun bazı eksikliklerine rağmen çok fazla kullanılmaktadır. Mülliken yük dağılımı metodunun ana fikri dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının mümkün olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması şeklindedir. Fakat bu dağılım elementlerin elektronegativitesini eksiksiz göstermez. Mülliken yükleri deneysel verileri nicel olarak tahmin etmenin dışında nitel bir takım tahminler yapmada kullanılır.

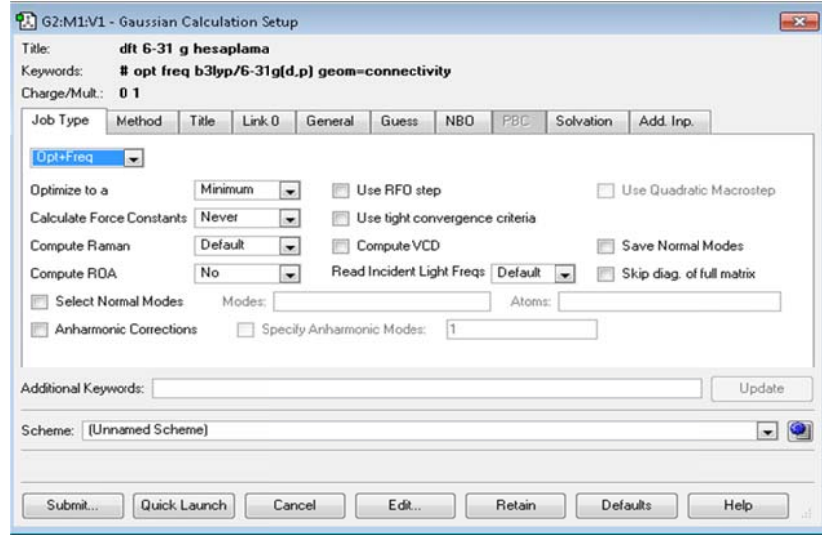
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

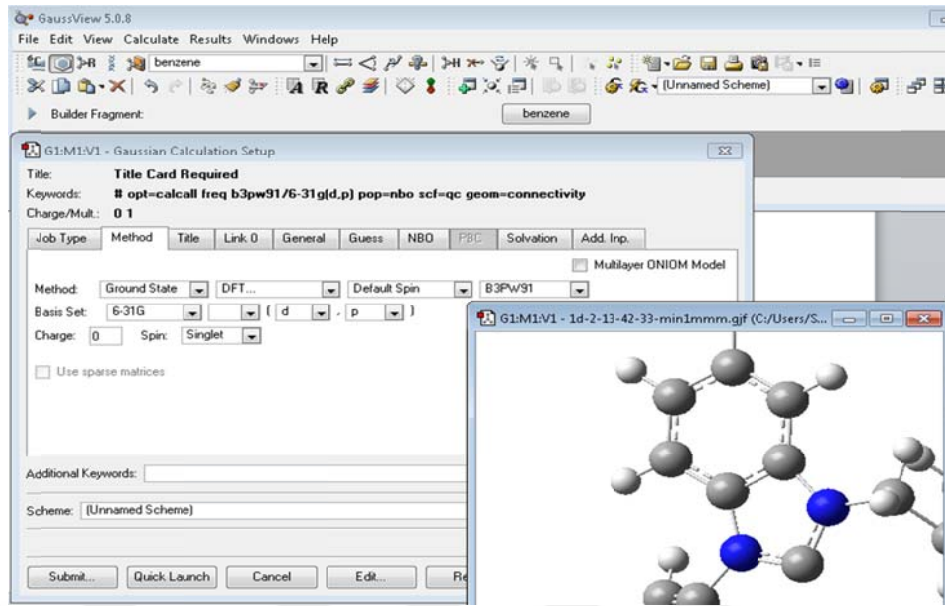
Bu çalışmadaki bulgular Intel® Core™2 Duo 2.00 GHz 2 GB ram bilgisayar kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların hepsi Gaussian 09 kuantum kimyasal hesaplama program paketi kullanılarak yapılmıştır [22]. Gaussian 09 için gerekli olan iş dosyaları (.gjf uzantılı dosyalar) ise GaussView 5.08 programı ile oluşturulmuştur [32].

3.2. Yöntem

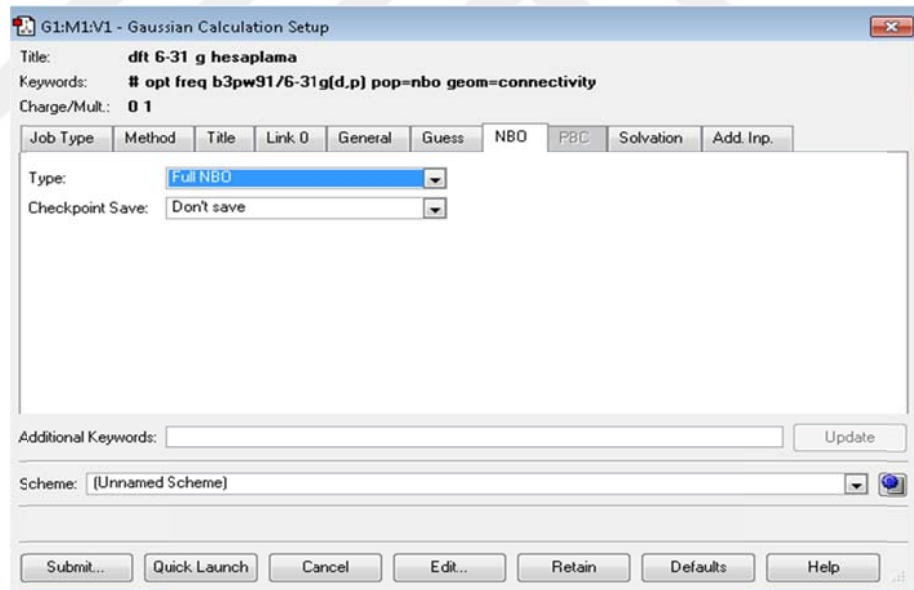
Hesaplanacak olan *N*-heterohalkalı karbenlerin ve NHC-metal kompleksli yapıların her biri GaussView 5.08 da başlangıç geometrileri oluşturulmuştur. Daha sonra aynı programda “Calculate” menüsünden “Gaussian” alt menüsü seçilerek gerekli parametreleri belirlenmiştir (Şekil 3.1-2).



Şekil 3.1. Gaussview 5.08’da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanması için Gerekli Seçimlerin Yapılması.



Şekil 3.2. GaussView 5.08’da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanmasında Metotların ve Temel Setlerin Seçimi.



Şekil 3.3. GaussView 5.08’da NBO Hesaplaması için Gerekli Seçimlerin Yapılması.

NBO hesaplamalarımız için NBO menüsünden Full NBO menüsünü seçilmiştir (Şekil 3.2).

Hazırlanan .gjf uzantılı Gaussian iş dosyaları Gaussian 09 programına verilip her bir yapının optimize yapıları, yük, frekans vb. özellikler hesaplanmıştır. Gaussian 09 programı hesaplama sonuçlarını hesapları yönetenin adını belirlediği .log uzantılı

dosyaya yazar. Hesaplama işlemi bittikten sonra bu .log dosyası GaussView 5.08 programıyla okutulabilir. Dilenirse bu .log dosyası bir metin editörü ile de açılabilir. GaussView 5.08 kullanılarak açılan .log dosyasından optimize olmuş moleküler geometrinin görüntüsü elde edilir. Geometrik yapıyı farklı açılardan incelemek mümkündür. İsteğe bağlı olarak yük değerlerini, titreşim mod animasyonlarını, titreşim spektrumları vb. özellikleri bu programla elde etmek mümkündür.

Gaussian 09 programının hesaplama sonuçlarını yazdığı .log uzantılı dosyadan optimize olmuş geometrik parametrelerin (bağ uzunluğu, bağ açısı) sayısal değerleri ve dE/dx değerleri, her bir atomun diğer bütün atomlardan uzaklığını veren matris, her bir atom üzerinde bulunan Mulliken yük değerleri, NBO analizi sonuçları ve farklı modlarda frekans değerleri .log uzantılı dosyadan elde edilmiştir.

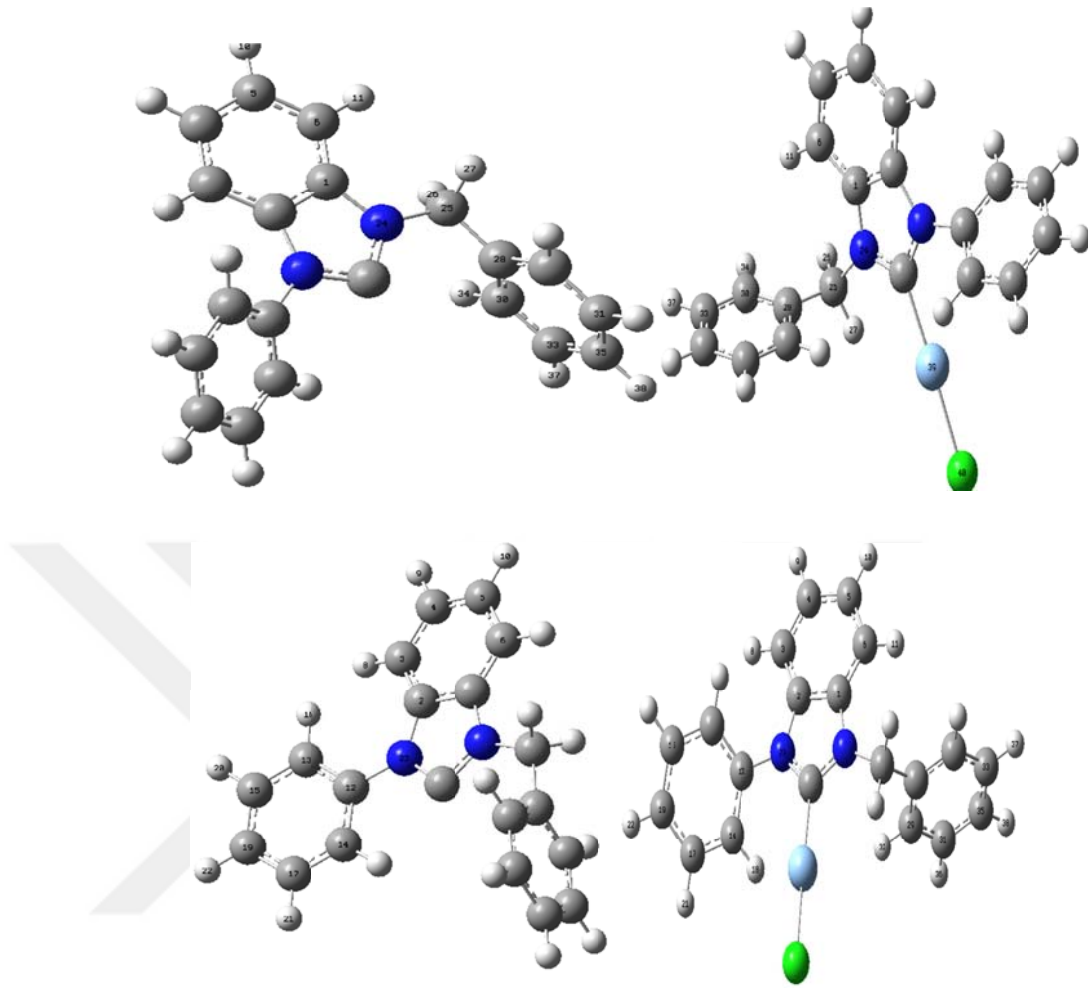
N-heterohalkalı karbenler ve NHC-metal kompleksli yapılar elde edilen geometrilerinin görüntüsünden yola çıkarak DFT/B3PW91/6-31G (d,p) metodu ile hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışılan bileşiklerin GaussView 5.08 [32] programı aracılığıyla başlangıç geometrileri (.gjf uzantılı dosyalar) oluşturulmuştur ve Gaussian 09 [22] ile hesaplamaları yapılmıştır. FBB, FFMBB ve FNB bileşiklerinin kararlı konformer yapısına etki edebilecek kritik torsiyon açıları belirlenmiştir. B3PW91 metodu kullanılarak açıların 18°'lik 20 aralık ta taramaları yapılmış, torsiyon açısı – bağlı enerji grafikleri çizilmiştir. Dihedral açıya karşı yapılan enerji hesaplamalarında yapı dihedral açı hariç her geometrik parametreye karşı optimize edilir. Grafiklerden elde edilen her bir minimumunun en yakınına denk gelen yapılar Gaussian 09 [22] programında tam olarak optimize edilmiştir. Elde edilen optimum yapıların her biri bir konformere karşılık gelmektedir. Ancak aynı konformer farklı kritik açılar için yapılan taramalarda elde edilen bazı yapılarla aynı olabilir. Bunun için elde edilen bütün yapılar karşılaştırılarak aynı olanlar çıkarılmıştır. Bu şekilde yapının konformerleri elde edilmiş, daha sonra bu yapılar üzerinden yük dağılımı hesaplamaları, NBO analizi ve HOMO-LUMO analizi yapılmıştır.

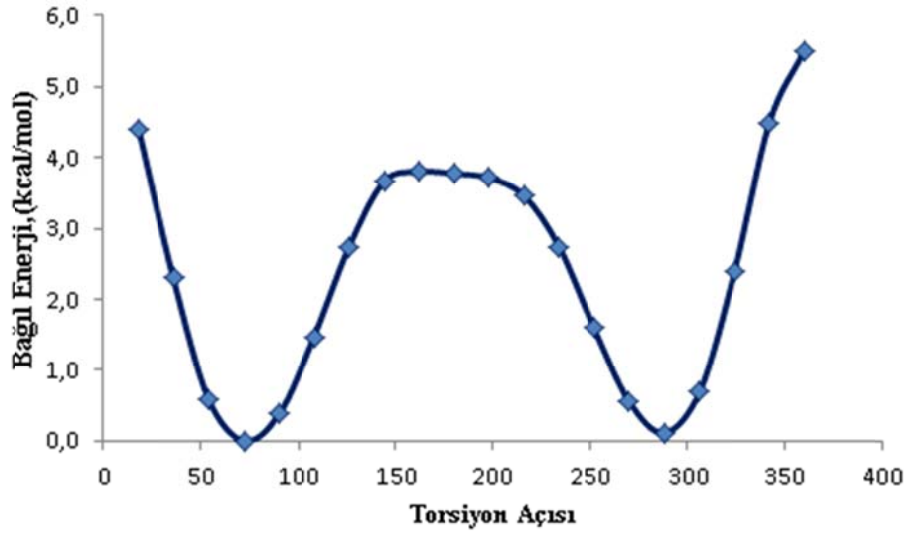
4.1. 1-Fenil-3-benzilbenzimidazol (FBB) ve [1-Fenil-3-benzil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (FBBKG) İçin Torsiyon Açısı Taramaları

FBB ve FBBKG için geometrilerindeki numaralandırma Şekil 4.1.'de verilmiştir. Bundan sonra geometrik parametrelerin tanımlanmasında bu numaralandırma esas alınacaktır.

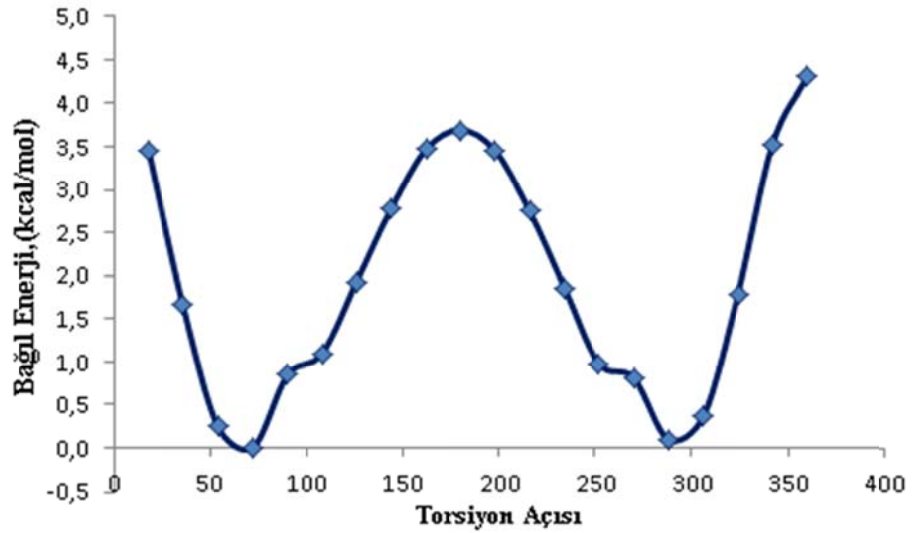


Şekil 4.1. FBB ve FBBKG bileşikleri için atomların numaralandırılması.

$C_1N_{24}C_{25}C_{28}-C_1N_{24}C_{25}C_{28}AgCl$ ve $C_2N_{23}C_{12}C_{14}-C_2N_{23}C_{12}C_{14} AgCl$ torsiyon açılarının bağıl enerji- açı grafikleri Şekil 4.2 ile Şekil 4.5 arasında verilmiştir. Görüldüğü gibi $AgCl$ 'ün yapıya dahil edilmesi sonucu açığa karşı enerji değişiminde farklılaşmalar meydana getirmiştir. $AgCl$ 'lü kompleks yapıda maksimumun iki yanında deformasyon meydana gelmiştir. Görüldüğü gibi $AgCl$ eklenmesi minimum sayısında herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Her ikisinde de 2 tane minimumu vardır ve bu minimum yapılaraya denk gelen kritik torsiyon açıları sırasıyla 72° ve 288° 'dir. Tarama aralığından kaynaklanan çok küçük bir farkı ihmal edersek her iki minimum da aynı enerjidedir. Grafikteki 0 derecedeki yapıyla 360 derecedeki yapı aynı yapıdır. Dolayısıyla bu grafiği bir silindirin yüzeyinde düşünmek gerekir. Buradan yola çıkarak grafikte iki maksimum olduğu söyleyebilir. Bundan sonra $AgCl$ içeren yapıya ait değer parantez içerisinde verilecektir. Maksimumların yükseklikleri ise sırasıyla 3,8(3,7) ve 2,97(7,8) kcal/mol'dür.

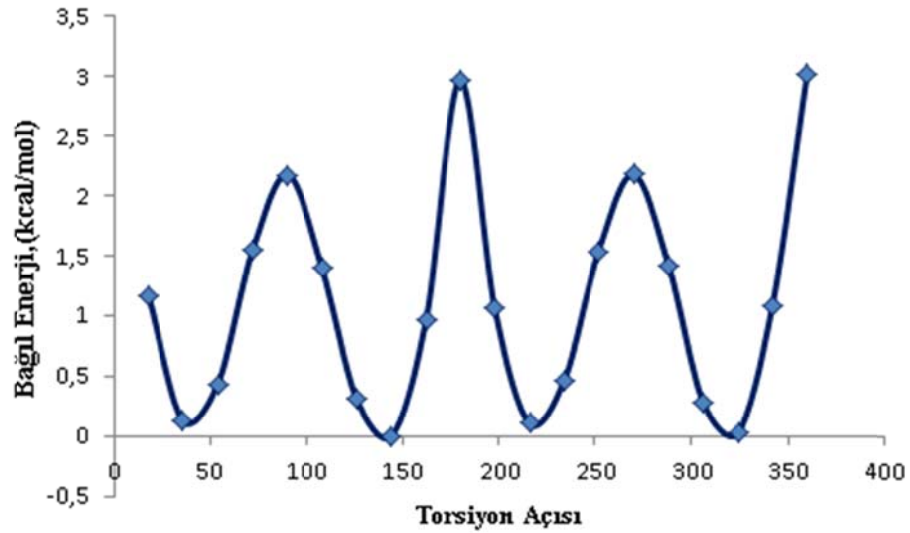


Şekil 4.2. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağlı enerji değişimi

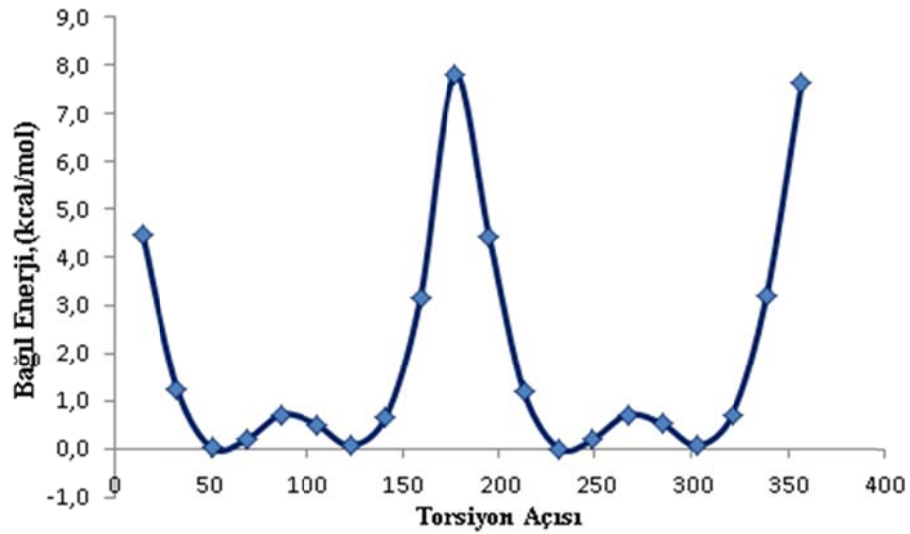


Şekil 4.3. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağlı enerji değişimi

$C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ torsiyon açısı için taramalarla elde edilen bağlı enerji-açı grafiğinde görüldüğü üzere 4 tane minimumu vardır. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ için minimum yapılarla denk gelen kritik torsiyon açıları sırasıyla 36° , 144° , 216° ve 324° (51° , 123° , 231° ve 303°)dir.



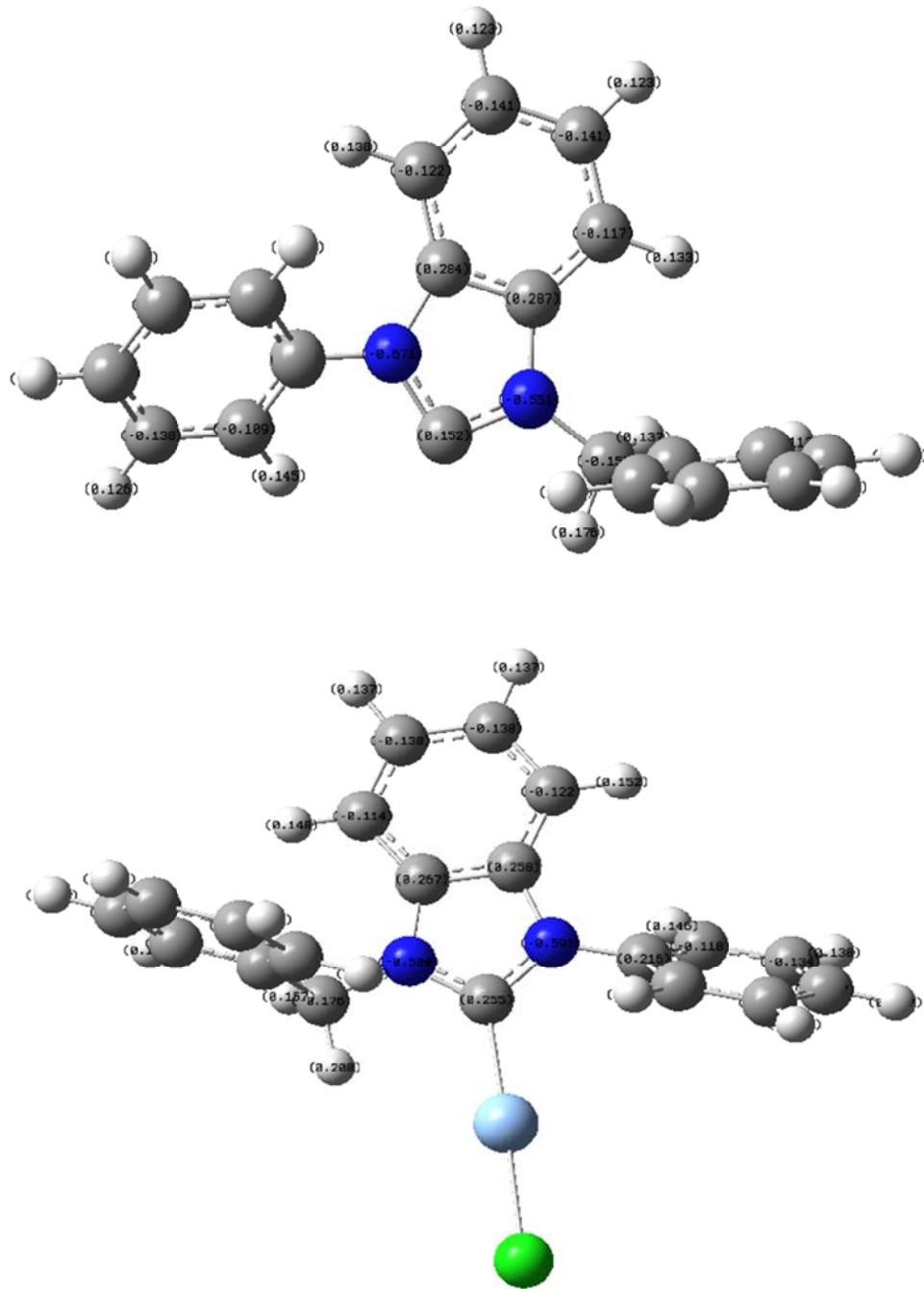
Şekil 4.4. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi



Şekil 4.5. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ -AgCl torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

Görüldüğü gibi minimumların görüldüğü açılarda ve maksimumlarda farklılaşma oluşmuştur. Aynı zamanda maksimumların yükseklikleri de değişmiş 1. ve 3. maksimumun yüksekliği AgCl eklenmesine bağlı olarak artarken 2. ve 4. maksimumun enerjilerinde azalma meydana gelmiştir. Minimumlardan $C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ için bağıl enerjinin en düşük olduğu açı 144° (231°)dir. Görüldüğü gibi AgCl eklenmesi söz konusu açıya bağıl enerji değişiminde oldukça büyük farklılıklar meydana getirmiştir.

FBB ve FBBKG yapıları için dihedral açığa bağlı enerji değişiminin minimumlarında elde edilen yapıların tam optimizasyonu sonucu konformerler elde edilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi AgCl'ün yapıya dahil olması bazılarında az olmak üzere geometrik parametrelerde değişimlere sebep olmuştur. Elde edilen konformerler geometrik olarak karşılaştırılması yapılmış ve benzer yapılar elimine edilerek farklı iki tane yapı konformer olarak alınmıştır. FBB ve FBBKG için bulunan iki farklı konformer Mülliken yükleriyle birlikte Şekil 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.6. FBB ve FBBKG yapıları için Mülliken yük dağılımı.

4.2. FBB ve FBBKG için Geometri Optimizasyonu ve Konformasyon Analizi

FBB ve FBBKG bileşiklerinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Buna göre her iki bileşikte de Konformer 1 en düşük enerjili konformerdir. AgCl gibi oldukça büyük dipol momente sahip bir yapının yapıya dahil edilmesi dipol momentte ciddi değişime sebep olmuştur. AgCl’lü iki yapının da dipol momentleri yaklaşık olarak aynı olduğu için geometrilerinin de yaklaşık aynı olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.1. FBB ve FBBKG bileşiklerinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri

Konformer	Enerji (kcal/mol)		Bağıl Enerji (kcal/mol)		Dipol Moment (Debye)	
	FBB	FBBKG	FBB	FBBKG	FBB	FBBKG
1	-880,926	-1486,977	0	0	1,667	12,038
2	-880,925	-1486,977	0,114	0,1	1,725	12,068

Konformer 1’lerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açısı Tablo 4.2’ de verilmiştir. Görüldü gibi yapıya AgCl eklenmesiyle geometrik olarak ciddi bir değişim olmamıştır. Ancak molekülün AgCl’e yakın bölgesinde ufak değişiklikler olmuştur.

Tablo 4.2. Konformer 1 için geometrik parametreler

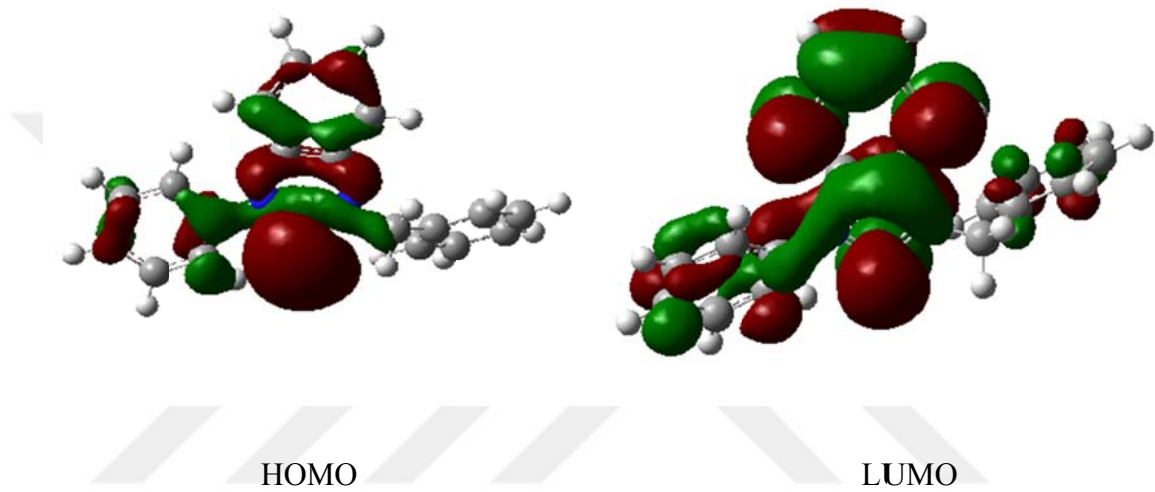
Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	
	FBB	FBBKG
C ₁ -N ₂₄	1,39	1,39
C ₂ -N ₂₃	1,40	1,40
C ₇ -N ₂₄	1,36	1,36
C ₇ -N ₂₃	1,38	1,36
C ₂₅ -N ₂₄	1,45	1,46
C ₁₂ -N ₂₃	1,42	1,43
C ₇ Ag ₃₉		2,11
Ag ₃₉ Cl ₄₀		2,34

Bağ Açısı	Derece	
	FBB	FBBKG
C ₁ -N ₂₄ -C ₂₅	124,6	124,7
C ₆ -C ₁ -N ₂₄	132,6	132,4
C ₃ -C ₂ -N ₂₃	133,8	132,5
C ₁ -N ₂₄ -C ₇	113,2	111,2
C ₂ -C ₁ -N ₂₄	105,7	106,1
C ₁ -C ₂ -N ₂₃	105,2	105,9
C ₂ -N ₂₃ -C ₇	112,6	110,9
N ₂₃ -C ₇ -N ₂₄	103,2	105,9
C ₁₂ -N ₂₃ -C ₇	121,6	124,2
C ₇ -N ₂₄ -C ₂₅	122,1	124,2
C ₁₄ -C ₁₂ -N ₂₃	120,8	119,7
C ₁₃ -C ₁₂ -N ₂₃	119,1	119,4
C ₂₈ -C ₂₅ -N ₂₄	114,0	113,7
N ₂₄ -C ₇ -Ag ₃₉		127,5
N ₂₃ -C ₇ -Ag ₃₉		126,6

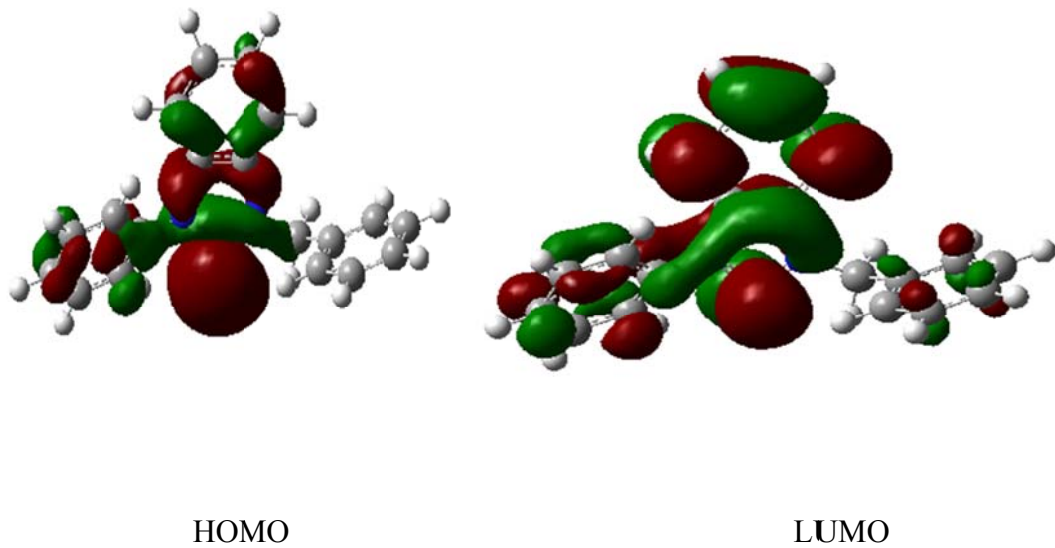
Torsiyon Açısı	Değeri	
	FBB	FBBKG
C ₇ -N ₂₃ -C ₂ -C ₁	-1,2	-0,3
C ₇ -N ₂₄ -C ₁ -C ₂	-0,5	-0,3
N ₂₃ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-178,1	-178,7
N ₂₄ -C ₁ -C ₆ -C ₅	177	178,3
N ₂₃ -C ₂ -C ₁ -C ₆	179,6	179,5
N ₂₄ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-176,3	-178
C ₁ -C ₆ -C ₅ -C ₄	-0,4	-0,2
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0,2	0,1
Ag ₃₉ -C ₇ -N ₂₄ -C ₁		-179,5
Ag ₃₉ -C ₇ -N ₂₃ -C ₂		179,7

4.3. FBB bileşigi için HOMO-LUMO analizi

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal tepkimelere katılan temel orbitallerdir. FBB molekülünün konformerleri için hesaplanan HOMO ve LUMO şekilleri Şekil 4.7 ve 4.8’de görülmektedir. Konformasyonel değişimin HOMO ve LUMO şekillerinde ciddi bir değişime sahip olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.7. Konformer 1 için HOMO şekli- LUMO şekli



Şekil 4.8. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli

HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin eksisini alırsak Koopman Teoremine göre sırasıyla bir iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi olarak tanımlanır. İlk uyarılma enerjisi ise HOMO enerji seviyesinden LUMO enerji seviyesine geçiş olarak tanımlanabilir.

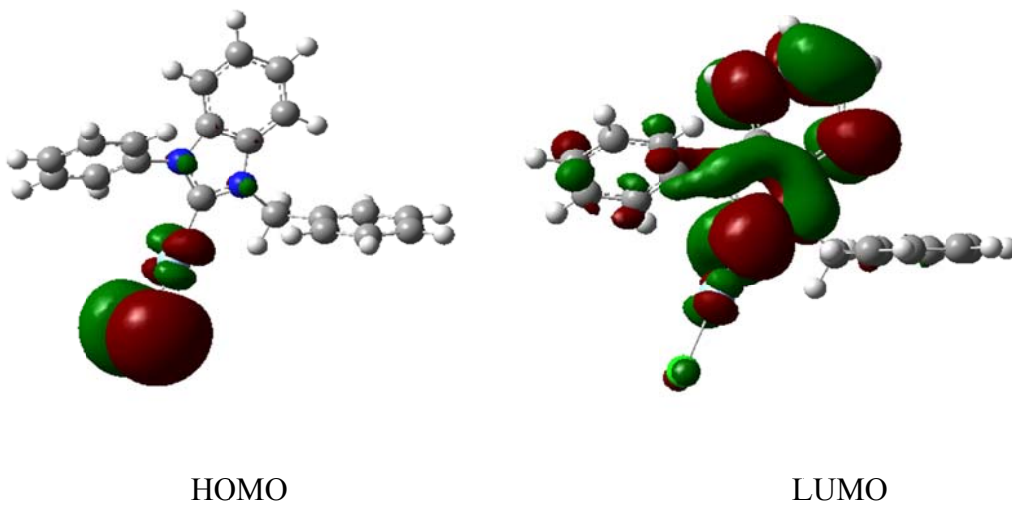
FBB bileşiğinin konformerlerinin HOMO enerjileri, LUMO enerjileri ve ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) Tablo 4.3.'de verilmiştir. Konformer 1'den 2'ye geçerken hem HOMO hem de LUMO enerji seviyesinde 0,01 eV'luk kayma gerçekleşmiştir. Dolayısıyla HOMO-LUMO enerji farkında herhangi bir değişim olmamıştır. Bunun için iki konformerin de kinetik kararlılıklarının aynı olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.3. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri

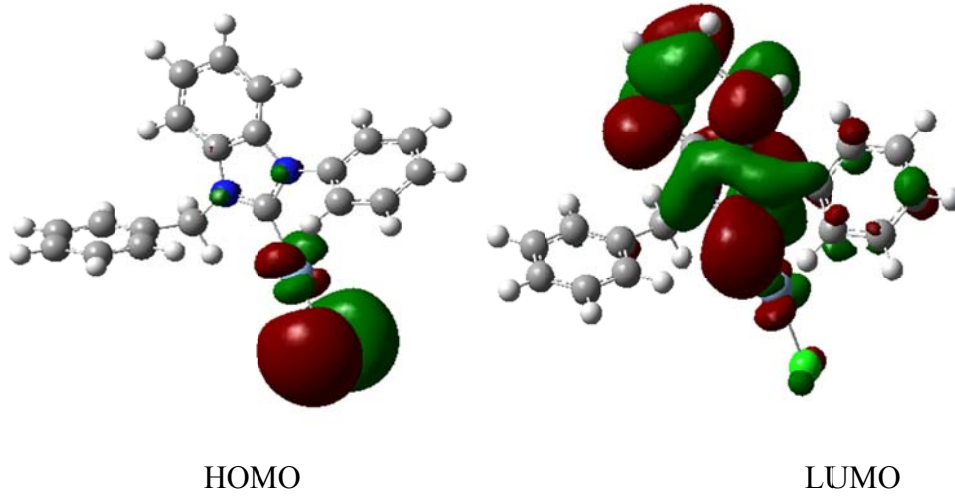
Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$
1	-5,85	-0,51	5,34
2	-5,86	-0,52	5,34

4.4.FBBKG bileşiği için HOMO-LUMO analizi

AgCl eklenen yapıların HOMO ve LUMO şekilleri Şekil 4.9 ve 4.10'de verilmiştir. Her iki konformer için de HOMO AgCl üzerinde toplanmıştır. Bunun için Ag ve Cl atomlarının HOMO'ya büyük katkısı olduğunu söyleyebiliriz. Diğer taraftan LUMO orbitalleri molekülün büyük kısmına yayılmıştır ve iki konformer de benzer bir dağılımı göstermiştir.



Şekil 4.9. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.10. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli

FBBKG bileşiğinin konformerlerinin HOMO enerjileri, LUMO enerjileri ve ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) Tablo 4.4.'de verilmiştir. AgCl'li yapıda HOMO ve LUMO enerji seviyeleri negatif yönde kaymıştır. Ancak LUMO enerji seviyesindeki kayma HOMO enerji seviyesine göre daha fazladır. Bundan dolayı kinetik kararlılığın ölçüsü olan HOMO-LUMO enerji seviyelerinin farkı her iki konformerde de azalmıştır. Her iki konformerin de enerji aralıkları aynıdır.

Tablo 4.4. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri

Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$
1	-5,95	-1,56	4,39
2	-5,95	-1,56	4,39

Tablo 4.4.'de görüldüğü gibi hesaplanmış ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) değerlerine bakıldığında konformerler kararlıdır.

4.5. FBB ve FBBKG için NBO Analizi

Çalışılan bileşiklerdeki molekül içi etkileşimleri kavrayabilmek ve karşılaştırmak için optimize yapılar üzerinde NBO analizi gerçekleştirilmiştir. NBO analizi için Gaussian 09 program paketi içerisinde bulunan program kullanılmıştır. FBB ve FBBKG bileşiği için Tablo 4.5.'de konformerlerin hesaplanmış NBO analiz verileri bulunmaktadır.

N atomlarındaki elektron popülasyonu AgCl eklenince azalmıştır. Bunun bir kısmının Cl atomuna transfer olduğunu düşünebiliriz. Natürel yük dağılımına göre AgCl'li ve

AgCl olmayan yapıda iki bağ yapan C atomunun ve bu atoma bağlı N atomlarının negatif yüke sahip olduğu görülmüştür. N atom yükleri AgCl eklenmesine bağlı olarak daha düşük bir negatif değere düşerken C25 atomunun yükünde herhangi bir değişiklik yoktur. Bu C atomunun üzerinde bağ yapmamış elektron çifti bulunduğu için negatif yüke sahip olduğu görülmektedir. Cl atomu gümüşe nazaran elektronegatif olduğu için bağ elektronlarının çoğunu çekmiş ve negatif yüke sahip olmuştur.

Tablo 4.5. Konformer 1 için Elektron dağılımı ve Hibritleşme

Atom	Yük		Valens		Rydberg		Toplam	
	FBB	FBBKG	FBB	FBBKG	FBB	FBBKG	FBB	FBBKG
C ₁	0,13	0,14	3,85	3,84	0,02	0,02	5,87	5,86
C ₂	0,13	0,14	3,85	3,84	0,02	0,02	5,87	5,86
C ₇	0,16	0,14	3,81	3,82	0,03	0,04	5,84	5,86
C ₁₂	0,16	0,14	3,82	3,85	0,02	0,02	5,84	5,86
C ₂₅	-0,28	-0,28	4,26	4,26	0,02	0,02	6,28	6,28
N ₂₃	-0,43	-0,38	5,42	5,37	0,01	0,01	7,43	7,38
N ₂₄	-0,43	-0,38	5,41	5,36	0,01	0,01	7,43	7,38
Ag ₃₉		0,4		10,6		0		46,6
Cl ₄₀		-0,64		7,63		0		17,64

Tablo 4.6. Konformer 1 için Elektron dağılımı

Atom	FBB	FBBKG
C ₁	2s ^{0.83} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}	2s ^{0.81} 2p ^{3.03} 3p ^{0.01}
C ₂	2s ^{0.83} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}	2s ^{0.81} 2p ^{3.03} 3p ^{0.01}
C ₇	2s ^{1.31} 2p ^{2.50} 3s ^{0.01} 3p ^{0.01} 3d ^{0.01}	2s ^{1.11} 2p ^{2.71} 3s ^{0.01} 3p ^{0.02} 3d ^{0.01}
C ₁₂	2s ^{0.83} 2p ^{2.99} 3p ^{0.01}	2s ^{0.82} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}
C ₂₅	2s ^{1.01} 2p ^{3.26} 3p ^{0.01}	2s ^{1.00} 2p ^{3.26} 3p ^{0.01}
N ₂₃	2s ^{1.18} 2p ^{4.23} 3p ^{0.01}	2s ^{1.16} 2p ^{4.21} 3p ^{0.01}
N ₂₄	2s ^{1.19} 2p ^{4.22} 3p ^{0.01}	2s ^{1.17} 2p ^{4.19} 3p ^{0.01}
Ag ₃₉		5s ^{0.60} 4d ^{9.82} 5p ^{0.17}
Cl ₄₀		3s ^{1.94} 3p ^{5.70}

Tablo 4.6’de AgCl’ün eklendiği bölgedeki atomların Ag ve Cl atomlarıyla birlikte elektron dağılımları verilmiştir. Ag’un elektron dağılımı $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ dir. Her iki alt kabuk da belli miktar elektron kaybederken diğer taraftan temel halinde elektron bulunmayan 5p alt kabuğunda da elektron popülasyonu olduğu görülmektedir. Cl’un temel hal elektron konfigürasyonu ise $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ şeklindedir. Görüldüğü gibi 3s altkabuğu bir miktar elektron kaybederken 3p alt kabuğunda ise 0,70 kadar elektron popülasyon artışı gerçekleşmiştir. Yapıda çok miktarda bulunan C atomunun temel hal elektron konfigürasyonu ise $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Molekül oluşumuna bağlı olarak 2s altkabuğundaki elektron popülasyonu yaklaşık 1 birim azalırken p altkabuğunda da aynı miktarda artış gözlenmiştir. Sadece C7 atomunda diğerlerine göre artma ve azalma oldukça farklı olmuştur.

Tablo 4.7’de ise bazı kritik bağlar için melez orbitaller verilmiştir. Görüldüğü gibi melezler p orbitali ağırlıklıdır. AgCl bulunmayan yapıda melezlerde 1 s orbitaline karşın 2,07-3,46 p orbitali vardır. Çok az d orbitali katkısı da bazı melezlerde gözlenmiştir. En yüksek p karakterinin bulunduğu atom C25 atomudur. N ile yapılan bağlarda C atomunda oluşan hibritin p karakteri daha fazladır. AgCl bulunan yapıda ise C7 atomundaki hibritlerde p karakteri azalırken C25 ve C12 atomlarında artmaktadır. En büyük p karakteri yine C25 atomu için söz konusudur. Atomların hibritlerinin bağa katkı yüzdesine bakınca diğer atomun C olması durumunda yaklaşık % 50 olduğunu görmekteyiz. Ancak N ile yapılan bağların hepsinde de C’nun hibritlerinin yüzde katkısı N’unkinden azdır.

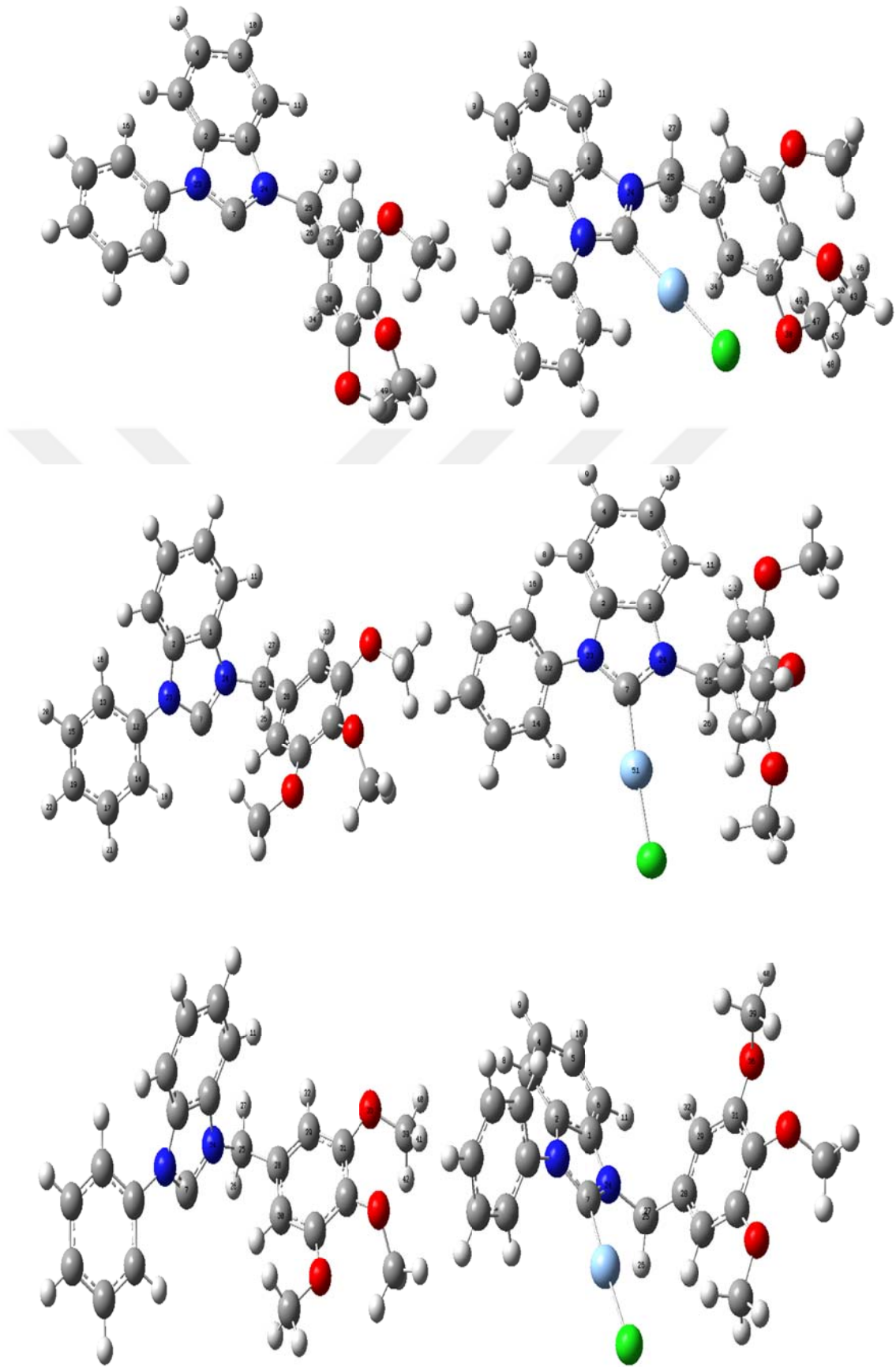
Tablo 4.7. Konformer 1 için Hibritleşmeler

Merkez	C'nun Yüzdesi		Hibrit	
	FBB	FBBKG	FBB	FBBKG
C ₁ -C ₂ (BD1)	49,99	49,98	1 sp ^{2,07}	1 sp ^{2,05}
C ₁ -N ₂₄ (BD1)	38,47	37,98	1 sp ^{2,62}	1 sp ^{2,65}
C ₂ -N ₂₃ (BD1)	38,22	37,71	2 sp ^{2,63}	2 sp ^{2,68}
C ₇ -N ₂₃ (BD1)	32,37	34,83	7 sp ^{3,01} d ^{0,01}	7 sp ^{2,48} d ^{0,01}
C ₇ -N ₂₄ (BD1)	32,63	35,04	7 sp ^{2,89} d ^{0,01}	7 sp ^{2,42} d ^{0,01}
C ₂₅ -N ₂₄ (BD1)	36,9	35,92	25 sp ^{3,46} d ^{0,01}	25 sp ^{3,65} d ^{0,01}
C ₁₂ -N ₂₃ (BD1)	37,32	36,59	12 sp ^{2,71}	12 sp ^{2,85}

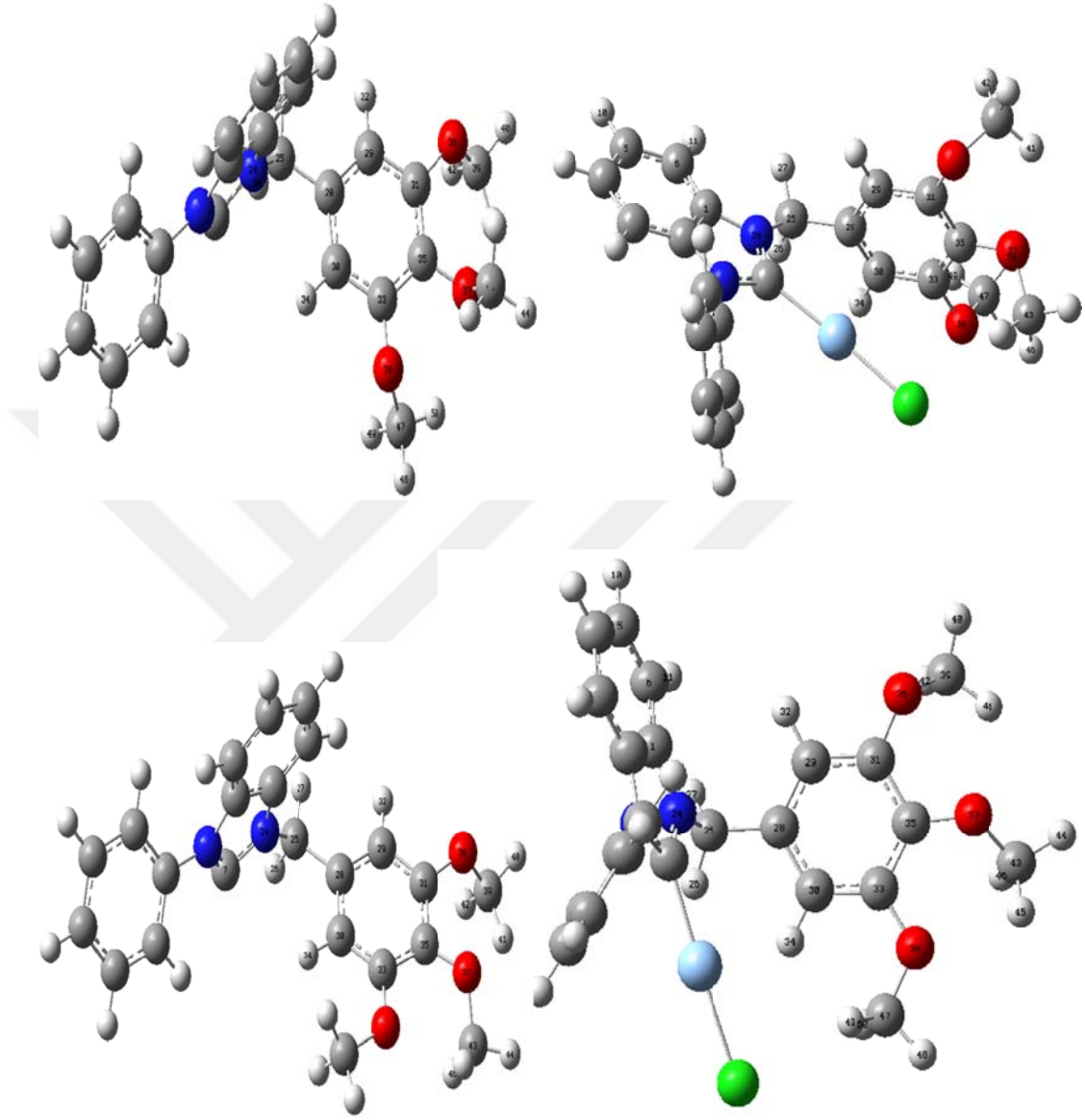
Merkez	Elektron Sayısı		Hibrit	
	FBB	FBBKG	FBB	FBBKG
Ag ₃₉ (CR)		2		S
Cl ₄₀ (CR)		2		S

4.6. 1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (FMBB) ve [1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (FMBBKG) bileşiği için Torsiyon Açılı Taramaları

FMBB ve FMBBKG bileşiklerinin geometrilerindeki numaralandırma Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu bileşiklerin geometrik parametrelerinin tanımlanmasında bu numaralandırma temel alınacaktır.

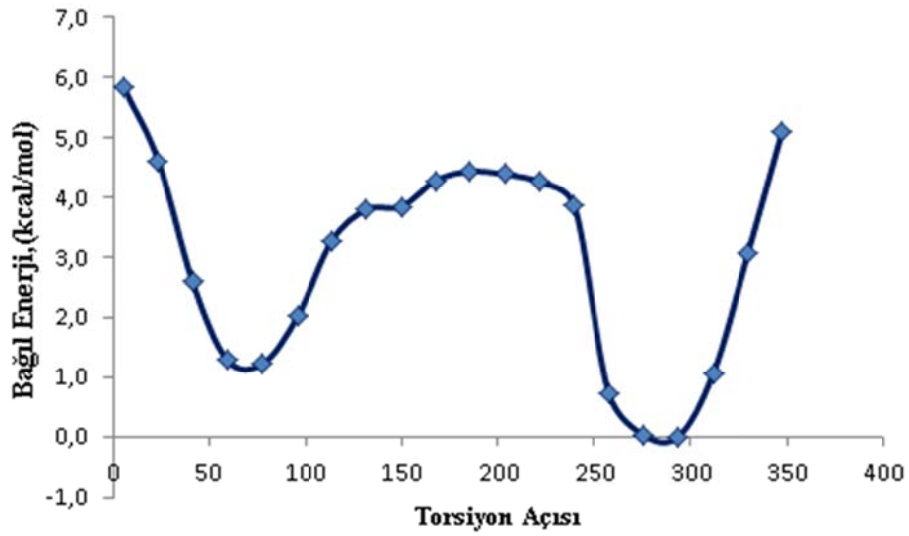


Şekil 4.11. FMBB ve FMBBKG bileşikleri için atomların numaralandırılması.

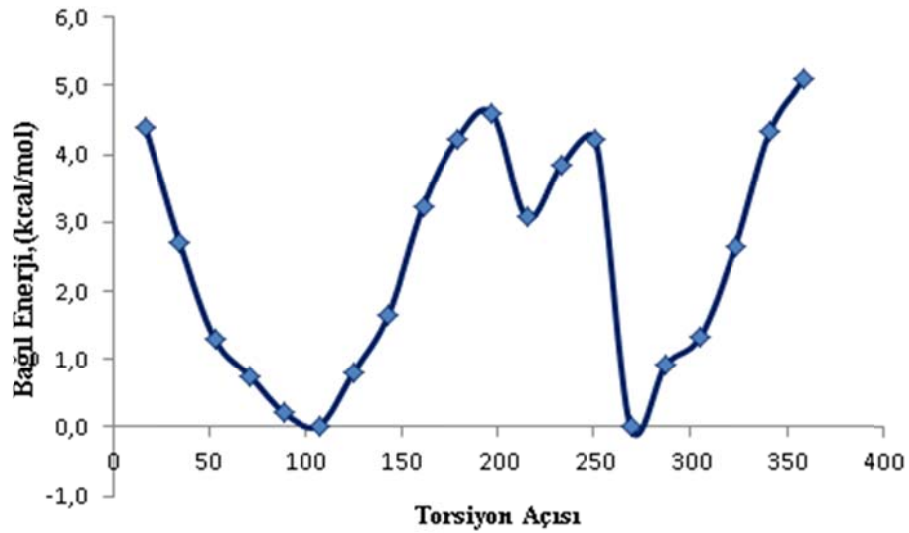


Şekil 4.11. 'in devamı

FMBB ve FMBBKG bileşikleri için $C_1N_{24}C_{25}C_{28}$, $C_2N_{23}C_{12}C_{14}$, $C_{29}C_{31}O_{36}C_{39}$, $C_{30}C_{33}O_{38}C_{47}$ ve $C_{31}C_{35}O_{37}C_{43}$ kritik torsiyon açıları belirlenmiştir ve yapılan açı taramalarının her birisi için bağıl enerji- açı grafikleri Şekil 4.12 ile Şekil 4.21'de verilmiştir. AgCl'ün yapıya eklenmesiyle enerji değişiminde farklılaşmalar görülmüştür.



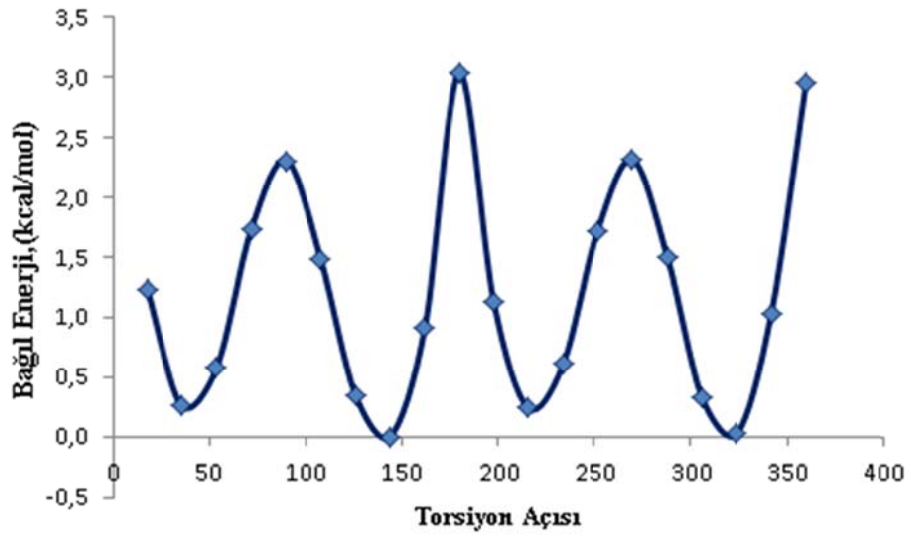
Şekil 4.12. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}$ torsiyon açısının dönmesine karşı 1 bağıl enerji değişimi



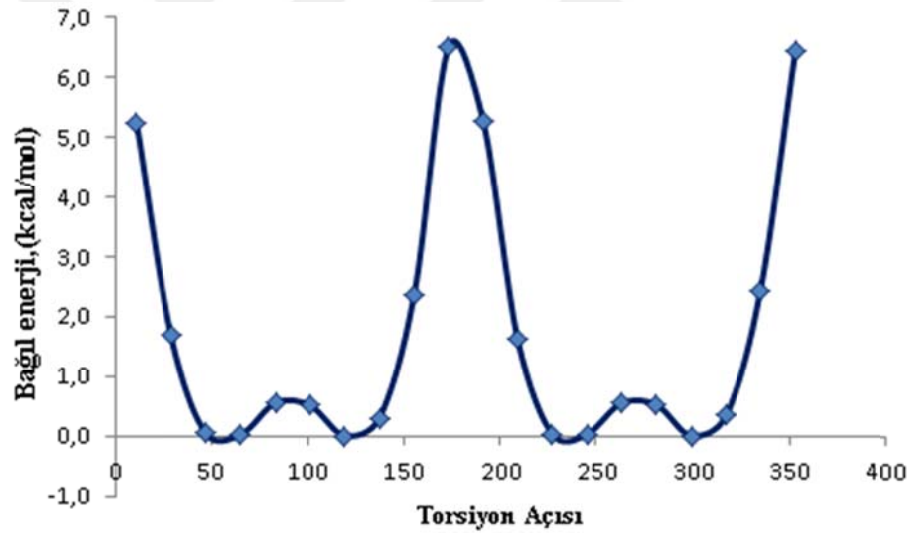
Şekil 4.13. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

$C_1N_{24}C_{25}C_{28}$ ve $C_1N_{24}C_{25}C_{28}AgCl$ torsiyon açısı taramalarıyla elde edilen bağıl enerji-açı grafiğinde görüldüğü üzere $C_1N_{24}C_{25}C_{28}$ için 2 tane minimumları vardır ve bu minimum yapıları denk gelen kritik torsiyon açıları sırasıyla 78° ve 294° 'dir. $C_1N_{24}C_{25}C_{28}AgCl$ için ise 3 tanedir ve 107° , 215° ve 269° 'dir.

Bu minimumlardan $C_1N_{24}C_{25}C_{28}$ için bağıl enerjinin en düşük olduğu açı 294° iken $C_1N_{24}C_{25}C_{28}AgCl$ için bağıl enerjinin en düşük olduğu açı ise 269° 'dir. Her iki yapı da konformer analizi için optimize edilmiştir.

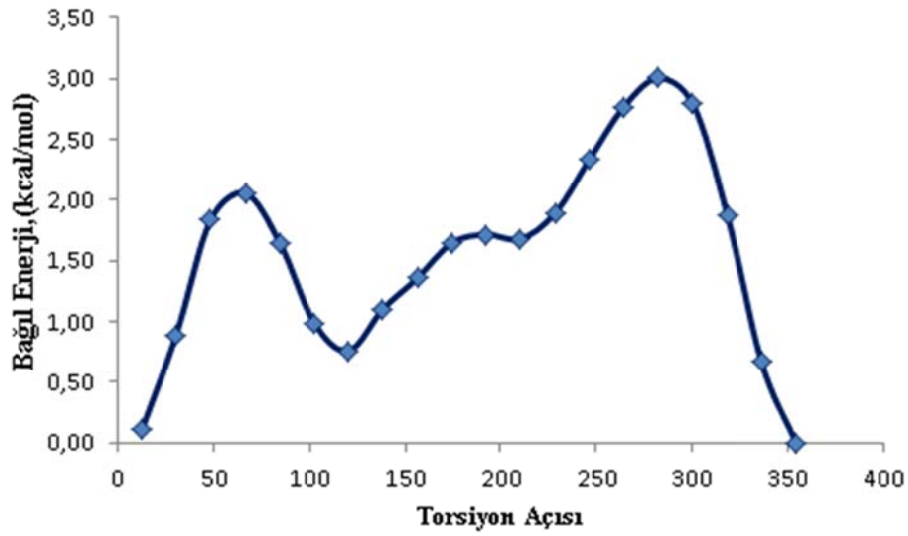


Şekil 4.14. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

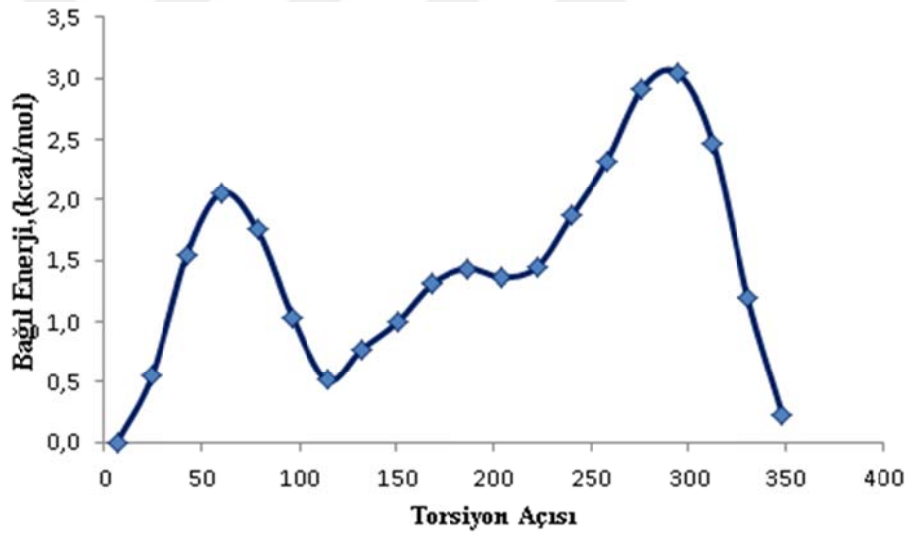


Şekil 4.15. $C_2N_{23}C_{12}C_{14}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

$C_2N_{23}C_{12}C_{14}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı olarak elde edilen 4 tane minimum yapı vardır ve kritik torsiyon açıları sırasıyla $36^\circ(65^\circ)$, $144^\circ(119^\circ)$, $216^\circ(245^\circ)$ ve $324^\circ(299^\circ)$ 'dir. Minimumların görüldüğü açılarda ve maksimumlarda değişimler oluşmuştur. Görüldüğü gibi maksimumların yükseklikleri de değişmiş 1. ve 3. maksimumun yüksekliği AgCl eklenmesine bağlı olarak artarken 2. ve 4. maksimumun enerjileri azalmıştır.



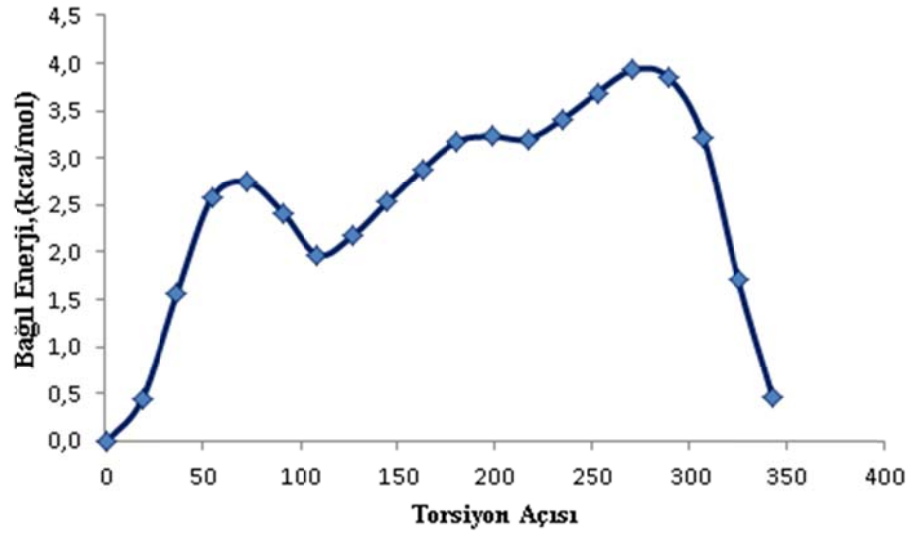
Şekil 4.16. $C_{29}C_{31}O_{36}C_{39}$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi



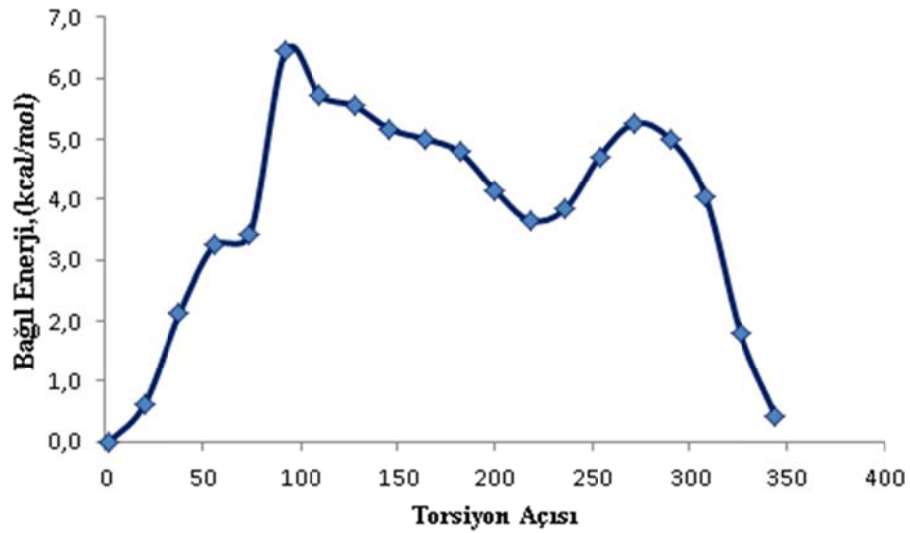
Şekil 4.17. $C_{29}C_{31}O_{36}C_{39}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

$C_{29}C_{31}O_{36}C_{39}$ torsiyon açısının bağıl enerji-açı grafiğinde minimum bağıl enerji değerlerine karşılık gelen kritik torsiyon açıları sırasıyla $120^{\circ}(114^{\circ})$ ve $210^{\circ}(204)^{\circ}$ 'dir. Bağıl enerjinin en düşük olduğu açı $120^{\circ}(114^{\circ})$ 'dir.

Görüldüğü gibi AgCl eklenmesi söz konusu açıya bağlı enerji değişiminde çok büyük farklılıklar meydana getirmemiştir, grafikler hemen hemen aynı oluşmuş ve minimum sayısında herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Her ikisinde de 2 tane minimumu vardır.

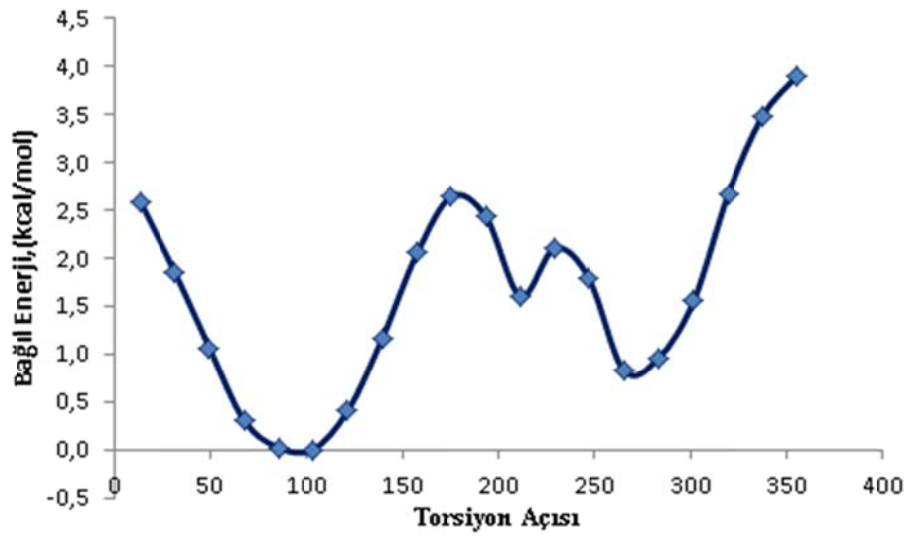


Şekil 4.18. $C_{30}C_{33}O_{38}C_{47}$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağlı enerji değişimi

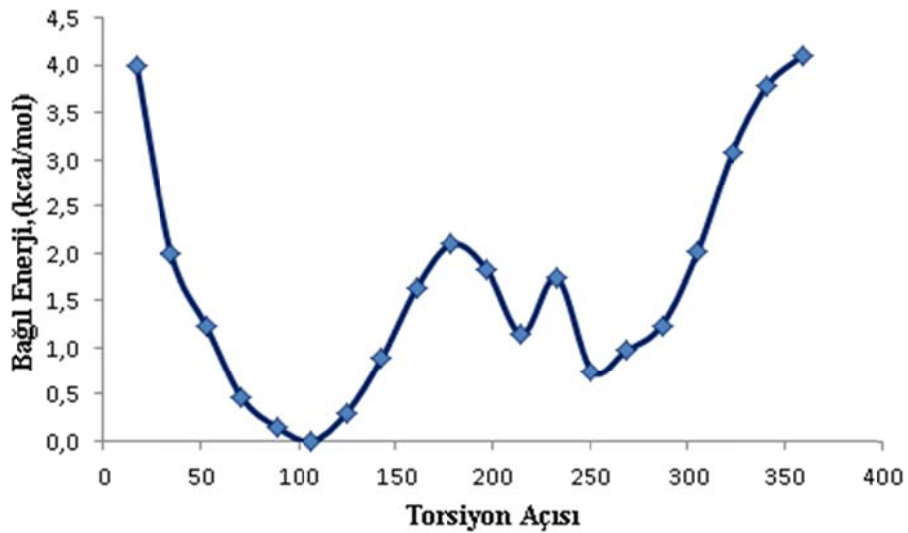


Şekil 4.19. $C_{30}C_{33}O_{38}C_{47}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağlı enerji değişimi

$C_{30}C_{33}O_{38}C_{47}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı olarak elde edilen minimum yapıların kritik torsiyon açıları sırasıyla $109^\circ(74^\circ)$ ve $217^\circ(218^\circ)$ 'dir. AgCl eklenmesiyle minimumların görüldüğü açılarda çok fazla farklılaşmalar olmazken maksimumlarda farklılaşma meydana gelmiştir.



Şekil 4.20. $C_{31}C_{35}O_{37}C_{43}$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

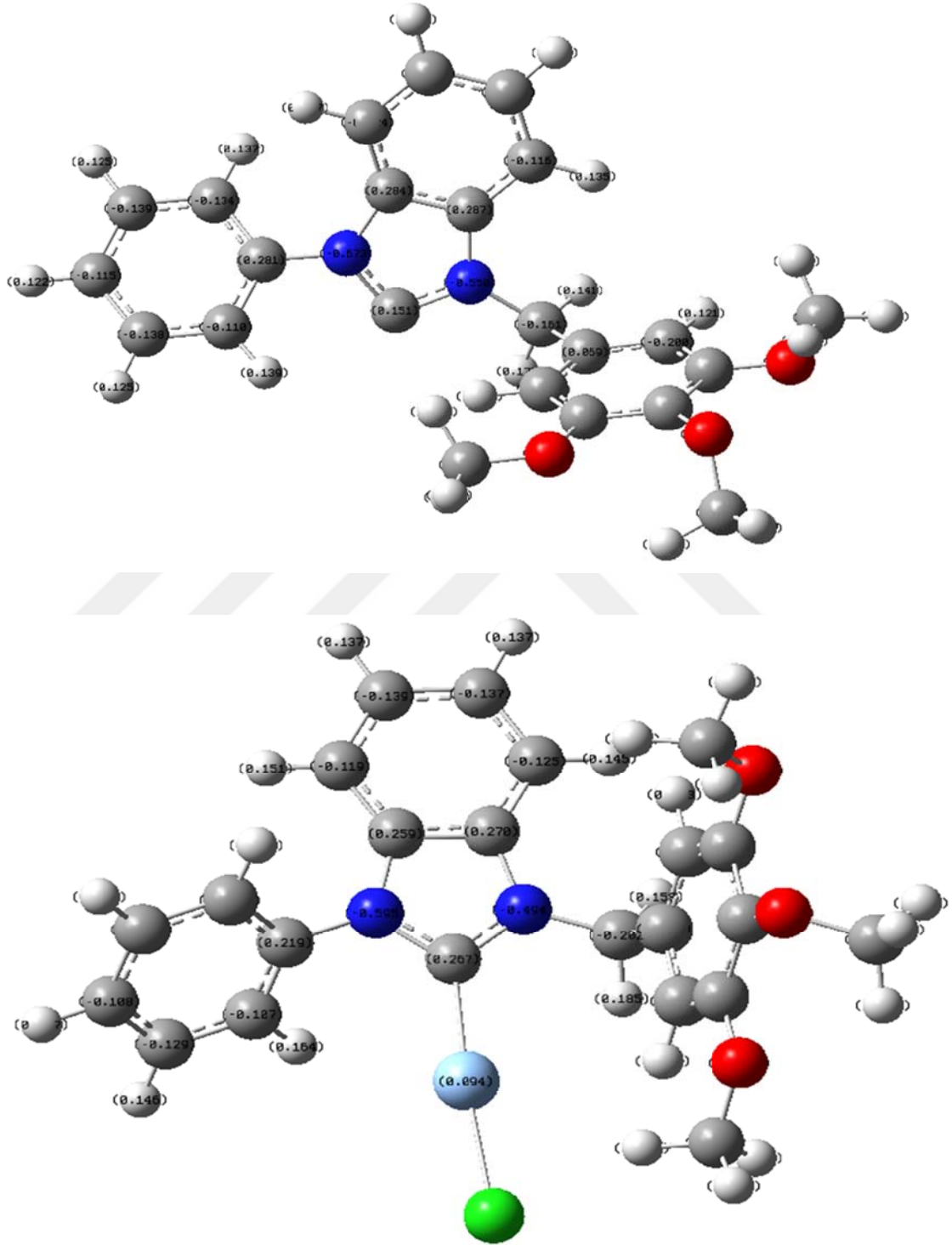


Şekil 4.21. $C_{31}C_{35}O_{37}C_{43}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

$C_{31}C_{35}O_{37}C_{43}$ torsiyon açısı için minimum bağıl enerjili yapıları oluşturan kritik torsiyon açıları sırasıyla $104^{\circ}(107^{\circ})$, $212^{\circ}(215^{\circ})$ ve $266^{\circ}(251^{\circ})$ 'dir.

Grafiklerden anlaşıldığı üzere $AgCl$ 'ün yapıya dahil edilmesi sonucu açılarda ve maksimumlarda farklılaşma oluşmamış, minimum sayısında herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Açılar da enerjiler de neredeyse aynı çıkmıştır.

FMBB ve FMBBKG için bulunan iki farklı konformer Mülliken yükleriyle birlikte Şekil 4.22.'de verilmiştir.



Şekil 4.22. FMBB ve FMBBKG yapıları için Mulliken yük dağılımı.

4.7. FMBB İçin Geometri Optimizasyonu ve Konformasyon Analizi

FMBB bileşiğinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağlı enerjileri ve dipol momentleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Her iki bileşikte de Konformer 1 en düşük enerjili konformerdir. AgCl gibi oldukça büyük dipol momente sahip bir yapının yapıya eklenmesi ile dipol momentte büyük değişim gözlenmektedir.

Tablo 4.8. FMBB ve FMBBKG bileşiklerinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağlı enerjileri ve dipol momentleri

Konformer	Enerji (kcal/mol)		Bağlı Enerji (kcal/mol)		Dipol Moment (Debye)	
	FMBB	FMBBKG	FMBB	FMBBKG	FMBB	FMBBKG
1	-1224,358	-1830,403	0	0	1,578	9,407
2	-1224,357	-1830,408	0,01	-3,05	1,694	10,469
3	-1224,357	-1830,408	0,745	-2,928	1,297	11,414
4	-1224,356	-1830,407	0,8	-2,434	1,076	9,474
5	-1224,356	-1830,407	0,8	-2,35	4,051	11,107
6	-1224,355	-1830,407	1,507	-2,175	1,854	9,081
7	-1224,355	-1830,405	1,516	-1,325	2,804	9,26
8	-1224,354	-1830,408	2,683	-2,928	1,483	11,398
9	-1224,352		2,713		3,113	

Konformer 1’lerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açısı Tablo 4.9’ de verilmiştir. Bakıldığında yapıya AgCl eklenmesiyle geometrik olarak bir değişme olmamıştır. Değerler hemen hemen aynı çıkmıştır. Sadece molekülün AgCl’e yakın yerlerinde az miktarda değişiklikler olmuştur.

Tablo 4.9. Konformer 1 için geometrik parametreler

Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	
	FMBB	FMBBKG
C ₁ -N ₂₄	1,39	1,39
C ₂ -N ₂₃	1,40	1,40
C ₇ -N ₂₄	1,36	1,36
C ₇ -N ₂₃	1,38	1,35
C ₂₅ -N ₂₄	1,45	1,47
C ₁₂ -N ₂₃	1,42	1,43
C ₇ -Ag ₅₁		2,11
Ag ₅₁ -Cl ₅₂		2,35

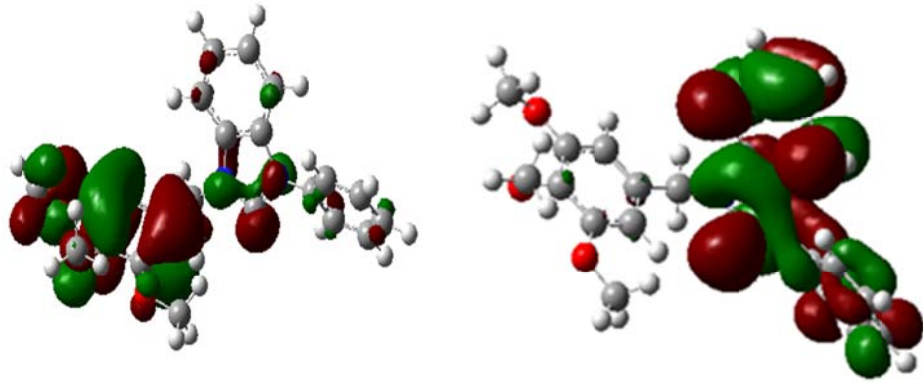
Bağ Açısı	Bağ Açısı (Derece)	
	FMBB	FMBBKG
C ₁ -N ₂₄ -C ₂₅	124,6	125,4
C ₆ -C ₁ -N ₂₄	132,5	132,7
C ₃ -C ₂ -N ₂₃	133,8	132,5
C ₁ -N ₂₄ -C ₇	113,2	111,2
C ₂ -C ₁ -N ₂₄	105,7	106,1
C ₁ -C ₂ -N ₂₃	105,2	105,8
C ₂ -N ₂₃ -C ₇	112,6	110,8
N ₂₃ -C ₇ -N ₂₄	103,2	106,1
C ₁₂ -N ₂₃ -C ₇	121,5	124,1
C ₇ -N ₂₄ -C ₂₅	122,2	123,4
C ₁₄ -C ₁₂ -N ₂₃	119,1	119,6
C ₁₃ -C ₁₂ -N ₂₃	120,8	119,5
C ₂₈ -C ₂₅ -N ₂₄	114,0	113,5
N ₂₄ -C ₇ -Ag ₅₁		125,8
N ₂₃ -C ₇ -Ag ₅₁		128,1

Torsiyon Açısı	Torsiyon Açısı (Değeri)	
	FMBB	FMBBKG
C ₇ -N ₂₃ -C ₂ -C ₁	0,5	0
C ₇ -N ₂₄ -C ₁ -C ₂	-0,5	0
N ₂₃ -C ₂ -C ₃ -C ₄	178,1	-179,4
N ₂₄ -C ₁ -C ₆ -C ₅	-178,3	179,5
N ₂₃ -C ₂ -C ₁ -C ₆	-178,9	-180
N ₂₄ -C ₁ -C ₂ -C ₃	177,5	-178,9
C ₁ -C ₆ -C ₅ -C ₄	0,7	-0,3
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-0,4	0,1
Ag ₅₁ -C ₇ -N ₂₄ -C ₁		178,5
Ag ₅₁ -C ₇ -N ₂₃ -C ₂		-178,4

4.8. FMBB bileşiği için HOMO-LUMO analizi

Şekil 4.23. ve Şekil 4.31.' arasında FMBB bileşiğinin konformerleri için hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri görülmektedir.

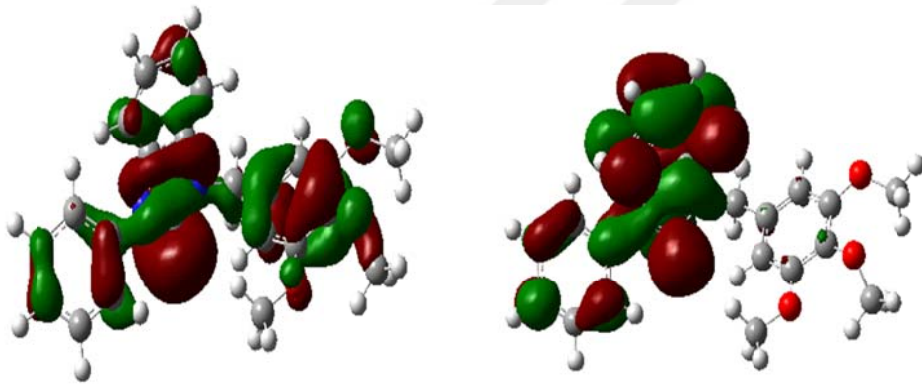
FMBB bileşiğinin konformerlerinde HOMO metoksibenzil grubu ve azot atomları üzerinde yer alırken LUMO'da fenil grubu, azot ve karbon atomları üzerinde bulunmaktadır.



HOMO

LUMO

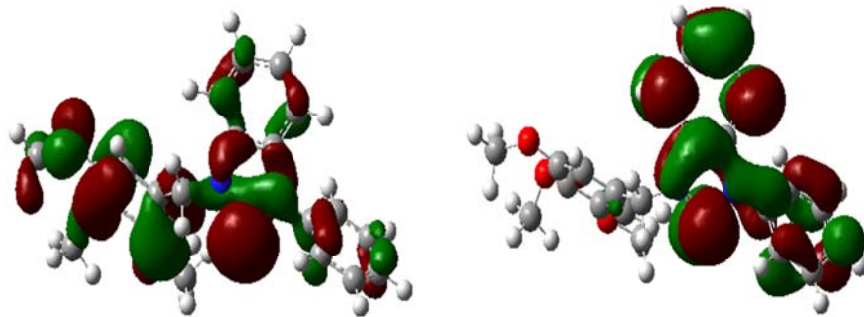
Şekil 4.23. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli



HOMO

LUMO

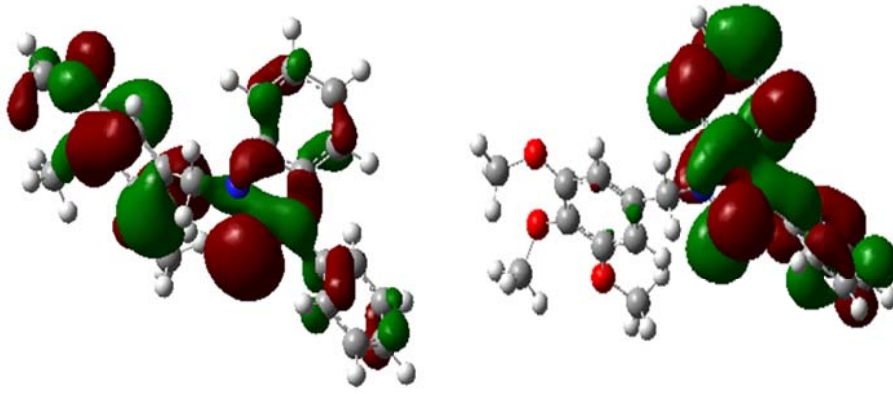
Şekil 4.24. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli



HOMO

LUMO

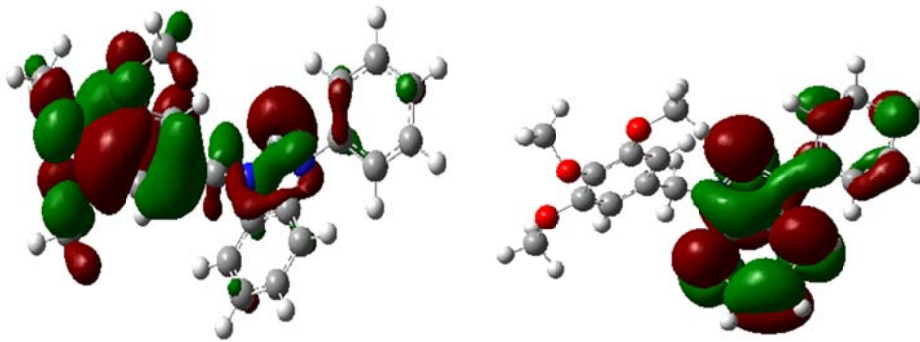
Şekil 4.25. Konformer 3 için HOMO şekli-LUMO şekli



HOMO

LUMO

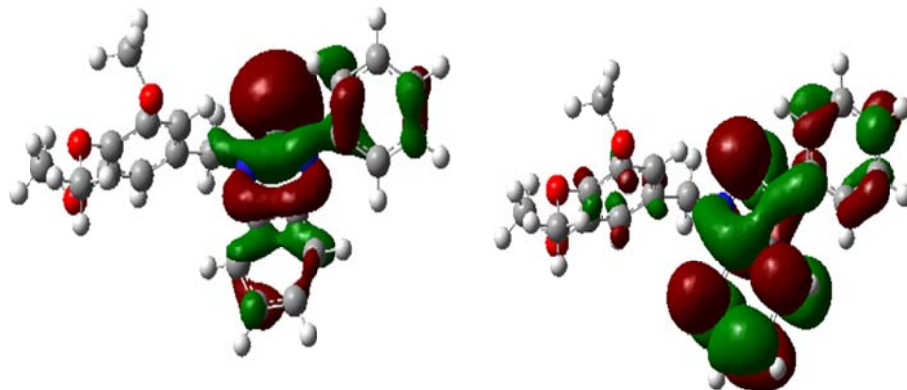
Şekil 4.26. Konformer 4 için HOMO şekli-LUMO şekli



HOMO

LUMO

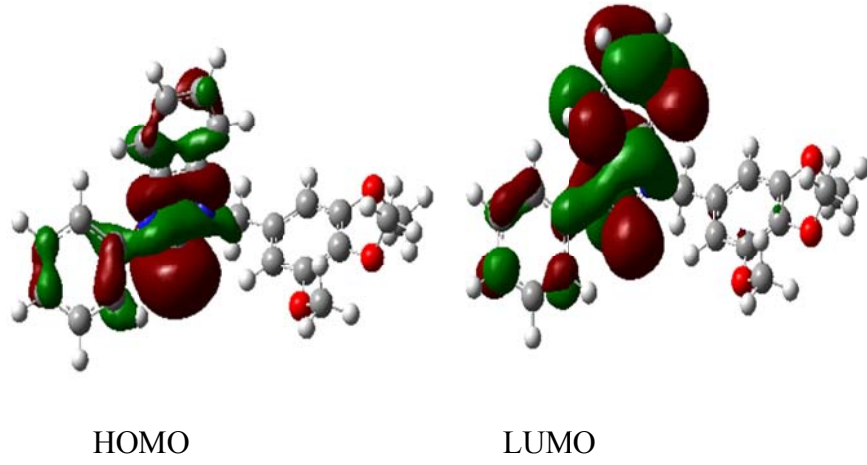
Şekil 4.27. Konformer 5 için HOMO şekli-LUMO şekli



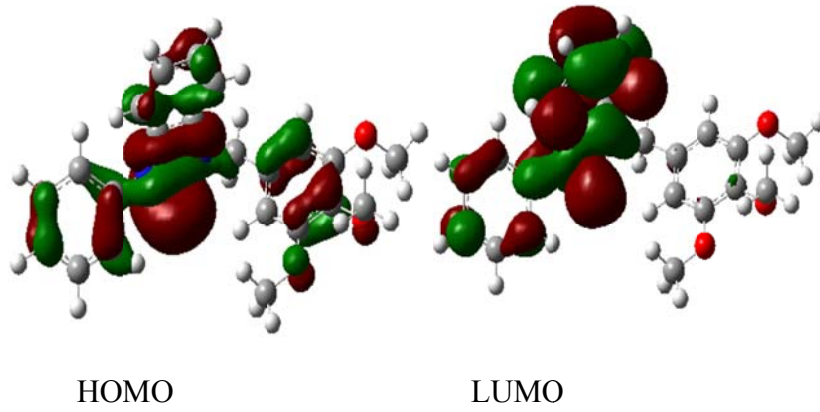
HOMO

LUMO

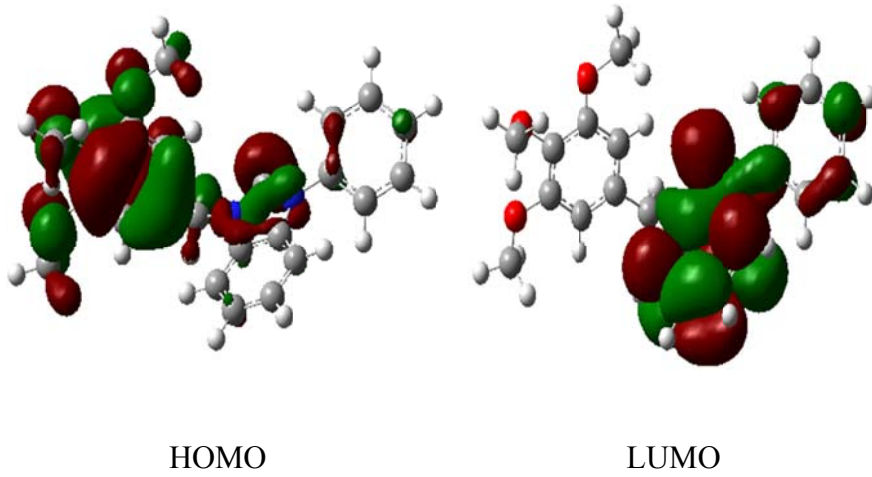
Şekil 4.28. Konformer 6 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.29. Konformer 7 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.30. Konformer 8 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.31. Konformer 9 için HOMO şekli-LUMO şekli

FMBBKG bileşiğinin konformerlerinin HOMO enerjileri, LUMO enerjileri ve ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) Tablo 4.10'da verilmiştir. Konformer 2,3 ve 4 tamamen birbirinin aynısı çıkmıştır dolayısıyla konformerin de kinetik kararlılıklarının aynı olduğunu söyleyebiliriz. Diğer konformerler arası geçişte daha farklı kaymalar gözlenmektedir.

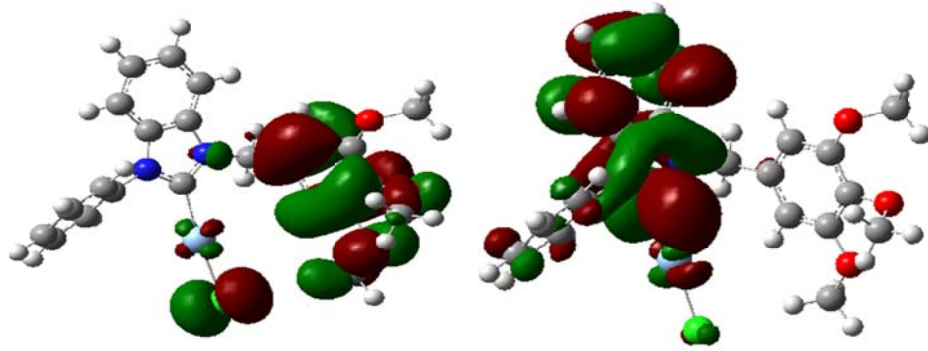
Tablo 4.10. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri

Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$
1	-5,85	-0,52	5,33
2	-5,83	-0,48	5,35
3	-5,83	-0,48	5,34
4	-5,83	-0,48	5,34
5	-5,78	-0,51	5,27
6	-5,81	-0,47	5,35
7	-5,79	-0,45	5,34
8	-5,87	-0,53	5,34
9	-5,78	-1,59	4,19

Tablo 4.10'de hesaplanmış ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) değerlerine bakıldığında konformerlerin kararlı olduğu görülmektedir.

4.9. FMBBKG bileşiği için HOMO-LUMO analizi

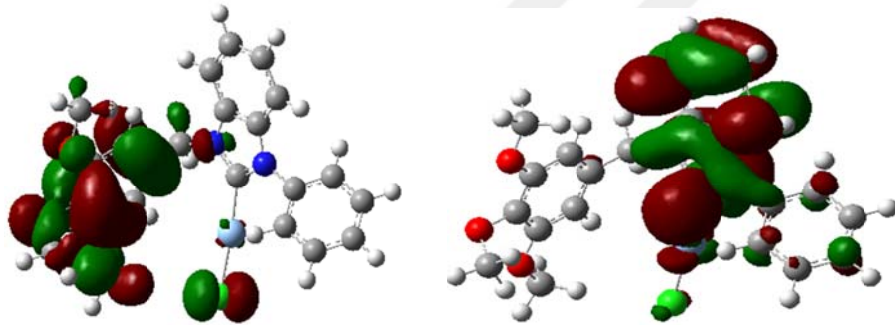
AgCl eklenen yapıların HOMO ve LUMO şekilleri Şekil 4.32. ve 4.39.'da verilmiştir. Tüm konformer için de HOMO AgCl üzerinde ve metoksibenzil grubu üzerine toplanmıştır. Bunun için Ag, Cl ve O atomlarının HOMO'ya büyük katkısı olduğunu söyleyebiliriz. LUMO orbitalleri molekülün büyük kısmına yayılmıştır ve tüm konformer de benzer bir dağılım göstermiştir.



HOMO

LUMO

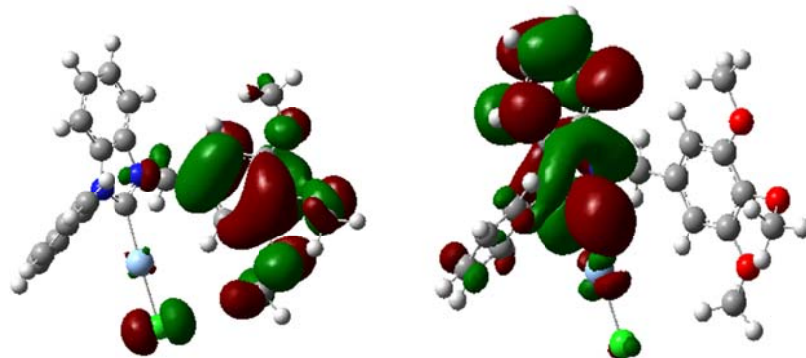
Şekil 4.32. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli



HOMO

LUMO

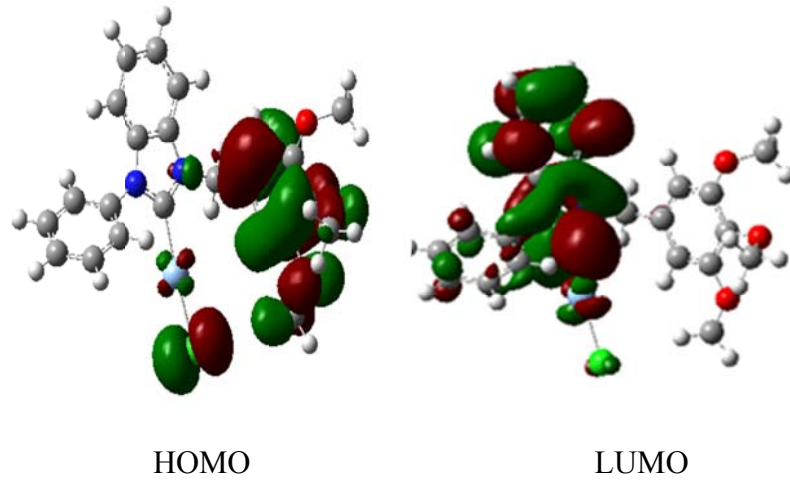
Şekil 4.33. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli



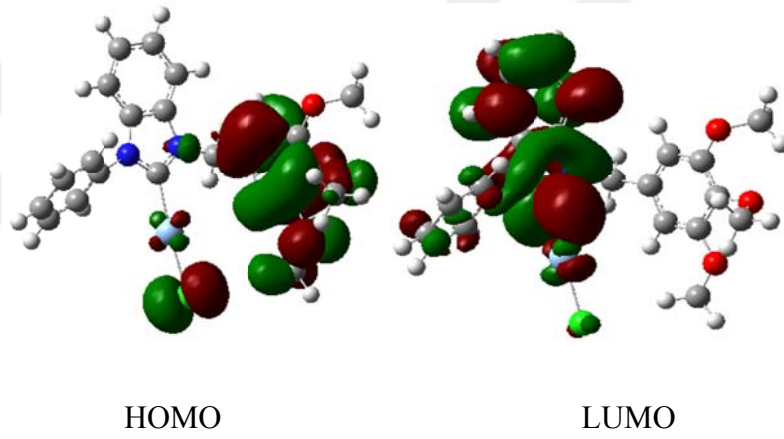
HOMO

LUMO

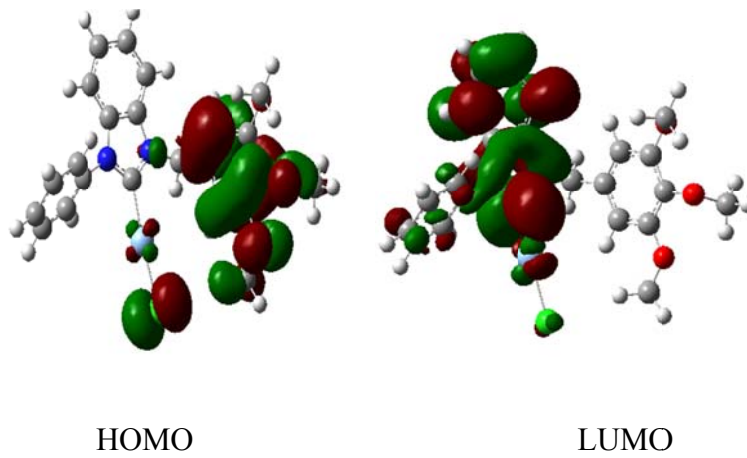
Şekil 4.34. Konformer 3 için HOMO şekli-LUMO şekli



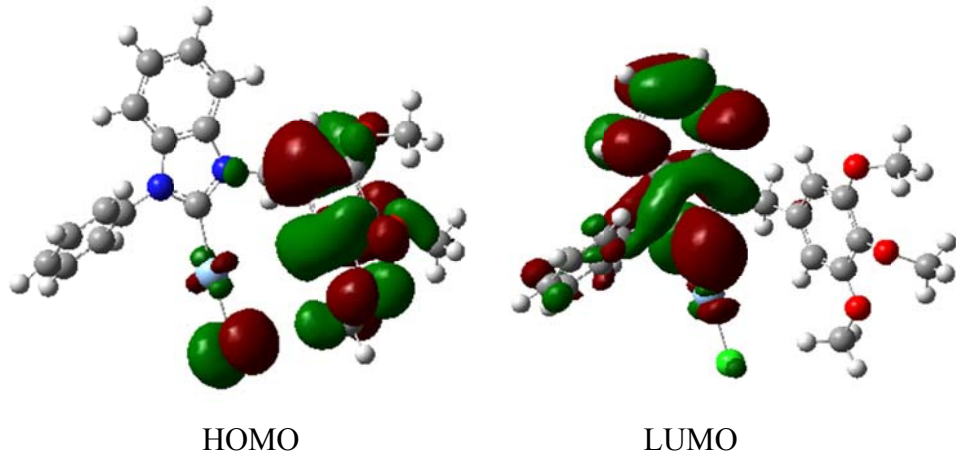
Şekil 4.35. Konformer 4 için HOMO şekli-LUMO şekli



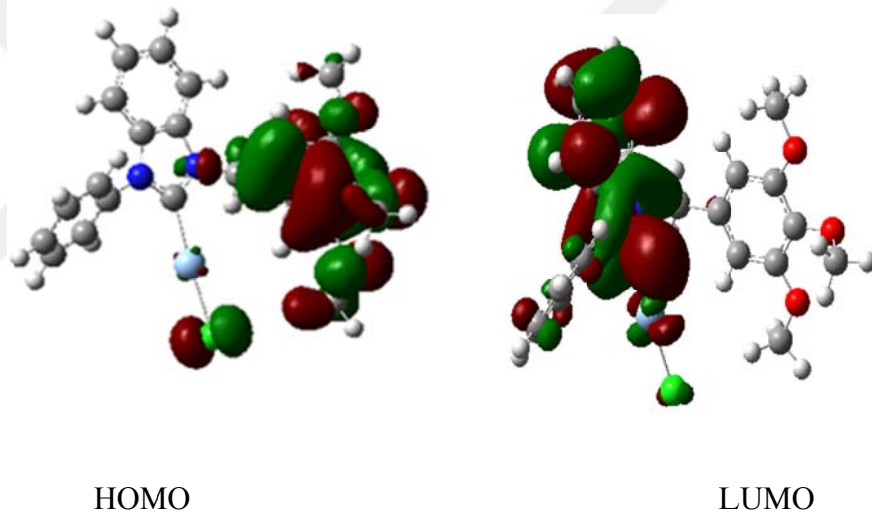
Şekil 4.36. Konformer 5 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.37. Konformer 6 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.38. Konformer 7 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.39. Konformer 8 için HOMO şekli-LUMO şekli

FMBBKG bileşiğinin konformerlerinin HOMO enerjileri, LUMO enerjileri ve ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) Tablo 4.11.'de verilmiştir. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri AgCl'lü yapıda negatif yönde kaymıştır.

Tablo 4.11. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri

Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{LUMO}-E_{HOMO}
1	-5,69	-1,45	4,24
2	-5,83	-1,59	4,24
3	-5,82	-1,59	4,23
4	-5,92	-1,53	4,39
5	-5,91	-1,53	4,38
6	-5,92	-1,54	4,38
7	-5,86	-1,49	4,37
8	-5,82	-1,59	4,23

Tablo 4.11’de görüldüğü gibi hesaplanmış ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) değerlerine bakıldığında konformerler kararlıdır.

4.10.FMBB ve FMBBKG bileşikleri için NBO Analizi

FMBB ve FMBBKG bileşiği için Tablo 4.12.’de konformerlerin hesaplanmış NBO analiz verileri bulunmaktadır. Yine aynı şekilde yapıya AgCl eklenince N atomlarındaki elektron popülasyonu azalmıştır. AgCl’lü ve AgCl olmayan yapıda N atomlarının ve C25 atomunun negatif yüke sahip olduğu görülmüştür. N atom yükleri AgCl eklenmesine bağlı olarak negatif değere düşmüştür. C7 atomunun yük popülasyonu da azalmıştır. Cl atomu gümüşe göre elektronegatif olduğu için bağ elektronlarının çoğunu çekmiş ve negatif yüke sahip olmuştur.

Tablo 4.12. Konformer 1 için Elektron dağılımı ve Hibritleşme

Atom	Yük		Kor		Valens		Rydberg		Toplam	
	FMBB	FMBBKG	FMBB	FMBBKG	FMBB	FMBBKG	FMBB	FMBBKG	FMBB	FMBBKG
C ₁	0,13	0,14	2	2	3,85	3,85	0,02	0,02	5,87	5,86
C ₂	0,13	0,14	2	2	3,85	3,84	0,02	0,02	5,87	5,86
C ₇	0,16	0,14	2	2	3,81	3,82	0,03	0,04	5,84	5,86
C ₁₂	0,16	0,14	2	2	3,82	3,84	0,02	0,02	5,84	5,86
C ₂₅	-0,28	-0,27	2	2	4,27	4,25	0,02	0,02	6,28	6,27
N ₂₃	-0,43	-0,39	2	2	4,26	5,38	0,01	0,01	7,43	7,39
N ₂₄	-0,42	-0,38	2	2	5,42	5,37	0,01	0,01	7,42	7,38
Ag ₅₁		0,44		36	5,41	10,55		0,01		46,56
Cl ₅₂		-0,67		10		7,67		0		17,67

Tablo 4.13. Konformer 1 için Elektron dağılımı

Atom	FMBB	FMBBKG
C ₁	2s ^{0.83} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}	2s ^{0.81} 2p ^{3.04} 3p ^{0.01}
C ₂	2s ^{0.83} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}	2s ^{0.81} 2p ^{3.03} 3p ^{0.01}
C ₇	2s ^{1.30} 2p ^{2.51} 3s ^{0.01} 3p ^{0.01} 3d ^{0.01}	2s ^{1.12} 2p ^{2.70} 3s ^{0.01} 3p ^{0.02} 3d ^{0.01}
C ₁₂	2s ^{0.83} 2p ^{2.99} 3p ^{0.01}	2s ^{0.82} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}
C ₂₅	2s ^{1.01} 2p ^{3.25} 3p ^{0.01}	2s ^{1.00} 2p ^{3.25} 3p ^{0.01}
N ₂₃	2s ^{1.18} 2p ^{4.23} 3p ^{0.01}	2s ^{1.16} 2p ^{4.22} 3p ^{0.01}
N ₂₄	2s ^{1.19} 2p ^{4.22} 3p ^{0.01}	2s ^{1.18} 2p ^{4.19} 3p ^{0.01}
Ag ₅₁		5s ^{0.55} 4d ^{9.84} 5p ^{0.16}
Cl ₅₂		3s ^{1.93} 3p ^{5.73}

Tablo 4.13’de AgCl’ün eklendiği bölgedeki atomların Ag ve Cl atomlarıyla birlikte elektron dağılımları verilmiştir. Ag’ün elektron konfigürasyonu dışında olup belli miktar elektron kaybettiği, aynı zamanda 5p alt kabuğunda da elektron popülasyonu olduğu görülmektedir. Cl ise 3s altkabuğu bir miktar elektron kaybederken 3p alt kabuğunda ise 5,73 kadar elektron popülasyon artışı gerçekleşmiştir. Molekül oluşumuna bağlı olarak C atomunun 2s altkabuğundaki elektron popülasyonu azalırken

p altkabuğunda da aynı miktarda artış gözlenmiştir. Görüldüğü gibi C7 atomunda diğerlerine göre artma ve azalma oldukça farklı olmuştur.

Tablo 4.14’de bazı kritik bağlar için melez orbitaller verilmiştir. Tabloya göre melezler p orbitali ağırlıklıdır. Çok az d orbitali katkısı da bazı melezlerde gözlenmiştir. En yüksek p karakterinin bulunduğu atom C25 atomudur. N ile yapılan bağlarda C atomunda oluşan hibritin p karakteri daha fazladır. AgCl bulunan yapıda ise C7 atomundaki hibritlerde p karakteri azalırken C25 ve C12 atomlarında artmaktadır. En büyük p karakteri yine C25 atomu için söz konusudur. Bu atomun üzerinde bağ yapmamış elektron çifti bulunmasının bunda etkisi olabilir. Atomların hibritlerinin bağa katkı yüzdesine bakınca diğer atomun C olması durumunda yaklaşık % 50 olduğunu görmekteyiz. N ile yapılan bağlara bakıldığında C’nun hibritlerinin yüzde katkısı N’unkinden azdır.

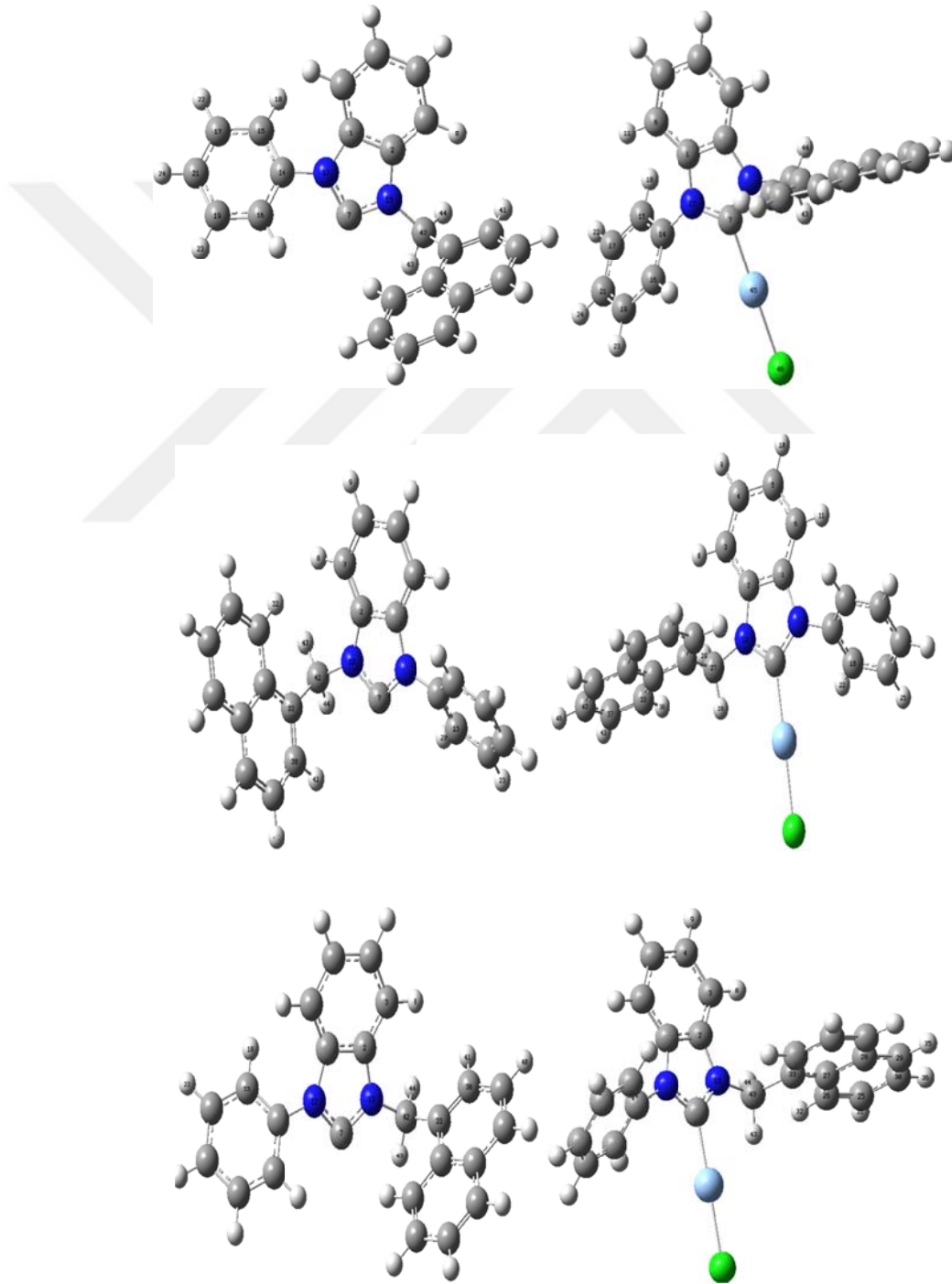
Tablo 4.14. Konformer 1 için Hibritleşmeler

Merkez	C'nun Yüzdesi		Hibrit	
	FMBB	FMBBKG	FMBB	FMBBKG
C ₁ -C ₂ (BD1)	49,96	50,01	1 sp ^{2,07}	1 sp ^{2,04}
C ₁ -N ₂₄ (BD1)	38,49	38,2	1 sp ^{2,61}	1 sp ^{2,64}
C ₂ -N ₂₃ (BD1)	38,21	37,83	2 sp ^{2,63}	2 sp ^{2,67}
C ₇ -N ₂₃ (BD1)	32,37	34,63	7 sp ^{3,02} d ^{0,01}	7 sp ^{2,52} d ^{0,01}
C ₇ -N ₂₄ (BD1)	32,71	34,95	7 sp ^{2,87} d ^{0,01}	7 sp ^{2,37} d ^{0,01}
C ₂₅ -N ₂₄ (BD1)	36,76	35,86	25sp ^{3,49} d ^{0,01}	25sp ^{3,68} d ^{0,01}
C ₁₂ -N ₂₃ (BD1)	37,34	36,65	12 sp ^{2,70}	12 sp ^{2,84}

Merkez	Elektron Sayısı		Hibrit	
	FMBB	FMBBKG	FMBB	FMBBKG
Ag51(CR)		2		S
Cl52(CR)		2		S

4.11. 1-Fenil-3-naftil benzimidazol (FNB) ve [1-Fenil-3-naftil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (FNBKG) bileşiği için Torsiyon Açısı Taramaları

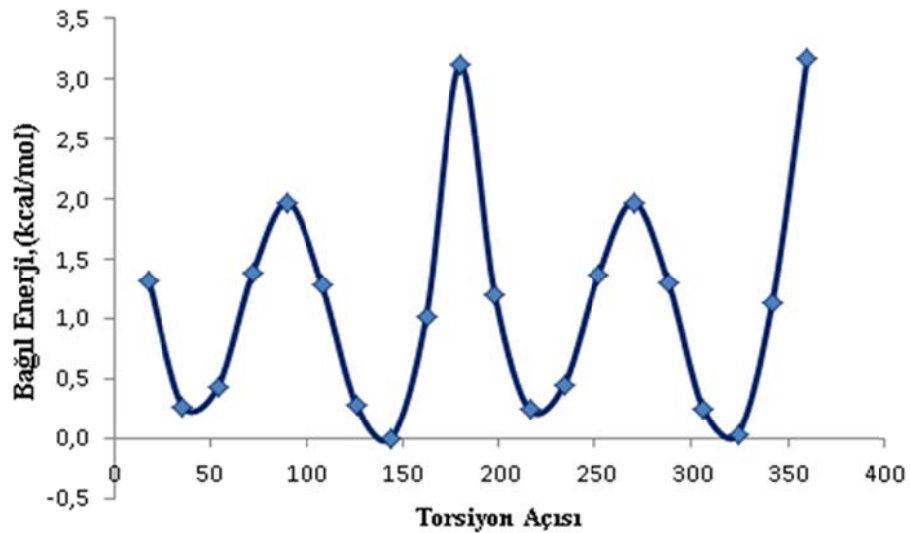
FNB ve FNBKG için taranan $C_1N_{12}C_{14}C_{16}$, $C_2N_{13}C_{42}C_{33}$ ve $N_{13}C_{42}C_{33}C_{38}$ torsiyon açılarının numaralandırma şekli Şekil 4.40.'de gösterilmiştir. Geometrik parametrelerin tanımlanmasında bu numaralandırmadan yararlanılacaktır.



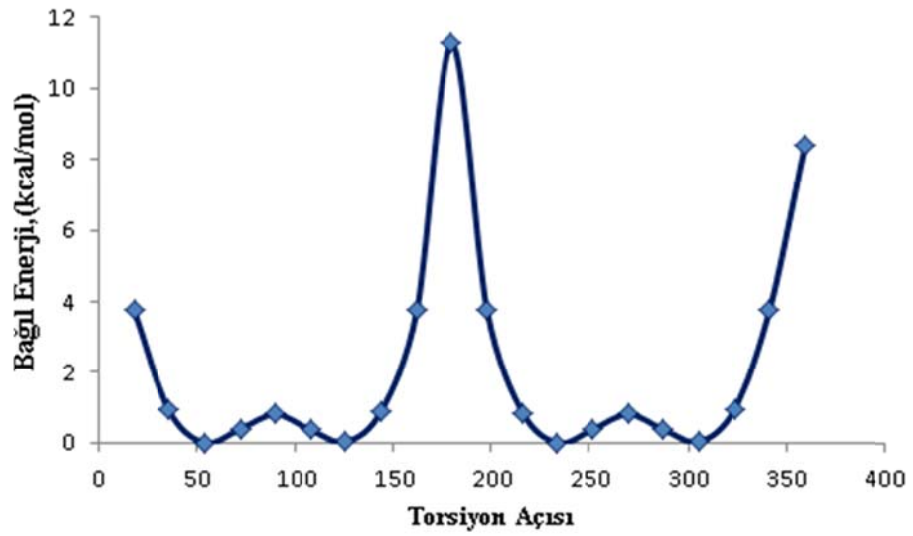
Şekil 4.40. FNB ve FNBKG bileşikleri için atomların numaralandırılması.

$C_1N_{12}C_{14}C_{16}$, $C_2N_{13}C_{42}C_{33}$ ve $N_{13}C_{42}C_{33}C_{38}$ torsiyon açılarının FNB ve FNBKG için bağıl enerji- açı grafikleri Şekil 4.43. ile Şekil 4.48. arasında verilmiştir. Grafiklerden anlaşıldığı gibi AgCl'ün yapıya eklenmesiyle enerji değişiminde farklılaşmalar olmuştur. Maksimumların yükseklikleri değişmiş 1. ve 3. maksimumun yüksekliği AgCl eklenmesiyle artarken 2. ve 4. maksimumun enerjilerinde azalma meydana gelmiştir. AgCl eklenmesi minimum sayısında herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Her ikisinde de 4 tane minimumu vardır. Bu minimum bağıl enerjili yapıları oluşturan kritik torsiyon açıları sırasıyla 36° , 144° , 216° ve 324° dir. Bu minimumlardan bağıl enerjinin en düşük olduğu açı 144° dir.

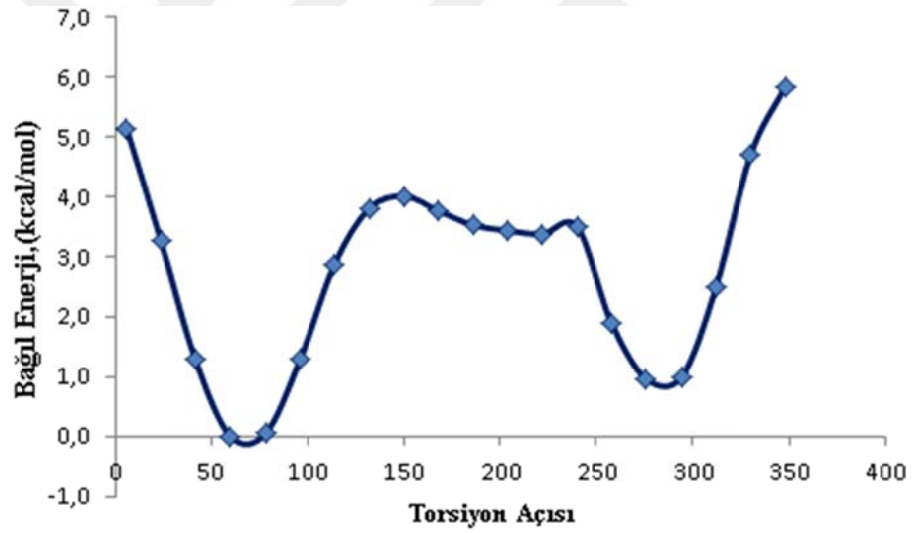
$C_1N_{12}C_{14}C_{16}AgCl$ için kritik torsiyon açıları ise sırasıyla 54° , 126° , 234° ve 306° dir. Bu minimumlardan bağıl enerjinin en düşük olduğu açı 234° dir.



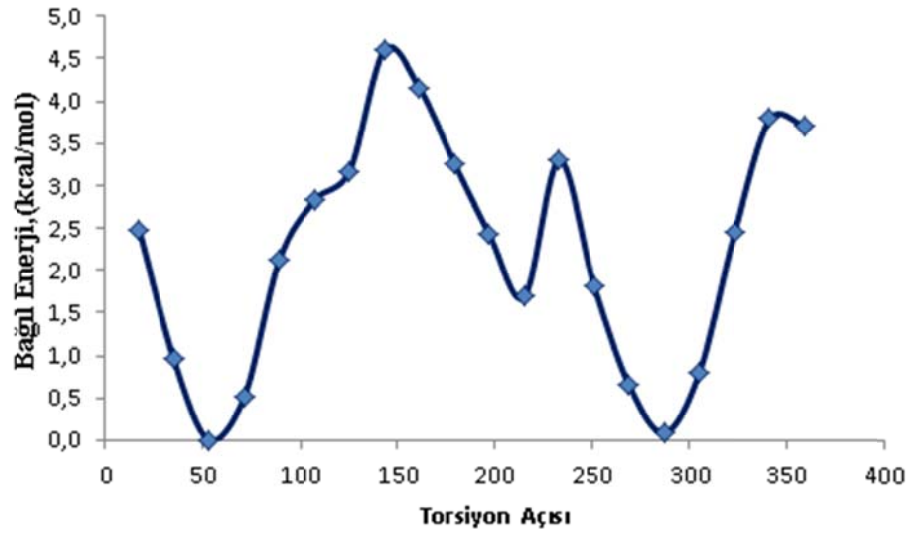
Şekil 4.41. $C_1N_{12}C_{14}C_{16}$ torsiyon açısının dönmeye karşı bağıl enerji değişimi



Şekil 4.42. $C_1N_{12}C_{14}C_{16}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağlı enerji değişimi

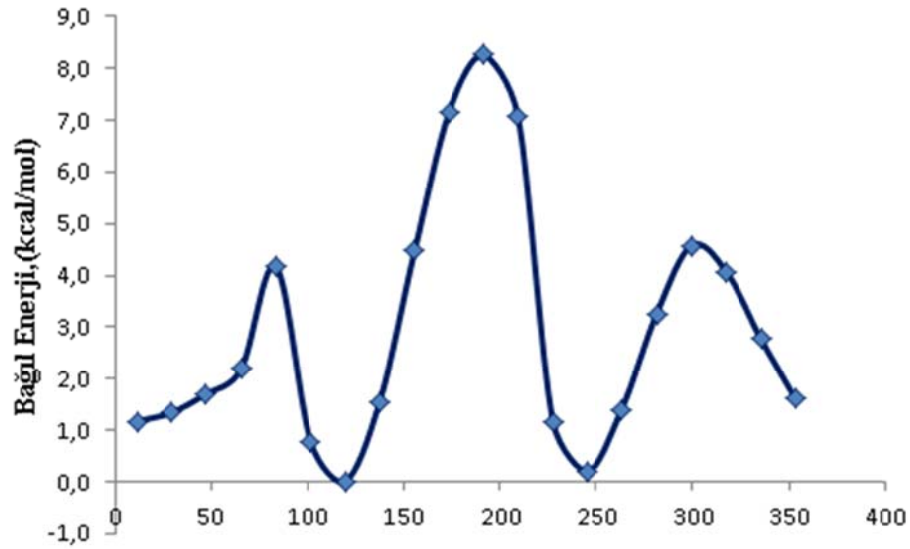


Şekil 4.43. $C_2N_{13}C_{42}C_{33}$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağlı enerji değişimi

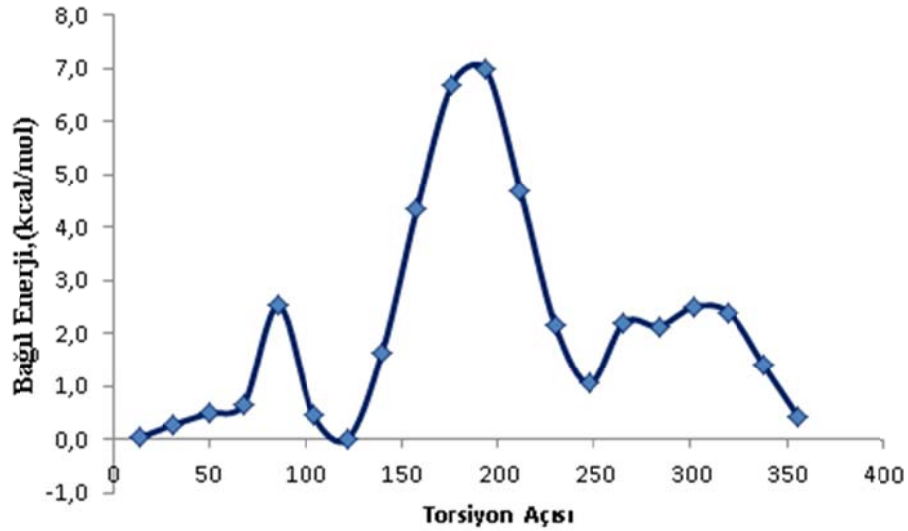


Şekil 4.44. $C_2N_{13}C_{42}C_{33}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

$C_2N_{13}C_{42}C_{33}$ torsiyon açısının $60^\circ(53^\circ)$, $204^\circ(215^\circ)$ ve $276^\circ(287^\circ)$ olduğu yapılar bağıl enerjinin sıfıra yakın olduğu minimum yapılarıdır. $AgCl$ 'li kompleks yapıda maksimumun sağ yanında deformasyon meydana gelmiştir. Görüldüğü gibi $AgCl$ eklenmesi minimum sayısında herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır.



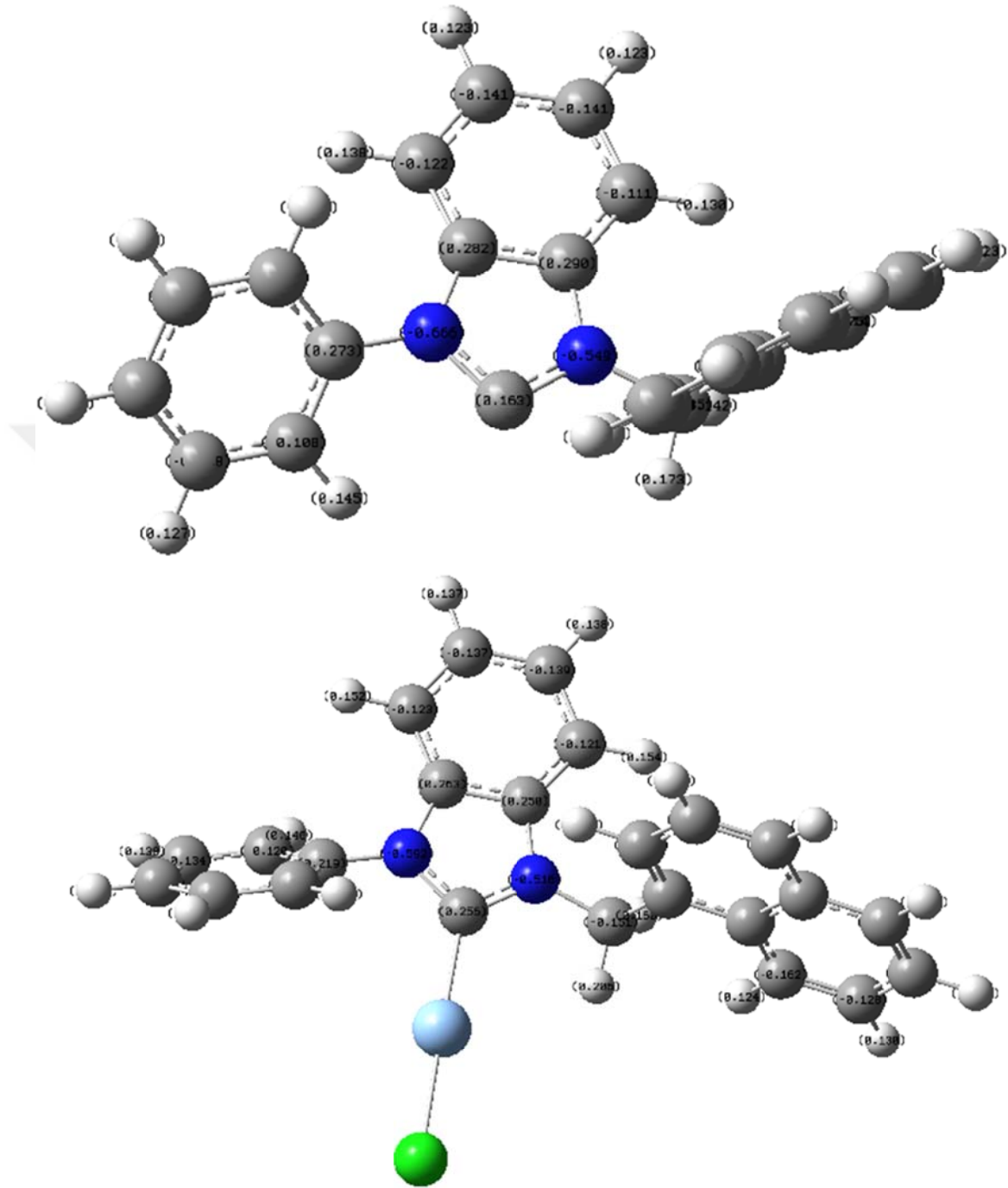
Şekil 4.45. $N_{13}C_{42}C_{33}C_{38}$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi



Şekil 4.46. $N_{13}C_{42}C_{33}C_{38}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine karşı bağıl enerji değişimi

$N_{13}C_{42}C_{33}C_{38}$ torsiyon açısının dönmesine bağlı olarak bağıl enerji-açı grafiğinde gözlenen minimumların kritik torsiyon açıları sırasıyla 119° ve 245° 'dir. Bu minimumlardan bağıl enerjinin en düşük olduğu açı 119° dir. $N_{13}C_{42}C_{33}C_{38}AgCl$ torsiyon açısının dönmesine bağlı olarak bağıl enerji-açı grafiğinde gözlenen minimumların kritik torsiyon açıları ise sırasıyla 122° , 248° ve 284° 'dir. Bu minimumlardan bağıl enerjinin en düşük olduğu açı 122° 'dir. $AgCl$ 'lü kompleks yapıda maksimumun bir yanında deformasyon meydana gelmiştir. $AgCl$ eklenmesi minimum sayısında artış göstermiştir. Maksimumların yükseklikleri sırasıyla 3,1(11,23), 4(4,6) ve 8,3(7)kcal/mol'dür.

FNB ve FNBKG için bulunan iki farklı konformer Mülliken yükleriyle birlikte Şekil 4.47.'de verilmiştir.



Şekil 4.47. FNB ve FNBKG yapıları için Mulliken yük dağılımı

4.12. FNB Ve FNBKG İçin Geometri Optimizasyonu ve Konformasyon Analizi

FNB bileşiğinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri Tablo 4.15’de verilmiştir. Bileşikte de Konformer 1 en düşük enerjili konformerdir. Oldukça büyük dipol momente sahip AgCl gibi bir yapının yapıya dahil edilmesi dipol momentte ciddi değişime sebep olmuştur.

Tablo 4.15. FNB bileşiğinin kararlı konformerlerinin enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri

Konformer	Enerji (kcal/mol)		Bağıl Enerji (kcal/mol)		Dipol Moment (Debye)	
	FNB	FNBKG	FNB	FNBKG	FNB	FNBKG
1	-1034,513	-1640,561	0	0	1,512	11,938
2	-1034,513	-1640,561	0	0	1,577	11,949
3	-1034,511	-1640,561	0,002	0,158	1,723	11,823
4	-1034,507	-1640,559	0,006	1,167	1,384	11,125

Konformer 1’lerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açısı Tablo 4.16’ de verilmiştir. Yapıya AgCl eklenmesiyle geometrik olarak ciddi bir değişme olmamıştır. Ancak molekülün AgCl’e yakın bölgesinde azda olsa değişiklikler olmuştur.

Tablo 4.16. Konformer 1 için geometrik parametreler

Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	
	FNB	FNBKG
C ₂ -N ₁₃	1,39	1,39
C ₁ -N ₁₂	1,4	1,39
C ₇ -N ₁₂	1,38	1,36
C ₇ -N ₁₃	1,36	1,36
C ₁₄ -N ₁₂	1,42	1,43
C ₄₂ -N ₁₃	1,46	1,47
C ₇ -Ag ₁₄		2,11
Ag ₁₄ -Cl ₁₅		2,34

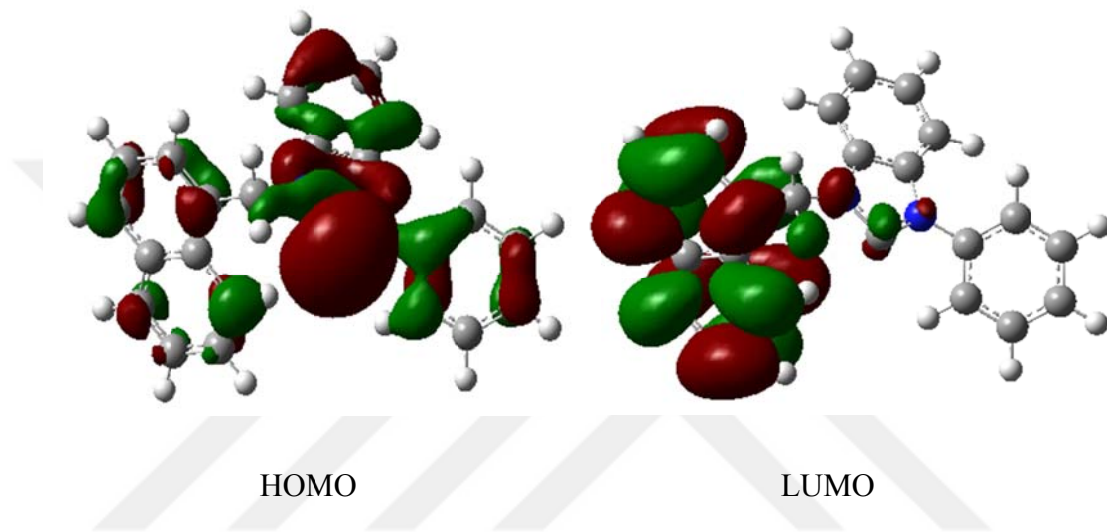
Bağ Açısı	Bağ Açısı (Derece)	
	FNB	FNBKG
C ₁ -N ₁₂ -C ₁₄	125,6	124,9
C ₆ -C ₁ -N ₁₂	133,7	132,1
C ₃ -C ₂ -N ₁₃	133,1	132,9
C ₁ -N ₁₂ -C ₇	112,8	110,9
C ₂ -C ₁ -N ₁₂	105,2	106
C ₁ -C ₂ -N ₁₃	105,6	106,1
C ₂ -N ₁₃ -C ₇	113,3	111
N ₁₃ -C ₇ -N ₁₂	103,1	106,2
C ₄₂ -N ₁₃ -C ₇	122	123,2
C ₇ -N ₁₂ -C ₁₄	121,5	124,2
C ₄₃ -C ₄₂ -N ₁₃	107,4	115,3
C ₄₄ -C ₄₂ -N ₁₃	108,6	119,5
N ₁₂ -C ₇ -Ag ₁₄		125,8
N ₁₃ -C ₇ -Ag ₁₄		128

Torsiyon Açısı	Torsiyon Açısı (Değeri)	
	FNB	FNBKG
C ₇ -N ₁₃ -C ₂ -C ₁	-1	0,7
C ₇ -N ₁₂ -C ₁ -C ₂	0,8	-0,2
N ₁₃ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-178,1	-179,6
N ₁₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅	177,7	180
N ₁₃ -C ₂ -C ₁ -C ₆	177,3	178,8
N ₁₂ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-178,7	179,7
C ₁ -C ₆ -C ₅ -C ₄	-0,4	-0,3
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0,8	0,4
Ag ₁₄ -C ₇ -N ₁₂ -C ₁		-178,5
Ag ₁₄ -C ₇ -N ₁₃ -C ₂		178,3

4.13. FNB bileşiği için HOMO-LUMO analizi

Şekil 4.48. ve Şekil 4.51'arasında FNB molekülünün konformerleri için hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri görölmektedir.

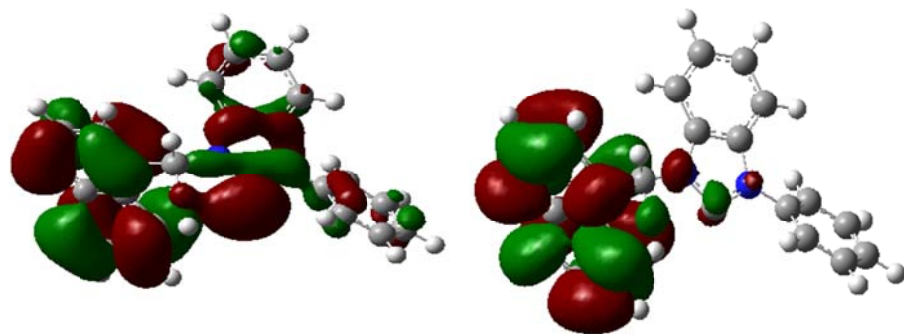
FNB bileşiğinin konformerinde HOMO benzimidazol grubu üzerinde yer alırken LUMO'da naftil grubu üzerinde gözökmektedir.



Şekil 4.48. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli

HOMO

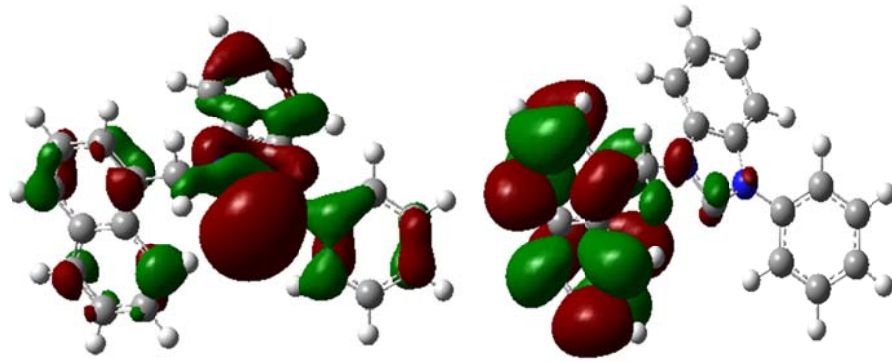
LUMO



HOMO

LUMO

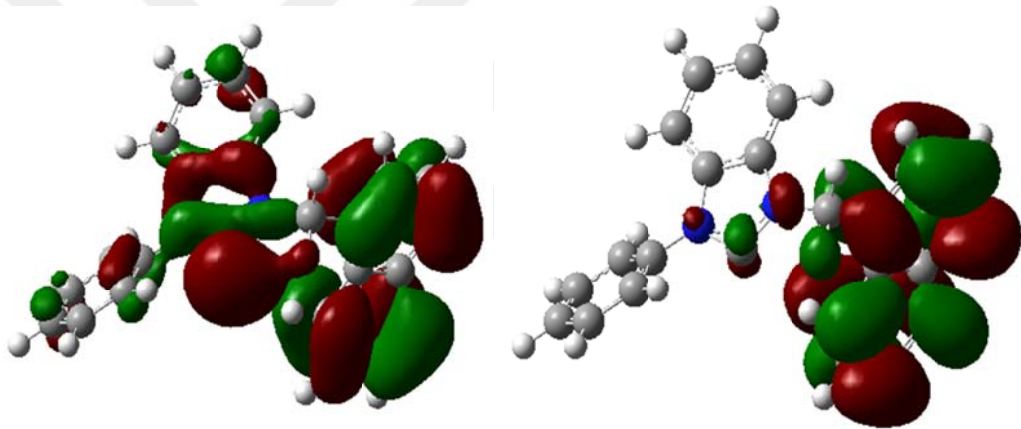
Şekil 4.49. Konformer 4 için HOMO şekli-LUMO şekli



HOMO

LUMO

Şekil 4.50. Konformer 8 için HOMO şekli-LUMO şekli



HOMO

LUMO

Şekil 4.51. Konformer 10 için HOMO şekli-LUMO şekli

FNB bileşiğinin konformerlerinin HOMO enerjileri, LUMO enerjileri ve ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) Tablo 4.17.'de verilmiştir. Konformerler arası geçişlerde hem HOMO hem de LUMO enerji seviyesinde 0,03 eV'luk kayma gözükmemektedir. Dolayısıyla HOMO-LUMO enerji farkında herhangi bir değişme olmamıştır. Bunun için iki konformerin de kinetik kararlılıklarının aynı olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.17. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin eV cinsinden değerleri

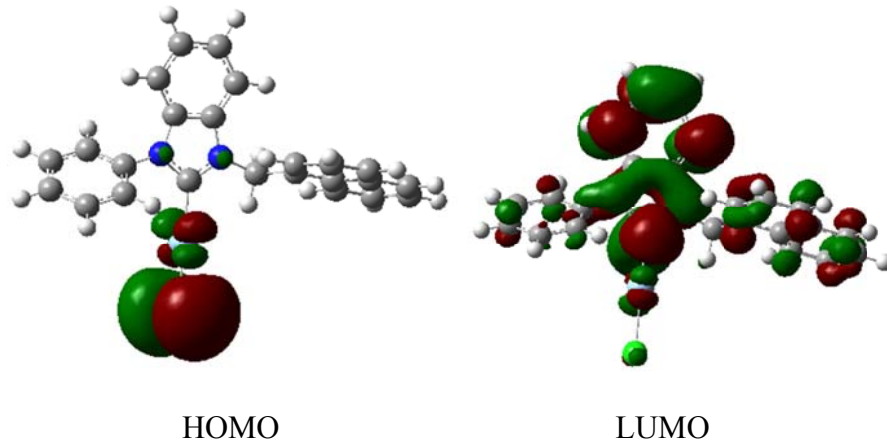
Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$
1	-5,93	-1,20	4,73
2	-5,90	-1,17	4,72
3	-5,93	-1,20	4,73
4	-5,90	-1,17	4,72

Tablo 4.17.'deki hesaplanmış ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) değerlerine bakıldığında konformerlerin kararlı ve dengede olduğu görülmektedir.

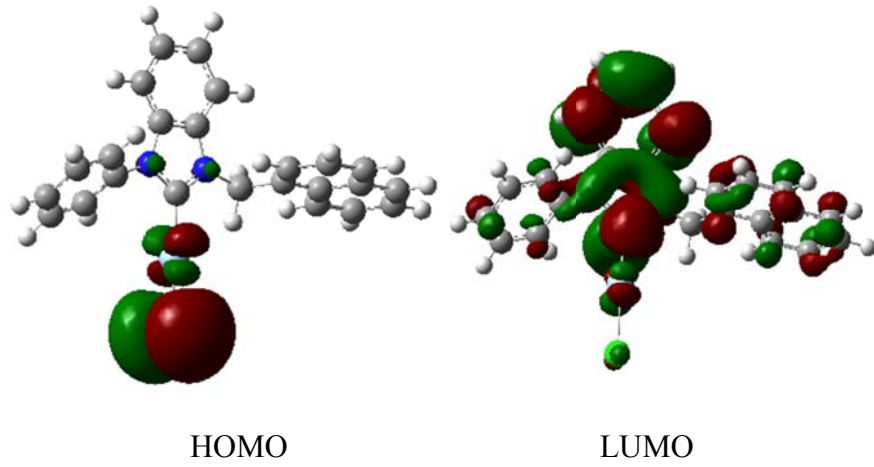
4.14. FNBKG bileşiği için HOMO-LUMO analizi

Şekil 4.52. ve Şekil 4.55.' arasında FNBKG molekülünün konformerleri için hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri görülmektedir.

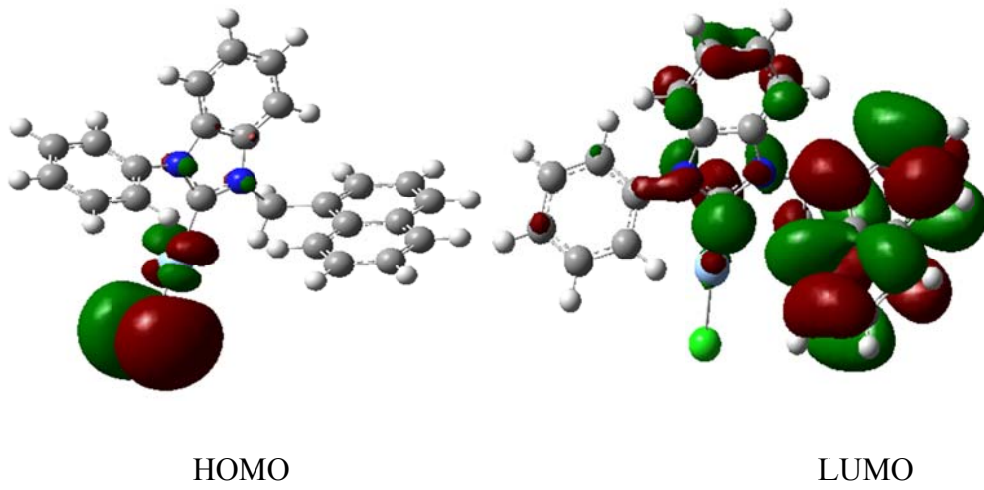
FNBKG bileşiğinin konformerlerine bakıldığında HOMO gümüş ve klor üzerinde yer almıştır yani Ag ve Cl atomlarının HOMO'ya katkısı büyüktür. LUMO'da benzimidazol grubu ve naftil grubu üzerinde gözükmektedir.



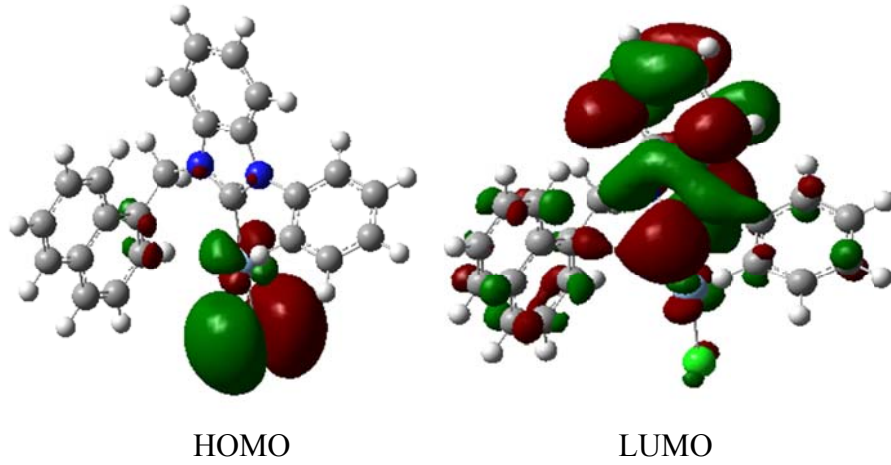
Şekil 4.52. Konformer 1 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.53. Konformer 2 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.54. Konformer 3 için HOMO şekli-LUMO şekli



Şekil 4.55. Konformer 4 için HOMO şekli-LUMO şekli

FNBKG bileşiğinin konformerlerinin HOMO enerjileri, LUMO enerjileri ve ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) Tablo 4.18.'de verilmiştir. AgCl'li yapıda HOMO ve LUMO enerji seviyeleri negatif yönde kaymıştır. Konformer 1 ve konformer 2 arasında 0,01 eV'luk kayma gerçekleşmişken, konformer 3 ve konformer 4 arası geçişlerde daha farklı kaymalar gerçekleşmiştir. Fakat LUMO-HOMO enerji farkı değerlerine göre hepsi yaklaşık aynı değerdedir ve kinetik kararlılıkları aynıdır.

Tablo 4.18. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerji değerleri

Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$
1	-5,91	-1,59	4,32
2	-5,92	-1,58	4,33
3	-5,97	-1,66	4,32
4	-5,86	-1,56	4,30

Tablo 4.18.'deki hesaplanmış ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) değerlerine göre konformerlerin kararlı olduğu görülmektedir.

4.15. FNB ve FNBKG Bileşikleri İçin NBO Analizi

FNB ve FNBKG bileşiği için Tablo 4.19.'de konformerlerin hesaplanmış NBO analiz verileri bulunmaktadır.

Görüldüğü gibi N atomlarındaki elektron popülasyonu yine AgCl eklenince azalmıştır. Bir kısmının Cl atomuna geçtiğini söyleyebiliriz. Her iki yapıda da N atomlarının negatif yüke sahip olduğu görülmüştür. AgCl eklenmesine bağlı olarak N atom yükleri daha düşük bir negatif değere düşmüştür. N'lara bağlı C7 atomunun yükünde de azalma olmuştur. Cl atomu bağ elektronlarının çoğunu çekmiş ve negatif yüke sahip olmuştur.

Tablo 4.19. Konformer 1 için Elektron dağılımı ve Hibritleşme

Atom	Yük		Kor		Valens		Rydberg		Toplam	
	FNB	FNBKG	FNB	FNBKG	FNB	FNBKG	FNB	FNBKG	FNB	FNBKG
C ₁	0,13	0,14	2	2	3,85	3,84	0,02	0,02	5,87	5,86
C ₂	0,13	0,14	2	2	3,85	3,85	0,02	0,02	5,87	5,86
C ₇	0,16	0,14	2	2	3,81	3,82	0,03	0,04	5,84	5,86
C ₁₄	0,16	0,14	2	2	3,82	3,85	0,02	0,02	5,84	5,86
C ₄₂	-0,29	-0,28	2	2	4,27	4,27	0,02	0,02	6,29	6,28
N ₁₂	-0,43	-0,38	2	2	5,41	5,37	0,01	0,01	7,43	7,38
N ₁₃	-0,42	-0,38	2	2	5,41	5,37	0,01	0,01	7,42	7,38
Ag ₄₅		0,41		36		10,59		0		46,59
Cl ₄₆		-0,64		10		7,64		0		17,64

Tablo 4.20. Konformer 1 için Elektron dağılımı

Atom	FNB	FNBKG
C ₁	2s ^{0.83} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}	2s ^{0.81} 2p ^{3.03} 3p ^{0.01}
C ₂	2s ^{0.83} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}	2s ^{0.81} 2p ^{3.04} 3p ^{0.01}
C ₇	2s ^{1.29} 2p ^{2.52} 3s ^{0.01} 3p ^{0.01} 3d ^{0.01}	2s ^{1.12} 2p ^{2.70} 3s ^{0.01} 3p ^{0.02} 3d ^{0.01}
C ₁₄	2s ^{0.83} 2p ^{2.99} 3p ^{0.01}	2s ^{0.82} 2p ^{3.02} 3p ^{0.01}
C ₄₂	2s ^{1.01} 2p ^{3.26} 3p ^{0.01}	2s ^{1.00} 2p ^{3.27} 3p ^{0.01}
N ₁₂	2s ^{1.18} 2p ^{4.23} 3p ^{0.01}	2s ^{1.16} 2p ^{4.21} 3p ^{0.01}
N ₁₃	2s ^{1.19} 2p ^{4.21} 3p ^{0.01}	2s ^{1.17} 2p ^{4.20} 3p ^{0.01}
Ag ₄₅		5s ^{0.60} 4d ^{9.82} 5p ^{0.17}
Cl ₄₆		3s ^{1.94} 3p ^{5.70}

Tablo 4.20’de AgCl’ün eklendiği bölgedeki atomların Ag ve Cl atomlarıyla birlikte elektron dağılımları verilmiştir. Ag’un elektron konfigürasyonun değiştiği, belli miktar elektron kaybettiği ve 5p alt kabuğunda da elektron popülasyonu olduğu görülmektedir. Cl’un da aynı şekilde temel hal elektron konfigürasyonu değişmiştir. Görüldüğü gibi 3s altkabuğu bir miktar elektron kaybederken 3p alt kabuğunda ise 0,70 kadar elektron popülasyon artışı gerçekleşmiştir. C atomlarında 2s altkabuğundaki elektron popülasyonu yaklaşık 1 birim azalırken p altkabuğunda da aynı miktarda artış

gözlenmiştir. N'larla bağ yapan C7 atomunda diğerlerine göre artma ve azalma oldukça farklı olmuştur.

Tablo 4.21'da bazı kritik bağlar için melez orbitaller verilmiştir. Burada da melezler p orbitali ağırlıklıdır. d orbitali katkısı da bazı melezlerde az da olsa gözlenmiştir. En yüksek p karakterinin bulunduğu atom C7 atomudur. N ile yapılan bağlarda C atomunda oluşan hibritin p karakteri daha fazladır. AgCl bulunan yapıda ise C7 atomundaki hibritlerde p karakteri azalırken C14 ve C42 atomlarında artmaktadır. En büyük p karakteri yine C7 atomu için söz konusudur. Bu atomun üzerinde bağ yapmamış elektron çifti bulunmasından olabilir. Atomların hibritlerinin bağa katkı yüzdesine bakınca diğer atomun C olması durumunda yaklaşık % 50 olduğunu görmekteyiz. Ancak N ile yapılan bağların hepsinde de C'nun hibritlerinin yüzde katkısı N'unkinden azdır.

Tablo 4.21. Konformer 1 için Hibritleşmeler

Merkez	C'nun Yüzdesi		Hibrit	
	FNB	FNBKG	FNB	FNBKG
C ₁ -C ₂ (BD1)	50,04	49,99	1 sp ^{2,07}	1 sp ^{2,04}
C ₁ -N ₁₂ (BD1)	38,16	37,73	1 sp ^{2,63}	1 sp ^{2,68}
C ₂ -N ₁₃ (BD1)	38,46	37,95	2 sp ^{2,61}	2 sp ^{2,66}
C ₇ -N ₁₂ (BD1)	32,56	34,81	7 sp ^{2,95} d ^{0,01}	7 sp ^{2,48} d ^{0,01}
C ₇ -N ₁₃ (BD1)	32,85	34,96	7 sp ^{2,86} d ^{0,01}	7 sp ^{2,43} d ^{0,01}
C ₁₄ -N ₁₂ (BD1)	37,3	36,56	14 sp ^{2,71}	14 sp ^{2,85}
C ₄₂ -N ₁₃ (BD1)	36,87	36,14	42 sp ^{3,48} d ^{0,01}	42 sp ^{3,56} d ^{0,01}

Merkez	Elektron Sayısı		Hibrit	
	FNB	FNBKG	FNB	FNBKG
Ag ₃₉ (CR)		2		S
Cl ₄₀ (CR)		2		S

SONUÇLAR

Bu çalışmada birer *N*-heterohalkalı karben olan 1-Fenil-3-benzilbenzimidazol ve ondan elde edilen [1-Fenil-3-benzil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 1-Fenil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil) benzimidazol ve ondan elde edilen [1-Fenil-3-(3,4,5 trimetoksibenzil) benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) ve 1-Fenil-3-naftil benzimidazol ve ondan elde edilen [1-Fenil-3-naftil benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) bileşikleri DFT/B3PW91 hesaplamaları yapılarak incelendi. Bu hesaplamalarla elde edilen optimize yapılar incelendiğinde kompleks oluşumuna bağlı olarak her bir molekülün yapısında belli değişiklikler gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

3 bileşiğin hem kendisi hem de AgCl'lü kompleksi için kritik torsiyon açıları belirlenmiş ve bu açılara karşı enerjilerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu enerjilerin grafiklerinde AgCl eklenmesine bağlı olarak genelde minimum sayısı aynı kalmış ancak minimum ve maksimumların bağlı enerji değerlerinde değişimler meydana gelmiştir. Minimumların oluştuğu torsiyon açılarında da belli bir kayma oluşmuştur. Enerji-torsiyon açısı grafiklerinde oluşan minimumlardaki yapılar tekrar optimize edilerek konformerler elde edilmiştir. Aynı olan konformerler elenince FBB, FFMBB ve FNB yapıları için sırasıyla 2, 9 ve 4 konformer elde edilmiştir.

Yapılara AgCl eklendiğinde yapıların ekleme yapılan kısmı civarında geometrik parametrelerde ufak değişimler gözlenmiş, diğer taraftan dipol momentinde ise ciddi bir artış elde edilmiştir. Bunun sebebi yapıya AgCl gibi yüksek dipol momente sahip bir yapının eklenmesidir.

Herbir bileşiğin HOMO-LUMO dağılımlarında ciddi bir değişiklik görülmemesine karşılık özellikle FBB ve FNB bileőiklerine AgCl eklenmesiyle HOMO'nun AgCl üzerinde yüksek miktarda bulunduğu gözlenmiştir. Bu Ag ve Cl'un HOMO'ya ciddi katkı yaptığını göstermektedir.

Bileşiklerin en kararlı konformerlerinin aynı torsiyon açısındaki değerlerine bakıldığında NHC-metal kompleksli yapının daha düzlemsel hal aldığı tespit edilmiştir.

NBO yüklerine bakacak olursak negatif yükler karben kompleksinde elektronegativitesi yüksek olan N ve azotlarla ortak bağ yapan C atomu üzerinde toplanmıştır. NHC-metal komplekslerinde negatif yükler yine N ve azotlarla ortak bağ yapan C atomuna ek bir de elektronegativitesi en yüksek olan Cl atomu üzerinde toplanmıştır.

NBO yüklerindeki değişimler incelendiğinde karben molekülündeki N atomu metal kompleksinde yük artış göstermiştir. Bu da moleküller arası etkileşimin olduğunu göstergesi olarak düşünülebilir.

Naturel elektron konfigürasyonuna baktığımızda N ve Cl'un temel konfigürasyonuna göre elektron popülasyonunda artış, Ag atomunda ise azalma olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

1. Akkoç S., 2012 *N*-Heterohalkalı Tuzların Sentezi Ve Özellikleri. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya 2s,4s
2. Gençay G., 2013. Simetrik Olmayan *N*-Heterohalkalı Karben Komplekslerinin Sentezi Ve Katalitik Özellikleri. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın, 1 s.
3. B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay and R. Durmaz, *Synthesis and antimicrobial activity of electron rich olefin derived cyclic ureas*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, **46** (1996) 1154-1158.
4. B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay and R. Durmaz, *Antimicrobial activity of carbene complexes of rhodium(I) and rhodium(II)*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, **46** (1996) 1154-1158.
5. H. Küçükbay and R. Durmaz, *Antifungal activity of organic and organometallic derivatives of benzimidazole and benzothiazole*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, **47** (1997) 667-670.
6. H. Küçükbay, R. Durmaz, M. Güven and S. Günel, *Synthesis of some benzimidazole derivatives and their antibacterial and antifungal activities*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, **51** (2001) 420-424.
7. R. Durmaz, H. Küçükbay, M. Köroğlu, İ. Temel, M. K. Özer, M. Refig, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya and S. Yoloğlu, *Investigation of serum minimal inhibitory concentrations of some benzimidazole, imidazole and benzothiazole derivatives and their effects on liver and renal functions*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, **48** (1998) 1179-1184.
8. J. C. Hazelton, B. Iddon, H. Suschitzky and L. H. Woolley, *2H-benzimidazoles (isobenzimidazoles). Part 10. Synthesis of polysubstituted o-phenylenediamines and their conversion into heterocycles, particularly 2-substituted benzimidazoles with known or potential anthelmintic activity*, **Tetrahedron**, **51** (1995) 10771-10779.
9. R. A. Haque, A. W. Salman, T. S. Guan and H. H. Abdallah, *New N-heterocyclic carbene mercury (II) complexes: close mercury-chene interaction*, **J. Organomet. Chem.**, **696** (2011) 3507-3512.

10. L. Pu, *1-1'-Binaphthyl dimers, oligomers, and polymers: Molecular recognition, asymmetric catalysis, and new materials*, **Chem. Rev.**, **98** (1998) 2405-2494.
11. F. E. Hahn and M. C. Jahnke, *Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, **47** (2008) 3122-2172.
12. F. E. Hahn, *Heterocyclic carbenes*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, **45** (2006) 1348-1352.
13. K. J. Cavell and D. S. McGuinness, *Redox processes involving hydrocarbylmetal (N-heterocyclic carbene) complexes and associated imidazolium salts: ramifications for catalysis*, **Coord. Chem. Rev.**, **248** (2004) 671-681.
14. V. César, S. Bellemin-Laponnaz and L. H. Gade, *Chiral N-heterocyclic carbenes as stereo directing ligands in asymmetric catalysis*, **Chem. Soc. Rev.**, **33** (2004) 619-636.
15. C. M. Crudden and D. P. Allen, *Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes*, **Coord. Chem. Rev.**, **248** (2004) 2247-2273.
16. W. A. Herrmann, *N-heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, **41** (2002) s. 1290.
17. W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Bohm, *Metal complexes of stable carbenes*, **Adv. Organomet. Chem.**, **48** (2002) 1-69.
18. A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang and S. P. Nolan, *Catalytic cross-coupling reactions mediated by palladium/nucleophilic carbene systems*, **J. Organomet. Chem.**, **653** (2002) 69-82.
19. D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai and G. Bertrand, *Stable carbenes*, **Chem. Rev.**, **100** (2000) 39-92.
20. Leach, A. R., *Molecular Modelling*, Longman, England, 1996.
21. Arı H. 2008. Bazı Aril, Alkil-Polisiloksan Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Kuramsal Ve Titreşim Spektroskopik İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 16 s.

22. Gaussian 09, Revision B.01, 2010. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., 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., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., 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, Inc., Wallingford CT.
23. Becke, A.D., Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange”, J. Chem. Phys., 98, 5648, 1993.
24. Becke, A.D., A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories, J. Chem. Phys., 98, 1372, 1993.
25. Koch, W., Holthausen, M.C., Chemist’s Guide to Density Functional Theory, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
26. Joseph W. Ochterski, “Vibrational analysis in Gaussian”, http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm.
27. Hinchliffe A., 2000. Modelling Molecular Structures, 2nd Edition, Wiley, Chichester.
28. Leach A. R., 1996. Molecular Modelling Principles and Applications, Longman, England, 19.
29. Aydın İ., 2008. Aseton-n-Pentan Kompleksinin Farklı Kuantum Kimyasal Metotla İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 75 s.
30. Kolay S., 2008. Aseton-n-Hekzan Azeotropunun Farklı Metotlarla İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 14 s.

31. Güneş E., 2012. 2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asitin Yapısının Titreşim Spektroskopisi İle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 100 s.
32. GaussView 5.08, 2008. Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Pittsburg, USA.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Merve Kalkat

Uyruğu: Türkiye (T.C)

Doğum Tarihi ve Yeri: 28 Eylül 1986, Kayseri

Medeni Durum: Evli

e-mail: mervetafli@hotmail.com

Yazışma Adresi: Esenyurt Mah. Büyükmenderes cad. Yeşilköşk Sitesi 71/43
Melikgazi Kayseri

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	ERÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya	2018
Lisans	ERÜ Fen Fakültesi, Kimya	2012
Lise	Mustafa Eminoğlu Anadolu Lisesi, Kayseri	2005

YABANCI DİL

İngilizce