

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANTIOKSİDANLARIN VE ÇEŞİTLİ BİLEŞİKLERİN
KURAMSAL VE DENEYSEL KIRMIZIALTI VE MİKRO-
RAMAN SPEKTROSKOPİK VE KUANTUM KİMYASAL
İNCELENMELERİ**

Halil GÖKCE

**Danışman
Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2013**

© 2013 [Halil GÖKCE]

TEZ ONAYI

Halil GÖKCE tarafından hazırlanan "**Antioksidanların ve Çeşitli Bileşiklerin Kuramsal ve Deneysel Kırmızıaltı ve Mikro-Raman Spektroskopik ve Kuantum Kimyasal İncelenmeleri**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ**

 Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Ekrem ARTUNÇ**

 Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Mustafa CALAPOĞLU**

 Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Belgin BARDAKÇI**

 Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Jüri Üyesi **Yrd. Doç. Dr. Mükerrerem ŞAHİN**

 Süleyman Demirel Üniversitesi

Enstitü Müdürü **Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN**

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Halil GÖKCE

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
3. GENEL BİLGİLER.....	8
3.1. Elektromagnetik Işıma.....	8
3.2. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri.....	9
3.2.1 Radyo frekans bölgesi.....	9
3.2.2 Mikrodalga bölgesi.....	9
3.2.3 Kırmızıaltı bölgesi.....	9
3.2.4 Görünür ve morötesi bölgesi.....	10
3.2.5 X-ışını bölgesi.....	10
3.2.6 γ -ışını bölgesi.....	10
3.3. Elektrik Dipol Momenti.....	11
3.4. Molekül Spektroskopisi.....	12
3.5. Kırmızıaltı Spektroskopisi.....	12
3.6. Raman Spektroskopisi.....	16
3.7. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	21
3.8. Grup Frekansları.....	21
3.9. Titreşim Spektroskopisinde Molekül Titreşim Türleri.....	22
3.9.1. Gerilme titreşimi.....	22
3.9.2. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri.....	23
3.9.3. Sallanma.....	23
3.9.4. Makaslama.....	23
3.9.5. Dalgalanma.....	23
3.9.6. Çiftlenim.....	23
3.9.7. Burulma.....	24
3.9.8. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	24
3.10. Mor Ötesi Görünür Bölge (UV-Vis.) Spektroskopisi.....	25
3.10.1. Atomlar.....	25
3.10.2. Moleküller.....	26
3.10.3. Elektron geçiş türleri.....	31
3.10.4. Soğurmayı etkileyen faktörler.....	35
3.11. Beer-Lambert Yasası.....	35
3.12. Molekül Simetrisi Ve Grup Kuramı.....	37
3.13. Simetri İşlemleri.....	37
3.13.1. Özdeşlik işlemi (E).....	37
3.13.2. Terslenme merkezi (i).....	38
3.13.3. Yansıma işlemi (σ).....	38
3.13.4. Dönme işlemi (C_n).....	38
3.13.5. Dönme-yansıma işlemi (S_n).....	39
3.14. Nokta Grupları.....	39

3.15. Molekül Spektroskopisinde Kuramsal Hesaplar	42
3.15.1. Ab-initio yöntemleri	42
3.15.2. Hartree-Fock (HF) modeli	44
3.15.3. Antisimetrik dalga fonksiyonları	48
3.15.4. Yoğunluk fonksiyonu kuramı (DFT)	51
3.15.5. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu	55
3.16. Baz Setleri	56
3.16.1. Slater tipi atom yörüngeleri	56
3.16.2. Gaussian tipi atom yörüngeleri	56
3.17. Molekül Geometrisi	59
3.18. Titreşim Frekansları	61
3.19. Antioksidanlar	62
4. MATERYAL VE YÖNTEM	63
4.1. Deneysel	63
4.1.1. Elementel analiz	63
4.1.2. Kırmızıaltı spektrometresi	63
4.1.3. Mikro-Raman spektrometresi	66
4.1.4. Mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis.) spektrometresi	68
4.1.5. Örneklerin hazırlanması	70
4.1.5.1. 2,2'-Ditiyodipiridin (DTDP) örneklerinin hazırlanması	71
4.1.5.2. 2-Tiyofenglioksilik asit (TFGA) örneklerinin hazırlanması	71
4.2. Kuramsal	72
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	74
5.1. Antioksidan 1-Asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi) benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (R = Metil (3a), etil (3b) ve n-propil (3c)) Antioksidan Moleküllerinin İncelenmesi	74
5.1.1. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin molekül yapıları	74
5.1.2. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin titreşim çözümlemeleri	83
5.1.3. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin mor ötesi görünür bölge spektroskopileri ve HOMO, LUMO ve MEP analizleri	104
5.1.4. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin NBO analizleri	113
5.1.5. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin NLO analizleri	121
5.1.6. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin termodinamik özellikleri ve atom yükleri .	125
5.2. 2,2'-Ditiyodipiridin (DTDP) Ve Zn(II), Cu(II) Ve Co(II) Kompleksleri	133
5.2.1. DTDP ve metal komplekslerinin molekül yapıları	133
5.2.2. DTDP ve metal komplekslerinin titreşim çözümlemesi	139
5.2.3. DTDP ve metal komplekslerinin mor ötesi görünür bölge spektroskopisi ve HOMO, LUMO ve MEP analizleri	157
5.3. 2-Tiyofenglioksilik Asit (TFGA) Ve Zn(II) Ve Co(II) Kompleksleri	162
5.3.1. TFGA ve metal komplekslerinin molekül yapıları	162
5.3.2. TFGA ve metal komplekslerinin titreşim çözümlemesi	166
5.3.3. TFGA ve metal komplekslerinin mor ötesi görünür bölge spektroskopisi ve HOMO, LUMO ve MEP analizleri	180
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	184
KAYNAKLAR	187
ÖZGEÇMİŞ	195

ÖZET

Doktora Tezi

ANTIÖKSİDANLARIN VE ÇEŞİTLİ BİLEŞİKLERİN KURAMSAL VE DENEYSEL KIRMIZIALTI VE MİKRO-RAMAN SPEKTROSKOPİK VE KUANTUM KİMYASAL İNCELENMELERİ

Halil GÖKCE

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ

Bu çalışma, iki kısım olarak düzenlenmiştir. Çalışmamızın ilk kısmında, genellikle antioksidan maddeler olarak bilinen 1-asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) molekülerinin spektroskopik özellikleri (FT-IR, micro-Raman and UV-Vis.), HOMO-LUMO ve molekül elektrostatik potansiyel (MEP) analizleri ile termodinamik özellikleri, deneysel ve kuramsal olarak incelenmiştir. Moleküllerin elektron geçiş soğurma dalgaboyları, titreşim frekansları ve molekül yapıları, Gaussian 03 paket programı kullanılarak, yoğunluk fonksiyonu kuramı (DFT) yöntemi ile B3LYP/6-31G(d) düzeyinde taban durumunda hesaplanmıştır ve elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca, bu moleküllerin etanol çözücüsü içinde UV-Vis. TD-DFT hesapları, işgal edilmiş en yüksek molekül yörüngeleri (HOMO-1, HOMO), işgal edilmemiş en düşük molekül yörüngeleri (HOMO-1, HOMO), molekül elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, doğal bağ yörüngeleri (NBO), doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, atom yükleri ve termodinamik özellikleri kuramsal olarak elde edilmiştir.

Çalışmamızın ikinci kısmında, 2,2'-ditiyodipiridin, (C₁₀H₈N₂S₂), (ya da DTDP) (2,2'-dipiridil disülfid) ve M(C₁₀H₈N₂S₂)Cl₂ (M = Co, Cu and Zn) metal halid bileşiklerinin elementel analizleri, molekül yapıları, titreşim (FT-IR ve mikro-Raman) dalgasayıları ve elektron geçiş soğurma (UV-Vis.) dalgaboyları deneysel olarak kaydedilmiştir. Serbest DTDP ve metal halid bileşiklerinin kuantum kimyasal hesaplamaları (titreşim dalgasayıları ve atamaları, HOMO-LUMO ve molekül elektrostatik potansiyelleri (MEP) analizleri), Gaussian 09 paket program kullanılarak DFT yöntemi ile, sırasıyla, B3LYP/6-31++G(d,p) ve B3LYP/LanL2DZ düzeylerinde taban durumunda gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca, 2-Tiyofenglioksilik asit molekülü, (C₆H₄O₃S), (TPGA) ve M(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ (M = Co and Zn) metal halid bileşiklerinin elementel analizleri, molekül yapıları, titreşim dalgasayıları, elektron geçiş soğurma dalgaboyları (UV-Vis.) deneysel olarak kaydedilmiştir. Serbest TPGA ve metal halid bileşiklerinin kuantum kimyasal hesaplamaları, Gaussian 09 paket program kullanılarak DFT yöntemi ile, sırasıyla, B3LYP/6-31++G(d,p) ve B3LYP/LanL2DZ düzeylerinde gerçekleştirilmiştir.

Benzer olarak, bu bileşiklerin HOMO-LUMO ve MEP analizleri, belirtilen yöntemler ve düzeylerde hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, DTDP, TFGA, Metal halid bileşikleri, DFT, IR, Mikro-Raman ve UV Spektroskopileri, HOMO-LUMO, MEP

2013, 198 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INFRARED AND MICRO-RAMAN SPECTROSCOPIC AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS OF ANTIOXIDANTS AND VARIOUS COMPOUNDS

Halil GÖKCE

Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ

This study was arranged as two parts. The first part of our work, the spectroscopic properties (FT-IR, micro-Raman and UV-Vis.), HOMO-LUMO and molecule electrostatic potential (MEP) analyses and thermodynamic properties of 1-acetyl-3-R-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one (R = Methyl (**3a**), ethyl (**3b**) ve n-propyl (**3c**)) molecules called antioxidant in general have been investigated experimentally and theoretically. The calculations of molecular structures, vibrational frequencies and electronic transition absorption wavelenghts of the mentioned molecules were computed by using Gaussian 03 package proram with the DFT method at B3LYP/ 6-31G(d) level in the ground state and were compared with the the results obtained experimentally. Furthermore, UV-Vis. TD-DFT calculations of the mentioned molecules in ethanol solvent, the highest occupied molecular orbitals (HOMO-1, HOMO), lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO, LUMO+1), molecular electrostatic potential map (MEP), natural bond orbital (NBO) analysis, nonlinear optical (NLO) properties, atomic charges and thermodynamic properties of the antioxidant molecules have been theoretically obtained.

In the second part of our study, the elemental analyses, molecular structures, vibrational (FT-IR and micro-Raman) wavenumbers and electronic transition absorption (UV-Vis.) wavenumbers of free 2,2'-dithiodipyridine, (C₁₀H₈N₂S₂), (or DTDP) (with synonym, 2,2'-dipyridyl disulfide) and its M(C₁₀H₈N₂S₂)Cl₂ (M = Co, Cu and Zn) metal halide complexes have been experimentally recorded. The quantum chemical calculations (vibrational wavenumbers and their assignments, HOMO-LUMO and molecular electrostatic potentials (MEP) analyses of free DTDP and its metal halide complexes were verified by using Gaussian 09 package program with DFT method at B3LYP/6-31++G(d,p) and B3LYP/LanL2DZ levels, respectively, in the ground state.

Furthermore the elemental analyses, molecular structures, vibrational (FT-IR and micro-Raman) wavenumbers and electronic transition absorption wavenumbers of 2-thiopheneglyoxylic acide molecule, (C₆H₄O₃S), (in abbreviated TPGA) and its M(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ (M = Co and Zn) metal halides complexes have been recorded

experimentally. The quantum chemical calculations of free TPGA molecule and its metal halide complexes were performed by using Gaussian 09 package program with DFT method at B3LYP/6-31++G(d,p) and B3LYP/LanL2DZ levels, respectively, in the ground state. Similarly, HOMO-LUMO and MEP analyses of these compounds were calculated by using the mentioned method and levels.

Keywords: Antioxidant, DTDP, TPGA, Metal halide complexes, DFT, IR, Micro-Raman and UV spectroscopies, HOMO-LUMO, MEP

2013, 198 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışmanım Sayın Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ'ye teőekkürlerimi sunarım. Bu tezde kullanılan antioksidan maddelerin sentezlenmesi ve çalışılması hususunda yardımlarını esirgemeyen Kars Kafkas niversitesi ğretim yesi Sayın Prof. Dr. Haydar YÜKSEK ve çalışma ekibine teőekkürü bir borç bilirim.

3083-D-12 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde 111T683 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemde çok büyük emeği olan ve tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Halil GÖKCE
ISPARTA, 2013

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Elektromagnetik dalganın, elektrik ve magnetik alan bileşenleri ve yayılma yönü	9
Şekil 3.2. Elektromagnetik spektrum bölgeleri.....	11
Şekil 3.3. İki atomlu bir molekül modeli	12
Şekil 3.4. İki atomlu bir molekül için Morse potansiyel eğrisi.....	15
Şekil 3.5. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes türü Raman Saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.....	19
Şekil 3.6. Molekül titreşim türleri	24
Şekil 3.7. Uyarma süreci	25
Şekil 3.8. H ₂ molekülünün diyagramı	27
Şekil 3.9. Molekül yörüngelerinin enerjilerine göre basit sıralanışı	28
Şekil 3.10. Molekül yörüngelerinin enerjilerine göre doğru sıralanışı	28
Şekil 3.11. E ₀ taban durum elektron enerji düzeyinden E ₁ uyarılmış elektron enerji düzeyine olan geçişler	31
Şekil 3.12. Formaldehid molekülünün bağ türleri	32
Şekil 3.13. σ , σ^* , π ve π^* molekül yörüngelerinin şekilleri.....	33
Şekil 3.14. Elektronla ait enerji düzeyleri ve bu enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişleri.....	34
Şekil 3.15. Bir molekülün yapısı ve iki çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu	42
Şekil 3.16. Helyum atomunun diyagramı	46
Şekil 3.17. Potansiyel enerji yüzeyi	60
Şekil 4.1. Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresinin dış görünümü	64
Şekil 4.2. Fourier Dönüşümlü kırmızıaltı spektrometresinin diyagramı	65
Şekil 4.3. Jasco NRS-3100 mikro-Raman spektrofotometresinin dış görünüşü.....	67
Şekil 4.4. Mikro-Raman spektrofotometresinin iç düzeneğinin şematik gösterimi...	68
Şekil 4.5. PG Instrument T80+ Ultraviolet spektrofotometresinin dış görünüşü	69
Şekil 4.6. Mor ötesi ve görünür bölge spektrometresinin iç düzeneğinin şematik gösterimi	70
Şekil 5.1. 1-Asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on moleküllerinin (R = Metil (3a), etil (3b) ve n-propil (3c)) yapıları.....	75
Şekil 5.2. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on molekülünün N7-C8-C9-C10 dihedral açısı etrafındaki potansiyel enerji yüzeyi	76
Şekil 5.3. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3a) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış IR spektrumları	90
Şekil 5.4. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3a) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış Raman spektrumları	91
Şekil 5.5. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3b) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış IR spektrumları	96
Şekil 5.6. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3b) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış Raman spektrumları	97

Şekil 5.7. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3c) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış IR spektrumları	102
Şekil 5.8. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3c) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış Raman spektrumları	103
Şekil 5.9. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3a) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 3B çizimleri.....	106
Şekil 5.10. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3b) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 3B çizimleri.....	107
Şekil 5.11. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3c) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 3B çizimleri.....	108
Şekil 5.12. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3a) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile MEP yüzeyinin 3B çizimi.....	110
Şekil 5.13. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3b) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile MEP yüzeyinin 3B çizimi.....	111
Şekil 5.14. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3c) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile MEP yüzeyinin 3B çizimi.....	112
Şekil 5.15. (a) Serbest DTDP ve (b) $M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ (M = Co, Cu ve Zn) metal komplekslerinin molekül yapıları.....	135
Şekil 5.16. Serbest DTDP'nin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları	142
Şekil 5.17. Serbest DTDP'nin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları	143
Şekil 5.18. $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları	147
Şekil 5.19. $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları.....	148
Şekil 5.20. $Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları	151
Şekil 5.21. $Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları.....	152
Şekil 5.22. $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları	155
Şekil 5.23. $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları	156
Şekil 5.24. (a) DTDP, (b) $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$, (c) $Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ve (d) $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ bileşiklerinin deneysel UV spektrumları	159
Şekil 5.25. (a) DTDP, (b) $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$, (c) $Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ve (d) $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ bileşiklerinin HOMO ve LUMO 3B çizimleri.....	160
Şekil 5.26. (a) DTDP, (b) $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$, (c) $Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ve $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ bileşiklerinin MEP yüzeylerinin 3B çizimleri	161
Şekil 5.27. (a) TFGA monomer, (b) TFGA dimer, (c) $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve (d) $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ molekül yapıları.....	164
Şekil 5.28. Serbest TFGA'nın (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları	169

Şekil 5.29. Serbest TFGA'nın (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları	170
Şekil 5.30. $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları	176
Şekil 5.31. $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları.....	177
Şekil 5.32. $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları	178
Şekil 5.33. $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları.....	179
Şekil 5.34. (a) TFGA, (b) $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve (c) $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ deneysel mor götesi görünür bölge spektrumları	181
Şekil 5.35. (a) TFGA, (b) $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ bileşiklerinin HOMO ve LUMO 3B çizimleri	182
Şekil 5.36. TFGA, (b) $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ bileşiklerinin MEP yüzeylerinin 3B çizimleri	183

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Grup frekansları	22
Çizelge 3.2. Simetri elemanları ve simetri işlemleri	39
Çizelge 3.3. Bir molekülün nokta grubunun bulunması için izlenecek yol	41
Çizelge 3.4. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı	44
Çizelge 5.1. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on molekülünün (3a) hesaplanmış geometrik parametreleri	77
Çizelge 5.2. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on molekülünün (3b) hesaplanmış geometrik parametreleri	79
Çizelge 5.3. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on molekülünün (3c) hesaplanmış geometrik parametreleri	81
Çizelge 5.4. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3a) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları	86
Çizelge 5.5. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3b) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları	92
Çizelge 5.6. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3c) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları	98
Çizelge 5.7. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3a) molekülünün deneysel ve hesaplanmış UV-Vis. parametreleri	105
Çizelge 5.8. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3b) molekülünün deneysel ve hesaplanmış UV-Vis. parametreleri	105
Çizelge 5.9. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3c) molekülünün deneysel ve hesaplanmış UV-Vis. parametreleri	105
Çizelge 5.10. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3a) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci merteye pertürbasyon kuramı çözümlemesi	115
Çizelge 5.11. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3b) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci merteye pertürbasyon kuramı çözümlemesi	117
Çizelge 5.12. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3c) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci merteye pertürbasyon kuramı çözümlemesi	119

Çizelge 5.13. 3a , 3b ve 3c moleküllerinin hesaplanmış elektrik dipol momenti, kutuplanabilirliği ve birinci mertbe hiperkutuplanabilirliği parametreleri	124
Çizelge 5.14. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3a) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri	127
Çizelge 5.15. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3b) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri.....	129
Çizelge 5.16. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on (3c) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri	131
Çizelge 5.17. DTDP, Co(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂)Cl ₂ , Cu(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂)Cl ₂ ve Zn(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂)Cl ₂ moleküllerinin deneysel ve hesaplanmış molekül geometrik parametreleri	136
Çizelge 5.18. DTDP'nin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları.....	140
Çizelge 5.19. Co(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂)Cl ₂ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları	145
Çizelge 5.20. Cu(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂)Cl ₂ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları	149
Çizelge 5.21. Zn(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂)Cl ₂ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları	153
Çizelge 5.22. 2-Tiyofenglioksilik asid molekülünün deneysel ve hesaplanmış ve M(C ₆ H ₄ O ₃ S) ₂ Cl ₂ (M = Zn ve Co) komplekslerinin hesaplanmış molekül geometrik parametreler	165
Çizelge 5.23. Serbest 2-tiyofenglioksili asid'nin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları	168
Çizelge 5.24. M(C ₆ H ₄ O ₃ S) ₂ Cl ₂ (M = Zn ve Co) komplekslerinin deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayıları ve atamaları	172

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	Magnetik alan
B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Lee Yang Parr modeli
C_n	$2\pi/n$ 'lik dönme
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı
D_e	Molekülün ayrışma enerjisi
DTDP	Ditiyodipiridin
E	Özdeşlik elemanı
E	Enerji, Elektrik alan
E_J	Coulomb enerjisi
E_T	Kinetik enerji
E_{LYP}^C	LYP ilgi enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş-tokuş ilgi enerjisi
E_{B88}^X	Becke88 değiş-tokuş enerjisi
E_{VWN3}^C	Vosko-Wilk-Nussair ilgi enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
ε_i	Tek elektron yörünge enerjisi
ε_t	Titreşim Enerji
\hat{F}_i	Fock operatörü
h	Planck sabiti
H	Hamiltoniyen
HF	Hartre-Fock
HOMO	En yüksek işgal edilmiş molekül yörüngesi
I	Işık şiddeti
IR	Kırmızıaltı ya da Infrared
i	Terslenme
J_{ij}	Coulomb integrali
K_{ij}	Değiş-tokuş integrali
LUMO	En düşük işgal edilmemiş molekül yörüngesi
NBO	Doğal bağ yörüngesi
NLO	Doğrusal olmayan optik
r, R	Konum vektörü
SCF	Öz Uyumlu Alan
t	Kıvrıma, zaman, titreşim kuantum sayısı
TFGA	Tiyofenglioksilik asid
U	Potansiyel enerji
UV	Mor ötesi
$\rho(r)$	Elektron yoğunluk matrisi
ρ	Sallanma
γ	Düzlem dışı açı bükülmesi
τ	Burulma
w	Dalgalanma
δ_s	Makaslama
v_s	Simetrik gerilme
v_{as}	Antisimetrik gerilme

μ	Elektrik dipol momenti, indirgenmiş kütle
Ψ	Dalga fonksiyonu
Φ	Dalga fonksiyonu
λ	Dalga boyu
σ	Yansıma
x_e	Anharmoniklik sabiti
S_n	$2\pi/n$ 'lik dönme+yansıma
$\alpha(\sigma)$ ve $\beta(\sigma)$	Spin fonksiyonları
$\tilde{\alpha}$	Kutuplanma yatkınlığı
ϖ_e	Osilasyon frekansı
3a	1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]- 4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on
3b	1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]- 4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on
3c	1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-etilbenzoksi)benzilidenamino]- 4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on
3B	3 boyutlu

1. GİRİŞ

Günümüzde özellikle tıp, eczacılık ve gıda endüstrisinde bir yandan hastalıkların tedavisi için yeni olanaklar araştırılırken, bir yandan da, insanların sağlıklı bir yaşam sürdürmeleri üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu alanda yapılan en yoğun çalışmalar, yaşlanma etkilerini azaltma, hastalıklarla mücadele ve beslenme alanları üzerinde olmaktadır. Vücudun kendi doğal işleyişi sırasında ya da vücuda alınan gıda maddelerinin yakılması sonucunda, serbest radikaller oluşur. Başka bir deyişle, canlılarda oluşan kimyasal süreçlerden biri olan oksitlenme olayı, serbest radikallerin oluşmasını sağlar. Yüksek derecede reaktif olan bu serbest radikaller, farklı molekül türleri ile kolaylıkla tepkimeye girebilir ve vücutta hücre yıkımına yol açarak canlı organizmaya zarar verirler. İşte serbest radikallerin canlı organizma üzerindeki etkilerini en aza indirgeyen maddelere, antioksidan maddeler denir. Gelişen teknoloji ile birlikte yeni sentezlenen ve doğal antioksidanların araştırılması gittikçe ilgi çekici bir konu olmaktadır. Bu çerçevede, antioksidan maddelerin molekül yapılarının ve spektroskopik özelliklerinin bilinmesi, çok önemlidir. Antioksidan maddelerin molekül ve spektroskopik özelliklerinin daha ayrıntılı bir biçimde araştırılması, bu maddelerin kullanım alanlarının genişlemesine, özelliklerinin daha iyi bilinmesine ve çeşitliliğinin artırılmasına yardımcı olmaktadır.

Elektromagnetik dalga, bir madde üzerine düştüğünde, maddenin yapısında bazı değişiklikler olur. Bu değişiklikler, spektroskopi tekniği ile incelenir. Spektroskopi tekniği günümüzde madde hakkında bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknikle, madde tarafından yayımlanan ya da soğurulan elektromagnetik dalganın, frekans ve şiddetleri elde edilerek molekül yapısı hakkında bilgi edinilir. 30 yılı aşkın sürede, deneysel çalışmaları desteklemek amacıyla özellikle titreşim spektroskopisinde kuramsal hesaplama yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküllerin incelenmesi, atomlarınkinden daha karmaşık olduğundan, molekül yapısının incelenmesi için bilgisayar benzetişim programları geliştirilmiştir. Bu benzetişim programları kullanılarak molekül modelleme işlemi yapılır. Molekül modelleme işlemi, bir molekülün elektron özelliklerinin bilgisayar programı yardımıyla fizik yasalarından yararlanılarak hesaplanmasıdır. Modelleme yapmak, genellikle matematik ifadeler cinsinden molekül sisteminin durumunun basitleştirilmesidir. Molekül modellemenin sağladığı üstünlük çalışmanın bilgisayar

ortamında yürütülerek yüksek maliyet ve zaman kaybını önlemektir. Buna göre, molekül modelleme işlemi, deneysel çalışmaların desteklendiği bir alan olmaktadır. Tüm elektron yapı hesapları, elektronların sistem içinde nasıl davrandığını, enerji ve dalga fonksiyonları cinsinden tanımlayan Schrödinger dalga denkleminin dayandırılır. Ancak, çok elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini çözmek, kolay değildir. Bu nedenle, bu denklem çözülürken bilinen bazı standart yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlarla, molekül sistemi için optimize molekül yapısı, titreşim ve çekirdek magnetik rezonans (NMR) spektrumları, elektron ve termodinamik özellikleri incelenebilir. Kullanılan bilgisayarın, incelenen molekülün ve modelinin büyüklüğüne bağlı olarak hesaplama zamanı değişiklikler gösterebilir. Ayrıca, bu benzetişim programlarıyla, molekül hakkında elde edilen kuramsal bilgiler deneysel yoldan elde edilen bilgilerle karşılaştırılarak molekül hakkında kesin verilere ulaşılabilir. Hesaplamalı spektroskopi alanında elektron yapı hesaplamaları ya da kuantum kimyasal hesaplamalar olarak bilinen en yaygın kullanılan yöntemler, *ab-initio* Hartree-Fock (HF) yöntemi, Møller-Plesset pertürbasyonu (MP2 ve MP4) ve yoğunluk fonksiyon kuramıdır (DFT). Bu yöntemlerle çok atomlu moleküllerin molekül yapıları ve spektroskopik özellikleri, deneysel veriler olmaksızın elde edilir. Ab-initio HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için etkin bir potansiyel temel alınır. Yani, bir elektronun öteki elektronun oluşturduğu potansiyel alanda hareket ettiği varsayılarak Slater tipi matrislerden oluşan dalga fonksiyonlarıyla hesaplama yapılır. DFT modelinde ise, bir atom ya da molekülün tüm özellikleri molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron olasılık yoğunluğu (ρ) hesaplanır. Yapılan çalışmalar sonucunda, DFT modelinin, molekül özelliklerinin belirlenmesinde çok daha başarılı olduğu gözlenmiştir. Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri, deneysel verileri destekleyici güçlü bir yöntemdir.

Çalışmamızın ilk kısmında, biyolojik olarak aktif, üzerinde ayrıntılı bir spektroskopik çalışma yapılmamış olan 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülünün türevleri olan 1-asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) moleküllerinin deneysel ve kuramsal olarak kırmızıaltı (FT-IR), mikro-Raman (μ -Raman), mor ötesi görünür bölge (UV-Vis.) spektroskopileri ile kuramsal olarak işgal edilmiş en yüksek molekül yörünge (HOMO), işgal edilmemiş en düşük molekül yörüngesi (LUMO), doğal bağ

yörüngeleri (NBO) ve molekül elektrostatik potansiyel (MEP) çözümlenmeleri ile doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, atom yükleri ve termodinamik özellikleri araştırılmıştır. 1-Asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) moleküllerinin kuramsal hesaplamaları, Gaussian 03 paket programı çerçevesinde, yoğunluk fonksiyon kuramı kullanılarak Becke 3 parametrelili Lee-Yang-Parr (B3LYP) korelasyon yöntemi ile 6-31G(d) temel setinde hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel ve kuramsal veriler karşılaştırılarak, antioksidan özellik gösteren ve yukarıda belirtilen maddelerin, molekül yapıları ve spektroskopik özellikleri hakkında daha net bilgilere ulaşmak amaçlanmıştır.

Öte yandan, elektron verici ve elektronegatif özellik gösteren, azot (N), sülfür (S) ve oksijen (O) atomu içeren bileşikler, geçiş metalleri ile kolaylıkla tepkimeye girerek koordinasyon bileşiklerini oluştururlar. Geçiş metalleri, serbest ligand molekülleri ile tepkimeye girerek maddelerin reaktif özelliklerini ve çeşitliliklerini artırdıkları için günümüzde aşağı yukarı tüm alanlarda (tıp, eczacılık, gıda, iletişim, sanayi, vb.) çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çalışmamızın ikinci kısmında, -S-S- köprüsüne iki piridin halkası içindeki karbon atomlarının bağlanmasıyla oluşmuş olan 2,2'-Ditiyodipiridin (DTDP) ya da 2,2'-dipiridil disülfid ligand ($C_{10}H_8N_2S_2$) molekülü ile bu ligand molekülüne, piridin halkası içindeki elektron verici azot atomlarının, $CoCl_2$, $CuCl_2$ ve $ZnCl_2$ metal bileşiklerindeki metal atomları ile koordinasyona girmesi sonucu oluşan $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$, $Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ve $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ metal halidlerinin deneysel ve kuramsal olarak FT-IR, μ -Raman ve UV-Vis. spektroskopileri ile kuramsal olarak HOMO, LUMO ve MEP çözümlenmeleri yapılmıştır. Serbest ligand molekülü DTDP'nin kuramsal hesaplamaları, Gaussian 09 paket programı kullanılarak, B3LYP/6-31++G(d,p) düzeyinde yapılırken, $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$, $Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ve $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ metal halid bileşikleri için hesaplamalar B3LYP/LanL2DZ düzeyinde yapılmıştır.

Ayrıca, tiyofen halkası ve glioksilik asit grublarının (HCO-COOH) bir bağ boyunca birleşmesi sonucu oluşan 2-tiyofenglioksilik asit (TFGA) ($C_6H_4O_3S$) ligand molekülü ile metal halid bileşikleri çalışmamızın ikinci kısmında yer almıştır. Bu

ligand molekülüne tiyofen grubu içindeki elektron verici sülfür atomu ve glioksilik asit grubu içindeki elektron verici oksijen atomu, Co ve Zn metal atomları ile koordinasyona girmesi sonucu oluşan $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ metal halidlerinin deneysel ve kuramsal olarak FT-IR, mikro-Raman ve UV-Vis. spektroskopileri, HOMO, LUMO ve MEP çözümlenmeleri yapılmıştır. Serbest ligand molekülü TFGA'nın kuramsal hesaplamaları Gaussian 09 paket programı kullanılarak B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde yapılırken, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ metal halidleri için hesaplamalar B3LYP/LanL2DZ düzeyinde yapılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Tezimizde kullanılan antioksidanlar, 1,2,4-triazol türevi olan sentetik antioksidanlardır. 1,2,4-Triazol ve 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on içeren bileşikler halka sistemleri içinde bağlanma yerlerine bağlı olarak, mikrop, mantar öldürücü ve iltihap giderici olan antioksidanlar kanser karşıtı, ağrı kesici, virüs ve sara nöbetlerini önleme gibi farklı biyolojik aktivitelere sahiptirler (Yüksek vd., 1997; İkizler vd., 1997; Amir vd., 2004; Bayrak vd., 2009; Kol ve Yüksek, 2010). Son yirmi yıllık süre içerisinde antioksidanlar, serbest radikallerin hücre yıkıcı etkilerinden korunmak için yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca antioksidan özellik gösteren bu tür bileşiklerin deneysel ve kuramsal spektroskopik çalışmaları, bu bileşiklerin molekül yapıları ve spektroskopik özelliklerini daha iyi anlamak için kullanılmaktadır. Gökçe vd. (2013), 3-alkil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on moleküllerinin sentezi, antioksidan ve asidik özelliklerini deneysel olarak çalıştı. Ayrıca, bu moleküllerin deneysel olarak FT-IR, mikro-Raman ve UV-Vis. spektroskopik çalışmaları ile kuramsal olarak titreşim dalga sayıları, mor ötesi görünür bölge spektroskopisi, HOMO, LUMO, MEP, atom yükleri ve termodinamik özelliklerinin kuantum kimyasal hesaplamalarını DFT/B3LYP/6-31G(d) düzeyinde çalışmışlardır. Köksal ve Tanak (2012), 1,2,4-triazol türevi olan 4-(4-metoksifenetil)-5-benzil-2*H*-1,2,4-triazol-3(4*H*)-on molekülünün kristal yapısı ve spektroskopik özelliklerini deneysel olarak X-ışınları tek kristal kırınım tekniği, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerlerini ve UV-Vis. spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca, DFT yöntemi ile molekülün yapılan hesaplamaları, deneysel verilerle karşılaştırmışlardır. Kol ve Yüksek (2010), 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi bazı moleküllerin sentezini, yapısal ve spektroskopik özelliklerinin ve *in vitro* antioksidan aktivite çalışmalarını yapmışlardır. Yüksek vd. (2008), 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi altı bileşiğin sentezini, kimyasal yapısını, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerlerini, UV-Vis. spektroskopik özelliklerini, antioksidan aktivitelerini ve asidik özelliklerini deneysel olarak incelemişler ve bu moleküllerin NMR kimyasal kaymalarını hesaplarını DFT/B3LYP/6-311G düzeyinde hesaplamışlardır. Alkan vd. (2008 ve 2007), 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi bazı bileşiklerin sentezi, yapısal, spektroskopik, antioksidan ve asidik özelliklerini araştırmışlardır. Demirbaş vd. (2002), 3-alkil(aril)-4-alkilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on ve 3-

alkil-4-alkilamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin *in vitro* antitümör aktivitesine sahip olduğunu, moleküllerin sentezi, yapısal ve spektroskopik özelliklerini inceleyerek ortaya çıkarmışlardır.

2,2'-Ditiyodipiridin (DTDP) ya da 2,2'-dipiridil disülfid molekülü, elektron verici azot ve sülfür atomlarını içerdiğinden, tıptaki araştırmalarda (Pedersen, 1980; Kitson, 1986; Ceron vd., 1996; Islam vd., 1997; Kuo vd., 2003), nanoyapıların üretiminde (Tada vd., 2002; Nogueira vd., 2002 ve 2003) ve zar elektrotların yapımında (Akhond vd., 2005) bir ligand olarak kullanılmıştır. DTDP molekülünün Co(DTDP)Cl₂ metal halid bileşiğinin uzak kırmızıaltı ve mor ötesi görünür bölge soğurma spektroskopileri Ferraro vd. (1972) tarafından çalışılmıştır. Benzer biçimde, Cu(DTDP)X₂ (X = Cl ve Br) ve Zn(DTDP)Br₂ bileşiklerinin kırmızıaltı ve elementel analiz çalışmalarının sınırlı sayıdaki bazı sonuçları, Ishaq vd. (1992), tarafından verilmiştir. DTDP molekülü içindeki -S-S- köprüsü ve piridin grupları iyi birer elektron verici gruplar olduğu için bu gruplar üzerinden DTDP molekülü geçiş metalleri ile birlikte nanoyapılı meteryallerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu bağlamda, Nogueira vd. (2002 ve 2003), gümüş (Ag) nanoparçacık yüzeyi üzerine DTDP molekülünü adsorbe edilmesiyle elde edilen nanoyapılı ince filmlerin karakterizasyonunu, kırmızıaltı ve SERS (surface-enhanced Raman saçılması) spektroskopileri ile incelemiş ve elde edilen bazı titreşim bandlarının deneysel atamaları yapmıştır. Ayrıca, DTDP, Co(DTDP)Cl₂ ve Zn(DTDP)Br₂ bileşiklerinin molekül yapıları, X-ışınları tek kristal kırınım tekniği kullanılarak incelenmiştir (Kadooka vd., 1976; Raghavan ve Seff, 1977; Wriedt vd., 2008). Gökce ve Bahçeli (2013), DTDP molekülü ve onun M(C₁₀H₈N₂S₂)Cl₂ (M = Co, Cu ve Zn) metal halid kompleks bileşiklerinin deneysel olarak FT-IR, mikro-Raman ve mor ötesi görünür bölge spektroskopileri ile kuramsal olarak titreşim dalgasayıları ve elektron özelliklerini (UV-Vis. spektroskopisi, HOMO, LUMO ve MEP çözümlenmeleri) kuantum kimyasal olarak çalıştı.

2-Tiyofenglioksilik asit (TFGA) tiyofen halkası ve glioksilik asit grublarının (HCO-COOH) bir bağ boyunca birleşmesi sonucu oluşan bir yapıdır (Sheldon, 1991; Pouzet vd., 1997; Treiber vd., 1997 ve 2002; Rademacher vd., 2012). Bu tür bileşikler ilaç sanayinde böcek öldürücü ve aromatik bileşiklerin içinde orta dereceli bir ara etken olarak kullanılmaktadır (Seip vd., 1993; Ekström ve McQuilan, 1999; Rademacher

vd., 2012). Crundwell (2010), 2-tiyofenglioksilik asit ya da 2-okso-2-(2-tienil)asetik asit molekülünün, X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile molekül geometrik parametreleri ve molekül yapısını belirlemiştir. Yu vd. (2004), 2-tiyofenglioksilik asit molekülü ile yuropinyum iyonunun katı bileşiğinin yapısal ve flororans özelliklerinin karakterizasyonu, IR ve ¹H NMR teknikleri kullanılarak çalışmışlardır. Crundwell vd. (2003), benzilin iki tiyofen benzeri olan 1,2-ditiyen-2-ilethanedion (2,2'-tiyenil) ve 1,2-ditiyen-3-ilethanedion (3,3'-tiyenil) moleküllerinin kristal yapıları ile bazı IR ve NMR parametrelerini, deneysel olarak incelemişlerdir. Ekström ve McQuillan (1999), sulu çözelti içindeki TiO₂ ince film üzerine glioksilik asidin adsorpsiyonunu ve fotokatalitik özelliklerini kırmızıaltı spektroskopisi ile incelemişlerdir. Nakasa vd. (1999), 2-tiyofenglioksilatın piridin türevli bakır bileşiklerinin molekül yapılarını, X-ışınları tek kristal tekniğini kullanarak araştırmışlardır. Arnaud (1986), 2-tiyofenglioksilat molekülünün bakır (Cu) metali ile elde ettiği Cu(C₆H₃O₃S)₂ ve Cu(C₆H₃O₃S)₂(H₂O)₂ metal bileşiklerinin molekül yapılarını ve geometrik parametrelerini X-ışını tek kristal kırınım tekniğini kullanarak araştırmışlardır. Van Eijck ve Van Duineveldt (1977), glioksilik asit molekülünün, mikrodalga spektroskopisi ve *ab-initio* hesaplarını kullanarak molekül yapısını ve dönme izomerizimini, deneysel ve kuramsal olarak araştırmışlardır.

3. GENEL BİLGİLER

3.1. Elektromagnetik Işıma

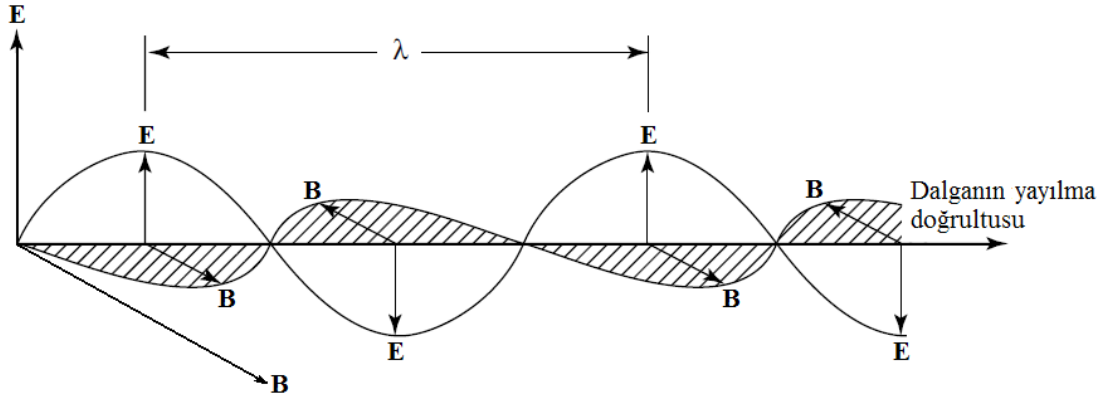
Durgun bir elektrik yükü kendisinden belli bir r uzaklıkta bir E elektrik alanına neden olur. Yükün, ivmeli hareket yapması sonucunda bu elektrik alan bileşenine dik ek bir B magnetik alan bileşeni ortaya çıkar. Birbirine dik olarak ilerleyen elektrik ve magnetik alan bileşenleri, bir elektromagnetik dalga oluşturur. Dalganın ilerleme yönü, elektrik ve magnetik alan bileşenlerine diktir. Bilindiği üzere herhangi bir parçacığa eşlik eden dalga, parçacığın yayılma yönüne dikse bu tür dalgalar enine dalgalar olarak adlandırılır. Elektromagnetik dalga bu yüzden enine bir dalgadır. Elektromagnetik dalga tarafından taşınan enerjiye elektromagnetik ışımaya denir ve bu ışımaya enerji,

$$E = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \quad (3.1)$$

biçiminde verilir. Burada, ϵ_0 , boş uzayın elektrik geçirgenlik katsayısı ve μ_0 , boş uzayın magnetik geçirgenlik katsayısıdır. Elektromagnetik dalgalar ışık hızıyla yayılan harmonik dalgalardır.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (3.2)$$

Spektroskopik çalışmalarda genellikle elektromagnetik dalganın daha çok elektrik alan bileşeni kullanılır (Erdik, 1998). Çünkü elektromagnetik dalganın ilerlemesi için gerekli dalga denklemi Maxwell denklemlerinden türetilir. Maxwell denklemlerinde magnetik alanın fazı ve genliği elektrik alanına çizgisel olarak bağlıdır.



Şekil 3.1. Elektromagnetik dalganın, elektrik ve magnetik alan bileşenleri ve yayılma yönü

3.2. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri

3.2.1 Radyo frekans bölgesi

3×10^6 - 3×10^{10} Hz; 10 m - 1 cm dalga boyu bölgesi. Çekirdek magnetik rezonans (ÇMR) ve elektron spin rezonans (ESR) spektroskopileri bölgeleri olarak bilinir. Enerji değişimleri bir çekirdeğin ya da elektronun spininin terslenmesinden kaynaklanır ve 0,001 - 10 joule/mol mertebesindedir.

3.2.2. Mikrodalga bölgesi

3×10^{10} - 3×10^{12} Hz; 1 cm - 100 μ m dalga boyu bölgesidir. Moleküllerin dönme geçişlerinin incelendiği spektroskopisi bölgesidir. Mikrodalga bölgesinde bir molekülün sürekli dipol varsa mikrodalga aktiftir denir. Molekülün dönme düzeyleri arasındaki enerji düzeyleri arasındaki ayrılmalar molekül başına yüzlerce joule mertebesindedir.

3.2.3. Kırmızıaltı bölgesi

3×10^{12} - 3×10^{14} Hz; 100 μ m - 1 μ m dalga boyu bölgesi. Titreşim (Infrared, IR) spektroskopisi bölgesi olarak bilinir. Temelde, gönderilen elektromagnetik dalganın madde tarafından soğurulması olayıdır. Madde enerjiyi soğurduktan sonra atomlar arasında titreşim hareketleri gözlenir. Bu titreşim hareketi sonucunda, molekülde bir

dipol değişimi oluşur ve bu dipol değişiminden oturu bir spektrum elde edilir. Yani, titreşim geçişlerinin incelendiği spektroskop dalıdır. Kimyacılar için en değerli spektroskopik bölgelerden biridir. Enerji düzeyler arasındaki ayrılmalar 10^4 joule/mol'dur.

3.2.4. Görünür ve morötesi bölgesi

3×10^{14} - 3×10^{16} Hz; 1 μm - 10 nm dalga boyu bölgesi. Elektron spektroskopisi bölgesi olarak bilinir. Bir değerlik elektronunun uyarılmış moleküldeki elektron yüklerinin hareketini içerir. Elektrik dipolndeki değişim, ışımanın elektrik alanı ile etkileşerek bir spektrum verir. Değerlik elektronlarının enerjileri düzeyleri arasındaki ayrılmalar, molekül başına birkaç yüz kilo joule mertebesindedir.

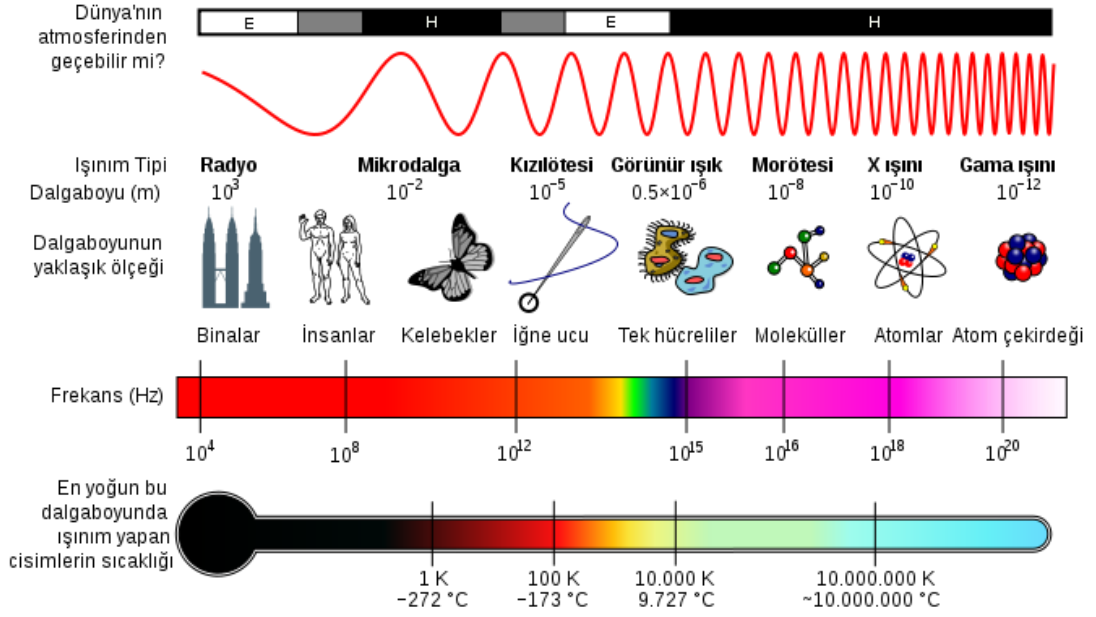
3.2.5. X-ışını bölgesi

3×10^{16} - 3×10^{18} Hz; 10 nm - 100 pm dalga boyu bölgesi. Bir atomun ya da bir molekülün i elektronlarının uyarılması ile bu i elektronların enerji düzeyleri arasındaki geçişi içeren enerji değişim bölgesidir. On bin kilo joule mertebesindedir.

3.2.6. γ -ışını bölgesi

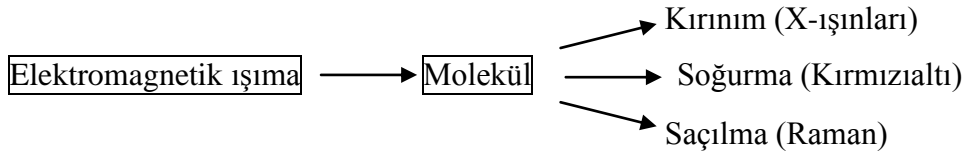
3×10^{18} - 3×10^{20} Hz; 100 pm - 1 pm dalga boyu bölgesi. Bu bölge çekirdekteki parçacıkların yeniden düzenlenmesini içeren enerji değişimlerini kapsar. Atom gram başına 10^9 - 10^{11} joule düzeyindeki enerjilere sahiptir (Banwell, 1996).

Bütün bu bölgeler Şekil 3.2'de gösterilmiştir (Google, 2012; Wikipedia, 2012).



Şekil 3.2. Elektromagnetik spektrum bölgeleri (Google, 2012; Wikipedia, 2012)

Elektromagnetik ışınım molekül ile üç ayrı yolla etkileşir.



3.3. Elektrik Dipol Momenti

Elektromagnetik dalga olan ışığın, elektrik alanı bir vektör ile temsil edilir. Kırmızıaltı ışık, madde tarafından soğurulurken elektrik alan vektörü madde ile etkileşir. Yüklerinin büyüklükleri eşit fakat zıt yönlü iki yük arasında r mesafesi varsa, bu iki yük arasında bir elektrik dipol momentini oluşur. Kısaca elektrik dipol momentini bir molekülün yük asimetrisinin bir ölçüsüdür.

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (3.3)$$

Burada, q , elektrik yükü ve \vec{r} , yükler arasındaki bağıl uzaklık vektörüdür. Bir molekülün atomları arasındaki mesafe değiştiğinde, yani, r mesafesi azalır arttıkça, elektrik dipol momentini de buna bağlı olarak değişir. Dipol momentindeki değişim ise,

kırmızıaltı, mikrodalga gibi spektroskopi dallarında spektrumunun gözlenmesine neden olur.

3.4. Molekül Spektroskopisi

Spektroskopi, elektromagnetik ışığa ile madde arasındaki etkileşimi inceler. Bu etkileşim sonucunda maddenin elektron geçişleri, titreşim, dönme ve ötelenme gibi enerji düzeyleri arasında bazı değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikler molekül spektroskopisinin çeşitli dalları tarafından incelenir.

3.5. Kırmızıaltı Spektroskopisi

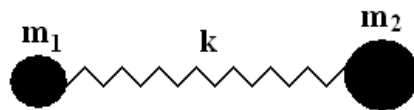
Elektromagnetik dalgalar, moleküllerin temel titreşim enerji düzeylerinde değişmelere neden olur. Bu değişimler kırmızıaltı ya da titreşim spektroskopisi denilen bir teknik vasıtasıyla incelenir. Kırmızıaltı spektroskopisinin temeli, ışığın soğurulmasına dayandırılır. Kırmızıaltı bölgesi yakın, orta ve uzak olmak üzere üç kısma ayrılır.

i. Yakın kırmızıaltı: Bu bölgede, molekül titreşim frekanslarının üst tonları ve harmonikleri gözlenir (780-2500 nm, 12800-4000 cm^{-1} , $3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$ Hz).

ii. Orta Kırmızıaltı: Çoğu moleküllerin titreşimleri bu bölgede bulunur ve genellikle kırmızıaltı bölgesi olarak bilinir (2500-5.10⁴ nm, 4000-200 cm^{-1} , $1,2 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{12}$ Hz).

iii. Uzak Kırmızıaltı: Ağır atomların titreşim frekansları ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir ($5 \cdot 10^4$ - 10^6 nm, 200-10 cm^{-1} , $6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$ Hz).

Harmonik yaklaşımın ışığı altında, aralarında k, kuvvet sabiti ile birbirine bağlı m_1 ve m_2 kütleli iki atomlu bir molekül ele alalım.



Şekil 3.3. İki atomlu bir molekül modeli

Zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.4)$$

olmak üzere ve iki atomlu bir molekül için Hamiltoniyen işlemcisi,

$$\hat{H} = E_k + E_p = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad (3.5)$$

dir. Burada μ sistemin indirgenmiş kütledir.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.6)$$

biçiminde ifade edilir.

Hamiltoniyen ifadesinin zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminde yerine yazılıp çözüm yapılmasıyla, sistemin harmonik yaklaşımdaki enerjisi,

$$E_v = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.7)$$

biçiminde elde edilmektedir. Burada ν titreşim kuantum sayısıdır. ν ise titreşim frekansıdır ve klasik fizikte Newton'un 2. Hareket kanunu kullanılarak,

$$F = -kx = \mu \frac{d^2x}{dt^2} \rightarrow \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{\mu} x = 0 \quad (3.8)$$

elde edilir. Denklem (3.8) ikinci dereceden lineer homojen bir diferansiyel denklemdir. Bu tür diferansiyel denklemler için önerilen çözüm $x(t) = A \cos(kx - \omega t)$ olarak alınabilir. Bu çözüm ifadesinin Denk. (3.8)'de yerine konması ile,

$$w^2 = \frac{k}{\mu} \rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

biçiminde elde edilmektedir. Burada k kuvvet sabitidir. Harmonik yaklaşımda titreşim enerji düzeyleri arasındaki seçim kuralı $\Delta\nu = \mp 1$ 'dir.

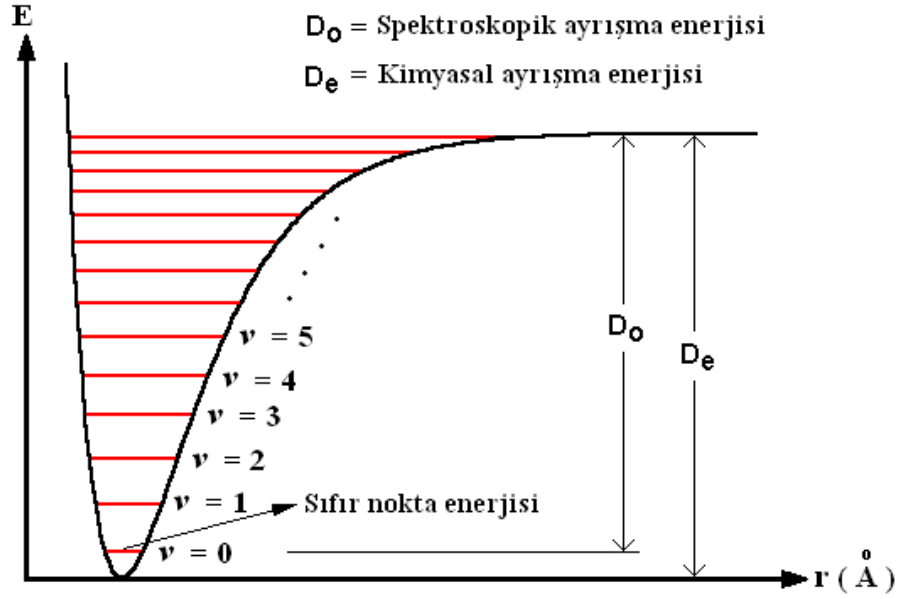
Ancak, gerçek bir molekülün titreşim hareketi, harmonik yaklaşıma tam anlamıyla uymaz. Molekül içindeki bağlar esnek olmasına karşın bütünüyle düzgün (homojen) olmadıklarından anharmonik yaklaşım kullanılmaktadır. Harmonik yaklaşımda moleküle verilen tüm enerji soğurularak titreşim hareketi ortaya çıkmaktadır. Fakat her molekülün bir ayrışma enerjisi vardır. Bu yüzden, belli bir enerjiden sonra molekülün bağları kopacaktır ve molekül, atomlarına ayrışacaktır. Bu yüzden, gerçek moleküllerin titreşim hareketi incelenirken anharmonik yaklaşım kullanılır. Bunun için de, Morse potansiyeli, yani,

$$E_p = D_e [1 - \exp(-a(\bar{r} - \bar{r}_d))]^2 \quad (3.10)$$

temel alınır ve bu potansiyelin Schrödinger denkleminde yerine yazılıp çözüm yapılmasıyla sistemin anharmonik yaklaşıma göre enerjisi;

$$\varepsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_e - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\omega}_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 \bar{\omega}_e y_e + \dots \quad (3.11)$$

olmaktadır. Burada $\bar{\omega}_e$ titreşim frekansını (cm^{-1}), x_e ise, küçük ve pozitif (yaklaşık 0,001 mertebesinde) anharmoniklik sabitidir. Anharmonik yaklaşımda ise, titreşim enerji düzeyleri arasındaki seçim kuralı $\Delta\nu = \mp 1, \mp 2, \mp 3, \dots$ olarak verilir (Banwell ve McCash, 1996; Hollas, 2004).



Şekil 3.4. İki atomlu bir molekül için Morse potansiyel eğrisi (Hollas, 2004)

Bir molekülün kırmızıaltı spektroskopisinde sinyal verebilmesi için titreşim sırasında moleküldeki elektrik dipol momentinin değişmesi gerekir. Molekülün titreşimi sırasında değişen elektrik dipol momentini ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı etkileşir. Böylece molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir enerji alış-verişi gerçekleşir. Kuantum mekaniksel inceleme altında, iki enerji durumu arasındaki geçişin izinli olabilmesi için, elektrik dipol geçiş integralinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\langle \bar{\mu}_{nm} \rangle = \int \psi_n^* \bar{\mu} \psi_m d\tau \quad (3.12)$$

Burada $\bar{\mu}$ elektrik dipol moment vektörü, ψ_n ve ψ_m alt ve üst titreşim enerji durumlarına karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. Denge noktası civarında elektrik dipol momentini Taylor serisine açılırsa,

$$\bar{\mu}(\bar{r}) = \mu_0 + \frac{d\bar{\mu}}{d\bar{r}}(\bar{r} - r_d) + \frac{1}{2} \frac{d^2\bar{\mu}}{d\bar{r}^2}(\bar{r} - r_d)^2 + \dots \quad (3.13)$$

Küçük titreşimler için ya da denge noktası civarındaki titreşimler için Denk. (3.13)'ün ilk iki terimi alınır ve Denk. (3.12)'de yerine yazılırsa,

$$\langle \bar{\mu}_{nm} \rangle = \int \psi_n^* \left(\mu_0 + \frac{d\bar{\mu}}{d\bar{r}} (\bar{r} - \bar{r}_d) \right) \psi_m d\tau \quad (3.14)$$

olur. Bu ifade açılırsa,

$$\langle \bar{\mu}_{nm} \rangle = \mu_0 \int \psi_n^* \psi_m d\tau + \int \psi_n^* \frac{d\bar{\mu}}{d\bar{r}} (\bar{r} - \bar{r}_d) \psi_m d\tau \quad (3.15)$$

elde edilir. İlk integral ortogonalite şartından sıfırdır ve ikinci integralde denge konumunda $\frac{d\bar{\mu}}{d\bar{r}}$ ifadesi sabittir. Bu durumda,

$$\langle \bar{\mu}_{nm} \rangle = \frac{d\bar{\mu}}{d\bar{r}} \int \psi_n^* (\bar{r} - \bar{r}_d) \psi_m d\tau \quad (3.16)$$

Denklem (3.16)'dan da görüldüğü gibi kırmızıaltı titreşimlerin aktif olması için molekülün elektrik dipol momentinde bir değişme olması gerekmektedir.

3.6. Raman Spektroskopisi

Bir maddenin görünür bölge ya da yakın-IR tek renkli (monokromatik) ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla, saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Madde üzerine gönderilen bu ışık madde tarafından soğurulmaz. Moleküllerin şiddetli bir tek renkli ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık soğurma olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı ortaya çıkar. Işık saçılması sırasında, saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve ilk kez 1871 yılında, Rayleigh tarafından gözlenen bu tür esnek saçılma olayına *Rayleigh Saçılması* denir (Banwell ve McCash, 1996; Lewis ve Edwards, 2001; Siebert ve Hildebrandt, 2008).

Daha sonraki yıllarda, saçılan ışığın verdiği spektrumun ara kaynağın spektrumu ile aynı özelliği taşıması zorunluluğunun olmadığı, Smekal tarafından kuramsal olarak ortaya konulmuştur. Daha sonra 1928 yılında, Hintli fizikçi C.V. Raman, saçılan ışığın soğurma spektrumunda, Rayleigh çizgilerinin iki yanında ve buna çok yakın

frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetlerde çizgi bileşenlerinin ortaya çıktığını göstermiştir. Bu olayı, moleküllerin iç serbestlik derecelerinin varlığı ile açıklamıştır ve Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır. Esnek saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı esnek olmayan saçılma yapar ve bu olay, *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılan ışık oluşur. Ancak, Rayleigh saçılması tek bir çizgi verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez (Banwell ve McCash, 1996; Lewis ve Edwards, 2001; Siebert ve Hildebrandt, 2008).

Raman saçılması sırasında, saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık ya da azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de, moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem *Raman Spektroskopisi* adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar, *Raman kayması* olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda lazer türü kaynaklar kullanıldığından, bu yöntemde *Lazer Raman Spektroskopisi* adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin nitel ve nicel çözümlenmesine uygulanır (Banwell ve McCash, 1996; Lewis ve Edwards, 2001; Siebert ve Hildebrandt, 2008).

Raman spektroskopisi de, kırmızıaltı (IR) spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Ancak, kırmızıaltıdan farklı olarak Raman spektroskopisinde molekül üzerine gönderilen elektromagnetik ışımının molekülün bağlarından saçılması ilkesi temel alınır. Bu saçılma sürecini, öncelikle klasik fizik kuramı ile açıklamak yararlı olur. Molekülün, elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni ile etkileşmesini göz önüne alarak, elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşenini,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.17)$$

biçiminde tanımlayabiliriz. Bu durumda, indüklenmiş elektrik dipolü,

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.18)$$

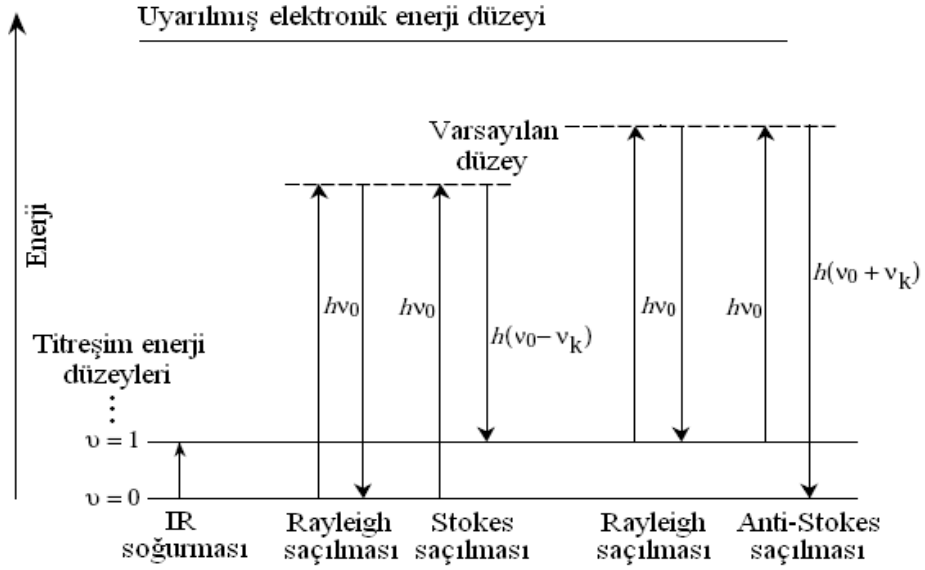
dir ve burada $\vec{\alpha}$ kutuplanma yatkınlığıdır ve gerçekte bir tensördür.

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \cos(2\pi\nu_k t) \quad (3.19)$$

Denklem (3.19)'u, Denk. (3.18)'de yerleştirilerek,

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = \vec{E}_0 (\vec{\alpha}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 \cos(2\pi\nu_k t)) \cos(2\pi\nu_0 t) = \vec{E}_0 (\vec{\alpha}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \\ \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_k)t]) \end{aligned} \quad (3.20)$$

olur. Buna göre, Denk. (3.20), birbirinden farklı üç frekans değerini içermektedir. Bunlardan ν_0 , gelen ışığın frekansı olan Rayleigh frekansıdır, saçılan frekanslar ise, $\nu_0 + \nu_k$ frekansındaki anti-Stokes ile $\nu_0 - \nu_k$ frekansındaki Stokes saçılmasıdır. Deneysel olarak gözlenen sonuçlar, bu sonuçlarla uyuşmaktadır (Siebert, 2008). Raman spektroskopisinde, kutuplanma yatkınlığının yer değiştirme koordinatına göre türevinin sıfırdan farklı olması (yani $\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \neq 0$) Raman seçim kuralı olarak bilinir.



Şekil 3.5. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes türü Raman Saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması (Chalmers ve Griffiths, 2002)

Şekil 3.5’de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. Enerjisi $h\nu_0$ olan ve molekülün soğurmadığı bir foton, molekül ile etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır ya da moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu, moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Stokes türü saçılma çizgileri Rayleigh çizgisine göre daha negatif $\Delta\nu$ değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma çizgileri ise pozitif $\Delta\nu$ değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman çizgilerinin mutlak $\Delta\nu$ değerleri çizginin Stokes ya da anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır (Banwell ve McCash, 1996; Lewis ve Edwards, 2001; Siebert ve Hildebrandt, 2008).

Raman saçılmasının kuantum mekaniksel incelemesinde zamana bağlı pertürbasyon teorisi kullanılır. İndüklenmiş elektrik dipol momenti ile elektrik alan vektörü arasındaki bağıntı,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}^{(1)} + \vec{\mu}^{(2)} + \vec{\mu}^{(3)} + \dots = \tilde{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{\tilde{\beta}}{2} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \frac{\tilde{\gamma}}{6} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (3.21)$$

biçimde ifade edilir. Burada, $\tilde{\alpha}$ kutuplanma yatkınlığı, $\tilde{\beta}$ hiperkutuplanma yatkınlığı ve $\tilde{\gamma}$ ikinci hiperkutuplanma yatkınlığıdır ve sırasıyla bu terimler 2., 3. ve 4. mertebenden tensörlerdir. Buradaki $\vec{E}\cdot\vec{E}$ ve $\vec{E}\cdot\vec{E}\cdot\vec{E}$ çarpımları diyadik çarpımlardır. Elektrik dipol momentinin bu açılımından görüldüğü gibi dipol momentine pertürbe edici katkılar eklenmektedir. Elektrik dipol momentinin bu açılımı göz önüne alınarak, sistemin pertürbe edilmiş başlangıç ve son durum dalga fonksiyonları,

$$\begin{aligned}\psi'_i &= \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots \\ \psi'_f &= \psi_f^{(0)} + \psi_f^{(1)} + \psi_f^{(2)} + \dots\end{aligned}\quad (3.22)$$

olmak üzere, elektrik dipol momentinin beklenen değeri,

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \int \psi_i^* \vec{\mu} \psi_f \quad (3.23)$$

biçiminde olur (Chalmers ve Griffiths, 2002). Sonuç olarak, buradan elde edilen sonuç klasik sonuç ile uyuşur.

Stokes saçılması esnasında, titreşim enerjisinde kazanç, anti-Stokes saçılması esnasında ise titreşim enerjisinde kayıp vardır. Bunu aşağıda olduğu gibi açıklamak mümkündür:

Molekül üzerine gönderilen elektromagnetik ışımının enerjisine $h\nu$ ve molekülün ilk enerjisine E dersek, örnek üzerinden saçılan ışıma $h\nu'$ ve molekülün son enerjisi E' olacaktır. O halde enerjinin korunumu ilkesine göre,

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad (3.24)$$

olacaktır. Denklem (3.24),

$$h\nu - h\nu' = E' - E \quad (3.25)$$

biçiminde de yazılabilir. Buna göre, $v > v'$ olduğu zaman daha öncede açıkladığımız gibi Stokes saçılması gözlenmektedir. Eşitliğin sağlanması için de $E' > E$ olmalıdır. Yani, saçılmadan sonra molekülün sahip olduğu enerji, ilk enerjisinden daha yüksek olmalıdır. O halde Stokes saçılmasında titreşim enerjisinden kazanç vardır diyebiliriz. Bu durumun tersi olarak $v' > v$ olduğu durumda, saçılma anti-Stokes saçılmasıdır ve $E > E'$ olmalıdır. Yani, anti-Stokes saçılması olayında ise molekülde titreşim enerjisinde bir kayıp vardır.

Raman saçılması olayında, Stokes saçılması ya da anti-Stokes saçılması aynı olasılıkla gerçekleşmemektedir. Atomlar en düşük titreşim düzeyinde bulunmak isteyeceklerinden sistemdeki atomlar uyarılmamışsa, Stokes saçılması gözlenir. Anti-Stokes saçılmasının oluşması için, uyarılmış bir üst düzeyden geçişlerin olması gerekir.

3.7. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

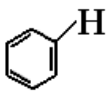
Mutlak sıfır sıcaklığının üzerindeki tüm sıcaklıklar için, bir moleküldeki tüm atomlar diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedirler. Uzayda her bir atom, kartezyen koordinatların (x,y,z) her biri için bir harekete olmak üzere, üç serbestlik derecesine sahiptir. N sayıda atomdan oluşan bir molekül sistemi için toplam serbestlik derecesi $3N$ olacaktır. Bu $3N$ toplam serbestlik derecesinden, 3 tanesi dönme titreşimine, 3 tanesi de ötelenme titreşimine aittir. Bu yüzden doğrusal olmayan herhangi bir molekül temel titreşimlerinin sayısı $3N-6$ 'dır. Ayrıca, doğrusal moleküller için ise $3N-5$ temel titreşim kipi mevcuttur.

3.8. Grup Frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin titreşim spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün temel titreşiminden bağımsız olarak farklı şekilde titreştiği görülür. Bu frekanslara “grup frekansları” denir ve bunlar molekülün normal titreşimlerini oluştururlar. Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif ya da daha ağır atomlar içeriyorsa, bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni, bu grupların titreşim genliğinin molekülün diğer atomlara oranla daha büyük

ya da daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında meydana gelen titreşimlerin potansiyeye olan katkısı oldukça farklıdır. Bu yüzden molekül içinde titreşim hareketi yapan bir grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak titreşim hareketi yaptığı düşünülebilir.

Çizelge 3.1. Grup frekansları

Grup	Yaklaşık frekans (cm ⁻¹)	Grup	Yaklaşık frekans (cm ⁻¹)
—OH	3600	>C=O	1750-1600
—NH ₂	3400	>C=C<	1650
≡CH	3300	>C=N—	1600
	3000-3100	≡C—C≡	1200-1000
=CH ₂	3030	≡C—N<	
—CH ₃	2970	≡C—O—	1100
	2870	>C=S<	
	1460	≡C—F	
	1375	≡C—Cl	
—CH ₂ —	2930	≡C—Br	650
	2860	≡C—I	
	1470	NO ₂ (Nitro)	
—SH	2580		550
—C≡N	2250		1550
—C≡C—	2220		1350

3.9. Titreşim Spektroskopisinde Molekül Titreşim Türleri

Çok atomlu bir molekülün titreşim hareketini şu başlıklardan inceleyebiliriz (Gündüz, 2002).

3.9.1. Gerilme titreşimi

Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik olarak uzama ya da kısalma hareketidir. Yer değiştirme vektörü, bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün tüm bağlarının

uzaması ya da kısılması (simetrik gerilme) hareketi olduğu gibi, bağların bir ya da birkaçı uzarken diğeri kısılma (asimetrik gerilme) ya da tam tersi hareketi yapabilir. Simetrik gerilme hareketi v_s , ile asimetrik gerilme hareketi v_{as} , ile gösterilir.

3.9.2. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörü, bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri, δ ile gösterilir.

3.9.3. Sallanma

Açı bükülme hareketinin özel bir durumudur. Yer değiştirme vektörü, birbirini izleyen yöndedir. İki bağ arasındaki ya da, bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açısının değeri değişmez kalır. Sallanma hareketi, ρ ile gösterilir.

3.9.4. Makaslama

İki bağ arasındaki açının, bağlar tarafından kesilmesi ve periyodik olarak sürdürülülen değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, birbirine zıt konumda hareket ederler. Makaslama hareketi, açı bükülmenin değişik bir biçimi olduğundan, δ_s ile gösterilir.

3.9.5. Dalgalanma

Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişimi olarak tanımlanır. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi, w ile gösterilir.

3.9.6. Çiftlenim

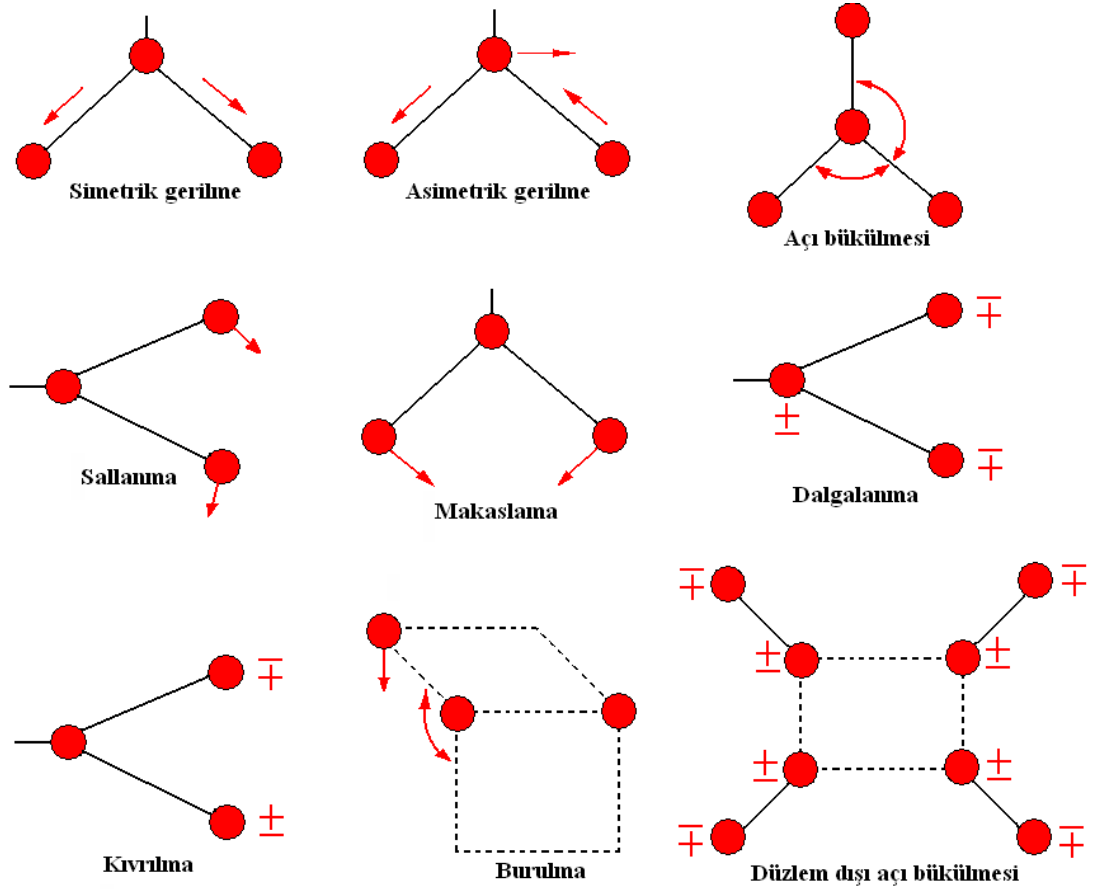
Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde, bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Çiftlenim hareketi, t ile gösterilir.

3.9.7. Burulma

İki düzlem arasındaki açının, bir bağ ya da açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. Burulma hareketi, τ ile gösterilir.

3.9.8. Düzlem dışı açı bükülmesi

Düzlem dışı açı bükülmesi, atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir ve genelde, kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görüldüğünden hareketin biçimsel özelliğinden dolayı bu titreşime “şemsiye titreşimi” de denir. Düzlem dışı açı bükülme hareketi γ ile gösterilir. + ve – işaretleri, sırasıyla, sayfa düzleminin içini ve sayfa düzleminin dışını göstermektedir (Gans, 1971; Bishop, 1973; Gündüz, 2002; Willock, 2009).

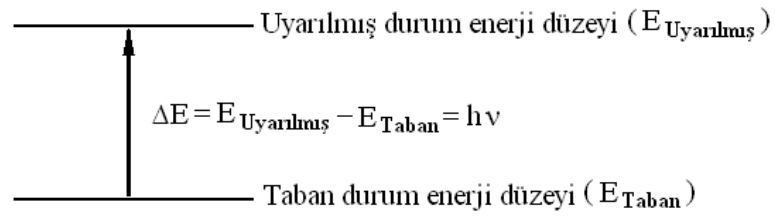


Şekil 3.6. Molekül titreşim türleri (Gans, 1971)

3.10. Mor Ötesi Görünür Bölge (UV-Vis.) Spektroskopisi

Moleküllerdeki elektronların geçişleri Mor ötesi görünür bölge (UV-Vis.) spektroskopisi tarafından incelenir. Bu konuyu tartışmadan önce atom ve moleküllerdeki elektron yerleşimlerini inceleyelim.

Elektromagnetik ışıma bir madde üzerine düştüğünde bu ışımamın belli bir kısım madde tarafından soğulabilir. Sonuç olarak, bir atom ya da molekülün taban durumdaki bir elektron bu ışıma ile uyarılarak uyarılmış bir düzeye geçebilir.



Şekil 3.7. Uyarma süreci

Şekil 3.7’de taban durumdan uyarılmış herhangi bir duruma geçişin diyagramı verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi madde tarafından soğurulmuş olan enerji taban durum enerjisi ile uyarılmış durum enerjisi arasındaki enerji farkı kadardır.

3.10.1. Atomlar

Atomlarda elektron dağılımı ile atomun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Atomlarda, elektronlar yörüngelere Pauli, Aufbau ve Hund kurallarına göre yerleştirilir.

Aufbau kuralına göre elektronların yörüngelere dağılımı $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f \dots$ enerji sırasına göre dir.

Pauli dışarlama ilkesine göre, bir elektronlar sisteminde iki elektron aynı kuantum sayılar takımına (n, l, m_l, s, m_s) sahip olamaz ya da başka bir ifade ile sistemin toplam dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Pauli dışarlama ilkesine göre,

elektron bir yörüngeye yerleşirken önce paralel spinli olarak yerleşir sonra elektron sayısına göre mevcut yörüngelere ikinci elektron zıt spinli olarak yerleşir ve eşleşme olur.

Hund kuralına göre ise,

i. Çokluluğu $(2S+1)$ en büyük olan terim daha düşük enerjilidir yani daha kararlıdır ve toplam spin kuantum sayısının (S) artması ile kararlılık artar.

ii. Çokluluğu aynı olan terimlerde toplam yörüngesel açısal momentum sayısı (L) büyük olan daha düşük enerjilidir.

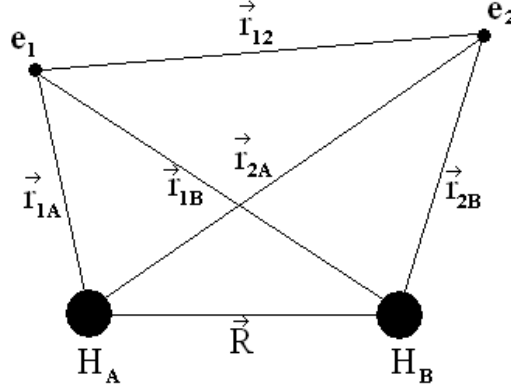
iii. Eğer durumların L ve S değerleri aynı ise o zaman yarıdan az dolu kabuklarda toplam açısal momentumu (J) küçük olan daha düşük enerjilidir ya da yarıdan çok dolu kabuklar için J 'si büyük olanın enerjisi daha düşüktür.

Bir atomun mümkün terimlerinin gösterimi, $^{2S+1}L_J$ şeklinde tanımlanır. Toplam yörüngesel açısal momentum kuantum sayısına göre, L ifadesi 0, 1, 2, 3,... değerlerini alır ve bu değerlere karşılık gelen terim gösterimleri sırasıyla S, P, D, F,... olur. Buna karbon atomu (ya da np^2 durumu) için mümkün terim ifadeleri, 1S_0 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 ve 1D_2 olur ve bu terimlerin enerjilerine göre sıralanması $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1D_2 < ^1S_0$ olur (McQuarrie, 1983; Atkins ve Friedman, 2005).

3.10.2. Moleküller

Molekül, herhangi bir maddenin, bütün kimyasal özellikleri değişmeksizin aynı kalacak biçimde bölünebileceği en küçük parçasıdır. Birden fazla atom çekirdeği ve elektronlardan oluşan bağlı sistemler, molekül olarak bilinir. Moleküller oluşurken iki atom çekirdeği arasında elektronlar bir yoğunluk oluşturarak iki ya da daha fazla atom çekirdeğinin birbirine bağlanmasını sağlarlar. Moleküller birden fazla atom ve çok sayıda elektron içerdiğinden, moleküler yapı hakkında sayısal hesaplar yapmak oldukça zordur. Ancak kuantum mekaniksel teori uygulayarak nicel bilgilere ulaşılır. Molekül yapısının tanımlanması, yalıtılmış atomların tanımlanmasından daha karmaşıktır. Elektron ve çekirdeklerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetlerin karşılaştırılabilir oranda olması nedeniyle elektronların kütesinin, çekirdeklerin kütesinden çok daha küçük olması bu problemi basit hale getirmektedir. Bununla birlikte, çekirdeklerin hareketi elektronların hareketinden çok daha yavaş

olduğundan, çekirdekler molekül içinde sabit konumda denebilir. Çekirdeklerin molekül içinde hareketsiz kabul edildiği yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Bu yaklaşıma göre hidrojen molekülünün Hamiltoniyen ifadesini yazalım,



Şekil 3.8. H₂ molekülünün diyagramı

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_B^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.26)$$

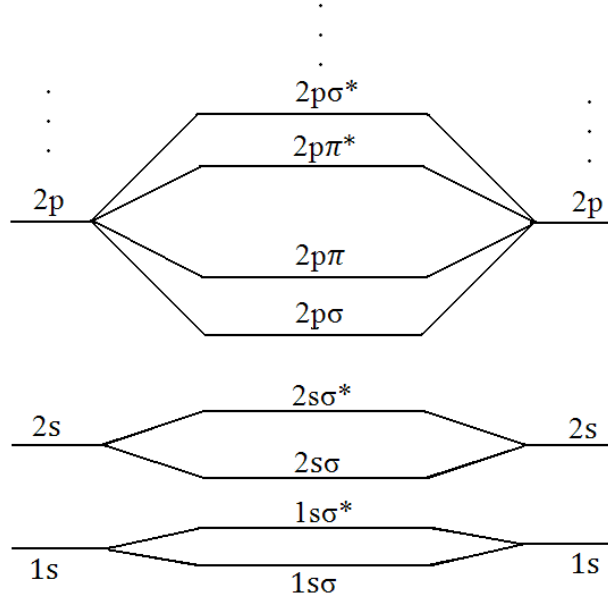
Hidrojen molekülü için tam Hamiltoniyen ifadesi Denk. (3.26) ile verilmiştir. Burada ∇_A^2 ve ∇_B^2 çekirdeğin hareketinden kaynaklanan Laplasiyen işlemcileridir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre ise sistemin toplam enerji işlemcisi,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.27)$$

dir. Molekül yörüngeleri atom yörüngelerinin çizgisel birleşimi olduğundan molekül yörüngelerinin enerji sıralamaları da atomlarınkine benzerdir. Atomlarda 1s yörüngesinin enerjisi 2s yörüngesinden küçüktür. Benzer şekilde molekül yörüngeleri oluşurken de bağ yapmamış yörüngelerin enerjisi de bağ yapmış yörüngelerin enerjilerinden yüksektir (McQuarrie, 1983; Atkins ve Friedman, 2005).

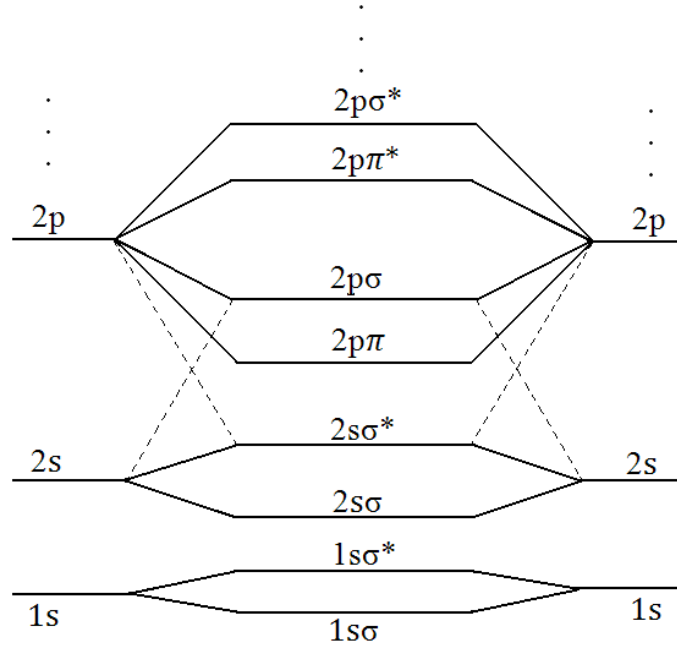
Buna göre σ , π , vb. bağ yapan yörüngeleri, σ^* , π^* , vb. bağ yapmayan yörüngeleri göstermek üzere aşağıdaki gibidir.

i. Basit sıralanışı (Moore, 2002; Atkins ve Friedman, 2005),



Şekil 3.9. Molekül yörüngelerinin enerjilerine göre basit sıralanışı

ii. Doğru sıralanışı (Moore, 2002; Atkins ve Friedman, 2005);



Şekil 3.10. Molekül yörüngelerinin enerjilerine göre doğru sıralanışı

Aynı iki atomlu moleküllerin elektron yerleşimleri, elektronları molekül yörüngelerine Pauli dışarlama ilkesine uygun olarak yerleştirmekle bulunur. Pauli dışarlama ilkesine göre, bir yörüngeye spini 1/2 olan bir elektron yerleşmişse, aynı yörüngeye yerleşen ikinci bir elektronun spini ters yönde (yani -1/2) olmalıdır. Böylece birbirine göre ters yönde spinli iki elektronun yer aldığı yörünge dolmuş olur. Farklı atomlu moleküllerde bağ yapmamış molekül yörüngeleri “ * ” işareti ile temsil edilirler. Aynı atomlu moleküllerde ise bağ yapmış molekül yörüngeleri g (grade), bağ yapmamış molekül yörüngeleri ise u (ungrade) alt simgeleri ile ifade edilirler. Bir molekülde iki atom arasındaki bağ sayısı,

$$n = \frac{n_b - n_a}{2} \quad (3.28)$$

dir. Burada, n , bağ sayısı, n_b ve n_a sırasıyla bağ yapan ve bağ yapmayan elektron sayısını göstermektedir. Atomlarda olduğu gibi moleküllerin de elektron durumları terim sembollerleriyle gösterilir. Moleküllerde terim sembolü $^{2S+1}\Lambda$ ile ifade edilir. Sol üst köşedeki $2S+1$ ifadesine çokluluk denir. Λ ise toplam yörüngesel magnetik kuantum sayısı M_L 'nin 0, 1, 2, 3,... değerlerine göre sırasıyla Σ , Π , Δ , Φ ,... terimleri ile gösterimlenirler (McQuarrie, 1983).

Buna göre bazı moleküllerin elektron yerleşimini ve bağ mertebesini bulalım,

H_2 için taban durum elektron yerleşim $(1s\sigma_g)^2$, bağ mertebesi 1 ve terim sembolü $^1\Sigma$ olur.

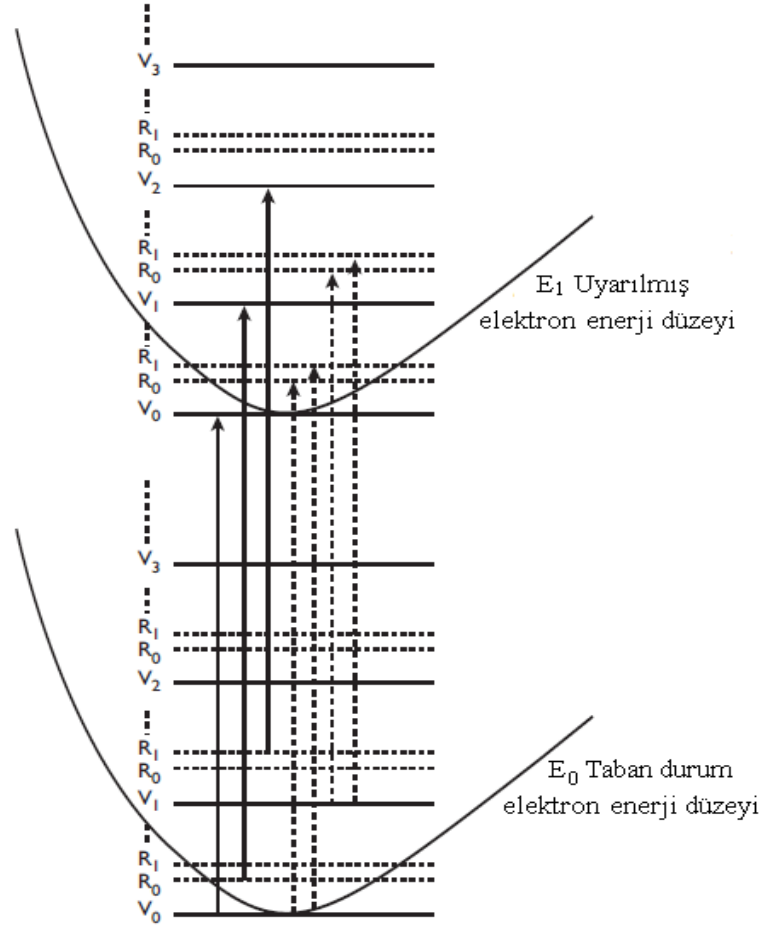
He_2^+ için taban durumu elektron yerleşimi $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^1$, bağ mertebesi 1/2 ve terim gösterimi $^1\Sigma$ olur.

O_2 için taban durum elektron yerleşimi $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^4(2p\pi_g)^2$, bağ mertebesi 2 ve terim sembolü $^3\Sigma$ olur.

O_2^+ için taban durum elektron yerleşimi $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^4(2p\pi_g)^1$, bağ mertebesi 5/2 ve terim sembolü $^2\Pi$ olur

NO için taban durum elektron yerleşimi $(1s)^2(1s^*)^2(2s)^2(2s^*)^2(2p)^2(2p\pi)^4(2p\pi^*)^1$, bağ mertebesi 5/2 ve terim sembolü $^2\Pi$ olur (McQuarrie, 1983).

Bir çok organik molekül mor ötesi ve görünür bölgede 190 nm ile 800 nm arasındaki dalgalarda soğurma yapar (Pavia vd., 2009). Mor ötesi bölgesinin 10-200 nm arasındaki bölgesine uzak mor ötesi 200-400 nm arasındaki bölgesine ise yakın mor ötesi bölgesi denir. Ayrıca 400-800 nm arası görünür ışık bölgesi olarak bilinir (Erdik, 1998). Kırmızıaltı, Raman ve NMR spektrumları ile birlikte değerlendirildiğinde yapı hakkında çok önemli bilgiler verirler. Mor ötesi ışıması, bir moleküldeki elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeylere çıkıyor olması, soğurulan ışığın dalgalı boyuna ve molekülü oluşturan atomların bağlanma türüyle ilgilidir. Atomların bağlanma türü temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkını belirleyeceğinden mor ötesi ışımının dalgalı boyu elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliğine bağlıdır. Sonuç olarak bir mor ötesi spektrumundan soğurmayı yapan elektronların oluşturduğu atom gruplarına kromofor denir (Erdik, 1998).



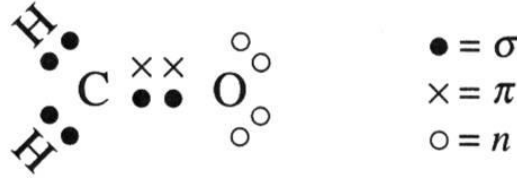
Şekil 3.11. E_0 taban durum elektron enerji düzeyinden E_1 uyarılmış elektron enerji düzeyine olan geçişler (Erdik, 1998)

3.10.3. Elektron geçiş türleri

Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi bir molekülün son yörüngesindeki elektronların üst yörüngelere olan geçişlerini inceler. Moleküllerde gözlenen en olası geçiş, en yüksek işgal edilmiş molekül yörüngesinden (highest occupied molecular orbital (HOMO)) en düşük işgal edilmemiş molekül yörüngesine (lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)) olan geçiştir. Mor ötesi ve görünür bölgede gözlenen geçişler, π , σ ve n yörüngeleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde) ve d ve f yörüngeleri arasındaki geçişlerdir (koordinasyon komplekslerinde). Bir organik molekülde soğurmaya neden olan elektronlar (Wade Jr., 2006; Pavia vd., 2009; Solomons ve Fryhle, 2011),

- i. Bağ elektronları (σ ve π bağ yörüngelerindeki elektronlar)

ii. Oksijen, kükürt, azot, fosfor, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (n bağ yapmayan yörüngelerdeki elektronlar)



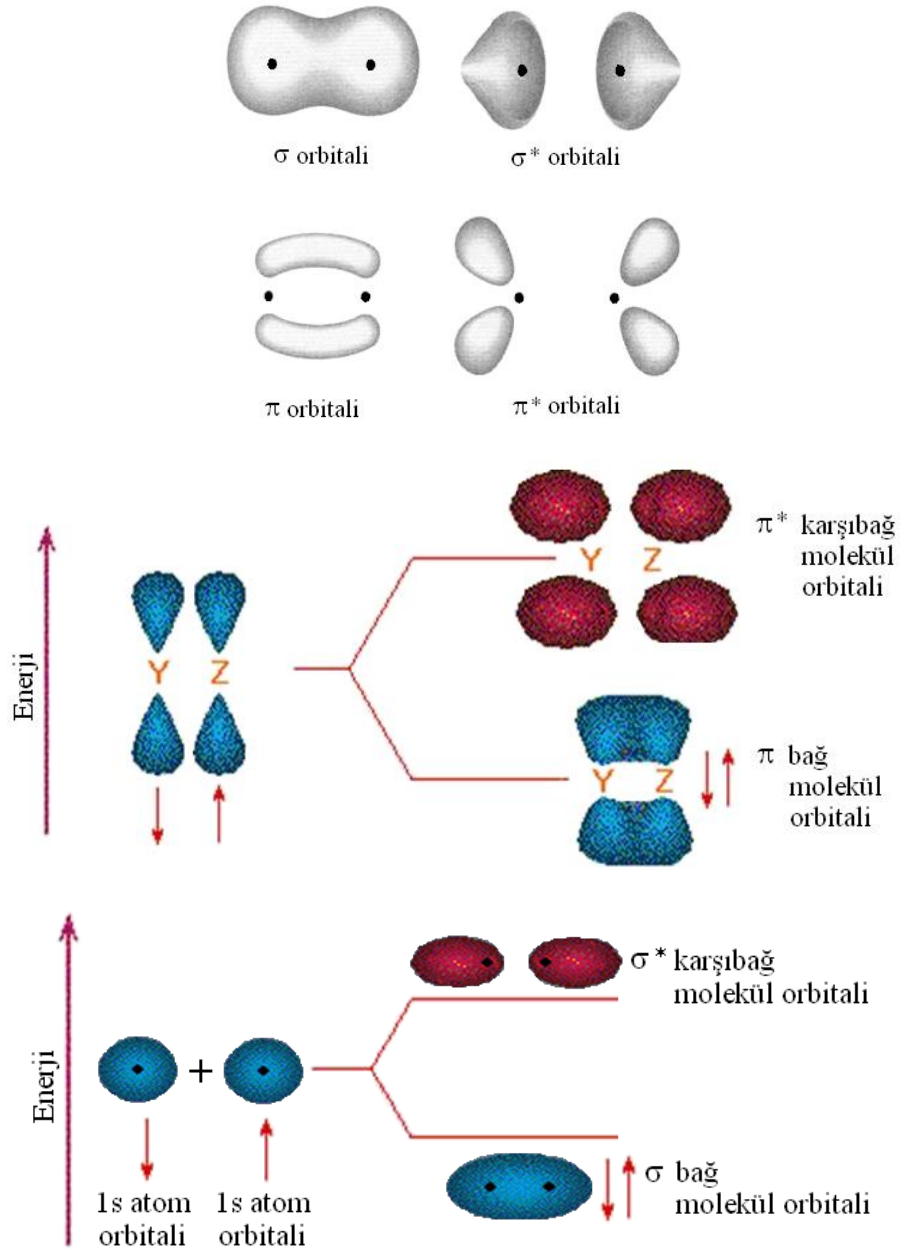
Şekil 3.12. Formaldehid molekülünün bağ türleri

Atom yörüngesinin çizgisel birleşimi ile molekül yörüngeleri meydana gelir. Bunlar, atom yörüngelerinden daha düşük enerjili olan bağ yapan molekül yörüngesi ve daha yüksek enerjili olan bağ yapmayan molekül yörüngeleridir. Yörünge türleri aşağıda açıklanmıştır.

a) sigma (σ) yörüngeleri: İki atom arasındaki s-s ve s-p atom yörüngelerinin “uç uca” örtüşmesi ile oluşur. Şekil 3.13’te gösterildiği gibi, bir σ yörüngesinin yük yoğunluğu bağ eksenini çevresinde simetriktir.

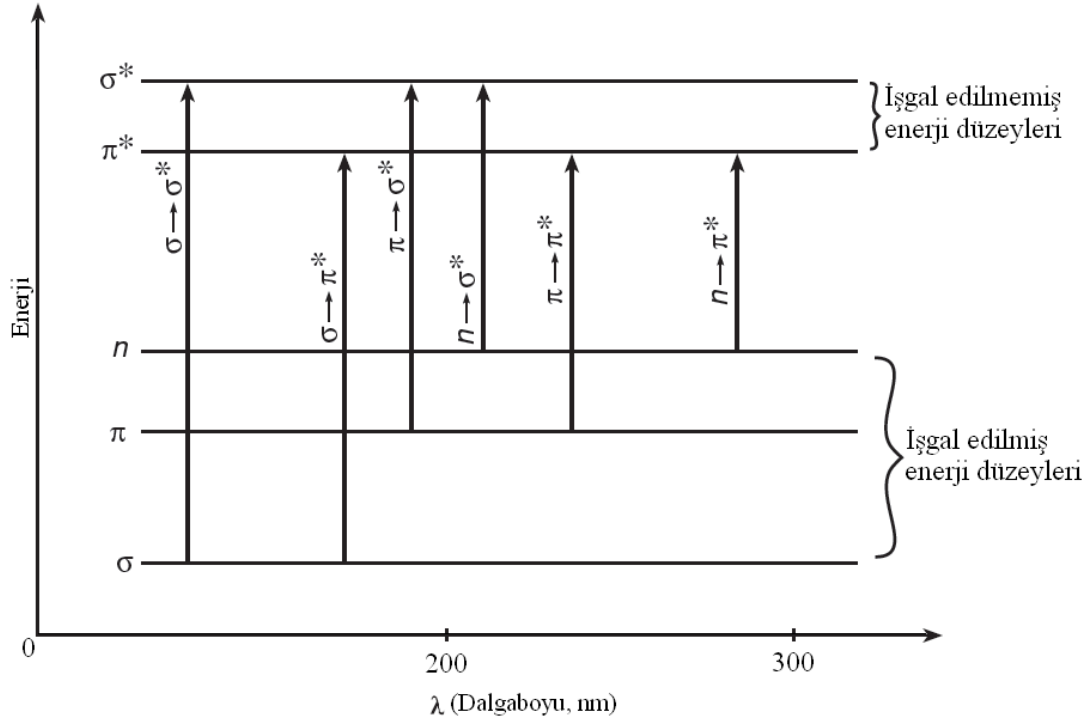
b) pi (π) yörüngeleri: İki atom arasında p-p atom yörüngelerinin “yan yana” örtüşmesi ile oluşurlar. Bu yörüngeler bağ eksenini doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur.

c) Bağ yapmayan yörüngeler (n): Oksijen, kükürt, azot, fosfor, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinin oluşturduğu yörüngelerdir.



Şekil 3.13. σ , σ^* , π ve π^* molekül yörüngelerinin şekilleri (Moore, 2002)

s yörüngesi, p yörüngesinin iki lobu ile örtüşürse toplam örtüşme sıfır olur. Moleküller tarafında soğurulan elektromagnetik ışımada, moleküllerde, elektronların bulunduğu yörüngenin türüne göre çeşitli geçişlere neden olurlar. Yani elektronların bulunduğu yere göre temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki geçişlerin enerjileri farklıdır. Elektronun ait olduğu enerji düzeyleri ve bu düzeyler arasındaki geçiş türleri Şek. 3.14'de verilmiştir (Erdik, 1998; Pavia vd., 2009).



Şekil 3.14. Elektronun ait enerji düzeyleri ve bu enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişleri (Erdik, 1998)

Temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkı ΔE olmak üzere, geçişler arasındaki enerji sıralaması, $\Delta E(\sigma \rightarrow \sigma^*) > \Delta E(\sigma \rightarrow \pi^*) > \Delta E(\pi \rightarrow \sigma^*) > \Delta E(n \rightarrow \sigma^*) > \Delta E(\pi \rightarrow \pi^*) > \Delta E(n \rightarrow \pi^*)$ 'dır (Erdik, 1998).

i. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için düşük dalgalı boylarındaki ışığa yani çok yüksek enerjiye ihtiyaç olduğundan, bu geçişler uzak mor ötesi bölgede gözlenir. Doymuş bileşiklerde yani alkanlarda (örneğin, metan (CH_4), bütan (C_4H_{10}), heksan (C_6H_{14}), pentan (C_5H_{12}), siklo heksan (C_6H_{12}) vb.) C-C ve C-H arasındaki σ bağlarındaki elektronlardan kaynaklanan elektron geçişleridir. Soğurma genellikle 180 nm dalgalı boyunun altında gerçekleşir. Bu geçiş mor ötesi ve görünür bölgede soğurma vermez. Organik bileşiklerin analizinde çok gözlenen bir geçiş türü olmadığından, özel çalışmalar dışında yaygın olarak kullanılmaz. Sonuç olarak doymuş hidrokarbonlar mor ötesi ve görünür bölgede soğurma yapmazlar (Erdik, 1998).

ii. $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Doymuş ve doymamış bileşiklerde σ ve π bağ elektronları tarafından gerçekleşen soğurmadır. Genellikle 130-180 nm dalgalı boyları arasında soğurmaya neden olurlar. Bu iki geçiş türü de uzak mor ötesi bölgede

gözlenir. Bu geçişler mor ötesi ve görünür bölgede soğurma vermez. Bu yüzden, özel çalışmalar dışında pek çalışılan geçiş türleri değildir (Erdik, 1998).

iii. $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Çok atomlu doymuş bileşiklerdeki oksijen, azot, halojen gibi atomların üzerinde bulunan bağ oluşumunda kullanılmayan n elektronlarından kaynaklanan bir soğurma türüdür. Bu tür geçişler molekülün yapısına bağlı olarak 150-250 nm dalgaboyları arasında gerçekleşir. Oksijen içeren bileşikler 200 nm'nin altında soğurma yaparlar ve çok atomlu molekülün kutuplanabilirliği arttıkça soğurma daha yüksek dalgaboyuna kayar (yani kırmızıya kayar).

iv. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Doymamış bileşiklerin π bağlarındaki elektronlar tarafından gerçekleşen soğurmadır. Alkenler (çift bağlı karbonlar), alkinler (üç bağlı karbonlar) ile çok atom içeren iki ve üç bağlı bileşiklerde gözlenen geçiş türüdür. Alkenlerde 170-200 nm dalgaboyları arasında, alkinlerde 180-220 nm dalgaboyları arasında gözlenir (Erdik, 1998).

v. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Bağ yapmamış n elektronları içeren çok atomlu doymamış bileşiklerde gözlenen bir geçiş türüdür. Bu geçiş en düşük enerji ya da en büyük dalgaboyuna karşılık gelir. C=O, C=S, C=N, C \equiv N, N=N gibi gruplarda gözlenen soğurmadır. 250 nm üzerindeki dalgaboylarında gözlenir.

3.10.4. Soğurmayı etkileyen faktörler

Mor ötesi soğurmasını etkileyen faktörler molekül içi (konjugasyon etkileri, konformasyon, geometrik izomerizm, sterik engellilik, toplanabilirlik kuralı, rezonans etkisi, indüktif etki) ve molekül dışı (sıcaklık ve çözücü) etkiler olmak üzere ikiye ayrılır. Molekül içi etkiler, molekülün kimyasal yapısından kaynaklanan etkilerdir ve genellikle spektrumun şiddetini ve soğurmasını etkilerler. Molekül dışı etkiler ise soğurmadaki dalgaboylarında, pik sayılarında ve spektrumun şiddetinde etkilirler (Erdik, 1998; Anadolu, 2010).

3.11. Beer-Lambert Yasası

Elektromagnetik ışımının madde tarafından soğurulması, maddenin iki özelliği ile doğrudan orantılıdır. Beer Yasası'na göre, ışığın homojen bir ortam tarafından soğurulması, soğurma yapan ortamın miktarı ile doğru orantılıdır. Lambert Yasası'na göre de, soğurulan ışık miktarı soğurma yapan maddenin kalınlığına bağlıdır. Beer ve

Lambert Yasaları'nı birleştirdiğimizde, soğurulan ışık miktarının, soğurmayı yapan ortamın konsantrasyon ve kalınlığına bağlı olduğu sonucuna varırız. Örnek üzerine gönderilen ışığın şiddetine I_0 , geçen ışığın şiddetine I , ışığın şiddetindeki azalma dI , örneğin konsantrasyonu c ve kalınlığına db dersek, örnek üzerine gönderilen ışığın geçme ya da soğurulma durumunu ifade etmek için aşağıdaki matematiksel ifadeyi yazabiliriz.

$$-dI = k I c db \quad (3.29)$$

Bu denklemi I_0 ve I limitleri arasında integre edersek,

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = k \int_0^b c db \quad (3.30)$$

elde edilir. Buradan,

$$-\ln \frac{I}{I_0} = kbc \quad (3.31)$$

elde edilir. Bu denklemi,

$$I = I_0 e^{-kbc} \quad (3.32)$$

biçiminde yazar ve logaritma 10 tabanına çevirirsek,

$$\log I = \log I_0 e^{-kbc} \quad (3.33)$$

elde ederiz. Bu denklemde ($\log a.b = \log a + \log b$) dönüşümünü kullanırsak,

$$\log I = \log I_0 + \log e^{-kbc} \quad (3.34)$$

$$\log I - \log I_0 = -kbc \log e \quad (3.35)$$

$$\log I_0 - \log I = kbc \log e \quad (\log e = 0.434) \quad (3.36)$$

$$\log \frac{I_0}{I} = abc \quad (a = k/2.303) \quad (3.37)$$

elde ederiz. Burada, a , absorpsiyon katsayısıdır. $A = abc$ diyerek absorpsiyonu aşağıdaki gibi bulmuş oluruz.

$$A = \log \frac{I}{I_0} \quad T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ve} \quad A = \log T \quad (3.38)$$

3.12. Molekül Simetrisi Ve Grup Kuramı

Atom ve moleküllerde Schrödinger denklemi, yalnızca hidrojen atomu ve hidrojen molekül iyonu için tam olarak çözülebilir. Genel olarak atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel davranışlarını incelemekte, yaklaşıklık yöntemleri uygulansa da oldukça zordur. Bununla birlikte, moleküllerin simetri özellikleri kullanılarak dalga fonksiyonları ve enerjileri gibi oldukça yararlı bilgiler, Schrödinger denklemi çözülmeksizin elde edilebilir. Ayrıca, dalga fonksiyonlarının simetrilerinden yararlanılarak spektroskopik geçişlerin olasılıklarını bulabiliriz. Bu işlemlerin simetri özellikleri, Grup Kuramı olarak adlandırılan özel bir matematiksel teknikle ifade edilebilir (Bishop, 1973; Willock, 2009).

Simetri işlemi, simetri elemanı ile uygulanır. Simetri işlemi sonunda, molekülün kütle merkezi yer değiştirmez ve molekülün son durumu, ilk durumundan ayırt edilemeyecek bir duruma gelir. Bir moleküle simetri işleminin uygulanabilmesi için molekülün bir simetri elemanı olmalıdır. Simetri elemanları, nokta, çizgisel ve düzlemsel olmak üzere üçe ayrılır. Simetri işlemleri ise, yansıma, dönme ve terslenme gibi bir hareketi tanımlar. Her simetri elemanına, bir simetri işlemi karşılık gelmektedir.

3.13. Simetri İşlemleri

3.13.1. Özdeşlik işlemi (E)

Bir molekülü, kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında, 360° döndürürsek molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişim olmaz. Yani,

molekülün ilk durumu, son durumuna özdeş hale gelir. Bu simetri işlemine, tüm moleküller sahiptir ve bu işleme özdeşlik işlemi denir. E ile gösterilir.

3.13.2. Terslenme merkezi (i)

Moleküldeki her atomun koordinatları (x, y, z), terslenecek, yani (-x, -y, -z) olacak biçimde değiştiğinde, molekül başlangıçtaki durumundan ayırt edilemiyorsa, molekül terslenme işlemi sahiptir denir. Başlangıç olarak alınan nokta, molekülün kütle merkezidir ve bu noktaya, molekülün terslenme merkezi ya da simetri merkezi denir. Molekülün terslenme merkezi, molekülün kütle merkezidir. i ile gösterilir.

3.13.3. Yansıma İşlemi (σ)

Molekül, kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıtıldığında, molekül değişmeden kalıyorsa, molekül yansıma işlemine sahiptir. Bu düzleme, yansıma düzlemi, yansıma hareketine de yansıma işlemi denir. Düzlemsel olan bütün molekül, en az bir simetri düzlemine sahiptir. Molekülün ana eksen, molekülün en yüksek katlı dönü eksenidir. Yansıma düzlemleri üç türdür.

- i) Asal eksen içeren yansıma düzlemi (düşey düzlem yani σ_v ayna düzlemi)
- ii) Asal eksene dik yansıma düzlemi (yatay düzlem yani σ_h ayna düzlemi)
- iii) Asal eksen içeren, açığırtaylardan geçen yansıma düzlemi (σ_d ayna düzlemi)

3.13.4. Dönme işlemi (C_n)

Molekülün kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında saat yönünde $360/n$ derecelik döndüren işlemdir. Bu işlem sonunda, molekül değişmeden kalır. Bu eksen, molekülün n-katlı dönme eksenidir ve molekül, n-katlı dönme eksenine sahiptir denir. Uygulamadan sonra molekülün ilk durumu ile son durumu özdeş duruma gelir. C_n ile gösterilir. En yüksek katlı dönmenin olduğu eksen esas eksenidir.

3.13.5. Dönme-yansıma işlemi (S_n)

Molekülü, n-katlı dönme eksenini etrafında saat yönünde $360/n$ derece kadar döndürdükten sonra, bu eksene dik düzlemde yansıtıldığında, ilk ve son durumları arasında bir fark olmaz. Bu durumda molekül, S_n simetri işlemine sahiptir denir. Başka bir deyişle, $S_n=C_n+\sigma_h$ denilebilir.

Çizelge 3.2. Simetri elemanları ve simetri işlemleri

Simetri Elemanları	Simetri İşlemi
Simetri elemanları noktasal, çizgisel ve düzlemsel olmak üzere üçe ayrılır.	360° 'lik dönme işlemi (E: Özdeşlik işlemi)
	$i(x,y,z) = (-x,-y,-z)$ (i: Terslenme işlemi)
	$\sigma_{xy}(x, y, z) = (x, y, -z)$
	$\sigma_{xz}(x, y, z) = (x, -y, z)$ (σ : Yansıma işlemi)
	$\sigma_{yz}(x, y, z) = (-x, y, z)$
	$C_n: 2\pi/n$ derecelik dönme işlemi
$S_n: 2\pi/n$ derecelik dönme işlemi + bu eksene dik yansıma işlemi	

3.14. Nokta Grupları

Simetri işlemleri, simetri elemanlarıyla uygulanır ve uygulama sonunda, molekülün kütle merkezi yer değiştirmez. Başka bir ifade ile simetri işlemi sonunda molekülün başlangıçtaki görünümü işlem sonundaki görünüm ile aynı olur. Her molekülde, molekülün bütün simetri işlemlerini tanımlayan bir küme simetri işlemi bulunur. Molekülün tüm simetri işlemlerinin oluşturduğu bu kümeye, nokta grup denir. Gruba ait özelliklerin matematik ifadesi olan grup kuramı, molekül yörüngeleri, titreşimleri ve moleküllerin başka özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Birkaç durum dışında, moleküllerin nokta gruplarını belirleme kuralı, basittir. Bu basit belirleme için grup çizelgelerinden yararlanılır. Her nokta grubu için karakter çizelgeleri vardır. Bu çizelgeler yardımıyla molekülün titreşimleri hakkında bilgi edinebiliriz. Örneğin, karakter çizelgeleri yardımıyla kırmızıaltı ve Raman titreşimlerinin hangilerinin aktif olduğu bulunabilir. Yani, karakter çizelgeleri ile moleküllerin

titreşim türlerinin hangi indirgenemez gösterimleri içerdiği bulunarak aktiflikleri belirlenir (Bishop, 1973; Willock, 2009).

Bir molekölün hangi nokta grubuna ait olduğunu bulabilmek için Çizelge 3.4'te özetlenen kuralları bilmek gerekir.

i) C_1 , C_s , C_i grupları: Sadece özdeşlik elemanını içeren grup C_1 , özdeşlik ve sayfa düzlemdeki yansıma elemanını içeren C_s ve özdeşlik ve terslenme elemanını içeren grup C_i gruplarıdır.

ii) C_n grupları: Bu gruplar bir n katlı dönme eksenini ve özdeşlik elemanını içeren gruplardır.

iii) C_{nv} grupları: Bu gruplar C_n dönme grubuna ek olarak n tane dönme eksenini ve dikey yansıma düzlemleri (σ_v) içeren gruplardır. Önemli bir örnek olarak, $C_{\infty v}$, farklı çekirdekli çizgisel iki ya da daha fazla atoma sahip moleküllerde görülür.

iv) C_{nh} grupları: Bu gruplar C_n dönme grubuna ek olarak dönme eksenine dik yatay yansıma düzlemleri (σ_h) içeren gruplardır.

v) D_n grupları: Bu gruplar C_n dönme gruplarına ek olarak n katlı ana dönme eksenine dik n tane iki katlı dönme eksenini içeren gruplardır.

vi) D_{nh} grupları: Bu gruplar D_n grupları ile σ_h dönme eksenine dik yatay yansıma düzlemlerini içeren gruplarıdır. Önemli bir örnek olarak, $D_{\infty h}$, eş çekirdekli iki atomlu moleküller ve CO_2 (karbondioksit) gibi moleküllerde görülür.

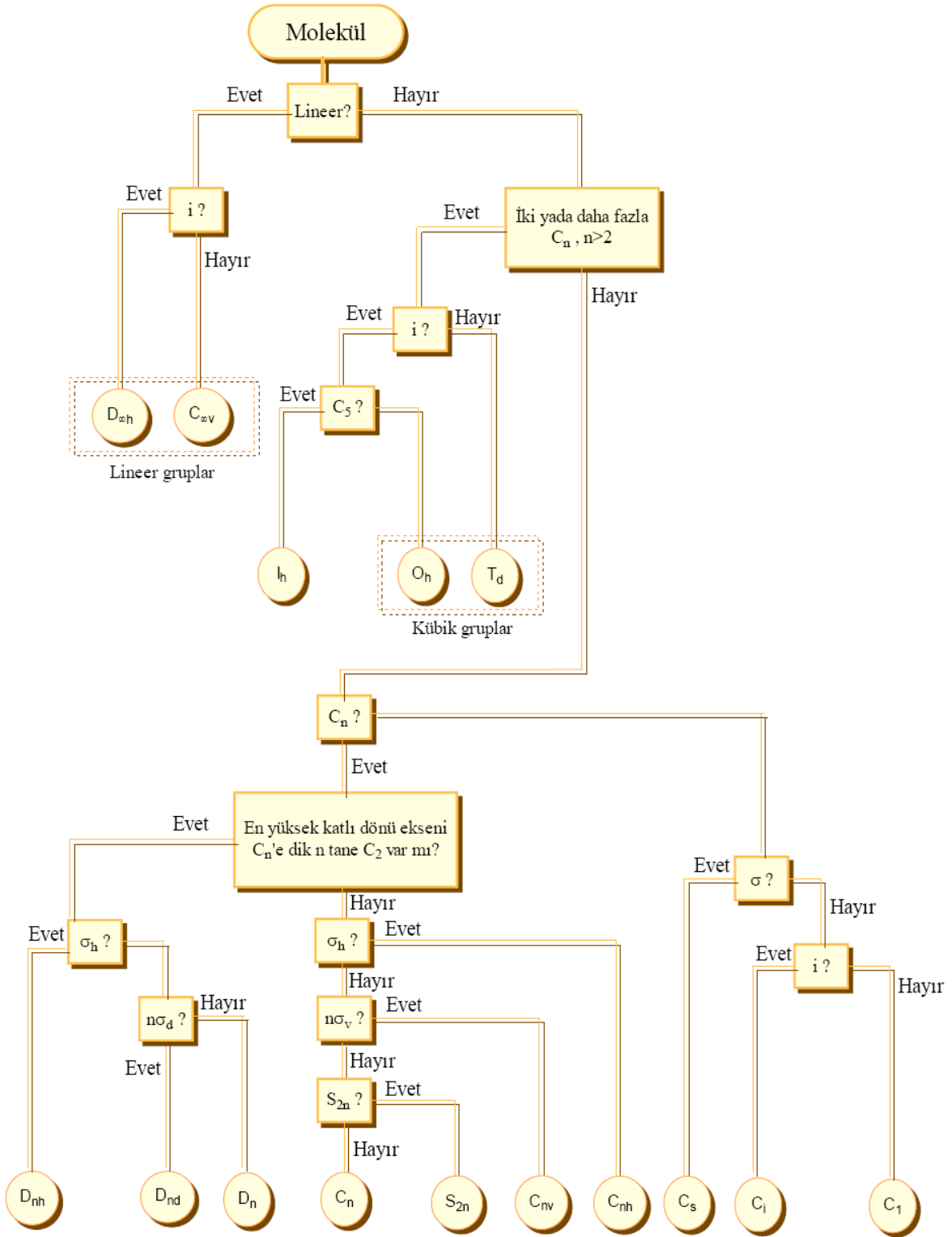
vii) D_{nd} grupları: Bu gruplar D_n grupları ile n tane dihedral yansıma düzlemleri içerir.

viii) S_n grupları (n çift): Bu gruplar özdeşlik ve n katlı dönme ve bu dönme eksenine dik yansıma düzlemlerini içeren gruplardır.

viii) Kübik, Oktahedral ve İkosahedral gruplar: bu gruplar $n \geq 3$ 'lü tek n katlı dönme ekseninde daha fazla eksen içeren gruplardır. Terahedral gruplar T , oktahedral gruplar O ve ikosahedral gruplar I ile gösterilir. T_d grubu düzenli tetrahedron gruplarıdır. T aynı gruptur, fakat tetrahedronun yansımalarını içermez. T_h bir terslenme elemanı ile bir tetrahedral gruptur. Düzenli oktahedron grup O_h ile tanımlanır. Eğer yansımalar yoksa sadece O ile tanımlanır. Düzenli ikosahedron grup I_h ile tanımlanır ve terslenme yoksa I ile gösterilir.

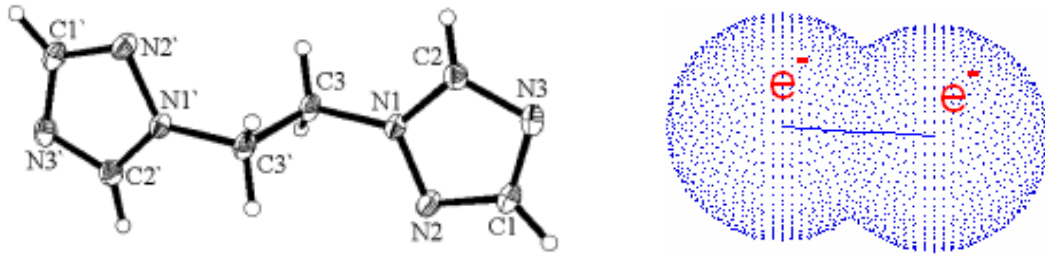
x) R_3 tam dönme grubu: Bu grup herhangi bir doğrultuda ve herhangi bir açı boyunca bütün dönmeleri içerir. R_3 dönme grubunu sadece atomlar sahiptir, moleküller sahip değildir (Atkins ve Friedman, 2005).

Çizelge 3.3. Bir molekülün nokta grubunun bulunması için izlenecek yol



3.15. Molekül Spektroskopisinde Kuramsal Hesaplar

Molekülleri incelemek atomları incelemekten daha karmaşık olduğundan, molekül yapısının incelenmesi için bilgisayar programları geliştirilmiştir. Moleküllerin oluşması için birden fazla atom, bir araya gelerek kararlı bir yapı oluştururlar. Bu kararlı yapı oluşurken atomların son yörüngelerinde serbest halde gezinen elektronlar, çekirdekler arasında bir yoğunluk oluşturarak iki ya da daha fazla atomun birbirine bağlanmasını sağlar. Yani, atomlar arasında elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla ya da elektron değiş-tokuşu ile moleküller oluşur.



Şekil 3.15. Bir molekülün yapısı ve iki çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu (Li, 2004)

Molekül yapısının incelenmesi kuantum mekaniksel yöntemlere dayandırılır ve başlıca üç yöntem kullanılır. Bunlar; molekül mekaniği, yarı-deneysel (ampirik) ve ab-initio yöntemleridir (Foresman ve Frish, 1996; Atkins ve Friedman, 2005).

Biz bu üç yöntem içinden ab-initio yöntemlerini ele alacağız.

3.15.1. Ab-initio yöntemleri

Kuantum mekaniğine dayanan bu yöntemlerde, molekülün yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir (bağ uzunlukları, bağ açıları, kuvvet sabitleri, titreşim frekansları, IR ve Raman şiddetleri, termodinamik özellikler vs.) ve bir tepkime mekanizması tam olarak modellenebilir. Ab-initio yöntemlerinde, molekül mekaniği ve yarı-deneysel yöntemlerden farklı olarak, deneysel parametreler kullanılmaz. Ancak, hesaplanan molekül için kuantum mekaniği yasaları, ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdek kütle ve yükleri gibi temel fiziksel büyüklükler alınır.

Hesaplama süresi çok uzundur. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ab-initio hesaplamaların en çok kullanılan tipi Hartree-Fock adı verilen merkezi alan yaklaşıklığıdır. Ab-initio hesaplamalarında en çok kullanılan fonksiyonlar, Slater Tipi Yörüngeler (STO) ya da Gaussian Tipi Yörüngeler (GTO)'in çizgisel birleşimleridir. Dalga fonksiyonu, atom yörüngelerinin çizgisel birleşimlerinden ya da daha fazla olarak kullanılan baz fonksiyonlarının çizgisel birleşimlerinden oluşur (Foresman ve Frish, 1996; Atkins ve Friedman, 2005).

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemler ile hesaplanması Pulay (1969)'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet ya da gradiyent yöntemi denilen yöntem önerilmiştir. Bu yöntem, çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab-initio yöntemleriyle analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi, kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab-initio yöntemleri Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu kuramı (DFT), Möller-Plesset kuramı (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin, 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır (Pulay, 1969 ve 1987). Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda, geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize, kuvvet sabitini, yani, titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur (Bahat, 2000).

Ab-initio, Latince'de "başlangıçtan itibaren" anlamına gelir. GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, HONDO, CACHE vs. gibi programlar ab-initio yöntemlerinin kullanıldığı bazı programlardır.

Çizelge 3.4. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (Pulay 1987; Bahat, 2000)

Enerji Türevleri	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, kırmızıaltı ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda kırmızıaltı şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada E_e , toplam elektron enerjisine, R , atom koordinatlarına, ϵ , elektrik alan bileşenine karşılık gelir (Pulay, 1987; Bahat, 2000).

Ab-initio yöntemlerinde kullanılan iki farklı matematiksel yaklaşıklık Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (DFT) yöntemleri bu çalışmada kuramsal hesapların yapılması için kullanılmıştır.

HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için etkin bir potansiyel temel alınır. Yani, bir elektronun öteki elektronun oluşturduğu potansiyel alanda hareket ettiğini varsayarak Slater tipi matrislerden oluşan dalga fonksiyonları kullanılır ve hesaplama yapılır (Bransden ve Joachain, Çeviri: Köksal ve Gümüş, 1999).

DFT modelinde ise, molekül dalga fonksiyonları yerine elektron olasılık yoğunluğu (ρ) hesaplanır. DFT modeli, molekül özelliklerinin belirlenmesinde genellikle çok daha doğru sonuçlar verir (Mueller, 2001).

3.15.2. Hartree-Fock (HF) modeli

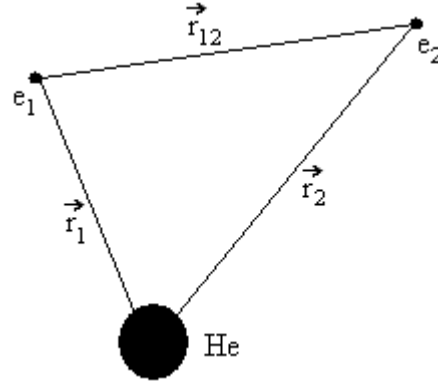
Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Sonra, Schrödinger dalga denklemi çözülerek enerji

özdeğerleri bulunur. Daha sonra, varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları, Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (Hartree-Fock Self Consistent Field) (HF-SCF) kuramı yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Hartree-Fock hesaplamalarında, merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında, Coulomb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba alınmaz. Ancak, bu itme potansiyelinin net etkisi, daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu yöntemde, herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği varsayılır. Bu kuram, ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküllere de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi, atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem, atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda, geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir takımına sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da, ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar, tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize en düşük enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek sürer. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve öteki elektronların varlığı nedeniyle oluşan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder (Bransden ve Joachain, Çeviri: Köksal ve Gümüş, 1999).

Buna göre, Hartree-Fock yaklaşımı çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılmasıyla başlar (McQuarrie, 1983; Levine, 2000). Yani,

$$\Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\right) = \Phi\left(\vec{r}_1\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right)\dots\Phi\left(\vec{r}_N\right) = \prod_{i=1}^N \Phi_i\left(\vec{r}_i\right) \quad (3.39)$$

dir. Şimdi, basitlik açısından Hartree-Fock yaklaşımını iki elektronlu helyum (He) atomu için inceleyelim.



Şekil 3.16. Helyum atomunun diyagramı

Denklem (3.39)'a göre, He atomu için dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2) \quad (3.40)$$

ve Denk. (3.40)'a göre de 2. elektronun yük dağılımı $\Phi^*(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2)$ 'dir. Ayrıca, r_1 noktasındaki 1. elektronun, 2. elektron üzerinde oluşturduğu etkin potansiyel,

$$U_1^{etkin}(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi(\vec{r}_2) \quad (3.41)$$

olacaktır. O halde etkin bir-elektron Hamiltoniyen operatörü,

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + U_1^{etkin}(\vec{r}_1) \quad (3.42)$$

dir. Bu etkin Hamiltoniyene karşılık gelen Schrödinger dalga denklemi,

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1\Phi(\vec{r}_1) \quad (3.43)$$

dir. Denklem (3.43), bir helyum atomu için Hartree-Fock denklemidir. Denklem (3.43)'ün çözümü, helyum atomu için en iyi yörüngesel dalga fonksiyonunu verir. Denklem (3.43)'e doğrudan varyasyon ilkesinin uygulanmasıyla helyum atomunun enerji ifadesi bulunabilir (McQuarrie, 1983). Denklem (3.40)'daki dalga fonksiyonu kullanılarak helyuma ait enerji ifadesi,

$$E = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_1) \Phi^*(\vec{r}_2) H \Phi(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_2) \quad (3.44)$$

olarak elde edilir. Denklem (3.44)'ün çözülmesiyle,

$$E = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (3.45)$$

elde edilir. Burada,

$$I_j = \int d\vec{r}_j \Phi^*(\vec{r}_j) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi(\vec{r}_j) \quad j=1,2,\dots \quad (3.46)$$

$$J_{12} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_1) \Phi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_2) \quad (3.47)$$

dir ve sırasıyla, enerji ve Coulomb İntegralleri denir (McQuarrie, 1983). Şimdi, Denk. (3.43)'teki ε_1 öz değerinin fiziksel anlamını inceleyelim. ε_1 niceliğine, yörüngesel enerji denir. Denklem (3.43), soldan $\Phi^*(\vec{r}_1)$ ile skaler çarpıp integrali alındığında,

$$\int d\vec{r}_1 \Phi^*(\vec{r}_1) H \Phi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \quad (3.48)$$

elde edilir. Denklem (3.41), (3.46) ve (3.47)'yi kullanarak Denk. (3.48)'in çözümü,

$$\varepsilon_1 = I_1 + J_{12} \quad (3.49)$$

olarak elde edilir.

Helyum atomu için ε_1 enerjisinin yörüngesel enerjilerin toplamı olduğuna dikkat edelim. Çünkü, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (I_1 + J_{12}) + (I_2 + J_{12}) \neq E$ 'dir. Denklem (3.49), Denk. (3.45) ile karşılaştırıldığında,

$$\varepsilon_1 = E - I_2 \quad (3.50)$$

olur. Yukarıdaki işlemler göz önüne alındığında, Denk. (3.50)'ye göre I_2 'nin helyum iyonunun enerjisi olduğu ortaya çıkar. Denklem (3.50)'yi göz önüne alarak yörüngesel enerji olan ε_1 'in helyum atomunun yaklaşık iyonlaşma enerjisinin,

$$\dot{I}E \approx -\varepsilon_1 \quad (3.51)$$

olduğu ortaya çıkar. Denklem (3.51)'e Koopmans Kuramı denir. Buna göre, Hartree-Fock yaklaşımında bile Koopmans Kuramı aynı yörüngelerin, hem yüksüz atom enerjisi hem de iyon enerjisini hesaplamak için kullanılabilir bir yaklaşımdır (McQuarrie, 1983).

3.15.3. Antisimetrik dalga fonksiyonları

Hartree-Fock denklemlerinin çözümünde kullanılan dalga fonksiyonları, antisimetrik dalga fonksiyonlarıdır. Şimdiye dek sadece atomun dalga fonksiyonları üzerinden yorum yapıldı. Bu atom dalga fonksiyonlarına, spin dalga fonksiyonlarını da eklememiz gerekir. Bu durumda oluşacak olan dalga fonksiyonları, birbirinden bağımsız uzaysal dalga fonksiyonları ile spin dalga fonksiyonlarının çarpımı olacaktır (McQuarrie, 1983). Yani,

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z, \sigma) &= \Phi(x, y, z)\alpha(\sigma) \\ \psi(x, y, z, \sigma) &= \Phi(x, y, z)\beta(\sigma) \end{aligned} \quad (3.52)$$

dir. Pauli dışarlama ilkesine göre bir elektronlar sisteminde, iki elektronun yer değiştirmesi durumunda dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Buna göre,

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.53)$$

olur. Böylece helyum atomunun tam dalga fonksiyonunu,

$$\begin{aligned}\psi(1,2) &= 1s\alpha(1)1s\beta(2) \\ \psi(2,1) &= 1s\alpha(2)1s\beta(1)\end{aligned}\quad (3.54)$$

olarak elde edilir. Denklem (3.54) için çizgisel birleşimler,

$$\Psi_1(1,2) = \psi(1,2) + \psi(2,1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1) \quad (3.55a)$$

$$\Psi_2(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1) \quad (3.55b)$$

biçiminde yazılabilir ve,

$$\begin{aligned}\Psi_2(1,2) &= \psi(1,2) - \psi(2,1) \\ \Psi_2(1,2) &= \psi(1,2) - \psi(2,1) = -\Psi_2(1,2)\end{aligned}\quad (3.55c)$$

olarak ifade edilebilir (McQuarrie, 1983). Denklem (3.55b) ve (3.55c)'ye göre bir sistemde iki elektron yer değiştirirse, toplam dalga fonksiyonu antisimetrik olacağından, aynı işlem Denk. (3.55a) için yapıldığında toplam dalga fonksiyonu simetrik olmaktadır. Pauli dışarlama ilkesine göre bu, mümkün değildir. Pauli dışarlama ilkesinin bir başka tanımı, elektron sayısı N olan bir sistemin toplam antisimetrik dalga fonksiyonunu için kullanılabilen ve Slater determinantı ile

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.56)$$

olarak ifade edebiliriz (Atkins ve Friedman, 2005; Levine, 2000). Bilindiği üzere, bir sistemin toplam dalga fonksiyonu, uzaysal ve spin kısımlarının çarpımı olarak yazılır. Buna göre, Hartree-Fock yöntemini, daha karmaşık (çok elektronlu) atomlar için inceleyelim. Elektronu ikiden fazla olan sistemler için dalga fonksiyonları, artık Slater determinantı biçiminde olacaktır ve basitlik açısından bu yöntem, kapalı kabuklu sistemlere uygulanacaktır.

2N elektrona sahip atomlar için Hamiltoniyen ifadesi,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{2N} \frac{Z}{r_j} + \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.57)$$

dir. $2N$ elektronlu atomların tam dalga fonksiyonunu, Slater determinantı biçiminde yazalım.

$$\Psi(1,2,\dots,2N) = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \dots & \phi_N\alpha(1) & \phi_N\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) & \dots & \phi_N\alpha(2) & \phi_N\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1\alpha(2N) & \phi_1\beta(2N) & \vdots & \phi_N\alpha(2N) & \phi_N\beta(2N) \end{vmatrix} \quad (3.58)$$

Varyasyon ilkesine göre enerji ifadesi ise,

$$E = \iint d\vec{r}_1 d\sigma_1 \dots d\vec{r}_{2N} d\sigma_{2N} \Psi^*(1,2,\dots,2N) H \Psi(1,2,\dots,2N) \quad (3.59)$$

biçiminde olur. Denklem (3.57) ve (3.58) Denk. (3.59)'a yerleştirerek çözüm,

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.60)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$I_j = \int d\vec{r}_j \phi_j^*(\vec{r}_j) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \phi_j(\vec{r}_j) \quad (3.61)$$

$$J_{ij} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \quad (3.62)$$

$$K_{ij} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \quad (3.63)$$

dir. Burada, K_{ij} 'ye değiş-tokuş integrali denir ve $i \neq j$ olmalıdır. Uzaysal $\phi_i(\vec{r}_i)$ fonksiyonları Denk. (3.59)'daki enerji ifadesine varyasyon ilkesinin uygulanmasıyla bulunur. Buna göre,

$$\hat{F}_i \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.64)$$

yazılarak,

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (3.65)$$

elde edilir. Denklem (3.64)'deki \hat{F}_i operatörüne, Fock operatörü denir. Burada,

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3.66)$$

dir. Denklem (3.64), $\phi_i(\vec{r}_i)$ fonksiyonları nedeniyle N tane birbirine bağlı denklem içerir. Bu denklemler, öz uyumlu alan (SCF) yöntemiyle çözülür. Bunun için önce giriş yörüngesel takım seçilir ve Fock işlemcileri hesaplanır. Bu işlemcileri kullanılarak Denk. (3.64)'ün çözülmesiyle yeni yörüngesel takım oluşturulur. Bu yörüngesel takım, yeni Fock işlemcilerini hesaplamak için kullanılır. Bu işleme, bir dönüdeki yörüngesel takımın, bundan sonra gelen dönüdeki yörüngesel takıma yakın ya da eşit oluncaya kadar devam edilir. İşte, bu çözüm yöntemine öz uyumlu alan (SCF) yöntemi denir (McQuarrie, 1983).

3.15.4. Yoğunluk fonksiyonu kuramı (DFT)

Önceki kesimde açıklandığı gibi, eğer enerjinin açık ifadesi, molekül dalga fonksiyonu $\phi(\vec{r})$ ye bağımlı ise bu ab-initio yöntemi, Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinmektedir. HF yöntemi, ilgi (korelasyon), yani, etkileşim enerjilerini dikkate almaz (Kurt, 2003).

Yakın geçmişte çok yaygın olarak kullanıma başlanan ve Yoğunluk Foksiyonu Kuramı (DFT) denilen bir yöntem daha çekici olmuştur. DFT modelinin en büyük üstünlüğü, hesaplamalarda çok fazla atomun kullanılabilir olmasıdır. DFT modelinde temel düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'ye bağlı olmasıdır. Bu yoğunluğa bağlı enerji $E(\rho)$ ile tanımlanarak toplam enerji ifadesine eklenir. Hohenberg ve Kohn (1964), taban durumda katmerli (dejenere) olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle ait bütün

elektron özelliklerini elektron olasılık yoğunluğuna $\rho(\mathbf{r})$ 'ye bağlı olarak hesaplamayı başardılar (Hohenberg ve Kohn, 1964; Atkins ve Friedman, 2005). DFT modelinin gelişmesindeki en önemli adım elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'dan tek elektron denklemlerinin bir setinin türetilmesi ile oldu (Kohn ve Sham, 1965; Van Leeuwen, 1994; Atkins ve Friedman, 2005).

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{1I}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.67)$$

Burada tek elektron spin yörünge fonksiyonları $\psi_i(\vec{r}_i)$ 'ler ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) Kohn-Sham yörüngeleridir. DFT modelinde, elektron ilgisi (korelasyonu), yani, bir molekül sistemindeki elektronların birbirlerinin hareketine tepki verme ve birbirlerinin yönünden uzak durmaya eğilimli olması etkisini kapsar. Öte yandan, olasılık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \int d\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \quad (3.68)$$

olarak tanımlanır. Burada toplam sembolü işgal edilmiş bütün Kohn-Sham yörüngeleri üzerindedir. Denklem (3.67)'nin sağ tarafındaki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-çekirdek çekimini temsil etmektedir. Toplam sembolü I ve Z_I atom numaralı N tane çekirdek üzerinden alınmıştır. Üçüncü terim r_1 ve r_2 'deki toplam yük dağılımı (toplam tüm Kohn-Sham yörüngeleri üzerinden alınmaktadır) arasındaki Coulomb etkileşim enerjisidir. Son terim ise, elektron yoğunluğunu bir fonksiyonu olan ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerini hesaba katan sistemin değiş-tokuş ilgi enerjisidir. Hohenberg-Kohn kuramı, E 'nin dolayısıyla E_{xc} 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olması gerektiğini bize söylemektedir. Ancak E_{xc} 'nin tam analitik biçimi bilinmemektedir ve bu yüzden E_{xc} için yaklaşık ifadeler kullanmak gerekir (Atkins ve Friedman, 2005).

Kohn-Sham yörüngeleri Kohn-Sham denklemlerinin çözülmesi ile bulunur. Kohn-Sham denklemleri, Denk. (3.68)'de verilen yük yoğunluğu ile sistemin toplam

elektron enerjisi $E_{xc}[\rho]$ 'ya varyasyon ilkesi uygulanarak türetilmektedir. Bir moleküldeki etkileşimleri tanımlayan Hamiltoniyen için DFT modeli içerisinde yer alan Kohn-Sham eşitliği hesaplamaları için önemlidir. N elektrona sahip bir sistem için Kohn-Sham eşitliği aşağıdaki gibidir (Kohn vd., 1996; Mueller, 2001).

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.69)$$

Buradaki ε_i Kohn-Sham yörünge enerjisi, ψ_i 'ler Kohn-Sham yörüngeleri ve V_{xc} ise, değiş-tokuş-ilgi potansiyel enerjisidir ve,

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.70)$$

dir. E_{xc} bilinirse, V_{xc} hesaplanabilir. Kohn-Sham yörüngelerinin önemi, Denk. (3.68) ile $\rho(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğu hesaplanabilmesine izin vermesidir. Kohn-Sham eşitlikleri öz uyumlu alan (SCF) biçiminde çözülür. İlk olarak, atom yoğunluklarının süperpozisyonu (üst üste binme) kullanılarak elektron yoğunluğu tahmin edilir. $E_{xc}[\rho]$ fonksiyonu için bazı yaklaşım biçimleri kullanılarak (bu yaklaşımlar bütün iterasyonlar (tekrarlamalar) süresince sabit kalır) kullanarak, bir sonraki durumda \mathbf{r} 'nin bir fonksiyonu olarak V_{xc} hesaplanır. Daha sonra Kohn-Sham denklemleri seti Kohn-Sham yörüngelerinin başlangıç setini elde edilmesi için çözülür. Bu yörüngelerin seti Denk. (3.68)'den geliştirilmiş elektron yoğunluğu elde etmek için kullanılır ve bu işlem yoğunluk ve değiş-tokuş ilgi enerjisi için yakınsama kriteri sağlanıncaya kadar devam ettirilir. Daha sonra ise, elektronlara ait enerji Denk. (3.28) kullanılarak hesaplanır (Van Leeuwen, 1994; Mueller, 2001; Atkins ve Friedman, 2005).

Kohn-Sham yörüngeleri sayısal olarak hesaplanabilir ya da baz fonksiyonların bir seti türünden ifade edilebilirler. Sonraki durumda, Kohn-Sham denklemlerinin çözümü baz seti açılımındaki katsayıları bulmakla olur. HF yöntemlerindeki gibi, baz seti fonksiyonlarının çeşitliliği kullanılabilir (Gaussian tipi ve Slater tipi). Bir DFT hesaplaması için gerekli hesaplama zamanı baz seti fonksiyonlarının üçüncü kuvveti

mertebesindedir. Bir sonuç olarak, DFT yöntemleri, HF hesaplamalarından daha etkilidir (Atkins ve Friedman, 2005).

Değiş-tokuş ilgi enerji fonksiyoneli elde etmek için çok sayıda yaklaşım biçimi geliştirildi. Fakat, daha doğru fonksiyonellerin elde edilmesi halen araştırılmakta olan aktif bir konudur. DFT'deki hatanın ana kaynağı E_{XC} 'nin yaklaşık doğasından kaynaklanmaktadır. Bu fonksiyonel sıklıkla bir değiş-tokuş fonksiyonu (değiş-tokuş enerjisini temsilen) ve bir ilgi fonksiyoneli (dinamik ilgi enerjisini temsilen) olarak ikiye ayrılır. Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA), değiş-tokuş ilgi fonksiyoneli,

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.71)$$

biçiminde ifade edilir. Burada, $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ terimi, sabit yoğunluklu düzgün bir elektron gazı için her bir elektron için değiş-tokuş-ilgi enerjisidir. Varsayıma dayanan homojen bir elektron gazında, elektronların sonsuz bir sayısı elektriksel nötrlüğü sağlamak için düzgün ve sürekli pozitif yük dağılımının olduğu sonsuz hacimli bir uzayda hareket ettiği düşünülür (Parr, 1989). Denklem (3.71) açık bir şekilde bir yaklaşım olmasına rağmen (ne pozitif ne de elektron yükü gerçek moleküllerde düzgün olarak dağılmamıştır), LDA özellikle yapısal özelliklerin tahmini için şaşırtıcı bir şekilde doğru sonuçlar vermektedir. Bu doğruluk sistem içindeki değişen elektron yoğunluğu ile azalır ve bir çok molekül için, LDA (değiş-tokuş fonksiyonel ve ilgi fonksiyonelleri sadece ρ 'ya bağlıdır fakat ρ 'nun herhangi bir türevine bağlı değildir) bağlanma enerjileri değerleri deneysel değerlerden dikkate değer bir biçimde büyük olarak bulunmaktadır. Elektron yoğunluğunun düzgün olmama durumunu hesaba katarak, elektron yoğunluğu ρ 'nun yerel olmayan gradyentini içeren bir düzeltme terimi Denk. (3.71)'de verilen değiş-tokuş-ilgi enerjisine sıklıkla eklenir. Genelde, geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) olarak bilinen gradyent düzeltmeli LDA, taban durum bağ uzunluklarını $0,03a_0$ (1,5 pm) ve bağlanma enerjilerini yaklaşık 20 kJmol^{-1} mertebeleri içinde doğrulukla hesaplayabilmektedir (Atkins ve Friedman, 2005).

3.15.5. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu

Hartree-Fock kuramı ilgi enerjilerini dikkate almadığından, değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez. Ancak, kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT yönteminde ise, değiş tokuş ve ilgi enerjileri için daha iyi bir ifade verir. Bu nedenle, tam enerji ifadesi için sadece HF ya da sadece DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır. Bu karma yöntemlerden sık kullanılanlardan birisi Becke-tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyonu kuramıdır ve Lee-Yang-Parr ilgi modelini içerir. Bu karma modelde, çeşitli enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke, değiş tokuş ve ilgi enerjisi (E_{XC}) için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.72)$$

Burada c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modellerden biri de BLYP'dir. Ancak, karma modellerden en iyi sonuç vereni, B3LYP'dir. Bu modelde, değiş tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.73)$$

biçiminde ifade edilir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel değerlerden sağlanmış sabitlerdir ve değerleri, sırasıyla, 0.2, 0.72 ve 0.81'dir. Buna göre, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.74)$$

biçiminde olur (Becke, 1993; Bahat, 2000; Kurt, 2003).

3.16. Baz Setleri

Atom yörüngelerine baz fonksiyonları denir. Bir molekülün toplam dalga fonksiyonu molekülü oluşturan atom yörüngelerinin çizgisel birleşiminden oluşturulur. En yaygın kullanılan ve en çok bilinen yörüngeler, Slater tipi atom yörüngeleri ve Gaussian tipi atom yörüngeleridir.

3.16.1. Slater tipi atom yörüngeleri

Genelde iki atomlu moleküllerde kullanılır. Küresel simetrik elektron dağılımına sahip olan atom yörüngelerini ifade eder.

$$\psi_{\zeta,n,l,m}(\vec{r}, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{n-l} e^{-\zeta r} \quad (3.75)$$

Burada, N normalizasyon sabiti, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ terimi hidrojen ve hidrojene benzer tek elektronlu bir atom sisteminin küresel harmoniklerinin ifadesi, ζ terimi verilen atom yörüngesi (s, p, d, f, ...) için bir sabittir ve n, l, m bilinen kuantum sayılarıdır. Slater tipi atom yörüngeleri, elektron dağılımları eksensel simetriye sahip olan molekül yörüngelerinin oluşturulmasında yetersiz kalırlar.

3.16.2. Gaussian tipi atom yörüngeleri

Gaussian tipi atom yörüngeleri, Slater tipi atom yörüngelerinin yetersiz kaldığı, eksensel simetriye sahip molekül yörüngelerinin oluşturulmasında kullanılırlar. Bu yüzden ab-initio metotlarının kullanıldığı hesaplamalarda daha çok kullanılırlar ve bu yörüngelerle yapılan hesapların sonuçları deneysel verilere daha yakın çıkar. Bu hesaplardaki atom yörüngeleri Gaussian tipi baz fonksiyonları (Primitif Gaussian Fonksiyonları) ile tanımlanır. x_c, y_c, z_c kullanılan kartezyen koordinat sisteminin merkezi koordinatları ve x_I, y_I, z_I elektronun kartezyen koordinatları konumunu ifade etmek üzere primitif bir Gaussian fonksiyonlarının en genel tanımı,

$$g_{ijk}(\vec{r}_I - \vec{r}_c) = (x_I - x_c)^i (y_I - y_c)^j (z_I - z_c)^k e^{-\alpha|\vec{r}_I - \vec{r}_c|^2} \quad (3.76)$$

biçimindedir. Burada, α pozitif değerli bir sabit ve i, j, k verilen sistemin toplam açıl momentumunun büyüklüğünü belirleyen pozitif değerli sabitlerdir. Bu i, j, k aldıkları değerlere göre,

$i + j + k = 0$ s tipi Gaussian

$i + j + k = 1$ p tipi Gaussian

$i + j + k = 2$ d tipi Gaussian

$i + j + k = 3$ f tipi Gaussian

fonksiyonları olarak adlandırılırlar. s, p, d, f terimleri, s, p, d, f atom yörüngelerinin tanımında kullanılan uygun simetri özelliğine sahip primitif Gaussian fonksiyonlarını göstermektedir. Ab-initio hesaplarında kullanılan atom yörüngelerinin tanımlanmasında bu Gaussian fonksiyonlarının çizgisel toplamı biçiminde oluşturulan sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları kullanılır. Eğer baz fonksiyonu tek bir primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa buna *sıkıştırılmamış*, birden çok primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa buna da *sıkıştırılmış* baz fonksiyonu denir.

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} g_p \quad (3.77)$$

Primitif Gaussian setlerinden oluşturulmuş sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu yukarıda verilen bağıntı ile tanımlanır. Bu tür fonksiyonlara sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları denir. d_{ip} terimi verilen set için sabit katsayıları, g_p ise verilen set içindeki primitif Gaussian fonksiyonlarını göstermektedir. χ_i sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonlarının çizgisel birleşimleri olmak üzere atom yörüngeleri,

$$\Psi_j = \sum_i C_{ji} \chi_i \quad (3.78)$$

biçiminde oluşturulur. Sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonlarından oluşturulan baz setleri atomların kapalı ve açık kabuk yörüngelerini tanımlaması açısından çeşitlilik göstermektedir. Standart Gaussian baz setleri, açık kabuk yörüngelerini tanımlamak

için kullanılan primitif Gaussian baz fonksiyon sayısına bağlı olarak ikili zeta baz seti ve üçlü zeta baz seti olarak ikiye ayrılır.

m-npG ikili zeta baz seti üçlü

m-np1G üçlü zeta baz seti

Burada m sayısı, kapalı kabuk atom yörüngelerinin kaç tane ilkel Gaussiyen fonksiyonlarından oluştuğu sayıyı gösterir. n ve p ise, açık kabuk atom yörüngelerini oluşturan ilkel Gaussiyen fonksiyonlarının sayısını gösterir. İkili zeta baz takımlarında, kapalı kabuk yörüngeleri tek bir sıkıştırılmış Gaussiyen fonksiyonu ile, açık kabuk yörüngeleri ise iki sıkıştırılmış Gaussiyen fonksiyonu ile gösterimlenirler. Bu çerçevede, 3-21G ve 6-31G baz tanımlarını örnek olarak alabiliriz.

Üçlü zeta baz takımlarından ise, kapalı kabuk için m tane ilkel Gaussiyen fonksiyonundan oluşmuş bir tane sıkıştırılmış fonksiyon ve açık kabuk yörüngeleri tanımlanması için 1. si n, 2. si p ve 3. s. 1 tane ilkel Gaussiyen fonksiyonundan oluşan üç tane sıkıştırılmış Gaussiyen fonksiyonu vardır. Buna örnek olarak 6-311G baz takımını verebiliriz.

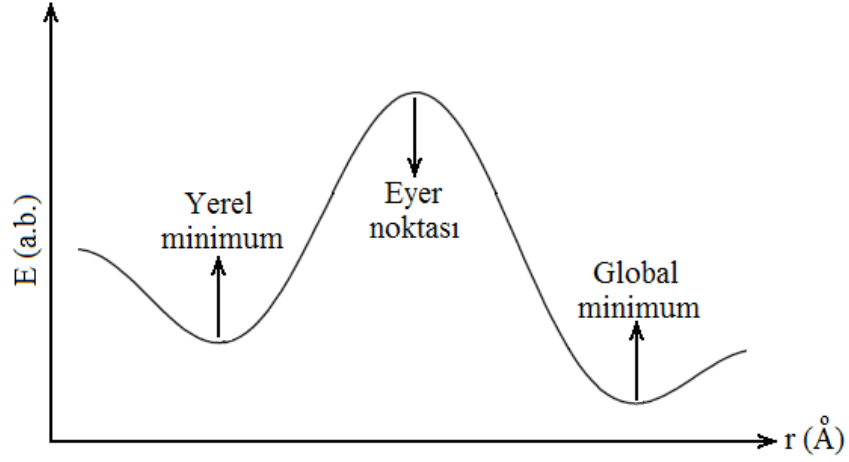
Bunların yanı sıra, baz kümeleri aynı zamanda polarizasyon ve diffüze fonksiyonlarını da göz önüne alarak çeşitliliği artırılır. Sıkıştırılmış Gaussian baz setleri çekirdekler üzerinde merkezlenmiş primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşur. Primitif Gaussian fonksiyonları çekirdek etrafında düzgün bir yük dağılımını temsil ederler. Birçok durumda gerçek atom yörüngesi fonksiyonları bu düzgün yük dağılımında belli oranda kutuplanmış bir biçime sahip olurlar. Atom yörüngelerinin kutuplanmış karakterini yansıtabilmek amacıyla sıkıştırılmış Gaussian baz setine ek olarak primitif polarizasyon Gaussian fonksiyonları kullanılabilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f sembollerini alırlar. Baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplama da o kadar hassaslaşır. Polarizasyon fonksiyonları baz takımlarına katılırsa, molekül yörüngeleri, atom yörüngelerinin melezleşmeleriyle, elde edilen melez yörüngelerden oluşturulur. Örnek olarak, 6-31G(d), 6-31G(d,p) verilebilir (Akalin, 2001).

Öte yandan, molekülün bağına ortak olmamış elektron çiftlerini kapsayan moleküller, anyonlar ve uyarılmış düzeydeki sistemler gibi durumlar için diffüze fonksiyonları kullanılarak, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölgede bulunmalarını sağlarlar. Baz takımlarına diffüze fonksiyonlarının katılması, + ya da ++ simgeleriyle gösterimlenirler. + simgesi, hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için, ++ simgesi, ise hem ağır hem de hidrojen atomu için kullanılır. Örnek olarak, 6-31+G ve 6-311++G baz takımlarını verebiliriz (Akalm, 2001).

Ayrıca, polarizasyon ve diffüze fonksiyonlarının her ikisinin aynı anda bir arada kullanılması çeşitliliği arttıracığı gibi incelemesi yapılan sistem için daha kesin verilere ulaşılabilir. Buna örnek olarak, 6-31+(d,p), 6-31++G(3d,2pd) ve 6-311++G(3df,3pd) baz takımlarını verebiliriz (Akalm, 2001).

3.17. Molekül Geometrisi

Molekül en kararlı olduğu yapıda yani en düşük enerji halinde molekülü oluşturan atomlar arasındaki uzaklık ve açıların en uygun değerlerinde elde edilen molekül yapısına ideal molekül geometrisi denilebilir. Gaussian paket programı içindeki molekül optimizasyon metodu bir molekülün en düşük enerjideki geometrik yapısını bulmayı amaçlar. Bir moleküler sistemi enerjisi, molekülü oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları gibi serbestlik derecelerinin bir fonksiyonudur. Moleküle ait bu parametrelerin değiştirilmesi ile molekülün farklı biçimleri ortaya çıkar. Molekül yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak adlandırılır. Bir molekül için PES bilinirse, denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktalar bulunabilir. Bir molekülün PES, $3N-6$ boyuta sahiptir. PES çok sayıda minimum ve maksimum içerir. Bu minimumlara “yerel minimum” denir. Yerel minimumların en düşük enerjili olanına ise “global minimum” adı verilir (Şekil 3.17). Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı şekillenimlere ya da izomerlere karşılık gelir. İki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerjili nokta “eyer noktası” olarak isimlendirilir ve eyer noktası kararlı iki yapı arasındaki geçiş durumuyla ilgilidir (Jensen, 2007).



Şekil 3.17. Potansiyel enerji yüzeyi (Jensen, 2007)

Optimizasyon işlemi yapılırken önce moleküle ait PES çizilir. Herhangi bir molekül için PES bilinirse molekülün denge durumundaki en düşük enerji değeri hesaplanabilir. Örneğin, iki atomlu bir molekül için iki boyuttaki PES Morse potansiyel eğrisidir. Bu eğrideki molekülün en kararlı olduğu yer sıfır nokta enerjisinin olduğu yerdir. Burası molekül en düşük enerjiye sahip olduğu yerdir. En düşük enerjili bu nokta tespit edildikten sonra, toplam enerji ifadesinin yerdeğiştirme koordinatına göre 1. analitik türevinden geometrik parametreler hesaplanır. En yaygın kullandığı optimizasyon metodu Pulay'ın önerdiği gradiyent ya da kuvvet metodudur.

Hooke yasasına göre harmonik potansiyel enerji ifadesi,

$$E_p = \frac{1}{2}G(x - x_0) \quad (3.79)$$

olarak tanımlanır. Burada G enerjinin yerdeğiştirme koordinatına göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak bilinir.

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G \equiv k \quad (3.80)$$

şeklinde ifade edilir. Hooke yasasını çok atomlu moleküller için,

$$E = \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^0], [x_2 - x_2^0], \dots \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ G_{21} & G_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^0 \\ x_2 - x_2^0 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.81)$$

olarak ifade edilir. Burada $x_1 - x_1^0, x_2 - x_2^0, \dots$ 'ler yerdeğişirmeler ve G'nin oluşturduğu matriste Hessian matrisidir. Hessian matris, bir denklemin ikinci merteye türevlerinden oluşan matrislerdir.

Molekülün geometrik optimizasyonu demek x_1^0, x_2^0, \dots konumlarına karşılık gelen en düşük enerjili noktaları bulmaktır. Bunun için ilk olarak gradiyent vektörü g'yi bulmak gerekir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.82)$$

Gradyent vektörü bulunduktan sonraki aşama bu vektörün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.83)$$

İşte bu gradiyent vektörünün sıfır olduğu noktalar molekülün kararlı olduğu ve en düşük enerjiye sahip olduğu noktalardır.

3.18. Titreşim Frekansları

Geometrik optimizasyon yapılırken program moleküle ait potansiyel enerji yüzeyini tarar. Bu yüzeydeki noktaların her biri için enerji ve gradiyenti hesaplanır. Kararlı halde hesaplanan enerjinin 2. analitik türevinden kuvvet sabitleri yani titreşim frekansları hesaplanır. Kırmızıaltı şiddetleri ise molekülün dipol momentinin türevinden bulunur. Ayrıca enerjinin 3. analitik türevinden de molekülün Raman şiddetleri bulunur.

3.19. Antioksidanlar

Serbest radikaller endojen ve eksojen kaynaklı olmak üzere iki biçimde oluşmaktadır. Endojen kaynaklı radikaller, mikrozomal, mitokondriyal ve kloroplast elektron taşıma sistemleri (ETS), oksitleyici enzimler ve fagositik hücreler kaynaklı olup, vücudun normal metabolik faaliyetleri sonucu, vücut içinde oluşurlar. Eksojen kaynaklı radikaller ise, diyetel, çevresel ve ilaçların etkisi sonucu oluşurlar (Güder, 2008).

Serbest radikaller vücudumuzda başta hücre yıkımı olmak üzere, kanser, yaşlanma, kalp, akciğer ve göz hastalıklarına neden olmaktadır. Serbest radikallerin bu zararlı etkilerini yok eden ya da azaltan maddelere antioksidan maddeler denir. Antioksidanlar serbest radikallere dört farklı biçimde etki ederler (Güder, 2008).

i. Toplayıcı etki: Serbest oksijen radikallerini etkileyerek onları tutma ya da daha zayıf moleküllere çevirirler.

ii. Bastırıcı etki: Serbest oksijen radikalleriyle etkileşip, onlara bir hidrojen aktararak aktivitelerini azaltır ya da bitirirler.

iii. Zincir kırıcı etki: serbest oksijen radikallerini bağlayıp, etkilerini engellerler.

iv. Onarıcı etki: serbest radikallerin meydana getirdikleri olumsuz etkileri tamir ederler.

Antioksidanlar da endojen ve eksojen kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılırlar. Endojen kaynaklı antioksidanlar vücudun kendi içinde üretilen enzim ve enzim olmayan antioksidanlar, eksojen kaynaklı antioksidanlar ise vücuda dışarıdan alınabilirler, vitamin, gıda ve besin takviyeleri ve ilaçlardır (Güder, 2008).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Deneysel

Bu tezde deneysel çalışmalar Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Prof. Dr. Semiha Bahçeli yönetimindeki Spektroskopi Laboratuvarında mevcut olan FT-IR, Mikro-Raman ve UV-Vis. spektrometreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda ayrıca, örnek hazırlamak için gerekli etüv, hassas elektronik terazi, saf su üretme cihazı, ultrasonik ve magnetik karıştırıcılar bulunmaktadır.

4.1.1. Elementel analiz

Sentezlenen metal komplekslerin elementel analizi için, Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezindeki bir LECO CHNS 932 model elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

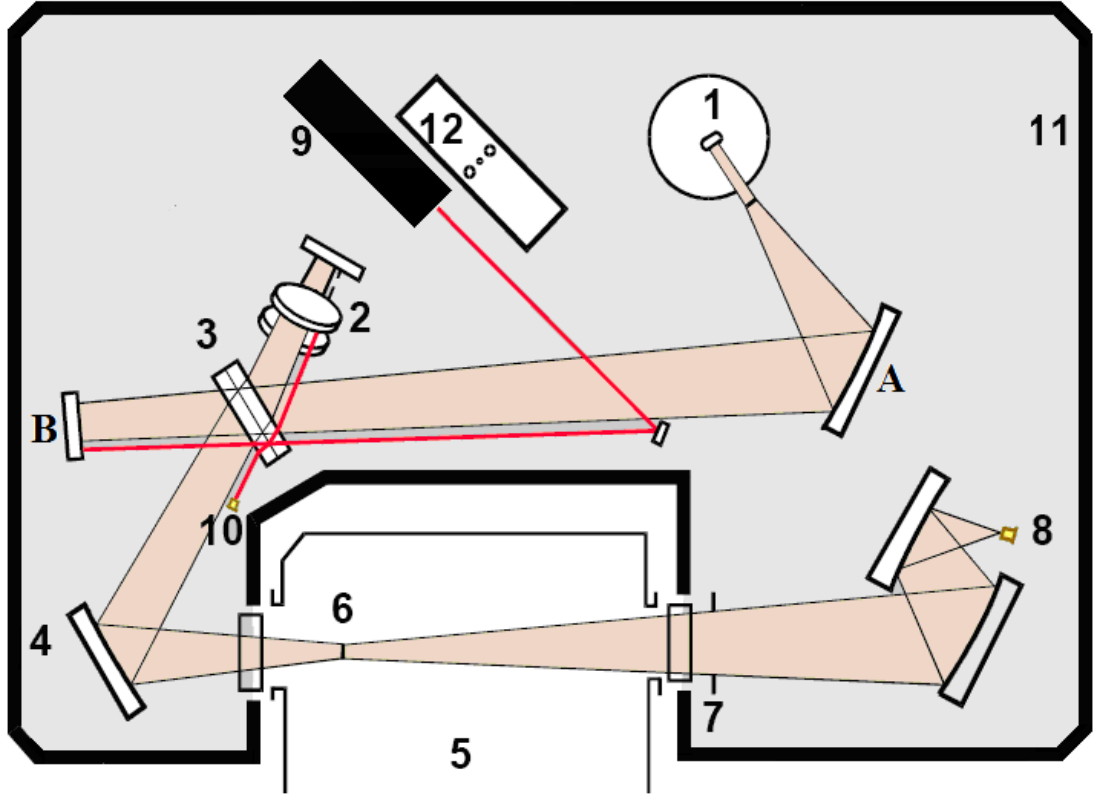
4.1.2. Kırmızıaltı spektrometresi

Tez çalışması sırasında kırmızıaltı spektrumları Spektroskopi Laboratuvarımızda bulunan Fourier Dönüşümlü Perkin Elmer Spectrum One spektrometresinde alınmıştır. Bu spektrometrenin dış görünüşü, Şek. 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresinin dış görünümü

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz spektrometre, sinyal/gürültü oranı oldukça yüksek olan verimli bir spektrometredir. Bu spektrometre ile, kullanılan örneğin ölçümü sırasında, karbondioksit ve su gibi bazı istenmeyen sinyallerin yok edilmesi ya da en aza indirgenmesi mümkün olabilmektedir. Örneklerin ölçümlerine başlanmadan önce boşluktan yani örnek yokken alınan spektrum, kaydediciler tarafından örneğin spektrumundan çıkarılmaktadır. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan Perkin Elmer Spectrum One spektrometresinin diyagramı, Şek. 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Fourier Dönüşümlü kırmızıaltı spektrometresinin diyagramı

Şekil 4.2 üzerinde gösterilen sayılar, ayrıntıya girmeden genel olarak aşağıdaki gibi açıklanabilir.

- 1- Yüksek şiddetli ışık kaynağı
- A- Sabit iç bükey ayna
- 2- İnterferometrenin dinamik tarayıcıları
- 3- Işın demeti ayırıcı
- B- Düz interferometre ayna
- 4- Ayarlanabilir iç bükü ayna
- 5- Örnek bölümü
- 6- Kırmızıaltı ışık odaklayıcısı
- 7- Saydam ve nemden koruyucu pencereler
- 8- Kırmızıaltı ışık algılayıcısı
- 9- HeNe lazer
- 10- Lazer algılayıcı
- 11- Cihazın optik bileşenlerini örten dış kaplama

12- Değiştirilebilir desikantlar

Bu spektrometre etkin olarak, 4000-400 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte, geçiş kipinde ve oda sıcaklığında çalışabilmektedir.

4.1.3. Mikro-Raman spektrometresi

Oda sıcaklığındaki mikro-Raman spektrumları, Jasco NRS-3100 mikro-Raman spektrofotometreyle ile herhangi bir farklı işleme tabi tutulmaksızın alınmışlardır. Bu spektrometre, kısaca özetleyebileceğimiz şu temel sistemleri içermektedir;

Düşük bir güce sahip ve -50° C derecede soğutulan lazer kaynağı (632.8 nm uyarımı için He-Ne lazer ve 785 nm uyarımı için diyot lazer), 5x, 20x ve 100x büyütmeleli konfokal mikroskop, oldukça yüksek duyarlı bir CCD dedektör ve görüntüleme modu için açılabilir band geçirme filtreleri, lazer kaynağına göre değişen çentik süzgeçler.

Mikro-Raman spektrometresinde ölçüme başlanmadan önce, referans madde olarak genellikle silikon kullanılarak cihaz kalibre edilir. Bu aşamadan öncelikle kullanılacak lazer ile birlikte ızgara ve çentik filtre belirlenir. Sonra silikon üzerinde herhangi bir noktaya iyi bir odaklanma sağlanır ve silikon 520 cm^{-1} 'deki bandı elde edilir.

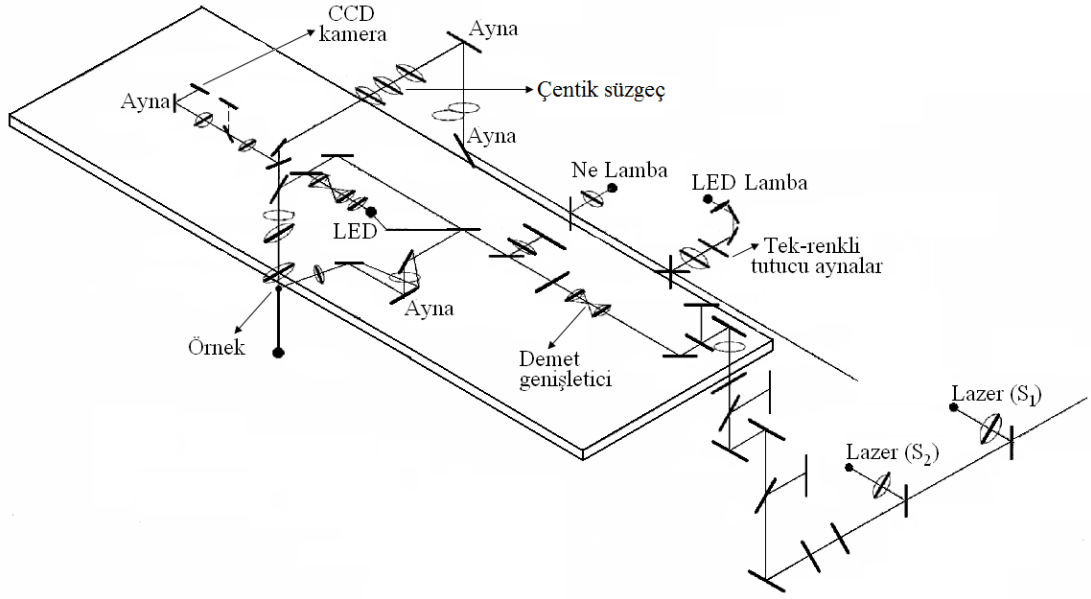
Bir mikro-Raman spektrometresinin içerdieği temel unsurları, ışın kaynağı (lazer), örnek bölümü, dedektör ve mikroskop olmak üzere dört ana başlıkta toplayabiliriz. Raman saçılma sinyali, Rayleigh saçılma sinyalinden daha zayıf olması nedeniyle, spektrometrenin iyi bir algılayıcıya sahip olması gerekir. Spektrometrelerde bilindiği üzere ışık kaynağı olarak genelde, ışın yayılımının uyarılması ile ışık yükseltilmesi anlamına gelen "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" lazer kullanılır.

Spektrometrenin çalışma ilkesi, ışın kaynağı tarafından yayılan ışın demetinin, prizma yardımıyla tek bir dalga boyundaki ışınmaya (tek renkli ışın) dönüştürülmesine dayanır. Böylece, tek bir dalga boyuna sahip ışın elde edilmiş

olur. Son zamanlarda kullanılan farklı dalga boyuna sahip lazer kaynaklarının kullanılması spektroskopik ölçümlerde büyük kolaylık sağlamaktadır. Ölçümü yapılacak örnek üzerine gönderilen ışımın, daha önce belirtildiği gibi bir kısmı saçılır, bir kısmı ise örnekten geçer ya da madde tarafından soğurulur. Örnekten saçılan ışığın şiddeti, algılayıcı tarafından algılanır ve bilgisayara, elektrik sinyali olarak gönderilir (Siebert, 2008). Çalışmamızda kullanılan μ -Raman spektrometresi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Bölümü'ndeki Spektroskopi Laboratuvarı'nda bulunan Jasco NRS-3100 mikro-Raman spektrometresidir. Şekil 4.3'de Jasco NRS-3100 mikro-Raman spektrometresinin dış görünüşü ve Şek. 4.4'de ise, şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.3. Jasco NRS-3100 mikro-Raman spektrofotometresinin dış görünüşü

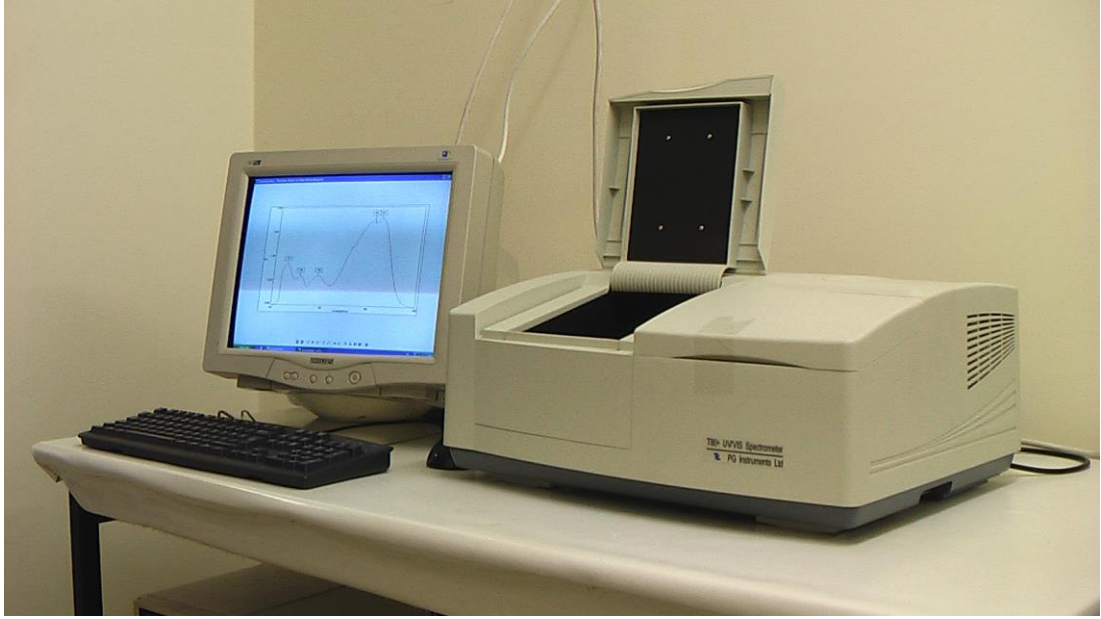


Şekil 4.4. Mikro-Raman spektrofotometresinin iç düzeneğinin şematik gösterimi

4.1.4. Mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis.) spektrometresi

Bu çalışmada kullanılan tüm örneklerimizin mor ötesi görünür bölge soğurma spektrumları, bir PG Instrument T80+ Ultraviolet spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

UV-Vis. spektrometresi, döteryum ve tungsten lamba kaynağı olmak üzere iki kaynak, aynalar, monokromatör, ışın bölücü ve kuvars ve camdan yapılan hücreleri kullanmak üzere, örnek ve referans hücrelerini içermektedir. Ayrıca, bir katı tutucu, film ve polimer gibi örneklerin elektron geçiş soğurmalarını almak için de kullanılabilir.



Şekil 4.5. PG Instrument T80+ Ultraviolet spektrofotometresinin dış görünüşü

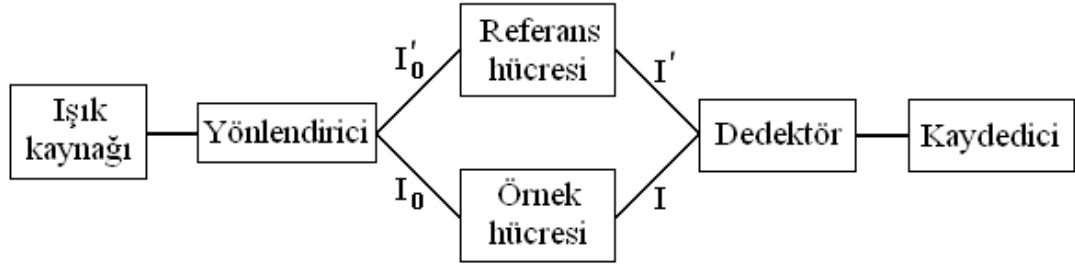
Mor ötesi ve görünür bölge spektrometresi dört ana kısımdan oluşur.

i. Işın kaynağı: Mor ötesi ve görünür bölge için iki tür ışık kaynağı kullanılır. Mor ötesi bölgesinin taranmasında döteryum lambası kullanılır ve 185 nm ile 390 nm aralığındanda tarama yapar. Görünür bölgenin taranmasında ise tungsten lambası kullanılır ve 350 nm ile 800 nm aralığında tarama yapar. Cihaz tarama yaparken lambalar otomatik olarak değişir.

ii. Yönlendirici: Kuvarstan yapılmış prizma ya da kırınım ızgarası kullanılır.

iii. Dedektör: Fotoelektrik tüp ya da foto çoğaltıcı tüp kullanılır. Örneğin belli bir frekansta soğurma yapması sonucu, örnekten gelen ve referans ışımaya demetleri arasındaki fark dedektörde alternatif akım sinyaline çevrilir.

iv. Kaydedici: Dedektörde çevrilen alternatif akım sinyalini kaydetmeye yarayan sistemdir.



Şekil 4.6. Mor ötesi ve görünür bölge spektrometresinin iç düzeneğinin şematik gösterimi

Işıma kaynağından çıkan ışın, 1. aynadan yansıdıktan sonra, 1. yarıktan, kırınım ızgarasından ve 2. yarıktan geçtikten sonra fitreye gelir. Filtreden çıkan ışın, 2. aynadan yansıyarak ışın bölücü aynaya gelir. Işın burada tüm özellikleri aynı olan iki eşit ışına ayrılır. Bu ışıklardan biri referans hücreden diğeri ise örnek hücrenden geçerek mercekler tarafından detektöre odaklanır. Maddenin belli bir frekansta soğurma yapması sonucu, maddeden ve referanstan geçen ışın demetlerinin şiddetleri arasındaki fark, detektörde alternatif akım sinyaline çevrilerek, soğurma bandı olarak görülür.

4.1.5. Örneklerin hazırlanması

Çalışmamızda kullanılan ve antioksidan özellik gösteren 1-asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) moleküllerinin sentezi Kars Kafkas Üniversitesi Kimya bölümü araştırmacılar tarafından sentezlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan metal halidler ve bu metal halidlerle tepkimeye girecek olan ligand molekülleri, kimyasal firmalarından satın alınmıştır ve herhangi bir başka saflaştırma işlemine tabii tutulmaksızın kullanılmışlardır. Kimyasalların adı, markaları ve saflık dereceleri aşağıda belirtilmiştir.

2,2'-Ditiyodipiridin (DTDP) (Sigma-Aldrich, %95), 2-tiyofengiloksilik asit (TFGA) (Aldrich, %95), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, %99), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, %99) ve ZnCl_2 (Merck, %99).

Çalışmamızda kullanılan bütün bileşiklerin kırmızıaltı spektrumları KBr diskinde pellet yapılarak kaydedilirken mikro-Raman spektrumları hiçbir hazırlık yapmadan doğrudan cihaza verilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bileşiklerin mor ötesi görünür bölge spektrumları çözücü içinde kaydedilmiştir.

4.1.5.1. 2,2'-Ditiyodipiridin (DTDP) örneklerinin hazırlanması

Önce, MCl_2 ($M = Co, Cu$ ve Zn)'nin her biri 1 mmol'ü 5 ml etil alkolde çözdürüldü. Katı fazda olan ve 5 ml etil alkolle çözeltisi hazırlanan DTDP'nin 1 mmol'ü, metal tuzlarının çözeltilerinin her birinin 1 mmol'üne ayrı ayrı ilave edilerek 4 saat boyunca karıştırıldılar. 4 saatin sonunda elde edilen karışımların içindeki çökelti süzüldü, iki kez etil alkolle yıkandı ve oda sıcaklığında kurutmaya bırakıldılar. Elde edilen ve $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$, $Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ve $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ bileşiklerin renkleri, sırasıyla, mavi, açığı mor ve beyaz olmuştur. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları (Deneysel / Hesaplanan) aşağıda verilmiştir.

Örnekler	C	H	N	S
$Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$	35.65 / 34.30	2.46 / 2.30	7.34 / 8.00	15.75 / 18.31
$Cu(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$	34.94 / 33.86	2.40 / 2.27	7.81 / 7.90	18.12 / 18.08
$Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$	34.75 / 33.68	2.34 / 2.26	7.63 / 7.86	16.71 / 17.98

4.1.5.2. 2-Tiyofengiloksilik asit (TFGA) örneklerinin hazırlanması

Önce katı fazda olan 2-tiyofengiloksilik asit (TFGA), saf suda 28 KHz'lik ultrasonik karıştırıcı ile 10 dakika süre ile karıştırılarak çözeltisi elde edilmiştir. Ayrıca, 5 ml saf suda MCl_2 ($M = Co$ ve Zn)'nin her birinin çözünmesi sağlanmıştır. Sonra, 2-tiyofengiloksilik asitin 2 mmol'ü, her bir metal tuzlarının 1 mmol'üne ilave edilerek 4 saat boyunca karıştırılmışlardır. 4 saatin sonunda elde edilen karışımların içindeki çökelti süzüldü, saf su ile iki kez yıkandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmışlardır. Elde edilen bileşiklerin renkleri, $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ için kirli beyaz ve $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ için sarıdır. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları (Deneysel / Hesaplanan) aşağıda verilmiştir.

Örnekler	C	H	S
Co(C ₆ H ₄ O ₃ S) ₂ Cl ₂	33.47 / 32.60	3.12 / 2.82	13.95 / 14.50
Zn(C ₆ H ₄ O ₃ S) ₂ Cl ₂	32.18 / 32.13	2.45 / 2.80	13.07 / 14.30

4.2. Kuramsal

Bilgisayar teknolojisindeki hızlı gelişim, hesaplamalı molekül spektroskopisinde benzetişim ya da simülasyon yönteminin kullanımını arttırmıştır. Bu yöntem, molekül yapısını, kimyasal tepkimeleri ve spektral büyüklükleri belirlemede kullanılır ve temelde, molekül mekaniği ve molekülün elektron yapısı kuramı olarak iki ayrı hesaplamayı içerir. Molekül yapısının, en düşük enerjili ya da en kararlı durumunun geometrisini bulmak, geometrik optimizasyon olarak adlandırılır. Klasik mekanik çerçevesinde ele alınan bu hesaplamada, enerjinin atomun koordinatlarına göre birinci türevi yani, gradiyenti kullanılır. Molekül geometrisinin optimizasyonu ile moleküldeki atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları hesaplanırlar ve genellikle X-ışını tekniğiyle yapılan çalışmalardan bu büyüklüklerin deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırmalarını yapmak mümkündür. Molekülün elektron yapısı yöntemleri ise, kuantum mekaniğinin kurallarını temel alır. Günümüzde, molekülün elektron yapısı yöntemlerinin üçüncü bir sınıfı olarak nitelendirilen ve yaygın olarak Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (Density Functional Theory), DFT, kullanıma girmiştir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirdiğimiz hesaplamalar, Gaussian 03 ve 09 ve GaussView 05 (Frisch vd., 2003 ve 2009; Dennington vd., 2009) paket programının içerdiği pek çok değişik kuram düzeyinden, DFT yöntemi çerçevesinde, Becke tipi 3-parametrelili Lee-Yang-Parr korelasyon (B3LYP) modeli kullanılmıştır (Lee vd., 1988; Becke, 1993). Kuramsal hesaplamalarımızda, DFT/B3LYP yönteminde, örneklerimizin geometrik optimizasyonlarının, titreşim frekanslarının, HOMO-LUMO enerji düzeylerinin ve MEP yüzeylerinin çizimlerinde ve bazı termodinamik parametrelerinin hesaplanmasında, saf maddeler için 6-31G(d) (antioksidanlar için), 6-311++G(d,p) (DTDP ligand molekülü için) ve 6-311++G(d,p) (TFGA ligand molekülü için) ve oluşturulan metal kompleks bileşikler için LanL2DZ baz setleri kullanılmıştır. Hesaplanan titreşim frekansların harmonik frekanslar olması ve bu yüzden anharmonikliğin ihmal edilmesi, hesaplama yapılan temel setlerdeki bazı eksiklikler ve elektronlar korelasyonlarının ihmal edilmesi gibi nedenlerden dolayı hesaplanan titreşim

frekansları bazı skala faktörleri ile çarptık (Foresman ve Frish, 1993; Gökce ve Bahçeli, 2012). Tezde kullanılan skala faktörleri aşağıda verilmiştir (Foresman ve Frish, 1993; Scott ve Radom, 1996; Johnson, 2011).

i. B3LYP/6-31G(d) için 1700-4000 cm^{-1} arasındaki dalgasayıları 0.9612 ile ve 1700 cm^{-1} 'in altındaki dalgasayıları 1.0013 ile çarpıldı.

ii. B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700-4000 cm^{-1} arasındaki dalgasayıları 0.958 ile ve 1700 cm^{-1} 'in altındaki dalgasayıları 0.983 ile çarpıldı.

iii. B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700-4000 cm^{-1} arasındaki dalgasayıları 0.955 ile ve 1700 cm^{-1} 'in altındaki dalgasayıları 0.977 ile çarpıldı.

iv. B3LYP/6-311++G(d,p) için 1700-4000 cm^{-1} arasındaki dalgasayıları 0.958 ile ve 1700 cm^{-1} 'in altındaki dalgasayıları 0.983 ile çarpıldı.

vi. B3LYP/LanL2DZ için tüm dalgasayıları 0.9612 ile çarpıldı.

Hesaplanan temel titreşim frekanslarının atamaları VEDA4 programı kullanılarak toplam enerji dağılımı (TED) cinsinden yapılmıştır (Jamroz, 2004).

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

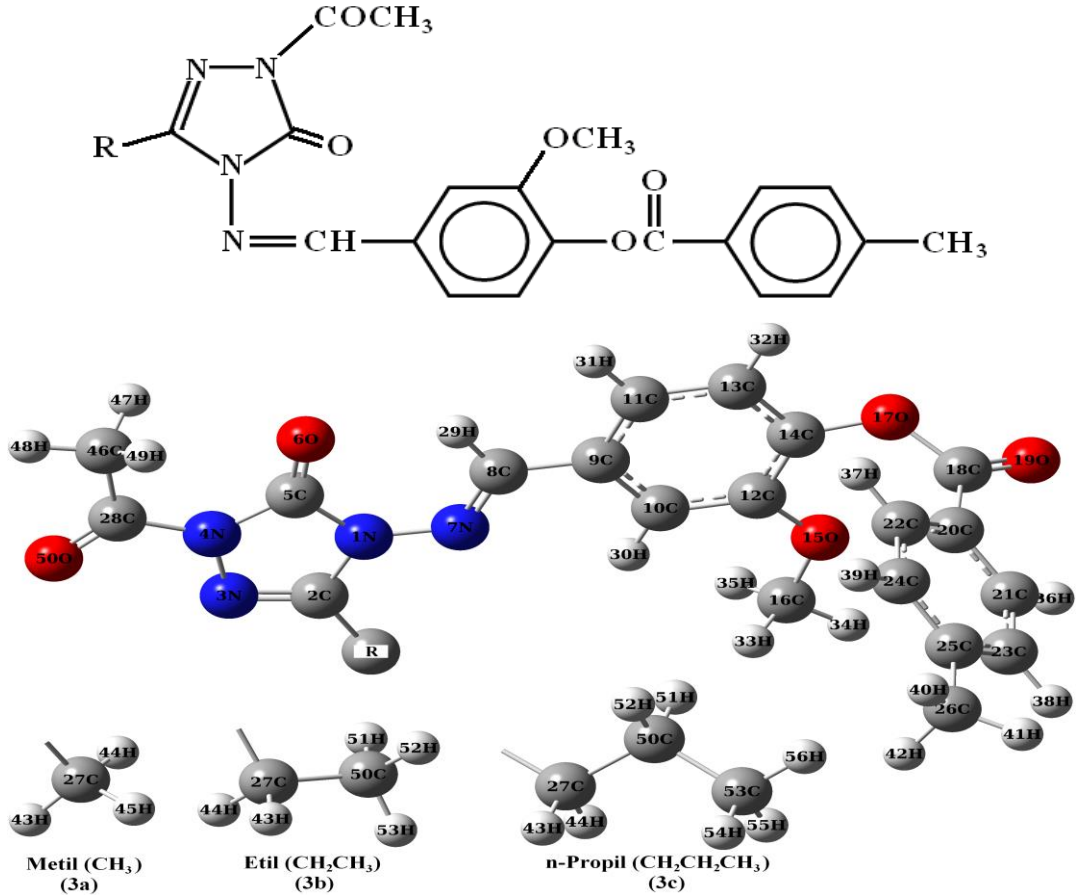
5.1. Antioksidan 1-Asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) Antioksidan Moleküllerinin İncelenmesi

Çalışmamızda kullanılan ve antioksidan özellik gösteren 1-asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) molekülleri daha önce Kars Kafkas Üniversitesi Kimya bölümü araştırmacılar tarafından sentezlendiğinden, kuantum kimyasal incelemeleri, yani, optimize edilmiş molekül yapıları, titreşim dalgasayıları ve atamaları, mor ötesi görünür bölge spektroskopik parametreleri, HOMO, LUMO, MEP, NBO ve NLO analizleri ile, termodinamik özellikleri ve atom yüklerinin hesaplamaları DFT/B3LYP metodu ile 6-31G(d) baz seti kullanılarak molekülün taban durumunda yapılmıştır.

5.1.1. **3a, 3b ve 3c moleküllerinin molekül yapıları**

1-Asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülleri (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) moleküllerinin kimyasal yapısı ve optimize edilmiş molekül yapıları Şek. 5.1’de verilmiştir. Ayrıca 3a, 3b ve 3c moleküllerinin B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış molekül geometrik parametreleri sırasıyla Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3’te verilmiştir. Behsedilen çizelgelerden de görüleceği üzere, 3a, 3b ve 3c bileşikleri için triazol halkası içindeki C-N, C=N ve N-N bağ uzunlukları sırasıyla 1.390-1.406 Å, 1.295 Å ve 1.393-1.394 Å arasında hesaplanmıştır. Benzer biçimde, alifatik gruplar içindeki C=N ve N-N bağ uzunlukları her üç molekül için sırasıyla, 1.376 Å ve 1.291 Å olarak bulunmuştur. Triazol halkasına bağlı O6 atomu için C5=O6 bağ uzunluğu her üç molekül için 1.222 Å olarak hesaplanırken, alifatik gruplar içinde mevcut olan C18=O19 ve C28=O50 bağ uzunlukları sırasıyla, 1.204 Å ve 1.208 Å olarak bulunmuştur. Aromatik ve alifatik gruplara bağlı C=O bağ uzunlukları arasındaki bu farklılık halka üzerindeki yük yoğunluğu, oksijen atomunun halka içindeki bağlanma yeri ve halka büyüklüğü gibi etkilerden kaynaklanmaktadır. Her üç molekülde de fenil halkaları içindeki C-C bağ uzunlukları

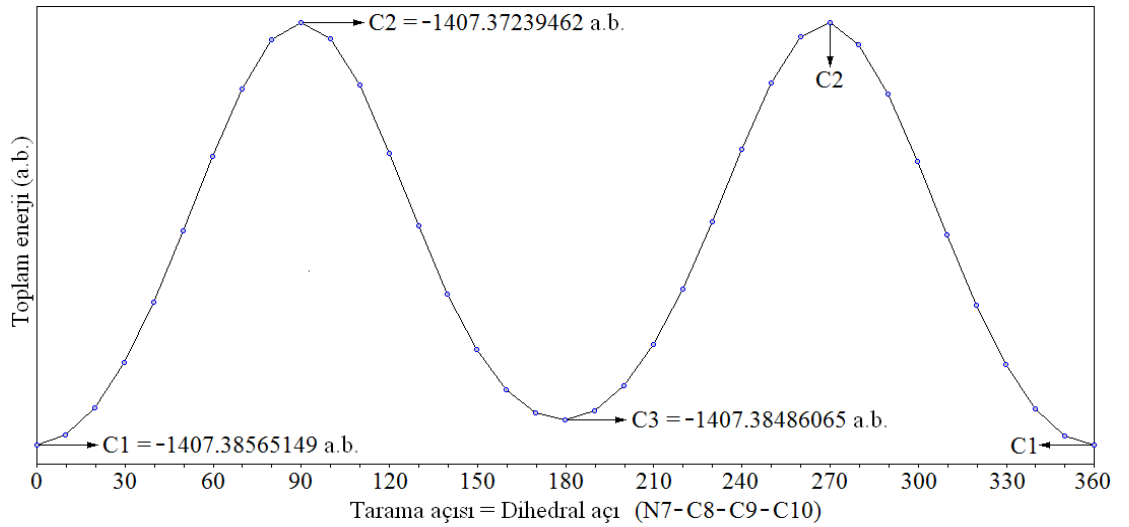
1.390-1.417 Å değerleri arasında bulunmuştur. -CH, -CH₂ (etil) -CH₃ (metil), gruplarının bağlı olduğu atomlarda bağ uzunlukları diğer bağ uzunluklarına kıyasla daha büyük olarak hesaplanmıştır. Örneğin, C2-C27, C8-C9, C18-C20, C25-C26 ve C28-C46 bağ uzunlukları her üç molekül için hesaplanan C-C bağ uzunlukları içinde en uzun bağlar olarak bulunmuş ve bu bağ uzunluklarının değerleri sırasıyla, 1.487-1.495 Å, 1.462 Å, 1.489 Å, 1.510 Å ve 1.510 Å değerlerinde hesaplanmıştır. Benzer biçimde, metil grubunun bağlı olduğu bir başka bağ uzunluğu olan O15-C16 (3a, 3b ve 3c için 1.421 Å) bağ uzunluğu, C12-O15 (3a, 3b ve 3c için 1.359 Å), C14-O17 (3a, 3b ve 3c için 1.375 Å) ve O17-C18 (3a, 3b ve 3c için 1.394 Å) bağ uzunluklarından daha uzundur. Bu durum metil ve etil gruplarına bağlı olan grupların arasındaki elektron yoğunluğunun az olması yani elektron yoğunluğunun genellikle metil ve etilin hidrojenleri üzerinde daha fazla lokalize olması bu bağları diğer bağlarda uzun yapmaktadır.



Şekil 5.1. 1-Asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on moleküllerinin (R = Metil (3a), etil (3b) ve n-propil (3c)) yapıları

3a, 3b ve 3c molekülleri için C2-N1-N7-C8 ve N7-C8-C9-C10 dihedral açı değerleri yaklaşık olarak 0° ve 180° olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden N1-N7 ve C8-C9 ile birbirine bağlı olan iki grup düzlemseldir. Fakat, 3a, 3b ve 3c molekülleri için C14-O17-C18-C20 dihedral açı değerleri sırasıyla, -42.219° , $-41,992^\circ$ ve -42.187° olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler O17-C18 ile birbirine bağlı olan grupların molekülün düzlemsel olmadığını göstermektedir. Yani, 3a, 3b ve 3c molekülleri düzlemsel bir yapıya sahip değildir.

3a molekülü için N7-C8-C9-C10 dihedral açı değeri 0.527° olarak hesaplanmıştır. 3a molekülünün potansiyel enerji yüzeyi $0-360^\circ$ arasında 10° lik adımlar halinde çevirilerek elde edilmiş ve Şek. 5.2’de verilmiştir. Şekil 5.2’den görüleceği üzere 3a molekülü 3 konformasyon haline sahiptir. 3a molekülünün C1, C2 ve C3 konformerlerinin toplam enerjileri sırasıyla, -1407.38565149 a.b., -1407.37239462 a.b. ve -1407.38486065 a.b.’dir. Bu durumda en kararlı konformer molekülün C1 haline aittir. Konformasyon analizi sadece 3a molekülü için yapılmış ve molekülün en kararlı yapısı elde edilmiştir. Sonra en kararlı yapı üzerinden bütün hesaplar yapılmıştır. 3b ve 3c molekülleri 3a molekülüne benzer yapıya sahip olduklarından bu moleküller için konformasyon analizleri yapılmamıştır. 3b ve 3c için hesaplamalar 3a’nın C1 konformeri olduğu için bu yapıların tüm hesapları en kararlı konformer üzerinden yapılmıştır.



Şekil 5.2. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülünün N7-C8-C9-C10 dihedral açısı etrafındaki potansiyel enerji yüzeyi

Çizelge 5.1. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülünün (**3a**) hesaplanmış geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)	B3LYP	Bağ açıları (°)	B3LYP	Dihedral açıları (°)	B3LYP
N1-C2	1.390	C2-N1-C5	108.259	N1-C2-N3-N4	-0,041
N1-C5	1.406	C2-N1-N7	120.959	N1-C2-C27-H43	179,893
N1-N7	1.376	C5-N1-N7	130.780	N3-N4-C28-O50	0,087
C2-N3	1.295	N1-C2-N3	112.029	N3-N4-C28-C46	-179,918
C2-C27	1.487	N1-C2-C27	123.139	N4-C28-C46-H47	59,321
N3-N4	1.394	N3-C2-C27	124.832	C5-N1-N7-C8	-0,949
N4-C5	1.399	C2-N3-N4	105.202	O6-C5-N1-N7	0,386
N4-C28	1.428	N3-N4-C5	112.341	O6-C5-N4-C28	0,052
C5-O6	1.222	N3-N4-C28	118.993	N7-N1-C5-N4	-179,564
N7-C8	1.291	C5-N4-C28	128.666	N7-C8-C9-C10	0,527
C8-C9	1.462	N1-C5-N4	102.169	C8-C9-C10-H30	0,675
C8-H29	1.088	N1-C5-O6	128.098	C10-C9-C11-C13	-0,724
C9-C10	1.409	N4-C5-O6	129.733	C10-C12-C14-C13	-2,022
C9-C11	1.400	N1-N7-C8	119.034	C11-C13-C14-O17	175,629
C10-C12	1.390	N7-C8-C9	120.353	C12-C14-O17-C18	-45,056
C10-H30	1.083	N7-C8-H29	122.164	C12-O15-C16-H33	-61,134
C11-C13	1.394	C9-C8-H29	117.483	C14-O17-C18-O19	143,088
C11-H31	1.086	C8-C9-C10	121.915	C14-O17-C18-C20	-42,219
C12-C14	1.417	C8-C9-C11	118.623	O15-C12-C14-O17	3,718
C12-O15	1.359	C10-C9-C11	119.462	O17-C18-C20-C21	160,411
C13-C14	1.390	C9-C10-C12	120.628	O17-C13-C14-H32	-4,039
C13-H32	1.085	C9-C10-H30	118.429	C18-C20-C21-C23	177,384
C14-O17	1.375	C12-C10-H30	120.939	C18-C20-C22-H37	2,339
O15-C16	1.421	C9-C11-C13	120.184	O19-C18-C20-C21	-25,250
C16-H33	1.097	C9-C11-H31	119.931	C20-C21-C23-C25	-1,018
C16-H34	1.091	C13-C11-H31	119.885	C23-C25-C26-H40	160,071
C16-H35	1.097	C10-C12-C14	119.226	H36-C21-C23-H38	-0,784
O17-C18	1.395	C10-C12-O15	125.293		
C18-O19	1.204	C14-C12-O15	115.480		
C18-C20	1.489	C11-C13-C14	120.294		
C20-C21	1.403	C11-C13-H32	121.373		
C20-C22	1.400	C14-C13-H32	118.332		
C21-C23	1.389	C12-C14-C13	120.179		
C21-H36	1.085	C12-C14-O17	121.506		
C22-C24	1.394	C13-C14-O17	118.046		
C22-H37	1.084	C12-O15-C16	118.537		
C23-C25	1.404	O15-C16-H33	111.283		
C23-H38	1.088	O15-C16-H34	105.696		
C24-C25	1.400	O15-C16-H35	111.213		
C24-H39	1.087	H33-C16-H34	109.602		
C25-C26	1.510	H33-C16-H35	109.471		
C26-H40	1.095	H34-C16-H35	109.498		
C26-H41	1.096	C14-O17-C18	124.018		
C26-H42	1.098	C17-C18-O19	117.796		
C27-H43	1.092	C17-C18-C20	118.034		
C27-H44	1.095	C19-C18-C20	123.939		
C27-H45	1.095	C18-C20-C21	117.366		
C28-C46	1.510	C18-C20-C22	123.506		
C28-O50	1.208	C21-C20-C22	118.985		
C46-H47	1.094	C20-C21-C23	120.417		
C46-H48	1.091	C20-C21-H36	118.711		

Çizelge 5.1. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülünün (**3a**) hesaplanmış geometrik parametreleri (Devam)

C46-H49	1.094	C23-C21-H36	120.871		
		C20-C22-C24	120.159		
		C20-C22-H37	120.421		
		C24-C22-H37	119.408		
		C21-C23-C25	121.045		
		C21-C23-H38	119.519		
		C25-C23-H38	119.433		
		C22-C24-C25	121.250		
		C22-C24-H39	119.296		
		C25-C24-H39	119.454		
		C23-C25-C24	118.123		
		C23-C25-C26	120.754		
		C24-C25-C26	121.121		
		C25-C26-H40	111.531		
		C25-C26-H41	111.418		
		C25-C26-H42	111.053		
		H40-C26-H41	108.137		
		H40-C26-H42	107.401		
		H41-C26-H42	107.094		
		C2-C27-H43	108.601		
		C2-C27-H44	110.880		
		C2-C27-H45	110.874		
		H43-C27-H44	109.500		
		H43-C27-H45	109.532		
		H44-C27-H45	107.436		
		N4-C28-C46	115.983		
		N4-C28-O50	119.691		
		C46-C28-O50	124.326		
		C28-C46-H47	111.272		
		C28-C46-H48	107.259		
		C28-C46-H49	111.280		
		H47-C46-H48	110.335		
		H47-C46-H49	106.379		
		H48-C46-H49	110.355		

Çizelge 5.2. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülünün (**3b**) hesaplanmış geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)	B3LYP	Bağ açıları (°)	B3LYP	Dihedral açıları (°)	B3LYP
N1-C2	1.391	C2-N1-C5	108.310	N1-C2-N3-N4	-0.020
N1-C5	1.405	C2-N1-N7	121.031	N1-C2-C27-H43	-56.728
N1-N7	1.376	C5-N1-N7	130.658	N1-C2-C27-C50	-179.869
C2-N3	1.295	N1-C2-N3	111.871	C2-C27-C50-H53	179.881
C2-C27	1.495	N1-C2-C27	122.841	N3-N4-C28-O49	0.143
N3-N4	1.393	N3-C2-C27	125.288	N3-N4-C28-C45	-179.841
N4-C5	1.399	C2-N3-N4	105.335	N4-C28-C45-H47	179.911
N4-C28	1.428	N3-N4-C5	112.305	C5-N1-N7-C8	-0.735
C5-O6	1.222	N3-N4-C28	119.017	O6-C5-N1-N7	0.193
N7-C8	1.291	C5-N4-C28	128.679	O6-C5-N4-C28	0.058
C8-C9	1.462	N1-C5-N4	102.180	N7-N1-C5-N4	-179.761
C8-H29	1.088	N1-C5-O6	128.142	N7-C8-C9-C10	0.619
C9-C10	1.409	N4-C5-O6	129.678	C8-C9-C10-H30	0.629
C9-C11	1.400	N1-N7-C8	119.053	C10-C9-C11-C13	-0.727
C10-C12	1.390	N7-C8-C9	120.385	C10-C12-C14-C13	-2.048
C10-H30	1.083	N7-C8-H29	122.153	C11-C13-C14-O17	175.565
C11-C13	1.394	C9-C8-H29	117.461	C12-C14-O17-C18	-44.716
C11-H31	1.086	C8-C9-C10	121.944	C12-O15-C16-H33	-61.297
C12-C14	1.417	C8-C9-C11	118.592	C14-O17-C18-O19	143.327
C12-O15	1.359	C10-C9-C11	119.463	C14-O17-C18-C20	-41.992
C13-C14	1.390	C9-C10-C12	120.626	O15-C12-C14-O17	3.804
C13-H32	1.085	C9-C10-H30	118.422	O17-C18-C20-C21	161.183
C14-O17	1.375	C12-C10-H30	120.947	O17-C14-C13-H32	-4.095
O15-C16	1.421	C9-C11-C13	120.188	C18-C20-C21-C23	177.439
C16-H33	1.097	C9-C11-H31	119.927	C18-C20-C22-H37	2.265
C16-H34	1.091	C13-C11-H31	119.884	O19-C18-C20-C21	-24.490
C16-H35	1.097	C10-C12-C14	119.219	C20-C21-C23-C25	-0.967
O17-C18	1.394	C10-C12-O15	125.285	C23-C25-C26-H40	155.536
C18-O19	1.204	C14-C12-O15	115.495	H36-C21-C23-H38	-0.765
C18-C20	1.489	C11-C13-C14	120.288		
C20-C21	1.403	C11-C13-H32	121.392		
C20-C22	1.401	C14-C13-H32	118.319		
C21-C23	1.389	C12-C14-C13	120.187		
C21-H36	1.085	C12-C14-O17	121.582		
C22-C24	1.394	C13-C14-O17	117.955		
C22-H37	1.084	C12-O15-C16	118.487		
C23-C25	1.404	O15-C16-H33	111.297		
C23-H38	1.088	O15-C16-H34	105.700		
C24-C25	1.401	O15-C16-H35	111.182		
C24-H39	1.087	H33-C16-H34	109.599		
C25-C26	1.510	H33-C16-H35	109.458		
C26-H40	1.095	H34-C16-H35	109.529		
C26-H41	1.095	C14-O17-C18	124.241		
C26-H42	1.098	O17-C18-O19	117.720		
C27-H43	1.098	O17-C18-C20	118.160		
C27-H44	1.098	O19-C18-C20	123.887		
C27-C50	1.531	C18-C20-C21	117.250		
C28-C45	1.510	C18-C20-C22	123.639		
C28-O49	1.208	C21-C20-C22	118.970		
C45-H46	1.094	C20-C21-C23	120.436		

Çizelge 5.2. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülünün (**3b**) hesaplanmış geometrik parametreleri (Devam)

C45-H47	1.091	C20-C21-H36	118.707		
C45-H48	1.094	C23-C21-H36	120.856		
C50-H51	1.094	C20-C22-C24	120.152		
C50-H52	1.094	C20-C22-H37	120.446		
C50-H53	1.095	C24-C22-H37	119.390		
		C21-C23-C25	121.041		
		C21-C23-H38	119.525		
		C25-C23-H38	119.431		
		C22-C24-C25	121.260		
		C22-C24-H39	119.300		
		C25-C24-H39	119.439		
		C23-C25-C24	118.120		
		C23-C25-C26	120.824		
		C24-C25-C26	121.054		
		C25-C26-H40	111.533		
		C25-C26-H41	111.454		
		C25-C26-H42	111.024		
		H40-C26-H41	108.160		
		H40-C26-H42	107.311		
		H41-C26-H42	107.151		
		C2-C27-H43	108.241		
		C2-C27-H44	108.259		
		C2-C27-C50	112.909		
		H43-C27-H44	105.307		
		H43-C27-C50	110.882		
		H44-C27-C50	110.911		
		N4-C28-C45	115.980		
		N4-C28-O49	119.715		
		C45-C28-O49	124.305		
		C28-C45-H46	111.263		
		C28-C45-H47	107.267		
		C28-C45-H48	111.270		
		H46-C45-H47	110.356		
		H46-C45-H48	106.371		
		H47-C45-H48	110.353		
		C27-C50-H51	111.194		
		C27-C50-H52	111.166		
		C27-C50-H53	109.851		
		H51-C50-H52	107.478		
		H51-C50-H53	108.530		
		H52-C50-H53	108.527		

Çizelge 5.3. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülünün (3c) hesaplanmış geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)	B3LYP	Bağ açıları (°)	B3LYP	Dihedral açıları (°)	B3LYP
N1-C2	1.392	C2-N1-C5	108.332	N1-C2-N3-N4	0.030
N1-C5	1.405	C2-N1-N7	121.021	N1-C2-C27-H43	-56.556
N1-N7	1.375	C5-N1-N7	130.647	N1-C2-C27-C50	-179.745
C2-N3	1.295	N1-C2-N3	111.836	C2-C27-C50-C52	58.069
C2-C27	1.494	N1-C2-C27	122.756	C2-C27-C50-C53	-179.671
N3-N4	1.393	N3-C2-C27	125.408	C27-C50-C53-H56	-179.785
N4-C5	1.399	C2-N3-N4	105.347	N3-N4-C28-O49	0.085
N4-C28	1.428	N3-N4-C5	112.305	N3-N4-C28-C45	-179.909
C5-O6	1.222	N3-N4-C28	119.001	N4-C28-C46-H47	-179.990
N7-C8	1.291	C5-N4-C28	128.694	C5-N1-N7-C8	0.332
C8-C9	1.462	N1-C5-N4	102.180	O6-C5-N1-N7	-0.156
C8-H29	1.088	N1-C5-O6	128.133	O6-C5-N4-C28	-0.047
C9-C10	1.409	N4-C5-O6	129.687	N7-N1-C5-N4	179.911
C9-C11	1.400	N1-N7-C8	119.102	N7-C8-C9-C10	1.177
C10-C12	1.390	N7-C8-C9	120.335	C8-C9-C10-H30	0.745
C10-H30	1.083	N7-C8-H29	122.171	C10-C9-C11-C13	-0.810
C11-C13	1.394	C9-C8-H29	117.494	C10-C12-C14-C13	-2.132
C11-H31	1.086	C8-C9-C10	121.897	C11-C13-C14-O17	175.648
C12-C14	1.417	C8-C9-C11	118.646	C12-C14-O17-C18	-44.641
C12-O15	1.359	C10-C9-C11	119.456	C12-O15-C16-H33	-61.160
C13-C14	1.390	C9-C10-C12	120.644	C14-O17-C18-O19	143.174
C13-H32	1.085	C9-C10-H30	118.414	C14-O17-C18-C20	-42.187
C14-O17	1.375	C12-C10-H30	120.937	O15-C12-C14-O17	3.660
O15-C16	1.421	C9-C11-C13	120.179	O17-C18-C20-C21	161.417
C16-H33	1.097	C9-C11-H31	119.930	O17-C13-C14-H32	-4.034
C16-H34	1.091	C13-C11-H31	119.891	C18-C20-C21-C23	177.366
C16-H35	1.097	C10-C12-C14	119.211	C18-C20-C22-H37	2.311
O17-C18	1.394	C10-C12-O15	125.282	O19-C18-C20-C21	-24.301
C18-O19	1.204	C14-C12-O15	115.507	C20-C21-C23-C25	-0.965
C18-C20	1.489	C11-C13-C14	120.298	C23-C25-C26-H40	158.653
C20-C21	1.403	C11-C13-H32	121.383	H36-C21-C23-H38	-0.767
C20-C22	1.401	C14-C13-H32	118.318		
C21-C23	1.389	C12-C14-C13	120.181		
C21-H36	1.085	C12-C14-O17	121.583		
C22-C24	1.394	C13-C14-O17	117.963		
C22-H37	1.084	C12-O15-C16	118.504		
C23-C25	1.404	O15-C16-H33	111.283		
C23-H38	1.088	O15-C16-H34	105.699		
C24-C25	1.400	O15-C16-H35	111.210		
C24-H39	1.087	H33-C16-H34	109.606		
C25-C26	1.510	H33-C16-H35	109.460		
C26-H40	1.095	H34-C16-H35	109.508		
C26-H41	1.095	C14-O17-C18	124.237		
C26-H42	1.098	O17-C18-O19	117.716		
C27-H43	1.099	O17-C18-C20	118.168		
C27-H44	1.099	O19-C18-C20	123.881		
C27-C50	1.534	C18-C20-C21	117.239		
C28-C45	1.510	C18-C20-C22	123.650		
C28-O49	1.208	C21-C20-C22	118.968		
C45-H46	1.094	C20-C21-C23	120.437		
C45-H47	1.091	C20-C21-H36	118.697		

Çizelge 5.3. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülünün (3e) hesaplanmış geometrik parametreleri (Devam)

C45-H48	1.094	C23-C21-H36	120.865		
C50-H51	1.096	C20-C22-C24	120.154		
C50-H52	1.096	C20-C22-H37	120.455		
C50-C53	1.531	C24-C22-H37	119.378		
C53-H54	1.097	C21-C23-C25	121.040		
C53-H55	1.097	C21-C23-H38	119.522		
C53-H56	1.095	C25-C23-H38	119.436		
		C22-C24-C25	121.260		
		C22-C24-H39	119.297		
		C25-C24-H39	119.442		
		C23-C25-C24	118.121		
		C23-C25-C26	120.772		
		C24-C25-C26	121.105		
		C25-C26-H40	111.535		
		C25-C26-H41	111.431		
		C25-C26-H42	111.050		
		H40-C26-H41	108.140		
		H40-C26-H42	107.375		
		H41-C26-H42	107.102		
		C2-C27-H43	108.349		
		C2-C27-H44	108.335		
		C2-C27-C50	113.351		
		H43-C27-H44	105.212		
		H43-C27-C50	110.624		
		H44-C27-C50	110.610		
		N4-C28-C45	115.986		
		N4-C28-O49	119.715		
		C45-C28-O49	124.299		
		C28-C45-H46	111.273		
		C28-C45-H47	107.266		
		C28-C45-H48	111.269		
		H46-C45-H47	110.342		
		H46-C45-H48	106.370		
		H47-C45-H48	110.362		
		C27-C50-H51	109.247		
		C27-C50-H52	109.230		
		C27-C50-C53	111.941		
		H51-C50-H52	105.892		
		H51-C50-C53	110.199		
		H52-C50-C53	110.146		
		C50-C53-H54	111.435		
		C50-C53-H55	111.459		
		C50-C53-H56	110.902		
		H54-C53-H55	107.616		
		H54-C53-H56	107.623		
		H55-C53-H56	107.617		

5.1.2. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin titreşim çözümlenmeleri

3a, 3b ve 3c molekülleri sırasıyla 50, 53 ve 56 atoma sahiptirler ve 144, 153 ve 162 temel titreşim frekansları vardır. Bütün moleküller C_1 nokta grubuna aittir ve tüm titreşim frekanslarının hem IR hemde Raman bandları aktiftir. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları, atamaları, IR şiddetleri ve Raman saçılma aktiflikleri sırasıyla Çizelge 5.4, Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6 içinde verilmiştir. Ayrıca tüm moleküller için deneysel ve hesaplanmış IR ve Raman spektrumları sırasıyla, 3a molekülü için Şek. 5.3 ve Şek. 5.4'te, 3b molekülü için Şek. 5.5 ve Şek. 5.6'de ve 3c molekülü için ise Şek. 5.7 ve Şek. 5.8'de verilmiştir. Tüm moleküllerin titreşim dalgasayılarının kuantum kimyasal hesaplamaları B3LYP metodu ile 6-31G(d) temel seti ile yapılmıştır.

Aromatik bileşikler ve sp^2 hibritinden oluşmuş =C-H alifatik grupları için C-H titreşim bandları 3000 cm^{-1} 'in üzerinde gözlenir (Bellamy, 1958; Colthup vd., 1964; Varsanyi ve Szöke, 1969; Stuart, 2004; Silverstein vd., 2005; Pavia vd., 2009). 3a molekülü için $3080\text{ (IR)}-3078\text{ (R)}$, $3033\text{ (IR)}-3034\text{ (R)}$ ve $3013\text{ (IR)}-3015\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de, 3b molekülü için 3120 (IR) , $3061\text{ (IR)}-3063\text{ (R)}$ ve $3010\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de ve 3c molekülü için 3119 (IR) , $3085\text{ (IR)}-3084\text{ (R)}$, $3041\text{ (IR)}-3047\text{ (R)}$ ve $3005\text{ (IR)}-3008\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar aromatik halkalar içindeki C-H titreşim frekanslarına atanabilir. Benzer biçimde alifatik =C-H grubunu için C-H gerilme titreşim bandı 3a molekülünde $3056\text{ (IR)}-3058\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de ve 3c molekülünde $3059\text{ (IR)}-3059\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, 3b molekülünde gözlenmemiştir. 3a molekülü içinde $1581\text{ (IR)}-1592\text{ (R)}$, $1450\text{ (IR)}-1454\text{ (R)}$, $1347\text{ (IR)}-1347\text{ (R)}$, $1311\text{ (IR)}-1309\text{ (R)}$, $1258\text{ (IR)}-1260\text{ (R)}$, 1212 (R) ve $1153\text{ (IR)}-1148\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de, 3b molekülü içinde $1578\text{ (IR)}-1598\text{ (R)}$, 1457 (R) , $1312\text{ (IR)}-1319\text{ (R)}$, $1259\text{ (IR)}-1258\text{ (R)}$, ve $1156\text{ (IR)}-1157\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de ve 3c molekülü içinde $1579\text{ (IR)}-1592\text{ (R)}$, 1464 (IR) , $1543\text{ (IR)}-1451\text{ (R)}$, $1309\text{ (IR)}-1311\text{ (R)}$, 1216 (R) ve $1152\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar C-H düzlem içi açı bükülme titreşimlerine atanırken, 3a molekülü için $976\text{ (IR)}-982\text{ (R)}$, $963\text{ (IR)}-964\text{ (R)}$, 862 (IR) , $833\text{ (IR)}-837\text{ (R)}$ ve $820\text{ (IR)}-823\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de, 3b molekülü için 982 (IR) , 957 (IR) , 864 (IR) ve $834\text{ (IR)}-837\text{ (R)}$ ve 3c molekülü için 980 (IR) , $964\text{ (IR)}-968\text{ (R)}$, 860 (IR) ve $842\text{ (IR)}-833\text{ (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar C-H düzlem dışı açı bükülme titreşimlerine atanmıştır. Benzer biçimde alifatik =C-H grubu için düzlem içi açı bükülme titreşimleri 3a molekülü için $1385\text{ (IR)}\text{ cm}^{-1}$ 'de, 3b molekülü

için 1424 (IR)-1420 (R) cm^{-1} 'de ve 3c molekülü için 1417 (IR)-1416 (R) cm^{-1} 'de gözlenirken, düzlem dışı açılı bükülme titreşim bandları her üç molekül için sırasıyla, 1015 (IR) cm^{-1} , 1016 (IR) cm^{-1} ve 1018 (IR) cm^{-1} olarak gözlenmiştir.

3a, 3b ve 3c molekülleri için verilen titreşim frekans çizelgeleri ve deneysel IR ve Raman spektrumları göz önüne alındığında, her üç molekül içinde mevcut olan metil (CH_3) ve etil (CH_2) gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme kipleri, IR ve Raman spektrumlarında 2996 ve 2850 cm^{-1} arasında gözlenen bandlara atanmıştır. IR ve Raman spektrumlarında, 3a molekülü için 1385 ve 1507 cm^{-1} arasında, 3b molekülü için 1376 ve 1519 cm^{-1} arasında ve 3c molekülü için ise 1380 ve 1509 cm^{-1} aralığında gözlenen banlar metil ve etil gruplarının makaslama kiplerine atanmıştır. Benzer biçimde metil ve etil gruplarının sallanma kipleri 3a molekülü için 1071 (IR)-1070 (R), 1123 (IR), 1177 (IR) ve 1201 (IR)-1193 (R) cm^{-1} 'de, 3b molekülü için 790 (R), 972 (IR)-977 (R), 1033 (IR)-1037 (R), 1090 (IR), 1125 (IR), 1178 (IR) ve 1203 (IR)-1204 (R) cm^{-1} 'de ve 3c molekülü için 902 (IR)-906 (R), 1071(R), 1125 (IR), 1145 (R), 1179 (IR) ve 1198 (IR)-1195 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Metil ve etil gruplarının burulma kipleri 400 cm^{-1} 'in altındaki bölgede gözlemlendiği için her üç molekülünün IR spektrumlarında gözlenmemişken Raman spektrumlarında gözlenmiştir (Bellamy, 1958; Colthup vd., 1964; Varsanyi ve Szöke, 1969; Stuart, 2004; Silverstein vd., 2005; Pavia vd., 2009).

Aromatik yapıların CC gerilme bandları 3a, 3b ve 3c molekülleri için sırasıyla, 1631 (IR)-1628 (R), 1611 (IR)-1608 (R), 1463 (IR), 1374 (IR)-1378 (R), 1347 (IR)-1347 (R) ve 1311 (IR)-1309 (R) cm^{-1} , 1628 (IR), 1611 (IR)-1613 (R), 1466 (IR), 1376 (IR)-1377 (R), 1362 ve 1312 (IR) cm^{-1} ve 1621 (IR)-1616 (R), 1611 (IR), 1579 (IR)-1592 (R), 1464 (IR), 1372 (IR) ve 1309 (IR)-1311 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik halkalar içindeki CCC açılı bükülme titreşimleri 3a molekülü için 1028 (IR)-1028 (R), 794 (IR), 740 (IR)-741 (R), 651 (IR)-647 (R) ve 570 (IR)-568 (R) cm^{-1} 'de, 3b molekülü için 1033 (IR)-1037 (R), 818 (IR), 754 (IR)-755 (R) ve 656 (IR) cm^{-1} 'de ve 3c molekülü için 1032 (IR)-1034 (R), 823 (IR), 653 (IR) ve 608 (IR) cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Varghese vd., 2009). Benzer biçimde aromatik halkaların CCCC düzlem dışı açılı bükülme titreşimleri 3a molekülü için 415 (IR)-412 (R), 429 (IR)-429 (R), 468 (IR) ve 474 (IR) cm^{-1} 'de, 3b molekülü için 417 (IR), 431 (IR)-425 (R) ve

471 (IR)-474 (IR) cm^{-1} 'de ve 3c molekülü için 413 (IR), 435 (IR) ve 465 (IR) cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

1,2,4-Triazol halkası ve alifatik gruplar içindeki C=N gerilme bandı 3a, 3b ve 3c moleküllerinin IR ve Raman spektrumları içerisinde sırasıyla, 1693 (IR)-1697 (R) cm^{-1} , 1691 (IR)-1698 (R) cm^{-1} ve 1696 (IR)-1699 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu C=N gerilme bandı bizim B3LYP/6-31G(d) metodu ile yapılan hesaplarımızda her üç molekül için sırasıyla, 1673.16 ve 1687.53 cm^{-1} , 1671.30 ve 1681.83 cm^{-1} ve 1671.79 ve 1681.29 cm^{-1} olarak bulunmuştur. CN gerilme bandları CC titreşim frekansları ile aynı bölge içinde ve diğer bandlarla birleşmiş olarak gözlendiği için bu bandın konumunu belirlemek oldukça zordur. Her üç molekülün IR ve Raman spektrumları içinde gözlenen CN gerilme bandları, titreşim ve atamalar çizelgeleri içinde verilmiştir. Bunlara ek olarak, 3a, 3b ve 3c molekülleri içindeki NN gerilme bandı sırasıyla, 1123 (IR) cm^{-1} , 1125 (IR) cm^{-1} ve 1125 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

C=O gerilme bandları genellikle 1870-1540 cm^{-1} bölgesi içinde güçlü bandlar olarak karşımıza çıkarlar (Silverstein vd., 2005). Verilen bu bölge içinde gözlenen C=O gerilme bandının konumu molekülün fiziksel durumu, oksijen atomuna komşu olan diğer atomların elektriksel ve kütle etkileri, molekül içi ve dışı hidrojen bağı etkileşimleri, aromatik halkaya bağlı oksijenler için halka büyüklüğü ve konjugasyon etkileri gibi özelliklere bağlıdır (Bellamy, 1958; Colthup vd., 1964; Varsanyi ve Szöke, 1969; Stuart, 2004; Silverstein vd., 2005; Pavia vd., 2009). Bu çerçevede, 1,2,4-triazol halkasına bağlı oksijen atomu ile halka içindeki karbon atomuna ait C=O gerilme bandı her üç molekül için sırasıyla, 1744 (IR)-1740 (R) cm^{-1} , 1742 (IR)-1744 (R) cm^{-1} ve 1744 (IR)-1740 (R) cm^{-1} 'de gözlenirken, asetil ve ester grupları için 1766 (IR) cm^{-1} , 1769 (IR) cm^{-1} ve 1767 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Benzer biçimde, CO titreşim bandları 3a molekülü için 1054 (IR), 1201 (IR)-1193 (R), 1258 (IR)-1260 (R) ve 1276 (IR) cm^{-1} , 3b molekülü için 1056 (IR)-1063 (R), 1203 (IR)-1204 (R), 1259 (IR)-1258 (R) ve 1275 (IR) cm^{-1} ve 3c molekülü için 1065 (IR), 1198 (IR)-1195 (R) ve 1263 (IR)-1259 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Çizelge 5.4. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları

Atamalar (TED \geq %10)	Deneysel (cm ⁻¹)		B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış			
	IR	Raman	Frek. (skala edilmemiş)	Frek. (skala edilmiş)	I _{IR}	S _{Raman}
Latis mod	-	-	11.67	11.68	0.267	2.894
Latis mod	-	-	15.31	15.33	0.797	5.241
Latis mod	-	-	31.40	31.44	0.458	7.369
Latis mod	-	-	35.57	35.62	0.848	1.776
Latis mod	-	-	39.64	39.69	0.545	1.850
Latis mod	-	-	50.75	50.82	0.615	3.695
Latis mod	-	-	53.39	53.46	0.245	0.574
Latis mod	-	-	65.57	65.65	3.146	0.969
Latis mod	-	-	77.88	77.98	2.596	0.635
Latis mod	-	-	85.17	85.28	7.481	1.563
Latis mod	-	-	93.70	93.82	2.941	1.264
---	-	107 s	109.40	109.54	0.785	1.129
γ CCNN(12)	-	-	122.61	122.77	0.817	2.165
γ CCNN(16)	-	-	133.71	133.88	0.291	1.711
δ CCC(13)+ τ NNCC(12)+ γ CNNC(12)	-	151 sh	155.39	155.60	0.238	3.263
τ CH ₃ (59)	-	-	168.17	168.39	0.383	0.264
τ CH ₃ (45)+ γ CCNN(11)	-	-	169.82	170.04	0.323	0.297
δ CCC(18)+ τ CNNC(12)	-	-	176.24	176.47	0.369	1.362
τ CNNC(17)+ τ NCCC(14)	-	190 w	188.34	188.58	1.808	0.744
δ CCN(18)+ δ CNN(17)	-	-	202.46	202.72	9.954	1.931
δ CNN(12)	-	-	210.44	210.71	3.454	1.074
τ NCCC(13)	-	-	220.62	220.91	6.090	0.377
---	-	241 w	237.06	237.37	11.371	0.593
τ CH ₃ (36)+ γ CCCC(12)+ τ NCNN(11)	-	-	263.64	263.98	1.161	0.589
γ CCCC(32)	-	290 w	279.72	280.08	3.505	4.982
δ CCO(15)+ δ CCN(14)	-	-	304.02	304.42	3.558	2.896
τ NCNN(19)	-	-	320.14	320.56	3.475	4.547
---	-	-	341.47	341.91	2.715	1.825
δ CCC(19)	-	-	351.28	351.73	2.500	3.222
δ CCC(42)	-	351 m	352.58	353.04	4.722	0.341
γ CNNC(29)+ τ CNNC(19)	-	-	362.33	362.80	5.389	0.579
δ OCN(31)+ δ CCN(27)	-	-	378.04	378.54	2.274	2.092
δ COC(15)	-	-	402.90	403.43	2.343	3.330
τ CCCC(34)+ τ CCCO(11)+ τ HCCC(10)	415 m	412 w	418.67	419.22	0.075	0.227
τ CCCC(15)	429 w	429 w	428.44	429.00	1.782	5.193
δ NNC(14)	449 w	-	448.28	448.86	33.374	2.800
τ CCCC(14)	468 m	-	466.88	467.49	1.552	0.486
γ CCCC(13)	-	474 w	476.61	477.23	1.912	7.845
τ CCCC(13)+ γ CCCC(13)+ γ OCCC(12)	-	-	491.20	491.84	3.169	10.201

Çizelge 5.4. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

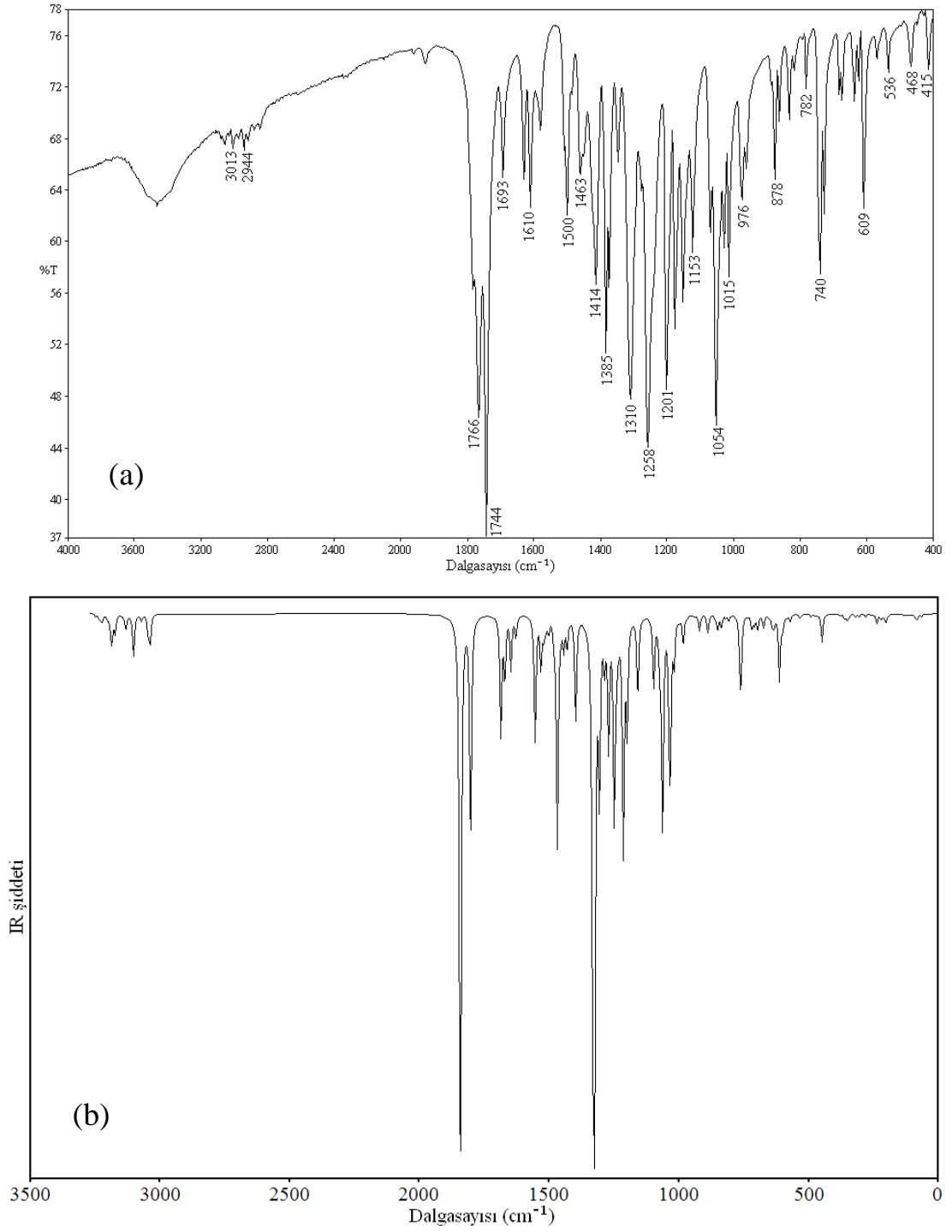
δCOC(10)	536 m	537 w	533.48	534.18	4.793	3.912
δCOC(19)+δCCC(11)	570 m	568 w	570.76	571.50	8.001	5.690
γONNC(60)+ρCH ₃ (16)	-	-	582.55	583.31	3.666	1.118
δCOC(20)+δCCO(16)+ δCCC(12)	-	-	595.30	596.07	4.190	2.828
δOCO(17)	-	-	601.24	602.02	14.862	2.945
δOCC(29)+νC-CH ₃ (27)	609 s	-	612.69	613.48	75.911	10.667
γOCCC(19)+τHCCC(14)	637 m	641 m	633.19	634.01	12.364	4.827
---	-	-	639.77	640.60	13.500	4.600
τNNCC(28)+δCCC(26)	651 sh	647 w	652.60	653.45	2.072	7.195
δCCC(36)+τNNCC(13)	-	-	654.81	655.66	1.472	2.121
δCNN(17)+δCCN(14)+ δOCN(14)+νC-CH ₃ (11)	675 m	-	673.55	674.42	15.698	6.968
γOCOC(18)	682 w	-	696.22	697.13	18.707	5.199
---	-	-	709.15	710.07	10.600	9.008
γONNC(57)	729 m	717 w	718.37	719.31	16.082	3.344
γOCCC(24)+τCCCO(14)	740 s	746 w	720.88	721.82	1.293	3.140
δCCC(11)	-	-	760.88	761.87	76.849	7.212
γOCOC(26)+τHCCC(25)	782 m	785 s	764.65	765.64	31.414	4.875
δCCC(14)+νC-CH ₃ (12)+ νCC(11)	794 w	-	807.64	808.69	8.281	18.368
τHCCC(58)	820 w	823 w	818.91	819.98	3.481	22.376
τHCCC(52)	833 m	837 w	836.25	837.33	15.942	6.436
τHCCC(84)	-	-	850.37	851.48	18.813	1.832
τHCCC(70)	862 m	-	860.36	861.48	3.294	3.507
δOCO(12)	878 s	880 m	885.28	886.43	5.440	4.522
τHCCC(69)	-	-	889.28	890.44	19.336	1.246
νC-CH ₃ (17)+νNC(12)	-	-	920.42	921.62	18.997	10.490
τHCCC(76)	-	-	940.87	942.09	1.997	2.127
τHCCC(81)	963 w	964 w	969.54	970.81	3.163	1.656
τHCCC(70)	976 m	982 w	982.23	983.50	1.522	2.279
ρCH ₃ (26)+νC-CH ₃ (16)	-	-	982.86	984.14	33.726	10.924
νCC(20)+νO-CH ₃ (10)	-	-	997.59	998.88	2.625	4.576
τHCNN(82)	1015 s	-	1017.54	1018.87	7.456	11.616
ρCH ₃ (43)	-	-	1018.03	1019.35	46.519	2.826
δCCC(35)	1028 m	1028 w	1032.98	1034.32	173.740	8.014
ρCH ₃ (52)	-	-	1037.74	1039.09	71.017	7.381
νOC(30)+νCC(15)	1054 vs	-	1062.27	1063.65	258.997	13.403
ρCH ₃ (65)	-	-	1070.67	1072.07	6.913	0.762
νO-CH ₃ (59)	-	-	1072.57	1073.96	39.638	5.592
ρCH ₃ (73)	1071 m	1070 w	1075.52	1076.92	9.267	0.305
ρCH ₃ (97)	-	-	1081.34	1082.75	2.635	0.778
δNNC(13)+νNC(10)	-	-	1096.58	1098.01	83.032	15.268
νNN(25)+ρCH ₃ (16)	1123 s	-	1150.79	1152.29	0.399	28.239
δHCC(54)	1153 s	1148 s	1153.34	1154.84	4.264	3.960
δHCC(43)	-	-	1158.25	1159.76	96.404	100.644
ρCH ₃ (98)	1177 s	-	1185.56	1187.10	1.400	4.333
νOC(15)+νCC(11)+ ρCH ₃ (11)	1201 vs	1193 s	1198.86	1200.42	126.029	370.022
δHCC(29)	-	1212 w	1213.33	1214.91	252.851	67.498

Çizelge 5.4. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

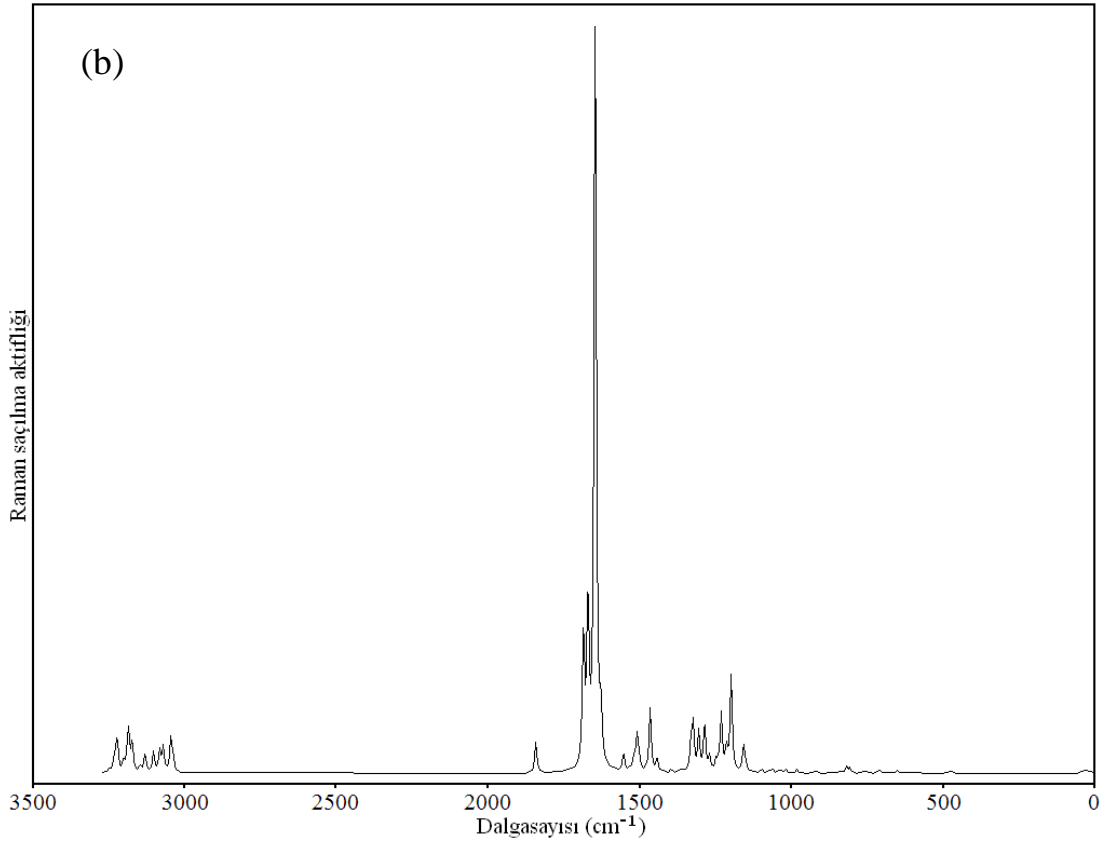
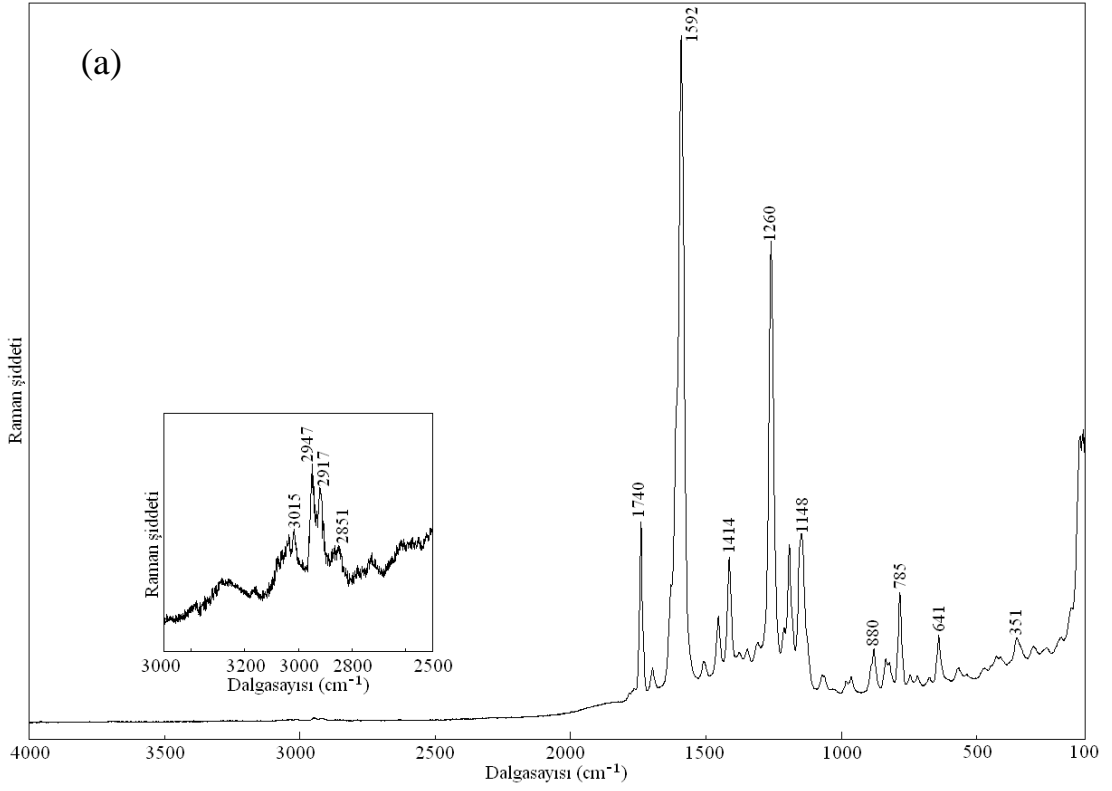
δHCC(35)	-	-	1217.20	1218.78	31.122	25.509
ρCH ₃ (35)+νCC(11)	-	-	1231.48	1233.08	17.424	216.201
νCC(35)	-	-	1240.38	1241.99	48.611	26.444
νOC(23)+δHCC(16)	1258 vs	1260 vs	1248.87	1250.49	231.287	42.717
νCC(27)+νOC(10)	1276 w	-	1270.49	1272.14	146.309	58.012
δNCN(20)+νNN(13)	-	-	1286.32	1287.99	48.423	192.490
δHCC(54)+νCC(11)	1311 vs	1309 w	1305.75	1307.44	198.419	153.928
νOC(16)+δHCC(10)	-	-	1323.95	1325.67	543.024	174.745
νNC(45)+δNCN(10)	-	-	1331.05	1332.78	446.952	115.914
δHCC(71)+νCC(13)	1347 m	1347 w	1348.64	1350.40	0.679	0.931
νCC(53)	-	-	1355.31	1357.07	1.001	3.500
νCC(46)	1374 m	1378 w	1363.70	1365.47	2.038	7.794
δHCN(25)+νNC(23)+ δCH ₃ (12)	1385 s	-	1397.11	1398.93	123.999	13.329
δCH ₃ (76)	1414 s	1414 m	1429.89	1431.75	35.555	6.470
δCH ₃ (83)+δHCN(11)	-	-	1442.98	1444.86	17.633	28.721
δCH ₃ (74)+δHCN(11)	-	-	1443.05	1444.93	16.514	29.448
δHCC(41)	1450 w	1454 m	1453.37	1455.25	8.863	4.099
νCC(35)+δCH ₃ (19)	1463 m	-	1465.83	1467.73	56.946	257.626
νNC(25)+δHCN(19)+ δ _s CH ₃ (10)	-	-	1468.25	1470.16	222.746	2.612
δ _s CH ₃ (98)	1487 w	-	1480.46	1482.39	21.361	9.398
δ _s CH ₃ (98)	1500 s	-	1500.75	1502.70	10.163	16.928
δ _s CH ₃ (100)	-	-	1501.96	1503.91	8.182	23.083
δ _s CH ₃ (62)	1509 w	1507 w	1508.22	1510.18	1.264	129.733
δ _s CH ₃ (58)	-	-	1511.94	1513.90	9.291	29.896
δ _s CH ₃ (81)	-	-	1517.12	1519.09	7.201	18.494
δ _s CH ₃ (71)	-	-	1520.62	1522.60	8.898	5.805
δ _s CH ₃ (88)	-	-	1520.78	1522.76	9.635	32.987
δ _s CH ₃ (92)	-	-	1531.17	1533.16	60.564	8.778
δHCC(32)	-	-	1553.17	1555.19	146.042	75.966
δHCC(58)	1581 m	1592 vs	1559.29	1561.32	4.621	2.436
νCC(59)	1611 s	1608 sh	1625.31	1627.43	3.585	3.898
νCC(21)	1631 s	1628 sh	1627.92	1630.03	23.133	217.320
νCC(33)+δHCC(16)	-	-	1646.72	1648.86	61.567	3447.716
νCC(22)+δHCC(21)	-	-	1669.44	1671.61	48.123	122.331
νNC(50)+νCC(13)	-	-	1670.99	1673.16	29.320	613.742
νNC(62)	1693 s	1697 w	1685.33	1687.53	142.470	587.812
νOC(78)	1744 vs	1740 s	1802.03	1732.47	275.223	7.107
νOC(88)	1766 s	-	1841.07	1770.01	539.112	31.046
νOC(76)	1782 w	-	1842.55	1771.42	200.719	112.947
ν _s CH ₃ (100)	2917 w	2917 vw	3035.97	2918.78	34.692	79.457
ν _s CH ₃ (96)	-	-	3043.95	2926.45	22.874	207.275
ν _s CH ₃ (92)	2944 w	2947 w	3069.41	2950.93	7.770	145.099
ν _s CH ₃ (94)	-	-	3080.69	2961.77	0.471	128.375
ν _{as} CH ₃ (99)	2977 w	-	3099.25	2979.62	33.709	32.548
ν _{as} CH ₃ (98)	-	-	3101.36	2981.65	18.532	96.228
ν _{as} CH ₃ (100)	-	-	3127.40	3006.69	6.218	56.895
ν _{as} CH ₃ (97)	-	-	3130.31	3009.48	13.390	68.058

Çizelge 5.4. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

$\nu_{as}CH_3(99)$	-	-	3145.82	3024.39	2.284	33.639
$\nu_{as}CH_3(100)$	-	-	3170.60	3048.22	16.405	93.038
$\nu_{as}CH_3(92)$	-	-	3172.33	3049.88	5.540	90.654
$\nu_{as}CH_3(94)$	-	-	3182.44	3059.60	13.214	129.190
$\nu_{CH}(99)$	3013 w	3015 vw	3184.36	3061.45	16.263	106.157
$\nu_{CH}(99)$	3033 w	3034 vw	3187.33	3064.30	12.296	62.581
$\nu_{CH}(100)$	3056 w	3058 vw	3192.42	3069.20	1.449	8.096
$\nu_{CH}(100)$	3080 w	3078 vw	3200.05	3076.52	5.660	66.818
$\nu_{CH}(84)$	-	-	3220.20	3095.90	6.164	162.825
$\nu_{CH}(100)$	-	-	3223.70	3099.26	3.823	84.947
$\nu_{CH}(99)$	-	-	3231.01	3106.29	5.261	74.838
$\nu_{CH}(99)$	-	-	3245.14	3119.88	3.097	24.426
<p>ν, gerilme; δ, düzlem içi açı bükülmesi; δ_s, makaslama; ρ, sallanma; t, çiftlemin; w, dalgalanma τ, burulma; γ, düzlem dışı açı bükülmesi; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok. I_{IR}, IR şiddetleri (km/mol); S_{Raman}, Raman saçılma aktiflikleri ($\text{\AA}^4/\text{amu}$).</p>						



Şekil 5.3. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış IR spektrumları



Şekil 5.4. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış Raman spektrumları

Çizelge 5.5. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları

Atamalar (TED \geq %10)	Deneysel (cm ⁻¹)		B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış			
	IR	Raman	Frek. (skala edilmemiş)	Frek. (skala edilmiş)	I _{IR}	S _{Raman}
Latis mod	-	-	7.80	7.81	0.150	2.203
Latis mod	-	-	13.49	13.51	0.866	4.673
Latis mod	-	-	25.17	25.20	0.385	1.785
Latis mod	-	-	33.47	33.51	0.479	2.749
Latis mod	-	-	35.94	35.99	0.661	4.203
Latis mod	-	-	38.08	38.13	0.469	1.420
Latis mod	-	-	50.91	50.97	0.426	4.600
Latis mod	-	-	53.88	53.95	1.296	1.525
Latis mod	-	-	69.25	69.34	1.805	1.264
Latis mod	-	-	77.19	77.29	3.275	0.497
Latis mod	-	-	86.01	86.12	6.102	1.410
Latis mod	-	-	93.80	93.93	2.768	1.474
τ COCC(11)	-	110 sh	108.95	109.09	1.116	1.014
γ CCNN(14)	-	-	121.58	121.74	0.396	1.433
γ CNNC(15)+ γ CCNN(12)	-	-	130.10	130.27	0.099	0.829
δ CCN(43)+ δ CNN(15)+ δ CNN(17)	-	-	134.57	134.75	6.313	1.881
τ NNCC(12)+ γ CNNC(11)	-	151 sh	149.00	149.19	0.139	3.672
τ CH ₃ (36)	-	-	159.80	160.01	0.515	0.456
δ CCC(21)+ τ CNNC(14)	-	-	172.61	172.83	1.006	1.195
δ CCC(10)	-	-	185.92	186.16	2.350	1.922
τ CH ₃ (12)+ τ NCCC(10)	-	-	205.38	205.65	0.799	0.950
τ NCCC(13)	-	-	218.56	218.84	6.076	0.380
δ COC(15)	-	228 w	230.90	231.20	1.722	0.367
τ CH ₃ (60)	-	-	233.98	234.28	0.199	0.067
τ CH ₃ (18)	-	255 sh	259.75	260.09	8.560	0.197
τ CH ₃ (19)	-	-	267.64	267.99	12.909	1.518
γ CCCC(30)	-	292 w	284.62	284.99	3.475	5.202
---	-	-	314.56	314.97	4.839	4.614
---	-	-	324.35	324.78	3.972	3.251
ν CC(13)+ δ CCC(11)	-	-	346.09	346.54	1.297	2.216
δ CCC(60)	-	353 m	351.51	351.97	1.871	1.286
γ CNNC(30)+ τ CNNC(18)+ γ CCNN(11)+ γ ONNC(10)	-	-	359.82	360.29	4.632	0.318
δ CCN(27)+ δ OCC(20)	-	-	372.94	373.43	4.907	2.575
δ OCCN(36)+ ν NC(12)	-	-	377.95	378.44	0.658	1.675
δ COC(16)	-	-	404.14	404.67	2.632	2.952
τ CCCC(47)+ τ HCCC(10)	417 m	-	418.83	419.38	0.195	0.174
τ CCCC(11)	431 w	425 m	427.84	428.40	5.921	4.564
δ NNC(10)	451 w	-	452.12	452.71	30.936	1.812
τ CCCC(18)+ γ OCCC(10)	471 m	473 w	467.88	468.48	0.294	0.763
δ NNC(11)+ δ CCN(10)	-	-	481.66	482.28	2.749	10.006

Çizelge 5.5. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

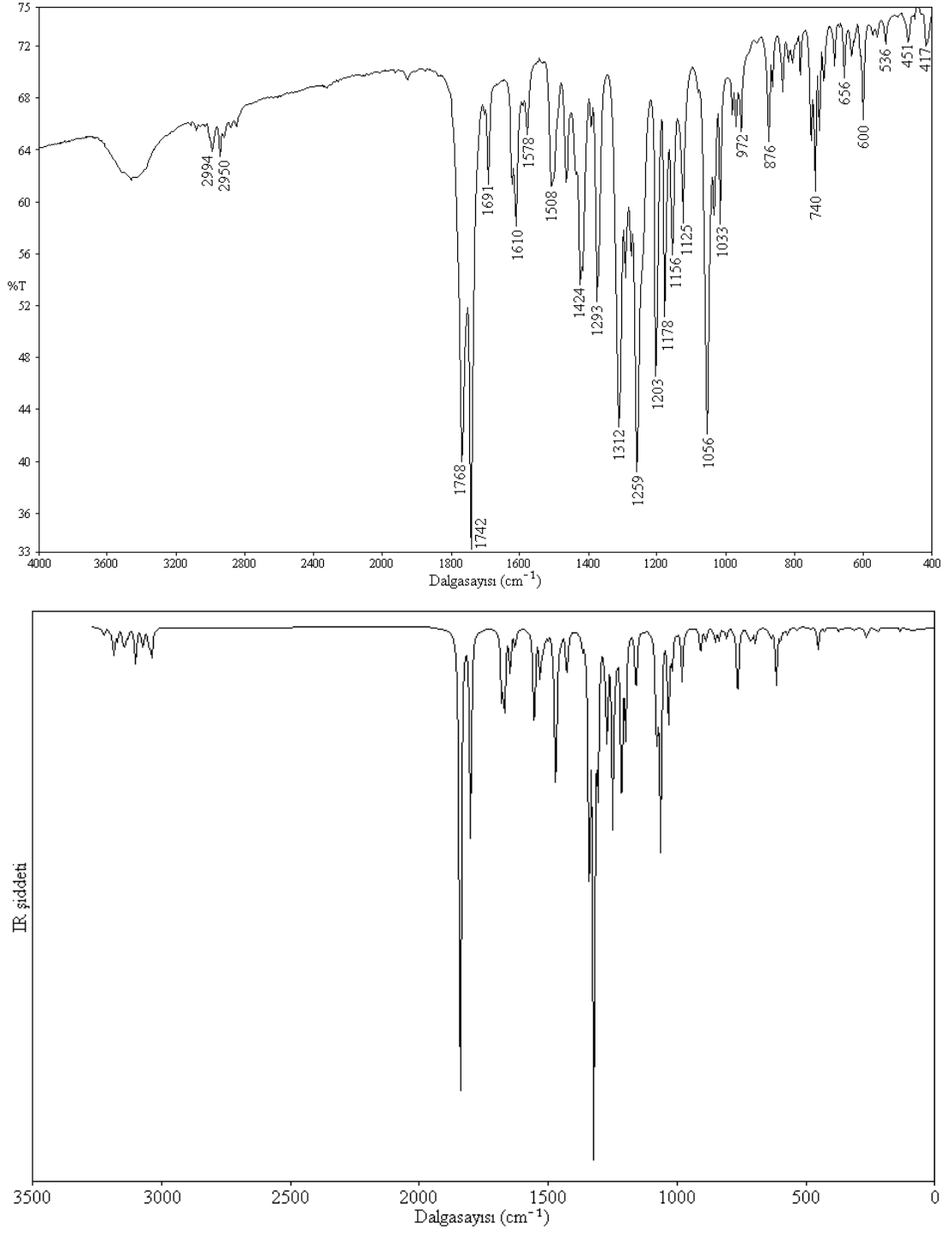
τ CCCC(14)+ γ CCCC(14)+ γ OCCC(13)	-	-	491.29	491.93	3.253	10.358
δ COC(10)	536 w	534 w	533.08	533.78	4.219	3.879
δ COC(18)+ δ CCC(12)	561 w	567 m	570.63	571.37	10.171	5.064
γ OCNC(59)+ τ CH ₃ (17)	574 w	-	580.87	581.62	3.310	1.009
δ CCO(16)+ δ COC(15)+ δ CCC(12)+ δ OCO(10)	-	-	595.31	596.08	3.959	2.732
---	600 s	602 w	597.82	598.59	12.997	4.924
δ OCC(39)+ ν C-CH ₃ (22)	613 w	-	614.42	615.22	76.831	5.870
γ OCCC(18)+ γ CCCC(11)+ τ NNCN(10)+	635 w	-	633.07	633.89	11.050	5.477
---	-	644 m	640.04	640.87	6.031	7.005
τ NNCN(40)+ τ CCCN(10)	-	-	649.37	650.22	1.395	2.930
δ CCC(58)	656 m	-	654.04	654.89	1.323	5.601
γ OOC(18)+ γ CCCC(10)	683 m	-	695.69	696.60	22.555	7.045
---	-	-	708.33	709.25	11.209	9.874
γ ONNC(73)	-	-	717.28	718.22	15.212	2.194
τ CCCC(16)+ τ HCCC(10)	729 m	723 w	720.67	721.60	0.378	4.901
δ CCN(17)+ δ OCN(15)+ δ CNN(14)+ ν C-CH ₃ (13)	741 s	-	724.18	725.12	5.329	2.849
γ OOC(28)+ τ HCCC(28)	-	-	763.38	764.37	69.713	1.225
δ CCC(20)	754 m	755 w	766.78	767.78	37.956	9.971
ρ CH ₂ (45)+ ρ CH ₃ (45)	-	790 m	806.80	807.85	6.713	0.764
ν NN(15)+ ν NC(12)	809 w	-	807.74	808.79	8.675	18.409
δ CCC(14)+ ν C-CH ₃ (13)+ ν CC(11)	818 w	-	818.29	819.36	2.245	23.780
τ HCCC(61)	834 m	837 w	836.39	837.47	15.695	5.828
τ HCCC(53)	-	-	850.74	851.84	17.642	2.144
τ HCCC(83)	864 w	-	860.77	861.89	3.196	3.485
δ OCO(21)	876 s	882 m	883.29	884.44	3.886	5.774
τ HCCC(73)	-	-	889.44	890.60	17.268	1.187
ν C-CH ₃ (10)+ δ OCN(10)	912 w	-	908.26	909.44	39.145	6.053
τ HCCC(70)	-	-	941.05	942.27	1.929	2.137
τ HCCC(82)	957 m	-	968.70	969.96	2.791	1.728
ν C-CH _{2,3} (23)+ ρ CH ₃ (14)+ ν CH ₂ -CH ₃ (13)+ ν NN(11)	972 m	977 w	980.20	981.48	68.704	17.392
τ HCCC(89)	982 w	-	983.15	984.43	0.718	2.546
ν CC(17)	-	-	997.83	999.13	1.809	4.496
ν CH ₂ -CH ₃ (35)+ ρ CH ₃ (10)	-	-	999.47	1000.77	2.597	3.451
τ HCNN(89)	1016 s	-	1017.16	1018.48	8.914	9.877
ρ CH ₃ (52)	-	-	1018.71	1020.04	40.905	4.204
δ CCC(38)+ ρ CH ₃ (14)	1033 m	1037 w	1032.96	1034.30	136.945	7.470
ν OC(30)+ ν CC(15)	1056 vs	1063 w	1063.12	1064.50	282.738	12.843
ρ CH ₃ (67)	-	-	1069.84	1071.23	5.950	0.855
ν O-CH ₃ (58)	-	-	1073.09	1074.49	43.008	4.945
ρ CH ₃ (74)	-	-	1075.13	1076.53	9.520	0.401
ρ CH ₃ (24)+ ω CH ₂ (24)+ δ NNC(15)	1090 w	-	1079.94	1081.34	141.070	16.605
ρ CH ₃ (36)+ ν CH ₂ -CH ₃ (25)	-	-	1104.97	1106.41	4.107	15.730
ρ CH ₂ (67)+ ρ CH ₃ (12)	1125 s	-	1125.89	1127.35	0.007	0.364
ν NN(25)+ ρ CH ₃ (17)	-	-	1150.27	1151.77	2.886	24.858

Çizelge 5.5. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

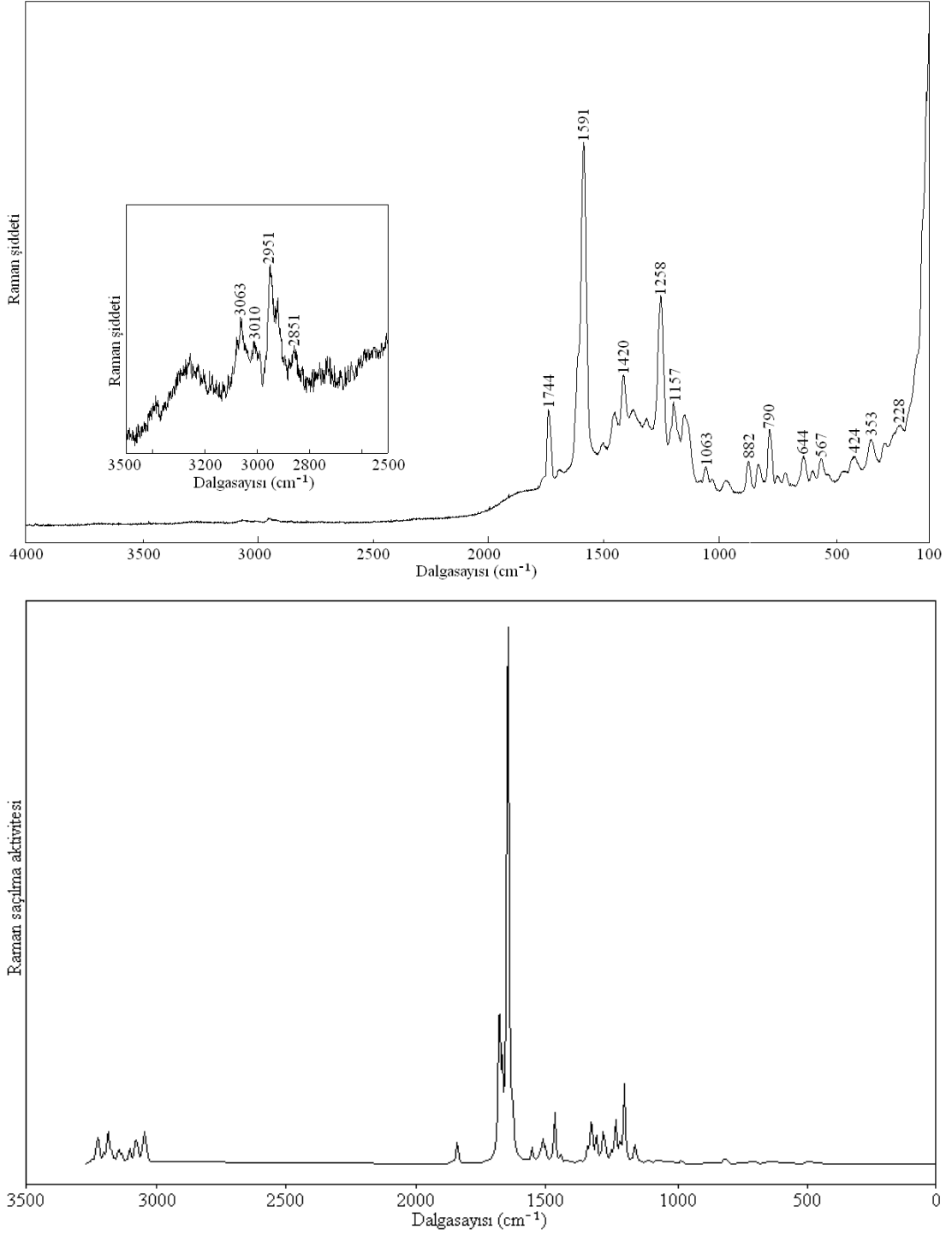
δHCC(54)	1156 s	1157 m	1153.82	1155.32	3.065	3.084
δHCC(50)	-	-	1158.87	1160.37	91.019	95.923
ρCH ₃ (98)	1178 s	-	1185.60	1187.14	0.792	3.902
vOC(15)+vCC(12)+ ρCH ₃ (11)	1203 s	1204 m	1198.70	1200.26	129.878	381.675
δHCC(32)	-	-	1214.44	1216.02	241.812	65.283
δHCC(34)	-	-	1217.98	1219.57	30.318	29.148
ρCH ₃ (37)+vCC(11)	-	-	1231.81	1233.41	15.291	215.441
vC-CH ₃ (36)	-	-	1240.61	1242.22	43.651	26.104
vOC(25)+δHCC(11)	1259 vs	1258 s	1249.59	1251.22	243.489	46.938
vCC(28)+vOC(10)	1275 w	-	1270.97	1272.63	149.969	66.002
δNCN(20)+vNN(13)	-	-	1279.78	1281.44	29.066	166.551
tCH ₃ (76)	1293 m	-	1292.76	1294.44	0.032	9.353
δHCC(48)+vCC(13)	1312 s	-	1306.22	1307.92	196.625	151.371
δHCC(14)+vNC(13)+ vOC(11)	-	1319 w	1322.42	1324.14	723.565	119.973
vNC(22)	-	-	1327.47	1329.20	8.940	152.280
vNC(27)+wCH ₃ (13)+ δHCN(11)	-	-	1340.24	1341.98	372.319	74.739
δHCC(70)+vCC(14)	-	-	1349.68	1351.44	1.073	0.837
vCC(51)	1362 w	-	1355.01	1356.77	1.365	3.186
vCC(59)	1376 s	1377 w	1366.41	1368.19	16.337	15.666
δHCN(31)+wCH ₂ (16)	1424 s	1420 m	1423.69	1425.54	25.185	11.101
δ _s CH ₃ (72)	-	-	1428.57	1430.43	51.532	5.008
δ _s CH ₃ (89)	1436 w	-	1443.11	1444.99	0.320	36.856
δ _s CH ₃ (79)	-	-	1447.49	1449.37	5.697	4.109
δHCC(41)+vCC(11)	-	1457 w	1453.54	1455.43	9.252	3.985
vCC(33)+δHCC(20)+ δ _s CH ₃ (18)	1466 m	-	1466.20	1468.11	57.691	266.826
vNC(23)+δHCN(19)+ δ _s CH ₂ (11)	-	-	1470.78	1472.69	198.494	6.933
δ _s CH ₃ (98)	-	-	1480.20	1482.13	22.057	9.342
δ _s CH ₃ (99)	-	-	1500.54	1502.49	9.166	22.345
δ _s CH ₂ (76)	1508 s	1507 w	1502.88	1504.83	0.962	49.700
δ _s CH ₃ (62)	-	-	1511.14	1513.11	6.709	98.223
δ _s CH ₃ (81)	1519 sh	-	1516.84	1518.81	7.540	18.978
δ _s CH ₃ (79)	-	-	1519.78	1521.76	10.617	14.315
δ _s CH ₃ (99)	-	-	1520.48	1522.45	7.014	21.793
δ _s CH ₃ (91)	-	-	1524.16	1526.14	6.235	21.373
δ _s CH ₃ (92)	-	-	1531.05	1533.04	57.030	8.012
δ _s CH ₃ (92)	-	-	1533.78	1535.77	7.736	9.124
δHCC(30)	-	-	1553.48	1555.50	149.616	74.928
δHCC(58)	1578 m	1598 vs	1559.26	1561.29	6.218	2.756
vCC(63)	1611 s	1613 sh	1625.10	1627.21	3.540	4.277
vCC(31)	1628 w	-	1628.02	1630.14	23.910	214.886
vCC(32)+δHCC(13)	-	-	1646.92	1649.06	60.892	3557.349
vN=C(54)	-	-	1668.64	1670.81	69.152	254.941
vCC(31)+δHCC(10)	-	-	1669.13	1671.30	51.400	128.601
vN=C(66)	1691 s	1698 w	1679.65	1681.83	96.348	945.772
vO=C(78)	1742 vs	1744 s	1800.67	1731.17	283.720	7.189

Çizelge 5.5. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasaları ve atamaları (Devam)

vO=C(79)	1769 s	-	1840.01	1768.98	495.257	30.917
vO=C(80)	-	-	1841.69	1770.60	237.035	111.569
v _s CH ₃ (100)	2850 w	2851 vw	3036.06	2918.87	34.603	76.770
v _s CH ₃ (97)	2884 w	2874 vw	3043.41	2925.93	22.580	204.844
v _s CH ₂ (100)	2920 w	2919 vw	3050.80	2933.04	14.662	107.917
v _s CH ₃ (100)	2950 m	2951 w	3070.87	2952.34	24.867	108.737
v _{as} CH ₂ (99)	-	-	3076.38	2957.63	6.726	66.896
v _s CH ₃ (95)	-	-	3080.20	2961.31	0.520	128.565
v _{as} CH ₃ (99)	-	-	3099.22	2979.59	33.443	32.582
v _{as} CH ₃ (92)	-	-	3101.69	2981.97	19.239	91.517
v _{as} CH ₃ (92)	2996 m	2990 vw	3130.33	3009.49	13.291	69.618
v _{as} CH ₃ (100)	-	-	3140.64	3019.41	20.674	73.920
v _{as} CH ₃ (100)	-	-	3145.47	3024.06	2.265	34.026
v _{as} CH ₃ (100)	-	-	3148.42	3026.89	17.127	37.226
v _{as} CH ₃ (99)	-	-	3170.48	3048.10	16.179	90.827
v _{as} CH ₃ (95)	3033 w	3010 vw	3182.17	3059.34	13.226	129.569
vCH(91)	3061 w	-	3184.89	3061.95	16.652	105.969
vCH(99)	-	3063 vw	3186.95	3063.93	12.052	63.033
vCH(99)	-	-	3193.28	3070.02	1.554	8.718
vCH(98)	-	-	3200.42	3076.88	5.626	67.642
vCH(84)	3083 w	-	3220.66	3096.34	6.271	166.382
vCH(99)	-	-	3224.47	3100.01	3.818	84.098
vCH(100)	-	-	3230.51	3105.81	5.130	77.411
vCH(100)	3120 w	-	3246.24	3120.94	3.109	25.234
v, gerilme; δ, düzlem içi açılı bükülmesi; δ _s , makaslama; ρ, sallanma; t, çiftlemin; w, dalgalanma τ, burulma; γ, düzlem dışı açılı bükülmesi; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok. I _{IR} , IR şiddetleri (km/mol); S _{Raman} , Raman saçılma aktiflikleri (Å ⁴ /amu).						



Şekil 5.5. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış IR spektrumları



Şekil 5.6. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış Raman spektrumları

Çizelge 5.6. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3e**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasaları ve atamaları

Atamalar (TED \geq %10)	Deneysel (cm ⁻¹)		B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış			
	IR	Raman	Frek. (skala edilmemiş)	Frek. (skala edilmiş)	I _{IR}	S _{Raman}
Latis mod	-	-	8.51	8.52	0.126	1.537
Latis mod	-	-	14.60	14.62	0.934	4.360
Latis mod	-	-	31.61	31.65	0.634	2.402
Latis mod	-	-	33.42	33.46	0.439	2.774
Latis mod	-	-	34.63	34.67	0.324	3.818
Latis mod	-	-	35.45	35.50	0.327	0.600
Latis mod	-	-	49.24	49.31	0.992	0.770
Latis mod	-	-	49.84	49.90	0.113	6.691
Latis mod	-	-	59.33	59.41	0.917	0.190
Latis mod	-	-	70.04	70.13	0.856	1.507
Latis mod	-	-	80.36	80.46	1.119	0.357
Latis mod	-	-	85.13	85.24	7.433	0.947
Latis mod	-	-	89.46	89.58	2.450	1.555
Latis mod	-	-	94.52	94.64	4.891	0.827
---	-	-	108.71	108.85	1.162	1.027
δ OCC(10)+ δ CCC(10)	-	-	123.18	123.34	1.321	2.434
γ CCNN(26)	-	-	138.05	138.23	0.106	2.089
δ CCC(17)	-	-	159.42	159.62	0.438	2.570
τ CH ₃ (80)	-	-	167.08	167.29	0.268	0.153
δ CCC(19)	-	181 m	178.02	178.25	1.096	2.495
τ CNNC(30)+ τ NCCC(14)	-	-	189.73	189.98	1.513	0.555
τ CCCC(14)	-	-	203.99	204.25	0.605	0.970
τ NCCC(12)	-	-	216.61	216.90	6.043	0.510
δ COC(13)	-	-	225.79	226.08	2.228	0.567
τ CH ₃ (69)	-	240 w	245.61	245.93	1.892	0.055
δ CNN(19)+ δ CCC(10)	-	-	249.28	249.60	18.244	0.545
τ CH ₃ (32)	-	-	261.15	261.49	2.528	0.932
γ CCCC(33)	-	290 w	281.71	282.08	2.501	5.267
δ CCC(28)	-	-	299.32	299.71	5.409	4.346
δ CCC(13)	-	-	312.29	312.70	1.797	2.358
τ NCNN(11)+ τ NNCC(11)	-	-	322.49	322.91	3.929	3.365
ν CC(12)+ δ CCC(10)+ δ COC(10)	-	336 w	344.96	345.40	1.343	2.147
δ CCC(61)	-	-	353.01	353.47	1.814	1.241
γ CNNC(30)+ τ CNNC(20)+ γ CCNN(12)+ γ ONNC(10)+ τ CCCN(10)	-	356 vw	358.31	358.78	4.696	0.411
δ OCN(22)+ δ CNN(20)	-	-	366.05	366.53	4.933	1.966
δ CCN(26)+ δ OCN(15)	-	387 vw	386.74	387.24	3.910	0.840
δ COC(14)	-	-	404.58	405.11	1.493	3.543
τ CCCC(48)+ τ HCCC(10)	413 m	-	419.43	419.98	0.095	0.168
τ CCCC(11)	435 m	429 w	431.10	431.66	1.021	5.283

Çizelge 5.6. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

δNNC(12)	454 w	-	453.75	454.34	29.004	2.351
τCCCC(19)	465 sh	-	468.06	468.67	0.479	0.632
γCCCC(10)	476 m	472 w	481.14	481.77	2.570	8.064
τCCCC(14)+γOCCC(13)+ γCCCC(12)	494 w	-	491.56	492.20	3.148	10.635
δOCC(10)	539 m	544 w	533.24	533.93	4.389	3.888
δCOC(19)	574 w	565 m	571.25	571.99	7.006	5.368
γOCNC(61)+τCH ₃ (14)	-	-	582.22	582.98	3.217	0.993
δOCC(22)+δCCO(16)+ δCCC(13)	593 s	598 w	595.81	596.59	3.341	3.271
δCOC(16)+δCCC(14)	608 w	-	602.62	603.41	13.465	3.941
δOCC(30)+νC-CH ₃ (14)	627 w	-	625.99	626.81	71.648	7.081
γCCCC(39)+γOCCC(17)+ τNNCC(10)+	637 m	641 m	634.53	635.35	19.382	2.061
τNNCN(26)	-	-	649.09	649.93	12.662	7.541
τNNCN(14)	-	-	651.44	652.29	7.877	4.597
δCCC(55)	653 s	-	654.43	655.28	2.145	5.636
γOCOC(18)+γCCCC(10)	688 m	-	696.35	697.26	18.718	6.107
τCCCC(21)	703 m	-	708.91	709.83	10.708	9.470
γONNC(72)	-	720 w	717.26	718.19	13.588	1.684
τCCCC(26)+γOCCC(11)	731 s	-	720.73	721.67	0.308	4.582
δCCN(11)	745 s	747 w	742.10	743.07	35.679	9.381
ρCH ₂ (71)	-	-	753.26	754.24	7.488	0.119
γOCOC(32)+τHCCC(30)	-	-	763.89	764.88	47.958	2.035
---	783 m	788 m	777.00	778.01	30.653	4.430
νNN(13)+νNC(10)	803 m	-	807.85	808.90	7.280	19.347
δCCC(15)+νC-CH ₃ (12)+ νCC(10)	823 w	-	819.13	820.20	3.226	22.405
τHCCC(73)	842 m	833 w	836.30	837.38	15.763	6.497
τHCCC(52)	-	-	851.46	852.56	18.947	1.628
τHCCC(85)	860 w	-	861.77	862.89	2.930	3.605
δOCO(12)	883 s	887 m	885.52	886.67	3.277	5.363
τCH ₃ (19)+ρCH ₃ (15) τHCCC(70)+ρCH ₂ (11)	-	-	889.19	890.35	5.951	1.086
τHCCC(57)	-	-	890.55	891.71	11.697	0.892
νCH ₂ -CH ₂ (21)+ρCH ₃ (14)	902 m	906 sh	905.38	906.56	43.545	2.872
νCH ₂ -CH ₃ (24)+ νC-CH ₂ (10)	-	-	932.75	933.96	7.427	16.442
τHCCC(87)	-	-	940.74	941.96	1.908	2.153
τHCCC(81)	964 s	968 w	971.01	972.28	2.828	1.624
τHCCC(71)	980 s	-	983.79	985.07	0.864	2.522
ρCH ₃ (29)+νC-CH ₃ (20)	-	-	988.88	990.17	57.725	11.526
νCC(19)+νO-CH ₃ (10)	-	-	997.88	999.17	3.111	5.073
τHCNN(88)	1018 s	-	1016.24	1017.56	9.269	9.402
ρCH ₃ (50)	-	-	1018.32	1019.64	38.846	4.398
δCCC(36)	1032 s	1034 w	1033.33	1034.67	138.997	7.446
νCH ₂ -CH ₂ (74)	-	-	1052.36	1053.73	16.945	3.073
νOC(30)+νCC(15)	1065 vs	-	1063.23	1064.61	277.807	12.752
ρCH ₃ (64)	-	1071 w	1070.48	1071.87	5.973	0.851
νO-CH ₃ (60)	-	-	1073.14	1074.53	43.942	4.865

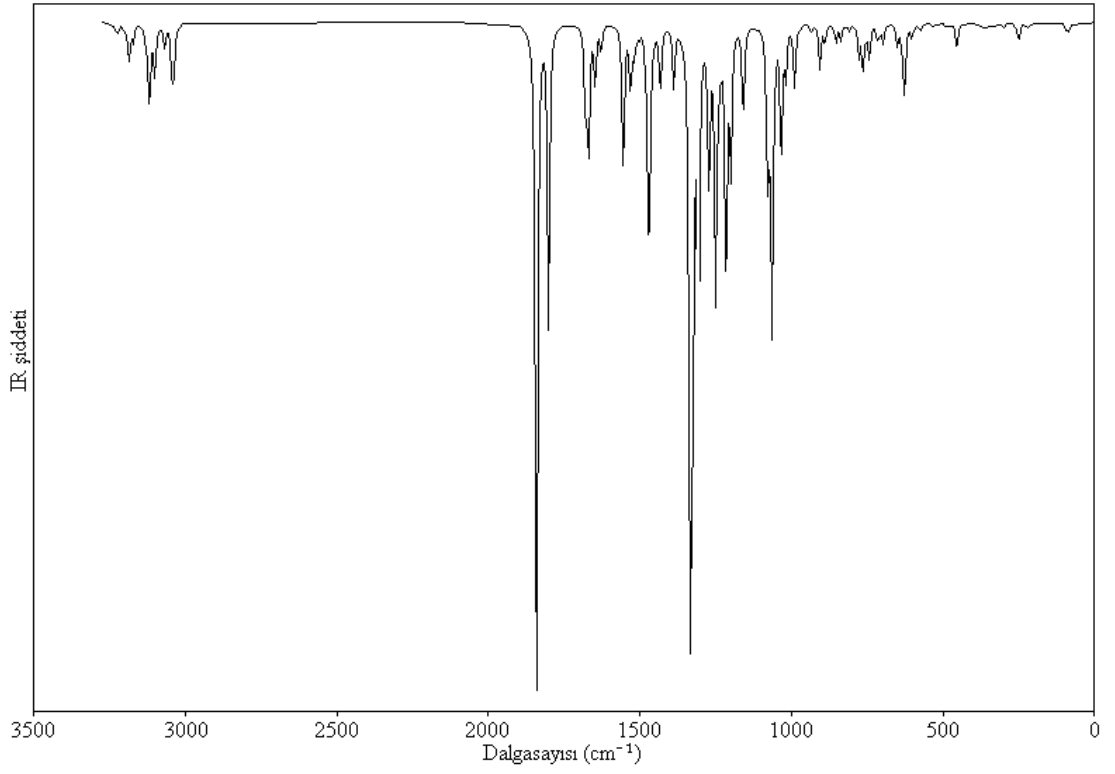
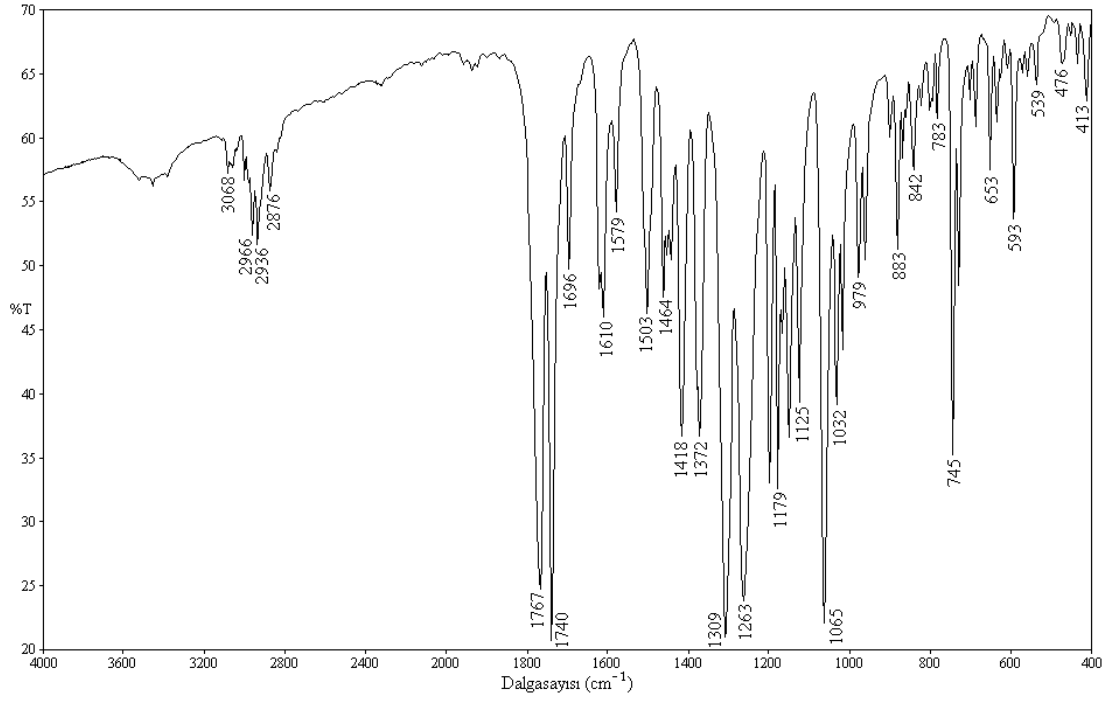
Çizelge 5.6. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

$\rho\text{CH}_3(74)$	-	-	1074.79	1076.19	8.819	0.442
$\delta\text{NNC}(17)$	-	-	1078.93	1080.33	123.922	22.015
$\rho\text{CH}_3(21)+\nu\text{CH}_2\text{-CH}_2(17)$	1125 s	-	1127.69	1129.15	1.781	16.874
$\rho\text{CH}_2(44)+\rho\text{CH}_3(22)$	-	1145 m	1142.03	1143.52	0.542	0.853
$\nu\text{NN}(21)+\rho\text{CH}_3(14)$	-	-	1151.70	1153.20	3.050	15.090
$\delta\text{HCC}(54)$	1152 s	-	1154.31	1155.81	4.066	4.370
$\delta\text{HCC}(45)$	1168 w	-	1158.70	1160.21	91.525	96.049
$\rho\text{CH}_3(99)$	1179 s	-	1185.67	1187.21	0.799	3.851
$\nu\text{OC}(15)+\nu\text{CC}(12)+\rho\text{CH}_3(11)$	1198 s	1195 m	1198.97	1200.53	132.609	375.599
$\delta\text{HCC}(35)$	-	1216 sh	1214.72	1216.30	247.344	68.816
$\delta\text{HCC}(38)$	-	-	1218.29	1219.87	29.315	26.649
$\rho\text{CH}_3(36)+\nu\text{CC}(11)$	-	-	1231.50	1233.10	16.488	214.147
$\nu\text{C-CH}_3(37)$	-	-	1240.61	1242.22	41.751	25.720
$\nu\text{OC}(24)+\delta\text{HCC}(11)$	1263 vs	1259 s	1249.76	1251.39	244.548	49.992
$t\text{CH}_2(70)$	-	-	1269.20	1270.85	0.396	2.228
$\nu\text{CC}(27)$	-	-	1270.95	1272.60	143.596	81.071
$\delta\text{NCN}(17)+\omega\text{CH}_2(13)$	-	-	1275.65	1277.31	22.550	113.973
$\delta\text{HCC}(26)+\omega\text{CH}_2(23)+\nu\text{NC}(13)$	-	-	1306.11	1307.81	47.100	8.126
$\delta\text{HCC}(36)+\nu\text{CC}(10)$	1309 vs	1311 m	1306.74	1308.44	323.755	222.879
$\delta\text{HCN}(16)+\nu\text{OC}(10)$	-	-	1325.34	1327.06	364.678	185.632
$\nu\text{NC}(39)+\delta\text{OCN}(10)$	-	-	1334.01	1335.75	530.806	114.787
$t\text{CH}_2(85)$	-	-	1339.05	1340.79	0.440	19.025
$\delta\text{HCC}(68)+\nu\text{CC}(15)$	-	-	1350.00	1351.76	0.647	0.806
$\nu\text{CC}(49)$	-	-	1355.65	1357.41	1.173	3.534
$\nu\text{CC}(53)$	1372 s	-	1364.10	1365.88	0.442	7.377
$\omega\text{CH}_2(32)+\delta\text{HCN}(10)+\nu\text{NC}(10)$	1380 w	1383 w	1387.58	1389.39	59.280	12.588
$\delta\text{CH}_3(72)$	-	-	1429.37	1431.23	22.873	8.129
$\omega\text{CH}_2(33)+\delta\text{HCN}(27)$	1417 s	1416 m	1432.84	1434.70	46.975	10.889
$\delta\text{CH}_3(90)$	-	-	1442.68	1444.55	0.367	37.080
$\delta\text{CH}_3(89)$	1443 w	-	1442.77	1444.65	0.981	5.203
$\delta\text{HCC}(41)+\nu\text{CC}(11)$	1453 w	1451 m	1453.90	1455.79	8.930	3.970
$\nu\text{CC}(34)+\delta\text{HCC}(18)+\delta\text{CH}_3(15)$	1464 m	-	1466.20	1468.11	56.342	262.366
$\nu\text{NC}(23)+\delta\text{HCN}(17)+\omega\text{CH}_2(13)$	-	-	1470.34	1472.25	207.268	4.534
$\delta_s\text{CH}_3(98)$	-	-	1480.39	1482.31	22.708	9.253
$\delta_s\text{CH}_3(99)$	1503 s	-	1501.47	1503.42	9.168	22.504
$\delta_s\text{CH}_2(69)$	-	-	1502.44	1504.39	0.938	45.051
$\delta_s\text{CH}_3(63)$	1514 w	1509 w	1510.68	1512.65	7.131	99.786
$\delta_s\text{CH}_3(81)$	-	-	1516.84	1518.81	7.550	18.138
$\delta_s\text{CH}_3(89)$	-	-	1520.05	1522.03	6.296	6.214
$\delta_s\text{CH}_3(60)+\delta_s\text{CH}_2(14)$	-	-	1520.12	1522.09	5.157	18.467
$\delta_s\text{CH}_3(79)$	-	-	1520.24	1522.21	10.228	28.958
$\delta_s\text{CH}_3(85)$	-	-	1530.25	1532.24	6.928	21.475
$\delta_s\text{CH}_3(93)$	-	-	1530.63	1532.62	57.732	8.494
$\delta_s\text{CH}_2(66)+\delta_s\text{CH}_3(24)$	-	-	1537.88	1539.88	1.940	5.405
$\delta\text{HCC}(29)+\nu\text{CC}(13)$	-	-	1554.00	1556.02	149.338	76.077

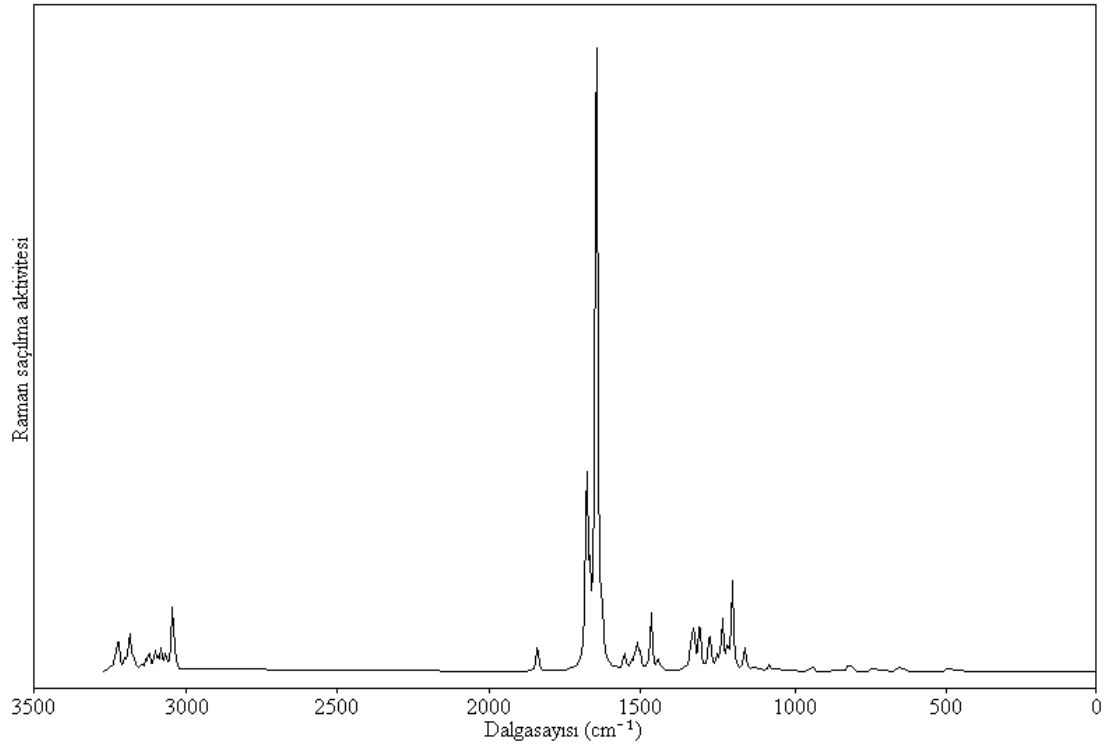
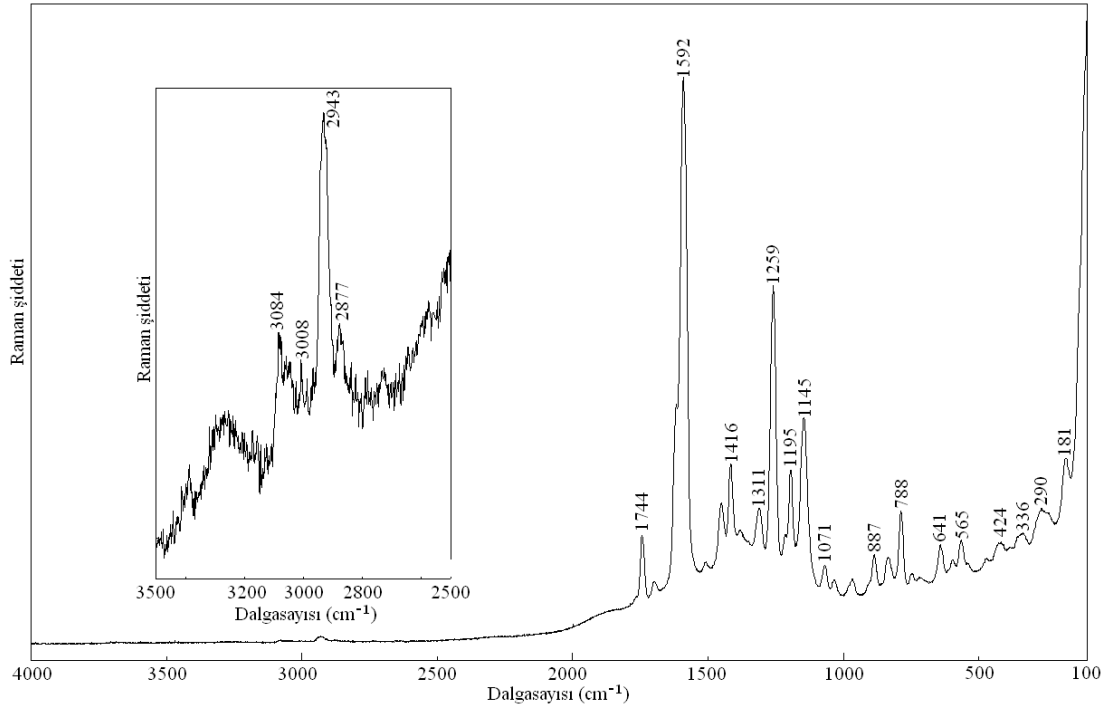
Çizelge 5.6. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

δ HCC(57)+vCC(14)	1579 s	1592 vs	1559.84	1561.87	6.196	2.688
vCC(59)	1611 s	-	1625.57	1627.68	3.886	3.753
vCC(32)	1621 w	1616 sh	1628.17	1630.29	24.042	210.174
vCC(33)	-	-	1646.93	1649.07	60.339	3552.108
vN=C(57)	-	-	1667.99	1670.16	84.089	197.099
vCC(21)+ δ HCC(21)	-	-	1669.62	1671.79	48.935	122.011
vN=C(65)	1696 s	1699 w	1679.11	1681.29	88.218	1000.035
vO=C(78)	1740 vs	1744 m	1800.70	1731.19	291.884	7.120
vO=C(89)	1767 vs	-	1839.93	1768.91	506.025	29.847
vO=C(79)	-	-	1841.49	1770.41	221.852	111.794
v_s CH ₃ (100)	2851 w	-	3035.86	2918.68	34.287	70.806
v_s CH ₂ (76)+ v_s CH ₃ (21)	2876 m	2877 vw	3039.49	2922.16	8.165	28.715
v_s CH ₃ (70)+ v_s CH ₂ (19)	2919 w	2925 sh	3043.03	2925.57	27.200	205.609
v_s CH ₃ (96)	-	-	3043.78	2926.29	22.834	207.468
v_s CH ₂ (99)	-	-	3064.95	2946.64	4.997	75.332
v_s CH ₂ (97)	2937 m	2493 w	3068.35	2949.91	18.208	36.465
v_s CH ₃ (94)	-	-	3080.52	2961.61	0.523	130.089
v_{as} CH ₃ (93)	2966 m	-	3091.49	2972.16	2.180	56.339
v_{as} CH ₃ (99)	-	-	3099.08	2979.46	32.797	31.881
v_{as} CH ₃ (99)	-	-	3101.37	2981.66	18.994	95.106
v_{as} CH ₂ (62)+ v_{as} CH ₃ (37)	-	-	3116.54	2996.24	52.832	6.648
v_{as} CH ₃ (97)	2985 w	-	3120.01	2999.58	37.242	117.706
v_{as} CH ₃ (99)	-	-	3130.52	3009.69	13.408	68.139
v_{as} CH ₃ (100)	-	-	3146.02	3024.58	2.295	34.306
v_{as} CH ₃ (94)	-	-	3170.63	3048.24	16.128	89.664
v_{as} CH ₃ (95)	-	-	3182.06	3059.23	13.370	130.243
vCH(99)	3005 w	3008 vw	3184.70	3061.77	16.498	106.306
vCH(99)	3041 w	3047 vw	3187.53	3064.49	12.100	61.883
vCH(99)	3059 w	3059 vw	3192.87	3069.63	1.556	8.414
vCH(97)	3068 w	-	3200.04	3076.52	5.596	69.156
vCH(84)	3085 w	3084 vw	3220.44	3096.13	6.382	168.304
vCH(100)	-	-	3224.60	3100.13	3.696	84.365
vCH(100)	-	-	3231.64	3106.90	5.078	76.189
vCH(100)	3119 w	-	3246.63	3121.31	3.088	25.985

v, gerilme; δ , düzlem içi açı bükülmesi; δ_s , makaslama; ρ , sallanma; t, çiftlemin; w, dalgalanma τ , burulma; γ , düzlem dışı açı bükülmesi; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok. I_{IR}, IR şiddetleri (km/mol); S_{Raman}, Raman saçılma aktiflikleri ($\text{Å}^4/\text{amu}$).



Şekil 5.7. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış IR spektrumları



Şekil 5.8. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün (a) deneysel ve (b) B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış Raman spektrumları

5.1.3. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin mor ötesi görünür bölge spektroskopileri ve HOMO, LUMO ve MEP analizleri

3a, 3b ve 3c moleküllerinin deneysel ve hesaplanmış mor ötesi görünür bölge spektroskopisi ile elde edilmiş parametreleri sırasıyla, Çizelge 5.7, Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir. Her üç molekül için 306-310 nm, 292-296 nm ve 236-242 nm dalgaboyları arasında gözlenen soğurma bandları sırasıyla, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca 3b molekülünde 260 nm'de gözlenen soğurma bandı da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin mor ötesi görünür bölge spektroskopik parametreleri TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmıştır.

Elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek molekül yörüngesi (HOMO) ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş en düşük molekül yörüngesi (LUMO) sınır yörüngeleri (FMO) olarak adlandırılır. HOMO elektronlar tarafından doldurulmuş en dıştaki molekül yörüngesi olduğundan bir elektron vericisi olarak davranırken, LUMO elektronlar tarafından doldurulmamış ilk boş molekül yörüngesi olduğundan bir elektron alıcısı gibi davranır. Bu yüzden, HOMO doğrudan molekülün iyonlaşma potansiyelini temsil ederken, LUMO molekülün elektron ilgisini temsil eder. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı molekülün kimyasal kararlılığının bir göstergesidir ve molekül elektriksel yük akış özelliklerine karar vermek için kullanılan önemli bir parametredir (Fukui, 1982). 3a, 3b ve 3c moleküllerinin HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 görüntülerinin 3B çizimleri sırasıyla, Şek. 5.9, Şek. 5.10 ve Şek. 5.11'de verilmiştir. Bu şekillere göre her üç molekül için HOMO-1 ve HOMO triazol ve metoksifenil halkaları ile -N=CH- grupları üzerinde lokalize olmuştur. LUMO'da HOMO-1 ve HOMO gibi aynı gruplar üzerinde lokalize olurken, LUMO+1 fenil halkası üzerinde lokalize olmuştur.

Çizelge 5.7. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış UV-Vis. parametreleri

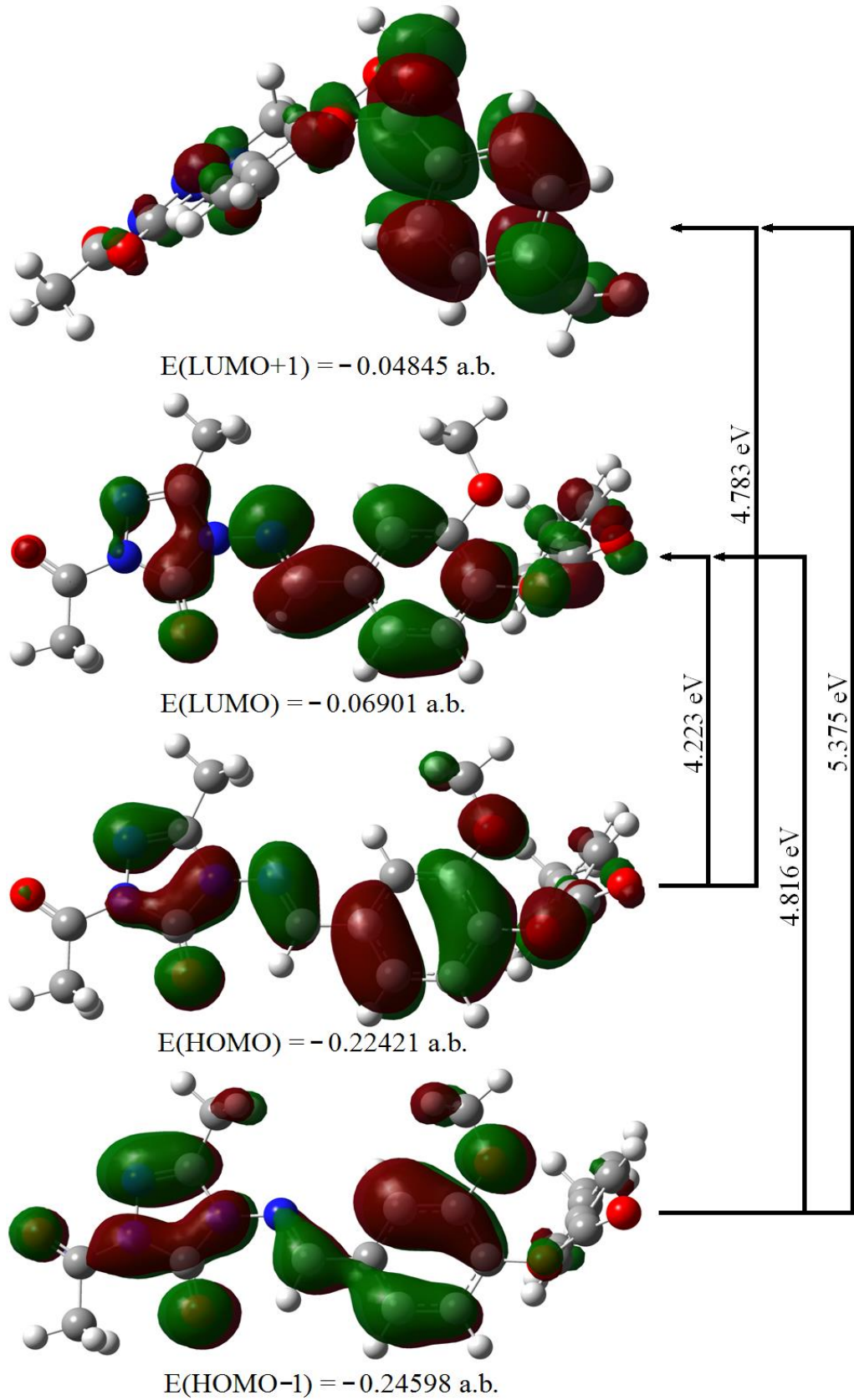
Deneysel	Geçiş	6-31G(d) ile hesaplanan (vakum / etanol)				
		Geçiş	Olasılık	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	Uyarma enerjisi (eV)	f (osilatör kuvveti)
310	$n \rightarrow \pi^*$	H \rightarrow L	0.66486	321.40 / 324.86	3.8576 / 3.8166	0.5314 / 0.5310
296	$\pi \rightarrow \pi^*$	H \rightarrow L	0.17755	298.05 / 299.62	4.1598 / 4.1380	0.1152 / 0.1294
		H \rightarrow L+1	0.65601			
-	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1 \rightarrow L	0.66795	292.49 / 293.31	4.2389 / 4.2270	0.0586 / 0.1770
242	$n \rightarrow \sigma^*$	-	-	-	-	-

Çizelge 5.8. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış UV-Vis. parametreleri

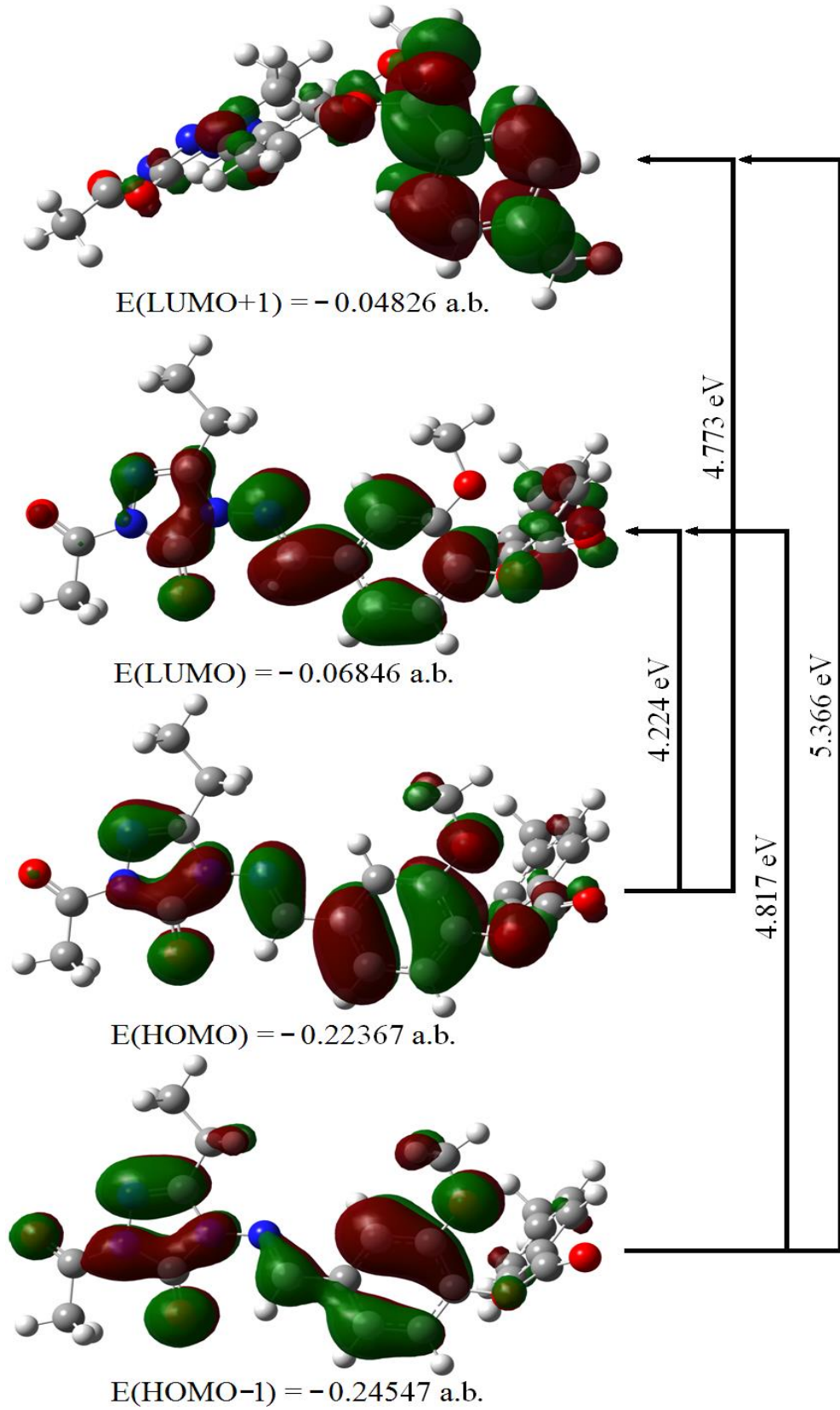
Deneysel	Geçiş	6-31G(d) ile hesaplanan (vakum / etanol)				
		Geçiş	Olasılık	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	Uyarma enerjisi (eV)	f (osilatör kuvveti)
306	$n \rightarrow \pi^*$	H \rightarrow L	0.61840	321.60 / 327.11	3.8552 / 3.7903	0.5336 / 0.5238
292	$\pi \rightarrow \pi^*$	H \rightarrow L	0.15740	298.53 / 303.41	4.1532 / 4.0863	0.1183 / 0.1626
		H \rightarrow L+1	0.64930			
260	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1 \rightarrow L	0.64958	292.43 / 292.94	4.2398 / 4.2325	0.0567 / 0.1839
238	$n \rightarrow \sigma^*$	-	-	-	-	-

Çizelge 5.9. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün deneysel ve hesaplanmış UV-Vis. parametreleri

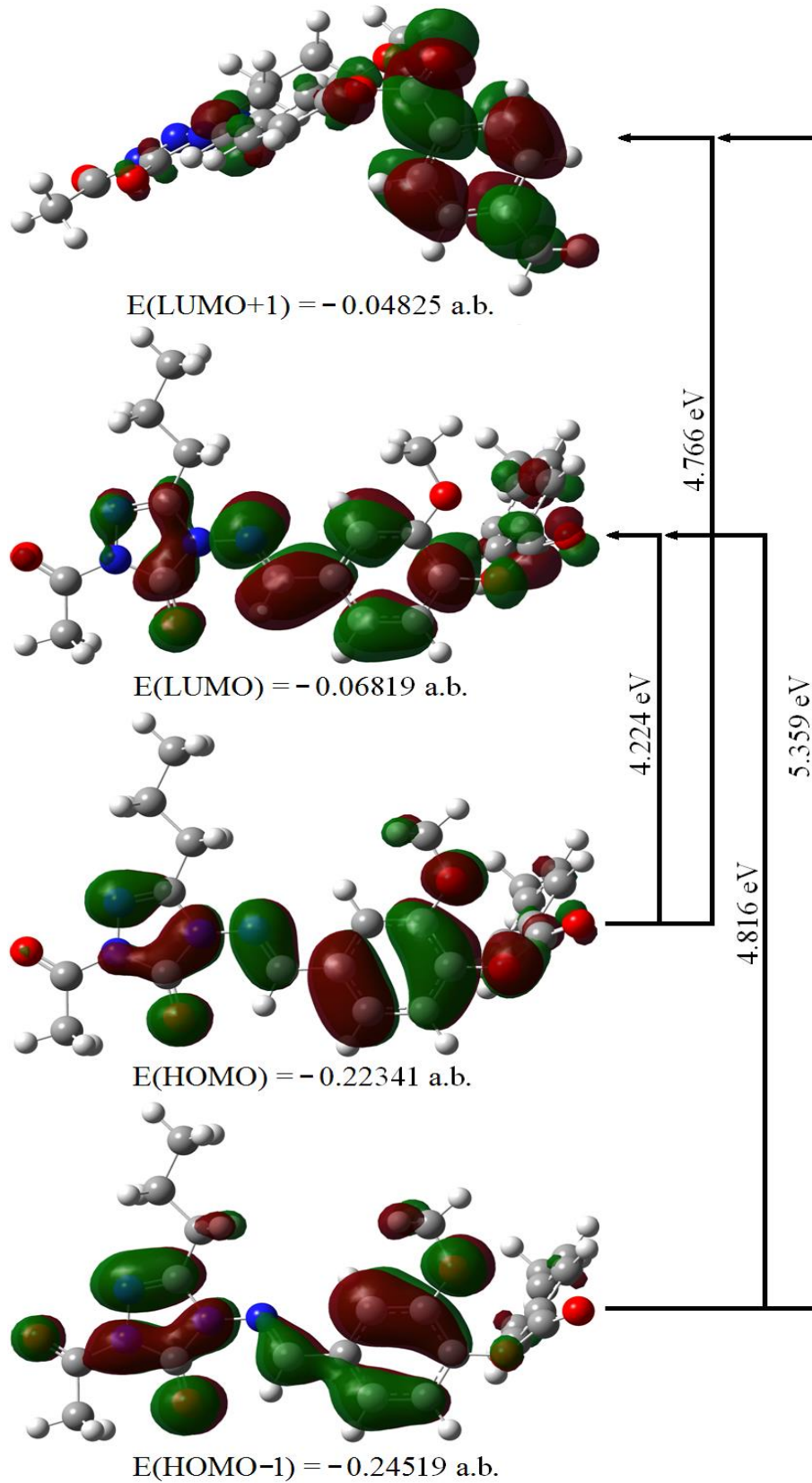
Deneysel	Geçiş	6-31G(d) ile hesaplanan (vakum / etanol)				
		Geçiş	Olasılık	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	Uyarma enerjisi (eV)	f (osilatör kuvveti)
310	$n \rightarrow \pi^*$	H \rightarrow L	0.61790	321.71 / 327.11	3.8539 / 3.7903	0.5286 / 0.5204
294	$\pi \rightarrow \pi^*$	H \rightarrow L	0.16038	298.94 / 303.55	4.1475 / 4.0844	0.1214 / 0.1663
		H \rightarrow L+1	0.64867			
-	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1 \rightarrow L	0.64978	292.46 / 292.86	4.2393 / 4.2336	0.0552 / 0.1836
236	$n \rightarrow \sigma^*$	-	-	-	-	-



Şekil 5.9. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 3B çizimleri



Şekil 5.10. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 3B çizimleri



Şekil 5.11. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 3B çizimleri

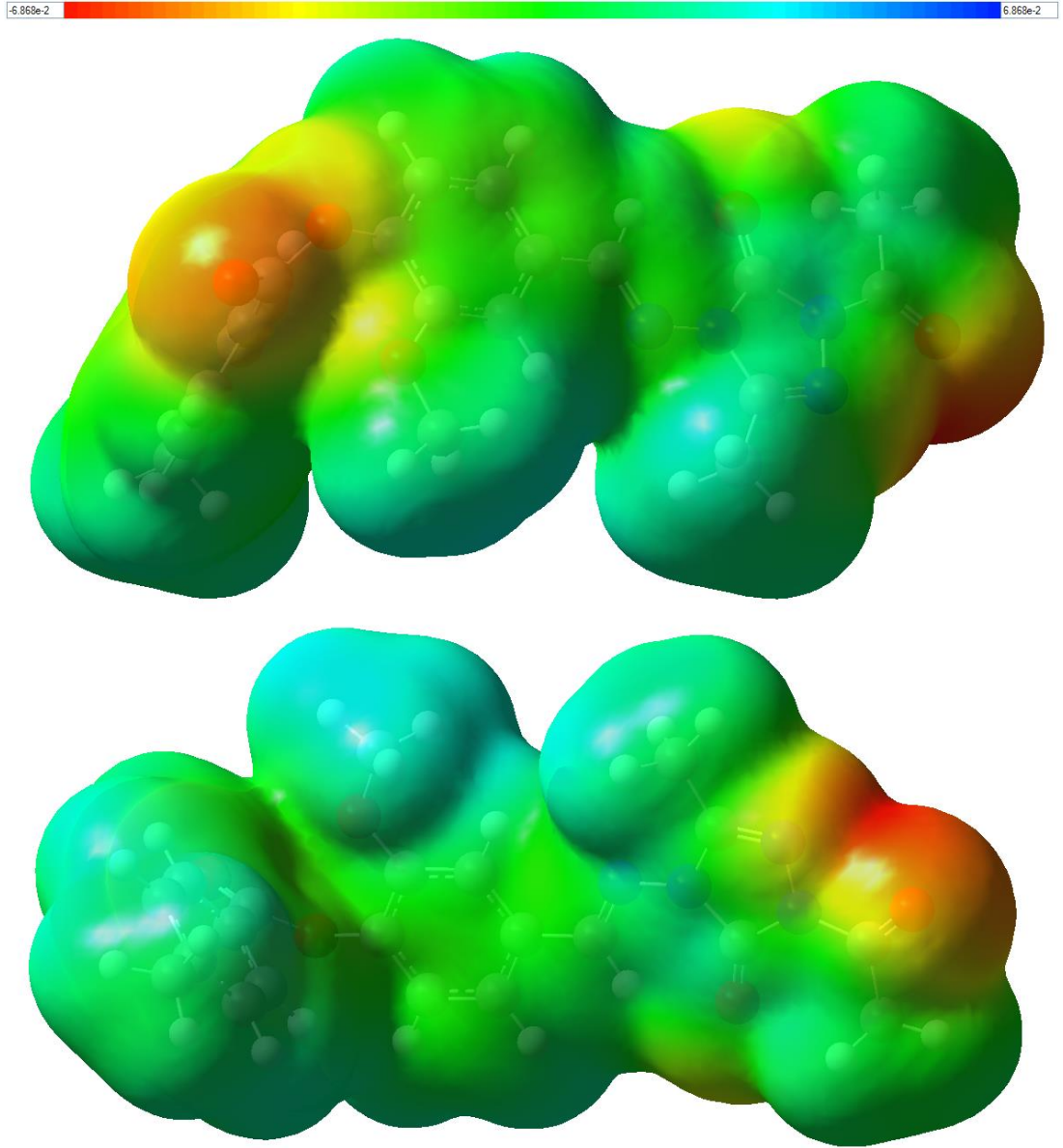
Molekül elektrostatik potansiyel (MEP), molekül etkileşmelerini daha iyi anlamak için kullanılır. MEP verilen bir molekülün çekirdek ve elektron yük dağılımı ya da toplam yük yoğunluğu ile ilgili önemli bilgiler verir. Son zamanlarda, MEP, moleküllerin biyolojik özelliklerini belirlemede, hidrojen bağı etkileşimlerini tanımlamada, zeolit çalışmalarında, molekül yığınları çalışmalarında ve moleküllerin kristal davranışlarını incelemeye, moleküllerin korelasyon ve makroskopik özellikleri geniş bir yelpazede tahminin incelenmesi için ve moleküllerin elektrofilik ve nükleofilik bağıl reaktivite yerlerini tahmin etmek için kullanılmaktadır (Murray ve Sen, 1996). MEP molekülün toplam yük yoğunluğu ile ilgili olduğu için moleküllerin elektronegatiflikleri, kimyasal reaktivlikleri, dipol momentleri, kısmi yükleri gibi molekül özellikleri arasında ilişkiler kurar.

MEP, $V(r)$, molekülün etrafında verilen bir $r(x,y,z)$ noktasında bir molekülün toplam yük dağılım ve bir pozitif birim test yükü arasındaki etkileşme enerjisi olarak tanımlanır.

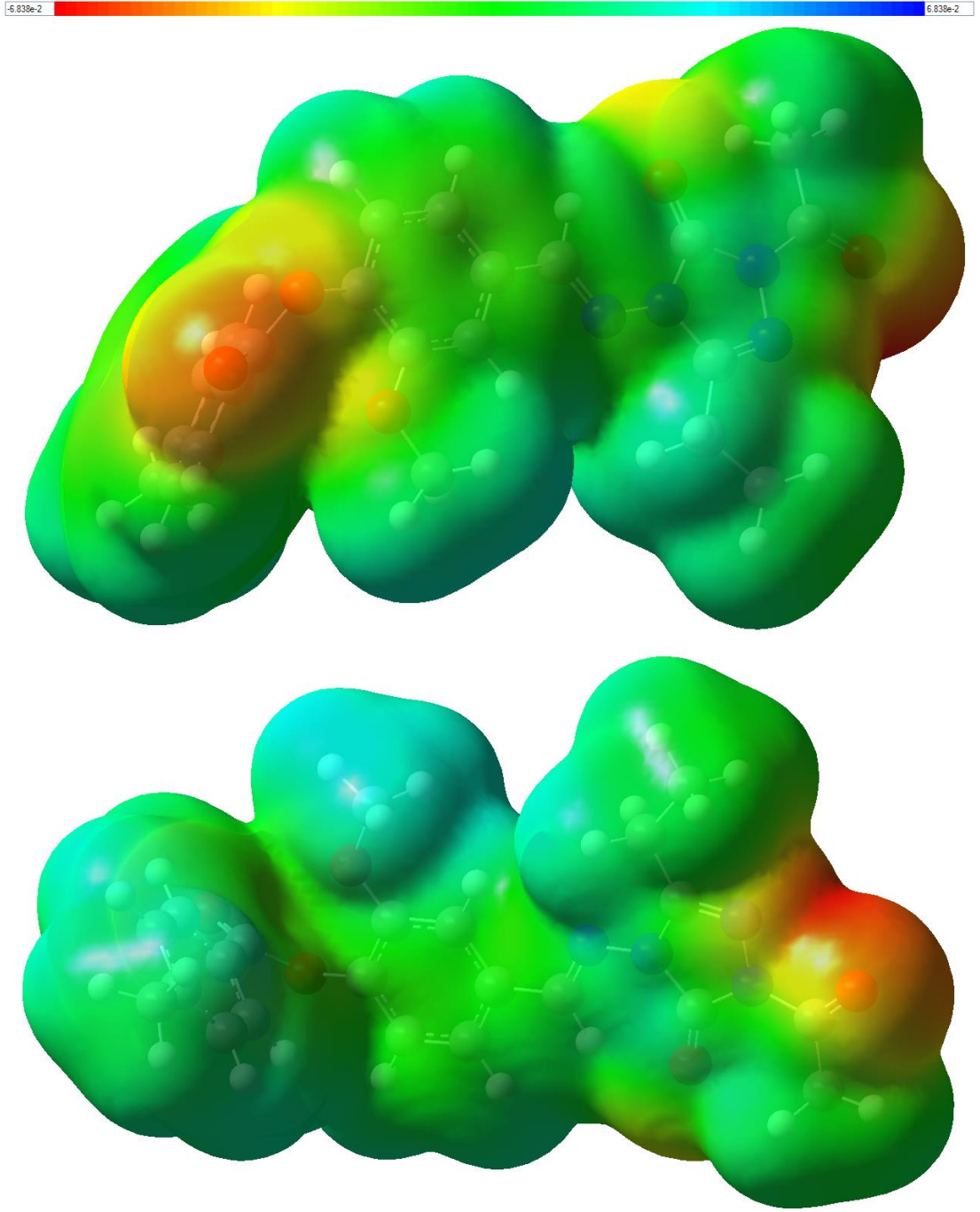
$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (5.1)$$

burada Z_A , R_A mesafesinde yerleşmiş A çekirdeğinin yükünü, $\rho(r')$, r' noktasındaki yük yoğunluğunu gösterir ve r' sahte integral değişkenidir. Bir molekülün elektrostatik potansiyeli yüzeyi farklı renklerle temsil edilir. Kırmızı renkli kısımlar negatif elektrostatik potansiyel bölgelerini temsil ederken, mavi renkli kısımlar pozitif elektrostatik potansiyel bölgelerini temsil eder. Yeşil renkli kısımlar ise elektrostatik potansiyelin sıfır olduğu bölgelerdir. $V(r)$ 'nin negatif bölgeleri molekülün elektrofilik reaktif yerlerini gösterirken, pozitif bölgeleri de molekülün nükleofilik reaktif yerleri gösterir.

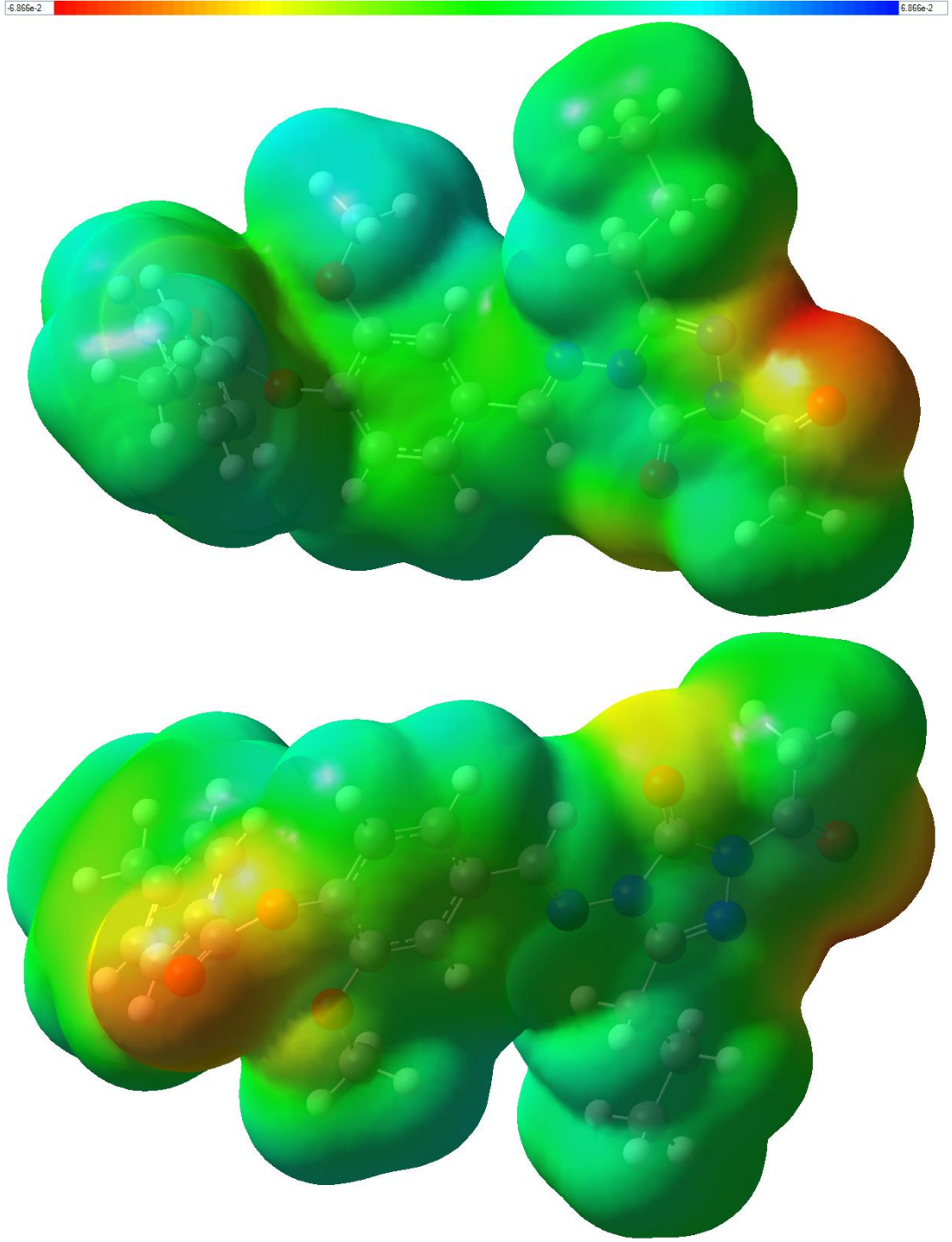
3a, 3b ve 3c moleküllerinin MEP yüzeyleri DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile 3B olarak çizilmiş ve Şek. 5.12, Şek. 5.13 ve Şek. 5.14'te verilmiştir. Tüm moleküller için negatif bölgeler O19 ve O50 atomları üzerindedir. Pozitif bölgeler ise, hidrojen atomları üzerindedir.



Şekil 5.12. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile MEP yüzeyinin 3B çizimi



Şekil 5.13. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile MEP yüzeyinin 3B çizimi



Şekil 5.14. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün B3LYP/6-31G(d) metodu ile MEP yüzeyinin 3B çizimi

5.1.4. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin NBO analizleri

Doğal bağ yörüngeleri (NBO) analizi molekül oluşturulan bağların türünün ve bağ enerjisinin belirlenmesinde, molekül içi ve arası hidrojen bağı etkisinin belirlenmesi çalışmalarında bilgi edinmek amacıyla kullanılır. Ayrıca, NBO analizi molekül sistemleri içindeki konjugatif etkileşimler ya da yük geçişlerinin araştırılması için uygun bir temel sağlar. Bunlara ek olarak, NBO metodu molekül içi ve arası hiperkonjugasyonun ya da delokalizasyonun bir ölçüsü olan non-Lewis (bağ yapmayan ve Rydberg yörüngeleri) tipi boş yörüngeler ve Lewis (bağ yapan ve eşleşmemiş yörüngeler) tipi dolu yörüngeler arasındaki etkileşimler hakkında yararlı bilgiler verir. NBO analizinde $E(2)$ delokalizasyon enerjisinin en büyük değerleri elektron verici ve alıcı gruplar arasında şiddetli bir etkileşim olduğunu gösterir. İşgal edilmiş Lewis tipi yörüngeler ve işgal edilmemiş non-Lewis tipi yörüngeler arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, elektron alıcı ve verici gruplar arasında bir kararlılık enerjisine karşılık gelir. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin bağ yapıları hakkında daha ayrıntılı bilgi sahibi olmak ve bu bağ yörüngeleri arasındaki elektron geçişlerini anlamak için NBO analizi ikinci mertebeye pertürbasyon kuramı kullanılarak araştırıldı. Her bir verici NBO yörüngesi (i) ve alıcı NBO yörüngesi (j) için alıcı ve verici yörüngeler arasındaki elektron delokalizasyonu ile ilgili olan $E(2)$ kararlılık enerjisi aşağıdaki ifadeden hesaplanabilir (Wienhold ve Landis, 2005),

$$E(2) = -q_i \frac{F_{ij}^2}{\Delta E} = -q_i \frac{\langle i|F|j \rangle^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (5.2)$$

burada q_i verici yörüngenin işgaliyeti, ϵ_i ve ϵ_j yörünge enerjileri ve F_{ij} NBO Fock matrisinin köşegen üzerinde bulunmayan elemanlarıdır.

3a, 3b ve 3c moleküllerinin Fock matrisinin ikinci mertebeye pertürbasyon kuramı NBO analizi DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile yapılmış ve hesaplanmış değerleri sırasıyla Çizelge 5.10, Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12’de verilmiştir. Çizelgelerde verilen $E(2)$ enerji değerleri kullanılırken 4 kkal/mol’den büyük olan enerji değerleri alınmıştır. 3a, 3b ve 3c moleküllerinde, molekül içi hiperkonjugasyon etkileşimleri

C-C, C-N, N-N ve C-O gibi gruplardaki bağ yapan (π ve σ) yörüngeler ve N ve O gibi atomların üzerinde bulunan eşleşmemiş (n) yörüngeler ile C-C, C-N, N-N ve C-O gibi gruplardaki bağ yapmayan (π^* ve σ^*) yörüngeleri arasında biçimlenmiştir. Bu geçişler $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine karşılık gelen molekül içi yük geçişleridir (ICT). Konjuge olmuş çiftli bağlar arasında yük yoğunluğu güçlü delokalizasyon enerjisi göstermektedir. π elektronları, σ elektronlarına göre daha zayıf bağlı olduğundan, π bağlı bir karbon atomu etrafındaki yük yoğunluğu σ bağlıların etrafındaki yük yoğunluğundan daha azdır. Bu yüzden, π bağına sahip karbon atomları, sadece σ bağlı karbon atomları ile karşılaştırdığında daha pozitif yük yoğunluğuna sahiptir. Başka bir deyişle, sp^2 hibritli karbon atomlarının yük yoğunluğu sp^3 hibritli karbon atomlarının yük yoğunluğundan daha büyüktür. 3a, 3b ve 3c molekülleri için π elektronları ile bağlı yörüngeler etrafındaki yük yoğunluğu ortalama olarak 1.66e civarındayken, σ elektronları ile bağlı yörüngelerde için bu değer ortalama olarak 1.98e mertebesindedir. En güçlü molekül içi hiperkonjugasyon etkileşmelerden biri olan $\pi(C24-C25, C21-C23, C20-C22, C9-C11, C13-C14, C10-C12) \rightarrow \pi^*(C20-C22, C24-C25, C21-C23, C10-C12, C9-C11, C13-C14)$ geçişleri, her üç molekülün fenil halkaları içinde bulunmuş ve delokalizasyon enerjileri 17.23-23.61 kkal/mol aralığında hesaplanmıştır. Diğer en güçlü molekül içi hiperkonjugasyon etkileşmelerden birisi $n(N1, N4, O6, N7, O15, O17) \rightarrow \pi^*(C2-N3, C5-O6, N7-C8, C28-O50, C10-C12, C13-C14, C18-O19)$ geçişleri, her üç molekül içinde hesaplanan delokalizasyon enerjisi 4.75-61.27 kkal/mol aralığındayken, $n(N3, O6, N7, O15, O17, O19, O50) \rightarrow \sigma^*(N1-C2, N4-C5, N1-C5, C8-H29, C10-C12, C16-H33, C16-H35, C12-C14, C18-C20, C18-O19, O17-C18, N4-C28, C28-C46)$ geçişleri, her üç molekülün içinde 4.21-38.35 kkal/mol aralığında hesaplanmıştır. Son olarak, düşük molekül içi hiperkonjugasyon etkileşmeler olan $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri 4-7 kkal/mol aralığından bir kararlılık enerjisine sahiptir ve bu tür geçişler 3a, 3b ve 3c moleküllerindeki C-C, C-N ve C-H molekül yörüngelerinden C-C, C-N, C-O ve C-H molekül yörüngelerine olan geçişlerdir. Ayrıca tüm moleküller içinde en şiddetli geçişlerden olan $\pi^* \rightarrow \pi^*$ geçişleri N7-C8'den C9-C11'e ve C20-C22'den C18-O19'a olan geçişler olarak bulunmuş ve bu geçişlerin kararlılık enerjisi her üç molekül için 70.68-166.35 kkal/mol mertebesi içinde hesaplanmıştır.

Çizelge 5.10. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci mertebe pertürbasyon kuramı çözümlenmesi

Verici (i)	ED(i)(e)	Alıcı (j)	ED(j)(e)	E(2) ^a kcal mol ⁻¹	E(j)-E(i) ^b a.b.	F(i,j) ^c a.b.
BD(1) N1-C2	1.98351	BD*(1) C5-O6	0.01202	4.55	1.40	0.071
BD(1) N3-N4	1.97598	BD*(1) C2-C27	0.01907	6.36	1.23	0.079
BD(1) N4-C5	1.98558	BD*(1) N1-N7	0.02965	4.20	1.17	0.063
BD(2) N7-C8	1.93350	BD*(2) C9-C11	0.38837	7.88	0.37	0.053
BD(1) C8-C9	1.97083	BD*(1) N1-N7	0.02965	5.35	1.01	0.066
BD(1) C8-H29	1.98464	BD*(1) C9-C10	0.02339	4.14	1.11	0.061
BD(1) C9-C10	1.97004	BD*(1) C12-O15	0.02733	4.91	1.06	0.064
BD(2) C9-C11	1.65239	BD*(2) N7-C8	0.19004	21.34	0.26	0.069
BD(2) C9-C11	1.65239	BD*(2) C10-C12	0.35464	18.78	0.28	0.064
BD(2) C9-C11	1.65239	BD*(2) C13-C14	0.36395	20.20	0.27	0.067
BD(2) C10-C12	1.69293	BD*(2) C9-C11	0.38837	18.59	0.30	0.068
BD(2) C10-C12	1.69293	BD*(2) C13-C14	0.36395	18.19	0.29	0.066
BD(1) C10-H30	1.97544	BD*(1) C9-C11	0.01999	4.06	1.10	0.060
BD(1) C10-H30	1.97544	BD*(1) C12-C14	0.03951	4.36	1.05	0.061
BD(1) C11-C13	1.97591	BD*(1) C14-O17	0.03149	4.29	1.05	0.060
BD(1) C11-H31	1.98101	BD*(1) C9-C10	0.02339	4.24	1.09	0.061
BD(2) C13-C14	1.68210	BD*(2) C9-C11	0.38837	19.08	0.30	0.068
BD(2) C13-C14	1.68210	BD*(2) C10-C12	0.35464	18.45	0.29	0.066
BD(1) C13-H32	1.97798	BD*(1) C12-C14	0.03951	4.70	1.05	0.063
BD(2) C20-C22	1.65087	BD*(2) C18-O19	0.19366	17.63	0.29	0.067
BD(2) C20-C22	1.65087	BD*(2) C21-C23	0.28847	20.28	0.29	0.069
BD(2) C20-C22	1.65087	BD*(2) C24-C25	0.32957	17.60	0.29	0.064
BD(2) C21-C23	1.66832	BD*(2) C20-C22	0.37477	18.12	0.28	0.064
BD(2) C21-C23	1.66832	BD*(2) C24-C25	0.32957	22.11	0.29	0.071
BD(1) C21-H36	1.98078	BD*(1) C20-C22	0.02356	4.18	1.09	0.060
BD(1) C22-H37	1.98033	BD*(1) C20-C21	0.02203	4.03	1.09	0.059
BD(2) C24-C25	1.63584	BD*(2) C20-C22	0.37477	23.59	0.28	0.072
BD(2) C24-C25	1.63584	BD*(2) C21-C23	0.28847	17.25	0.28	0.064
BD(1) C26-H42	1.97652	BD*(2) C24-C25	0.32957	4.19	0.54	0.046
BD(1) C27-H43	1.98265	BD*(1) N1-C2	0.04882	6.90	0.93	0.072
BD(1) C27-H44	1.97569	BD*(2) C2-N3	0.26432	4.46	0.52	0.046
BD(1) C27-H45	1.97577	BD*(2) C2-N3	0.26432	4.44	0.52	0.046
BD(1) C46-H47	1.97311	BD*(2) C28-O50	0.18118	4.74	0.52	0.046
BD(1) C46-H48	1.98496	BD*(1) N4-C28	0.10741	5.40	0.88	0.063
BD(1) C46-H49	1.97317	BD*(2) C28-O50	0.18118	4.72	0.52	0.046
LP(1) N1	1.58880	BD*(2) C2-N3	0.26432	41.43	0.29	0.102
LP(1) N1	1.58880	BD*(2) C5-O6	0.41685	56.58	0.27	0.111
LP(1) N1	1.58880	BD*(2) N7-C8	0.19004	23.51	0.29	0.078
LP(1) N3	1.93741	BD*(1) N1-C2	0.04882	8.73	0.82	0.076
LP(1) N3	1.93741	BD*(1) N4-C5	0.10131	6.90	0.81	0.067
LP(1) N4	1.60541	BD*(2) C2-N3	0.26432	20.15	0.28	0.070
LP(1) N4	1.60541	BD*(2) C5-O6	0.41685	61.27	0.26	0.114
LP(1) N4	1.60541	BD*(2) C28-O50	0.18118	38.66	0.30	0.101
LP(2) O6	1.82967	BD*(1) N1-C5	0.10875	27.79	0.64	0.121
LP(2) O6	1.82967	BD*(1) N4-C5	0.10131	27.34	0.66	0.122
LP(1) N7	1.92990	BD*(1) N1-C5	0.10875	11.33	0.78	0.085
LP(1) N7	1.92990	BD*(1) C8-H29	0.03114	9.17	0.86	0.080
LP(1) O15	1.95642	BD*(1) C10-C12	0.02444	7.42	1.13	0.082
LP(2) O15	1.84079	BD*(2) C10-C12	0.35464	30.77	0.34	0.096
LP(2) O15	1.84079	BD*(1) C16-H33	0.01848	5.20	0.74	0.058

Çizelge 5.10. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci merteye pertürbasyon kuramı çözümlemesi (Devam)

LP(2) O15	1.84079	BD*(1) C16-H35	0.01853	5.21	0.74	0.058
LP(1) O17	1.92525	BD*(1) C12-C14	0.03951	4.21	1.06	0.060
LP(1) O17	1.92525	BD*(2) C13-C14	0.36395	4.79	0.56	0.050
LP(1) O17	1.92525	BD*(2) C18-O19	0.19366	5.41	0.58	0.051
LP(1) O17	1.92525	BD*(1) C18-C20	0.06881	4.66	0.97	0.060
LP(2) O17	1.82295	BD*(1) C12-C14	0.03951	4.43	0.84	0.057
LP(2) O17	1.82295	BD*(2) C13-C14	0.36395	13.02	0.34	0.063
LP(2) O17	1.82295	BD*(1) C18-O19	0.02465	4.86	0.92	0.062
LP(2) O17	1.82295	BD*(2) C18-O19	0.19366	17.34	0.36	0.071
LP(2) O19	1.83452	BD*(1) O17-C18	0.12283	38.35	0.57	0.134
LP(2) O19	1.83452	BD*(1) C18-C20	0.06881	18.13	0.68	0.102
LP(2) O50	1.85564	BD*(1) N4-C28	0.10741	34.04	0.62	0.131
LP(2) O50	1.85564	BD*(1) C28-C46	0.04977	18.69	0.64	0.100
BD*(1) N4-C5	0.10131	BD*(1) N1-C2	0.04882	17.30	0.02	0.053
BD*(1) N4-C28	0.10741	BD*(1) N4-C5	0.10131	22.21	0.02	0.061
BD*(1) N4-C28	0.10741	BD*(1) C28-C46	0.04977	7.13	0.01	0.031
BD*(2) N7-C8	0.19004	BD*(2) C9-C11	0.38837	70.68	0.02	0.068
BD*(1) O17-C18	0.12283	BD*(1) C14-O17	0.03149	21.67	0.03	0.079
BD*(2) C20-C22	0.37477	BD*(2) C18-O19	0.19366	155.54	0.01	0.070
ED elektron yoğunluğu.						
^a E(2) hiperkojugatif etkileşme enerjisi.						
^b Verici (i) ve alıcı (j) NBO arasındaki enerji farkı.						
^c F(i,j) verici (i) ve alıcı (j) NBO arasındaki Fock matrisi elemanları.						
BD(1) = σ						
BD*(1) = σ^*						
BD(2) = π						
BD*(2) = π^*						
LP = n						

Çizelge 5.11. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci merteye pertürbasyon kuramı çözümlemesi

Verici (i)	ED(i)(e)	Alıcı (j)	ED(j)(e)	E(2) ^a kcal mol ⁻¹	E(j)-E(i) ^b a.b.	F(i,j) ^c a.b.
BD(1) N1-C2	1.98331	BD*(1) C5-O6	0.01203	4.58	1.40	0.072
BD(1) N3-N4	1.97611	BD*(1) C2-C27	0.02761	6.27	1.23	0.079
BD(1) N4-C5	1.98557	BD*(1) N1-N7	0.02971	4.19	1.17	0.063
BD(2) N7-C8	1.93348	BD*(2) C9-C11	0.38829	7.89	0.37	0.053
BD(1) C8-C9	1.97084	BD*(1) N1-N7	0.02971	5.35	1.01	0.066
BD(1) C8-H29	1.98459	BD*(1) C9-C10	0.02340	4.14	1.11	0.061
BD(1) C9-C10	1.97005	BD*(1) C12-O15	0.02735	4.91	1.06	0.064
BD(2) C9-C11	1.65229	BD*(2) N7-C8	0.19014	21.32	0.26	0.069
BD(2) C9-C11	1.65229	BD*(2) C10-C12	0.35482	18.80	0.28	0.064
BD(2) C9-C11	1.65229	BD*(2) C13-C14	0.36438	20.22	0.27	0.067
BD(2) C10-C12	1.69304	BD*(2) C9-C11	0.38829	18.58	0.30	0.068
BD(2) C10-C12	1.69304	BD*(2) C13-C14	0.36438	18.21	0.29	0.066
BD(1) C10-H30	1.97542	BD*(1) C9-C11	0.01999	4.07	1.10	0.060
BD(1) C10-H30	1.97542	BD*(1) C12-C14	0.03949	4.36	1.05	0.061
BD(1) C11-C13	1.97592	BD*(1) C14-O17	0.03156	4.28	1.05	0.060
BD(1) C11-H31	1.98100	BD*(1) C9-C10	0.02340	4.24	1.09	0.061
BD(2) C13-C14	1.68218	BD*(2) C9-C11	0.38829	19.07	0.30	0.068
BD(2) C13-C14	1.68218	BD*(2) C10-C12	0.35482	18.44	0.29	0.066
BD(1) C13-H32	1.97798	BD*(1) C12-C14	0.03949	4.70	1.05	0.063
BD(2) C20-C22	1.64935	BD*(2) C18-O19	0.19481	17.75	0.29	0.067
BD(2) C20-C22	1.64935	BD*(2) C21-C23	0.28976	20.32	0.29	0.069
BD(2) C20-C22	1.64935	BD*(2) C24-C25	0.33096	17.66	0.29	0.064
BD(2) C21-C23	1.66668	BD*(2) C20-C22	0.37617	18.14	0.28	0.064
BD(2) C21-C23	1.66668	BD*(2) C24-C25	0.33096	22.18	0.29	0.071
BD(1) C21-H36	1.98074	BD*(1) C20-C22	0.02358	4.19	1.09	0.060
BD(1) C22-H37	1.98029	BD*(1) C20-C21	0.02198	4.02	1.09	0.059
BD(2) C24-C25	1.63442	BD*(2) C20-C22	0.37617	23.63	0.28	0.072
BD(2) C24-C25	1.63442	BD*(2) C21-C23	0.28976	17.25	0.28	0.064
BD(1) C26-H42	1.97618	BD*(2) C24-C25	0.33096	4.25	0.54	0.046
BD(1) C27-H44	1.96700	BD*(2) C2-N3	0.26379	4.73	0.51	0.047
BD(1) C27-C50	1.98582	BD*(1) N1-C2	0.04582	4.83	1.01	0.063
BD(1) C45-H48	1.97314	BD*(2) C28-O49	0.18213	4.74	0.52	0.046
LP(1) N1	1.58957	BD*(2) C2-N3	0.26379	41.19	0.29	0.102
LP(1) N1	1.58957	BD*(2) C5-O6	0.41688	56.79	0.27	0.111
LP(1) N1	1.58957	BD*(2) N7-C8	0.19014	23.60	0.29	0.078
LP(1) N3	1.93598	BD*(1) N1-C2	0.04582	8.55	0.82	0.075
LP(1) N3	1.93598	BD*(1) N4-C5	0.10137	6.91	0.81	0.067
LP(1) N4	1.60610	BD*(2) C2-N3	0.26379	20.02	0.29	0.070
LP(1) N4	1.60610	BD*(2) C5-O6	0.41688	61.18	0.26	0.114
LP(1) N4	1.60610	BD*(2) C28-O49	0.18213	38.87	0.30	0.101
LP(2) O6	1.82992	BD*(1) N1-C5	0.10842	27.70	0.64	0.121
LP(2) O6	1.82992	BD*(1) N4-C5	0.10137	27.33	0.66	0.122
LP(1) N7	1.92971	BD*(1) N1-C5	0.10842	11.29	0.78	0.084
LP(1) N7	1.92971	BD*(1) C8-H29	0.03127	9.18	0.86	0.080
LP(1) O15	1.95645	BD*(1) C10-C12	0.02442	7.42	1.13	0.082
LP(2) O15	1.84090	BD*(2) C10-C12	0.35482	30.76	0.34	0.096
LP(2) O15	1.84090	BD*(1) C16-H33	0.01851	5.19	0.74	0.057
LP(2) O15	1.84090	BD*(1) C16-H35	0.01851	5.21	0.74	0.058
LP(1) O17	1.92532	BD*(1) C12-C14	0.03949	4.27	1.06	0.060
LP(1) O17	1.92532	BD*(2) C13-C14	0.36438	4.75	0.56	0.050

Çizelge 5.11. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci merteye pertürbasyon kuramı çözümlemesi (Devam)

LP(1) O17	1.92532	BD*(2) C18-O19	0.19481	5.41	0.58	0.051
LP(1) O17	1.92532	BD*(1) C18-C20	0.06878	4.70	0.97	0.060
LP(2) O17	1.82209	BD*(1) C12-C14	0.03949	4.37	0.84	0.056
LP(2) O17	1.82209	BD*(2) C13-C14	0.36438	13.20	0.34	0.063
LP(2) O17	1.82209	BD*(1) C18-O19	0.02443	4.80	0.92	0.062
LP(2) O17	1.82209	BD*(2) C18-O19	0.19481	17.61	0.36	0.072
LP(2) O19	1.83486	BD*(1) O17-C18	0.12239	38.27	0.57	0.134
LP(2) O19	1.83486	BD*(1) C18-C20	0.06878	18.12	0.68	0.102
LP(2) O49	1.85585	BD*(1) N4-C28	0.10719	33.98	0.62	0.131
LP(2) O49	1.85585	BD*(1) C28-C45	0.04979	18.69	0.64	0.100
BD*(1) N4-C5	0.10137	BD*(1) N1-C2	0.04582	15.37	0.02	0.053
BD*(1) N4-C28	0.10719	BD*(1) N4-C5	0.10137	22.70	0.02	0.061
BD*(2) N7-C8	0.19014	BD*(2) C9-C11	0.38829	71.32	0.02	0.068
BD*(1) O17-C18	0.12239	BD*(1) C14-O17	0.03156	22.29	0.03	0.080
BD*(2) C20-C22	0.37617	BD*(2) C18-O19	0.19481	166.04	0.01	0.070
ED elektron yoğunluğu.						
^a E(2) hiperkojugatif etkileşme enerjisi.						
^b Verici (i) ve alıcı (j) NBO arasındaki enerji farkı.						
^c F(i,j) verici (i) ve alıcı (j) NBO arasındaki Fock matrisi elemanları.						
BD(1) = σ						
BD*(1) = σ^*						
BD(2) = π						
BD*(2) = π^*						
LP = n						

Çizelge 5.12. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3e**) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci mertebeye pertürbasyon kuramı çözümü

Verici (i)	ED(i)(e)	Alıcı (j)	ED(j)(e)	E(2) ^a kcal mol ⁻¹	E(j)-E(i) ^b a.b.	F(i,j) ^c a.b.
BD(1) N1-C2	1.98320	BD*(1) C5-O6	0.01202	4.59	1.40	0.072
BD(1) N3-N4	1.97604	BD*(1) C2-C27	0.02522	6.29	1.24	0.079
BD(1) N4-C5	1.98556	BD*(1) N1-N7	0.02970	4.19	1.17	0.063
BD(2) N7-C8	1.93342	BD*(2) C9-C11	0.38827	7.90	0.37	0.053
BD(1) C8-C 9	1.97083	BD*(1) N 1-N7	0.02970	5.36	1.01	0.066
BD(1) C8-H29	1.98462	BD*(1) C9-C10	0.02339	4.13	1.11	0.061
BD(1) C9-C10	1.97004	BD*(1) C12-O15	0.02735	4.90	1.06	0.064
BD(2) C9-C11	1.65239	BD*(2) N7-C8	0.19007	21.27	0.26	0.069
BD(2) C9-C11	1.65239	BD*(2) C10-C12	0.35477	18.80	0.28	0.064
BD(2) C9-C11	1.65239	BD*(2) C13-C14	0.36448	20.22	0.27	0.067
BD(2) C10-C12	1.69296	BD*(2) C9-C11	0.38827	18.59	0.30	0.068
BD(2) C10-C12	1.69296	BD*(2) C13-C14	0.36448	18.21	0.29	0.066
BD(1) C10-H30	1.97540	BD*(1) C9-C11	0.02000	4.07	1.10	0.060
BD(1) C10-H30	1.97540	BD*(1) C12-C14	0.03949	4.37	1.05	0.061
BD(1) C11-C13	1.97592	BD*(1) C14-O17	0.36448	4.28	1.05	0.060
BD(1) C11-H31	1.98101	BD*(1) C9-C10	0.02339	4.23	1.09	0.061
BD(2) C13-C14	1.68238	BD*(2) C9-C11	0.38827	19.05	0.30	0.068
BD(2) C13-C14	1.68238	BD*(2) C10-C12	0.35477	18.43	0.29	0.066
BD(1) C13-H32	1.97799	BD*(1) C12-C14	0.03949	4.70	1.05	0.063
BD(2) C20-C22	1.65024	BD*(2) C18-O19	0.19476	17.79	0.29	0.067
BD(2) C20-C22	1.65024	BD*(2) C21-C23	0.28855	20.29	0.29	0.069
BD(2) C20-C22	1.65024	BD*(2) C24-C25	0.33007	17.61	0.29	0.064
BD(2) C21-C23	1.66770	BD*(2) C20-C22	0.37522	18.11	0.28	0.064
BD(2) C21-C23	1.66770	BD*(2) C24-C25	0.33007	22.15	0.29	0.071
BD(1) C21-H36	1.98074	BD*(1) C20-C22	0.02356	4.18	1.09	0.060
BD(1) C22-H37	1.98027	BD*(1) C20-C21	0.02199	4.02	1.09	0.059
BD(2) C24-C25	1.63546	BD*(2) C20-C22	0.37522	23.61	0.28	0.072
BD(2) C24-C25	1.63546	BD*(2) C21-C23	0.28855	17.23	0.28	0.064
BD(1) C27-H43	1.96688	BD*(2) C2-N3	0.26348	4.69	0.51	0.046
BD(1) C27-H44	1.96675	BD*(2) C2-N3	0.26348	4.76	0.51	0.047
BD(1) C27-C50	1.98071	BD*(1) N1-C2	0.04576	4.72	1.01	0.062
BD(1) C45-H46	1.97317	BD*(2) C28-O49	0.18227	4.73	0.52	0.046
BD(1) C45-H47	1.98499	BD*(1) N4-C28	0.10709	5.39	0.88	0.063
BD(1) C45-H48	1.97318	BD*(2) C28-O49	0.18227	4.72	0.52	0.046
LP(1) N1	1.58939	BD*(2) C2-N3	0.26348	41.15	0.29	0.102
LP(1) N1	1.58939	BD*(2) C5-O6	0.41692	56.86	0.27	0.111
LP(1) N1	1.58939	BD*(2) N7-C8	0.19007	23.65	0.29	0.079
LP(1) N3	1.93605	BD*(1) N1-C2	0.04576	8.54	0.82	0.075
LP(1) N3	1.93605	BD*(1) N4-C5	0.10137	6.90	0.81	0.067
LP(1) N4	1.6061	BD*(2) C2-N3	0.26348	19.99	0.29	0.070
LP(1) N4	1.6061	BD*(2) C5-O6	0.41692	61.19	0.26	0.114
LP(1) N4	1.6061	BD*(2) C28-O49	0.18227	38.91	0.30	0.101
LP(2) O6	1.83004	BD*(1) N1-C5	0.10835	27.68	0.64	0.121
LP(2) O6	1.83004	BD*(1) N4-C5	0.10137	27.34	0.66	0.122
LP(1) N7	1.92958	BD*(1) N1-C5	0.10835	11.30	0.78	0.085
LP(1) N7	1.92958	BD*(1) C8-H29	0.03126	9.19	0.86	0.080
LP(1) O15	1.95645	BD*(1) C10-C12	0.02443	7.42	1.13	0.082
LP(2) O15	1.84090	BD*(2) C10-C12	0.35477	30.76	0.34	0.096
LP(2) O15	1.84090	BD*(1) C16-H33	0.01848	5.20	0.74	0.058
LP(2) O15	1.84090	BD*(1) C16-H35	0.01853	5.21	0.74	0.058

Çizelge 5.12. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün hesaplanmış NBO içindeki Fock matrisinin ikinci mertebeye pertürbasyon kuramı çözümlemesi (Devam)

LP(1) O17	1.92528	BD*(1) C12-C14	0.03949	4.26	1.06	0.060
LP(1) O17	1.92528	BD*(2) C13-C14	0.36448	4.75	0.56	0.050
LP(1) O17	1.92528	BD*(2) C18-O19	0.19476	5.43	0.58	0.051
LP(1) O17	1.92528	BD*(1) C18-C20	0.06880	4.69	0.97	0.060
LP(2) O17	1.82231	BD*(1) C12-C14	0.03949	4.38	0.84	0.056
LP(2) O17	1.82231	BD*(2) C13-C14	0.36448	13.19	0.34	0.063
LP(2) O17	1.82231	BD*(1) C18-O19	0.02444	4.82	0.92	0.062
LP(2) O17	1.82231	BD*(2) C18-O19	0.19476	17.55	0.36	0.072
LP(2) O19	1.83490	BD*(1) O17-C18	0.12233	38.25	0.57	0.134
LP(2) O19	1.83490	BD*(1) C18-C20	0.06880	18.12	0.68	0.102
LP(2) O49	1.85593	BD*(1) N4-C28	0.10709	33.95	0.62	0.131
LP(2) O49	1.85593	BD*(1) C28-C45	0.04980	18.69	0.64	0.100
BD*(1) N4-C5	0.10137	BD*(1) N1-C2	0.04576	15.44	0.02	0.053
BD*(1) N4-C28	0.10709	BD*(1) N4-C5	0.10137	22.75	0.02	0.061
BD*(1) N4-C28	0.10709	BD*(1) C28-C45	0.04980	7.77	0.01	0.031
BD*(2) N7-C8	0.19007	BD*(2) C9-C11	0.38827	71.44	0.02	0.068
BD*(1) O17-C18	0.12233	BD*(1) C14-O17	0.03157	22.26	0.03	0.080
BD*(2) C20-C22	0.37522	BD*(2) C18-O19	0.19476	166.35	0.01	0.070
ED elektron yoğunluğu.						
^a E(2) hiperkojugatif etkileşme enerjisi.						
^b Verici (i) ve alıcı (j) NBO arasındaki enerji farkı.						
^c F(i,j) verici (i) ve alıcı (j) NBO arasındaki Fock matrisi elemanları.						
BD(1) = σ						
BD*(1) = σ^*						
BD(2) = π						
BD*(2) = π^*						
LP = n						

5.1.5. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin NLO analizleri

Doğrusal olmayan optik materyaller son yıllarda opto-elektronik alanında, yani telekomünikasyon, optik hesaplama, optiksel veri depolama, optik anahtarlama ve çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarından dolayı oldukça ilgi çekici olmuştur (Prasad ve Williams, 1991; Kanis vd., 1994). Organik materyallerde optik özellikler kutuplanabilirlik ile belirlenir. Bir atom ya da molekülün kutuplanabilirliği, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekte en uzakta olan değerlik elektronlarıdır. Bu nedenle değerlik elektronlarının kutuplanabilirliğine çok büyük katkısı vardır (Bosshard vd., 1990).

Bir malzemeye uygulanan dış elektrik alanın (E) değeri eğer çok büyükse (yüksek şiddetli ışık) malzemenin kutuplanabilirlik ifadesinde doğrusal olmayan terimlerini dikkate almak gerekir. Uygulanan bir dış elektrik alan sonucu bir molekülün kutuplanabilirliği,

$$P = \mu_0 - \alpha_{ij} P_i - \frac{1}{2} \beta_{ijk} P_i P_j - \frac{1}{6} \gamma_{ijk...} P_i P_j P_k - \dots \quad i, j, k = x, y, z \quad (5.3)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifade de μ_0 molekülün elektrik dipol momentini, α_{ij} , molekülün doğrusal kutuplanabilirliği ve β_{ijk} ise, ikinci mertebeden kutuplanabilirlik ya da 1. mertebeden hiperkutuplanabilirlik tensörüdür. Molekülün doğrusal olmayan optik özelliği 1. mertebe hiperkutuplanabilirliği ile ifade edilir. Doğrusal olmayan optik özellikler boş uzayda gözlenmez. Çünkü doğrusal olmayan optik, ortamın bir özelliğidir. Bir malzemede doğrusal olmayan özellikler ortaya çıktığı zaman, kırılma indisi ışığın şiddetine bağlı olur ve ışık, ışık ile kontrol edilebilir. Bu sonuçlar optik uygulama alanlarına, yukarıda bahsedildiği gibi geniş bir kullanım alanı oluşturur (Bosshard vd., 1990). Bir molekül sistemi için toplam elektrik dipol momentini,

$$\mu_{toplam} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

ile verilir. Doğrusal olmayan optik özellikler hesaplanırken ortalama doğrusal kutuplanabilirliği ve kutuplanma yatkınlığının standart sapması,

$$\alpha_{ortalama} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5.5)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2 \right]^{1/2} \quad (5.6)$$

ifadesi kullanılır. Hiperkutuplanabilirlik ise,

$$\beta_{ijk} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (5.7)$$

dir, ve

$$\begin{aligned} \beta_x &= (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}) \\ \beta_y &= (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}) \\ \beta_z &= (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}) \end{aligned} \quad (5.8)$$

biçimindedir. Buradan toplam hiperkutuplanabilirlik ise,

$$\beta_{toplama} = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2} \quad (5.9)$$

biçimde verilir (Zhang vd., 2010).

Organik moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri delokalize π elektronlarının molekül içindeki hareketinden kaynaklanır. Molekül içindeki konjugasyonun artması doğrusal olmayan optik özelliklerin artışına neden olur. Doğrusal olmayan optik özellikleri artırmanın bir diğer yolu ise moleküle alıcı ve verici grupların eklenmesidir. Alıcı ve verici gruplar kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik için önemli rol oynarlar. Eğer moleküllerde bulunan alıcı ve verici gruplar yeterince güçlü ise, delokalize π elektron bulutunda artış olur ve bunun sonucunda organik

moleküllerin kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirliğinde artış meydana gelir (Thanthiriwatte vd., 2002).

Kuantum kimyasal hesaplamaları kullanarak molekülün elektron yapısı ile onun çizgisel olmayan optik özellikleri arasındaki ilişki incelenebilir. Son yıllarda bu konuda pek çok yayın ortaya çıkmaktadır.

Doğrusal olmayan optik özelliklerin incelenmesinde gösterdiği özelliklerden dolayı üre genel bir referans olarak dikkate alınır. İncelenen moleküllerin NLO özellikleri üre ile kıyaslanarak değerlendirilir. Üre'nin DFT/B3LYP/6-31G(d) ile yapılmış hesaplamalar sonucunda elde edilen değerleri,

$\mu = 1.3732$ Debye, $\alpha = 3.8312 \text{ \AA}^3$ ve $\beta = 0.37289 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ şeklindedir (Sun, 2009).

3a, 3b ve 3c moleküllerinin hesaplanmış elektrik dipol momenti, kutuplanabilirliği ve birinci mertebe hiperkutuplanabilirliği parametreleri Çizelge 5.13'te verilmiştir. Bu tez çalışmasında incelenen moleküllere bakıldığında en yüksek hiperkutuplanabilirlik değeri $12.22823 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ değeri ile 3b molekülü için gözlenmiştir ve bu değer üre'nin yaklaşık 32 katı kadar büyüktür. 3a ve 3c moleküllerinin hiperkutuplanabilirlik değerleri de sırasıyla, $10.61690 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ ve $11.87239 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ olarak elde edilmiştir. Her üç molekülünde hiperkutuplanabilirlik değerleri oldukça yüksektir. Bu sonuçlar üç molekülünde iyi bir doğrusal olmayan optik özellik gösteren malzeme olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.13. **3a**, **3b** ve **3c** moleküllerinin hesaplanmış elektrik dipol momenti, kutuplanabilirliği ve birinci merteye hiperkutuplanabilirliği parametreleri

Parametreler	3a için	3b için	3c için
	Değer (a.b.)	Değer (a.b.)	Değer (a.b.)
α_{xx}	399.0539316	407.9938386	414.350076
α_{xy}	-21.5324957	-1.0179616	-17.0386530
α_{xz}	27.0607205	35.7439944	34.3149626
α_{yy}	216.4382983	258.069505	283.1254585
α_{yz}	21.4309960	-18.7102174	-4.6151297
α_{zz}	234.2426519	217.6472248	219.0888829
$\alpha_{ortalama}$	283.2449606	294.5701895	305.5214725
$\Delta\alpha$	188.0951006	187.2372154	184.9085009
μ_x	2.5670	-2.3613	-2.2151
μ_y	3.0572	2.7578	2.2702
μ_z	0.0717	1.6424	2.4462
μ_{toplam}	3.9926	3.9849	4.0055
β_{xxx}	-1313.4794429	1298.3949902	1291.4615916
β_{xyy}	202.8674630	63.9068500	-35.4654491
β_{xzz}	-78.6506096	50.7179144	83.1912178
β_{yyy}	-273.0620136	-58.5729474	-14.5800619
β_{yzz}	-80.9015819	199.8231658	222.9165367
β_{yxx}	67.4959813	-97.9705606	-4.3331990
β_{zzz}	-84.2853153	115.6503361	97.0422177
β_{zxx}	19.6294869	-127.6141631	-135.0275581
β_{zyy}	-50.2762441	-52.2566007	-191.6394174
β_{toplam}	1228.665366	1415.140353	1373.960571

5.1.6. 3a, 3b ve 3c moleküllerinin termodinamik özellikleri ve atom yükleri

3a, 3b ve 3c bileşiklerinin gaz fazında 298.15 °K sıcaklıkta ve 1 atm basınç altında B3LYP/6-31G(d) metodu ile taban durumunda hesaplanmış termodinamik parametreleri Çizelge 5.14, Çizelge 5.15 ve Çizelge 5.16'da verilmiştir. Ayrıca bahsedilen çizelgelerde 3a, 3b ve 3c moleküllerinin hesaplanmış Mulliken ve NBO atom yükleri de verilmiştir.

3a, 3b ve 3c molekülleri içindeki elektronegatif N1, N3, N4, O6, N7, O15, O17, O19 ve O50 atomlarının hem Mulliken hemde NBO atom yükleri negatif değerlidir. 3a molekülü için Mulliken/NBO atom yükleri yukarıda bahsedilen atomlar için sırasıyla -0.43089/-0.28434, -0.30707/-0.227178, -0.44730/-0.34133, -0.53483/-0.62902, -0.31881/-0.29286, -0.51833/-0.51792, -0.53114/-0.53384, -0.42875/-0.54161 ve -0.42159/-0.53420 a.b., 3b molekülü için -0.44334/-0.28235, -0.32446/-0.27889, -0.44485/-0.34006, -0.53601/-0.62944, -0.31775/-0.29319, -0.51838/-0.51800, -0.53099/-0.53350, -0.42966/-0.54264 ve -0.42263/-0.53513 a.b. ve 3c molekülü için ise -0.44605/-0.28173, -0.32738/-0.27839, -0.44443/-0.34004, -0.53679/-0.62951, -0.31699/-0.29294, -0.51852/-0.51802, -0.53144/-0.53361, -0.42967/-0.54262 ve -0.42278/-0.53530 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu elektronegatif atomlara bağlı olan C2, C5, C8, C12, C14, C18 ve C28 karbon atomlarının Mulliken ve NBO atom yükleri pozitif değerli olarak hesaplanmıştır. Bahsedilen karbon atomlarının Mulliken/NBO atom yükleri 3a molekülü için 0.55693/0.41865, 0.85903/0.78649, 0.03351/0.07493, 0.38736/0.28719, 0.31720/0.28364, 0.55260/0.83019 ve 0.57305/0.71986 a.b., 3b molekülü için 0.57088/0.42546, 0.86150/0.78662, 0.03364/0.07511, 0.38728/0.28680, 0.31639/0.28328, 0.55303/0.83031 ve 0.57806/0.71967 a.b. ve 3c molekülü için 0.56885/0.43016, 0.86216/0.78662, 0.03376/0.07505, 0.38788/0.28687, 0.31668/0.28321, 0.55384/0.83033 ve 0.57790/0.71963 a.b. olarak hesaplanmıştır. Özellikle üç elektronegatif atom ile çevrili olan C5 atomu ile iki elektronegatif atom ile çevrili olan C2 ve C18 atomlarının atom yükleri diğer karbon atomlarına kıyasla daha büyüktür. Moleküller içinde mevcut olan diğer karbon atomları popülasyon analizinin bir sonucu olarak negatif ya da pozitif değerlere sahiptirler. Her üç molekül içindeki konjuge olmuş çiftli bağlar arasında yük yoğunluğu güçlü delokalizasyon enerjisi göstermektedir. π bağı ile bağlı atomların elektronları, σ bağı ile bağlı atomların elektronlarına göre

daha zayıf bağ karakterine sahip olduklarından dolayı, π bağı bir karbon atomu etrafındaki yük yoğunluğu σ bağlarının etrafındaki yük yoğunluğundan daha azdır. Bu yüzden, π bağı ile bağı karbon atomları, sadece σ bağı karbon atomları ile karşılaştırdığında daha pozitif yük yoğunluğuna sahiptir. Başka bir deyişle, sp^2 hibritli karbon atomlarının yük yoğunluğu sp^3 hibritli karbon atomlarının yük yoğunluğundan daha büyüktür. Buna bir örnek olarak, sp^3 hibriti sonucunda oluşmuş 3a molekülü içinde C16, C26, C27 ve C46 karbon atomları, 3b molekülü içinde C16, C26, C27, C46 ve C50 karbon atomları ile 3c molekülü içindeki C16, C26, C27, C46, C50 ve C53 karbon atomlarına pozitif yüklü iki ya da üç hidrojen atomu bağı olduğundan bu atomların hem Mulliken hemde NBO atom yükleri negatif olarak hesaplanmıştır. 3a molekülü için C16, C26, C27 ve C46 karbon atomları için Mulliken/NBO atom yükleri sırasıyla, -0.21782/-0.31507, -0.53164/-0.69142, -0.50855/-0.72366 ve -0.52172/-0.77354 a.b., 3b molekülünde C16, C26, C27, C46 ve C50 karbon atomları için -0.21784/-0.31507, -0.53151/-0.69142, -0.32613/-0.50730, -0.52146/-0.77341 ve -0.44326/-0.67540 a.b. ve 3c molekülünde , C16, C26, C27, C46, C50 ve C53 karbon atomları için -0.21779/-0.31506, -0.53171/-0.69146, -0.32433/-0.50797, -0.52156/-0.77337, -0.25242/-0.45634 ve -0.44805/-0.64545 a.b. olarak bulunmuştur. Halka içindeki sp^2 hibritli negatif yüklü karbon atomlarıyla bu karbon atomları karşılaştırıldığından bu atomların atom yükleri halkadaki atomların atom yüklerine göre daha negatiftir. Ayrıca her üç molekül içinde buluna bütün karbon atomlarının atom yükleri pozitif değerlikli olarak hesaplanmıştır. Özellikle alifatik grup içinde bağı olan H29 atomunun atom yükü her üç molekülde en büyük değere sahiptir. H29 atomunun Mulliken/NBO atom yükleri 3a molekülü için 0.20823/0.23736 a.b., 3b molekülü için 0.20833/0.23729 a.b. ve 3c molekülü için ise 0.20819/0.23726 a.b. olarak hesaplanmıştır.

Cizelge 5.14. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri

Parametreler	Değer	Atomlar	Mulliken atom yükleri (a.b.)	NBO atom yükleri (a.b.)
Termal enerji, E (kal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 0.889 0.889 259.026 260.803	N1	-0.43089	-0.28434
		C2	0.55693	0.41865
		N3	-0.30707	-0.27178
		N4	-0.44730	-0.34133
		C5	0.85903	0.78649
		O6	-0.53483	-0.62902
		N7	-0.31881	-0.29286
Isı kapasitesi, C _v (kal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 2.981 2.981 98.606 104.568	C8	0.03351	0.07493
		C9	0.13795	-0.10845
		C10	-0.25325	-0.27391
		C11	-0.19881	-0.21191
		C12	0.38736	0.28719
		C13	-0.19066	-0.26393
		C14	0.31720	0.28364
Entropi, S (kal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 43.910 37.040 97.117 193.753	O15	-0.51833	-0.51792
		C16	-0.21782	-0.31507
		O17	-0.53114	-0.53384
		C18	0.55260	0.83019
		O19	-0.42875	-0.54161
		C20	0.06591	-0.18343
		C21	-0.14789	-0.17592
Dipol moment, D (Debye) μ_x μ_y μ_z μ_{total}	2.5670 3.0572 0.0717 3.9926	C22	-0.15876	-0.19406
		C23	-0.18719	-0.23298
		C24	-0.18962	-0.23187
		C25	0.18536	-0.00947
		C26	-0.53164	-0.69142
		C27	-0.50855	-0.72366
		Dönme sabitleri (GHz) A B C	0.31107 0.05687 0.05526	C28
H29	0.20823			0.23736
H30	0.16006			0.25521
H31	0.14524			0.24405
H32	0.15451			0.25621
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kkal/mol)	243.04408	H33	0.15912	0.20684
Elektronik ve sıfır nokta enerjisinin toplamı (Hartree/parçacık)	-1245.383239	H34	0.18128	0.23499
		H35	0.16052	0.20775
		H36	0.16084	0.25623
Elektronik ve termal enerjilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1254.358272	H37	0.15090	0.24675
		H38	0.13183	0.23786
		H39	0.13186	0.23795
Elektronik ve termal entalpilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1254.357328	H40	0.16200	0.24123
		H41	0.16554	0.24441
		H42	0.17079	0.24819
Elektronik ve termal serbest enerjilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1254.441414	H43	0.19453	0.26879
		H44	0.18385	0.25979
		H45	0.18289	0.25932
Sıfır nokta düzeltmesi (Hartree/parçacık)	0.387315	C46	-0.52172	-0.77354
Enerjiye termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.415617	H47	0.19241	0.26633

Çizelge 5.14. 1-Asetil-3-metil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3a**) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri (Devam)

Entalpiye termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.416561	H48	0.18133	0.26024
Gibbs serbest enerjisine termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.324503	H49	0.19199	0.26612
E(RB+HF-LYP)	-1407.38565149	O50	-0.42159	-0.53420

Çizelge 5.15. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri

Parametreler	Değer	Atomlar	Mulliken atom yükleri (a.b.)	NBO atom yükleri (a.b.)
Termal enerji, E (kkal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 0.889 0.889 277.900 279.678	N1	-0.44334	-0.28235
		C2	0.57088	0.42546
		N3	-0.32446	-0.27889
		N4	-0.44485	-0.34006
		C5	0.86150	0.78662
		O6	-0.53601	-0.62944
		N7	-0.31775	-0.29319
Isı kapasitesi, C _v (kal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 2.981 2.981 103.467 109.429	C8	0.03364	0.07511
		C9	0.13847	-0.10826
		C10	-0.25356	-0.27384
		C11	-0.19891	-0.21205
		C12	0.38728	0.28680
		C13	-0.19071	-0.26397
		C14	0.31639	0.28328
Entropi, S (kal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 44.011 37.268 122.122 203.401	O15	-0.51838	-0.51800
		C16	-0.21784	-0.31507
		O17	-0.53099	-0.53350
		C18	0.55303	0.83031
		O19	-0.42966	-0.54264
		C20	0.06745	-0.18297
		C21	-0.14827	-0.17545
Dipol moment, D (Debye) μ_x μ_y μ_z μ_{total}	-2.3613 2.7578 1.6424 3.9849	C22	-0.15977	-0.19430
		C23	-0.18762	-0.23329
		C24	-0.18942	-0.23192
		C25	0.18539	-0.00944
		C26	-0.53151	-0.69142
		C27	-0.32613	-0.50730
		C28	0.57806	0.71967
Dönme sabitleri (GHz) A B C	0.27185 0.05409 0.05283	H29	0.20833	0.23729
		H30	0.16062	0.25531
		H31	0.14516	0.24404
		H32	0.15449	0.25625
		H33	0.15911	0.20675
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kkal/mol)	260.98296	H34	0.18109	0.23490
Elektronik ve sıfır nokta enerjisinin toplamı (Hartree/parçacık)	-1446.283313	H35	0.16068	0.20790
		H36	0.16115	0.25646
		H37	0.15119	0.24685
Elektronik ve termal enerjilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1446.253521	H38	0.13172	0.23782
		H39	0.13172	0.23793
		H40	0.16259	0.24185
Elektronik ve termal entalpilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1446.252576	H41	0.16447	0.24353
		H42	0.17105	0.24834
		H43	0.17407	0.26172
Elektronik ve termal serbest enerjilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1446.349219	H44	0.17318	0.26125
		C45	-0.52146	-0.77341
		H46	0.19229	0.26626
Sıfır nokta düzeltmesi (Hartree/parçacık)	0.415903	H47	0.18101	0.26005
Enerjiye termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.445695			

Çizelge 5.15. 1-Asetil-3-etil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3b**) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri (Devam)

Entalpiye termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.446639	H48	0.19186	0.26607
Gibbs serbest enerjisine termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.349997	O49	-0.42263	-0.53513
E(RB+HF-LYP)	-1446.69921558	C50	-0.44326	-0.67540
		H51	0.17115	0.24390
		H52	0.17188	0.24432
		H53	0.14562	0.23529

Çizelge 5.16. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri

Parametreler	Değer	Atomlar	Mulliken atom yükleri (a.b.)	NBO atom yükleri (a.b.)
Termal enerji, E (kkal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 0.889 0.889 296.698 298.476	N1	-0.44605	-0.28173
		C2	0.56885	0.43016
		N3	-0.32738	-0.27896
		N4	-0.44443	-0.34004
		C5	0.86216	0.78662
		O6	-0.53679	-0.62951
		N7	-0.31699	-0.29294
Isı kapasitesi, C _v (kal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 2.981 2.981 108.305	C8	0.03376	0.07505
		C9	0.13788	-0.10821
		C10	-0.25417	-0.27384
		C11	-0.19867	-0.21217
		C12	0.38788	0.28687
		C13	-0.19075	-0.26408
		C14	0.31668	0.28321
Entropi, S (kal/mol.K) Elektronik Ötelenme Dönme Titreşim Toplam	0.000 44.108 37.532 128.306 209.947	O15	-0.51852	-0.51802
		C16	-0.21779	-0.31506
		O17	-0.53144	-0.53361
		C18	0.55384	0.83033
		O19	-0.42967	-0.54262
		C20	0.06626	-0.18324
		C21	-0.14832	-0.17553
Dipol moment, D (Debye) μ_x μ_y μ_z μ_{total}	-2.2151 2.2702 2.4462 4.0055	C22	-0.15946	-0.19408
		C23	-0.18717	-0.23309
		C24	-0.18970	-0.23204
		C25	0.18551	-0.00940
		C26	-0.53171	-0.69146
		C27	-0.32433	-0.50797
		Dönme sabitleri (GHz) A B C	0.22551 0.05273 0.05009	C28
H29	0.20819			0.23726
H30	0.16087			0.25539
H31	0.14506			0.24399
H32	0.15440			0.25620
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kkal/mol)	278.91421	H33	0.15919	0.20688
Elektronik ve sıfır nokta enerjisinin toplamı (Hartree/parçacık)	-1485.568496	H34	0.18100	0.23484
		H35	0.16062	0.20781
		H36	0.16121	0.25649
Elektronik ve termal enerjilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1485.537323	H37	0.15122	0.24690
		H38	0.13169	0.23778
		H39	0.13174	0.23789
Elektronik ve termal entalpilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1485.536378	H40	0.16213	0.24139
		H41	0.16517	0.24412
		H42	0.17084	0.24822
Elektronik ve termal serbest enerjilerin toplamı (Hartree/parçacık)	-1485.636131	H43	0.17054	0.25986
		H44	0.16969	0.25939
		C45	-0.52156	-0.77337
Sıfır nokta düzeltmesi (Hartree/parçacık)	0.444478	H46	0.19226	0.26624
Enerjiye termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.475651	H47	0.18092	0.25999

Çizelge 5.16. 1-Asetil-3-n-propil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3c**) molekülünün hesaplanmış termodinamik parametreleri ve Mulliken ve NBO atom yükleri (Devam)

Entalpiye termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.476595	H48	0.19184	0.26603
Gibbs serbest enerjisine termal düzeltme (Hartree/parçacık)	0.376843	O49	-0.42278	-0.53530
E(RB+HF-LYP)	-1486.01297372	C50	-0.25242	-0.45634
		H51	0.16104	0.24619
		H52	0.16095	0.24612
		C53	-0.44805	-0.67545
		H54	0.14202	0.22423
		H55	0.14140	0.22388
		H56	0.15345	0.23911

5.2. 2,2'-Ditiyodipiridin (DTDP) Ve Zn(II), Cu(II) Ve Co(II) Kompleksleri

2,2'-Ditiyodipiridin (DTDP) molekülünün optimize edilmiş molekül yapısı, titreşim dalgasayıları ve atamaları, mor ötesi görünür bölge spektroskopik parametreleri, HOMO, LUMO ve MEP incelemelerinin kuantum kimyasal hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) metodu kullanılarak molekülün taban durumunda yapılmıştır.

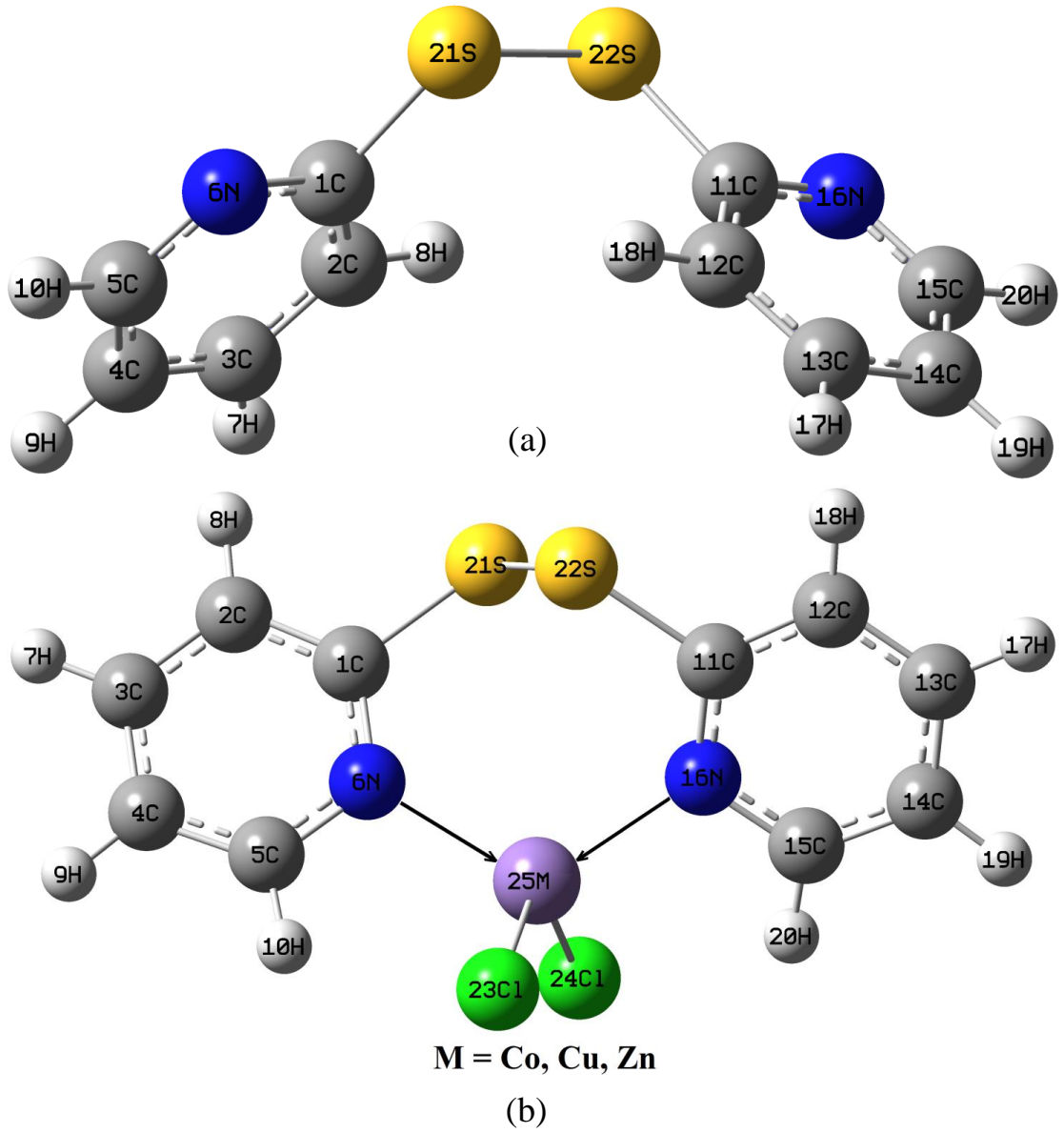
2,2'-Ditiyodipiridin molekülünün $M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ($M = Co, Cu$ ve Zn) metal komplekslerinin optimize edilmiş molekül yapısı, titreşim dalgasayıları ve atamaları, mor ötesi görünür bölge spektroskopik parametreleri, HOMO, LUMO ve MEP incelemelerinin kuantum kimyasal hesaplamaları DFT/B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak molekülün taban durumunda yapılmıştır.

5.2.1. DTDP ve metal komplekslerinin molekül yapıları

Serbest DTDP'nin B3LYP / 6-31++G(d,p) ve $M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ($M = Co, Cu$ ve Zn) komplekslerinin B3LYP / LanL2DZ metotları ile optimize edilmiş molekül yapıları ve deneysel ve hesaplanmış molekül geometrik parametreleri sırasıyla, Şek. 5.15 ve Çizelge 5.17'de verilmiştir.

DTDP molekülünün iki piridin halkası S-S köprüsü vasıtasıyla birbirlerine bağlanmış ve bu S-S bağ uzunluğu bizim hesaplarımızda 2.076 Å olarak hesaplanırken, X-ışınları tek kristal kırınım tekniği kullanılarak 2.016 Å olarak bulunmuştur (Raghavan ve Seff, 1977). Bu S-S köprüsü iki piridin halkasının C1 ve C11 atomlarına bağlanmıştır. S-C1 ve S-C11 bağ uzunlukları deneysel ve kuramsal olarak 1.785 Å ve 1.809 Å'lerde bulunmuştur. Piridin halkaları içindeki C-C bağ uzunlukları deneysel olarak 1.358-1.375 Å arasında ve kuramsal olarak 1.395-1.400 Å arasındadır. Benzer biçimde, piridin halkaları içindeki C-N bağ uzunlukları deneysel olarak 1.327-1.362 Å arasında ve kuramsal olarak 1.330-1.400 Å arasında bulunmuştur. DTDP molekülü içindeki C-S-S-C dihedral açısı kuramsal olarak -87.384° hesaplanırken, bu açı deneysel olarak 87.1° olarak gözlenmiştir (Raghavan ve Seff, 1977).

$M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ($M = Co, Cu$ ve Zn) metal komplekslerinin kristografik yapıları üzerine deneysel X-ışınları tek kristal kırınım tekniği çalışmaları Kadooka vd. (1976) ve Wriedt vd. (2008) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda deneysel geometrik parametreler ile bizim hesaplamamızda elde ettiğimiz veriler karşılaştırılmış ve sentezlen komplekslerin geometrik yapıları deneysel ve kuramsal olarak birbiri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri, DTDP molekülünün piridin halkası içindeki elektron verici N6 ve N16 atomları ile koordinasyona girmiştir. M-N bağ uzunlukları deneysel olarak $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksi içinde 2.025-2.055 Å ve $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksi için 2.042-2.091 Å olarak elde edilmiştir (Kadooka vd., 1976; Wriedt vd., 2008). $M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ($M = Co, Cu$ ve Zn) kompleksleri için M-N bağ uzunluğu B3LYP / LanL2DZ metodu ile sırasıyla, 1.925 Å, 2.219-2.057 Å ve 2.144 Å olarak hesaplanmıştır. M-Cl bağ uzunluğu deneysel / kuramsal olarak $Co(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksi bileşiği için 2.238-2.253 / 2.207 Å bulunurken, Cu-Cl ve Zn-Cl bağ uzunlukları kuramsal olarak sırasıyla, 2.256-2.326 Å ve 2.319 Å olarak hesaplanmıştır (Kadooka vd., 1976). C-S-S-C dihedral açısı Co(II) kompleks bileşiği için deneysel / kuramsal olarak 102 / 125.745° bulunurken, Cu(II) ve Zn(II) kompleks bileşikleri için sırasıyla, 96.066° ve 109.823° olarak B3LYP / LanL2DZ metodu ile hesaplanmıştır. DTDP ve $M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ($M = Co, Cu$ ve Zn) metal kompleksleri içindeki S-S bağ uzunluğu S atomunun eşleşmemiş elektronlarına ve C-S-S-C dihedral açısının değeri ise disülfid grupları ile aromatik halkalar arasındaki π etkileşmelerine bağlıdır (Kadooka vd., 1976; Raghavan ve Seff, 1977).



Şekil 5.15. (a) Serbest DTDP ve (b) $M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ($M = Co, Cu$ ve Zn) metal komplekslerinin molekül yapıları

Çizelge 5.17. DTDP, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ moleküllerinin deneysel ve hesaplanmış molekül geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)	Serbest DTDP		$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$		$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$	
	Hesaplanmış	Deneysel ^a	Hesaplanmış	Deneysel ^b	Hesaplanmış	Hesaplanmış	Deneysel ^c
C1-C2	1.400	1.370	1.394	1.369	1.410	1.406	1.387
C1-N6	1.333	1.329	1.362	1.358	1.349	1.356	1.343
C1-S21	1.809	1.785	1.849	1.773	1.850	1.843	1.784
C2-C3	1.394	1.355	1.417	1.376	1.405	1.408	1.385
C2-H8	1.084	0.770	1.084	0.900	1.085	1.084	0.950
C3-C4	1.397	1.374	1.405	1.368	1.407	1.406	1.386
C3-H7	1.086	-	1.086	0.860	1.086	1.086	0.950
C4-C5	1.395	1.375	1.412	1.380	1.402	1.404	1.385
C4-H9	1.085	-	1.084	0.930	1.085	1.085	0.950
C5-N6	1.340	1.327	1.348	1.334	1.365	1.362	1.344
C5-H10	1.088	-	1.083	0.880	1.084	1.085	0.950
C11-C12	1.400	1.358	1.394	1.379	1.402	1.406	1.401
C11-N16	1.333	1.362	1.362	1.345	1.360	1.356	1.344
C11-S22	1.809	1.785	1.849	1.776	1.845	1.843	1.784
C12-C13	1.394	1.367	1.417	1.366	1.410	1.408	1.385
C12-H18	1.084	0.840	1.084	0.960	1.084	1.084	0.950
C13-C14	1.397	1.363	1.405	1.391	1.405	1.406	1.389
C13-H17	1.086	-	1.086	0.890	1.086	1.086	0.950
C14-C15	1.395	1.358	1.412	1.358	1.406	1.404	1.385
C14-H19	1.085	-	1.084	0.890	1.085	1.085	0.950
C15-N16	1.340	1.362	1.348	1.353	1.358	1.362	1.362
C15-H20	1.088	-	1.083	0.960	1.085	1.085	0.950
S21-S22	2.076	2.016	2.429	2.040	2.296	2.315	2.050
M25-N6	-	-	1.925	2.025	2.219	2.144	2.042
M25-N16	-	-	1.925	2.055	2.057	2.144	2.091
M25-Cl23	-	-	2.207	2.253	2.326	2.319	-
M25-Cl24	-	-	2.207	2.238	2.256	2.319	-
Bağ açıları (°)							
C2-C1-C6	123.929	123.9	122.632	121.4	122.814	122.219	122.8
C2-C1-S21	125.394	125.6	124.677	121.4	115.086	118.115	118.8

Çizelge 5.17. DTDP, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ moleküllerinin deneysel ve hesaplanmış molekül geometrik parametreleri (Devam)

N6-C1-S21	110.675	110.5	112.532	117.1	121.950	119.633	118.3
C1-C2-C3	117.407	118.0	117.146	119.9	118.317	118.601	118.3
C1-C2-H8	121.085	-	121.100	118.0	120.366	119.942	120.9
C3-C2-H8	121.507	-	121.752	123.0	121.315	121.452	120.9
C2-C3-C4	119.539	120.3	119.823	119.9	119.127	119.129	119.1
C2-C3-H7	119.849	-	119.733	117.0	120.015	120.075	120.5
C4-C3-H7	120.612	-	120.443	122.0	120.851	120.783	120.5
C3-C4-C5	118.052	117.3	119.595	117.8	118.836	118.909	118.5
C3-C4-H9	121.485	-	121.135	124.0	121.564	121.569	120.8
C5-C4-H9	120.464	-	119.270	118.0	119.589	119.521	120.8
C4-C5-N6	123.206	123.9	119.873	123.4	122.232	121.924	123.2
C4-C5-H10	120.948	-	123.195	124.0	121.782	122.036	118.4
N6-C5-H10	115.845	-	116.933	112.0	115.986	116.039	118.4
C1-N6-C5	117.867	116.7	120.921	118.0	118.620	119.155	118.2
C12-C11-N16	123.929	125.3	122.634	122.6	122.234	122.220	122.5
C12-C11-S22	125.394	121.8	124.684	121.2	120.879	118.117	115.9
N16-C11-S22	110.676	112.8	112.524	116.1	116.855	119.630	121.5
C11-C12-C13	117.407	115.6	117.145	119.2	118.440	118.601	118.8
C11-C12-H18	121.085	-	121.101	117.0	119.937	119.942	120.6
C13-C12-H18	121.507	-	121.753	124.0	121.623	121.453	120.6
C12-C13-C14	119.539	122.2	119.824	119.6	119.136	119.129	119.1
C12-C13-H17	119.849	-	119.733	116.0	120.119	120.076	120.5
C14-C13-H17	120.612	-	120.443	124.0	120.744	120.783	120.5
C13-C14-C15	118.052	118.7	119.596	117.5	119.217	118.909	119.2
C13-C14-H19	121.485	-	121.134	123.0	121.401	121.569	120.4
C15-C14-H19	120.464	-	119.270	119.0	119.382	119.521	120.4
C14-C15-N16	123.207	122.2	119.872	124.6	121.382	121.923	122.2
C14-C15-H20	120.948	-	123.196	121.0	123.127	122.036	118.9
N16-C15-H20	115.845	-	116.933	115.0	115.488	116.040	118.9
C11-N16-C15	117.867	115.9	120.920	116.4	119.581	119.156	118.1
C1-S21-S22	105.905	105.6	97.776	103.9	104.896	100.668	104.0
C11-S22-S21	105.907	105.8	97.772	106.8	99.378	100.666	106.7
C1-N6-M25	-	-	107.504	-	133.460	128.121	121.2

Çizelge 5.17. DTDP, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ moleküllerinin deneysel ve hesaplanmış molekül geometrik parametreleri (Devam)

C5-N6-M25	-	-	131.575	-	107.158	112.476	120.3
C11-N16-M25	-	-	107.493	-	118.383	128.112	119.4
C15-N16-M25	-	-	131.588	-	121.720	112.483	110.4
N6-M25-N16	-	-	163.537	117.9	107.684	118.537	117.2
N6-M25-CI23	-	-	96.742	101.6	107.680	107.206	-
N6-M25-CI24	-	-	94.211	113.8	96.450	101.311	-
N16-M25-CI23	-	-	94.231	100.7	98.224	101.303	-
N16-M25-CI24	-	-	96.712	104.3	142.562	107.215	-
CI23-M25-CI24	-	-	96.458	118.5	101.206	122.454	-
Seçilmiş dihedral açılar (°)							
C1-S21-S22-C11	-87.384	87.1	125.745	102.2	96.066	109.823	-
C1-N6-M25-N16	-	-	21.756	-	-43.993	23.671	-
C11-N16-M25-N6	-	-	22.006	-	66.9616	23.719	-
C5-N6-M25-CI23	-	-	70.134	-	41.499	84.128	-
C5-N6-M25-CI24	-	-	-26.892	-	-62.465	-45.279	-
C2-C1-S21-S22	-1.522	10.2	123.638	107.2	146.341	123.422	-
C12-C11-S22-S21	-1.523	-	123.609	142.3	100.822	123.406	-
N6-C1-S21-S22	178.982	5.1	-60.862	77.4	-38.000	-58.613	-
N16-C11-S22-S21	178.981	-	-60.885	40.4	-81.175	-58.631	-
N6-M25-N16-C11	-	-	22.006	17.7	66.962	23.719	-
S21-C1-N6-M25	-	-	4.855	1.5	17.553	-5.788	-
S22-C11-N16-M25	-	-	4.839	2.8	-5.426	-5.797	-
^a Raghavan, 1977'den alındı.							
^b Kadooka, 1976'dan alındı							
^c Wriedt, 2008'den alındı.							

5.2.2. DTDP ve metal komplekslerinin titreşim çözümlemesi

Serbest DTDP ve $M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ($M = Co, Cu$ ve Zn) metal komplekslerinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalga sayıları ve atamaları sırasıyla, Çizelge 5.18, Çizelge 5.19 ve Çizelge 5.20 içinde verilmiştir. Benzer şekilde, DTDP'nin deneysel ve hesaplanmış IR ve Raman spektrumları Şek. 5.16 ve Şek. 5.17'de, Co^{+2} kompleksi için Şek. 5.18 ve 5.19'da, Cu^{+2} kompleksi için Şek. 5.20 ve Şek. 5.21'de ve Zn^{+2} kompleksi için Şek. 5.22 ve Şek. 4.23'te verilmiştir.

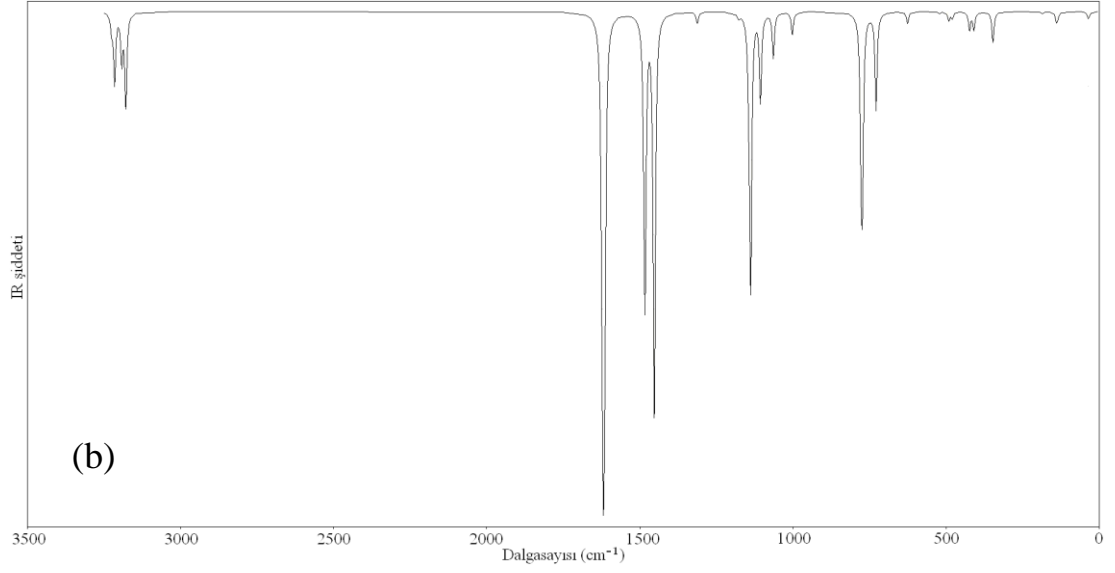
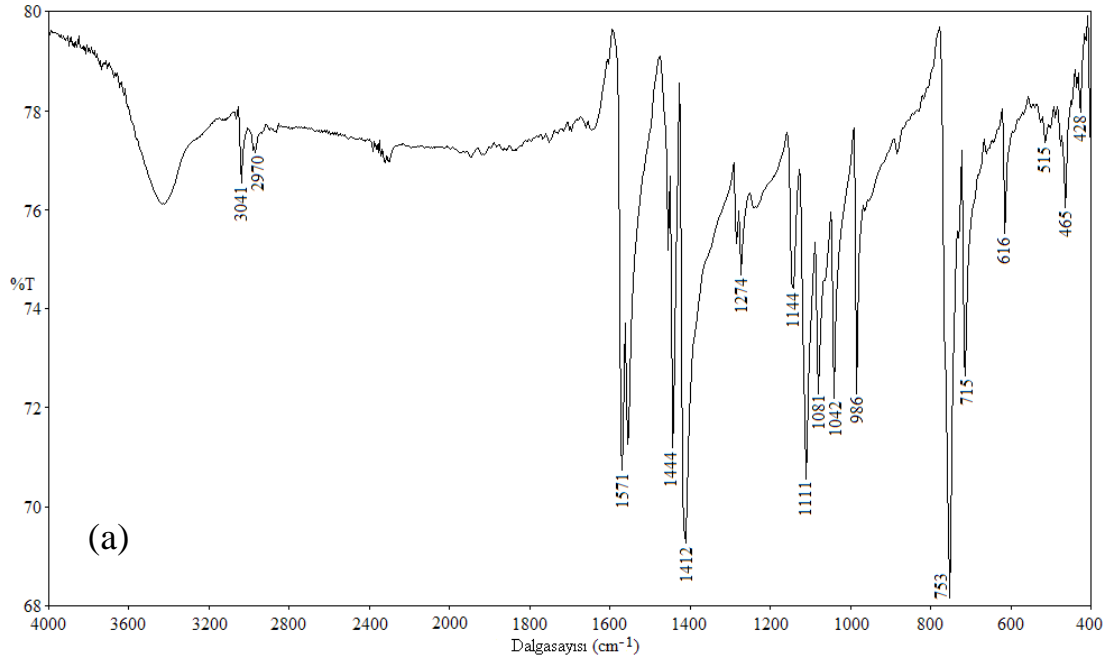
Serbest DTDP'nin aromatik yapıları olan piridin halkaları içindeki C-H gerilme titreşimleri IR spektrumu içinde $3067-2970\text{ cm}^{-1}$ ve Raman spektrumu içinde $3069-2972\text{ cm}^{-1}$ içinde gözlenmiştir. C-H düzlem içi ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri $1450-950\text{ cm}^{-1}$ ve $600-950\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri içinde gözlenir (Bellamy, 1958; Colthup vd., 1964; Varsanyi ve Szöke, 1969; Stuart, 2004; Silverstein vd., 2005; Pavia vd., 2009). Bu çerçevede, DTDP molekülünün hem IR hemde Raman spektrumlarında $1456-1064\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen bandlar C-H düzlem içi açı bükülme titreşimlerine atanırken, $986-715\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen bandlar ise C-H düzlem dışı açı bükülme kiplerine atanmıştır. C-C ve C-N gerilme bandları IR ve Raman spektrumları içinde $1573-964\text{ cm}^{-1}$ bölgesi içinde gözlenmiştir. Piridin halkasının CCC, CNC ve CCN açı bükülme titreşimleri 428 (IR)-527 (R) , $616-618\text{ (IR)}$, 965 (IR)-964 (R) ve $1042\text{ (IR)-1046 (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Organik bileşikler içindeki C-S ve S-S gerilme titreşim bandları IR spektrumları içinde çok zayıf şiddetlerde gözlendiklerinden, bu bandları tespit etmek oldukça zordur (Colthup vd., 1964). Fakat, bu tür yapıları ihtiva eden moleküllerde bu tür bandları Raman spektrumlarında belirlemek daha kolaydır ve bu tür bandlar molekül içinde kolaylıkla kutuplanabilir ve Raman spektrumları içinde orta ve kuvvetli bandlar olarak gözlenir (Wade, 2006). Bu çerçevede, $428\text{ (IR)-427 (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen band C-S gerilme titreşimine atanırken, $525\text{ (IR)-548 (R)}\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen band S-S bandına atanmıştır.

Çizelge 5.18. DTDP'nin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları

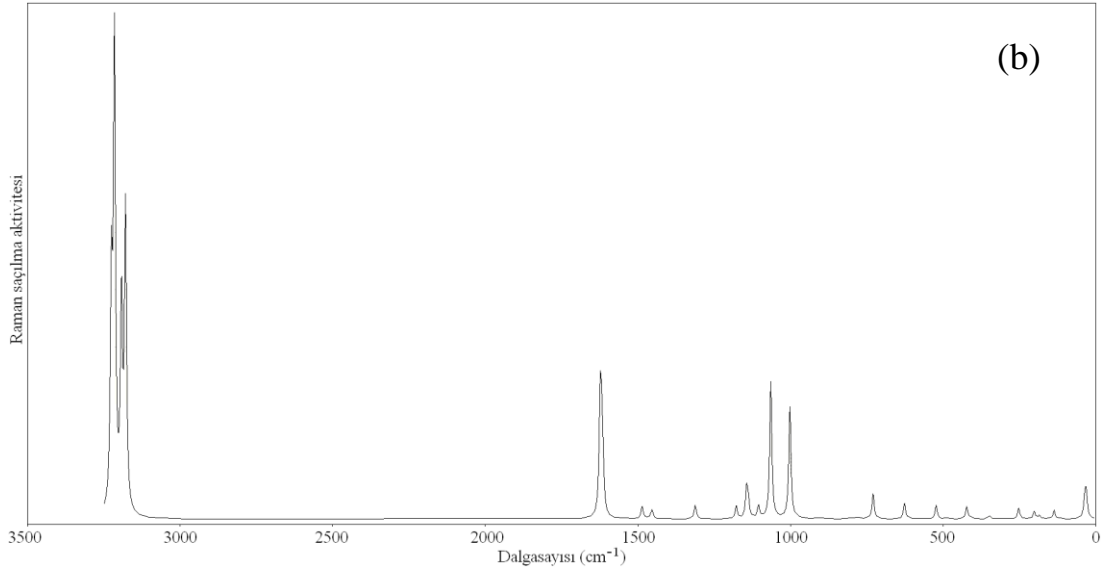
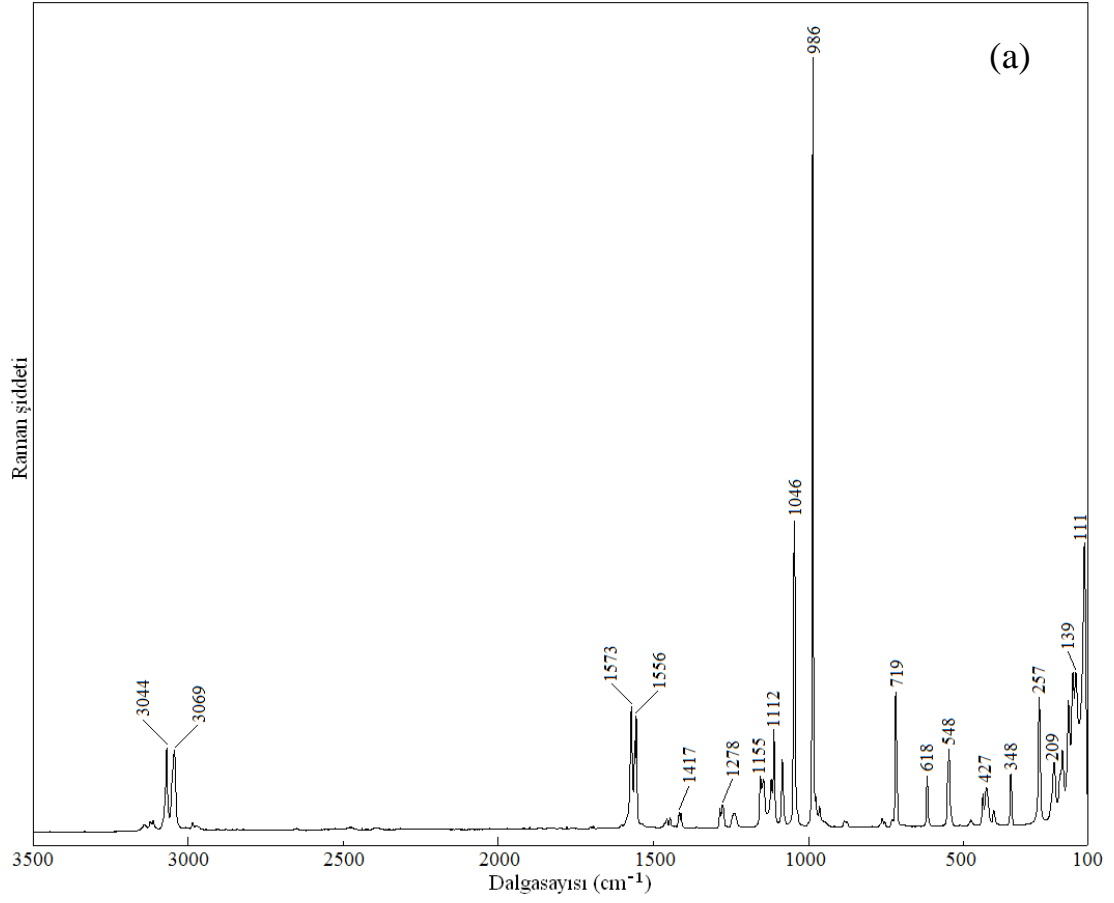
Atamalar (TED \geq %10)	Deneysel (cm ⁻¹)		B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile hesaplanmış		
	IR	Raman	Frek.	I _{IR}	S _{Raman}
Latis mod	-	-	29.19	0.112	8.622
Latis mod	-	-	32.69	1.638	6.348
Latis mod	-	-	35.17	1.476	4.354
δ CSS(23)+ δ SCC(23)	-	111 s	130.49	2.133	3.714
δ CSS(16)+ δ SCC(16)+ τ CNCS(14)+ τ CNCC(12)+ δ NCS(10)+ δ SCN(10)	-	139 m	134.49	3.424	0.289
τ CNCS(21)+ τ CNCC(16)	-	182 m	177.37	0.988	1.679
τ CNCC(20)+ τ CNCS(17)+ τ CSSC(14)	-	209 m	193.73	0.203	3.460
ν CS(28)+ δ NCS(25)+ δ SCN(25)	-	257 s	242.66	0.287	5.177
δ NCS(23)+ δ SCC(23)+ ν SC(17)+ δ CSS(13)+ δ SCC(13)	-	348 m	333.50	12.289	1.482
τ CCNC(26)+ τ CCCN(26)+ τ CCCC(18)	402 s	-	393.42	4.216	0.425
τ CCNC(25)+ τ CCCN(25)+ τ CCCC(19)	-	404 w	393.55	2.874	0.573
ν CS(41)+ δ piridin(28)	-	427 m	405.98	0.118	4.592
ν CS(39)+ δ piridin(29)	428 m	-	407.05	6.991	1.391
τ CCCN(28)+ γ SCNC(24)	465 s	-	461.31	2.503	0.018
τ CCCN(24)+ γ SCNC(23)	477 w	-	472.12	3.558	0.606
ν SS(81)	525 m	548	502.41	0.858	6.908
δ piridin(68)	616 s	-	601.52	3.733	2.532
δ piridin(60)	-	618 m	602.45	0.889	5.536
δ piridin(52)+ ν CS(26)	-	-	700.44	31.552	1.670
δ piridin(59)+ ν CS(27)	-	-	701.02	6.488	11.385
τ CCCC(51)+ τ HCCC(20)	715 s	-	714.79	0.019	0.149
τ CCCC(47)+ τ HCCC(20)	-	719 s	717.98	0.509	0.603
τ HCCC(86)	-	-	743.02	59.408	0.001
τ HCCC(82)	753 vs	764 w	747.32	50.079	0.682
τ HCCC(76)	-	875 w	865.70	0.103	0.111
τ HCCC(78)	885 w	885 w	867.93	0.003	0.731
τ HCCC(64)+ τ CNCC(10)+ τ CCCN(10)	-	-	942.35	0.259	0.058
τ HCCC(64)+ τ CNCC(10)+ τ CCCN(10)	-	-	943.07	0.165	0.535
δ piridin(56)+ ν CN(12)+ ν CC(11)	-	-	963.04	1.251	49.876
δ piridin(48)+ ν CN(12)+ ν CC(11)	965 w	964 w	963.32	7.685	11.812
τ HCCC(67)	986 s	-	971.84	0.016	0.046
τ HCCC(67)	-	986 vs	972.09	0.000	0.481
ν CC(50)+ δ piridin(10)	1042 s	1046 s	1022.84	12.276	7.844
ν CC(56)	-	-	1023.40	5.500	67.979
δ HCC(21)+ ν CN(14)	1064 sh	-	1061.21	5.025	5.145
δ HCC(19)+ ν CC(15)+ ν CN(12)	1081 s	1085 m	1063.60	30.469	2.334
ν CC(11)+ δ HCC(11)+ ν SC(10)	1111 s	1112 m	1094.03	105.071	9.472
δ HCC(20)	-	-	1099.61	21.453	16.922
δ HCC(72)+ ν CC(16)	1144 s	1145 w	1131.49	1.764	1.384
δ HCC(68)+ ν CC(10)	-	1155 w	1131.83	0.006	5.911
ν CN(35)+ δ HCC(33)	1235 w	-	1258.88	0.007	1.467
ν CN(39)+ δ HCC(36)	1243 w	1240 w	1259.08	0.205	0.786
ν CN(49)+ ν CN(14)+ δ HCC(10)	1273 m	1278 w	1260.70	1.333	1.752
ν CN(44)+ δ HCC(20)	1286 m	1286 w	1262.07	3.260	4.820
δ HCC(57)	1412 vs	1417 w	1396.26	148.673	3.643
δ HCC(61)	-	-	1399.19	22.018	2.878
δ HCC(48)+ ν CN(22)	1444 vs	1446 w	1425.23	93.548	0.152
δ HCC(50)+ ν CN(15)+ ν CC(11)	1456 m	1457 w	1428.46	34.561	7.668
ν CC(46)+ ν CN(15)+ δ piridin(13)	-	1556 s	1551.42	9.324	13.026

Çizelge 5.18. DTDP'nin densesel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

vCC(39)+vCN(17)+δpiridin(13)	1556 vs	-	1551.42	73.183	8.404
vCC(30)	1571 vs	-	1556.11	136.402	46.750
vCC(38)	-	1573 s	1560.61	71.634	68.077
vCH(77)	2970 w	-	3055.43	35.833	1.000
vCH(77)	-	2972 w	3055.55	1.663	275.565
vCH(89)	2982 w	-	3068.27	16.056	76.828
vCH(89)	-	2986 w	3068.28	2.376	115.938
vCH(99)	3041 m	-	3090.33	19.472	149.090
vCH(99)	-	3044 s	3090.41	8.127	286.798
vCH(65)	3067 w	-	3099.70	4.270	23.403
vCH(65)	-	3069 s	3099.99	2.125	180.477
v, gerilme; δ, açı bükülmesi; γ, düzlemdışı açı bükülmesi; τ, burulma; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok. I _{IR} , IR şiddetleri (km/mole); S _R , Raman saçılma aktiflikleri (Å ⁴ /amu).					



Şekil 5.16. Serbest DTDP'nin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları



Şekil 5.17. Serbest DTDP'nin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları

Serbest DTDP ve $M(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ ($M = Co, Cu$ ve Zn) metal komplekslerinin deneysel IR ve Raman spektrumları karşılaştırıldığında, serbest DTDP'nin piridin halkası içinde gözlenen $\nu(C-N)$, $\delta(CNC)$, $\delta(CNC)$, $\delta(CCN)$ ve düzlem dışı CN titreşimlerinin içerildiği bandlarının, metal komplekslerdeki bu bandlardaki kaymalar koordinasyonun ön önemli göstergelerinden biridir. Ayrıca, serbest DTDP'nin spektrumlarına kıyasla, metal komplekslerin spektrumlarında fazladan gözlenen bandlar $\nu(M-N)$, $\nu(M-Cl)$ ve $\delta(Cl-M-Cl)$ titreşim bandlarına ait olduğundan, metal atomlarının piridin halkasının azot (N) atomları ile klor (Cl) atomları ile çerçelendiği koordinasyonun gerçekleştiğinin ikinci göstergesidir.

Yukarıda bahsedilenlerin ışığı altında, metal komplekslerin içindeki piridin halkalarının CCC, CNC ve CCN düzlem içi açı bükülme titreşimleri Co(II) kompleksi için 647 (IR)-647 (R) ve 1026 (IR)-1026 (R) cm^{-1} 'de, Cu(II) kompleksi için 648 (IR)-643 (R) ve 1026 (IR)-1024 (R) cm^{-1} 'de ve Zn(II) kompleksi için ise 646 (IR)-646 (R) ve 1026 (IR)-1026 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu bandlar serbest DTDP'nin bandlarındakine göre yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Benzer şekilde piridin halkası içindeki titreşimlerde gözlenen kaymalar metal komplekslerinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamalarının içerildiği çizelgelerde verilmiştir. Komplekslerin mikro-Raman spektrumları içinde $\nu(M-N)$ ve $\nu(M-Cl)$ bandları sırasıyla, Co^{+2} kompleks bileşiği için 197 ve 347 cm^{-1} ve 293 ve 370 cm^{-1} 'de, Cu^{+2} kompleks bileşiği için 138 ve 164 cm^{-1} ve 249, 309 ve 355 cm^{-1} 'de ve Zn^{+2} kompleks bileşiği için ise 225 ve 239 cm^{-1} , 289 ve 321 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Benzer biçimde, $\delta(Cl-M-Cl)$ titreşim bandları Co(II) kompleksi için 110 ve 157 cm^{-1} 'de, Cu(II) kompleksi için 157 cm^{-1} 'de ve Zn(II) kompleksi için ise 129 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

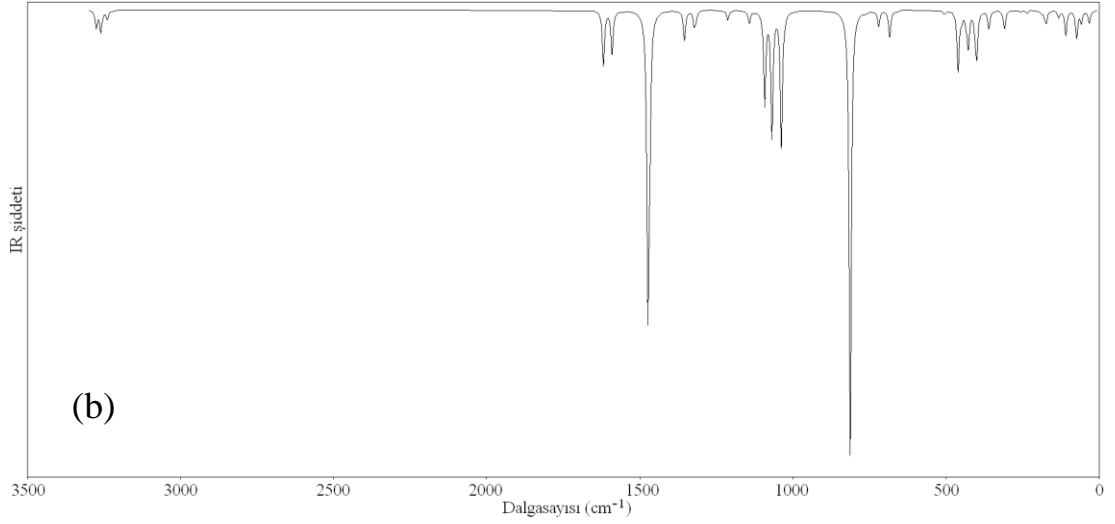
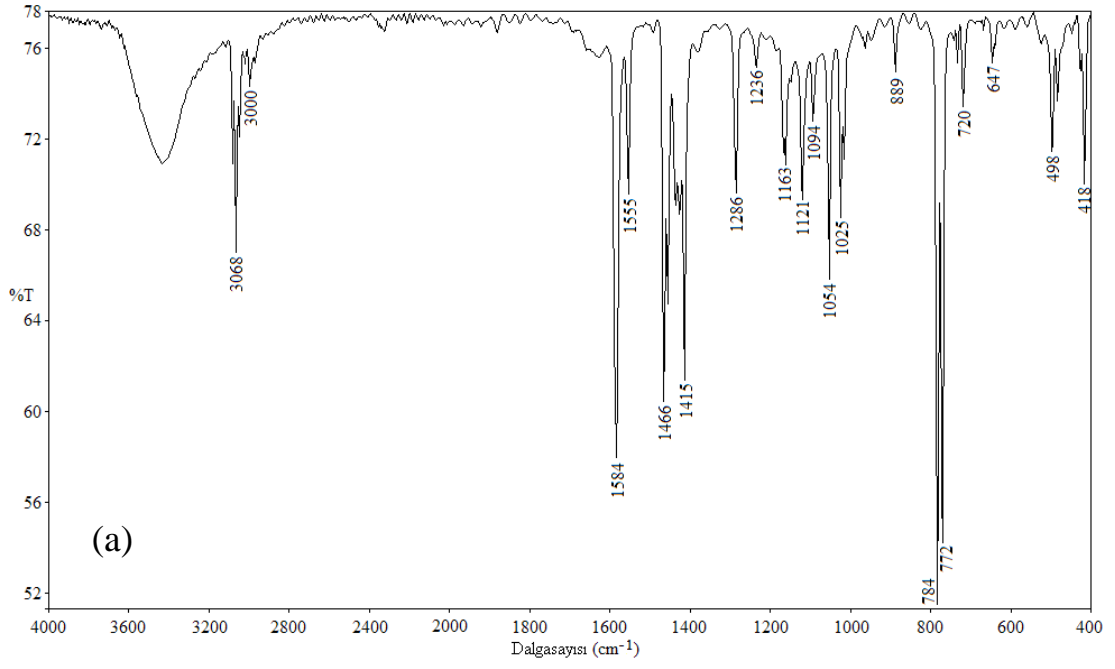
Çizelge 5.19. Co(C₁₀H₈N₂S₂)Cl₂ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayılıarı ve atamaları

Atamalar (TED ≥ %10)	Deneysel (cm ⁻¹)		B3LYP/LanL2DZ ile hesaplanan		
	IR	Raman	Frek.	I _{IR}	S _{Raman}
Latis mod	-	-	31.07	4.414	0.789
Latis mod	-	-	56.11	4.131	3.076
Latis mod	-	-	70.49	8.510	2.459
Latis mod	-	-	73.95	1.447	11.185
δSSCo(29)+γSCoCS(14)+τNCSCo(11)	-	104 s	104.91	8.492	6.093
δClCoCl(62)+δClCoN(13)	-	110 vs	107.82	0.002	6.741
γClSClCo(41)+δClCoN(22)	-	127 w	127.29	2.374	4.215
δClCoN(28)+δClCoCl(20)+γClSClCo(16)	-	-	130.63	0.168	2.319
δSCC(24)+δClCoCl(13)+δSSCo(10)	-	157 w	166.18	4.079	17.827
γCISNCo(23)+τCCCN(16)+τNCSCo(16)	-	174 w	171.60	1.682	0.753
vCoN(16)+γCCoSS(13)+δCoNC(11)	-	197 vw	182.01	1.116	21.181
vSS(27)+δCSS(14)	-	224 m	226.59	1.084	95.834
τCCNCo(19)+γCoCCN(14)+γSCoCS(12)	-	239 m	246.55	0.723	1.207
vCoCl(30)+δCoNC(21)+vSS(19)	-	293 s	296.75	5.813	106.869
δNCS(20)+δSCC(19)+ δCNC(12)+γClSClCo(11)	-	325 m	300.61	0.950	2.092
vCoN(19)+γCCoSS(17)+ δCSS(14)+δSCC(11)	-	347 vw	341.74	0.423	0.954
vSS(38)+vSC(14)+δSCC(10)	-	-	346.76	6.075	179.873
vCoCl(45)+vSC(12)	-	370 w	384.35	15.262	8.619
vCoCl(76)	-	-	389.91	5.545	3.444
vSC(48)	-	-	410.91	12.332	3.369
vSC(31)+vCoCl(14)+ δCoNC(14)+δNCS(10)	418 s	-	417.97	3.262	8.55
γCCoCN(24)+τCCNC(18)+τCCCN(11)	428 w	427 s	431.61	2.754	1.081
γCCoCN(15)+γSCNC(14)+τCNCC(12)	-	457 w	442.99	20.722	2.593
τCCCN(16)+γCCoCN(12)+γSNCC(12)	486 m	487 m	485.91	1.407	0.234
τCCCN(17)+γSNCC(14)	498 s	524 s	491.86	0.145	2.146
δpiridin(53)	647 m	647 m	649.96	0.024	18.071
δpiridin(36)+vCN(10)	-	-	657.75	9.294	1.357
δpiridin(52)+vCS(21)	-	688 vw	690.28	0.06	36.655
δpiridin(31)+vCS(24)	720 s	717 m	692.33	5.333	5.547
τCCCN(22)+γCSNC(19)	-	732 w	734.00	0.151	14.013
τCCCN(21)+γCSNC(18)	734 m	-	736.42	0.341	0.131
τHCCC(71)	772 vs	778 w	781.53	24.097	0.168
τHCCC(70)	784 vs	796 vw	781.56	128.648	0.058
τHCCC(65)	889 m	911 w	910.47	0.001	3.501
τHCCC(46)	915 w	929 vw	912.48	0.624	0.055
τHCCC(90)	964 w	978 w	986.67	0.442	0.126
τHCCC(80)	-	-	987.03	1.041	0.183
vCC(37)+vCN(26)+δpiridin(12)	-	-	997.81	46.874	2.063
vCC(37)+vCN(22)+δpiridin(12)	-	1007 s	998.05	0.376	395.289
τHCCC(73)	-	-	1017.92	0.002	0.568
τHCCC(75)	1017 w	-	1017.94	0.291	0.24
vCC(30)+δpiridin(22)	-	1026 s	1023.28	1.036	34.134
δpiridin(23)	1025 s	-	1027.45	41.354	2.146
vCN(22)+δpiridin(14)	-	1054 m	1049.58	0.256	323.504
vCN(20)+δpiridin(15)	1054 s	-	1049.81	30.846	3.576
δpiridin(30)+δHCC(18)	1094 s	1093 m	1098.08	1.844	30.544
δpiridin(28)+δHCC(17)	1121 s	1123 m	1098.28	2.452	0.033

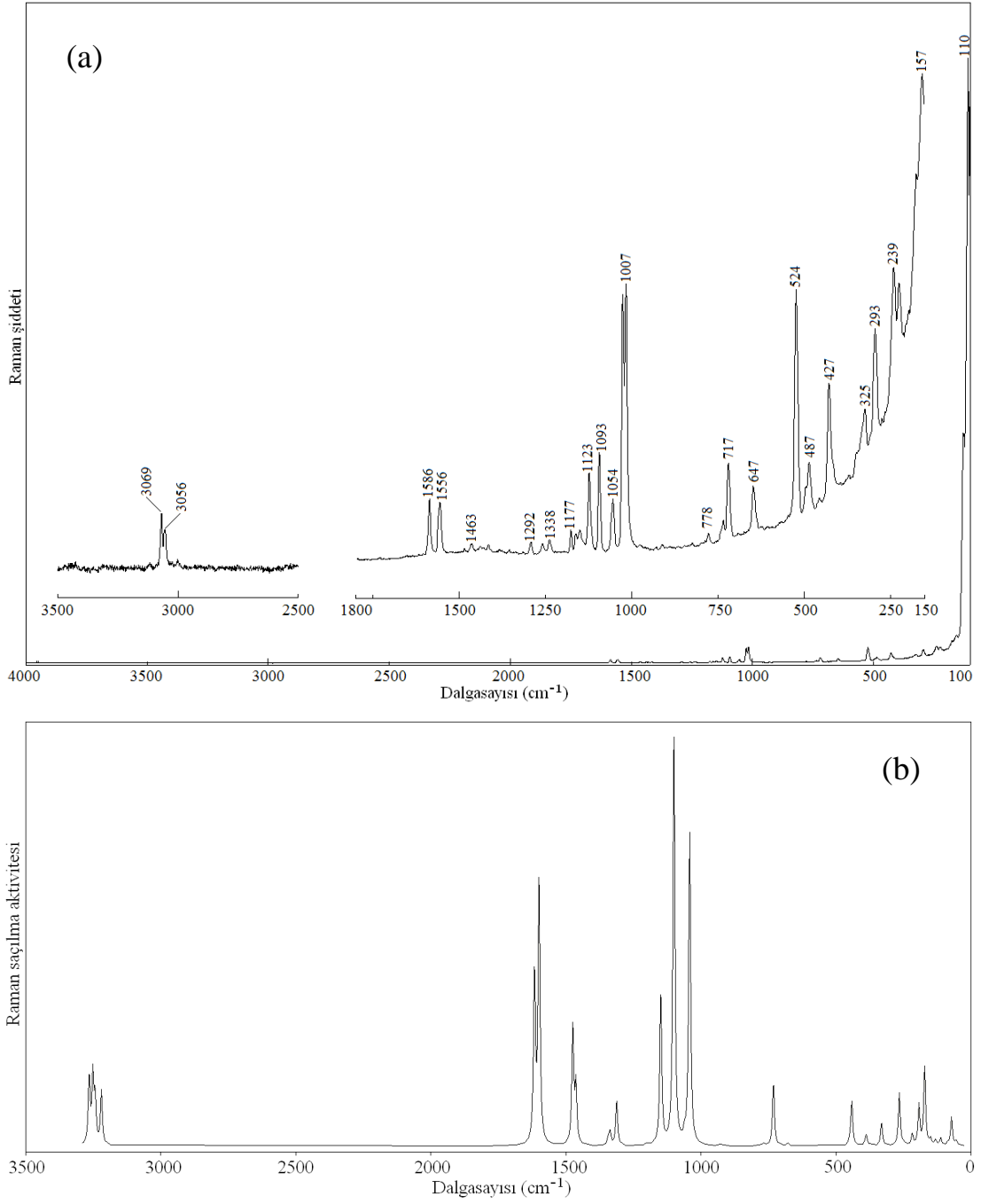
Çizelge 5.19. Co(C₁₀H₈N₂S₂)Cl₂ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayları ve atamaları (Devam)

δHCC(69)	1163 s	1151 w	1165.80	1.488	0.751
δHCC(68)	1169 sh	1177 w	1166.10	1.961	3.791
δHCC(62)+νCN(11)	1236 m	1238 w	1265.68	2.919	1.039
δHCC(64)+νCN(10)	-	1259 w	1271.44	4.862	19.862
νCC(44)+νCN(42)	-	-	1301.76	9.822	7.133
νCN(43)+νCC(25)	1286 s	1292 w	1305.21	0.754	42.674
δHCC(60)	1415 s	1415 w	1409.19	6.048	1.999
δHCC(60)	1437 w	1439 vw	1411.09	27.218	22.876
δHCC(36)+νCC(10)	1457 m	-	1416.57	82.637	5.619
δHCC(39)	1466 s	1463 w	1417.57	13.256	71.364
νCN(28)+νCC(12)+δpiridin(10)	-	1486 w	1529.16	8.978	100.854
νCN(29)+νCC(12)+δpiridin(10)	1555 s	1556 m	1529.41	6.225	224.758
νCC(65)	-	-	1554.99	2.927	8.817
νCC(56)	1584 vs	1586 m	1556.44	16.069	75.76
νCH(93)	3050 m	3056 w	3113.27	1.435	84.073
νCH(93)	-	-	3113.27	1.578	76.083
νCH(95)	3068 s	3069 m	3127.75	0.152	112.168
νCH(95)	-	-	3127.78	0.759	78.626
νCH(83)	-	-	3134.20	2.146	24.224
νCH(84)	3085 s	-	3134.22	5.033	340.904
νCH(91)	-	-	3147.93	1.677	34.48
νCH(92)	-	3114 w	3148.09	4.292	285.445

v, gerilme; δ, açı bükülmesi; γ, düzlemdışı açı bükülmesi; τ, burulma; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok.
I_{IR}, IR şiddetleri (km/mole); S_R, Raman saçılma aktiflikleri (Å⁴/amu).



Şekil 5.18. $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları



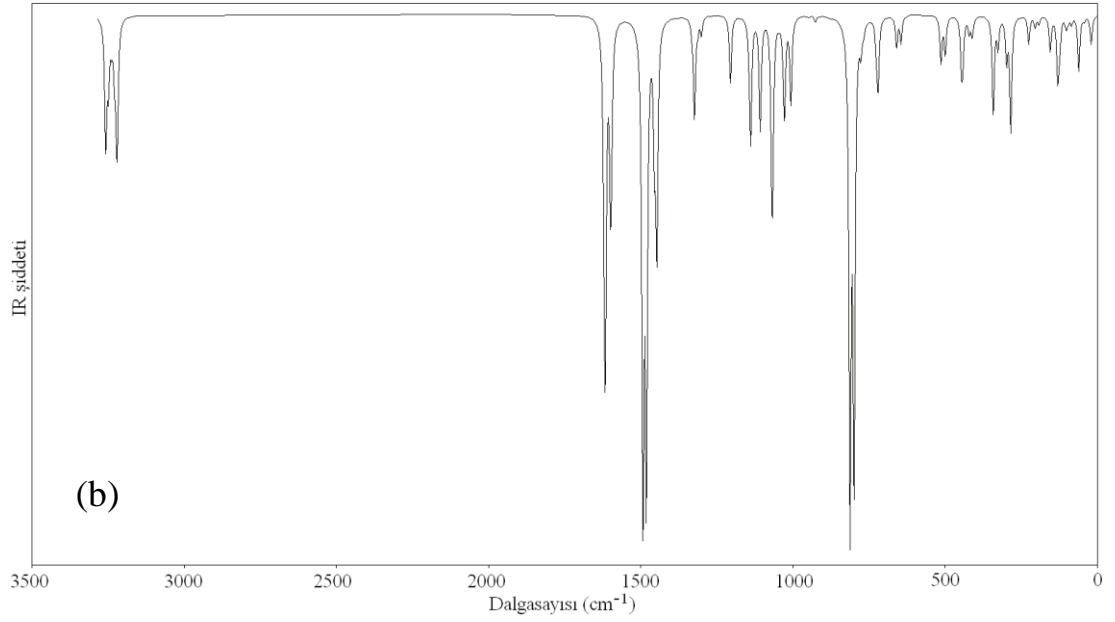
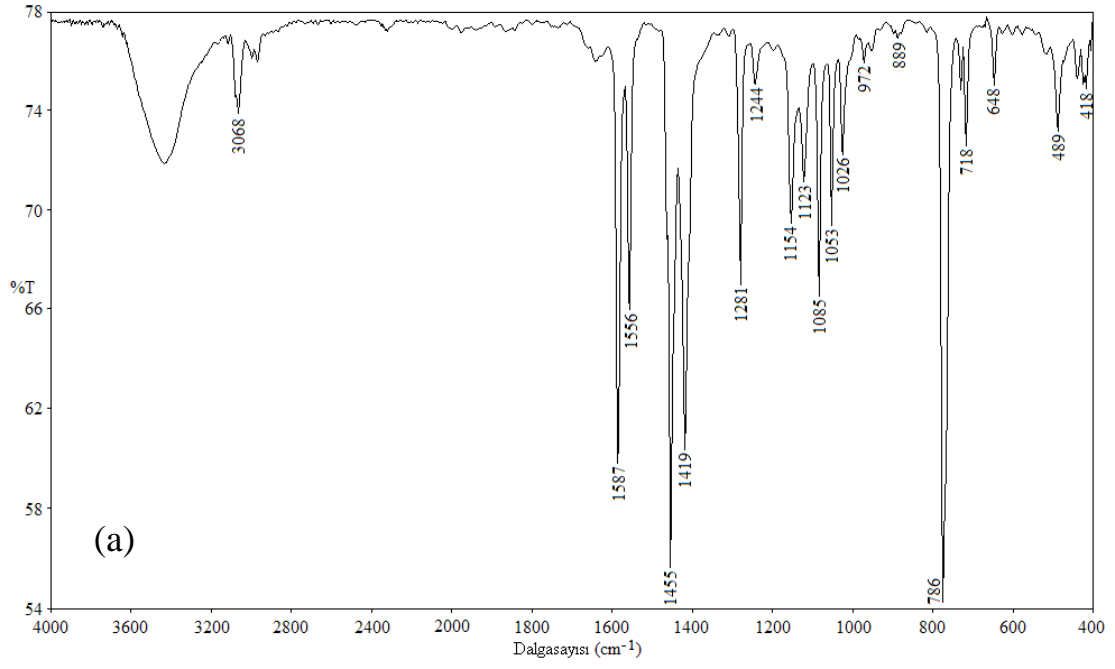
Şekil 5.19. $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları

Çizelge 5.20. $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayılı ve atamaları

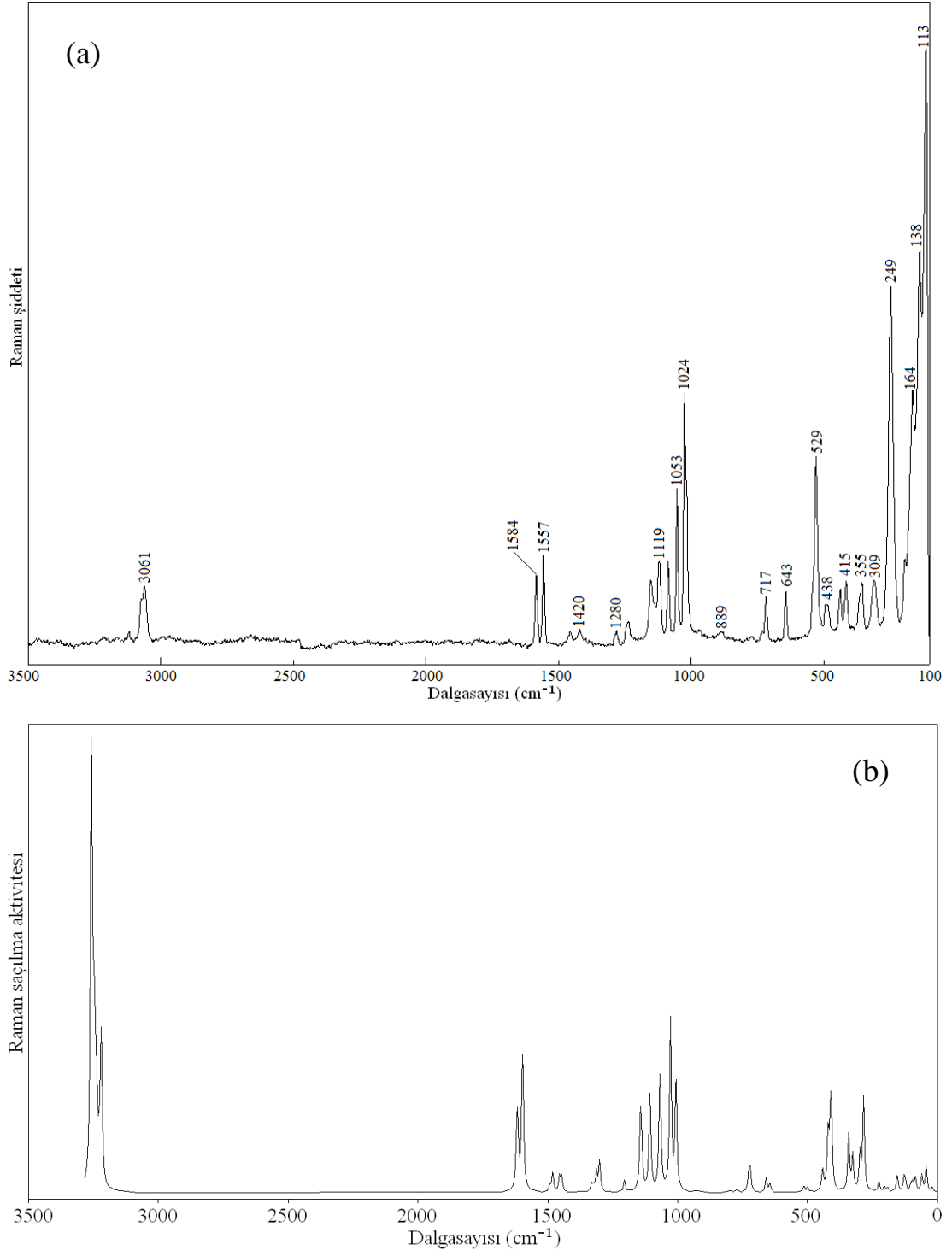
Atamalar (TED \geq %10)	Deneysel (cm^{-1})		B3LYP/LanL2DZ ile hesaplanan		
	IR	Raman	Frek.	I_{IR}	S_{Raman}
Latis mod	-	-	18.62	4.356	2.368
Latis mod	-	-	40.75	0.777	12.211
Latis mod	-	-	56.49	0.974	6.473
Latis mod	-	-	58.11	7.437	1.737
Latis mod	-	-	80.92	1.218	6.718
Latis mod	-	-	90.75	0.653	4.416
$\delta\text{ClCuN}(18)+\tau\text{CCNCu}(17)+\gamma\text{CCuCN}(12)+\delta\text{ClCuCl}(10)$	-	113 vs	97.12	1.778	3.144
$\delta\text{ClCuCl}(36)+\delta\text{CuNC}(26)$	-	-	118.04	3.868	7.846
$\delta\text{ClZnCl}(33)+\gamma\text{ClNClCu}(14)+\gamma\text{ClNNCu}(14)+\nu\text{CuN}(11)$	-	-	122.16	0.973	3.784
$\delta\text{CNCu}(27)+\gamma\text{CuCCN}(18)$	-	-	124.42	8.719	3.149
$\nu\text{CuN}(46)+\gamma\text{ClNClCu}(10)$	-	138 m	148.04	5.301	8.478
$\nu\text{CuN}(46)+\delta\text{CuNC}(12)+\nu\text{CuCl}(11)$	-	164 m	183.70	1.121	2.033
$\tau\text{CCCC}(27)+\tau\text{CCNCu}(13)+\gamma\text{CCuCN}(11)+\gamma\text{SNCC}(10)$	-	195 w	195.70	1.773	2.824
$\delta\text{NCuN}(17)+\delta\text{CNCu}(15)+\gamma\text{CuCCN}(11)+\tau\text{CCNC}(10)$	-	-	216.04	4.207	5.427
$\nu\text{CuCl}(91)$	-	249 vs	272.70	17.015	46.812
$\tau\text{CCNC}(23)+\delta\text{CNCu}(15)$	-	-	268.68	6.365	18.682
$\delta\text{SCC}(44)+\nu\text{CuCl}(29)$	-	309 m	312.95	4.419	17.907
$\nu\text{CuCl}(56)+\delta\text{SCC}(29)$	-	355 m	327.96	14.886	259.033
$\tau\text{CCCC}(14)+\delta\text{SCC}(11)$	-	-	390.93	0.579	22.819
$\nu\text{SC}(31)$	-	-	395.11	2.375	36.326
$\nu\text{SC}(49)$	407 w	-	404.22	2.325	29.640
$\tau\text{CCCC}(21)+\gamma\text{CCuCN}(16)$	418 w	415 m	424.11	6.031	10.678
$\tau\text{CNCC}(50)+\tau\text{CCNC}(21)$	441 m	438 m	428.39	6.795	1.143
$\gamma\text{SNCC}(42)+\tau\text{CCCC}(24)+\tau\text{HCCC}(13)$	489 m	491 m	479.69	5.774	2.593
$\gamma\text{SNCC}(41)+\tau\text{CCNC}(20)+\tau\text{HCCC}(17)$	521 w	529 s	493.15	6.993	3.190
$\delta\text{piridin}(69)$	-	-	619.43	3.988	4.600
$\delta\text{piridin}(55)$	648 m	643 m	633.41	4.715	8.315
$\delta\text{piridin}(58)+\nu\text{CS}(23)$	718 s	-	691.80	10.514	10.997
$\delta\text{piridin}(41)+\nu\text{CS}(29)$	-	717 m	697.39	3.743	10.483
$\gamma\text{CCuCN}(21)+\tau\text{HCCC}(17)+\tau\text{CCCC}(13)$	731 m	732 w	737.84	1.576	1.257
$\tau\text{CCNC}(37)+\tau\text{CNCC}(17)+\tau\text{HCCC}(16)$	-	-	746.33	3.802	1.075
$\tau\text{HCCC}(91)$	-	-	767.72	67.828	1.050
$\tau\text{HCCC}(91)$	786 vs	772 w	780.45	73.483	0.489
$\tau\text{HCCC}(91)$	889 w	889 w	889.65	0.878	1.386
$\tau\text{HCCC}(84)$	899 w	914 vw	911.47	0.205	0.548
$\nu\text{CC}(33)+\nu\text{CN}(26)+\delta\text{piridin}(18)$	953 w	963 w	967.17	12.847	64.914
$\tau\text{HCCC}(81)+\tau\text{CCCC}(11)$	972 w	972 w	969.24	0.226	2.757
$\nu\text{CN}(36)+\delta\text{piridin}(36)+\nu\text{CC}(16)$	985 vw	-	987.41	14.789	99.272
$\tau\text{HCCC}(84)$	-	-	992.77	1.183	1.659
$\tau\text{HCCC}(75)+\tau\text{CCCC}(14)$	-	-	1004.49	0.635	0.599
$\tau\text{HCCC}(63)+\tau\text{CCNC}(24)$	-	-	1016.52	0.097	0.694
$\nu\text{CC}(40)+\delta\text{piridin}(21)$	1026 m	1024 s	1024.86	18.281	30.894
$\nu\text{CC}(45)$	-	-	1027.77	16.329	45.801
$\delta\text{HCC}(27)+\delta\text{piridin}(16)+\nu\text{CC}(10)$	1053 s	1053 s	1062.22	2.958	23.110
$\delta\text{HCC}(29)+\nu\text{CC}(14)+\nu\text{CN}(13)$	1085 s	1086 m	1064.51	14.258	38.843

Çizelge 5.20. $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

δ piridin(23)+ δ HCC(21)	1123 m	-	1094.20	17.872	21.301
δ piridin(49)+ δ HCC(17)	-	1119 m	1098.97	2.881	42.918
δ HCC(59)+vCC(10)	-	-	1157.82	0.251	1.320
δ HCC(59)+vCC(10)	1154 m	1153 m	1158.05	9.895	6.256
vCN(65)+vCC(21)	1244 m	1237 m	1249.94	2.682	19.840
vCN(51)+vCC(15)+ δ HCC(12)	-	-	1261.44	1.589	12.404
δ HCC(37)+vCC(24)+vCN(11)	-	-	1271.82	15.358	3.121
δ HCC(34)+vCN(16)	1281	1280 w	1279.48	1.252	5.588
δ HCC(57)	-	-	1390.37	33.738	9.560
δ HCC(61)+vCC(13)	-	-	1398.24	17.497	9.998
δ HCC(56)+vCC(11)	1419 s	1420 w	1423.63	67.543	13.364
δ HCC(58)	1455 vs	1457 w	1434.55	72.831	4.278
vCN(15)+vCC(14)+ δ HCC(10)+ δ piridin(10)	-	1557 m	1533.81	12.217	62.924
vCC(29)+vCN(18)+ δ HCC(10)	1558 s	-	1537.05	21.563	42.615
vCC(46)+ δ HCC(13)	1587 vs	1584 m	1553.03	41.101	35.296
vCC(52)+ δ HCC(11)	-	-	1556.63	24.251	28.740
vCH(98)	3067 m	3061 m	3093.78	7.364	82.861
vCH(85)	-	-	3096.46	15.080	82.925
vCH(94)	3082 sh	3073 w	3103.55	6.623	20.422
vCH(87)	-	-	3112.39	2.875	72.499
vCH(94)	-	-	3118.33	0.725	85.596
vCH(89)	-	-	3122.86	8.755	111.316
vCH(91)	-	-	3130.93	9.663	219.825
vCH(98)	3120 w	3119 w	3131.82	9.805	235.624
v, gerilme; δ , açı bükülmesi; γ , düzlemdışı açı bükülmesi; τ , burulma; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok. I_{IR} , IR şiddetleri (km/mole); S_{R} , Raman saçılma aktiflikleri ($\text{\AA}^4/\text{amu}$).					



Şekil 5.20. $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları



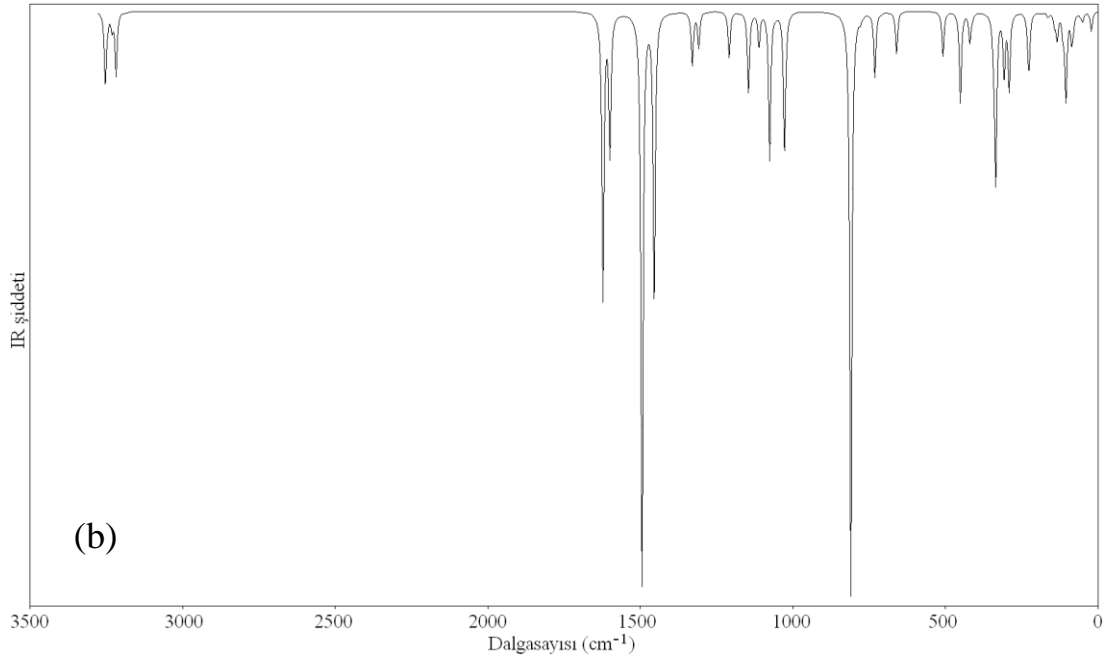
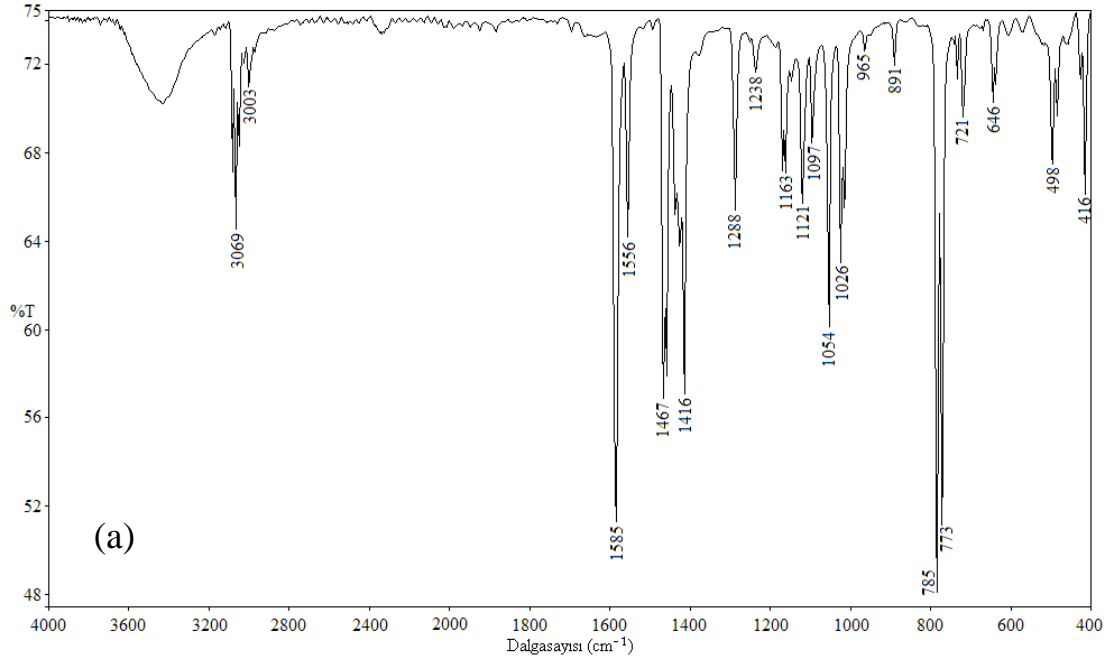
Şekil 5.21. $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları

Çizelge 5.21. Zn(C₁₀H₈N₂S₂)Cl₂ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayları ve atamaları

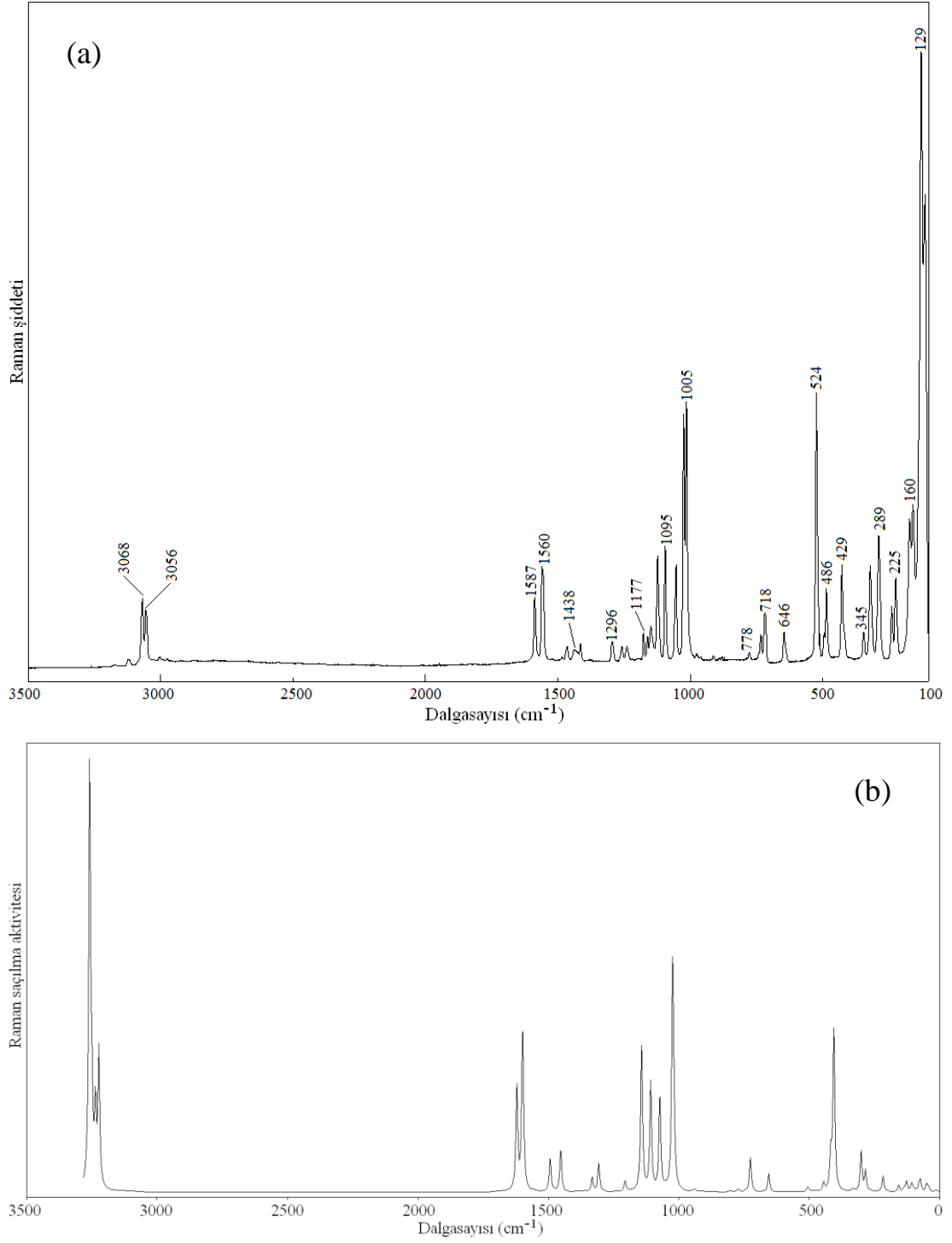
Atamalar (TED ≥ %10)	Deneysel (cm ⁻¹)		B3LYP/LanL2DZ ile hesaplanan		
	IR	Raman	Frek.	I _{IR}	S _{Raman}
Latis mod			13.53	4.848	1.241
Latis mod			40.83	2.182	2.954
Latis mod			48.08	1.028	4.815
Latis mod			70.77	3.169	7.097
Latis mod			76.03	6.699	3.578
Latis mod			93.77	21.483	1.086
δClZnN(25)+τCCNZn(18)+ γZnCCN(18)			96.96	0.735	1.409
δZnNC(16)+γSNCC(15)+ δCNZn(14)+γCINNZn(12)		113 s	103.36	4.590	5.269
δNZnN(33)+δClZnCl(32)+ δSCC(10)			121.75	6.789	6.615
γCINNZn(20)+δZnNC(15)+ δCNZn(12)+τCCNZn(11)		129 vs	130.02	2.891	2.435
vZnN(54)			150.97	1.195	4.349
τCNZnN(13)+τNZnNC(13)+ vZnN(10)+δNZnN(10)+ γZnCCN(10)			208.69	0.092	10.311
vZnN(60)+δCNZn(11)		225 m	210.56	12.520	0.07
γSNCC(22)+τCCNC(15)+ τCCNZn(12)+vZnN(11)		239 m	214.41	4.709	0.324
vZnCl(93)		289 s	273.54	18.940	13.796
δCNZn(29)+vZnN(14)+δNZnN(11)			289.40	15.682	27.3
vZnCl(92)		321 m	315.98	41.878	1.176
δSCC(74)		345 w	322.77	7.228	1.054
δSCC(37)			389.71	1.290	111.223
vSC(62)			397.78	7.370	4.659
vSC(59)	416 s		401.76	0.280	21.773
τCNCC(26)+τCCNZn(19)+ τCNZnN(10)+τCCNC(10)+ τNZnNC(10)+γCZnNC(22)	427 w	429 m	427.42	0.150	5.875
τCCNZn(19)+τNZnNC(18)+ τCNCC(14)+τCNZnN(10)+ τCCNC(10)+γCZnNC(22)			427.70	22.216	0.014
γSNCC(33)+τCCNC(17)+ τCCNZn(11)+τCCNC(10)	485 m	486 m	482.76	11.189	1.758
γSNCC(40)+τCCCN(13)+τCCNZn(12)	498 s	524 s	486.79	0.008	2.259
δpiridin(92)	646 m	646 m	629.51	6.991	1.301
δpiridin(92)			629.79	3.632	12.364
δpiridin(44)+vCS(23)			696.96	0.925	14.878
δpiridin(35)+vCS(23)	721 m	718 m	698.35	15.235	11.265
τCCNC(21)+γSNCC(15)+ τCCCN(14)+τHCCC(10)			742.33	0.019	1.537
τCCNC(22)+τCCCN(14)+γSNCC(13)	735 m	734 w	743.51	1.557	0.905
τHCCC(65)	785 vs	778 w	774.09	123.373	0.059
τHCCC(66)			774.96	20.708	0.872
τHCCC(78)	891 m	913 w	903.04	0.318	1.151
τHCCC(77)			903.11	0.019	0.926
τHCCC(61)	965 w	962 w	978.88	0.769	30.12
τHCCC(61)		977 w	978.91	1.930	1.947
vCN(35)+δpiridin(27)+vCC(11)			984.01	3.732	176.446

Çizelge 5.21. Zn(C₁₀H₈N₂S₂)Cl₂ metal kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları (Devam)

vCN(35)+δpiridin(30)+vCC(11)	1015 m	1014 s	984.23	30.953	1.157
τHCCC(56)+τCCCN(12)			1011.05	0.556	0.396
τHCCC(71)+τCCCN(12)			1011.11	0.023	1.938
vCC(56)+δpiridin(14)	1026 s	1025 s	1031.08	32.090	1.563
vCC(44)+δpiridin(30)			1031.10	4.235	75.155
δpiridin(21)+δHCC(10)			1064.16	0.459	1.755
δHCC(20)+δpiridin(18)	1054 s	1053 s	1064.94	8.180	84.385
δpiridin(27)+δHCC(12)	1097 m		1097.92	14.121	8.39
δpiridin(27)+δHCC(12)		1095 s	1098.45	6.213	112.701
δHCC(48)	1148 w	1149 w	1159.10	2.566	0.424
δHCC(46)	1170 m	1177 w	1159.18	8.978	8.672
vCN(54)+vCC(32)	1238 m	1240 w	1255.27	7.984	3.371
vCN(55)+vCC(12)	1252 w	1258 w	1256.66	0.909	21.403
δHCC(42)+vCN(16)+vCC(16)	1288 s		1275.74	13.408	0.094
δHCC(41)+vCC(24)+vCN(16)		1296 w	1280.23	0.000	12.281
δHCC(73)	1379 w		1395.39	27.058	4.828
δHCC(59)	1415 s	1415 w	1396.67	47.085	33.222
δHCC(58)	1427 w	1438 w	1434.64	122.720	5.294
δHCC(59)	1438 m		1435.46	21.179	24.605
vCC(21)+vCN(18)	1466 s	1465 w	1535.59	21.064	62.772
vCN(19)+vCC(10)	1556 s	1560 m	1537.50	15.100	91.808
vCC(45)+vCN(12)	1585 vs	1587 m	1558.01	45.814	66.675
vCC(23)+vCN(12)			1558.82	24.996	29.849
vCH(93)	3052 m		3098.35	12.953	61.934
vCH(93)		3056 m	3098.38	2.603	116.476
vCH(95)			3110.85	1.206	16.496
vCH(95)	3069 s	3068 m	3110.91	2.816	83.487
vCH(96)			3124.11	0.578	22.93
vCH(96)	3086 m		3124.14	1.133	82.763
vCH(93)			3132.35	18.046	29.062
vCH(93)		3122 w	3132.40	0.237	536.913
v, gerilme; δ, açı bükülmesi; γ, düzlemdışı açı bükülmesi; τ, burulma; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok.					
I _{IR} , IR şiddetleri (km/mole); S _R , Raman saçılma aktiflikleri (Å ⁴ /amu).					



Şekil 5.22. $Zn(C_{10}H_8N_2S_2)Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları



Şekil 5.23. Zn(C₁₀H₈N₂S₂)Cl₂ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları

5.2.3. DTDP ve metal komplekslerinin mor ötesi görünür bölge spektroskopisi ve HOMO, LUMO ve MEP analizleri

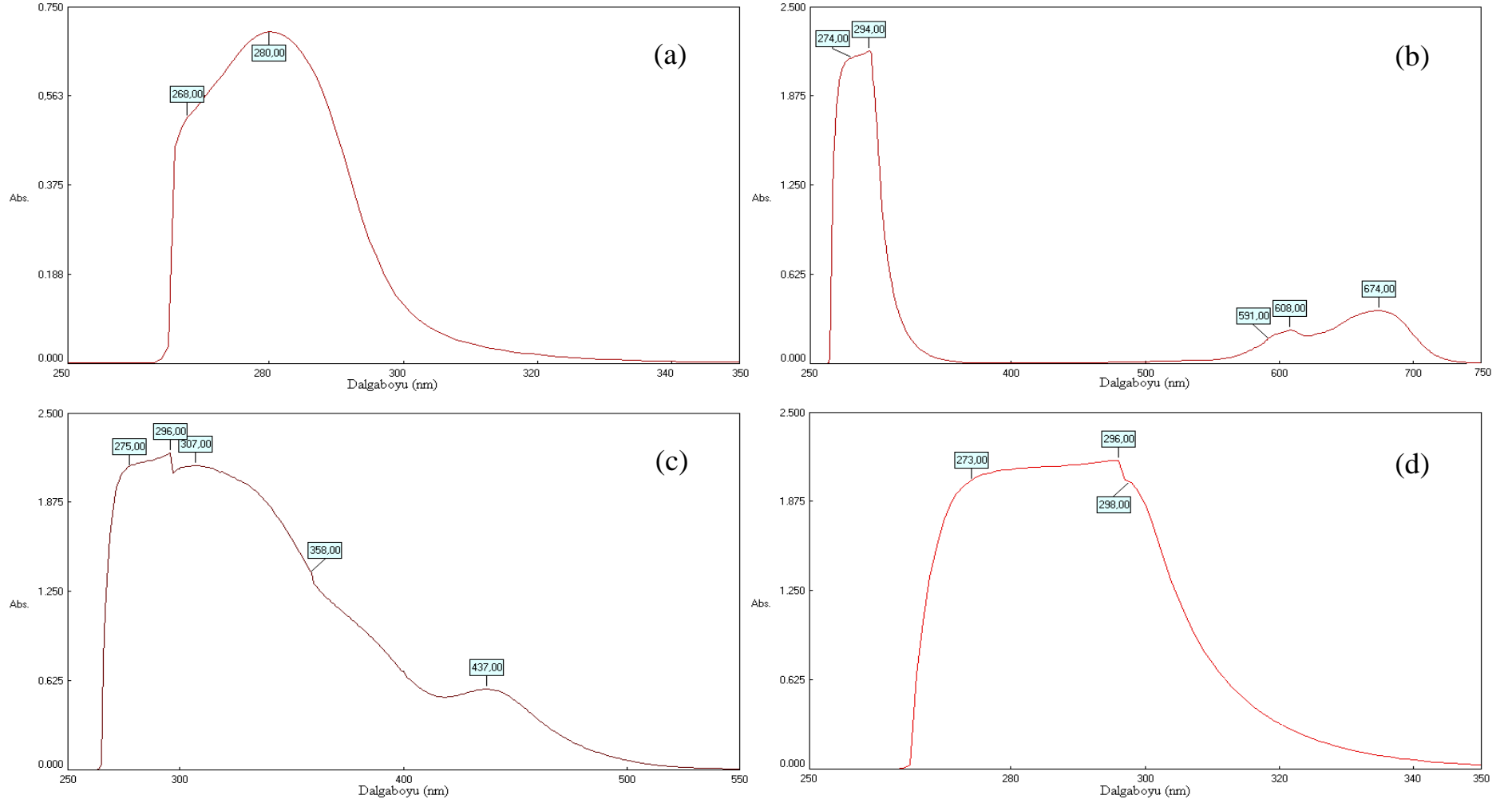
Serbest DTDP'nin ve onun metal komplekslerinin mor ötesi görünür bölge soğurma spektrumları sırasıyla, su ve N,N-dimetilformamid çözücüleri içinde kaydedilmiştir. Serbest DTDP, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ bileşiklerinin deneysel mor ötesi görünür bölge soğurma spektrumları Şek. 4.24'te verilmiştir. Serbest DTDP molekülünün 268 ve 280 nm dalgaboylarında gözlenen soğurma bandlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine atanabilir. Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metal kompleksleri mor ötesi spektrumları içinde çoklu bandlar gözlenmiştir. $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleks bileşiği için 274 ve 294 nm'de ve $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleks bileşiği için 296 nm'de gözlenen bandlar ligand molekülü DTDP'nin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait soğurma bandlarıyken, Co^{+2} bileşiği için 580, 608 ve 677 nm'de ve Cu^{+2} bileşiği için 307, 358 ve 437 nm'de gözlenen soğurma bandları metalin d-d geçişlerine atanabilir. Öte yandan, $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleks bileşiği için 273, 296 ve 298 nm'de gözlenen bandlar ligand molekülünün $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ve metalin yük transfer (CT) geçişine atanabilir.

Serbest DTDP molekülün B3LYP / 6-31++G(d,p) metoduyla ve $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleks bileşiklerinin B3LYP / LanL2DZ metoduyla hesaplanmış 3B HOMO ve LUMO çizimleri ve enerji değerleri Şek. 5.25'te verilmiştir. Şekil 5.25'ten görülebileceği üzere, serbest DTDP molekülünde HOMO bütün molekül üzerinde lokalize olmuşken, LUMO sadece iki piridin halkası üzerinde lokalize olmuştur. Yani, -S-S- köprüsü ve S atomları üzerinden piridin halkalarına bir yük akışı gözlenmiştir. $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleks bileşiğinin HOMO'su, S ve Cl atomlarının eşleşmemiş n elektronları üzerinde lokalize olurken, LUMO'su Co, Cl ve S atomları üzerinde ve bu atomların oluşturduğu bağlar üzerinde lokalize olmuştur. Buna göre, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleksinde yük akışı MCl_2 ve C-S, ve -S-S- grupları içinde bir yük akışı söz konusudur. $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleks bileşikleri için, HOMO, Cl atomlarının eşleşmemiş n elektronları ve çok az bir miktarda Cu ve Zn atomu üzerinde lokalize olmuşken, LUMO ise piridin, C-S ve S-S grupları üzerinde lokalize

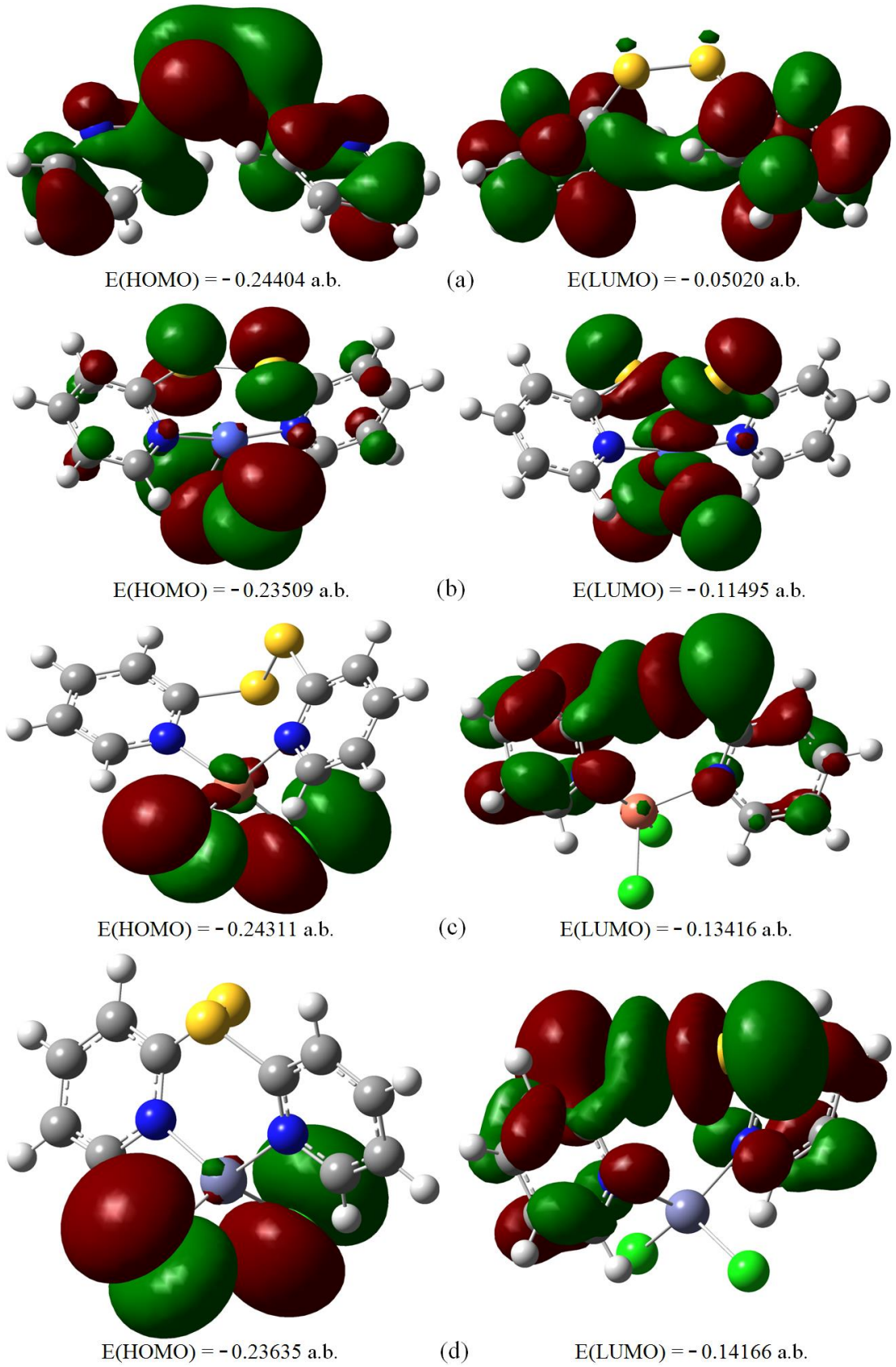
olmuştur. Bu yüzden, Cu ve Cl atomlarından piridin, C-S ve S-S grupları üzerine bir yük akışı söz konusudur.

DTDP, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ bileşikleri için HOMO-LUMO enerji aralıkları sırasıyla, 5.275, 3.269, 2.964 ve 2.576 eV olarak hesaplanmıştır. Buna göre, serbest molekül için HOMO-LUMO enerji aralığı metal komplekslerin enerji aralıklarından büyüktür ve bu yapı için birinci sıra metallerinde elektron sayısı arttıkça HOMO-LUMO enerji aralığı değeri azalmıştır.

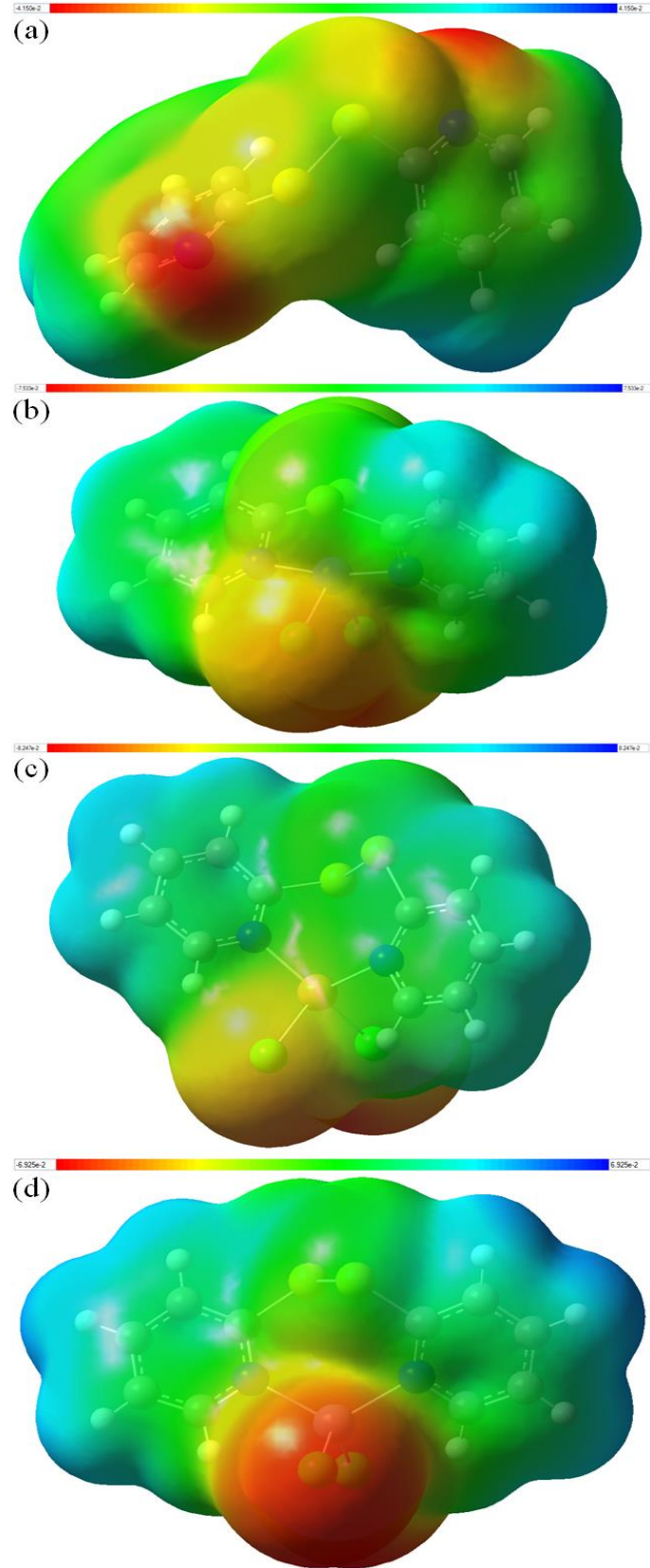
Ayrıca, DTDP, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ bileşiklerinin MEP yüzey haritalarının 3B çizimleri Şek. 5.26'te verilmiştir. Şekil 5.25 (a) serbest DTDP molekülünün MEP yüzeyidir ve piridin halkaları içindeki azot (N) atomları üzerindeki negatif yük yoğunluğu, koordinasyonun bu atomlar üzerinden olabileceğini gösterebilir.



Şekil 5.24. (a) DTDP, (b) $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, (c) $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve (d) $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ bileşiklerinin deneysel UV spektrumları



Şekil 5.25. (a) DTDP, (b) $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, (c) $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve (d) $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ bileşiklerinin HOMO ve LUMO 3B çizimleri



Şekil 5.26. (a) DTDP, (b) $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, (c) $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve (d) $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ bileşiklerinin MEP yüzeylerinin 3B çizimleri

5.3. 2-Tiyofenglioksilik Asit (TFGA) Ve Zn(II) Ve Co(II) Kompleksleri

2-Tiyofenglioksilik asid molekülünün optimize edilmiş molekül yapısı, titreşim dalgasayıları ve atamaları, mor ötesi görünür bölge spektroskopik parametreleri, HOMO, LUMO ve MEP incelemelerinin kuantum kimyasal hesaplamaları DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak molekülün taban durumunda yapılmıştır.

2-Tiyofenglioksilik asid molekülünün $M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ($M = Co$ ve Zn) metal komplekslerinin optimize edilmiş molekül yapısı, titreşim dalgasayıları ve atamaları, mor ötesi görünür bölge spektroskopik parametreleri, HOMO, LUMO ve MEP incelemelerinin kuantum kimyasal hesaplamaları DFT/B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak molekülün taban durumunda yapılmıştır.

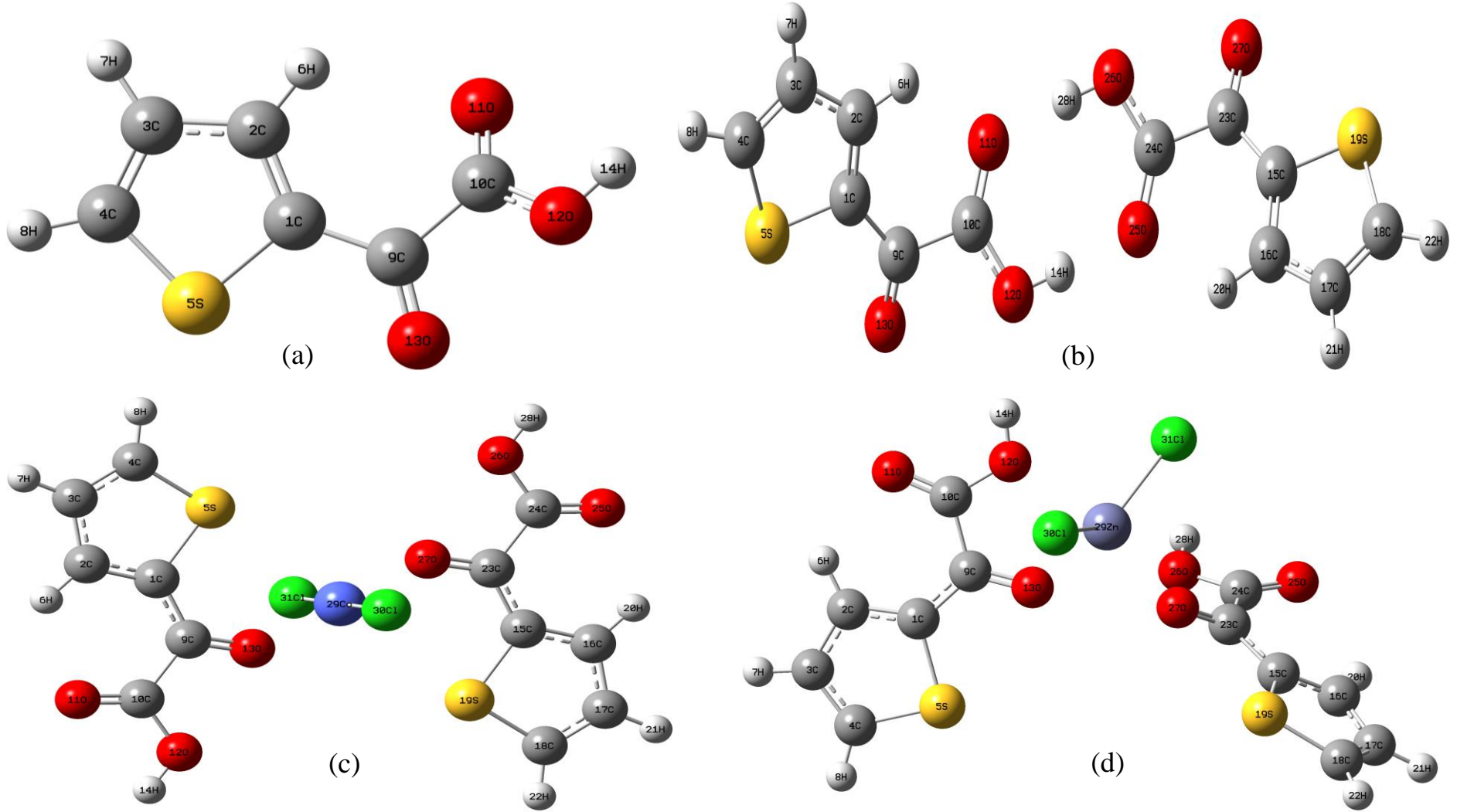
5.3.1. TFGA ve metal komplekslerinin molekül yapıları

Monoklinik simetri ve $P2_1/c$ uzay gruplu serbest 2-tiyofenglioksilik asid (TFGA)'nin kristografik yapısı Crundwell tarafından incelendi (Crundwell, 2010). TFGA molekülünün monomer ve dimer yapılarının B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiş molekül yapıları Şek. 5.27 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 5.27 (b)'den görüleceği üzere, TFGA molekülü, moleküller arası hidrojen bağı etkileşmesi göstermektedir. Çizelge 5.22, TFGA molekülünün monomer ve dimer yapılarının deneysel ve hesaplanmış molekül geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve açıları) verilmiştir.

TFGA molekülü, tiyofen ve glioksilik grupları C1-C9 bağı ile birbirine bağlanmıştır ve bu bağ uzunluğu monomer ve dimer yapılar için 1.456 Å olarak bulunmuştur (Crundwell, 2010). Bu bağ uzunluğu hem monomer hem de dimer yapılar için 1.458 Å olarak hesaplanmıştır. TFGA molekülünün tiyofen halkası içindeki C1-S5 ve C4-S5 bağ uzunlukları, sırasıyla deneysel olarak 1.727 Å ve 1.704 Å ve kuramsal olarak monomer ve dimer yapıları 1.751 Å ve 1.720 Å olarak bulunmuştur. Deneysel ve hesaplanmış değerler arasındaki bu farklar, deneysel değerlerin molekülün katı fazına aitken, kuramsal olarak hesaplanmış değerler molekülün gaz fazına ait olduğu için kaynaklanmaktadır. Öte yandan, DFT/B3LYP metodu ile hesaplanmış C-H bağı

uzunlukları deneysel verilerden uzundur. Bu durum, X-ışını deneyinde hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörleri sahip olmasından dolayıdır. C10-O11 ve C10-O12 bağ uzunluklarının deneysel olarak gözlenmiş değerleri 1.222 Å ve 1.310 Å'dir (Crundwell, 2010). C10-O11 bağ uzunluğu değeri TFGA'nın monomer yapısı için 1.206 Å ve dimer yapısı için 1.224 Å olarak hesaplanırken, C10-C12 bağ uzunluğu monomer ve dimer yapılar için sırasıyla 1.339 Å ve 1.309 Å olarak hesaplanmıştır. TFGA'nın dimer yapısı için, H14...O25 hidrojen bağ uzunluğu deneysel olarak 1.820 Å ve kuramsal olarak 1.697 Å olarak bulunmuştur.

Deneysel O11-C10-O12 ve C10-O12-H14 bağ açısı değerleri, 124.58° ve 109.50° olarak ölçüldürken, kuramsal olarak 124.158° ve 125.231°(monomer yapı için) ve 107.398° ve 110.180° (dimer yapı için) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, O12-H14...O25 bağ açısı değeri deneysel olarak 176.00° ve kuramsal olarak 177.613° bulunmuştur (Crundwell, 2010). Benzer biçimde, TFGA'nın 6-311++G(d,p) setiyle ve B3LYP metodu ile hesaplanmış C1-C9-C10-O11 ve C1-C9-C10-O12 dihedral açı değerleri monomer ve dimer yapılar için sırasıyla, -31.565° ve -34.076° ve 150.226° ve 147.812° olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu dihedral açı değerleri TFGA molekülünün düzlemsel olmayan bir molekül olduğunu gösterir.



Şekil 5.27. (a) TFGA monomer, (b) TFGA dimer, (c) $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ ve (d) $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ molekül yapıları

Çizelge 5.22. 2-Tiyofenglioksilik asid molekülünün deneysel ve hesaplanmış ve $M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ (M = Zn ve Co) komplekslerinin hesaplanmış molekül geometrik parametreler

Bağ uzunlukları (Å)	Serbest 2-tiyofenglioksilik asid			$M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ (M = Zn ve Co)	
	X-ray ^a	B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanmış		B3LYP / LAL2DZ metodu ile hesaplanmış	
		Monomer	Dimer	M = Zn	M = Co
C1-C2	1.382	1.383	1.383	1.399	1.402
C1-S5	1.727	1.751	1.751	1.818	1.820
C1-C9	1.456	1.458	1.458	1.436	1.440
C2-C3	1.412	1.414	1.414	1.426	1.423
C2-H6	0.930	1.080	1.080	1.083	1.082
C3-C4	1.389	1.373	1.373	1.387	1.388
C3-H7	0.930	1.082	1.082	1.084	1.084
C4-S5	1.704	1.720	1.720	1.777	1.772
C4-H8	0.930	1.080	1.080	1.082	1.081
M-S5	-	-	-	5.146	3.284
M-S19	-	-	-	5.006	3.284
C9-C10	1.539	1.548	1.548	1.545	1.541
C9-O13	1.227	1.215	1.215	1.267	1.265
C10-O11	1.222	1.206	1.224	1.234	1.241
C10-O12	1.310	1.339	1.309	1.369	1.366
O12-H14	0.820	0.970	0.997	0.983	0.985
M-O13	-	-	-	2.169	1.931
M-O27	-	-	-	2.121	1.931
M-Cl	-	-	-	2.329	2.276
M-Cl	-	-	-	2.309	2.276
H14...O25	1.820	-	1.697	-	-
O12-O25	2.637	-	2.694	-	-
Bağ açıları (°)					
C2-C1-S5	110.46	111.051	111.023	111.144	110.589
C2-C1-C9	132.00	130.862	130.990	130.043	129.505
S5-C1-C9	117.44	118.073	117.971	118.808	119.906
C1-C2-C3	114.04	112.876	112.906	113.411	113.682
C1-C2-H6	123.00	122.661	122.748	122.231	122.078
C3-C2-H6	123.00	124.453	124.334	124.356	124.251
C2-C3-C4	110.76	112.395	112.373	113.064	113.134
C2-C3-H7	124.60	124.075	124.082	123.611	123.590
C4-C3-H7	124.60	123.530	123.544	123.325	123.276
C3-C4-S5	112.77	112.724	112.730	113.146	113.019
C3-C4-H8	123.60	127.639	127.601	127.679	127.938
S5-C4-H8	123.60	119.638	119.639	119.175	119.043
C1-S5-C4	91.96	90.953	90.967	89.236	89.577
C1-C9-C10	118.42	117.178	117.746	119.536	118.860
C1-C9-O13	123.25	123.695	123.696	123.021	125.315
C10-C9-O13	118.33	119.119	118.554	117.442	115.825
C9-C10-O11	123.18	124.703	122.261	127.086	125.379
C9-C10-O12	112.23	111.113	112.479	107.786	111.422
O11-C10-O12	124.58	124.158	125.231	125.117	123.199
C10-O12-H14	109.50	107.398	110.180	116.473	111.084
C1-S5-M	-	-	-	56.643	84.991
S5-M-O13	-	-	-	-	68.060
C9-O13-M	-	-	-	124.556	141.727
O13-M-O27	-	-	-	89.801	180.000
Cl-M-Cl	-	-	-	127.398	180.000
O12-H14...O25	176.000	-	177.613	-	-

^a Crundwell, 2010'dan alındı.

TFGA'nın sentezlenmiş $M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ($M = Zn$ ve Co) metal komplekslerinin optimize edilmiş molekül yapıları Şek. 5.27 (c) ve (d)'de verilmiştir. Komplekslerin LanL2DZ setiyle DFT/B3LYP metodu kullanılarak hesaplanmış molekül geometrik parametreleri Çizelge 5.22'de verilmiştir. Optimizasyon sonucunda $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi oktahedral düzlemde optimize olurken, $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi tetrahedral düzlemde optimize olmuştur. $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi için M-O ve M-S bağ uzunlukları sırasıyla, 1.931 Å ve 3.284 Å olarak hesaplanırken, $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi için M-O bağ uzunlukları 2.169 Å ve 2.121 Å olarak hesaplanmıştır. Benzer biçimde, her iki kompleks için M-Cl bağ uzunlukları 2.309-2.329 Å ($Zn(II)$ için) ve 2.276 Å ($Co(II)$ için) olarak hesaplanmıştır.

5.3.2. TFGA ve metal komplekslerinin titreşim çözümlemesi

Serbest TFGA molekülü 14 atom içerir ve $3N-6 = 36$ temel titreşim frekansına sahiptir. TFGA'nın deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve her bir titreşim frekansının ataması Çizelge 5.23'te verilmiştir. Ayrıca, serbest TFGA'nın deneysel ve hesaplanmış IR ve Raman spektumları sırasıyla, Şek. 5.28 ve Şek. 5.29'de verilmiştir.

TFGA'nın tiyofen halkası içindeki C-H gerilme bandları 3087-3118 (IR) cm^{-1} ve 3088-3116 (R) cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (Bellamy, 1958; Colthup vd., 1964; Varsayni ve Szöke, 1969; Stuart, 2004; Silverstein vd., 2005; Pavia vd., 2009). Bu C-H bandları B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile 3074-3105 cm^{-1} hesaplamıştır. Öte taraftan, düzlem içi C-H açılı bükülme titreşimleri IR spektrumu içinde 1358-1063 cm^{-1} ve Raman spektrumu içinde 1361-1090 cm^{-1} bölgeleri arasında gözlenirken, düzlem dışı C-H açılı bükülme titreşimleri 960 (IR)-957 (R), 862 (IR)-863 (R) ve 726 (IR)-728 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Bellamy, 1958; Colthup vd., 1964; Varsayni ve Szöke, 1969; Stuart, 2004; Silverstein vd., 2005; Pavia vd., 2009).

Zayıf hidrojen bağı etkileşiminden dolayı O-H gerilme bandı 3511 (IR) cm^{-1} 'de gözlenirken, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile 3593 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. TFGA'nın deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları arasındaki en büyük kayma 82 cm^{-1} ile O-H gerilme bandına aittir. Ek olarak, 1308 (IR)-1302 (R), 1255 (IR) ve

1198 (IR) cm^{-1} 'de ve 671 (IR)-673 (R) ve 626 (R) cm^{-1} 'de gözlenen bandlar sırasıyla düzlem içi ve dışı O-H titreşim kiplerine atanmıştır.

TFGA'nın tiyofen halkasının CC gerilme bandları IR spektrumunda kuvvetli bandlar olarak 1509, 1407 ve 1358 cm^{-1} gözlenirken, yine Raman spektrumunda çok güçlü bir band olarak 1410 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu kipler için hesaplanmış değerler 1524 ve 1425 cm^{-1} 'de bulunmuştur.

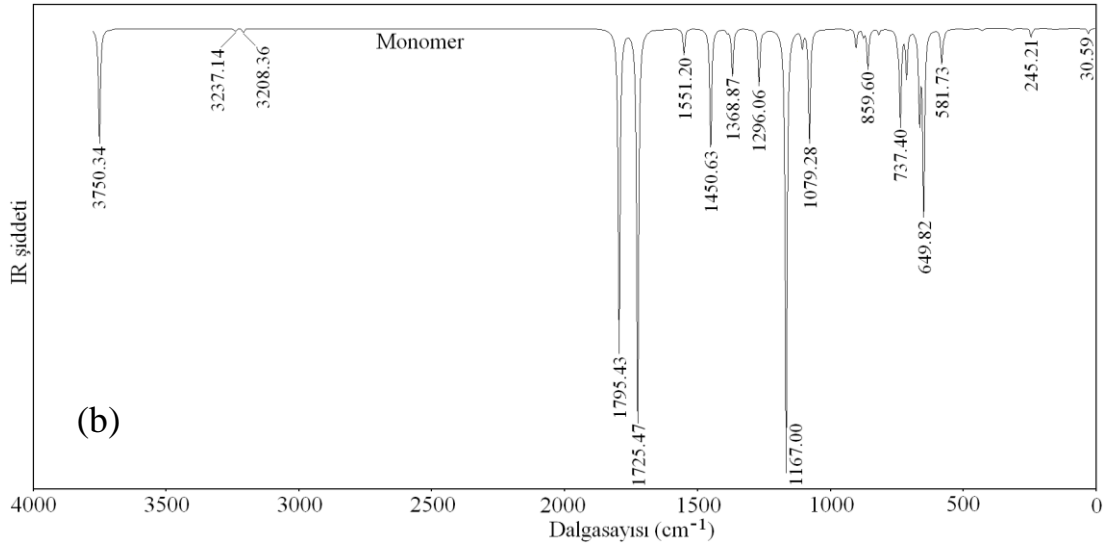
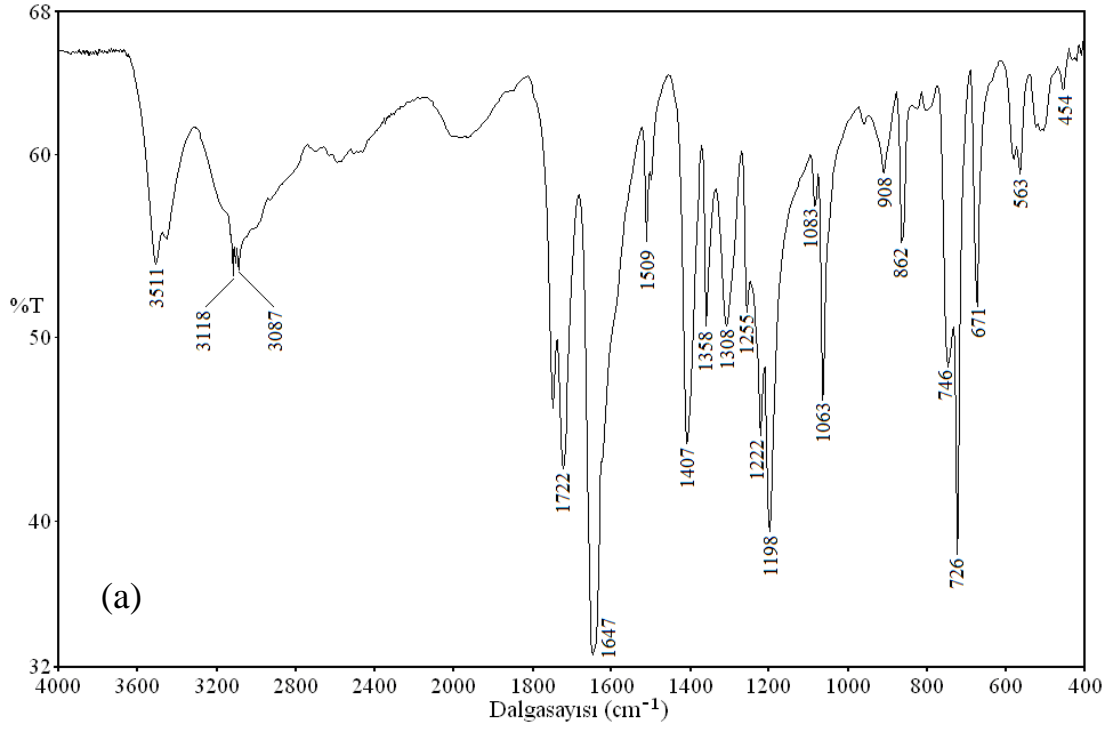
825 (IR) ve 746 (IR) cm^{-1} gözlenen zayıf ve orta şiddetli bandlar ile 750 (R) cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetli band TFGA'nın C-S titreşim bandına atanmıştır (Bellamy, 1958; Colthup vd., 1964; Varsanyi ve Szöke, 1969; Stuart, 2004; Silverstein vd., 2005; Pavia vd., 2009). TFGA'nın C-S gerilme bandı B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile 844.99 cm^{-1} ve 734.92 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Ayrıca, düzlem için SCC açılı bükülmesi güçlü bir band olarak 671 (IR)-673 (R) cm^{-1} ve 578 (IR) cm^{-1} 'de gözlenirken, bu SCC bandı 654.05 ve 574.84 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır.

TFGA içindeki karbonil ve keton gruplarının C=O gerilme kipleri güçlü bandlar olarak sırasıyla, 1722 (IR) ve 1647 (IR)-1648 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bizim hesaplarımız da bu C=O gerilme bandları 1720 ve 1653 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Benzer biçimde, Silverstein vd. (2005), C-O gerilme bandının 1260-1000 cm^{-1} bölgesi içinde gözlenebileceğini ifade etmişlerdir. TFGA için 1198 (IR) cm^{-1} 'de gözlenen band C-O gerilme bandına atanmıştır.

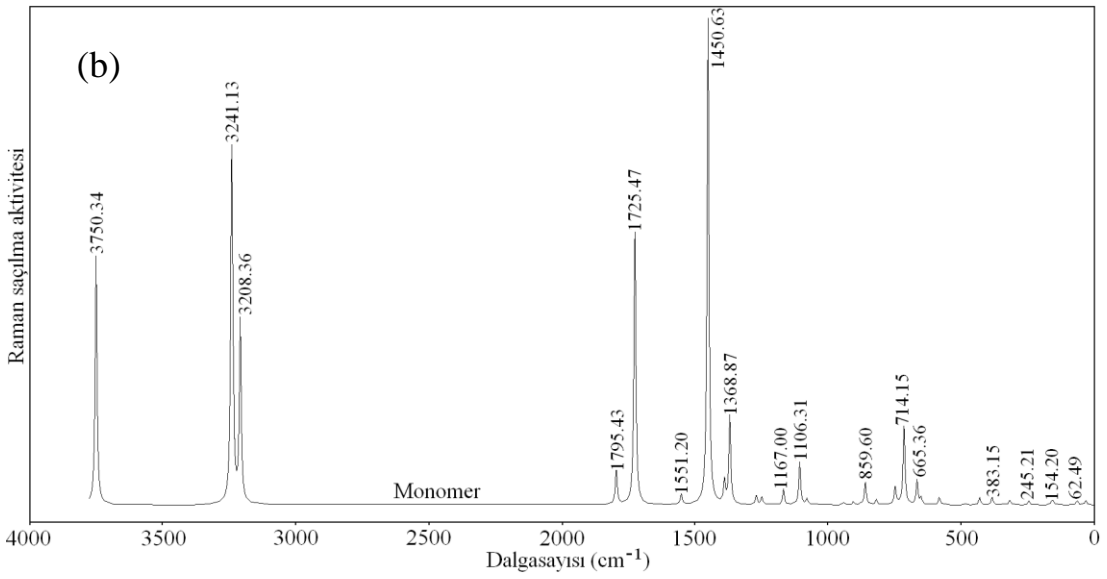
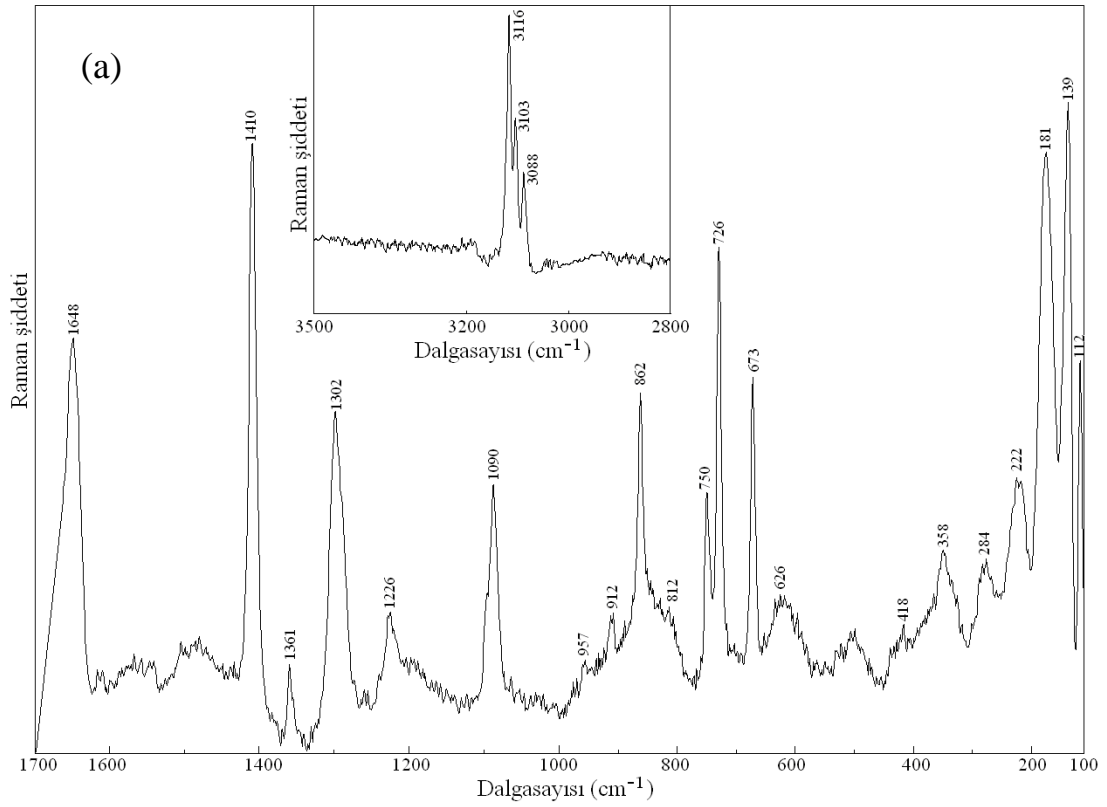
Çizelge 5.23. Serbest 2-tiyofenglioksili asid'nin deneysel ve hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve atamaları

Atamalar (%TED)	Deneysel (cm ⁻¹)		B3LYP / 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış			
	IR	Raman	Skala edilmemiş Frek.	Skala edilmiş Frek.	I _{IR}	S _{Raman}
τOCCC(92)	-	-	30.59	30.07	4.285	1.310
τCCCC(86)	-	112 s	62.49	61.42	0.669	1.193
δCCS(31)+δCCC(24)+γCCSC(22)	-	139 m	154.20	151.58	0.884	1.076
γCCSC(38)+δCCC(18)+ δCCS(17)+γOCOC(11)	-	181 m	159.39	156.68	0.454	0.862
δCCS(26)+δOCC(16)+δOCC(16)	-	222 w	245.21	241.04	6.954	1.217
δOCC(47)+γOCOC(13)+vCC(10)	-	284 w	316.41	311.03	1.570	1.502
δOCC(31)+vCC(27)+ δOCO(13)+γOCOC(12)	-	358 w	383.15	376.64	0.385	2.479
τSCCC(24)+vCC(15)+γOCOC(11)	-	418 w	430.06	422.75	1.863	2.429
τSCCC(36)+γCCCS(15)	454 m	-	484.55	476.32	1.059	0.387
τCCCC(71)+τHCCC(11)	563 m	-	571.52	561.80	2.547	0.134
τHOCC(34)+δSCC(15)	578 w	-	581.73	571.84	27.824	2.539
δOCO(31)+τHOCC(30)+ γOCOC(13)	-	626 w	649.82	638.77	149.555	2.374
δSCC(23)+τHOCC(15)+δOCO(11)	671 s	673 s	665.36	654.05	70.123	8.241
δSCC(16)+δOCC(11)+γOCOC(11)	-	-	714.15	702.01	36.980	27.939
τHCCC(92)	726 vs	728 s	737.40	724.86	74.536	0.295
δCCC(50)+vSC(36)	746 m	750 m	747.63	734.92	8.784	6.311
γOCOC(76)	803 m	812 vw	818.61	804.70	4.795	1.946
δCCC(30)+vSC(27)	825 w	-	859.60	844.99	31.662	8.101
τHCCC(78)	862 s	863 m	876.59	861.69	5.721	0.342
δSCC(18)+δCCC(18)+ vCC(15)+vOC(13)+δOCC(13)	908 m	912 w	904.33	888.96	15.541	1.302
τHCCC(78)+τSCCC(13)	960 w	957 vw	940.24	924.26	1.548	0.873
δHCC(43)+vCC(25)	1063 s	-	1079.28	1060.94	92.183	2.299
δHCS(46)+δHCC(28)	1083 m	1090 s	1106.31	1087.50	13.365	15.873
vOC(41)+δHOC(30)	1198 s	-	1167.00	1147.16	347.042	5.923
δHCC(29)	1222 s	1226 m	1248.71	1227.48	2.256	3.219
δHCC(29)+vCC(21)+ δHOC(19)+vCC(10)	1255 m	-	1269.06	1247.49	44.892	3.784
δHOC(25)+vOC(20)+ δOCO(13)+vCC(10)	1308 s	1302 s	1368.87	1345.60	38.380	35.183
vCC(32)+δHCS(21)+δHCC(14)	1358 s	1361 m	1388.84	1365.23	2.858	9.342
vCC(54)+δHCC(17)	1407 s	1410 vs	1450.63	1425.97	98.444	197.033
vCC(56)+δHCC(19)	1509 s	-	1551.20	1524.83	20.898	4.416
vO=C(92) (keton)	1647 vs	1648 s	1725.47	1653.00	323.031	123.005
vO=C(98) (carboxyl group)	1722 s	-	1795.43	1720.02	253.015	15.919
vCH(95)	3087 m	3088 s	3208.36	3073.61	3.217	111.990
vCH(91)	3102 w	3103 s	3237.14	3101.18	2.130	62.577
vCH(91)	3118 m	3116 vs	3241.13	3105.01	0.739	194.655
vOH(100)	3511 s	-	3750.34	3592.83	91.570	176.921

v, gerilme; δ, açı bükülmesi; γ, düzlem dışı açı bükülmesi; τ, burulma; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok.
I_{IR}, IR şiddetleri (km/mole); S_R, Raman saçılma aktiflikleri (Å⁴/amu).



Şekil 5.28. Serbest TFGA'nın (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları



Şekil 5.29. Serbest TFGA'nın (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları

$M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ($M = Zn$ ve Co) kompleks bileşiklerinin deneysel ve B3LYP/LanL2DZ metodu ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve her bir titreşim frekansının ataması Çizelge 5.24'te verilmiştir. $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleks bileşiğinin deneysel ve hesaplanmış IR ve Raman spektrumları sırasıyla, Şek. 5.30 ve Şek. 5.31'de verilirken, $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleks bileşiğinin deneysel ve hesaplanmış IR ve Raman spektrumları da, Şek. 32 ve 33'de verilmiştir. Serbest TFGA'nın deneysel IR ve Raman spektrumları ile $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ metal komplekslerinin deneysel spektrumları karşılaştırıldığında, bazı bandlarda gözlenen kaymalar metal atomları ile TFGA'nın oksijen ve kükürt atomları arasında bir koordinasyonun olduğunu göstermektedir. Ayrıca $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleks bileşiklerinde deneysel spektrumlarında TFGA'nın deneysel spektrumlarına göre fazladan gözlenen bandlar $\nu(M-O)$, $\nu(M-Cl)$ ve $\delta(Cl-M-Cl)$ titreşim kiplerine atfedilebilir.

$Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleks bileşiklerinde özellikle $C=O$ bandlarındaki yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine kaymalar gözlenmiştir. $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi için bu $C=O$ gerilme bandları kuvvetli bandlar olarak 1642 (IR)-1652 (R) ve 1586 (IR)-1585 (R) cm^{-1} 'de gözlenirken, $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi için yine kuvvetli bandlar olarak 1604 (IR) ve 1583 (IR)-1579 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi için M-O gerilme bandları 210 (R) ve 165 (R) cm^{-1} 'de ve M-Cl gerilme badları, 321 (R) ve 296 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Benzer biçimde, $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleks bileşiği için M-O gerilme bandı 336 cm^{-1} 'de ve M-Cl gerilme badları, 403 (R) ve 282 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca, Cl-M-Cl açılı bükülme titreşimi $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi için 130 (R) ve 114 (R) cm^{-1} 'de ve $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksi için ise 218 (R) ve 133 (R) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülen $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleks bileşiği için tiyofen halkası içindeki $\nu(CS)$ ve $\delta(SCC)$ titreşim bandlarında da kaymalar gözlenmiştir.

Çizelge 5.24. $M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ($M = Zn$ ve Co) komplekslerinin deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayıları ve atamaları

Zn($C_6H_4O_3S$) $_2Cl_2$ kompleksi						Co($C_6H_4O_3S$) $_2Cl_2$ kompleksi					
Atamalar	Deneysel (cm^{-1})		B3LYP / LanL2DZ			Atamalar	Deneysel (cm^{-1})		B3LYP / LanL2DZ		
	IR	Raman	Frek.	I_{IR}	S_{Raman}		IR	Raman	Frek.	I_{IR}	S_{Raman}
vOH(100)	3467 s	-	3540.03	172.973	120.032	vOH	-	-	3506.77	0.000	362.287
vOH(100)	-	-	3519.65	106.957	134.260	vOH	3452 s	-	3506.74	163.489	0.000
vCH(95)	-	-	3170.13	0.104	190.993	vCH	-	-	3171.52	0.298	2.046
vCH(95)	3161 w	-	3169.68	0.180	199.000	vCH	-	3125 w	3171.52	0.002	407.691
vCH(96)	-	-	3148.82	10.281	68.955	vCH	-	-	3157.56	24.367	0.000
vCH(96)	3116 w	3126 w	3148.40	6.603	64.831	vCH	3115 m	3115 w	3157.55	0.000	143.154
vCH(96)	-	3016w	3128.50	2.889	114.444	vCH	3092 w	3090 m	3128.10	0.000	319.613
vCH(96)	3092 w	3090 m	3127.68	3.199	107.951	vCH	-	-	3128.09	9.047	0.001
vC=O(86)	1642 vs	1652 w	1652.85	212.629	56.012	vC=O+ δ HOC	1634 vs	-	1618.52	0.000	108.438
vC=O(86)	-	1628 w	1632.65	228.299	40.431	vC=O+ δ HOC	-	-	1618.19	480.982	0.000
vC=O(57)+vCC(22)	1586 vs	1585 vs	1556.32	360.802	651.966	vC=O	1583 vs	1579 vs	1544.44	0.000	2508.465
vC=O(52)+vCC(18)	-	-	1543.52	1029.412	285.216	vC=O	-	-	1541.42	964.149	0.000
vCC(46)+ δ HCC(13)+ vC=O(11)	1499 m	1500 w	1495.12	23.237	29.058	vCC+ δ HCC	1500 s	1501 w	1481.82	10.237	0.000
vCC(39)+vC=O(18)+ δ HCC(12)	-	-	1487.04	60.361	93.424	vCC+ δ HCC	-	-	1481.42	0.000	253.040
vCC(60)+ δ HCC(10)	1406 s	1406 vs	1415.79	233.434	228.032	vCC+ δ HCC	1408 s	1406 s	1411.91	0.000	493.620
vCC(59)	1386 m	1385 s	1413.77	179.922	264.534	vCC+ δ HCC	1385 m	-	1411.53	358.522	0.000
δ HCC(35)+vCC(23)	1351 s	1343 vs	1342.54	4.562	40.175	vCC+ δ HCC+ δ HOC	1351 vs	1358 s	1340.00	0.000	106.943
δ HCC(44)+vCC(36)	-	1326 sh	1336.87	0.746	40.386	vCC+ δ HCC+ δ HOC	-	1343 s	1339.91	33.905	0.000
vCC(22)+ δ HCC(13)	-	-	1312.35	32.963	103.143	δ HCC+ δ HOC	-	-	1313.31	58.553	0.000
vCC(29)	-	-	1292.59	25.150	237.362	δ HCC+ δ HOC	-	1343 s	1313.07	0.000	150.132
vCC(28)+ δ HOC(22)+ δ HCC(20)	1272 s	1262 s	1242.12	37.160	20.254	δ HCC+ δ HOC	1273 m	-	1240.50	92.515	0.000
δ HCC(35)+vCC(15)	1218 vw	1219 w	1223.90	62.847	5.713	δ HCC+ δ HOC	-	1261 m	1240.04	0.000	56.103
δ HCC(35)+vCC(12)	-	-	1213.17	2.922	6.863	δ HCC	1204 w	-	1210.14	2.242	0.000
δ HCC(21)+vCC(18)	1204 w	1203 s	1208.94	6.976	3.401	δ HCC	-	1201 s	1209.92	0.000	15.458
δ HCC(61)+vCC(10)	-	-	1089.82	16.839	4.967	δ HCC	1086 w	1088 s	1089.74	0.000	14.000
δ HCC(75)	1088 w	1088 s	1088.10	9.186	4.771	δ HCC	-	-	1089.05	16.687	0.000

Çizelge 5.24. $M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ (M = Zn ve Co) komplekslerinin deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayıları ve atamaları

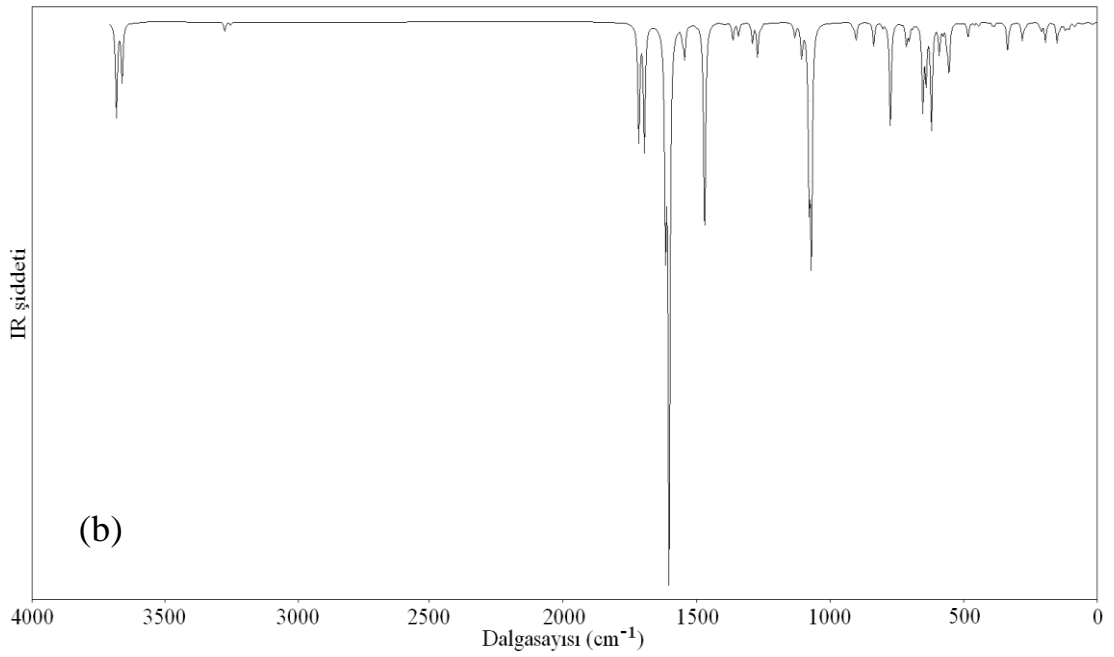
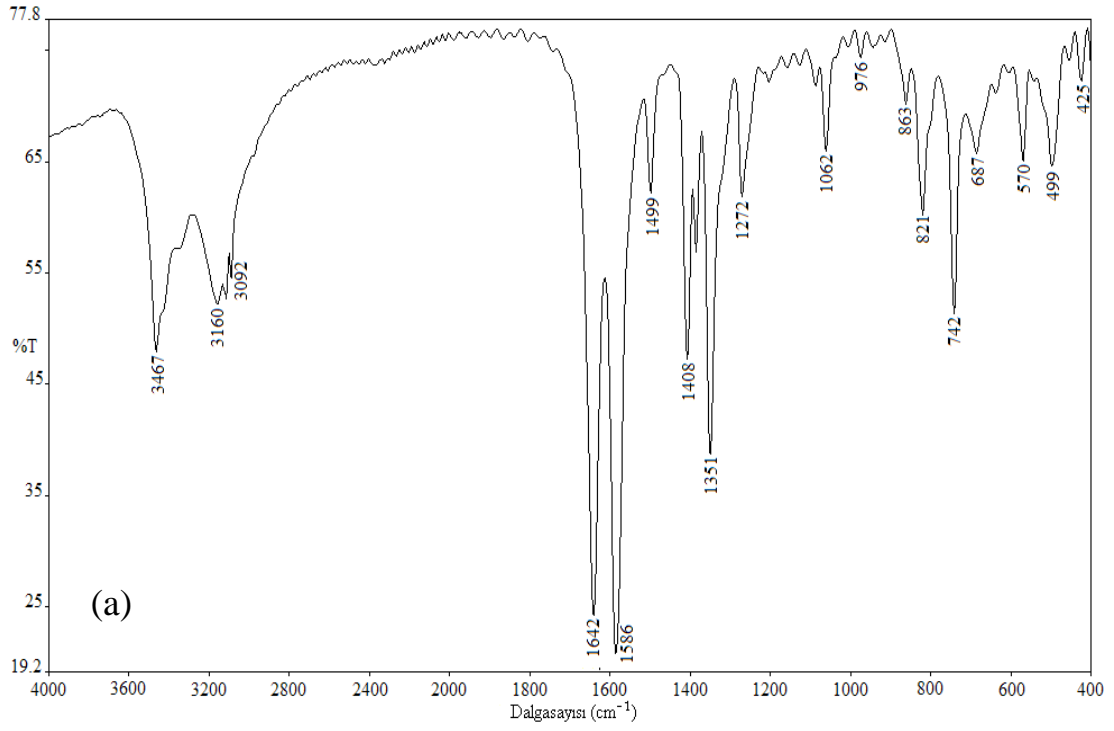
vCC(33)+δHCC(22)	1062 m	1065 m	1064.87	53.470	32.081	δHCC+δHOC	1062 s	-	1066.93	70.939	0.000
vCC(39)+δHCC(18)	-	-	1059.91	10.847	51.638	δHCC+δHOC		1063 w	1066.55	0.000	101.182
δHCC(22)+vCO(15) +δHOC(12)+vCC(11)	-	-	1037.50	280.575	18.837	δHCC+δHOC+vCO	978 w	-	1039.04	594.942	0.000
vCO(32)+δHOC(29)+ δHCC(12)	1022 vw	-	1029.11	417.192	62.258	δHCC+δHOC+vCO	-	978 s	1038.03	0.000	66.975
τHCCC(86)	976 m	976 s	958.27	1.337	1.171	τHCCC	931 m	-	958.67	2.990	0.000
τHCCC(89)	943 w	926 m	950.27	2.794	0.891	τHCCC	-	927 m	958.67	0.000	2.415
τHCCC(91)	917 w	-	880.92	6.985	0.862	τHCCC	862 m	871 sh	877.50	0.000	1.867
τHCCC(85)	-	-	875.15	7.136	0.845	τHCCC	-	-	877.47	15.536	0.000
δCCC(27)+vCC(17)+ δSCC(12)	-	-	867.68	18.318	1.407	vCC+δthiophene	-	-	865.87	24.424	0.000
δCCC(31)+vCC(17)+ δSCC(14)	862 m	865 m	866.44	14.610	1.438	vCC+δthiophene	-	865 m	865.15	0.000	5.702
δCCC(47)+vSC(19)	821 s	-	804.79	24.441	16.472	δthiophene+vCS+vCC	821 s	799 w	802.75	21.495	0.000
δCCC(40)+vCC(19)+ δSCC(10)	804 sh	800 w	803.04	20.655	15.164	γOCC+γOCC+ τHCCC	-	-	802.00	0.000	48.194
γCCOC(48)+γOCOC(40)	-	-	773.69	0.783	1.032	γOCC+γOCC+ τHCCC	-	-	767.70	0.000	9.757
γCCOC(43)+γOCOC(39)	-	-	771.14	7.795	4.052	τHCCC	-	-	767.12	0.092	0.000
τHCCC(96)	742 s	751 s	744.15	98.865	2.265	τHCCC	743 s	750 s	740.56	187.160	0.000
τHCCC(92)	-	-	743.64	97.258	2.379	vCS+vCC	-	-	740.30	0.000	4.123
vCS(48)+δCCC(26)	-	685 s	686.69	28.424	27.399	vCS+vCC	687 w	-	694.13	56.656	0.000
vCS(53)+δCCC(29)	687 m	-	683.97	15.382	17.308	vCS+δCCC	-	685 s	689.39	0.000	167.849
δSCC(24)	-	-	675.48	27.920	48.826	vCS+δCCC	-	-	676.01	9.446	0.000
δSCC(27)+δCCC(20)+ vCC(12)	-	-	663.04	7.617	59.858	τHOCC	-	-	671.13	0.000	135.519
δOCO(25)+δSCC(13)+ vSC(10)	638	638 m	626.70	153.873	11.574	δOCO+δCCO+δCSC	638 w	637 w	618.60	374.329	0.000
δOCO(31)	610 w	-	614.81	99.007	9.818	τHOCC	-	-	617.92	176.939	0.000
τHOCC(57)+γOCOC(16)	571 s	578 m	595.20	195.261	3.055	δOCO+δCCO+δCSC	-	-	617.13	0.000	10.186
τCCCC(27)+γOCOC(14)+ δOCO(16)	-	-	567.26	53.690	1.510	δOCO+vCS	-	-	614.45	0.000	28.504

Çizelge 5.24. $M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ (M = Zn ve Co) komplekslerinin deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayrıları ve atamaları

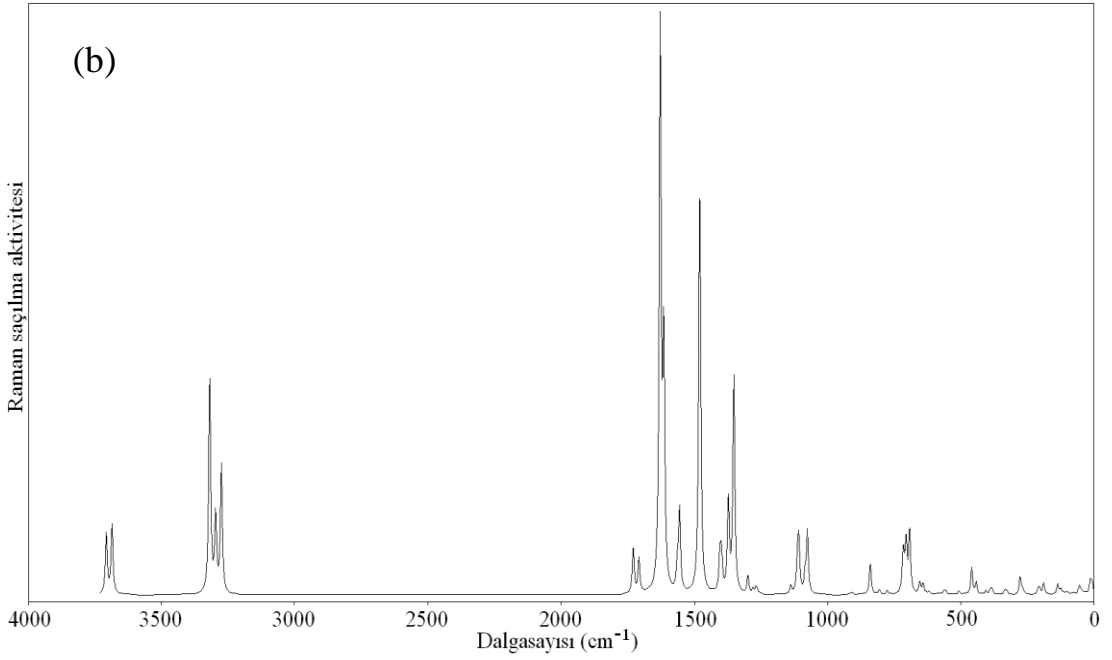
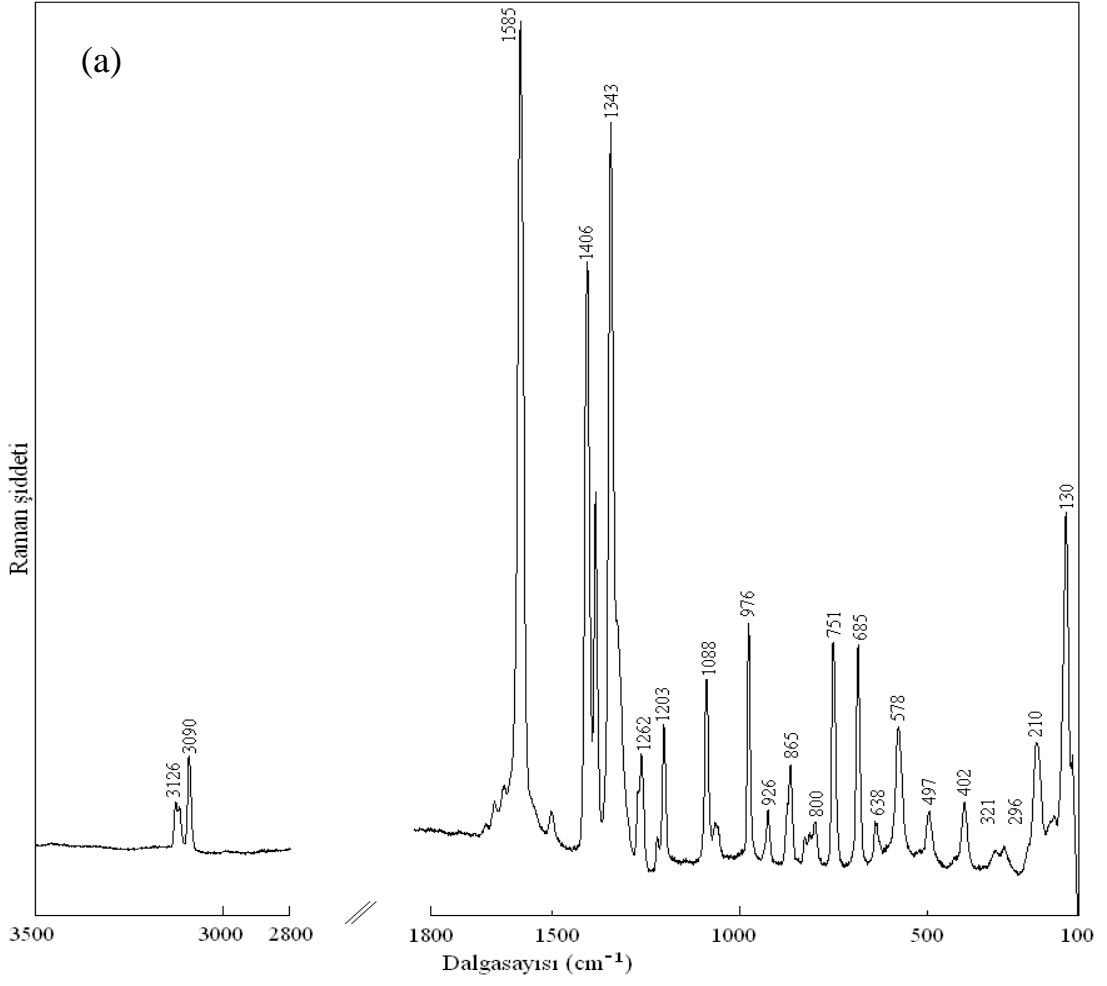
$\tau C C C O(61)+\tau S C C C(16)$	-	-	558.68	1.901	2.106	$\delta O C O+v C S$	569 s	575 m	568.15	72.098	0.000
$\tau C C C C(38)+\delta S C C(15)$	551 w	-	553.34	14.640	0.685	$\tau C C C C+\tau H O C C$	-	-	559.70	0.000	13.836
$\delta S C C(31)+\delta O C O(21)$	-	-	539.64	34.961	3.930	$\tau C C C C+\tau H O C C$	-	-	558.33	0.000	2.331
$\tau H O C C(42)$	516 sh	-	531.80	90.146	2.943	$\tau H O C C+\tau C C C C$	-	-	558.14	1.974	0.000
$\tau S C C C(36)+\gamma O C O C(18)$	499 s	497 m	485.97	0.895	4.006	$\tau H O C C+\tau C C C C$	488 m	-	495.31	10.598	0.000
$\tau H O C C(25)+\tau S C C C(25)+\gamma C C S C(13)$	456 w	-	462.91	28.955	1.228	$\delta C C O+\delta C S C$	-	489 s	493.56	0.000	0.559
$\delta C C O(39)+v C C(18)+\delta O C O(12)$	-	-	440.64	5.008	24.212	$\delta C C O+\delta C S C$	-	-	451.31	2.637	0.000
$\tau S C C C(17)+\delta C C O(11)+\delta O C C(10)$	425 m	-	424.34	6.934	10.911	$\tau S C C C+\tau O C C O$	425 m	429 w	427.38	0.000	11.320
$\tau C C C O(26)+\tau S C C C(25)+\gamma C C C O(15)$	-	402 m	389.81	1.703	3.635	$\tau S C C C+\tau O C C O$	-	-	401.54	0.672	0.000
$v C C(11)+\tau S C C C(11)+\gamma O C O C(10)$	-	-	373.70	7.863	4.506	$v_{as} C o C l+\tau C C C C$	-	403 m	397.17	0.000	5.196
$\delta O C C(45)+\delta C C C(14)+v C C(10)$	-	-	366.93	6.660	4.836	$\delta O C C+\delta C C C$	-	-	383.07	59.999	0.000
$v Z n C l(77)$	-	321 w	320.40	53.621	4.558	$\delta O C C+\delta C C C$	-	-	348.77	14.903	0.000
$\delta O C C(43)+v Z n C l(15)$	-	296 w	313.27	4.877	2.792	$v C o O+v C C$	-	336 w	341.39	0.000	8.806
$v Z n C l(91)$	-	-	267.37	33.436	15.076	-	-	304 vw	298.92	13.075	0.000
$\delta C C C(29)+\delta C C O(16)+v C C(11)$	-	-	260.62	3.119	3.518	$v_s C o C l$	-	282 vw	278.04	0.000	21.945
$\delta C C S(29)+\delta C C O(16)+\delta C C C(10)$	-	-	255.77	9.643	2.264	$\tau O C C O+\tau C C C C$	-	-	254.03	0.000	24.646
$v Z n O(24)+\tau C C C O(10)$	-	210 m	202.21	7.335	4.761	$v C o O+\delta C C C$	-	-	245.35	2.332	0.000
$v Z n O(22)+\tau C C C O(14)$	-	-	197.29	12.548	4.301	$\tau O C C O+\tau C C C C$	-	234 sh	228.15	22.126	0.000
$v Z n O(15)+\gamma C C C O(15)$	-	-	183.52	34.866	9.400	$\delta C C C+\delta C l C o C l$	-	218 w	219.96	0.000	4.629
$v Z n O(11)+\delta C C C(10)$	-	165 w	179.75	1.294	0.992	$\delta C C C$	-	203 w	185.95	2.604	0.000
$\delta C O Z n(19)+v Z n O(12)$	-	-	141.62	36.133	0.274	$\tau C C C C+\tau O C C O$	-	-	174.39	0.000	0.532
$\delta C l Z n C l(15)+\tau O C C C(15)$	-	130 s	132.35	10.860	8.907	$\tau C C C C+\tau O C C O$	-	-	144.43	0.507	0.000
$\delta C C S(12)+\delta O C C(11)+\gamma C C S C(11)+v Z n O(10)$	-	-	121.13	4.713	4.921	$\delta C C C+\delta O C o O+\delta C l C o C l$	-	-	141.58	0.000	8.867
$\delta C l Z n l(27)+\gamma C l O C l Z n(11)$	-	114 w	112.00	10.991	1.013	$\delta C l C o C l$	-	133 s	135.25	2.467	0.000

Çizelge 5.24. $M(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ (M = Zn ve Co) komplekslerinin deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayıları ve atamaları

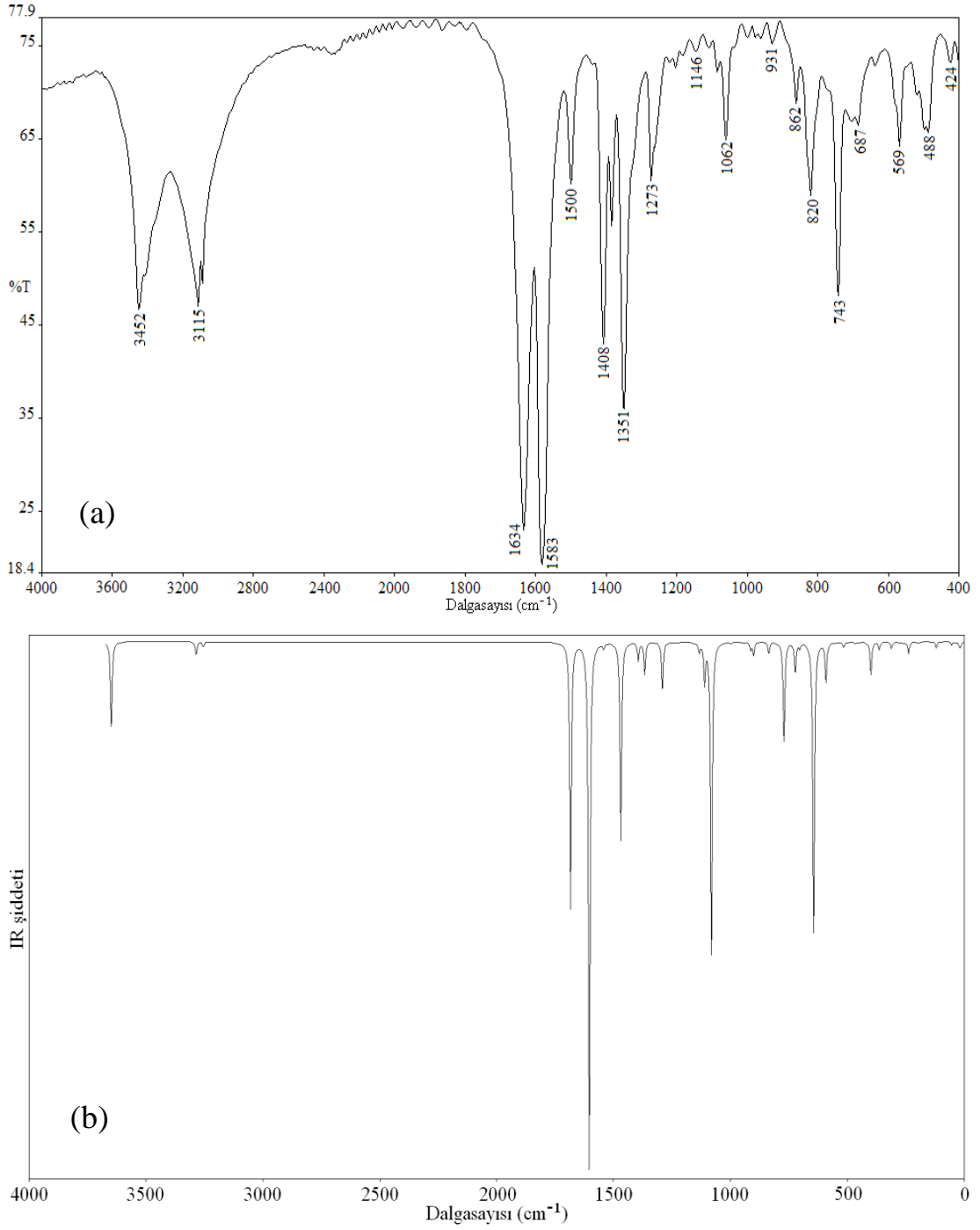
$\tau OCCC(34)+\gamma ClOOZn(15)$	-	-	106.06	8.551	0.984	-	-	112 w	114.37	11.203	0.000
$\gamma ClOClZn(24)+\nu ZnO(15)$	-	-	97.78	11.191	2.358	-	-	-	109.48	0.000	10.441
Latis mod	-	-	79.52	5.104	0.674	Latis mod	-	-	56.72	0.000	1.417
Latis mod	-	-	75.25	5.468	1.681	Latis mod	-	-	51.07	6.186	0.000
Latis mod	-	-	57.25	1.782	3.264	Latis mod	-	-	46.85	0.236	0.000
Latis mod	-	-	53.89	0.706	4.779	Latis mod	-	-	42.63	0.000	0.346
Latis mod	-	-	49.38	2.478	1.793	Latis mod	-	-	30.55	0.000	7.445
Latis mod	-	-	43.71	1.263	2.088	Latis mod	-	-	23.43	0.000	18.922
Latis mod	-	-	34.79	0.995	1.314	Latis mod	-	-	19.57	3.733	0.000
Latis mod	-	-	17.17	1.331	5.653	Latis mod	-	-	16.32	2.858	0.000
Latis mod	-	-	14.85	2.446	5.350	Latis mod	-	-	16.16	4.378	0.000
Latis mod	-	-	11.29	1.230	3.105	Latis mod	-	-	13.87	0.000	2.428
Latis mod	-	-	8.73	1.855	6.491	Latis mod	-	-	12.48	3.477	0.000
<p>ν, gerilme; δ, açı bükülmesi; γ, düzlem dışı açı bükülmesi; τ, burulma; s, kuvvetli, m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok. I_{IR}, IR şiddetleri (km/mole); S_R, Raman saçılma aktiflikleri ($\text{Å}^4/\text{amu}$).</p>											



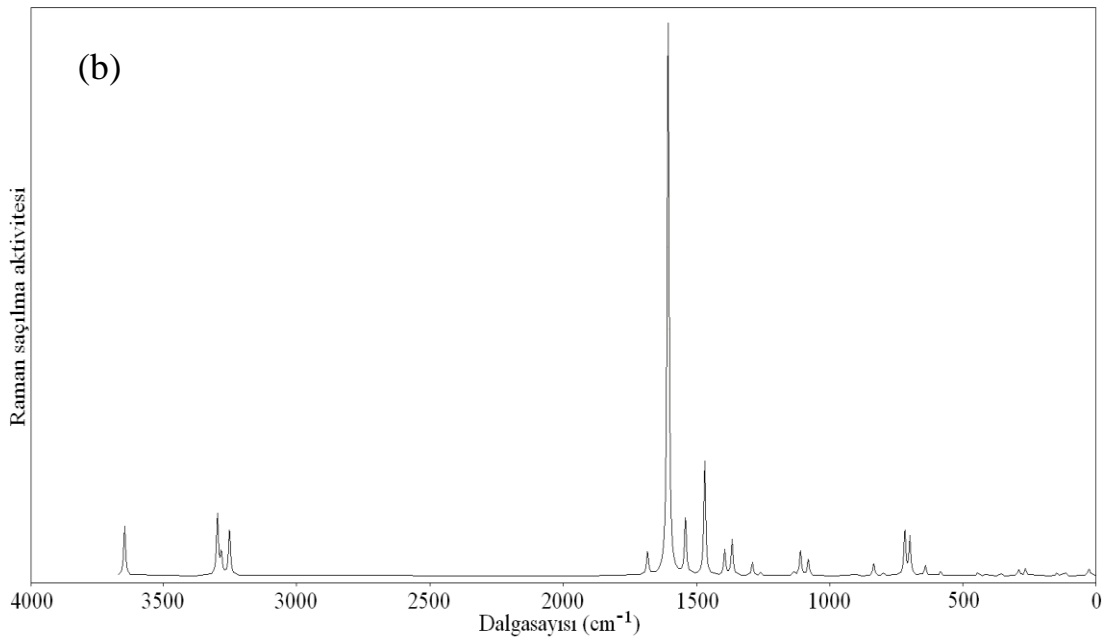
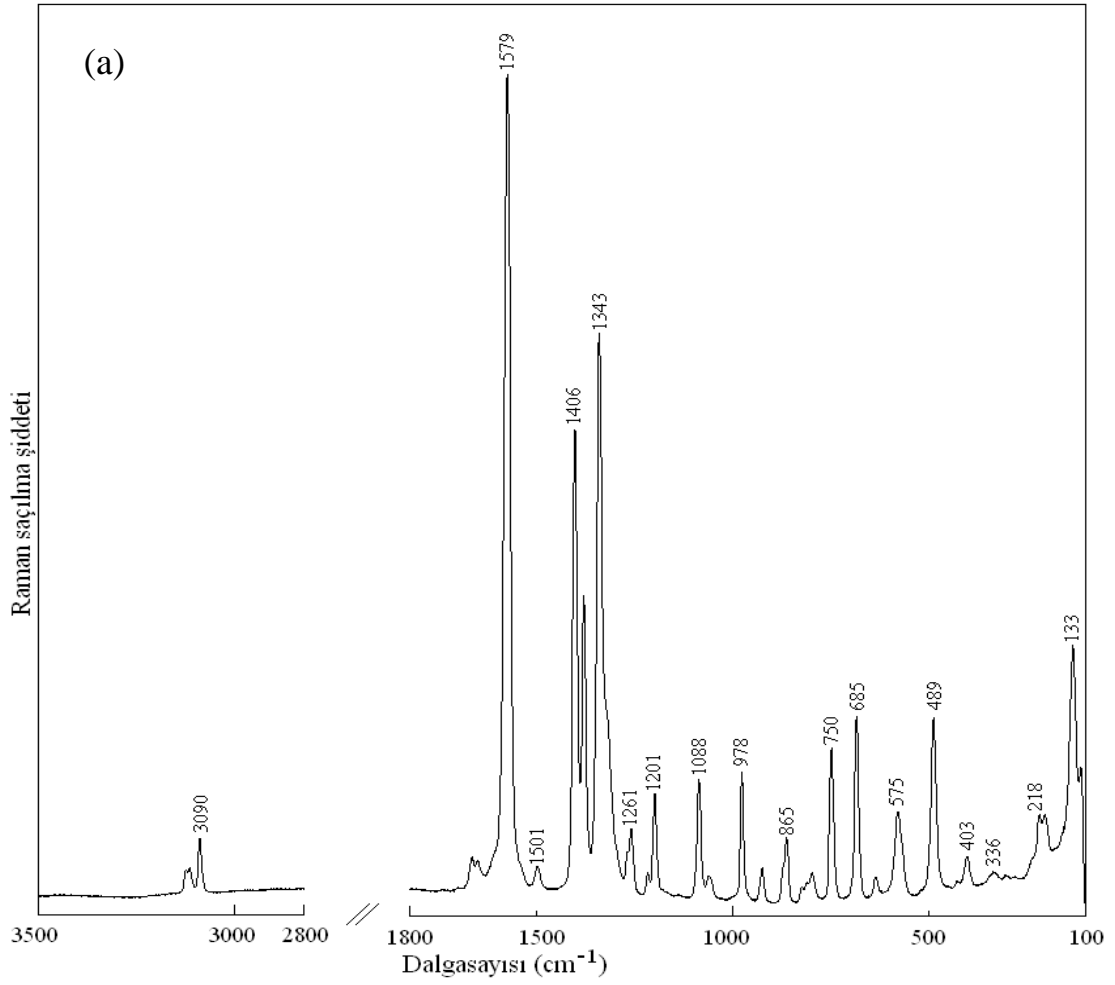
Şekil 5.30. $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları



Şekil 5.31. $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları



Şekil 5.32. $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış IR spektrumları

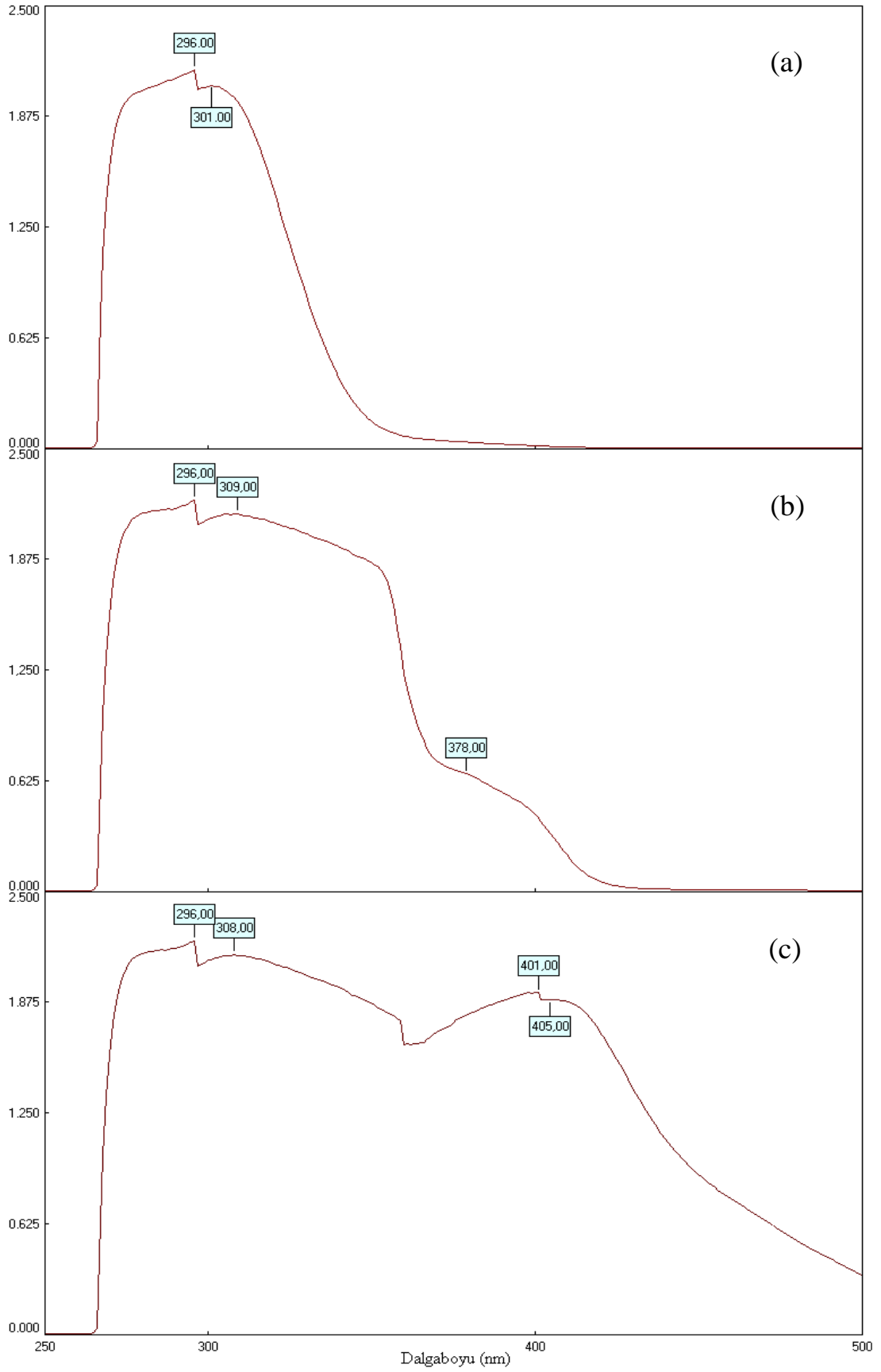


Şekil 5.33. $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin (a) deneysel ve (b) hesaplanmış Raman spektrumları

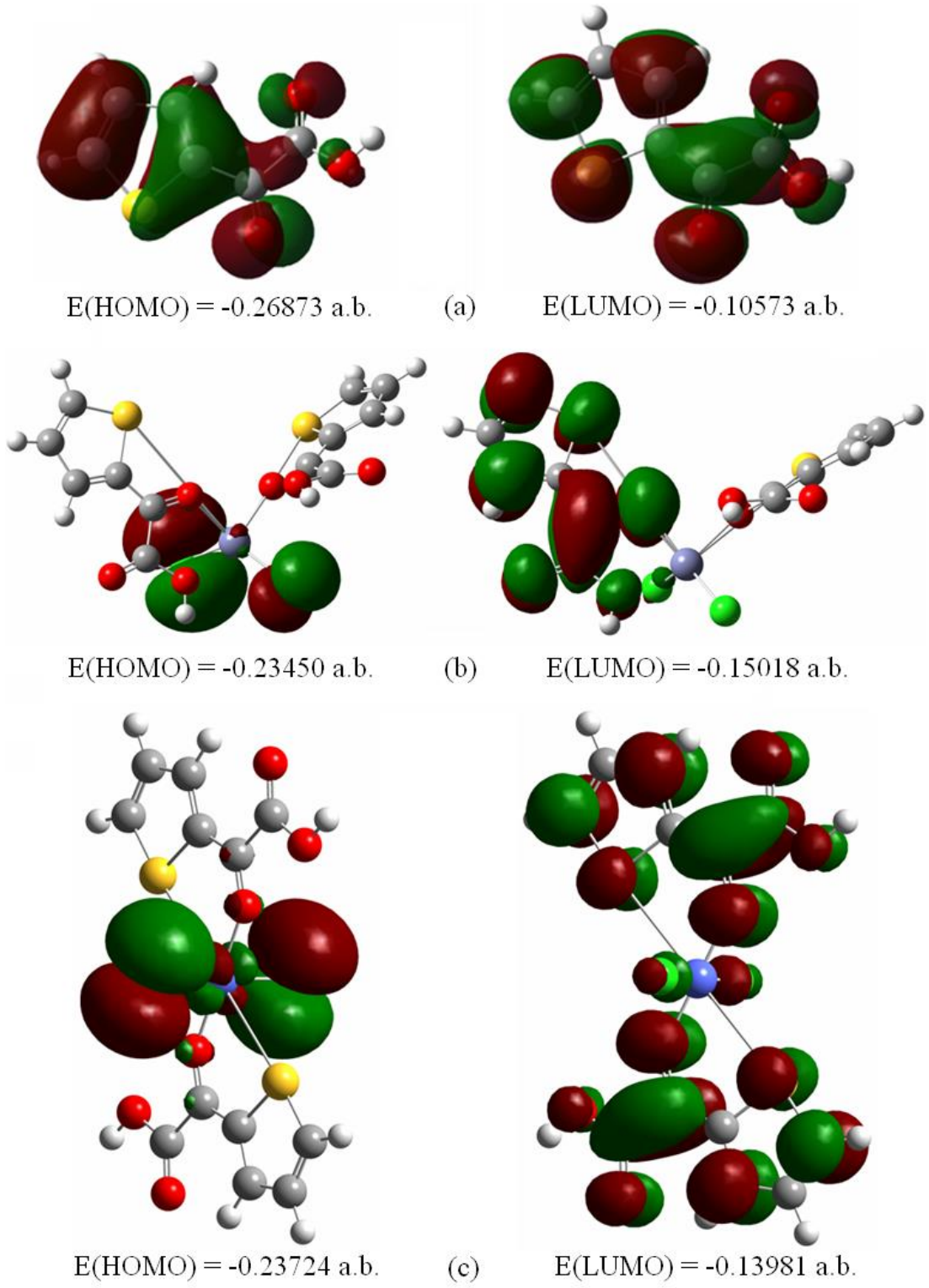
5.3.3. TFGA ve metal komplekslerinin mor ötesi görünür bölge spektroskopisi ve HOMO, LUMO ve MEP analizleri

TFGA'nın mor ötesi görünür bölge spektrumu Şek. 5.34 (a)'da verilmiştir. TFGA molekülünün su içinde gözlenen 296 ve 310 nm'de gözlenen soğurma bandları sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektron geçişlerine atanabilir. Zn(II) ve Co(II) kompleks bileşiklerinin deneysel mor ötesi görünür bölge spektrumları N,N-dimetilformamid (DMF) çözücüsü içinde alınmıştır. Zn⁺² metali (Aril)d¹⁰4s² elektron dağılımına sahip olduğundan, Zn(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ kompleksi içinde 374 ve 378 nm'de gözlenen bandlar yük transfer (CT) geçişine atanabilir. Fakat, Co(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ kompleks bileşiği için 401 ve 405 nm'de gözlenen bandlar ise metalin zayıf d \rightarrow d geçişlerine atanabilir. Her iki kompleks bileşikte 296 ve 309 nm'de gözlenen bandlar ligand molekülü olan TFGA'nın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektron geçişlerine aittir.

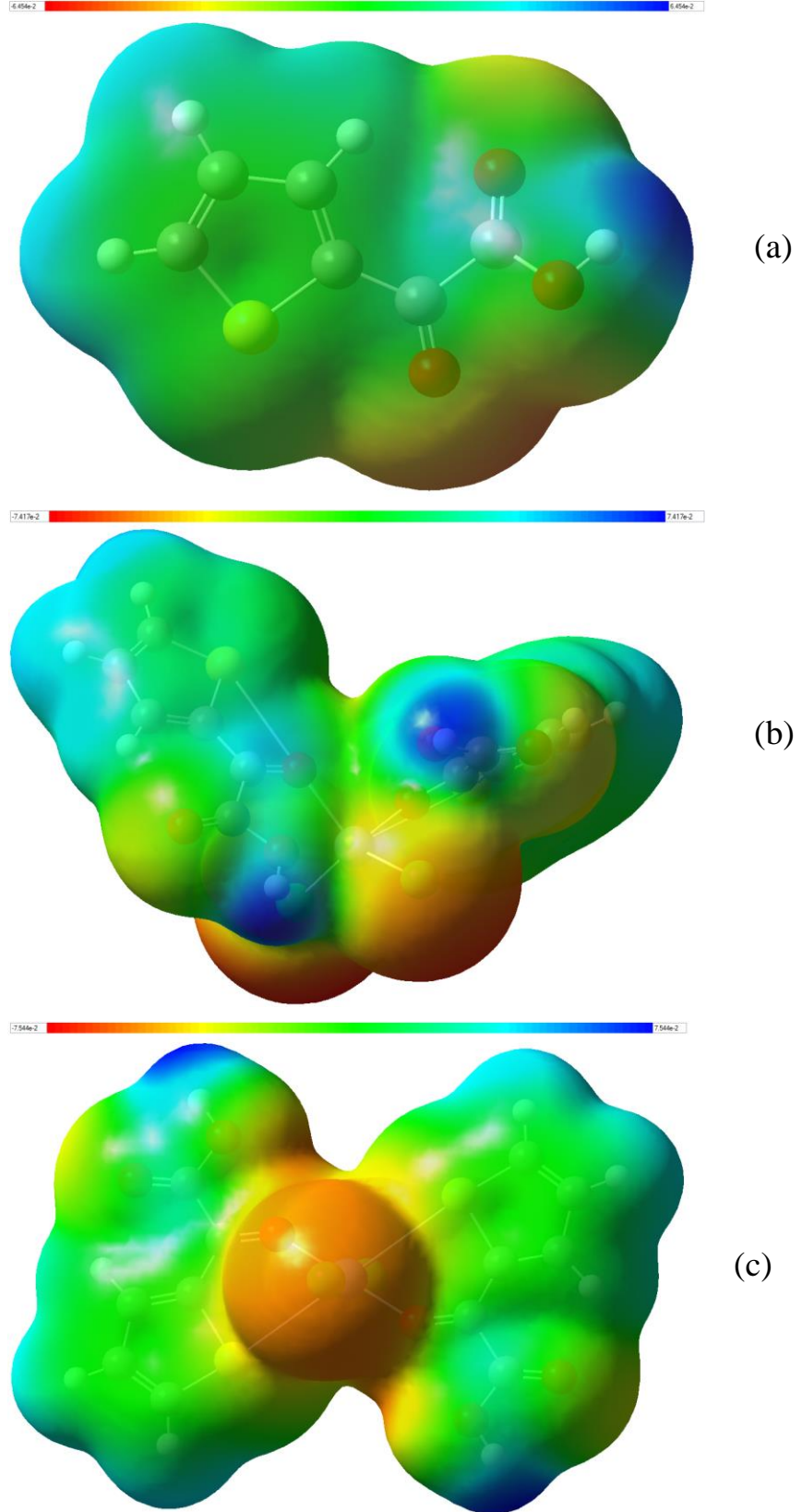
TFGA'nın ve onun Zn(II) ve Co(II) kompleks bileşiklerinin HOMO ve LUMO'larının 3B çizimleri ve enerji değerleri Şek. 5.35'de verilmiştir. Şekil 5.35'den görülebileceği üzere, serbest TFGA molekülünde hem HOMO hemde LUMO bütün molekül üzerinde lokalize olmuştur. Yani, bütün molekül içinde düzgün bir yük yoğunluğu söz konusudur ve yük akışı düzgün bir biçimde molekülü oluşturan bütün gruplar arasında gözlenmiştir. Zn(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ kompleks molekülünde, HOMO, Cl atomlarının eşleşmemiş n elektronları üzerinde lokalize olmuşken, LUMO, sadece ligand TFGA üzerinde lokalize olmuştur. Buna göre, Zn(II) bileşiği için Cl atomlarından ligand molekülü TFGA'ya bir yük akışı vardır. Co(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ kompleks bileşiğinde, HOMO, Cl atomlarının eşleşmemiş n elektronları ve Co atomunun d yörüngeleri üzerinde lokalize olurken, LUMO hemen hemen bütün molekül üzerinde lokalize olmuştur. Buda, Co(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ kompleksi içindeki yük akışının Co ve Cl atomlarından, ligand TFGA molekülleri üzerine olduğunu gösterir. Serbest TFGA, Zn⁺² ve Co⁺² metal kompleksleri için HOMO ve LUMO enerji aralıkları sırasıyla, 4.436, 2.651 ve 2.295 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, TFGA, Zn(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ ve Co(C₆H₄O₃S)₂Cl₂ bileşiklerinin MEP yüzey haritasının 3B çizimi Şek. 5.36'da verilmiştir. Şekil 5.36 (a) serbest TFGA molekülünün MEP yüzeyidir ve keton grubu (C=O) üzerindeki negatif yük yoğunluğu koordinasyonun bu atom üzerinden olabileceğini gösterebilir.



Şekil 5.34. (a) TFGA, (b) $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve (c) $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ deneysel mor götesi görünür bölge spektrumları



Şekil 5.35. (a) TFGA, (b) $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ ve (c) $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ bileşiklerinin HOMO ve LUMO 3B çizimleri



Şekil 5.36. TFGA, (b) $Zn(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ ve (c) $Co(C_6H_4O_3S)_2Cl_2$ bileşiklerinin MEP yüzeylerinin 3B çizimleri

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyolojik olarak aktif ve antioksidan özellik gösteren 1-asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) moleküllerinin kuramsal olarak N7-C8-C9-C10 dihedral açısı etrafında potansiyel enerji yüzeyi taranarak moleküllerin en kararlı yapısı -1407.38565149 a.b. enerji değerinde elde edilmiştir. Elde edilen bu kararlı konformasyon halinde tüm antioksidan moleküllerin geometrik optimizasyonları, titreşim dalgasayıları, UV-Vis. spektroskopik parametreleri, HOMO ve LUMO enerji değerleri, NBO ve NLO çözümlenmeleri, atom yükleri ve termodinamik özellikleri DFT/B3LYP/6-31G(d) düzeyinde kuramsal olarak incelenmiştir. Kuramsal olarak elde edilen sonuçların doğruluğunu desteklemek için bu antioksidan moleküllerin FT-IR, mikro-Raman ve UV-Vis. spektroskopik özellikleri deneysel olarak çalışılmış ve kuramsal ve deneysel değerler karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda titreşim dalgasayıları ve soğurma dalgaboyları arasında iyi bir uyum gözlenmiştir. Elektron absorpsiyon spektroskopisinin destekleyicisi olan doğal bağ yörüngeleri çözümlenmesinde, elektron verici ve alıcı gruplar arasındaki E(2) hiperkonjugasyon etkileşme enerjilerinin $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinde en yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir. Zaten bu antioksidan molekülleri için deneysel olarak elde edilen 236-306 nm dalgaboyları arasındaki soğurmalar bu geçişlere atanmıştır. Moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri için üre referans madde olarak kullanılır ve üre dışındaki maddelerin doğrusal olmayan optik özelliklerine karar verilirken bu maddelerin hiperkutuplanma değerleri üre ile karşılaştırılır. Buna göre, tez çalışmamızda incelenen 3a, 3b ve 3c antioksidan maddelerinin hiperkutuplanabilirlikleri $3b > 3c > 3a$ 'dır ve bunlar ürenin yaklaşık 32 katı büyüklüğündedir. Sonuç olarak, bu üç antioksidan madde iyi birer doğrusal olmayan optik özellik gösterebilecek bileşiklerdir.

Piridin ve türevlerinin geçiş metalleri ile birlikte koordinasyon bileşiklerinin oluşturulmasında ligand olarak kullanılması çok yaygındır. DTDP molekülü ve onun içinde elektron verici piridin grupları ile CoCl_2 , CuCl_2 ve ZnCl_2 metal halidlerindeki metal atomları arasındaki koordinasyon sonucu oluşan $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ kompleks bileşiklerinin deneysel ve kuramsal FT-IR, mikro-Raman ve UV-Vis. spektroskopileri araştırılmıştır. Ayrıca bu

bileşiklerin HOMO-LUMO ve MEP çözümlenmelerinin kuramsal incelemesi saf DTDP molekülü için B3LYP/6-31++G(d,p) düzeyinde yapılırken metal kompleks bileşikleri için B3LYP/LanL2DZ düzeyinde yapılmıştır. Bütün kompleks bileşikler tetrahedral düzlemde optimize oluş ve Co, Cu, ve Zn metal atomları piridin halkası içindeki iki N atomuyla ve iki klor (Cl) atomu ile çevrelenmiştir. DTDP ile Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metal atomları arasındaki koordinasyonun en büyük kanıtı piridin grubu içindeki $\nu(\text{NC})$ gerilme titreşimleri ve piridin halkasındaki açılı bükülme titreşimindeki frekans kaymalarıdır. Metal kompleks bileşiklerinin FT-IR ve mikro-Raman spektrumları, DTDP molekülünün spektrumları ile karşılaştırıldığında bu gerilme ve açılı bükülme titreşim frekansları yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Ayrıca metal kompleks bileşiklerinin FT-IR ve mikro-Raman spektrumlarında fazladan gözlenen bandlar $\nu(\text{M-N})$ ve $\nu(\text{M-Cl})$ gerilme titreşimlerine ve $\delta(\text{N-M-N})$ ve $\delta(\text{Cl-M-Cl})$ açılı bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca UV-Vis. spektrumlarında fazladan gözlenen soğurma dalgaboyları metal komplekslerdeki d-d geçişlerine ve yük transfer (CT) geçişlerine karşılık gelmektedir. HOMO-LUMO çözümlenmesine göre DTDP molekülünde -S-S- köprüsünden piridin gruplarına bir yük akışı söz konusudur. Metal komplekslerde ise, Co(II) kompleksli bileşikte Cl atomlarından Co atomuna ve -S-S- köprüsüne bir yük akışı mevcutken, Cu(II) ve Zn(II) kompleksli bileşiklerinde Cl atomlarından tüm ligand molekül DTDP üzerine bir yük akışı söz konusudur. DTDP ve $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)\text{Cl}_2$ bileşiklerinin HOMO-LUMO enerji aralıkları sırasıyla, 5.275 eV, 3.269 eV, 2.964 eV ve 2.576 eV'tur. HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerine göre, periyodik tabloda birinci sıra geçiş metallerinde artan elektron sırasına göre Co, Cu ve Zn atomlarının DTDP molekülü ile oluşturduğu komplekslerde HOMO-LUMO enerji aralığı değeri azalmıştır. Ayrıca, DTDP molekülünün MEP yüzeyine göre piridin halkaları içindeki N atomlarının üzerindeki elektrofilik bölgeler bu bileşiğin metal atomları ile koordinasyona bu atomlar üzerinden girebileceğini göstermektedir.

Piridin gibi tiyofen ve oksijen (O) gruplarının içeren elektron verici özelliğe sahip moleküllerde geçiş metalleri ile koordinasyona girebilir. TFGA molekülü tiyofen ve glioksilik asid gibi elektron verici atom gruplarını ihtiva ettiği için geçiş metalleri Co ve Zn ile kolaylıkla koordinasyona girmiştir. Ligand TFGA ve onun $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ ve $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ metal kompleks bileşiklerinin deneysel ve kuramsal FT-IR, mikro-Raman ve UV-Vis. spektroskopik incelemeleri sırasıyla,

B3LYP/6-31++G(d,p) ve B3LYP/LanL2DZ düzeylerinde yapılmıştır. $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ kompleks bileşiği oktahedral düzlemde optimize olurken, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ kompleks bileşiği tetrahedral düzlemde optimize olmuştur. TFGA'nın FT-IR ve mikro-Raman spektrumlarına kıyasla metal komplekslerin spektrumlarındaki en belirgin frekans kaymaları $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşim bandında gözlenmiştir. Ayrıca, fazladan gözlenen titreşim bandları metal atomları ile ligand molekülünün koordinasyona giren atomları ve Cl atomları arasındaki titreşimlere atanmıştır. Co ve Zn metallerini ihtiva eden bileşiklerin UV-Vis. spektrumlarında fazladan gözlenen soğurma dalgaboyları ve saf TFGA molekülün dalgaboylarındaki kaymalar koordinasyonun göstergesi olup, metal komplekslerde fazladan gözlenen dalgaboyları d-d geçişlerine ve yük transfer (CT) geçişlerine karşılık gelmektedir. TFGA'nın HOMO-LUMO çözümlemesinde, hem HOMO hemde LUMO bütün molekül üzerinde lokalize olmuş durumdadır. Bütün molekül üzerine dağılmış düzgün bir yük yoğunluğu vardır ve herhangi bir uyarma durumunda yük akışı düzgün bir biçimde molekülü oluşturan bütün gruplar arasında olacaktır. $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ kompleks bileşiğinde, Cl atomlarından ligand TFGA üzerine doğru bir yük akışı söz konusu iken, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{Cl}_2$ kompleks bileşiğinde ise, Cl atomları ve Co atomundan, hemen hemen bütün TFGA ligand molekülü üzerine bir yük akışı vardır. Serbest TFGA, Zn^{+2} ve Co^{+2} metal kompleksleri için HOMO ve LUMO enerji aralıkları sırasıyla, 4.436, 2.651 ve 2.295 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, ligand TFGA molekülünün MEP yüzeyinde keton grubu (C=O) içindeki O atomu üzerindeki elektrofilik bölge koordinasyonun bu atom üzerinden olabileceğini gösterebilir.

Sonuç olarak, 1-asetil-3-R-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülleri (R = Metil (**3a**), etil (**3b**) ve n-propil (**3c**)) antioksidan moleküllerinin, 2,2'-ditiyodipiridin (DTDP) molekülü ve onun Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin ve 2-tiyofenglioksilik asid (TFGA) molekülü ve onun Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin molekül yapıları, spektroskopik özellikleri ve elektron özellikleri deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak araştırılmış ve bu moleküllerin yapısal ve spektroskopik karakterizasyonu hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Sunulan bu bilgilerin ışığı altında bu yapıların kullanın alanlarının çeşitliliğinin artması amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Akalın, E., 2001. Serbest ve Kompleks Yapıdaki Diaminobenzen Moleküllerinin Kuramsal ve Deneysel Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 118s, İstanbul.
- Akhond, M., Najafi, M.B., Tashkhourian, J., 2005. Lanthanum-selective Membrane Electrode Based on 2,2'-Dithiodipyridine. *Analytica Chimica Acta*, 531(2), 179-184.
- Alkan, M., Yüksek, H., İslamoğlu, F., Bahçeci, Ş., Calapoğlu, M., Elmastaş, M., Akşit, H., Özdemir, M., 2007. A Study on 4-Acylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones Derivatives. *Molecules*, 13, 107-121.
- Alkan, M., Yüksek, H., Kol, Ö.G., Calapoğlu, M., 2008. Synthesis, Acidity and Antioxidant Properties of Some Novel 3,4-Disubstituted-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones Derivatives. *Molecules*, 13, 107-121.
- Amir, M., Khan, M.S.Y., Zaman, M.S., 2004. Synthesis, Characterization and Biological Activities of Substituted Oxadiazole, Triazole, Thiadiazole and 4-Thiazolidinone Derivatives. *Indian Journal of Chemistry B*, 43(10), 2189-2194.
- Anadolu, 2010. Erişim Tarihi: 18.07.2010.
<http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf>
- Arnaud, P.C., 1986. Bis[(thienyl-2)-2 Glyoxylato]euivre(II) et Diaquabis[(thienyl-2)-2 Glyoxylato]euivre(II). *Acta Crystallographica Section C*, C42, 814-816.
- Atkins, P.W., Friedman, R.S., 2005. *Molecular Quantum Mechanics*. 4. Ed., Oxford University Press, 573p. Oxford.
- Bahat, M., 2000. Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 138s, Ankara.
- Banwell, C.N., McCash, E.M., 1996. *Fundamental of Molecular Spectroscopy*. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308p. New Delhi.
- Bayrak, H., Demirbaş, A., Karaoğlu, S.A., Demirbaş, N., 2009. Synthesis of Some New 1,2,4-Triazoles, Their Mannich and Schiff Bases and Evaluation of Their Antimicrobial Activities, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44(3), 1057-1066.
- Becke, A.D., 1993. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
- Bellamy, L.J., 1958. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., 426p. New York.
- Bishop, D.M., 1973. *Group Theory and Chemistry*. Clarendon Press, 294p. Oxford.

- Bransden, B.H., Joachain, C.J., Çeviri: Köksal, F., Gümüş, H., 1999. Atom ve Molekül Fiziği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 687p. Samsun.
- Bosshard, C., Sutter, K., Pretre, P., Flörsheimer, M., Kaatz, P., Günter, P., 1990. Organic Nonlinear Optical Materials. Gordon and Breach Publishers, p1-18, Switzerland.
- Ceron, J.J., Fernandex del Pacio, M.J., Bernal, L.J., Guitierrez, C., 1996. Automated Spectrophotometric Method Using 2,2'-Dithiodipyridine Acid for Determination of Cholinesterase in Whole Blood. Journal of AOAC International, 79(3), 757-763.
- Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., 2002. Handbook of Vibrational Spectroscopy: Theory and Instrumentation, Vol. 1, John Wiley & Sons Ltd., 3862p. New York.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, E., 1964. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, 547p. New York.
- Crundwell, G., 2010. 2-Oxo-2-(2-thienyl)acetic Acid. Acta Crystallographica Section E, 66, o3056.
- Crundwell, G., Sullivan, J., Pelto, R., Kantardjieff, K., 2003. Crystal Structures of Two Thienyl Analogs of Benzil – 1,2-dithien-2-ylethanedione (2,2'-thenil) and 1,2-dithien-3-ylethanedione (3,3'-thenil). Journal of Chemical Crystallography, 33(4), 239-244.
- Demirbaş, N., Uğurluoğlu, R., Demirbaş, A., 2002. Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-alkylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones and 3-Alkyl-4-alkylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones as Antitumor Agents. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 10, 3717-3723.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J., 2009. GaussView Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Ekström, G.N., McQuillan, A.J., 1999. In Situ Infrared Spectroscopy of Glyoxylic Acid Adsorption and Photocatalysis on TiO₂ in Aqueous Solution. The Journal of Physical Chemistry B, 103(48), 10562-10565.
- Erdik, E. 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 2. Ed., Gazi Kitapevi Yayını, 531s. Ankara.
- Ferraro, J.R., Murray, B.B., Wieckowicz, N.J., 1972. Cobalt(II) Halide Complexes of 2,2'-Dithiodipyridine and 4,4'-Dithiodipyridine. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 34(1), 231-235.
- Foresman J.B., Frish A., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2. Ed., Gaussian, Inc., 302p. Wallingford, CT.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, Jr, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y.,

- Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004. Gaussian 03 Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- 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., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., 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, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., 2009. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Frish, A., Nielsen, A.B., Holder, A.J., 2003. Gauss View User Manual. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- Fukui, K., 1982. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*, 218(4574), 747-754.
- Gans, P., 1971. *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, 236p. London.
- Google, 2012. Erişim Tarihi: 18.07.2012. <http://www.google.com.tr>
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2012. A Study of Molecular Structure and Vibrational Spectra of Copper(II) Halide Complex of 2-(2'-Thienyl)pyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 139-147.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2013. FT-IR, Micro-Raman and UV-vis. Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations of Free 2,2'-Dithiodipyridine and Its Metal (Co, Cu and Zn) Halide Complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 61-73.
- Gökce, H., Bahçeli, S., Akyıldırım, O., Yüksek, H., Kol, Ö.G., 2013. The Syntheses, Molecular Structures, Spectroscopic Properties (IR, Micro-Raman, NMR and UV-vis) and DFT Calculations of Antioxidant 3-alkyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxo)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Molecules. *Letters in Organic Chemistry*, 10 (6), 395-441.

- Güder, A., 2008. *Urtica Dioica L. ve Malva Neglecta Wallr. Bitkilerinin ve Karışımlarının Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 107s, Samsun.
- Gündüz, T., 2002. *Instrümental Analiz*. Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Yayını, 1357s. Ankara.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B861-B871.
- Hollas, J.M., 2004. *Modern Spectroscopy*. 4. Ed., John Wiley & Sons, Ltd., 452p. England.
- Ishaq, M., Baghlaf, A.O., Al-Mouty, A., Al-Dousry, M., 1992. Preparation and Characterization of 2,2'-Dipyridylamine, 2,2'-Dipyridylketone and 2,2'-Dithiodipyridine Complexes of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and U(VI) Metal Ions. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 14(2), 115-117.
- Islam, M.S., Kindmark, H., Larsson, O., Berggron, P.O., 1997. Thiol Oxidation by 2,2'-Dithiodipyridine Causes a Reversible Increase in Cytoplasmic Free Ca²⁺ Concentration in Pancreatic B-cells, *Biochemical Journal*, 321, 347-354.
- İkizler, A.A., Uçar, F., Yüksek, H., Aytin, A., Yasa, I., Gezer, T., 1997. Synthesis and Antifungal Activity of Some New Arylidenamino Compounds. *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, 54, 135-140.
- Jamr'oz, M.H., 2004. *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 Program*, Warsaw, Poland.
- Jensen, F., 2007. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., 599p. England.
- Johnson III, R.D., NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCCBDB), NIST Standard Reference Database Number 101, Release 15b, August 2011. (<http://cccbdb.nist.gov/>).
- Kadooka, M.M., Warner, L.G., Seff, K., 1976. Dibromido(di-2-pyridyl disulfide-κ² N,N')zinc(II). *Inorganic Chemistry*, 15(4), 812-816.
- Kanis, D.R., Ratner, M.A., Marks, T.J., 1994. Design and Construction of Molecular Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities. *Quantum Chemical Aspects*. *Chemical Reviews*. 94(1), 195-242.
- Kitson, T.M., 1986. Effects of Diethylstilbestrol, 2,2'-Dithiodipyridine, and Chloral Hydrate on the Esterase Activity of Sheep Liver Cytoplasmic Aldehyde Dehydrogenase. *Biochemistry*, 25(16), 4718-4724.
- Kohn, W., Becke, A.D., Parr, R.G., 1996. Density Functional Theory of Electronic Structure. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 12974-12980.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138.

- Kol, Ö.G., Yüksek, H., 2010. Synthesis and In Vitro Antioxidant Evaluation of Some Novel 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives. *E-Journal of Chemistry*, 7(1), 123-136.
- Köksal, Y., Tanak, H., 2012. Crystal Structure, Spectroscopic Investigations and Density Functional Studies of 4-(4-methoxyphenethyl)-5-2*H*-1,2,4-triazol-3(4*H*)-one Monohydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 93, 106-115.
- Kuo, S.Y., Jian, B.P., Lu, Y.C., Chang, H.T., Chen, W.C., Huang, J.K., Jan, C.R., 2003. Thiol Oxidation by 2,2'-Dithiodipyridine Induced Calcium Mobilization in MG63 Human Osteosarcoma Cells. *Life Sciences*, 72(15), 1733-1743.
- Kurt, M., 2003. Bazı Metan (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızıaltı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 106s, Ankara.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review*, B37, 785-789.
- Levine, I.N., 2000. *Quantum Chemistry*. 5. Ed., Prentice Hall, 739p. New Jersey.
- Lewis, I.A., Edwards, H.G.M., 2001. *Handbook of Raman Spectroscopy*. Marcel Dekker, Inc. Taylor&Francis Group, LLC. 1049p. New York-Basel.
- Li, B., Zhu X., Li B., Zhang, Y., 2004. Theoretical and Experimental Study of the Conformational, Structural Analysis and Vibrational Spectra of 1,2-Bis(1,2,4-triazole- 1-yl)ethane. *Journal of Molecular Structure*, 691(1-3), 159-163.
- McQuarrie, D.A., 1983. *Quantum Chemistry*. University Science Books, Oxford University Press, 518p. Oxford.
- Moore, E., *Molecular Modelling and Bonding*. The Open University, Royal Society of Chemistry, 152p. UK.
- Mueller, M.R., 2001. *Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, 265p. USA.
- Murray, J.S., Sen, K., 1996. *Molecular Electrostatic Potentials Concepts and Applications*. Elsevier, 665p. Amsterdam.
- Nakasa, K., Nakagawa, H., Kani, Y., Tsuchimoto, M., Ohba, S., 1999. Copper(II) 2-thiophenoglyoxylate adducts with pyridine derivatives. *Acta Crystallographica Section C*, 55, 513-517.
- Nogueira, H.I.S., Cruz, S.M.G., Soares-Santos, P.C.R., Ribeiro-Claro, P.J.A., Trindade, T., 2003. Surface Adsorption of 4,4'-Dithiodipyridine and 2,2'-Dithiodipyridine on Silver Nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(5), 350-356.

- Nogueira, H.I.S., Soares-Santos, P.C.R., Cruz, S.M.G., Trindade, T., 2002. Adsorption of 2,2'-dithiodipyridine as a Tool for the Assembly of Silver Nanoparticles. *Journal of Material Chemistry*, 12, 2339-2342.
- Parr, G.R., Weitamo, Y., 1989. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 352p. Oxford.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., 2009. *Introduction to Spectroscopy*. Brooks / Cole Cengage Learning, 727p. USA.
- Pedersen, A.O., Jacobsen, J., 1980. Reactivity of the Thiol Group in Human and Bovine Albumin at pH 3-9, as Measured by Exchange with 2,2'-Dithiodipyridine. *European Journal of Biochemistry*, 106(1), 291-295.
- Prasad, P.N., Williams, D.J., 1991. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, 320p. New York.
- Pouzet, P., Erdelmeier, I., Ginderow, D., Mornon, J.P., Danstte, P.M., Mansuy, D., 1997. Thiophene 1-Oxides. V. Comparison of the Crystal Structures and Thiophene Ring Aromaticity of 2,5-Diphenylthiophene, Its Sulfoxide and Sulfone. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 34(5), 1567-1574.
- Pulay, P., 1969. Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules-I. Theory. *Molecular Physics*, 17(2), 197-204.
- Pulay, P., 1987. *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11*, Ed.: Lawley, K.P., John Wiley & Sons Inc., 588p. New York.
- Rademacher, P.M., Woods, C.M., Huang, Q., Szklarz, G.D., Nelson, S.D., 2012. Differential Oxidation of Two Thiophene-containing Regioisomers to Reactive Metabolites by Cytochrome P450 2C9. *Chemical Research in Toxicology*, 25(4), 895-903.
- Raghavan, N.V., Seff, K., 1977. The Crystal and Molecular Structure of Di-2-pyridyl Disulfide. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B33, 386-391.
- Scott, A.P., Radom, L., 1996. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory and Semiempirical Scale Factors. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 16502-16513.
- Seip, J.E., Fager, S.K., Gavagen, E., Gosser, L.W., Anton, D.L., DiCosimo, R., 1993. Biocatalytic Production of Glyoxylic Acid. *The Journal of Organic Chemistry*, 58(8), 2253-2259.
- Sheldon, R.A., 1991. *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Ed.: Simandi, L.I., Elsevier, 696p. Amsterdam.
- Siebert, F., Hildebrandt, P., 2008. *Vibrational Spectroscopy in Life Science*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 310p. Weinheim.

- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7. Ed., John Wiley & Sons, Inc., 502p. New York, USA.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., Organic Chemistry. 10th Ed., John Wiley & Sons, Inc. 1260p. USA
- Stuart, B.H., 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. JohnWiley & Sons, 224p. England.
- Sun, Y.X., Hao, Q.L., Yu, Z.X., Wei, W.X., Lu, L.D., Wang, X., 2009. Experimental and Density Functional Studies on 4-(4-Cyanobenzylideneamino)antipyrine, Molecular Physics, 107(3), 223–235.
- Tada, H., Suzuki, F., Ito, S., Kawahara, T., Akita, T., Tanaka, K., Kobayashi, H., 2002. Adsorption of 2,2'-Dipyridyl Disulfide on Au/Pt Core/Shell Bimetallic Clusters Loaded on TiO₂: Fine Control of Adsorptivity for Organosulfur Compounds. ChemPhysChem: A European Journal of Chemical Physics and Physics Chemistry, 3(7), 617-620.
- Thanthiriwatte, K.S., Nalin de Silva, K.M., 2002. Non-linear Optical Properties of Novel Fluorenyl Derivatives-Ab initio Quantum Chemical Calculations, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 617(1-3), 169-175.
- Treiber, A., 2002. Mechanism of the Aromatic Hydroxylation of Thiophene by Acid-catalyzed Peracid Oxidation. The Journal of Organic Chemistry, 67(21), 7261-7266.
- Treiber, A., Dansette, P.M., Elamri, H., Girault, J.P., Ginderow, D., Moron, J.P., Mansuy, D., 1997. Chemical and Biological Oxidation of Thiophene-Preparation and Complete Characterization of Thiophene S-oxide Dimers and Evidence for Thiophene S-oxide as an Intermediate in Thiophene Metabolism In-vivo and In-vitro. Journal of the American Chemical Society, 119(7), 1567-1571.
- Van Eijck, B.P., Van Duineveldt, F.B., 1977. Molecular Structure and Rotational Isomerism in Glyoxylicacid from Microwave Spectroscopy and Ab-initio Calculations. Journal of Molecular Structre, 39(2), 157-163.
- Van Leeuwen, R., 1994. Kohn-Sham Potentials in Density Functional Theory. Vrije Universiteit, 232p., Amsterdam.
- Varghese, H.T., Panicker, C.Y., Madhavan, V.S., Mathew, S., Vinsova, J., Alsenoy, C.V., 2009. FT-IR, FT-Raman and DFT Calculations of the Salicylanilide Derivate 4-Chloro-2-(4-bromophenylcarbamoyl)phenyl Acetate. Journal of Raman Spectroscopy, 40(9), 1211-1223.
- Varsanyi, G., Szöke, S., 1969. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives. Academic Pres, 430p. New York.
- Wade Jr., L.G., 2006. Organic Chemistry. 6nd edn. Pearson Prentice Hall, 1192p. New Jersey.

- Wienhold, F., Landis, C.R., 2005. VALENCY AND BONDING-A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Cambridge University Press, 749p. New York.
- Willock, D.J., 2009. Molecular Symmetry. John Wiley & Sons, Ltd., 426p. United Kingdom.
- Wikipedia, 2012. Erişim Tarihi: 18.07.2012. <http://www.wikipedia.org>
- Wriedt, M., Jess, I., Näther, C., 2008. Dibromido (Di-2-pyridyl Disulfide- κ^2N,N')zinc(II). Acta Crystallographica Section E, E64, m83.
- Yu, B., Sun, B., Y. Zhao, Y., Yan, X., 2004. Study on the Synthesis, Characterization of Structure and Fluorescence Properties of the Solid Complex of Europium Ion with 1,10-Phenanthroline and 2-Thiophenoglyoxylic Acid. Spectroscopy and Spectral Analysis, 24(12), 1571-1574.
- Yüksek, H., Alkan, M., Çakmak, İ., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Calapoğlu, M., Elmastaş, M., Kolomuç, A., Aksu, H., 2008. Preparation, GIAO NMR Calculations and Acidic Properties of Some Novel 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones Derivatives with Their Antioxidant Activities. International Journal of Molecular Sciences, 9, 12-32.
- Yüksek, H., Demirbaş, A., İkizler, A., Johansson, C.B., Çelik, C., İkizler, A.A., 1997. Synthesis and Antibacterial Activities of Some 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones. Arzneimittel-Forsch, 47(4), 405-409.
- Zhang, R., Du, B., Sun, G., Sun, Y.X., 2010. Experimental and Theoretical Studies on *o*-, *m*- and *p*-Chlorobenzylideneaminoantipyrines. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 75(3), 1115-1124.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Halil GÖKCE
Doğum Yeri ve Yılı : Çivril/DENİZLİ - 18.07.1984
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce
E-mail : halilgokce.hg@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Çivril Lisesi, 1998-2001, Çivril/DENİZLİ
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak., Fizik Bölümü, 2002-2006, ISPARTA
Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Fizik A.B.D., 2007-2009, ISPARTA
Doktora : Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Fizik A.B.D., 2009-..., ISPARTA

Mesleki Deneyim

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak., Fizik Bölümü, Spektroskopi Laboratuvarı (Laborant) Temmuz 2006-Mayıs 2012
Giresun Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Optisyenlik Programı (Öğretim Görevlisi) Haziran 2012-...(halen)

SCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

Gökce, H., Bahçeli, S., 2009. Vibrational Analysis of Trimethylphenyl Ammonium Chloride. Z. Naturforsch, 64a, 127-131.
Gökce, H., Bahçeli, S., 2010. Analysis of Molecular Structure and Vibrational Spectra of 1(2H)-Phthalazinone. Journal of Molecular Structure, 967 (1-3), 42-46.
Gökce, H., Bahçeli, S., 2011. Quantum Chemical Computations of 1,3-Phenylenediacetic Acid. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 78 (2), 803-808.

- Gökce, H., Bahçeli, S., 2011. A Study on Quantum Chemical Calculations of 3-, 4-Nitrobenzaldehyde Oximes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79 (5), 1783-1793.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2011. Analysis of Molecular Structure and Vibrational Spectra 2-(2'-Thienyl)pyridine. *Journal of Molecular Structure*, 1005 (1-3), 100-106.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2012. A Study of Molecular Structure and Vibrational Spectra of Copper (II) Halide Complex of 2-(2'-Thienyl)Pyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 139-147.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2013. Molecular Structure, Spectroscopic Properties and DFT Calculations of 2-(Methylthio)nicotinic Acid. *Optics and Spectroscopy*, Accepted.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2013. FT-IR, Micro-Raman and UV-vis. Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations of Free 2,2'-Dithiodipyridine and Its Metal (Co, Cu and Zn) Halide Complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 61-73.
- Gökce, H., Bahçeli, S., Akyıldırım, O., Yüksek, H., Kol, Ö.G., 2013. The Syntheses, Molecular Structures, Spectroscopic Properties (IR, Micro-Raman, NMR and UV-vis) and DFT Calculations of Antioxidant 3-alkyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Molecules. *Letters in Organic Chemistry*, 10 (6), 395-441.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2013. The Molecular Structures, Vibrational Spectroscopies (FT-IR and Raman) and Quantum Chemical Calculations of n-Alkyltrimethylammonium Bromides. *Optics and Spectroscopy*, Accepted.

Uluslararası Toplantıda Poster, Sözlü Sunum ve Gösterim

- Gökce, H., Bahçeli, S., 2007. Molecular Structure and Vibrational Spectra of Tetradecyltrimethyl Ammonium Bromide (TTAB). 24. International Physics Congress, 28-31 August, İnönü Üniversitesi, Malatya, page: 252.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2008. Vibrational Analysis of Phthalazone. *Chemical Physics Conference VIII*, 24-25 April, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, P36.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2008. Molecular Structure and Vibrational Spectral Analysis of Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB). 25. International Physics Congress, 25-29 August, Bodrum/Muğla, page: 334.
- Gökce, H., Toprak, G., Bahçeli, S., 2008. Molecular Geometry and Vibrational Spectra of 2'-Chloroacetanilide. 25. International Physics Congress, 25-29 August, Bodrum/Muğla, page: 335.

- Özen, E., Kocaman., B., Gökce, H., 2008. Molecular Structure and Vibrational Frequencies of Phenol-4X (X: F, Cl, I) Complexes by Hartree-Fock and Density Functional Theory Calculation. 25. International Physics Congress, 25-29 August, Bobrum/Muğla, page: 69.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2009. Analysis of Molecular Structure and Vibrational Spectral of Hexadecyl(cetyl)trimethylammonium Bromide (CTAB). 26. International Physics Congress, 24-27 September, Bodrum/Muğla, page: 303.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2010. Quantum Chemical Calculations of 2-, 3-, 4-Nitrobenzaldehyde Oxime. 27. International Physics Congress, 14-17 September, İstanbul University, İstanbul, page: 445.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2011. A Study on Molecular Structure, Conformational Stability, Vibrational Spectroscopy and DFT Calculations of 2-(Methylthio)nicotinic Acid. 28. International Physics Congress (Turkish Physics Society), 6-9 September, Bodrum/Muğla, page: 465.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2011. Infrared and Raman Spectroscopic and Quantum Chemical Studies of Copper (II) Halide Complex of 2-(2'-Thienyl)pyridine. 28. International Physics Congress (Turkish Physics Society), 6-9 September, Bodrum/Muğla, page: 466.
- Gökce, H., Bahçeli, S., Akyıldırım, O., Yüksek, H., 2012. The Molecular Structure, Spectroscopic Properties and Quantum Chemical Calculations of 3-Methyl-4-[3-Methoxy-4-(4-Methylbenzoxy)Benzylidenamino]-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones Molecule. 2nd International Conference on Computation for Science and Technology (ICCST-2), 09-11 July, Niğde, PP-17, page: 160.
- Akyıldırım, O., Yüksek, H., Gökce, H., Bahçeli, S., 2012. The Molecular Structure, Spectroscopic Properties and Quantum Chemical Calculations of 1-Acetyl-3-Methyl-4-[3-Methoxy-4-(4-Methylbenzoxy)Benzylidenamino]-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones Molecule. 2nd International Conference on Computation for Science and Technology (ICCST-2), 09-11 July, Niğde, PP-17, page: 159.

Ulusal Toplantıda Poster, Sözlü Sunum ve Gösterim

- Gökce, H., Bahçeli, S., 2010. 2-Fenoksiasetilhidrazin Molekülünün Yapısı ile Kırmızıaltı, Raman, NMR ve UV-vis Spektroskopilerinin Ab Initio Hesaplamaları. Adım Fizik Günleri I Sempozyumu, 21-22 Mayıs, Afyonkarahisar, Sayfa: 81.
- Gökce, H., Bahçeli, S., 2010. 2-(2'-Tienil)pridin Molekülünün Deneysel ve Kuramsal Molekül Yapısı ve Kırmızıaltı Titreşim İncelemesi. Adım Fizik Günleri I Sempozyumu, 21-22 Mayıs, Afyonkarahisar, Sayfa: 82.

Gökce, H., Bahçeli, S., Akyıldırım, O., Yüksek, H., 2012. 3-Benzil-4-[3-Metoksi-4-(4-Metilbenzoksi)Benzilidenamino]-4,5-Dihidro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-On Bileşiminin Molekül Yapısı, Spektroskopik Özellikleri ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları. Adım Fizik Günleri II Sempozyumu, 26-28 Nisan, Denizli, Sayfa: 103.

Gökce, H., Bahçeli, S., 2013. Biyolojik Olarak Aktif Bromür Pirazon'un Spektroskopik ve Kuantum Kimyasal İncelenmesi. XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 15-18 Mayıs, Burdur, Sayfa: 93.

Görev aldığı projeler

111T683 nolu TÜBİTAK projesi. Halka İçi ve Halka Dışı Azot, Sülfür ve Fosfor İçeren Aromatik Bileşiklerin Metal (Cd, Co, Cu, Mn ve Zn vs.) Halidlerinin Kırmızıaltı (IR), mikro-Raman ve Mor Ötesi Görünür Bölge (UV-vis.) Spektroskopileri ile İncelenmesi. Başlama Tarihi: Kasım 2011, Bitiş Tarihi: Kasım 2012. (Yardımcı Personel ve Bursiyer).

Ödüller

TÜBİTAK Bilim Teşvik Ödülü.

Adım Fizik Günleri I Sempozyumu, Poster Birinciliği Ödülü, Afyonkarahisar, 21-22 Mayıs 2010.