

T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

DİNAPHTHO-[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3]DİTHİEPİNE MOLEKÜL  
ÇİFTİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ TEORİK OLARAK  
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİCLE GÖKSU

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI



DİNAPHTHO-[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3]DİTHİEPİNE MOLEKÜL  
ÇİFTİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ TEORİK OLARAK  
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİCLE GÖKSU

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**



DİCLE GÖKSU

## ÖZET

### DİNAPHTHO-[2,1-d:1',2'-f][1,3]DİTHİEPİNE MOLEKÜL ÇİFTİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİCLE GÖKSU

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. AYTAÇ ERKİŞİ)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

Bu çalışmada, atropizomer yapıdaki aromatik (Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3] dithiepin-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol ve (Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3] dithiepin-4-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol molekülleri Gaussian(09) programında, DFT/B3LYP metotları ile 6-31G(d,p) temel baz seti kullanılarak optimize edildi. Yapı parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı) ve titreşim frekansları hesaplandı. Teorik sonuçlar ile deneysel veriler, karşılaştırma yapmak için aynı tabloya işlendi. FT-IR, UV-Vis ve NMR spektroskopik analizleri yapıldı, sonuçlar kullanılarak grafik ve tablolar oluşturuldu. Moleküllerin orbital enerjilerini belirlemek için HOMO-LUMO hesaplamaları yapıldı ve moleküllerin kimyasal özelliklerini belirlememizi sağlayan elektronik özellikleri tespit edildi.

Elde edilen bulgular deneysel verilerle karşılaştırıldı. Kıyaslama yapabilmek için korelasyon grafikleri çizildi. Deneysel verilerle teorik bulguların uyum içinde olduğu görüldü.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Atropizomer, Aromatik, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), Gaussian, B3LYP, FT-IR, UV-Vis, NMR, HOMO-LUMO.

## ABSTRACT

### THEORETICAL INVESTIGATION OF THE MOLECULAR STRUCTURES OF DINAPHTHO-[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3]DITHIEPINE MOLECULAR PAIRS

MSC THESIS

DİCLE GÖKSU

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS DEPARTMENT

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. AYTAÇ ERKİŞİ)

DENİZLİ, AUGUST 2023

In this study, atropisomeric aromatic structured (Dinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3] dithiepin-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol and (Dinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3] dithiepin-4-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol molecules have been optimised on Gaussian(09) programme, with DFT/B3LYP methods using 6-31G(d,p) base set. Structure parameters (bond length, bond angle) and vibration frequency have been calculated. Theoretical results and experimental findings have been tabled to the same chart to be able to compare. FT-IR, UV-Vis and NMR spectroscopic analyze have been done; graphs and charts have been created by using these results. To define orbital energy of molecules HOMO-LUMO calculations performed and electronic characteristics (which provides to define chemical structures of molecules) are established.

These findings have been compared with experimental data. Correlation graphs have been created to be able to compare. Experimental findings were in paralel with theoretical data.

**KEYWORDS:** Atropisomer, Aromatic, Density Functional Theory (DFT), Gaussian, B3LYP, FT-IR, UV-Vis, NMR, HOMO-LUMO.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1 Asimetrik Moleküller (Atropizomerler) .....	3
2.2 Aromatik Bileşikler (Arenler) .....	3
3. M1 ve M2 MOLEKÜLLERİNİN SENTEZİ .....	5
4. SPEKTROSKOPİK ANALİZ YÖNTEMLERİ .....	7
4.1 Elektromanyetik Dalgalar .....	7
4.2 Moleküler Spektroskopisi.....	9
4.2.1 Molekül Titreşim Türleri .....	10
4.2.1.1 Gerilme Titreşimleri (Stretching = $\nu$ ).....	10
4.2.1.2 Açık Bükülme Titreşimleri (Bending = $\delta$ ) .....	10
4.2.1.3 Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (Out of Plane Bending = $\gamma$ ) .....	11
4.2.1.4 Burulma (Torsion = $\tau$ ).....	11
4.2.2 Kızılötesi (IR) Spektroskopisi .....	12
4.2.3 Mor ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi .....	14
4.2.4 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi .....	16
5. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ .....	22
5.1 <i>Ab-initio</i> Yöntemler .....	23
5.1.1 Hartree-Fock Yaklaşımı .....	24
5.1.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) .....	27
5.1.3 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	29

5.1.4	Moleküler Orbital Teorisi .....	30
5.1.4.1	Temel Baz Setleri.....	31
5.1.4.2	HOMO-LUMO Moleküler Orbitalleri .....	32
5.2	Yarı Deneysel Yöntemler.....	34
5.3	Gaussian Programı.....	35
5.4	Gaussian View 5.0 Programı.....	35
6.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
6.1	M1 Molekülüne Ait Bulgular .....	37
6.1.1	M1 Molekülünün Yapısal Özellikleri .....	37
6.1.2	M1 Titreşim Spektroskopi Analizi (FT-IR) .....	39
6.1.3	M1 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopi Analizi .....	44
6.1.3.1	M1 Molekülünün Elektronik Özellikleri .....	45
6.1.4	M1 NMR Spektroskopi Analizi.....	47
6.2	M2 Molekülüne Ait Bulgular .....	50
6.2.1	M2 Molekülünün Yapısal Özellikleri .....	50
6.2.2	M2 Titreşim Spektroskopi Analizi (FT-IR) .....	52
6.2.3	M2 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopi Analizi .....	57
6.2.3.1	M2 Molekülünün Elektronik Özellikleri .....	58
6.2.4	M2 NMR Spektroskopi Analizi.....	59
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER .....	63
8.	KAYNAKLAR.....	65
9.	EKLER.....	69
9.1	M1 Molekülünün bağ uzunlukları .....	69
9.2	M1 Molekülünün bağ açıları .....	70
9.3	M1 Molekülünün Dihedral Açılıarı .....	73
9.4	M2 Molekülünün Bağ Uzunlukları.....	77
9.5	M2 Molekülünün Bağ Açılıarı .....	79
9.6	M2 Molekülünün Dihedral Açılıarı .....	82
10.	ÖZGEÇMİŞ .....	88

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Benzen halkasının farklı kimyasal gösterimleri.....	4
Şekil 2.2: İki Benzen halkasından oluşmuş naftalinin kimyasal yapısı .....	4
Şekil 3.1: M1 ve M2 moleküllerinin sentez basamaklarının kimyasal modellemesi (t-Bu: Butil grubu) .....	6
Şekil 4.1: EM dalgaların temsili gösterimi ( $\lambda$ =dalga boyu).....	7
Şekil 4.2: Elektromanyetik spektrum (ölçeksiz).....	8
Şekil 4.3: a) Gerilme titreşimi, b) Simetrik gerilme, c) Asimetrik gerilme .....	10
Şekil 4.5: Düzlem dışı açılı bükülmesi .....	11
Şekil 4.6: Etan molekülündeki burulma titreşimi .....	12
Şekil 4.7: Bazı fonksiyonel grupların titreşim frekansı literatür değerleri.....	14
Şekil 4.8: Uyarılmış elektronların orbital geçişleri.....	16
Şekil 4.9: a) dipol nükleon, b) yukarı yönlü nükleon spini, c) ters yönde nükleon spini.....	17
Şekil 4.10 : Düzensiz manyetik moment vektörleri.....	18
Şekil 4.11: Dış B etkisinde manyetik moment vektörünün presesyon hareketi ve yönelimleri.....	18
Şekil 4.12: $I = 1/2$ için nükleonun alabileceği potansiyel enerji değerleri.....	20
Şekil 6.1: M1 molekülüne ait deneysel (solda) ve teorik DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile yapılan (sağda) üç boyutlu molekül simülasyonu.....	37
Şekil 6.2: M1 molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış teorik ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	38
Şekil 6.3: M1 molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış teorik ve deneysel bağ açılarının korelasyon grafiği.....	39
Şekil 6.4: M1 molekülünün FT-IR spektrum dalga sayısı – geçirgenlik grafiği... 40	
Şekil 6.5: M1 molekülü UV-Vis spektrumu dalga boyu – absorban grafiği..... 45	
Şekil 6.6: M1 molekülünün HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji farkı..... 46	
Şekil 6.7: M1 molekülünün HOMO (a), LUMO (b) üç boyutlu orbital simülasyonları..... 46	

Şekil 6.8: M1 molekülünün teorik ve deneysel <sup>1</sup> H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ) korelasyon grafiği.....	48
Şekil 6.9: M1 molekülünün teorik ve deneysel <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ) korelasyon grafiği .....	49
Şekil 6.10: M2 molekülüne ait deneysel (solda) ve teorik DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile yapılan (sağda) üç boyutlu molekül simülasyonu.....	50
Şekil 6.11: M2 molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış teorik ve deneysel bağ uzunlukları korelasyon grafiği.....	51
Şekil 6.12: M2 molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış teorik ve deneysel bağ açıları korelasyon grafiği.....	52
Şekil 6.13: M2 molekülünün FT-IR spektrum dalga sayısı – geçirgenlik grafiği. 53	
Şekil 6.14: M2 molekülü UV-Vis spektrumu dalga boyu – absorbans grafiği .....	58
Şekil 6.15: M2 molekülünün HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji farkı.....	59
Şekil 6.16: M2 molekülünün HOMO (a), LUMO (b) üç boyutlu orbital simülasyonları.....	59
Şekil 6.17: M2 molekülünün teorik ve deneysel <sup>1</sup> H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ) korelasyon grafiği .....	61
Şekil 6.18: M2 molekülünün teorik ve deneysel <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ) korelasyon grafiği .....	62

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 6.1: M1 molekülüne ait FT-IR dalga sayıları, frekans değerleri ve PED işaretlemeleri .....	41
Tablo 6.2: M1 molekülünün HOMO-LUMO enerjileri.....	45
Tablo 6.3: M1 molekülünün teorik ve deneysel <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ).....	47
Tablo 6.4: M2 molekülü FT-IR dalga sayıları, frekans değerleri ve PED işaretlemeleri .....	54
Tablo 6.5: M2 molekülünün HOMO-LUMO enerjileri.....	58
Tablo 6.6: M2 molekülünün teorik ve deneysel <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ).....	60
Tablo 6.7: M1 ve M2 moleküllerinin elektronik özellikleri.....	64
Tablo 9.1: M1 molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).....	69
Tablo 9.2: M1 molekülüne ait bağ açıları (°) .....	70
Tablo 9.3: M1 molekülüne ait dihedral açılar (°) .....	73
Tablo 9.4: M2 molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).....	77
Tablo 9.5: M2 molekülüne ait bağ açıları (°) .....	79
Tablo 9.6: M2 molekülüne ait dihedral açılar (°) .....	82

## SEMBOL LİSTESİ

<b>h</b>	:	Planck sabiti: $6,62607015 \times 10^{-34}$
<b>v</b>	:	Frekans
$\lambda$	:	Dalga boyu
$\Psi(x)$	:	Dalga fonksiyonu
<b>E</b>	:	Enerji
$\Delta E$	:	İki enerji seviyesi arasındaki fark
<b>v</b>	:	Gerilme Titreşimi (Stretching)
$\delta$	:	Açı Bükülme Titreşimleri (Bending)
$\gamma$	:	Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (Out of Plane Bending)
$\tau$	:	Burulma (Torsion)
<b>FT-IR</b>	:	Fourier Transform –Infrared (Kızılötesi Spektroskopisi)
<b>UV-Vis</b>	:	Görünür bölge ve Mor ötesi Spektroskopisi
<b>NMR</b>	:	Nükleer Manyetik Rezonans
$\vec{E}$	:	Elektrik alan vektörü
$\vec{B}$	:	Manyetik alan vektörü
$\hat{H}$	:	Hamiltonyen operatörü
<b>HOMO</b>	:	En yüksek Yerleşik Moleküler Orbital
<b>LUMO</b>	:	En Düşük Boş Moleküler Orbital
<b>I</b>	:	İyonizasyon potansiyeli
<b>A</b>	:	Elektron ilgisi
$\chi$	:	Molekülün elektronegatifliği
$\eta$	:	Kimyasal sertlik
<b>HF</b>	:	Hartree-Fock
<b>MO</b>	:	Moleküler Orbital
<b>DFT</b>	:	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi)
<b>B3LYP</b>	:	Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modeli
<b>eV</b>	:	Elektron volt
<b>PED</b>	:	Potential Energy Distribution (Potansiyel Enerji Dağılımı)

## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarında bana yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Dr. Aytaç ERKİŞİ'ye gönülden teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince her konuda beni destekleyen ve her ihtiyaç duyduğumda yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Pınar TUNAY TAŞLI' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince Malzeme Simülasyon Laboratuvarından faydalanmama imkân sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Sevgi Özdemir Kart'a teşekkür ederim. Destek ve alakalarından dolayı tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca her zaman arkamda olan canım babam Talat ÇETİNKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte her zaman yanımda olan eşim Hakan, çocuklarım Meriç, Muhammed Ali, ve canım aileme gönülden teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Asimetrik (atropizomer) yapılı aromatik bileşiklerin kullanım alanı çok geniştir. Gıdalarda, ilaç yapımında, kozmetik ürünlerde, plastik yapımında ve boyalarda bu bileşikler katkı maddesi veya hammadde olarak kullanılır. Farmakolojide atropizomer yapılı aromatik bileşikler önemli bir yere sahiptir ancak bu bileşiklere çok temkinli yaklaşılmaktadır. Bunun sebebi ise 1950'li yıllarda yaşanan Thalidomide faciasıdır (Katalizörler, 2019). Thalidomide, bir çok hastalığı (uykusuzluk, anksiyete, ağrı, mide bulantısı, vb.) tedavi edebilen mucizevi ilaç olarak tanıtılmış ve kullananlar tarafından da etkinliği doğrulanmıştır. Ancak hamilelikleri sırasında Thalidomide kullanan kadınların dünyaya getirdikleri bebeklerin bir kısmında vücut anomalileri görülmüş ve yapılan araştırmalarda buna Thalidomide'in sebep olduğu anlaşılmıştır (Mersin,2019).

Thalidomide, atropizomer yapılı aromatik bir moleküldür. Bu yapıdaki bileşiklerin farklı konformeri bulunabilir. Molekülün her formu farklı kimyasal ve fiziksel özellikler taşıyabilir. Molekülün A formu canlıya fayda sağlarken B formu yan etkilere sebep olabilir. Bu durum ilaçların yan etkilerinin artmasına sebep olur (Toenjes, 2018). Thalidomide faciasından sonra atropizomer yapılı bileşiklerin ilaç yapımında kullanılması sınırlandırılmış ve belirli şartlara bağlanmıştır (Halpern, 2004). Ancak bu moleküllerin ilaç olarak etkinliği ve sağlayacağı faydalar göz ardı edilemez. Asimetrik moleküller saf olarak sentezlenebilirse, konformerlerin sebep olduğu yan etkiler ortadan kalkmış olur. Böylece insanlık bu bileşiklerin faydalarından mahrum kalmayacaktır. Stereokimya alanında yapılan çalışmalar ve keşifler umutları arttırmaktadır. 2021 Nobel Kimya Ödülü'nü Benjamin List ve David MacMillan kazandı. Ancak burada dikkat çeken nokta, ödüle layık görülen keşfin atropizomerler ile ilgili olmasıdır. Atropizomerlerin sentezi sırasında farklı konformerler oluşur ve bunları ayırtmak oldukça zordur (Arslan, 2023). Benjamin List ve David MacMillan'in keşfettikleri yeni bir katalizör ile atropizomerler saf olarak sentezlenebilmektedir (Arslan, 2023).

Benzer bir çalışma ile Neil Beare, Gavin F. Painter ve C. John McAdam, atropizomer yapılı aromatik iki bileşiği {(Dinaphtho[2,1-d:1,2-f][1,3]dithiepin-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol ve (Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3]dithiepin-4-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol} yüksek saflıkta sentezlemeyi başarmışlardır. Beare ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bileşiklerin yapısal (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açılar) ve elektronik özelliklerinin deneysel analizlerini de yapmışlardır. Yapılan bu çalışma makale olarak yayınlanmıştır (Beare ve diğ., 2023).

Bu tez çalışmasında Beare ve arkadaşları tarafından sentezlenen bileşiklerin teorik hesaplamaları yapılmıştır. Bileşik adları kolaylık olması açısından M1 ve M2 olarak kodlanmıştır.

M1 : (Dinaphtho[2,1-d:1,2-f][1,3]dithiepin-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol

M2 : (Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3]dithiepin-4-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol

Hesaplamalarda Molekülleri optimize etmek için Gaussian09 ve GaussView5.0 paket programlarında DFT, B3LYP ile 6-31G (d,p) baz seti kullanıldı.

- Moleküllerin moleküler yapılarının optimize simülasyonu yapıldı.
- Moleküllere ait yapısal parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açılar) belirlendi ve tablolar oluşturuldu.
- FT-IR ve UV-Vis spektrumları hesaplanarak elde edilen bulgular ile Origin96\_64 programında grafikleri çizildi.
- (Vibrational Energy Distribution Analysis) VEDA 4 programı kullanılarak potansiyel enerji dağılımı (PED) yapıldı (Jamroz, 2004).
- HOMO-LUMO orbital enerjileri belirlendi ve moleküllerin üç boyutlu enerji simülasyonları yapıldı.
- NMR spektrumu hesaplanarak moleküllerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymaları teorik olarak belirlendi.
- Deneysel bulgular ile teorik bulguları karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizildi.

Sonuç olarak, yapılan çalışmada elde edilen teorik bulgular ile deneysel bulguların oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bu uyum teorik hesaplamaların güvenilir olduğunu bir kez daha göstermiştir. Diğer taraftan teorik hesaplamalar birçok bilimsel araştırma için öncü çalışma olarak kullanılabilir. Böylece hem zamandan hem de ekonomik olarak tasarruf edilmiş olacaktır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Asimetrik Moleküller (Atropizomerler)

Kimyasal olarak birbirinin optik izomeri (ayna simetrisine sahip) olan iki bileşik, tekli bir bağ ile bağlanmış ise molekülü oluşturan izomerler bu bağ eksenini etrafında dönme hareketi yapabilir. Bu bileşiklere kiral yapıli bileşikler denir. Bu durum molekülün farklı formlarının (konformer = enantiyomer) oluşmasına sebep olur. Molekülün konformerleri sentezi sırasında oluşabileceği gibi daha sonra dönüş hareketleri ile de oluşabilir. Bir molekülün konformerleri aynı kimyasal formüle ve dizilime sahiptir fakat atomların uzaydaki konumları farklı olduğu için fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık gösterebilir. Her dönme hareketi molekülün bulunduğu kararlı yapıyı bozar ve molekül her konformer için yeni bir kararlı yapı oluşturur (Cen ve diğ. , 2022). Küçük moleküller daha fazla konformer oluştururken moleküldeki atom sayısı arttıkça molekülün konformerleri azalır. Bunun sebebi, moleküldeki bazı element ya da küçük molekül gruplarının enerji bariyerleri oluşturmasıdır (Cen ve diğ., 2022). Bu şekilde tek bağı ancak dönme hareketi yapmayan moleküller yapılarına asimetrik moleküller (atropizomer = akiral) denir. Atropizomer moleküllerin sentezi sırasında bir çok konformer aynı anda sentezlenir. Yapılan araştırmalar neticesinde atropizomerlerin az da olsa dönme hareketi yaptığı gözlenmiştir. Atropizomerlerin konformerlerinin oluşma süresi molekülün yapısına ve ortam şartlarına bağı olarak birkaç saniye ya da onlarca yıl olabilir (Toenjes, 2018).

### 2.2 Aromatik Bileşikler (Arenler)

Aromatik sözcüğü güzel kokulu anlamına gelmektedir. Ancak aromatik bileşiklerin hepsi güzel kokmaz, hatta oldukça kötü kokanları vardır. Bir çok bitkinin yapısında değışik türevler halinde bulunan bileşiklerdir. Organik kimyada Arenler olarak adlandırılırlar. Kimyasal olarak halkalı bir yapıya sahiptirler, büyük bir bölümünde benzen halkası bulunur. Bu nedenle aromatik bileşikler, benzen halkası



### 3. M1 ve M2 MOLEKÜLLERİNİN SENTEZİ

#### M1 Molekülü (C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>OS<sub>2</sub>):

(Dinaphtho[2,1-d:1,2-f][1,3]dithiepin-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol

#### M2 Molekülü (C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>OS<sub>2</sub>):

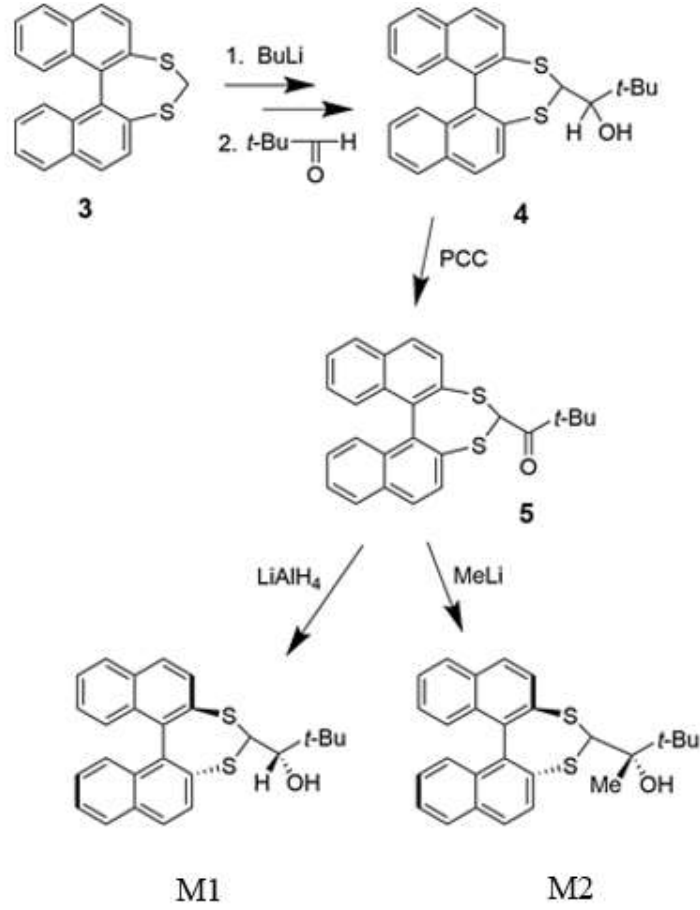
(Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3]dithiepin-4-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol

M1 ve M2 molekülüne ait kimyasal ve deneysel veriler (CCDC : 2236820; 2236819) referans numaralı makaleden alınmıştır. M1 ve M2 molekülleri atropizomer yapıları aromatik bileşiklerdir.

M1 molekülünün sentez basamakları; (Dinafto[2,1-d:10,20-f][1,3]ditiiepin-4-il)-2,2-dimetilpropan-1-ol THF içindeki bir keton 5 çözeltisi, Ar altında 272 K. LiAlH<sub>4</sub> (2 eşdeğer) bir kısım halinde eklendi ve süspansiyon 30 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımı H<sub>2</sub>O eklenerek söndürüldü ve Et<sub>2</sub>O ile ekstrakte edildi. Eterli ekstrakt yıkandı, kurutuldu (MgSO<sub>4</sub>) ve vakumla konsantre edildi. Ardından beyaz bir katı olarak vermesi için, kromatografiye tabi tutuldu (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m.p. 426 K (%91, >%95 d.e.). X-ışını kırınımı için EtOH/H<sub>2</sub>O solvent karışımının yavaş buharlaştırılmasından kristaller elde edildi .

M2 molekülünün sentez basamakları; : (Dinafto[2,1-d:10,20-f][1,3]ditiiepin-4-il)-3,3-dimetilbutan-2-ol THF içindeki bir keton 5 çözeltisi, Ar altında 193 K. MeLi (Et<sub>2</sub>O içinde 1.0 M, 5 eşdeğer) eklendi ve solüsyon 30 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımı söndürüldü EtO D ardından H<sub>2</sub>O ilave edilerek ve Et<sub>2</sub>O ile ekstrakte edildi. Eterli ekstrakt yıkandı, kurutuldu (MgSO<sub>4</sub>) ve vakumla konsantre edildi, ardından SiO<sub>2</sub> (1:1) üzerinde kromatografiye tabi tutuldu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan) beyaz bir katı olarak 2 verir, m.p. 448–449 K (%81, >%95 d.e.). X ışını kırınımı için EtOH/H<sub>2</sub>O solvent karışımının yavaş buharlaşmasından kristaller elde edildi (Neil ve diğ, 2023).

Yukarıda kimyasal açılımı verilen M1 ve M2 moleküllerinin sentez basamakları Şekil 3.1’de şematik olarak verilmiştir. Moleküllerin sentez basamakları son aşamaya kadar ortaktır.

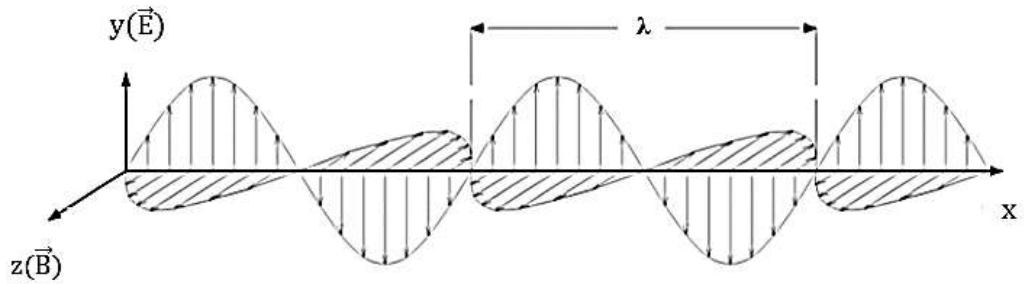


Şekil 3.1: M1 ve M2 moleküllerinin sentez basamaklarının kimyasal modellemesi (t-Bu: Butil grubu)

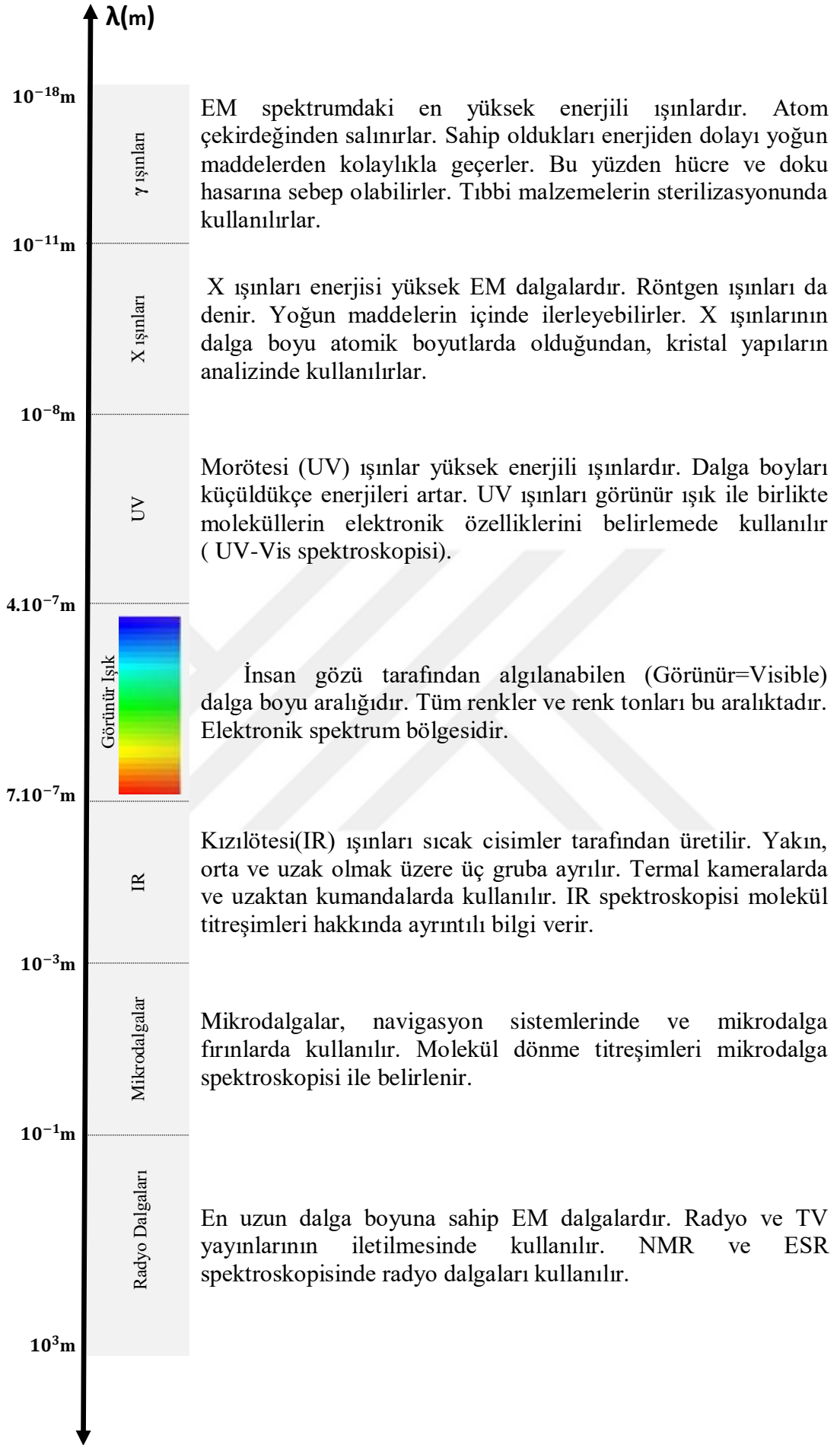
## 4. SPEKTROSKOPİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

### 4.1 Elektromanyetik Dalgalar

Elektromanyetik dalgalar, birbirine dik olarak salınan (periyodik olarak artan ve azalan) iki alanın oluşturduğu enine dalgalardır. Salınan alanlar elektrik ( $\vec{E}$ ) ve manyetik ( $\vec{B}$ ) alanlardır. Şimdi bu alanların salınım yapmalarının sebebini açıklayalım. Yüklü cisimlerin çevrelerinde bir elektrik alan oluşturduğu biliniyor. Cismin yükü değiştiğinde doğru orantılı olarak elektrik alanın büyüklüğü de değişir. Benzer şekilde yüklü parçacıklar hareket ettiğinde çevrelerinde bir manyetik alan oluşturur. Parçacığın hızı değiştiğinde doğru orantılı olarak manyetik alanın büyüklüğü de değişir. İki olayı aynı anda gerçekleştirirsek; örneğin iletken bir teldeki yüklerin hem hızını hem de miktarını periyodik olarak sürekli değiştirirsek, telin çevresinde birbirine dik olarak salınan elektrik ve manyetik alanlar oluştururuz (Şekil 4.1). Oluşan bu alanların nasıl hareket ettiğini ve neden birlikte hareket ettiğini Maxwell açıklamıştır. Maxwell' e göre bir elektrik alanın büyüklüğü değiştiğinde bu değişimin etkisi ile bir manyetik alan oluşur, oluşan bu manyetik alanın büyüklüğü elektrik alana bağlı olarak değişir. Bu alanlar birbirine diktir ve alanların düzlemine dik bir doğru boyunca hareket ederler (Wolski, 2011).



Şekil 4.1: EM dalgaların temsili gösterimi ( $\lambda$ =dalga boyu)



Şekil 4.2: Elektromanyetik spektrum (ölçeksiz)

Elektromanyetik dalgaların genel özellikleri Şekil 4.2’de elektromanyetik spektrum üzerinde kısaca açıklanmıştır.

Kuantum mekaniğinde EM dalgaların enerjisi (E), frekansları ( $\nu$ ) ile doğru orantılıdır ( $h = \text{Planck sabiti}$ ). ( $1 \text{ joule} = 6.241509 \cdot 10^{18} \text{ eV}$ )

$$E = h\nu \text{ (joule)} \quad (4.1)$$

EM dalgaların tümü boşlukta yaklaşık olarak  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  hızla hareket eder. Bu hız büyüklüğüne ışık hızı (c) denir. EM dalgalar yayıldıkları ortamın elektrik ya da manyetik alanından etkilenmezler ve sonsuz bir dalga boyu ( $\lambda$ ) aralığına sahiptirler (Ling, 2016).

## 4.2 Moleküler Spektroskopi

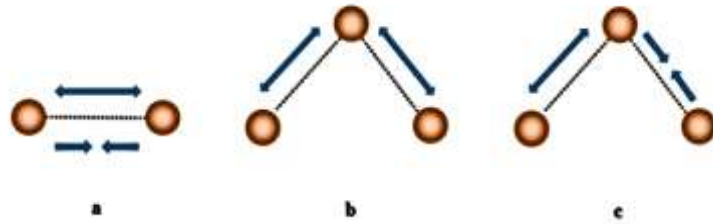
Moleküler spektroskopi, atomik boyutlardaki yapıların (parçacık, atom, molekül, kristal vb.) yapısal ve elektronik özelliklerini belirlemek için elektromanyetik dalgalar kullanılarak yapılan bir analiz yöntemidir. İncelenecek malzeme üzerine elektromanyetik dalga gönderilir ve EM dalga ile malzemenin etkileşimi sonucu yansıma, kırılma, soğurulma (absorbsiyon) ve yayılma (emisyon) gibi EM dalga davranışları analiz edilir. İncelemek istediğimiz malzemeyi bir molekül olarak düşünelim. Molekül üzerine EM dalga demeti gönderdiğimizde molekülde bulunan çekirdek ve elektronlar uygun enerji ve frekanstaki EM dalgalar ile etkileşime girer. EM dalga molekül tarafından soğrulur veya salınır. Etkileşime girmeyen EM dalgalar doğrudan geçer ve malzemenin arkasında ince ve kalın bantlara sahip bir şekil oluşur. Bu şekle spektrum denir. Spektrumdaki bantların yapısı molekül hakkında ayrıntılı bilgiler edinmemizi sağlar. EM dalgalar çok geniş bir dalga boyu aralığına sahiptir ve incelenecek malzemenin farklı özelliklerini analiz etmek için farklı dalga boylu EM dalgalar kullanılır. Örneğin bir molekülü oluşturan atom ve grupların cinsini belirlemek için görünür ışık ve mor ötesi (UV) ışınlar kullanılırken, moleküle ait titreşim frekanslarını belirlemek için kızıl ötesi (IR) ışınlar kullanılır. Bir molekülü oluşturan çekirdeklerin manyetik özelliklerini belirlemek için de radyo dalgaları kullanılır.

### 4.2.1 Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülü oluşturan atomlar, elektrik ve manyetik etkilerden dolayı bazı periyodik hareketler yapar. Bu hareketlere genel olarak molekül titreşimleri denir. Molekül titreşimleri temelde dört gruba ayrılır (Stuart, 2005);

#### 4.2.1.1 Gerilme Titreşimleri (Stretching = $\nu$ )

Bir molekülü oluşturan kimyasal bağlı iki atomun birbirine yaklaşıp uzaklaşma hareketine gerilme titreşimi denir. Moleküle ait bağlar aynı anda uzayıp aynı anda kısalıyorsa buna simetrik gerilme, bazıları uzarken bazıları kısalırsa buna asimetrik gerilme denir. Simetrik gerilmeyi oluşturan titreşim enerjisi asimetrik gerilme titreşim enerjisinden küçüktür.



Şekil 4.3: a) Gerilme titreşimi, b) Simetrik gerilme, c) Asimetrik gerilme

#### 4.2.1.2 Açık Bükülme Titreşimleri (Bending = $\delta$ )

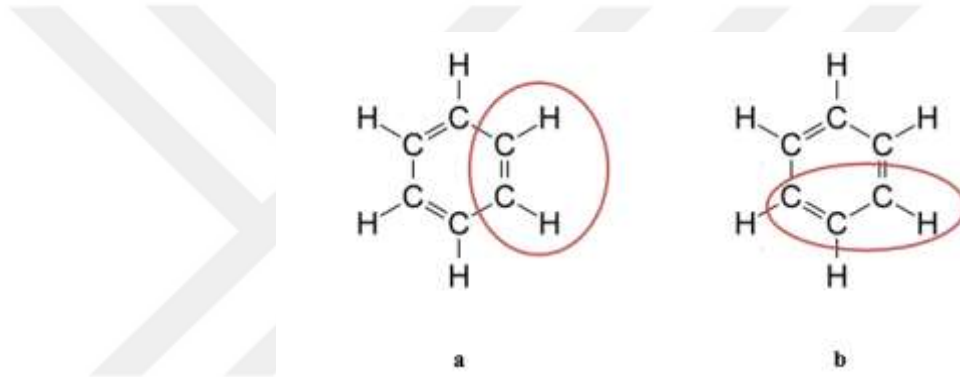
Molekülü oluşturan kimyasal bağlı üç atomun arasındaki açının aynı düzlemde periyodik olarak artıp azalmasına açı bükülme titreşimi denir. Açık bükülme titreşimi Şekil 4.4'te modellenmiştir.



Şekil 4.4: Açık bükülme titreşimi

#### 4.2.1.3 Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (Out of Plane Bending = $\gamma$ )

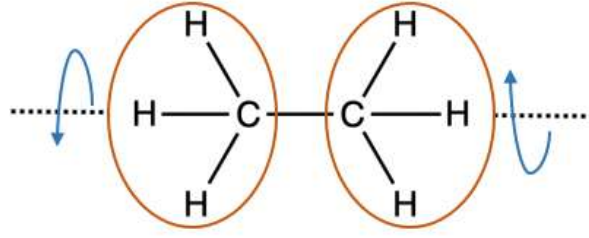
Kimyasal bağlı dört atomdan en az ikisi aynı düzlemde kalırken diğer atomların periyodik olarak düzleme dik hareket etmesi ile oluşan titreşime düzlem dışı açı bükülmesi denir. Halkalı yapıdaki moleküllerde daha çok görülür. Bu titreşim şeklini basitçe ifade etmek için benzen molekülünü baz alırsak; Başlangıçta molekül düzlemsel bir yapıya sahiptir. Şekil 4.5'te yuvarlak içine alınmış dört atomdan C atomları halka düzleminde sabit kalırken H atomları sayfa düzleminde içe ve dışa doğru aynı yönde periyodik olarak hareket ederler. Farklı bir ifade ile Şekil 4.5 b'deki yuvarlak içine alınmış dört atomdan C atomları halka düzleminde sabit kalırken H atomu sayfa düzleminde içe ve dışa doğru periyodik olarak hareket eder.



Şekil 4.5: Düzlem dışı açı bükülmesi

#### 4.2.1.4 Burulma (Torsion = $\tau$ )

Moleküldeki atomların oluşturduğu iki düzlemin arasında kalan açının periyodik olarak değişmesi sonucu oluşan titreşim hareketine burulma titreşimi denir. Genelde tekli bir bağ ile bağlı iki grubun veya tek bir grubun tekli bağ eksenine göre yaptığı periyodik dönme hareketidir. Şekil 4.6'da Etan molekülündeki burulma titreşimi gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Etan molekülündeki burulma titreşimi

#### 4.2.2 Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) Spektroskopisi ile moleküldeki atomların titreşim özellikleri ve molekülü oluşturan atomların cinsi belirlenir. IR ışınlarının frekans değerleri molekül atomlarının titreşim frekans değer aralığındadır. Ayrıca IR ışınlarının enerjisi düşük olduğundan atomda elektronik uyarılma ve geçişlere sebep olmaz. IR spektroskopisi aslında soğurma spektroskopisidir. Malzeme üzerine farklı frekanslarda IR ışınları gönderilir. Oluşan spektrumda malzeme tarafından soğurulan ışınların frekans değerlerine karşılık gelen aralıklarda bantlar oluşur. Soğurulan ışınların frekans değerleri kullanılarak grafik oluşturulur. Frekans değeri ölçeklemeye uygun olmadığından grafik çizilirken frekanslar dalga sayısına dönüştürülür. Dalga sayısı, birim uzunlukta kaç tane dalga olduğunu gösterir ve dalga boyunun tersine eşittir. Klasik kuramdaki dalga hız denklemini (4.2) kullanarak dalga sayısını bulabiliriz.

$$c = \lambda \nu \quad (4.2)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{ cm}^{-1} \quad (4.3)$$

$$\bar{\nu} = \text{dalga sayısı}$$

Bir molekülün IR ışınlarını soğurması temelde molekülün yapısına bağlıdır. Moleküldeki atomların dipol momenti sıfırdan farklı ise soğurma gerçekleşir. Çünkü ışın, atomların dipol momentini değiştirir, ışının elektrik alanı ile atomların elektrik alanı etkileşime girer (rezonans) ve ışın soğrulur. Rezonans, ışığın frekansı ile atomun titreşim frekansının eşit olma durumudur. Soğurma sonrası atomların titreşim enerjisi ve genliği artar. Dipol momentini sıfır olan molekül atomları IR ışınlarını soğurmaz. Simetrik bir yük dağılımına sahip moleküllerin dipol momentini sıfırdır (Herzberg, 1945).

IR spektrometresi üç bölüme ayrılır;

Yakın bölge (dalga boyu: 0,7-2,5 $\mu\text{m}$ , dalga sayısı: 4000-12800  $\text{cm}^{-1}$ ), yüksek titreşim frekansları bu aralıkta incelenir. Özellikle hidrojen içerikli molekül titreşim frekansları bu aralıktadır.

Orta bölge (dalga boyu: 2,5-25 $\mu\text{m}$ , dalga sayısı: 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), moleküllere ait temel titreşim frekansları bu aralıkta incelenir. Karbon içerikli molekül titreşim frekansları bu aralıkta yer alır. Genelde organik bileşikler bu aralıkta incelenir.

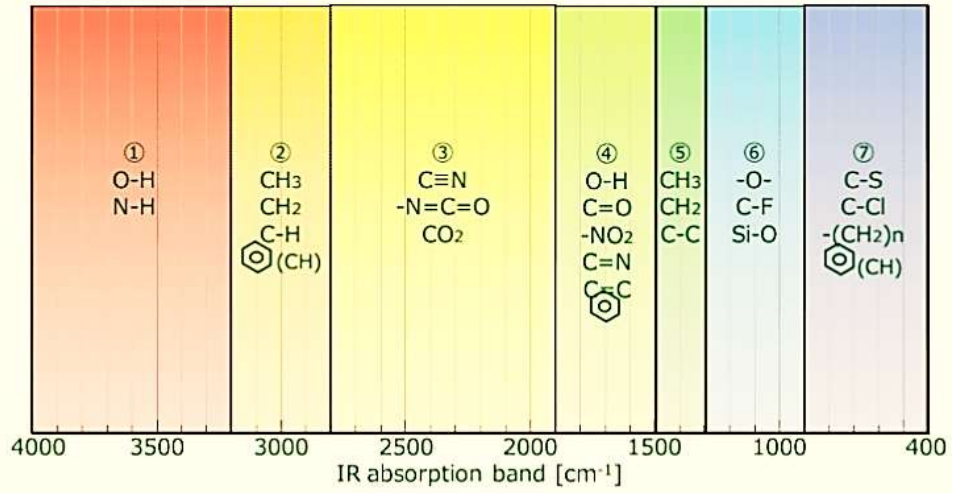
Uzak bölge (dalga boyu: 25-500 $\mu\text{m}$ , dalga sayısı: 10-400-  $\text{cm}^{-1}$ ), büyük atom numaralı çekirdekleri içeren bileşiklerin incelemesi bu bölgede yapılır. Moleküllerin dönme(burulma) titreşim frekansları bu bölgededir. Metal bağlarının titreşim frekansı bu aralıkta olduğu için, anorganik bileşikler bu aralıkta incelenir.

IR spektrumundaki frekanslar iki aralıkta yoğunlaşır.

İlk aralıkta moleküle özgü frekanslar bulunur (1500-400 $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı). Bu aslında molekülün kimliğini veren aralıktır. Her molekülün titreşim frekansı kendine özgüdür, başka hiç bir moleküle eşleşmez (konformer moleküller hariç). Bu aralığa özgünlüğünden dolayı parmak izi bölgesi denir.

İkinci aralıktaki frekanslar genellikle fonksiyonel grup frekanslarını içerir (1500-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı). Çok atomlu moleküllerde bazı fonksiyonel gruplar bulunur. Bu gruptaki bağlar ve grup yapısı bileşiğe göre değişmez. Her fonksiyonel grubun titreşim frekansı kendine özgüdür, bileşik değişse bile grup frekansı çok

küçük farklar dışında değişmez (Koch, 2001). Birçok fonksiyonel grubun titreşim frekansı deneysel çalışmalarla belirlenmiş olduğu için, spektroskopik analizlerde molekülde hangi grupların bulunduğu karşılaştırma yapılarak kolayca tespit edilir (Hehre, 2003). Şekil 4.7’de literatürde bulunan bazı fonksiyonel grupların titreşim frekansları verilmiştir.



Şekil 4.7: Bazı fonksiyonel grupların titreşim frekansı literatür değerleri

Çok atomlu moleküllerin IR spektrumları çok karmaşık olduğu için, daha ayrıntılı analiz yapabilen FT-IR (Fourier Transform – Infrared) spektrometreleri kullanılır. Fourier dönüşümü metodu ile spektrumdaki frekansları ayırır ve yorumlar.

### 4.2.3 Mor ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

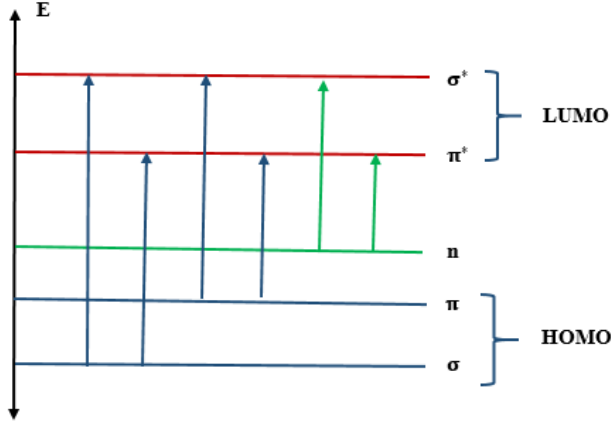
UV-Vis spektroskopisi, diğer spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi bir bileşiğin yapısal özelliklerini belirlemek için kullanılır. Bu yöntemle bileşikteki elementlerin cinsi ve sayısı belirlenebilir. Ayrıca UV-Vis spektroskopisi ile bir molekülün HOMO (highest occupied molecular orbitals)-LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals) orbital enerjileri de belirlenir. HOMO; bir molekülde en çok elektron bulunduran en dış orbitaldir. LUMO; HOMO’dan sonraki boş orbitale verilen isimdir.

Bir bileşikte atomik orbitallerin yerini moleküler orbitaller alır. Moleküler orbitallerde bağ yapan elektronlar bulunur. Bileşikteki tekli bağlara sigma ( $\sigma$ ) bağı, orbitaline  $\sigma$  orbitali, bu orbitaldeki elektronlara  $\sigma$  elektronu denir. İkili veya üçlü bağlardan biri  $\sigma$  bağı diğerleri pi ( $\pi$ ) bağı veya hepsi  $\pi$  bağı olabilir. Bu orbitallere  $\pi$  orbitali, bu orbitaldeki elektronlara da  $\pi$  elektronu denir.  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitallerinin enerji değeri bağ yapan elementlere bağlı olarak değişir. Örneğin C – C arasındaki  $\sigma$  orbital enerjisi, C – H arasındaki  $\sigma$  orbital enerjisinden farklıdır. Bu durum elementler arası bağlara karakteristik bir özellik kazandırır.

UV-Vis spektroskopisinde genellikle morötesi ve görünür bölge ışınları birlikte kullanılır. En çok kullanılan dalga boyu aralığı, 200-700 nm dir. Bu aralıktaki dalga boyuna sahip ışınları seçmek için filtreler kullanılır. Filtrelenen ışınlar incelenecek malzeme üzerine gönderilir. Işınlardan bir kısmı bağ elektronları tarafından soğrulur. Malzemeyi geçen ışınlar dedektörler tarafından algılanır, oluşturulan spektrumda soğrulan ışınların frekansları tespit edilerek analizleri yapılır.

UV-Vis spektroskopisinde kullanılan morötesi ve görünür ışınların enerjisi,  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitallerinin enerji değerleri aralığındadır. Bu nedenle ışınların enerjisi genellikle  $\sigma$  ve  $\pi$  elektronları tarafından soğrulur. Işınlardan nadiren bağ yapmayan elektronlar(n) tarafından da soğrulabilir. Uyarılmış elektronlar yüksek enerjili boş orbitallere geçiş yapar. Elektronların geçiş yaptığı orbitaller  $\pi^*$  ve  $\sigma^*$  şeklinde gösterilir.

Elektron geçişlerinin büyük bölümü HOMO'dan LUMO'ya olur. Bu yüzden HOMO – LUMO enerji seviyeleri belirlenir. İki seviye arasındaki enerji farkına HOMO – LUMO boşluğu da denir. Bu enerji farkı molekülün elektron ilgisi hakkında bilgi verir. Enerji farkı küçük olan moleküller kolay reaksiyona girer, kararsızdır. Enerji farkı büyük olan moleküller daha kararlıdır. Orbitaller arasındaki elektron geçişleri Şekil 4.8'de sembolik olarak gösterilmiştir.

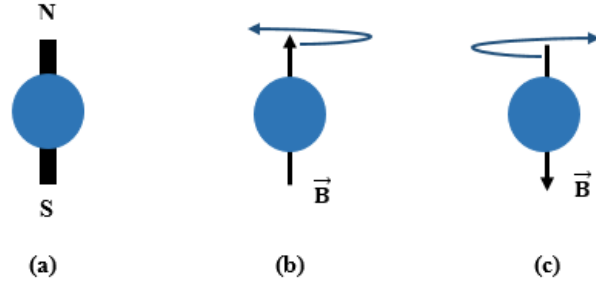


Şekil 4.8: Uyarılmış elektronların orbital geçişleri

#### 4.2.4 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi, çekirdeğin manyetik özellikleri ile ilgili bir spektroskopidir. Bunun için çekirdeğin manyetik özelliklerini kısaca açıklayalım.

Atom çekirdeğinde bulunan proton ve nötronlar (nükleon), yörünge elektronları gibi belirli katmanlarda bulunur. Bu katmanları elektron orbitallerine benzetebiliriz. Bir orbitalde en çok iki proton veya iki nötron bulunabilir. Nükleonlar tıpkı elektronlar gibi buldukları orbitallerde hem çekirdek eksenini etrafında hem de kendi eksenleri etrafında dönerler. Kendi eksenleri etrafındaki dönme hareketine nükleon spini denir. Şekil 4.9 b,c'de görüldüğü gibi, bir orbitaldeki nükleondan biri saat yönünde dönerken diğeri zıt yönde döner. Şekil 4.9 a'da görüldüğü gibi nükleonlar, spin hareketinden dolayı bir dipole sahiptir yani iki kutupludur ve küçük bir çubuk mıknatısa benzerler, (Konez, 1995). Her nükleon bir manyetik alana ve manyetik momente ( $\mu$ ) sahiptir. Böyle bir durum yüklü parçacıkların (elektron ve proton) dönme hareketi sonucu oluşur, fakat nötron yüksüzdür. Nötronun dipole sahip olması, yapısındaki yüklü parçacıklardan kaynaklanmaktadır (Nature Physics, 2021).



Şekil 4.9: a) dipol nükleon, b) yukarı yönlü nükleon spini , c) ters yönde nükleon spini

Bir nükleon iki farklı açısal momentuma sahiptir. Biri spin hareketi diğeri de dolanım hareketinden oluşur. Bu iki açısal momentumun vektörel toplamına nükleon açısal momentumu ( $L$ ) denir. Bu aynı zamanda çekirdeğin açısal momentumuna eşittir. Çekirdeğin açısal momentumu, spin kuantum sayısına bağlıdır (Denklem 4.5). Çekirdeğin manyetik momenti ( $\mu$ ), açısal momentumu kullanılarak hesaplanır (Denklem 4.4) . Bir nükleonun açısal momentum vektörü ile manyetik moment vektörü aynı yöndedir.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (4.4)$$

$\gamma$  : jromanyetik oran, her çekirdek için farklı değer alır

$$L = \hbar \sqrt{I(I + 1)} \quad (4.5)$$

$$\hbar = h / 2\pi$$

Burada  $I$ , spin kuantum sayısıdır. Her elementin spin kuantum sayısı farklıdır, aynı elementin izotoplarının spin kuantum sayısı da farklıdır. Spin kuantum sayısı elementlerin proton ( $A$ ) ve nötron ( $N$ ) sayılarına bakılarak bulunur (Dincel, 2001).

➤  $A$  ve  $N$  sayıları çift olan elementlerde;  $I = 0$

Bu gruptaki elementlerin açısal momentumları ve manyetik momentleri de sıfırdır. Bu tür elementler NMR aktif olmayan elementlerdir, yani manyetik etkileşimde bulunmazlar.  $^{12}\text{C}$  ve  $^{16}\text{O}$  bu gruba girer.

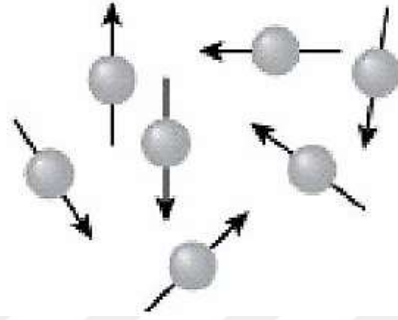
➤  $A$  çift,  $N$  tek veya  $A$  tek,  $N$  çift olan elementlerde;  $I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$

Bu gruptaki elementler manyetik etkileşimde bulunurlar, NMR aktif elementlerdir. Örneğin;  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{33}\text{S}$  gibi.

➤  $A$  ve  $N$  tek olan elementlerde;  $I = 1, 2, 3 \dots$

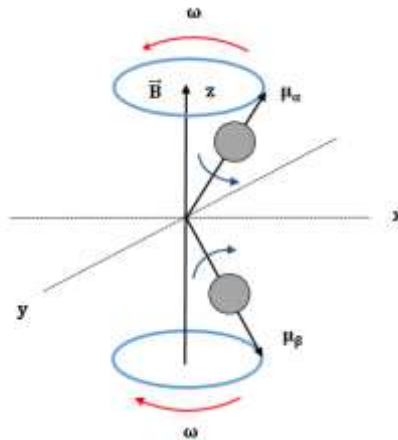
Bu gruptaki elementlerde proton ve nötron aynı katmanda bulunamayacağı için çiftlenme olmaz, manyetik etkileşimde bulunurlar, NMR aktif elementlerdir. Örneğin;  $^{14}\text{N}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{18}\text{O}$  gibi.

Atom çekirdeklerinin manyetik moment vektörü üç boyutlu uzayda rastgele yönelir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : Düzensiz manyetik moment vektörleri

Çekirdek, bir dış manyetik alana ( $B$ ) maruz kalırsa dış manyetik alan ile manyetik moment etkileşime girer. Dış manyetik alanın etkisi ile manyetik moment vektörleri manyetik alan doğrultusunda yönelir. Manyetik kuantum sayısı ( $m$ ) negatif olanlar manyetik alan yönünde ( $\mu_\alpha$ ), pozitif olanlar ters yönde ( $\mu_\beta$ ) düzenli bir yönelim oluşturur (Şekil 4.11). Dış manyetik alanın etkisindeki nükleon, dış manyetik alan vektörünü eksen olarak periyodik dolanım (presesyon) hareketi yapar (Meragelman ve Tamara, 2005). Şekildeki dairesel halkalar presesyon hareketinin yörüngesi,  $\omega$  de frekansıdır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: Dış B etkisinde manyetik moment vektörünün presesyon hareketi ve yönelimleri

Dış manyetik alan, nükleonlara potansiyel enerji (E) kazandırır. Bu potansiyel enerji dış manyetik alanın büyüklüğü ile manyetik momentin çarpımına eşittir.

$$E = \mu \cdot B \quad (4.6)$$

Presesyon hareketi yapan manyetik moment vektörünün x ve y bileşenleri düzensizdir ve sabit bir değer almaz, ama z bileşeninin değeri sabittir. Bu yüzden hesaplamalarda manyetik momentin sadece z bileşeni alınır. Açısal momentumun z bileşeni denklem 4.7'deki gibi yazılabilir (Dincel, 2001).

$$L_z = \hbar \cdot m \quad (4.7)$$

$$\mu_z = \gamma \hbar \cdot m \quad (4.8)$$

Denklem 4.7 ve 4.8'e göre; nükleon açısal momentumu ve manyetik momenti her I değeri için iki farklı değer alır. Burada m'ye manyetik kuantum sayısı veya yönlü kuantum sayısı denir. Manyetik kuantum sayısı, spin kuantum sayısı kullanılarak bulunur (Denklem 4.9).

$$m = (-I), (-I+1), (-I+2), \dots, 0, \dots, (I-2), (I-1), (I) \quad (4.9)$$

Ayrıca  $m = 2I + 1$  tane değer alabilir (Meragelman ve Tamara, 2005) . Bu durumda m'nin alabileceği değerler;

$$I = 1 \text{ için; } m = -1, 0, 1$$

$$I = 1/2 \text{ için; } m = 1/2, -1/2$$

$$I = 3/2 \text{ için; } m = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2 \text{ şeklindedir.}$$

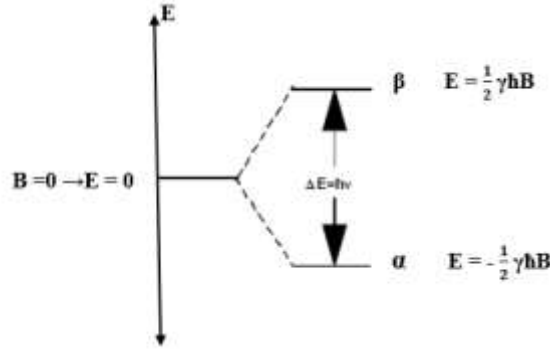
Bu durumda nükleonun potansiyel enerjisi;

$$E = \gamma \hbar m B \quad (4.10)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Eşlenmemiş nükleon için;  $I = 1/2$  alınırsa  $m = \pm 1/2$  olur ve enerji değeri;

$$E = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar B \quad (4.11)$$

Denklem 4.11'ün yorumu; Sabit bir dış manyetik alanda eşlenmemiş bir nükleon, bulunduğu orbitalde sadece iki enerji değerinden birine sahip olabilir. Hangi enerji değerini alacağı spin kuantum sayısına bağlıdır. Spin kuantum sayısı pozitif ise maksimum enerji değerini ( $\beta$ ), negatif ise minimum enerji değerini ( $\alpha$ ) alır (Şekil 4.12). Ayrıca dış manyetik alan olmadığı da nükleonun potansiyel enerjisi sıfırdır.



Şekil 4.12:  $I = 1/2$  için nükleonun alabileceği potansiyel enerji değerleri

Şekil 4.12'de  $I=1/2$  olan bir nükleonun dış manyetik alanın etkisi ile bulunabileceği potansiyel enerji seviyeleri verilmiştir. EM dalga ile çekirdeğin nasıl etkileşime girdiğini bu şekil üzerinden açıklayalım. Dış manyetik alanın etkisi ile eşlenmemiş nükleonların manyetik moment vektörü dış manyetik alanla aynı yönde yönlenir. Bu durumda eşlenmemiş nükleonların potansiyel enerjisi minimum değeri (temel seviye) alır. Şekil 4.12'de iki enerji seviyesi arası  $\Delta E$  kadardır. Her çekirdeğin  $\Delta E$  değeri farklıdır. EM dalgaların enerjisinin  $E = h\nu$  eşitliği ile bulunduğunu daha önce belirtmiştik. Nükleona  $\Delta E$  enerjisine sahip bir EM dalga gönderildiğinde nükleonun presesyon frekansı ( $\omega$ ) ile EM dalganın frekansı rezonansa girer ve EM dalga nükleon tarafından soğrulur (Meragelman ve Tamara, 2005). Nükleonun enerjisi maksimum duruma geçer. Fakat eşlenmemiş nükleonlar bu enerji seviyesinde kararsızdır, soğurdıkları enerjii farklı yollarla salarak tekrar temel duruma geçerler.

Atom çekirdeklerinin  $\Delta E$  değeri buldukları moleküle göre değişir. Bunun sebebi; çok atomlu moleküller bir dış manyetik alana maruz kaldıklarında moleküldeki elektronlar indüklenerek molekül içinde bir manyetik alan oluştururlar. Bu manyetik alana iç manyetik alan denir ve dış manyetik alana ters yönde veya aynı

yönde oluşur. Bu durum çekirdeğin maruz kaldığı toplam manyetik alan değerini değiştirir. Bu etkileşime “Manyetik Perdeleme” denir. Bir molekülün farklı büyüklükteki dış manyetik alanlarda iç manyetik alan değerleri farklıdır. Bu bağlamda farklı moleküllerin aynı dış manyetik alandaki iç manyetik alan değerleri de farklıdır. Sonuçta bir çekirdeğin farklı yapılarıdaki rezonans frekansı bu etkileşimlerden dolayı farklılık gösterir ve spektrumdaki yeri değişir. Bu farklılığa “Kimyasal Kayma” denir. Bu sorunu çözmek için molekülün sulu çözeltisine çevresi ile etkileşime girmeyen bir bileşik eklenir. En çok Tetrametilsilan (TMS) tercih edilir. Çünkü frekans değeri genellikle skalada sıfır noktasına karşılık gelir ve ucuzdur. Bu bileşiğin spektrumdaki frekans değeri ile diğer çekirdeklerin frekans değeri arasındaki uzaklığa “Kimyasal Kayma Değeri ( $\delta$ )” denir.  $\delta$  değerinin özel bir ölçüğü vardır ve birimi de “parts per million (ppm)” dir (Apaydın 1991). Literatürde birçok element ve grubun kimyasal kayma değerleri mevcuttur. Analizler yapılırken bu değerlerle karşılaştırma yapılır.

NMR spektroskopisi bileşiklerin yapı analizlerinde kullanılır. Bir molekülün yapısında hangi element ya da fonksiyonel grupların bulunduğu, bunların nasıl bağlandığı NMR spektroskopisi analizleri ile belirlenir. Ancak analizi yapılan molekülde sadece NMR aktif elementler tespit edilebilir. Bunun nedenini bir önceki kısımda açıklamıştık. Şimdi NMR spektroskopisinin çalışma prensibine bakalım; incelemesi yapılacak malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulanır (1-20 Tesla). Manyetik alan etkisindeki malzemeye farklı frekanslarda radyo dalgaları gönderilir. Malzemedan geçen ve yansıyan radyo dalgaları dedektör ile tespit edilir. Oluşan spektrumda soğurulan radyo dalgalarının frekansları belirlenerek analiz edilir.

Organik bileşikler C ve H elementlerince zengin bileşiklerdir. Bu yüzden organik bir bileşikte genel olarak bu elementlerin NMR analizleri yapılır. Ancak bu elementlerin sadece NMR aktif izotoplarının analizi yapılabilir. Bunlar  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  izotoplarıdır. NMR spektrometresinde, aromatik halkalara bağlı olan hidrojenler “Ar-H”, alkil gruplarına bağlı olan hidrojenler “Al-H”, diğer elementlere bağlı hidrojenler ise “X-H” şeklinde gösterilir. C için de aynı gösterimler kullanılır.

## 5. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Atom, dinamik bir yapıdır ve büyük oranda yüklü parçacıklardan oluşur. Atomik bir yapının toplam enerjisi, atomu oluşturan tüm parçacıkların enerjileri toplamına eşittir. Atom altı parçacıklar ışık hızına yakın hızlarla hareket eder ve bu durum parçacıkların konum ve zaman parametrelerinde belirsizliğe sebep olur. Bu parçacıkların kinetik enerjileri ve elektriksel enerjileri klasik mekanik kuralları ile hesaplanamaz.

Klasik mekanik hesaplama yöntemleri atomik yapıların davranışlarını açıklamakta yetersiz kalınca 1927'de Erwin Schrödinger, elektronların dalga özelliklerini baz alarak Schrödinger denklemini (Denklem 5.1) geliştirdi. Böylece Kuantum Mekaniğinde yeni bir sayfa açılmış oldu.

En genel ifadesi ile Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5.1)$$

$\Psi$  = Dalga fonksiyonu

$E$  = Toplam enerji özdeğeri

$\hat{H}$  = Hamiltonien operatörü

Kuantum mekaniğinde bir sisteme ait tüm özellikleri belirlemek için öncelikle bu sistemi temsil eden dalga fonksiyonunu belirlemek ve bu fonksiyonu kullanılarak Schrödinger denklemini çözmek gerekir (Schrödinger, 1926). Tek parçacıklar ve hidrojen atomu için Schrödinger denklemi analitik olarak çözülebilir. Ancak çok parçacıklı sistemler ele alındığında, denkleme sistemdeki her parçacığın kinetik enerji terimleri ve parçacıkların birbiri ile etkileşimini ifade eden potansiyel enerji terimleri eklenir. Çok parçacıklı bir sistem için Hamiltonien operatörünü kinetik (T) ve potansiyel (V) enerji terimlerinin toplamı şeklinde yazarsak;

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5.2)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (5.3)$$

$\hat{T}_e$  : elektronun kinetik enerjisi

$\hat{T}_n$  : çekirdeğin kinetik enerjisi

$\hat{V}_{ee}$  : elektron-elektron etkileşim potansiyeli

$\hat{V}_{nn}$  : çekirdek-çekirdek etkileşim potansiyeli

$\hat{V}_{en}$  : elektron-çekirdek etkileşim potansiyeli

Bu enerji terimlerini denklem 5.3'te yerine yazarsak;

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^M -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (5.4)$$

Bu denklemde; N , M : parçacık sayıları,  $\nabla^2$  : Laplace operatörü, r , R : konum vektörleri, Z : atom numaraları

Bu noktada Schrödinger denklemi öyle karmaşık bir hal alır ki, çözümü neredeyse imkânsızlaşır. Schrödinger denkleminin çözümünü kolaylaştırmak için bilim insanları tarafından bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlar tarihsel bir gelişim gösterir. Bir yöntem, bir sonraki kuşak tarafından temel alınmış, yöntemle ilave çözümler eklenmiş ve yeni yaklaşımlarda bulunulmuştur. Zaman içinde bilgisayar teknolojilerinin de devreye girmesi ile Schrödinger denkleminin matematiksel çözümü atom ve moleküller için mümkün hale gelmiştir.

## 5.1 *Ab-initio* Yöntemler

*Ab-initio* yönteminde, Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için genellikle karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesine yönelik matematiksel yaklaşımlar kullanılır (Young, 2001). *Ab-initio* yöntemler ile elektronik yapı ve bu elektronik yapıya bağlı parametreler hesaplanabilir. *Ab-initio* yöntemlerde, moleküler mekanik ve yarı-deneysel yöntemlerin aksine, hesaplama yapılan molekül için deneysel veriler hesaba katılmaz (Özer, 2016). Bilgisayarların keşfinden sonra *Ab-initio* yöntemlerin hesaplanmasında bilgisayar programları

kullanılır. Bunun sebebi çok parçacıklı sistemler için kuantum kimyasal hesaplamaların çok karmaşık ve uzun olmasıdır. Pratikte çözülemeyen denklemlerin bilgisayar programları ile yaklaşımlar yapılarak etkili çözümleri elde edilir. Kuantum kimyasal hesaplama yapan programlardan bazıları: Gaussian, Vasp, , Mopac, Ampac, Games(us), Hyperchem, Molcas, Castep, Cp2k, Pupil, Avagadro olarak verilebilir. *Ab-initio* yöntemler ile yapılan hesaplamaların sonuçları diğer yöntemlere göre deneysel verilerle oldukça uyumludur.

### 5.1.1 Hartree-Fock Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin çözümünü kolaylaştırmak için Douglas Hartree'nin 1928 yılında geliştirdiği bir yöntemdir. Born-Oppenheimer yaklaşımını temel alır. Born-Oppenheimer yaklaşımında, çok parçacıklı bir sistemdeki atom çekirdekleri durgun kabul edilir ve çekirdeğin kinetik enerjisini veren terim sıfır olur. Durgun bir çekirdeğin çekirdek-çekirdek potansiyeli de sabit olur. Bu kabullenme ile Schrödinger denkleminin karmaşıklığı azalır. Çekirdeğin etkisi ihmal edildiği için denkleme elektronik Schrödinger denklemi, Hamiltonien operatörüne de elektronik Hamiltonien denir. Bu yaklaşımla denklem 5.3 yeniden yazılırsa;

$$\hat{T}_n = 0 \text{ ve } \hat{V}_{nn} = \text{sabit}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (5.5)$$

Denklem (5.5) elde edilir. Bu denklemi biraz açarsak;

$$\hat{H}_e = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] + \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \quad (5.6)$$

Bu haliyle bile denklem çözülemeyecek kadar karmaşıktır. Bu karmaşıklığın sebebi elektron-elektron etkileşim potansiyelidir. Çok parçacıklı sistemlerde bu potansiyel için denkleme çok fazla terim eklenir (yaklaşık  $10^{20}$  tane) ve denklem çözülemeye hale gelir. Hartree, Schrödinger denkleminin çözümünü biraz daha kolaylaştırmak için iki yaklaşımda bulunur.

Birinci yaklaşımda; atomik orbitaller yerine moleküler orbitaller kullanılır. Her bir elektron moleküler orbitalde iki potansiyelin ortak etkisinde hareket eder. Bunlardan biri çekirdeğin sabit kabul edilen potansiyeli, diğeri de elektronlar arası etkileşmelerden oluşan ortalama bir potansiyeldir. Hartree, sistemdeki tüm elektronların ortalama bir potansiyel oluşturduğunu ve her bir elektronun bu ortak potansiyelde diğerlerinden bağımsız olarak hareket ettiğini kabul eder (Hartree 1928). Bu potansiyele Hartree potansiyeli  $[V_i(r_i)]$  denir ve Hamiltonien operatöründe  $V_{ee}$  yerine yazılır.

$$\hat{H}_e = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N V_i(r_i) \right] + \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \quad (5.7)$$

Hartree ilk yaklaşımda elektronların enerjisini bağımsız olarak ele almıştı. İkinci yaklaşımda sistemi oluşturan elektronlar için ayrı ayrı dalga fonksiyonu tanımlamış ve elektronların hareketlerinin birbirinden bağımsız olduğunu kabul etmiştir. Sistemi temsil eden dalga fonksiyonu, elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilir.

Bir sistemi temsil eden zamandan bağımsız dalga fonksiyonu;  $\Psi(\vec{r})$  şeklinde tanımlanır. Burada  $(\vec{r})$  konum vektörüdür. N parçacıklı bir sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (5.8)$$

Hartree'nin ikinci yaklaşımına göre; bir elektronun dalga fonksiyonunu  $\Phi(\vec{x})$  ile gösterirsek ( $x$  : spin serbestlik derecelerini içeren genelleştirilmiş bir koordinattır), sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\vec{x}) = \Phi(\vec{x}_1) \cdot \Phi(\vec{x}_2) \cdot \Phi(\vec{x}_3) \dots \dots \Phi(\vec{x}_N) = \prod_{i=1}^N \Phi(\vec{x}_i) \quad (5.9)$$

Şeklinde yazılır. Bir elektronun dalga fonksiyonu aynı zamanda elektronun bulunduğu orbitalin de dalga fonksiyonudur.  $\Phi(\vec{x})$ ' ye orbital dalga fonksiyonu da denir.

Hartree yaklaşımı az elektronlu sistemler için kabul edilebilir sonuçlar elde etmiştir. Bu yaklaşımdaki en büyük eksiklik hesaplamalara değiş-tokuş ve  $V_{ee}$  enerjilerinin dahil edilmemesidir. Elektronlar spini olan parçacıklardır. Bir elektron iki farklı spine sahip olabilir. Pauli dışarılama ilkesine göre; iki elektronun kuantum sayıları birbirinin aynı olamaz. Pauli, bir elektronu temsil eden temel hal dalga fonksiyonunun, elektronunun spinine göre antisimetrik olması gerektiğini söyler. Yani elektronun spini değiştiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirir. Bu durumda dalga fonksiyonuna spin değişkenleri de eklenmelidir. Elektronun, spin değişiminden kaynaklanan iki farklı enerji durumuna değiş-tokuş enerjisi denir.

Vladimir Fock, Hartree yaklaşımına bir permütasyon operatörü ekledi. Böylece değişkenlerden biri değiştiğinde orbital fonksiyonu işaret değiştirir yani antisimetrik (Fock 1930). İki elektronlu bir sistemi ele alırsak, sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\vec{x}) = \Phi(\vec{x}_1) \cdot \Phi(\vec{x}_2) \quad (5.10)$$

Şeklinde yazılır. Fonksiyona Permütasyon operatörünü uygularsak;

$$\hat{P}_{12} \Psi(\vec{x}) = \Phi_1(\vec{x}_1) \cdot \Phi_2(\vec{x}_2) = - \Phi_1(\vec{x}_2) \cdot \Phi_2(\vec{x}_1) \quad (5.11)$$

Antisimetrik iki denklem elde edilir. Fock, antisimetrik dalga fonksiyonlarının çözümü için integrasyon yerine Slater determinantını kullandı.

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = c [ \Phi_1(\vec{x}_1) \cdot \Phi_2(\vec{x}_2) - \Phi_1(\vec{x}_2) \cdot \Phi_2(\vec{x}_1) ] \quad (5.12)$$

c : normalizasyon sabiti

$$\Psi = c \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{x}_1) & \Phi_2(\vec{x}_1) \\ \Phi_1(\vec{x}_2) & \Phi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \quad (5.13)$$

N elektronlu bir sistem için;

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{x}_1) & \Phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \Phi_N(\vec{x}_1) \\ \Phi_1(\vec{x}_2) & \Phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \Phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Phi_1(\vec{x}_N) & \Phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \Phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (5.14)$$

Hartree - Fock denklemi varyasyonel bir denklemdir. Burada varyasyon yöntemi enerjii minimize etmekte kullanılır. Denklemi çözmek için C. Clemens ve J. Roothaan tarafından bir bilgisayar programı geliştirildi (Roothaan 1951). Böylece denklem, kısa sürede ve hatasız bir şekilde çözülebilmektedir. Bu şekilde çok parçacıklı sistemler için deneysel verilere çok yakın sonuçlar elde edilmektedir. Hartree - Fock yaklaşımının eksik yönü kolerasyon enerjisinin ihmal edilmesidir.

### 5.1.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Schrödinger denkleminde, bir sistemi tanımlamak için o sistemdeki tüm parçacıkların tek tek dalga fonksiyonları tanımlanır ve bu fonksiyonların matematiksel olarak ortak çözümü amaçlanır. Tanımlanan denklem teorik olarak sisteme ait tüm özellikleri açıklanabilir kılar ancak parçacık sayısı arttıkça tanımlanan fonksiyonların matematiksel çözümü imkânsızlaşır. Bunun sebebi ise, Schrödinger denkleminde bir fonksiyonun, üç boyutlu konum ve zaman olarak dört değişkeni vardır. Her parçacık için bu değişkenler farklı değer alır. İşte bu durum Schrödinger denklemini çözülemeye hale getirir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ( DFT, Density Functional Theory ), aslında bir kaç yaklaşımın, zamanla birbirini temel alarak geliştirilmesi ile ortaya çıkmıştır. İlk olarak 1927 yılında Thomas ve Fermi birbirlerinden ayrı ama ortak bir mantık ile Schrödinger denkleminin çözümünü kolaylaştırmak için, dalga fonksiyonlarının yerine elektron yoğunluğu fonksiyonellerinin kullanılabileceği yaklaşımında bulundular (Thomas, 1927). Burada fonksiyonel; matematiksel olarak fonksiyonun fonksiyonu demektir. Yani elektron yoğunluğu fonksiyonunun fonksiyonu, elektronların toplam enerjisini verir.

Örneğin elektron yoğunluğunu veren fonksiyonu yazalım;

$$\text{Elektron yoğunluğu} = \rho(r) = \rho(x, y, z) \quad (5.15)$$

Bu fonksiyonun tekrar fonksiyonunu alırsak enerji fonksiyonunu elde ederiz;

$$\text{Enerji fonksiyonu} = E(\rho) = F[\rho(x, y, z)] \quad (5.16)$$

Denklem 5.16'daki enerji ifadesi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Sistemdeki parçacık sayısı artsa bile bu işlemler, sistemi tanımlayan konum parametrelerini değiştirmez ve matematiksel olarak çözülebilir denklemler elde etmemizi sağlar.

Uzun bir aradan sonra 1964 yılında Hohenberg ve Kohn, Thomas-Fermi modelini baz alarak, bir sistemin toplam enerjisini, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak tanımlamıştır (Hohenberg ve Kohn, 1964). Hohenberg ve Kohn modelinin en büyük eksikliği, sistemin değiş-tokuş ve etkileşim enerjileri hesaba katılmamıştır. Kohn-Sham yaklaşımı ile değiş-tokuş ve etkileşim enerjileri de eklenerek teori son şeklini almıştır (Kohn ve Sham, 1965). Kohn-Sham (KS) yaklaşımı ile bir sistemin toplam enerjisi denklem 5.17'deki gibi verilir (Cohen, 2012).

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5.17)$$

Burada elektronların toplam kinetik enerjisi;

$$\begin{aligned} T_s[\rho] \\ = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \end{aligned} \quad (5.18)$$

$\phi_i$  = bir elektronun KS orbital kümesi

Sistemin elektron yoğunluğu;

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (5.19)$$

Çekirdek-elektron etkileşim potansiyeli;

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr \quad (5.20)$$

Burada dış çekirdeklerden kaynaklanan potansiyel;

$$v(r) = - \sum_A (Z_A / |r - R_A|) \quad (5.21)$$

Elektron-elektron itme potansiyeli;

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (5.22)$$

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri;

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - J[\rho] \quad (5.23)$$

Kohn-Sham yaklaşımı ile elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri kullanılarak sistemin enerji değerleri doğru olarak hesaplanabilir. Fonksiyonun minimum değeri sistemin taban durum enerjisini verir. Günümüzde DFT hesaplamaları bilgisayar programları kullanılarak çok hızlı ve ekonomik bir şekilde yapılmaktadır. Ayrıca diğer *Ab-initio* yöntemlere göre daha kesin sonuçlar verir. DFT ile çok büyük moleküllerin enerji değerleri kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Bu yüzden en çok tercih edilen hesaplama yöntemidir.

### 5.1.3 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Çok parçacıklı sistemler yapı ve davranış olarak karmaşık sistemlerdir. Sistemdeki tüm parçacıklar birbiri ile etkileşim içindedir. Ayrıca sistemi oluşturan parçacıkların davranışları dış etkilere bağlı olarak değişir. Tüm bunları dikkate

aldığımızda, HF ve DFT gibi teoriler tek başına sistemin tüm özelliklerini (enerji, titreşim, yapısal vb. ) açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Çünkü her bir yöntem hesaplama yaparken farklı parametreleri ele alır. Bu duruma açıklık getirmek için karma teoriler geliştirilmiştir. Lee, Yang ve Parr, etkileşim enerjilerini içeren bir fonksiyonel tanımlamıştır (Lee ve diğ. 1988). Becke, bu fonksiyoneli kendi geliştirdiği üç aşamalı hibrit fonksiyonellerle birleştirerek B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisini oluşturmuştur (Becke, 1993). B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi, HF ve DFT'nin enerji ifadelerinin tek bir enerji ifadesinde kullanılması ile oluşmuştur. Sonuç olarak bir molekülün toplam elektronik enerjisini veren bağıntı (Bahat, 2000):

$$E_{B3LYP} = E_v + E_j + E_{B3LYP}^{xc} \quad (5.24)$$

$E_v$  = çekirdek-elektron ve çekirdekler arası etkileşim enerjileri

$E_j$  = elektronlar arası etkileşim enerjileri

$E_{B3LYP}^{xc}$  = B3LYP değiş-tokuş ve etkileşim enerjisi

#### 5.1.4 Moleküler Orbital Teorisi

Bir atomda elektronun bulunma olasılığının en fazla olduğu katmanlara orbital denir. Atoma ait elektronlar atom çevresinde sahip oldukları enerjiye göre aynı orbitalde veya farklı orbitallerde bulunurlar (Ölmez, 2008).

Molekül orbital teorisi, RS Mulliken ve F. Hund tarafından 1927 yılında geliştirilmiştir. Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken, atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmadan önce atomlarda bulunan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluştururlar. Molekül bir kez oluştuğundan sonra atomik orbitaller molekül orbitallerine dönüşür. Molekül orbitallerininin oluşması için atomların uygun simetri ve enerjide olmaları gerekir. Molekül orbitalleri  $\sigma$ ,  $\pi$  ve  $\delta$  gibi sembollerle gösterilir. Elektronlar moleküler orbitallere yerleştirilirken, atomik orbitallerde olduğu gibi Aufbau İlkesi, Pauli ve Hund kuralları geçerlidir (Sajan ve diğ. 2011).

#### 5.1.4.1 Temel Baz Setleri

Birbirinden ayrı fiziksel sistemler matematiksel olarak lineer bir kombinasyon şeklinde yazılabilir (Huheey 1997). Bu yaklaşıma göre moleküler orbitallerin dalga fonksiyonları, atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu (LCAO) şeklinde yazılabilir.

Moleküler orbitallerin fiziksel özelliklerini belirlemek için LCAO yaklaşımına göre bazı orbital tanımları yapılmıştır. Bunlardan ilki Slater tipi orbitallerdir (STO). Bu yöntem atomu küresel kabul eder ve dalga fonksiyonu küresel koordinatlarda tanımlanır. Sadece tek elektronlu ve tek protonlu sistem için hesaplanabilir niteliktedir. Çünkü atom büyüdükçe kullanılan fonksiyonun integrasyonu imkansızlaşır. Bir diğer yöntem de Gaussian tipi orbitaller (GTO)'dir. Bu yöntemde Gauss fonksiyonları kullanılır. Dalga fonksiyonu kartezyen koordinatlarda tanımlanmıştır. GTO'da fonksiyon çözümleri yapılabilmektedir fakat elde edilen sonuçlar orbitalleri tanımlamakta yetersiz kalır (Bayrakdar, 2015).

Her iki yönteminde avantajları ve deavantajları vardır. İki yöntemi birlikte kullanmak çözümü kolaylaştırmış ve basit çözümlere olanak sağlamıştır. İki yöntemin birlikte kullanılmasına "SET" denir.

**Minimum Baz Setleri;** Atomik orbitaller için tanımlanan Gauss fonksiyonları STO yöntemi ile çözülür. Basit yapılı küçük moleküller için yaklaşık sonuçlar verir. Büyük moleküller için kullanışlı değildir(Davidson ve Feller, 1986). Bu baz setlerini tanımlamak için bazı kısaltmalar kullanılır. Örneğin;

STO-nG : n tane Gauss fonksiyonu STO yöntemi ile çözülmüştür. Burada fonksiyon sayısını orbital sayısı belirler.

STO-3G : Tek atomik orbital için üç Gauss fonksiyonunun lineer çözümü gerekir, 2 elektron ve 1 çekirdek etkileşimi için.

**Bölünmüş Valans Baz Seti;** Atomik orbitaller iç orbitallere ayrılarak her orbital için ayrı Gauss fonksiyonları tanımlanır. Fonksiyon sayısı arttırılarak daha büyük orbitaller elde edilir. Böylece moleküler orbitaller için esnek bir yapı tanımlanmış olur(Frisch, 1998).

k-lmnG : Her AO için k tane Gauss fonksiyonu, her iç valans orbitali için 1 tane Gauss fonksiyonu, iki dış valans orbitali için m ve n tane Gauss fonksiyonu tanımlanır.

6-31G : 6 tane atomik orbitaller için, 3 tane iç valans orbitalleri için ve 1 tane dış valans orbitali için Gauss fonksiyonu tanımlanmıştır.

**Polarizasyon Baz Seti;** Buraya kadar kullanılan yöntemlerde, moleküler orbitalleri tanımlamak için atomik orbitallerin küresel yapısı kullanılmıştır. Ancak moleküler orbitaller küresel yapıda değildir. Çünkü moleküldeki atomlar birbirlerinin elektronik yapısı ile etkileşim halindedir ve bu durum onların küresel yapılarını bozar yani polarize olurlar. Bu etkiyi hesaba katmak için açısız momentum sayıları büyük orbital fonksiyonları tanımlanmıştır. Örneğin geçiş metalleri için f orbital fonksiyonları ve ağır atomlar için d orbital fonksiyonları. Ayrıca hidrojen atomu için de p orbital fonksiyonları tanımlanmıştır.

6-31G(d) = 6-31G\*: d orbital fonksiyonları eklenmiştir.

6-31G(d,p) = 6-31G\*\*: d ve p orbital fonksiyonları eklenmiştir.

#### 5.1.4.2 HOMO-LUMO Moleküler Orbitalleri

Moleküler orbital enerji diyagramları, molekülün kimyasal özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Moleküller arasındaki kimyasal tepkimeler genellikle elektron alış verişi ile gerçekleşir.

**HOMO (highest occupied molecular orbitals):** Bir moleküle ait en dolu orbital, tüm enerji katmanlarında elektron bulunduran orbital demektir.

**LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals):** Bir moleküle ait en boş orbital, en az elektron bulunduran orbital demektir.

Her moleküler orbitalin bir enerji değeri vardır. HOMO - LUMO enerji değerleri farkı molekülün kararlılığı hakkında bilgi verir (Bayrakdar, 2015). HOMO-LUMO enerji farkının büyük olması o molekülün ne kadar kararlı bir yapıda olduğunu göstergesidir. HOMO-LUMO enerji farkının küçük olması molekülün tam olarak kararlı olmadığını ve tepkimeye kolayca girebileceğini göstermektedir. Bu bilgiler kullanılarak;

Gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji = iyonlaşma potansiyeli;

$$I = - E_{\text{HOMO}} \quad (5.25)$$

Gaz fazındaki moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanan elektron ilgisi;

$$A = - E_{\text{LUMO}} \quad (5.26)$$

Moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden elektronegatiflik değeri;

$$\chi = (I+A)/2 \quad (5.27)$$

Molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan kimyasal yumuşaklık;

$$\sigma = 1/2\eta \quad (5.28)$$

Molekül içerisindeki yük transferinin bir ölçüsü kimyasal sertlik değeri;

$$\eta = (I-A)/2 \quad (5.29)$$

hesaplanabilir.

Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitalleri kullanılır. Sınır orbitallerden kasıt; HOMO ve LUMO'dur. Kimyasal reaksiyonlarda HOMO bir elektron vericisi gibi, LUMO bir elektron alıcısı gibi davranır. Bir molekül başka bir molekülle reaksiyona girerse ya kendi HOMO'su ile diğer molekülün LUMO'su veya kendi LUMO'su ile diğer molekülün HOMO'su etkileşim gösterecektir (Erdem, 2007).

## 5.2 Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, hesaplamaları kuantum mekaniksel yöntemlere dayalı yapar. Hesaplama yapılırken, sadece valans elektronları dikkate alınır ve moleküler orbitallerin küresel simetrik yapıda olduğu kabul edilir. Yarı deneysel yöntemlerde Coulomb ve değiş-tokuş etkileşim integralleri çözülmez. Bunun yerine deneysel parametreler kullanılır. Doğru sonuçlar elde etmek için, deneylerde çok hassas ölçümler yapılmalıdır. Yarı deneysel yöntemler ile Schrödinger denklemini çözmek için, sisteme uygun deneysel parametreler kullanıldığında çok iyi sonuçlar elde etmek mümkündür.

Yarı deneysel hesaplamalar, organik kimyada orta büyüklükteki moleküllerin tanımlanmasında oldukça başarılı olmuştur. Ayrıca yüzlerce atomdan oluşan büyük sistemlerin özelliklerinin incelenmesinde bir öngörü sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Bayrakdar, 2015). Literatürde öne çıkan yarı deneysel yöntemlerden bazıları şunlardır;

- MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap)
- AM1 (Austin Model )
- PM3 (Parametric Model 3)
- PM5 (Parametric Model 5)

### 5.3 Gaussian Programı

Carnegie Mellon Üniversitesi (Pennsylvania)'nde profesör olan John Pople'nin Slater tipi yörüngeler yerine Gauss tipi yörüngeleri kullanması ile geliştirilen bir bilgisayar yazılımıdır. Pople ve arkadaşları sınırlı imkânlarla sahip bilgisayarlarla 1970 yılında Gaussian programının ilk sürümü olan "Gauss 70" i yayınladı. Kısa sürede nerdeyse bütün laboratuvarlarda kullanılmaya başlandı (Carnegie, 2009). Çeşitli zamanlarda güncel sürümleri yayınlanan programın son sürümü Gaussian16'dır. Programın güncel sürümleri ile çok karmaşık yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri hesaplanabilmektedir. Bu tez çalışmasında Gaussian09W sürümü kullanılmıştır.

### 5.4 Gaussian View 5.0 Programı

Gaussian09W programı ile eşgüdümlü çalışabilen bir simülasyon ve grafik yazılımıdır. Gaussian View 5.4 ile üç boyutlu moleküler tasarımlar yapılabilir. Tasarlanan moleküller farklı açılardan üç boyutlu olarak gözlemlenebilir ve molekül üzerinde istenilen değişiklikler yapılabilir. Moleküllerin HOMO-LUMO orbitalleri üç boyutlu olarak görselleştirilebilir. Gaussian09W ile yapılan hesaplamalardan elde edilen verilerin grafikleri oluşturulabilir.

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

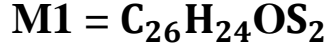
M1 ve M2 moleküllerinin yapısal ve elektronik özelliklerini belirlemek için; Gauss View 5.0 görüntüleme programı ve Gaussian 09 programı ile moleküllerin görüntüleme ve optimizasyon işlemleri yapıldı. Spektroskopik hesaplamalara geçilmeden önce yapılan optimizasyon işleminde DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanıldı. Moleküllere ait yapısal parametreler; bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar hesaplandı. Bu verilerle karşılaştırmalı tablolar oluşturuldu, korelasyon grafikleri çizildi, titreşim frekansları hesaplandı FT-IR spektrum analizleri yapıldı, PED işaretlemeleri yapıldı ve tablolar oluşturuldu. FT-IR grafikleri çizildi ve parmak izi bölgeleri belirlendi.

M1 ve M2 moleküllerinin UV-Vis spektrum analizleri yapıldı, grafikleri çizildi ve HOMO-LUMO enerji değerleri hesaplandı. Gaussian 09 ve Gauss View 5.0 programları ile üç boyutlu HOMO-LUMO orbital analizleri yapıldı. Yapılan analizler sonucunda moleküllerin HOMO ve LUMO enerjileri belirlendi. Bu enerji değerleri kullanılarak moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri farkı ( $\Delta E$ ), iyonizasyon potansiyeli (I), elektron İlgisi (A), elektronegatiflik ( $\chi$ ), kimyasal yumuşaklık ( $\sigma$ ) ve kimyasal sertlik ( $\eta$ ) gibi elektronik özellikleri belirlendi. HOMO-LUMO boşluğu enerji değeri hesaplandı.

M1 ve M2 moleküllerinin NMR spektrum analizleri yapıldı.  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  değerleri belirlendi, tabloları oluşturuldu ve deneysel verilerle karşılaştırma yapmak için korelasyon grafikleri çizildi. Deneysel verilerle teorik verilerin oldukça uyumlu olduğu görüldü. Sonuç olarak teorik hesaplama yöntemleri sadece kolay ve hesaplı olduğu için tercih edilmiyor, gerçek verilerle uyumlu olmaları da tercih sebeplerinden biridir.

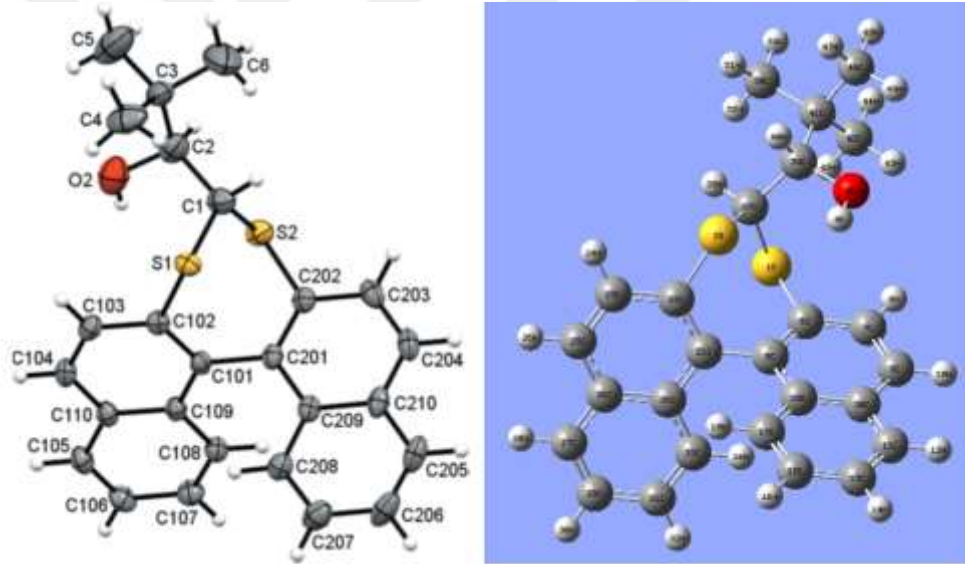
## 6.1 M1 Molekülüne Ait Bulgular

### 6.1.1 M1 Molekülünün Yapısal Özellikleri



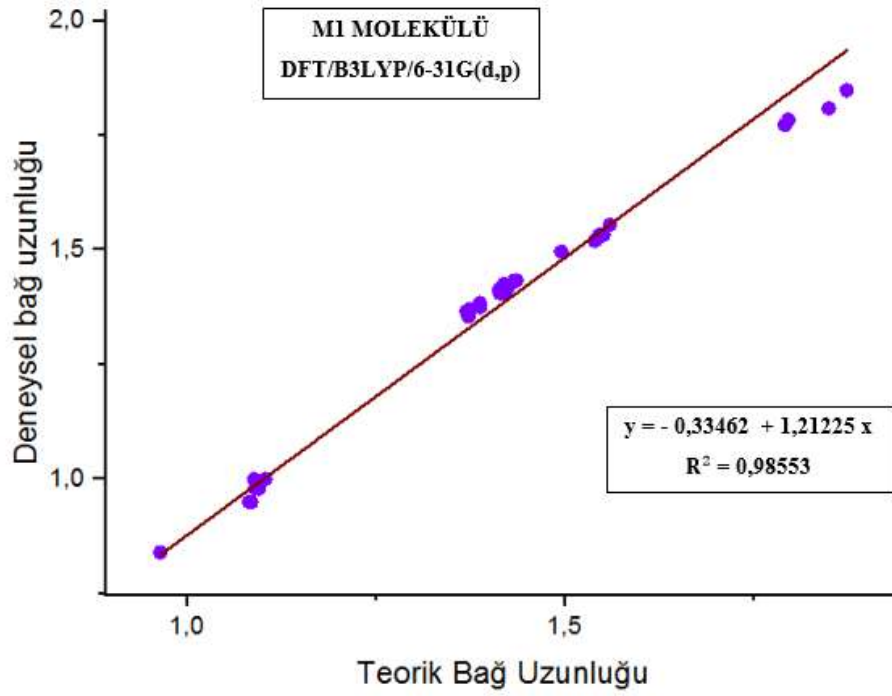
**dinaphtho[2,1-d:1,2-f][1,3]dithiepin-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol**

M1 molekülü; iki naftalin ve üç metil grubu içeren atropizomer aromatik bir bileşiktir (Beare ve diğ, 2023). Moleküle ait teorik hesaplamalar sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar tablo şeklinde “EKLER” kısmında verilmiştir. Şekil 6.1’de M1 molekülünün Gaussian09 ve Gauss View5.0 programı ile yapılan optimize üç boyutlu simülasyonu görülmektedir.



**Şekil 6.1:** M1 molekülüne ait deneysel (solda) ve teorik DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile yapılan (sağda) üç boyutlu molekül simülasyonu

M1 molekülünde 26 adet karbon (C), 24 adet hidrojen (H), bir adet oksijen (O) ve 2 adet kükürt (S) olmak üzere toplam 53 adet atom vardır. Molekülde teorik olarak 58 adet bağ uzunluğu hesaplanmıştır. Deneysel verilerdeki bağ uzunluğu 57 adettir. Aradaki bu farkın sebebi; normalde kimyasal olarak bağ yapmamış S1-H45 atomları arasındaki mesafenin kısa olmasından dolayı hesaplama programı tarafından bağ olarak algılanmıştır. M1 molekülünün bağ uzunluklarına ait deneysel ve teorik verilerin korelasyon grafiği Şekil 6.2’de verilmiştir.



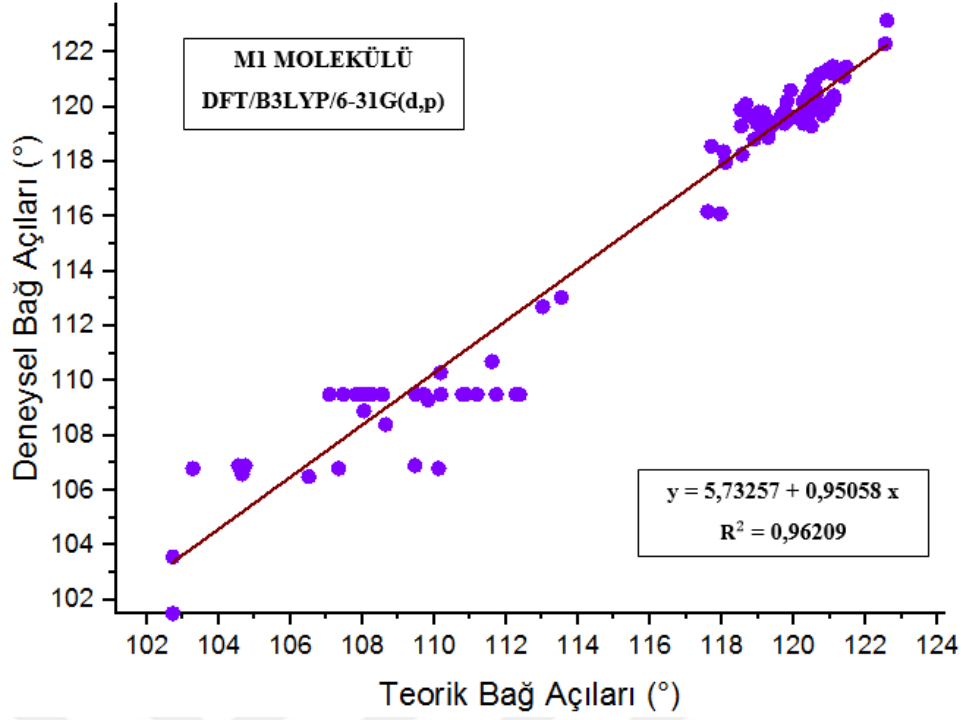
Şekil 6.2: M1 molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış teorik ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği

M1 molekülünün teorik olarak hesaplanan atomlar arası bağ uzunlukları ile deneysel olarak hesaplanan bağ uzunlukları karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiğine göre ;  $y = a + bx$  denklemi ( a ve b fit sabitleri) ve korelasyon aşağıdaki gibi oluşmuştur.

$$y = - 0,33462 + 1,21225 x , R^2 = 0,98553$$

$R^2 = 0,98553$  korelasyon değeri çok yüksektir. Bu sonuç teorik veriler ile deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.

M1 molekülünde teorik olarak 102 adet bağ açısı hesaplanmıştır, deneysel verilerde bağ açısı 99 adettir. Bu farklılığın, bağ uzunluklarında olduğu gibi S1-H45 atomlarının arasındaki mesafenin kısa olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. M1 molekülünün bağ açılara ait deneysel ve teorik verilerin korelasyon grafiği Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3: M1 molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış teorik ve deneysel bağ açılarının korelasyon grafiği

M1 molekülünün teorik olarak hesaplanan atomlar arası bağ açıları ile deneysel olarak hesaplanan bağ açıları karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiğine göre;  $y = a + bx$  denklemi ( a ve b fit sabitleri) ve korelasyon aşağıdaki gibi oluşmuştur.

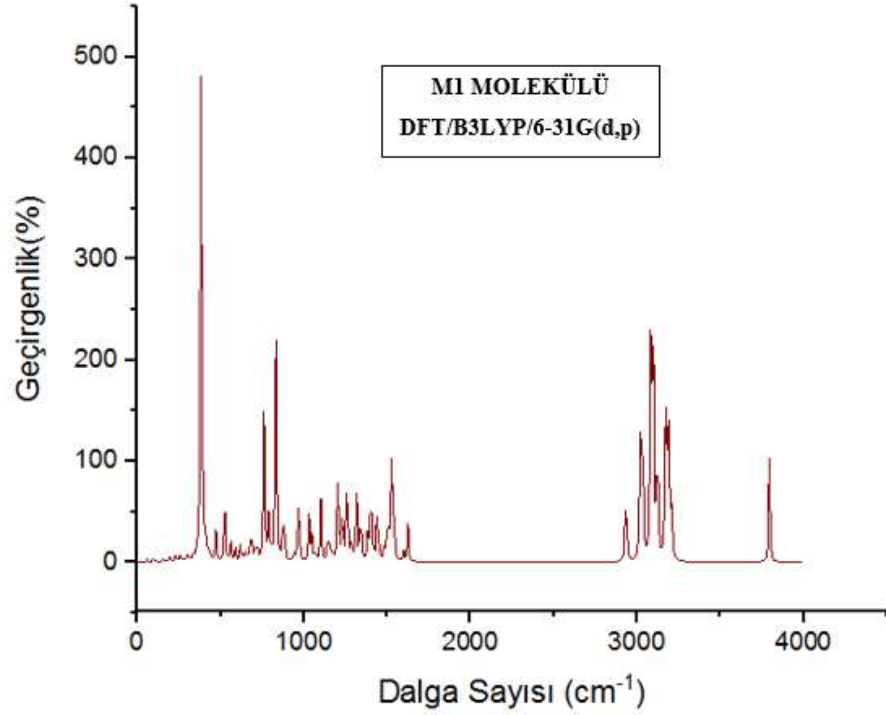
$$y = 5,73257 + 0,95058 x , R^2 = 0,96209$$

$R^2 = 0,96209$  korelasyon değeri çok yüksektir. Bu sonuç teorik veriler ile deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.

### 6.1.2 M1 Titreşim Spektroskopi Analizi (FT-IR)

M1 molekülünün titreşim spektroskopi analizi DFT/B3LYP ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı. Moleküle ait titreşim frekansları dalga sayısına çevrilerek soğurma grafiği çizildi (Şekil 6.4). Molekülün parmak izi frekans aralığı belirlendi. VEDA 4 programı ile moleküldeki atom ve fonksiyonel grupların titreşim özelliklerini veren PED işaretlemeleri yapıldı. Gerilme ( $\nu$ ), açı bükülmesi ( $\delta$ ), düzlem dışı açı bükülmesi ( $\gamma$ ) ve burulma ( $\tau$ ) titreşimleri parametrik olarak Tablo

6.1’de gösterilmiştir. M1 molekülüne ait deneysel FT-IR spektrum verileri bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.



Şekil 6.4: M1 molekülünün FT-IR spektrum dalga sayısı – geçirgenlik grafiği

M1 molekülünün FT-IR spektrum dalga sayısı – geçirgenlik grafiğinde 2880-3850 cm<sup>-1</sup> aralığında grup frekansları bulunmaktadır. Tablo 6.1 de bu dalga sayısı aralığında geçirgenliğin % 50’nin üzerinde olduğu görülmektedir. Grafikte 75 – 1695 cm<sup>-1</sup> aralığı molekülün parmak izi bölgesidir. Bu aralıkta moleküle has titreşim frekansları bulunmaktadır. Literatürde bulunan titreşim frekansları (Şekil 4.7) ile M1 molekülünün parmak izi bölgesi titreşim frekanslarının uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 6.1).

**Tablo 6.1:** M1 molekülüne ait FT-IR dalga sayıları, frekans değerleri ve PED işaretleme

DFT/B3LYP/6-31G(d,p)					Mod Türler
Mod	Dalga Sayısı( $\text{cm}^{-1}$ ) (Ölçeksiz)	Dalga Sayısı( $\text{cm}^{-1}$ ) (Ölçekli)	IR	Parmak izi ve grup frekansları	İşaretleme [PED]>10%
1	20,18	19,39298	0,1009	20,18	$\tau$ CCCS(64)
2	29,33	28,18613	0,1723		$\tau$ CCCS(26) + $\gamma$ SCCC(22)
3	43,01	41,33261	0,2144		$\tau$ CCCC(24)
4	58,72	56,42992	0,5828		$\tau$ CCCS(34)
5	60,99	58,61139	0,1927		$\tau$ CCCC(38) + $\gamma$ SCCC(10)
6	69,28	66,57808	0,047		$\tau$ CCC(29)
7	94,93	91,22773	1,1641	94,93	$\tau$ CCCS(50)
8	113,12	108,70832	0,2635		$\delta$ CCS(20)
9	150,46	144,59206	0,6918		$\tau$ CCCC(18)
10	154,96	148,91656	0,4794		$\delta$ CCS(20)
11	159,06	152,85666	0,2138		$\tau$ CCCC(19)
12	176,82	169,92402	0,4159		$\delta$ CCC(27)
13	195,39	187,76979	2,0636		$\gamma$ OCCC(10) + $\gamma$ CSSC(11)
14	212,43	204,14523	0,0191		$\tau$ HCSC(17) + $\tau$ HCCC(23)
15	225,49	216,69589	1,4899		$\tau$ CCCC(12)
16	231,85	222,80785	1,278		$\tau$ CCCC(10) + $\gamma$ CCCC(16)
17	244,63	235,08943	0,2224		$\delta$ SCC(37)
18	254,72	244,78592	1,9365		$\delta$ CCC(23) + $\tau$ HCCC(18)
19	268,38	257,91318	0,3767		$\tau$ HCSC(12) + $\tau$ HCCC(46)
20	282,66	271,63626	0,3675		$\delta$ CCC(14) + $\gamma$ CSSC(10)
21	298,99	287,32939	2,3932		$\delta$ CCC(24) + $\tau$ HCCC(17) + $\gamma$ CSSC(10)
22	313,1	300,8891	0,5181		
23	330,33	317,44713	0,0904		$\delta$ SCC(15)
24	335,55	322,46355	1,4431		$\gamma$ SCCC(11)
25	358,34	344,36474	2,8496		$\delta$ CCC(28) + $\gamma$ CSSC(15)
26	365,18	350,93798	0,3339		$\delta$ CCC(12)
27	377,35	362,63335	9,0617		$\nu$ SC(18)
28	382,99	368,05339	141,8827	382,99	$\tau$ HOCC(73)
29	390,61	375,37621	6,5961		$\delta$ CCC(26) + $\gamma$ CSSC(12)
30	405,83	390,00263	7,9856		
31	420,74	404,33114	2,1075		$\gamma$ CSSC(17) + $\tau$ CCCC(20)
32	431,13	414,31593	3,5966		$\gamma$ CSSC(10) + $\tau$ CCCC(33)
33	451,6	433,9876	0,2714		$\delta$ CCC(11) + $\gamma$ CSSC(23)
34	470,52	452,16972	2,7886		$\delta$ CCC(10) + $\delta$ SCC(12) + $\tau$ CCCC(19)
35	472,73	454,29353	6,5529		$\delta$ CCC(12) + $\tau$ CCCC(12)
36	517,75	497,55775	5,6373		$\tau$ CCCC(18) + $\gamma$ SCCC(12)
37	525,47	504,97667	4,4648		
38	526,1	505,5821	8,2622		
39	527,74	507,15814	0,2377	527,74	$\tau$ CCCC(30) + $\gamma$ SCCC(16)
40	542,73	521,56353	0,5979		$\delta$ CCC(25)
41	560,32	538,46752	6,3973		$\tau$ CCCC(13)
42	586,9	564,0109	4,8767		
43	615,55	591,54355	4,5131		$\nu$ SC(42)
44	630,28	605,69908	2,1096		$\delta$ CCC(31)
45	638,96	614,04056	1,8634		$\nu$ SC(23)
46	655,37	629,81057	3,5821		$\nu$ SC(15) + $\delta$ CCC(20)
47	676,18	649,80898	7,2283		
48	685,9	659,1499	2,9775		$\nu$ CC(13)
49	690,51	663,58011	3,9566		$\nu$ CC(10)
50	710,73	683,01153	6,898		$\delta$ CCC(11)
51	723,99	695,75439	2,8565		$\delta$ OCC(11) + $\delta$ CSC(17) + $\gamma$ CSSC(11)
52	759,27	729,65847	27,5814	759,27	$\tau$ HCCC(61)
53	761,5	731,8015	18,043	761,5	$\tau$ HCCC(59)
54	785,75	755,10575	12,2274		$\nu$ CC(14)
55	792,06	761,16966	5,1671		$\nu$ CC(15)

Tablo 6.1'in devamı

56	804,59	773,21099	1,738		$\tau$ CCCC(21) + $\gamma$ CCCC(10)
57	808,32	776,79552	0,8334		$\delta$ CCC(15)
58	829,94	797,57234	31,5967	829,94	$\tau$ HCCC(60)
59	831,38	798,95618	39,276	831,38	$\tau$ HCCC(61)
60	856,71	823,29831	0,7045		$\delta$ CCC(21)
61	870,6	836,6466	6,9507		$\delta$ CCC(11)
62	875	840,875	6,3929		
63	881,2	846,8332	5,0395		$\upsilon$ CC(30) + $\tau$ HCCC(10)
64	886,76	852,17636	3,2259		$\tau$ HCCC(48)
65	887,54	852,92594	0,4749		$\tau$ HCCC(32)
66	935,97	899,46717	0,7759		$\upsilon$ CC(35) + $\tau$ HCCC(12)
67	943,75	906,94375	2,2517		$\upsilon$ CC(44) + $\tau$ HCCC(11)
68	960,1	922,6561	0,8458		$\delta$ CCC(22)
69	963,94	926,34634	8,0372		$\tau$ HCSC(10) + $\tau$ HCCC(38)
70	967,11	929,39271	0,0482	967,94	$\tau$ HCCC(58)
71	968,56	930,78616	0,2153	968,56	$\tau$ HCCC(76)
72	969,95	932,12195	15,1476		$\upsilon$ CC(26) + $\tau$ HCCC(15)
73	978,39	940,23279	0,8612	978,39	$\tau$ HCCC(56)
74	980,9	942,6449	0,2472	980,9	$\tau$ HCCC(68)
75	1000,08	961,07688	0,0645	1000,08	$\tau$ HCCC(56)
76	1001,17	962,12437	0,066	1001,17	$\tau$ HCCC(84)
77	1031,47	991,24267	15,3304	1031,47	$\upsilon$ OC(16) + $\upsilon$ CC(10) + $\tau$ HCSC(14)
78	1047,31	1006,46491	3,775	1047,31	$\upsilon$ CC(56)
79	1048,08	1007,20488	3,1932		$\upsilon$ CC(44)
80	1051,32	1010,31852	1,1085		$\tau$ HCSC(32)
81	1070,1	1028,3661	4,1574		$\upsilon$ CC(11) + $\delta$ CC(21)
82	1101,7	1058,7337	17,7956		$\upsilon$ OC(49)
83	1141,57	1097,04877	6,2968		$\upsilon$ CC(27)
84	1147,25	1102,50725	2,8092		$\upsilon$ CC(20) + $\delta$ HCC(11)
85	1159,32	1114,10652	6,2582		$\delta$ HCC(36)
86	1170,69	1125,03309	0,567		$\delta$ HCC(48)
87	1173,52	1127,75272	0,5863		$\upsilon$ CC(10) + $\delta$ HCC(43)
88	1179,88	1133,86468	0,1023	1179,88	$\delta$ HCS(68)
89	1186,03	1139,77483	0,2081	1186,03	$\delta$ HCC(50)
90	1191,2	1144,7432	0,6092		$\delta$ HCC(47)
91	1204,05	1157,09205	34,6223		$\delta$ HOC(19) + $\delta$ HCS(12) + $\tau$ HCCC(11)
92	1222,81	1175,12041	0,5906		$\upsilon$ CC(12) + $\delta$ HCC(20)
93	1231,22	1183,20242	17,0529		$\upsilon$ CC(10) + $\tau$ HCCC(11)
94	1233,4	1185,2974	0,4809		$\upsilon$ CC(10) + $\delta$ HCC(23)
95	1237,88	1189,60268	0,196		$\upsilon$ CC(11) + $\delta$ HCC(17)
96	1257,98	1208,91878	27,1281		$\tau$ HCSC(29) + $\tau$ HCCC(10)
97	1262,17	1212,94537	4,8191		$\tau$ HCSC(35)
98	1280,1	1230,1761	4,9205		$\delta$ HCC(29)
99	1292,67	1242,25587	2,0532		$\delta$ HCC(29)
100	1315,79	1264,47419	24,5816		$\delta$ HOC(24) + $\delta$ HCO(17)
101	1336,37	1284,25157	3,9548		$\upsilon$ CC(11)
102	1341,54	1289,21994	12,9274		$\delta$ CCC(10)
103	1379,3	1325,5073	2,0294		$\upsilon$ CC(30) + $\delta$ HCC(10)
104	1381,14	1327,27554	5,2213		$\delta$ HCO(28) + $\tau$ HCOH(43)
105	1387,72	1333,59892	2,5239		$\upsilon$ CC(38)
106	1388,87	1334,70407	0,3503	1388,87	$\upsilon$ CC(59)
107	1397,61	1343,10321	7,787	1397,61	$\delta$ HCH(82)
108	1400,7	1346,0727	5,4942		$\delta$ HCH(46)
109	1408,6	1353,6646	11,035		$\delta$ HOC(17) + $\delta$ HCO(18) + $\delta$ HCH(21) + $\tau$ HCOH(14)
110	1423,49	1367,97389	0,2599		$\upsilon$ CC(15) + $\delta$ HCC(14)
111	1438,61	1382,50421	22,0058	1438,61	$\delta$ HCH(60)
112	1452,6	1395,9486	0,0237		$\delta$ HCC(46)
113	1454,31	1397,59191	2,476		$\delta$ HCC(43)
114	1479,8	1422,0878	2,0148	1479,8	$\delta$ HCH(56) + $\tau$ HCCC(13)
115	1480,57	1422,82777	1,2842		$\delta$ HCC(29)

Tablo 6.1'in devamı

116	1484,17	1426,28737	0,2501		$\delta$ HCC(18)
117	1490,81	1432,66841	1,3327	1490,17	$\delta$ HCH (64)
118	1496,52	1438,15572	2,6562	1496,52	$\delta$ HCH(57)
119	1503,41	1444,77701	10,0925		$\delta$ HCH(36) + $\tau$ HCCC(12)
120	1512,37	1453,38757	7,0323	1512,37	$\delta$ HCH(68) + $\tau$ HCCC(12)
121	1525,74	1466,23614	27,7213		$\delta$ HCH(51)
122	1536,94	1476,99934	6,0323		$\nu$ CC(31) + $\delta$ HCC(13)
123	1538,59	1478,58499	14,7784		$\nu$ CC(27) + $\delta$ HCC(13)
124	1594,58	1532,39138	0,2256		$\nu$ CC(40)
125	1596,34	1534,08274	3,1574		$\nu$ CC(32) + $\delta$ CCC(10)
126	1621,71	1558,46331	0,4299		$\nu$ CC(40)
127	1623,5	1560,1835	10,8263		$\nu$ CC(40)
128	1658,27	1593,59747	0,0093		$\nu$ CC(12)
129	1659,08	1594,37588	0,2393		$\nu$ CC(33)
130	2932,93	2818,54573	28,5289	2932,93	$\nu$ CH(77) + $\delta$ SCC(22)
131	3017,98	2900,27878	19,82	3017,98	$\nu$ CH(68)
132	3023,56	2905,64116	35,2077	3023,56	$\nu$ CH(60) + $\delta$ SCC(19)
133	3033,82	2915,50102	37,5589	3033,82	$\nu$ CH(57)
134	3078,26	2958,20786	2,2898	3078,26	$\nu$ CH(83)
135	3083,43	2963,17623	54,7062	3083,43	$\nu$ CH(90)
136	3087,98	2967,54878	41,4724	3087,98	$\nu$ CH(90)
137	3098,92	2978,06212	56,4192	3098,92	$\nu$ CH(77)
138	3108,57	2987,33577	2,375	3108,57	$\nu$ CH(94)
139	3119,1	2997,4551	15,3381	3119,1	$\nu$ CH(77)
140	3124,77	3002,90397	21,6329	3124,77	$\nu$ CH(98)
141	3160,75	3037,48075	0,3957	3160,75	$\nu$ CH(87)
142	3160,85	3037,57685	0,5204	3160,85	$\nu$ CH(88)
143	3167,26	3043,73686	5,4631	3167,26	$\nu$ CH(92)
144	3167,68	3044,14048	5,4357	3167,68	$\nu$ CH(88)
145	3172,71	3048,97431	29,9749	3172,71	$\nu$ CH(76)
146	3172,78	3049,04158	4,8667	3172,78	$\nu$ CH(76)
147	3185,95	3061,69795	31,9158	3185,95	$\nu$ CH(83)
148	3186,53	3062,25533	29,6782	3186,53	$\nu$ CH(81)
149	3194,42	3069,83762	9,9142	3194,42	$\nu$ CH(90)
150	3205	3080,005	7,0686	3205	$\nu$ CH(98)
151	3206,02	3080,98522	5,8896	3206,02	$\nu$ CH(96)
152	3209,18	3084,02198	4,2554	3209,18	$\nu$ CH(99)
153	3793,82	3645,86102	31,1961	3793,82	$\nu$ CH(100)

**PED : Potansiyel Enerji Dağılımı**

$\nu$  : gerilme titreşimi,  $\tau$  : burulma titreşimi,  $\delta$  : düzlem içi bükülme titreşimi,  $\gamma$  : düzlem dışı bükülme titreşimi

### 6.1.3 M1 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopi Analizi

M1 molekülüne ait UV-Vis spektroskopi analizi, DMSO çözücü içinde TD/DFT/B3LYP ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen veriler ile dalga boyu – absorpsiyon grafiği çizildi (Şekil 6.5). Grafiğe göre maksimum absorpsiyon 275,33 nm dalga boyunda gerçekleşmiştir. Klasik kurama göre EM bir dalganın hız denklemi aşağıdaki gibi verilir;

$$c = \lambda \nu \quad (6.1)$$

$c = 3.10^8$  m/s (EM dalga hızı),  $\lambda$  : dalga boyu,  $\nu$  : dalga frekansı

Denklem 6.1'e göre dalga frekansı;

$$\nu = c / \lambda \quad (6.2)$$

M1 molekülünün UV-Vis spektroskopik analizinde maksimum absorpsiyon dalga boyu değerinin frekansını denklem 6.2'ye göre hesaplırsak;

$$(\lambda = 275,33\text{nm} = 2,7533.10^{-7}\text{m})$$

$$\nu = 3.10^8 / 2,7533.10^{-7} \cong 1,1.10^{15}\text{Hz}$$

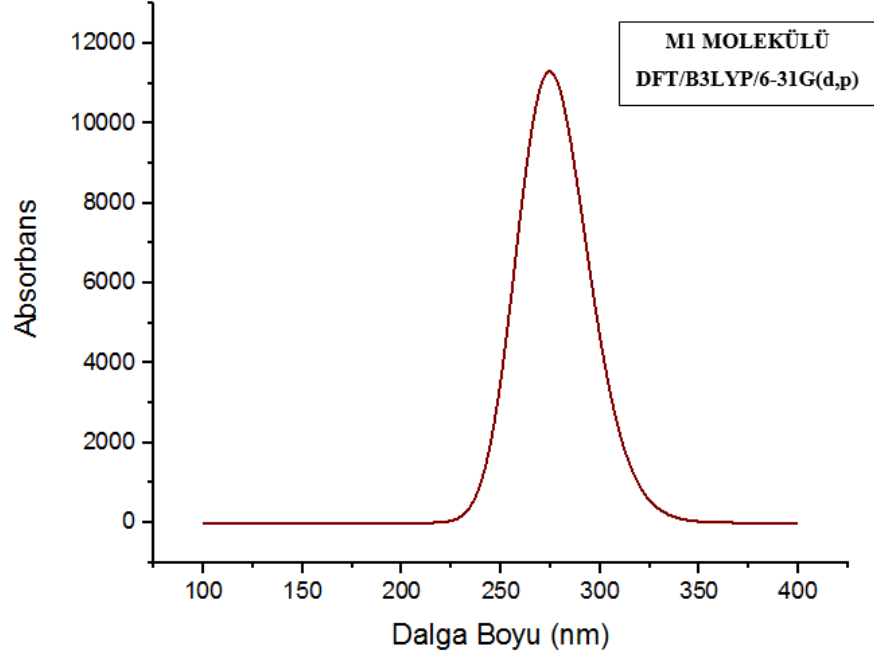
Denklem 4.1'e göre bu frekansa sahip EM dalganın sahip olduğu enerjiyi hesaplırsak;

$$E = h\nu = 6.62607015.10^{-34} \cdot 1,1.10^{15} \cong 7,2887.10^{-19}\text{joule} \cong 4,55\text{ eV}$$

$E \cong 4,55\text{ eV}$ , hesaplanan bu değer M1 molekülünün HOMO-LUMO enerji boşluğu değeridir;

$\Delta E = 4,225\text{ eV}$ 'a çok yakın bir değerdir. Bu sonuç UV-Vis spektroskopisinde uyarılan elektron geçişlerinin HOMO-LUMO orbitalleri arasında olduğunu desteklemektedir.

M1 molekülüne ait deneysel UV-Vis spektroskopi verileri bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.



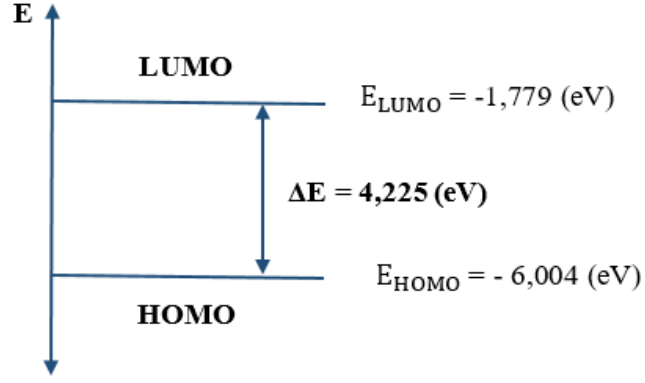
Şekil 6.5: M1 molekülü UV-Vis spektrumu dalga boyu – absorban grafikü

### 6.1.3.1 M1 Molekülünün Elektronik Özellikleri

M1 molekülünün HOMO-LUMO orbital enerjileri, UV-Vis spektrum analizleri ile belirlenmiştir. Bu enerji değerleri kullanılarak; HOMO-LUMO enerji değerleri farkı  $\Delta E$  hesaplandı (Şekil 6.6). Ayrıca  $I$ ,  $A$ ,  $\chi$ ,  $\sigma$  ve  $\eta$  değerleri hesaplandı (Tablo 6.2). M1 molekülünün deneysel HOMO-LUMO değerleri bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.

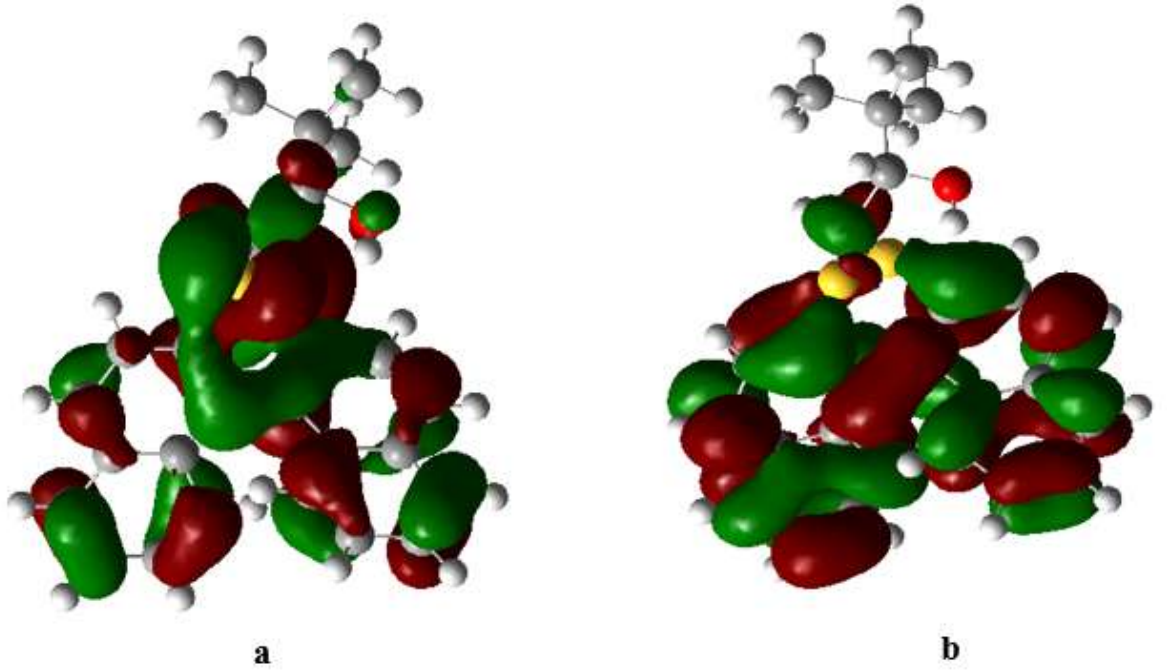
Tablo 6.2: M1 molekülünün HOMO-LUMO enerjileri

$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$I(\text{eV})$ İyonizasyon Potansiyeli	$A(\text{eV})$ Elektron İlgisi	$\chi(\text{eV})$ Elektronegatiflik	$\sigma(\text{eV})$ Kimyasal Yumuşaklık	$\eta(\text{eV})$ Kimyasal Sertlik
- 6,004	-1,779	4,225	6,004	1,779	3,892	0,237	2,112



Şekil 6.6: M1 molekülünün HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji farkı

M1 molekülünün, Gaussin 09 ve Gauss View 5.0 programları ile HOMO-LUMO üç boyutlu orbital simülasyonları yapıldı (Şekil 6.7). Simülasyondaki kırmızı bölgeler pozitif, yeşil bölgeler negatif değerlidir.



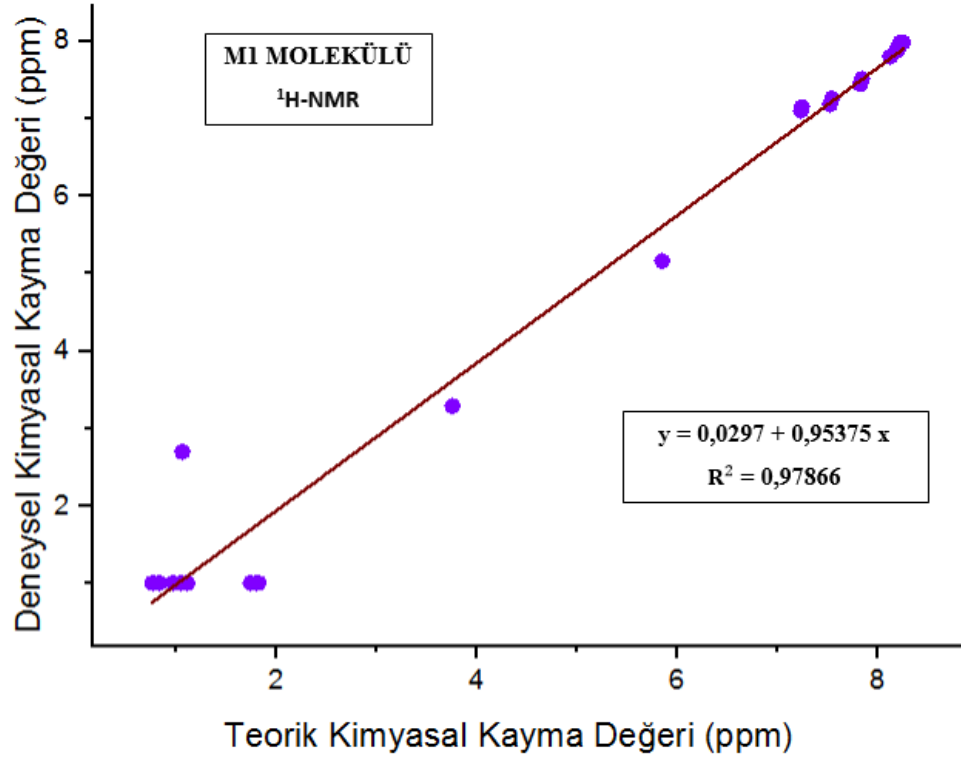
Şekil 6.7: M1 molekülünün HOMO (a), LUMO (b) üç boyutlu orbital simülasyonları

### 6.1.4 M1 NMR Spektroskopi Analizi

M1 molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  analizleri DFT/B3LYP yöntemleri ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı. Hesaplamalarda çözelti olarak dimetilsülfoksit (DMSO) kullanıldı.  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) hesaplandı (Tablo 6.3). Elde edilen sonuçlarla deneysel verileri karşılaştırmak için tablo (Tablo 6.3) oluşturuldu ve korelasyon grafikleri çizildi (Şekil 6.8 ve Şekil 6.9).

**Tablo 6.3:** M1 molekülünün teorik ve deneysel  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ )

DFT/B3LYP/6-31G(d,p)			DFT/B3LYP/6-31G(d,p)		
$^1\text{H-NMR}$			$^{13}\text{C-NMR}$		
	Teorik $\delta$ (ppm)	Deneysel $\delta$ (ppm)		Teorik $\delta$ (ppm)	Deneysel $\delta$ (ppm)
8-H	8,25	7,98	5-C	130,37	142,6
26-H	8,22	7,98	21-C	129,46	142,6
28-H	8,2	7,9	6-C	123,23	141,7
12-H	8,19	7,9	22-C	123,12	134
10-H	8,18	7,87	7-C	119,86	133
24-H	8,12	7,8	36-C	119,28	133,9
14-H	7,84	7,51	20-C	119,07	132,3
30-H	7,82	7,44	35-C	118,92	131,5
16-H	7,54	7,26	19-C	118,64	128,8
32-H	7,52	7,18	23-C	118,11	132,2
18-H	7,24	7,15	25-C	114,89	
34-H	7,23	7,1	9-C	114,32	
38-H	5,85	5,16	27-C	114,23	129,2
40-H	3,76	3,29	11-C	114,15	129
43-H	1,83	1,01	33-C	113,52	128,3
49-H	1,81	1,01	17-C	113,27	128,3
45-H	1,75	1,01	29-C	112,27	127,7
52-H	1,12	1,01	13-C	112,23	127,6
4-H	1,07	2,7	31-C	111,8	126,7
53-H	1,05	1,01	15-C	111,67	126,5
51-H	0,98	1,01	37-C	73,03	80,2
47-H	0,84	1,01	39-C	72,93	70,1
44-H	0,78	1,01	41-C	30,21	36,1
48-H	0,77	1,01	46-C	21,14	26,7
			50-C	17,36	26,7
			42-C	14,01	26,7

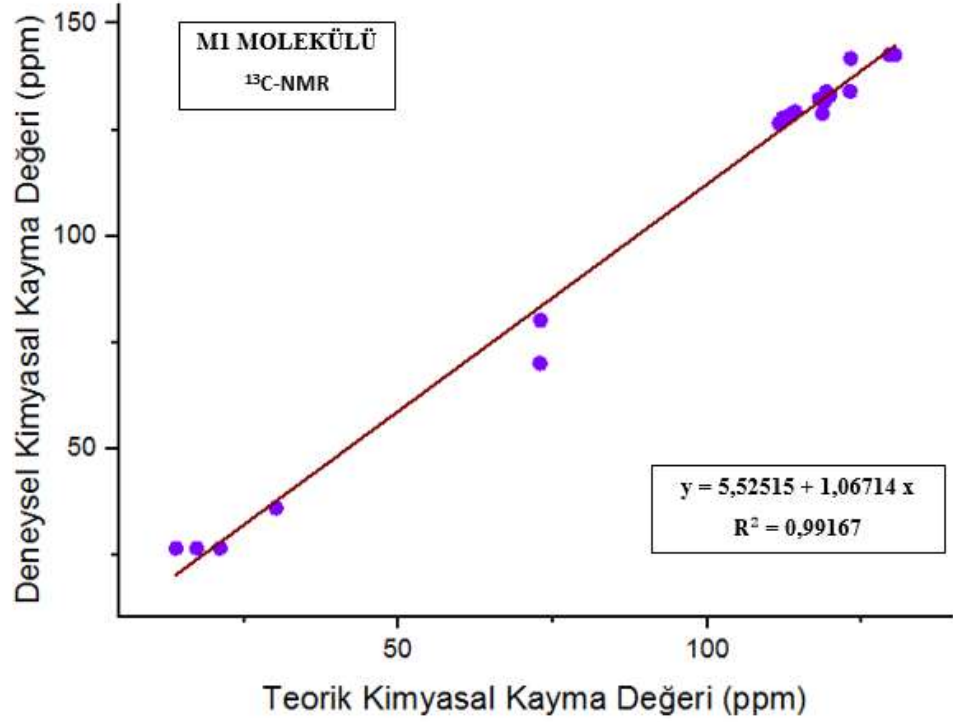


**Şekil 6.8:** M1 molekülünün teorik ve deneysel <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ) korelasyon grafiği

M1 molekülünün teorik olarak hesaplanan <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri ile deneysel olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiğine göre ;  $y = a + bx$  denklemi ( a ve b fit sabitleri) ve korelasyon ( $R^2$ ) aşağıdaki gibi oluşmuştur.

$$y = 0,0297 + 0,95375 x , R^2 = 0,97866$$

$R^2 = 0,97866$  korelasyon değeri çok yüksektir. Bu sonuç teorik veriler ile deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.



Şekil 6.9: M1 molekülünün teorik ve deneysel <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ) korelasyon grafiği

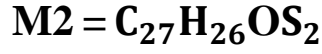
M1 molekülünün teorik olarak hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri ile deneysel olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiğine göre ;  $y = a + bx$  denklemi ( a ve b fit sabitleri) ve korelasyon ( $R^2$ ) aşağıdaki gibi oluşmuştur.

$$y = 5,52515 + 1,06714 x , R^2 = 0,99167$$

$R^2 = 0,99167$  korelasyon değeri çok yüksektir. Bu sonuç teorik veriler ile deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.

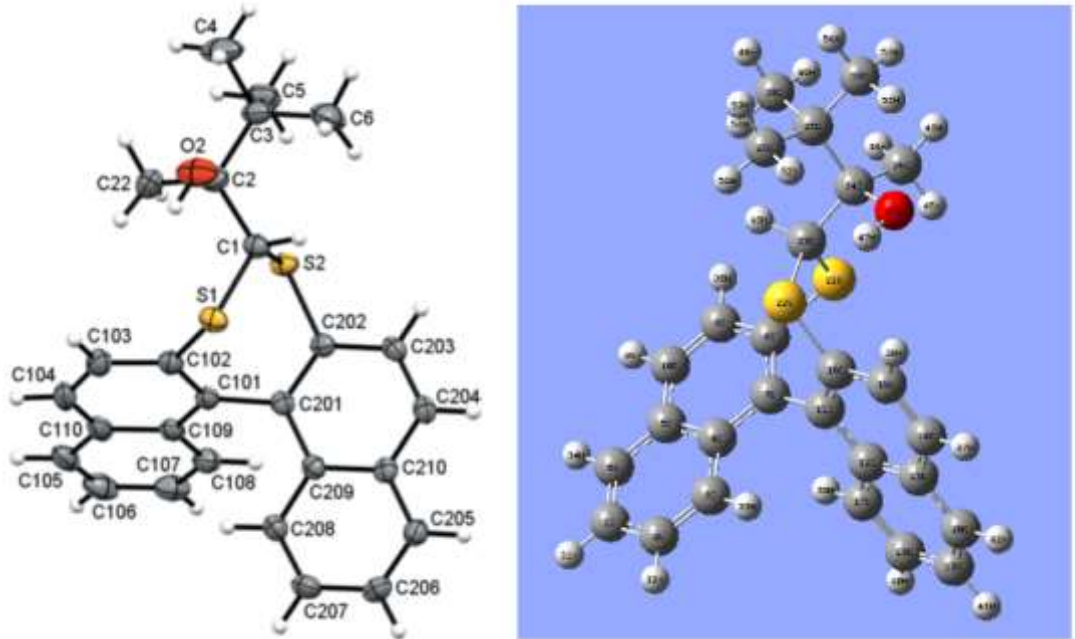
## 6.2 M2 Molekülüne Ait Bulgular

### 6.2.1 M2 Molekülünün Yapısal Özellikleri



#### Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3]dithiepin-4-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol

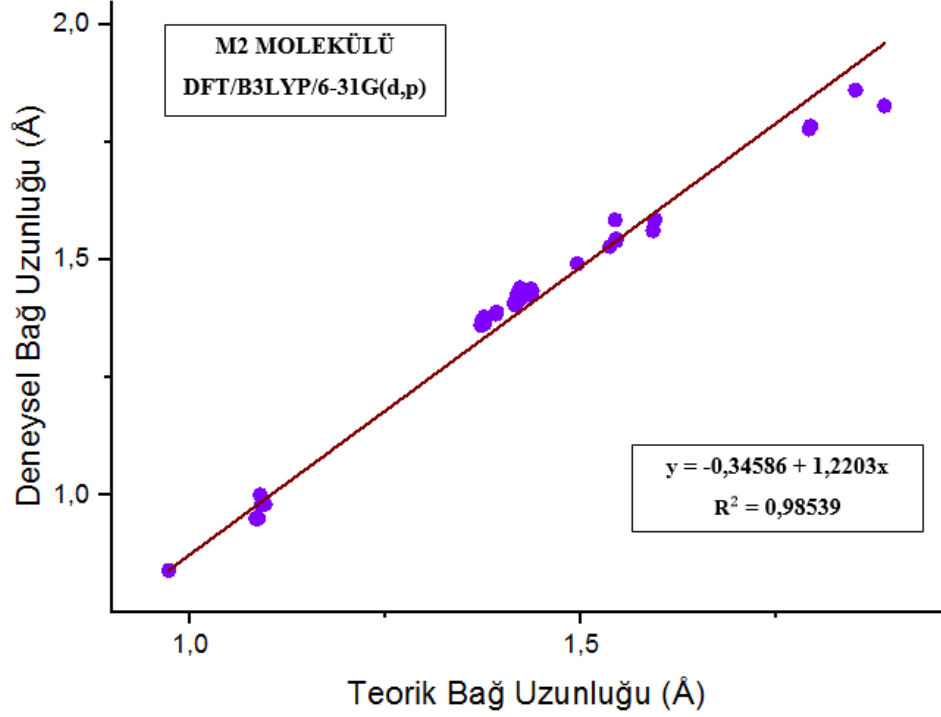
M2 molekülü; iki naftalin ve dört metil grubu içeren atropizomer aromatik bir bileşiktir (Beare ve diğ, 2023). Moleküle ait teorik hesaplamalar sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar tablo şeklinde “EKLER” kısmında verilmiştir. M2 molekülünün Gaussian09 ve Gauss View5.0 programı ile yapılan optimize üç boyutlu simülasyonu Şekil 6.10’da verilmiştir.



Şekil 6.10: M2 molekülüne ait deneysel (solda) ve teorik DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile yapılan (sağda) üç boyutlu molekül simülasyonu

M2 molekülünde 27 adet karbon (C), 26 adet hidrojen (H), bir adet oksijen (O) ve 2 adet kükürt (S) olmak üzere toplam 56 adet atom vardır. Molekülde teorik olarak 65 adet bağ uzunluğu hesaplanmıştır. Deneysel verilerdeki bağ uzunluğu 61 adettir. Aradaki bu farkın sebebi; normalde kimyasal olarak bağ yapmamış C3-H39, C17-H33, S22-H51, C30-H47 atomları arasındaki mesafenin kısa olmasından dolayı

hesaplama programı tarafından bağ olarak algılanmıştır. M2 molekülünün bağ uzunluklarına ait deneysel ve teorik verilerin korelasyon grafiği Şekil 6.11’de verilmiştir.



Şekil 6.11: M2 molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış teorik ve deneysel bağ uzunlukları korelasyon grafiği

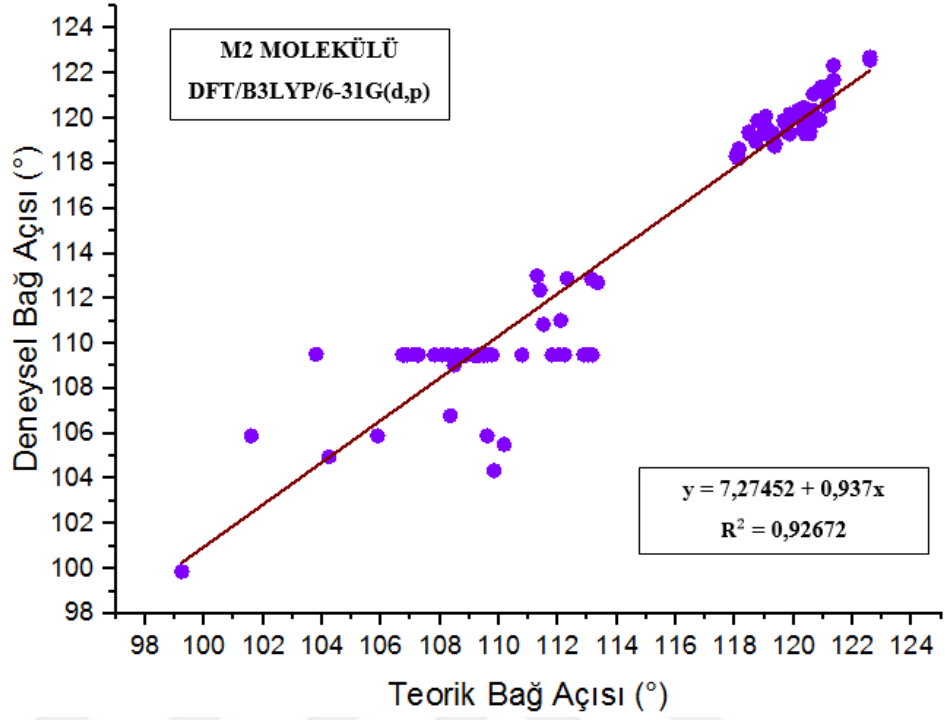
M2 molekülünün teorik olarak hesaplanan atomlar arası bağ uzunlukları ile deneysel olarak hesaplanan bağ uzunlukları karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiğine göre ;  $y = a + bx$  denklemi ( a ve b fit sabitleri) ve korelasyon aşağıdaki gibi oluşmuştur.

$$y = -0,34586 + 1,2203x , R^2 = 0,98539$$

$R^2 = 0,98539$  korelasyon değeri çok yüksektir. Bu sonuç teorik veriler ile deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.

M2 molekülünde teorik olarak 120 adet bağ açısı hesaplanmıştır, deneysel verilerde bağ açısı 103 adettir. Bu farklılığın, bağ uzunluklarında olduğu gibi bazı atomlarının arasındaki mesafenin kısa olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

M2 molekülünün bağ açlarına ait deneysel ve teorik verilerin korelasyon grafiği Şekil 6.12’de verilmiştir.



Şekil 6.12: M2 molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış teorik ve deneysel bağ açıları korelasyon grafiği

M2 molekülünün teorik olarak hesaplanan atomlar arası bağ açıları ile deneysel olarak hesaplanan bağ açıları karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiğine göre ;  $y = a + bx$  denklemi ( a ve b fit sabitleri) ve korelasyon aşağıdaki gibi oluşmuştur.

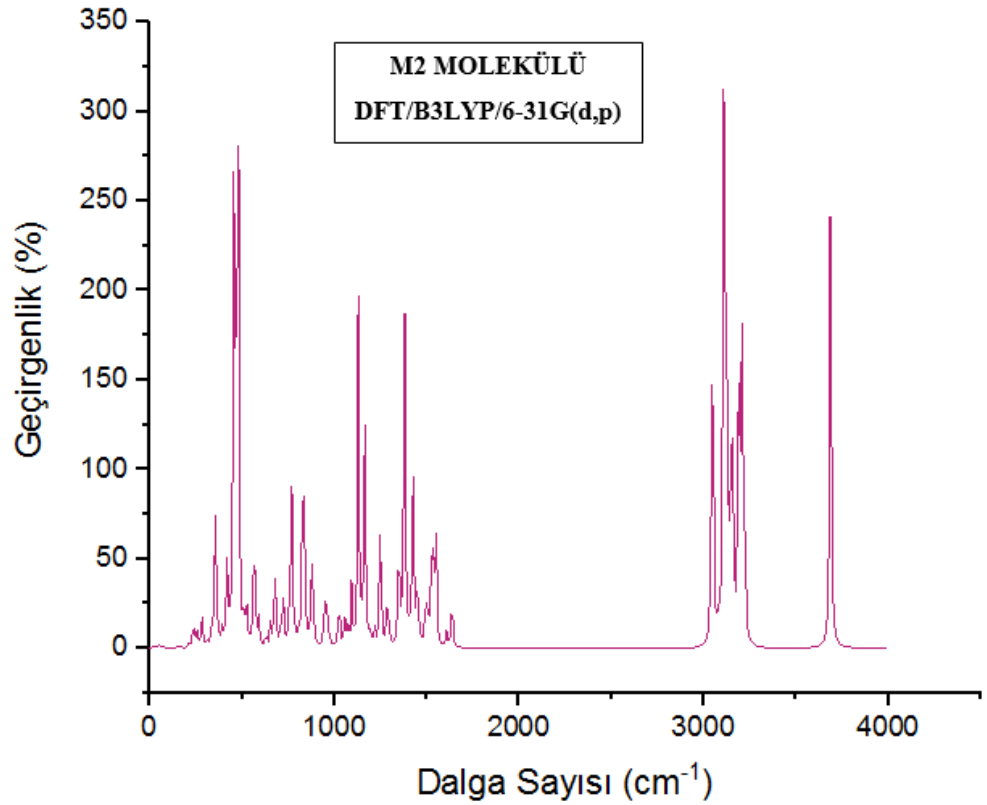
$$y = 7,27452 + 0,937x , R^2 = 0,92672$$

$R^2 = 0,92672$  korelasyon değeri çok yüksektir. Bu sonuç teorik veriler ile deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.

## 6.2.2 M2 Titreşim Spektroskopi Analizi (FT-IR)

M2 molekülünün titreşim spektroskopi analizi DFT/B3LYP ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı. Moleküle ait titreşim frekansları dalga sayısına

çevrilerek soğurma grafiği çizildi (Şekil 6.13). Molekülün parmak izi frekans aralığı belirlendi. VEDA 4 programı ile moleküldeki atom ve fonksiyonel grupların titreşim özelliklerini veren PED işaretlemeleri yapıldı. Gerilme ( $\nu$ ), açılı bükülmesi ( $\delta$ ), düzlem dışı açılı bükülmesi ( $\gamma$ ) ve burulma ( $\tau$ ) titreşimleri parametrik olarak Tablo 6.4'te gösterilmiştir. M2 molekülüne ait deneysel FT-IR spektrum verileri bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.



Şekil 6.13: M2 molekülünün FT-IR spektrum dalga sayısı – geçirgenlik grafiği

M2 molekülünün FT-IR spektrum dalga sayısı – geçirgenlik grafiğinde 2900-3750 cm<sup>-1</sup> aralığında grup frekansları bulunmaktadır. Tablo 6.4'te bu dalga sayısı aralığında geçirgenliğin % 50'nin üzerinde olduğu görülmektedir. Grafikte 210 – 1660 cm<sup>-1</sup> aralığı molekülün parmak izi bölgesidir. Bu aralıkta moleküle has titreşim frekansları bulunmaktadır. Literatürde bulunan titreşim frekansları (Şekil

4.7) ile M2 molekülünün parmak izi bölgesi titreşim frekanslarının uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 6.4).

**Tablo 6.4:** M2 molekülü FT-IR dalga sayıları, frekans değerleri ve PED işaretlemeleri

DFT/B3LYP/6-31G(d,p)					Mod Türleri
Mod	Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> ) (Ölçeksiz)	Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> ) (Ölçekli)	IR	Parmak izi ve grup frekansları	İşaretleme [PED]>10%
1	20,93	20,11373	0,4049	35,84	δ CSC (25)+ τ CCCS(11) + τ CCCC(15) + γ SCCC(11)
2	35,84	34,44224	0,2889		τ CCCS (53)
3	46,77	44,94597	0,4905		τ CCCS(15) + γ CCCC(14)
4	58,36	56,08396	0,0383		τ CCCC(20) + τ CCCC(13)
5	60,9	58,5249	0,2968		τ CCCC(22) + γ SCCC(10)
6	69,8	67,0778	0,1557		τ CCCC(18) + γ SCCC(18)
7	73,32	70,46052	0,2694		τ CCCC(34)
8	127,49	122,51789	0,1018		δ SCC(15)
9	152,45	146,50445	0,4306		τ CCCC(24)
10	156,51	150,40611	0,156		
11	166,64	160,14104	0,0601		δ CCS(25)
12	170,61	163,95621	0,2162		τ CCCC(14)
13	201,32	193,46852	0,0741		τ HCCC(41)
14	212,44	204,15484	0,8307		δ SCC(11) + γ CCCC(22)
15	232,25	223,19225	2,6413		τ CCCC(10) + γ CCCC(25)
16	238,29	228,99669	1,8027		τ HCSC(14)
17	243,06	233,58066	0,4818		τ HCCC(28)
18	253,74	243,84414	3,2463		δ SCC(29)
19	269,87	259,34507	1,0101		τ HCSC(12)
20	281,54	270,55994	5,3422		δ CCC(37)
21	306,18	294,23898	0,6228		γ CSSC(10)
22	310,73	298,61153	0,3645		δ CCC(14) + τ HCCC(29)
23	326,06	313,34366	0,815		γ OCCC(13)
24	333,57	320,56077	0,3623		δ SCC(16) + δ CCC(10)
25	339,14	325,91354	3,3135		τ CCCC(12) + γ SCCC(13)
26	354,1	340,2901	21,318		δ CCC(14)
27	362,59	348,44899	2,046		γ CCCC(15)
28	369,42	355,01262	1,6892		ν SC(11) + δ CCC(10)
29	383,9	368,9279	0,1917		
30	392,64	377,32704	2,739		δ CCC(22)
31	407,85	391,94385	1,7936		ν SC(12)
32	418,45	402,13045	10,4445		δ CCC(28) + γ CCCC(25)
33	421,45	405,01345	3,4064		τ CCCC(31)
34	431,95	415,10395	1,4829		τ CCCC(27)
35	457,21	439,37881	120,099		τ HOCC(38) + γ CCCC(13)
36	472,39	453,96679	0,109		δ SCC(15)
37	474,18	455,68698	38,3908		τ HOCC(11)
38	479,03	460,34783	84,4408		τ HOCC(30)
39	511,72	491,76292	5,9157		ν CC(11) + δ OCC(17) + γ CCCC(10)
40	523,9	503,4679	3,0774		τ CCCC(13)
41	525,96	505,44756	1,7988		
42	529,19	508,55159	1,4162		τ CCCC(33) + γ SCCC(17)
43	543,13	521,94793	0,0559		
44	560	538,16	7,7704		τ CCCC(10) + γ CCCC(13)
45	567,51	545,37711	18,9242		ν CC(12) + δ OCC(12)
46	588,52	565,56772	4,5604		γ CCCC(11)
47	627,76	603,27736	1,0168		ν SC(19)

Tablo 6.4'ün devamı

48	631,31	606,68891	1,4049		
49	653,85	628,34985	4,5364		$\nu$ SC(10) + $\delta$ CCC(27)
50	673,88	647,59868	7,0193		
51	678,73	652,25953	8,1459		$\nu$ SC(10)
52	691,04	664,08944	1,4359		
53	710,88	683,15568	5,9703		
54	724,35	696,10035	7,0198		$\nu$ CC(34) + $\gamma$ OCCC(16) + $\gamma$ CSSC(13)
55	755,89	726,41029	8,2313		$\nu$ SC(23) + $\tau$ HCCC(25)
56	764,05	734,25205	8,6754	764,05	$\tau$ HCCC(72)
57	770,55	740,49855	24,9966		$\nu$ SC(16) + $\tau$ HCCC(35)
58	788,58	757,82538	1,5279		$\tau$ CCCC(33)
59	803,5	772,1635	1,2293		$\tau$ CCCC(23)
60	808,13	776,61293	0,6677		$\nu$ CC(13)
61	821,82	789,76902	3,6235	821,82	$\nu$ CC(50)
62	827,44	795,16984	26,7944	827,44	$\tau$ HCCC(64)
63	836,37	803,75157	26,7624	836,37	$\tau$ HCCC(71)
64	856,81	823,39441	0,7477		$\delta$ CCC(28)
65	874,13	840,03893	8,0336		$\nu$ CC(10)
66	876,4	842,2204	2,2493		
67	879,4	845,1034	6,7356		$\nu$ CC(24)
68	887,27	852,66647	4,6672		$\tau$ HCCC(25)
69	888,58	853,92538	0,2605		$\tau$ HCCC(32)
70	938,98	902,35978	1,4518		$\nu$ CC(40) + $\tau$ HCCC(17)
71	940,69	904,00309	0,8044		$\nu$ CC(46) + $\tau$ HCCC(10)
72	952,45	915,30445	11,1573		$\nu$ CC(35) + $\tau$ HCSC(24)
73	957,42	920,08062	1,7254		$\tau$ HCCC(24)
74	959,96	922,52156	0,9156	959,96	$\tau$ HCCC(55)
75	964,01	926,41361	0,5074	964,01	$\tau$ HCCC(79) + $\tau$ CCCC(13)
76	966,91	929,20051	0,3099	966,91	$\tau$ HCCC(51)
77	971	933,131	1,5191	971	$\tau$ HCCC(65)
78	976,27	938,19547	0,5761	976,27	$\tau$ HCCC(83)
79	996,84	957,96324	0,0958	996,84	$\tau$ HCCC(83)
80	997,5	958,5975	0,0792	997,5	$\tau$ HCCC(73) + $\tau$ CCCC(13)
81	1025,46	985,46706	10,8369		$\nu$ CC(10) + $\tau$ HCCC(12)
82	1046,06	1005,26366	0,0233		$\tau$ HCCC(42)
83	1054,61	1013,48021	1,6238		$\nu$ CC(15) + $\delta$ HCC(12)
84	1055,09	1013,94149	3,7776		$\nu$ CC(18)
85	1071,88	1030,07668	4,572		$\nu$ CC(11) + $\delta$ CCC(10)
86	1093,99	1051,32439	10,5435		$\delta$ HOC(10)
87	1128,5	1084,4885	56,8619		$\tau$ HCSC(46)
88	1149,65	1104,81365	4,243		$\nu$ CC(17)
89	1155,21	1110,15681	0,3361		$\nu$ CC(13)
90	1163,26	1117,89286	22,0823		$\delta$ HCC(13)
91	1164,22	1118,81542	16,9762		$\nu$ OC(16) + $\tau$ HCSC(19)
92	1177,19	1131,27959	0,6259		$\nu$ CC(17) + $\delta$ HCC(40)
93	1181,06	1134,99866	0,5582		$\delta$ HCC(47)
94	1191,56	1145,08916	0,0554		$\delta$ HCC(48)
95	1194,95	1148,34695	2,5377		$\delta$ HCC(43)
96	1216,86	1169,40246	3,2654	1216,86	$\delta$ HCS(56)
97	1230,25	1182,27025	0,1025		$\nu$ CC(12) + $\delta$ HCC(23)
98	1241,07	1192,66827	0,83		$\nu$ CC(25)
99	1244,75	1196,20475	3,7087		$\nu$ CC(10) + $\tau$ HCCC(15)
100	1245,72	1197,13692	2,6525		
101	1248,52	1199,82772	15,2302		$\tau$ HCCC(27)
102	1254,77	1205,83397	3,392		$\nu$ CC(13) + $\tau$ HCCC(23) + $\gamma$ CCCC(11)
103	1284,49	1234,39489	6,4988		$\delta$ HCC(26)
104	1288,17	1237,93137	3,4463		$\delta$ HCS(21) + $\tau$ HCSC(28)
105	1295,85	1245,31185	2,5595		$\delta$ HCC(17)
106	1347,13	1294,59193	8,2684		$\delta$ HCC(11) + $\delta$ CCC(10)
107	1350,47	1297,80167	14,0089		$\delta$ HCC(22)

Tablo 6.4'ün devamı

108	1378,59	1324,82499	72,5889	1378,59	$\delta$ HOC(69)
109	1391,36	1337,09696	1,0311		$\nu$ CC(42)
110	1404,02	1349,26322	1,0639		$\nu$ CC(36)
111	1404,56	1349,78216	1,1652	1404,56	$\nu$ CC(74)
112	1409,68	1354,70248	0,8312	1409,68	$\delta$ HCH(84)
113	1421,59	1366,14799	10,9303	1421,59	$\delta$ HCH(61)
114	1425,05	1369,47305	22,5774	1425,05	$\delta$ HCH(67)
115	1433,54	1377,63194	0,6785		$\nu$ CC(44)
116	1448,32	1391,83552	15,4988	1448,32	$\delta$ HCH(88)
117	1463,22	1406,15442	0,0484		$\delta$ HCC(27)
118	1464,12	1407,01932	1,3214		$\delta$ HCC(34)
119	1490,42	1432,29362	1,3361		$\delta$ HCC(45)
120	1492,76	1434,54236	2,4784		$\delta$ HCC(11) + $\delta$ HCH(22)
121	1493,16	1434,92676	2,5754		$\delta$ HCC(10) + $\delta$ HCH(27)
122	1498,63	1440,18343	1,1129	1498,63	$\delta$ HCH(59)
123	1500,3	1441,7883	3,2433	1500,3	$\delta$ HCH(50) + $\tau$ HCCC(10)
124	1506,35	1447,60235	2,6519	1506,35	$\delta$ HCH(56)
125	1519,68	1460,41248	3,3192	1519,68	$\delta$ HCH(67)
126	1526,44	1466,90884	11,0391		$\delta$ HCH(44)
127	1533,08	1473,28988	2,8519	1533,08	$\delta$ HCH(61)
128	1537,91	1477,93151	18,4419	1537,91	$\delta$ HCH(67)
129	1549,83	1489,38663	5,4966		$\nu$ CC(33) + $\delta$ HCC(18)
130	1551,37	1490,86657	12,73		$\nu$ CC(29) + $\delta$ HCC(15)
131	1605,13	1542,52993	0,3449		$\nu$ CC(34)
132	1608,07	1545,35527	2,9267		$\nu$ CC(32)
133	1635,2	1571,4272	2,0561		$\nu$ CC(40) + $\tau$ HCC(10)
134	1637,89	1574,01229	9,2879		$\nu$ CC(46)
135	1672,94	1607,69534	0,0007		$\nu$ CC(34)
136	1673,74	1608,46414	0,2788		$\nu$ CC(34)
137	3042,69	2924,02509	18,2231	3042,69	$\nu$ CH(93)
138	3045,66	2926,87926	25,5951	3045,66	$\nu$ CH(85)
139	3053,49	2934,40389	24,993	3053,49	$\nu$ CH(90)
140	3078,16	2958,11176	4,3175	3078,16	$\nu$ CH(83)
141	3103,2	2982,1752	12,1365	3103,2	$\nu$ CH(88)
142	3107,65	2986,45165	64,2552	3107,65	$\nu$ CH(86)
143	3114,05	2992,60205	63,0024	3114,05	$\nu$ CH(92)
144	3123,27	3001,46247	12,9117	3123,27	$\nu$ CH(72)
145	3124,29	3002,44269	34,3527	3124,29	$\nu$ CH(78)
146	3135,06	3012,79266	8,2448	3135,06	$\nu$ CH(90)
147	3146,06	3023,36366	11,2183	3146,06	$\nu$ CH(66)
148	3151,72	3028,80292	34,9215	3151,72	$\nu$ CH(79)
149	3163,59	3040,20999	11,4109	3163,59	$\nu$ CH(93)
150	3178,2	3054,2502	0,5032	3178,2	$\nu$ CH(85)
151	3178,56	3054,59616	0,6301	3178,56	$\nu$ CH(89)
152	3183,35	3059,19935	6,4398	3183,35	$\nu$ CH(86)
153	3185,07	3060,85227	4,8101	3185,07	$\nu$ CH(90)
154	3190,16	3065,74376	24,3192	3190,16	$\nu$ CH(85)
155	3190,25	3065,83025	8,041	3190,25	$\nu$ CH(73)
156	3204,42	3079,44762	33,4668	3204,42	$\nu$ CH(84)
157	3204,74	3079,75514	32,0868	3204,74	$\nu$ CH(76)
158	3210,2	3085,0022	10,6853	3210,2	$\nu$ CH(99)
159	3213,98	3088,63478	10,273	3213,98	$\nu$ CH(100)
160	3225,09	3099,31149	7,2198	3225,09	$\nu$ CH(98)
161	3225,84	3100,03224	6,9958	3225,84	$\nu$ CH(89)
162	3688,04	3544,20644	109,9384	3688,04	$\nu$ OH(100)

PED : Potansiyel Enerji Dağılımı

 $\nu$  : gerilme titreşimi,  $\tau$  : burulma titreşimi,  $\delta$  : düzlem içi bükülme titreşimi,  $\gamma$  : düzlem dışı bükülme titreşimi

### 6.2.3 M2 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopi Analizi

M2 molekülüne ait UV-Vis spektroskopi analizi, DMSO çözücü içinde TD/DFT/B3LYP ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen veriler ile dalga boyu – absorpsiyon grafiği çizildi (Şekil 6.14). Grafiğe göre maksimum absorpsiyon 336,44 nm dalga boyunda gerçekleşmiştir.

M2 molekülünün UV-Vis spektroskopik analizinde maksimum absorpsiyon dalga boyu değerinin frekansını denklem 6.2'ye göre hesaplırsak;

$$(\lambda = 336,44\text{nm} = 3,3644 \cdot 10^{-7}\text{m})$$

$$\nu = 3 \cdot 10^8 / 3,3644 \cdot 10^{-7} \cong 0,89 \cdot 10^{15}\text{Hz}$$

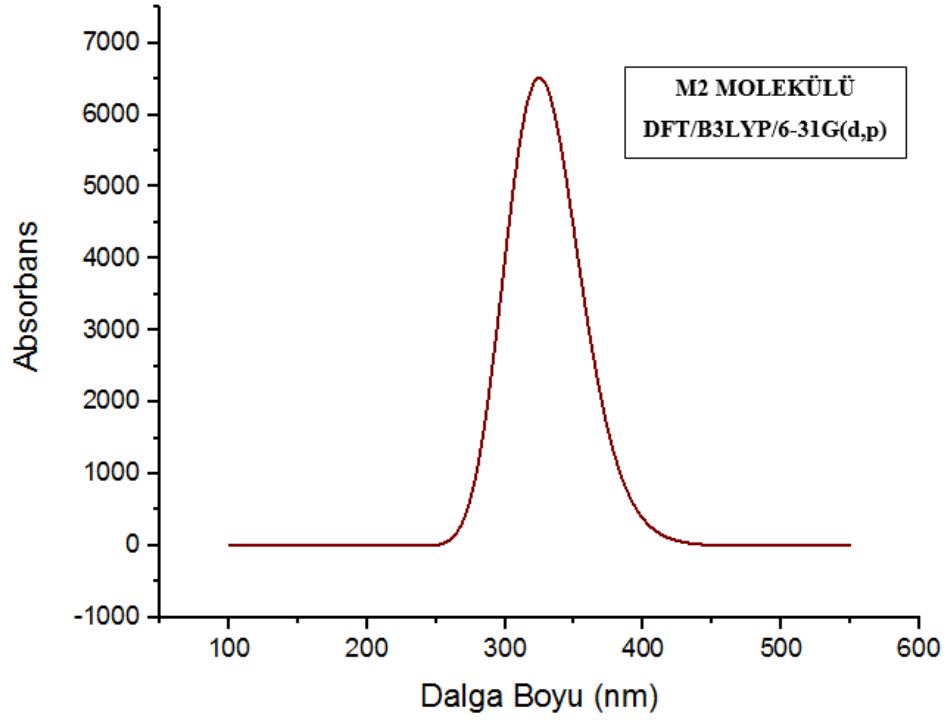
Denklem 4.1'e göre bu frekansa sahip EM dalganın sahip olduğu enerjiyi hesaplırsak;

$$E = h\nu = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \cdot 0,89 \cdot 10^{15} \cong 5,8972 \cdot 10^{-19}\text{joule} \cong 3,68 \text{ eV}$$

$E \cong 3,68 \text{ eV}$ , hesaplanan bu değer M2 molekülünün HOMO-LUMO enerji boşluğu değeri (Şekil 6.15);

$\Delta E = 4,286 \text{ eV}$ 'a çok yakın bir değerdir. Bu sonuç UV-Vis spektroskopisinde uyarılan elektron geçişlerinin HOMO-LUMO orbitalleri arasında olduğunu desteklemektedir.

M2 molekülüne ait deneysel UV-Vis spektroskopi verileri bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.



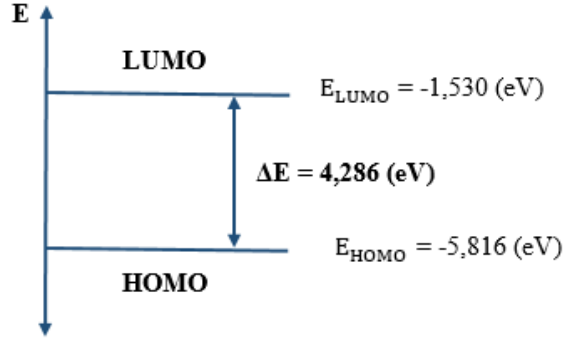
Şekil 6.14: M2 molekülü UV-Vis spektrumu dalga boyu – absorbans grafiği

### 6.2.3.1 M2 Molekülünün Elektronik Özellikleri

M2 molekülünün HOMO-LUMO orbital enerjileri, UV-Vis spektrum analizleri ile belirlenmiştir. Bu enerji değerleri kullanılarak; HOMO-LUMO enerji değerleri farkı  $\Delta E$  hesaplandı (Şekil 6.15). Ayrıca  $I$ ,  $A$ ,  $\chi$ ,  $\sigma$  ve  $\eta$  değerleri hesaplandı (Tablo 6.5). M2 molekülünün deneysel HOMO-LUMO enerji değerleri bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.

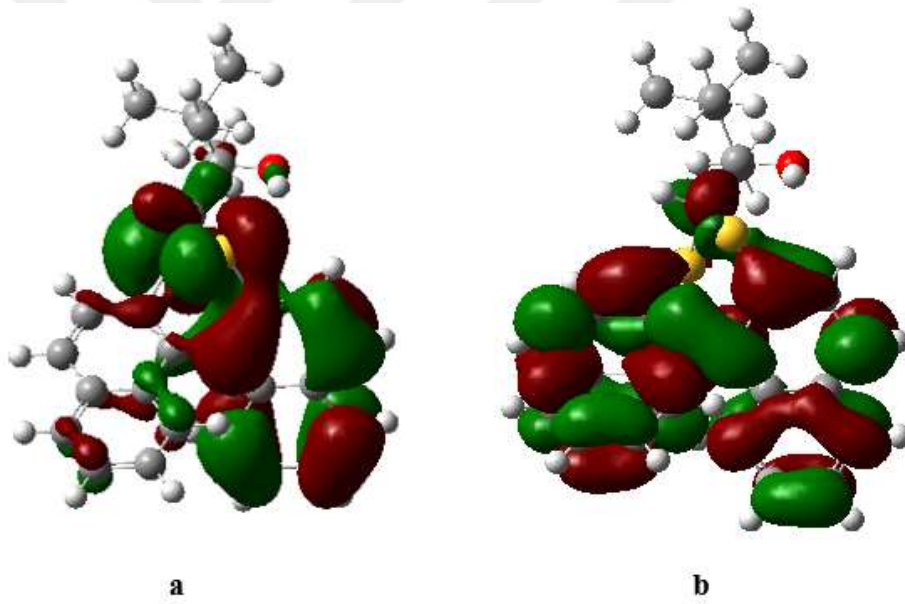
Tablo 6.5: M2 molekülünün HOMO-LUMO enerjileri

$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$\Delta E(eV)$	$I(eV)$ İyonizasyon Potansiyeli	$A(eV)$ Elektron İlgisi	$\chi(eV)$ Elektronegatiflik	$\sigma(eV)$ Kimyasal Yumuşaklık	$\eta(eV)$ Kimyasal Sertlik
-5,816	-1,530	4,286	5,816	1,530	3,673	0,233	2,143



Şekil 6.15: M2 molekülünün HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji farkı

M2 molekülünün, Gaussin 09 ve Gauss View 5.0 programları ile HOMO-LUMO üç boyutlu orbital simülasyonları yapıldı (Şekil 6.16). Simülasyondaki kırmızı bölgeler pozitif, yeşil bölgeler negatif değerlidir.



Şekil 6.16: M2 molekülünün HOMO (a), LUMO (b) üç boyutlu orbital simülasyonları

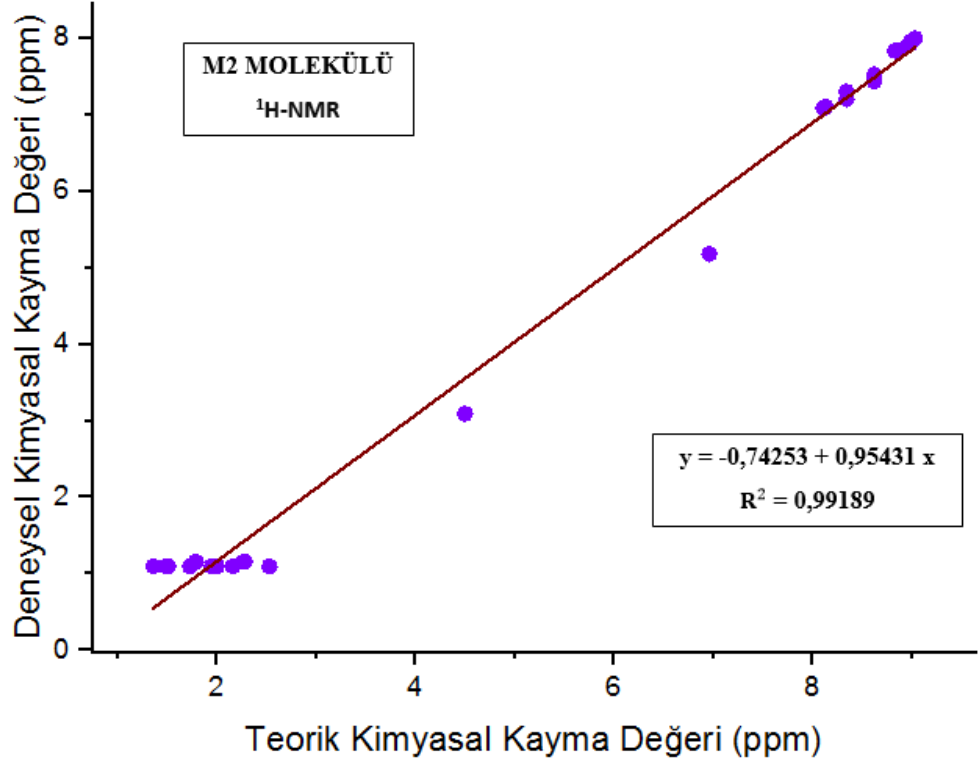
#### 6.2.4 M2 NMR Spektroskopi Analizi

M2 molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  analizleri DFT/B3LYP yöntemleri ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı. Hesaplamalarda çözelti olarak dimetilsülfoksit (DMSO) kullanıldı.  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kayma değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlarla deneysel verileri karşılaştırmak için

tablo oluşturuldu (Tablo 6.6) ve korelasyon grafikleri çizildi (Şekil 6.17 ve Şekil 6.18).

**Tablo 6.6:** M2 molekülünün teorik ve deneysel  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ )

DFT/B3LYP/6-31G(d,p)			DFT/B3LYP/6-31G(d,p)		
$^1\text{H-NMR}$			$^{13}\text{C-NMR}$		
	Teorik $\delta$ (ppm)	Deneysel $\delta$ (ppm)		Teorik $\delta$ (ppm)	Deneysel $\delta$ (ppm)
36-H	9,03	7,99	11-C	149,07	142,6
37-H	9,00	7,96	7-C	148,02	141,8
34-H	8,98	7,94	8-C	142,88	133,7
42-H	8,98	7,92	16-C	140,12	133,5
35-H	8,90	7,85	5-C	137,37	132,1
38-H	8,83	7,83	13-C	137,18	132
31-H	8,62	7,52	4-C	136,92	131,9
41-H	8,62	7,43	12-C	136,83	129
40-H	8,34	7,3	15-C	136,43	132,8
32-H	8,34	7,2	9-C	135,83	131,8
33-H	8,13	7,1	10-C	133,40	129,1
39-H	8,11	7,08	14-C	132,94	128,5
43-H	6,96	5,18	6-C	132,35	128
47-H	4,50	3,09	20-C	132,35	127,9
55-H	2,53	1,10	3-C	131,59	127,4
46-H	2,28	1,16	17-C	131,46	126,4
44-H	2,27	1,16	19-C	130,53	126,2
52-H	2,16	1,10	1-C	130,44	126,1
49-H	2,00	1,10	18-C	129,98	
50-H	1,99	1,10	2-C	129,92	
56-H	1,95	1,10	23-C	100,25	79,4
45-H	1,79	1,16	24-C	86,87	76,1
48-H	1,73	1,10	25-C	51,93	38,6
51-H	1,51	1,10	28-C	34,36	26,8
53-H	1,49	1,10	30-C	34,26	26,8
54-H	1,36	1,10	29-C	32,93	26,8
			26-C	29,21	20

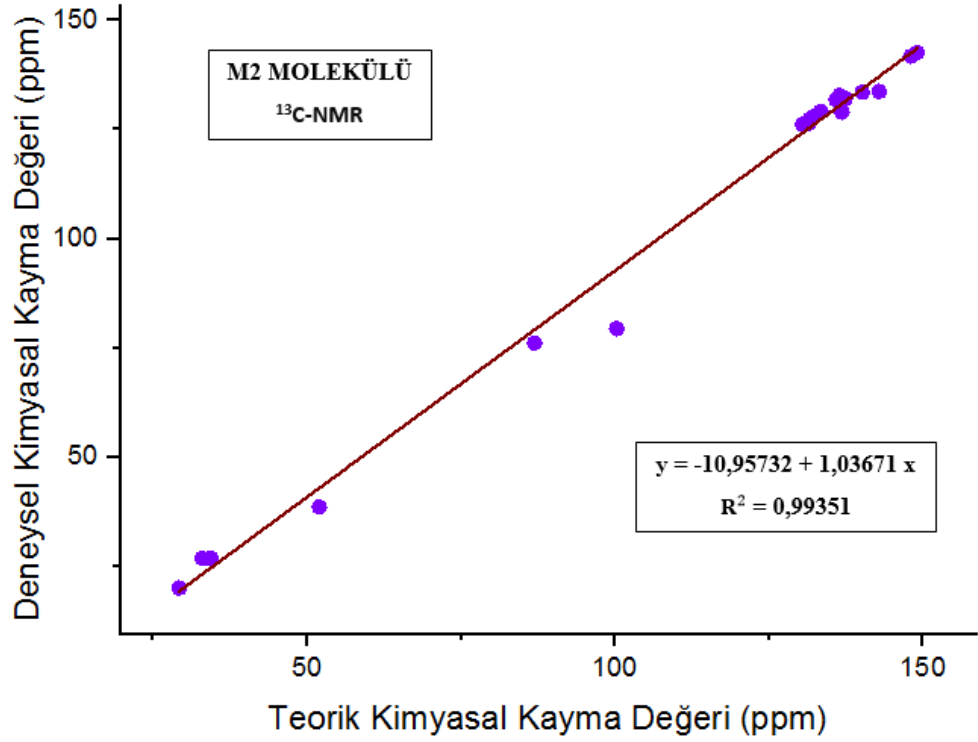


Şekil 6.17: M2 molekülünün teorik ve deneysel <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ) korelasyon grafiği

M2 molekülünün teorik olarak hesaplanan <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri ile deneysel olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiğine göre ;  $y = a + bx$  denklemi ( a ve b fit sabitleri) ve korelasyon ( $R^2$ ) aşağıdaki gibi oluşmuştur.

$$y = -0,74253 + 0,95431x, R^2 = 0,99189$$

$R^2 = 0,99189$  korelasyon değeri çok yüksektir. Bu sonuç teorik veriler ile deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.



Şekil 6.18: M2 molekülünün teorik ve deneysel <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ) korelasyon grafiği

M2 molekülünün teorik olarak hesaplanan <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri ile deneysel olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiğine göre ;  $y = a + bx$  denklemi ( a ve b fit sabitleri) ve korelasyon ( $R^2$ ) aşağıdaki gibi oluşmuştur.

$$y = -10,95732 + 1,03671x , R^2 = 0,99351$$

$R^2 = 0,99351$  korelasyon değeri çok yüksektir. Bu sonuç teorik veriler ile deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez araştırmasında (Dinaphtho[2,1-d:1,2-f][1,3]dithiepin-4-yl)-2,2-dimethylpropan-1-ol ve (Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3]dithiepin-4-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri Gaussian09 ve GaussView5.0 paket programlarında DFT, B3LYP ile 6-31G (d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır.

- Moleküllere ait yapısal parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açılar) belirlendi ve tablolar oluşturuldu. Deneysel verilerle teorik verileri karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizildi.

M1 bağ uzunluğu korelasyon değeri :  $R^2 = 0,98553$

M1 bağ açısı korelasyon değeri :  $R^2 = 0,96209$

M2 bağ uzunluğu korelasyon değeri :  $R^2 = 0,98539$

M2 bağ açısı korelasyon değeri :  $R^2 = 0,92672$

Elde edilen korelasyon değerleri çok yüksektir, bu sonuç deneysel verilerle teorik verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.

- FT-IR ve UV-Vis spektrumları hesaplanarak elde edilen bulgular ile OriginPro 2019b programında grafikleri çizildi. Moleküldeki atom ve fonksiyonel grupların titreşim özelliklerini veren PED işaretlemeleri yapıldı. Moleküllere ait FT-IR ve UV-Vis deneysel verileri bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır ancak teorik sonuçlar literatüre kazandırılmıştır.

- HOMO-LUMO orbital enerjileri belirlendi ve moleküllerin üç boyutlu enerji simülasyonları yapıldı. Moleküllere ait HOMO-LUMO boşluğu enerji değerleri ( $\Delta E$ ) ve I, A,  $\chi$ ,  $\sigma$ ,  $\eta$  değerleri hesaplandı.

**Tablo 6.7:** M1 ve M2 moleküllerinin elektronik özellikleri

	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	I(eV) İyonizasyon Potansiyeli	A(eV) Elektron İlgisi	$\chi$ (eV) Elektro- negatiflik	$\sigma$ (eV) Kimyasal Yumuşaklık	$\eta$ (eV) Kimyasal Sertlik
M1	-6,004	-1,779	4,225	6,004	1,779	3,892	0,237	2,112
M2	-5,816	-1,530	4,286	5,816	1,530	3,673	0,233	2,143

Tablo 6.7'ye göre, M1 ve M2 moleküllerinin  $\Delta E$  ve I, A,  $\chi$ ,  $\sigma$ ,  $\eta$  değerleri birbirine çok yakındır. Bu sonuçlara göre iki molekül elektronik olarak hemen hemen aynı özellikleri göstermektedir. Aradaki çok küçük farkları dikkate alırsak M1 molekülünün  $\Delta E$  değeri daha düşüktür yani diğer moleküllerle bağ yapma potansiyeli daha yüksektir. Diğer taraftan M2 molekülünün elektron verme (I) ve elektron alma (A) eğilimi daha fazladır. Deneysel veriler bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.

- NMR spektrumu hesaplanarak moleküllerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kaymalar değerleri teorik olarak belirlendi, deneysel verilerle karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizildi.

$$\text{M1 için } ^1\text{H-NMR korelasyon değeri; } R^2 = 0,97866$$

$$\text{M1 için } ^{13}\text{C-NMR korelasyon değeri; } R^2 = 0,99167$$

$$\text{M2 için } ^1\text{H-NMR korelasyon değeri; } R^2 = 0,99189$$

$$\text{M2 için } ^{13}\text{C-NMR korelasyon değeri; } R^2 = 0,99351$$

Elde edilen korelasyon değerleri çok yüksektir, bu sonuç deneysel verilerle teorik verilerin oldukça uyumlu olduğunu gösterir.

Elde edilen teorik sonuçlarla deneysel verilerin oldukça uyumlu olması teorik hesaplamaların güvenilirliğini arttırmaktadır. Ayrıca bu çalışmada FT-IR, UV-Vis ve HOMO-LUMO değerleri ilk defa teorik olarak hesaplanarak moleküllere ait özellikler yorumlanabilmiştir. Bu veriler literatüre eklenerek yapılacak çalışmalara katkı sağlanmıştır. Bu tez çalışmasında DFT/B3LYP yöntemleri ile 6-31G(d,p) baz setinin bu tür moleküllerdeki teorik hesaplamalarda oldukça başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

## 8. KAYNAKLAR

- Akkuş, Senem. "İlaç endüstrisinde kullanılabilecek yeni bileşiklerin sentezlenmesi." (2006).
- Alpert, N. L., Keiser, W. E., Szymanski, H. A., IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, New York: Plenum Press, 370, (1964).
- Arslan Y. Y. . Kimyasal Tepkime Nedir? 2021 Nobel Kimya Ödülü Kimyasal Tepkimelerde Neleri Değiştirdi?. (23 Ocak 2023). Alındığı Tarih: 3 Temmuz 2023. Alındığı Yer: <https://evrimagaci.org/s/13313>
- Apaydın, F., Magnetik Rezonans, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Ders Kitapları, (1991).
- Bahat, M., "Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G\* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, ( 2000)
- Balcı M., 2013, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, 4. Basım, Odtü Yayıncılık, Ankara, 104.
- Bayrakdar, Alpaslan. "Yeni floresan esaslı azokaliks [4] arenlerin sentezi ve *Ab-initio* yöntemi ile özelliklerinin incelenmesi." (2015)
- Beare N., Gavin F. Painter, and C. John McAdam. "Syntheses and crystal structures of two dinaphtho [2, 1-d: 1', 2'-f][1, 3] dithiepine atropisomers." Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications 79.2 (2023)
- Becke, A. D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exactexchange", The Journal of Chemical Physics, 98(7), 5648-5652, (1993)
- Bransden, B. H., 1989. Atom ve Molekül Fiziği, Çev. F. Köksal, H. Gümüş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun
- Born, M., Oppenheimer, J. R., "Zur Quantentheorie der Molekeln" [On the Quantum Theory of Molecules], Annalen der Physik (in German) 389 (20), 457–484, (1927)
- Carnegie Mellon Üniversitesi basın açıklaması, 29 Eylül 2009
- Cen S, Huang N, Lian D, Shen A, Zhao MX, Zhang Z. Conformational enantiodiscrimination for asymmetric construction of atropisomers. Nat Commun. 2022 Aug 12;13(1):4735. doi: 10.1038/s41467-022-32432-8. PMID: 35961985; PMCID: PMC9374765.
- Cohen, Aron J., Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang. "Challenges for density functional theory." Chemical reviews 112.1 (2012): 289-320.

Davidson, E. R., Feller, D., "Basis set selection for molecular calculations", Chemical Reviews, 86(4), 681-696, (1986)

Delogu, Giovanna, et al. "Asymmetric reactions of thioacetals and their S-oxides derived from 1, 1'-binaphthalene-2, 2'-dithiol." The Journal of Organic Chemistry 56.14 (1991): 4467-4473.

Dincel, Gizem. Shell Modeli Hesaplamaları. Diss. Bursa Uludag University (Turkey), 2001.

Erdik E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, 2nd ed., Gazi Kitapevi Yayını, Ankara, 1998

Frisch, A. and Frisch, M. J., 1998, Gaussian 98 User's Reference, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA., 431 pp.

Fock, V., "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", Zeitschrift für Physik, 61(1-2), 126-148, (1930).

Gans, P., Vibrating Molecules, London: Chapman and Hall, 18-59, (1971).

Göktaş, Özlem, and Betül GIDİK. "Tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanım alanları." Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 2.1 (2019): 145-151.

Halpern J, Trost BM. Asymmetric Catalysis. Proc Natl Acad Sci U S A. 2004 Apr 13;101(15):5347. doi: 10.1073/pnas.0401811101. PMID: 15082833; PMCID: PMC397383

Hartree, D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society Vol. 24, No. 01, pp. 89-110, Cambridge University Press, (1928)

Hebre W. J., A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations, 1st ed, Wavefunction, Inc., USA, 2003

Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure Vol 1, 1st ed., Read Books Ltd., 1945.

Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", Physical review, 136(3B), B864, (1964)

Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, Harper and Raw, ew York, (1997)

Jamróz, M. H., "Vibrational Energy Distribution Analysis, VEDA 4.0 Program: Warsaw, 2004", (2004).

Katalizörler 2019 , 9 (9), 775; <https://doi.org/10.3390/catal9090775>

Kızak, Hazal. Teorik hesaplamalar ile yeni sentezlenen disazo boyarmaddelerin yapısal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. MS thesis. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.

KOCAOKUTGEN Hasan, Organik Kimya (2016)

Koch, W., Holthausen M. C., A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001

Kohn, W., Sham, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Physical Review, 140(4A), A1133, (1965)

Konez, O. "Manyetik Rezonans Görüntüleme: Temel Bilgiler." Nobel Yayınları Sayfa 154 (1995).

Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", Physical review B, 37(2), 785, (1988)

Ling, Samuel J., William Moebis, and Jeff Sanny. "16.5 The Electromagnetic Spectrum." University Physics Volume 2 (2016).

Meragelman, Tamara L. "Basic One-and Two-Dimensional NMR Spectroscopy, By Horst Friebolin (Organisch-Chemisches Institut der Universität, Heidelberg). Wiley-VCH, Weinheim. 2005

Mersin Univ Sağlık Bilim Derg 2019;12(1):136-142 doi: 10.26559/mersinsbd.474682

Mutlugeldi, C., "Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara (2009).

Nature Physics, Oscillating features in the electromagnetic structure of the neutron. Nature Physics, 2021, 17.11: 1200-1204.

Originlab, <https://www.originlab.com/www/products/GraphGallery.aspx>

Ortakaya, Sami. Laplace integral dönüşümü ile Schrödinger denkleminin çözümleri. MS thesis. 2011 Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ölmez, H., Yılmaz, V. T. Anorganik kimya: temel Kavramlar, Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Limited Şti., Türkiye (2008).

Özer, H., "Tetrahalojeno-4,4'-Bi-1,2,4-Triazol Molekülünün Spektroskopik ve Moleküler Özelliklerinin Kuantum Mekaniksel Yöntemler ile İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Giresun (2016).

Roothaan, C. C. J., "New developments in molecular orbital theory", Reviews of modern physics, 23(2), 69, (1951)

Sajan D, Erdogdu Y, Reshmy R, Dereli Ö, Thomas KK, Hubert Joe I. DFT-based molecular modeling, NBO analysis and vibrational spectroscopic study of 3-(bromoacetyl)coumarin. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2011 Nov;82(1):118-25. doi: 10.1016/j.saa.2011.07.013. Epub 2011 Jul 8. PMID: 21831702.

Schrödinger, E. "Quantisierung als eigenwertproblem", Annalen der physik, 385(13), 437-490, (1926).

Stuart, B. H., "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications," John Wiley & Sons, England, 5 (2005).

Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields", In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 23, No. 05, pp. 542-548. Cambridge University Press, (1927).

Toenjes ST, Gustafson JL. Atropisomerism in medicinal chemistry: challenges and opportunities. *Future Med Chem.* 2018 Feb;10(4):409-422. doi: 10.4155/fmc-2017-0152. Epub 2018 Jan 30. PMID: 29380622; PMCID: PMC5967358.

Tosun, Z., " Bazı Oksim Bileşiklerinin Titreşimlerinin Analizi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Konya (2006)

Young, D., "Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems", John Wiley & Sons, p.19, (2004)

Young, D. H. and Freedman A. R., 2011, Sears and Zemansky's University Physics, 13th Edition, Pearson, 1439-1444.

Wolski, Andrzej. "Theory of electromagnetic fields." arXiv preprint arXiv:1111.4354 (2011).

## 9. EKLER

### 9.1 M1 Molekülünün bağ uzunlukları

**Tablo 9.1:** M1 molekülüne ait bağ uzunlukları (Å)

	BAĞ UZUNLUĞU(Å)	SEMBOLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d,p) (Å)	DENEYSEL BAĞ UZUNLUĞU(Å)
1	R(1,6)	S1-C6	1,795	1,784
2	R(1,37)	S1-C37	1,8481	1,809
3	R(1,45)	S1-H45	2,8455	
4	R(2,22)	S2-C22	1,7902	1,772
5	R(2,37)	S2-C37	1,8721	1,848
6	R(3,4)	O3-H4	0,9645	0,84
7	R(3,39)	O3-C39	1,4191	1,426
8	R(5,6)	C5-C6	1,3871	1,384
9	R(5,19)	C5-C19	1,4355	1,433
10	R(5,21)	C5-C21	1,495	1,496
11	R(6,7)	C6-C7	1,417	1,417
12	R(7,8)	C7-H8	1,0817	0,95
13	R(7,9)	C7-C9	1,3694	1,367
14	R(9,10)	C9-H10	1,0849	0,95
15	R(9,20)	C9-C20	1,418	1,414
16	R(11,12)	C11-H12	1,0849	0,95
17	R(11,13)	C11-C13	1,3726	1,366
18	R(11,20)	C11-C20	1,419	1,421
19	R(13,14)	C13-H14	1,0841	0,95
20	R(13,15)	C13-C15	1,4127	1,414
21	R(15,16)	C15-H16	1,0841	0,95
22	R(15,17)	C15-C17	1,3739	1,371
23	R(17,18)	C17-H18	1,0819	0,95
24	R(17,19)	C17-C19	1,4216	1,423
25	R(19,20)	C19-C20	1,4318	1,43
26	R(21,22)	C21-C22	1,3873	1,375
27	R(21,35)	C21-C35	1,4346	1,432
28	R(22,23)	C22-C23	1,4167	1,42
29	R(23,24)	C23-H24	1,0829	0,95
30	R(23,25)	C23-C25	1,3696	1,364
31	R(25,26)	C25-H26	1,0848	0,95

Tablo 9.1'in devamı

32	R(25,36)	C25-C36	1,417	1,404
33	R(27,28)	C27-H28	1,0849	0,95
34	R(27,29)	C27-C29	1,3723	1,355
35	R(27,36)	C27-C36	1,4192	1,419
36	R(29,30)	C29-H30	1,0841	0,95
37	R(29,31)	C29-C31	1,413	1,406
38	R(31,32)	C31-H32	1,0841	0,95
39	R(31,33)	C31-C33	1,3736	1,368
40	R(33,34)	C33-H34	1,0818	0,95
41	R(33,35)	C33-C35	1,422	1,411
42	R(35,36)	C35-C36	1,4323	1,433
43	R(37,38)	C37-H38	1,0888	1
44	R(37,39)	C37-C39	1,5504	1,532
45	R(39,40)	C39-H40	1,1034	1
46	R(39,41)	C39-C41	1,5588	1,555
47	R(41,42)	C41-C42	1,5391	1,52
48	R(41,46)	C41-C46	1,5447	1,533
49	R(41,50)	C41-C50	1,5399	1,521
50	R(42,43)	C42-H43	1,091	0,98
51	R(42,44)	C42-H44	1,0945	0,98
52	R(42,45)	C42-H45	1,0904	0,98
53	R(46,47)	C46-H47	1,0949	0,98
54	R(46,48)	C46-H48	1,0937	0,98
55	R(46,49)	C46-H49	1,0905	0,98
56	R(50,51)	C50-H51	1,0951	0,98
57	R(50,52)	C50-H52	1,0932	0,98
58	R(50,53)	C50-H53	1,0934	0,98

## 9.2 M1 Molekülünün bağ açıları

Tablo 9.2: M1 molekülüne ait bağ açıları ( $^{\circ}$ )

	BAĞ AÇILARI( $^{\circ}$ )	SEMBOLİK BAĞ AÇISI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d,p) (Å)	DENEYSEL BAĞ UZUNLUĞU(Å)
1	A(6,1,37)	C6-S1-C37	102,7233	103,57
2	A(6,1,45)	C6-S1-H45	126,9574	
3	A(37,1,45)	C37-S1-H45	80,1521	
4	A(22,2,37)	C22-S2-C37	102,7223	101,51
5	A(4,3,39)	H4-O3-C39	108,1339	109,5
6	A(6,5,19)	C6-C5-C19	119,078	119,27
7	A(6,5,21)	C6-C5-C21	120,3632	120,37
8	A(19,5,21)	C19-C5-C21	120,5521	120,31

Tablo 9.2'nin devamı

9	A(1,6,5)	S1-C6-C5	120,3395	120,23
10	A(1,6,7)	S1-C6-C7	118,5575	118,26
11	A(5,6,7)	C5-C6-C7	121,0879	121,48
12	A(6,7,8)	C6-C7-H8	118,6689	120,1
13	A(6,7,9)	C6-C7-C9	120,4192	119,7
14	A(8,7,9)	H8-C7-C9	120,9083	120,1
15	A(7,9,10)	C7-C9-H10	120,2736	119,4
16	A(7,9,20)	C7-C9-C20	120,7267	121,2
17	A(10,9,20)	H10-C9-C20	118,979	119,4
18	A(12,11,13)	H12-C11-C13	120,4938	119,3
19	A(12,11,20)	H12-C11-C20	118,5374	119,3
20	A(13,11,20)	C13-C11-C20	120,9665	121,38
21	A(11,13,14)	C11-C13-H14	120,2594	120,2
22	A(11,13,15)	C11-C13-C15	119,9223	119,6
23	A(14,13,15)	H14-C13-C15	119,8157	120,2
24	A(13,15,16)	C13-C15-H16	119,6613	119,7
25	A(13,15,17)	C13-C15-C17	120,5754	120,7
26	A(16,15,17)	H16-C15-C17	119,7627	119,7
27	A(15,17,18)	C15-C17-H18	119,7415	119,4
28	A(15,17,19)	C15-C17-C19	121,1031	121,21
29	A(18,17,19)	H18-C17-C19	119,1535	119,4
30	A(5,19,17)	C5-C19-C17	122,5943	123,16
31	A(5,19,20)	C5-C19-C50	119,2833	118,87
32	A(17,19,20)	C17-C19-C20	118,1116	117,97
33	A(9,20,11)	C9-C20-C11	121,461	121,46
34	A(9,20,19)	C9-C20-C19	119,2341	119,42
35	A(11,20,19)	C11-C20-C19	119,2992	119,13
36	A(5,21,22)	C5-C21-C22	120,5515	120,21
37	A(5,21,35)	C5-C21-C35	120,5306	120,97
38	A(22,21,35)	C22-C21-C35	118,9042	118,82
39	A(2,22,21)	S2-C22-C21	121,1008	120,23
40	A(2,22,23)	S2-C22-C23	117,7086	118,56
41	A(21,22,23)	C21-C22-C23	121,1881	121,2
42	A(22,23,24)	C22-C23-H24	118,7283	119,7
43	A(22,23,25)	C22-C23-C25	120,4569	120,6
44	A(24,23,25)	H24-C23-C25	120,8148	119,7
45	A(23,25,26)	C23-C25-H26	120,3232	119,8
46	A(23,25,36)	C23-C25-C36	120,6248	120,46
47	A(26,25,36)	H26-C25-C36	119,0351	119,8
48	A(28,27,29)	H28-C27-C29	120,5069	119,9
49	A(28,27,36)	H28-C27-C36	118,5301	119,9
50	A(29,27,36)	C29-C27-H30	120,96	119,9
51	A(27,29,30)	C27-C29-H30	120,2625	119,7

Tablo 9.2'nin devamı

52	A(27,29,31)	C27-C29-C31	119,9105	120,6
53	A(30,29,31)	H30-C29-C31	119,8241	119,7
54	A(29,31,32)	C29-C31-H32	119,6492	119,5
55	A(29,31,33)	C29-C31-C33	120,6016	121
56	A(32,31,33)	H32-C31-C33	119,7486	119,5
57	A(31,33,34)	C31-C33-H34	119,7306	119,8
58	A(31,33,35)	C31-C33-C35	121,1166	120,4
59	A(34,33,35)	H34-C33-C35	119,1507	119,8
60	A(21,35,33)	C21-C35-C33	122,5387	122,31
61	A(21,35,36)	C21-C35-C36	119,395	119,33
62	A(33,35,36)	C33-C35-C36	118,0556	118,36
63	A(25,36,27)	C25-C36-C27	121,3939	121,1
64	A(25,36,35)	C25-C36-C35	119,2691	119,5
65	A(27,36,35)	C27-C36-C35	119,3309	119,4
66	A(1,37,2)	S1-C37-S2	113,5349	113,04
67	A(1,37,38)	S1-C37-H38	103,2796	106,8
68	A(1,37,39)	S1-C37-C39	117,6056	116,18
69	A(2,37,38)	S2-C37-H38	107,3371	106,8
70	A(2,37,39)	S2-C37-C39	104,6554	106,6
71	A(38,37,39)	H38-C37-C39	110,1146	106,8
72	A(3,39,37)	O3-C39-C37	111,6078	110,7
73	A(3,39,40)	O3-C39-H40	109,4599	106,9
74	A(3,39,41)	O3-C39-C41	108,0432	108,9
75	A(37,39,40)	C37-C39-H40	104,5538	106,9
76	A(37,39,41)	C37-C39-C41	117,956	116,1
77	A(40,39,41)	H40-C39-C41	104,7306	106,9
78	A(39,41,42)	C39-C41-C42	113,0195	112,7
79	A(39,41,46)	C39-C41-C46	106,5047	106,5
80	A(39,41,50)	C39-C41-C50	110,1672	110,3
81	A(42,41,46)	C42-C41-C46	108,6416	108,4
82	A(42,41,50)	C42-C41-C50	109,8246	109,3
83	A(46,41,50)	C46-C41-C50	108,5301	109,5
84	A(41,42,43)	C41-C42-H43	110,7853	109,5
85	A(41,42,44)	C41-C42-H44	109,4773	109,5
86	A(41,42,45)	C41-C42-H45	112,2757	109,5
87	A(43,42,44)	H43-C42-H44	108,2639	109,5
88	A(43,42,45)	H43-C42-H45	107,9406	109,5
89	A(44,42,45)	H44-C42-H45	107,9738	109,5
90	A(1,45,42)	S1-H45-C42	117,3537	
91	A(41,46,47)	C41-C46-H47	111,1853	109,5
92	A(41,46,48)	C41-C46-H48	110,1816	109,5
93	A(41,46,49)	C41-C46-H49	110,8653	109,5
94	A(47,46,48)	H47-C46-H48	107,8128	109,5

Tablo 9.2'nin devamı

95	A(47,46,49)	H47-C46-H49	108,1308	109,5
96	A(48,46,49)	H48-C46-H49	108,5623	109,5
97	A(41,50,51)	C41-C50-H51	111,7245	109,5
98	A(41,50,52)	C41-C50-H52	112,37	109,5
99	A(41,50,53)	C41-C50-H53	109,7212	109,5
100	A(51,50,52)	H51-C50-H52	108,2481	109,5
101	A(51,50,53)	H51-C50-H53	107,4672	109,5
102	A(52,50,53)	H52-C50-H53	107,085	109,5

### 9.3 M1 Molekülünün Dihedral Açılı

Tablo 9.3: M1 molekülüne ait dihedral açılı (°)

	DİHEDRAL AÇILAR (°)	SEMBOLİK DİHEDRAL AÇI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d,p) (°)	DENEYSEL DİHEDRAL AÇILAR (°)
1	D(37,1,6,5)	C37-S1-C6-C5	40,1211	75,24
2	D(37,1,6,7)	C37-S1-C6-C7	-143,1685	-106,41
3	D(45,1,6,5)	H45-S1-C6-C5	150,3964	
4	D(45,1,6,7)	H45-S1-C6-C7	-32,8932	
5	D(6,1,37,2)	C6-S1-C37-S2	-40,4006	
6	D(6,1,37,38)	C6-S1-C37-H38	-160,872	
7	D(6,1,37,39)	C6-S1-C37-C39	79,5759	88,26
8	D(45,1,37,2)	H45-S1-C37-S2	-165,1153	
9	D(45,1,37,38)	H45-S1-C37-H38	74,4134	
10	D(45,1,37,39)	H45-S1-C37-C39	-45,1388	
11	D(6,1,45,42)	C6-S1-H45-C42	-62,0463	
12	D(37,1,45,42)	C37-S1-H45-C42	60,4352	
13	D(37,2,22,21)	C37-S2-C22-C21	85,0042	76,29
14	D(37,2,22,23)	C37-S2-C22-C23	-99,7435	-104,56
15	D(22,2,37,1)	C22-S2-C37-S1	-33,4965	
16	D(22,2,37,38)	C22-S2-C37-H38	85,7766	
17	D(22,2,37,39)	C22-S2-C37-C39	-154,7137	88,26
18	D(4,3,39,37)	H4-O3-C39-C37	-60,0079	
19	D(4,3,39,40)	H4-O3-C39-H40	60,0011	
20	D(4,3,39,41)	H4-O3-C39-C41	-179,9985	
21	D(19,5,6,1)	C19-C5-C6-S1	-145,2493	-178,94
22	D(19,5,6,7)	C19-C5-C6-C7	37,4567	2,8
23	D(21,5,6,1)	C21-C5-C6-S1	41,8283	-1,6
24	D(21,5,6,7)	C21-C5-C6-C7	-135,4657	-179,89
25	D(6,5,19,17)	C6-C5-C19-C17	148,819	176,21
26	D(6,5,19,20)	C6-C5-C19-C20	-31,1222	-3
27	D(21,5,19,17)	C21-C5-C19-C17	-38,877	-1,1

Tablo 9.3'ün devamı

28	D(21,5,19,20)	C21-C5-C19-C20	141,1818	179,67
29	D(6,5,21,22)	C6-C5-C21-C22	-65,2945	-62,5
30	D(6,5,21,35)	C6-C5-C21-C35	112,5085	116,8
31	D(19,5,21,22)	C19-C5-C21-C22	122,2006	114,9
32	D(19,5,21,35)	C19-C5-C21-C35	-59,9964	-65,8
33	D(1,6,7,8)	S1-C6-C7-H8	28,2618	
34	D(1,6,7,9)	S1-C6-C7-C9	-159,939	-179,27
35	D(5,6,7,8)	C5-C6-C7-H8	-154,7486	
36	D(5,6,7,9)	C5-C6-C7-C9	17,0506	-0,9
37	D(6,7,9,10)	C6-C7-C9-H10	110,066	
38	D(6,7,9,20)	C6-C7-C9-C20	-67,8799	-0,7
39	D(8,7,9,10)	H8-C7-C9-H10	-78,046	
40	D(8,7,9,20)	H8-C7-C9-C20	104,0081	
41	D(7,9,20,11)	C7-C9-C20-C11	-93,3408	-179,3
42	D(7,9,20,19)	C7-C9-C20-C19	78,4807	0,4
43	D(10,9,20,11)	H10-C9-C20-C11	88,7109	
44	D(10,9,20,19)	H10-C9-C20-C19	-99,4676	
45	D(12,11,13,14)	H12-C11-C13-H14	-73,9848	
46	D(12,11,13,15)	H12-C11-C13-C15	109,3322	
47	D(20,11,13,14)	C20-C11-C13-H14	112,116	
48	D(20,11,13,15)	C20-C11-C13-C15	-64,567	-0,5
49	D(12,11,20,9)	H12-C11-C20-C9	45,9208	
50	D(12,11,20,19)	H12-C11-C20-C19	-126,0008	
51	D(13,11,20,9)	C13-C11-C20-C9	-140,2034	178,6
52	D(13,11,20,19)	C13-C11-C20-C19	47,875	-1,1
53	D(11,13,15,16)	C11-C13-C15-H16	-104,9287	
54	D(11,13,15,17)	C11-C13-C15-C17	71,5765	1,4
55	D(14,13,15,16)	H14-C13-C15-H16	78,3861	
56	D(14,13,15,17)	H14-C13-C15-C17	-105,1088	
57	D(13,15,17,18)	C13-C15-C17-H18	111,3552	
58	D(13,15,17,19)	C13-C15-C17-C19	-62,6511	-0,5
59	D(16,15,17,18)	H16-C15-C17-H18	-72,1428	
60	D(16,15,17,19)	H16-C15-C17-C19	113,8508	
61	D(15,17,19,5)	C15-C17-C19-C5	-133,2163	179,71
62	D(15,17,19,20)	C15-C17-C19-C20	46,7218	-1,1
63	D(18,17,19,5)	H18-C17-C19-C5	52,7955	
64	D(18,17,19,20)	H18-C17-C19-C20	-127,2665	
65	D(5,19,20,9)	C5-C19-C20-C9	-31,4674	1,4
66	D(5,19,20,11)	C5-C19-C20-C11	141,915	-178,9
67	D(17,19,20,9)	C17-C19-C20-C9	148,5768	-177,79
68	D(17,19,20,11)	C17-C19-C20-C11	-38,0408	1,9
69	D(5,21,22,2)	C5-C21-C22-S2	-19,8719	2,1
70	D(5,21,22,23)	C5-C21-C22-C23	164,0294	-177,04

Tablo 9.3'ün devamı

71	D(35,21,22,2)	C35-C21-C22-S2	161,7453	-177,24
72	D(35,21,22,23)	C35-C21-C22-C23	-14,3535	3,6
73	D(5,21,35,33)	C5-C21-C35-C33	-53,0738	-3,7
74	D(5,21,35,36)	C5-C21-C35-C36	134,8803	176,66
75	D(22,21,35,33)	C22-C21-C35-C33	124,9571	175,57
76	D(22,21,35,36)	C22-C21-C35-C36	-47,0888	-4
77	D(2,22,23,24)	S2-C22-C23-H24	78,0568	
78	D(2,22,23,25)	S2-C22-C23-C25	-104,7402	-179,89
79	D(21,22,23,24)	C21-C22-C23-H24	-106,5444	
80	D(21,22,23,25)	C21-C22-C23-C25	70,6586	-0,7
81	D(22,23,25,26)	C22-C23-C25-H26	102,6645	
82	D(22,23,25,36)	C22-C23-C25-C36	-69,6608	-1,8
83	D(24,23,25,26)	H24-C23-C25-H26	-80,1324	
84	D(24,23,25,36)	H24-C23-C25-C36	107,5424	
85	D(23,25,36,27)	C23-C25-C36-C27	-157,602	-177,9
86	D(23,25,36,35)	C23-C25-C36-C35	16,6927	1,3
87	D(26,25,36,27)	H26-C25-C36-C27	30,1685	
88	D(26,25,36,35)	H26-C25-C36-C35	-155,5368	
89	D(28,27,29,30)	H28-C27-C29-H30	71,2152	
90	D(28,27,29,31)	H28-C27-C29-C31	-112,6042	
91	D(36,27,29,30)	C36-C27-C29-H30	-113,8917	
92	D(36,27,29,31)	C36-C27-C29-C31	62,2888	0,2
93	D(28,27,36,25)	H28-C27-C36-C25	-64,8636	
94	D(28,27,36,35)	H28-C27-C36-C35	121,0761	
95	D(29,27,36,25)	C29-C27-C36-C25	120,249	178,4
96	D(29,27,36,35)	C29-C27-C36-C35	-53,8113	-0,8
97	D(27,29,31,32)	C27-C29-C31-H32	107,8651	
98	D(27,29,31,33)	C27-C29-C31-C33	-68,6618	0
99	D(30,29,31,32)	H30-C29-C31-H32	-75,9516	
100	D(30,29,31,33)	H30-C29-C31-C33	107,5215	
101	D(29,31,33,34)	C29-C31-C33-H34	-108,7522	
102	D(29,31,33,35)	C29-C31-C33-C35	65,9818	0,5
103	D(32,31,33,34)	H32-C31-C33-H34	74,7216	
104	D(32,31,33,35)	H32-C31-C33-C35	-110,5443	
105	D(31,33,35,21)	C31-C33-C35-C21	131,9094	179,4
106	D(31,33,35,36)	C31-C33-C35-C36	-55,302	-1,1
107	D(34,33,35,21)	H34-C33-C35-C21	-53,3694	
108	D(34,33,35,36)	H34-C33-C35-C36	119,4191	
109	D(21,35,36,25)	C21-C35-C36-C25	46,4985	1,6
110	D(21,35,36,27)	C21-C35-C36-C27	-137,7366	-179,2
111	D(33,35,36,25)	C33-C35-C36-C25	-126,933	-178,01
112	D(33,35,36,27)	C33-C35-C36-C27	48,8319	1,2
113	D(1,37,39,3)	S1-C37-C39-O3	-61,5387	-44,5

Tablo 9.3'ün devamı

114	D(1,37,39,40)	S1-C37-C39-H40	178,4578	
115	D(1,37,39,41)	S1-C37-C39-C41	58,4628	80,3
116	D(2,37,39,3)	S2-C37-C39-O3	61,224	82,5
117	D(2,37,39,40)	S2-C37-C39-H40	-58,7795	
118	D(2,37,39,41)	S2-C37-C39-C41	-178,7745	-152,75
119	D(38,37,39,3)	H38-C37-C39-O3	-179,5488	
120	D(38,37,39,40)	H38-C37-C39-H40	60,4477	
121	D(38,37,39,41)	H38-C37-C39-C41	-59,5472	
122	D(3,39,41,42)	O3-C39-C41-C42	60,0287	62,2
123	D(3,39,41,46)	O3-C39-C41-C46	-59,9732	-56,4
124	D(3,39,41,50)	O3-C39-C41-C50	-179,9728	-175,2
125	D(37,39,41,42)	C37-C39-C41-C42	-59,97	-63,5
126	D(37,39,41,46)	C37-C39-C41-C46	-179,9719	177,8
127	D(37,39,41,50)	C37-C39-C41-C50	60,0285	59
128	D(40,39,41,42)	H40-C39-C41-C42	-179,9706	
129	D(40,39,41,46)	H40-C39-C41-C46	60,0274	
130	D(40,39,41,50)	H40-C39-C41-C50	-59,9722	
131	D(39,41,42,43)	C39-C41-C42-H43	-60,0069	
132	D(39,41,42,44)	C39-C41-C42-H44	179,9924	
133	D(39,41,42,45)	C39-C41-C42-H45	59,9931	
134	D(46,41,42,43)	C46-C41-C42-H43	59,9999	
135	D(46,41,42,44)	C46-C41-C42-H44	-60,0008	
136	D(46,41,42,45)	C46-C41-C42-H45	179,9999	
137	D(50,41,42,43)	C50-C41-C42-H43	179,9987	
138	D(50,41,42,44)	C50-C41-C42-H44	59,998	
139	D(50,41,42,45)	C50-C41-C42-H45	-60,0014	
140	D(39,41,46,47)	C39-C41-C46-H47	-59,9949	
141	D(39,41,46,48)	C39-C41-C46-H48	-179,9949	
142	D(39,41,46,49)	C39-C41-C46-H49	60,006	
143	D(42,41,46,47)	C42-C41-C46-H47	-179,9974	
144	D(42,41,46,48)	C42-C41-C46-H48	60,0026	
145	D(42,41,46,49)	C42-C41-C46-H49	-59,9966	
146	D(50,41,46,47)	C50-C41-C46-H47	60,0023	
147	D(50,41,46,48)	C50-C41-C46-H48	-59,9977	
148	D(50,41,46,49)	C50-C41-C46-H49	-179,9969	
149	D(39,41,50,51)	C39-C41-C50-H51	60,0047	
150	D(39,41,50,52)	C39-C41-C50-H52	-59,9949	
151	D(39,41,50,53)	C39-C41-C50-H53	-179,9957	
152	D(42,41,50,51)	C42-C41-C50-H51	-179,9981	
153	D(42,41,50,52)	C42-C41-C50-H52	60,0023	
154	D(42,41,50,53)	C42-C41-C50-H53	-59,9985	
155	D(46,41,50,51)	C46-C41-C50-H51	-59,9996	
156	D(46,41,50,52)	C46-C41-C50-H52	-179,9991	

Tablo 9.3'ün devamı

157	D(46,41,50,53)	C46-C41-C50-H53	60,0001
158	D(41,42,45,1)	C41-C42-H45-S1	-68,9291
159	D(43,42,45,1)	H43-C42-H45-S1	51,0708
160	D(44,42,45,1)	H44-C42-H45-S1	171,0714

#### 9.4 M2 Molekülünün Bağ Uzunlukları

Tablo 9.4: M2 molekülüne ait bağ uzunlukları (Å)

	BAĞ UZUNLUĞU(Å)	SEMBOOLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d,p) (Å)	DENEYSEL BAĞ UZUNLUĞU(Å)
1	R(1,2)	C1-C2	1,4151	1,404
2	R(1,6)	C1-C6	1,3751	1,366
3	R(1,31)	C1-H31	1,0859	0,95
4	R(2,3)	C2-C3	1,3763	1,378
5	R(2,32)	C2-H32	1,0859	0,95
6	R(3,4)	C3-C4	1,4236	1,418
7	R(3,33)	C3-H33	1,0835	0,95
8	R(3,39)	C3-H39	3,0265	
9	R(4,5)	C4-C5	1,4348	1,424
10	R(4,7)	C4-C7	1,436	1,437
11	R(5,6)	C5-C6	1,421	1,422
12	R(5,10)	C5-C10	1,4187	1,418
13	R(6,34)	C6-H34	1,0868	0,95
14	R(7,8)	C7-C8	1,391	1,384
15	R(7,11)	C7-C11	1,4955	1,4908
16	R(8,9)	C8-C9	1,4181	1,415
17	R(8,21)	C8-S21	1,7943	1,7832
18	R(9,10)	C9-C10	1,3732	1,369
19	R(9,35)	C9-H35	1,085	0,95
20	R(10,36)	C10-H36	1,0867	0,95
21	R(11,12)	C11-C12	1,4373	1,4327
22	R(11,16)	C11-C16	1,392	1,3881
23	R(12,13)	C12-C13	1,4342	1,4239
24	R(12,17)	C12-C17	1,4238	1,4265
25	R(13,14)	C13-C14	1,4184	1,0426
26	R(13,20)	C13-C20	1,4206	1,413
27	R(14,15)	C14-C15	1,3719	1,36
28	R(14,37)	C14-H37	1,0865	0,95
29	R(15,16)	C15-C16	1,4186	1,4149
30	R(15,38)	C15-H38	1,0843	0,95

Tablo 9.4'ün devamı

31	R(16,22)	C16-S22	1,7922	1,7773
32	R(17,18)	C17-C18	1,3764	1,364
33	R(17,33)	C17-H33	3,0363	
34	R(17,39)	C17-H39	1,0834	0,95
35	R(18,19)	C18-C19	1,4148	1,407
36	R(18,40)	C18-H40	1,0859	0,95
37	R(19,20)	C19-C20	1,3751	1,371
38	R(19,41)	C19-H41	1,0859	0,95
39	R(20,42)	C20-H42	1,0867	0,95
40	R(21,23)	S21-C23	1,8514	1,8596
41	R(22,23)	S22-C23	1,8885	1,8265
42	R(22,51)	S22-H51	2,8297	
43	R(23,24)	C23-C24	1,5922	1,5616
44	R(23,25)	C23-C25	2,6102	1,584
45	R(23,43)	C23-H43	1,0892	1
46	R(24,25)	C24-C25	1,5947	1,584
47	R(24,26)	C24-C26	1,537	1,528
48	R(24,27)	C24-O27	1,4222	1,4396
49	R(25,28)	C25-C28	1,5436	1,584
50	R(25,29)	C25-C29	1,5449	1,54
51	R(25,30)	C25-C30	1,545	1,544
52	R(26,44)	C26-H44	1,0909	0,98
53	R(26,45)	C26-H45	1,092	0,98
54	R(26,46)	C26-H46	1,091	0,98
55	R(27,47)	O27-H47	0,9721	0,84
56	R(28,48)	C28-H48	1,0954	0,98
57	R(28,49)	C28-H49	1,0934	0,98
58	R(28,50)	C28-H50	1,0952	0,98
59	R(29,51)	C29-H51	1,0947	0,98
60	R(29,52)	C29-H52	1,094	0,98
61	R(29,53)	C29-H53	1,0951	0,98
62	R(30,47)	C30-H47	3,3555	
63	R(30,54)	C30-H54	1,0951	0,98
64	R(30,55)	C30-H55	1,092	0,98
65	R(30,56)	C30-H56	1,0935	0,98

## 9.5 M2 Molekülünün Bağ Açılı

**Tablo 9.5:** M2 molekülüne ait bağ açılı (<sup>0</sup>)

	BAĞ AÇILARI( <sup>0</sup> )	SEMBOLİK BAĞ AÇISI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d,p) (Å)	DENEYSEL BAĞ UZUNLUĞU(Å)
1	A(2,1,6)	C2-C1-C6	119,918	120,06
2	A(2,1,31)	C2-C1-H31	119,8263	120
3	A(6,1,31)	C6-C1-H31	120,2535	120
4	A(1,2,3)	C1-C2-C3	120,5976	120,15
5	A(1,2,32)	C1-C2-H32	119,6587	119,9
6	A(3,2,32)	C3-C2-H32	119,7431	119,9
7	A(2,3,4)	C2-C3-C4	121,0801	121,37
8	A(2,3,33)	C2-C3-H33	119,8587	119,3
9	A(2,3,39)	C2-C3-H39	124,2849	
10	A(4,3,33)	C4-C3-H33	119,0593	119,3
11	A(4,3,39)	C4-C3-H39	64,1548	
12	A(33,3,39)	H33-C3-H39	82,6946	
13	A(3,4,5)	C3-C4-C5	118,1223	118,2
14	A(3,4,7)	C3-C4-C7	122,5869	122,59
15	A(5,4,7)	C5-C4-C7	119,2786	119,17
16	A(4,5,6)	C4-C5-C6	119,3021	118,85
17	A(4,5,10)	C4-C5-C10	119,3473	118,76
18	A(6,5,10)	C6-C5-C10	121,3473	122,35
19	A(1,6,5)	C1-C6-C5	120,9597	121,35
20	A(1,6,34)	C1-C6-H34	120,5416	119,3
21	A(5,6,34)	C5-C6-H34	118,4966	119,3
22	A(4,7,8)	C4-C7-C8	119,0541	119,64
23	A(4,7,11)	C4-C7-C11	121,1898	120,62
24	A(8,7,11)	C8-C7-C11	119,743	119,74
25	A(7,8,9)	C7-C8-C9	121,1248	120,57
26	A(7,8,21)	C7-C8-S21	120,1661	120,37
27	A(9,8,21)	C9-C8-S21	118,7053	118,97
28	A(8,9,10)	C8-C9-C10	120,4216	120,13
29	A(8,9,35)	C8-C9-H35	118,7758	119,9
30	A(10,9,35)	C10-C9-H35	120,8024	119,9
31	A(5,10,9)	C5-C10-C9	120,6437	12,37
32	A(5,10,36)	C5-C10-H36	118,9549	119,3
33	A(9,10,36)	C9-C10-H36	120,3904	119,3
34	A(7,11,12)	C7-C11-C12	120,5919	120,02
35	A(7,11,16)	C7-C11-C16	120,325	120,49
36	A(12,11,16)	C12-C11-C16	119,0496	119,3
37	A(11,12,13)	C11-C12-C13	119,3592	118,88

Tablo 9.5'in devamı

38	A(11,12,17)	C11-C12-C17	122,5878	122,72
39	A(13,12,17)	C13-C12-C17	118,0416	118,32
40	A(12,13,14)	C12-C13-C14	119,262	119,38
41	A(12,13,20)	C12-C13-C20	119,3718	118,86
42	A(14,13,20)	C14-C13-C20	121,3598	121,71
43	A(13,14,15)	C13-C14-C15	120,6637	121,08
44	A(13,14,37)	C13-C14-H37	119,0059	119,5
45	A(15,14,37)	C15-C14-H37	120,3093	119,5
46	A(14,15,16)	C14-C15-C16	120,6006	119,86
47	A(14,15,38)	C14-C15-H38	120,3516	120,1
48	A(16,15,38)	C16-C15-H38	119,0478	120,1
49	A(11,16,15)	C11-C16-C15	120,9272	121,39
50	A(11,16,22)	C11-C16-S22	120,8908	119,96
51	A(15,16,22)	C15-C16-S22	118,138	118,64
52	A(12,17,18)	C12-C17-C18	121,1172	121,22
53	A(12,17,33)	C12-C17-H33	64,6634	
54	A(12,17,39)	C12-C17-H39	119,1143	119,4
55	A(18,17,33)	C18-C17-H33	124,3956	
56	A(18,17,39)	C18-C17-H39	119,7661	119,4
57	A(33,17,39)	H33-C17-H39	82,1972	
58	A(17,18,19)	C17-C18-C19	120,6052	120,2
59	A(17,18,40)	C17-C18-H40	119,7148	119,9
60	A(19,18,40)	C19-C18-H40	119,6791	119,9
61	A(18,19,20)	C18-C19-C20	119,8742	120,19
62	A(18,19,41)	C18-C19-H41	119,8562	119,9
63	A(20,19,41)	C20-C19-H41	120,2666	119,9
64	A(13,20,19)	C13-C20-C19	120,9661	121,19
65	A(13,20,42)	C13-C20-H42	118,4782	119,4
66	A(19,20,42)	C19-C20-H42	120,553	119,4
67	A(8,21,23)	C8-S21-C23	99,2514	104,97
68	A(16,22,23)	C16-S22-C23	104,246	99,47
69	A(23,22,51)	C23-S22-H51	67,6158	
70	A(21,23,22)	S21-C23-S22	112,3068	112,89
71	A(21,23,24)	S21-C23-C24	113,3537	112,71
72	A(21,23,25)	S21-C23-C25	136,3931	
73	A(21,23,43)	S21-C23-H43	105,8828	105,9
74	A(22,23,24)	S22-C23-C24	113,1356	112,86
75	A(22,23,25)	S22-C23-C25	109,5283	
76	A(22,23,43)	S22-C23-H43	101,599	105,9
77	A(24,23,43)	C24-C23-H43	109,6047	105,9
78	A(25,23,43)	C25-C23-H43	76,7334	
79	A(23,24,26)	C23-C24-C26	111,5075	110,85
80	A(23,24,27)	C23-C24-O27	110,1762	105,51

Tablo 9.5'in devamı

81	A(25,24,26)	C25-C24-C26	111,3892	112,37
82	A(25,24,27)	C25-C24-O27	109,8346	104,36
83	A(26,24,27)	C26-C24-O27	103,8027	109,52
84	A(23,25,28)	C23-C25-C28	95,0733	
85	A(23,25,29)	C23-C25-C29	90,0047	
86	A(23,25,30)	C23-C25-C30	143,9712	
87	A(24,25,28)	C24-C25-C28	112,0959	111,02
88	A(24,25,29)	C24-C25-C29	111,3008	113,01
89	A(24,25,30)	C24-C25-C30	109,2509	109,43
90	A(28,25,29)	C28-C25-C29	108,4832	109,03
91	A(28,25,30)	C28-C25-C30	108,3549	106,79
92	A(29,25,30)	C29-C26-C30	107,193	
93	A(24,26,44)	C24-C26-H44	112,877	109,5
94	A(24,26,45)	C24-C26-H45	109,3059	109,5
95	A(24,26,46)	C24-C26-H46	109,6148	109,5
96	A(44,26,45)	H44-C26-H45	108,8641	109,5
97	A(44,26,46)	H44-C26-H46	108,9056	109,5
98	A(45,26,46)	H45-C26-H46	107,1056	109,5
99	A(24,27,47)	C24-O27-H47	106,7335	109,5
100	A(25,28,48)	C25-C28-H48	109,5073	109,5
101	A(25,28,49)	C25-C28-H49	112,0594	109,5
102	A(25,28,50)	C25-C28-H50	113,0301	109,5
103	A(48,28,49)	H48-C28-H49	107,2775	109,5
104	A(48,28,50)	H48-C28-H50	106,866	109,5
105	A(49,28,50)	H49-C28-H50	107,8129	109,5
106	A(25,29,51)	C25-C29-H51	113,164	109,5
107	A(25,29,52)	C25-C29-H52	111,8064	109,5
108	A(25,29,53)	C25-C29-H53	109,4809	109,5
109	A(51,29,52)	H51-C29-H52	108,0743	109,5
110	A(51,29,53)	H51-C29-H53	106,7898	109,5
111	A(52,29,53)	H52-C29-H53	107,2386	109,5
112	A(25,30,47)	C25-C30-H47	54,4782	
113	A(25,30,54)	C25-C30-H54	109,7733	109,5
114	A(25,30,55)	C25-C30-H55	110,7834	109,5
115	A(25,30,56)	C25-C30-H56	112,2295	109,5
116	A(47,30,54)	H47-C30-H54	132,1802	
117	A(47,30,56)	H47-C30-H56	120,6949	
118	A(54,30,55)	H54-C30-H55	108,5591	109,5
119	A(54,30,56)	H54-C30-H56	107,1065	109,5
120	A(55,30,56)	H55-C30-H56	108,2526	109,5

## 9.6 M2 Molekülünün Dihedral Açılıarı

Tablo 9.6: M2 molekülüne ait dihedral açılıarı (°)

	DİHEDRAL AÇILAR (°)	SEMBOLİK DİHEDRAL AÇI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d,p) (°)	DENEYSEL DİHEDRAL AÇILAR (°)
1	D(6,1,2,3)	C6-C1-C2-C3	-0,7744	0,2
2	D(6,1,2,32)	C6-C1-C2-H32	178,9422	
3	D(31,1,2,3)	H31-C1-C2-C3	179,7721	
4	D(31,1,2,32)	H31-C1-C2-H32	-0,5113	
5	D(2,1,6,5)	C2-C1-C6-C5	0,2806	0,6
6	D(2,1,6,34)	C2-C1-C6-H34	-179,1805	
7	D(31,1,6,5)	H31-C1-C6-C5	179,7318	
8	D(31,1,6,34)	H31-C1-C6-H34	0,2707	
9	D(1,2,3,4)	C1-C2-C3-C4	0,0171	-1
10	D(1,2,3,33)	C1-C2-C3-H33	179,5004	
11	D(1,2,3,39)	C1-C2-C3-H39	-78,1472	
12	D(32,2,3,4)	H32-C2-C3-C4	-179,6993	
13	D(32,2,3,33)	H32-C2-C3-H33	-0,216	
14	D(32,2,3,39)	H32-C2-C3-H39	102,1364	
15	D(2,3,4,5)	C2-C3-C4-C5	1,1857	1,1
16	D(2,3,4,7)	C2-C3-C4-C7	179,9021	-176,8
17	D(33,3,4,5)	H33-C3-C4-C5	-178,3016	
18	D(33,3,4,7)	H33-C3-C4-C7	0,4147	
19	D(39,3,4,5)	H39-C3-C4-C5	117,2165	
20	D(39,3,4,7)	H39-C3-C4-C7	-64,0671	
21	D(2,3,33,17)	C2-C3-H33-C17	125,6555	
22	D(4,3,33,17)	C4-C3-H33-C17	-54,8508	
23	D(39,3,33,17)	H39-C3-H33-C17	0,1169	
24	D(2,3,39,17)	C2-C3-H39-C17	-121,6662	
25	D(4,3,39,17)	C4-C3-H39-C17	126,9882	
26	D(33,3,39,17)	H33-3-H39-C17	-0,328	
27	D(3,4,5,6)	C3-C4-C5-C6	-1,6454	-0,3
28	D(3,4,5,10)	C3-C4-C5-C10	177,7029	-178,13
29	D(7,4,5,6)	C7-C4-C5-C6	179,5946	177,67
30	D(7,4,5,10)	C7-C4-C5-C10	-1,0571	-0,16
31	D(3,4,7,8)	C3-C4-C7-C8	-174,9626	172,88
32	D(3,4,7,11)	C3-C4-C7-C11	3,7155	-7,1
33	D(5,4,7,8)	C5-C4-C7-C8	3,7395	-4,99
34	D(5,4,7,11)	C5-C4-C7-C11	-177,5824	175,03
35	D(4,5,6,1)	C4-C5-C6-C1	0,9395	-0,6
36	D(4,5,6,34)	C4-C5-C6-H34	-179,5886	
37	D(10,5,6,1)	C10-C5-C6-C1	-178,3953	177,19

Tablo 9.6'nin devamı

38	D(10,5,6,34)	C10-C5-C6-H34	1,0766	
39	D(4,5,10,9)	C4-C5-C10-C9	-1,6596	4,2
40	D(4,5,10,36)	C4-C5-C10-H36	179,5382	
41	D(6,5,10,9)	C6-C5-C10-C9	177,675	-173,53
42	D(6,5,10,36)	C6-C5-C10-H36	-1,1273	
43	D(4,7,8,9)	C4-C7-C8-C9	-3,8105	6,2
44	D(4,7,8,21)	C4-C7-C8-S21	176,9054	-177,39
45	D(11,7,8,9)	C11-C7-C8-C9	177,4919	-173,77
46	D(11,7,8,21)	C11-C7-C8-S21	-1,7922	2,59
47	D(4,7,11,12)	C4-C7-C11-C12	66,9962	-69,05
48	D(4,7,11,16)	C4-C7-C11-C16	-115,1302	116,03
49	D(8,7,11,12)	C8-C7-C11-C12	-114,3347	110,97
50	D(8,7,11,16)	C8-C7-C11-C16	63,5389	-63,95
51	D(7,8,9,10)	C7-C8-C9-C10	1,1179	-2,2
52	D(7,8,9,35)	C7-C8-C9-H35	-178,7093	
53	D(21,8,9,10)	S21-C8-C9-C10	-179,5878	-178,67
54	D(21,8,9,35)	S21-C8-C9-H35	0,5851	
55	D(7,8,21,23)	C7-C8-S21-C23	-79,731	70,88
56	D(9,8,21,23)	C9-C8-S21-C23	100,9677	-112,69
57	D(8,9,10,5)	C8-C9-C10-C5	1,6777	-3,1
58	D(8,9,10,36)	C8-C9-C10-H36	-179,5373	
59	D(35,9,10,5)	H35-C9-C10-C5	-178,4987	
60	D(35,9,10,36)	H35-C9-C10-H36	0,2864	
61	D(7,11,12,13)	C7-C11-C12-C13	-178,095	-177,69
62	D(7,11,12,17)	C7-C11-C12-C17	3,1577	-0,9
63	D(16,11,12,13)	C16-C11-C12-C13	4,0046	-2,7
64	D(16,11,12,17)	C16-C11-C12-C17	-174,7428	174,08
65	D(7,11,16,15)	C7-C11-C16-C15	178,5579	178,76
66	D(7,11,16,22)	C7-C11-C16-S22	1,0139	-0,57
67	D(12,11,16,15)	C12-C11-C16-C15	-3,536	3,8
68	D(12,11,16,22)	C12-C11-C16-S22	178,9201	-175,52
69	D(11,12,13,14)	C11-C12-C13-C14	-1,4968	-0,3
70	D(11,12,13,20)	C11-C12-C13-C20	179,4126	177,02
71	D(17,12,13,14)	C17-C12-C13-C14	177,3074	-177,26
72	D(17,12,13,20)	C17-C12-C13-C20	-1,7832	0,1
73	D(11,12,17,18)	C11-C12-C17-C18	-179,8945	-175,8
74	D(11,12,17,33)	C11-C12-C17-H33	-63,5185	
75	D(11,12,17,39)	C11-C12-C17-H39	0,6563	
76	D(13,12,17,18)	C13-C12-C17-C18	1,3425	1
77	D(13,12,17,33)	C13-C12-C17-H33	117,7184	
78	D(13,12,17,39)	C13-C12-C17-H39	-178,1067	
79	D(12,13,14,15)	C12-C13-C14-C15	-1,5777	2,4
80	D(12,13,14,37)	C12-C13-C14-H37	-179,9093	

Tablo 9.6'nin devamı

81	D(20,13,14,15)	C20-C13-C14-C15	177,4943	-174,84
82	D(20,13,14,37)	C20-C13-C14-H37	-0,8374	
83	D(12,13,20,19)	C12-C13-C20-C19	0,9709	-1,1
84	D(12,13,20,42)	C12-C13-C20-HH42	-179,6301	
85	D(14,13,20,19)	C14-C13-C20-C19	-178,1001	176,2
86	D(14,13,20,42)	C14-C13-C20-HH42	1,299	
87	D(13,14,15,16)	C13-C14-C15-C16	2,133	-1,4
88	D(13,14,15,38)	C13-C14-C15-H38	-177,8168	
89	D(37,14,15,16)	H37-C14-C15-C16	-179,5571	
90	D(37,14,15,38)	H37-C14-C15-H38	0,4931	
91	D(14,15,16,11)	C14-C15-C16-C11	0,4776	-1,8
92	D(14,15,16,22)	C14-C15-C16-S22	178,0875	177,58
93	D(38,15,16,11)	H38-C15-C16-C11	-179,5719	
94	D(38,15,16,22)	H38-C15-C16-S22	-1,962	
95	D(11,16,22,23)	C11-C16-S22-C23	-72,054	79,99
96	D(15,16,22,23)	C15-C16-S22-C23	110,3352	-99,36
97	D(12,17,18,19)	C12-C17-C18-C19	-0,0501	-1,1
98	D(12,17,18,40)	C12-C17-C18-H40	-179,6917	
99	D(33,17,18,19)	H33-C17-C18-C19	-78,9505	
100	D(33,17,18,40)	H33-C17-C18-H40	101,4078	
101	D(39,17,18,19)	H39-C17-C18-C19	179,3956	
102	D(39,17,18,40)	H39-C17-C18-H40	-0,2461	
103	D(12,17,33,3)	C12-C17-H33-C3	127,1361	
104	D(18,17,33,3)	C18-C17-H33-C3	-121,2219	
105	D(39,17,33,3)	H39-C17-H33-C3	-0,3269	
106	D(12,17,39,3)	C12-C17-H39-C3	-55,0826	
107	D(18,17,39,3)	C18-C17-H39-C3	125,4606	
108	D(33,17,39,3)	H33-C17-H39-C3	0,1172	
109	D(17,18,19,20)	C17-C18-C19-C20	-0,8203	0,1
110	D(17,18,19,41)	C17-C18-C19-H41	179,8112	
111	D(40,18,19,20)	H40-C18-C19-C20	178,8215	
112	D(40,18,19,41)	H40-C18-C19-H41	-0,547	
113	D(18,19,20,13)	C18-C19-C20-C13	0,3441	1
114	D(18,19,20,42)	C18-C19-C20-H42	-179,0425	
115	D(41,19,20,13)	H41-C19-C20-C13	179,7099	
116	D(41,19,20,42)	H41-C19-C20-H42	0,3233	
117	D(8,21,23,22)	C8-S21-C23-S22	49,4014	-33,06
118	D(8,21,23,24)	C8-S21-C23-C24	179,1734	96,29
119	D(8,21,23,25)	C8-S21-C23-C25	-147,933	
120	D(8,21,23,43)	C8-S21-C23-H43	-60,6392	
121	D(16,22,23,21)	C16-S22-C23-S21	29,3896	-46,11
122	D(16,22,23,24)	C16-S22-C23-C24	-100,4948	-175,38
123	D(16,22,23,25)	C16-S22-C23-C25	-138,0166	

Tablo 9.6'nin devamı

124	D(16,22,23,43)	C16-S22-C23-H43	142,1067	
125	D(51,22,23,21)	H51-S22-C23-S21	-159,7552	
126	D(51,22,23,24)	H51-S22-C23-C24	70,3604	
127	D(51,22,23,25)	H51-S22-C23-C25	32,8386	
128	D(51,22,23,43)	H51-S22-C23-H43	-47,0381	
129	D(23,22,51,29)	C23-S22-H51-C29	-74,8716	
130	D(21,23,24,26)	S21-C23-C24-C26	15,2024	-67,57
131	D(21,23,24,27)	S21-C23-C24-O27	-99,5059	-179,74
132	D(22,23,24,26)	S22-C23-C24-C26	144,5542	50,9
133	D(22,23,24,27)	S22-C23-C24-O27	29,8459	-179,74
134	D(43,23,24,26)	H43-C23-C24-C26	-102,8465	
135	D(43,23,24,27)	H43-C23-C24-O27	142,4452	
136	D(21,23,25,28)	S21-C23-C25-C28	61,8641	
137	D(21,23,25,29)	S21-C23-C25-C29	170,4231	
138	D(21,23,25,30)	S21-C23-C25-C30	-69,401	
139	D(22,23,25,28)	S22-C23-C25-C28	-135,142	
140	D(22,23,25,29)	S22-C23-C25-C29	-26,583	
141	D(22,23,25,30)	S22-C23-C25-C30	93,5929	
142	D(43,23,25,28)	H43-C23-C25-C28	-37,3511	
143	D(43,23,25,29)	H43-C23-C25-C29	71,2079	
144	D(43,23,25,30)	H43-C23-C25-C30	-168,6162	
145	D(26,24,25,28)	C26-C24-C25-C28	58,5886	-167,15
146	D(26,24,25,29)	C26-C24-C25-C29	-179,7073	-44,27
147	D(26,24,25,30)	C26-C24-C25-C30	-61,5287	75,21
148	D(27,24,25,28)	O27-C24-C25-C28	173,0239	74,26
149	D(27,24,25,29)	O27-C24-C25-C29	-65,2721	-162,86
150	D(27,24,25,30)	O27-C24-C25-C30	52,9066	-43,37
151	D(23,24,26,44)	C23-C24-C26-H44	59,1496	
152	D(23,24,26,45)	C23-C24-C26-H45	-62,1591	
153	D(23,24,26,46)	C23-C24-C26-H46	-179,2692	
154	D(25,24,26,44)	C25-C24-C26-H44	-64,13	
155	D(25,24,26,45)	C25-C24-C26-H45	174,5614	
156	D(25,24,26,46)	C25-C24-C26-H46	57,4513	
157	D(27,24,26,44)	O27-C24-C26-H44	177,7406	
158	D(27,24,26,45)	O27-C24-C26-H45	56,432	
159	D(27,24,26,46)	O27-C24-C26-H46	-60,6781	
160	D(23,24,27,47)	C23-C24-O27-H47	-42,1693	
161	D(25,24,27,47)	C25-C24-O27-H47	79,1281	
162	D(26,24,27,47)	C26-C24-O27-H47	-161,673	
163	D(23,25,28,48)	C23-C25-C28-H48	147,6012	
164	D(23,25,28,49)	C23-C25-C28-H49	-93,4825	
165	D(23,25,28,50)	C23-C25-C28-H50	28,5852	
166	D(24,25,28,48)	C24-C25-C28-H48	179,2	

Tablo 9.6'nin devamı

167	D(24,25,28,49)	C24-C25-C28-H49	-61,8837
168	D(24,25,28,50)	C24-C25-C28-H50	60,184
169	D(29,25,28,48)	C29-C25-C28-H48	55,8956
170	D(29,25,28,49)	C29-C25-C28-H49	174,8119
171	D(29,25,28,50)	C29-C25-C28-H50	-63,1204
172	D(30,25,28,48)	C30-C25-C28-H48	-60,1623
173	D(30,25,28,49)	C30-C25-C28-H49	58,754
174	D(30,25,28,50)	C30-C25-C28-H50	-179,1783
175	D(23,25,29,51)	C23-C25-C29-H51	-36,4539
176	D(23,25,29,52)	C23-C25-C29-H52	85,8662
177	D(23,25,29,53)	C23-C25-C29-H53	-155,4415
178	D(24,25,29,51)	C24-C25-C29-H51	-64,8839
179	D(24,25,29,52)	C24-C25-C29-H52	57,4362
180	D(24,25,29,53)	C24-C25-C29-H53	176,1286
181	D(28,25,29,51)	C28-C25-C29-H51	58,8977
182	D(28,25,29,52)	C28-C25-C29-H52	-178,7822
183	D(28,25,29,53)	C28-C25-C29-H53	-60,0899
184	D(30,25,29,51)	C30-C25-C29-H51	175,7049
185	D(30,25,29,52)	C30-C25-C29-H52	-61,975
186	D(30,25,29,53)	C30-C25-C29-H53	56,7173
187	D(23,25,30,47)	C23-C25-C30-H47	-37,8564
188	D(23,25,30,54)	C23-C25-C30-H54	-166,177
189	D(23,25,30,55)	C23-C25-C30-H55	-46,2956
190	D(23,25,30,56)	C23-C25-C30-H56	74,8367
191	D(24,25,30,47)	C24-C25-C30-H47	-43,3889
192	D(24,25,30,54)	C24-C25-C30-H54	-171,7095
193	D(24,25,30,55)	C24-C25-C30-H55	-51,8281
194	D(24,25,30,56)	C24-C25-C30-H56	69,3042
195	D(28,25,30,47)	C28-C25-C30-H47	-165,7778
196	D(28,25,30,54)	C28-C25-C30-H54	65,9017
197	D(28,25,30,55)	C28-C25-C30-H55	-174,217
198	D(28,25,30,56)	C28-C25-C30-H56	-53,0846
199	D(29,25,30,47)	C29-C25-C30-H47	77,3307
200	D(29,25,30,54)	C29-C25-C30-H54	-50,9899
201	D(29,25,30,55)	C29-C25-C30-H55	68,8915
202	D(29,25,30,56)	C29-C25-C30-H56	-169,9762
203	D(24,27,47,30)	C24-O27-H47-C30	-66,8952
204	D(24,27,47,55)	C24-O27-H47-H55	-89,7776
205	D(25,29,51,22)	C25-C29-H51-S22	72,7565
206	D(52,29,51,22)	H52-C29-H51-S22	-51,6215
207	D(53,29,51,22)	H53-C29-H51-S22	-166,7141
208	D(25,30,47,27)	C25-C30-H47-O27	102,8002
209	D(54,30,47,27)	H54-C30-H47-O27	-172,1297

**Tablo 9.7:** Korelasyon değer analizi (Originlab)

<b>r (korelasyon değerleri)</b>	
<b>0.00-0.25</b>	<b>Çok Zayıf</b>
<b>0.26-0.49</b>	<b>Zayıf</b>
<b>0.50-0.69</b>	<b>Orta</b>
<b>0.70-0.89</b>	<b>Yüksek</b>
<b>0.90-1.00</b>	<b>Çok Yüksek</b>

