



KİMYA ANABİLİM DALI
TERAFTALİK ESASLI DİTİYOKARBOMAT BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KUANTUM KİMYASAL
İNCELEMESİ
Onur YILDIZ
Yüksek Lisans TEZİ
DANIŞMAN
Doç. Dr. Ümit YILDIKO
KARS-2024



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



**TERAFTALİK ESASLI DİTİYOKARBOMAT BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KUANTUM KİMYASAL
İNCELEMESİ**

Onur YILDIZ
Yüksek Lisans TEZİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Ümit YILDIKO

AĞUSTOS-2024

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Onur YILDIZ'ın Doç.Dr.Ümit YILDIKO danışmanlığında Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığı “Teraftalık Esaslı Ditiyokarbomat Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kuantum Kimyasal İncelemesi” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy ile kabul edilmiştir.

. . / . . /2024

Adı Soyadı

imza

Başkan : Doç. Dr. Ümit YILDIKO

Üye :

Üye :

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun . . / . . /20.. gün ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr.....

ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçlar bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi durumda aleyhime doğabilecek tüm hak ve kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Onur YILDIZ

ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

TERAFTALİK ESASLI DİTİYOKARBOMAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KUANTUM KİMYASAL İNCELEMESİ

Onur YILDIZ

Kafkas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ümit YILDIKO

Bu çalışmada, teraftalik esaslı CTA-1 ve CTA-2 ditiyokarbomat bileşiklerinin sentezi ve çeşitli karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Yapılan kuantum kimyasal çalışmalarda ise Gaussian09w programında CTA-1 molekülü için B3LYP/LANL2DZ ve B3LYP/SSD; CTA-2 molekülü için B3LYP/6-31G ve B3PW91/6-311G(d,p) temel metodlarıyla yapılan DFT hesaplamaları (Geometri optimizasyonu, bağ uzunlukları ve bağ açılarının tespiti, HOMO-LUMO enerjileri, bazı fizikokimyasal özelliklerin tespiti, dipol moment hesaplamaları, MEP yüzey haritaları, mulliken atomik yükleri ve NBO analizi) yapıldı. CTA-1 ve CTA-2'nin yüksek elektronegativite ve düşük LUMO enerjisinin biyolojik hedeflerle güçlü etkileşimler kurarak biyomoleküllerin aktif bölgelerine bağlanıp inhibitör veya aktivatör olarak işlev görebileceği ortaya çıktı. Oksijen ve kükürt atomlarının olduğu bölgelerdeki elektron yoğunlukları sebebiyle elektrofilik reaktantlarla reaksiyona

girebilme potansiyeli ortaya çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde bileşiklerin katalizör tasarımı, polimer sentezi, malzeme bilimi gibi alanlara ek olarak nükleofilik gruplarla etkileşebilmesi sebebi ile antimikrobiyal ve antikanser özelliklerinin farmasötik endüstride potansiyel kullanım alanına sahip olabilecekleri düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Sentez, DFT, Teraftalik asit, Ditiyokarbamat bileşikleri, RAFT ajanı



ABSTRACT

(Ph.D. Thesis)

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF TEREPHTHALIC-BASED DITHIOCARBAMATE COMPOUNDS

Onur YILDIZ

Kafkas University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Ümit YILDIKO

In this study, the synthesis and comprehensive characterization of terephthalic-based CTA-1 and CTA-2 dithiocarbamate compounds were meticulously performed. Various analytical techniques were employed to elucidate the structural and chemical properties of these novel compounds, ensuring a thorough understanding of their potential applications and behaviors in relevant fields. Quantum chemical studies were performed using the Gaussian09w program. For the CTA-1 molecule, DFT calculations (geometry optimization, bond lengths and angles determination, HOMO-LUMO energies, some physicochemical properties determination, dipole moment calculations, MEP surface maps, Mulliken atomic charges, and NBO analysis) were conducted using B3LYP/LANL2DZ and B3LYP/SSD methods. For the CTA-2 molecule, the same calculations were performed using B3LYP/6-31G and B3PW91/6-311G(d,p) methods. It was found that CTA-1 and CTA-2 can interact

strongly with biological targets due to their high electronegativity and low LUMO energy, potentially binding to the active sites of biomolecules and acting as inhibitors or activators. The regions containing oxygen and sulfur atoms showed high electron densities, indicating potential reactivity with electrophilic reactants. Based on the results obtained, these compounds may have potential applications in catalyst design, polymer synthesis, and material science. Additionally, due to their ability to interact with nucleophilic groups, they may possess antimicrobial and anticancer properties, suggesting potential applications in the pharmaceutical industry.

Key Words: Synthesis, DFT, Terephthalic Acid, Dithiocarbamate Compounds, RAFT Agent



ÖNSÖZ

Tez çalışması sırasında her türlü bilgi, teşvik ve deneyimleri ile yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarında yardımcı olan danışmanım Doç. Dr. Ümit YILDIKO'ya ve Yüksek Lisans eğitimim süresince her türlü maddi ve manevi destekleri aileme ve tüm yardımlarından dolayı Aslıhan Aycan TANRIVERDİ'ye teşekkür ederim.

Onur YILDIZ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ETİK BEYAN	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT	V
ÖNSÖZ.....	VII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
1.1. Teraftalık Asit ve Türevleri	1
1.2. Teraftalık Esaslı Ditiyokarbamat Bileşikleri	2
1.3. Araştırmanın Amacı ve Önemi	3
BÖLÜM 2.....	5
GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Moleküler Dinamik	5
2.2. Kuantum Mekaniği.....	5
2.2.1. Hartree-Fock yaklaşımları	6
2.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı	8
2.2.3. Atomik yörüngelerin doğrusal kombinasyonu yaklaşımı (LCAO).....	8
2.2.4. Ab initio moleküler metot.....	9
2.2.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) metotlar	10
2.2.6. Yoğunluk fonksiyonları teorisi (DFT).....	13
2.3. Temel Setler	14
2.3.1. Slater ve Gauss tipi fonksiyonlar (STO ve GTO)	15
2.3.2. Düzlem-Dalga fonksiyonları (Plane-Wave PW).....	16
2.3.3. Gerçek alan fonksiyonları	16
BÖLÜM 3.....	18
MATERYAL ve METOT	18
3.1. Deneysel Çalışmalar.....	18
3.1.1. Moleküllerin sentezi	18

3.1.2. Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	19
3.1.3. Görünür bölge (UV-Visible) spektrumu analizi.....	20
3.1.4. Nükleer manyetik rezonans(NMR) analizi	21
3.2. Hesapsal Çalışmalar	22
3.2.1. Geometri optimizasyonu ve bağ uzunlukları	22
3.2.2. Yük dağılımları	23
3.2.3. HOMO-LUMO moleküler orbitalleri	24
3.2.4. Kimyasal sertlik ve yumuşaklık	25
3.2.5. Kimyasal potansiyel ve elektronegativite	25
3.2.6. Global elektrofiliklik	26
3.2.7. Elektriksel polarizabilite (α)	26
3.2.8. Görünür bölge spektrumu	27
3.2.9. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP).....	28
BÖLÜM 4.....	29
BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Deneysel Bulgular	29
4.1.1. Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	29
4.1.2. Görünür bölge (UV-Visible) spektrumu analizi.....	31
4.1.3. Nükleer manyetik rezonans(NMR) analizi	33
4.2. Hesapsal Çalışmalar	35
4.2.1. Geometri optimizasyonu ve bağ uzunlukları	35
4.2.2. Yük dağılımları	42
4.2.3. HOMO-LUMO moleküler orbitalleri	47
4.2.4. Kimyasal sertlik ve yumuşaklık	51
4.2.5. Kimyasal potansiyel ve elektronegativite	51
4.2.6. Global elektrofiliklik	51
4.2.7. Elektriksel polarizabilite (α)	55
4.2.8. Görünür bölge spektrumu	57
4.2.9. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP).....	59
SONUÇ.....	66
KAYNAKLAR.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1: Açık Kabuklu Hartree Fock(ROHF) ve Kısıtlanmış Hartree Fock(UHF) Moleküler Orbital Gösterimi	7
Şekil 2: Vinil ve Metilen Moleküler Orbitallerinin Görünümü	8
Şekil 3: Dalga Fonksiyonlarının Lineer Birleşimi	9
Şekil 4: Yarı-Deneysel Yöntemle (AM1 Temel Setiyle) Optimize Edilmiş Bir Molekül Görünümü.....	12
Şekil 5: CTA-1 Molekülünün Sentezi	18
Şekil 6: CTA-2 Molekülünün Sentezi	19
Şekil 7: CTA-1 Molekülünün Kızılötesi Spektrumu.....	29
Şekil 8: CTA-2 Molekülünün Kızılötesi Spektrumu.....	30
Şekil 9: CTA-1 Molekülünün Görünür Bölge Spektrumu	31
Şekil 10: CTA-2'nin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları, DMF İçinde 260-400 nm Aralığında Yedi Belirgin Absorpsiyon Zirvesi Göstermiştir.	32
Şekil 11: CTA-1 Molekülünün ¹ H-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 12: CTA-2 Molekülünün ¹ H-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 13: CTA-1 Molekülünün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	34
Şekil 14: CTA-2 Molekülünün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	34
Şekil 15: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ Temel Seti ile Yapılan Optimizasyon ve Bağ Uzunlukları Renk Skalası	35
Şekil 16: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/SSD Temel Seti ile Yapılan Optimizasyon ve Bağ Uzunlukları Renk Skalası.....	35
Şekil 17: B3LYP/6-31G Temel Setiyle CTA-2 Optimize Yapısı ve Bağ Renk Skalası	39
Şekil 18: B3PW91/6-311G(d,p) Metoduyla CTA-2 Optimize Yapısı ve Bağ Renk Skalası	39
Şekil 19: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ Temel Seti ile Elde Edilen Atomların Yük Dağılımları ve Yük Dağılım Skalası	43
Şekil 20: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/SSD Temel Seti ile Elde Edilen Atomların Yük Dağılımları ve Yük Dağılım Skalası.....	44
Şekil 21: CTA-2 Bileşiğinin BBEPBE/6-311G(d,p) Temel Seti ile Elde Edilen Atomların Yük Dağılımları ve Yük Dağılım Skalası	45

Şekil 22: CTA-2 Bileşiğinin B3PW91/6-311G(d,p) Temel Seti ile Elde Edilen Atomların Yük Dağılımları ve Yük Dağılım Skalası	45
Şekil 23: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ Temel Setiyle Elde Edilen HOMO-LUMO Geçişİ	49
Şekil 24: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/SSD Temel Setiyle Elde Edilen HOMO-LUMO Geçişİ	50
Şekil 25: CTA-2 Bileşiğinin B3LYP/6-311G Temel Setiyle Elde Edilen HOMO-LUMO Geçişİ	53
Şekil 26: CTA-2 Bileşiğinin B3PW91/6-311G(d,p) Temel Setiyle Elde Edilen HOMO-LUMO Geçişİ	54
Şekil 27: CTA-1 Molekülünün TD-SCF/B3LYP ile Elde Edilen UV-Vis Spektrumu	57
Şekil 28: CTA-2 Molekülünün TD-SCF/B3LYP ile Elde Edilen UV-Vis Spektrumu	58
Şekil 29: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ Temel Setiyle Elde Edilen Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP)	59
Şekil 30: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/SSD Temel Setiyle Elde Edilen Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP)	60
Şekil 31: CTA-2 Bileşiğinin B3LYP/6-311G Temel Setiyle Elde Edilen Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP)	61
Şekil 32: CTA-2 Bileşiğinin B3LYP/6-311G(d,p) Temel Setiyle Elde Edilen Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP)	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1: CTA-2'nin LANL2DZ ve SSD Metotlarıyla Hesaplanan Bağ Uzunlukları, Bağ Açılırları ve Dihedral Açılırları.....	36
Çizelge 2: CTA-2'nin B3LYP ve B3PW91 Metotlarıyla Hesaplanan Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılırları	40
Çizelge 3: CTA-1 Molekülündeki Atomların B3LYP/LANL2DZ ve B3LYP/SSD Temel Setleriyle Elde Edilen eV Cinsinden Yükleri	44
Çizelge 4: CTA-2 Molekülündeki Atomların BBEPBE/6-311G(d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) Temel Setleriyle Elde Edilen eV Cinsinden Yükleri	46
Çizelge 5: CTA-1 Molekülünün Bazı Fizikokimyasal Özellikleri İçin Sayısal Değerler.....	51
Çizelge 6: CTA-2 Molekülünün Bazı Fizikokimyasal Özellikleri İçin Sayısal Değerler.....	54
Çizelge 7: CTA-1 Molekülünün B3LYP/LANL2DZ ve RB3LYP/SDD Yöntemleri Kullanılarak Hesaplanan Moleküler Özelliklerin Karşılaştırılması	55
Çizelge 8: CTA-2 Molekülünün BBEPBE/6-311G(d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) Yöntemleri Kullanılarak Hesaplanan Moleküler Özelliklerin Karşılaştırılması	56

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIMD	: Ab Initio Moleküler Dinamik
AO	: Atomik Orbital
BOA	: Born-Oppenheimer Yaklaşımı
CNDO	: Diferansiyel Örtüşme
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonları Teorisi
GTO	: Gaussian Tipi Fonksiyonlar
HF	: Hartree-Fock
LCAO	: Atomik Yörüngelerin Doğrusal Kombinasyonu Yaklaşımı
MD	: Moleküler Dinamik
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyeli
MNDO	: Modifiye İki Atomlu Örtüşme
MO	: Moleküler Orbital
PM	: Parametrik Model
PW	: Düzlem-Dalga Fonksiyonları
ROHF	: Kısıtlanmış Açık Kabuklu Hartree-Fock
STO	: Slater Tipi Fonksiyonlar
UHF	: Kısıtlanmamış Hartree-Fock
ZDO	: Sıfır Diferansiyel Örtüşme
THF	: Tetrahidrofuran

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Teraftalik Asit ve Türevleri

Teraftalik asit, kimyasal formülü $C_8H_6O_4$ olan bir aromatik dikarboksilik asittir. Moleküler yapısında iki karboksil grubunun ($-COOH$) para konumunda yer aldığı bir benzen halkası bulunmaktadır. Bu yapı, teraftalik asidin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir. Teraftalik asit, başlıca polietilen teraftalat (PET) üretiminde bir monomer olarak kullanılmaktadır. PET, özellikle plastik şişe ve elyaf üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Teraftalik asidin yüksek termal ve kimyasal direnci, bu yapının üstün özelliklerine katkıda bulunmaktadır.

Teraftalik asidin üretimi genellikle para-ksilenin oksidasyonu yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bu işlemde para-ksilen, oksijen ve bir katalizör eşliğinde oksitlenmekte ve sonuç olarak teraftalik asit elde edilmektedir. Bu süreç, büyük ölçekte ekonomik ve verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Teraftalik asit, beyaz kristal bir katı formunda olup suda sınırlı çözünürlüğe sahiptir. Bununla birlikte, sıcak suda ve organik çözücülerde daha yüksek çözünürlük göstermektedir. (Pang, J. ve ark., 2016)

Teraftalik asit türevleri, çeşitli kimyasal modifikasyonlar ile elde edilebilmektedir. Bu türevler arasında en yaygın olanlardan biri, dietil teraftalat (DET) olarak bilinmektedir. DET, teraftalik asidin etanol ile esterleşmesi sonucu oluşmaktadır ve PET üretiminde önemli bir ara ürün olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, teraftalik asit türevleri, boyalar, kaplamalar, plastikleştiriciler ve mühendislik plastikleri gibi geniş bir yelpazede endüstriyel uygulamalarda yer almaktadır.

Teraftalik asit ve türevleri, modern endüstride büyük öneme sahip olmaktadır. Özellikle geri dönüştürülebilir PET üretimindeki rolü, sürdürülebilirlik açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Teraftalik asit türevlerinin kimyasal esnekliği ve çeşitliliği, bu bileşiklerin farklı uygulamalara uyarlanabilmesine olanak tanımaktadır. Bu durum, teraftalik asidin ve türevlerinin kimya endüstrisindeki vazgeçilmez yerini pekiştirmektedir. Teraftalik asidin bu geniş kullanım alanları ve önemli özellikleri,

araştırmaların ve teknolojik gelişmelerin odak noktası olmaya devam etmektedir. (Awaja, F., & Pavel, D.,2005).

1.2. Teraftalik Esaslı Ditiyokarbamat Bileşikleri

Teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşikleri, kimya alanında önemli bir yere sahip olan bileşikler arasında yer almaktadır. Ditiyokarbomatlar, genel formülü $R_2NC(S)S-$ olan bileşiklerdir ve organik kimyada geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu bileşikler, özellikle koordine edici özellikleri sayesinde metal komplekslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Teraftalik asit türevleri ile ditiyokarbamatların birleştirilmesi sonucu, çeşitli fonksiyonel özelliklere sahip yeni bileşikler elde edilmektedir. (Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C., 2020).

Teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin sentezi, teraftalik asidin uygun ditiyokarbamat prekürsörleri ile reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmektedir. Bu süreç genellikle iki aşamadan oluşmaktadır: ilk olarak, ditiyokarbamat grubunun hazırlanması ve ardından bu grubun teraftalik asit türevleri ile birleştirilmesi. Reaksiyon koşulları, sıcaklık, pH ve çözücü gibi faktörlere bağlı olarak optimize edilmektedir. Bu yöntemler, yüksek verimlilikle saf ürünler elde etmeye olanak tanımaktadır.

Teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin kimyasal özellikleri, hem teraftalik asidin hem de ditiyokarbamat grubunun özelliklerini yansıtmaktadır. Bu bileşikler, yüksek termal kararlılığa ve kimyasal dirence sahiptir. Ditiyokarbomat grubunun varlığı, bu bileşiklerin çeşitli metal iyonları ile güçlü koordinasyon bağları oluşturmasını sağlamaktadır. Bu özellik, katalizör olarak veya metal iyonlarının ayrıştırılmasında kullanılmalarına olanak tanımaktadır.

Bu bileşikler, çeşitli endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda yer almaktadır. Özellikle katalizör tasarımı, polimer sentezinde ve malzeme biliminde önemli rol oynamaktadırlar. Ayrıca, biyolojik aktivlik gösteren bazı ditiyokarbomat bileşikleri, tıbbi ve biyoteknolojik uygulamalarda da potansiyel kullanımlar sunmaktadır. Örneğin, antimikrobiyal ve antikanser özellikler sergileyen ditiyokarbomat türevleri üzerine yapılan çalışmalar, bu bileşiklerin farmasötik endüstrideki önemini ortaya koymaktadır. (Ejelonu B.C., Olagboye S.A., Oyeneyin O.E., Ebiesuwa O.A., Bada

O.E., 2018)

Teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin geniş uygulama alanları ve kimyasal çeşitliliği, bu alanda yapılan araştırmaların önemini artırmaktadır. Yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ve mevcut yöntemlerin optimize edilmesi, bu bileşiklerin daha verimli ve ekonomik bir şekilde üretilmesine olanak tanımaktadır. Dolayısıyla, teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin kimya endüstrisindeki yeri ve önemi giderek artmaktadır.

1.3. Araştırmanın Amacı ve Önemi

Araştırmanın amacı, teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin sentezini, karakterizasyonunu ve kuantum kimyasal incelemesini gerçekleştirmektir. Bu çalışma, bu tür bileşiklerin kimyasal özelliklerini ve potansiyel uygulama alanlarını daha iyi anlamak amacıyla yapılmaktadır. Teraftalik esaslı ditiyokarbomatların sentezi, yeni ve etkili yöntemler geliştirmek ve bu bileşiklerin özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek için yapılmaktadır.

Bu araştırmanın bilimsel önemi, teraftalik asit türevlerinin ve ditiyokarbomat bileşiklerinin kimya alanındaki geniş uygulama yelpazesi ve potansiyel kullanım alanlarından kaynaklanmaktadır. Teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin yüksek termal ve kimyasal dirençleri, bu bileşiklerin çeşitli endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda kullanılmasına olanak tanımaktadır. Özellikle katalizör tasarımında ve polimer sentezinde önemli rol oynayabilecek bu bileşikler, kimya endüstrisinde büyük bir potansiyele sahiptir.

Bu çalışmanın endüstriyel önemi de oldukça büyüktür. Teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin yeni sentez yöntemleri ve karakterizasyon teknikleri geliştirilerek, daha verimli ve ekonomik üretim süreçleri oluşturulabilir. Bu bileşiklerin çeşitli metal iyonları ile güçlü koordinasyon bağları oluşturma kabiliyeti, özellikle metal iyonlarının ayrıştırılması ve geri kazanımı gibi uygulamalarda kullanılmalarına olanak tanımaktadır. Ayrıca, biyolojik aktivite gösteren ditiyokarbomat türevlerinin antimikrobiyal ve antikanser özellikleri, farmasötik endüstride yeni ilaçların geliştirilmesine katkıda bulunabilir.

Sonuç olarak, bu araştırma, teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin sentezi,

karakterizasyonu ve kuantum kimyasal incelemesi yoluyla, bu bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini daha iyi anlamamızı sağlayacak ve bu alanda yeni uygulama ve teknolojilerin geliştirilmesine katkıda bulunacaktır.



BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Dinamik

Yüksek hızlı ve büyük ölçüde paralel bilgi işlemin ortaya çıkmasıyla desteklenen modern teorik metodoloji, yoğunlaştırılmış fazlardaki kimyasal süreçlerin mikroskopik ayrıntılarının artık nispeten rutin bir temelde ele alınabileceği bir düzeye ilerlemiştir. Bu tür çalışmalar için en yaygın kullanılan teorik yaklaşımlardan biri, bir sistem için klasik Newton hareket denklemlerinin önceden belirlenmiş bir başlangıç durumundan başlayarak ve uygun bir dizi sınır koşuluna tabi olarak sayısal olarak çözüldüğü moleküler dinamik (MD) yöntemidir. MD metodolojisi, bir sistemin sonlu sıcaklıkta hem denge termodinamik hem de dinamik özelliklerinin hesaplanmasına izin verir. Bir MD hesaplamasının kalitesi büyük ölçüde kuvvetlerin belirlendiği yönteme bağlıdır. Birçok uygulamada, bu kuvvetler ampirik bir modelden veya "kuvvet alanından" hesaplanır. Basit sıvılar ve katılardan polimerlere ve proteinler, zarlar ve nükleik asitler dahil biyolojik sistemlere kadar değişen sistemlerin tedavisinde muazzam başarı elde eden bir yaklaşımdır. Güç alanlarının çoğu elektronik polarizasyon etkilerini ve kimyasal reaktiviteyi içermediğinden yalnızca özel teknikler (genellikle ab initio MD (AIMD)) metodolojisine dönmek gerekir. (Iftimie R., Minary P., Tuckermen M.E., 2005)

2.2. Kuantum Mekaniği

Kuantum mekaniğinde, parçacıkların dalga benzeri özellikleri vardır ve belirli bir dalga denklemi olan Schrödinger denklemi, bu dalgaların nasıl davranacağını açıklar. Schrödinger denklemi, kuantum-mekanik bir sistemin dalga fonksiyonunu yöneten doğrusal bir kısmi diferansiyel denklemdir. Schrödinger denklemi klasik mekanikte Newton'un ikinci yasasının kuantum karşılığıdır. Newton'un 2. Yasası belirli bir fiziksel sistemin zaman içinde hangi yolu izleyeceği konusunda matematiksel bir tahminde bulunur. Schrödinger denklemi, izole bir fiziksel sistemde kuantum mekanik karakterizasyonu olan bir dalga fonksiyonunun zaman içerisindeki değişimini verir.

Bir sistemin hali, hal fonksiyonu veya zamana bağılı dalga fonksiyonu adı verilen matematiksel bir fonksiyon Ψ ile tanımlanır. Ψ sistemi oluşturan taneciklerin koordinatlarının ve zamanın bir fonksiyonudur. N adet tanecik içeren bir sistemde Ψ -t ilişkisinin değişimi şu şekilde tanımlanır.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right] \Psi(x, t).$$

Dalga fonksiyonu kavramı ve eşitlik ilk defa Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger tarafından ortaya atılmıştır ve zamana bağılı Schrödinger eşitliği olarak tanımlanır. Schrödinger De Broglie hipotezini kullanarak ve çeşitli mantıksal yaklaşımlar kullanarak zamandan bağımsız Schrödinger denklemini elde etmiştir. (Physical Chemistry 6th ed – Levine)

$$E\Psi(\mathbf{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r})$$

Schrödinger denklemi hidrojen atomu için tam olarak çözümlenebilmiştir. Schrödinger denklemi çok elektronlu atomlar ve moleküller için Hartree-Fock yaklaşımları kullanarak daha basit ve kullanışlı hale getirilmiştir.

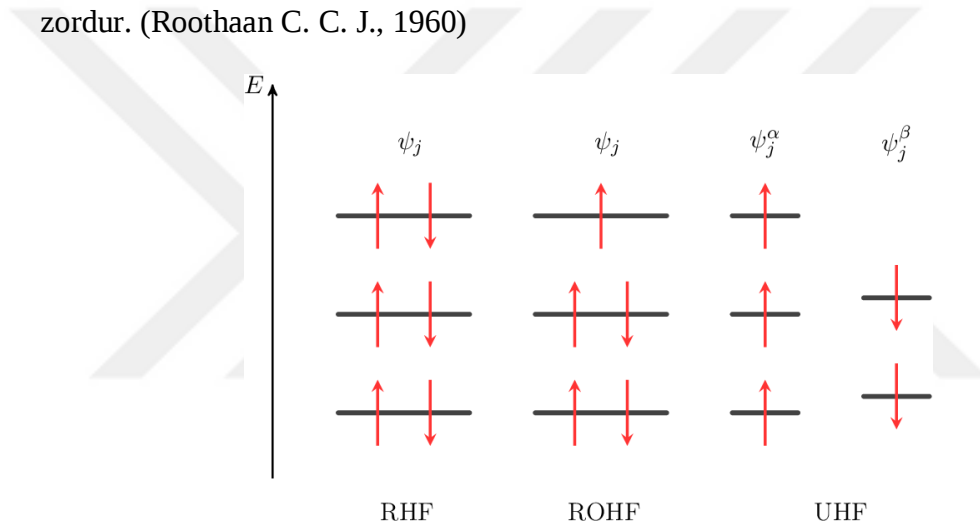
2.2.1. Hartree-Fock yaklaşımları

Kuantum mekaniğinde çözmek istenilen en önemli problemlerin çoğu tamamen atomlar veya moleküllerle ilgilidir. Bu problemler bir dizi atom çekirdeği etrafındaki elektronları içerir. Herhangi bir boyuttaki böyle bir kuantum çözümü birçok etkileşimi kapsayacağından oldukça zordur. Çeşitli yaklaşımlar yapılarak çekirdeklerin konumları verilip elektronlar için dalga fonksiyonu çözümlenebilir. Ancak çekirdeklerin konumları verili bile olsa önemsiz sayıdaki elektron için dahi kaba bir dalga fonksiyonu çözümü oldukça zahmetlidir. Hartree-Fock yaklaşımları bu soruna odaklanmaktadır. (Roothaan C. C. J., 1960)

Schrödinger denklemini çözmenin en büyük zorluğu elektron-elektron etkileşimlerinin varlığıdır. Denklem için analitik çözümler yapılması çok zor olsa da kısıtlanmış açık kabuklu Hartree-Fock (ROHF) ve kısıtlanmamış Hartree-Fock (UHF) yöntemleri kullanılmaktadır. (Roothaan C. C. J., 1960)

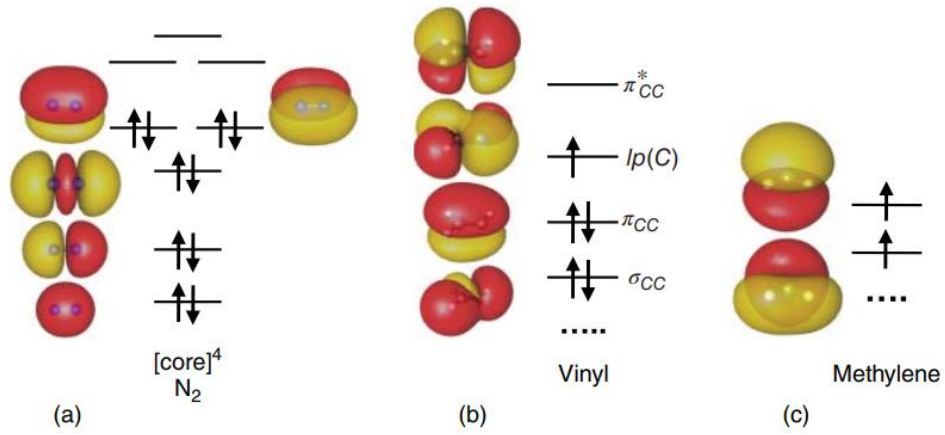
Kısıtlanmamış Hartree-Fock (UHF) teorisi, her bir spinin elektron sayısının eşit olmadığı açık kabuk molekülleri için en yaygın moleküler yörünge yöntemidir. Kısıtlı Hartree-Fock teorisi, Slater determinantında biri α spin fonksiyonuyla ve diğeri β spin fonksiyonuyla çarpılarak iki kez tek bir moleküler orbital kullanırken, sınırsız Hartree-Fock teorisi α ve β elektronları için farklı moleküler orbitaller kullanır. (Roothaan C. C. J., 1960)

Kısıtlanmış açık kabuklu Hartree-Fock (ROHF), açık kabuklu moleküller için Hartree-Fock yönteminin bir çeşididir. Mümkün olduğu kadar iki kat dolu moleküler orbitalleri ve ardından eşlenmemiş elektronlar için tek başına işgal edilmiş orbitalleri kullanır. Bu, açık kabuk molekülleri için basit bir resimdir, ancak uygulanması zordur. (Roothaan C. C. J., 1960)



Şekil 1: Açık Kabuklu Hartree Fock(ROHF) ve Kısıtlanmış Hartree Fock(UHF) Moleküler Orbital Gösterimi

Kapalı kabuklu ve açık kabuklu türlere örnek olarak N_2 temel elektronik durumunda kapalı kabuklu bir moleküldür. Tüm elektronlar eşlenmiştir ve iki π -orbital gibi dejenere moleküler orbitaller (MO'lar) tamamen doludur. Vinil, eşleşmemiş bir elektrona sahip ikili bir radikal örneğidir. Eşlenmemiş iki elektronu olan metilen triplet olarak bulunur.



Şekil 2: Vinil ve Metilen Moleküler Orbitallerinin Görünümü

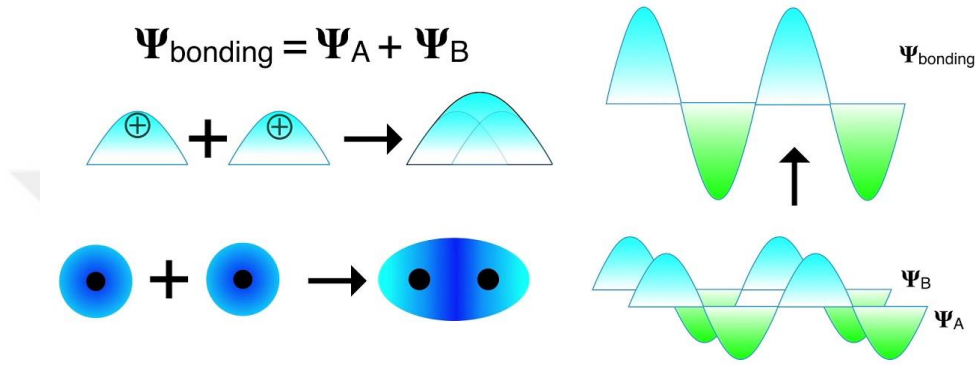
2.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Moleküler sistemlerde elektronların ve çekirdeklerin birleşik hareketinin tanımında bir dönüm noktası, Born ve Oppenheimer'in ufuk açıcı makalesiydi. Sözde Born-Oppenheimer (BOA) yönteminde, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, elektronnükleer kütle oranının mertebelerinde genişletilerek çözülür. En düşük dereceden denklem, sabit çekirdekler için elektronik problemin çözümüne karşılık gelirken, daha yüksek dereceler, nükleer titreşimleri, dönmeleri ve bunların elektronik serbestlik derecelerine bağlanmasını dikkate almaya izin verir. Günümüzde genellikle BOA yaklaşımı, (i) sabit nükleer konumlardaki elektronik özdeğer probleminin, yani BOA zamanından bağımsız genişlemenin en düşük sırasının ve (ii) nükleer zamanın - bağımsız Schrödinger denklemi, burada potansiyel her nükleer pozisyonda elektronik Hamiltoniyenin tek bir özdeğeri, sözde BOA Hamiltoniyen tarafından sağlanır. BOA'nın zamana bağlı versiyonunda, elektronik ve nükleer denklemler adyabatik hipoteze dayanan bir yaklaşımın sonucu olarak tam Schrödinger denkleminde türetilmiştir: elektronların çekirdeğin hareketine anında tepki verdiğini varsayar. Bu nedenle, çekirdeklerin belirli bir konfigürasyonuna karşılık gelen bir öz durumuna "statik olarak" karşılık gelir. (Eich F.G., Agostini F., 2016)

2.2.3. Atomik yörüngelerin doğrusal kombinasyonu yaklaşımı (LCAO)

Atomik Yörüngelerin doğrusal kombinasyonu, bir moleküldeki moleküler

orbitallerin niteliksel bir resmini veren basit bir kuantum kimyasal yöntemidir. Bu yaklaşım sayesinde problemin çözümü için en iyi fonksiyonu bulmak yerine basitleşerek en iyi lineer katsayıları elde etmeyi sağlar. Atomik yörüngelerin doğrusal kombinasyonu (LCAO) yaklaşımı, mevcut kimya modellerinin çoğu için temeldir. Ab initio, yoğunluk fonksiyoneli, yarı ampirik moleküler orbital veya hatta bazı gelişmiş kuvvet alanlarında kullanılan hesaplama programlarının büyük çoğunluğu bu yaklaşımı kullanarak çalışmaktadır. (Pyykkö P., Jokisaari J., 1975).



Şekil 3: Dalga Fonksiyonlarının Lineer Birleşimi

2.2.4. Ab initio moleküler metot

Yüksek hızlı ve büyük ölçüde paralel bilgi işlemin ortaya çıkmasıyla desteklenen modern teorik metodoloji, yoğunlaştırılmış fazlardaki kimyasal süreçlerin mikroskopik ayrıntılarının artık nispeten rutin bir temelde ele alınabileceği bir düzeye ilerlemiştir. Bu tür çalışmalar için en yaygın kullanılan teorik yaklaşımlardan biri, bir sistem için klasik Newton hareket denklemlerinin önceden belirlenmiş bir başlangıç durumundan başlayarak ve uygun bir dizi sınır koşuluna tabi olarak sayısal olarak çözüldüğü moleküler dinamik (MD) yöntemidir. MD metodolojisi, bir sistemin sonlu sıcaklıkta hem denge termodinamik hem de dinamik özelliklerinin hesaplanmasına izin verir. Bir MD hesaplamasının kalitesi büyük ölçüde kuvvetlerin belirlendiği yöntemle bağlıdır. Birçok uygulamada, bu kuvvetler ampirik bir modelden veya basit sıvı ve katılardan polimerlere ve proteinler, zarlar ve nükleik asitler dahil biyolojik sistemlere kadar değişen sistemlerin tedavisinde muazzam başarı elde eden bir yaklaşım olan "kuvvet alanı"ndan hesaplanır. Güç alanlarının çoğu elektronik polarizasyon etkilerini içermediğinden ve kimyasal reaktiviteyi

yalnızca özel tekniklerle çözüm bulabildiğinden genellikle ab initio metodolojisine başvurmak gerekir. (Iftimie R., Minary P., Tuckermen M.E., 2005).

AIMD, son yıllarda geliştirilen en önemli teorik araçlardan birini oluşturan, hızla gelişen ve büyüyen bir tekniktir. Bir AIMD hesaplamasında, simülasyon ilerledikçe "anında" gerçekleştirilen elektronik yapı hesaplamalarından doğrudan elde edilen kuvvetler kullanılarak sonlu sıcaklık dinamik yörüngeleri üretilir. Böylece AIMD, kimyasal bağ kırma ve oluşturma olaylarının oluşmasına izin verir ve elektronik polarizasyon etkilerini açıklar (Marx, D., Hutter, J., 2000) AIMD, fizik ve kimyadaki çok çeşitli önemli problemlere başarıyla uygulandı ve şimdi biyolojiyi de etkiledi. Çok sayıda çalışmada, ampirik yöntemlerle ortaya çıkarılamayacak yeni fiziksel fenomenler ve mikroskobik mekanizmalar açıklanmış, çoğu zaman deneysel verilerin yeni yorumlanmasına yol açmış ve hatta yeni deneyler yapılmasını önermiştir. Tuckermen M.E. (2002).

2.2.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) metotlar

Standart elektronik yapı yöntemlerinde, moleküler orbitaller (MOs, $\{\psi_i\}$), atomik orbitaller (AOs, $\{\chi_\mu\}$) tarafından temsil edilen temel fonksiyonların doğrusal bir kombinasyonu ile yaklaşık olarak hesaplanır:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r})$$

Geleneksel Hartree-Fock teorisi genellikle tüm elektronları Atomik orbitaller bazında genişletirken, Yarı-Deneysel yöntemler tipik olarak yalnızca değerlik kabuğu elektronlarını ele alır ve bunları çekirdek ve (polarize edilemeyen) iç kabuk elektronları alanında varsayar. Genel olarak, Yarı-Deneysel yöntemleri, minimum Slater tipi orbitaller setinde değerlik elektron yoğunluğunu genişletir. Moleküler yörünge katsayıları $C_{\mu i}$, genelleştirilmiş bir özdeğer problemi şeklinde yazılabilen Roothaan–Hall denklemlerinin çözülmesiyle elde edilir,

$$FC SC = \epsilon$$

Burada F, C ve S, sırasıyla Fock, MO katsayısı ve örtüşen matrislerdir ve ϵ , yörünge enerjilerini içeren köşegen matristir. Fock matrisi (F), elemanları şu şekilde verilen bir elektronlu (h) ve iki elektronlu kısımlara (G) ayrılabilir.

$$h_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \nu \rangle - \sum_A Z_A \langle \mu | \frac{1}{R_A} | \nu \rangle$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

Geniş yarı deneysel MO yöntemleri ailesinin temeli, geleneksel bir HF hesaplamasında hesaplama darboğazını oluşturan belirli integrallerin ihmal edilmesidir. Sıfır diferansiyel örtüşme (ZDO) yaklaşımında, yalnızca $(\mu\mu|\nu\nu)$ tipindeki iki elektronlu integraller hesaplanır. Parr R.G. (1952) Atom sayısı SE yöntemlerinin diferansiyel örtüşmesinin (CNDO) tamamen ihmal edilmesinde, ZDO yaklaşımı kullanılır.

$$(\mu\mu|\nu\nu) = \gamma_{AB} = \frac{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}{2 + R_{AB}(\gamma_{AA} + \gamma_{BB})}$$

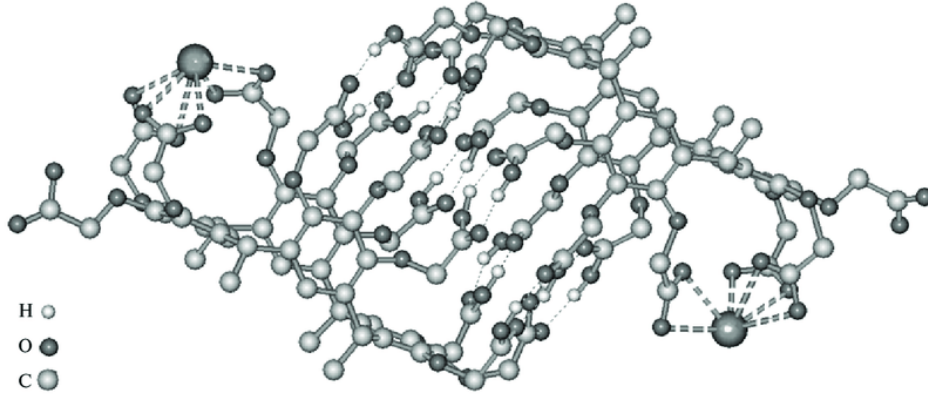
Bu alanda geliştirilen son üç model de (MNDO, AM1, PM3) genellikle normal durumdaki denge geometrilerinin tespiti için uygundur. Molekül kütlesi büyük atomların bulunması durumunda bu yöntemler bağ açıları ve bağ uzunluklarını benzer hatalarla hesaplarlar. Bu modeller genellikle en yüksek hata payına sahip ab initio hesaplarından daha yüksek hata payına sahiptir.

Dewar ve Stewart gruplarında geliştirilen AM1 (Austin model 1) yöntemi, MNDO'nun daha da geliştirilmiş halidir. (Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P., 1985) AM1, MNDO'nun tamamen yeniden parametrelendirilmesi olmasının yanı sıra, çekirdek-çekirdek itme terimine dört adede kadar Gauss işlevi ekleyerek kısa menzilli etkileşimlerle ilgili sorunları da hafifletir:

$$E_{\text{core-core}}^{(\text{AM1})} = E_{\text{core-core}}^{(\text{MNDO})} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left[\sum_i (K_{A_i} \exp(L_{A_i}(R_{AB} - M_{A_i})^2)) + \sum_i (K_{B_i} \exp(L_{B_i}(R_{AB} - M_{B_i})^2)) \right]$$

Sonuç olarak, düzeltici parametrelerinin sayısı MNDO yöntemine göre büyük ölçüde artırılmıştır. AM1'deki en büyük gelişmelerden biri, genellikle hidrojen bağlarını zayıf bir şekilde tanımlayan MNDO'dan tahmin edilenden daha tatmin edici sonuçlar

vermesidir. (Dewar M. J. S., Zebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P., 1985)



Şekil 4: Yarı-Deneysel Yöntemle (AM1 Temel Setiyle) Optimize Edilmiş Bir Molekül Görünümü

Stewart'ın PM3(parametrik yöntem 3) yöntemi, temel olarak AM1'in farklı bir parametrisasyon stratejisi ve çekirdek-çekirdek itmesini düzeltmek için yalnızca iki Gauss işlevi kullanılarak yeniden parametrelendirilmesidir. AM1 ayrıca son zamanlarda RM1 (Recife model 1) adlı bir modelde daha eksiksiz bir temel veri seti kullanılarak yeniden parametrelendirildi. (Rocha G.B., Freire R. O., Simas A.M., Stewart, J.J.P., 2006)

Giderek artan miktarda referans verisinin mevcudiyetinden motive olan AM1 ve PM3 modellerinin yaklaşımı, Stewart tarafından PM6 (parametrik model 6) yönteminde daha da geliştirildi. Parametrelere uyması için çok daha geniş bir referans veri seti kullanmanın yanı sıra, PM6 aynı zamanda çekirdek-çekirdek terimlerinde çeşitli iyileştirmeler getirmiştir. (Stewart J., 2007). AM1 ve PM3'ün Gauss çekirdek-çekirdek düzeltmelerini değiştiren PM6, orijinal olarak Voityuk ve Rösche tarafından tanıtılan ve elemente özgü parametrelerden ziyade ikili parametreler kullanan bir çekirdek-çekirdek düzeltme terimini kullanır. (Voityuk A.A., Rösche N., 2000)

PM6 ayrıca parametrelendirmedeki belirli zayıflıkları düzeltmek için N-H, O-H, C-C ve Si-O çiftleri için farklı çekirdek-çekirdek itme potansiyellerini kullanır. Son olarak, PM6 yöntemi de MNDO/d yönteminin yaptığı gibi, belirli elementlere atomik temelde d-orbitaller ekler. (Thiel W., Voityuk A.A., 1996)

2.2.6. Yoğunluk fonksiyonları teorisi (DFT)

N-elektron sistemlerinin kuantum mekanik çözülebilirliği, hidrojen ve helyum atomları ile sınırlıdır. (Rau A.R.P., 1996). Bu nedenle, malzeme biliminin, ince kimyanın, moleküler biyolojinin ve yoğun madde fiziğinin birçok dalının gelişmesiyle birlikte, binlerce elektron ve yüzlerce çekirdekten oluşan çok parçacıklı sistemlerin kuantum mekaniğinin nasıl ele alınacağı sorusu, alışılmadık bir alaka düzeyine ulaştı. Temel zorluk, Schrödinger denkleminin sayısal, varyasyonel veya pertürbasyon teorisi versiyonlarında basit bir uygulaması aracılığıyla bu soruna kesin bir çözümün, günümüzde en gelişmiş süper bilgisayarların bile ulaşamayacağı bir yerde olmasıdır. Bu nedenle, kuantum mekaniği çok-cisim problemini ele almanın alternatif yolları, son birkaç yılda hem kuantum kimyacıları hem de yoğun madde fizikçileri tarafından hararetle izlendi. Bu çabaların bir sonucu olarak, yoğunluk fonksiyonel teorisi bu problemin üstesinden gelmek için geçerli bir seçenek olarak ortaya çıkmıştır. Kryachko E.S., Ludeña E.V. (1990)

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin kökleri, Thomas ve Fermi'nin kuantum mekaniğinin yaratılmasından kısa bir süre sonra geliştirdikleri yaklaşımda bulunur. Thomas-Fermi atom teorisi, bir sistemin enerjisinin tek parçacık yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazıldığı yarı klasik bir yaklaşım olarak yorumlanabilir. (March N.H., 1957) Bu teori, enerjinin gradyan açılımları yoluyla elde edilen yoğunluğa bağlı ek terimleri dahil ederek onu genelleştiren birkaç yazar tarafından birkaç on yıl boyunca değiştirildi. Çok parçacıklı bir sistemin toplam enerjisini tek parçacık yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade etmeye çalışan bu gelişmeler, pratik açıdan makul olsa da sağlam bir temelden yoksundu. (Löwdin P.O., 1987). 1964'te Hohenberg ve Kohn, tam temel durum enerjisinin, tam temel durum tek parçacık yoğunluğunun bir fonksiyoneli (bir fonksiyonun fonksiyonu) olduğunu belirten bir teorem geliştirdiler. Bu teorem, resmi anlamda, Thomas-Fermi teorisini genelleştirmeye yönelik daha önceki girişimleri haklı çıkarır. Ancak, bu fonksiyonelin nasıl inşa edileceğini söylemez, yani enerji-yoğunluk fonksiyoneli için bir varlık teoremidir. Bu, birçok parçacık sisteminin temel durum özelliklerini açıklamak için yaklaşık fonksiyonelleri elde etme görevine neden bu kadar çok çaba harcandığını açıklıyor. Kuşkusuz, Hohenberg-Kohn teoremi, DFT'de çok fazla çalışmayı teşvik etti. Aslında, bu

alandaki gelişmelerin çoğu ilkelerine dayanmaktadır ve çok çeşitli yaklaşık fonksiyonellerin uygulanmasının bir sonucu olarak, DFT temel bir hale gelmiştir. Çağdaş kuantum kimyasında önemli bir araç konumundadır. Bununla birlikte, birkaç on yıl önce Lieb ve daha yakın zamanlarda birçok yazar tarafından inceliklerinden dolayı gösterildiği gibi, bu teoremin henüz tam olarak ayrıntılandırıldığı düşünülemez. (Hohenberg P., Kohn W., 1964).

2.3. Temel Setler

Elektronik yapı hesaplamaları, birçok araştırma alanında değerli araçlardır. Genel amaç, sistemin kararlılığı ve özellikleri hakkında bilgi sağladığından, bir çekirdek düzenlemesi tarafından üretilen bir potansiyelde elektronların dağılımı hakkında bilgi edinmektir. Sadece birkaç çekirdeğe ve elektrona sahip sistemlerle dahi çalışmak zordur. Bunun temel sebebi elektronlar birbirinden ayırt edilemez ve o kadar hafiftirler ki kuantum mekaniği tarafından tanımlanmaları gerekir. Başlangıç noktası, neredeyse her zaman, elektron-elektron etkileşiminin bir ortalama veya istatistiksel yaklaşıma dahil edildiği bağımsız bir parçacık modelidir. Bu yöntemler genellikle, sonlu sistemler için moleküler orbitaller (MO'lar) ve periyodik sistemler için bantlar olmak üzere, tüm sistem için tek elektron fonksiyonlarındaki açılımlar açısından formüle edilir. Sisteme bağlı tek elektronlu fonksiyonlar, pratik amaçlar için, bir temel set olarak belirtilen, sistemden bağımsız bir dizi fonksiyonun lineer kombinasyonları olarak parametreleştirilir. Sistemin doğasına, Hamilton operatörünün biçimine ve sistemi temsil eden deneme dalga fonksiyonuna bağlı olarak, farklı temel fonksiyon seçenekleri farklı avantajlar ve hesaplama verimliliği sunabilir. Moleküler hesaplamalar için Gauss tipi temel setlere odaklanarak, elektronik yapı hesaplamaları için farklı temel set tipleri bulunmaktadır.

Hesapsal kuantum kimyasının temel ilgi alanlarından biri, kısa operatör formunda $H\Psi=E\Psi$ olarak yazılabilen Schrödinger denkleminin çözümler bulmaktır. Birkaç basit durum dışında, örneğin bir kutudaki parçacık veya hidrojen benzeri bir atom, denklem tam olarak çözülemez ve yaklaşık bir dalga fonksiyonu Ψ ve karşılık gelen enerji E 'yi bulmak için bir yaklaşımlar hiyerarşisi uygulanmalıdır. Çoğu uygulama için zamana bağımlılık, göreceli etkiler ve nükleer-elektron eşleşmeleri (Born-Oppenheimer yaklaşımı) göz ardı edilir ve göreceli olmayan, zamandan bağımsız sabit

çekirdekli Schrödinger denkleminin çözülmesine odaklanır.

Dalga fonksiyonunun, her biri uzaysal ve spin fonksiyonunun bir ürünü olan bir elektron orbitalinden oluşan Slater determinantları cinsinden parametreleştirildiği MO yaklaşımıdır. Dalga fonksiyonuna sadece tek bir Slater determinantı olarak yaklaşılsa, ortaya çıkan yöntem Hamiltoniyenin biçimine bağlı olarak Hartree–Fock (HF) veya Kohn–Sham yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) olarak adlandırılır. (Nagy B., Jensen F., 2017) Pratik HF ve DFT hesaplamalarında, Slater determinantındaki bilinmeyen tek elektronlu fonksiyonlar (MO'lar), bilinen fonksiyonların, atomik orbitallerin (AO'lar) veya temel fonksiyonların lineer kombinasyonları olarak ifade edilir.

2.3.1. Slater ve Gauss tipi fonksiyonlar (STO ve GTO)

Hidrojen benzeri bir atomik sistem (bir çekirdek ve bir elektron) için Schrödinger denkleminin kesin çözümleri, nokta çekirdek modeli içinde, nükleer-elektron mesafesinin üstel fonksiyonlarıdır. Çok elektronlu bir sistem için, kesin dalga fonksiyonunun nükleer konumda bir zirveye sahip olması gerektiği ve elektron yoğunluğunun uzun mesafe sınırında üstel olarak düşmesi gerektiği bilinmektedir. Bu, Slater tipi orbitallerin (STO) yalnızca birkaç işleve sahip AO'ların iyi bir temsilini elde etmek için çok uygun olmalıdır (Boys, 2012). Ancak, 3 ve 4 merkezli iki elektronlu integrallerin STO fonksiyonları ile hesaplanması zordur ve hesaplama açısından verimsiz sonuçlar vermektedir. Elektronik yapı hesaplamalarındaki bu sınırlamanın üstesinden gelmenin yaygın yolu, STO'ları GTO'larla değiştirmektir. İki tanım arasındaki temel fark, iki koordinat gösterimindeki bileşenlerin sayısıdır. İki temsil, p-tipi orbitaller için eşdeğerdir, ancak daha yüksek açısız momentum fonksiyonları için farklılık gösterir. D-tipi bir yörünge için küresel harmonik tanımında beş bağımsız bileşen bulunurken, Kartezyen koordinat gösteriminde altı bileşen vardır. Ekstra bileşen küresel simetriye sahiptir ($x^2 + y^2 + z^2$) ve bir s-fonksiyonu olarak kabul edilebilir. Bir f-yörüngesi için küresel harmoniklerde ve Kartezyen tanımlarında buna karşılık gelen 7 ve 10 bileşen vardır; burada fazladan üç bileşen, bir dizi p-fonksiyonu olarak kabul edilebilir. Daha yüksek açısız momentum fonksiyonları benzer şekilde kirlenici maddeler olarak daha düşük açısız momentum fonksiyonlarına sahiptir. Kartezyen gösterimde integral değerlendirme

daha kolay olduğundan, kuantum kimyası programlarının çoğu bu tanımı kullanır. Bununla birlikte, kirleticiler olarak daha düşük açısal momentum fonksiyonlarının varlığı, genellikle açık daha düşük açısal momentum fonksiyonları ile neredeyse doğrusal bağımlılığa yol açar ve bu nedenle kirleticiler, normalde Kartezyen ve küresel harmonik GTO'lar arasındaki dönüşüm için formüller kullanılarak çıkarılır (Schelegel, Frisch, 1994).

2.3.2. Düzlem-Dalga fonksiyonları (Plane-Wave PW)

STO ve GTO işlevleri, niteliksel olarak AO'ların doğasıyla uyumludur ve moleküler bağ, atomik elektron yoğunluklarının toplamına göre yalnızca küçük bir sapma getirdiğinden, moleküllerdeki elektron yoğunluklarını tanımlamak için çok uygundur. Öte yandan, periyodik sistemler için enerji bantları, AO'lar ile çok az benzerliğe sahiptir ve değerlik bantlarındaki elektronlar, örneğin metallerde, neredeyse serbest elektronlar gibi davranırlar. Bu, kutuda parçacık sorunu için Schrödinger denkleminin kesin çözümlerinin, bant yapılarını açıklamak için uygun temel fonksiyonlar olabileceğini düşündürür.

Enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için, bir PW temel seti esas olarak seçilen maksimum enerjiye kadar tamamlanır. STO/GTO temel kümelerinin aksine, bir PW temel kümesinin boyutu hücre içindeki atom sayısına değil, yalnızca birim hücreye bağlıdır. Tipik bir uygulama, birkaç bin PW işlevine karşılık gelen maksimum ~ 200 eV'lik bir enerji kullanabilir. Kinetik enerji ve Coulomb operatörleri gibi yerelleştirilmiş operatörler üzerindeki integrallerin, PW fonksiyonlarıyla hesaplanması çok kolayken, HF değişim enerjisi gibi yerel olmayan operatörler daha zordur. Dalga fonksiyonu yöntemleriyle elektron korelasyonunu dahil etmek, PW temel fonksiyonlarıyla da zordur. HF ayrıca periyodik sistemler için bant aralığını önemli ölçüde fazla tahmin ettiğinden, PW temel fonksiyonları öncelikle DFT yöntemleriyle bağlantılı olarak kullanılmıştır (Paier, Diaconu, Scuseria, Guidon, VandeVondele ve Hutter, 2009; Del Ben, Hutter ve VandeVondele, 2012).

2.3.3. Gerçek alan fonksiyonları

Lokalize STO/GTO ve delokalize PW temel fonksiyonları, sırasıyla atomlar ve

serbest parçacıklar için model sistemlerine yönelik kesin çözümlere benzerken, diğer temel fonksiyon türleri de önerilmiştir. Çekirdek elektronları bir PW temel setinde temsil etmeyle ilgili problemler, hem çekirdek elektronları tanımlayan hızla değişen orbitallere hem de yavaş değişen değerlik orbitallerine uyum sağlayabilen temel fonksiyonları kullanmanın avantajlı olabileceğini düşündürmektedir. Polinomlar, hesaplama açısından sıklıkla kullanılan fonksiyonlardır, ancak PW temel kümelerine benzer şekilde hem çekirdek hem de değerlik orbitallerini aynı anda tanımlamak için çok sayıda bu tür fonksiyonları dahil etmek gerekli olacaktır. Dalgacık yöntemlerinde, fiziksel alan kutulara bölünür ve her kutudaki polinom fonksiyonlarının sayısı ve derecesi, her kutuda istenen doğruluğu sağlayacak şekilde ayarlanır. Her bir kutudaki genellikle ölçekleme işlevleri olarak da adlandırılan temel işlevler, k 'inci dereceden Legendre polinomlarıdır. İlk kaba kutu seti, gerektiği şekilde yinelemeli olarak daha küçük kutulara bölünür, böylece çekirdek bölge küçük kutu boyutlarıyla temsil edilirken değerlik bölgesi daha büyük kutu boyutlarıyla temsil edilebilir. Her kutudaki yörüngelerin parçalı açıklaması, kutu sınırlarını geçerken sürekli olması gerekir (Harrison, Fann, Yanai ve Gan, 2004; Sundling, Sukumar, Zhang ve Embrechts, 2006).

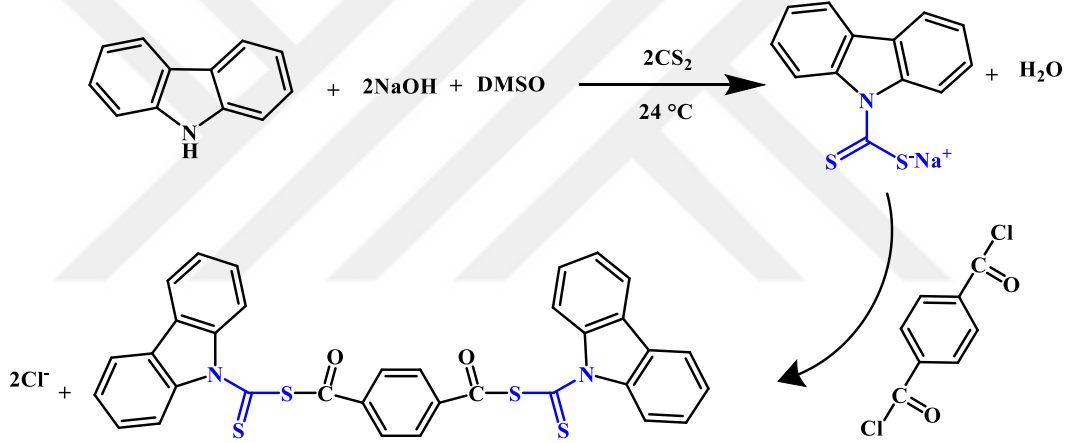
BÖLÜM 3

MATERYAL ve METOT

3.1. Deneysel Çalışmalar

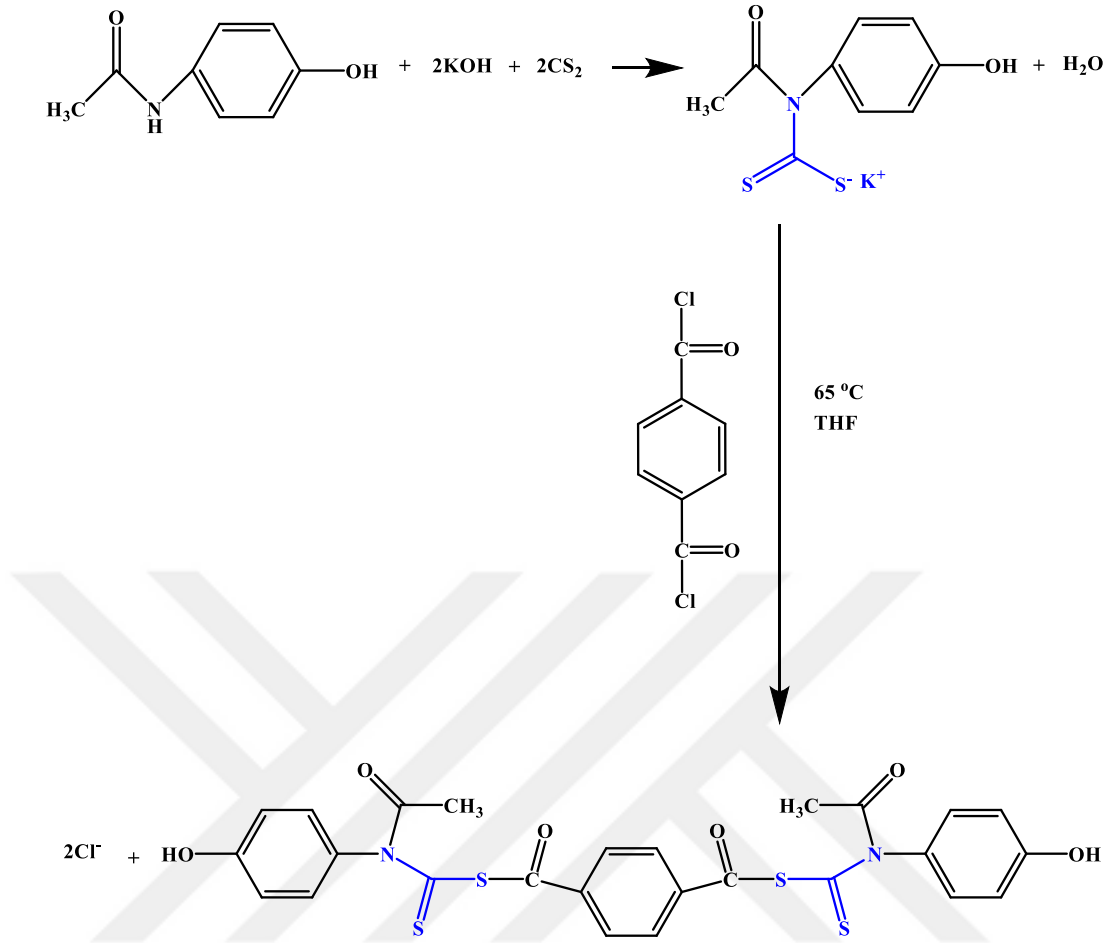
3.1.1. Moleküllerin sentezi

Bu çalışmada, teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde durulmaktadır. Ditiyokarbomatlar, özellikle koordinasyon kimyası ve biyolojik aktiviteleri nedeniyle geniş bir araştırma alanına sahiptir. Bu bileşikler, metal iyonları ile güçlü kompleksler oluşturabilme yetenekleri ve çeşitli biyolojik aktiviteler göstermeleri nedeniyle dikkat çekmektedir.



Şekil 5: CTA-1 Molekülünün Sentezi

Sentez aşamasında, başlangıç materyali olarak kullanılan karbazol kullanılmıştır. 24 °C sıcaklıkta ve uygun koşullar altında karbon disülfür (CS_2) ile reaksiyona sokularak ditiyokarbamat tuzu(NaS_2CNR_2) elde edilmiştir. Bu reaksiyon bazik bir ortamda gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sürecinde çözücü olarak dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Elde edilen sodyum ditiyokarbamat tuzunun daha sonra tereftaloil klorür ile tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tereftaloil klorür ile reaksiyon sonucu, hedeflenen ditiyokarbamat türevi(CTA-1) elde edilmiştir.



Şekil 6: CTA-2 Molekülünün Sentezi

Tepkimenin 1.basamağında merkezi sinir sistemindeki ağrı sinyallerini engelleyerek ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanılan asetaminofen(parasetamol) molekülünden yola çıkarak potasyum hidroksit (KOH) ve karbon disülfür (CS₂) varlığında reaksiyona gerçekleştirilen tepkime sonucunda sodyum ditiyokarbamat tuzu elde edilmiştir. Tepkimenin 2.basamağında ise 65 °C sıcaklıkta ve THF çözücüsü içerisinde gerçekleştirilen tepkimede CTA-2 molekülü sentezlenmiştir.

3.1.2. Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Kafkas Üniversitesi'nde gerçekleştirilen kapsamlı bir analiz sürecinde, kimyasal bileşenlerin detaylı incelenmesi için yüksek hassasiyetli ve güvenilir bir cihaz tercih edilmiştir. Bu bağlamda, Bruker Compact: ALPHA II modeli bir FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) spektrofotometresi kullanılmıştır. FT-IR spektrofotometreler, kimyasal bileşiklerin moleküler yapılarının belirlenmesi ve çeşitli maddelerin

bileşimlerinin analizi konusunda son derece etkilidir. Bruker Compact: ALPHA II modeli ise, yüksek performansı ile dikkat çekmektedir. Bu cihaz, numunelerin hızlı ve doğru bir şekilde analiz edilmesine olanak tanıyarak, araştırmacıların güvenilir veriler elde etmesini sağlamaktadır. Dolayısıyla, Kafkas Üniversitesi'nde yürütülen bu analiz çalışması, bilimsel araştırmaların hassasiyet ve doğruluğunu artırma açısından önemli bir adım teşkil etmektedir.

3.1.3. Görünür bölge (UV-Visible) spektrumu analizi

Kafkas Üniversitesi'nde gerçekleştirilen detaylı analizlerde, bileşiklerin çözücü içindeki konsantrasyonlarına bağlı olarak dalga boyu ve absorbans değerlerinin ölçülmesi hedeflenmiştir. Bu analizler, modern bir Multiskan Sky mikropilaka spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan cihaz ekransız ve küvet okuyuculu model olup, Skant yazılımı desteğiyle çalışmaktadır ve bilgisayar bağlantısına ihtiyaç duymamaktadır. Multiskan Sky mikropilaka spektrofotometresi, UV-Görünür analizlerinde üstün performans sergilemekte ve bileşiklerin çözeltilerinin spektral özelliklerinin hassas bir şekilde belirlenmesine olanak tanımaktadır. Bu çalışmanın sonuçları, Kafkas Üniversitesi'nde yürütülen bilimsel araştırmalara önemli katkılar sağlamış ve bu alandaki bilgi birikimini artırmıştır.

RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) ajanlarının yapısı ve optik özellikleri, polimer kimyasının kritik araştırma konularındandır. RAFT ajanlarının UV-Vis spektroskopisi kullanılarak incelenmesi, bu moleküllerin elektronik özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. RAFT ajanları, UV-Vis bölgesinde belirgin absorpsiyon özellikleri sergiler. Bu absorpsiyon, aromatik halkalar ve nitrojen atomları arasındaki konjugasyon sonucu oluşan pi-pi* geçişlerinden kaynaklanır. Çalışmamızda, RAFT ajanı olan CTA-1'in DMF (Dimetilformamid) içinde çözülerek UV-Vis absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir.

Bu çalışmada, CTA-1'in çeşitli konsantrasyonlarda DMF içinde çözülmesi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Kullanılan konsantrasyonlar ve çözelti kompozisyonları şu şekildedir:

- 0.010 ml CTA1 + 0.990 ml DMF

- 0.020 ml CTA1 + 0.980 ml DMF
- 0.030 ml CTA1 + 0.970 ml DMF
- 0.040 ml CTA1 + 0.960 ml DMF
- 0.050 ml CTA1 + 0.950 ml DMF
- 0.060 ml CTA1 + 0.940 ml DMF
- 0.070 ml CTA1 + 0.930 ml DMF

Her bir konsantrasyon için UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu spektrumlar, RAFT ajanının farklı konsantrasyonlarda nasıl bir absorpsiyon davranışı sergilediğini incelemek için kullanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, CTA2'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumları, farklı konsantrasyonlarda DMF (Dimetilformamid) içinde çözülerek elde edilmiştir. Kullanılan konsantrasyonlar ve çözelti bileşimleri şu şekildedir:

- 0.010 ml CTA2 + 0.990 ml DMF
- 0.020 ml CTA2 + 0.980 ml DMF
- 0.030 ml CTA2 + 0.970 ml DMF
- 0.040 ml CTA2 + 0.960 ml DMF
- 0.050 ml CTA2 + 0.950 ml DMF
- 0.060 ml CTA2 + 0.940 ml DMF
- 0.070 ml CTA2 + 0.930 ml DMF

3.1.4. Nükleer manyetik rezonans(NMR) analizi

Numune hazırlığı, NMR spektroskopisinin doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini sağlamak için titizlikle gerçekleştirilmiştir. Analiz edilecek maddeler, dimetil sülfoksit(DMSO-d6) kullanılarak çözülmüş ve homojen çözeltiler elde edilmiştir. Numune çözeltileri, 5 mm NMR tüplerine transfer edilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Numuneler hazırlanırken numune konsantrasyonuna dikkat edilmiştir.

NMR spektroskopisi ölçümleri, Ege Üniversitesi'nde MERCURYplus-AS 400 model NMR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her numune için ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınmıştır. Numuneler, cihazın otomatik numune değiştirici sistemi kullanılarak ölçüm pozisyonuna yerleştirilmiştir. Ölçümler, 298 K

sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

3.2. Hesapsal Çalışmalar

3.2.1. Geometri optimizasyonu ve bağ uzunlukları

Geometri optimizasyonu, bir molekülün en düşük enerjili konformasyonunu belirleme sürecidir. Bu süreçte, molekülün atomları, toplam potansiyel enerjiyi minimize edecek şekilde yeniden düzenlenmektedir. Gaussian09W yazılımı, bu optimizasyonları gerçekleştirmek için Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi çeşitli kuantum kimyasal yöntemler kullanmaktadır. (Halls, M.D., & Tasaki, K., 2010).

Geometri optimizasyonu sırasında, molekülün potansiyel enerji yüzeyi (PES) üzerinde minimum enerji noktası bulunmaya çalışılmaktadır. Potansiyel enerji yüzeyi, molekülün atomik koordinatlarının fonksiyonu olarak enerji değişimini göstermektedir. Optimizasyon algoritmaları, bu yüzey üzerinde en düşük enerjili yapılandırmayı bulmak için kullanılmaktadır. Enerjinin minimize edilmesi, molekülün en kararlı (minimum enerji) konformasyonunu elde etmeyi sağlamaktadır.

Hartree-Fock yöntemi, molekül orbitalleri tek elektronlu dalga fonksiyonları olarak temsil etmektedir ve toplam enerji, bu orbitallerin toplamı olarak hesaplanmaktadır. Bu yöntem, elektron-elektron etkileşimlerini yaklaşık olarak ele almaktadır ve genellikle daha doğru sonuçlar elde etmek için post-Hartree-Fock yöntemleri ile birlikte kullanılmaktadır.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), elektron yoğunluğu üzerinden hesaplamalar yapmaktadır ve bu sayede daha hesaplamalı olarak daha verimli ve doğru sonuçlar vermektedir. DFT, kimyasal reaktivite ve molekül özelliklerin tahmininde yaygın olarak kullanılmaktadır. DFT'nin popüler fonksiyonelleri arasında B3LYP, PBE ve M06-2X bulunmaktadır. (Becke, A. D., 2014).

Geometri optimizasyonu, kimyasal reaksiyon mekanizmalarının ve ara ürünlerin belirlenmesi, molekül tasarım ve malzeme bilimi gibi çeşitli alanlarda kritik öneme sahiptir. Optimizasyon sonucu elde edilen yapı, daha ileri düzey analizler ve hesaplamalar için temel oluşturmaktadır. Örneğin, optimize edilmiş bir molekül

geometrisi, frekans analizi ile doğrulanmakta ve termodinamik ve kinetik özelliklerin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Geometri optimizasyonunun başarısı, kullanılan hesaplama yönteminin doğruluğuna ve başlangıç geometrisinin uygunluğuna bağlıdır. Yanlış bir başlangıç geometrisi veya uygun olmayan bir hesaplama yöntemi, optimize edilmiş yapının gerçek bir minimum enerji yapısı olmamasına neden olabilmektedir. Bu nedenle, doğru başlangıç geometrisi seçimi ve uygun hesaplama yönteminin kullanılması önem arz etmektedir.

CTA-1 bileşiğinin optimizasyon çalışmaları, B3LYP hesaplama metodu kullanılarak LANL2DZ ve SDD temel setleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, bileşiğin optimize edilmiş yapısı ve bağ uzunlukları hesaplanmıştır. CTA-2 bileşiğinin optimizasyon çalışmaları ise iki farklı hesaplama yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır. Birinci olarak, B3LYP hesaplama metodu ile 6-31G temel seti kullanılmıştır. İkinci olarak ise B3PW91 hesaplama metodu ile 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler aracılığıyla bileşiğin en düşük enerji yapılandırmaları ve bağ uzunlukları detaylı bir şekilde belirlenmiştir.

Bu bilgiler, moleküler optimizasyon çalışmalarında kullanılan yöntemlerin ve temel setlerin önemini vurgulamaktadır. Ayrıca, farklı hesaplama yaklaşımlarının ve temel setlerin molekül geometrisi üzerindeki etkilerini karşılaştırmak için faydalı olacaktır. Bu tür analizler, moleküler yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak için kritik öneme sahiptir.

3.2.2. Yük dağılımları

Genel olarak LANL2DZ ve SSD yöntemleri ile hesaplanan yük dağılımları arasında bazı farklar bulunmaktadır. Bu farklar, kullanılan hesaplama yöntemlerinin ve temel setlerin farklılıklarından kaynaklanmaktadır. SSD yöntemi, genellikle daha modern ve daha doğru sonuçlar verme eğilimindedir, bu nedenle bazı atomlar için SSD yönteminde daha stabil ve doğru yük dağılımları gözlemlenebilir. Kükürt atomları gibi ağır atomlar için hesaplama yöntemleri arasındaki farklar daha belirgin olabilir, bu da kükürt içeren bağların doğasından kaynaklanmaktadır.

LANL2DZ ve SSD yöntemleri ile elde edilen yük dağılımları genellikle benzer

sonuçlar vermekle birlikte, bazı atomlar için belirgin farklar gözlemlenmektedir. Bu farklar, özellikle kükürt atomları gibi ağır atomlarda daha belirgin olup, molekülün elektronik yapısını ve reaktivitesini etkileyebilir. Molekülün elektronik yapısı, atomlar arasındaki elektron dağılımını ve bu elektronların enerji seviyelerini içerir. Yük dağılımları, her bir atomun sahip olduğu net elektrik yükünü temsil eder ve bu yükler, molekülün genel reaktivitesi ve kimyasal özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Elektronik yapı ve yük dağılımları, molekülün çeşitli kimyasal reaksiyonlara nasıl tepki vereceğini anlamak için kritik öneme sahiptir.

Yük dağılımı, molekül üzerinde elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri belirler. Elektron fazlası olan nükleofilik bölgeler, genellikle pozitif yüklü veya elektron eksikliği olan elektrofilik bölgelerle reaksiyona girme eğilimindedir. Azot (N) ve oksijen (O) gibi daha elektronegatif atomlar genellikle negatif yük taşır ve nükleofilik bölgeler oluşturur. Bu atomlar, protonlar veya diğer elektrofilik ajanlar tarafından çekilir. Eğer bir molekülün belirli bölgelerinde yüksek negatif yükler varsa, bu bölgeler nükleofilik reaksiyonlara eğilimli olacaktır.

3.2.3. HOMO-LUMO moleküler orbitalleri

HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, molekülün elektronik geçişlerini belirlemektedir. Bu enerji farkı ne kadar küçükse, molekül o kadar kolay uyarılabilmekte ve elektronik geçişler gerçekleşebilmektedir. Bu enerji farkı, ayrıca molekülün optik ve elektronik özelliklerini de etkilemektedir. Örneğin, küçük bir band boşluğu molekülün UV-Vis spektrumunda düşük enerjili (uzun dalga boylu) ışığı absorbe etmesine neden olabilmektedir. HOMO ve LUMO orbitalleri, molekülün reaktivitesini ve kimyasal davranışını belirlemede kritik rol oynamaktadır. Örneğin, HOMO orbitalindeki yüksek elektron yoğunluğu olan bölgeler, elektrofilik reaktiflerle reaksiyona girme eğiliminde olmaktadır. Benzer şekilde, LUMO orbitalindeki düşük enerji bölgeleri, nükleofilik saldırılara karşı hassas olmaktadır.

Molekülün HOMO ve LUMO analizleri, kimyasal reaktivitesini ve potansiyel reaksiyonlarını anlamada önemli bir rol oynar. Bu analizler çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. İlaç tasarımı alanında molekülün biyolojik hedeflerle nasıl etkileşime gireceğini tahmin etmek için, malzeme biliminde molekülün optik ve elektronik özelliklerini optimize etmek için veya kimyasal sentezde Molekülün hangi

reaktantlarla daha reaktif olduğunu belirlemek için kullanılabilir, bu da yeni sentez yollarının geliştirilmesine yardımcı olabilir.

Bu çalışmada CTA-1 bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ, B3LYP/SSD temel setleriyle ve CTA-2 bileşiğinin B3LYP/6-311G, B3PW91/6-311G(d,p) temel setleriyle HOMO-LUMO geçiş verileri analiz edilmiştir.

HOMO ve LUMO enerji seviyeleri, molekülün elektronik özelliklerini belirler. B3LYP/LANL2DZ ve B3LYP/SSD yöntemleri ile hesaplanan enerji seviyeleri birbirine oldukça yakındır. Bu da her iki yöntemin de benzer sonuçlar verdiğini gösterir. Enerji boşluğu (Δ), molekülün elektronik uyarılabilirliğini ve reaktivitesini belirler. Küçük bir enerji boşluğu, molekülün elektronik geçişlere karşı duyarlı olduğunu ve optik özelliklerinin optimize edilebileceğini gösterir.

3.2.4. Kimyasal sertlik ve yumuşaklık

Kimyasal sertlik (η) ve küresel yumuşaklık (s), molekülün reaktivitesi hakkında bilgi verir. Yüksek kimyasal sertlik, molekülün kararlı olduğunu, ancak reaktivitesinin düşük olduğunu gösterir. Elde edilen HOMO ve LUMO değerleriyle ve kimyasal sertlik formülü kullanarak hesaplanmıştır.

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

Buna karşılık, yüksek küresel yumuşaklık, molekülün daha reaktif olduğunu ve kimyasal değişimlere daha açık olduğunu belirtir. Elde edilen HOMO ve LUMO değerleriyle ve küresel yumuşaklık formülü kullanarak hesaplanmıştır.

$$s = 1/2 \eta$$

3.2.5. Kimyasal potansiyel ve elektronegativite

Kimyasal potansiyel (μ), molekülün kimyasal reaktivitesini ve kararlılığını ifade eder. Negatif kimyasal potansiyel, molekülün elektron alıcı karakterde olduğunu gösterir.

$$\mu = -(I + A)/2$$

Elektronegativite (χ), molekülün elektron çekme eğilimini ifade eder. Yüksek elektronegativite, molekülün elektrofilik karakterde olduğunu ve elektronları çekme

eğiliminde olduğunu gösterir.

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

3.2.6. Global elektrofiliklik

Global elektrofiliklik (ω), molekülün bir nükleofilik ajanla reaksiyona girme eğilimini ifade eder. Yüksek global elektrofiliklik, molekülün elektrofilik karakterinin yüksek olduğunu ve nükleofilik reaktantlarla kolayca reaksiyona girebileceğini gösterir.

$$\omega = \mu^2 / 2 \eta$$

Yüksek HOMO enerjisi ve düşük enerji boşluğu, molekülün elektrofilik reaktiflerle reaksiyona girme eğiliminde olduğunu gösterir. Bu, molekülün çeşitli kimyasal sentezlerde ve reaksiyon mekanizmalarında elektrofilik ajanlarla etkileşime girebileceğini gösterir. Düşük LUMO enerjisi ve yüksek elektron ilgisi, molekülün nükleofilik saldırılara açık olduğunu gösterir. Molekül, nükleofilik ajanlarla reaksiyona girerek çeşitli kimyasal dönüşümlere uğrayabilir.

Bu çalışmada, B3LYP/LANL2DZ ve B3LYP/SSD yöntemleri ile elde edilen parametreler, molekülün elektronik özelliklerini ve kimyasal reaktivitesini belirlemek için kullanılmıştır.

3.2.7. Elektriksel polarizabilite (α)

Elektriksel polarizabilite, bir molekülün dış bir elektrik alan uygulandığında nasıl kutuplaştığını ölçen bir parametredir. Bu özellik, molekülün elektron bulutunun bir elektrik alan tarafından ne kadar kolaylıkla saptırılabilirliğinin bir göstergesidir.

Elektriksel polarizabilite tensörü (α), molekülün x, y ve z eksenleri boyunca polarizabiliteyi temsil eden üç ana bileşenden oluşur: α_{xx} , α_{yy} ve α_{zz} . Elektriksel polarizabilite tensörünün izotropik ortalama değeri, molekülün her üç uzaysal yöndeki ortalama polarizabilitesini ifade eder. Bu izotropik ortalama değeri hesaplamak için kullanılan formül şu şekildedir:

$$\alpha = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

α_{xx} , α_{yy} ve α_{zz} bileşenleri x, y ve z eksenleri boyunca polarizabiliteyi temsil eder. Bu

bileşenlerin toplamının üçte biri alınarak molekülün izotropik ortalama polarizabilitesi elde edilir. İzotropik ortalama polarizabilite, molekülün simetrik ve asimetrik durumlarda nasıl tepki verdiğini anlamak için kullanılır ve molekülün toplam polarizabilitesini temsil eder. Bu kavram, özellikle moleküllerin elektriksel özelliklerini inceleyen çalışmalar için büyük önem taşır ve molekülün çeşitli uygulamalardaki davranışlarını öngörmede kritik bir rol oynar.

Bu bağlamda, elektriksel polarizabilite tensörü ve onun izotropik ortalama değeri, moleküler fizik ve kimya alanlarında yapılan araştırmalarda temel bir araç olarak kullanılır. Moleküllerin dış elektrik alanlara verdiği tepkiler, onların kimyasal reaktivitesi, elektronik özellikleri ve genel olarak materyal bilimindeki işlevselliği hakkında değerli bilgiler sağlar.

Moleküllerin ikinci harmonik üretim (SHG) gibi doğrusal olmayan optik özelliklerini tanımlayan değer ise toplam β (β_{tot}) değeridir. Bu formül, doğrusal olmayan optik polarizabilite tensörünün (β) bileşenlerini kullanarak toplam β değerini hesaplar. β_{xxx} , β_{xyy} , β_{xzz} gibi terimler, doğrusal olmayan optik polarizabilite tensörünün farklı bileşenleridir. Her bir bileşen, molekülün elektrik alanlara nasıl tepki verdiğini gösterir.

$$\beta_{\text{tot}} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2}$$

Bu ifade, doğrusal olmayan optik özelliklerin toplam büyüklüğünü veren bir vektörün büyüklüğünü (normunu) hesaplar. Bu büyüklük, molekülün doğrusal olmayan optik yanıtını nicelendirir ve SHG gibi deneysel ölçümlerle karşılaştırılabilir.

3.2.8. Görünür bölge spektrumu

Optimizasyonun ardından, bileşiklerin elektronik geçişlerini incelemek için TD-DFT hesaplamaları gaussian09w programı ile yapılmıştır. Bu hesaplamalar, bileşiklerin görünür bölgedeki spektral özelliklerini tahmin etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. CTA-1 ve CTA-2 moleküllerinin UV-Vis spektrumları TD-SCF/B3LYP temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.9. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

Elektrostatik Potansiyel Haritası bir molekülün elektriksel yük dağılımını görselleştiren ve molekülün çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerini analiz etmeye yarayan bir hesaplama aracıdır. MEP, bir molekülün yüzeyi boyunca elektriksel potansiyel dağılımını gösterir ve genellikle renk kodları ile ifade edilir. Bu haritalar, molekülün farklı bölgelerinde pozitif, negatif ve nötr elektriksel alanların nerede olduğunu belirlemek için kullanılır. (Cruz, J. ve ark., 2019).

Kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu ve negatif elektrostatik potansiyele sahip bölgeleri temsil etmektedir. Bu bölgeler genellikle nükleofilik saldırılara açık olmaktadır çünkü bu alanlar elektron fazlalığına sahiptir. Mavi bölgeler elektron yoğunluğunun düşük olduğu ve pozitif elektrostatik potansiyele sahip bölgeleri temsil etmektedir. Bu bölgeler genellikle elektrofilik saldırılara açık olmaktadır çünkü bu alanlar elektron eksikliğine sahiptir. Sarı ve yeşil bölgeler nötr veya ara potansiyele sahip bölgeleri temsil etmektedir. Bu alanlar genellikle daha az reaktif olmaktadır.

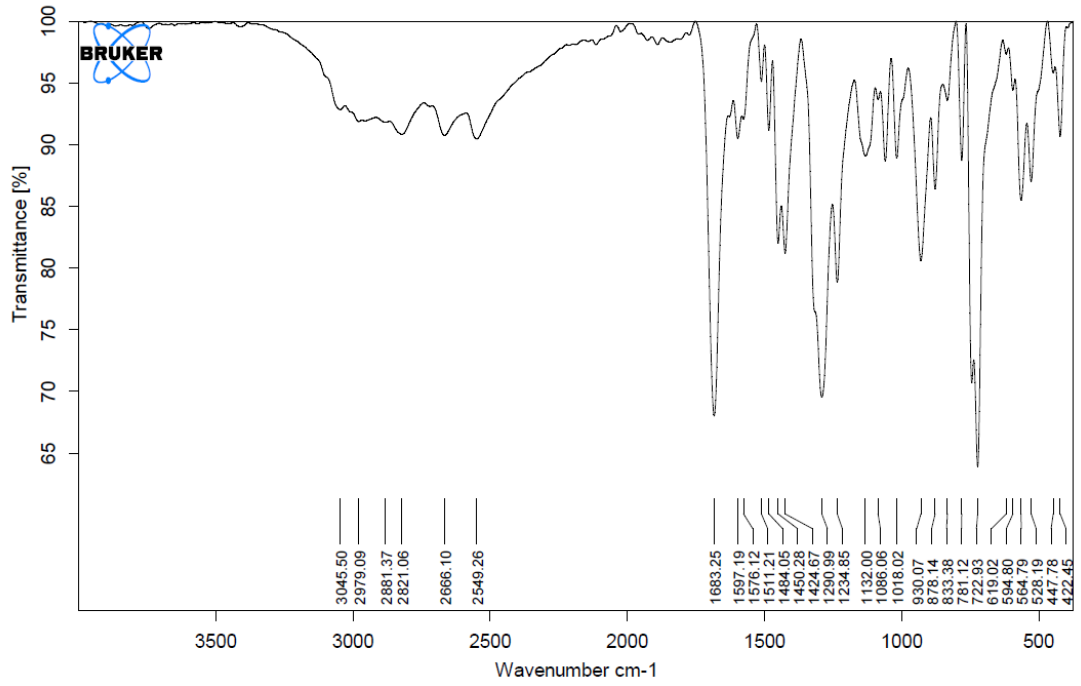
Geometri optimizasyonunun ardından, optimize edilmiş moleküler yapılar kullanılarak MEP yüzeyleri hesaplanmıştır. MEP hesaplamaları, CTA-1 molekülü için B3LYP/LANL2DZ, B3LYP/SSD ve CTA-2 için B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311G(d,p) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MEP, moleküler yüzey üzerindeki elektrostatik potansiyelin dağılımını görselleştirmek amacıyla hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, molekülün reaktif bölgelerinin ve elektrostatik etkileşimlerinin anlaşılmasında önemli bilgiler sağlamaktadır.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. DeneySEL Bulgular

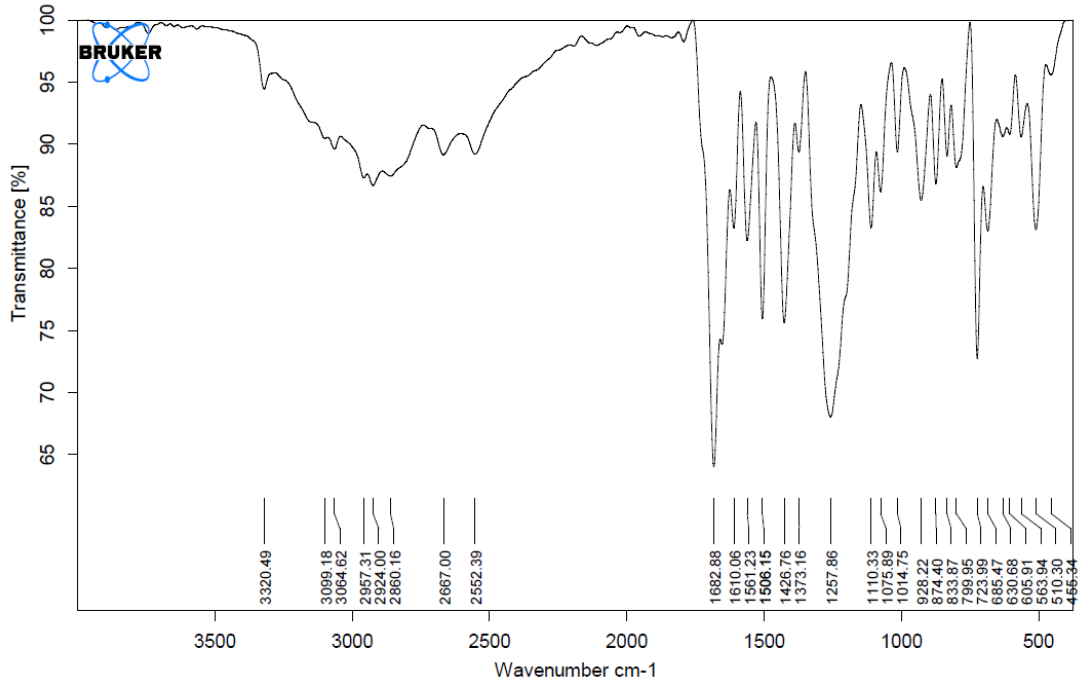
4.1.1. Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)



Şekil 7: CTA-1 Molekülünün Kızılötesi Spektrumu

CTA-1 molekülünde $3045,50\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen absorpsiyon bandı, aromatik C-H ve olası N-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pik, aromatik halkalar ve amid gruplarının varlığını göstermektedir. $1571,19\text{ cm}^{-1}$ ve $1517,12\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, aromatik C=C bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte ve aromatik halkaların varlığını bir kez daha doğrulamaktadır. $831,38\text{ cm}^{-1}$ ve $762,90\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, aromatik C-H bağlarının düzlem dışı bükülme titreşimlerine karşılık gelir ve aromatik halkaların varlığına dair ek kanıt sağlamaktadır. $2979,09\text{ cm}^{-1}$, $2918,37\text{ cm}^{-1}$ ve $2821,06\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantları, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bantlar, aromatik halkalar ve metil gruplarının varlığını doğrular niteliktedir. $1683,25\text{ cm}^{-1}$ 'deki belirgin absorpsiyon bandı, karbonil

gruplarının (C=O) gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1440,26 cm^{-1} ve 1420,97 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla alifatik C-H bağlarının bükülme titreşimlerine ve C-N bağlarının gerilme titreşimlerine atfedilebilir. Bu pikler, alifatik zincirlerin ve amid bağlarının varlığı ile uyumluluk göstermektedir. 1078,02 cm^{-1} ve 930,07 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlar, C=S gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.



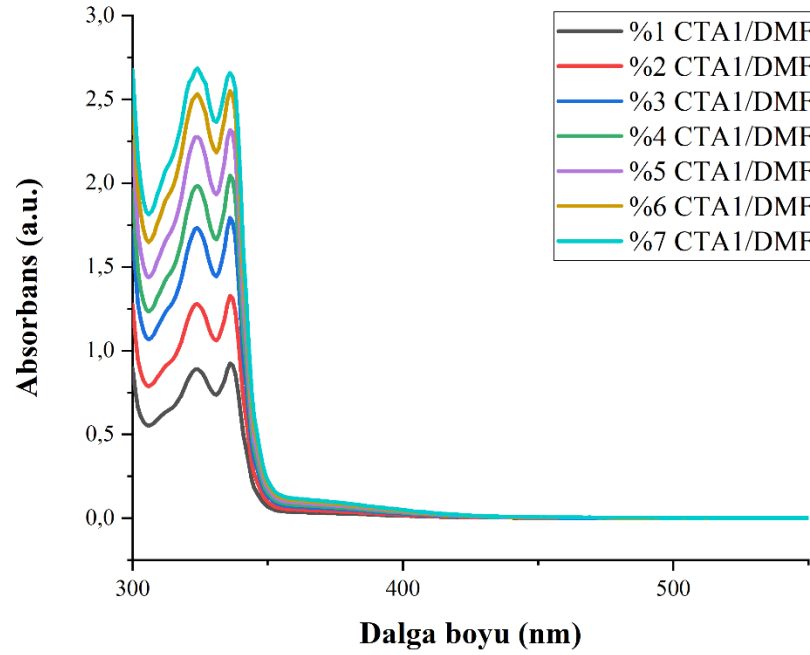
Şekil 8: CTA-2 Molekülünün Kızılötesi Spektrumu

CTA-1 ile benzer gruplar barındıran CTA-2 bileşiğinin spektrum incelendiğinde 3090,18 cm^{-1} ve 3064,62 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları, aromatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1017,25 cm^{-1} , 930,47 cm^{-1} ve 829,22 cm^{-1} 'deki pikler, aromatik C-H bağlarının düzlem dışı bükülme titreşimlerine karşılık gelmekte ve aromatik halkaların varlığına dair ek kanıt sağlamaktadır. 1601,00 cm^{-1} 'deki pik, aromatik C=C bağlarının gerilme titreşimlerine denk gelir ve yapıdaki aromatik halkaların varlığını yeniden doğrular niteliktedir. CTA-2 molekülünde 3320,49 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş absorpsiyon bandı, hidrojen bağlanmış hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu geniş pik fenolik grupların varlığını gösterir. 2957,31 cm^{-1} , 2924,70 cm^{-1} ve 2860,16 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler, alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu bantlar, metil ve metilen gruplarının varlığını göstermektedir. 682,88 cm^{-1} 'deki belirgin

absorpsiyon bandı, karbonil gruplarının (C=O) gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bant amid bağlarının (–CONH–) varlığını işaret etmektedir. 1510,15 cm^{-1} ve 1462,76 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla alifatik C-H bağlarının bükülme titreşimlerine ve C-N bağlarının gerilme titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Bu pikler, alifatik zincirlerin ve amid bağlarının varlığı ile uyumluluk göstermektedir.

4.1.2. Görünür bölge (UV-Visible) spektrumu analizi

Bu çalışma kapsamında, CTA-1'in UV-Vis absorpsiyon spektrumları, farklı konsantrasyonlarda DMF (Dimetilformamid) içinde çözülerek elde edilmiştir. Kullanılan konsantrasyonlar ve çözelti bileşimleri şu şekildedir:

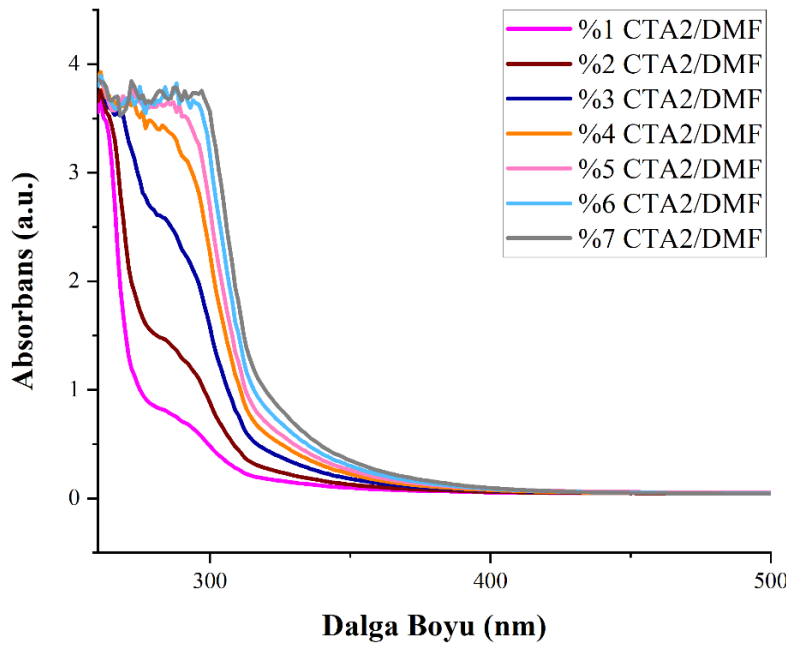


Şekil 9: CTA-1 Molekülünün Görünür Bölge Spektrumu

CTA-1'in UV-Vis absorpsiyon spektrumları, DMF içinde çözeltide 310-360 nm aralığında karakteristik absorpsiyon bantları göstermiştir. Bu bantlar, RAFT ajanının moleküler yapısındaki konjugasyon sistemine işaret etmektedir. Özellikle farklı derişimlerde CTA-1 310-360 nm aralığında absorpsiyon zirveleri göstermiştir. Görünür bölgedeki absorpsiyon değerleri RAFT ajanının elektronik özelliklerini anlamada önemli ipuçları sunmaktadır.

Şekil-9, farklı CTA-1 konsantrasyonlarının DMF içindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar, RAFT ajanının çeşitli konsantrasyonlardaki optik davranışını ve çözeltideki absorpsiyon özelliklerini detaylandırmaktadır.

Şekil-10'da her bir konsantrasyon için UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu spektrumlar, CTA-2'nin farklı konsantrasyonlarda nasıl bir absorpsiyon davranışı sergilediğini incelemek için kullanılmıştır.

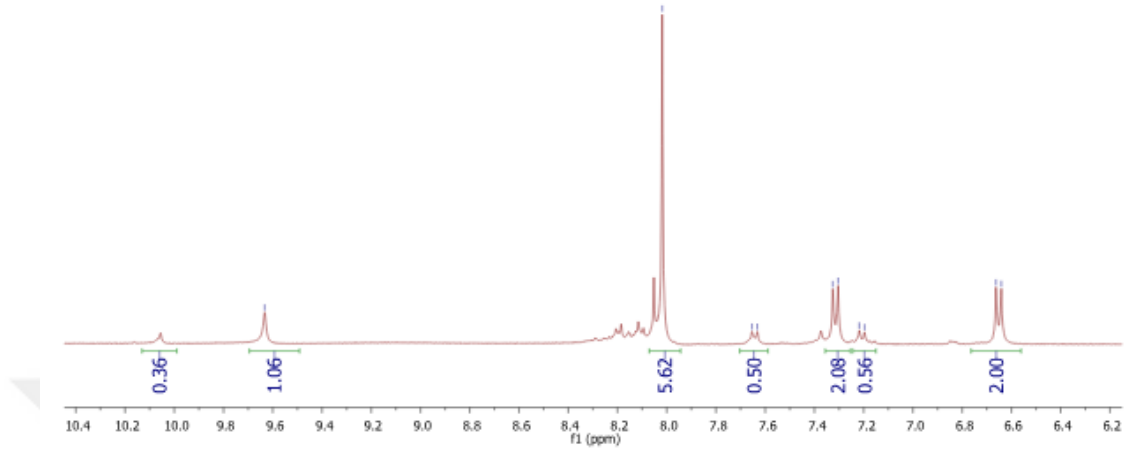


Şekil 10: CTA-2'nin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları, DMF İçinde 260-400 nm Aralığında Yedi Belirgin Absorpsiyon Zirvesi Göstermiştir.

CTA-2 ise UV-Görünür absorpsiyonunda farklı derişimlerdeki çözeltileri halinde 260-400 nm'de 7'li absorbans göstermiştir. Tüm çözeltiler, yaklaşık 300 nm dalga boyunda en yüksek absorbans değerine sahiptir. Bu, CTA2/DMF çözeltisinin UV bölgesinde belirgin bir absorbans gösterdiğini göstermektedir. CTA2/DMF çözeltilerinin konsantrasyonunun artmasıyla birlikte UV bölgesindeki absorbans değerlerinin arttığını açıkça göstermektedir. Daha yüksek konsantrasyonlu çözeltiler, daha yüksek absorbans değerlerine sahip olup, bu da daha fazla ışık absorbe ettiklerini göstermektedir. Bu tür veriler, CTA2/DMF çözeltilerinin optik özelliklerini anlamak ve konsantrasyonun absorbans üzerindeki etkilerini

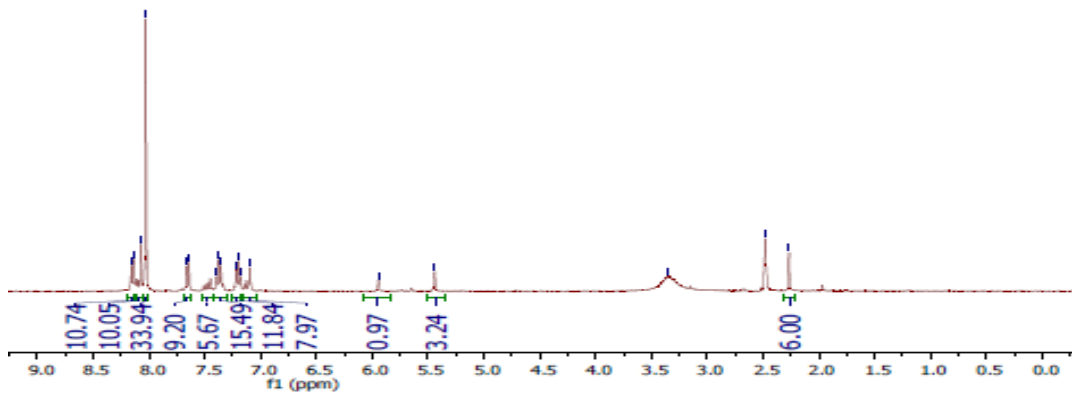
değerlendirmek için önemlidir.

4.1.3. Nükleer manyetik rezonans(NMR) analizi



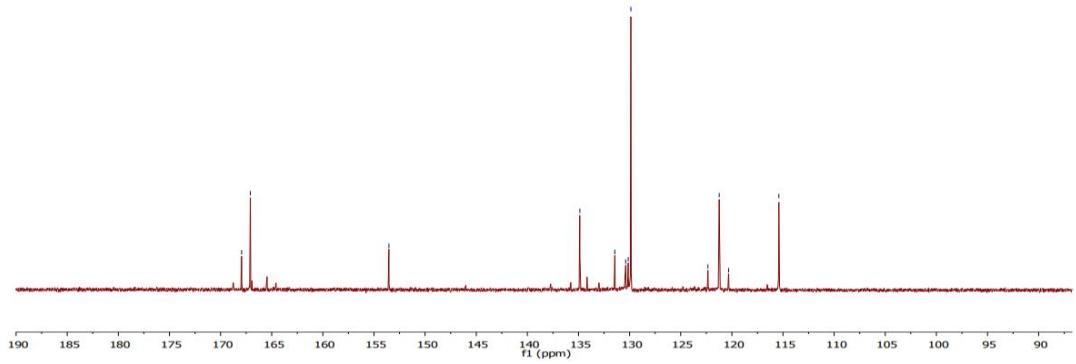
Şekil 11: CTA-1 Molekülünün ¹H-NMR Spektrumu

CTA-1 molekülünde yaklaşık 8 ppm bölgesinde 5,62 integrasyon değerindeki protonlar teraftalik asit halkasındaki aromatik protonlara karşılık gelmektedir. 6,5 ve 8,5 bölgesinde yer alan pikler aromatik halkalarda bulunun hidrojenlere ait olduğu görülmektedir.



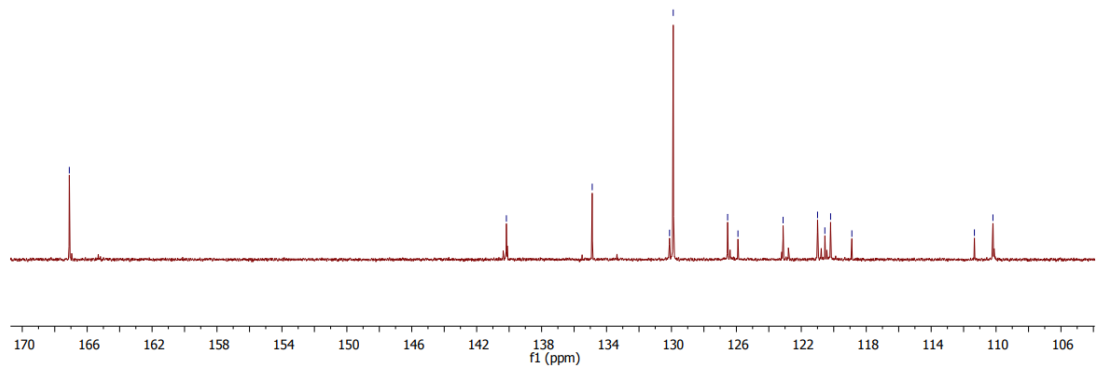
Şekil 12: CTA-2 Molekülünün ¹H-NMR Spektrumu

CTA-2 molekülünde 2,00-2,50 bölgesinde 6,00 integrasyon değerine sahip pik yapıdaki metil gruplarına işaret etmektedir. 6,5 ve 8,5 bölgesinde yer alan pikler aromatik halkalarda bulunun hidrojenlere ait olduğu görülmektedir.



Şekil 13: CTA-1 Molekülünün ^{13}C -NMR Spektrumu

CTA-1 molekülünün ^{13}C -NMR spektrumunda 170 ppm civarında gözlemlenen pikler, karbonil gruplarına işaret etmektedir. Kimyasal yapıda yer alan tereftalik asit türevine bağlı iki karbonil grubu bu piklerle örtüşmektedir. Bu pikler, karbonil gruplarının karakteristik kimyasal kaymalarını temsil etmektedir. 130 ppm civarında yer alan yüksek yoğunluklu pik, fenantridin ve fenil halkalarındaki aromatik karbonlara karşılık gelmektedir. Aromatik halkaların karbonları bu bölgede kimyasal kaymalar gösterir, bu nedenle bu pikler aromatik yapıların varlığını doğrulamaktadır. 120-110 ppm aralığında gözlemlenen pikler, yine aromatik halkalardaki karbon atomlarına işaret etmektedir. Bu karbonlar, fenantridin halkası ve fenil halkasındaki farklı konumlarda yer alan aromatik karbonlar olabilir. Bu bölgede gözlemlenen pikler, bu karbonların kimyasal yapısını yansıtmaktadır.



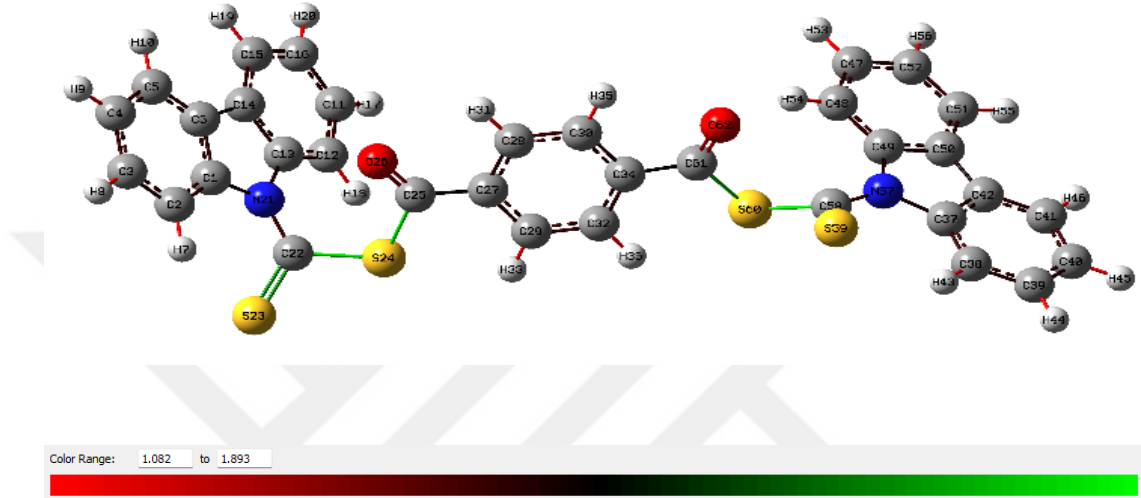
Şekil 14: CTA-2 Molekülünün ^{13}C -NMR Spektrumu

CTA-2 molekülünün ^{13}C -NMR spektrumunda 166ppm'de gözlenen zirveler genellikle karbonil karbonlarına ($\text{C}=\text{O}$) karşılık gelmektedir. 115-130 ppm

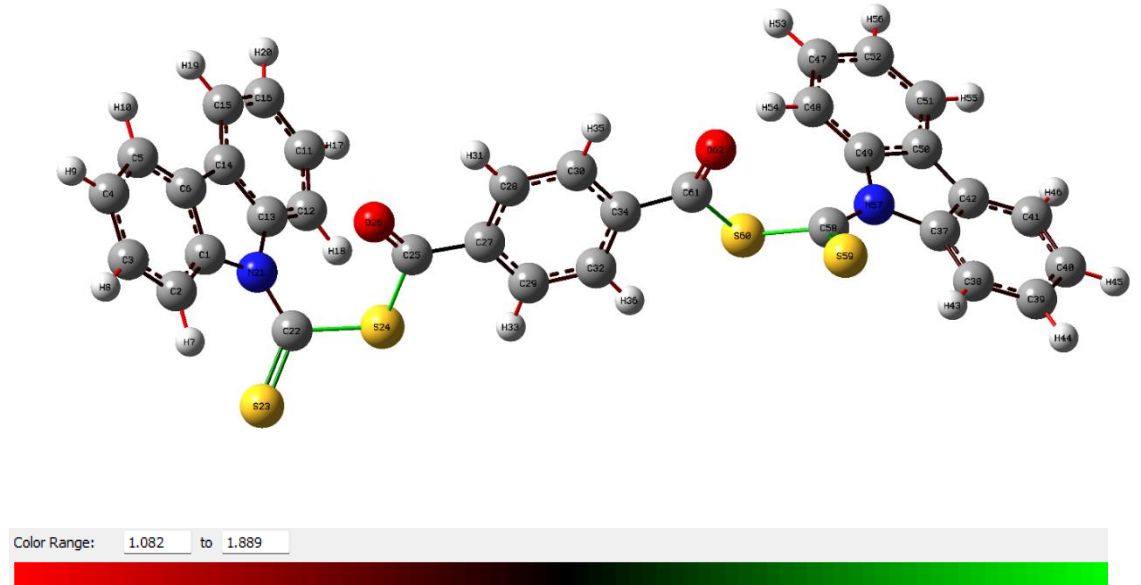
aralığındaki bölgelerde benzen halkalarındaki aromatik karbon atomlarının pikleri görülmektedir.

4.2. Hesapsal Çalışmalar

4.2.1. Geometri optimizasyonu ve bağ uzunlukları



Şekil 15: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ Temel Seti ile Yapılan Optimizasyon ve Bağ Uzunlukları Renk Skalası



Şekil 16: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/SSD Temel Seti ile Yapılan Optimizasyon ve Bağ Uzunlukları Renk Skalası

CTA-1 bileşiğinin optimizasyon çalışmaları, B3LYP hesaplama metodu kullanılarak LANL2DZ ve SSD temel setleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, bileşiğin optimize edilmiş yapısı ve bağ uzunlukları hesaplanmıştır. CTA-2 bileşiğinin optimizasyon çalışmaları ise iki farklı hesaplama yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır. Birinci olarak, B3LYP hesaplama metodu ile 6-31G temel seti kullanılmıştır. İkinci olarak ise B3PW91 hesaplama metodu ile 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler aracılığıyla bileşiğin en düşük enerji yapılandırmaları ve bağ uzunlukları detaylı bir şekilde belirlenmiştir.

Çizelge 1: CTA-2'nin LANL2DZ ve SSD Metotlarıyla Hesaplanan Bağ Uzunlukları, Bağ Açılımları ve Dihedral Açılımları

Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)		Atom grupları	Bağ Açılımları	
	LANL2DZ	SSD		LANL2DZ	SSD
C1-C2	1.40133	1.40146	C1-C2-C3	117.75315	117.76649
C6-C14	1.45788	1.45788	C1-C6-C14	107.84824	107.84280
C25-C27	1.49597	1.49603	C6-C14-C13	107.77846	107.78460
C28-C30	1.39814	1.39830	C27-C28-C30	120.18579	120.18751
C48-C49	1.40268	1.40287	C30-C34-C61	117.24966	117.29141
C42-C50	1.45871	1.45850	C32-C34-C61	123.13893	123.09207
C40-C41	1.40552	1.40562	C42-C50-C49	107.74135	107.76808
C41-C42	1.40503	1.40510	C37-C42-C50	107.84153	107.83733
C2-H7	1.08194	1.08174	C39-C40-C41	120.35397	120.33553
C3-H8	1.08703	1.08701	C50-C51-C52	118.85259	118.87078
C16-H20	1.08683	1.08681	C1-C2-H7	121.93219	121.84162
C30-H35	1.08570	1.08567	C2-C3-H8	118.94167	118.93461
C39-H44	1.08698	1.08696	C13-C12-H18	122.25263	122.18820
C52-H56	1.08682	1.08679	C28-C30-H35	120.89500	120.88890
C1-N21	1.44627	1.44623	C51-C52-H56	119.99371	120.00984
C13-N21	1.44370	1.44407	C40-C41-H46	120.53462	120.53603
C22-N21	1.38133	1.38079	C1-N21-C22	125.11065	125.03173
C37-N57	1.44552	1.44569	C1-N21-C13	107.25479	107.24387
C49-N57	1.44425	1.44491	C49-N57-C58	127.07702	127.26339
C58-N57	1.38626	1.38633	C37-N57-C49	107.28342	107.26471
C22-S23	1.68999	1.68106	N21-C22-S24	117.55520	117.39351
C22-S24	1.87472	1.87125	N21-C22-S23	126.52127	126.61640
C25-S24	1.89319	1.88939	N57-C58-S60	113.26056	113.07860
C58-S59	1.68190	1.67352	N57-C58-S59	126.58205	126.62485
C58-S60	1.88564	1.88154	C22-S24-C25	103.16173	103.13361
C61-S60	1.88677	1.88461	C58-S60-C61	101.96796	102.14887
C25-O26	1.23645	1.23617	S24-C25-O26	121.86741	121.93356
C61-O62	1.23638	1.23556	S60-C61-O62	121.22693	121.46249

Dihedral Açılar			Dihedral Açılar		
Atom grupları	LANL2DZ	SSD	Atom grupları	LANL2DZ	SSD
C2-C1-N21-C22	-3,7816	-3,7108	C38-C37-N57-C58	-2,95864	-2,6565
S24-C25-C27-C29	-5,3695	-4,5889	S60-C61-C34-C32	14,2881	14,8444
C1-N21-C22-S23	39,1575	38,1296	C37-N57-C58-S59	37,8378	36,5085
C1-N21-C13-C14	2,0533	2,0659	C37-N57-C49-C50	2,9231	2,7635
C22-S24-C25-O26	-1,5737	-1,2827	C58-S60-C61-O62	25,4857	25,3044

Bu bilgiler, moleküler optimizasyon çalışmalarında kullanılan yöntemlerin ve temel setlerin önemini vurgulamaktadır. Ayrıca, farklı hesaplama yaklaşımlarının ve temel setlerin molekül geometrisi üzerindeki etkilerini karşılaştırmak için faydalı olacaktır. Bu tür analizler, moleküler yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak için kritik öneme sahiptir.

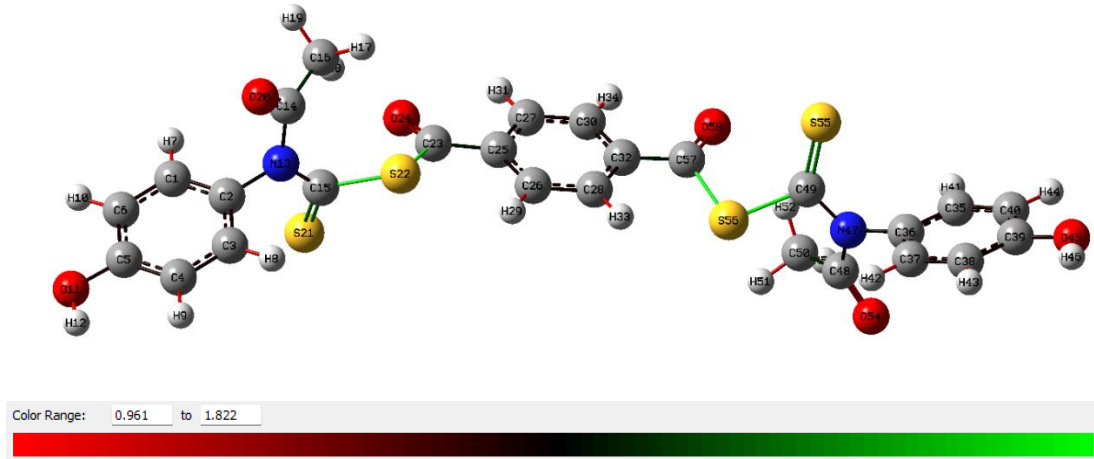
Bağ uzunlukları, molekül içindeki atomlar arasındaki mesafeleri temsil eder. Genellikle, bağ uzunluğu küçük değişiklikler gösterdiğinde, bu durum bağın kuvveti ve elektron dağılımındaki farklılıklardan kaynaklanabilir. C1-C2 bağı LANL2DZ için 1.40133 Å, SSD için 1.40146 Å olarak görülmektedir. Bu uzunluk aromatik bir bağ uzunluğuna oldukça yakın olup, iki yöntem arasında çok küçük bir fark göstermektedir. C22-S23 ve C22-S24 bağları LANL2DZ için 1.68999 Å ve 1.87472 Å, SSD için 1.68106 Å ve 1.87125 Å uzunluğa sahiptir. Kükürt içeren bağların daha uzun olduğunu ve bu bağların SSD ile hesaplandığında biraz daha kısa olduğunu göstermektedir.

Bağ açılarını değerlendirdiğimizde bu açılar üç atomun oluşturduğu açılar olup molekülün geometrik yapısını belirler. Küçük açısal değişiklikler, molekülün genel stabilitesini ve elektronik özelliklerini etkileyebilir. C1-C2-C3 bağ açısı LANL2DZ için 117.75315°, SSD için 117.76649°'dir. Bu açı, aromatik halkalar için tipik olan yaklaşık 120°'lik bir açıdır ve iki yöntem arasında çok küçük bir fark göstermektedir. N21-C22-S24 bağ açısı LANL2DZ için 117.55520°, SSD için 117.39351°'dir. Bu açı ise kükürt ve azot içeren bağların olduğu bölgelerdeki açıları temsil eder ve iki yöntem arasında küçük bir fark göstermektedir.

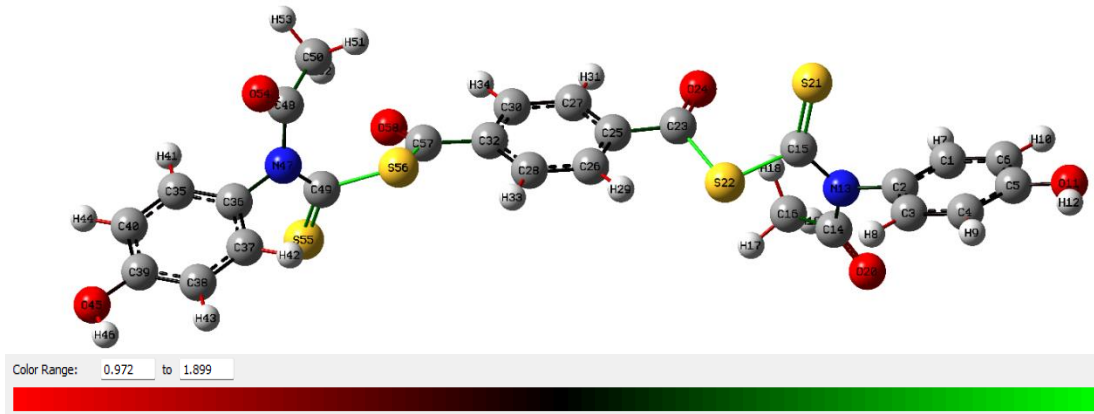
Genel olarak değerlendirdiğimizde LANL2DZ ve SSD temel setleri kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları arasında çok büyük farklar bulunmamaktadır. Bu, her iki yöntemin de bağ uzunlukları ve açıları üzerinde tutarlı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Aromatik halkaların içindeki bağ uzunlukları ve

açıları genellikle kararlı olup, bu hesaplamalarda da bu kararlılığı görülmektedir. Kükürt ve azot içeren bağlar, genellikle biraz daha uzun ve açısal olarak daha büyük sapmalar gösterebilir, ancak bu hesaplamalarda bu farklar minimal düzeydedir. LANL2DZ ve SSD temel setleri kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları, molekülün kararlı ve tipik bir aromatik yapı sergilediğini göstermektedir. Kükürt ve azot içeren bölgelerdeki küçük farklar, bu atomların bağ yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Genel olarak, her iki yöntem de molekülün geometrisini güvenilir bir şekilde temsil etmektedir.

C2-C1-N21-C22 ve C38-C37-N57-C58 dihedral açıları, her iki temel set için de küçük negatif değerler göstermektedir. Bu, atom gruplarının belirli bir düzlemde küçük bir bükülme eğilimi gösterdiğini işaret eder. S24-C25-C27-C29 ve S60-C61-C34-C32 dihedral açıları LANL2DZ için daha büyük farklılıklar gösterirken, SSD ile biraz daha küçük değişiklikler göstermektedir. Bu, kükürt içeren bileşiklerin konformasyonel esnekliğini ve bu atomların çevresindeki sterik etkileri yansıtabilir. C1-N21-C22-S23 ve C37-N57-C58-S59 dihedral açılarının, her iki temel sette de pozitif ve oldukça büyük değerler alması atom gruplarının molekül içinde belirgin bir burulma açısı olduğunu göstermektedir. Bunun sonucunda molekülün üç boyutlu şekli önemli ölçüde etkilenmektedir. C22-S24-C25-O26 ve C58-S60-C61-O62 dihedral açıları her iki temel sette de biraz farklılık göstermektedir. Bu durum kükürt ve oksijen atomlarının etrafındaki elektron yoğunluklarının farklı temel setlerle nasıl modellendiğine dair bilgi vermektedir.



Şekil 17: B3LYP/6-31G Temel Setiyle CTA-2 Optimize Yapısı ve Bağ Renk Skalası



Şekil 18: B3PW91/6-311G(d,p) Metoduyla CTA-2 Optimize Yapısı ve Bağ Renk Skalası

Çizelge 2: CTA-2'nin B3LYP ve B3PW91 Metotlarıyla Hesaplanan Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları

Bağ Uzunlukları (Å)			Bağ Açıları		
Atomlar	B3LYP	B3PW91	Atom grupları	B3LYP	B3PW91
C1-C2	1.39674	1.39103	C5-O11-H12	112.27196	109.26538
C14-C16	1.50710	1.50854	C5-C4-H9	120.41145	120.12697
C23-C25	1.48198	1.49025	C3-C2-N13	119.40054	119.47437
C25-C27	1.40820	1.40009	C16-C14-O20	122.23365	122.34933
C32-C57	1.48199	1.49025	C25-C23-O24	124.05715	123.55981
C48-C50	1.50710	1.50854	C25-C23-S22	115.34822	114.05870
C36-C37	1.39310	1.38780	C15-S22-C23	101.52012	102.67657
C38-C39	1.39776	1.39511	C23-C25-C26	123.20833	123.14075
C6-H10	1.07947	1.08350	C32-C57-O58	124.05643	123.55994
C3-H8	1.08062	1.08415	C32-C57-S56	115.34702	114.05901
C16-H19	1.09032	1.09222	C57-S56-C49	101.52068	102.67640
C27-H31	1.07992	1.08363	C49-N47-C36	118.66304	118.30443
C28-H33	1.07949	1.08392	C50-C48-O54	122.23289	122.34923
C50-H52	1.08567	1.08918	C38-C39-O45	122.79357	122.74493
C37-H42	1.08063	1.08415	C27-C30-H34	120.87250	121.10365
C40-H44	1.07947	1.08350	C30-C32-C57	117.26768	117.08050
C5-O11	1.39092	1.35665	C23-C25-C27	117.26795	117.08052
C14-O20	1.23275	1.20220	C39-O45-H46	112.27178	109.26542
C23-O24	1.22545	1.19923	C28-C26-H29	119.41472	119.53939
C57-O58	1.22545	1.19923	C27-C30-H34	120.87250	121.10365
C48-O54	1.23277	1.20220	C35-C40-H44	121.54427	121.20794
C39-O45	1.39093	1.35665	C1-C6-H10	121.54464	121.20794
C2-N13	1.45822	1.44134	C26-C28-C32	120.24199	120.09936
C15-N13	1.38389	1.38292	N13-C14-O20	118.70901	119.07641
C14-N13	1.44802	1.43722	N47-C48-O54	118.70891	119.07647
C49-N47	1.38389	1.38292	S21-C15-S22	120.97063	121.87632
C48-N47	1.44798	1.43722	S56-C49-S55	120.96684	121.87662
C15-S21	1.67197	1.62958	N13-C15-S21	126.35388	125.46137
C23-S22	1.89906	1.82240	N47-C49-S55	126.35346	125.46131
C15-S22	1.88910	1.81019	N13-C15-S22	112.08556	111.99934
C57-S56	1.89900	1.82240	N47-C49-S56	112.09043	111.99909
C49-S56	1.88916	1.81018	C14-C16-H19	106.80730	105.99123
C49-S55	1.67195	1.62958	C48-C50-H53	106.80796	105.99097

Dihedral Açılar			Dihedral Açılar		
Atomlar	B3LYP/6-311G	B3PW91	Atom grupları	B3LYP	B3PW91
C2-N13-C15-S21	29,5123	28,7450	C36-N47-C49-S55	29,5261	28,7469
C15-S22-C23-O24	26,1623	22,0064	C49-S56-C57-O58	26,1646	22,0034
S22-C23-C25-C26	12,5185	18,4682	C28-C32-C57-S56	12,5396	18,4655
C27-C25-C23-O24	8,9209	13,44	C30-C32-C57-O58	8,9334	13,4420
O11-C5-C4-H9	-0,4029	-0,4164	O45-C39-C40-H44	-0,1787	-0,1945

Bağ uzunlukları ve bağ açıları genel olarak değerlendirildiğinde B3LYP ve B3PW91 için Her iki hesaplama yöntemi de molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları üzerinde tutarlı sonuçlar vermektedir, ancak B3PW91 yöntemi ile hesaplanan bağ uzunlukları genellikle biraz daha kısa çıkmaktadır. Aromatik halkaların içindeki bağ uzunlukları ve açıları genellikle karardır ve bu hesaplamalarda da bu karardılık görülmektedir. Kükürt ve azot içeren bağlar genellikle biraz daha uzun ve açısal olarak daha büyük sapmalar gösterebilir, ancak bu hesaplamalarda bu farklar minimal düzeydedir.

Sonuç olarak, B3LYP ve B3PW91 temel setleri kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları, molekülün karard ve tipik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Kükürt ve azot içeren bölgelerdeki küçük farklar, bu atomların bağ yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Genel olarak, her iki yöntem de molekülün geometrisini güvenilir bir şekilde temsil etmektedir. Bu veriler, molekülün yapısını ve stabilitesini anlamak için oldukça faydalıdır ve bağ uzunlukları ve açıları arasındaki farklar, molekülün kimyasal özellikleri hakkında daha derin bir anlayış sağlayabilir.

C2-N13-C15-S21 ve C36-N47-C49-S55 dihedral açıları her iki yöntemle hesaplandığında birbirine çok yakın değerler aldığı görülmektedir. B3LYP ve B3PW91 yöntemleri, bu atom gruplarının benzer burulma açlarına sahip olduğunu göstermektedir. Açılarının yaklaşık 29 derece civarında olması, bu bölgelerde belirgin bir burulma olduğuna işaret etmektedir. C15-S22-C23-O24 ve C49-S56-C57-O58 dihedral açıları, B3LYP yöntemi ile hesaplandığında yaklaşık 26 derece iken, B3PW91 yöntemi ile bu açılar 22 derece civarındadır. Bu fark, iki yöntemin elektron yoğunluğunu ve etkileşimlerini farklı şekilde modellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak her iki yöntemde de bu atom gruplarında belirgin bir burulma olduğu görülmektedir. S22-C23-C25-C26 ve C28-C32-C57-S56 dihedral açıları B3LYP yöntemi ile hesaplandığında yaklaşık 12 derece iken, B3PW91 yöntemi ile bu açılar 18 derece civarındadır. Bu farklılık, kükürt içeren bölgelerdeki elektron dağılımının ve sterik etkilerin her iki yöntemle farklı yorumlandığını gösterir. B3PW91 ile hesaplanan daha büyük açı, daha fazla burulmayı işaret eder. C27-C25-C23-O24 ve C30-C32-C57-O58 dihedral açıları, B3LYP yöntemi ile yaklaşık 9 derece ve B3PW91 yöntemi ile 13 derece olarak hesaplanmıştır. Bu fark, iki yöntem arasındaki modelleme farkını yansıtmaktadır ve bu atom gruplarının

yapısal esnekliği hakkında bilgi vermektedir. O11-C5-C4-H9 ve O45-C39-C40-H44 dihedral açıları her iki yöntemle de sifıra yakındır. Bu atom gruplarının hemen hemen düzlemsel olduğunu ve burulmanın minimal olduğunu gösterir. Her iki yöntem de bu bölgelerde benzer sonuçlar verdiği görülmektedir.

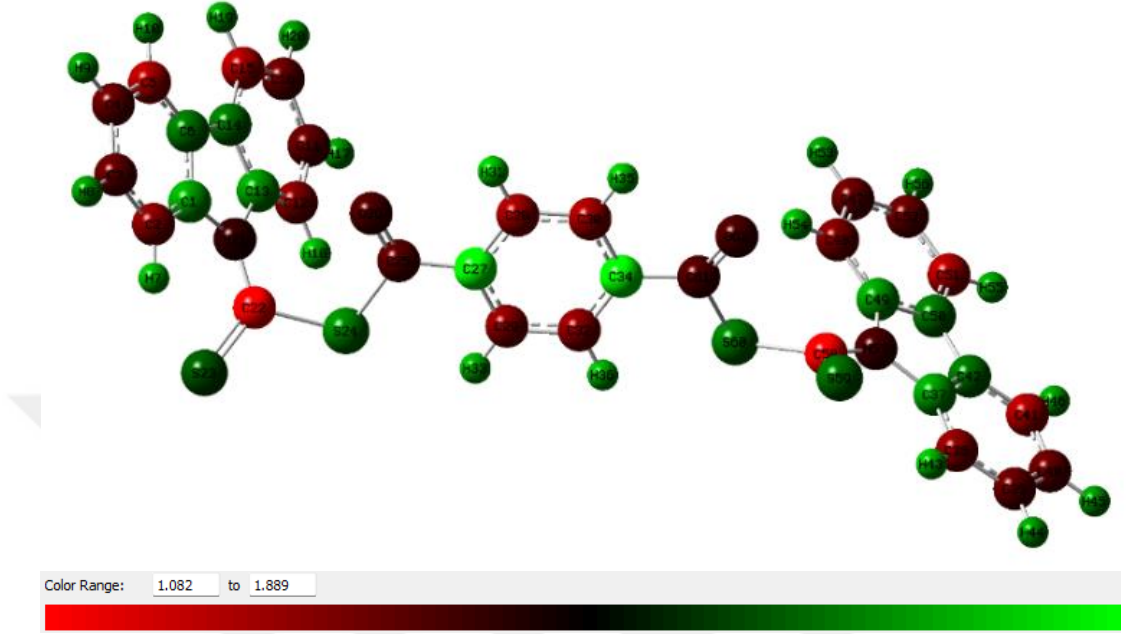
Dihedral açıların analizi, molekülün üç boyutlu yapısını anlamada kritik öneme sahiptir. B3LYP ve B3PW91 yöntemleri ile hesaplanan dihedral açıların karşılaştırılması, bu yöntemlerin moleküler geometrilerini nasıl modellediği hakkında bilgi vermektedir. Her iki yöntem de genel olarak benzer sonuçlar verirken, bazı açılarda belirgin farklar gözlenmektedir. Bu farklar, özellikle kükürt ve oksijen içeren bölgelerde belirgin olup, farklı elektronik yapı modellemelerinden kaynaklanabilir.

4.2.2. Yük dağılımları

Genel olarak LANL2DZ ve SSD yöntemleri ile hesaplanan yük dağılımları arasında bazı farklar bulunmaktadır. Bu farklar, kullanılan hesaplama yöntemlerinin ve temel setlerin farklılıklarından kaynaklanmaktadır. SSD yöntemi, genellikle daha modern ve daha doğru sonuçlar verme eğilimindedir, bu nedenle bazı atomlar için SSD yönteminde daha stabil ve doğru yük dağılımları gözlemlenebilir. Kükürt atomları gibi ağır atomlar için hesaplama yöntemleri arasındaki farklar daha belirgin olabilir, bu da kükürt içeren bağların doğasından kaynaklanmaktadır.

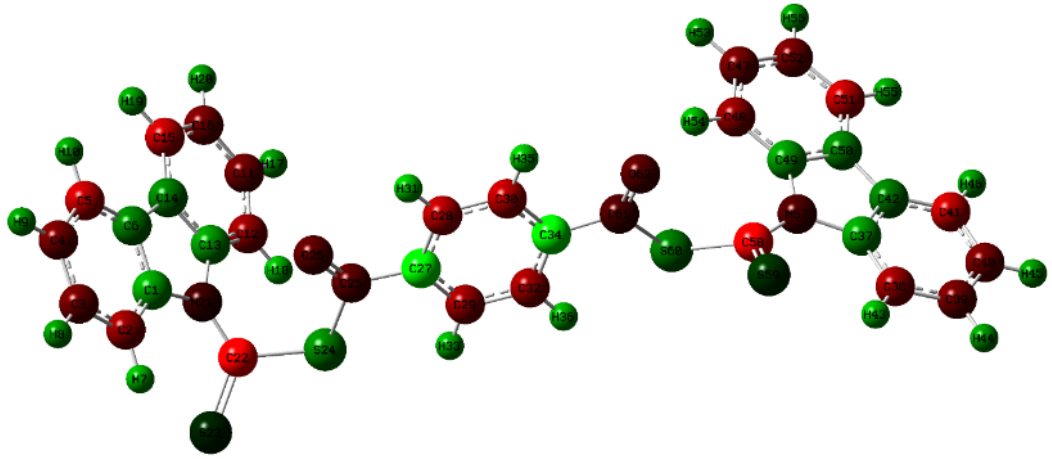
LANL2DZ ve SSD yöntemleri ile elde edilen yük dağılımları genellikle benzer sonuçlar vermekle birlikte, bazı atomlar için belirgin farklar gözlemlenmektedir. Bu farklar, özellikle kükürt atomları gibi ağır atomlarda daha belirgin olup, molekülün elektronik yapısını ve reaktivitesini etkileyebilir. Molekülün elektronik yapısı, atomlar arasındaki elektron dağılımını ve bu elektronların enerji seviyelerini içerir. Yük dağılımları, her bir atomun sahip olduğu net elektrik yükünü temsil eder ve bu yükler, molekülün genel reaktivitesi ve kimyasal özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Elektronik yapı ve yük dağılımları, molekülün çeşitli kimyasal reaksiyonlara nasıl tepki vereceğini anlamak için kritik öneme sahiptir.



Şekil 19: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ Temel Seti ile Elde Edilen Atomların Yük Dağılımları ve Yük Dağılım Skalası

Yük dağılımı, molekül üzerinde elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri belirler. Elektron fazlası olan nükleofilik bölgeler, genellikle pozitif yüklü veya elektron eksikliği olan elektrofilik bölgelerle reaksiyona girme eğilimindedir. Azot (N) ve oksijen (O) gibi daha elektronegatif atomlar genellikle negatif yük taşır ve nükleofilik bölgeler oluşturur. Bu atomlar, protonlar veya diğer elektrofilik ajanlar tarafından çekilir. Eğer bir molekülün belirli bölgelerinde yüksek negatif yükler varsa, bu bölgeler nükleofilik reaksiyonlara eğilimli olacaktır. Örneğin, N21 ve N57 atomları yüksek negatif yük taşırsa, bu atomlar elektrofilik saldırılara karşı daha duyarlı olacaktır. Kükürt atomları (S24, S56) gibi atomlar, daha reaktif olabilir ve yük dağılımları bu reaktiviteyi doğrular. Örneğin, S24 atomunun pozitif yük taşıdığı yerler, nükleofilik ajanlar tarafından saldırıya uğrayabilir.

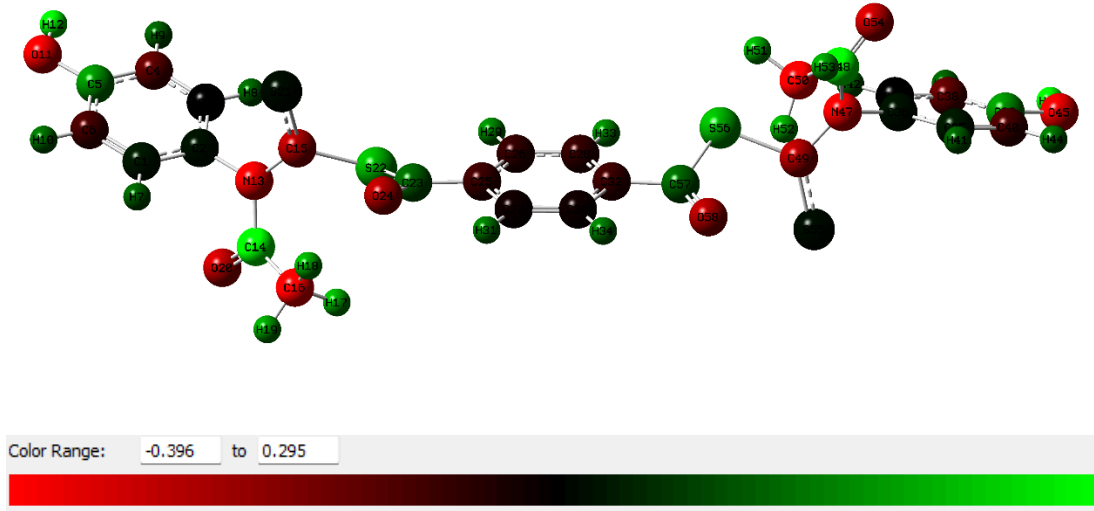


Color Range: -0.561 to 0.427

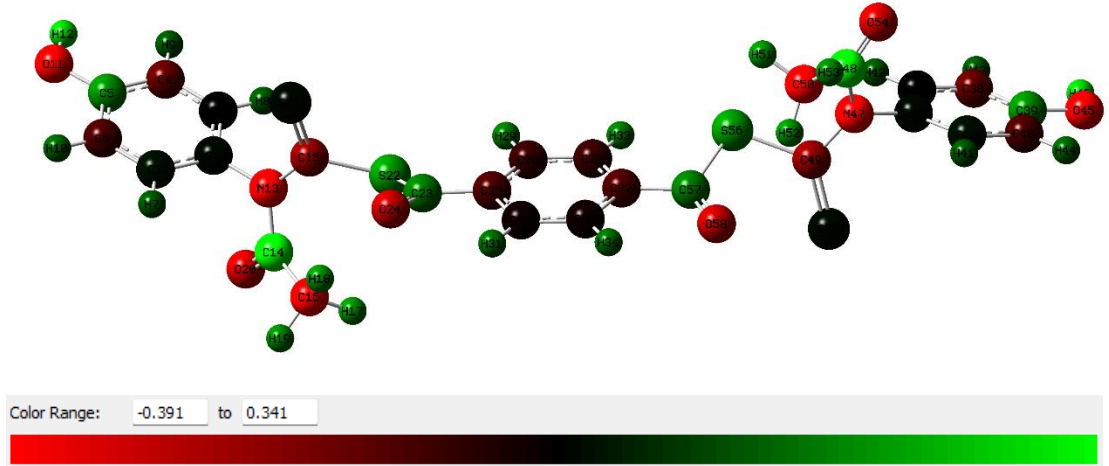
Şekil 20: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/SSD Temel Seti ile Elde Edilen Atomların Yük Dağılımları ve Yük Dağılım Skalası

Çizelge 3: CTA-1 Molekülündeki Atomların B3LYP/LANL2DZ ve B3LYP/SSD Temel Setleriyle Elde Edilen eV Cinsinden Yükleri

		B3LYP/ LANL2DZ	B3LYP/ SSD			B3LYP/ LANL2DZ	B3LYP/ SSD
Numara	Atom Türü	eV	eV	Numara	Atom Türü	eV	eV
1	C	6,6229	6,6430	30	C	-2,1005	-1,9971
2	C	-1,0815	0,9619	32	C	-1,4209	-1,3122
3	C	0,1224	0,1823	34	C	11,1048	10,9646
4	C	-0,1358	-0,0578	37	C	6,2683	6,3268
5	C	-4,0667	-3,9808	38	C	-1,0859	-1,0028
6	C	5,2361	4,7899	39	C	0,1180	0,1799
11	C	0,1111	0,1768	40	C	-0,0875	-0,0169
12	C	-0,7286	-0,5536	41	C	-3,9261	-3,8337
13	C	6,1425	6,2397	42	C	5,0178	4,5370
14	C	5,1970	4,6470	47	C	-0,0755	-0,0572
15	C	-4,0227	-3,9255	48	C	-0,4938	-0,4059
16	C	-0,1986	-0,1231	49	C	6,1849	6,3668
21	N	-3,2423	-3,0225	50	C	5,2432	4,7095
22	C	-15,2645	-17,1958	51	C	-3,9932	-3,8953
23	S	1,5272	3,5421	52	C	-0,0513	0,0180
24	S	5,4681	5,3416	57	N	-4,2426	-4,2150
25	C	-4,8394	-5,3696	58	C	-14,5917	-16,4132
26	O	-4,9797	-4,5802	59	S	2,2644	4,4152
27	C	11,6227	11,5843	60	S	4,8748	4,8399
28	C	-1,9960	-1,8685	61	C	-4,2131	-4,8499
29	C	-1,3902	-1,4069	62	O	-4,8980	-4,4591



Şekil 21: CTA-2 Bileşiğinin BBEPBE/6-311G(d,p) Temel Seti ile Elde Edilen Atomların Yük Dağılımları ve Yük Dağılım Skalası



Şekil 22: CTA-2 Bileşiğinin B3PW91/6-311G(d,p) Temel Seti ile Elde Edilen Atomların Yük Dağılımları ve Yük Dağılım Skalası

Çizelge 4: CTA-2 Molekülündeki Atomların BBEPBE/6-311G(d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) Temel Setleriyle Elde Edilen eV Cinsinden Yükleri

		BBEPBE/ 6- 311G(d,p)	B3PW91/ 6- 311G(d,p)			BBEPBE/ 6- 311G(d,p)	B3PW91/ 6- 311G(d,p)
Numara	Atom Türü	eV	eV	Numara	Atom Türü	eV	eV
1	C	3,3258	3,4188	28	C	1,7432	1,7948
2	C	0,5136	0,2929	30	C	2,6756	3,0096
3	C	2,8018	2,9117	32	C	-2,2175	-2,9483
4	C	-0,8833	-0,8867	35	C	3,3258	3,4187
5	C	4,0200	4,6978	36	C	0,5137	0,2931
6	C	0,3999	0,4820	37	C	2,8017	2,9116
11	O	-2,1241	-2,9436	38	C	-0,8833	-0,8867
13	N	-9,1679	-10,5166	39	C	4,0200	4,6978
14	C	8,0314	9,2759	40	C	0,3999	0,4821
15	C	-6,4735	-5,7084	45	O	-2,1241	-2,9436
16	C	2,8991	3,3305	47	N	-9,1678	-10,5168
20	O	-7,1928	-8,2026	48	C	8,0315	9,2756
21	S	0,3611	0,3097	49	C	-6,4735	-5,7084
22	S	4,8740	5,0499	50	C	2,8990	3,3307
23	S	2,7843	4,0995	54	O	-7,1928	-8,2026
24	O	-6,3706	-7,4669	55	S	0,3611	0,3099
25	C	-2,2175	-2,9484	56	S	4,8738	5,0500
26	C	1,7431	1,7949	57	C	2,7844	4,0993
27	C	2,6756	3,0096	58	O	-6,3705	-7,4667

Karbon atomları değerlendirildiğinde karbon atomlarının enerji değerleri arasında pozitif ve negatif yükler görülmektedir. Bu, molekülün çeşitli bölgelerinde farklı elektriksel yüklerin bulunduğunu ve bu atomların farklı kimyasal ortamlarda yer aldığını göstermektedir. BBEPBE ve B3PW91 fonksiyonelleri arasında enerji değerlerinde bazı farklılıklar gözlemlenmektedir. Genellikle, B3PW91 fonksiyoneli ile hesaplanan enerji değerleri biraz daha yüksek olmaktadır. Bu durum, bu fonksiyonelin molekülün elektronik yapısını daha detaylı bir şekilde tanımlayabileceğini gösterebileceği düşünülmektedir.

Oksijen atomlarının hepsi negatif yük taşımaktadır. B3PW91 fonksiyoneli, BBEPBE fonksiyoneline kıyasla daha negatif enerji değerleri vermektedir. Bu, oksijen

atomlarının yüksek elektronegatifliğini ve moleküldeki elektron yoğun bölgelerde yer aldığını doğrulamaktadır. B3PW91 fonksiyoneli, oksijen atomları için daha düşük (daha negatif) enerji değerleri sağlamaktadır. Bu, B3PW91'in oksijen atomlarının elektronik yapısını daha doğru bir şekilde temsil edebileceğini gösterebilir.

Azot atomları, diğer atomlara kıyasla çok daha negatif yükler taşımaktadır. Bu, azot atomlarının yüksek elektronegatifliğini ve elektron yoğun bölgelerde yer aldığını göstermektedir. B3PW91 fonksiyoneli ile hesaplanan enerji değerleri BBEPBE'ye göre daha negatiftir. Bu, B3PW91'in azot atomlarının özelliklerini daha doğru bir şekilde modelleyebileceğini gösterebilir.

Kükürt atomlarının çoğu pozitif yük taşımaktadır. Bu durum, sülfür atomlarının molekülde elektron yoğun olmayan bölgelerde bulunduğunu göstermektedir. B3PW91 fonksiyoneli, kükürt atomları için genellikle daha yüksek enerji değerleri vermektedir. Bu, B3PW91'in sülfür atomlarının elektronik yapısını farklı bir şekilde tanımladığını gösterebilir.

Bu analiz sonucunda, fonksiyonel ve baz setinin seçimlerinin molekülün enerji ve yük dağılımını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. B3PW91 fonksiyonelinin genellikle daha yüksek pozitif veya daha yüksek negatif enerji değerleri verdiği gözlemlenmektedir.

4.2.3. HOMO-LUMO moleküler orbitalleri

HOMO orbitali genellikle molekülün en reaktif bölgelerini ve elektron yoğunluklarının en yüksek olduğu alanları göstermektedir. CTA-1 için her iki temel setle yapılan hesaplamalarda HOMO orbitalinin büyük bir kısmı aromatik halka üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu, bu bölgelerin elektrofilik reaksiyonlara karşı duyarlı olabileceğini göstermektedir. HOMO orbitalinde kırmızı ve yeşil renkler, pozitif ve negatif fazları temsil etmektedir. Bu fazlar, elektron yoğunluğunun nerede yüksek olduğunu ve hangi bölgelerin elektron donörü olarak hareket edebileceğini göstermektedir.

LUMO orbitali genellikle molekülün en reaktif bölgelerini ve elektron yoğunluklarının en düşük olduğu alanları göstermektedir. CTA-1 için her iki temel

setle yapılan hesaplamalarda LUMO orbitalinin büyük bir kısmı, molekülün farklı bölgelerinde yayılmaktadır. Bu, molekülün çeşitli nükleofilik saldırılara açık olduğunu göstermektedir. LUMO orbitalinde kırmızı ve yeşil renkler, pozitif ve negatif fazları temsil etmektedir. Bu fazlar, molekülün hangi bölgelerinin elektron alabileceğini göstermektedir. LUMO'nun karboksil ve kükürt içeren gruplar üzerinde yoğunlaşması, bu grupların nükleofilik saldırılara açık olduğunu göstermektedir. Bu gruplar, çeşitli nükleofilik reaktantlarla reaksiyona girebilir. Kükürt içeren gruplar ise nükleofilik saldırılara karşı duyarlı olabilir ve çeşitli organik kükürt bileşiklerini oluşturabilir.

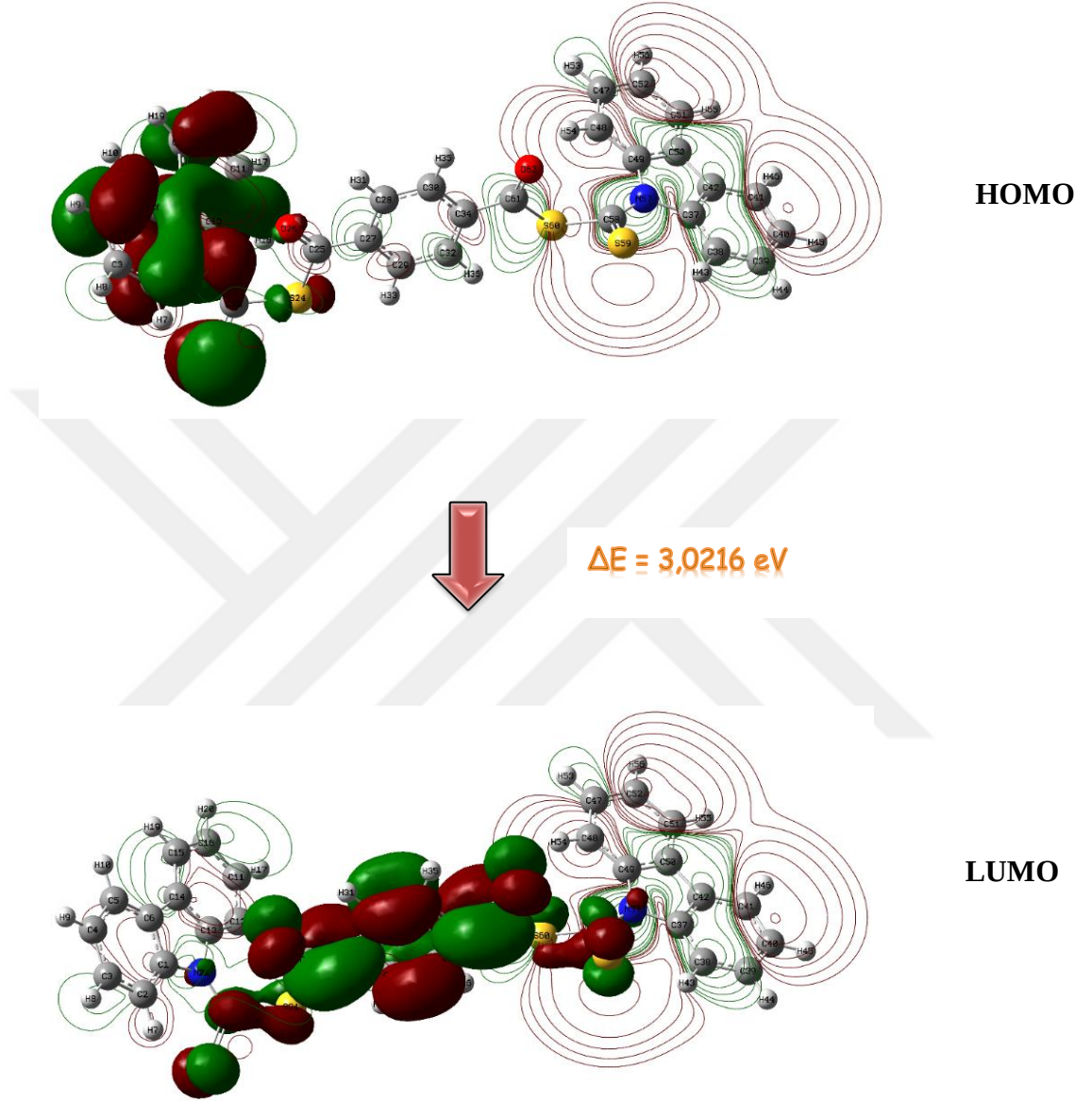
HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, bir molekülün elektronik geçişlerini belirleyen temel bir parametredir. Bu enerji farkı (ΔE), molekülün uyarılabilirliğini ve dolayısıyla elektronik geçişlerinin kolaylığını doğrudan etkiler. ΔE 'nin küçük olması, molekülün daha kolay uyarılabilmesini ve düşük enerji ile elektronik geçişlerin gerçekleşmesini sağlar. Bu özellik, molekülün optik ve elektronik davranışlarını önemli ölçüde etkiler.

Özellikle, küçük bir band boşluğu (ΔE) olan moleküller, UV-Vis spektrumunda düşük enerjili (uzun dalga boyu) ışığı absorbe etme eğilimindedir. Bu durum, molekülün optik özelliklerinin, örneğin, renk ve absorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde kritik rol oynar. Band boşluğu küçüldükçe, absorpsiyon dalga boyu uzar ve molekül görünür bölgede absorpsiyon gösterebilir.

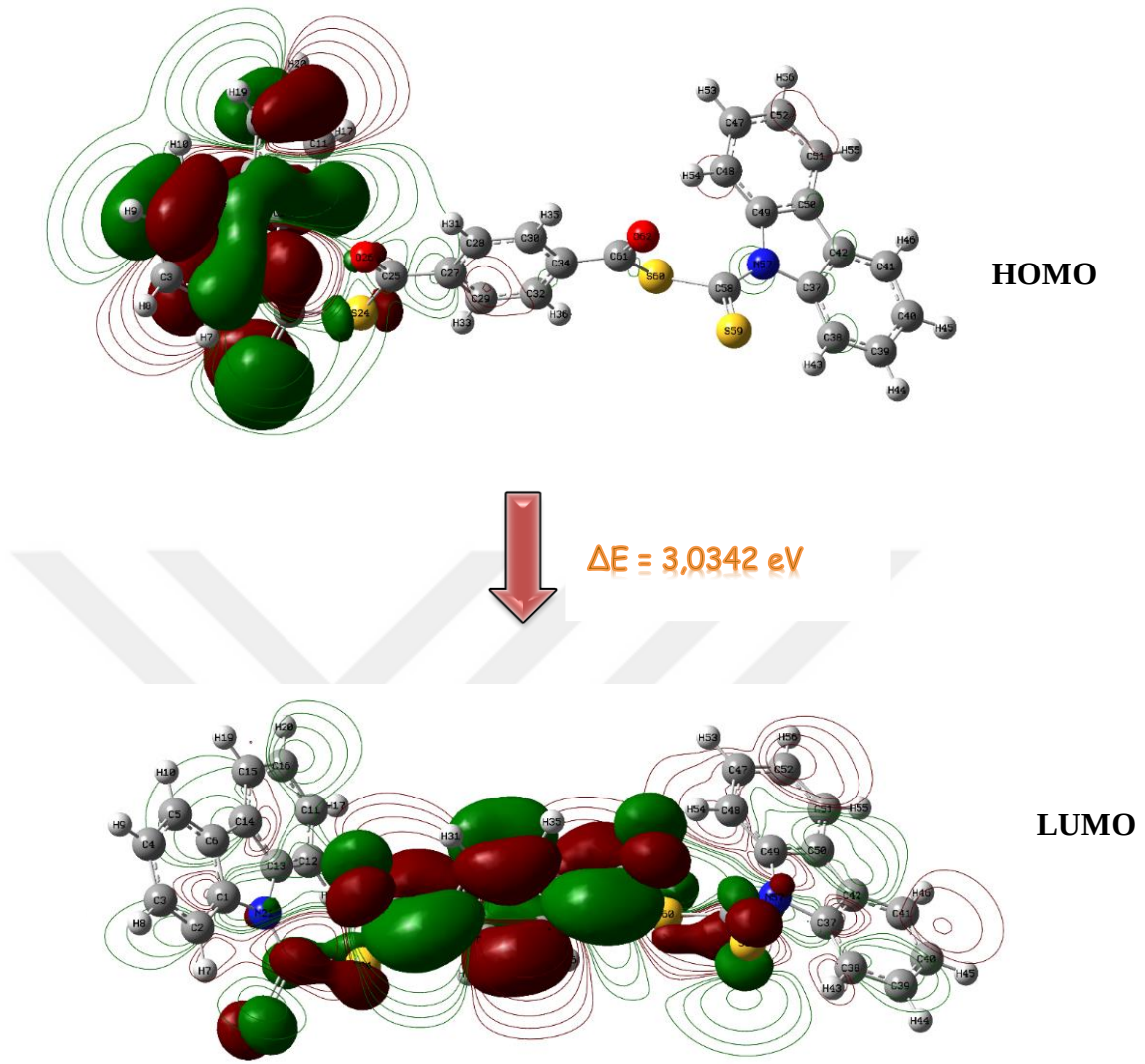
HOMO ve LUMO orbitalleri ayrıca molekülün kimyasal reaktivitesini ve genel kimyasal davranışını belirlemede önemli bir rol oynar. HOMO orbitalindeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgeler, genellikle elektrofilik reaktiflerle etkileşime girme eğilimindedir. Bu, HOMO orbitalinin molekülün bağışlayıcı (donor) karakterini yansıttığını gösterir. Öte yandan, LUMO orbitalindeki düşük enerji bölgeleri, nükleofilik saldırılara karşı hassasiyet gösterir. Bu, LUMO orbitalinin molekülün alıcı (acceptor) karakterini yansıttığını ifade eder.

HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjileri arasındaki fark, ayrıca molekülün stabilitesini ve reaktivitesini de etkileyebilir. Daha küçük bir HOMO-LUMO enerji farkı, genellikle daha yüksek reaktivite ve daha düşük stabilite ile ilişkilidir. Bu enerji farkı, moleküler orbital teorisi ve kuantum kimyası hesaplamaları kullanılarak

belirlenebilir ve bu hesaplamalar, molekülün potansiyel kimyasal reaksiyonlarını ve fiziksel özelliklerini öngörmeye önemli bir araçtır.



Şekil 23: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ Temel Setiyle Elde Edilen HOMO-LUMO Geçiş



Şekil 24: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/SSD Temel Setiyle Elde Edilen HOMO-LUMO Geçiş

Molekülün HOMO ve LUMO analizleri, kimyasal reaktivitesini ve potansiyel reaksiyonlarını anlamada önemli bir rol oynar. Bu analizler çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. İlaç tasarımı alanında molekülün biyolojik hedeflerle nasıl etkileşime gireceğini tahmin etmek için, malzeme bilminde molekülün optik ve elektronik özelliklerini optimize etmek için veya kimyasal sentezde Molekülün hangi reaktantlarla daha reaktif olduğunu belirlemek için kullanılabilir, bu da yeni sentez yollarının geliştirilmesine yardımcı olabilir.

Çizelge 5: CTA-1 Molekülünün Bazı Fizikokimyasal Özellikleri İçin Sayısal Değerler

Moleküler Enerji	B3LYP/LANL2DZ	B3LYP/SSD
E_{LUMO}	-3,2878	-3,2633
E_{HOMO}	-6,3094	-6,2975
E_{LUMO+1}	-2,7316	-2,6557
E_{HOMO-1}	-6,3609	-6,3471
Enerji boşluk (Δ) $ E_{HOMO} - E_{LUMO} $	3,0216	3,0342
İyonlaşma Potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$)	6,3094	6,2975
Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$)	3,2878	3,2633
Kimyasal sertlik ($\eta = (I - A)/2$)	1,5108	1,5171
Küresel Yumuşaklık ($s = 1/2 \eta$)	0,7554	0,75855
Kimyasal potansiyel ($\mu = -(I + A)/2$)	-4,7986	-4,7804
Elektronegativite ($\chi = (I + A)/2$)	4,7986	4,7804
Global Elektrofilitiklik ($\omega = \mu^2/2 \eta$)	7,6206	7,5315

4.2.4. Kimyasal sertlik ve yumuşaklık

Kimyasal sertlik (η) ve küresel yumuşaklık (s), molekülün reaktivitesi hakkında bilgi verir. Yüksek kimyasal sertlik, molekülün kararlı olduğunu, ancak reaktivitesinin düşük olduğunu gösterir. Buna karşılık, yüksek küresel yumuşaklık, molekülün daha reaktif olduğunu ve kimyasal değişimlere daha açık olduğunu belirtir.

4.2.5. Kimyasal potansiyel ve elektronegativite

Kimyasal potansiyel (μ), molekülün kimyasal reaktivitesini ve kararlılığını ifade eder. Negatif kimyasal potansiyel, molekülün elektron alıcı karakterde olduğunu gösterir. Elektronegativite (χ), molekülün elektron çekme eğilimini ifade eder. Yüksek elektronegativite, molekülün elektrofilik karakterde olduğunu ve elektronları çekme eğiliminde olduğunu gösterir.

4.2.6. Global elektrofilitiklik

Bu çalışmada, B3LYP/LANL2DZ ve B3LYP/SSD yöntemleri ile elde edilen

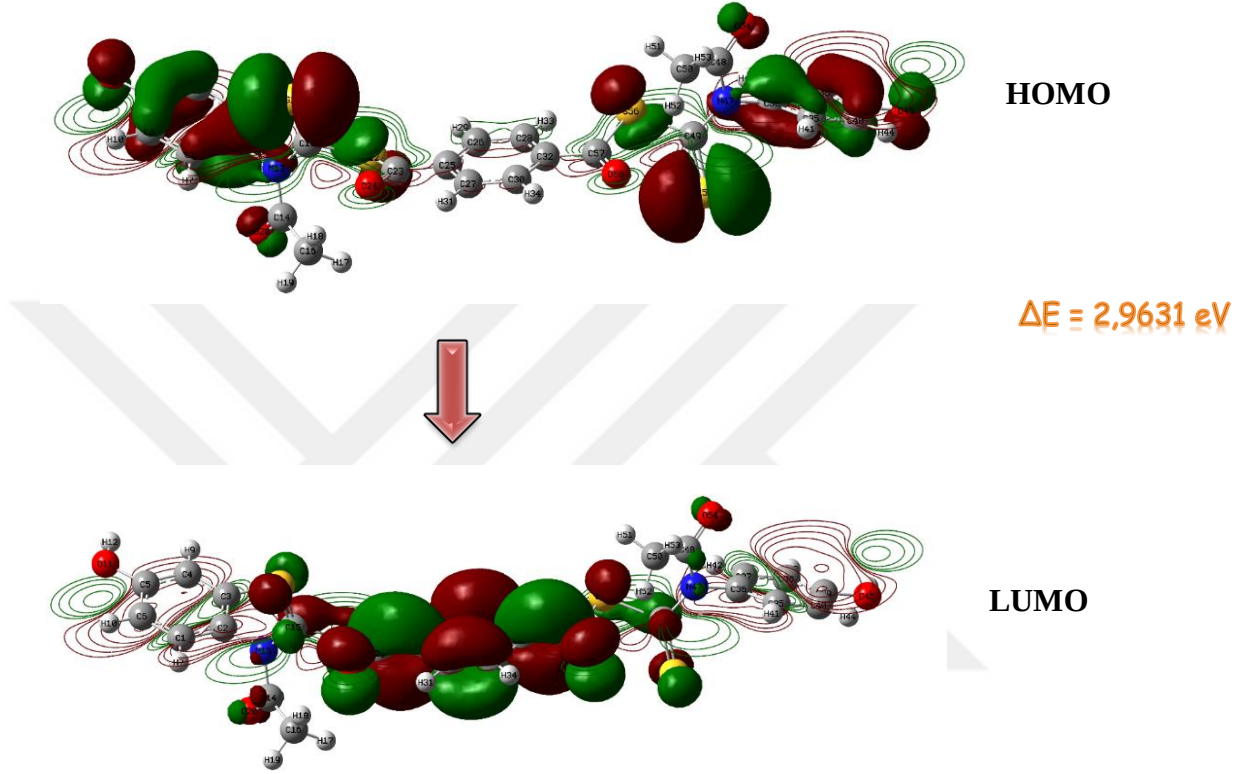
parametreler, molekülün elektronik özelliklerini ve kimyasal reaktivitesini belirlemek için kullanılmıştır. Sonuçlar, her iki yöntemin de benzer sonuçlar verdiğini ve molekülün hem elektrofilik hem de nükleofilik reaksiyonlara açık olduğunu göstermektedir. Küçük enerji boşluğu, molekülün optik ve elektronik uygulamalarda kullanılabilirliğini artırır. Molekül, UV-Vis spektrumunda düşük enerjili ışığı absorbe edebilir ve elektronik cihazlarda kullanılabilir.

CTA-2 için HOMO orbitalinin büyük bir kısmı aromatik halkalar ve kükürt içeren bölgeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu bölgelerin elektrofilik reaksiyonlara karşı duyarlı olabileceğini göstermektedir. HOMO seviyesi ne kadar yüksekse, molekül o kadar kolay elektron verebilmektedir. CTA-2 için hesaplanan HOMO enerjileri oldukça düşük (negatif), bu da molekülün elektron verme eğiliminin nispeten düşük olduğunu göstermektedir. Bu, molekülün kararlı olduğunu ve elektrofilik reaksiyonlara girmeye daha az eğilimli olduğunu gösterir. HOMO orbitalinde kırmızı ve yeşil renkler, pozitif ve negatif fazları temsil etmektedir. Bu fazlar, elektron yoğunluğunun nerede yüksek olduğunu ve hangi bölgelerin elektron donörü olarak hareket edebileceğini göstermektedir. Aromatik halkalar üzerindeki yüksek elektron yoğunluğu, bu bölgelerin elektrofilik ajanlar tarafından saldırıya uğrama eğiliminde olduğunu belirtmektedir.

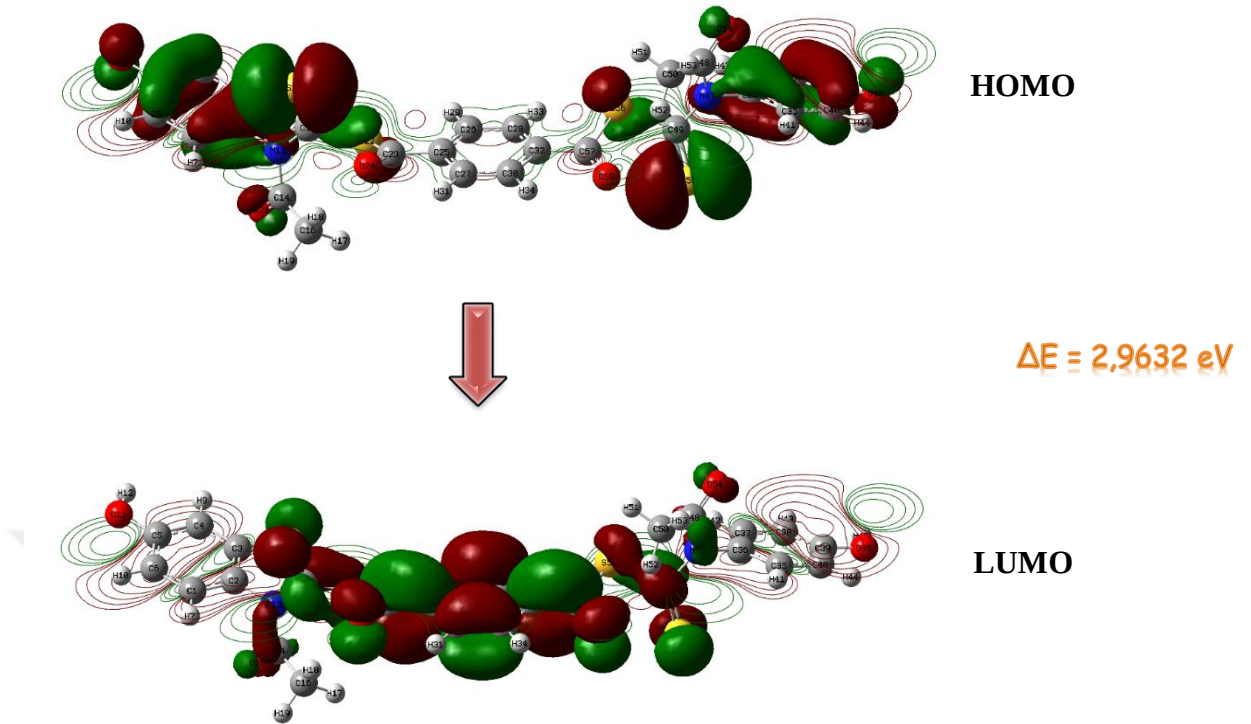
LUMO orbitalinin büyük bir kısmı, molekülün çeşitli bölgelerinde yayılmıştır. Bu, molekülün çeşitli nükleofilik saldırılara açık olduğunu göstermektedir. LUMO orbitalinde HOMO'yla benzer şekilde kırmızı ve yeşil renkler, pozitif ve negatif fazları temsil etmektedir. Bu fazlar, molekülün hangi bölgelerinin elektron alabileceğini göstermektedir. LUMO'nun düşük enerji bölgeleri, nükleofilik ajanlar tarafından saldırıya uğrama eğiliminde olduğunu belirtir. CTA-2 için hesaplanan LUMO enerjileri oldukça düşüktür. Bu durum elektron alma eğiliminin yüksek olduğunu, nükleofilik saldırılara açık olduğunu ve elektron çekmeye eğilimli olduğunu gösterir.

Molekülün biyolojik hedeflerle nasıl etkileşime gireceğini anlamak için HOMO-LUMO geçişleri kritik öneme sahiptir. Yüksek HOMO enerjisi, molekülün biyolojik hedeflerdeki elektrofilik merkezlerle etkileşime girme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Örneğin, enzimlerin aktif bölgelerindeki elektrofilik gruplarla

bağlanabilir ve enzim inhibitörü olarak işlev görebilir. Düşük LUMO enerjisi, molekülün biyolojik sistemlerdeki nükleofilik gruplarla etkileşime girme olasılığını artırabilir. Bu durum molekülün biyomoleküllerle (örneğin, proteinler, DNA) bağlanabilme yeteneğini ve ilaç olarak işlev görebilme potansiyelini artırabilir.



Şekil 25: CTA-2 Bileşiğinin B3LYP/6-311G Temel Setiyle Elde Edilen HOMO-LUMO Geçişİ



Şekil 26: CTA-2 Bileşiğinin B3PW91/6-311G(d,p) Temel Setiyle Elde Edilen HOMO-LUMO Geçiş

Çizelge 6: CTA-2 Molekülünün Bazı Fizikokimyasal Özellikleri İçin Sayısal Değerler

Moleküler Enerji	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311G(d,p)
E_{LUMO}	-3,5384	-3,5373
E_{HOMO}	-6,5015	-6,5005
$E_{\text{LUMO}+1}$	-2,8584	-2,8571
$E_{\text{HOMO}-1}$	-6,5138	-6,5138
Enerji boşluk (Δ) $ E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} $	2,9631	2,9632
İyonlaşma Potansiyeli ($I = -E_{\text{HOMO}}$)	6,5015	6,5005
Elektron ilgisi ($A = -E_{\text{LUMO}}$)	3,5384	3,5373
Kimyasal sertlik ($\eta = (I - A)/2$)	1,4815	1,4816
Küresel Yumuşaklık ($s = 1/2 \eta$)	0,7408	0,7408
Kimyasal potansiyel ($\mu = -(I + A)/2$)	-5,0199	-5,0189
Elektronegativite ($\chi = (I + A)/2$)	5,0199	5,0189
Global Elektrofilitiklik ($\omega = \mu^2/2 \eta$)	8,5048	8,5007

HOMO ve LUMO enerji seviyeleri, molekülün elektronik özelliklerini belirlemektedir. B3LYP/6-311G ve B3LYP/6-311G(d,p) yöntemleri ile hesaplanan enerji seviyeleri birbirine oldukça yakındır. Bu da her iki yöntemin de benzer sonuçlar verdiğini göstermektedir.

CTA-2'nin yüksek elektronegativite ve düşük LUMO enerjisi, biyolojik hedeflerle güçlü etkileşimler kurabileceğini göstermektedir. Bu, özellikle proteinler ve enzimler gibi biyomoleküllerle etkileşimlerde önemlidir. Biyomoleküllerin aktif bölgelerine bağlanarak inhibitör veya aktivatör olarak işlev görebilir. Bunun yanı sıra küçük enerji boşluğu, optik uygulamalarda molekülün kullanılabilirliğini artıracığından CTA-2'nin organik güneş hücreleri, OLED'ler ve fotokimyasal sensörler gibi cihazlarda kullanılması mümkündür.

4.2.7. Elektriksel polarizabilite (α)

Çizelge 7: CTA-1 Molekülünün B3LYP/LANL2DZ ve RB3LYP/SDD Yöntemleri Kullanılarak Hesaplanan Moleküler Özelliklerin Karşılaştırılması

Parametre	B3LYP/ LANL2DZ	RB3LYP/ SDD	Parametre	B3LYP/ LANL2DZ	RB3LYP/ SDD
μ_x	-0,6581	1,4977	β_{xxx}	298,8752	282,0249
μ_y	-6,0908	4,5233	β_{xxy}	103,4404	102,9620
μ_z	0,5071	-1,1378	β_{xyy}	35,5925	35,3010
$\mu_{(D)}$	5,0321	4,8987	β_{yyy}	73,3594	83,3788
α_{xx}	-235,6331	-239,1409	β_{xxz}	32,3694	28,8123
α_{yy}	-251,7234	-254,3160	β_{xyz}	12,6392	9,0178
α_{zz}	-276,6465	-279,4102	β_{yyz}	10,9425	11,9917
α_{xy}	-6,2353	-5,4399	β_{xzz}	-49,8338	-46,1907
α_{xz}	-35,3346	-34,5909	β_{yzz}	10,7942	14,2920
α_{yz}	0,0887	0,6093	β_{zzz}	7,6897	12,2522
$\alpha(\text{au})$	-100,1940	-101,3565	$\beta(\text{esu})$	$2,96 \times 10^{-30}$	$2,95 \times 10^{-30}$

İki yöntem arasındaki polarizabilite bileşenlerinde küçük farklılıklar bulunmaktadır. Ortalama polarizabilite (α) değerleri birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Molekülün genel polaritesi ve polarizabilitesi, iki yöntemle de benzer şekilde tahmin

edilmiştir. Bu durum molekülün elektriksel özellikleri konusunda güvenilir sonuçlar elde edilebileceğini göstermektedir.

Doğrusal olmayan optik polarizabilite bileşenlerinde bazı farklılıklar görülmektedir. Özellikle β_{xxx} , β_{yyy} ve β_{zzz} bileşenlerinde belirgin farklar mevcuttur. Ancak, toplam doğrusal olmayan optik polarizabilite (β) değerleri esu biriminde birbirine yakın olduğu görülmektedir. Molekülün genel özelliklerini anlamak için B3LYP/LANL2DZ yönteminin kullanılmasının dipol moment ve polarizabilite değerleri bu yöntemde daha tutarlı olduğu için daha sağlıklı olabileceği düşünülmektedir.

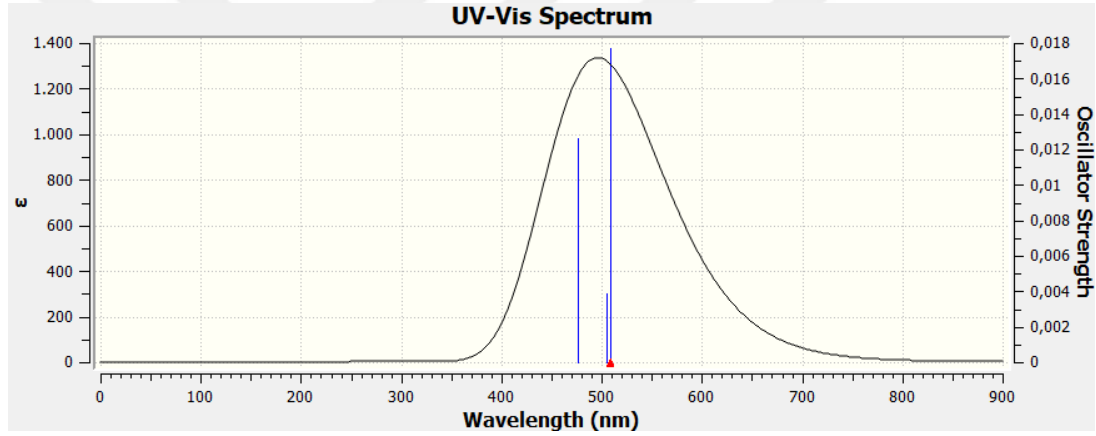
Çizelge 8: CTA-2 Molekülünün BBEPBE/6-311G(d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) Yöntemleri Kullanılarak Hesaplanan Moleküler Özelliklerin Karşılaştırılması

Parametre	BBEPBE/ 6-311G(d,p)	B3PW91/ 6-311G(d,p)	Parametre	BBEPBE/ 6-311G(d,p)	B3PW91/ 6-311G(d,p)
μ_x	-0,0002	0,0000	β_{xxx}	-0,0078	0,0205
μ_y	3,7295	3,3029	β_{xxy}	301,4275	280,7037
μ_z	0,0002	-0,0001	β_{xyy}	0,0057	-0,0030
$\mu_{(D)}$	3,7295	3,3029	β_{yyy}	140,0698	136,1152
α_{xx}	-254,9525	-257,7532	β_{xxz}	-0,0005	-0,0048
α_{yy}	-214,3593	-213,5894	β_{xyz}	-160,3006	-152,8827
α_{zz}	-265,0333	-264,8630	β_{yyz}	0,0013	0,0016
α_{xy}	0,0009	0,0020	β_{xzz}	-0,0031	0,0001
α_{xz}	-12,1232	-9,8856	β_{yzz}	-10,6730	-18,9472
α_{yz}	0,0015	0,0005	β_{zzz}	0,0013	0,0030
$\alpha(ort.)$	-244,7817	-245,4019	$\beta(esu)$	$3,72 \times 10^{-30}$	$3,44 \times 10^{-30}$

BBEPBE/6-311G(d,p) yöntemi için dipol moment bileşenleri μ_x , μ_y ve μ_z sırasıyla -0,0002, 3,7295 ve 0,0002 olarak hesaplanmıştır. Aynı parametreler B3PW91/6-311G(d,p) yöntemi için ise 0,0000, 3,3029 ve -0,0001 olarak bulunmuştur. Toplam dipol moment (μ) her iki yöntem için de 3,7295 ve 3,3029 Debye olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, iki yöntem arasında dipol moment değerlerinin oldukça yakın olduğunu, ancak B3PW91/6-311G(d,p) yönteminin biraz daha düşük dipol moment verdiğini göstermektedir.

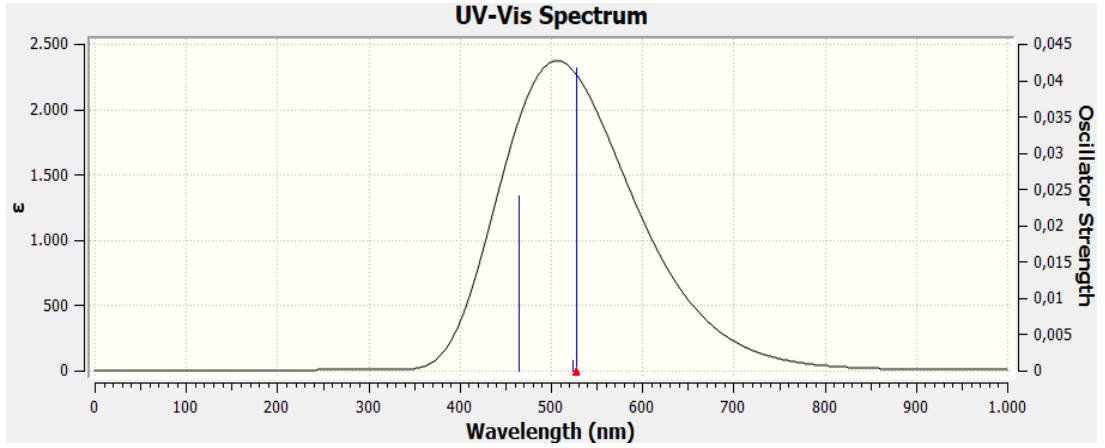
Genel olarak, BBEPBE/6-311G(d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) yöntemleri arasında dipol moment ve polarizabilite değerleri açısından büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Ancak, ikinci harmonik üretim değerlerinde belirgin farklılıklar gözlemlenmektedir. Bu, molekülün optik özelliklerinin tahmininde her iki yöntemin de dikkate alınması gerektiğini ortaya koymaktadır. Molekülün elektriksel ve optik özelliklerini anlamak için hangi yöntemin daha uygun olacağını belirlemek, spesifik uygulamalara ve daha detaylı analizlere bağlı olacaktır.

4.2.8. Görünür bölge spektrumu



Şekil 27: CTA-1 Molekülünün TD-SCF/B3LYP ile Elde Edilen UV-Vis Spektrumu

Grafikte görülen belirgin absorpsiyon piki yaklaşık 500 nm civarındadır. Bileşiğin yaklaşık 500 nm dalga boyundaki ışığı(mavi-yeşil) absorbe ettiğini göstermektedir. 500 nm'deki pikte molar absorptivite yaklaşık olarak $1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ civarındadır. Yüksek molar absorptivite, bu dalga boyunda güçlü bir absorpsiyon olduğunu göstermektedir. Pik osilatör gücü yaklaşık 0,016'dır. Osilatör gücü, elektronik geçişin kuvvetini ve olasılığını göstermektedir. Bu değer, bileşiğin elektronik geçişlerinin oldukça güçlü olduğunu ve bu geçişlerin kolayca gerçekleştiğini işaret etmektedir.



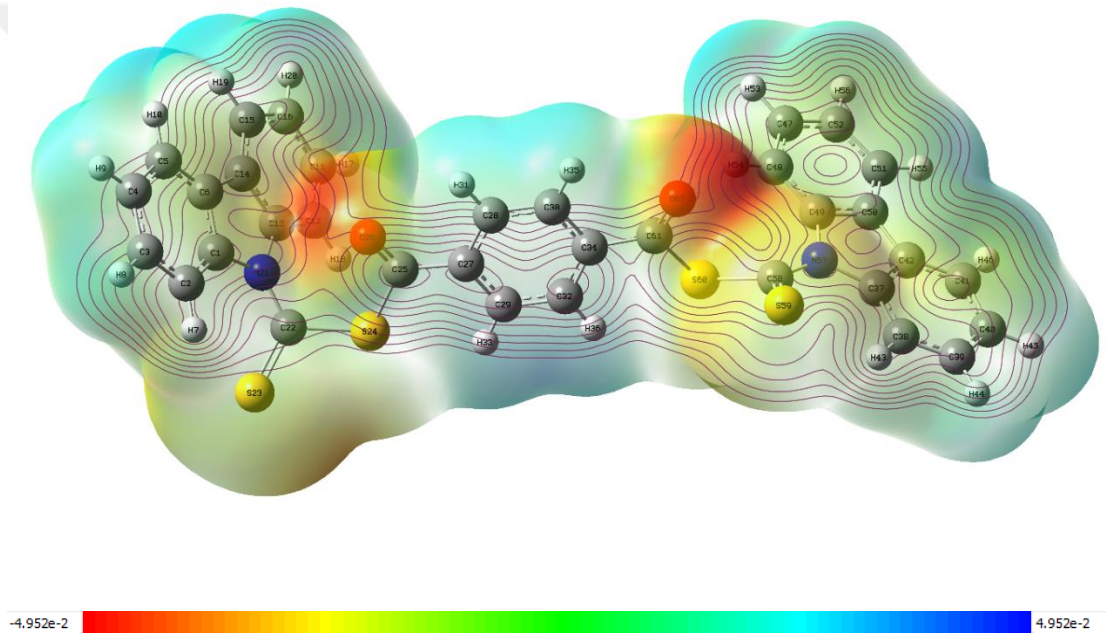
Şekil 28: CTA-2 Molekülünün TD-SCF/B3LYP ile Elde Edilen UV-Vis Spektrumu

Grafikteki belirgin absorpsiyon piki CTA-1 bileşiğiyle benzer bir şekilde yaklaşık 500 nm civarındadır. Molar absorptivite değeri yaklaşık $2500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ civarındadır. CTA-2 bileşiğinin, CTA-1’le yakın dalga boylarında absorpsiyona sahip olmasının yanı sıra CTA-1’e göre daha kuvvetli bir absorpsiyona sahip olduğu görülmektedir. Pik osilatör gücü yaklaşık 0,045 değerindedir. Bu değer bileşiğin elektronik geçişlerinin oldukça güçlü olduğunu ve yüksek bir olasılıkla gerçekleştiğini göstermektedir.

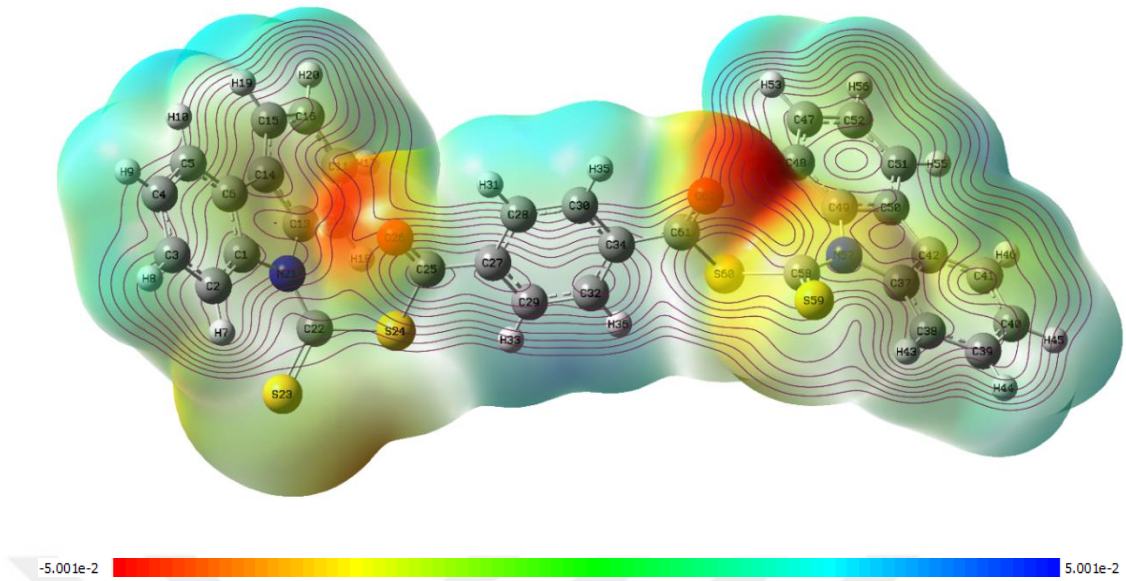
Bunların yanı sıra UV-Vis spektrumunda gözlemlenen absorpsiyon genellikle $\pi-\pi^*$ veya $n-\pi^*$ geçişleriyle ilişkilidir. 500 nm dalga boyunda görülen güçlü absorpsiyon, her iki bileşiğin de yapısında π elektronlarının bulunduğunu ve bu elektronların yüksek enerjili π^* orbitallerine geçiş yaptığını göstermektedir. Bileşiklerin tereftalik bazlı ditiokarbomat yapısı göz önüne alındığında, bu tür bir geçişin aromatik halkalar ve ditiyokarbomat grupları arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ditiyokarbomat gruplarının bağ yapısı ve elektron dağılımı, absorpsiyon piklerinin enerji seviyelerini etkileyebilmektedir. Bu durum, spektrumda gözlemlenen geniş ve güçlü absorpsiyon bantlarını açıklayabilmektedir. CTA-1 ve CTA-2 moleküllerinin görünür bölgedeki yüksek absorpsiyonu nedeniyle ışığa duyarlı malzemeler olarak kullanımı mümkün olabilir.

4.2.9. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

Kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu ve negatif elektrostatik potansiyele sahip bölgeleri temsil etmektedir. Bu bölgeler genellikle nükleofilik saldırılara açık olmaktadır çünkü bu alanlar elektron fazlalığına sahiptir. Mavi bölgeler elektron yoğunluğunun düşük olduğu ve pozitif elektrostatik potansiyele sahip bölgeleri temsil etmektedir. Bu bölgeler genellikle elektrofilik saldırılara açık olmaktadır çünkü bu alanlar elektron eksikliğine sahiptir. Sarı ve yeşil bölgeler nötr veya ara potansiyele sahip bölgeleri temsil etmektedir. Bu alanlar genellikle daha az reaktif olmaktadır.

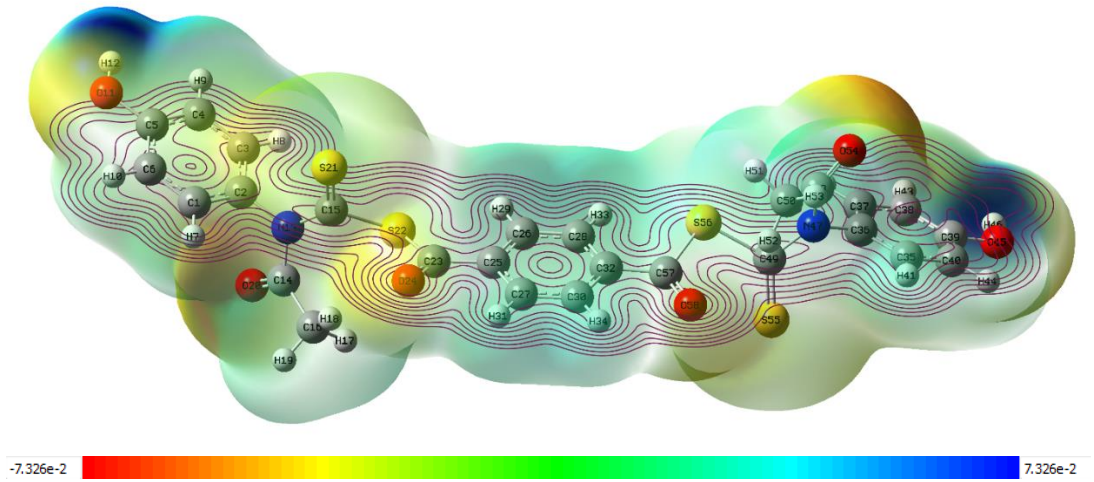


Şekil 29: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/LANL2DZ Temel Setiyle Elde Edilen Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP)



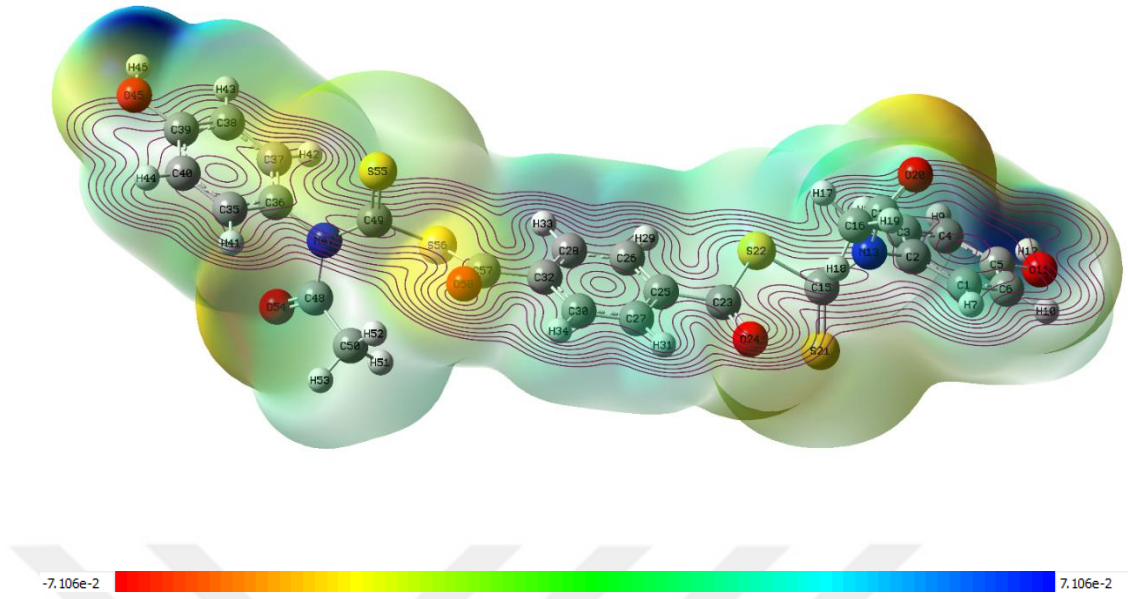
Şekil 30: CTA-1 Bileşiğinin B3LYP/SSD Temel Setiyle Elde Edilen Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP)

CTA-1 molekülünde Kükürt atomları (S23, S24, S59, S60) ve oksijen atomları (O26, O62) çevresindeki kırmızı alanlar, bu bölgelerin elektronca zengin olduğunu ve nükleofilik reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu bölgeler, elektrofilik reaktantlar tarafından saldırıya uğramaya eğilimli olmaktadır. Aromatik halkalar üzerindeki bölgeler genellikle yeşil ve sarı tonlarda olmaktadır. Bu, aromatik halkaların elektron yoğunluğunun daha dengeli olduğunu ve reaktivitenin ortalama seviyede olduğunu göstermektedir. Azot atomları çevresindeki renk dağılımı, molekülün bu bölgelerinde belirgin bir elektron yoğunluğunu veya eksikliğini göstermektedir. Azot atomları genellikle nükleofilik reaktiviteye sahip olmaktadır. B3LYP/SSD ve B3LYP/LANL2DZ temel setleriyle yapılan MEP haritalandırmasında benzer görünümeler ortaya çıkmıştır. Bu sebeple iki metodun tutarlılığından söz etmek mümkündür.



Şekil 31: CTA-2 Bileşiğinin B3LYP/6-311G Temel Setiyle Elde Edilen Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP)

S21,S22,S56 ve S55 atomlarının etrafındaki kırmızı renge yakın alanlar, bu bölgelerin yüksek elektron yoğunluğuna sahip olduğunu ve nükleofilik reaktiviteye açık olduğunu göstermektedir. Özellikle Kükürt atomları, genellikle yumuşak nükleofiller olarak bilinmektedir ve bu özellikleri nedeniyle elektrofilik reaktantlarla kolayca etkileşime girebilmektedir. Kükürtün yüksek polarizabilitesi, bu atomun elektrofilik saldırılara karşı duyarlılığını artırmaktadır. Bu da kimyasal sentezlerde kükürt atomunun reaktif bir merkez olarak kullanılabileceğini göstermektedir. O20 ve O54 başta olmak üzere oksijen atomlarının çevresindeki kırmızıya yakın bölgeler, bu atomun yüksek elektron yoğunluğuna sahip olduğunu ve nükleofilik reaktiviteye açık olduğunu göstermektedir. Oksijen atomu, genellikle güçlü bir nükleofil olarak davranmakta ve elektrofilik reaktantlarla reaksiyona girebilmektedir. Oksijen atomları, elektrostatik potansiyel haritasında genellikle nükleofilik saldırılara açık bölgeler olarak görülmektedir.



Şekil 32: CTA-2 Bileşiğinin B3LYP/6-311G(d,p) Temel Setiyle Elde Edilen Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP)

CTA-2 molekülünün B3LYP/6311G ve B3LYP/6311G(d,p) temel setleriyle yapılan MEP haritalandırmasında benzer görünümeler ortaya çıkmıştır. Bu sebeple CTA-1 ile benzer şekilde iki metodun tutarlılığından söz etmek mümkündür.

Bu tez çalışmasında, teraftalık esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve kuantum kimyasal incelemesi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda CTA-1 ve CTA-2 olarak adlandırılan iki bileşik üzerinde yoğunlaşmıştır. Çalışmanın amacı, bu bileşiklerin yapısal, elektronik ve optik özelliklerini detaylı bir şekilde inceleyerek potansiyel uygulama alanlarını belirlemektir.

Sentez ve karakterizasyon aşamalarında, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisi kullanılarak bileşiklerin yapıları doğrulanmıştır. NMR analizleri, bileşiklerin beklenen yapıya uygun olarak sentezlendiğini göstermiştir. Elde edilen spektrumlar, her iki bileşiğin de kararlı yapılar oluşturduğunu ve beklenen kimyasal ortamda bulunduğunu doğrulamıştır.

Kuantum kimyasal çalışmalar, Gaussian09w programı kullanılarak DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, B3LYP/6-311G(d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) yöntemleri kullanılarak

moleküllerin geometrik optimizasyonları yapılmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmıştır. Bu optimizasyonlar, moleküllerin en düşük enerji konformasyonlarına ulaşmasını sağlamıştır.

Elektronik özelliklerin incelenmesi amacıyla HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital) ve LUMO (En Düşük Boş Moleküler Orbital) enerji seviyeleri hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji farkı, moleküllerin kimyasal reaktivitesi ve stabilitesi hakkında bilgi vermektedir. Düşük HOMO-LUMO enerji farkı, molekülün yüksek kimyasal reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. CTA-1 ve CTA-2 bileşiklerinde gözlemlenen düşük LUMO enerjisi ve yüksek elektronegativite, bu moleküllerin biyolojik hedeflerle güçlü etkileşimler kurabileceğini ve potansiyel biyolojik aktiflik gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

Dipol moment hesaplamaları, moleküllerin elektriksel polaritesini belirlemede kullanılmıştır. Her iki yöntemle elde edilen dipol moment değerleri, moleküllerin polar yapıda olduğunu ve elektrik alanlara karşı belirgin tepkiler verebileceğini göstermiştir. Bu özellik, özellikle malzeme bilimi ve elektronik cihaz tasarımı alanlarında önemli uygulamalara işaret etmektedir.

MEPS (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) haritaları, moleküllerin yüzeyindeki elektrostatik potansiyel dağılımını göstermektedir. Bu haritalar, moleküllerin hangi bölgelerinin elektrofilik veya nükleofilik reaktantlarla etkileşime girebileceğini belirlemede kullanılmıştır. Özellikle oksijen ve kükürt atomlarının bulunduğu bölgelerde yüksek elektron yoğunluğu gözlemlenmiştir, bu da bu bölgelerin reaktif olduğunu ve kimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynayabileceğini göstermektedir.

Mulliken yük dağılımı analizleri, atomların üzerindeki kısmi yükleri belirlemede kullanılmıştır. Bu analizler, moleküllerin elektron dağılımını ve farklı atomların yük yoğunluklarını göstermektedir. NBO (Doğal Bağ Orbital) analizleri ise moleküllerin bağ yapısını ve elektron çiftlerinin dağılımını inceleyerek daha detaylı bir kimyasal yapıyı ortaya koymuştur. Bu analizler, moleküllerin kimyasal bağlanma özelliklerini ve reaktivite bölgelerini anlamada kritik öneme sahiptir.

İkinci harmonik üretim (β) hesaplamaları, moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerini belirlemede kullanılmıştır. BBEPBE/6-311G(d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçlar, moleküllerin optik ve

elektronik uygulamalar için potansiyel taşıdığını göstermiştir. İkinci harmonik üretim değerleri, moleküllerin optik malzemeler ve cihazlar için kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Ancak, bazı bileşenlerde belirgin farklılıklar gözlemlenmiştir; bu da iki yöntemin doğrusal olmayan optik tepkileri farklı şekillerde tahmin edebileceğini göstermektedir.

Bu bileşiklerin katalizör tasarımı, polimer sentezi ve malzeme bilimi gibi alanlarda önemli uygulamalara sahip olduğu düşünülmektedir. Özellikle antimikrobiyal ve antikanser özellikler sergileyen ditiyokarbomat türevlerinin farmasötik endüstride önemli kullanım alanlarına sahip olabileceği ortaya konmuştur. Moleküllerin yüksek kimyasal reaktivitesi ve biyolojik hedeflerle güçlü etkileşimler kurma potansiyeli, yeni ilaç tasarımı ve geliştirme süreçlerinde önemli katkılar sağlayabilir. (Shoji, T. ve ark., 2023)

Deneyisel UV-Visible spektroskopisi, CTA-1 ve CTA-2 bileşiklerinin çeşitli konsantrasyonlarda DMF (Dimetilformamid) içinde çözülerek absorpsiyon spektrumlarının kaydedilmesi ile gerçekleştirilmiştir. CTA-1'in UV-Visible spektrumu, 310-360 nm aralığında karakteristik absorpsiyon bantları göstermiştir. Bu bantlar, RAFT ajanının moleküler yapısındaki konjugasyon sistemine işaret etmektedir. Benzer şekilde, CTA-2'nin UV-Visible spektrumu, 260-400 nm aralığında belirgin absorpsiyon zirveleri göstermiştir. Bu bantlar, aromatik halkalar ve nitrojen atomları arasındaki konjugasyon sonucu oluşan $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

Teorik UV-Visible spektroskopisi, Gaussian09W yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve B3LYP/6-31G(d) ve B3PW91/6-311G(dp) metodları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Teorik hesaplamalar, moleküllerin HOMO-LUMO geçiş enerjilerini ve elektronik spektrumlarını tahmin etmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda, CTA-1 ve CTA-2 moleküllerinin teorik absorpsiyon bantlarının deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Deneyisel ve teorik UV-Visible verilerinin karşılaştırılması, bu çalışmanın önemli bir bulgusudur. Hem deneysel hem de teorik veriler, CTA-1 ve CTA-2 bileşiklerinin benzer absorpsiyon bantları gösterdiğini ortaya koymuştur. Deneysel olarak elde

edilen 310-360 nm ve 260-400 nm aralığındaki bantlar, teorik hesaplamalarla uyumlu sonuçlar vermiştir.

Bu uyum, teorik hesaplamaların moleküler yapıyı ve elektronik geçişleri doğru bir şekilde tahmin edebildiğini göstermektedir. Deneysel ve teorik veriler arasındaki bu yakınlık, kullanılan kuantum kimyasal yöntemlerin ve temel setlerin doğruluğunu ve güvenilirliğini desteklemektedir.

Özellikle, B3LYP ve B3PW91 fonksiyonellerinin UV-Visible spektrumlarını tahmin etmede başarılı olduğu görülmüştür. Bu fonksiyoneller, moleküler orbitaller ve elektronik geçişler hakkında doğru ve güvenilir bilgiler sağlamaktadır. Deneysel ve teorik verilerin uyumu, bu fonksiyonellerin gelecekteki çalışmalarda da kullanılabileceğini ve güvenilir sonuçlar elde edilebileceğini göstermektedir. Teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşiklerinin UV-Visible spektrumlarının hem deneysel hem de teorik olarak başarılı bir şekilde analiz edilebildiğini ortaya koymuştur. Deneysel ve teorik verilerin uyumu, moleküllerin elektronik yapıları ve kimyasal özellikleri hakkında derinlemesine bilgi sağlamıştır. Bu bulgular, moleküler tasarım ve sentez çalışmalarında önemli bir temel oluşturmaktadır.

SONUÇ

Bu çalışmada, teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşikleri olan CTA-1 ve CTA-2'nin sentezi, karakterizasyonu ve kuantum kimyasal analizleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sentez aşamasında karbazol ve asetaminofen gibi başlangıç materyalleri kullanılarak hedef bileşikler elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin kimyasal yapıları ve özellikleri FT-IR, UV-Visible ve NMR spektroskopisi ile detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Deneyisel UV-Visible spektroskopisi, CTA-1 ve CTA-2 bileşiklerinin 310-360 nm ve 260-400 nm aralığında karakteristik absorpsiyon bantları gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, teorik hesaplamalarla da uyumlu olup, kullanılan kuantum kimyasal yöntemlerin doğruluğunu desteklemektedir.

Kuantum kimyasal incelemeler, Gaussian09W yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve geometri optimizasyonu, HOMO-LUMO enerji seviyeleri, dipol moment hesaplamaları, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, Mulliken atomik yükleri ve doğal bağ orbital analizleri yapılmıştır. Bu analizler, bileşiklerin yüksek elektronegativite ve düşük LUMO enerji seviyeleri nedeniyle biyolojik hedeflerle güçlü etkileşimler kurabileceğini göstermiştir. Ayrıca, oksijen ve kükürt atomlarının bulunduğu bölgelerdeki yüksek elektron yoğunlukları, bu bileşiklerin elektrofilik reaktantlarla reaksiyona girme potansiyelini ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, teraftalik esaslı ditiyokarbomat bileşikleri, katalizör tasarımı, polimer sentezi, malzeme bilimi ve farmasötik endüstri gibi alanlarda geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir. Bu çalışma, bu bileşiklerin kimyasal özelliklerini ve potansiyel uygulama alanlarını detaylı bir şekilde ortaya koyarak, gelecekteki araştırmalar ve endüstriyel uygulamalar için önemli bir temel oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Pang, J., Zheng, M., Sun, R., Wang, A., Wang, X., & Zhang, T. (2016). Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET. *Green Chemistry*, 18(2), 342-359.
- Awaja, F., & Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41(7), 1453-1477.
- Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C. (2020). Chemistry and Some Biological Pntial of Bismuth and Antimony Dithiocarbamate Complexes. *Molecules*, 25(2), 305
- Ejelonu B.C., Olagboye S.A., Oyeneyin O.E., Ebiesuwa O.A., Bada O.E. (2018). Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Sulfadiazine Schiff Base and Pheny Dithiocarbamate Mixed Ligand Metal Complexes.8, 346-354
- Halls, M. D., & Tasaki, K. (2010). High-throughput screening of lithium ion battery additives using the PM3 model. *Journal of Chemical Physics*, 132(5), 054101.
- Becke, A. D. (2014). Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, 140(18), 18A301.
- Cruz, J., Hernández-Esparza, R., Vázquez-Mayagoitia, Á., Vargas, R., & Garza, J. (2019). Implementation of the Molecular Electrostatic Potential over Graphics Processing Units. *Journal of chemical information and modeling*.
- Marchiori, D. (2013). Clinical imaging. (third edt.). Publisher: Mosby
- Sorokin, A.A., Bobashev, S.V., Feigl, T., Tiedtke, K., Wabnitz, H., Richter, M. (2007). Photoelectric Effect at Ultrahigh Intensities. *Physical Review Letters*, 99(22), 21300-1-2013-4
- Valeur B., Berberan-Santos M.N. (2011). A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical Education*, (88). 731-738
- Schelgel, B.H., Frisch, J.M. (1994). Transformation between cartesian and pure spherical harmonic gaussians. *International Journal of Quantum Chemistry*,

- Boys, F.S. (2012). Electronic Wave Functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings the Royal of Society*, 200(1063). 542-554
- Paier, J., Diaconu, V.C., Scuseria, E.G., Guidon, M., VandeVondele, J., Hutter, J. (2009). Accurate Hartree-Fock energy of extended systems using large Gaussian basis sets. *Physical Review*, 80(17). 174114-1- 174114-8
- Del Ben, M., Hutter, J., VandeVondele, J. (2012). Second-Order Møller–Plesset perturbation theory in the condensed phase: an efficient and massively parallel Gaussian and Plane Waves Approach. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(11). 4177-4188.
- Harrison, J.R., Fann, I.G., Yanai, T., Gan, Z. (2004). Multiresolution quantum chemistry: Basic theory and initial applications. *Journal of Chemical Physics*, 121(23). 11587- 11598.
- Sundling, M.C., Sukumar, N., Zhang, H., Embrechts, J.M., Breneman, M.C. (2006). Wavelets in chemistry and cheminformatics. *Reviews in Computational Chemistry*, 22(5). 295-329
- Battaglia, C., Cuevas, A., Wolf, D. S. (2016). High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. *Energy and Environmental Science*, (9). 1552-1576
- Chegaar, M., Hamzaoui, A., Namoda, A., Petit, P., Aillerie, M., Herguth, A., 2013. Effect of illumination intensity on solar cells parameters. *Terra Green 13. International Conference Advancements in Renewable Energy and Clean Environment*, (36). 722-729
- Khan, F., Singh, N.S., Husain, M. Effect of illumination intensity on cell parameters of a silicon solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (94). 1473-1476
- Chittick, R., Sterling, H., Adler, D. (1985). *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*. Plenum Press: New York.

- Beccer, C., Amkreutz, D., Sontheimer, T., Preidel, V., Lockau, D., Haschke, J., Logschies, S., Klimm, C., Merkel, J.J., Plocica, P., Steffens, S., Rech, B. (2013). Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (119). 112-123
- Deng, X., Schiff, E.A. (2003). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 505-565
- Moutinho H.R., Dhere R.G., Jiang C.S., Gessert T., Duda A., Young M., Metzger W.K., Al-Jassim M.M. (2007). Role of Cu on the Electrical Properties of CdTe/CdS Solar Cells: A Cross-Sectional Conductive Atomic Force Microscopy Study. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, (25). 361
- Gratzel M. (2003). Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (4). 145-153
- Gong J., Liang J., Sumathy K. (2012). Review on Dye-Sensitized Solar Cells(DSSCs): Fundamental Concepts and Novel Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (16). 5848-5860
- Hug H, Bader M, Mair P., Glatzel T. (2014). Biophotovoltaics: Naturel Pigments in Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Energy*, (115). 216-225
- Abdou E.M., Hafez H.S., Bakir E., Abdel-Mottaleb M.S.A. (2013). Photostability of Low Cost Dye-Sensitized Solar Cells Based on Natural and Synthetic Dyes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (115). 202–207
- Backes C.W., Scheffer F.R., Pereira M.B., Teixeira S.R., Weibel D.E. (2014). Photosensitised Degradation of Organic Dyes by Visible Light Using Riboflavin Adsorbed on the Surface of TiO₂ Nanotubes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (25). 2417–2424
- Hagfeldt A., Gratzel M. (2000). Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, (33). 269–277
- O'Regan B., Lenzmann F., Muis R., Wienke J.A. (2002). Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Fabricated With Pressure-Treated P25-TiO₂ and CuSCN: Analysis of Pore Filling and IV characteristics. *Chemistry of Materials*, (14). 5023–

- Iftimie R., Minary P., Tuckermen M.E. (2005). Ab Initio Molecular Dynamics: Concepts, Recent Developments and Future Trends. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, (102). 6654-6659
- Roothaan C. C. J. (1960). Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. *Reviews of Modern Physics* (32). 179-185
- Eich F.G., Agostini F. (2016). The Adiabatic Limit of the Exact Factorization of the Electron-Nuclear Wave Function. *The Journal of Chemical Physics* (145)
- Pyykkö P., Jokisaari J. (1975). Spectral Density Analysis of Nuclear Spin-Spin Coupling: I.A. Hulthen Potential LCAO Model for J_{X-H} in Hydrides XH_4 . *Chemical Physics*, (10). 293-301
- Marx D., Hutter J. (2000). In *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, (Grotendorst, J. ed.) 69-133
- Tuckermen M.E. (2002). Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Concepts, Current Trends and Novel Applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (14) 1297-1355
- Parr R.G. (1952). A Method for Estimating Electronic Repulsion Integrals Over LCAO MOs in Complex Unsaturated Molecules. *Journal of Chemical Physics*, (20). 1499–1499
- Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. (1985). Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *Journal of American Chemical Society*, (107). 3902–3909
- Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart, J.J.P. (2006). RM1: A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *Journal of Computational Chemistry*, (27) 1101–1111
- Stewart J. (2007). Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. *Journal of Molecular Modeling*, (13). 1173–1213

- Voityuk A.A., Rösch N. (2000). AM1/d Parameters for Molybdenum. *Journal of Physical Chemistry*, (104). 4089–4094
- Thiel W., Voityuk A.A. (1996). Extension of MNDO to d-Orbitals Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group. *Journal of Physical Chemistry*, (100). 616–626
- Rau A.R.P. (1996). The Negative Ion of Hydrogen. *Journal of Astrophysics and Astronomy*, (17). 113-145
- Kryachko E.S., Ludeña E.V. (1990). Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems, *Kluwer Academic Publishers*.
- March N.H. (1957). The Thomas–Fermi approximation in quantum mechanics. *Advances in Physics*, (6). 1–101
- Löwdin P.O. (1987). Some Aspects on the Development of the Theory of Reduced Density Matrices and the Representability Problem (Erdahl R., Smith V.H. ed.). *Density Matrices and Density Functionals*. 21–49
- Hohenberg P., Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, (136). 864–871
- Nagy B., Jensen F. (2017). Basis Sets in Quantum Chemistry. *Reviews in Computational Chemistry*. (30). 93-147
- Shoji, T., Takeuchi, M., Uda, M., Ariga, Y., Yamazaki, A., Sekiguchi, R., & Ito, S. (2023). Synthesis of azuleno[2,1-b]quinolones and quinolines via Brønsted acid-catalyzed cyclization of 2-arylaminoazulenes. *Molecules*, 28(15), 5785.