

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

**OKSİNDOL İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN  
GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ  
Nergin GÜNAY**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**  
**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Yusuf ATALAY**

**Eylül 2014**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

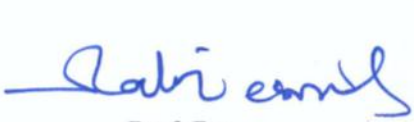
OKSİNDOL İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN  
GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Nergin GÜNAY

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

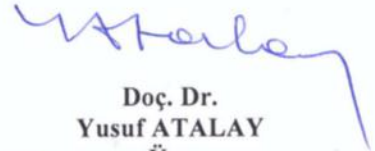
Bu tez 18/09/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.  
Kadir ESMER  
Jüri Başkanı



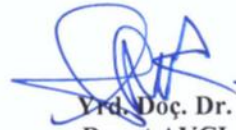
Prof. Dr.  
Salih Zeki YILDIZ  
Üye



Doç. Dr.  
Yusuf ATALAY  
Üye



Doç. Dr.  
Erdoğan TARCAN  
Üye



Yrd. Doç. Dr.  
Davut AVCI  
Üye

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında birçok kişinin yardımı oldu:

- Bilimsel birikimleri dışında hayat tecrübelerini de bana aktaran, değerli önerileriyle yol gösteren sevgili hocam Sn. Doç. Dr. Yusuf Atalay,
- Öğrenim hayatımda bana ilk kez 300 lira burs sağlayıp, bu burs ile İstanbul dışındaki bir kongreye katılmamı, orada 3 bildiri ve 3 makale çalışma yapmamı sağlayarak, bu yolun en başından beri desteklerini gördüğüm değerli hocam Sn. Doç. Dr. Erdoğan Tarcan,
- Elinin değdiği her çalışmayı değerli kılan hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Davut Avcı,
- Tez dönemim süresince yorumlarından ve önerilerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Sn. Prof. Dr. Salih Zeki Yıldız,
- Her biriyle güzel ve hatırlanmaya değer anılar paylaştığım alfabetik sıraya göre isimlerini yazdığım kıymetli çalışma arkadaşlarım Dilek Kuzaliç, Hacer Pir Gümüş, Sinem Sipahioğlu,
- Aslolanın içinden öyle geldiği için çalışmak olduğunu anlamamı sağlayan babam Metin Günay,
- Sıkıntılarımı benden fazla dert eden, çözmek için çabalayan sevgili annem Emine Günay,
- Hayatım boyunca bana sonsuz sabır gösteren ve emek veren Ayşecik,
- Benimle mutlu olup benimle üzülen, manevi desteklerini ve yardımlarını hep gördüğüm kardeşlerim Günnur ve Recepşans.

Her birinize en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi Schrödinger'den bile daha fazla şey öğrendiğim aileme ithaf ediyorum...

## İÇİNDEKİLER

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| TEŞEKKÜR .....                        | ii    |
| İÇİNDEKİLER .....                     | iii   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ ..... | vii   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                | xi    |
| TABLolar LİSTESİ .....                | xiii  |
| ÖZET .....                            | xvii  |
| SUMMARY .....                         | xviii |

### BÖLÜM 1.

|  |   |
|--|---|
| GİRİŞ .....  | 1 |
| 1.1. Heterosiklik Bileşiklerin Önemi .....                             | 1 |
| 1.2. Oksindol .....  | 2 |
| 1.2.1. Oksindol molekülünün doğada bulunuşu ve kullanım alanları ..... | 3 |
| 1.2.2. Oksindol molekülüne dair literatürde yapılan çalışmalar .....   | 4 |

### BÖLÜM 2.

|   |    |
|---|----|
| MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİNİN TEMEL İLKELERİ .....                  | 7  |
| 2.1. Spektroskopinin Tanımı .....                               | 7  |
| 2.2. Optik Spektroskopi .....                                   | 8  |
| 2.3. Elektromanyetik Işınım ve Özellikleri .....                | 9  |
| 2.3.1. Işınımın dalga karakteri .....                           | 10 |
| 2.3.2. Işınımın dalga karakterini belirleyen parametreler ..... | 11 |
| 2.3.3. Üst üste binme ilkesi ve girişim .....                   | 14 |
| 2.3.4. Kırınım .....  | 15 |

|  |    |
|--|----|
| 2.3.5. Işınımın tanecik karakteri .....  | 16 |
| 2.3.6. Elektromanyetik spektrum .....  | 16 |
| 2.4. Maddenin Kuantlı Yapısı ve Geçişler .....                                       | 17 |
| 2.4.1. Kuantum kimyasında temel kavramlar .....                                      | 19 |
| 2.4.2. Schrödinger denkleminin çözümleri .....                                       | 20 |
| 2.4.3. Orbital yaklaşımı .....   | 23 |
| 2.4.4. Atomların vektör modeli, Russell-Saunders eşlenmesi ve terim sembolleri ..... | 24 |
| 2.4.5. Molekül orbitalleri ve molekül terim sembolleri .....                         | 26 |
| 2.4.6. Enerji seviyeleri ve geçişler .....   | 27 |
| 2.5. Çok Sayıda Aton veya Molekülün Enerji Dağılımı .....                            | 28 |
| 2.6. Işınımın Madde İle Etkileşmesi .....  | 29 |
| 2.7. Bazı Sistemler İçin Seçicilik Kuralları .....                                   | 32 |

### BÖLÜM 3.

|   |    |
|---|----|
| MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPILARININ HESAPLANMASI .....                                  | 33 |
| 3.1. Moleküllerin Elektronik Yapılarının Hesaplanmasında Temel Yaklaşımlar .....        | 34 |
| 3.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı .....   | 34 |
| 3.1.2. Varyasyon yöntemi .....  | 36 |
| 3.1.3. Atomik orbitallerin doğrusal birleşimi (LCAO) yaklaşımı .....                    | 37 |
| 3.1.4. Merkezil alan yaklaşımı .....  | 38 |
| 3.2. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Metodu (HF-SCF) .....                                  | 39 |
| 3.2.1. Hartree-Fock yaklaşımı (HF) .....  | 40 |
| 3.2.2. Sınırlı ve sınırsız Hartree-Fock hesaplamaları .....                             | 42 |
| 3.2.3. Roothaan eşitlikleri .....   | 44 |
| 3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) .....  | 49 |
| 3.3.1. Kohn-Sham orbitalleri ve eşitlikleri .....                                       | 51 |
| 3.3.2. Değişim-korelasyon fonksiyonelleri .....   | 53 |
| 3.3.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi .....                                  | 54 |
| 3.4. Moleküler Orbital Hesaplamalarında Gaussian Tipi Fonksiyonların Kullanılması ..... | 55 |
| 3.5. Hesaplamalarda Kullanılan Taban Setler ve Özellikleri .....                        | 59 |

|   |    |
|---|----|
| 3.5.1. Minimal taban set .....  | 59 |
| 3.5.2. Bölünmüş valans taban set .....                                  | 60 |
| 3.5.3. Polarize taban set .....   | 61 |
| 3.5.4. Difüz fonksiyonlar .....   | 61 |
| 3.5.5. Yüksek açısız momentum taban setleri .....                       | 62 |
| 3.5.6. Üçüncü sıra atomlarından sonraki atomlar için taban setler ..... | 63 |
| 3.6. Açık ve Kapalı Kabuk Seçimi .....                                  | 64 |

#### BÖLÜM 4.

|   |    |
|---|----|
| MOLEKÜLLERİN ELEKTRİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI .....   | 65 |
| 4.1. Elektriksel Alınganlık Parametreleri .....   | 65 |
| 4.1.1. Statik ve yönelime bağı kutuplanabilirlik .....  | 68 |
| 4.1.2. Yüksek mertebeli kutuplanabilirlik .....   | 68 |
| 4.2. Kutuplanabilirlik Özelliklerini Etkileyen Faktörler .....  | 70 |
| 4.3. Kutuplanabilirlik Hesaplamalarında Kullanılan Kuramsal Metotlar ...  | 70 |
| 4.4. Manyetik Alınganlık Parametreleri .....  | 72 |
| 4.4.1. Kimyasal kayma .....   | 75 |
| 4.4.2. Spin-Spin çiftlenimi .....   | 78 |
| 4.5. NMR Spektroskopisi .....   | 81 |
| 4.5.1. <sup>1</sup> H NMR spektrumları .....  | 82 |
| 4.5.2. <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....   | 83 |
| 4.5.3. DEPT <sup>13</sup> C spektrumları .....  | 84 |
| 4.5.4. Kimyasal kayma değerinde standart kullanılması .....   | 85 |
| 4.6. NMR Spektroskopisinde Kullanılan Kuramsal Metotlar .....   | 85 |
| 4.6.1. Atomik orbitalleri içeren ayar yöntemi (GIAO) .....  | 93 |
| 4.6.2. Ayar dönüşümlerinin sürekli seti (CSGT) ve moleküldeki atomlar için tek tek ayarlar (IGAIM) yöntemleri ..... | 94 |

#### BÖLÜM 5.

|  |    |
|--|----|
| MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK VE DİĞER ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI ..... | 97 |
| 5.1. Elektron Yoğunluğu Dağılımından Elde Edilen Özellikler .....                | 97 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.1.1. Moleküler orbital enerji farkları .....   | 97  |
| 5.1.2. Mulliken Yük Dağılımı .....   | 100 |
| 5.1.3. Elektrostatik potansiyel .....  | 101 |
| 5.1.4. Doğal bağ orbital analizi .....   | 102 |
| 5.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES) .....  | 105 |
| 5.2.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi Taraması .....   | 108 |
| 5.3. Termodinamik Özellikler .....   | 109 |
| <br>   |     |
| BÖLÜM 6.   |     |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....   | 110 |
| 6.1. Materyal ve Metot .....   | 110 |
| 6.2. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Geometrik Yapıları ve Yapısal Parametreleri .....                                   | 115 |
| 6.3. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Dipol Moment, Kutuplanabilirlik, Yüksek Mertebeli Kutuplanabilirlik Değerleri ..... | 130 |
| 6.4. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin <sup>13</sup> C ve <sup>1</sup> H Kimyasal Kaymaları ...                            | 133 |
| 6.5. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Moleküler Orbital Enerji Farkları   | 137 |
| 6.6. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Mulliken Yük Analizleri .....   | 142 |
| 6.7. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Elektrostatik Potansiyel Haritaları   | 146 |
| 6.8. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin NBO Analizi .....   | 146 |
| 6.9. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Potansiyel Enerji Yüzeyleri .....   | 162 |
| 6.10. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Titreşim Frekansları .....   | 164 |
| 6.11. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Termodinamik Özellikleri .....   | 167 |
| <br>   |     |
| KAYNAKLAR .....  | 171 |
| ÖZGEÇMİŞ .....   | 184 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|        |  |
|--------|--|
| AO     | : Atomic Orbital (Atomik orbital)  |
| a.u.   | : Atomik birim   |
| BD     | : Bond (Bağ)   |
| BLYP   | : LYP korelasyon enerjili Becke karma metodu                                 |
| B3LYP  | : LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu                 |
| B3PW91 | : Perdew-Wang 91 korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu      |
| B88    | : Becke 1988   |
| CD     | : Circular Dichroism (Dairesel dikroizm)                                     |
| CI     | : Configuration Interaction (Konfigürasyon etkileşimi)                       |
| CPHF   | : Coupled Perturbe Hartree-Fock (çiftlenimli pertürbe olmuş Hartree-Fock)    |
| CR     | : Core (Çekirdek)  |
| CSF    | : Configuration State Function (Konfigürasyon durum fonksiyonu)              |
| CSGT   | : Continuous Set of Gauge Transformations (Ayar dönüşümlerinin sürekli seti) |
| DFT    | : Density Functional Theory (Yoğunluk fonksiyoneli teorisi)                  |
| D30    | : Dirac 1930   |
| ESR    | : Electron Spin Resonance (Elektron spin rezonans)                           |
| F30    | : Fock 1930  |
| GIAO   | : Gauge Including Atomic Orbital (Atomik orbital içeren ayar)                |
| GTO    | : Gaussian type orbital (Gaussian tipi orbital)                              |
| HF     | : Hartree-Fock   |
| HF-SCF | : Hartree-Fock Self-Consistent Field (Hartree-Fock öz uyumlu alan)           |
| HOMO   | : Highest Occupied Molecular Orbital (En yüksek dolu moleküler orbital)      |



|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| H28                               | : Hartree 1928  |
| IGAIM                             | : Individual Gauges for Atoms in Molecules (Moleküldeki atomlar için tek tek ayarlar)   |
| IR                                | : Infrared (Kızıl ötesi)  |
| IUPAC                             | : International Union for Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)                               |
| K                                 | : Kelvin  |
| KBr                               | : Potasyum Bromür   |
| KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | : Potasyum Florür-Alümina   |
| K-S                               | : Kohn-Sham   |
| LANL2DZ                           | : Los Alamos National Laboratory 2-Double-Z (Los Alamos Ulusal Laboratuvarı 2-double-z)   |
| LCAO                              | : Linear Combination of Atomic Orbitals (Atomik orbitallerin doğrusal birleşimi)  |
| LCAO-MO                           | : LCAO-MO – Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals (Molekül orbitallerinin atom orbitallerinin doğrusal bileşimi) |
| LDA                               | : Local Density Approximation (Yerel yoğunluk yaklaşımı)  |
| LDA-NL                            | : Local Density Approximation-Non Local (Yerel olmayan düzeltmeli yerel yoğunluk yaklaşımı)   |
| LP                                | : Lone-pair (Bağ yapmamış elektron çifti)   |
| LUMO                              | : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En düşük boş moleküler orbital)  |
| LYP                               | : Lee-Yang-Parr   |
| MCD                               | : Magnetic Circular Dichroism (Manyetik dairesel dikroizm)  |
| MEP                               | : Molecular Electrostatic Potential (Moleküler elektrostatik potansiyel)  |
| MO                                | : Moleküler orbital   |
| MP2                               | : İkinci merteben Møller-Plesset pertürbasyon   |
| MP4                               | : Dördüncü merteben Møller-Plesset pertürbasyon   |
| MORD                              | : Magnetic Optical Rotatory Dispersion (Manyetik optik çevirme dağılımı)  |
| NAO                               | : Natural Atomic Orbital (Doğal atomik orbital)   |

|             |   |
|-------------|---|
| NBO         | : Natural Bond Orbital (Doğal bağ orbital)                                |
| NHO         | : Natural Hybrid Orbital (Doğal hibrit orbital)                           |
| NLMO        | : Natural Localized Molecular Orbital (Doğal lokalize moleküler orbital)  |
| NMDA        | : <i>N</i> -metil-D-aspartat  |
| NMR         | : Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer manyetik rezonans)                  |
| OLED        | : Organic Light-Emitting Diode (Organik ışık yayan diyot)                 |
| ORD         | : Optic Rotary Dispersion (Optik çevirme dağılımı)                        |
| PES         | : Potential Energy Surface (Potansiyel enerji yüzeyi)                     |
| PW91        | : Perdew-Wang 1991  |
| RHF         | : Restricted Hartree-Fock (Sınırlı Hartree-Fock)                          |
| RY          | : Rydberg   |
| SCF         | : Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)                                  |
| STO         | : Slater type orbital (Slater tipi orbital)                               |
| TDHF        | : Time Dependent Hartree-Fock (Zamana bağlı Hartree-Fock)                 |
| TF27        | : Thomas-Fermi 1927   |
| TMS         | : Tetrametilsilan (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> )                    |
| UHF         | : Unrestricted Hartree-Fock (Sınırsız Hartree-Fock)                       |
| UV          | : Ultra-Viyole (Morötesi)   |
| VWN         | : Vosko-Wilk-Nusair   |
| $\vec{A}$   | : Vektör potansiyeli  |
| $\vec{B}_0$ | : Dış magnetik alan vektörü   |
| $c_{\mu i}$ | : Moleküler orbital açılım katsayı  |
| $\Delta E$  | : Enerji farkı  |
| $\delta$    | : Bağlı kimyasal kayma, aç bükülme titreşimi                              |
| $E$         | : Toplam enerji   |
| $e$         | : Elektron yükü (1 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C) elektron yükü             |
| e.s.u.      | : Electrostatic unit (CGS birim sisteminde elektrostatik yük birimi)      |
| $E_J$       | : Elektron-elektron itme enerjisi   |
| $E_T$       | : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi                  |
| $E_V$       | : Çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi |

|                  |   |
|------------------|---|
| $E_{XC}^{B3LYP}$ | : B3LYP değişim-korelasyon enerjisi                           |
| $E^{B3LYP}$      | : B3LYP enerjisi  |
| $\gamma$         | : Düzlem dışı açı bükülmesi                                   |
| $\hat{H}$        | : Hamiltoniyen operatörü                                      |
| $h$              | : Planck sabiti   |
| $\hbar$          | : $h$ Planck sabitinin $2\pi$ 'ye bölümü                      |
| $k$              | : Boltzmann sabiti ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) |
| $l$              | : Spin kuantum sayısı   |
| $\vec{l}$        | : Açısal momentum vektörü                                     |
| $\lambda$        | : Dalgaboyu   |
| $m$              | : Manyetik kuantum sayısı                                     |
| $\mu$            | : Etkin kütle   |
| $\vec{\mu}$      | : Manyetik moment vektörü                                     |
| $\nu$            | : Frekans, gerilme titreşimi                                  |
| $\bar{\nu}$      | : Dalga sayısı  |
| $\vec{p}$        | : Momentum operatörü  |
| $\Psi$           | : Dalga fonksiyonu  |
| $\vec{R}_0$      | : Ayar orijini (Gauge origin)                                 |
| $\rho$           | : Elektron yoğunluğu  |
| $\sigma$         | : Perdeleme sabiti  |
| $T$              | : Sıcaklık  |
| $V$              | : Potansiyel enerji   |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1.1. Bazı oksindol alkoloid yapıları. ....   | 3  |
| Şekil 1.2. Oksindolun reaktif olduğu dört pozisyon. ....   | 4  |
| Şekil 2.1. (a) Düzlemsel kutuplanmış, (b) Sağ dairesel kutuplanmış, (c) Sol dairesel kutuplanmış ışınım. ....  | 11 |
| Şekil 2.2. (a) $E_x(z, 0) = E_0 \sin(kz)$ eğrisi, (b) $E_x(0, t) = E_0 \sin(\omega t)$ eğrisi. ....  | 12 |
| Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri. ....  | 18 |
| Şekil 2.4. Hayali bir atomun enerji seviyeleri ve bazı geçişler. ....  | 28 |
| Şekil 2.5. (a) Model atomumuzdaki geçişlerin spektrumu, (b) Aynı spektrumda bant genişlemesi. ....   | 30 |
| Şekil 3.1. Bir HF-SCF hesaplamasında iterasyon işleminin akış şeması. ....   | 47 |
| Şekil 3.2. Gaussian orbitaller. (a), (b) ve (c) sırasıyla $e^{-r^2}$ , $xe^{-r^2}$ ve $xye^{-r^2}$ ile oluşturulan s-, p- ve d- tipi Gaussianlar için kontur grafiklerini göstermektedir [69]. | 57 |
| Şekil 3.3. İki Gaussianın ( $G$ ) çarpımı iki orijinal fonksiyon arasında uzanan bir Gaussianın kendisidir. Bu gösterimde çarpım sonucunun genliği 100 ile çarpılmıştır [69]. ....             | 58 |
| Şekil 3.4. Slater ve Gaussian tipi 1s orbitallerin karşılaştırılması [69]. ....  | 58 |
| Şekil 3.5. Açık kabuk (UHF) ve kapalı kabuk (RHF) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi. ....   | 64 |
| Şekil 4.1. Uygulanan dış elektrik alan sonucu oluşan indüksiyon dipol moment alana paralel olmayabilir [69]. ....  | 67 |
| Şekil 4.2. (a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri, (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı. ....                             | 72 |
| Şekil 4.3. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) manyetik alandaki enerji seviyeleri.   | 75 |
| Şekil 4.4. Uygulanan ( $\mathbf{B}_0$ ) manyetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde bir ( $\mathbf{B}'$ ) alan oluşturur. ....   | 76 |

|   |     |
|---|-----|
| Şekil 4.5. 1/2 spinli bir çekirdeğin yalıtılmış ve yalıtılmamış durumlardaki enerji seviyeleri. ....  | 77  |
| Şekil 4.6. Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden şematik gösterimi. AX molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalın oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir. .... | 79  |
| Şekil 5.1. (a) İki içsel koordinata göre çizilmiş bir moleküle ait temsili potansiyel enerji yüzeyi, (b) İçsel koordinat 2'nin belirli bir değeri için potansiyel enerji yüzeyinin içsel koordinat 1 doğrultusundaki izdüşümü. ....                     | 107 |
| Şekil 6.1. (2a) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri. ....   | 139 |
| Şekil 6.2. (2b) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri. ....   | 139 |
| Şekil 6.3. (3a) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri. ....   | 140 |
| Şekil 6.4. (4a) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri. ....   | 140 |
| Şekil 6.5. (4b) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri. ....   | 141 |
| Şekil 6.6. (4c) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri. ....   | 141 |
| Şekil 6.7. (5) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri. ....  | 142 |
| Şekil 6.8. (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) moleküllerinin HF/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP haritaları. ....  | 146 |
| Şekil 6.9. (2a) ve (2b) moleküllerinin B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen kontur ve üç boyutlu PES grafikleri. ....   | 162 |
| Şekil 6.10. (3a), (4a), (4b) (4c) ve (5) moleküllerinin B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen kontur ve üç boyutlu PES grafikleri. ....  | 163 |

## TABLolar LİSTESİ

|  |     |
|--|-----|
| Tablo 1.1. Benzen, pirol, indol ve oksindol bileşiklerinin moleküler yapı bilgileri.   | 2   |
| Tablo 2.1. Gözlenen parçacıklara göre spektroskopi çeşitleri. ....   | 8   |
| Tablo 2.2. Spektroskopik ölçmeler ve bunun için kullanılan fiziksel özellikler.....  | 9   |
| Tablo 3.1. Bazı standart taban setler. ....  | 63  |
| Tablo 4.1. CH <sub>2</sub> ve CH <sub>3</sub> 'ün spin durumları [27]. ....  | 80  |
| Tablo 4.2. Çeşitli kimyasal kayma aralıklarında <sup>13</sup> C türleri. ....  | 84  |
| Tablo 5.1. HOMO-LUMO enerjilerine bakarak moleküllerin gruplandırılması. ..  | 98  |
| Tablo 6.1. Bazı oksindol moleküllerin yapısı, adlandırılması, moleküler formülü, temsili gösterimi ve kristal yapı bilgileri [137]. .... | 112 |
| Tablo 6.2. Geometri optimizasyonlarının yakınsama ölçütlerine göre sağlandığı değerler. ....   | 114 |
| Tablo 6.3. (2a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. ....                              | 116 |
| Tablo 6.4. (2b) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. ....                              | 118 |
| Tablo 6.5. (3a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. ....                              | 120 |
| Tablo 6.6. (4a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. ....                              | 122 |
| Tablo 6.7. (4b) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. ....                              | 124 |
| Tablo 6.8. (4c) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. ....                              | 126 |
| Tablo 6.9. (5) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. ....                               | 128 |

|  |     |
|--|-----|
| Tablo 6.10. (2a), (2b), (3a) ve (4a) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment ( $\mu$ , Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ , $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ , $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumunda birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ , $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri. .... | 131 |
| Tablo 6.11. (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment ( $\mu$ , Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ , $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ , $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumunda birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ , $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri. ....        | 132 |
| Tablo 6.12. (2a) ve (2b) molekülleri için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile) $^{13}\text{C}$ ve $^1\text{H}$ isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre ppm biriminde). ....   | 134 |
| Tablo 6.13. (3a) molekülü için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile) $^{13}\text{C}$ ve $^1\text{H}$ isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre ppm biriminde). ....  | 135 |
| Tablo 6.14. (4a) molekülü için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile) $^{13}\text{C}$ ve $^1\text{H}$ isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre ppm biriminde). ....  | 136 |
| Tablo 6.15. (4b) molekülü için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile) $^1\text{H}$ isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre ppm biriminde). ....   | 136 |
| Tablo 6.16. (4c) molekülü için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile) $^{13}\text{C}$ ve $^1\text{H}$ isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre ppm biriminde). ....  | 137 |
| Tablo 6.17. (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan HOMO, LUMO, HOMO-1, LUMO+1 ve $\Delta E$ enerji değerleri (eV cinsinden). ....  | 138 |
| Tablo 6.18. (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık parametrelerinin değerleri. ....  | 138 |

|  |     |
|--|-----|
| Tablo 6.19. (2a), (2b), (3a) (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan Mulliken atomik yük değerleri (e biriminde).                                   | 144 |
| Tablo 6.20. (2a) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri. ....  | 148 |
| Tablo 6.21. (2b) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri. ....  | 149 |
| Tablo 6.22. (3a) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri. ....  | 150 |
| Tablo 6.23. (4a) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri. ....  | 151 |
| Tablo 6.24. (4b) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri. ....  | 152 |
| Tablo 6.25. (4c) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri. ....  | 153 |
| Tablo 6.26. (5) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri. ....   | 154 |
| Tablo 6.27. (2a) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri. ....  | 155 |
| Tablo 6.28. (2b) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri. ....  | 156 |
| Tablo 6.29. (3a) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri. ....  | 157 |
| Tablo 6.30. (4a) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri. ....  | 158 |
| Tablo 6.31. (4b) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri. ....  | 159 |
| Tablo 6.32. (4c) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri. ....  | 160 |
| Tablo 6.33. (5) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri. ....   | 161 |
| Tablo 6.34. (2a), (2b), (3a), (4a) ve (4c) molekülleri için deneysel ve 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> biriminde) ve işaretlemeleri. .... | 165 |



|  |     |
|--|-----|
| Tablo 6.35. (2a), (2b) ve (3a) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan termodinamik parametreler. ....      | 169 |
| Tablo 6.36. (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan termodinamik parametreler. .... | 170 |

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Oksindol, DFT, HF, Kutuplanabilirlik, Moleküler sınır orbital enerjileri, MEP,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, NBO.

Bu çalışmada, oksindol içeren yedi farklı moleküler yapının taban seviye denge geometrik yapıları, elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik yöntemlerle elde edilmiştir. Tüm moleküllerin taban seviye geometrileri HF ve DFT (B3LYP) metotları yardımıyla 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak elde edilmiştir ve literatürde bu moleküllere ait X-ışını kırınımı metoduyla aydınlatılmış olan veriler ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen optimize geometrik yapılar geriye kalan tüm hesaplamalarda giriş parametreleri olarak kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda moleküler orbital enerjileri incelenmiş ve bu enerjilerden elektronegatiflik, moleküler sertlik ve yumuşaklık parametreleri elde edilmiştir.

Ayrıca, termodinamik özellikleri, Mulliken yük analizleri, NMR kimyasal kaymaları, NBO analizleri, potansiyel enerji yüzeyi, elektronik özellikleri, dipol moment, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri tensörel bileşenleriyle birlikte gaz fazı için belirlenerek, sonuçlar literatürde yer alan benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

# THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC, ELECTRONIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME MOLECULES CONTAINING OXINDOLE

## SUMMARY

Keywords: Oxindole, DFT, HF, Polarizability, Molecular frontier orbital energies, MEP,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, NBO.

In this study, the ground state equilibrium geometric structures, electronic and spectroscopic properties of seven different molecular structure which have oxindoles have been studied theoretically. The ground state equilibrium structures of all compounds were determined by using HF and DFT (B3LYP) methods with 6-311++G(d,p) basis set and the results were compared with the crystal structure that was examined by XRD technique. The optimized geometrical structures were used as initial parameter for all remaining computations.

Having obtained optimized structures and structural parameters, molecular orbital energies have been investigated and the hardness and electronegativity parameters have been obtained from these energies.

Also, thermodynamic properties, Mulliken charge analysis, NMR chemical shifts, NBO analysis, potential energy surface, electronic properties, dipole moment, polarizability and hyperpolarizability parameters with tensor components in gas phase were determined, the results were compared with a similar studies in the literature.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Halkalı moleküllerin üzerinde karbon atomundan başka atom içeren bileşiklere heterosiklik bileşikler; halkaya ise kendi başına heterohalka denir. Eğer halkadaki atomlardan en az biri karbon ise organik heterohalka; halka karbon atomu içermiyorsa inorganik heterohalka olarak sınıflandırılır. Heterosiklik halka üçlü, dördü, beşli, altılı ve daha büyük olabilir. Heteroatom ise, iki veya üç bağ yapabilen herhangi bir atom olabilir. En kararlı heterosiklik bileşikler beşli ve altılı heterosiklik bileşiklerdir [1].

### 1.1. Heterosiklik Bileşiklerin Önemi

Bilinen tüm organik bileşiklerin yarısından fazlasını oluşturan heterosiklik (heterohalkalı) bileşikler kimyasal ve biyolojik açıdan oldukça önemli yapılardır:

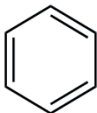
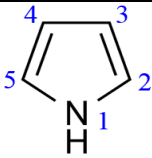
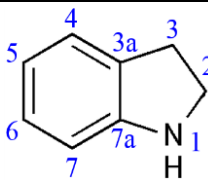
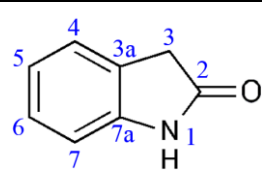
- DNA'nın yapısında bulunan nükleik asitlerden adenin ve guanin pürin halka sistemine, sitozin ve timin ise pirimidin halka sistemine sahiptirler.
- Bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren klorofil metal iyonu olarak magnezyum atomu içeren yeşil renkli porfirin halka sistemidir.
- Kanın kırmızı rengini veren hemoglobin, kasın kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokrom, oksidaz, katalaz ve peroksidaz demir atomu içeren porfirinlerdir.
- Gıda boyarmaddesi olarak kullanılan tartrazin de pirazol halkası içeren heterosiklik bir bileşiktir.
- Çağımızın en önemli hastalıklarından olan kanser tedavisinde kullanılan ilaçların çoğunluğunu da yine heterosiklik bileşikler oluşturmaktadır.
- Doğal yapılardan anestetik olan kokain, narkotik olan nikotin, sıtmaya karşı kullanılan kinin sentetik yapılardan ise herbisit olarak kullanılan parakuat ve naylon hammaddesi olan kaprolaktam heterosiklik yapılardır.

- Penisilin ve sefalosporin antibiyotikleri ile riboflavin ve biotin gibi çeşitli vitaminler ayrıca iki önemli aminoasit olan triptofan ve histidin de heterosiklik bileşiklerdir.
- Heterosiklik yapılar boya maddesi, optik sensör, parlatma maddesi, bilgi depolama, plastik ve analitik reaktifler olarak malzeme biliminde önemli uygulamalara sahiptirler.
- Bunların dışında heterosiklikler organik iletkenler, yarı iletkenler, moleküler teller, fotovoltajik hücreler, organik ışık yayan diyotlar (OLED – Organic Light-Emitting Diode), optik veri taşıyıcıları ve sıvı kristalli bileşikler olarak kullanılmaktadırlar.

## 1.2. Oksindol

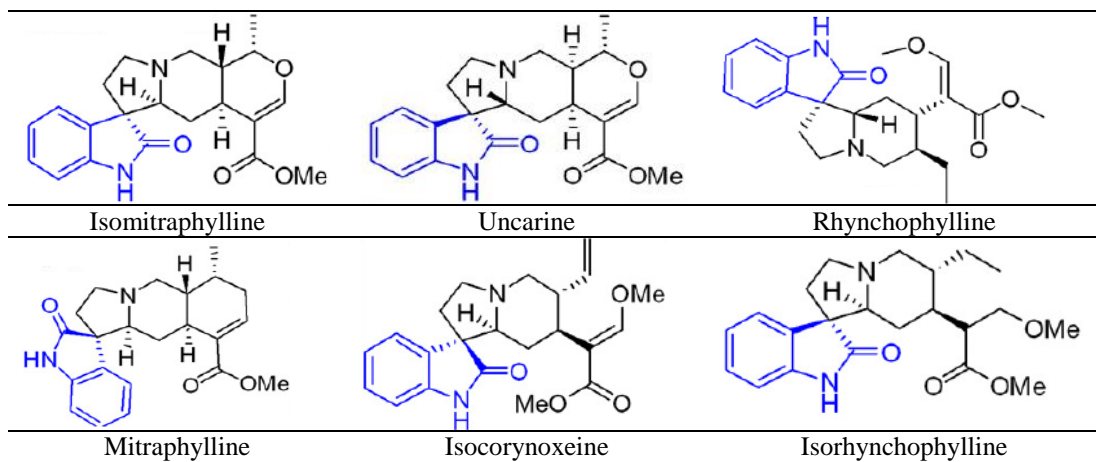
Oksindol, azot içeren beş üyeli bir halkanın altı üyeli bir benzen halkası ile birleşmesi sonucu oluşan bisiklik yapıya sahip aromatik heterosiklik bir bileşiktir. Oksindol önemli bir hidroksi indoldür. Bileşik yapısı beş üyeli pirol halkası ve altı üyeli benzen halkasının kaynaşmasından oluşan indol halkası olmasının yanında, beş elemanlı halkanın 2- konumunda bir karbonil yer almaktadır (Tablo 1.1). Bu halka sisteminde numaralandırmaya pirol halkasında yer alan azot atomundan başlanır ve pirol halkası üzerinden devam edilir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC – International Union for Pure and Applied Chemistry) molekülü 2,3-Dihidro-1*H*-indol-2-on olarak adlandırmıştır. Kapalı formülü  $C_8H_7NO$ 'dur. Moleküler ağırlığı 133.15 g/mol'dür. Tablo 1.1'de benzen, pirol, indol ve oksindol moleküllerinin temsili gösterimleri, bazı adlandırmaları, moleküler formülleri ve moleküler ağırlıkları bilgileri verilmiştir.

Tablo 1.1. Benzen, pirol, indol ve oksindol bileşiklerinin moleküler yapı bilgileri.

| Molekülün Yapısı    |  |  |  |  |
|---------------------|---|---|--|---|
| Bazı Adlandırmaları | Benzen<br>Benzol  | 1 <i>H</i> -Pirol<br>Azol   | İndol<br>2,3-Benzopirol  | Oksindol<br>2,3-Dihidro-1 <i>H</i> -<br>indol-2-on                                    |
| Moleküler Formülü   | $C_6H_6$  | $C_4H_5N$   | $C_8H_7N$  | $C_8H_7NO$  |
| Molekül Ağırlığı    | 78.11 g/mol   | 67.09 g/mol   | 117.14788 g/mol  | 133.15 g/mol  |

### 1.2.1. Oksindol molekülünün doğada bulunuşu ve kullanım alanları

Oksindol çeşitli doğal ürünlerin ve ilaçların çekirdek yapısını oluşturur. Örneğin, kedi tırnağı (Rubiaceae familyasından *Uncaria tomentosa*) bitkisinde iki grup oksindol alkaloid vardır: pentasiklik oksindol alkaloidler ve tetrasiklik oksindol alkaloidler. Pentasiklik alkaloidlere pteropodine, isopteropodine, speciophylline, uncarine F, mitraphylline ve isomitraphylline, tetrasiklik oksindollere ise rhynchophylline, isorhynchophylline, corynoxine ve isocorynoxine sayılabilir (Şekil 1.1).

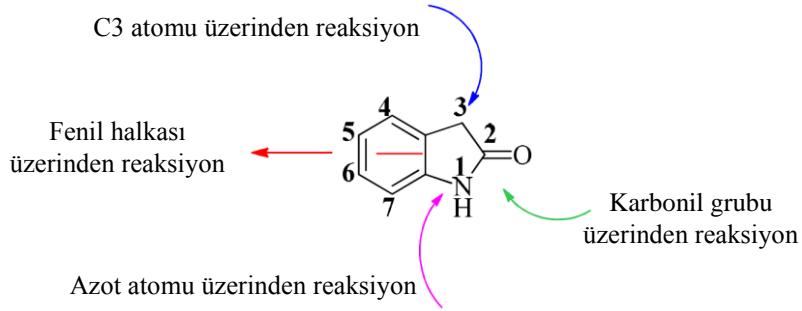


Şekil 1.1. Bazı oksindol alkaloid yapıları.

Yüzyıllardır bitkisel tedavide kullanılan kedi tırnağı, Amazon yağmur ormanlarında ve Güney ve Orta Amerika'nın tropikal alanlarında yetişen bir bitkidir. Literatürde yapılan çalışmalar bağışıklık sistemini güçlendirici, enflamasyonu önleyici etkilerini ve antineoplastik ve antioksidan özelliklerini ortaya koymuştur [2]. Aynı zamanda, gastrik ülser, diyare, gonore, artrit ve romatizma, akne ve üriner sistem rahatsızlıklarında kullanılmaktadır [3-6]. Oksindol türevleri [7] anti-anjiyojenik [8], anti-kanser [9] ve analjezik etkinliğinin [10] yanısıra NMDA (*N*-metil-D-aspartat) antagonisti [11] ve kalsiyum kanal blokerleri [12] gibi çok çeşitli biyolojik uygulamalarda kullanım potansiyeli göstermiştir.

Oksindol türevlerinin biyolojik aktiviteleri ve indollerle olan yapısal ilişkisi, bu bileşik sınıflarını ilaç ve sentetik organik kimya alanında önemli hale getirmiştir. 4-okso-tetrahidroindoller, indol kuinon analogu olan, mitomisin antibiyotiğinin sentezi için oldukça önemli bileşiklerdir [13].

Şekil 1.2’de görüldüğü gibi, oksindolün reaksiyonları özellikle 1- konumundaki azot atomu, 2- konumundaki karbonil grubu, 3- konumundaki karbon atomu ve aromatik halka olmak üzere dört farklı pozisyonda meydana gelir.



Şekil 1.2. Oksindolün reaktif olduğu dört pozisyon.

### 1.2.2. Oksindol molekülüne dair literatürde yapılan çalışmalar

Literatürde oksindol ve türevlerinin kompleks bileşiklerini içeren çeşitli yayınlar bulunmaktadır.

1968 yılında James A. Ballantine *et al.* isatin ve sübtitüe isatinler, oksindol ve 2-okso-3-indolil türevlerinin kütle spektrumlarını incelemişler ve bu maddelerin parçalanmalarının peş peşe bazı nötral moleküllerin (CO, HCN gibi) kaybını içerdiği sonucuna varmışlardır [14].

1979 yılında Frank D. Popp ve B. E. Donigan çeşitli sübtitüe isatinleri sübtitüe asetofenonlarla dietilamin içeren absolü etanollü ortamda ısıtarak 3-hidroksi-3-fenasiloksindolleri elde etmişler ve antikonvülsan aktivite için maksimal elektroşok testine tabi tuttuklarında aktivite saptamışlardır [15].

1980 yılında Popp *et al.* sübtitüe isatinleri asetonla ısıtarak 3-hidroksi-3-asetoniloksindolleri hazırlamışlar ve bunların dehidrasyonu ile 3-asetonilidenoksindollere dönüşümünü sağlamışlardır [16]. Aynı yıl Popp *et al.* isatinleri siklik ketonlarla dietilamin ve etanollü ortamda kondanse ederek güçlü antikonvülsan aktiviteye sahip 3-sübtitüe-3-hidroksioksindolleri elde etmişlerdir [17].

1982 yılında Popp ve Hossein Pajouhesh sübstitüe isatinlerle isopropil metil keton ve benzoil asetonu kondenzasyona sokarak yeni 3-hidroksi-3-sübstitüe oksindolleri hazırlamışlar ve bileşiklerin bazılarında antikonvülsan aktivite saptamışlardır [18].

1983 yılında Pajouhesh *et al.* sikloheksanon, sübstitüe sikloheksanon ve diğer çeşitli sikloalkanonlarla, isatin ve sübstitüe isatinleri kondanse ederek bir seri yeni 3-hidroksi-3-sübstitüe oksindolleri hazırlamışlar ve bileşiklerin bazılarında antikonvülsan aktivite saptamışlardır [19].

1998 yılında Didier Villemin ve Benoît Martin KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katılımıyla, mikrodalga ışınım altında herhangi bir çözücü kullanmaksızın, aldehitler ve ketonları oksindol ile kondanse ederek 3-ariliden-1,3-dihidroindol-2-onları hazırlamışlar ve bu kondanse ürünlerin organik sentezlerde yapıtaşı olarak kullanılacaklarını saptamışlardır [20].

2002 yılında Branko S. Jursic ve Edwin D. Stevens isatinle barbitürik asiti kondenzasyona sokarak oksindoldibarbitüratları hazırlamışlar ve maddelerin yapılarını NMR ve X-ray analizleriyle aydınlatmışlardır [21].

2006 yılında Giselle Cerchiaro ve A. M. da Costa Ferreira'nın yaptığı çalışmada bakır (II), nikel (II), kobalt (II), çinko (II) bileşikleri çeşitli oksindol türevleri ile tepkimeye sokulmuş ve kompleks bileşikler elde edilmiştir [22]. Bu çalışmalarının devamında nikel (II) ve bakır (II) bileşiklerinin isatin-β-tiyosemikarbazon ile kompleks bileşikleri elde edilmiş ve bunların anti-tümör aktivitesi incelenmiştir. Bulunan sonuçlara göre, bu kompleksler insan lösemisinin hücre çoğalmasını engelleyebilmektedirler.

2013 yılında Parisa Gholamzadeh *et al.* çözücü içermeyen koşullar altında, heterojen asit katalizör olarak 6 nm gözenek boyutuna sahip SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H kullanarak isatin türevleriyle oksindol kondenzasyonu ile isoindigo türevlerinin sentezlenmesini incelemiştir [23]. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

Oksindollerin tanımlanması ve bugüne kadar oksindoller üzerine gerçekleştirilen bazı çalışmaların kısaca verildiği bu bölüm incelendiğinde, oldukça geniş uygulama potansiyeline sahip olan oksindol içeren moleküllerin yapısal ve spektroskopik özelliklerinin incelenerek, molekül içi ve moleküler çevre ile olan etkileşimlerinin



belirlenmesinin yeni çalışmalara ve uygulamalara alt yapı hazırlaması açısından önemli olduğu görülmektedir. Bu çalışmada, (3Z)-3-(1H-pirol-2-ilmetiliden)-1H-indol-2(3H)-on, (3Z)-3-(2-tiyenilmetiliden)-1H-indol-2(3H)-on, (3E)-3-(2-furilmetiliden)-1H-indol-2(3H)-on monohidrat, 3-(1-metiletiliden)-1H-indol-2(3H)-on, metil 3-(1-metiletiliden)-2-okso-2,3-dihidro-1H-indol-1-karboksilat, 3-sikloheksiliden-1H-indol-2(3H)-on, spiro[1,3-dioksan-2,3'-indolin]-2'-on moleküllerinin geometrik, elektronik ve spektroskopik karakterizasyonu teorik yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

Bölüm 2’de moleküler spektroskopi hakkında temel bilgilere, Bölüm 3 başlığı altında moleküllerin elektronik yapı hesaplamalarına yönelik metot ve taban set gibi teorik hesaplamaya dayalı bilgilere yer verilmiştir. Bölüm 4’te moleküllerin elektrik ve manyetik özelliklerinin hesaplanması üzerinde durulurken, Bölüm 5’te moleküllerin spektroskopik ve bazı elektronik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan yöntemler açıklanmıştır. Bölüm 6’da sonuçlar ve öneriler başlığı altında ise, incelenen oksindol içeren moleküllerin deneysel olarak elde edilen yapıları, kuantum fiziksel modellemeler sonucunda elde edilen yapılarla karşılaştırılarak detaylı olarak incelenmiştir. Hesaplamaya dayalı diğer sonuçlar alt başlıklar şeklinde ele alınarak değerlendirilmiştir. Bütünlüğü ve ayrıntıları yerinde görebilme adına hesaplama sonuçlarını içeren tablolara ek olarak değil, ilgili başlıklar altında yer verilmiştir.

## **BÖLÜM 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİNİN TEMEL İLKELERİ**

Bir molekülün fiziksel özellikleri, etkinliği ve biyolojik etkinliği molekülün yapısı tarafından belirlenir. Moleküler yapının belirlenmesinde, bağımsız sentezlemeyle doğrulama ya da bilinen maddelerle kıyaslama gibi yaklaşımlar yerine spektroskopik yöntemlerin kullanılması daha uygundur [24].

### **2.1. Spektroskopinin Tanımı**

Işığın renklerinin dalgalılarına göre dizilişi anlamında kullanılmış olan “spektrum” kelimesi, 1666 yılında Isaac Newton’un bir prizmadan geçen güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemesi ile bilim diline girmiştir. Bu deney beyaz olarak gözlediğimiz ışığın aslında farklı renklerin (modern deyişle, farklı dalgalıların) bir karışımı olduğunu kanıtlamıştır.

Önce 1802 yılında William Hyde Wollaston’un [25] daha sonra da Joseph Von Fraunhofer’in güneş ışığı spektrumunda bazı karanlık çizgiler gözlemleri spektroskopinin başlangıcı olarak alınabilirse de, bilim halini alması 1859-1860 yıllarında Gustav Robert Kirchhoff’un Robert Bunsen işbirliğiyle Fraunhofer çizgilerinin sebebini açıklaması ile olmuştur.

Bugün kullanıldığı yerlere bakılarak spektroskopi “yükü veya yüksüz bir temel parçacığın madde ile etkileşmesini ve bu etkileşme sonucundaki olayları inceleyen bilim dalı” olarak tarif edilmektedir [26].

Spektroskopik bir olayda bir uyarıcı, incelenecek olan bir numune ve bir de çeşitli yollarla gözlenen parçacıklar vardır. Şematik olarak spektroskopik bir olay: Uyarıcı + Numune (örnek madde) → Gözlenen parçacıklar şeklinde ifade edilebilir. Uyarıcı

olarak belirli bir enerjiye sahip iyon, atom, molekül, elektron, nötron, proton, foton, fonon ve bazen de ısı enerjisi kullanılabilir. Uyarıcı madde ile etkileştiği zaman ya kendi enerjisi değişmekte ya da yine adı geçen parçacıklardan biri yayılmaktadır. Gelen veya yayılan parçacıkların cinsine göre spektroskopi çeşitli isimler alır. Bunlar Tablo 2.1’de gösterilmiştir. Burada uyarıcı ve gözlenen taneciklerin fotonlar olduğu, en fazla kullanılan spektroskopi dalı olan optik spektroskopi üzerinde durulacaktır.

Tablo 2.1. Gözlenen parçacıklara göre spektroskopi çeşitleri.

| Gözlenen Parçacık       | Spektroskopi   |
|-------------------------|--|
| İyon, atom veya molekül | İyon, atom, molekül saçılma spektroskopisi, kütle spektroskopisi |
| Elektron                | Elektron spektroskopisi, elektron mikroskobu                     |
| Proton, nötron          | Proton, nötron saçılma spektroskopisi                            |
| Fonon                   | Foto-akustik (opto-akustik) spektroskopi                         |
| Foton                   | Optik spektroskopi   |

## 2.2. Optik Spektroskopi

Elektromanyetik dalgaları oluşturan enerji paketleri veya parçacıkları şeklinde tanımlanan foton kavramı literatüre 1904 yılında Albert Einstein tarafından sokulmuştur. Optik spektroskopi, elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesi ve bu etkileşmenin dalgaboyu ile değişmesi olayı veya bu olayı inceleyen bir bilim dalı şeklinde tanımlanabilir. Işınımın madde ile etkileşmesi çeşitli şekillerde olabilmektedir:

- Etkileşmeden geçiş olabilir (transmisyon).
- Gelen ışınımın doğrultusu yansıma veya kırılma ile değişebilir.
- Gelen ışınım demeti kırınım (difraksiyon), çift kırılma veya saçılma yoluyla başka demetlere ayrılabilir.
- Saçılma halinde ya dalgaboyu aynı kalır (Rayleigh saçılması veya koherent saçılma) ya da saçılmış ışınımın dalgaboyu farklı olabilir (Raman saçılması veya inkoherent saçılma).
- Eğer gelen ışınım düzlemsel kutuplanmışsa, kutuplanma düzlemi çevrilebilir (optik çevirme) ve kutuplanma derecesi azalabilir (depolarizasyon).
- Gelen ışınım enerjisini maddeye ısı veya başka şekillerde aktararak yok olabilir (soğurma – absorpsiyon). Soğurmanın derecesi gelen ışınımın kutuplanma düzlemine bağlıysa buna dikroizm, soğurulduktan sonra  $10^{-4}$  s mertebesinde başka

bir ışınım yayılması oluyorsa floresans, daha uzun bir zaman aralığında yayılma oluyorsa fosforesans denilmektedir. Soğurma sonucunda kimyasal olarak reaktif bir madde oluşuyorsa buna fotoaktivasyon, olaya da fotokimyasal reaksiyon adı verilmektedir.

- Isı ve yüksek hızlı elektronlarla bombardımanlarda olduğu gibi foton dışında bir etki ile uyarılmış maddeler ışınım yayabilmektedir (emisyon).

Bu etkileşimleri belirleyen fiziksel özelliklerin ölçülmesi çeşitli şekillerde yapılmaktadır. Dolayısıyla ölçülen fiziksel özelliğe ve ölçme şekline göre de optik spektroskopi değişik isimler almaktadır. Bu durum Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Spektroskopik ölçmeler ve bunun için kullanılan fiziksel özellikler.

| Ölçülen Fiziksel Özellik                     | Bu Özelliği Ölçmek için Kullanılan Yöntem veya Teknik   |
|--|---|
| Işınımın soğurulması                         | Spektrofotometri (X-ışını, UV, görünür, IR), kalorimetri, atomik soğurma, NMR, ESR  |
| Işınımın yayılması                           | Emisyon spektroskopisi (X-ışını, UV, görünür, elektron, Auger), atomik emisyon spektroskopisi, floresans, fosforesans, lüminesans, radyokimyasal yöntemler  |
| Işınımın saçılması                           | Raman spektroskopisi, türbidimetri, nefelometri   |
| Işınımın kırılması                           | Refraktometri, interferometri   |
| Işınımın kırınımı                            | X-ışını, elektron kırınımı  |
| Işınımın kutuplanma özelliklerinin değişmesi | Polarimetri, ORD (Optic Rotary Dispersion – optik çevirme dağılımı), CD (Circular Dichroism – dairesel dikroizm), MORD (Magnetic Optical Rotatory Dispersion – manyetik optik çevirme dağılımı), MCD (Magnetic Circular Dichroism – manyetik dairesel dikroizm) |

### 2.3. Elektromanyetik Işınım ve Özellikleri

Elektromanyetik ışınımı karakterize edebilmek için, bazen elektrik ve manyetik alanlardan oluşan ilerleyen bir dalga, bazen de foton (kuant) adı verilen parçacıklar olarak düşünmek gerekmektedir.

Bohr atom modeli 1913 yılında kuruldu. Daha sonraki 10 yıl içinde bu modelin hidrojen atomunu açıklamaktaki başarısının nedenini anlamak ve çok elektronlu atomlara genellemek için çok yoğun çalışmalar yapıldı; ama bir ilerleme kaydedilemedi. Sonra 1924 yılında bir Fransız doktora öğrencisi, de Broglie, Bohr modeline yeni bir bakış açısı getiren, daha sonra kuantum fiziğinin kurulmasında

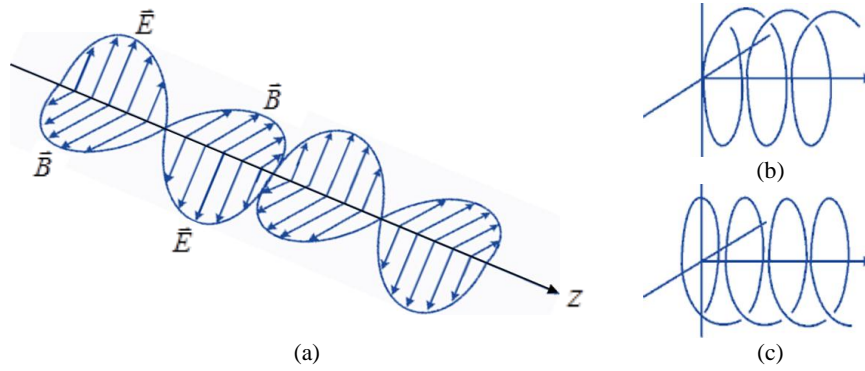
önemli bir adım oluşturan, bir düşünce ileri sürdü. de Broglie ışığın hem parçacık hem de dalga özelliği gösterdiğine göre, doğanın simetrik olacağını ümit ederek, elektronlar ve diğer parçacıkların da bu ikili karakteri göstermesi gerektiğini ileri sürdü. de Broglie'nin teorisi, 1927 yılında, Clinton Davisson ile Lester Germer tarafından deneysel olarak gözlemlendi: elektron demetleri kristalden saçıldıkları zaman kırınımına uğrayarak, beklenen dalga özelliklerini gösteriyorlardı.

### 2.3.1. Işınının dalga karakteri

Klasik elektromanyetik kurama göre ışınım, ilerleme doğrultusuna ve birbirine dik, elektrik ve manyetik alanlar ile temsil edilmektedir. Bir elektromanyetik ışınımında, elektrik alan vektörü, manyetik alan vektörü ve ilerleme vektörü kartezyen koordinat sisteminde olduğu gibi, sağ el kuralına uygun bir sistem oluşturmaktadırlar.

Her ne kadar doğal ışık çeşitli dalga boyundaki ışınımın üstüste binmesiyle oluşmuşsa da spektroskopi için önemli olan sabit dalgaboylu ışınımlardır. Böyle belirli bir dalga boyundaki ışınım monokromatik ışınım adı verilmektedir.

Monokromatik ışınım bir kutuplaştırıcıdan (polarizörden) geçirilerek, elektrik ve manyetik alan vektörleri belirli yönde hareket etmeye zorlanabilmektedir. Bu şekildeki ışınım kutuplanmış (polarize) ışınım adı verilmektedir. Örneğin, ışının ilerleme yönü  $z$ -ekseni olarak seçilmiş ve elektrik ve manyetik alan vektörleri  $z$ -eksenini içine alan ve birbirlerine dik iki düzlem içinde salınım yapmaya zorlanmışsa, elde edilen ışınım düzlemsel kutuplanmış veya doğrusal kutuplanmış ışınım adı verilmektedir. Eğer alan vektörlerinin ucu bir helis çizmeye zorlanmışsa ve boyları değişmiyorsa, yani ilerleme vektörü doğrultusunda bakılınca alan vektörleri bir daire çiziyorsa, böyle ışınım dairesel kutuplanmış, tersine boylar ilerleme vektörü doğrultusunda bakılınca bir elips çizecek şekilde değişiyorsa, buna da elipssel kutuplanmış ışınım denilmektedir. Helisin ilerleme yönü sağ el kuralına uyuyorsa sağ dairesel (veya elipssel) kutuplanmış, aksine ise sol dairesel (veya elipssel) kutuplanmış ışınım elde edilmektedir. Düzlemsel, sağ ve sol dairesel kutuplanmış ışınım Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. (a) Düzlemsel kutuplanmış, (b) Sağ dairesel kutuplanmış, (c) Sol dairesel kutuplanmış ışınım.

### 2.3.2. Işınımın dalga karakterini belirleyen parametreler

Her ilerleyen dalgada olduğu gibi ışınımın dalga karakteri de bazı parametrelerle belirlenmektedir. Madde ile etkileşimler genellikle elektrik alan dolayısıyla olur; ancak elektromanyetik ışınımlarda her elektrik alanına karşılık aynı büyüklükte ve elektrik alanına dik bir manyetik alan vektörünün varlığı söz konusudur.

Düzlemsel kutuplanma ve z-ekseni yönünde ilerleyen bir ışınım düşünelim. Kutuplanma doğrultusu olarak x-ekseni seçilir ve bu doğrultudaki birim vektör  $\hat{x}$  ile gösterilirse, elektrik alan vektörünün ifadesi şu şekilde verilmektedir.

$$\vec{E}(z,t) = E_x(z,t)\hat{x} \quad (2.1)$$

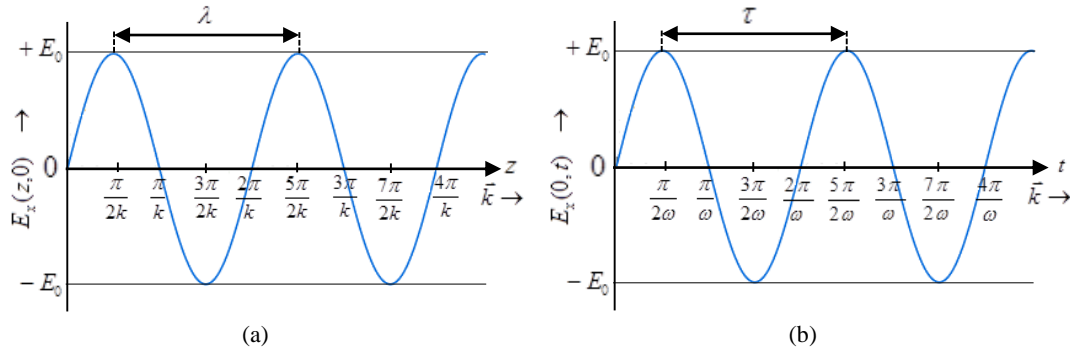
$$E_x(z,t) = E_0 \sin(\omega t + kz) \quad (2.2)$$

Bu ifadede  $E_0$  alan vektörünün alabileceği maksimum değeri (genlik),  $k$  ilerleme vektörünün boyunu,  $\omega$  ise açısal frekansı göstermektedir. İfadeden de anlaşıldığı gibi  $k$  ve  $\omega$ 'ya parametrik olarak bağlı olan  $E_x(z,t)$  hem zaman hem de yer koordinatının fonksiyonudur. Bunu iki boyutta grafiğe geçmek ancak değişkenlerden birini sabit tutmakla mümkün olur. Örnek olarak  $t = 0$  ve  $z = 0$  için,

$$E_x(z,0) = E_0 \sin(kz) \quad (2.3)$$

$$E_x(0, t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.4)$$

ifadelerinin grafikleri Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. (a)  $E_x(z, 0) = E_0 \sin(kz)$  eğrisi, (b)  $E_x(0, t) = E_0 \sin(\omega t)$  eğrisi.

Görüldüğü gibi koordinatların isimlendirilmesi dışında iki şekil birbirinin aynısıdır.  $\sin(\theta + \phi)$  gibi herhangi bir sinüs eğrisinde  $\theta$  değişken,  $\phi$ 'de sabit bir değer ise,  $n$  bir tamsayı olmak üzere,  $\phi = 2\pi n$  şartını yerine getiren bütün eğriler üst üste çakışır ve birbirinden ayırdedilemez. Dolayısıyla bu eğrilere aynı fazdadır denir.  $\phi$ 'nin başka değerleri için eğriler çakışmaz.  $\theta$ -ekseninde sıfır noktası  $-\theta$  kadar kaymış görünür. Bu halde eğriler farklı fazdadır ve aralarında  $\theta$  kadar faz farkı vardır.

$E_x \leftrightarrow z$  eğrilerinde aynı  $E_x$  değerine sahip olan iki nokta arasındaki uzaklığa dalgaboyu denir ve  $\lambda$  ile gösterilir. Kolaylık olsun diye Şekil 2.2'de maksimum değerler arasındaki uzaklık seçilmiştir. Buradan,

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.5)$$

bulunur. Bu ise ışınımı belirleyen parametrelerden birinin dalgaboyu olarak seçilebileceğini göstermektedir.

$E_x \leftrightarrow t$  eğrilerinde aynı  $E_x$  değerine sahip olan iki nokta arasındaki zaman farkına periyot denir ve  $\tau$  ile gösterilir. Görüldüğü gibi,  $\tau = 2\pi/\omega$ 'dır. O halde  $E_x$  bir saniyede  $1/\tau$  defa aynı değeri alacaktır. Buna frekans denir ve  $\nu$  ile gösterilir:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi} \quad (2.6)$$

Buradan açısal frekans için  $\omega = 2\pi\nu$  bulunur. Böylece ışınımı karakterize eden ikinci parametre olarak frekans alınabilir. Eğer zaman birimi saniye seçilmişse frekans  $s^{-1}$  veya hertz (Hz) birimiyle ölçülür.

Bazı hallerde ışınımı belirlemek üzere 1 cm'deki dalga sayısı verilmekte ve  $\bar{\nu}$  ile gösterilmektedir. Dalgaboyu cm cinsinden verilmişse dalga sayısı ( $cm^{-1}$ )

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.7)$$

olarak ifade edilir. (2.2) eşitliğindeki sinüs ifadesine tekrar göz atarsak,  $t$ 'nin birim zaman kadar artırılarak  $t+1$  haline getirilmesinin,  $kz$  çarpımının  $\omega$  kadar dolayısıyla  $z$ 'nin  $\omega/k$  kadar artırılmasına eşdeğer olduğunu görürüz.  $z$ 'deki bu artış birim zamanda alınan yol yani hızdır.

$$V = \frac{\omega}{k} \quad (2.8)$$

$\omega$  ve  $k$ 'nin  $\nu$  ve  $\lambda$  cinsinden değerleri yerine konularak

$$V = \frac{2\pi\nu}{2\pi/\lambda} = \nu\lambda \quad (2.9)$$

bulunur. Yani dalganın hızı, dalgaboyu ile frekansın çarpımına eşittir.



Ses gibi madde dalgalarından farklı olarak, elektromanyetik dalgaların ilerlemeleri için maddesel bir ortam gerekmez. Bir madde içinde olduğu kadar vakumda da ilerleyebilirler. Elektromanyetik ışınımın frekansı üretici kaynak tarafından belirlenmiştir ve ortama göre değişmez. Ortamda atom ve moleküller dolayısıyla elektronlar bulunduğu zaman elektrik alan ile elektronlar arasında etkileşimler olur ve ışınımın dalgaboyu küçülür. Dolayısıyla hızı ve dalgaboyu ortama bağlıdır. Bu bağıllığı  $i$  ile gösterirsek (2.9) denklemi

$$V_i = v\lambda_i \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Işık hızı genellikle  $c$  harfi ile gösterilir. Vakumda ışık hızı yaklaşık olarak  $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$  alınabilir. Bu hızın herhangi bir maddesel ortamdaki hıza oranına ışınımın o ortamdaki kırılma indisi denir ve  $n_i$  ile gösterilir:

$$n_i = c/V_i \quad (2.11)$$

Görüldüğü gibi kırılma indisi daima birden büyüktür.

### 2.3.3. Üst üste binme ilkesi ve girişim

Diğer dalgalarda olduğu gibi elektromanyetik ışınım da, aynı yerde aynı anda bulunabiliyorsa, etkileşirler. Verilen bir yerde  $z = \text{sabit}$  olduğu için  $kz$  çarpımı  $\phi$  ile gösterilirse (2.2) eşitliği

$$E_x(t) = E_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.12)$$

şeklinde yazılır. Üst üste binme ilkesine göre, açısal frekansı  $\omega_1$  ve faz farkı  $\phi_1$  olan bir dalga ile açısal frekansı  $\omega_2$  ve faz farkı  $\phi_2$  olan diğer bir dalganın etkileşmesi sonucunda yüksekliği etkileşen iki dalganın yüksekliklerinin cebirsel toplamına eşit olan yeni bir dalga oluşur.

$$E_x^T(t) = E^1(t) + E^2(t) = E_0^1 \sin(\omega_1 t + \phi_1) + E_0^2 \sin(\omega_2 t + \phi_2) \quad (2.13)$$

Eğer aynı anda aynı yerde ikiden fazla dalga varsa, bunların hepsi etkileşerek yeni bir dalga oluşturur. Bu dalgaların yüksekliği diğer dalgaların aynı noktadaki yüksekliklerinin cebirsel toplamına eşittir.

$$E_x^T(t) = E^1(t) + E^2(t) + E^3(t) + \dots \quad (2.14)$$

Dalgaların üst üste binerek yeni dalgaları oluşturmasına girişim denilmektedir. Eğer  $\sin(\omega t + \phi)$  her iki halde de aynı işaretli ise elde edilecek dalga yüksekliği (mutlak değerce) bileşenlerden daha büyüktür. Buna yapıcı girişim adı verilir. Eğer  $\sin(\omega t + \phi)$  her iki halde farklı işaretli ise bileşke dalganın yüksekliği mutlak değerce bileşenlerin arasında olacaktır. Buna da yıkıcı girişim denir.

Aynı frekanslı dalgalar arasında 0 veya  $2\pi$ 'nin katları kadar faz farkı varsa sinüs ifadeleri aynı olacağı için maksimum yapıcı girişim elde edilir. Benzer şekilde aynı frekanslı iki dalga arasında  $(2n+1)\pi$  kadar faz farkı varsa birindeki sinüs ifadesi diğerinin eksi işaretlisine eşit olacağı için maksimum yıkıcı girişim elde edilir.

Matematiksel olarak üst üste binme (süperpozisyon) işleminin tersini yapmak da mümkündür. Fourier dönüşümü adı verilen bu teknikte herhangi bir eğri çeşitli sinüs eğrilerinin bileşimi olarak ifade edilmektedir. Bilgisayarların gelişimi sonucunda bu tekniğin uygulanması pek çok spektroskopi dalına girmiştir.

#### 2.3.4. Kırınım

Aynı kaynaktan üretilmiş bir ışınım demeti ayrı kısımlara ayrılabilir ve aralarında da bir faz farkı oluşturulursa, faz farkına bağlı olarak bazı noktalarda maksimum yapıcı, bazı yerlerde de maksimum yok edici girişim oluşacaktır. Buna kırınım adı verilir. Genellikle çift yarık (Young) deneyiyle anlatılan bu olay pratikte kristaller yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Çift yarık deneyiyle elde edilen girişim deseni ışığın dalga karakterinin bir sonucudur ve ışığın tanecik karakteri ile açıklanamamaktadır.

### 2.3.5. Işınının tanecik karakteri

Işınının madde ile olan bazı etkileşimlerini (örneğin fotoelektrik olay) açıklamak için ışınının tanecikli yapıya sahip olduğunu kabul etmek gerekmektedir. Foton denilen bu taneciklerin enerjisi Planck-Einstein bağıntısı ile dalga özelliği olan frekansa bağlanmaktadır:

$$E = h\nu \quad (2.15)$$

burada  $h$  Planck sabiti olup değeri  $6.626 \times 10^{-34}$  Js'dir. Bu bağıntı dalgaboyu ve dalga sayısı cinsinden de yazılabilir:

$$E = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (2.16)$$

Dolayısıyla elektromanyetik ışınım, enerjisi, frekansı, dalgaboyu ve dalga sayısından birisi esas alınarak belirlenebilir. Ayrıca  $E = mc^2 = pc$  bağıntısından ışık hızı sabit olduğu için momentumu ile de karakterize edilebilir.

### 2.3.6. Elektromanyetik spektrum

Enerji birimi olarak kcal/mol, J/mol kullanılacağı gibi daha yaygın olarak eV kullanılmaktadır. 1 eV bir elektronun 1 Voltluk bir potansiyel engelini aşması için gerekli enerji olarak tarif edilmektedir ve değeri 23.06 kcal/mol veya  $1.602 \times 10^{-19}$  J/mol'dür. Gerçekte doğru birer enerji birimi olmamakla beraber frekans ve dalga sayısı birimleri olan Hertz (devir/s) ve 1/cm'de elektromanyetik ışınımın sınıflandırılmasında kullanılmaktadır. Dalgaboyu birimi dalgaboyunun büyüklüğüne göre cm, Å veya nm'den biri seçilmektedir.

Elektromanyetik ışınım 10<sup>7</sup> eV'dan 10<sup>-9</sup> eV'a kadar muazzam bir enerji aralığında, düşük frekanslı radyo dalgalarından yüksek frekanslı gama ışınlarına kadar uzanır. Gözle görülebildiği için görünür bölge olarak adlandırılan kısım elektromanyetik ışınının çok küçük bir bölgesidir.

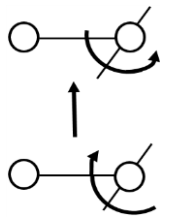
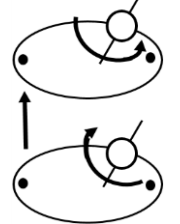

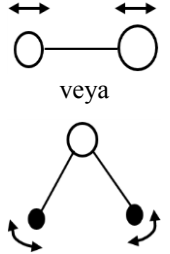
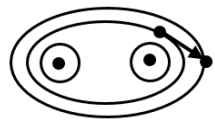
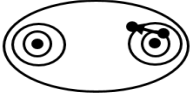
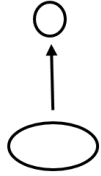
Şekil 2.3’de elektromanyetik spektrumun her bölgesine karşılık gelen dalga sayısı, dalgaboyu, frekans, enerji aralıkları ve karşılığı olan spektroskopi türleri açıklamalarıyla gösterilmektedir. Temelde bu ayırım, sadece bu bölgelerde farklı deneysel tekniklerin kullanıldığını işaret etmek içindir, kuşkusuz ayırımın sınırları kesin değildir [27].

#### **2.4. Maddenin Kuantlı Yapısı ve Geçişler**

Madde atom ve moleküllerden, onlar da elektron ve çekirdeklerden oluşmuştur. Spektroskopide kuramsal olarak, bir tek atom ve molekülün elektromanyetik ışınımla etkileşmesi incelenir. Atom veya molekül için genellikle sistem terimi kullanılmaktadır.

Bir sistemi oluşturan yüklü tanecikler arasında Coulomb etkileşimleri sonucu bir potansiyel enerji oluşur. Aynı zamanda taneciklerin hareketlerinden dolayı sistemin bir kinetik enerjisi vardır. Elektrik ve manyetik alan gibi başka bir dış etki yoksa sistemin toplam enerjisi potansiyel ve kinetik enerjilerin toplamına eşittir. Atomlarda bu enerji öteleme ve elektronik, moleküllerde ise öteleme, dönme, titreşim ve elektronik olarak kısımlara ayrılabilir. Bunlardan öteleme enerjisi sistemin kütle merkezi esas alınarak uzayda bütünüyle yaptığı hareketten doğan kinetik enerji olup spektroskopi bakımından önemli değildir; çünkü öteleme enerjisi kesiksiz olarak değişmekte, yani sisteme istenildiği kadar küçük enerji aktarılabilir veya geri alınabilir.

Diğer enerji türleri ancak kesikli bir şekilde değişmektedir ve her enerji seviyesi sistemin bir spektroskopik haline karşılık gelmektedir. Seviyeler arasındaki enerji farkları elektroniklerde en fazla dönmelerde en azdır. Hatta her elektronik seviyede çok sayıda titreşim, her titreşim seviyesinde de çok sayıda dönme enerji seviyesi bulunmaktadır.

| Spektral Bölgeler | Spin Değişimi   |  | Yönelim Değişimi  | Konfigürasyon Değişimi  | Elektron Dağılımı Değişimi   |  | Nükleer Konfigürasyon Değişimi   |
|-------------------|---|--|---|---|--|--|--|
|                   | Radyo Frekansı  |  | Mikrodalga  | Infrared (IR)   | Görünür ve Morötesi (UV)   | X-ışını  | $\gamma$ -ışını  |
|                   | NMR   | ESR  |   |   |  |  |  |
|                   |                          |                                       |    |    |   |   |   |
|                   | $10^{-4}$   | $10^{-2}$  | 1   | 100   | $10^4$   | $10^6$   | $10^8$   |
|                   | 10 m  | 100 cm   | 1 cm  | 100 $\mu$ m   | 1 $\mu$ m  | 10 nm  | 100 pm   |
|                   | $3 \times 10^6$   | $3 \times 10^8$  | $3 \times 10^{10}$  | $3 \times 10^{12}$  | $3 \times 10^{14}$   | $3 \times 10^{16}$   | $3 \times 10^{18}$   |
|                   | $10^{-3}$   | $10^{-1}$  | 10  | $10^3$  | $10^5$   | $10^7$   | $10^9$   |
| Geçişler          | Nükleer spin (manyetik alanda)  |  | Dönme; Elektron spin (manyetik alanda)  | Titreşim  | Dış tabaka elektronları  | İç tabaka elektronları   | Çekirdek   |
|                   | Elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni ile çekirdek spininin manyetik momentinin etkileşmesidir. | Elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni ile elektron spinlerinin toplam manyetik momentlerinin etkileşmesidir. | İki atomlu bir molekül göz önüne alındığında molekülün dipol momenti varsa elektromanyetik ışınının elektrik alanı ile etkileşerek alan yönünde dönmeye zorlanır. | Elektromanyetik ışınının elektrik alan bileşeni ile molekülün dipol momenti etkileşir ve molekül uyarılmış duruma geçer. Bu bölgede etkileşmeye bağlı olarak, moleküllerin bağ titreşimleri, açı bükülmeleri incelenir. | Bu bölgede elektromanyetik dalga atomlarda ya da moleküllerde değerlik elektronları ile etkileşerek yer değiştirmelere yol açabilir. Bu bölgede ışınlar moleküler titreşimlere yol açmaz sadece değerlik elektronları arasındadır. | Yüksek enerjili ışınlar olup etkileşimde moleküllerin iç kabuklarındaki elektronların koparılmasına bağlı olarak atomik düzlemlerden saçılmalar incelenir. | $\gamma$ -ışınları yüksek enerjili olup, doğrudan atom çekirdeği ile etkileşir ve çekirdek uyarılmış duruma geçer. Tekrar kararlı duruma dönerken $\gamma$ -ışını yayılır. |

Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Atom veya moleküllerin elektron veya çekirdekleri kuvvetli manyetik alan etkisinde bırakıldığı zaman yukarıda bahsedilen enerji seviyeleri yarılmakta ve yeni enerji seviyeleri oluşmaktadır. Yarılmış seviyeler arasındaki enerji farkları küçük olduğu için soğurulan ışınımın da frekansları düşük veya dalgaboyları uzundur. Örneğin, çekirdekler için 10 – 200 MHz'lik radyo dalgaları, elektronlar için de 1000 – 25000 MHz'lik mikrodalgalar kullanılmaktadır. Manyetik alanda çekirdeklerin ışınım soğurmasını inceleyen spektroskopiye NMR (Nuclear Magnetic Resonance - Nükleer manyetik rezonans), elektronların soğurmasını inceleyen spektroskopi dalına da ESR (Electron Spin Resonance - Elektron spin rezonans) denir (Şekil 2.3).

#### **2.4.1. Kuantum kimyasında temel kavramlar**

Günümüzde kuramsal olarak maddenin yapı ve özellikleri kuantum fiziği ile aydınlatılmaktadır. Kuantum fiziğinin kimyasal problemlere uygulanış şekline de kuantum kimyası denilmektedir.

Kuantum kimyasında incelenen sistem genellikle bir atom veya molekül veya bunların etkileşmekte olan birkaç tanesidir. Yani çözücü gibi çevre etkileri göz önünde bulundurulmaz. Her sistemin özelliği o sistemi oluşturan çekirdek ve elektronların yer ve spin koordinatları ile zamanın değişken olarak kullanıldığı bir fonksiyon ile belirlenir. Eğer sistemin özellikleri zamanla değişmiyorsa, yani sistem kararlıysa, zaman kısmı ayrılarak sadece uzay ve spin koordinatlarını içeren bir fonksiyon kullanılır ki buna hal fonksiyonu adı verilir. Hal fonksiyonları gerçel veya kompleks olabilir. Sistemin ölçülebilen özelliklerini belirleyen hal fonksiyonlarının karesi de o sistemin verilen değişkenlerin tarif ettiği noktada bulunabilme olasılığını verir.

Kuantum fiziğinde, ölçülebilen her özelliğe işlemci (operatör) adı verilen, matematiksel bir ifade karşılık gelir. Optik spektroskopi bakımından en önemli ölçülebilen özellik enerji değerleridir. Bir sistemin enerjisini belirleyen matematik ifade Hamiltoniyen işlemcisi ile gösterilir.

Spektroskopik ölçümede çok sayıda foton çok sayıda atom veya molekülle etkileşir. Tabii bu sistemler uzayın farklı yerindedir. Bu farklı sistemlerdeki ölçümlerin her biri

(veya bir tek sistemin aynı hali için yapılan ölçmeler) aynı değeri veriyorsa, o sistem öz haldedir denir.

Enerji özdeğer ölçmeleri matematiksel olarak,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.17)$$

şeklinde 1926 yılında onu ilk kez yazan Avusturya'lı fizikçinin adıyla anılan Schrödinger denklemi ile gösterilir. Schrödinger de bizim gibi bu denklemin neden doğru olduğunu açıklayamıyordu, sadece akla uygun olduğunu ve sonuçlarının deneyle test edilmesi gerektiğini söylüyordu. Bu test uzun yıllardır yapılmaktadır. Schrödinger'in kendisi bu denklemin hidrojen atomu enerji düzeylerini doğru olarak verebildiğini gösterdi. Günümüzde, Schrödinger denkleminin göreceli olmayan kuantum fiziğinin temeli olduğu kabul edilmektedir.

Hamiltoniyen işlemcisi diferansiyel bir işlemci olduğu için, bu denklem de diferansiyel bir denklemdir. Sistemin enerji özallerini temsil eden fonksiyonlar Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilir; fakat bütün çözümler kabul edilemez. Ancak, sınır şartları adı verilen bazı şartlara uyan fonksiyonlar kabul edilebilir çözümleri oluştururlar. Örnek olarak bir atomu alırsak, atomun iyonlaşmadan kalabilmesi için elektronların çekirdeğe sonsuz uzaklıkta bulunabilme olasılığının sıfır olması gerekir. Bu ise dalga fonksiyonunun sıfır olması demektir. Ayrıca sürekli, belirli ve tek değerli fonksiyonlar çözüm olarak kabul edilebilir. İşte sınır şartları dediğimiz bu şartlar, özhalin ve özdeğerin kuantum sayısı adı verilen bazı parametrelerle ifadesine sebep olmaktadır. Maddedeki enerji seviyelerinin, kuramsal olarak, kuantlı bulunuşu da bundan ileri gelmektedir.

#### 2.4.2. Schrödinger denkleminin çözümleri

Kararlı bir sisteme ait dalga fonksiyonları ile enerji değerleri, Schrödinger denkleminin kabul edilebilir çözümlerinden elde edilebilmektedir; fakat çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Bunun için yaklaşık yöntemler denenmiştir. Bunlardan birinde sistemi temsil

edebileceğine inanılan dalga fonksiyonu çeşitli parametrelere bağlı olarak ifade edilmiştir. Bu fonksiyon sistemin öz haline karşılık gelmediğinden enerji için ortalama değer bulmak gerekmiştir. Parametreler değiştirilerek, en kararlı hale ait, en düşük enerjiyi verecek dalga fonksiyonu elde edilmiştir.

İkinci yolda ise sistemi en iyi temsil edebilecek ve tam çözümü yapılabilen bir model seçilmiş ve gerçek sistem bunun tedirgin edilmiş bir hali olarak düşünülmüştür. Gerçek sistemin enerjisi, model sistemin dalga fonksiyonu kullanılarak, gerçek Hamiltoniyenin ortalama değeri alınarak bulunmaktadır. Böylece bulunan model sistemin enerjisine yapılan katkıya birinci dereceden pertürbasyon enerjisi denilmiştir.

Yukarıdaki yöntemlerden birincisine varyasyon yöntemi diğerine ise pertürbasyon yöntemi adı verilir. Atom ve moleküllerin elektronik yapılarının bulunmasında genellikle varyasyon yöntemi, titreşim, dönme, NMR, ESR spektroskopilerinin açıklanmasında da pertürbasyon yöntemi kullanılmaktadır. Hatta bazı hallerde sadece modellerle yetinilmiştir. Örneğin moleküllerin titreşimleri harmonik osilatör, dönmesi katı döneç ve konjuge polienlerin elektronik yapısı ise kutudaki tanecik modelleri ile açıklanabilmektedir.

Schrödinger denkleminin tam çözümünün yapılabildiği hidrojen atomu ve benzeri iyonlar sisteminde  $+Ze$  yüklü bir çekirdek ve  $-e$  yüklü bir elektron vardır. Çekirdekle elektronun kinetik enerjileri toplam kinetik enerjiyi, çekirdekle elektron arasındaki Coulomb etkileşme potansiyeli de toplam potansiyeli verir. Ötelenme enerjisinin ayrılması koordinat merkezi olarak kütle merkezi seçilirse mümkün olmaktadır. Geriye kalan kinetik enerji ise, kütlesi indirgenmiş kütle  $\mu$  'ye eşit bir taneciğin kinetik enerjisine eşit çıkmaktadır. Çekirdeğin kütlesine  $m_\zeta$ , elektronun kütlesine  $m_e$  dersek indirgenmiş kütle

$$\mu = m_\zeta m_e / (m_\zeta + m_e) \quad (2.18)$$

'dir. Hidrojen atomuna ait Hamiltoniyenin kullanılmasıyla bulunan Schrödinger denkleminin tam çözümlerinin kuantum kimyasal olarak geçerli olabilmesi için



sürekli, tek değerli, her yerde belirli ve karesinin integrali alınabilir, yani uygun fonksiyon olması gerekir. Ayrıca sistemin kararlı olması yani iyonlaşmaması için de elektronun çekirdeğe sonsuz uzaklıkta bulunma olasılığı sıfır olmalıdır. İşte bu sınır şartları kabul edilebilir enerji özdeğerleri ile özfonksiyonların bazı parametrelerle ifadesine sebep olmaktadır. Bu parametrelere kuantum sayısı denilmektedir. Bulunan enerji ifadesi,

$$E_n = \frac{-2\mu e^4 Z^2}{\hbar^2 n^2} \quad (2.19)$$

sadece  $n$  kuantum sayısını içerdiği halde, özfonksiyonlar  $n > l \geq 0$  ve  $l \geq |m_l| \geq 0$  bağıntılarını sağlayan  $l$  ve  $m_l$  kuantum sayılarına da bağlıdır. Bu fonksiyonlar, Bohr atom modelindeki yörüngelerden ayırt etmek için, yörüнгеye benzer şey anlamına gelen orbital diye adlandırılmaktadır. Görüldüğü gibi hidrojen atomu ve benzeri iyonlarda,  $n$  kuantum sayısı ile belirlenen, her enerji seviyesi  $n$  tane  $l$  ve her  $l$  için  $2l + 1$  defa olmak üzere toplam  $n$  defa yozlaşmıştır.

Her orbital parametrik olarak bağlı olduğu kuantum sayılarına göre adlandırılmaktadır. Bu adlandırmada baş kuantum sayısı  $n$  rakam olarak verilir. Yörüңge açısıl momentum kuantum sayısı  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  değerlerine karşılık gelen  $s, p, d, f, \dots$  ile, yörüңge manyetik kuantum sayısı  $m_l$  ise işaret dahil edilerek  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 'den biri ile veya  $x, y, z$  gibi doğrultu belirterek gösterilir. Örneğin, hidrojen atomu taban durumu ( $n = 1$  için ancak  $l = 0$  olabilir)  $1s$ , birinci uyarılmış düzey ( $n = 2$  için  $l$  sayısı 0 veya 1 gibi iki değer alabilir)  $2s$  veya  $2p$  olur.

Paul Dirac 1928 yılında bağıl kuantum kuramı ile hidrojen atomu için Schrödinger denklemini ifade etmiştir. Burada uzay değişkenlerinden başka, zaman da değişken olarak kullanıldığı için, dördüncü bir serbestlik derecesi vardır. Dolayısıyla hidrojen atomu için dört tane kuantum sayısı bulunmuştur:  $n, l, m_l$  ve  $m_s$ .

Modern kuantum kuramının geliştirilmeye başlandığı sıralarda, 1925 yılında, Wolfgang Pauli dışarlama ilkesini ortaya atmıştır. Bu ilkeye göre: Bir sistemdeki

herhangi iki elektronun spin dahil, dört kuantum sayısı birbirinin aynı olamaz. Bugün bu ilke daha da genişletilerek anti simetri ilkesi şeklinde ifade edilmektedir.

### 2.4.3. Orbital yaklaşımı

Çok elektronlu sistemlere ait Schrödinger denkleminin tam çözümünün yapılamaması dolayısıyla yapılan yaklaşımlardan bir tanesi orbital yaklaşımıdır. Orbital hidrojene benzeyen iyon için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen fonksiyona verilen addır. İkinci bir elektronun gelmesi birinci elektronu tedirgin edeceği için onu temsil eden fonksiyon da farklı olacaktır. Ayrıca birinci elektronun varlığı da ikinci elektronu etkileyecektir. Yine de bir yaklaştırma olarak elektronlar arasındaki etkileşmenin küçük olduğu ve bütün sisteme ait hal fonksiyonunun orbitaller yardımıyla kurulabileceği varsayılabilir. Bu orbitallerin içeriği bazı parametreler değişim yöntemi uygulanarak iyileştirilir ve en düşük ortalama enerji değeri bulunabilir; fakat bu şekliyle orbital yaklaşımında elektronların hangi orbitallere dağıtılacağı dahi bilinmemektedir. Amaç en düşük enerjiyi bulmak ise, akla ilk gelen, bütün elektronların en düşük enerjili orbital olan  $1s$ 'ye yerleştirilmesidir. Oysa 1924 yılında Edmund Clifton Stoner tarafından yapılan X-ışınları denemeleri  $s$  orbitallerinde en fazla 2,  $p$  orbitallerinde en fazla 6,  $d$  orbitallerinde de en fazla 10 elektron bulunabileceğini göstermiştir [28]. Bugün bildiğimiz bu durum: Her  $l$  orbitalinde en fazla  $2(2l+1)$  tane elektron bulunabilir diye özetlenebilir. Her  $l$  için  $(2l+1) m_l$  değeri olduğuna göre, her  $m_l$  orbitalinde en fazla iki tane elektron bulunabilir. Pauli dışarlama ilkesine göre bu elektronlardan biri  $\alpha$  spinli ( $m_s = 1/2h$ ) diğeri  $\beta$  spinli ( $m_s = -1/2h$ ) olmalıdır. Çok elektronlu atomlarda elektronların dağılımı incelenirken bu şartlar göz önünde bulundurulmalıdır.

Her orbitaldeki elektron sayısını orbital işaretinin üzerine yazarak, orbital adlarının yanyana dizilmesinden elde edilen gösterime konfigürasyon denir. Örneğin altı elektronlu bir sistemde  $1s^22s^22p^2$ ,  $1s^22s2p^3$ ,  $1s^22p^4$ ,  $1s2s^22p^3$  gibi konfigürasyonlarından söz edilir. Yoksa elektronlar, hep birbirinin aynı olduğu için, etiketlenemez ve hangi elektronun hangi orbitalde olduğu söylenemez. Buna rağmen

kolaylık olsun diye, elektronlar buldukları orbitalin adıyla anılırlar. Böylece 1s elektronu 2s enerji seviyesine uyarılmışsa, artık bu elektron 2s elektronudur.

Son zamanlarda, atomun kabuklu yapısı kavramı biraz değişikliğe uğramıştır. Hem eskiden olduğu gibi baş kuantum sayısına göre kabuklardan, hem de eskiden ikincil kabuk denilen  $l$  değerlerine bağlı kabuklardan söz edilmektedir. Modern kuantum kuramının orbital yöntemlerinde kabuk deyimi eski ikincil kabuğun yerini almıştır. Örneğin herhangi bir konfigürasyonda orbitaldeki elektron sayısı  $2(2l+1)$  ise o kabuğa kapalı kabuk, aksi halde açık kabuk denir. Buna göre  $1s^2$ ,  $1s^2 2s^2$  veya  $1s^2 2s^2 2p^6$  kapalı kabuklu sistemleri  $1s^2 2s 2p^3$ 'de iki tane açık kabuk içeren bir sistemi gösterir.

#### 2.4.4. Atomların vektör modeli, Russell-Saunders eşlenmesi ve terim sembolleri

Yaklaşık bir gösterim olan konfigürasyon sistemin enerjisi dolayısıyla spektroskopik hali hakkında tam bir bilgi vermez. Özellikle açık kabuk içeren sistemlerde elektronların kaç tanesinin  $\alpha$ , kaç tanesinin  $\beta$  spinli olduğu bilinmediği ve hatta bu bilirse dahi aynı konfigürasyona birden fazla spektroskopik hal karşı geldiği için, sadece konfigürasyonu bilmek spektroskopik bakımdan yeterli değildir.

Spektroskopi bilimi ile ilgilenenler için alınan bir spektrumun açıklanması önemlidir. Bunun için de henüz modern kuantum kuramı geliştirilmeden, yapılan bazı gözlemlere dayalı, ampirik kurallar önerilmiştir. Bu şekilde alkali metaller, bakır, gümüş gibi atomların spektrumları merkezi alan içinde hareket eden tek bir elektronun özellikleri ile açıklanabilmiştir. Diğer elementlerdeki elektronların birbirlerini bir dönme momenti ile etkileyerek küresel simetriyi bozdukları iddia edilmiştir.

Daha sonraları spektrumları daha iyi açıklayabilmek için, Zeeman olayında ortaya atılan iç kuantum sayısı  $j$ 'ye karşılık gelen,  $\vec{J}$  vektörünün gerçekte  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  gibi iki vektörün etkileşerek eşlenmesinden oluştuğu önerilmiştir. Buna göre, belirli  $L$  ve  $S$  kuantum sayıları için  $J$  kuantum sayısının  $(L-S)$ 'den  $(L+S)$ 'nin mutlak değerine kadar birer birer artan değerleri alabileceği kabul edilmiştir.

Spektroskopi bilimi ile ilgilenenler  $L$  kuantum sayısı ile bir elektronun açısai momentum kuantum sayısı  $l$  arasında bir paralellik göstererek  $L$ 'nin sıfırdan itibaren tamsayı değerler aldığını önermişler ve sıfırdan başlayarak  $L$ 'nin değerlerine  $S$ ,  $P$ ,  $D$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $H$ ,  $I$  adlarını vermişlerdir. Bir spektroskopik hali belirleyen ve terim sembolü adı verilen terimi  $J$  ve  $S$  kuantum sayılarını da kullanarak  $^{(2S+1)}L_J$  şeklinde göstermeye başlamışlardır. Örneğin  $S = 1$  ve  $L = 2$  ise  $J = 3, 2, 1$  değerlerini aldığı için bu hallere karşılık  $^3D_3$ ,  $^3D_2$  ve  $^3D_1$  gösterimleri kullanılmıştır. Bugün  $(2S + 1)$  değerine spin çok katlılığı veya çoğu zaman katlılık denir.

1925 yılında Henry Norris Russell ve Frederick Albert Saunders Ca atomunun spektrumunu açıklarken  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  vektörlerinin, elektronların yörünge açısai momentum vektörü  $\vec{l}_i$ 'lerin ( $i$ . elektron için) ve spin vektörleri  $\vec{s}_i$ 'lerin kendi aralarında toplanmasıyla elde edilebileceklerini öne sürdüler [29].

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2.20)$$

Bugün bu işleme Russel-Saunders veya  $L-S$  eşlenmesi adı verilir. Russel-Saunders eşlenmesine göre orbital açısai momentumu  $l_1 + l_2$ 'den  $|l_1 - l_2|$ 'ye kadar değerler alır.

Üç veya daha fazla elektron halinde  $\vec{L}$  vektörünün bulunması adım adım yapılır. Önce en sıkı bağlı olan ikisi eşlendirilir. Elde edilen değerlerin her biri diğer elektronlarla sırayla eşlendirilerek sonuca varılır.

$\vec{S}$  vektörü de, açısai momentumda olduğu gibi, elektronların spinlerinin eşlenmesi ile elde edilir. İki elektron için  $S = 1/2 + 1/2 = 1$  ve  $S = 1/2 - 1/2 = 0$  değerleri bulunur. Üçüncü elektron  $S = 1$  ile eşlendiğinde  $3/2$  ve  $1/2$  değerlerini,  $S = 0$  ile eşlendiğinde ise  $1/2$  değerlerini alır. Bu eşlenme sonucunda 3 elektronlu bir sistemin,  $2S + 1 = 4$  veya 2 olduğu için, bir tane dörütlü (quadruplet), iki tane de ikili (doublet) halde bulunabileceği görülür.

### 2.4.5. Molekül orbitalleri ve molekül terim sembolleri

En basit molekül sistemi olan  $H_2^+$  molekül iyonu için Schrödinger denkleminin tam çözümü çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak bulunmaktadır. En düşük enerji seviyesi denge durumuna karşılık gelmektedir. Atomlara benzer şekilde  $H_2^+$  sistemi için bulunan fonksiyonlara da molekül orbitali denilmiştir. Küresel simetri kaybolduğu için  $n$  ve  $l$ 'ye karşılık birer kuantum sayısı yoktur. Çekirdekleri birleştiren eksenin özel durumu dolayısıyla  $m_l$ 'ye karşılık gelen bir kuantum sayısı vardır. Bunun 0, 1, 2 vs. değerlerine  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  vs. adları verilmektedir. Ayrıca molekülde bir simetri merkezi olduğu için koordinatlar işaret değiştirdiği zaman orbitallerin ya aynı kalması ya da işaret değiştirmesi gerekmektedir. Aynı kalanlara çift (gerade), işaret değiştirene de tek (ungerade) denilmekte ve bu durum  $g$  ve  $u$  şeklinde gösterilmektedir:  $\sigma_g$ ,  $\sigma_u$ ,  $\pi_g$ ,  $\pi_u$  gibi. Aynı simetriye sahip (örneğin  $\sigma_g$  gibi) birden fazla orbital olduğu zaman bunlar en düşük enerji seviyesinden başlayarak numaralandırılmaktadır:  $1\sigma_g$ ,  $2\sigma_u$  gibi. Orbital kavramının moleküllere de genişletilmesi için molekül orbitallerinin atom orbitallerinin doğrusal bileşimi (LCAO-MO – Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals) şeklinde ifade etmek gerekmiştir. Örneğin  $1\sigma_g$  her atoma ait birer  $1s$  orbitalinin toplanması,  $1\sigma_u$  ise çıkarılması ile oluşturulmaktadır. Bunlardan  $1\sigma_g$ 'nin enerji seviyesi  $1s$ 'den daha düşük olduğu için bağ yapan (bonding),  $1\sigma_u$  ise daha yüksek olduğu için bağa karşı (antibonding) adını alır.

Eş çekirdekli iki atomlu sistemlerde  $H_2^+$ 'de olduğu gibi kurulabilir. Atomlarda olduğu gibi elektron konumu da  $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4 \dots$  vs. şeklinde gösterilir. Farklı çekirdekli iki atomlu sistemlerde simetri merkezi olmadığı için  $g$  ve  $u$  kullanılmaz. Bunun yerine bağa karşılığı belirtmek için \* kullanılır. Örnek olarak  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  gibi...

Çok atomlu molekülde daha farklı bir durum ortaya çıkmakla beraber molekül orbitallerinin adlandırılmasında hala molekül simetrisinden yararlanılır. Molekülde özdeşlik (E), dönme eksenini ( $C_n$ ), simetri düzlemi ( $\sigma$ ), simetri merkezi (i) ve dönme-

yansıma eksenini ( $S_n$ ) olmak üzere beş tür simetri elemanı vardır. Bu elemanlara göre yapılan işlemlere simetri işlemleri denir. Simetri elemanları ve simetri işlemlerine göre moleküller başlıca 32 gruba ayrılabilir. Bu gruplara karşılık gelen karakter tabloları da oluşturulmuştur. LCAO-MO'lar moleküle ait gruptaki simetri işlemlerine tabi tutulunca ya işaret değiştirmekte, ya işareti aynı kalmakta ya da başka molekül orbitalleri ile karışmaktadır. Sadece ikisi karışıyorsa ikili yozlaşmış, üçü karışıyorsa üçlü yozlaşmış, hiç karışmıyorsa yozlaşmamış denir ve bunlar sırasıyla (e), (t) ve (a veya b) diye etiketlenir.

Moleküllerde de her elektron konfigürasyonuna karşılık gelen bir veya birden fazla spektroskopik hal vardır. Elektronların spin eşlenmesi atomlarda olduğu gibi yapılır ve  $2S + 1$  'e çok katlılık denir. Doğrusal moleküllerde işgal edilmiş her orbitale ait  $m$  değerlerinin toplanması ile bulunan  $\Lambda$  değerlerinin 0, 1, 2 oluşuna göre  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  vs. hallerinden bahsedilir. Doğrusal olmayan moleküllerde molekülün ait olduğu gruba ait karakter tablosu yardımı ile bulunan gösterim kullanılır. Bunlar ise A, B, E, T vs.'dir. O halde bir molekülün terim sembolü kabaca  $^1\Sigma$ ,  $^3\Pi$ ,  $^1A$ ,  $^3B$  vs.'dir.

#### 2.4.6. Enerji seviyeleri ve geçişler

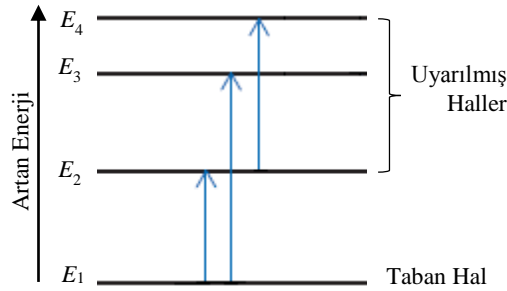
Atom ve moleküllerde iki tür enerji seviye veya düzeyini birbirinden ayırmak gerekir. Bunlardan birincisi orbital enerji seviyesidir. Bunlar o orbitalin elektronlarca işgal edilip edilmediğine göre değişik değere sahiptir. Kalitatif tartışmalarda bu durum göz önünde bulundurulmaz. Sanki enerji seviyeleri sabitmiş gibi alınır ve elektron bir orbitalden diğerine veya bir seviyeden diğerine geçiş yaptı denir. Bu geçişler bir okla gösterilir:  $1s \rightarrow 2p$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri gibi.

Gerçekte bu tür geçişler sistemin halini bütünü ile değiştirir. Her elektron konfigürasyonuna bir veya birden fazla spektroskopik enerji seviyesi (terim sembolü) karşılık geldiği için geçişler bir spektroskopik seviyeden diğerine olur. Bu durumda yüksek enerjili hal önce düşük enerjili hal daha sonra yazılır. Okun yönü  $\leftarrow$  ise soğurma,  $\rightarrow$  ise yayma demektir.  $H_2$  molekülünün soğurma spektrumundan örneklerle bu durum şöyle açıklanabilir:

|  |                                 |                |
|--|---------------------------------|----------------|
| Bir halden öbürüne geçiş   | Elektron geçişi                 |                |
| ${}^3\Sigma_u(\sigma_g\sigma_u) \leftarrow {}^1\Sigma_g(\sigma_g^2)$ | $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ |                |
| ${}^1\Sigma_u(\sigma_g\sigma_u) \leftarrow {}^1\Sigma_g(\sigma_g^2)$ | $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ |                |
| ${}^1\Sigma_g(\sigma_u^2) \leftarrow {}^1\Sigma_g(\sigma_g^2)$       | $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ | (iki elektron) |

Görüldüğü gibi aynı elektron geçişine farklı hal geçişleri karşılık gelebilmektedir. Yine de hal geçişlerinden birincisi spin yasaklanmış, üçüncüsü de çok elektron geçişi olduğu için  ${}^1\Sigma_u(\sigma_g\sigma_u) \leftarrow {}^1\Sigma_g(\sigma_g^2)$ ,  ${}^1\Sigma_u \leftarrow {}^1\Sigma_g$  ve  $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$  kabaca aynı geçişi ifade etmekte kullanılır.

Bir sistemin sahip olduğu en düşük enerji seviyeli haline taban hal diğerlerine de uyarılmış hal denir. Sistemin enerjisindeki değişiklik ancak bir halden diğerine geçişle mümkün olmaktadır. Bu geçiş taban halden uyarılmış hale olduğu gibi, uyarılmış halden taban hale veya uyarılmış haller arasında da olabilmektedir. Geçişler şematik olarak yatay çizgilerle belirlenen enerji seviyeleri arasına çizilen oklarla belirlenir. Şekil 2.4’de hayali bir atomun enerji seviyeleri ve taban halden uyarılmış hale geçişler gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Hayali bir atomun enerji seviyeleri ve bazı geçişler.

## 2.5. Çok Sayıda Aton veya Molekülün Enerji Dağılımı

$k$  Boltzmann sabiti ve  $T$  mutlak sıcaklık olmak üzere, enerji seviyeleri arasındaki farklar  $kT$  mertebesinde ise, bir makroskopik numunedeki atom veya moleküller ısı enerjisi ile kolaylıkla uyarılabilirler. Buradaki Boltzmann sabitinin değeri  $1.381 \times 10^{-23}$  J/K ( $1.381 \times 10^{-16}$  erg/K)’dir. Makroskopik numuneden kasıt ise günlük laboratuvarımızda kullandığımız miktardır. Isıtmakla bu numunenin içindeki bazı

atom veya molekül uyarılmış hale geçecektir. Bazen bir tek sistem birden fazla geçiş yaptığı halde başkaları da taban halde kalabilir. Her seviyede bulunan atomların sayısı Boltzmann istatistiği ile belirlenir.

Bir sistemin herhangi bir spektroskopik haline  $i$ , bu halin enerjisine de  $E_i$  dersek,  $T$  sıcaklığında  $E_i$  enerjisine sahip sistemlerin sayısı ( $N_i$ ) Boltzmann dağılım kuralına göre  $\exp(-E_i/kT)$  ile orantılıdır. O halde  $i$ . ve  $j$ . seviyelerdeki atom veya molekül sayılarının oranı

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i-E_j)/kT} \quad (2.21)$$

bağıntısı ile verilir. Özel olarak uyarılmış haller taban haldeki sistem sayısı ile karşılaştırılıyorsa,

$$N_i = N_0 e^{-(E_i-E_0)/kT} \quad (2.22)$$

kullanılır. Ayrıca atom ve moleküller birbirleriyle Van der Waals kuvvetleriyle de etkileşirler. Bu etkileşme enerjileri de ısı enerjisi mertebesinde olup maddenin makroskopik hallerini belirleyen (katı, sıvı, gaz) fazlarının sıcaklığa bağımlılığı bundan ileri gelir. Moleküller arası etkileşme moleküllerin kendi enerjilerini de çok az miktarda etkilemektedir.

## 2.6. Işınmın Madde İle Etkileşmesi

Işınmın madde ile etkileşmesini şematik olarak  $h\nu + M \rightarrow h\nu' + M'$  şeklinde gösterilebilir. Burada  $h\nu$  fotonu,  $M$ 'de atom veya molekülü göstermektedir. Eğer  $\nu$  ve  $\nu'$  frekansları birbirine eşitse maddenin spektroskopik hali değişmemiştir. Gerçekte maddenin makroskopik hali göz önünde bulundurulursa, ışınımın dalga boyunun (veya hızının) ortama bağıllığı dolayısıyla kırılma indisinin değişmesi bazı olaylara sebep olabilmektedir. Örneğin kırılma, yansıma, kırınım veya dağılma; fakat



bunlar konumuz dışında kalmaktadır. Ancak deneysel spektroskopide yapılırken bu olayların göz önünde bulundurulması gerekir.

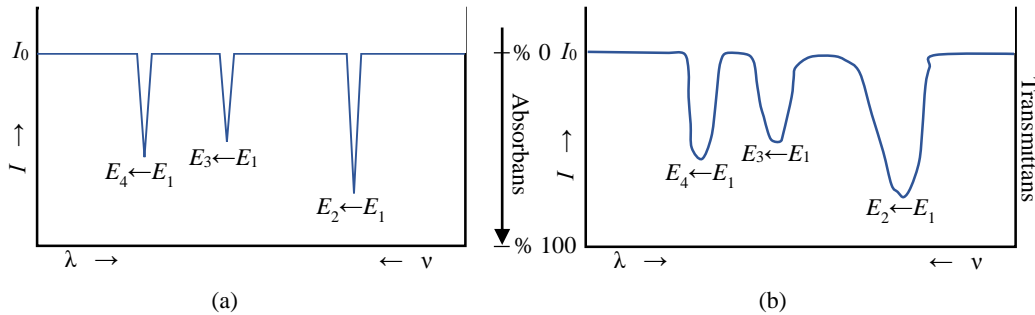
$\nu$  ve  $\nu'$  frekansları birbirinden farklı; fakat her ikisi de sıfırdan farklı ise, fotonun enerjisi ve maddenin spektroskopik hali değişmiştir. Buna saçılma adı verilir ve Raman spektroskopisi buna bir örnektir.

$\nu \neq 0$  ve  $\nu' = 0$  ise, foton enerjisini tamamen maddeye aktarmış ve kendisi yok olmuştur. Madde daha uyarılmış bir hale geçmiştir. Bu olaya soğurma denir.

$\nu = 0$  ve  $\nu' \neq 0$  ise, madde uyarılmış bir halden daha aşağı bir enerji seviyesine geçerken yeni bir foton oluşmasına sebep olmuştur. Buna salınım (emisyon) adı verilir.

Makroskopik seviyede soğurma gelen ışının şiddetinin etkileşmeden sonraki değişimi ile ölçülür. Sistemin iki enerji seviyesine  $E_1$  ve  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ) dersek,  $E_1$ 'den  $E_2$ 'ye geçiş  $h\nu + E_1 = E_2$  veya  $h\nu = E_2 - E_1$  şeklinde gösterilebileceği için, ışının enerjisi seviyeler arasındaki farka eşitse, bir soğurma görülecektir.

Etkileşmeden sonraki ışının şiddeti dalgaboyuna (veya frekansa) karşı grafiğe geçirilirse, örneğin Şekil 2.4'deki geçişler için, Şekil 2.5.(a)'daki spektrum elde edilir: Genellikle ışının şiddeti yerine soğurulan enerji dalgaboyuna karşı grafiğe geçirilir. Örneğimiz için bu Şekil 2.5.(b)'deki gibi bir eğri verir.



Şekil 2.5. (a) Model atomumuzdaki geçişlerin spektrumu, (b) Aynı spektrumda bant genişlemesi.

Burada bazı sebepler dolayısıyla soğurma tek dalgaboyunda değil de belirli bir dalgaboyu aralığında oluşmaktadır. Dolayısıyla spektrum çizgiler halinde değil bant adı verilen ve Şekil 2.5.(b)'de gösterildiği gibi olmaktadır.

Deneysel olarak genellikle çözeltilerle çalışılmaktadır. Çözeltideki atom veya moleküllerin soğurmasını gözleyebilmek için çözücünün aynı dalgaboyunda bir soğurma yapmaması gerekir. Işınımın başlangıçtaki şiddeti  $I_0$ , numuneden geçtikten sonraki şiddeti  $I$  ise  $I/I_0$  oranına transmittans denilmekte ve  $T$  ile gösterilmektedir. Transmittans genellikle % olarak ifade edilmektedir.  $-\text{Log}T$ 'ye ise absorptans adı verilmekte ve  $A$  ile gösterilmektedir. Absorptansa yaygın olarak optik yoğunluk veya sönme de denilmektedir.

Beer-Lambert kanununa göre absorptans çözeltinin konsantrasyonu,  $c$ , ve çözeltinin içinde bulunduğu hücrenin boyu,  $b$ , ile orantılıdır.

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon bc \quad (2.23)$$

Buradaki orantı katsayısına ( $\epsilon$ ) soğurma katsayısı adı verilir. Görüldüğü gibi verilen bir konsantrasyon ve sabit bir hücre için absorptansı veya soğurma katsayısını dalgaboyuna karşı grafiğe geçirmek aynı eğriyi verecektir. Bir bantın maksimum olduğu değer atom veya moleküldeki bir geçişe karşılık olan dalgaboyu veya frekansta olacaktır. Örneğin  $l$  halinden  $m$  haline geçişin frekansına  $\nu_{lm}$  dersek maksimum soğurma katsayısı bu frekansa karşılık gelen dalgaboyunda olacaktır. Daha sağlıklı olarak sonuçlar bütün bant üzerinden integral alınarak verilir. Bantın altındaki alana eşit olan bu yeni katsayıya integre edilmiş soğurma katsayısı veya basitçe bant şiddeti denir. Bant şiddetinin kuramsal olarak bulunmuş ifadesi

$$A_{lm} = \frac{8\pi^3 N_A}{3000hc} \bar{\nu}_{lm} |\mu_{lm}|^2 \quad (2.24)$$

'dir. Burada  $N_A$  Avagadro sayısı,  $h$  Planck sabiti,  $c$  ışık hızı,  $\nu_{lm}$   $l$  ve  $m$  halleri arasındaki geçiş frekansı,  $|\mu_{lm}|$ 'de  $l$  ve  $m$  hallerine ait bir integral olup dipol geçiş momenti adını alır. Görüldüğü gibi belirli bir geçiş için bant şiddeti geçiş momentinin karesi ile orantılıdır. Dolayısıyla belirli bir geçişe karşılık gelen dalgaboyunda bir bant gözlenebilmesi yani o dalgaboyundaki bant şiddetinin sıfırdan farklı olması ancak geçiş momenti sıfırdan farklı ise mümkündür. Aksi halde, geçiş momenti sıfır ise, geçiş olmayacak ve o dalgaboyunda bir soğurma gözlenmeyecektir. İşte, kuramsal olarak, her sistem için geçiş momentini sıfırdan farklı yapacak şartlar aranmış ve kurallar halinde verilmiştir. Bu kurallara seçicilik kuralları adı verilir.

## 2.7. Bazı Sistemler İçin Seçicilik Kuralları

Bir sistemin  $l$  halinin fonksiyonu  $\psi_l$  ve  $m$  halinin fonksiyonu da  $\psi_m$  ise dipol geçiş momenti

$$\mu_{lm} = \int \psi_l^* \bar{\mu} \psi_m d\tau \quad (2.25)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada  $\mu$  elektrik dipol momenti  $d\tau$  ise hacim elemanıdır. Görüldüğü gibi sistemde daimi veya indüklenmiş bir dipol momenti yoksa geçiş mümkün olamaz; çünkü geçiş momenti sıfır olacaktır. Ayrıca iki halin spinleri farklı ise spin üzerinden alınan integral geçiş momentini sıfır yapar. Dolayısıyla "Farklı spinler arasında geçiş yasaklanmıştır." denir. Bu iki yasaklama geneldir. Bunların dışında özel olarak her sisteme bağlı olan ve geçiş momentini sıfırdan farklı alan şartlar bulunmuştur. Hidrojen atomu ve benzeri iyonlarda dipol geçiş momentlerinin incelenmesi, elektron geçişleri için  $n$  kuantum sayılarına bağlı bir kısıtlama olmadığını göstermektedir. O halde bir seviyeden ötekine geçiş izinli olmalıdır. Ancak çekirdek yükü arttıkça ortaya çıkan başka etkiler dolayısıyla enerji sadece  $n$ 'ye değil  $l$ 'ye de bağlılık göstermektedir. Dış alan olduğu zaman her  $l$ 'ye karşılık gelen seviyeler de yarıldığı için genel olarak atomlarda seçicilik kuralları  $\Delta l = \pm 1$  ve  $\Delta m_l = 0, \pm 1$  olarak verilmektedir. Moleküllerin elektron geçişlerinde seçicilik kuralları genel olarak simetri ve grup kuramı kullanılarak açıklanmaktadır.

### BÖLÜM 3. MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPILARININ HESAPLANMASI

Moleküler sistemlerin teorik olarak incelenmesinde, elektronik yapının hesaplanması önemlidir. Moleküllerin elektronik özelliklerinin belirlenebilmesi için öncelikle sisteme ait Hamiltoniyen operatörünün yazılarak zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Herhangi bir dış alan uygulanmadığı zaman, çekirdek ve elektronların etkileşmesi sonucu oluşan bir sistemin Hamiltoniyeni genel olarak şöyle ifade edilir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} \quad (3.1)$$

burada  $m$  kütleli elektronlar küçük harfli indislerle,  $M$  kütleli çekirdekler de büyük harfli indislerle gösterilmiştir. Ayrıca elektronların yer vektörleri  $\vec{r}$ , çekirdekler arası koordinat ise  $\vec{R}$  ile gösterilmiştir. Birinci ve ikinci terimler sırasıyla elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji Hamiltoniyen operatörleri, üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim etkileşim Hamiltoniyen operatörü, dördüncü terim elektronlar arasındaki ve beşinci terim çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşim Hamiltoniyen operatörleridir. Çok cisim problemi olarak bilinen bu sistem Schrödinger dalga denkleminin zamandan bağımsız olarak çözülmesi ile incelenir:

$$H\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.2)$$

burada  $\Psi(\vec{r}; \vec{R})$  çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu,  $E_e(\vec{R})$  sistemin elektronik enerjisidir.

### 3.1. Moleküllerin Elektronik Yapılarının Hesaplanmasında Temel Yaklaşımlar

Moleküler sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümünün mümkün olmaması, kuantum mekanik metotların moleküler sistemlere uygulanmasında yaklaşık yöntemlerin kullanılmasını gerekli kılar.

#### 3.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Molekül yapısının tanımlanması, yalıtılmış atomlarından çok daha karışıktır; fakat çekirdeğin kütlesi ile elektronların kütleleri arasındaki büyük farkı dikkate alan Born-Oppenheimer yaklaşımı (adyabatik yaklaşım) bu problemi oldukça basitleştirmektedir [30].

Elektronların hızı çekirdeğin hızından çok fazla olduğu için, nükleer durumdaki herhangi bir değişimde anında kararlı duruma gelirler. Elektron sistemi adyabatik bir şekilde çekirdek sistemini takip eder. Bu yaklaşımdan sonra artık, elektronların enerjisi, sıfır yaklaşımında, çekirdeklerin sadece koordinatlarına bağlıdır, hızlarına bağlı değildir [31]. Sistemin dalga fonksiyonu da sadece elektronların serbestlik derecelerine bağlıdır. Çekirdekler klasik mekanik yöntemleri ile belirlenmiş olan yerlerinde elektronlara göre hareketsiz durmaktadır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \psi(\vec{r}; \vec{R}) \chi(\vec{R}) \quad (3.3)$$

haline gelir. Burada  $\psi(\vec{r}; \vec{R})$  elektronik dalga fonksiyonunu,  $\chi(\vec{R})$  ise çekirdek dalga fonksiyonunu ifade eder.  $\psi(\vec{r}; \vec{R})$  parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumda olan elektronların durağan potansiyel içinde hareket ettiğini gösterir.  $N$  tane çekirdek alanında hareket eden  $n$  tane elektron için elektronik Hamiltoniyen operatörü atomik birimlerde ( $\hbar = m_e = |e| = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ) şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}_e(\vec{R}) = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

burada  $\hat{H}_e(\vec{R})$  elektronik Hamiltoniyenin çekirdekler arası koordinata bağlı olduğunu göstermektedir ( $\hat{H}_e$  içerisinde  $R$  koordinatı yok ancak  $r_{iI}$  var). Walter Heinrich Heitler ve Fritz London 1927’de bu Hamiltoniyen ile  $H_2$  molekülü için, yaklaşık dalga fonksiyonu olarak 2 tane  $1s$  orbitalinin antisimetrik birleşimini alarak, bağ enerjisini ve elektron çekirdek uzaklığını hesaplamıştır [32]. Elektronik yapı hesapları da 1929 yılında Felix Bloch ile başlamıştır [33].

Elektronik Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.5)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $\psi_e = \psi_e(\vec{r}; \vec{R})$  elektronların hareketini tanımlayan elektronik dalga fonksiyonudur. Sonuç olarak çekirdeğin Hamiltoniyeni,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{çekirdek}} &= -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \\ &= -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\vec{R}) + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \\ &= -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{\text{top.}}^{\text{pot.}}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

denklemden elde edilir. Toplam enerji, çekirdekler arası itmeyi ve  $E_e = E_e(\vec{R})$  elektronik enerjii içeren bir ifade olur:

$$E_{\text{top.}}^{\text{pot.}}(\vec{R}) = E_e + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (3.7)$$

Moleküler yapıya bağlı olan elektronik enerji, Schrödinger denklemi çözümünde çekirdeklerin ortalama potansiyel enerjisi olarak alınır ve molekül için potansiyel enerji yüzeyi (PES – Potential Energy Surface) oluşturulur. Bu yüzey üzerindeki en düşük nokta bulunarak molekülün denge konformasyonu bulunabilir. Burada çekirdek Schrödinger denklemi dönme, titreşim ve çekirdeklerin dönüşümlerini tanımlar ve

$$H_{\text{çekirdek}} \chi(\vec{R}) = E_e \chi(\vec{R}_1) \quad (3.8)$$

ile verilir. Burada  $E_e$  titreşim, dönme ve geçiş enerjilerini içerir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez ve böylece çekirdek ile elektronun hareketleri ayırt edilemez, bu durumda yaklaşım geçersiz olur [34].

### 3.1.2. Varyasyon yöntemi

Sistemin zamandan bağımsız bir  $\hat{H}$  Hamiltoniyen operatörü ile belirlendiğini varsayalım ve bu Hamiltoniyenin en düşük özdeğeri veya taban durumuna karşılık gelen enerji (enerjinin minimum değerine karşılık gelen en düşük enerji)  $E_0$  olsun.

$\psi_{\text{deneme}}$  deneme dalga fonksiyonu olmak üzere, Rayleigh oranı ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = \frac{\int \psi_{\text{deneme}}^* H \psi_{\text{deneme}} d\tau}{\int \psi_{\text{deneme}}^* \psi_{\text{deneme}} d\tau} \quad (3.9)$$

olarak tanımlanır. Buradan varyasyon yöntemi, gerçek taban durum enerjisi  $E_0$  için bir üst sınırı  $\varepsilon \geq E_0$  hesaplamamıza izin verir [35]. Bu teorem, başlangıçta tahmin ettiğimiz deneme dalga fonksiyonunu en iyi hale getirmek için içindeki değişkenleri Rayleigh oranı minimum değerini alınca kadar değiştirerek, sistemin dalga fonksiyonunu bulmayı amaçlayan bir yöntemdir.

Varyasyon (değiştirme) yöntemi, sistemin tam çözümüne yakın olacak şekilde bir sonuç vermesine rağmen, elde edilen çözümün tam çözüme ne kadar yakın olduğu hakkında bilgi vermez. Ayrıca ele alınan sistemi en iyi derecede tanımlayabilecek bir deneme dalga fonksiyonunun seçilmesi de ayrı bir problem oluşturmaktadır. Yine de bu yöntem kuantum kimyasal hesaplamalarda ilk yaklaşım olarak, yaklaşık dalga fonksiyonunu elde etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 3.1.3. Atomik orbitallerin doğrusal birleşimi (LCAO) yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdek ve elektron hareketlerini ayırarak değişken sayısını azaltmış olsa da, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli değildir. Bu problemin aşılmasında, seçilen deneme fonksiyonunu bilinen fonksiyonların birleşimlerinden oluşturan LCAO yöntemi kullanılmıştır. Buna göre, molekülün dalga fonksiyonu kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n = \sum_r^n c_r\phi_r \quad (3.10)$$

olacak şekilde bir sonlu toplamla ifade edilir. Burada  $\psi$  moleküler orbital dalga fonksiyonu,  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  taban set adı verilen atomik orbitallerin dalga fonksiyonları ve  $c_1, c_2, \dots, c_n$  ise bilinmeyen katsayılardır. Minimum enerji şartlarından  $n$  tane doğrusal denklemden oluşan doğrusal homojen denklem sistemi bulunur.

$$\sum_r^n c_r \{H_{rs} - ES_{rs}\} = 0 \quad (3.11)$$

Buradaki,

$$H_{rs} = H_{sr}^* = \int \phi_r^* \hat{H} \phi_s d\tau \quad (3.12)$$



şeklindeki integrallere Coulomb integralleri denir. Bu integraller, elektronların  $r$  ve  $s$  atomlarının atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye moleküldeki diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Bu integral elektronların  $r$  ve  $s$  atomları etkisindeki enerjisini gösterir ve atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Eğer atomlar arası bağ yok ise, Coulomb integrali sıfır kabul edilir [36].

$$S_{rs} = S_{sr}^* = \int \phi_r^* \phi_s d\tau \quad (3.13)$$

şeklindeki integral Hückel yaklaşımı ile saptanan çakışma integralidir. Elektronların  $r$  ve  $s$  atomlarında bulunma olasılığını gösterir.  $r = s$  ise 1 değerini,  $r \neq s$  ise 0 değerini alır [37].

### 3.1.4. Merkezci alan yaklaşımı

Çok elektronlu atom ve moleküller üzerindeki tüm hesaplamaların başlangıç noktası olan merkezci alan yaklaşımında temel düşünce, her bir elektronun diğer tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturdukları etkin ve küresel simetrik potansiyelde hareket ettikleridir [38].

Merkezcil alan yaklaşımından elde edilen potansiyel küresel simetrik özelliğe sahip olduğundan tüm atomlar için Schrödinger denkleminin açısal kısmının çözümü bize küresel harmonik fonksiyon olan  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 'yi verir [39]. Radyal kısmın çözümüne  $R_{nl}(r)$  dersek zamandan bağımsız Hamiltoniyen operatörünün özfonksiyonları,

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.14)$$

olur. Merkezci alan yaklaşımında spin etkileşimleri de göz önüne alınır. Spin dalga fonksiyonunun  $\psi_{m_s}(\sigma)$  olduğunu düşünürsek tek-elektronlu dalga fonksiyonu şu şekilde yazılır:

$$\psi_{nlm m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\psi_{m_s}(\sigma) \quad (3.15)$$

### 3.2. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Metodu (HF-SCF)

Çekirdek ve elektron hareketleri ayrıldığı zaman bile Schrödinger denklemi çok elektronlu ve karmaşık bir sistem şeklinde kalmaktadır. Elektronik Hamiltoniyende bulunan  $1/r_{ij}$  terimi Schrödinger denkleminin çözümünü zorlaştırdığından bu terimden kurtulmak için elektronların koordinatlarını ayrı ayrı değerlendirmek gerekmektedir. Elektronların koordinat ayrımında en hassas ve en iyi bilinen metot HF metodudur [31].

İlk adım olarak, gerçek elektronik dalga fonksiyonunun ( $\psi$ ) karmaşık özellikler ihmal edildiğinde elde edilecek dalga fonksiyona ( $\psi^o$ ) benzer olduğu kabul edilir. Bu durumda,  $\psi^o$

$$H^o \psi^o = E^o \psi^o \quad H^o = \sum_{i=1}^n h_i \quad (3.16)$$

sıfırıncı mertebeden bu denklemin bir çözümüdür. Burada  $h_i$  (kor Hamiltoniyeni olarak da bilinen) Hamiltoniyen işlemcisi,  $i$ . elektronun kinetik enerjisini ve çekirdeğin çekiminden doğan potansiyel enerjiyi içerir. Bu  $n$ -elektronlu eşitlik,  $n$  tane tek-elektronlu eşitliğe ayrılabilir. Böylece  $\psi^o, \psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$  formunun  $n$  tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının (orbitallerinin) çarpımı olarak yazılabilir. Notasyonu basitleştirmek için  $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$  yerine  $\psi_a^o(i)$  yazılabilir. Bu durumda  $\psi_a^o(i)$  tek-elektron dalga fonksiyonu,

$$h_i \psi_a^o(i) = E_a^o \psi_a^o(i) \quad (3.17)$$

denkleminde elde edilir. Burada  $E_a^o$ , elektron modelinden bağımsız  $a$  orbitalindeki bir elektronun enerjisidir. Toplam dalga fonksiyonu ( $\psi^o$ ) tek-elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımıdır:

$$\psi^o = \psi_a^o(1) \psi_b^o(2) \dots \psi_z^o(n) \quad (3.18)$$

$\psi^o$  dalga fonksiyonu parametrik olarak elektronların koordinatlarına ve çekirdeklerin yerlerine bağlıdır.

Bu aşamaya kadar, Pauli ilkesi gereğince dalga fonksiyonlarının elektron spinini de içermesi gerekliliği hesaba katılmadı. Bunun için, spin orbitalleri (spin yörümgeçmeleri)  $(\phi_a(i))$  kavramına giriş yapılmalıdır. Spin orbital, bir spin fonksiyonu ve bir orbital fonksiyonunun çarpımıdır ve  $\phi_a(\vec{x}_i; \vec{R})$  ile gösterilebilir. Burada  $\vec{x}_i$ ,  $i$ . elektronun spin koordinatlarını ve uzay grubunu temsil eder. Toplam dalga fonksiyonu Slater determinantının açılımı olarak yazılabilir:

$$\psi^o(\vec{x}; \vec{R}) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n)| \quad (3.19)$$

$\phi_u$  spin orbitalleri,  $u = a, b, \dots, z$ , ortonormaldir ve  $u$  işareti hem spin durumlarını hem de konuma bağlı durumları birleştirir.

### 3.2.1. Hartree-Fock yaklaşımı (HF)

Elektron-elektron itmeleri çok önemlidir ve elektronik yapı hesaplamalarında eksiksiz işleme tabi tutulmalıdırlar. HF metodunda, elektron-elektron itmeleri ortalama bir yolda işleme tabi tutularak eşitlik (3.19)'daki gibi bir dalga fonksiyonu çarpımı bulunur. Her elektronun çekirdeğin alanında ve diğer  $n-1$  elektronun ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. En iyi  $n$ -elektron determinantal dalga fonksiyonlarını veren spin orbitaller varyasyon teorisinin kullanılmasıyla bulunur. Spin orbitallerin ortonormal olması koşuluyla sınırlandırılan bu teori minimize edilmiş Rayleigh oranını içerir.

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) H \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}}{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}} \quad (3.20)$$

$\varepsilon$ 'nin en düşük değeri, seçilmiş  $\vec{R}$  çekirdek konumu için atomun ve molekülün taban durum elektronik enerjisiyle tanımlanır.

Keyfi olarak 1 numaralı elektronu spin orbital  $\phi_a$  'ya atamamız durumunda,  $\phi_a(1)$  spin orbitali için HF denklemi,

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1) \quad (3.21)$$

olur. Burada  $\varepsilon_a$  spin orbitalin orbital enerjisidir ve  $f_1$  Fock operatörüdür:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{J_u(1) - K_u(1)\} \quad (3.22)$$

Bu anlatımda  $h_1$  1 numaralı elektron için kor Hamiltoniyenidir. Toplam  $u = a, b, \dots, z$  spin orbitalleri üzerindedir. Coulomb operatörü  $J_u$  ve değişim operatörü  $K_u$  aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$J_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\bar{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (3.23)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\bar{x}_2 \right\} \phi_u(1)$$

burada, Coulomb ve değişim operatörleri konumsal dalga fonksiyonları yerine spin orbitalleri cinsinden tanımlanmıştır; fakat Coulomb ve değişim operatörlerinin anlamları temelde aynıdır: Coulomb operatörü elektronlar arasındaki Coulomb itmesini hesaba katar, değişim operatörü spine bağlılığın etkilerine yüklenebilen bu enerjinin düzenlenmesini temsil eder. (3.22) eşitliğindeki toplam, 1 numaralı elektronun diğer  $n-1$  elektronun varlığından kaynaklanan ortalama potansiyel enerjisini temsil etmektedir.

$$J_a(1)\phi_a(1) = K_a(1)\phi_a(1) \quad (3.24)$$

Böylece (3.22) eşitliğindeki toplamın, hesaplanan  $\phi_a$  dışındaki tüm  $\phi_u$  spin orbitallerden gelen katkıları içerdiğine dikkat edilmelidir.

Her bir spin orbital  $f_i$  Fock operatörüne karşılık gelen denklem (3.2)'in çözülmesiyle elde edilmelidir; fakat  $f_i$  diğer  $n - 1$  elektronun spin orbitallerine bağlıdır, bu yüzden HF eşitliklerini kurmak için, çözümlerin daha önceden bilinmesi gerekir. Bu elektronik yapı hesaplamalarında yaygın bir ikilemdir. Birbirini izleyen çözümler uygulanması ve çözüm işleminin öz uyumlu olduğunda durdurulması şeklindeki bu yaklaşım öz uyumlu alan (SCF) olarak adlandırılmıştır. SCF yönteminde, spin orbitallerin deneme seti formülize edilir ve Fock operatörünü oluşturmada kullanılır, sonra HF eşitlikleri, düzeltilmiş Fock operatörünü oluşturmak için kullanılan spin orbitallerin yeni bir setini elde etmek için çözümlenir. Hesaplama döngüsü ve yeniden formüle edilmesi bir yakınsaklık ölçütü sağlanana kadar tekrarlanır [40, 41].

(3.22) eşitliğinde tanımlanan Fock operatörü, dolu  $n$  sayıdaki spin orbitallerine bağlıdır. Bununla beraber, bu spin orbitalleri bir kez belirlendikten sonra Fock operatörü iyi tanımlanmış bir hermityen operatör gibi işleme tabi tutulabilir. Bu durumda, diğer hermityen operatörler gibi (örneğin Hamiltoniyen operatörü) Fock operatörünün de sonsuz sayıda öz fonksiyonu vardır. Başka bir deyişle, her biri  $\varepsilon_u$  enerjisine eşlik eden sonsuz sayıda  $\phi_u$  spin orbitali vardır. Elbette uygulamada sonlu  $m$  ( $m \geq n$ ) sayıda spin orbitaller ile ilgilenmek zorundayız.

HF-SCF işleminin tamamlanmasıyla elde edilen optimize edilmiş  $m$  sayıdaki spin, orbital enerjisine göre sıralanmıştır ve  $n$  tane en düşük enerjili spin orbitaller dolu orbitaller diye adlandırılır. Geriye kalan dolmamış  $m - n$  spin orbital ise sanal (virtual) orbitaller diye adlandırılır. Dolu spin orbitallerden oluşturulan Slater determinantı molekül için HF taban durum dalga fonksiyonudur ve  $\phi_0$  ile gösterilir. Spin orbitallerinin konumsal kısımlarının radyal ve açısal düğüm (nodal) şekilleri analiz edilerek ve orbital enerjileri düzenlenerek,  $1s$  spin orbitali,  $2s$  spin orbitali ve benzerleri tanımlanabilir.

### 3.2.2. Sınırlı ve sınırsız Hartree-Fock hesaplamaları

Atomların kapalı kabuk durumlarını HF-SCF'de hesaplamak için spin orbitallerinin konumsal bileşenlerini elektron çiftlerinin her bir üyesi için tanımlamak alışıla

gelmiştir (elektronların sayısı  $n$  her zaman çifttir).  $\psi_a(\vec{r}_1)$  biçiminde  $n/2$  tane konumsal orbital vardır ve HF dalga fonksiyonu,

$$\Phi_o = (n!)^{-1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha(3)\dots\psi_z^\beta(n)| \quad (3.25)$$

ile verilir. Böyle bir dalga fonksiyonuna sınırlı Hartree-Fock (RHF – Restricted Hartree-Fock) dalga fonksiyonu denir. Spin orbitaller için HF eşitliklerinde  $\alpha$  ve  $\beta$ 'nın ortonormallikleri kullanılır ve spin fonksiyonları üzerinden integral alınır. 1 numaralı elektron tarafından oluşturulan konumsal bir orbital ( $\psi_s$ ) için HF eşitliği,

$$\left\{ h_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \varepsilon_s \psi_s(1) \quad (3.26)$$

Coulomb operatörü ( $J_r$ ),

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_r(2) d\tau_2 \right\} \psi_s(1) \quad (3.27)$$

ve spin etkileşiminin etkisini hesaba alan değişim operatörü ( $K_r$ ),

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1) \quad (3.28)$$

eşitliklerinde verilen konumsal özdeğer eşitlikler setine dönüştürülür [34].

İki yöntem, atomların açık kabuk durumları için yaygın bir şekilde kullanılır. Sınırlı açık kabuk yönteminde, açık kabuk orbitallerini oluşturanlar dışındaki tüm elektronlar iki kat konumsal orbitallerin oluşturulmasına zorlanır. Örneğin Li atomu için sınırlı açık kabuk fonksiyonu,

$$\Phi_o = (6)^{-1/2} \det|\psi_{1s}^\alpha(1)\psi_{1s}^\beta(2)\psi_{2s}^\alpha(3)| \quad (3.29)$$

biçiminde olacaktır. Burada Slater determinantındaki ilk iki spin orbitalleri ( $1s$  spin orbitalleri olarak tanımlamış) benzer konumsal dalga fonksiyonuna sahiptir. Bununla beraber, sınırlı açık kabuk formalizmi dalga fonksiyonu üzerinde keskin bir kısıtlama yapar.  $1s\alpha$  elektronu,  $2s\alpha$  elektronu ile değişim etkileşmesine sahip olmasına karşın  $1s\beta$  elektronu bu duruma sahip değildir. Sonuç olarak, iki  $1s$  elektronları sınırsız açık kabuk Hartree-Fock (UHF – Unrestricted Hartree-Fock) formalizminde aynı konumsal dalga fonksiyonuna sınırlandırılmaz. Örneğin, Li için UHF dalga fonksiyonu,

$$\Phi_o = (6)^{-1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_b^\beta(2)\psi_c^\alpha(3)| \quad (3.30)$$

biçiminde olacaktır. Burada konumsal orbitallerin üçünün tamamı farklıdır. Çiftlerde oluşan orbitallerin sınırlarının düzeltilmesi ile açık kabuk UHF formalizmi, açık kabuk RHF formalizminden daha düşük değişim enerjisi verir. Buna rağmen, UHF yaklaşımının dezavantajlarından biri, RHF dalga fonksiyonunun  $S^2$ 'nin öz fonksiyonu olmasına karşın UHF dalga fonksiyonunun  $S^2$ 'nin öz fonksiyonu olmamasıdır; yani toplam spin açıl momentum UHF dalga fonksiyonu için iyi tanımlanmış bir nicelik değildir.

Uygulamada, sınırsız dalga fonksiyonu için  $S^2$ 'nin beklenen değeri hesaplanır ve taban durum için  $S(S+1)\hbar^2$  gerçek değeri ile karşılaştırılır. Eğer farklılık önemli değilse UHF metodu uygun bir moleküler dalga fonksiyonu verir. UHF dalga fonksiyonu önemli bir farklılık olsa bile, genellikle gerçek dalga fonksiyonu için kullanılan ilk yaklaşımdır.

### 3.2.3. Roothaan eşitlikleri

HF metodunu atomlara uygulamak nispeten kolaydır. Atomların küresel simetri ifadeleri için olan HF eşitlikleri, spin orbitalleri için sayısal olarak çözümlenebilir. Bununla birlikte, moleküller için hesaplamalarda bu şekilde sayısal çözüm gerçekleştirilmesi halen mümkün değildir. 1951'de, Clemens C. J. Roothaan ve George G. Hall birbirlerinden bağımsız olarak (bu nedenle bazen Roothaan-Hall denklemleri olarak da anılan [42-44] spin orbitallerini genişletmek için taban

fonksiyonlarının bilinen bir setinin (veya daha uygun olarak, spin orbitallerinin konumsal kısımlarının) kullanılmasını önermişlerdir. Sınırlanmış kapalı kabuk HF metodu formalizminde, çiftlenmiş HF eşitlikleri matris ayarlamaları kullanılarak çözümü olan bir matris problemine dönüştürülebilir.

(3.26) eşitliği ile verilen 1 numaralı elektron tarafından oluşturulan  $\psi_a(1)$  konumsal dalga fonksiyonu için HF denklemi,

$$f_1 \psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1) \quad (3.31)$$

ifadesi ile yazılabilir. Burada  $f_1$  konumsal dalga fonksiyonlarının terimleri cinsinden ifade edilen Fock operatörüdür:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (3.32)$$

Coulomb ve değişim operatörleri, konumsal koordinatlar cinsinden (3.27) ve (3.28) eşitlikleri ile tanımlanır. Moleküler orbital dalga fonksiyonları ( $\psi_i$ ), sabit tutulmuş  $M$  tane  $\theta_j$  taban fonksiyonlarının doğrusal birleşimi olarak yazılır:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j \quad (3.33)$$

burada  $c_{ji}$  bilinmeyen katsayılarıdır.  $M$  tane taban fonksiyon setinden,  $M$  tane doğrusal bağımsız konumsal dalga fonksiyon elde edilebilir ve hesaplanan dalga fonksiyonlarının problemi hesaplanan  $c_{ji}$  katsayılarından birine dönüştürülür. (3.33) eşitliği (3.31)'de yerine yazıldığında,

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) \quad (3.34)$$



elde edilir. Bu eşitliğin her iki tarafı  $\theta_i^*(1)$  taban fonksiyon ile çarpılır ve  $d\vec{r}_1$  üzerinden integrali alınır,

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.35)$$

olur. Kuantum fiziği hesaplamalarında sıklıkla kullanıldığı gibi, daha derli toplu bir notasyon tanımlanır. Eşitlikler setinin yapısı daha açık bir hale gelir. Bunun için, çakışma matrisi  $S$ 'yi tanımlamak mantıklıdır.

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.36)$$

Bu matris genelde birim matris değildir; çünkü taban fonksiyonların ortogonal olması gerekmez. Fock matrisi  $F$ , elemanlarıyla birlikte,

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.37)$$

olarak alınır, eşitlik (3.35)

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (3.38)$$

şeklinde yazılır. Bu denklem Roothaan eşitlikleri olarak bilinen  $M$  eşanlı denklem ( $i$ 'nin her bir değeri için) setlerinden biridir. Denklem setlerinin tamamı tek bir matris ifadesi olarak yazılabilir:

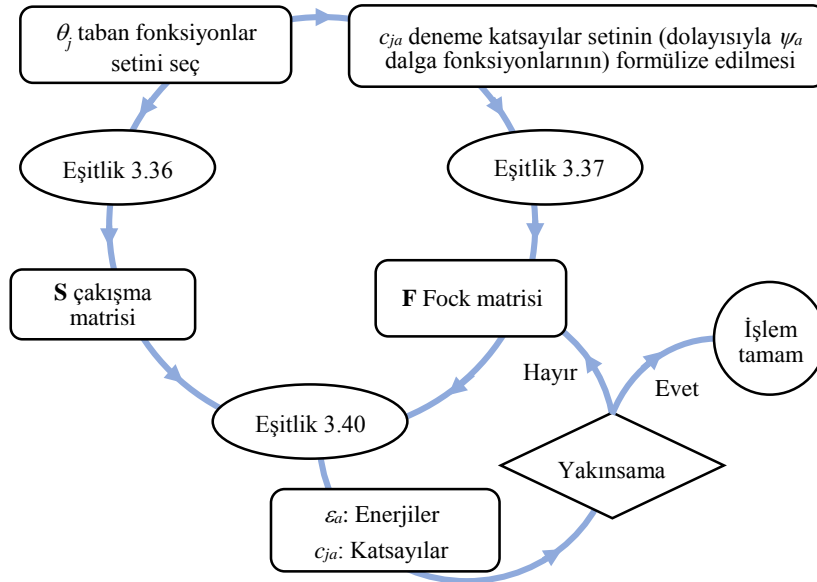
$$Fc = Sc\varepsilon \quad (3.39)$$

Burada,  $F$  Fock matrisi,  $c$   $c_{ja}$  katsayılarından oluşan  $M \times M$  tipinde bir kare matris,  $S$  örtme matrisi,  $\varepsilon$  ise  $\varepsilon_a$  orbital enerjilerini temsil eden bir köşegen matrisdir. Bu aşamada, matris eşitliklerinin bazı özelliklerinin üzeri çizilerek ilerleme kaydedilir.

Roothaan eşitliklerinin sadece aşağıdaki seküler denklemin geçerli olduğu durumda bir çözümü vardır:

$$\det|F - \varepsilon_a S| = 0 \quad (3.40)$$

Bu eşitlikte,  $F_{ij}$  Fock matris elemanları konumsal dalga fonksiyonlarına bağlı olan Coulomb ve değişim integrallerini içerdiğinden direkt olarak çözülemez, bu yüzden bunun yerine öz uyumlu alan yaklaşımı kullanılır. Buna göre, her bir iterasyonla yeni  $c_{ja}$  katsayılar seti elde edilir ve bir yakınsama ölçütüne erişinceye kadar döngüsel olarak sürdürülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bir HF-SCF hesaplamasında iterasyon işleminin akış şeması.

Elde edilen HF-SCF dalga fonksiyonlarının değerlendirilebilmesi için, Fock operatörünün matris elemanları incelenmelidir. Bu doğrultuda  $F_{ij}$  matris elemanı açık şekilde eşitlik (3.27), (3.28) ve (3.32)'den elde edilir:

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \psi_u(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.41)$$

Sağdaki birinci terim,  $h_{ij}$  ile gösterilen tek-elektron integralidir. Eşitlik (3.33)'ün kullanılmasıyla,  $F_{ij}$  için sadece bilinen taban fonksiyonlar üzerinden integral terimlerinin olduğu aşağıdaki ifade bulunur:

$$F_{ij} = h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$- \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.42)$$

Bu durumda, iki-elektron integralleri için yukarıdaki zor ifadeden ziyade taban fonksiyonları üzerinden aşağıda önerilen notasyon kullanılarak büyük oranda basitleştirmeye gidilir:

$$(ab | cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.43)$$

Böylelikle denklem (3.42)

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij | lm) - (im | lj)\} \quad (3.44)$$

olarak yazılabilir ve genellikle

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij | lm) - \frac{1}{2} (im | lj) \right\} \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $P_{lm}$  yoğunluk matris elemanlarıdır ve

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu} \quad (3.46)$$

eşitliğiyle tanımlanır ve  $\theta_i$  ve  $\theta_m$ 'nin üstüste binme bölgesindeki toplam elektron yoğunluğu olarak yorumlanır. Her bir iterasyonda değişmeden kalan  $h_{ij}$  tek-elektron matris elemanlarının sadece bir kez değerlendirilmesi gerekirken,  $c_{lu}$  ve  $c_{mu}$  katsayılarının açılımına bağlı olan  $p_m$ 'nin her bir iterasyonda yeniden değerlendirilmesi gerekir.

Dalga fonksiyonu kavramı üzerine inşa edilmiş olan HF-SCF yaklaşımının fiziksel problemler için uygulanabilirliğini tehlikeye sokan en belirgin zafiyeti, çok parçacıklı sistemler için yapılacak hesaplamaların zamansal maliyetinin sistemdeki elektron sayısına ya da taban setin büyüklüğüne ( $M$ ) bağlı olarak ölçeklendirilmesi ekseninde yürütülen tartışmalar sırasında açığa çıkar. Kapalı tabakalarla sınırlandırılmış HF-SCF hesaplamalarında kullanılan Roothaan eşitliklerinin yürütülmesi  $M^4$  ölçeğinde ilerler. Bu oldukça engelleyici bağıllık çeşitli sayısal yöntemlerle  $M^3$ 'e, hesaplanacak integrallerin budanmasıyla  $M^2$ 'ye ya da yalnızca büyük moleküller için geçerli olan hızlı çok-kutup yöntemlerini kullanarak  $M \log M$ 'ye indirgenebilir [45].

HF-SCF kuramında elektronlar arası etkileşim hesaplamalara dahil edildiğinde ölçeklendirme üstelinin daha da arttığı belirtilmektedir. Bu amaçla geliştirilen ve küçük moleküller için etkin biçimde çalışan ikinci mertebeden Møller-Plesset (MP2) pertürbasyon kuramı [46] dahilinde yürütülen hesaplamaların ölçeği  $M^5$  ile ifade edilirken, MP2'den daha gerçekçi sonuçlar üretmesi beklenen dördüncü mertebeden Møller-Plesset (MP4) ya da çiftlenmiş küme [47] yaklaşımlarının ölçekleri  $M^7$  ile ifade edilmektedir.

### 3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

*Ab initio* yaklaşımı konfigürasyon durum fonksiyonlarını yapılandırırken kullanılacak olan spin orbitalleri elde etmek için HF denklemlerinin çözüldüğü HF yaklaşımı ile başlar. Bu metotlar, bugün kuantum fiziği hesaplamalarında yaygın olarak kullanılmakla birlikte, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş taban setli kesin hesaplamalar yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptirler.

Son yıllarda HF metodunun alternatifi yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT – Density Functional Theory)'dir. Konfigürasyon durum fonksiyonları (CSF – Configuration State Function) kullanan metotların tersine DFT, deneysel olarak gözlenebilir bir nicelik olan elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin tutulmasının sebeplerinden biri, örneğin konfigürasyon etkileşimi (CI – Configuration Interaction) ve MP2 teorisinden daha az hesaplama gerektirmesidir. Zamansal maliyet açısından ele alındığında  $10^2 - 10^3$  aralığında değişen sayılarda atom içeren orta büyüklükteki moleküller için DFT çerçevesinde işleyen ve elektronlar arası etkileşimleri yapısı gereği kendiliğinden göz önüne alan mevcut hesaplama yaklaşımlarının atom sayısının karesi ya da küpüyle değişen bir ölçeklendirmeye sahip oldukları görülür. Bu noktada, Christian Kollmar'ın [48], Klaus Rüdenberg [49] yaklaşımını esas alarak DFT hesaplamalarının zamansal maliyetinin atomik taban seti büyüklüğü cinsinden  $M^3$ 'ten  $M^2$ 'ye indirgenebileceğini rapor ettiği bir çalışma mevcuttur. Bunun yanısıra, ölçek üstelini bire indirmeye çalışan doğrusal ölçeklendirme (linear-scaling) yöntemlerindeki gelişmelere bağlı olarak DFT'nin zamansal maliyetinin HF-SCF yöntemine nazaran hissedilir ölçüde azaltılmasına çalışılmaktadır [50-52]. Merrill *et al.* DFT'nin son yıllardaki popülaritesinin ardında yatan temel nedenin elektronlar arası etkileşimleri de göz önüne alan geleneksel HF-SCF hesaplamalarının sahip oldukları yüksek ölçek üstelleri olduğunu belirtmektedirler [53].

DFT, sistemin taban durum elektronik enerjisinin taban durumu elektron olasılık yoğunluğu ( $\rho$ ) biçiminde yazılabileceği düşüncesine dayanır [54]. Bir sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir karşılık gelme ilişkisi vardır. Bu ilişkinin önemi, dalga fonksiyonu yöntemleri ile karşılaştırılarak basitçe açıklanabilir.  $n$ -elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu  $4n$  (her elektron için üç konumsal ve bir spin koordinatı) değişkenin fonksiyonu iken elektron yoğunluğu sadece üç konumsal koordinatın fonksiyonudur. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken, elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsızdır. Özetle, 3-boyutlu elektron yoğunluğu,  $4n$ -boyutlu dalga fonksiyonuna göre daha kolay ele alınabilir. Buradaki tek problem, elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendiren fonksiyonellerin elde edilmesidir. DFT yöntemlerinin amacı, sözü edilen fonksiyonelleri aramaktır.

### 3.3.1. Kohn-Sham orbitalleri ve eşitlikleri

Atomik ve moleküler özelliklerin elektron yoğunluğundan hesaplanmasına ilişkin ilk fikir 1920'lerde birbirlerinden bağımsız olarak Enrico Fermi ve P. A. M. Dirac tarafından ideal elektron gazı üzerine yaptıkları çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. E. Fermi [55] ve L. H. Thomas [56] atomları homojen elektron gazı içerisindeki pozitif potansiyel bölgelerinin varlığı ile belirlenecek şekilde modellemiştir (Thomas-Fermi modeli). Thomas-Fermi modeli ve bu modelin P. A. M. Dirac [57] tarafından geliştirilmesiyle ortaya çıkan Thomas-Fermi-Dirac modeli şaşırtıcı biçimde atomlar için iyi sonuçlar vermiş; fakat moleküller için başarısız olmuştur. Daha sonra 1951'de John Clarke Slater [58] tarafından HF yaklaşımının basitleştirilmesi amacıyla geliştirilen ilk kullanışlı DFT yöntemi olan Hartree-Fock-Slater veya  $X_\alpha$  yöntemi ise bahsedilen modellerden daha iyi sonuçlar vermiştir [59]. Bununla beraber, 1964'e kadar taban durum enerjisinin ve diğer taban hal elektronik özelliklerinin tamamını elektron yoğunluğuyla elde edilebileceğini veren resmi bir ispatlama yoktu [60]. Atomlar ve katılar için geliştirilen  $X_\alpha$  yöntemi moleküller için de kullanılmıştır; fakat yerini daha doğru sonuçlar veren Kohn-Sham (K-S) tipi DFT yöntemlerine bırakmıştır. DFT'nin gelişmesinde bir sonraki büyük aşama,  $\rho$ 'nun elde edildiği elektron yoğunluğu teorisinden tek-elektron eşitliklerinin bir setinin türetilmesi ile bulunmuştur [61].

Kohn ve Sham tarafından gösterildiği gibi,  $n$ -elektronlu bir sistem için taban durum elektronik enerjisi,

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.47)$$

olarak yazılabilir. Burada tek-elektron konumsal orbitalleri  $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$  K-S orbitalleridir. Denklemlerin çözümü için şöyle bir yol takip edilir: Bir  $r$  konumunda gerçek sistem ile aynı olan taban durumun yük yoğunluğu ( $\rho$ ),

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.48)$$

ile verilir. Burada toplam, doldurulmuş K-S orbitalleri üzerindedir ve bu toplam, orbitaller hesaplandığında bulunabilir. (3.47) eşitliğindeki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim atom numarası  $Z_I$  olan  $I$  indisli  $N$  tane çekirdeğin tamamı üzerinden toplam alınmasıyla elde edilen elektron-çekirdek çekimini, üçüncü terim  $r_1$  ve  $r_2$  'deki toplam yük dağılımı (tüm orbitaller üzerinden toplanan) ile Coulomb etkileşimini, son terim sistemin değişim-korelasyon enerjisini temsil etmektedir. Aynı zamanda son terim sistemin fonksiyonel bir yoğunluğu olup, klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerinin tümünü hesaba katmaktadır. Dördüncü terim  $E_{xc}$  hatalara en çok maruz kalan terimdir ve bilinmeyen fonksiyoneli içerir.

K-S orbitallerinin bulunması için çözülen K-S eşitlikleri denklem (3.48) ile verilen yük yoğunluklu elektronik enerjiye ( $E[\rho]$ ) varyasyon ilkesinin uygulanması ile türetilebilir. Tek-elektron orbitalleri için K-S eşitlikleri,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_o r_{I1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.49)$$

formundadır. Burada  $\epsilon_i$ , K-S orbital enerjisi seviyeleridir ve değişim-korelasyon potansiyeli ( $V_{xc}$ ) değişim-korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.50)$$

Eğer  $E_{xc}$  bilinirse,  $V_{xc}$  kolayca elde edilebilir. K-S orbitallerinin önemi, eşitlik (3.48)'den hesaplanan  $\rho$  yoğunluğunu hesaba katmasıdır.

K-S eşitlikleri bir öz uyum şeklinde çözümlenir. İlk olarak, yük yoğunluğu  $\rho$  tahmin edilir,  $E_{xc}$  'nin yoğunluğa fonksiyonel bağlılığı için bazı yaklaşım formlarını (tüm

iterasyonlarda sabit tutulur) kullanılarak, bir sonraki durumda  $r$ 'nin bir fonksiyonu olarak  $V_{xc}$  hesaplanır. K-S orbitallerinin başlangıç setinin elde edilebilmesi için K-S eşitlikleri seti çözümlenir. Eşitlik (3.48)'den geliştirilen yoğunluğu hesaplamak için orbitallerin bu seti kullanılır. Süreç yoğunluk ve değişim-korelasyon enerjisi bir tolerans içinde sıfıra yakınsayınca kadar başka deyişle öz uyum sağlanana dek tekrarlanır. Elde edilen son yoğunluk değeri ve K-S orbitalleri (3.47) denkleminde elektronik enerjinin hesaplanması için kullanılır.

K-S orbitalleri her bir iterasyonda sayısal olarak hesaplanabilir veya taban fonksiyonların bir seti biçiminde belirtilebilirler. Sonraki durumlarda, çözümlenmiş K-S eşitlikleri taban set fonksiyonları cinsinden genişletilerek bulunan katsayıların toplamıdır.

### 3.3.2. Değişim-korelasyon fonksiyonelleri

Değişim-korelasyon enerji fonksiyoneli için yaklaşık bir form elde etmek üzere pek çok değişik gösterim geliştirilmiştir. DFT'de hatanın ana kaynağı genellikle  $E_{xc}$  fonksiyonelinin açık olarak bilinmemesidir.  $E_{xc}$  ancak çok parçacıklı sistemin Schrödinger denklemi kesin olarak çözülebilirse elde edileceğinden prensipte bilinmesi imkansızdır ve bu nedenle uygulamada  $E_{xc}$  yerine ilgilenilen sisteme ilişkin makul sonuçlar üreten fonksiyonel önerilerinden yararlanır.

$E_{xc}$  için en basit yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA – Local Density Approximation):

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.51)$$

Bu yaklaşımda  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , sabit yoğunluklu bir elektron gazı (ya da elektron yoğunluğunun sadece konumla çok yavaş değiştiği sistemler) için her bir elektronun değişim-korelasyon enerjisidir. Bir varsayıma dayanan homojen elektron gazında, sonsuz sayıdaki elektronların sonsuz hacim uzayının her yerinde dolaştıkları ve



elektriksel nötrlüğü sağlamak için sürekli ve değişmeyen pozitif yüklerin var olduğu kabul edilir [62].

Değişim-korelasyon enerjisi için geliştirilen bu ifade, açıkça bir yaklaşımdır; çünkü gerçek moleküllerde ne pozitif yük ne de elektronik yük eşit olarak dağılmamıştır. Elektron yoğunluğunun eşit olmayan hesaplamasına göre,  $\rho$  'nun yerel olmayan deyimiyle nitelenen bir düzeltmeyi kapsayan gradyenti yoğunlukla eşitlik (3.51)'in değişim-korelasyon enerjisine eklenir. Yerel olmayan düzeltmeli LDA'lar (LDA-NL), DFT içinde *d*-metal kompleksleri içeren hesaplamalar için etkin kesin bir yöntem olarak ortaya çıkar.

### 3.3.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

DFT, moleküllerin değişim-korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılarak karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Bu modellerden bazıları [44, 63, 64]: (i) Kinetik enerji fonksiyoneli: Hartree 1928 (H28), Thomas-Fermi 1927 (TF27), ... (ii) Değişim enerji fonksiyoneli: Fock 1930 (F30), Dirac 1930 (D30), Becke 1988 (B88), ... (iii) Karşılıklı etkileşim enerji fonksiyoneli: Lee-Yang-Parr (LYP), Vosko-Wilk-Nusair (VWN), Perdew-Wang 1991 (PW91), ... gibi üç farklı enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke, değişim-korelasyon enerjisi  $E_{XC}$  için

$$E_{XC}^{karma} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (3.52)$$

şeklinde karma model önermiştir [63]. Burada  $c$ 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller B3PW91, BLYP, B3LYP, ... vb.'dir. Bu modellerden B3LYP, en iyi karşılıklı etkileşim enerjisini hesaplamak için Stephens *et al.* tarafından PW91 yerine

LYP karşılıklı etkileşim fonksiyoneli kullanılarak tasarlanmıştır [65]. Bu modelde değişim-korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1-c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (3.53)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $a, b$  ve  $c$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E^{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}^{B3LYP} \quad (3.54)$$

olarak elde edilir. Burada  $E^{B3LYP}$  B3LYP enerjisi,  $E_T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E_V$  çekirdek-elektron etkileşim enerjisi,  $E_J$  elektron-elektron itme terimi,  $E_{XC}^{B3LYP}$  B3LYP değişim-korelasyon enerjisidir [66].

### 3.4. Moleküler Orbital Hesaplamalarında Gaussian Tipi Fonksiyonların Kullanılması

Bir molekül içindeki moleküler orbitallerin matematiksel gösterimi olarak tanımlanan taban set, belirli bir yüzey bölgesinde, her bir elektronun sınırlaması olarak yorumlanabilir. Büyük taban setler daha az sınırlama içerir; fakat daha büyük bilgisayar kaynaklarını gerektirir. En sık kullanılan iki tip taban fonksiyonu vardır. Bunlar Slater ve Gaussian fonksiyonlarıdır.

$$\psi_{nlm}(\xi, r) = R_{nl}(\xi, r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.55)$$

$$R_{nl}(\xi, r) = N_n(\xi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (3.56)$$

$$N_n(\xi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n!)}} \quad (3.57)$$

şeklinde yazılabilen Slater tipi orbital (STO – Slater type orbital) fonksiyonları, son 60 yıldır teorik çalışmalarda en çok kullanılan fonksiyonlar arasındadır. STO fonksiyonları denklem (3.33)'de kullanılabilecek olan taban fonksiyonlar olarak seçilebilir. Tam bir taban set,  $n$ ,  $l$  ve  $m$ 'nin izin verilmiş tüm integral değerlerini ve STO'nun radyal kısmında ( $\psi \propto e^{-\xi \cdot r}$ ) bulunan  $\xi$  orbital üsteli parametresinin tüm pozitif değerlerini içeren STO'lardan oluşmaktadır. Uygulamada, mümkün olan az sayıda fonksiyon kullanılır.  $\xi$ 'nin en iyi değerleri, sayısal olarak hesaplanmış olan atomik dalga fonksiyonlarına uydurulan STO'lar ile belirlenir.

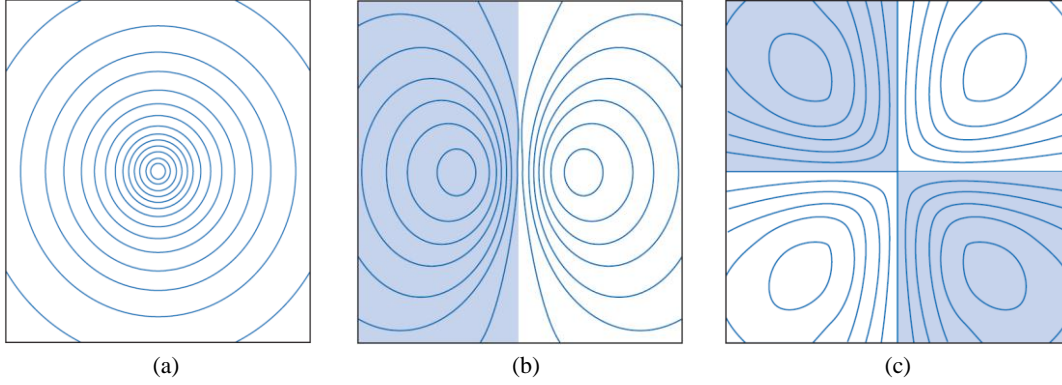
STO taban fonksiyonları kullanılarak oluşturulan atom ve moleküler fonksiyonlar ile çekirdeğe yakın bölgelerde elektronların davranışları oldukça iyi bir şekilde hesaplanabilir. Radyal kısımdaki mesafeye bağlı üstel terim, atom ve moleküllerin çekirdeğinden uzakta bulunan dış kısımdaki elektron dağılımını iyi bir şekilde tarif eder.  $r$  arttıkça STO'nun radyal kısmında bulunan üstel terim sıfıra yaklaşmaktadır. STO tabanının dezavantajı, bu fonksiyonların aynı koordinat sistemine getirildiğinde çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasının zor olmasıdır. Bu problemi iyi bir yaklaşımla çözmek için ise Gaussian tipi fonksiyonlar kullanılmaktadır.

1950'li yıllarda Samuel Francis Boys'un [67] ve Roy McWeeny'in [68] Gaussian tipi orbital (GTO – Gaussian type orbital) fonksiyonların avantajına dikkat çekmeleri, *ab initio* hesaplamaların bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynamıştır. GTO fonksiyonlar kartezyen koordinatlarda (3.58) şeklinde yazılabilir.

$$\theta_{ijk}(\vec{r}_1 - \vec{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha |\vec{r}_1 - \vec{r}_c|^2} \quad (3.58)$$

Burada  $(x_c, y_c, z_c)$   $\vec{r}_c$ 'de merkezlenmiş Gaussian orbitallerinin,  $(x_1, y_1, z_1)$  ise  $\vec{r}_1$ 'deki elektronun kartezyen koordinatlarıdır.  $i, j, k$  birer pozitif tamsayı ve  $\alpha$  pozitif bir katsayıdır. Örneğin  $i + j + k = 0$  ise 1s orbitali elde edilir. Eğer  $i + j + k = 1$  ise 3 tane 2p orbitali elde edilir.  $i + j + k = 2$  durumunda d-tipi Gaussian vardır ve 6 tane  $x, y, z$  ( $xx, yy, zz, xz, xy, yz$ ) koordinat çarpımı elde edilir. Bunlardan 5 tanesi 3d orbitali ve 1 tanesi de 3s orbitali oluşturulabilir (çünkü  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ ). Aynı şekilde

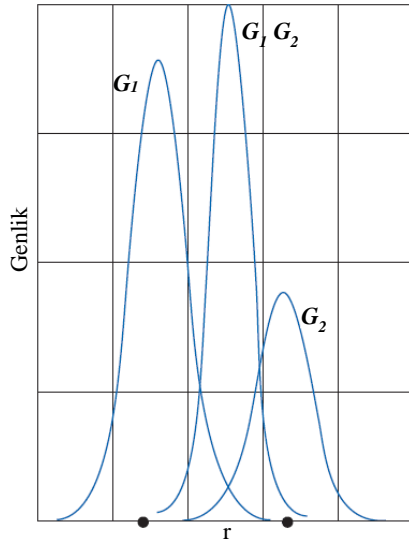
$i + j + k = 3$  ise kullanılan Gaussian fonksiyonu  $f$ -tipi olarak adlandırılır ve bu şekilde devam eder (Şekil 3.2).



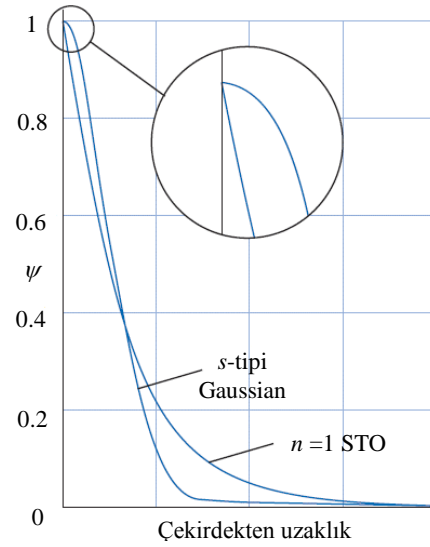
Şekil 3.2. Gaussian orbitaller. (a), (b) ve (c) sırasıyla  $e^{-r^2}$ ,  $xe^{-r^2}$  ve  $xye^{-r^2}$  ile oluşturulan  $s$ -,  $p$ - ve  $d$ - tipi Gaussianlar için kontur grafiklerini göstermektedir [69].

Elektron ve çekirdeklerin etkileşimi uzaklığın karesi ile orantılı olduğundan, farklı merkezlerde Gaussian fonksiyonlarının çarpımını aynı koordinat sistemine getirmek STO taban setine göre daha kolaydır. 2 tane  $1s$  GTO fonksiyonunun iki farklı noktada merkezlendiği düşünülürse, bu iki fonksiyonun çarpımı yeni bir Gaussian fonksiyonu olur (Şekil 3.3). GTO fonksiyonlarının bu özelliği, moleküler orbitallerin çarpımının oldukça kolay bir şekilde hesaplanmasını sağlar. Kuantum kimyasal hesaplamalarda integrallerin hesaplanması GTO fonksiyonlarla diğer fonksiyonlara göre daha hızlı ve daha basittir.

GTO fonksiyonlarının da dezavantajları vardır. Büyük mesafelerde GTO, üstel fonksiyona göre, çok hızlı bir şekilde sıfıra yaklaşır. Bu nedenle, elektronların davranışlarını çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak mesafelerde iyi tarif edemez. Bu nedenle, hesaplama taban fonksiyonu oluşturulduğu zaman GTO fonksiyonların STO fonksiyonlarına göre daha çok alınması gerekir. Bir  $1s$  hidrojenik atomik orbitali atomik çekirdekte bir zirveye sahiptir;  $n = 1$  STO'da bir zirve yapar; fakat GTO yapmaz yani koordinat sistemin başlangıcında iyi olmadığı görülmektedir. (Şekil 3.4). Fonksiyonların diğer bir eksikliği de, Gaussian setlerinin bir noktada çok yavaş bir şekilde birleşmesidir. Bu problemi çözmek için de hesaplamalarda Gaussian seti oluşturulurken, STO setinin oluşturulmasına göre daha çok sayıda fonksiyonun alınması gerekmektedir.



Şekil 3.3. İki Gaussianın ( $G$ ) çarpımı iki orijinal fonksiyon arasında uzanan bir Gaussianın kendisidir. Bu gösterimde çarpım sonucunun genliği 100 ile çarpılmıştır [69].



Şekil 3.4. Slater ve Gaussian tipi 1s orbitallerin karşılaştırılması [69].

Bazı hesaplamalarda GTO tabanını kısaltmak için tek bir Gaussian fonksiyonunun yerine sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları olarak bilinen doğrusal birleşimler kullanılmaktadır. Her bir sıkıştırılmış Gaussian ( $\chi$ ), aynı atom üzerinde merkezlenmiş ilkel Gaussian fonksiyonlarının ( $g$ ) doğrusal birleşimi olarak alınır:

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad (3.59)$$

$d_{ij}$  sıkıştırma katsayıları ve  $g$ 'yi karakterize eden parametreler hesaplamalar esnasında sabit tutulmuştur. Konumsal orbitaller sıkıştırılmış Gaussianların doğrusal birleşimi biçiminde ifade edilir:

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (3.60)$$

Basit ilkel Gaussianlardan ziyade sıkıştırılmış Gaussianların kullanımı HF hesaplamasında belirlenen  $c_{ji}$  bilinmeyen katsayılarının sayısını azaltır. Örneğin, eğer her bir sıkıştırılmış Gaussian, 30 ilkel taban fonksiyonların setinden üç ilkel bileşenli ise, eşitlik (3.33)'ün açılımı 30 tane bilinmeyen katsayı içerir, buna karşılık (3.60) eşitliğinin açılımı ise sadece 10 tane bilinmeyen katsayıya sahiptir. Sıkıştırılmış

Gaussianlar iyi seçilmiş ise, katsayı sayısındaki bu azalma doğruluktan az kayıp ile bilgisayar hesaplamasında geniş bir zaman kazanımı sağlar.

### 3.5. Hesaplamalarda Kullanılan Taban Setler ve Özellikleri

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyon karşılık getirilerek taban setler oluşturulur. Teorik bir hesaplama, teorik bir model ve bir taban setin birleşiminden oluşur. Kullanılan her bir model ve taban set çifti Schrödinger eşitliğinde farklı bir yaklaşımı temsil eder [63].

#### 3.5.1. Minimal taban set

Taban setlerin en basit tipi, temel valans teorisinin orbitallerin her birini temsil etmek için bir fonksiyonun kullanıldığı, her bir atom için ihtiyaç duyulan taban fonksiyonun minimum sayısını içeren minimal taban settir.

Minimal bir taban set, H ve He için (1s orbitali için) bir fonksiyon, Li'den Ne'ye kadar her biri için beş temel fonksiyon (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali), Na'dan Ar'ye kadar her bir atom için dokuz fonksiyon içerir ve bu böyle devam eder. Örneğin, H<sub>2</sub>O için minimal taban set yedi fonksiyondan oluşur: iki H için 1s orbitalini temsil eden iki taban fonksiyon ve O için 1s2s2p<sub>x</sub>2p<sub>y</sub>2p<sub>z</sub> orbitallerinin her birini temsil eden birer taban fonksiyon.

STO-3G taban seti, her taban fonksiyonu için üç ilkel Gaussian fonksiyonu kullanan, en küçük mümkün taban set olmamasına rağmen, minimal bir taban settir (3G: Gaussian, STO: Slater tipi orbital, STO-3G: Gaussian fonksiyonlu Slater orbitali).

Minimal taban setin iki eksikliği vardır: Birincisi bütün taban fonksiyonlarının ya tek başına küresel (s fonksiyonu) ya da toplamının (p fonksiyonları) küresel olmasıdır. Sonuç olarak, küresel çevresi olan veya küresel çevreye yakın olan atomlardan oluşan moleküller, küresel çevresi olmayan atomlardan oluşan moleküllerden daha iyi tanımlanacaktır. İkinci eksikliği, taban fonksiyonlarının atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Oysa bu kesinlikle gerekli değildir. Taban fonksiyonlar için başka

açık yerleştirme yoktur. Bununla beraber, taban fonksiyonlar için atom merkezli yerleşmelerin seçimi bağlar arasında elektron dağılımını tanımlamak için esnekliğini sınırlar.

### 3.5.2. Bölünmüş valans taban set

Minimal taban setin birinci eksikliği, valans taban fonksiyonları için iki set oluşturularak giderilebilir. Valans taban kümenin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri bir fonksiyon, valans atomik orbitalleri iki fonksiyon ile gösterilir. Taban seti daha büyük yapmanın birinci yolu, atomlar için taban fonksiyon sayısını arttırmaktır. 3-21G ve 6-31G gibi bölünmüş valans taban setlerin her bir valans orbitali için iki veya daha fazla taban fonksiyonu vardır.

3-21G, 6-31G ve 6-311G taban setleri, hem enerjiler hem de moleküler özellikler için minimal taban setten daha kesin sonuçlar vermektedir. Bölünmüş valans taban setlerinde her bir AO (atomik orbital) iç kabuğu (çekirdek) (örneğin, Li-Ne atomları için  $1s$ ),  $K$  ( $n=1$ ) primitif Gaussianların doğrusal bir birleşimi olan tek bir sıkıştırılmış Gaussian tipi fonksiyon tarafından verilir.

Her bir AO valans kabuğu (örneğin, Li-Ne atomları için  $2s$  ve  $2p$ ) sırasıyla ( $n=0$ ) olduğu yerde, çiftli zeta (DZ) valans temeli ile sonuçlanan ya  $L$  ( $n=2$ ) ve  $M$  ( $n=3$ ) primitif Gaussianlarından oluşan iki temel fonksiyon seti ya da sırasıyla (üç zeta (TZ) valans temeli ile sonuçlanan)  $L$ ,  $M$  ve  $N$  primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşan üç taban fonksiyon setleri ile gösterilir.

Çiftli zeta temel yaklaşımı, iç kabuk orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans orbitallerini ise fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine pek az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Örneğin 3-21G taban seti, iç kabuk orbitallerinin üç primitif Gaussian fonksiyonunun birleşiminden oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 değerinin 1 primitif Gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde üçlü split valans taban setleri de (6-311G gibi) valans orbitallerinin her biri için üç temel

fonksiyonu tanımlar. Böylece taban setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır.

### 3.5.3. Polarize taban set

Minimal taban setin ikinci eksikliği, ana grup ağır atomlarına  $d$  tipi fonksiyonu, hidrojen atomları için  $p$  tipi fonksiyonu ve geçiş metalleri için  $f$  tipi fonksiyonu ilave edilerek giderilir. Bölünen valans taban setleri, orbitalin şeklini değiştirmeden boyutunun değişmesine izin verir. Polarize taban setleri, her bir atomun tanımına taban durum için gerekli olan açısal momentumu olan orbitalleri ilave ederek sınırlamayı kaldırır. Polarize taban setlere örnek olarak orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılan 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) taban setleri gösterilebilir.

Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren taban setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d) taban seti her bir ağır atom başına bir yerine iki  $d$  fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) taban seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine difüz fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara  $3d$ ,  $1f$  fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına  $1d$ ,  $3p$  fonksiyonlarını) ekler.

### 3.5.4. Difüz fonksiyonlar

Difüz fonksiyonlar  $s$  ve  $p$  tipi fonksiyonların büyük boyut versiyonlarıdır. Orbitalerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verir. Difüz fonksiyonlu taban setler elektronların görece olarak çekirdekte uzak oldukları sistemler için önemlidir. Örneğin, ortaklanmamış elektronu olan moleküller, önemli negatif yükü olan diğer sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, düşük iyonizasyon potansiyeli olan sistemler, kesin asitliğin tanımları vb.

6-31+G(d) taban seti, 6-31G(d) taban setinin ağır atomlarına difüz fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d), hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonların eklendiğini gösterir. Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerleri bulunur. Örneğin, bir minimal taban setinde,  $E_1$  toplam enerji ise, çiftli zeta taban seti ile SCF hesaplaması tekrarlandığında bulunan  $E_2$  enerjisi,  $E_1$ 'den daha düşük olacaktır. Çiftli-



zeta taban setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF tekrarlanırsa  $E_2$  'den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde taban setleri büyütür her defasında toplam elektronik enerji daha fazla iyileştirilebilir.

Taban setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi önemli ölçüde değiştirmez. Moleküler bağda ortaklanmamış elektron çiftleri içeren moleküller (anyonlar), uyarılmış seviyedeki sistem durumlarına difüz fonksiyonların dahil edilmesi ile, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar. Taban setlere difüz fonksiyonların dahil edilmesi + veya ++ işaretlerin eklenmesi ile temsil edilir. + işareti hidrojen atomu dışında kalan diğer ağır atomlar için difüz fonksiyonlarının sete dahil edildiğini, ++ işareti ise hem ağır atomların hem de hidrojen atomunun difüz fonksiyonlarının sete dahil edildiğini gösterir. Örnek olarak 6-31+G ve 6-31++G taban setleri verilebilir [44, 69].

### 3.5.5. Yüksek açısız momentum taban setleri

Yüksek açısız momentum taban setler, üçlü zeta taban set için polarizasyon fonksiyonlarını her atoma ilave eder. Örneğin, 6-31G(2d) taban seti iki d fonksiyonunu bir atom yerine her bir ağır atoma ilave eder, oysa 6-311++G(3df,3pd) taban seti, valans bölge fonksiyonunun üç setini içerir. Böyle taban kümeler, elektron korelasyon metotlarındaki elektronlar arası etkileşimi tanımlamak için faydalıdır ve HF hesaplamaları için genellikle ihtiyaç duyulur. Bunlar:

- Ağır atomlar ve hidrojenlerdeki difüz fonksiyonları,
- Çoklu polarizasyon fonksiyonları,
- Ağır atomlardaki 3d fonksiyonları ve 1f fonksiyonu, hidrojen atomlarındaki 3p fonksiyonları ve 1d fonksiyonu.

Bazı büyük taban setler atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak ağır atomlar için farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğin, 6-311+(3df,2df,p) taban seti periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d ile 1f fonksiyonlarını, ilk sıradaki ağır atomlarına 2d ile 1f fonksiyonlarını

ve hidrojen atomlarına ise  $1p$  fonksiyonunu ekler. Bazı standart taban setler Tablo 3.1’de verilmiştir [31].

Tablo 3.1. Bazı standart taban setler.

| Taban Set<br>[Uygulanabilir<br>Atomlar] | Tanımı   | Taban Fonksiyonları |                      | İhmal<br>edilen<br>fonksiyon |
|---|--|---------------------|----------------------|------------------------------|
|   |  | 1. sıra<br>Atomları | Hidrojen<br>Atomları |                              |
| STO-3G<br>[H-Xe]                        | Minimal taban set: 3-21G’ye bile güç yetmediği zaman daha kalitatif sonuçlar için kullanılır.  | 5                   | 1                    | 6D                           |
| 3-21G<br>[H-Xe]                         | Bölünen valans: Valans bölgesindeki fonksiyonların iki seti orbitallerin daha hassas gösterimini sağlar.   | 9                   | 2                    | 6D                           |
| 6-31G(d)<br>6-31G*<br>[H-Cl]            | Ağır atomlara polarizasyon fonksiyonlarını ilave eder. Orta ve büyük boyuttaki sistemlerle çalışmada kullanılır.   | 15                  | 2                    | 6D 7F                        |
| 6-31G(d,p)<br>6-31G**<br>[H-Cl]         | Polarizasyon fonksiyonlarını hidrojene de ilave eder. Hidrojenler etkili olduğu zaman (örneğin bağ enerjileri) ve hassas enerji sonuç hesaplamaları için kullanılır. | 15                  | 2                    | 6D 7F                        |
| 6-31G+(d)<br>[H-Cl]                     | Difüz fonksiyonlarını ilave eder. Ortaklanmamış elektronu olan sistemler, anyonlar ve uyarılmış durumlar için kullanılır.  | 19                  | 2                    | 6D 7F                        |
| 6-31G+(d,p)<br>[H-Cl]                   | Hidrojene de difüz fonksiyonlarını ilave eder.   | 19                  | 5                    | 6D 7F                        |
| 6-311G++(d,p)<br>[H-Br]                 | Üçlü zeta: 6-31G(d)’ye ekstra valans fonksiyonlarını ilave eder (s ve p fonksiyonlarının 3 boyutu).  | 22                  | 6                    | 5D 7F                        |
| 6-311G+(2d,p)<br>[H-Br]                 | Ağır atomlara 2d, hidrojen atomlarına 1p fonksiyonlarını ilave eder.   | 27                  | 6                    | 5D 7F                        |
| 6-311G+(2d,2p)<br>[H-Br]                | Ağır atomlara 2d ve 1f, hidrojen atomlarına 2p fonksiyonlarını ilave eder.   | 34                  | 9                    | 5D 7F                        |
| 6-311G+(3df,2pd)<br>[H-Br]              | Ağır atomlara 3d ve 1f, hidrojen atomlarına 1d, aynı zamanda her ikisine difüz fonksiyonlarını ilave eder.   | 39                  | 15                   | 5D 7F                        |

### 3.5.6. Üçüncü sıra atomlarından sonraki atomlar için taban setler

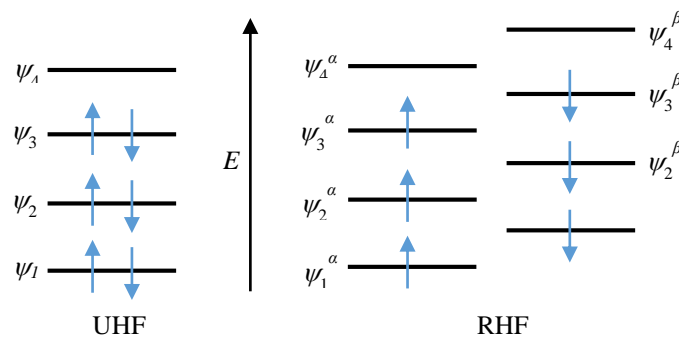
Periyodik tablonun üçüncü sırasından sonraki atomlar için taban setler oldukça farklıdır. Çok büyük çekirdeklere çekirdeğe yakın elektronlara, yaklaşık olarak etkili çekirdek potansiyeli gibi muamele edilir. Bu muamele, bu atomlar için önemli olan bazı görelî etkileri içerir. Üçüncü sıra atomlarından sonraki atomlar için çekirdeğe yakın elektronları gösteren etkili kor potansiyelini içeren bir double zeta taban seti olan LANL2DZ taban seti bunların en iyi bilinenidir.

### 3.6. Açık ve Kapalı Kabuk Seçimi

Gaussian hesaplamalarında teori düzeyi ve taban seti belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren açık ve kapalı kabuk (closed/open shell) modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırasıyla, sınırlandırılmamış ve sınırlandırılmış hesaplamalar olarak da bilinirler. Gaussian programında açık kabuk hesapları U harfi ile kapalı kabuk hesapları ise R harfi ile belirtilir. Örneğin HF teori düzeyi kullanılan bir hesapta UHF veya RHF anahtar sözcükleri kabuk seçimini belirler [70].

Kapalı kabuk sistemindeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için HF hesaplamaları yapılırken, her bir çift elektrondan  $\alpha$  spinli (spin yukarı) olanların ve  $\beta$  spinli (spin aşağı) olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama RHF hesaplamasıdır. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise UHF hesaplamaları kullanılır [63].

Sınırlandırılmamış hesaplar, uyarılmış seviyeler veya tek sayıda elektronu olan moleküller (örneğin iyonlar) için gereklidir. Şekil 3.5’de HF hesaplamalarında açık ve kapalı kabuk seçimlerinde elektronların orbitallere yerleşimi gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Açık kabuk (UHF) ve kapalı kabuk (RHF) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.

## BÖLÜM 4. MOLEKÜLLERİN ELEKTRİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI

Molekülün yapısı dış etkilere (elektrik, manyetik alan, vs.) karşı hassastır. Dış etkinin sonucu, molekülün yapısı ile yakından ilgilidir. O halde, bu etkileşmelerin araştırılmasıyla molekülün yapısını belirten birçok büyüklük bulunabilir.

### 4.1. Elektriksel Alınganlık Parametreleri

Elektrik alanda yer alan bir molekülde meydana gelen değişiklikleri incelemekle, bu molekülden oluşmuş ortamı karakterize eden makroskopik büyüklükler ile molekülü karakterize eden mikroskopik büyüklükler arasında bağıntı kurabiliriz.

Bir molekülün kutuplanabilirliği, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Uygulanan bir elektrik alanın molekülün yük dağılımını değiştirmesi, molekülün dipol momentinin uygulanan bir dış elektrik alana gösterdiği tepki şeklinde yorumlanır. Elektrik alınganlık tensörleri malzemenin kutuplanmasına elektrik alanların uygulanmasını anlatır.

Bir dış  $\vec{\varepsilon}$  elektrik alanının oluşturduğu pertürbasyon

$$H^{(1)} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\varepsilon} \quad \vec{\mu}_i = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (4.1)$$

'dir. Burada  $q_i$   $\vec{r}_i$  konumundaki  $i$ . parçacığın yüküdür. Notasyonu basit tutmak için, uygulanan dış elektrik alanın  $z$ -yönünde uygulandığını varsayalım. Bu durumda,

$$H^{(1)} = -\mu_z \varepsilon \quad (4.2)$$

olur. Pertürbasyon ifadesinden kutuplanabilirliği enerjiye bağlı olarak elde etmek için Hellmann-Feynman teoremi kullanılır [71-74]:

$$\frac{dE}{d\varepsilon} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \varepsilon} \right\rangle \quad (4.3)$$

Hamiltoniyenin kısmi türevi basit olarak

$$\frac{\partial H}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial H^{(0)}}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial H^{(1)}}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial H^{(1)}}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (-\mu_z \varepsilon) = -\mu_z \quad (4.4)$$

şeklinde yazılabilir; çünkü sıfırıncı dereceden Hamiltoniyende ( $H^{(0)}$ ) elektrik alan yoktur. Böylece, elektrik alan ile enerjinin değişimi

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon} = -\mu_z \quad (4.5)$$

eşitliğiyle verilir. Sistemin toplam enerjisinin Taylor serisi açılımı

$$E(\varepsilon) = E(\varepsilon = 0) + \left( \frac{dE}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=0} \varepsilon + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2 E}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0} \varepsilon^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3 E}{d\varepsilon^3} \right)_{\varepsilon=0} \varepsilon^3 + \dots \quad (4.6)$$

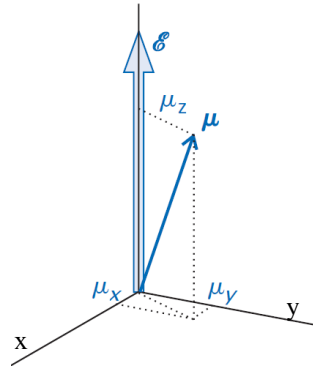
şeklinde dir. Burada  $E(\varepsilon = 0)$  sistemin elektrik alan olmadığı durumdaki toplam enerjisidir. Denklemdaki  $\varepsilon$ 'ye göre birinci mertebeden terim enerjinin  $\varepsilon$ 'ye göre 1. türevini, ikinci mertebeden terim, enerjinin  $\varepsilon$ 'ye göre 2. türevini içermektedir. Bu durumda (4.5) eşitliği dikkate alınır,  $z$ -yönünde uygulanan bir dış  $\vec{\varepsilon} = \varepsilon \hat{k}$  elektrik alanına konulduğunda molekülde meydana gelen yeni yük düzenlenmesi molekülün dipol momentinin

$$\langle \mu_z \rangle = - \left( \frac{dE}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=0} - \left( \frac{d^2 E}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0} \varepsilon - \frac{1}{2} \left( \frac{d^3 E}{d\varepsilon^3} \right)_{\varepsilon=0} \varepsilon^2 - \dots \quad (4.7)$$

denkleminde göre değişmesine neden olur. Elektrik alanın varlığında elektrik dipol momentinin beklenen değeri sürekli dipol moment ile dış elektrik alan etkisiyle oluşan indüksiyon dipol momentin toplamıdır:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_{0z} + \alpha_{zz} \mathcal{E} + \frac{1}{2} \beta_{zzz} \mathcal{E}^2 + \dots \quad (4.8)$$

Bu gösterimde  $\alpha_{zz}$  z-yönündeki kutuplanabilirliği,  $\beta_{zzz}$  ise z-yönündeki birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirliği göstermektedir. Burada kutuplanabilirlikte ( $\alpha_{zz}$ ) neden iki indis olduğunu açıklamak gerekir: Kartezyen koordinatlar göz önünde bulundurulduğunda z-yönünde uygulanan alan  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ve  $\mu_z$  bileşenlerinden oluşan bir indüksiyon dipol moment oluşturabilir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Uygulanan dış elektrik alan sonucu oluşan indüksiyon dipol moment alanına paralel olmayabilir [69].

Kutuplanabilirlik bir molekülde dipol momente sebep olan ve elektron yoğunluğunda uyarılmış etki oluşturacak şartları sağlayan dış elektrik alan ilgili olduğundan dolayı sürekli ve aralarında şöyle bir ilişki vardır:

$$\mu_q = \alpha_{qz} \mathcal{E} \quad q = x, y, z \quad (4.9)$$

Dipol moment ve elektrik alanın bileşenlerinin vektörel türetimi sonuçta ikinci mertebeden bir tensördür ve bu genel işlemde ikinci derece tensör olan polarizebilite, dipol moment ve elektrik alan vektörlerinin bütün olası kombinasyonları üzerine kurulmuş 9 elemanlı bir matristen oluşur.

(4.7) ve (4.8) denklemleri karşılaştırıldığında, enerjinin sıfır alan sınırında elektrik alana göre birinci kısmi türevi moleküler dipol momenti, ikinci kısmi türevi çizgisel kutuplanabilirliği, üçüncü kısmi türevi birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirliği vermektedir [69]:

$$\mu_{0z} = -\left(\frac{dE}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} \quad \alpha_{zz} = -\left(\frac{d^2E}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=0} \quad \beta_{zzz} = -\left(\frac{d^3E}{d\varepsilon^3}\right)_{\varepsilon=0} \quad (4.10)$$

#### 4.1.1. Statik ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik

Kutuplanabilirlik uygulanan alanın yönüne bağlı ise anizotropik, alanın yönünden bağımsız ise izotropik (yönelime bağlı) kutuplanabilirlik olarak adlandırılır.

Gerçekleştirilen hesaplamalarda ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) sırasıyla (4.11) ve (4.12) denklemleri ile elde edilir [75-79]:

$$\langle\alpha\rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (4.11)$$

$$\Delta\alpha = \left[ \left( \alpha_{xx} - \alpha_{yy} \right)^2 + \left( \alpha_{yy} - \alpha_{zz} \right)^2 + \left( \alpha_{zz} - \alpha_{xx} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.12)$$

#### 4.1.2. Yüksek mertebeli kutuplanabilirlik

Uygulanan bir dış alanın varlığında, sistemin enerjisi elektrik alanın bir fonksiyonudur. Eğer bir moleküle uygulanan dış alana dipol momentin tepkisi doğrusal değil ise bu tepki alanın yüksek dereceden mertebeleriyle orantılıdır ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik diye adlandırılır.

Doğrusal olmayan ortamın kutuplanabilirliği ile elektrik alan arasında doğrudan bir orantı yoktur. Ortamın kutuplanabilirliği elektrik alanının farklı kuvvetlere bağlılığını ifade eden bir seri açılımdır ve bu seri açılımda, elektrik alanın kuvvet derecesi arttıkça ilgili terimlerin katkıları giderek azalmaktadır. Dolayısıyla bir malzemenin doğrusal olmayan optik özellik göstermesinde birinci ve ikinci dereceden yüksek mertebeden

kutuplanabilirlik değerleri önemli rol alırlar. Bunlardan birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ ) bir atom veya molekülün doğrusal olmayan etkisini tanımladığından, ilgili malzemenin ikinci harmonik üretim, frekans toplamı, parametrik amplifikasyon gibi ikinci derece doğrusal olmayan etki üretebilme kapasitesi hakkında bilgi verir [80].

Birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik bir üçüncü derece tensördür ve bir 3x3x3 matrisi ile tanımlanır; ancak Kleinman simetrisinden dolayı [81] bu bileşenlerin sayısı 10'a indirgenebilir. Bu durumda birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değeri

$$\langle\beta\rangle = \left[ (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2 \right]^{1/2} \quad (4.13)$$

ifadesi ile hesaplanır [75-79, 82, 83] ve burada:

$$\begin{aligned} \beta_x &= \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y &= \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \\ \beta_z &= \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \end{aligned} \quad (4.14)$$

olarak tanımlanır. Kutuplanabilirlik tensörlerinde olduğu gibi birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik tensörleri ( $\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xyy}, \beta_{xyz}, \beta_{xxz}, \beta_{yyy}, \beta_{xzz}, \beta_{yyz}, \beta_{yzz}, \beta_{zzz}$ ) frekans hesaplamaları sonucundan elde edilir. Bu hesaplamaların yanı sıra, birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin vektör bileşeni ise şu şekilde hesaplanır [84]:

$$\beta_{vek} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|} \quad (4.15)$$

Burada  $\mu$  taban durumu moleküler dipol momentini,  $\mu_i$  taban durumu moleküler dipol momentinin vektörel bileşenlerini gösterir.



Uyarılmış durumda ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri

$$\langle \gamma \rangle = (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{yyzz} + \gamma_{xxzz})) / 5 \quad (4.16)$$

denklemini ile hesaplanır [75, 76, 79].

Kutuplanabilirlik tensörlerinin tamamı teorik olarak Gaussian 09W programıyla gerçekleştirilen titreşim frekansları hesaplamalarının çıktı dosyasından elde edilir.

## 4.2. Kutuplanabilirlik Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Dipol moment değişimleri doğrusal optik bölgesinde değerlendirilir ve bu nedenle bu tepki doğrusaldır. Doğrusal optik kutuplanabilirlik için  $\sigma$  elektronlarının katkısı önemlidir; çünkü  $\pi$  bağlarının elektron yoğunluğu,  $\sigma$  bağlarından daha hareketlidir. Bu durum yerel olmayan yük dağılımının oluşmasına neden olur. Bu da doğrusal olmayan optik etki için önemli bir durum teşkil eder. Aynı zamanda polar kovalent bağda, yük dağılımındaki farklılık dipol moment ile verilir.

Elektron alıcı verici grupların bağlı olduğu bir sistemde kutuplanabilirlik ve birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin büyüklükleri bu elektron alıcı ve verici gruplar arasındaki elektronik alış verişe bağlıdır ve bu da molekül içi yük transferinde anahtar rol oynar [85]. Dolayısıyla yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin, genellikle elektron alıcı verici grupların bağlı olduğu sistemlerde  $\pi$  elektron yoğunluğu tarafından molekül üzerinde yerel yük dağılımının bozulmasından dolayı gözlemlendiği söylenebilir.

## 4.3. Kutuplanabilirlik Hesaplamalarında Kullanılan Kuramsal Metotlar

Kutuplanabilirlik molekül sistemin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir ve moleküler kutuplanabilirlik özellikleri kuantum kimyasal metotlar kullanılarak teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bunun için hem bir bilgisayar metodunun belirlenmesine hem de bir model Hamiltoniyenin

tanımlanmasına ihtiyaç vardır. Seçilen ideal bir metot, kullanılan taban set ile Hamiltoniyeni tam olarak belirleyecek, çizgisel optik, ikinci ve üçüncü merteye doğrusal olmayan optik tepkileri doğru bir şekilde hesaplayacak ve minimum sayıdaki hesaplama algoritmaları ile herhangi bir boyuttaki moleküler birim için tepkinin kimyasal bir yaklaşımda yorumlanmasını sağlayacaktır.

Hesaplamalarında çalışılan model Hamiltoniyenler *ab initio* ve yarı deneysel olmak üzere iki türdür. Yarı deneysel metotların kullanımı genellikle daha az talep görünürken, kimyasal yapıları yorumlamada daha doğru sonuçlar verebilen *ab initio* metotları sıklıkla tercih edilmektedir; fakat *ab initio* metotlar, yarı deneysel tekniklerle kıyaslandığında bilgisayar hesaplama süreleri açısından çok daha fazla zaman alır [84].

Bir model Hamiltoniyen belirlendikten sonra, elektronik yapıya uygun olarak kutuplanabilirlik değerlerini hesaplamak için iki temel teknik kullanılabilir. Bu tekniklerden ilki, hesaplamaların alandan bağımsız olan serbest moleküller üzerinde gerçekleştirildiği bir pertürbasyon yöntemidir, diğeri ise pertürbasyonun Hamiltoniyen içerisinde bulunduğu, HF tekniğinin genelleştirilmiş bir şekli olan sonlu alan (FF – Finite-Field) yöntemidir [86].

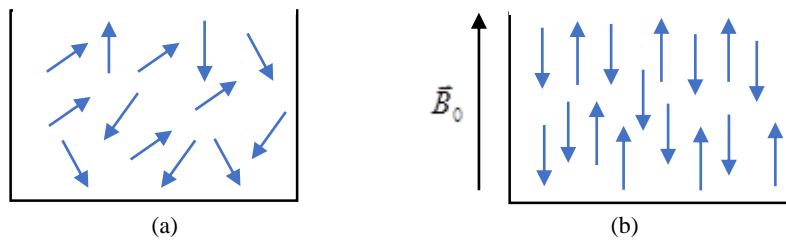
Hamiltoniyen içerisinde alan içeren teknikler çiftlenimli teknikler olarak bilinir ve genellikle FF veya çiftlenimli pertürbe olmuş HF (CPHF – Coupled Perturbe Hartree-Fock) olarak adlandırılır. CPHF metodları, genellikle bir tekli determinattan yüksek kutuplulukları hesaplamak için analitik gradyentleri kullanır. Ayrıca verilen bir temel içerisinde, statik hesaplamalar için, yaklaşık değerler bulmada kullanılan ve organik moleküllerin hem statik hem de dinamik yüksek kutupluluklarının anlaşılmasına yardımcı bir yöntem olan zamana bağlı HF (TDHF – Time Dependent Hartree-Fock) yaklaşımına eşdeğerdir. FF ise, elektrik dipol momentin elektrik alana göre kısmi türevlerinin sayısal olarak elde edildiği hesaplamalardır [84].

#### 4.4. Manyetik Alınganlık Parametreleri

Elektriksel özellikler gibi manyetik özellikler de moleküllerin elektron yapısı ile ilgili olduğundan moleküllerin manyetik özelliklerini inceleyerek bu özelliklerle moleküllerin elektron yapısı arasında bağıntılar kurmak mümkündür.

Belirli element ve izotopların çekirdekleri (hidrojen ( $^1\text{H}$ ) ve karbon-13 ( $^{13}\text{C}$ ) çekirdekleri gibi), bir eksen etrafında dönmekte olan mıknatıslar gibi davranırlar.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  atomlarını içeren bir molekül kuvvetli bir manyetik alana yerleştirilir ve aynı zamanda elektromanyetik enerji ile ışınlanırsa bileşikteki çekirdekler enerji soğurabilir. Bu olaya manyetik rezonans adı verilir. Bu enerji soğurması kuantlaşmıştır ve moleküller için karakteristik spektrumlar oluştururlar, manyetik alan kuvveti ve elektromanyetik ışınımın frekansı uygun değerlerde olmadıkça soğurma gerçekleşmez.

Fizikle kaynaşmasının nedenlerinden birinin atomik düzeyde süreçler üzerine bilgi verme yeteneği olan manyetik rezonans kavramı, manyetik momentleri ve açılal momentumu olan manyetik sistemlerde bulunan bir olaydır. Çoğu çekirdek spine ( $I$ ) sahiptir ve bunun sonucu olarak da spin açılal momentuma ( $\vec{I}$ ) ve manyetik momente ( $\vec{\mu}$ ) sahip olur. Manyetik çekirdek denilen ve belirtilen özellikleri olan (spin hareketi yapan, elektrik yüküne sahip, kendi manyetik alanını yaratan (proton,  $^1\text{H}$  vb.)) çekirdeklere dışarıdan bir  $\vec{B}_0$  manyetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Manyetik bir çekirdek bir dış manyetik alana konulduğunda çubuk mıknatıs gibi davranarak alanla aynı yönlü ya da zıt yönlü olmak üzere farklı enerjide olan iki yönetime sahip olur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. (a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri, (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı.

Çekirdek spin kuantum sayısı  $I$  ile gösterilmek üzere çekirdeğin açısal momentumunun maksimum gözlenebilir bileşeni

$$I_z = m_I (\max) \hbar \quad (4.17)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdekler, spinlerine göre sınıflandırılabilir. Çekirdek spinleri  $I = 0$  olan ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  izotopları vb.), dolayısıyla açısal momentuma sahip olmayan çekirdeklerde manyetik rezonans asla gözlenmez.

Manyetik moment açısal momentumla doğrusal orantılıdır ve aralarında

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (4.18)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Burada  $\gamma$  jromanyetik orandır ve farklı çekirdekler için farklı değerlere sahiptir. Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler manyetik alana yerleştirildiğinde farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Örneğin proton, manyetik alan içinde iki izinli yönelime sahiptir. Bu enerji seviyeleri arasındaki  $\Delta E$  enerji farkı, bu farkı oluşturan rf (radyo frekans) bölgesine karşılık gelen  $\nu$  rezonans frekanslı ışınımın  $\Delta E = h\nu$  eşitliğini sağlamasıyla oluşur. Rezonans şartı olarak da bilinen bu eşitlik manyetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturur.

Rezonans kavramının kökeni klasik mekanikten gelmektedir. Basit bir örnekle şöyle açıklanabilir. İki basit sarkaç düşey olarak yan yana asıldıkları zaman birisinin hareketi öteki tarafından tekrarlanır. Yani, sarkaçlardan birisi durgun ve öteki hareketli ise hareketli tarafından durgun olana enerji aktarılır ve durgun olan da harekete koyulur. Sonra enerjisinin bir kesimini yeniden ilk sarkaca aktarır. Böylece, sönüm etkenlerinin olmadığı bir ortamda iki sarkaç arasında enerji akışı sürer gider. Sarkaçların doğal frekansları birbirine eşit oldukları zaman, aralarındaki enerji alış-verişi en etkin duruma ulaşır. İşte sarkaçların doğal frekanslarının birbirine eşit olduğu bu duruma rezonans denir.

Kuantum fiziğinde rezonansa örnek olarak, ışık ile maddenin etkileşmesi verilebilir. Bu durumda atom ile elektromanyetik alan birbiri ile kenetlenen iki periyodik sistem olarak düşünülür. Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir ve gelen ışığın frekansı da ayarlanabilir. O halde elektromanyetik alanın frekansı, atomun doğal frekansına ayarlandığında, bu kuantum fiziksel sistem klasik mekanikteki sarkaç sistemi gibi davranır. Yani, ya elektromanyetik alandan atoma enerji aktarılır (soğurma) ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarılır (salınım).

Manyetik moment  $\vec{\mu}$  'nin uygulanan  $\vec{B}_0$  manyetik alanla etkileşmesi yaygın olarak Zeeman etkileşmesi olarak adlandırılmaktadır. Kuantum teorisine göre bu Zeeman etkileşmesi hamiltoniyen ( $\hat{H}$ ) işlemcisi olarak karşımıza çıkmaktadır ve

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (4.19)$$

şeklindedir. Bu denklem (4.18) eşitliği kullanılarak tekrar yazılırsa,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (4.20)$$

elde edilir. Burada kuantum fiziksel bir işlemci olarak yorumlanan spin açısal momentum vektörünün ( $\vec{I}$ ) büyüklüğü  $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$  şeklindedir.

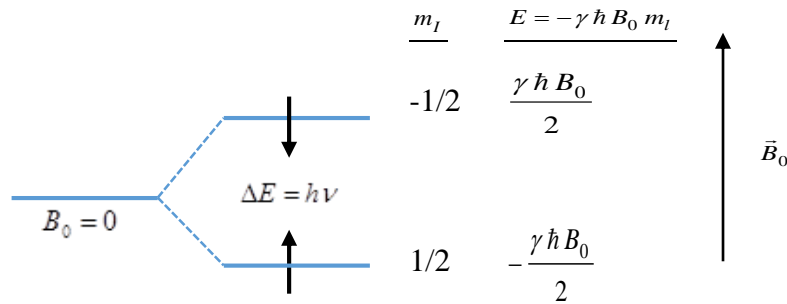
Uygulanan  $\vec{B}_0$  manyetik alanı  $z$ -eksenindedir ve çekirdek spininin  $z$  bileşeni  $I_z = m_l \hbar$  şeklinde olduğundan

$$E = -\gamma \hbar B_0 m_l \quad (4.21)$$

Hamiltoniyene karşılık gelen enerjili özdeğeri bulunmuş olur. Bu bağıntı rezonans şartı olan ( $E = h\nu$ ) ile birleştirilirse  $\Delta E = h\nu = \hbar \gamma B$  'dan

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4.22)$$

elde edilir. Manyetik spin kuantum sayısı olan  $m_I$ ,  $-I, -I+1, \dots, I-1, I$  değerlerini alıp toplam  $2I+1$  tanedir. O halde spin kuantum sayısı  $I$  olan çekirdek, manyetik alan içinde  $2I+1$  tane enerji seviyesine ayrılır. Örneğin Şekil 4.3'deki çekirdek spin kuantum sayısı  $1/2$  olan proton için iki enerji seviyesi vardır.



Şekil 4.3. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) manyetik alandaki enerji seviyeleri.

NMR'da etkileşme Hamiltoniyeni, sıvı ve katı maddeler için birçok terimden oluşur. Hareketli sıvılarda bu Hamiltoniyen iki terimden ibarettir.

$$H = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (4.23)$$

Burada birinci terim kimyasal kayma, ikinci terimde spin spin çiftlenim Hamiltoniyenleridir. Zayıf çiftlenimli spin sistemleri için Hamiltoniyen,

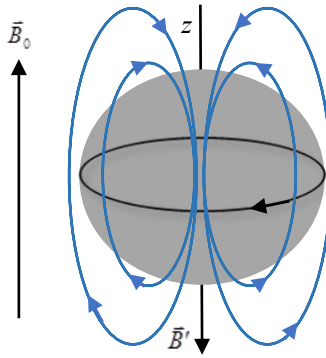
$$H = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} I_z S_z \quad (4.24)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada  $\Omega_I$ ,  $I$  spini için Larmor frekansdır [87, 88].

#### 4.4.1. Kimyasal kayma

Denklem (4.22) yalıtılmış çekirdekler için rezonans frekansını vermektedir; ancak çekirdekler yalıtılamayacağından rezonans frekansında bir kayma meydana gelecektir.

Bu kayma NMR spektroskopisinde kimyasal kayma olarak isimlendirilir. Kimyasal kayma elektronlarca oluşturulan manyetik perdelemeye doğar. Bir sistem üzerine uygulanan  $\vec{B}_0$  dış manyetik alanı, küresel yapıdaki elektron dağılımında kutuplanma oluşturur. Bu da molekül içinde bir akım doğmasına ve Lenz kanunu gereği Şekil 4.4'deki gibi  $\vec{B}_0$ 'ın doğrultusuna zıt küçük bir  $\vec{B}'$  manyetik alan oluşmasına neden olur.



Şekil 4.4. Uygulanan ( $\mathbf{B}_0$ ) manyetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde bir ( $\mathbf{B}'$ ) alan oluşturur.

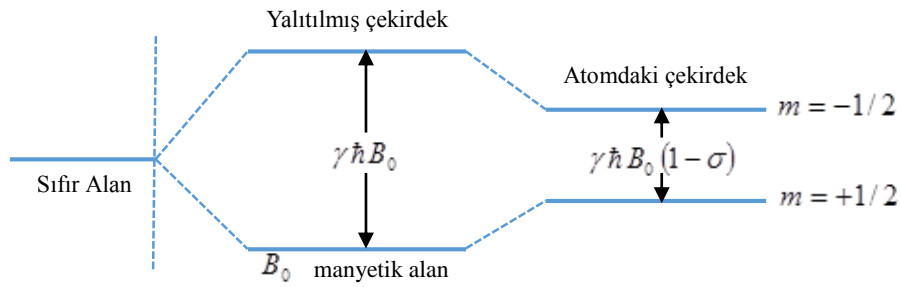
Böylece çekirdeğin göreceği manyetik alanın büyüklüğü  $\vec{B}_{\text{çek}} = \vec{B}_0 - \vec{B}'$  şeklinde olacaktır. Bu eşitlik;

$$\vec{B}_{\text{çek}} = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = \vec{B}_0 (1 - \sigma) \quad (4.25)$$

biçiminde verilebilir. Burada  $\sigma$ ,  $\vec{B}'$  ve  $\vec{B}_0$  arasındaki orantı sabitidir ve perdeleme sabiti olarak isimlendirilir. Bu sonuca göre denklem (4.22)'deki rezonans şartı;

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (4.26)$$

şeklinde yazılır. Bu sonuca göre Şekil 4.5'ten de anlaşılacağı gibi atomdaki çekirdeğin rezonans frekansı saf çekirdeğinkinden farklıdır.



Şekil 4.5. 1/2 spinli bir çekirdeğin yalıtılmış ve yalıtılmamış durumlardaki enerji seviyeleri.

$\sigma$  perdeleme sabiti kimyasal kaymanın elverişli olmayan bir ölçüsüdür. Bu yüzden kimyasal kaymayı ilgili çekirdek ( $\nu$ ) ile seçilecek bir referans çekirdek ( $\nu_{ref}$ ) arasındaki rezonans frekansının farkı olarak ifade etmek daha uygundur. Bu fark NMR cihazının alan şiddeti ile orantılı olarak değişecektir. Bu fark cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünür ve  $10^6$  ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen, sabit kimyasal kayma bağıntısı elde edilir. Böylece kimyasal kayma  $\nu_{cihaz}$ , cihazın çalıştığı frekans olmak üzere

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{cihaz}} \times 10^6 \quad (4.27)$$

olarak yazılmaktadır.

Bir manyetik alan diamanyetik ve paramanyetik akımlar olmak üzere molekülde iki çeşit elektrik akımına neden olabilir. Diamanyetik bir maddede bir dış alan tarafından meydana gelen mıknatıslanma bu alana zıt yönde oluşur. Paramanyetik maddede ise meydana gelen mıknatıslanma kendini oluşturan alan ile aynı yöndedir. Diamanyetik ve paramanyetik akımlar zıt doğrultuludurlar ve sırayla perdeleme yaparak perdelemenin kalkmasını sağlarlar. Bu sebepten perdeleme sabiti diamanyetik ve paramanyetik katkıların toplamı şeklinde

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (4.28)$$



verilebilir. Burada  $\sigma_d$  pozitif,  $\sigma_p$  negatiftir. Çekirdek perdelemesine şu terimlerden katkı gelir:  $\sigma =$  Yerel diamanyetik perdeleme + yerel paramanyetik perdeleme + uzak akımlardan kaynaklanan perdeleme + diğer perdeleme kaynakları.

Buradaki ilk iki terim, çekirdeğe çok yakın elektronlardan kaynaklanır. Üçüncü terim diğer komşu çekirdeklerin etrafında dönen elektronlardan kaynaklanır. Son terim ise elektrik alan kaymaları, hidrojen bağı, çözelti kaymaları, çiftlenmemiş elektronlar gibi etkilerden kaynaklanır.

Kimyasal kayma yerel diamanyetik akımlardan gelen katkılar ve çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron yoğunluğu ne kadar yüksek katkılı olursa perdeleme de o kadar etkili olur [89].

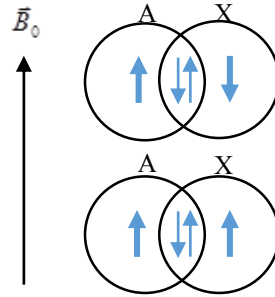
Uygulamada kimyasal kayma değerleri, spektrumun alt tarafı boyunca olan bir  $\delta$  ölçeğinde ifade edilir. Spektrumda uygulanan dış manyetik alan şiddeti soldan sağa doğru artar. Yani spektrumun sol tarafında ortaya çıkan piklerin düşük alanda, sağ tarafındakilerin ise yüksek alanda olduğu söylenir [24].

#### 4.4.2. Spin-Spin çiftlenimi

NMR spektroskopisinde kimyasal kaymanın yanı sıra incelenen moleküldeki manyetik çekirdekler arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan etkiler de belirleyici rol oynamaktadır. Uygulanan dış manyetik alan  $B_0$ 'dan bağımsız olan çekirdekler arasındaki bu manyetik etkileşimler, skaler çiftlenim,  $J$  çiftlenimi ya da spin-spin çiftlenimi olarak bilinmektedir.

Herhangi iki çekirdek arasındaki etkileşim şiddeti çiftlenim sabiti  $J$  ile tanımlanır.  $J$  daima frekans birimlerinde verilir. Genelde spin çiftlenim bilgisi uzaydan değil elektronlarla kimyasal bağlar üzerinden aktarılır. Örnek olarak  $I = 1/2$  çekirdek spinine sahip A ve X gibi kimyasal bağ ile bağlı iki çekirdek göz önüne alınabilir. Şekil 4.6'daki gibi A çekirdeğinin spin durumunun dış manyetik alana paralel, X çekirdeğinin ise paralel veya anti-paralel durumda olduğu düşünülün. A ve X

arasındaki bağı elektron çifti göz önüne alındığında Pauli dışarlama ilkesi gereği elektronların spin durumları birbirleriyle anti-paralel olmalıdır. Elektronlar konumu sabit tanecikler olmasa da yüksek olasılıkla bir elektronun A, diğer elektronun ise X çekirdeği civarında olduğu kabul edilebilir.



Şekil 4.6. Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden şematik gösterimi. AX molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalın oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir.

A ve X çekirdek spinlerinin anti paralel olduğu bir molekülde A çekirdeği ve yanındaki elektronun ve X çekirdeği ve onun yanındaki elektronun kararlı etkileşimi söz konusudur. Bu da A ve X çekirdeklerinden oluşan sistemin enerjisinin çiftlenmiş elektronlarca düşürüldüğü anlamına gelmektedir. A ve X çekirdek spinlerinin paralel olduğu durumda ise A çekirdeği ve yanındaki elektron enerji bakımından kararlı, diğer elektron ve çekirdek daha kararsızdır ve sistemin enerjisi etkileşim olmadığı duruma göre daha fazladır.

A çekirdeği rezonansa geldiğinde spin yönelimini  $\vec{B}_0$ 'a göre tersine çevirir ve geçiş enerjisi X çekirdeğinin ilk yönelimine bağlı olduğundan iki spektral çizgi doğar. Bunlar arasındaki frekans farkı A ve X arasındaki etkileşimle orantılıdır. Çiftlenim etkileşim enerjisi küçüktür ve iki çizgi birbirine yakındır. Bu da moleküllerin NMR spektrumlarının ikililerden veya daha fazla çekirdek sistemleri için çoklu yarılmalardan oluştuğu sonucunu vermektedir.

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH molekülünde spin-spin çiftlenimi NMR çizgilerinin yarılmasına neden olmaktadır. Bu çizgilerin şiddetleri ve alanları farklıdır. Örneğin etanolde CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> çevresinden dolayı 4'e, CH<sub>3</sub>'de CH<sub>2</sub> çevresinden dolayı 3'e yarılr. Bu yarıma sayısı komşu çekirdek sayısı ve çekirdeğin spin kuantum sayısı ile bulunur ve  $2nI + 1$

değerindedir. Burada  $n$ , aynı kimyasal çevreye sahip etkileşilen çekirdek sayısı ve  $l$  ise etkileşilen çekirdeğin spin kuantum sayısıdır. CH<sub>2</sub>'nin 4'e yarılan spektrumunun şiddet oranı 1:3:3:1, CH<sub>3</sub>'ün 3'e yarıma spektrumunun şiddet oranı ise 1:2:1 şeklindedir. Bir proton için  $m_I = \pm 1/2$ 'dir ve eğer  $m_I = 1/2$  olanı  $\alpha$  ve  $m_I = -1/2$  olanı  $\beta$  ile gösterirsek o zaman CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> protonlarının yönelimlerinin bileşimleri Tablo 4.1'deki gibi olur.

| $\sum m_I$ | -CH <sub>3</sub> grubu     | Katmerlilik | $\sum m_I$ | -CH <sub>2</sub> grubu                                    | Katmerlilik |
|------------|----------------------------|-------------|------------|---|-------------|
| +1         | $\alpha\alpha$             | 1           | 3/2        | $\alpha\alpha\alpha$                                      | 1           |
| 0          | $\alpha\beta, \beta\alpha$ | 2           | 1/2        | $\alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha$ | 3           |
| -1         | $\beta\beta$               | 1           | -1/2       | $\beta\beta\alpha, \beta\alpha\beta, \alpha\beta\beta$    | 3           |
|            |                            |             | -3/2       | $\beta\beta\beta$   | 1           |

Tablo 4.1. CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub>'ün spin durumları [27].

Spin-spin çiftlenimleri kuvvetli çiftlenim ve zayıf çiftlenim olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Kuvvetli çiftlenimde spin-spin çiftlenim Hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J \vec{I}_A \cdot \vec{I}_X \quad (4.29)$$

şeklindedir. A çekirdeği ile X çekirdeğinin kimyasal kayma farkı spin-spin çiftlenimiyle karşılaştırıldığında çok küçükse zayıf çiftlenim söz konusudur. Zayıf çiftlenimler çekirdeğin z-bileşenleri arasında oluşur. Bu durumda da spin-spin çiftlenim Hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J I_z(A) I_z(X) \quad (4.30)$$

şeklindedir. Öte yandan

$$E = h J_{AX} m_A m_X \quad (4.31)$$

şeklindedir ve denklemdeki  $m_A$  ve  $m_X$  iki çekirdeğin manyetik kuantum sayıları,  $J_{AX}$  ise spin-spin çiftlenim sabitidir.

Eğer anti-paralel çekirdek spinlerinin enerjileri baskın ise  $J_{AX} > 0$ , paralel spinlerin enerjileri baskın ise  $J_{AX} < 0$  'dır. NMR için seçim şartı  $\Delta m = \pm 1$  şeklindedir ve bu (4.31) ile birleştirilirse AX etkileşiminde, A spininin NMR frekansı  $-J_{AX} m_X$  kadar yer değiştirir. Denklem (4.26) dikkate alınarak A spini için rezonans şartı

$$\nu_A = \frac{\gamma_A B_0 (1 - \sigma_A)}{2\pi} - \sum_{X=A} J_{AX} m_X \quad (4.32)$$

olur. Burada A ile etkileşen tüm X spinleri üzerinden toplam alınır [90-92].

#### 4.5. NMR Spektroskopisi

NMR spektroskopisinin teorik temelleri, 1924'te Wolfgang Pauli tarafından atılmıştır. Pauli bazı çekirdeklerin spin özelliği taşıdığını ve manyetik momente sahip olduğunu, dolayısıyla çekirdeklerin bir manyetik alana maruz kalınca, spin hallerinin enerjilerinin yarılacağını öne sürdü. Bu teoriyi izleyen on yıl içinde, Pauli'nin postülaları deneylerle doğrulandı; fakat kuvvetli bir manyetik alanda, alanın indüklediği enerji seviyesi yarılmasının bir sonucu olarak, çekirdeklerin elektromanyetik ışınları absorbladığını ilk gösterenler, 1946 yılında birbirinden bağımsız çalışan ve 1952 Nobel fizik ödülünü paylaşan Felix Bloch ve Edward Mills Purcell oldu [93, 94].

NMR'ın Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında ve daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte olmuştur. Karmaşık organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne gösterdiği başarılı sonuçlar onu, daha sonraki yıllarda, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir. Böylece başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan, manyetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç olmuştur [88].

Gerçekte, manyetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan

durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir. Manyetik rezonansın bir tomografi aracı olarak düşünülmesi ise 1970'li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerine dış manyetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun konumsal dağılımını resimleme işlemi NMR Görüntüleme veya NMR Tomografi Tekniği olarak bilinmektedir. Bugün bu teknik, kliniklerde tanı ve tedavi amacıyla uygulanan bir tekniktir [88].

Manyetik rezonans, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman, rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli, durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçer [88].

Organik bileşiklerin analizinde sıkça kullanılan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopileri IR spektroskopisi ile beraber organik yapı analizlerinde başvurulan önemli yöntemlerdir. Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir [95]:

- Piklerin sayısı, molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir.
- Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun manyetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir.
- Piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir.
- Piklerin yarıma durumu, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir.

#### 4.5.1. $^1\text{H}$ NMR spektrumları

Deneysel olarak ilk NMR deneyi 1946 yılında Bloch ve Purcell tarafından yapılmış olmasına rağmen, bir bileşiğin (etanol) yapısındaki proton çekirdeklerinin vermiş olduğu sinyallerin incelenmesi 1951 yılında gerçekleşmiştir.

Karbon, organik moleküllerin en önemli yapı taşı olduğu için bir molekülde karbon atomlarının çevresinin bulunmasına yönelik yöntemler özellikle yararlıdır. Karbon atomunun doğada bulunan iki önemli izotopu vardır:  $^{12}\text{C}$  ve  $^{13}\text{C}$ .  $^{12}\text{C}$  çekirdeğinin spin kuantum sayısı  $I = 0$  olduğundan  $^{12}\text{C}$  çekirdekleri NMR da aktif değildir; çünkü çekirdek spin çok katlılığını ifade eden; bir çekirdeğin spin manyetik kuantum sayısı

ile spin kuantum sayısı arasında  $m = (2I + 1)$  bağıntısında  $I = 0$  değerini denkleme yerine yazdığımız zaman  $m = 1$  elde etmekteyiz. Bu da  $^{12}\text{C}$  çekirdeklerinin manyetik alanda tek bir yönlenmeye sahip olduklarını diğer bir deyimle çekirdeğin enerji seviyelerinde herhangi bir yarılmamanın olmadığını ortaya koyar. O halde karbon NMR spektroskopisinde aktif olan  $^{13}\text{C}$  çekirdekleridir.

$^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları arasındaki önemli bir fark sinyallerin (piklerin) şiddetidir.  $^1\text{H}$ 'in bolluğu %100 olduğu için bir rezonans sinyalinde her hidrojen atomunun katkısı vardır; fakat  $^{13}\text{C}$ 'un doğal bolluğu %1.1 olduğu için, karbon atomlarının çoğu rezonans olayına katılmaz.  $^{13}\text{C}$ 'un manyetik duyarlılığı  $^1\text{H}$ 'e göre yaklaşık 6000 kere daha azdır.  $^1\text{H}$  NMR ile  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları arasındaki ikinci bir fark  $^{13}\text{C}$ 'un manyetik rezonans frekansının,  $^1\text{H}$ 'in manyetik rezonans frekansının  $\frac{1}{4}$ 'ü olmasıdır. Diğer taraftan kimyasal kayma aralığı  $^1\text{H}$  atomları için 0 – 10 (en çok 17) ppm olduğu halde  $^{13}\text{C}$  atomları için 0 – 200 (en çok 250) ppm'dir.  $^1\text{H}$  NMR ile  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları arasındaki üçüncü önemli fark,  $^{13}\text{C}$  NMR piklerinin integrasyonunun pek doğru olmadığıdır, çünkü spin-örgü ve spin-spin durulma süreleri karbondan karbona değişir.  $^1\text{H}$  NMR ile  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları arasındaki en önemli fark, spektrumların görünüşündedir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumları, pik çokluklarından oluştuğu halde,  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları, çoğunlukla  $^{13}\text{C-H}$  ve  $^{13}\text{C-C-H}$  eşleşmelerinin önlendiği bir seri keskin tek piklerden ibarettir.

#### 4.5.2. $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları

$^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin incelenmesi duyarlılıklarının protona göre az olmasından dolayı bir süre ertelenmiş ancak 1957 yılında Paul Christian Lauterbur tarafından gerçekleştirilmiştir [96]. 1960'lı yıllarda  $^{13}\text{C}$  NMR ile ilgili çalışmalar başlayıp bazı organik bileşiklerin spektrumları kaydedilse de asıl çalışmalar 1965 yılında yapılmaya başlanmıştır. Genelde  $^{13}\text{C}$  spektrumları birçok bakımdan daha az karmaşıktır ve  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarına göre daha kolay yorumlanırlar.

Karbon atomunun doğada bilinen iki izotopu vardır: Doğada bulunma oranı % 98.7 olan  $^{12}\text{C}$  ve doğada bulunma oranı % 1.108 olan  $^{13}\text{C}$ . Doğada bulunma oranına bakıldığında, NMR spektroskopisinde aktif olan  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin NMR

spektroskopisinin  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisine göre neden daha geç geliştiği anlaşılır (proton ve karbon atom çekirdekleri spin kuantum sayıları NMR’da aktif olma oranları göz önüne alındığında protonun karbondan yaklaşık yüz kat daha fazla olduğu görülmektedir) [89].

Bir çekirdeğin kimyasal kayması o atomun etrafındaki bağlı elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bir atom etrafında düşük elektron yoğunluğu, atomu manyetik alana karşı perdelemeyen ve NMR spektrumunda sinyalin daha düşük alanda (daha yüksek ppm’de, solda) çıkmasına yol açar. Bir atom etrafındaki nispeten yüksek elektron yoğunluğu ise atomu manyetik alana karşı perdeler ve sinyalin, NMR spektrumunda daha yüksek alanda (daha düşük ppm’de, sağda) çıkmasına neden olur. Örneğin sadece karbon ve hidrojen atomlarına bağlı bulunan karbon atomları, etraflarındaki elektron yoğunluğu tarafından manyetik alana karşı nispeten perdelenirler ve bunun sonucu olarak bu tip karbon atomlarının pikleri  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarının daha yüksek alan bölgelerinde çıkar. Diğer taraftan, elektronegatif grupların bağlı bulunduğu karbon atomları, bu grupların elektron çekici etkilerinden dolayı manyetik alana karşı perdelenmezler ve nu nedenle pikleri NMR spektrumunun aşağı alan bölgesinde ortaya çıkar. Halojenler ve hidroksil grupları gibi elektronegatif gruplar ile diğer elektron çekici fonksiyonel gruplar, bağlı buldukları karbon atomunun perdelenmesini engellerler ve bu yüzden bu tip karbonların sinyalleri, süstitüe olmayan karbonların sinyallerinden daha düşük alanda gözlenir [24]. Tablo 4.2’de çeşitli karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerinin yaklaşık olarak gözlemlendiği aralıklar gösterilmiştir [97].

Tablo 4.2. Çeşitli kimyasal kayma aralıklarında  $^{13}\text{C}$  türleri.

| Aralık                 | $^{13}\text{C}$ türü   |
|------------------------|--|
| $\delta$ 250 – 150 ppm | Bu bölgede karbonil bileşikler ortaya çıkar ve C=O karbonu çok zayıf bir pik olarak (aldehitler hariç) görünür.                          |
| $\delta$ 150 – 100 ppm | Bu bölgede $sp^2$ C türü karbonlar ve nitril, C $\equiv$ N karbonları ortaya çıkar.  |
| $\delta$ 100 – 70 ppm  | Bu bölgede $sp$ C türü karbonlar görülür ve bazı R $_3$ C-O karbonları ile çakışma olabilir. Alkin simetri değilse iki tane pik görülür. |
| $\delta$ 70 – 0 ppm    | Bu bölgede $sp^3$ C türü karbonlar ortaya çıkar.   |

#### 4.5.3. DEPT $^{13}\text{C}$ spektrumları

Günümüzde karbon tipine bağlı olarak yorumlanması çok daha kolay olan DEPT (Distortionless Enhanced by Polarization Transfer - bozulmamış gelişmiş polarizasyon

tranferi)  $^{13}\text{C}$  spektrumu, her bir karbon tipinin ayrı bir spektrumla ifade edildiği birçok spektrumdan ibarettir. Böylece, tüm karbon tiplerini bir arada gösteren bir  $^{13}\text{C}$  spektrumuyla birlikte, CH, CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> karbonlarının her birinin tek tek spektrumları da elde edilir. Sonuç olarak bu yöntemle her bir karbon tipi kesin bir şekilde tayin edilebilir [24].

#### 4.5.4. Kimyasal kayma değerinde standart kullanılması

Kimyasal kayma etkisi çok küçüktür. Birimi yoktur ve ppm (parts per million – milyonda bir birim) ile ifade edilir. Kimyasal kayma değeri bir referansa göre bildirilir. En çok kullanılan referans tetrametilsilan (TMS - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)'dır. Spektrumdaki diğer protonların kaymaları buna göre değerlendirilir. TMS'nin avantajları şunlardır [24]:

- Kimyasal olarak asaldır, madde ile reaksiyona girmez.
- Aynı tipte 12 protonu olan TMS tek ve keskin bir soğurma piki verir. Buna göre TMS'nin eşdeğer protonunun sinyali,  $\delta$  ölçeğinde sıfır olarak işaretlenir.
- Silisyum karbondan daha az elektronegatif olduğu için, TMS protonlarının etrafındaki elektron yoğunluğu fazladır ve protonlar önemli ölçüde perdelenmiştir. Bu nedenle TMS'den kaynaklanan sinyal, oldukça sağa kaymış olarak, spektrumun pek az atomun soğurma yaptığı bölgesinde ortaya çıkar. Bu yüzden, TMS sinyaliyle başka hidrojen atomlarının sinyallerinin karışması nadiren karşılaşılan bir durumdur.
- TMS bir alkan gibi nispeten soydur. Kaynama noktası 27°C olan TMS çok kolay buharlaşabilen bir maddedir ve spektrum kaydedildikten sonra, numuneden kolaylıkla buharlaştırılarak uzaklaştırılabilir.

TMS'nin tüm avantajlarına rağmen suda çözünmemesi gibi bir de dezavantajı vardır.

#### 4.6. NMR Spektroskopisinde Kullanılan Kuramsal Metotlar

Moleküler özelliklerin hesaplanmasında ilk iş Hamiltoniyenin yazılmasıdır; ancak manyetik alanın varlığında bu bazı zorlukları ortaya çıkarır. Bir dış manyetik alanın



varlığında, daha sonra çok elektronlu sisteme genelleştirilebilecek,  $V(\vec{r})$  potansiyel enerjili tek-elektronlu bir sistemin Hamiltoniyeni,

$$H^{(0)} = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \quad (4.33)$$

'dir.  $\vec{A}$  vektör potansiyeli ile tanımlanan bir manyetik alan varlığında,  $\vec{p}$  momentum operatörünün mekaniksel karşılığıyla yer değiştirmesi gereklidir. Bu durum,

$$\vec{p} \rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \quad (4.34)$$

ile verilir. Burada  $e$  temel yükü (elektronun yükü  $-e$ 'dir),  $c$  ışık hızını ve  $\vec{A}$  vektör potansiyelini göstermektedir.  $\vec{A}$  vektör potansiyeli  $\phi(\vec{r})$  skaler potansiyeli ile birlikte elektromanyetik alanın teorik tanımı için tanımlanan temel niceliklerdir. Burada Gaussian birim sistemi [98] kullanılmaktadır. Manyetik alan, vektör potansiyeli  $\vec{A}$  cinsinden

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (4.35)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (4.35)'deki vektör potansiyeli, Hamiltoniyedeki manyetik etkileşmeleri belirlemek için yeterlidir.

(4.34) ile verilen durumda, bir dış manyetik alan varlığında elektronun Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{\left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (4.36)$$

şeklinde olur.

$$\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \quad (4.37)$$

ile tanımlanan  $\vec{A}$  vektör potansiyelinde manyetik alanın statik olarak ( $\vec{B} = \text{sabit}$ ) dikkate alınması uygundur. Denklem (4.37)'de verilen vektör potansiyeli,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (4.38)$$

şeklindeki Coulomb ayarını sağlamaktadır. Bu durumda Hamiltoniyen şu şekilde yazılabilir:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + V(\vec{r}) \quad (4.39)$$

Burada  $\vec{\pi}$ ,  $\vec{r}$  konumu için kanonik konjuge momentum olmamakla birlikte,  $\vec{p}$  kanonik konjuge momentumdur. Bu yüzden  $\vec{p}$  operatörü konum gösteriminde  $-i\hbar\vec{\nabla}$  ile verilir. (4.37) ifadesi (4.39)'da yerine yazılırsa Hamiltoniyen

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla}) + \frac{e^2}{8mc^2} [(\vec{B} \cdot \vec{B})(\vec{r} \cdot \vec{r}) - (\vec{B} \cdot \vec{r})(\vec{B} \cdot \vec{r})] + V(\vec{r}) \quad (4.40)$$

elde edilir. Böylece Hamiltoniyenin  $B_i$ 'ye göre birinci ve ikinci türevi

$$\frac{\partial H}{\partial B_i} = -\frac{ie\hbar}{2mc} (\vec{r} \times \vec{\nabla})_i \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial B_i \partial B_j} = \frac{e^2}{4mc^2} [(\vec{r} \cdot \vec{r})\delta_{ij} - r_i r_j] \quad (4.42)$$

olur. Manyetik momentlere bağlı vektör potansiyeli dikkate alındığında,

$$\vec{A}' = \frac{\vec{m}_K \times (\vec{r} - \vec{R}_K)}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} \quad (4.43)$$

yazılabilir.  $m_K$ 'ya göre  $H$ 'nin türevi

$$\frac{\partial H}{\partial m_{K_j}} = -\frac{ie\hbar}{mc} \frac{[(\vec{r} - \vec{R}_K) \times \vec{\nabla}]_j}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} \quad (4.44)$$

ile verilir.  $B_i$  ve  $m_K$ 'ya göre karma türev için aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial B_i \partial m_{K_j}} = \frac{e^2}{2mc^2} \frac{\vec{r} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_K) \delta_{ij} - r_j (\vec{r} - \vec{R}_K)_i}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} \quad (4.45)$$

Eğer alışılmış gerçek taban fonksiyonlar kullanılırsa, eşitlik (4.41) ve (4.44)'den  $\partial H / \partial B_i$  ve  $\partial H / \partial m_{K_j}$ 'nin matris elemanlarının sanal olduğu açıkça görülür. Bu durum, manyetik özelliklerin sonlu-alan hesaplamasında kompleks dalga fonksiyonu parametrelerinin gerekliliğini açıklar. Öte yandan, analitik hesaplamalarda tüm matris elemanları sıfır-alan sınırında değerlendirilir ve bu yüzden ya gerçek ya da tam olarak sanaldırlar.  $i$  tüm sanal niceliklerde çarpanlarına ayrılabilirdiğinden aritmetik yeterli iken, tek zorluk gerçek pertürbasyonlar için simetrik olan matrislerden

$$\langle \mu | \frac{\partial H}{\partial x} | \nu \rangle = \langle \nu | \frac{\partial H}{\partial x} | \mu \rangle \quad (4.46)$$

ve manyetik alan gibi sanal pertürbasyonlar için antisimetrik olan matrislerden

$$\langle \mu | \frac{\partial H}{\partial B_i} | \nu \rangle = \left( \langle \nu | \frac{\partial H}{\partial B_i} | \mu \rangle \right)^* = -\langle \nu | \frac{\partial H}{\partial B_i} | \mu \rangle \quad (4.47)$$

ortaya çıkar. Manyetik özelliklerin hesaplanmasında ayar (gauge)-değişmezliği (veya ayar-orijin bağımsızlığı) problemi Hamiltoniyen'de manyetik etkileşmelerin tanımlanması için  $\vec{A}$  vektör potansiyelinin kullanılmasından dolayı ortaya çıkar. Özellikle eşitlik (4.35) ile verilen manyetik alan için  $\vec{A}$  tanımlanırken, verilen bir  $\vec{B}$  manyetik alanında  $\vec{A}$ 'nın seçimi tek değildir. Bunun nedeni denklemdeki  $\vec{\nabla}$  operatörüdür. Statik homojen bir alan için, vektör potansiyeli genel olarak aşağıdaki şekilde seçilebilir:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times (\vec{r} - \vec{R}_0) \quad (4.48)$$

Burada  $\vec{R}_0$  keyfi bir parametre olan ayar orijini dir. Temelde önemsiz olan  $\vec{A}$ 'nın seçimindeki serbestlik, başka bir deyişle sabitlenmiş ayar, gözlenebilir bir nicelik olan  $\vec{B}$  gibi tek olarak tanımlanır. Bununla beraber, verilen bir  $\vec{B}$  için ayar seçimindeki serbestlik Hamiltoniyen içinde keyfi bir parametre olan  $\vec{R}_0$  ayar orijini ni ortaya çıkarır.

Temel fiziksel yasalar, gözlenebilir nicelikler için ayar veya ayar orijini ni seçiminin bağımsız olmasını gerektirir. Bu durum, ayar-değişmezliği ilkesi olarak bilinir. Hamiltoniyenler aynı fiziksel sistemi aynı fiziksel özellikler ile tanımlarken sadece  $\vec{R}_0$ 'da değişiklik gösterirler. Dolayısıyla sonraki değerler için ayar değişmezliği durumlarının temeli tam olarak  $\vec{R}_0$ 'a bağlı olamaz. Bununla birlikte ayar değişmezliğine sadece gözlenebilir nicelikler için başvurulur, dalga fonksiyonu gibi gözlenemeyen nicelikler için başvurulmaz.

Schrödinger eşitliğinin tam çözümü için ayar değişmezliği gereklidir. Tam çözümlerden hesaplanan özelliklerin tümü  $\vec{R}_0$  ayar orijini inden bağımsız olarak tanımlanır. Aynı zamanda ayar değişmezliği, Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümleri için sağlanmaz. Bu durum kuantum fiziği için büyük bir problemdir.

Uygulamalı kuantum fiziği yaklaşımlarının hiçbiri manyetik özellikler için ayar-değişmezliği sonuçlarını sağlamaz. Bu eksiklik, moleküler orbitaller için sınırlı-taban set kullanılmasından (LCAO yaklaşımı olarak bilinen) kaynaklanmaktadır.

Atomlar için çekirdeğin konumu doğal bir ayar orijini ni temsil eder. Bu seçimle, manyetik etkileşmelerin sonlu-taban gösteriminde bir problem ortaya çıkmaz. Genellikle, çekirdek konumunda merkezlenen küresel Gaussianlar,

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (4.49)$$

şeklindeki açısal momentum operatörü için öz fonksiyonlardır. Bu durum ayar orijini değiştirildiğinde aynı olmaz ve artık çekirdeğin konumuyla çakışmaz. Böylece, açısal momentum, yer değiştiren ayar orijinine göre tanımlanır:

$$\vec{l}_0 = (\vec{r} - \vec{R}_0) \times \vec{p} \quad (4.50)$$

(4.50)'ye  $|\chi_\mu\rangle$  taban fonksiyonu uygulanırsa,

$$\vec{l}_0 |\chi_\mu\rangle = \vec{l} |\chi_\mu\rangle - \vec{R}_0 \times \vec{p} |\chi_\mu\rangle \quad (4.51)$$

elde edilir. (4.51)'in 2. terimi Gaussian taban fonksiyonun basit bir türevini içerir ve böylece artan veya azalan açısal momentum kuantum sayıları ile taban fonksiyonlarını ortaya çıkarır. Buna göre  $\vec{l}_0 |\chi_\mu\rangle$ 'nin uygun bir taban setle temsil edilmesi, taban sete daha yüksek açısal momentum fonksiyonlarının eklenilmesini gerektirir (bir  $s$  fonksiyonunun yerine  $p$  fonksiyonu, bir  $p$  fonksiyonunun yerine  $d$  fonksiyonu gibi). Bu terimin doğru bir temsili genellikle sağlanamayan bir AO taban fonksiyonu gerektirir. Ayar orijinin çekirdekten kaymasıyla manyetik etkileşmelerin tanımlanması bozulur. Bozulmalar yer değiştirmenin büyüklüğüyle artar.

Yukarıdaki açıklamalardan çekirdeklerin atomlar için en iyi ayar orijini olduğu açıkça görülür. Bununla beraber benzer bir doğal ayar orijini moleküller için mevcut değildir. Aynı zamanda yukarıdaki tartışmalardan, moleküler hesaplamalar için tekli ayar orijininin yetersiz olduğu açıktır. Bir molekülün çeşitli kısımlarına ait özelliklerin tanımlanması, bu kısımların ayar orijinine uzaklıklarına bağlıdır. Tekli ayar orijini molekülün tüm kısımları için mümkün olduğunca en iyisi olmalıdır, olmadığında manyetik etkileşmelerin sonuçlarının tanımlanması dengesiz olur.

Bu problemin üstesinden gelmek için uygulanacak tek yol, dış manyetik alan için birden fazla ayar orijini kullanmaktır. Daha fazla teknik doğrulama içermesine rağmen yerel veya dağılmış ayar orijinlerin arkasındaki düşünce basittir. Yerel ayar orijinlerinin uygulanması için öncelikle molekülün yerel kısımlara ayrılması (veya daha fazla belirli moleküler dalga fonksiyonu olması) gereklidir. Sonra, her bir kısım

için ayar orijini en uygun yolla tek tek seçilebilir. Eğer moleküldeki çeşitli atomlar için yerel kısımlar işaretlenebilirse, uygun çekirdek pozisyonu örneğin ayar orijini için iyi bir seçim olabilir.

Yerel ayar orijinleri tüm moleküler kısımlar için aynı ölçüde iyi tanımlanırsa dengelenmiş bir tanım ifadesi elde edilir. Böylece manyetik etkileşimler doğru bir şekilde tanımlanır ve ayar orijini için her bir yerel kısmın en uygun şekilde seçilmesi mümkün olur.

Yerel ayar orijinlerinin tanımlanması için ayar dönüşümlerini oluşturmak gereklidir. Ayar orijininin  $\vec{R}_0$ 'dan  $\vec{R}'_0$ 'ye değiştirilmesi, ayar dönüşümü olarak adlandırılan teoriksel tanıma götürür. Tek-elektron sistemi için eşitlikler

$$\Psi \rightarrow \Psi' = \exp(-\Lambda(\vec{r}))\Psi \quad (4.52)$$

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}' = \exp(-\Lambda(\vec{r}))\hat{H}\exp(\Lambda(\vec{r})) \quad (4.53)$$

şeklinde yazılır. Burada ayar faktörü

$$\Lambda(\vec{r}) = \frac{ie}{2c\hbar} [(\vec{R}'_0 - \vec{R}_0) \times \vec{B}] \cdot \vec{r} \quad (4.54)$$

olarak tanımlanır. Hausdorff formülü kullanılarak  $\hat{H}'$  Hamiltoniyen'inin açılımı

$$\begin{aligned} H' &= H + [H, \Lambda] + \frac{1}{2} [[H, \Lambda], \Lambda] + \dots \\ &= H - \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{B} \cdot ((\vec{R}_0 - \vec{R}'_0) \times \vec{\nabla}) + \dots \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{B} \cdot ((\vec{r} - \vec{R}'_0) \times \vec{\nabla}) + \dots \end{aligned} \quad (4.55)$$

ile verilir. Bu eşitlik,  $H'$ 'nin  $\vec{R}_0$  yerine  $\vec{R}'_0$  ayar orijinli gerçek Hamiltoniyen olduğunu gösterir.

Yerel ayar orijinlerini göstermek için ayar dönüşümleri kavramının genişletilmesi gerekir. Bu duruma, daha genel ayar dönüşümleri uygulanarak kolayca ulaşılır:

$$\sum_A \exp(\Lambda_A(\vec{r})) \hat{P}_A \quad (4.56)$$

Burada  $\hat{P}_A$  yerel kısım  $A$  üzerine uygun bir izdüşümü ve  $\exp(\Lambda_A(\vec{r}))$  ise  $A$  için seçilen bir ayar dönüşüm orijini temsil eder. Eşitlik (4.56), geçerli bir ayar dönüşümünü tanımlar. Genel olarak, izdüşümü için

$$\sum_A \hat{P}_A = 1 \quad (4.57)$$

eşitliği geçerlidir. Aynı zamanda, çok elektronlu bir sistem için uygun ayar dönüşümü

$$\prod_{\alpha=1}^N \exp(\Lambda_A(\vec{r}_\alpha)) \hat{P}_A^\alpha \quad (4.58)$$

ile verilir. Burada  $\alpha$  elektronu ve  $\hat{P}_A^\alpha$  uygun izdüşümü göstermektedir.

Eşitlik (4.56)'yı takiben, tek-elektron seviyesinde yerel kısmı tanımlamak uygundur. Atomik ve moleküler orbitaller ile tanımlanan dalga fonksiyonu için bu dalga fonksiyonunun oluşmasını sağlayan tek-elektron fonksiyonları doğal olarak ayar orijinlerini ortaya çıkarır.

Yerel orbitaller gereksinimi dezavantaj olarak düşünüldüğünde, atomik orbitallerle çalışılması ve herbirine ayrı ayrı ayar orijini atanması daha doğal ortaya çıkar. Yerel ayar orijinlerin seçimi son zamanlarda ayar-içeren atomik orbital (GIAO) (GIAO metodu bazen London atomik orbital (LAO) yaklaşımı diye isimlendirilir) yaklaşımı olarak bilinen durumu ortaya çıkarmıştır. GIAO yaklaşımı, manyetik özelliklerin hesaplanması için standart olmuştur.

#### 4.6.1. Atomik orbitalleri içeren ayar yöntemi (GIAO)

GIAO (Gauge Including Atomic Orbital) yaklaşımı [99-102], atomik orbitaller  $|\chi_\mu\rangle$  için yerel ayar orijinlerinin seçimini içerir. Bunun anlamı özellikle, atomik orbitalde merkezlenmiş karşılığı olan çekirdek “doğal” ayar orijini olarak seçilir.

Yerel ayar orijinleri kavramı içinde, GIAO yaklaşımı ayar dönüşümüne dayanır:

$$\sum_{\mu} \exp(\Lambda_{\mu}(\vec{r})) \hat{P}_A \quad (4.59)$$

$|\chi_{\mu}\rangle$  üzerine izdüşüm

$$\hat{P}_{\mu} = \sum_{\nu} |\chi_{\nu}\rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu}| \quad (4.60)$$

ile tanımlanır ve ayar faktörü de

$$\Lambda_{\mu}(\vec{r}) = \frac{ie}{2c\hbar} [(\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_0) \times \vec{B}] \cdot \vec{r} \quad (4.61)$$

şeklinde verilir.  $\vec{R}_0$  Hamiltoniyendeki orijinal ayar orijini ve  $\vec{R}_{\mu}$  ise  $|\chi_{\mu}\rangle$  temel fonksiyonunun merkezidir. Eşitlik (4.61)'de verilen ayar faktörleri  $\vec{R}_0$ 'dan  $\vec{R}_{\mu}$ 'ye ayar orijininin bir kaymasını tanımlamaktadır.

Manyetik özelliklerin hesaplanması, alışılmış alan-bağımsız  $|\chi_{\mu}(0)\rangle$  fonksiyonları yerine pertürbasyon-bağımlı temel fonksiyonları

$$|\chi_{\mu}(\vec{B})\rangle = \exp\left(-\frac{ie}{2c\hbar} (\vec{B} \times [\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_0]) \cdot \vec{r}\right) |\chi_{\mu}(0)\rangle \quad (4.62)$$



ile gerçekleştirilir. Burada  $\vec{R}_\mu$   $\chi_\mu$  temel fonksiyonunun durum vektörüdür ve  $\chi_\mu(\mathbf{O})$  ise alan bağımsız temel fonksiyonları ifade eder.

Eşitlik (4.62)'nin alan-bağımlı temel fonksiyonları literatürde ayar-içeren atomik orbitaller (Gauge Including Atomic Orbital) (GIAO'lar orijinal olarak ayar-değişmezliği veya ayar-bağımsız atomik orbitaller diye biraz yanıltıcı olarak isimlendirilmiştir. Aage E. Hansen ve Thomas D. Bouman [103] tarafından önerilen ayar-içeren atomik orbitaller adlandırması 1990'lı yılların başlarından beri standart olarak kullanılmıştır.) veya London orbitalleri olarak tanımlanır.

#### **4.6.2. Ayar dönüşümlerinin sürekli seti (CSGT) ve moleküldeki atomlar için tek tek ayarlar (IGAIM) yöntemleri**

2. mertebeden moleküler manyetik tepki özelliklerinin hesaplanması için birçok metod geliştirilmiştir. Genellikle, ayar-değişmezliği yöntemleri [104, 105] gerektiren sonlu temel yaklaşım için de bu özelliklerin doğru şekilde tahmin edilmesini kabul eder. Açık şekilde alana bağlı olan temel fonksiyonları kullanan GIAO metodu [106], ilk kez Robert Ditchfield [101] tarafından kuantum kimyasal NMR kayma hesaplamaları için kabul edildi. HF metodu ile daha fazla uygulamalar Peter Pulay [102] ve Jürgen Gauss [104] tarafından yapılmıştır. Todd A. Keith ve Richard F. W. Bader [105] tarafından geliştirilen ve gerçek uzayda her bir nokta için ayar dönüşümlerinin devamlı bir setinin düzenlenmesi ile ayar-değişmezliğini sağlayan CSGT metodu, doğru akım yoğunluğunun tanımlanması ile perdeleme tensörlerinin uygun şekilde bulunmasını sağlar.

Ayar-değişmezliği HF (yeterli derecede geniş taban setlerde) metodları, elektron korelasyon etkileşmelerinin birbirine göre küçük olduğu çoğu hidrokarbon molekülleri ve diğer moleküller için deneysel sonuçlara yakın  $^{13}\text{C}$  perdeleme sonuçlarını verir. Çok bağlı moleküller için, elektron korelasyon katkıları daha önemli hale gelir ve bu etkiler doğru perdeleme tensörleri elde etmek için elektron korelasyon etkileri içermeleri gereklidir (özellikle  $^{15}\text{N}$  ve  $^{17}\text{O}$  gibi çekirdekler için) [104]. Bu elektron korelasyon katkıları içermesi için, J. Gauss son zamanlarda deney ile tutarlı (uyumlu) olan perdeleme sabitlerini sağlamak için GIAO-MP2 [104] ve GIAO-CCSD [107] metodları

geliştirdi. *Ab initio* metodlarının alternatifi olarak ortaya çıkarılan DFT'nin çeşitli moleküler özellikleri tahmin etmede başarılı olduğu gösterildi. Bu yüzden DFT manyetik tepki özellikleri özellikle perdeleme tensörlerinde incelemek için uygun olduğu görülür.

Alternatif olarak, nükleer manyetik perdeleme tensörü  $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$  1. mertebeden indüklenmiş elektronik akım yoğunluğuyla ifade edilebilir:

$$\sigma_{ji}^N = \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial m_{N_j}} = -\frac{1}{Bc} \int d\vec{r}_N [\vec{r}_N \times \vec{J}_i^{(1)}(\vec{r}) / r_N^3]_j \quad (4.63)$$

IGAIM (Individual Gauges for Atoms in Molecules) ve CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations) metodları daha önce detaylı şekilde tartışıldı [105, 108-110]. GIAO metodu alana bağlı temel fonksiyonları kullanırken IGAIM ve CSGT metodları uzayda her bir nokta için bir ayar dönüşümünün düzenlenmesiyle indüklenmiş 1. mertebeden elektronik akım yoğunluğunun uygun olarak dikkate alınmasıyla ayar-değişmezliği kullanırlar. Bu, ayar orijinde kaymayı veren  $d(\vec{r})$  fonksiyonun verilmesiyle başanlır ve gerçek uzay alanın (elektronik pozisyon vektör alanları olmayan,  $\vec{r}_i$ ) bir fonksiyonu olabilmesi için  $\vec{r}_i$  tanımlanır. Eğer  $d(\vec{r})$  bir sabit ise, tekil orijin metod elde edilir. T. A. Keith ve R. F. W. Bader, diğerleri gibi tekil orijin metodunun yetersizliğini gösterdi. Bir moleküldeki her bir atom için ayrı nükleer merkezli ayar orijini kullanılması moleküllerde atomlar için tek tek ayarlamalar metodu (IGAIM) [108] olarak adlandırılır. IGAIM metodu özellikle CSGT'ye benzer sonuçlar verir. IGAIM metodu [108] moleküler akım dağılımını hesaplamak için  $\chi$  ve  $\sigma_N$ , verilen bir atomik düzeyde tüm  $r$ 'ler için  $\Omega$  atomunun nükleer pozisyon vektörü  $\vec{R}_\Omega$  'ya eşit olan  $d(\vec{r})$  seti ile ayar dönüşümlerinin çoklu bir setini kullanır. Bu yöntem nispeten doğru moleküler özellikleri verirken, bununla ilgili zorluklar da vardır: (1) nümeriksel integrasyon için zaman-tüketimi atomik sınırlamaları tanımlamak için ve ayrı ayrı atomik katkıları hesaplamak için gereklidir; (2) akım yoğunluğu  $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$ 'nin sürekli olmayan gösteriminde sonuçlanan ve onun topoloji

zorluğunun bir çalışması, atomun yakın sınırlamaları zayıf şekilde nispeten tanımlanır; ve (3) vektör akım alanı  $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$ 'nin simetri özellikleri garanti edilmemiştir.

## **BÖLÜM 5. MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK VE DİĞER ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI**

İlke olarak moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntem olan spektroskopiden yararlanarak atomlar, moleküller ya da çekirdekler arasındaki kuvvetleri, etkileşmeleri ve hatta geometrik ve elektronik yapıları ortaya koyabilecek bilgiler toplanabilir.

### **5.1. Elektron Yoğunluğu Dağılımından Elde Edilen Özellikler**

Bir yapının elektron yoğunluğu dağılımına bakılarak, dipol moment, yük dağılımı, bağ derecesi, elektrostatik potansiyel ve moleküler orbital şekilleri hakkında bilgi edinilebilir.

#### **5.1.1. Moleküler orbital enerji farkları**

Moleküler orbitallerin görüntülenmesi moleküllerin kimyasal reaksiyonlarının, UV spektrumunun anlaşılmasında, optik ve elektrostatik özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir [111].

Kimyasal bir reaksiyon esnasında, reaksiyona giren bileşiklerin moleküler orbitalleri birbirleri ile etkileşirler. Dolayısıyla bir reaksiyonun ne şekilde gelişip yürüyeceği, reaktanların birbirlerinin moleküler orbitallerini ne şekilde etkilediği incelenerek tahmin edilebilir. Bu inceleme sırasında özel bir çift moleküler orbital kullanılır. Bu moleküler orbitaller sınır orbitaller olarak adlandırılan molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital)'dir [112].

Teoriye göre, bir reaktanın elektron içeren en yüksek enerjili molekül orbitali, diğer reaktanın elektron içermeyen en düşük enerjili molekül orbitaliyle etkileşir. Bu durumda, bir molekülün HOMO'sundaki elektronlar bir atomun dış kabuğundaki elektronlara benzer. Bu nedenle de en yüksek enerjili bağ elektronları olan HOMO'daki elektronlar az bir enerji harcanarak bir üst enerji seviyesine çıkartılabilirler. Diğer taraftan bir molekülün LUMO'su boştur ve az bir enerji ile bu boş orbitale HOMO'daki elektronları transfer etmek mümkündür [113]. Sonuç olarak, yüksek enerjili HOMO'ya sahip bir bileşikle düşük enerjili LUMO'ya sahip diğer bir bileşik arasındaki etkileşim özellikle çok kolay gerçekleşecektir [112].

Molekülün elektron verme (donor) enerjisi olarak tanımlanan HOMO ve molekülün elektron alma (acceptor) yeteneği olarak tanımlanan LUMO enerjileri kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO-LUMO enerjilerine bakarak molekülleri Tablo 5.1'de olduğu gibi gruplandırabiliriz [112].

Tablo 5.1. HOMO-LUMO enerjilerine bakarak moleküllerin gruplandırılması.

| Yüksek LUMO – Düşük HOMO:<br>HOMO-LUMO aralığı geniş (>1.5β)  | Yüksek LUMO – Yüksek HOMO:<br>HOMO-LUMO aralığı geniş   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdır.</li> <li>• Moleküller kendi kendileri ile reaksiyon vermezler, dimerleşme, polimerleşme gerçekleşmez.</li> <li>• Doymuş hidrokarbonlar, florokarbonlar bu sınıfa girer.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdır.</li> <li>• Kimyasal olarak Lewis bazı olarak davranırlar (nükleofil özellik taşırlar).</li> <li>• HOMO ne kadar yüksekse reaktivlik o kadar artar. HOMO'sundaki elektronları reaksiyona girdiği diğer molekülün LUMO'suna aktarır.</li> </ul> |
| Düşük LUMO – Düşük HOMO:<br>HOMO-LUMO aralığı geniş   | Düşük LUMO – Yüksek HOMO:<br>HOMO-LUMO aralığı dar  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdır.</li> <li>• Kimyasal olarak Lewis asidi gibi davranırlar (elektrofil özellik taşırlar)</li> <li>• LUMO ne kadar düşükse reaktivlik o kadar artar. Boş MO'nun enerjisi düşük olduğu için elektron fazlalığı olan başka bir molekül HOMO elektronlarını bu LUMO'ya kolayca aktarabilir.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Termodinamik açıdan kararlı olabilirler.</li> <li>• Kimyasal olarak kendi kendilerine reaksiyona girerler, dimerleşme, polimerleşme yaparlar.</li> </ul>   |

HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır [114]:

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (5.1)$$

Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani  $\Delta E$  enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır.

Kapalı kabuk moleküller için Koopmans teoremine göre [115], bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerleri, gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji olan iyonizasyon potansiyelini ( $I = -E_{HOMO}$ ) ve gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanan elektron ilgisini ( $A = -E_{LUMO}$ ) verir.

Molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan moleküler sertlik parametresi Robert G. Parr ve Ralph G. Pearson tarafından önerilen sonlu fark formülünden elde edilebilir [116]:

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (5.2)$$

Literatürde sertlik parametresinin yük transferi üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara göre, daha düşük  $I$  (daha yüksek  $E_{HOMO}$ ) ve daha yüksek  $A$  (daha düşük  $E_{LUMO}$ ) (yani daha küçük  $\eta$ ) daha güçlü yük transferi etkileşimine karşılık gelmektedir [117-119]. Kimyasal reaktivite derecesini ölçen yumuşaklık parametresi sertliğin tersi olarak tanımlanır [120]:

$$S = 1/2\eta \quad (5.3)$$

Sertlik veya yumuşaklık parametrelerinin yanı sıra orbital enerji diyagramları için çok kullanılan moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden  $\chi$  elektronegatiflik parametresi tanımlanmıştır [121]:

$$\chi = (I + A) / 2 \quad (5.4)$$

Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [121].

Denklem (5.4)'ün eksi işaretli durumu elektronların kimyasal potansiyelini ( $\mu = -\chi$ ) verir. Bu kavramın makroskopik sistemler için klasik termodinamikte kullanılan kimyasal potansiyel kavramıyla hemen hemen aynı anlamı taşıdığı belirtilmiştir [116] [121].

Bir molekülün Lewis asidi mi yoksa bazı mı olduğu  $\chi$  değeriyle belirlenir: Büyük  $\chi$  değerleri asitliği ve küçük  $\chi$  değerleri bazlığı karakterize eder. Herhangi iki molekül için elektronlar daha düşük  $\chi$  değerinden yüksek  $\chi$  değerine doğru (elektronların akışı yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele doğru) kısmi olarak aktarılır. Kapalı kabuk moleküller veya iyonlar arasında üç tane temel bağ etkileşimi vardır: (i) elektrostatik, (ii) delokalizasyon ve (iii) kutuplanma. Delokalizasyon elektronların bir molekülün dolu orbitallerinden diğer molekülün boş orbitallerine kısmen aktarılması yoluyla gerçekleşir. Benzer elektronegatifliğe sahip moleküller için ise her iki yönde ortaya çıkar [121].

### 5.1.2. Mulliken Yük Dağılımı

Mulliken yük dağılımı [122] analiz yöntemlerinden en eski olan ve halen en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntemle iki atom arasındaki toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bakılmaksızın atomlar arasında eşit olarak paylaşılır.  $\psi_i = c_{ij}\phi_j + c_{ik}\phi_k$  şeklindeki bir moleküler orbitalin karesini alırsak  $\psi_i^2 = c_{ij}^2\phi_j^2 + c_{ik}^2\phi_k^2 + 2c_{ij}c_{ik}\phi_j\phi_k$  ( $1 = c_{ij}^2 + c_{ik}^2 + 2c_{ij}c_{ik}S_{jk}$ ) elde edilir. Mulliken'e göre,  $\psi_i$  moleküler orbitalindeki bir elektron  $\phi_j$  atomik orbitaline  $c_{ij}^2$  kadar,  $\phi_k$  atomik orbitaline  $c_{ik}^2$  kadar,  $\phi_j$  ve  $\phi_k$  atomik orbitallerinin çakışma bölgesine  $2c_{ij}c_{ik}S_{jk}$  kadar katkıda bulunur. Bu yöntemde basit bir şekilde çakışan bölgedeki elektron dağılımı ikiye bölünür, çakışma bölgesinin atomik orbitallerine eşit olarak paylaşılır. Net atomik yükler ise her atom için valans elektronları sayısından o atom üzerindeki dağılım çıkarılarak bulunur. Mulliken yükleri farklı taban setleri kullanıldığında farklı sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından kolay olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır [64, 123].

Dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtma esasına dayanan Mulliken yük dağılımı metodu her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmadığından bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan taban sete bağlıdır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır [124].

Elektron yoğunluğundan farklı olarak atomik yükler kuantum fiziksel olarak gözlenebilir bir nicelik değildir dolayısıyla kesin bir şekilde hesaplanamaz. Bu durumda bu niceliği hesaplamak için geliştirilen bütün metotlar belli ölçülerde rastgelelik ihtiva eder [124].

### 5.1.3. Elektrostatik potansiyel

Molekülün kimyasal reaktifliği, kısmi yükü, elektronegatifliği, dipol momentini ve yüzeyindeki yük dağılımını ile ilgilidir. Eğer bir molekülün elektron yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  ise, herhangi bir  $\vec{r}$  konumundaki molekülün elektrostatik potansiyeli,

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (5.5)$$

şeklinde iki terimin toplamı ile verilir. Burada çekirdeğin etkin potansiyeline karşı gelen birinci terimdeki  $Z_A$ ,  $\vec{R}_A$  konumundaki  $A$  çekirdeğinin yüküdür. İkinci terim elektronların etkisinden gelmektedir ve negatiftir. Bu iki terim zıt etkiye sahiptir.  $\vec{r}$  noktasındaki toplam potansiyel çekirdeğin ve elektronların potansiyellerinin cebirsel toplamıdır. Negatif elektrostatik potansiyel moleküldeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgeler tarafından protonların çekilmesine karşılık gelirken, pozitif elektrostatik potansiyel ise düşük elektron yoğunluklu bölgelerde perdelemenin az olması nedeniyle atom çekirdeklerinin protonları arasında itici etkileşmeye karşılık gelir.



Elektrostatik potansiyel enerji haritaları olarak da bilinen moleküler elektrostatik potansiyel (MEP – Molecular Electrostatic Potential) haritaları ya da moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri üç boyutlu şekillerdir. Bu haritalar, moleküllerin yük dağılımlarını gösterir, değişken yük bölgesini görmemize imkan sağlar. Bir molekülün elektron yoğunluğu yüzeyi, bir moleküldeki elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık en fazla uzaklığı temsil eden yüzeydir (buna van der Waals yüzeyi de denilmektedir). Yük dağılımı bilgisi yüke bağlı özellikleri ve moleküllerin birbirleriyle etkileşimlerini belirlemek için kullanılır. Ayrıca moleküllerin büyüklük ve şekillerini görmemizi de sağlar. Organik kimyada MEP'ler karmaşık moleküllerin davranışlarını tahmin etmede kullanılır.

MEP haritası, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış bir haritasıdır. MEP, elektrostatik potansiyel haritasında, molekülün dıştaki elektronları (yani diğer molekülün elektronlarını) kuvvetle iten bölgeleri kırmızı renktedir, en düşük potansiyel enerjiye sahiptir ve elektronegatif potansiyellere sahip bölgeyi gösterir. Molekülün dıştaki elektronları çok kuvvetle çektiği bölgeleri mavi renklidir, en yüksek potansiyel enerji değerine sahiptir ve pozitif yüklüdür.

Moleküllerin elektrostatik potansiyel haritasının görüntülenmesi moleküldeki elektrofil (elektron seven) ve nükleofil (çekirdek seven) tepkimelerin gerçekleşeceği bölgelerin tahmin edilmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Pozitif bölgeler nükleofil reaksiyonları, negatif bölgeler ise elektrofil atakları ile ilgilidir. Örneğin bir molekül ile enzimin aktif kısımlarının etkileşiminin araştırıldığı ilaç tasarımı ile ilgili çalışmalarda bu inceleme faydalı olmaktadır [125].

#### 5.1.4. Doğal bağ orbital analizi

Doğal bağ orbital (NBO – Natural Bond Orbital) analizi,  $N$  elektronlu bir sistemin  $\psi(1,2,\dots,N)$  yerleşik (localized) dalga fonksiyonunu geleneksel Lewis yapısındaki yalın çiftleri ve bağ çiftleri cinsinden analiz eden, Frank Weinhold önderliğindeki araştırma grubu tarafından geliştirilmiş [126-131] olan en genel metottur. NBO analizi yönteminde moleküler düzenlenimdeki atomik orbitallerin yapısı tek-elektron

yoğunluk matrisi ile tanımlanarak moleküler bağlar atomlar arasındaki elektron yoğunluğundan türetilir.

NBO lokalize orbitalleri atomik orbitallerden başlayarak moleküler orbitallere doğru giden çok aşamalı bir süreçtir: Sırasıyla, Atomik Orbital (AO) → Doğal Atomik Orbital (NAO) → Doğal Hibrit Orbital (NHO) → Doğal Bağ Orbital (NBO) → Doğal Lokalize Moleküler Orbital (NLMO) → ve son olarak Moleküler Orbitaller (MO) oluşturulur. Bu doğal lokalize orbitaller  $\psi$  dalga fonksiyonunun tüm özelliklerini tam ve kesin olarak taşırlar [132].

NAO'lar izole bir atomun dolu atomik orbitallerine karşılık gelen doğal minimum taban (natural minimal basis) ve doluluk sayısına bağlı olan doğal Rydberg orbitalleri olmak üzere ikiye ayrılabilir. Doğal minimum taban olarak nitelendirilen NAO'lar güçlü bir şekilde doldurulmuş iken Rydberg NAO'larının doluluk oranı sıfıra yakındır.

NAO'lar ortogonal olmadığından, bu orbitalleri kullanılarak yapılan popülasyon analizinde, orbital doluluk sayıları toplam elektron sayısına eşit olmayacaktır. Bu nedenle, orbitaller ortogonal hale getirilmelidir. Ortogonal NAO'lardan oluşan yoğunluk matrisinin köşegen elemanları orbital popülasyonlarını, bir merkeze ait orbitallerden gelen katkıların toplamı ise atomik yükleri verecektir. NAO'lar yoğunluk matrisinde tanımlandığı için orbitallerdeki elektron sayılarının 0 ile 2 arasında olacağı kesindir. Büyük taban setlerinin seçilmesiyle daha gerçekçi sonuçların elde edilmesine olanak sağlaması açısından NAO'ların kullanılması bir avantajdır.

NBO'lar elde edildikten sonra NAO'ların doğrusal bileşimi olarak yazılıp hangi atomik orbitallerin bağı katıldığı belirlenebilir. NBO'ların oluşturduğu bir bağ,  $\sigma_{AB}$ , A ve B atomlarının değerlik hibritlerinin ya da NHO'larının ( $h_A$  ve  $h_B$ ) cinsinden

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (5.6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $c_A$  ve  $c_B$ , sırasıyla A ve B atomlarının kutuplanma katsayıları olup,  $|c_A|^2 + |c_B|^2 = 1$  koşulunu sağlarlar.  $c_A = c_B$  durumu kovalent,  $c_A \gg c_B$

durumu ise iyonik bağı betimlemektedir. (5.6) eşitliğine benzer şekilde anti-bağlanma için;

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (5.7)$$

yazılabilir.  $h_A$  ve  $h_B$  hibritleri, klasik Pauling hibritleşme şemasına uygun olarak, A ve B atomlarının NAO'larından inşa edilirler; fakat NHO'ların hibritleşmeleri ve kutuplanmaları elektron yoğunluğunun mümkün olan en iyi betimlemesini verecek şekilde nümerik olarak optimize edilir.

Her bir verici ( $i$ - donör) ve alıcı ( $j$ - akseptör) için,  $i \rightarrow j$  delokalizasyonu ile ilişkilendirilen kararlılık enerjisi  $E(2)$  ikinci derece pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak [133],

$$E(2) = \Delta E_{i \rightarrow j} = q_i \frac{F(i, j)^2}{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)} \quad (5.8)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada  $q_i$  verici orbitalin doluluğu,  $\varepsilon_j$  ve  $\varepsilon_i$  köşegen matris elemanları (orbital enerjileri) ve  $F(i, j)$   $i$  ve  $j$  NBO orbitalleri arasındaki köşegen dışı Fock matris elemanıdır. Büyük  $E(2)$  değeri elektron alıcılar ve elektron vericiler arasındaki etkileşimin daha şiddetli olduğunu gösterir [134].

NBO analizleri, hiperkonjugasyonla bağlar arasında gerçekleşen elektron transferlerini gösterir. En iyi Lewis yapısındaki lokalize orbitaller güçlü etkileşebilirler. Bağ orbitalleri ya da ortaklanmamış elektron çifti verici olarak davranır, boş ya da dolu bağ orbitalleri, karşı bağ orbitalleri veya ortaklanmamış elektron çiftleri ise alıcı olarak davranırlar. Bu etkileşimler bağı kuvvetlendirir ya da zayıflatır. Örneğin; bir orbitaldeki elektron çifti ile karşı bağ alıcı orbitali arasındaki etkileşme, karşı bağ orbitalini ilgilendiren bağı zayıflatır. Tersine ise bağ orbitalinin alıcı olarak davrandığı durumda bağ kuvvetlenir.

NBO analizinde, elektronların orbitaldeki yerleşimleri, enerjileri ve ara delokalizasyon etkileşimleri moleküler birimler yoluyla gruplaşır. Tabloya aynı zamanda net yükler ve değerlik/Rydberg elektronların orbitallerde işgal ettikleri istatistikler her biri için dahil edilir.

Bileşiği meydana getiren hibritlerin terimlerinde NBO'ların polarizasyonu, katsayısı, işgali ve NAO kompozisyonu görülür. Her bir NBO, çekirdeğin varlığı (CR – Core), iki merkez arasındaki bağ (BD – Bond), serbest değerlik elektron çifti (LP – Valence Lone Pair) veya ekstra-değerlik Rydberg (RY – extra-valence Rydberg) tipi, Lewis olmayan orbitalleri için asteriks eklenmesiyle sınıflandırılabilir.

Böylece LP(1) N2, N2 üzerindeki bir serbest elektron çiftini tanımlarken, BD\*(1) (N1-C1), N1-C1 antibağ (tabloda verilmiş şekli:  $\sigma^*(N1-C1)$ ) bir değerlik elektron çiftini tanımlar. BD(1), BD(2), BD(3) gibi parantez içinde yazılan sınıf numaraları aynı atomlar arasındaki çoklu bağların ayırt edilmesini sağlar. Benzer şekilde LP veya RY sınıfları çoklu elektron çiftleri veya Rydberg orbitallerinin her biri ayırt edilebilir.

## 5.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)

HF ve DFT kuramlarında moleküler sistemlerin enerjileri çekirdek konumlarını durgun kabul eden Born-Oppenheimer yaklaşımından hareketle hesaplandığı göz önüne alındığında, moleküler bir sistemin enerjisinin moleküldeki atom çekirdeklerinin konumlarına bağlı olduğu söylenebilir.

Moleküldeki çekirdeklerin konumlarındaki değişimlerin moleküldeki bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°) gibi geometrik parametrelerdeki değişimleri doğuracağı düşünüldüğünde, moleküler bir sistemin enerjisinin moleküldeki bu geometrik parametrelere (içsel koordinatlara) bağlı olduğu da düşünülebilir.

Molekülün enerjisini moleküldeki atomların konumlarına bağlayan çok değişkenli fonksiyon Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES – Potential Energy Surface) adıyla bilinmektedir. Moleküllere ilişkin kuantum fiziksel hesaplamalar genellikle molekülün en düşük enerjili geometrisinin elde edilmesi olarak görülebilecek geometri

optimizasyonu sürecinin gerçekleştirilmesiyle başlar. Optimize moleküler geometrinin, göz önüne alınan bileşiğin serbest haldeki (gaz fazındaki) kararlı denge durum geometrisine karşılık geldiği düşünülür.

Molekülün enerjisini, geometrisine bağlayan PES fonksiyonunun boyut sayısı molekülün içsel koordinat sayısına eşittir.  $N$  tane atom içeren bir molekülün sahip olduğu içsel koordinat sayısı  $3N-6$  (doğrusal moleküllerde  $3N-5$ ) ile ifade edilir [64]. Göz önüne alınan koordinat takımına göre PES'in boyut sayısı da değişir. Kartezyen koordinatları kullandığımız takdirde PES'in boyut sayısının  $3N$  ile verileceği görülmektedir. Dolayısıyla, geometri optimizasyonu işleminin gerçekleştirilmesi seçilen koordinat takımına kuvvetli şekilde bağlıdır. Kartezyen koordinatlar kendi aralarında doğrusal bağımlı olduklarından geometri optimizasyonu sürecinde içsel koordinatların kullanılması yaygın olarak tercih edilir.

Çok değişkenli PES fonksiyonunun minimize edilmesi olarak görülebilecek geometri optimizasyonu sürecinin ayrıntılarına değinmek bu noktada açıklayıcı olacaktır. Çok değişkenli fonksiyon optimizasyonunda geleneksel olarak Newton-Raphson (NR) yöntemi kullanılır. NR yönteminde molekülün enerjisi ( $E$ ) içsel koordinatlara ikinci mertebeden bağımlılık arz edecek şekilde düzenlenen,

$$E(q) \approx E(q_0) + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial E(q)}{\partial q_i} (q_i - q_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i \partial q_j} (q_i - q_i^0)(q_j - q_j^0) \quad (5.9)$$

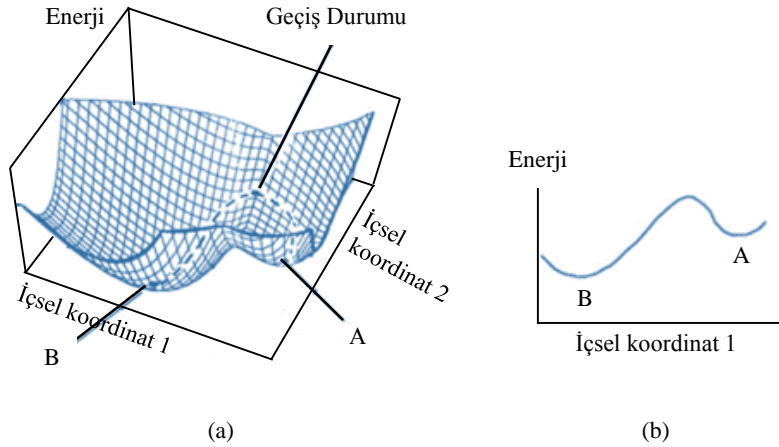
Taylor seri açılımıyla ifade edilir [135]. Burada  $q_0$  optimizasyon sürecindeki başlangıç geometrisine ait içsel koordinatları,  $G = \frac{\partial E}{\partial q_i}$  molekülün enerjisinin içsel koordinat takımına göre hesaplanan birinci mertebeden türevlerine karşılık gelen gradiyent vektörünün ( $G$ ) bileşenlerini,  $H_{ij} = \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i \partial q_j}$  moleküler enerjinin ikinci mertebeden türevlerini içeren Hessiyen matrisi ( $H$ ) elemanlarını,  $q_i - q_i^0$  bir enerji minimumuna ulaşılması için başlangıç geometrisi üzerinde gerçekleştirilmesi gereken

içsel koordinat değişimini göstermektedir. Söz konusu bu değişimleri, (5.9) eşitliğinin içsel koordinat takımına ( $q$ ) göre hesaplanan türevi sıfıra eşitlenerek,

$$\Delta q = -H^{-1}G \quad (5.10)$$

biçiminde elde etmek mümkündür. Bu eşitlikle tanımlı geometrik değişiklikler yapılarak molekülün en düşük enerjiye sahip geometrisi bulunabilir [44, 64, 135].

PES’de çukurlar ve tepeler olmak üzere iki önemli nokta vardır ve bu iki önemli noktanın ikisine birden durgun noktalar denir. Çukurlara minimumlar, tepe noktalarına ise eyer noktası da denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir. PES üzerinde genellikle çok sayıda minimum noktası bulunur. Bu minimum noktaları arasında enerjisi en düşük olan nokta genel (global) minimum noktası olarak adlandırılır. Geri kalan diğer minimum noktaları yerel minimumlar olarak bilinir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomere karşılık gelir. Şekil 5.1’de temsili bir PES üzerinde genel (B) ve yerel minimum (A) noktaları gösterilmiştir.



Şekil 5.1. (a) İki içsel koordinata göre çizilmiş bir moleküle ait temsili potansiyel enerji yüzeyi, (b) İçsel koordinat 2'nin belirli bir değeri için potansiyel enerji yüzeyinin içsel koordinat 1 doğrultusundaki izdüşümü.

Optimizasyon sürecinin sonlandırılabilmesi için genel minimum noktasına olabildiğince yaklaşılmaya çalışılır. Genel minimuma yaklaşmanın derecesi optimizasyon algoritmasını yürüten yazılımın kullanıcısı tarafından belirlenebilir.

Minimum noktasından hangi yönde uzaklaşırsa uzaklaşırsın enerji artar. Minimum noktalarında molekülün bütün titreşimlerinin frekansları (+) işaretlidir.

Bulunan minimum noktalarının karakterizasyonu optimizasyon sürecinde önem taşıyan bir diğer noktadır. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometrinin kararlı bir denge geometrisi olup olmadığı simetrik Hessiyen matrisinin özdeğerlerine bakılarak anlaşılabilir. Hessiyen matrisindeki negatif özdeğerler kendilerine karşılık gelen içsel koordinatlar üzerinde tanımlı titreşim kiplerine sanal frekans değerleri atfedileceği anlamına gelir. Bu durum fiziksel bir anlam taşımaz ve kararlı bir denge geometrisinin varlığına işaret etmez. Burada açıklanan denge geometrileri duralan noktalar olarak da bilinir. Optimizasyon süreci sonunda PES üzerinde en düşük enerjiye sahip durağan noktaya yakınsamak hedeflenir.

### 5.2.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi Taraması

Geometri optimizasyonu süreci içsel koordinatlarını değiştirerek molekülün en düşük enerjili geometrisinin elde edilmesini hedefler. Molekülün en kararlı halinin bilinmesi her zaman ihtiyaç duyulan bir bilgidir. Ancak kimi durumlarda PES üzerinde bunun ötesinde bir takım ileri incelemelerin yapılması gerekebilir. Molekül içi proton transferi sonucunda ortaya çıkan tautomerizasyon süreci bu duruma bir örnek oluşturmaktadır. Tautomerizasyon ya da basit izomerizasyon süreçleri gibi belirli mekanizmalarda molekülün içsel koordinat takımı tamamen değişir. Süreç içinde molekülün kovalent yapısındaki değişimleri, konumu değişen atomun yer aldığı herhangi bir içsel koordinattaki değişimlere bağlı olarak ifade etme ihtiyacı karşısında, Berny optimizasyon algoritmasında fazladan (redundant) koordinatlar tanımlanmıştır [136]. Bu sayede, moleküldeki herhangi bir içsel koordinatın öngörülen bir aralıkta ve adım sayısında değiştirilerek molekülün geri kalan içsel koordinatları üzerinde sıradan optimizasyon işleminin sürdürülmesi mümkün hale gelmiştir. Berny algoritmasında herhangi bir bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açı ya da düzlem dışı bükülme açısı fazladan koordinat olarak tanımlanabilir [136]. Seçilen fazladan koordinat, belirlenen aralıkta değiştirilirken her adımda yürütülen optimizasyon süreçlerinin ortaya çıkaracağı enerji profili oluşturulur. Bu şekilde, incelenen sürecin gaz fazında gerçekleşmesi durumunda molekülün karşılaşıacağı potansiyel engeli hesaplanabilir.

### 5.3. Termodinamik Özellikler

Termokimyasal özelliklerden ısı oluşumu en önemli parametrelerden biridir. Çoğu organik bileşiklerde ısı oluşumu değerleri bilinmemektedir. Isı etkilerinin incelenmesinin oldukça zor oluşu, kuantum kimyasal hesaplamaların önemini arttırmaktadır. Termodinamik açıdan ısı etkilerine bakılarak, kimyasal reaksiyonun olup olmayacağına karar verilebilir. Termodinamik kuantum kimyasal veriler organik bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.



## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde, tez kapsamında ele alınan 1*H*-indol-2(3*H*)-on (oksindol) içeren bazı moleküler yapıların geometrik, elektronik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesine yönelik kuantum fiziksel hesaplamaların ayrıntıları özetlenmeye çalışılacak, hesaplama sonuçları deneysel olarak literatürde yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılarak, göz önüne alınan yapıların sergiledikleri ortak davranışlar hakkında bir değerlendirme yapılacaktır.

### 6.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada incelenen, John Spencer *et al.* tarafından [137] sentezlenmiş olan moleküllerin yapıları, IUPAC adlandırılmaları, moleküler formülleri, çalışmada kullanılan kısaltmaları ve kristalografik verileri ile ilgili ayrıntılar Tablo 6.1’de görülmektedir. Moleküllerin kristal yapı verilerine Uluslararası Kristalografik Veritabanının (IUCr – International Union of Crystallography) elektronik arşivlerinden GG3207 referans numarasıyla ulaşılabilmektedir.

Optimizasyon sürecine, 3-metiletiliden-1*H*-indol-2(3*H*)-on türevi yedi farklı moleküler yapının deneysel olarak gözlenen kristalografik geometrileri başlangıç kabul edilerek, üç boyutlu yaklaşık geometrilerinin GaussView 5.0 [138] programında çizilmesi ve hesaplamaların yapıldığı Gaussian 09W [139] paket programında giriş verileri olarak kullanılmasıyla başlanmıştır.

Hesaplamalar herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceğini kabul eden HF yöntemi ve sistemin temel haldeki özelliklerini yük yoğunluğunun fonksiyonelleri olarak yazan DFT yöntemi yardımlarıyla kapalı (sınırlı) kabuk K-S öz uyumlu alan eşitlikleriyle gerçekleştirilmiştir. DFT yönteminde yerel olmayan LYP korelasyon fonksiyoneliyle

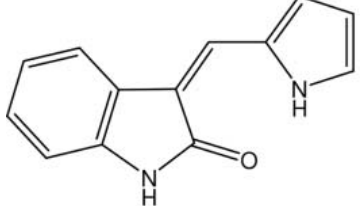
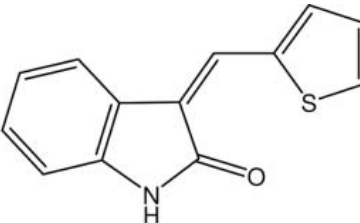
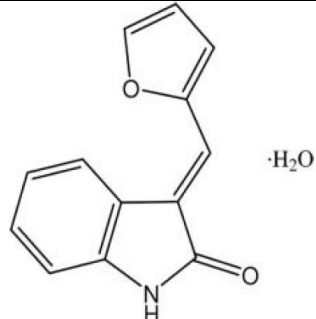
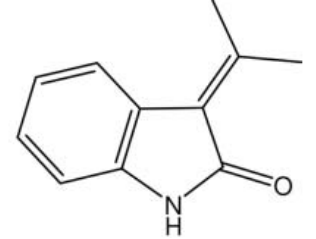
dizgenin etkileşimsiz temsiline ait HF kesin çözümlerinden elde edilen ve geleneksel yerel spin yoğunluk değişim enerji fonksiyoneli harmanlayan Becke'nin üç parametrelili hibrit değişim-korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) kullanılmıştır [140]. Gaussian 09W yazılımı içine gömülü, kutuplanma etkisini (atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluğun bozulmasını) gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve elektron yoğunluğunun molekülün taban durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüz fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) taban seti kullanılmıştır. Ayrıca orbitallerin matematiksel olarak ifade edilmesinde difüz fonksiyonları içermeyen 6-311G(d,p) taban seti de kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında kullanılan Gaussian 09W programına optimizasyon sürecinin (PES üzerinde durağan nokta arama işleminin) sonlandırılması için dört farklı optimizasyon yakınsama ölçütü kullanılmaktadır ve bu dört ölçütün sağlandığı noktanın molekülün optimize edilmiş geometrisine karşılık geldiği kabul edilmektedir. Bu ölçütler: (i) maksimum kuvvet, (ii) RMS kuvvet, (iii) maksimum yer değiştirme ve (iv) RMS yer değiştirmedir.

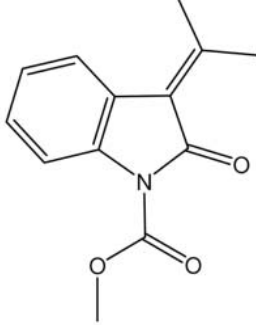
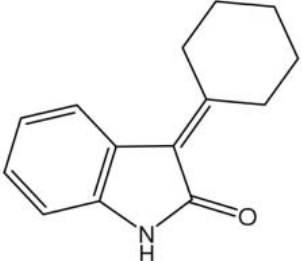
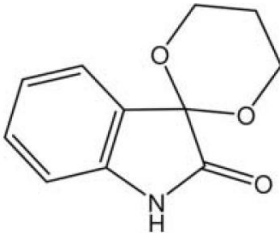
Maksimum kuvvet niceliği molekülün enerjisinin içsel koordinatlara göre hesaplanan gradiyentinin en büyük bileşenidir ve değeri 0.00045 olmalıdır. RMS kuvvet niceliği ardışık iki optimizasyon döngüsünde göz önüne alınan moleküler geometrilere ait gradiyent vektörlerinin elemanlarının farklarının karelerinin ortalamasının kareköküdür ve değeri 0.0003 olmalıdır. Maksimum yer değiştirme söz konusu iki ardışık geometrideki atomik konumlar arasındaki en büyük farktır ve değeri 0.0018 olmalıdır. RMS yer değiştirme ise bu ardışık geometrilere ait atomik konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü olarak tanımlanabilir ve değeri 0.0012 olmalıdır.

Görüldüğü üzere optimizasyon ölçütleri arasında molekülün enerjisinin ardışık optimizasyon döngülerindeki değerlerini dikkate alan bir ölçüt bulunmamakla birlikte, genel minimuma yakın bölgelerde ardışık iki optimizasyon döngüsünde hesaplanan enerjiler arasındaki farkın sıfıra çok yakın olacağı, minimumlardan uzakta yer alan bölgelerde ise söz konusu enerji farkının büyük değerler alacağı söylenebilir.

Tablo 6.1. Bazı oksindol moleküllerin yapısı, adlandırılması, moleküler formülü, temsili gösterimi ve kristal yapı bilgileri [137].

| Molekülün Adı  | Moleküler Formülü  | Moleküler Yapısı   | Temsili Gösterimi | Kristal Yapı Bilgileri  |
|--|--|--|-------------------|---|
| (3Z)-3-(1H-pirol-2-ilmetiliden)-1H-indol-2(3H)-on      | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O                 |    | (2a)              | Kristal Sistemi: Ortorombik<br>Uzay Grubu: <i>Pbca</i><br>Birim Hücrenin Hacmi: 2079.25 (17) Å <sup>3</sup><br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: 8<br>Kristal Boyutları: 0.28 x 0.10 x 0.01 mm<br>Birim Hücre Boyutları:<br><i>a</i> = 14.6031 (6) Å<br><i>b</i> = 6.2725 (3) Å<br><i>c</i> = 22.6997 (12) Å  |
| (3Z)-3-(2-tiyenilmetiliden)-1H-indol-2(3H)-on          | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NOS                               |    | (2b)              | Kristal Sistemi: Ortorombik<br>Uzay Grubu: <i>Pbcn</i><br>Birim Hücrenin Hacmi: 2157.32 (19) Å <sup>3</sup><br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: 8<br>Kristal Boyutları: 0.16 x 0.08 x 0.04 mm<br>Birim Hücre Boyutları:<br><i>a</i> = 11.9297 (5) Å<br><i>b</i> = 10.8294 (6) Å<br><i>c</i> = 16.6986 (9) Å  |
| (3E)-3-(2-furilmetiliden)-1H-indol-2(3H)-on monohidrat | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O |   | (3a)              | Kristal Sistemi: Ortorombik<br>Uzay Grubu: <i>Pbcn</i><br>Birim Hücrenin Hacmi: 2154.3 (2) Å <sup>3</sup><br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: 8<br>Kristal Boyutları: 0.30 x 0.06 x 0.04 mm<br>Birim Hücre Boyutları:<br><i>a</i> = 19.2250 (7) Å<br><i>b</i> = 5.0503 (3) Å<br><i>c</i> = 22.1886 (14) Å  |
| 3-(1-metiletiliden)-1H-indol-2(3H)-on                  | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO                               |  | (4a)              | Kristal Sistemi: Triklirik<br>Uzay Grubu: <i>P1̄</i><br>Birim Hücrenin Hacmi: 1311.45 (7) Å <sup>3</sup><br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: 6<br>Kristal Boyutları: 0.30 x 0.08 x 0.04 mm<br>Birim Hücre Boyutları:<br><i>a</i> = 9.7504 (3) Å<br><i>b</i> = 10.2281 (3) Å<br><i>c</i> = 14.0530 (5) Å<br><i>α</i> = 95.766 (2) <sup>o</sup><br><i>β</i> = 107.842 (2) <sup>o</sup><br><i>γ</i> = 96.617 (2) <sup>o</sup> |

Tablo 7.1. Bazı oksindol moleküllerin yapısı, adlandırılması, moleküler formülü, temsili gösterimi ve kristal yapı bilgileri [137]. (Devamı)

| Molekülün Adı   | Moleküler Formülü                               | Moleküler Yapısı   | Temsili Gösterimi | Kristal Yapı Bilgileri  |
|---|---|--|-------------------|---|
| metil 3-(1-metiletiliden)-2-okso-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -indol-1-karboxilat | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> |    | (4b)              | Kristal Sistemi: Monoklinik<br>Uzay Grubu: $P2_1/n$<br>Birim Hücrenin Hacmi: 2237.73 (8) Å <sup>3</sup><br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: 8<br>Kristal Boyutları: 0.36 x 0.30 x 0.18 mm  |
| 3-sikloheksiliden-1 <i>H</i> -indol-2(3 <i>H</i> )-on                       | C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO              |    | (4c)              | Kristal Sistemi: Triklinik<br>Uzay Grubu: $P\bar{1}$<br>Birim Hücrenin Hacmi: 1103.32 (5) Å <sup>3</sup><br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: 4<br>Kristal Boyutları: 0.85 x 0.08 x 0.06 mm |
| spiro[1,3-dioksan-2,3'-indolin]-2'-on                                       | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> |  | (5)               | Kristal Sistemi: Monoklinik<br>Uzay Grubu: $P2_1/c$<br>Birim Hücrenin Hacmi: 976.42 (4) Å <sup>3</sup><br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: 4<br>Kristal Boyutları: 0.50 x 0.40 x 0.36 mm   |

(2a) molekülündeki 110 elektron 422 taban, 666 ilkel Gaussian ve 438 kartezyen taban fonksiyonlarıyla, (2b) molekülündeki 118 elektron 423 taban, 671 ilkel Gaussian ve 439 kartezyen taban fonksiyonlarıyla, (3a) molekülündeki 120 elektron ise 451 taban, 711 ilkel Gaussian ve 468 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir.

(4a) molekülündeki 92 elektron 363 taban, 567 ilkel Gaussian ve 376 kartezyen taban fonksiyonlarıyla, (4b) molekülündeki 122 elektron 465 taban, 729 ilkel Gaussian ve 482 kartezyen taban fonksiyonlarıyla, (4c) molekülündeki 114 elektron 457 taban, 711 ilkel Gaussian ve 473 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir. (5) molekülündeki 108 elektron ise 407 taban, 639 ilkel Gaussian ve 422 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir.

(2a) molekülünün 6-311++G(d,p) taban seti yardımıyla elde edilen optimizasyon sonuçları HF ve B3LYP metotlarında sırasıyla şu değerlerin aşağısındaki değerlere sahip durağanımsı bir noktaya yakınsamıştır: maksimum kuvvet için  $2.9 \times 10^{-5}$  ve  $7.3 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr, RMS kuvvet için  $5 \times 10^{-6}$  ve  $1 \times 10^{-6}$  Hartree/Bohr, maksimum yer değiştirme için  $1.025 \times 10^{-3}$  ve  $1.476 \times 10^{-3}$  Å ve RMS yer değiştirme için  $1.6 \times 10^{-4}$  ve  $2.55 \times 10^{-4}$  Å. İncelenen diğer yapılar için değerler Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2. Geometri optimizasyonlarının yakınsama ölçütlerine göre sağlandığı değerler.

| Yakınsama Ölçütleri                              | (2b)  |        | (3a)  |        | (4a)  |        |
|--|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
|  | RHF   | RB3LYP | RHF   | RB3LYP | RHF   | RB3LYP |
| Maksimum Kuvvet ( $\times 10^{-5}$ Hartree/Bohr) | 5.8   | 45     | 0.5   | 7.1    | 2.2   | 3.3    |
| RMS Kuvvet ( $\times 10^{-5}$ Hartree/Bohr)      | 0.8   | 30     | 0.1   | 0.9    | 0.6   | 0.6    |
| Maksimum Yer Değiştirme ( $\times 10^{-4}$ Å)    | 14.47 | 18     | 2.05  | 5.83   | 9.09  | 3.94   |
| RMS Yer Değiştirme ( $\times 10^{-4}$ Å)         | 2.17  | 12     | 0.35  | 1.35   | 1.83  | 1.08   |
| Yakınsama Ölçütleri                              | (4b)  |        | (4c)  |        | (5)   |        |
|  | RHF   | RB3LYP | RHF   | RB3LYP | RHF   | RB3LYP |
| Maksimum Kuvvet ( $\times 10^{-4}$ Hartree/Bohr) | 1.37  | 0.9    | 0.2   | 0.12   | 0.36  | 0.3    |
| RMS Kuvvet ( $\times 10^{-5}$ Hartree/Bohr)      | 2.3   | 1.5    | 0.3   | 0.2    | 0.9   | 0.5    |
| Maksimum Yer Değiştirme ( $\times 10^{-4}$ Å)    | 14.31 | 11.46  | 12.73 | 4.3    | 16.09 | 11.21  |
| RMS Yer Değiştirme ( $\times 10^{-4}$ Å)         | 2.83  | 3.44   | 2.4   | 0.76   | 3.76  | 2.13   |

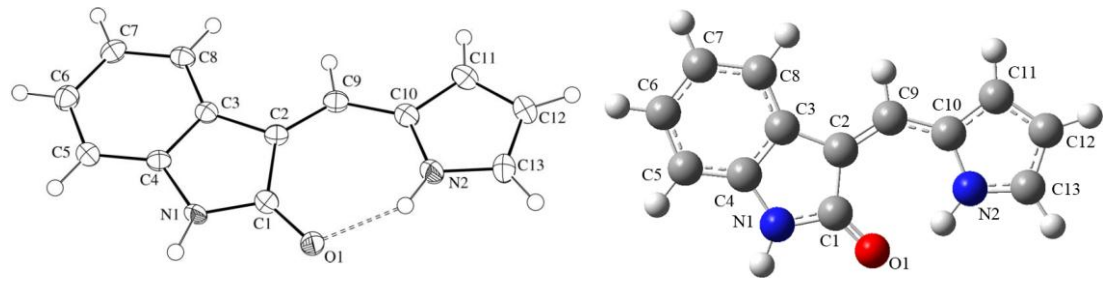
## 6.2. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Geometrik Yapıları ve Yapısal Parametreleri

(2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) moleküllerinin herhangi bir simetri sınırlaması uygulanmadan, HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edilmiş yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları ( $^{\circ}$ )) sırasıyla Tablo 7.3 – 7.9’da listelenmiştir. Tablolarda deneysel ve teorik bağ uzunluklarının ve bağ açılarının karşılaştırılmasını kolaylaştırması açısından doğrusal korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri verilmiştir. Ayrıca her bir yapıya ait şematik gösterim ve B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilen geometrik yapı da ilgili tablolarda gösterilmiştir.

Moleküllerin yedisinde de oksindol içeren kısımların geometrileri, teorik ve deneysel değerler dikkate alındığında, genel olarak birbirleriyle çok yakındır. Bununla birlikte, N1 atomuna süstitüent grubun yerleştirildiği (4b) molekülü diğer altı yapıyla kıyaslandığında C1-N1 ve C4-N1 bağ uzunluklarının önemli ölçüde uzun olduğu, C1-O1 bağ uzunluğunun ise daha kısa olduğu görülmektedir. Ayrıca, C2 atomunun  $sp^3$  hibritleşmesi yaptığı tek yapı olan (5) molekülünde C1-C2 ve C2-C3 bağ uzunlukları diğer yapılarla karşılaştırıldığında oldukça uzundur.

C2 atomunun  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığı altı yapı karşılaştırıldığında, C10 atomunun  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığı benzer heterosiklik süstitüent grupların bağlı olduğu (2a), (2b) ve (3a) yapıları ile C10 atomunun  $sp^3$  hibritleşmesi yaptığı (4a), (4b) ve (4c) yapıları arasında farklılıklar olduğu gözlenmiştir. (2a), (2b) ve (3a) yapılarının hepsinin ortorombik kristal sisteminde olup, asimetric birim hücrelerinde sadece tek molekül olması ( $Z' = 1$ ) diğer yapıların ise düşük simetrik kristal sistemler olmaları ve asimetric birim hücrelerinde birden fazla molekül olması ( $Z' > 1$ ) [(4a) için  $Z' = 3$ , (4b) ve (4c) için  $Z' = 2$ ] dikkat çekicidir [137]. 2003 yılında, Stefan E. Boiadjev ve David A. Lightner tarafından belirlenen (3Z)-[(4,5-Dimetilpirol-2-il)-metilidenil]-indolin-2-on ve (3E)-[(1-Metilpirol-2-il)-metilidenil]-indolin-2-on isimli heterosiklik süstitüent oksindollerin de asimetric birim hücrelerinde bir tane molekül vardır ( $Z' = 1$ ) [141]; fakat bu durum tüm süstitüent oksindoller için geçerli değildir.

Tablo 6.3. (2a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları.



| Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP  | Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP         |
|----------------------------|-------------|----------------------|--------|----------------------------|-------------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |        | <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C1-O1                      | 1.250 (2)   | 1.202                | 1.234  | C7-H7                      | 0.95        | 1.075                | 1.084         |
| C1-N1                      | 1.358 (3)   | 1.363                | 1.381  | C8-H8                      | 0.95        | 1.076                | 1.085         |
| C1-C2                      | 1.486 (3)   | 1.491                | 1.486  | C9-C10                     | 1.424 (3)   | 1.438                | 1.419         |
| C2-C3                      | 1.467 (3)   | 1.473                | 1.464  | C9-H9                      | 0.95        | 1.078                | 1.087         |
| C2-C9                      | 1.360 (3)   | 1.343                | 1.369  | C10-N2                     | 1.380 (3)   | 1.367                | 1.383         |
| C3-C4                      | 1.401 (3)   | 1.395                | 1.411  | C10-C11                    | 1.402 (3)   | 1.378                | 1.406         |
| C3-C8                      | 1.389 (3)   | 1.380                | 1.393  | C11-C12                    | 1.395 (3)   | 1.409                | 1.402         |
| C4-N1                      | 1.396 (3)   | 1.394                | 1.398  | C11-H11                    | 0.95        | 1.072                | 1.080         |
| C4-C5                      | 1.381 (3)   | 1.375                | 1.386  | C12-C13                    | 1.376 (3)   | 1.372                | 1.394         |
| C5-C6                      | 1.394 (3)   | 1.391                | 1.399  | C12-H12                    | 0.95        | 1.070                | 1.079         |
| C5-H5                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C13-N2                     | 1.357 (3)   | 1.343                | 1.353         |
| C6-C7                      | 1.389 (3)   | 1.385                | 1.397  | C13-H13                    | 0.95        | 1.071                | 1.079         |
| C6-H6                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | N1-H1                      | 0.88        | 0.993                | 1.008         |
| C7-C8                      | 1.396 (3)   | 1.391                | 1.397  | N2-H2                      | 0.88        | 1.000                | 1.026         |
|                            |             |                      |        | <b>R<sup>2</sup></b>       |             | <b>0.9832</b>        | <b>0.9922</b> |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |        | <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |               |
| O1-C1-N1                   | 123.26 (19) | 124.05               | 123.39 | C2-C9-C10                  | 131.5 (2)   | 133.04               | 132.06        |
| O1-C1-C2                   | 129.56 (19) | 129.76               | 130.56 | C2-C9-H9                   | 114.3       | 115.44               | 115.47        |
| N1-C1-C2                   | 107.17 (18) | 106.19               | 106.06 | C10-C9-H9                  | 114.3       | 111.52               | 112.48        |
| C9-C2-C3                   | 126.11 (19) | 126.33               | 125.97 | N2-C10-C11                 | 106.43 (18) | 107.29               | 106.76        |
| C9-C2-C1                   | 128.77 (19) | 128.26               | 128.00 | N2-C10-C9                  | 125.15 (19) | 127.01               | 125.91        |
| C3-C2-C1                   | 105.08 (17) | 105.41               | 106.03 | C11-C10-C9                 | 128.4 (2)   | 125.70               | 127.33        |
| C8-C3-C4                   | 119.17 (19) | 119.28               | 118.99 | C12-C11-C10                | 107.7 (2)   | 107.62               | 107.78        |
| C8-C3-C2                   | 133.25 (19) | 133.27               | 133.31 | C12-C11-H11                | 126.1       | 127.02               | 127.16        |
| C4-C3-C2                   | 107.57 (18) | 107.45               | 107.70 | C10-C11-H11                | 126.1       | 125.36               | 125.06        |
| C5-C4-N1                   | 128.72 (19) | 128.97               | 129.46 | C13-C12-C11                | 107.6 (2)   | 106.43               | 106.92        |
| C5-C4-C3                   | 122.71 (19) | 122.42               | 122.41 | C13-C12-H12                | 126.2       | 126.18               | 125.76        |
| N1-C4-C3                   | 108.57 (17) | 108.62               | 108.14 | C11-C12-H12                | 126.2       | 127.39               | 127.32        |
| C4-C5-C6                   | 117.25 (19) | 117.59               | 117.67 | N2-C13-C12                 | 108.4 (2)   | 109.07               | 108.77        |
| C4-C5-H5                   | 121.4       | 121.45               | 121.39 | N2-C13-H13                 | 125.8       | 121.03               | 121.15        |
| C6-C5-H5                   | 121.4       | 120.96               | 120.95 | C12-C13-H13                | 125.8       | 129.91               | 130.08        |
| C7-C6-C5                   | 121.2 (2)   | 120.98               | 120.93 | C1-N1-C4                   | 111.60 (17) | 112.34               | 112.08        |
| C7-C6-H6                   | 119.4       | 119.71               | 119.74 | C1-N1-H1                   | 124.2       | 121.71               | 121.76        |
| C5-C6-H6                   | 119.4       | 119.31               | 119.34 | C4-N1-H1                   | 124.2       | 125.95               | 126.16        |
| C6-C7-C8                   | 120.8 (2)   | 120.50               | 120.72 | C13-N2-C10                 | 109.79 (18) | 109.59               | 109.77        |
| C6-C7-H7                   | 119.6       | 119.80               | 119.65 | C13-N2-H2                  | 125.1       | 127.32               | 129.07        |
| C8-C7-H7                   | 119.6       | 119.69               | 119.63 | C10-N2-H2                  | 125.1       | 123.09               | 121.16        |

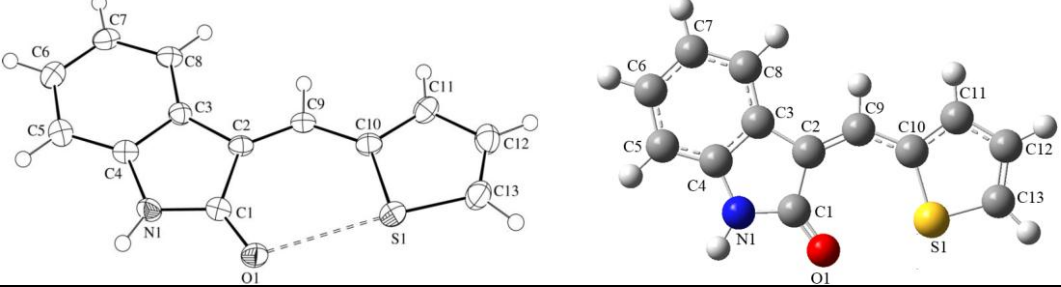
Tablo 6.3. (2a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. (Devamı)

| Parametreler         | Deneysel     | HF            | B3LYP   | Parametreler         | Deneysel     | HF            | B3LYP         |
|----------------------|--------------|---------------|---------|----------------------|--------------|---------------|---------------|
| Bağ açıları (°)      | [137]        | 6-311++G(d,p) |         | Bağ açıları (°)      | [137]        | 6-311++G(d,p) |               |
| C3-C8-C7             | 118.86 (19)  | 119.23        | 119.29  | C7-C8-H8             | 120.6        | 121.02        | 120.83        |
| <b>R<sup>2</sup></b> |              |               |         |                      |              | <b>0.9666</b> | <b>0.9634</b> |
| Dihedral açıları (°) |              |               |         | Dihedral açıları (°) |              |               |               |
| O1-C1-C2-C9          | -2.7 (4)     | 0.00          | -0.05   | C2-C3-C8-C7          | 179.7 (2)    | -180.00       | -180.00       |
| N1-C1-C2-C9          | 178.0 (2)    | -179.99       | 179.94  | C6-C7-C8-C3          | 1.0 (3)      | 0.00          | 0.00          |
| O1-C1-C2-C3          | 179.1 (2)    | -180.00       | -179.99 | C3-C2-C9-C10         | 175.3 (2)    | -180.00       | 179.98        |
| N1-C1-C2-C3          | -0.2 (2)     | 0.00          | 0.00    | C1-C2-C9-C10         | -2.6 (4)     | 0.00          | 0.05          |
| C9-C2-C3-C8          | 1.7 (4)      | 0.00          | 0.05    | C2-C9-C10-N2         | 0.3 (4)      | 0.00          | -0.03         |
| C1-C2-C3-C8          | 180.0 (2)    | 180.00        | 180.00  | C2-C9-C10-C11        | -177.8 (2)   | -180.00       | 179.98        |
| C9-C2-C3-C4          | -177.68 (19) | 180.00        | -179.95 | N2-C10-C11-C12       | -0.3 (2)     | 0.00          | 0.00          |
| C1-C2-C3-C4          | 0.6 (2)      | 0.00          | 0.00    | C9-C10-C11-C12       | 178.0 (2)    | 180.00        | 179.99        |
| C8-C3-C4-C5          | 0.0 (3)      | 0.00          | 0.00    | C10-C11-C12-C13      | 0.1 (3)      | 0.00          | 0.00          |
| C2-C3-C4-C5          | 179.53 (18)  | -180.00       | 180.00  | C11-C12-C13-N2       | 0.1 (3)      | 0.00          | 0.00          |
| C8-C3-C4-N1          | 179.74 (17)  | 180.00        | -180.00 | O1-C1-N1-C4          | -179.59 (19) | 180.00        | 179.99        |
| C2-C3-C4-N1          | -0.7 (2)     | 0.00          | 0.00    | C2-C1-N1-C4          | -0.2 (2)     | 0.00          | 0.00          |
| N1-C4-C5-C6          | -178.78 (19) | -180.00       | 180.00  | C5-C4-N1-C1          | -179.7 (2)   | -180.00       | -180.00       |
| C3-C4-C5-C6          | 0.9 (3)      | 0.00          | 0.00    | C3-C4-N1-C1          | 0.6 (2)      | 0.00          | 0.00          |
| C4-C5-C6-C7          | -0.9 (3)     | 0.00          | 0.00    | C12-C13-N2-C10       | -0.3 (3)     | 0.00          | 0.00          |
| C5-C6-C7-C8          | -0.1 (3)     | 0.00          | 0.00    | C11-C10-N2-C13       | 0.4 (2)      | 0.00          | 0.00          |
| C4-C3-C8-C7          | -1.0 (3)     | 0.00          | 0.00    | C9-C10-N2-C13        | -178.0 (2)   | -180.00       | -179.99       |

(4a), (4b) ve (4c) yapıları arasındaki belirgin farklılıklara ek olarak, asimetric birimde kristalografik olarak farklı olan bağımsız moleküllerin parametrelerinin ortalamalarından alınan verilere göre, (4a) ve (4c) yapılarında C1-C2 bağ uzunluğunun deneysel ortalaması (1.509 (2) Å), (2a), (2b) ve (3a) yapılarının deneysel ortalamasından (1.488 (2) Å) daha uzun iken, (4b) yapısında ise (1.490 (8) Å) sadece biraz uzundur. Teorik değerlere bakıldığında, (4a) ve (4c) yapılarında C1-C2 bağ uzunluğunun ortalaması (1.507 Å), (2a), (2b) ve (3a) yapılarının ortalamasından (1.496 Å) daha uzun iken, (4b) yapısında ise (1.499 Å) fark büyük olmamakla birlikte yine de uzun olduğu görülmüştür. Heterosiklik süstitüe oksindoller üzerine Boiadjev ve Lightner tarafından yapılan çalışmada, C1-C2 bağ açısının ortalaması (1.474 (3) Å) [141], bu çalışmadaki yedi yapının tümünde elde edilen sonuçlardan daha kısadır. Aynı çalışmada, C1-N1 bağ açısının ortalaması (1.372 (3) Å) (2a), (2b), (3a), (4a), (4c) ve (5) yapılarının deneysel ortalamasından (1.359 (5) Å) daha uzundur, teorik ortalamadan (1.373 Å) ise çok fazla olmasa da kısadır. Deneysel X-ışını kristal verilerinin farklı olmasının sebebi, J. Spencer *et al.* [137] deney verilerini 120 K'de, Boiadjev ve Lightner'in [141] ise 298 K'de almış olmalarından kaynaklanmıştır.



Tablo 6.4. (2b) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları.



| Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP  | Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP         |
|----------------------------|-------------|----------------------|--------|----------------------------|-------------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |        | <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C1-O1                      | 1.240 (3)   | 1.191                | 1.219  | C7-H7                      | 0.95        | 1.075                | 1.084         |
| C1-N1                      | 1.366 (3)   | 1.369                | 1.388  | C8-H8                      | 0.95        | 1.076                | 1.085         |
| C1-C2                      | 1.488 (3)   | 1.498                | 1.493  | C9-C10                     | 1.432 (3)   | 1.455                | 1.434         |
| C2-C9                      | 1.352 (3)   | 1.335                | 1.359  | C9-H9                      | 0.95        | 1.078                | 1.089         |
| C2-C3                      | 1.463 (3)   | 1.475                | 1.464  | C10-S1                     | 1.738 (2)   | 1.740                | 1.760         |
| C3-C4                      | 1.401 (3)   | 1.395                | 1.411  | C10-C11                    | 1.407 (3)   | 1.363                | 1.391         |
| C3-C8                      | 1.391 (3)   | 1.380                | 1.392  | C11-C12                    | 1.408 (3)   | 1.422                | 1.409         |
| C4-N1                      | 1.405 (3)   | 1.392                | 1.396  | C11-H11                    | 0.95        | 1.075                | 1.083         |
| C4-C5                      | 1.382 (3)   | 1.376                | 1.387  | C12-C13                    | 1.364 (4)   | 1.350                | 1.373         |
| C5-C6                      | 1.390 (3)   | 1.391                | 1.398  | C12-H12                    | 0.95        | 1.073                | 1.082         |
| C5-H5                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C13-S1                     | 1.705 (3)   | 1.714                | 1.724         |
| C6-C7                      | 1.394 (4)   | 1.385                | 1.397  | C13-H13                    | 0.95        | 1.072                | 1.080         |
| C6-H6                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | N1-H1                      | 0.88        | 0.993                | 1.008         |
| C7-C8                      | 1.396 (3)   | 1.391                | 1.397  | <b>R<sup>2</sup></b>       |             | <b>0.9728</b>        | <b>0.9781</b> |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |        | <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |               |
| O1-C1-N1                   | 124.6 (2)   | 125.10               | 124.90 | C3-C8-H8                   | 120.9       | 121.00               | 120.79        |
| O1-C1-C2                   | 128.3 (2)   | 128.97               | 129.37 | C7-C8-H8                   | 120.9       | 119.73               | 119.88        |
| N1-C1-C2                   | 107.08 (19) | 105.92               | 105.73 | C2-C9-C10                  | 134.1 (2)   | 134.63               | 134.21        |
| C9-C2-C3                   | 126.2 (2)   | 126.23               | 126.26 | C2-C9-H9                   | 112.9       | 114.77               | 114.69        |
| C9-C2-C1                   | 128.5 (2)   | 128.34               | 127.56 | C10-C9-H9                  | 112.9       | 110.59               | 111.10        |
| C3-C2-C1                   | 105.29 (19) | 105.43               | 106.18 | C11-C10-S1                 | 109.97 (18) | 110.22               | 109.77        |
| C8-C3-C4                   | 119.7 (2)   | 119.44               | 119.20 | C9-C10-S1                  | 128.01 (18) | 129.22               | 128.45        |
| C8-C3-C2                   | 132.5 (2)   | 133.14               | 133.22 | C11-C10-C9                 | 122.0 (2)   | 120.56               | 121.78        |
| C4-C3-C2                   | 107.83 (19) | 107.42               | 107.58 | C12-C11-C10                | 112.7 (2)   | 113.94               | 114.15        |
| C5-C4-N1                   | 128.8 (2)   | 128.89               | 129.38 | C12-C11-H11                | 123.6       | 123.51               | 123.97        |
| C5-C4-C3                   | 122.6 (2)   | 122.18               | 122.11 | C10-C11-H11                | 123.6       | 122.55               | 121.88        |
| N1-C4-C3                   | 108.5 (2)   | 108.93               | 108.51 | C13-C12-C11                | 112.4 (2)   | 111.52               | 111.85        |
| C4-C5-C6                   | 117.2 (2)   | 117.65               | 117.75 | C13-C12-H12                | 123.8       | 124.32               | 123.84        |
| C4-C5-H5                   | 121.4       | 121.41               | 121.35 | C11-C12-H12                | 123.8       | 124.16               | 124.30        |
| C6-C5-H5                   | 121.4       | 120.94               | 120.91 | C12-C13-S1                 | 113.1 (2)   | 113.01               | 112.99        |
| C7-C6-C5                   | 121.3 (2)   | 121.11               | 121.06 | S1-C13-H13                 | 123.5       | 119.71               | 119.38        |
| C7-C6-H6                   | 119.4       | 119.65               | 119.67 | C12-C13-H13                | 123.5       | 127.28               | 127.63        |
| C5-C6-H6                   | 119.4       | 119.24               | 119.26 | C1-N1-C4                   | 111.20 (19) | 112.31               | 112.00        |
| C6-C7-C8                   | 120.9 (2)   | 120.34               | 120.55 | C1-N1-H1                   | 124.4       | 121.80               | 121.93        |
| C6-C7-H7                   | 119.5       | 119.87               | 119.72 | C4-N1-H1                   | 124.4       | 125.89               | 126.07        |
| C8-C7-H7                   | 119.5       | 119.78               | 119.73 | C13-S1-C10                 | 91.79 (12)  | 91.30                | 91.24         |
| C3-C8-C7                   | 118.3 (2)   | 119.28               | 119.32 | <b>R<sup>2</sup></b>       |             | <b>0.9784</b>        | <b>0.9769</b> |

Tablo 6.4. (2b) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. (Devamı)

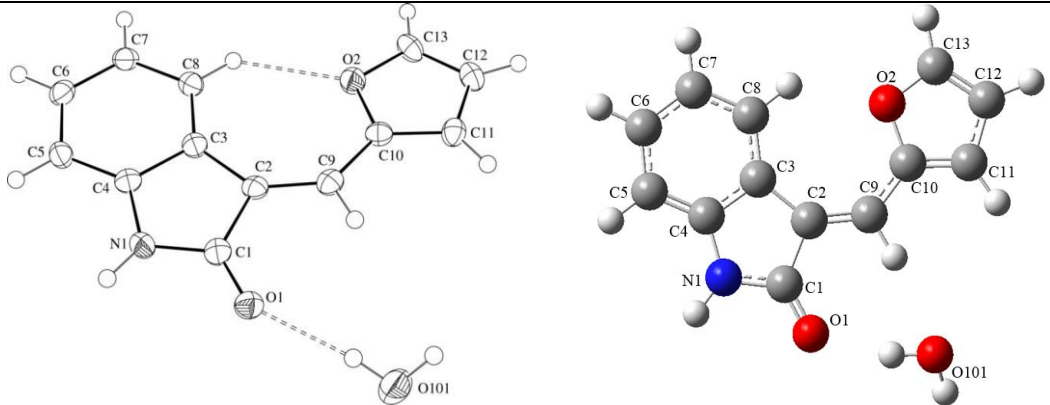
| Parametreler         | Deneysel   | HF            | B3LYP   | Parametreler         | Deneysel   | HF            | B3LYP   |
|----------------------|------------|---------------|---------|----------------------|------------|---------------|---------|
| Dihedral açıları (°) | [137]      | 6-311++G(d,p) |         | Dihedral açıları (°) | [137]      | 6-311++G(d,p) |         |
| O1-C1-C2-C9          | -2.7 (4)   | 0.00          | 0.01    | C2-C3-C8-C7          | -177.1 (2) | -180.00       | 180.00  |
| N1-C1-C2-C9          | 177.5 (2)  | -180.00       | -179.99 | C6-C7-C8-C3          | 1.2 (3)    | 0.00          | 0.00    |
| O1-C1-C2-C3          | 178.9 (2)  | -180.00       | -180.00 | C3-C2-C9-C10         | 175.6 (2)  | -180.00       | -179.99 |
| N1-C1-C2-C3          | -0.9 (2)   | 0.00          | 0.00    | C1-C2-C9-C10         | -2.6 (4)   | 0.00          | 0.00    |
| C9-C2-C3-C8          | 1.4 (4)    | 0.00          | -0.01   | C2-C9-C10-S1         | -3.3 (4)   | -0.01         | -0.03   |
| C1-C2-C3-C8          | 179.9 (2)  | 180.00        | 180.00  | C2-C9-C10-C11        | 179.3 (2)  | 180.00        | 179.99  |
| C9-C2-C3-C4          | -176.4 (2) | 180.00        | 179.99  | S1-C10-C11-C12       | 1.2 (3)    | 0.00          | 0.00    |
| C1-C2-C3-C4          | 2.1 (2)    | 0.00          | 0.00    | C9-C10-C11-C12       | 179.0 (2)  | 180.00        | 179.99  |
| C8-C3-C4-C5          | -1.8 (3)   | 0.00          | 0.00    | C10-C11-C12-C13      | -1.4 (3)   | 0.00          | -0.01   |
| C2-C3-C4-C5          | 176.4 (2)  | 180.00        | -180.00 | C11-C12-C13-S1       | 1.0 (3)    | 0.00          | 0.01    |
| C8-C3-C4-N1          | 179.3 (2)  | -180.00       | 180.00  | O1-C1-N1-C4          | 179.6 (2)  | 179.99        | 180.00  |
| C2-C3-C4-N1          | -2.5 (2)   | 0.00          | 0.00    | C2-C1-N1-C4          | -0.6 (2)   | 0.00          | 0.00    |
| N1-C4-C5-C6          | 179.8 (2)  | 180.00        | -180.00 | C5-C4-N1-C1          | -176.8 (2) | -180.00       | -180.00 |
| C3-C4-C5-C6          | 1.1 (3)    | 0.00          | 0.00    | C3-C4-N1-C1          | 2.0 (3)    | 0.00          | 0.00    |
| C4-C5-C6-C7          | 0.7 (3)    | 0.00          | 0.00    | C12-C13-S1-C10       | -0.3 (2)   | 0.00          | 0.00    |
| C5-C6-C7-C8          | -1.9 (4)   | 0.00          | 0.00    | C11-C10-S1-C13       | -0.53 (19) | 0.00          | 0.00    |
| C4-C3-C8-C7          | 0.6 (3)    | 0.00          | 0.00    | C9-C10-S1-C13        | -178.2 (2) | -180.00       | -179.98 |

Benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları deneysel olarak 1.380 – 1.408 Å, teorik olarak 1.375 – 1.400 Å (HF) ve 1.382 – 1.416 Å (B3LYP) aralığında değişim göstermiştir. Moleküldeki bağ uzunlukları büyük ölçüde o bağı oluşturan atomun hibritleşme şekline bağlı olduğundan, molekülün geri kalan kısmından pek fazla etkilenmez. Buna göre, benzen halkasında elde edilen C-C bağ uzunlukları değerleri literatürde farklı yapılarda hesaplanmış sonuçlar ile karşılaştırıldığında, uyumlu olduğu görülmüştür [142-144].

(2a) molekülünde pirol halkasına bakıldığında elektronegatif azot atomunun C10-N2 bağ uzunluğunun C13-N2 bağ uzunluğundan daha uzun olduğu ve deneysel değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir (Tablo 6.3).

Moleküllerin tümünde C1-O1 bağı tipik çift bağ karakteri gösterirken, (2b) molekülündeki C-S bağı da tipik tek bağ karakteri göstermiştir. C10-S1 bağ uzunluğu (1.737 (deneysel), 1.740 (HF), 1.760 (B3LYP) Å) C13-S1 bağ uzunluğundan (1.705 (deneysel), 1.714 (HF), 1.724 (B3LYP) Å) daha uzundur (Tablo 6.4).

Tablo 6.5. (3a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları.



| Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP  | Parametreler               | Deneysel   | HF                   | B3LYP         |
|----------------------------|-------------|----------------------|--------|----------------------------|------------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |        | <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]      | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C1-O1                      | 1.246 (3)   | 1.199                | 1.225  | C8-H8                      | 0.95       | 1.070                | 1.079         |
| C1-N1                      | 1.352 (3)   | 1.360                | 1.378  | C9-C10                     | 1.414 (3)  | 1.441                | 1.423         |
| C1-C2                      | 1.489 (3)   | 1.502                | 1.503  | C9-H9                      | 0.95       | 1.075                | 1.087         |
| C2-C9                      | 1.353 (3)   | 1.335                | 1.359  | C10-O2                     | 1.384 (3)  | 1.348                | 1.376         |
| C2-C3                      | 1.477 (3)   | 1.476                | 1.465  | C10-C11                    | 1.364 (3)  | 1.350                | 1.378         |
| C3-C4                      | 1.408 (3)   | 1.399                | 1.415  | C11-C12                    | 1.414 (4)  | 1.432                | 1.420         |
| C3-C8                      | 1.384 (3)   | 1.382                | 1.395  | C11-H11                    | 0.95       | 1.070                | 1.079         |
| C4-N1                      | 1.406 (3)   | 1.394                | 1.398  | C12-C13                    | 1.348 (3)  | 1.342                | 1.364         |
| C4-C5                      | 1.377 (3)   | 1.375                | 1.385  | C12-H12                    | 0.95       | 1.070                | 1.078         |
| C5-C6                      | 1.389 (3)   | 1.391                | 1.398  | C13-O2                     | 1.366 (3)  | 1.338                | 1.356         |
| C5-H5                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C13-H13                    | 0.95       | 1.069                | 1.077         |
| C6-C7                      | 1.387 (3)   | 1.384                | 1.395  | N1-H1                      | 0.88       | 0.993                | 1.008         |
| C6-H6                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | O101-H1W                   | 0.870 (18) | 0.948                | 0.974         |
| C7-C8                      | 1.389 (3)   | 1.391                | 1.397  | O101-H2W                   | 0.858 (17) | 0.940                | 0.961         |
| C7-H7                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | <b>R<sup>2</sup></b>       |            | <b>0.9768</b>        | <b>0.9876</b> |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |        | <b>Bağ açıları (°)</b>     |            |                      |               |
| O1-C1-N1                   | 124.7 (2)   | 124.98               | 124.38 | C7-C8-H8                   | 120.1      | 120.02               | 120.28        |
| O1-C1-C2                   | 127.4 (2)   | 128.64               | 129.54 | C2-C9-C10                  | 133.2 (2)  | 132.89               | 133.41        |
| N1-C1-C2                   | 107.8 (2)   | 106.38               | 106.09 | C2-C9-H9                   | 113.4      | 115.50               | 115.28        |
| C9-C2-C3                   | 135.9 (2)   | 137.13               | 136.30 | C10-C9-H9                  | 113.4      | 111.61               | 111.31        |
| C9-C2-C1                   | 118.9 (2)   | 117.42               | 117.67 | C11-C10-O2                 | 108.8 (2)  | 109.70               | 108.82        |
| C3-C2-C1                   | 105.23 (19) | 105.44               | 106.03 | C11-C10-C9                 | 130.3 (2)  | 127.82               | 128.47        |
| C8-C3-C4                   | 118.2 (2)   | 118.73               | 118.45 | O2-C10-C9                  | 120.9 (2)  | 122.49               | 122.71        |
| C8-C3-C2                   | 135.2 (2)   | 134.52               | 134.47 | C10-C11-C12                | 107.3 (2)  | 106.27               | 107.04        |
| C4-C3-C2                   | 106.6 (2)   | 106.75               | 107.08 | C10-C11-H11                | 126.4      | 125.61               | 124.96        |
| C5-C4-N1                   | 127.6 (2)   | 127.81               | 128.31 | C12-C11-H11                | 126.4      | 128.11               | 128.00        |
| C5-C4-C3                   | 123.0 (2)   | 122.68               | 122.65 | C13-C12-C11                | 106.7 (2)  | 105.42               | 106.02        |
| N1-C4-C3                   | 109.33 (19) | 109.51               | 109.04 | C13-C12-H12                | 126.6      | 126.65               | 126.27        |
| C4-C5-C6                   | 117.4 (2)   | 117.64               | 117.76 | C11-C12-H12                | 126.6      | 127.93               | 127.71        |
| C4-C5-H5                   | 121.3       | 121.30               | 121.23 | C12-C13-O2                 | 110.5 (2)  | 111.02               | 110.80        |
| C6-C5-H5                   | 121.3       | 121.06               | 121.01 | C12-C13-H13                | 124.8      | 132.58               | 133.22        |
| C7-C6-C5                   | 121.0 (2)   | 120.86               | 120.77 | O2-C13-H13                 | 124.8      | 116.40               | 115.97        |
| C7-C6-H6                   | 119.5       | 119.81               | 119.88 | C1-N1-C4                   | 111.0 (2)  | 111.92               | 111.76        |
| C5-C6-H6                   | 119.5       | 119.33               | 119.35 | C1-N1-H1                   | 124.5      | 122.30               | 122.26        |

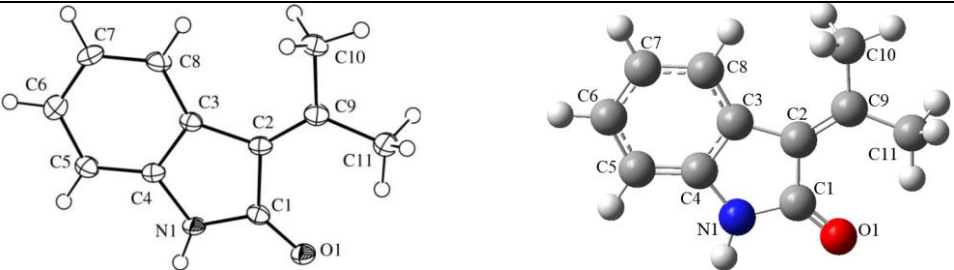
Tablo 6.5. (3a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. (Devamı)

| Parametreler                | Deneysel   | HF                   | B3LYP   | Parametreler                | Deneysel    | HF                   | B3LYP         |
|-----------------------------|------------|----------------------|---------|-----------------------------|-------------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ açıları (°)</b>      | [137]      | <b>6-311++G(d,p)</b> |         | <b>Bağ açıları (°)</b>      | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C6-C7-C8                    | 120.7 (2)  | 120.68               | 120.88  | C3-C8-H8                    | 120.1       | 120.57               | 120.24        |
| C6-C7-H7                    | 119.6      | 119.82               | 119.66  | C4-N1-H1                    | 124.5       | 125.78               | 125.98        |
| C8-C7-H7                    | 119.6      | 119.50               | 119.45  | C13-O2-C10                  | 106.72 (17) | 107.60               | 107.32        |
| C3-C8-C7                    | 119.7 (2)  | 119.41               | 119.49  | H1W-O101-H2W                | 106 (2)     | 106.52               | 105.66        |
|                             |            |                      |         | <b>R<sup>2</sup></b>        |             | <b>0.9436</b>        | <b>0.9390</b> |
| <b>Dihedral açıları (°)</b> |            |                      |         | <b>Dihedral açıları (°)</b> |             |                      |               |
| O1-C1-C2-C9                 | 1.2 (4)    | 0.05                 | 0.10    | C2-C3-C8-C7                 | -176.7 (2)  | -179.98              | -179.98       |
| N1-C1-C2-C9                 | -178.9 (2) | -179.96              | -179.91 | C6-C7-C8-C3                 | 0.2 (3)     | 0.00                 | -0.01         |
| O1-C1-C2-C3                 | -178.9 (2) | -179.91              | -179.87 | C3-C2-C9-C10                | -3.1 (5)    | 0.04                 | 0.15          |
| N1-C1-C2-C3                 | 1.1 (2)    | 0.08                 | 0.12    | C1-C2-C9-C10                | 176.8 (2)   | -179.89              | -179.82       |
| C9-C2-C3-C8                 | -2.4 (5)   | 0.01                 | -0.03   | C2-C9-C10-C11               | -179.0 (3)  | 179.59               | 179.51        |
| C1-C2-C3-C8                 | 177.7 (3)  | 179.95               | 179.94  | C2-C9-C10-O2                | -0.4 (4)    | -0.36                | -0.41         |
| C9-C2-C3-C4                 | -179.9 (3) | -179.98              | 179.97  | O2-C10-C11-C12              | -0.4 (3)    | 0.01                 | 0.01          |
| C1-C2-C3-C4                 | 0.1 (2)    | -0.03                | -0.05   | C9-C10-C11-C12              | 178.4 (2)   | -179.95              | -179.91       |
| C8-C3-C4-C5                 | -1.1 (4)   | 0.00                 | -0.02   | C10-C11-C12-C13             | 0.5 (3)     | -0.01                | -0.02         |
| C2-C3-C4-C5                 | 177.0 (2)  | 179.98               | 179.98  | C11-C12-C13-O2              | -0.4 (3)    | 0.01                 | 0.01          |
| C8-C3-C4-N1                 | -179.3 (2) | 179.99               | 179.98  | O1-C1-N1-C4                 | 178.1 (2)   | 179.89               | 179.85        |
| C2-C3-C4-N1                 | -1.3 (3)   | -0.03                | -0.03   | C2-C1-N1-C4                 | -1.9 (3)    | -0.11                | -0.14         |
| N1-C4-C5-C6                 | 178.5 (2)  | -179.99              | -179.99 | C5-C4-N1-C1                 | -176.1 (2)  | -179.93              | -179.90       |
| C3-C4-C5-C6                 | 0.6 (4)    | 0.00                 | 0.00    | C3-C4-N1-C1                 | 2.0 (3)     | 0.09                 | 0.11          |
| C4-C5-C6-C7                 | 0.3 (4)    | 0.01                 | 0.01    | C12-C13-O2-C10              | 0.2 (3)     | -0.01                | -0.01         |
| C5-C6-C7-C8                 | -0.7 (4)   | -0.01                | -0.01   | C11-C10-O2-C13              | 0.1 (3)     | 0.00                 | 0.00          |
| C4-C3-C8-C7                 | 0.7 (3)    | 0.00                 | 0.02    | C9-C10-O2-C13               | -178.8 (2)  | 179.96               | 179.93        |

(5) yapısındaki C-O bağ uzunlukları incelendiğinde, tek C-O bağı olması beklenen C2-O2 ve C2-O3 bağ uzunluklarının C9-O2 ve C11-O3 bağ uzunluklarından önemli derecede kısa olduğu görülmektedir (Tablo 6.9).

Genel olarak birçok çalışmada görülebileceği gibi, HF modelindeki sınırlamalardan biri olan elektron-elektron etkileşimlerini (elektron korelasyonunu) ihmal etmesi bağ uzunluklarını daha kısa hesaplamasına neden olur [143-145]. Hesaplamalar sonucunda B3LYP modeli ile hesaplanan C-C bağ uzunluklarının (2a), (2b), (3a), (4a), (4b) ve (4c) yapılarında, C2-C3 ve C9-C10 bağ uzunlukları hariç, HF modelindekinden daha büyük olduğu görülmüştür.

Tablo 6.6. (4a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları.



| Parametreler               | Deneysel  | HF                   | B3LYP  | Parametreler               | Deneysel  | HF                   | B3LYP         |
|----------------------------|-----------|----------------------|--------|----------------------------|-----------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]     | <b>6-311++G(d,p)</b> |        | <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]     | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C1-O1                      | 1.232 (3) | 1.194                | 1.218  | C7-C8                      | 1.395 (4) | 1.393                | 1.399         |
| C1-N1                      | 1.363 (3) | 1.368                | 1.387  | C7-H7                      | 0.95      | 1.075                | 1.084         |
| C1-C2                      | 1.512 (4) | 1.507                | 1.511  | C8-H8                      | 0.95      | 1.071                | 1.080         |
| C2-C9                      | 1.351 (4) | 1.338                | 1.356  | C9-C10                     | 1.502 (4) | 1.512                | 1.509         |
| C2-C3                      | 1.472 (4) | 1.485                | 1.475  | C9-C11                     | 1.502 (4) | 1.505                | 1.502         |
| C3-C4                      | 1.404 (3) | 1.400                | 1.414  | C10-H10A                   | 0.98      | 1.085                | 1.095         |
| C3-C8                      | 1.390 (4) | 1.383                | 1.396  | C10-H10B                   | 0.98      | 1.085                | 1.095         |
| C4-N1                      | 1.391 (3) | 1.388                | 1.393  | C10-H10C                   | 0.98      | 1.083                | 1.091         |
| C4-C5                      | 1.381 (4) | 1.375                | 1.386  | C11-H11A                   | 0.98      | 1.088                | 1.097         |
| C5-C6                      | 1.393 (4) | 1.391                | 1.398  | C11-H11B                   | 0.98      | 1.088                | 1.097         |
| C5-H5                      | 0.95      | 1.075                | 1.084  | C11-H11C                   | 0.98      | 1.075                | 1.085         |
| C6-C7                      | 1.384 (4) | 1.382                | 1.393  | N1-H1                      | 0.88      | 0.993                | 1.008         |
| C6-H6                      | 0.95      | 1.075                | 1.084  | <b>R<sup>2</sup></b>       |           | <b>0.9847</b>        | <b>0.9909</b> |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |           |                      |        | <b>Bağ açıları (°)</b>     |           |                      |               |
| O1-C1-N1                   | 124.2 (2) | 123.74               | 123.70 | C3-C8-C7                   | 119.4 (3) | 119.80               | 119.81        |
| O1-C1-C2                   | 129.4 (2) | 130.31               | 130.76 | C3-C8-H8                   | 120.3     | 121.57               | 121.30        |
| N1-C1-C2                   | 106.4 (2) | 105.95               | 105.54 | C7-C8-H8                   | 120.3     | 118.63               | 118.89        |
| C9-C2-C3                   | 129.6 (2) | 130.07               | 129.78 | C2-C9-C11                  | 123.7 (3) | 124.37               | 123.65        |
| C9-C2-C1                   | 125.2 (2) | 124.88               | 124.53 | C2-C9-C10                  | 121.9 (3) | 121.72               | 121.65        |
| C3-C2-C1                   | 105.3 (2) | 105.05               | 105.69 | C11-C9-C10                 | 114.4 (2) | 113.91               | 114.69        |
| C8-C3-C4                   | 118.2 (2) | 118.24               | 118.11 | C9-C10-H10A                | 109.5     | 111.10               | 111.35        |
| C8-C3-C2                   | 134.9 (2) | 134.57               | 134.44 | C9-C10-H10B                | 109.5     | 111.09               | 111.35        |
| C4-C3-C2                   | 106.8 (2) | 107.19               | 107.45 | H10A-C10-H10B              | 109.5     | 108.07               | 107.27        |
| C5-C4-N1                   | 127.3 (2) | 127.95               | 128.38 | C9-C10-H10C                | 109.5     | 110.57               | 110.87        |
| C5-C4-C3                   | 123.0 (3) | 122.85               | 122.74 | H10A-C10-H10C              | 109.5     | 107.94               | 107.91        |
| N1-C4-C3                   | 109.8 (2) | 109.19               | 108.88 | H10B-C10-H10C              | 109.5     | 107.94               | 107.91        |
| C4-C5-C6                   | 117.7 (3) | 117.82               | 117.92 | C9-C11-H11A                | 109.5     | 108.74               | 109.26        |
| C4-C5-H5                   | 121.1     | 121.17               | 121.12 | C9-C11-H11B                | 109.5     | 108.74               | 109.26        |
| C6-C5-H5                   | 121.1     | 121.01               | 120.96 | H11A-C11-H11B              | 109.5     | 106.72               | 106.06        |
| C7-C6-C5                   | 120.5 (3) | 120.67               | 120.66 | C9-C11-H11C                | 109.5     | 113.52               | 113.17        |
| C7-C6-H6                   | 119.8     | 119.90               | 119.91 | H11A-C11-H11C              | 109.5     | 109.45               | 109.42        |
| C5-C6-H6                   | 119.8     | 119.43               | 119.43 | H11B-C11-H11C              | 109.5     | 109.44               | 109.42        |
| C6-C7-C8                   | 121.2 (3) | 120.60               | 120.76 | C1-N1-C4                   | 111.7 (2) | 112.61               | 112.43        |
| C6-C7-H7                   | 119.4     | 119.96               | 119.81 | C1-N1-H1                   | 124.1     | 121.58               | 121.60        |
| C8-C7-H7                   | 119.4     | 119.44               | 119.42 | C4-N1-H1                   | 124.1     | 125.81               | 125.96        |
|                            |           |                      |        | <b>R<sup>2</sup></b>       |           | <b>0.9761</b>        | <b>0.9729</b> |

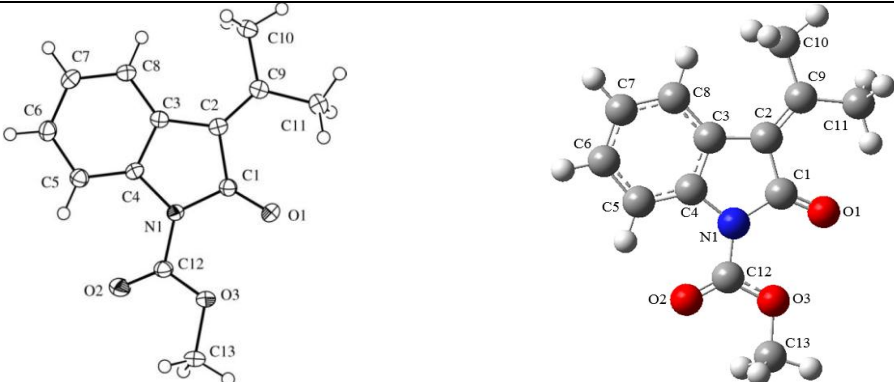
Tablo 1.5. (4a) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. (Devamı)

| Parametreler         | Deneysel   | HF            | B3LYP   | Parametreler         | Deneysel   | HF            | B3LYP   |
|----------------------|------------|---------------|---------|----------------------|------------|---------------|---------|
| Dihedral açıları (°) | [137]      | 6-311++G(d,p) |         | Dihedral açıları (°) | [137]      | 6-311++G(d,p) |         |
| O1-C1-C2-C9          | 0.9 (4)    | -0.01         | 0.02    | C4-C5-C6-C7          | -0.1 (4)   | 0.01          | 0.00    |
| N1-C1-C2-C9          | 179.4 (2)  | 179.99        | 180.00  | C5-C6-C7-C8          | -0.4 (4)   | -0.01         | 0.00    |
| O1-C1-C2-C3          | -179.1 (2) | -179.99       | -179.98 | C4-C3-C8-C7          | -0.1 (4)   | 0.01          | 0.00    |
| N1-C1-C2-C3          | -0.6 (3)   | 0.01          | -0.01   | C2-C3-C8-C7          | 176.8 (3)  | 179.99        | -180.00 |
| C9-C2-C3-C8          | 2.8 (5)    | 0.03          | 0.00    | C6-C7-C8-C3          | 0.5 (4)    | 0.00          | 0.00    |
| C1-C2-C3-C8          | -177.3 (3) | -179.99       | -180.00 | C3-C2-C9-C11         | -177.0 (3) | -180.00       | -180.00 |
| C9-C2-C3-C4          | 180.0 (3)  | -179.98       | -180.00 | C1-C2-C9-C11         | 3.1 (4)    | 0.02          | 0.00    |
| C1-C2-C3-C4          | -0.1 (3)   | 0.00          | 0.01    | C3-C2-C9-C10         | 2.9 (4)    | -0.01         | 0.00    |
| C8-C3-C4-C5          | -0.5 (4)   | 0.00          | 0.00    | C1-C2-C9-C10         | -177.0 (2) | -179.98       | 180.00  |
| C2-C3-C4-C5          | -178.2 (2) | -180.00       | 180.00  | O1-C1-N1-C4          | 179.7 (2)  | 179.98        | 179.98  |
| C8-C3-C4-N1          | 178.4 (2)  | 179.98        | 180.00  | C2-C1-N1-C4          | 1.0 (3)    | -0.02         | 0.00    |
| C2-C3-C4-N1          | 0.7 (3)    | -0.01         | 0.00    | C5-C4-N1-C1          | 177.7 (3)  | -180.00       | 180.00  |
| N1-C4-C5-C6          | -178.2 (3) | -179.99       | -180.00 | C3-C4-N1-C1          | -1.2 (3)   | 0.02          | 0.00    |
| C3-C4-C5-C6          | 0.5 (4)    | 0.00          | 0.00    | C4-C5-C6-C7          | -0.1 (4)   | 0.01          | 0.00    |

Dihedral açıları yapının herhangi bir kısmının düzlemde mi yoksa değil mi sorusuna cevap vermemizi sağlar. Görüldüğü gibi 0° ve 180° olarak belirtilen rakamlar o bağların ya da grupların düzlemde ve doğrusal olduğunu göstermektedir. Yedi yapının tamamında oksindol içeren kısımlar oldukça düzlemsel iken, (2a), (2b), (3a), (4a) ve (4b) yapıları da genel olarak düzlemsellikten çok uzak değildir, bu durum moleküllerin süstitüent kısımlar ve oksindoldeki gruplar arasındaki molekül içi etkileşimleri ile ilişkilidir [137].

Bir molekülün katı, sıvı veya gaz halinde olacağını belirleyen en önemli parametre moleküller arası etkileşimlerdir ve bir molekülün geometrisi katı, sıvı ve gaz hallerine göre değişiklik gösterebilmektedir. Bu değişim bağ açıları, bağ uzunlukları veya dihedral açı değerlerindeki değişikliklerdir. Tablolardaki dihedral açı değerleri incelendiğinde deneysel ve teorik olarak moleküllerin aynı düzlemsel yapıda olmadığı kolayca görülebilir. Bunun nedeni, teorik hesaplamada molekül gaz fazında ve tek başına izole edilmiş olarak ele alınmaktadır; fakat kristal yapıda moleküller üç boyutla düzenli olarak dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmekte böylece molekül içi ve moleküller arası etkileşimler söz konusu olabilmektedir. Moleküller arası etkileşimler katı haldeki kadar kuvvetli olmadığından sıvı ve gaz fazlarında molekül geometrilerinde değişiklikler olabilir.

Tablo 6.7. (4b) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları.



| Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP  | Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP         |
|----------------------------|-------------|----------------------|--------|----------------------------|-------------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |        | <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C1-O1                      | 1.2104 (19) | 1.182                | 1.206  | C9-C10                     | 1.505 (2)   | 1.512                | 1.509         |
| C1-N1                      | 1.433 (2)   | 1.415                | 1.439  | C9-C11                     | 1.501 (2)   | 1.506                | 1.502         |
| C1-C2                      | 1.496 (2)   | 1.498                | 1.500  | C10-H10A                   | 0.98        | 1.085                | 1.095         |
| C2-C3                      | 1.462 (2)   | 1.476                | 1.468  | C10-H10B                   | 0.98        | 1.085                | 1.095         |
| C2-C9                      | 1.357 (2)   | 1.341                | 1.359  | C10-H10C                   | 0.98        | 1.083                | 1.091         |
| C3-C4                      | 1.408 (2)   | 1.396                | 1.411  | C11-H11A                   | 0.98        | 1.088                | 1.097         |
| C3-C8                      | 1.400 (2)   | 1.386                | 1.398  | C11-H11B                   | 0.98        | 1.088                | 1.097         |
| C4-N1                      | 1.4283 (19) | 1.422                | 1.423  | C11-H11C                   | 0.98        | 1.073                | 1.084         |
| C4-C5                      | 1.385 (2)   | 1.380                | 1.390  | C12-O2                     | 1.204 (2)   | 1.187                | 1.210         |
| C5-C6                      | 1.395 (2)   | 1.389                | 1.397  | C12-O3                     | 1.327 (2)   | 1.303                | 1.333         |
| C5-H5                      | 0.95        | 1.067                | 1.078  | C12-N1                     | 1.400 (2)   | 1.389                | 1.402         |
| C6-C7                      | 1.388 (2)   | 1.381                | 1.392  | C13-O3                     | 1.4560 (19) | 1.418                | 1.440         |
| C6-H6                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C13-H13A                   | 0.98        | 1.081                | 1.091         |
| C7-C8                      | 1.387 (2)   | 1.388                | 1.395  | C13-H13B                   | 0.98        | 1.081                | 1.091         |
| C7-H7                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C13-H13C                   | 0.98        | 1.079                | 1.087         |
| C8-H8                      | 0.95        | 1.069                | 1.079  | <b>R<sup>2</sup></b>       |             | <b>0.9799</b>        | <b>0.9893</b> |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |        | <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |               |
| O1-C1-N1                   | 124.48 (14) | 124.96               | 124.64 | C11-C9-C10                 | 115.14 (14) | 113.09               | 113.97        |
| O1-C1-C2                   | 129.59 (15) | 128.56               | 129.29 | C9-C10-H10A                | 109.5       | 111.17               | 111.40        |
| N1-C1-C2                   | 105.92 (13) | 106.48               | 106.07 | C9-C10-H10B                | 109.5       | 111.17               | 111.40        |
| C9-C2-C3                   | 130.47 (15) | 130.20               | 129.84 | H10A-C10-H10B              | 109.5       | 108.16               | 107.32        |
| C9-C2-C1                   | 122.92 (14) | 124.10               | 123.82 | C9-C10-H10C                | 109.5       | 110.41               | 110.74        |
| C3-C2-C1                   | 106.60 (13) | 105.70               | 106.34 | H10A-C10-H10C              | 109.5       | 107.90               | 107.90        |
| C8-C3-C4                   | 118.03 (14) | 118.93               | 118.63 | H10B-C10-H10C              | 109.5       | 107.90               | 107.90        |
| C8-C3-C2                   | 133.29 (14) | 132.68               | 132.80 | C9-C11-H11A                | 109.5       | 108.53               | 109.07        |
| C4-C3-C2                   | 108.68 (13) | 108.39               | 108.57 | C9-C11-H11B                | 109.5       | 108.53               | 109.07        |
| C5-C4-C3                   | 122.82 (14) | 121.91               | 122.02 | H11A-C11-H11B              | 109.5       | 106.65               | 105.98        |
| C5-C4-N1                   | 128.37 (14) | 128.71               | 128.70 | C9-C11-H11C                | 109.5       | 114.05               | 113.68        |
| C3-C4-N1                   | 108.81 (13) | 109.38               | 109.28 | H11A-C11-H11C              | 109.5       | 109.41               | 109.38        |
| C4-C5-C6                   | 117.45 (15) | 118.04               | 118.06 | H11B-C11-H11C              | 109.5       | 109.40               | 109.37        |
| C4-C5-H5                   | 121.3       | 121.24               | 120.71 | O2-C12-O3                  | 125.04 (15) | 124.08               | 124.40        |
| C6-C5-H5                   | 121.3       | 120.72               | 121.23 | O2-C12-N1                  | 123.08 (15) | 122.79               | 123.33        |
| C7-C6-C5                   | 121.17 (15) | 121.08               | 121.05 | O3-C12-N1                  | 111.86 (14) | 113.13               | 112.27        |
| C7-C6-H6                   | 119.4       | 120.00               | 119.98 | O3-C13-H13A                | 109.5       | 110.50               | 110.54        |
| C5-C6-H6                   | 119.4       | 118.92               | 118.97 | O3-C13-H13B                | 109.5       | 110.50               | 110.55        |

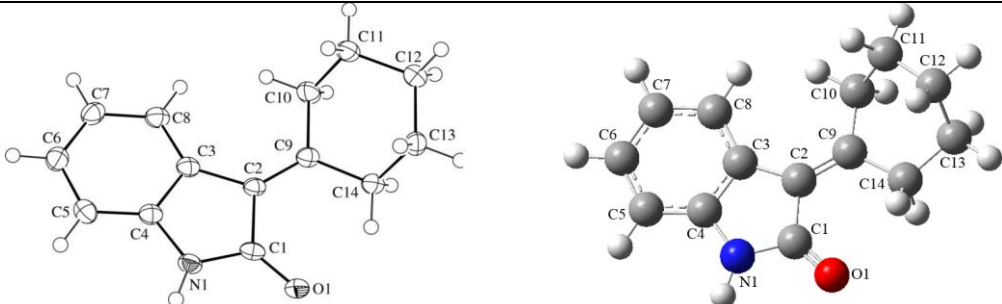
Tablo 6.7. (4b) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. (Devamı)

| Parametreler                | Deneysel     | HF                   | B3LYP   | Parametreler                | Deneysel     | HF                   | B3LYP         |
|-----------------------------|--------------|----------------------|---------|-----------------------------|--------------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ açıları (°)</b>      | [137]        | <b>6-311++G(d,p)</b> |         | <b>Bağ açıları (°)</b>      | [137]        | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C8-C7-C6                    | 120.67 (15)  | 120.22               | 120.38  | H13A-C13-H13B               | 109.5        | 109.52               | 110.72        |
| C8-C7-H7                    | 119.7        | 119.58               | 119.53  | O3-C13-H13C                 | 109.5        | 105.22               | 104.86        |
| C6-C7-H7                    | 119.7        | 120.20               | 120.09  | H13A-C13-H13C               | 109.5        | 110.52               | 110.72        |
| C7-C8-C3                    | 119.83 (15)  | 119.82               | 119.87  | H13B-C13-H13C               | 109.5        | 110.52               | 110.73        |
| C7-C8-H8                    | 120.1        | 118.72               | 118.94  | C12-N1-C4                   | 122.91 (13)  | 123.25               | 123.18        |
| C3-C8-H8                    | 120.1        | 121.46               | 121.20  | C12-N1-C1                   | 127.14 (13)  | 126.70               | 127.08        |
| C2-C9-C11                   | 123.52 (15)  | 125.12               | 124.39  | C4-N1-C1                    | 109.94 (12)  | 110.05               | 109.74        |
| C2-C9-C10                   | 121.33 (15)  | 121.79               | 121.64  | C12-O3-C13                  | 113.82 (13)  | 117.00               | 115.32        |
|                             |              |                      |         | <b>R<sup>2</sup></b>        |              | <b>0.9646</b>        | <b>0.9678</b> |
| <b>Dihedral açıları (°)</b> |              |                      |         | <b>Dihedral açıları (°)</b> |              |                      |               |
| O1-C1-C2-C9                 | 1.4 (3)      | -0.10                | -0.04   | C3-C2-C9-C11                | -178.52 (14) | 179.98               | 179.99        |
| N1-C1-C2-C9                 | -177.93 (13) | 179.98               | 179.97  | C1-C2-C9-C11                | 0.0 (2)      | -0.01                | -0.01         |
| O1-C1-C2-C3                 | -179.77 (15) | 179.91               | 179.96  | C3-C2-C9-C10                | 1.0 (3)      | -0.01                | -0.01         |
| N1-C1-C2-C3                 | 0.90 (15)    | -0.02                | -0.03   | C1-C2-C9-C10                | 179.52 (14)  | 179.99               | 179.99        |
| C9-C2-C3-C8                 | -3.5 (3)     | 0.01                 | 0.00    | O2-C12-N1-C4                | 13.9 (2)     | 0.16                 | 0.14          |
| C1-C2-C3-C8                 | 177.82 (16)  | -180.00              | -180.00 | O3-C12-N1-C4                | -164.77 (13) | -179.80              | -179.83       |
| C9-C2-C3-C4                 | 176.70 (15)  | -179.99              | -179.99 | O2-C12-N1-C1                | -167.99 (15) | -179.81              | -179.82       |
| C1-C2-C3-C4                 | -2.02 (16)   | 0.01                 | 0.01    | O3-C12-N1-C1                | 13.3 (2)     | 0.23                 | 0.21          |
| C8-C3-C4-C5                 | 1.8 (2)      | 0.00                 | 0.00    | C5-C4-N1-C12                | -2.7 (2)     | 0.01                 | 0.02          |
| C2-C3-C4-C5                 | -178.29 (13) | -180.00              | 180.00  | C3-C4-N1-C12                | 176.59 (13)  | -180.00              | -180.00       |
| C8-C3-C4-N1                 | -177.50 (13) | -179.99              | -179.98 | C5-C4-N1-C1                 | 178.90 (14)  | 179.99               | 179.99        |
| C2-C3-C4-N1                 | 2.36 (16)    | 0.01                 | 0.01    | C3-C4-N1-C1                 | -1.80 (16)   | -0.02                | -0.03         |
| C3-C4-C5-C6                 | -1.5 (2)     | 0.00                 | 0.00    | O1-C1-N1-C12                | 2.8 (2)      | 0.07                 | 0.01          |
| N1-C4-C5-C6                 | 177.76 (14)  | 179.98               | 179.98  | C2-C1-N1-C12                | -177.79 (13) | 180.00               | -180.00       |
| C4-C5-C6-C7                 | -0.1 (2)     | 0.00                 | 0.00    | O1-C1-N1-C4                 | -178.85 (14) | -179.90              | -179.96       |
| C5-C6-C7-C8                 | 1.2 (2)      | 0.00                 | 0.00    | C2-C1-N1-C4                 | 0.51 (15)    | 0.03                 | 0.03          |
| C6-C7-C8-C3                 | -0.8 (2)     | 0.00                 | 0.00    | O2-C12-O3-C13               | -0.6 (2)     | 0.05                 | 0.04          |
| C4-C3-C8-C7                 | -0.7 (2)     | 0.00                 | 0.00    | N1-C12-O3-C13               | 178.09 (13)  | -179.99              | -179.99       |
| C2-C3-C8-C7                 | 179.51 (15)  | -180.00              | -179.99 |                             |              |                      |               |

Katihal yapılarına göre (2a) ve (2b) Z izomer yapısında iken (C1-C2-C9 bağ açısı ortalama = 128.6 (2)°), (3a) yapısı E izomeridir (C1-C2-C9 = 118.9 (2)°) [137]. Bu değerler S. E. Boiadjev ve D. A. Lightner tarafından çalışılan Z ve E izomerlerin eşdeğer bağ açıları ile karşılaştırıldığında sırasıyla, 128.3 (3) ve 117.5 (5)° değerleriyle uyumludur [141]. Teorik olarak bu bağ açıları (2a), (2b) ve (3a) molekülleri için sırasıyla, HF metodunda 128.26, 128.34 ve 117.42° ve B3LYP metodunda 128.00, 127.56 ve 117.67° olarak hesaplanmıştır. (2a) ve (2b)'deki Z izomer oluşumu molekül içi N-H...O ((2a)'da) ve O...S ((2b)'de) etkileşimlerine bağlanabilirken, (3a)'da zayıf C8-H8...O2 etkileşimine ek olarak O1 atomu ile molekül içi etkileşim oluşturacak uygun bir grubun olmaması E izomerini daha elverişli kılmaktadır [137].



Tablo 6.8. (4c) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları.



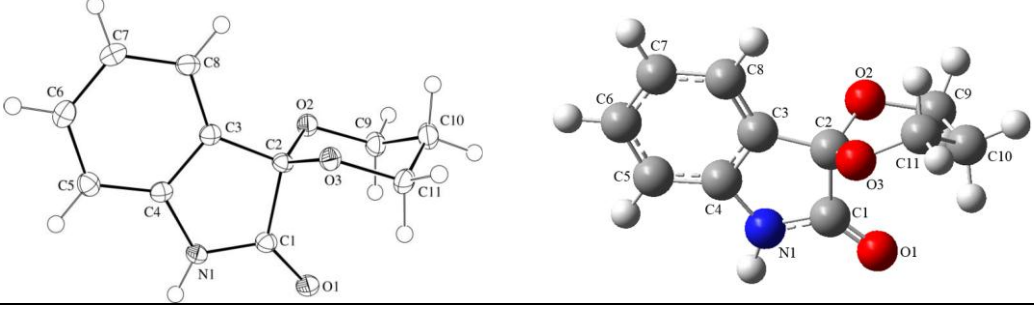
| Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP  | Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP         |
|----------------------------|-------------|----------------------|--------|----------------------------|-------------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |        | <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C1-O1                      | 1.234 (3)   | 1.194                | 1.219  | C9-C14                     | 1.504 (3)   | 1.523                | 1.519         |
| C1-N1                      | 1.361 (3)   | 1.367                | 1.386  | C10-C11                    | 1.535 (3)   | 1.542                | 1.550         |
| C1-C2                      | 1.507 (3)   | 1.504                | 1.507  | C10-H10A                   | 0.99        | 1.075                | 1.085         |
| C2-C3                      | 1.483 (3)   | 1.489                | 1.480  | C10-H10B                   | 0.99        | 1.088                | 1.098         |
| C2-C9                      | 1.354 (3)   | 1.340                | 1.359  | C11-C12                    | 1.521 (3)   | 1.543                | 1.548         |
| C3-C4                      | 1.408 (3)   | 1.400                | 1.416  | C11-H11A                   | 0.99        | 1.086                | 1.094         |
| C3-C8                      | 1.390 (3)   | 1.384                | 1.397  | C11-H11B                   | 0.99        | 1.086                | 1.094         |
| C4-N1                      | 1.399 (3)   | 1.387                | 1.391  | C12-C13                    | 1.524 (3)   | 1.528                | 1.533         |
| C4-C5                      | 1.377 (3)   | 1.376                | 1.387  | C12-H12A                   | 0.99        | 1.085                | 1.093         |
| C5-C6                      | 1.395 (3)   | 1.389                | 1.396  | C12-H12B                   | 0.99        | 1.088                | 1.096         |
| C5-H5                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C13-C14                    | 1.543 (3)   | 1.536                | 1.537         |
| C6-C7                      | 1.380 (3)   | 1.382                | 1.394  | C13-H13A                   | 0.99        | 1.088                | 1.096         |
| C6-H6                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C13-H13B                   | 0.99        | 1.086                | 1.093         |
| C7-C8                      | 1.393 (3)   | 1.392                | 1.398  | C14-H14A                   | 0.99        | 1.080                | 1.093         |
| C7-H7                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C14-H14B                   | 0.99        | 1.087                | 1.096         |
| C8-H8                      | 0.95        | 1.071                | 1.080  | N1-H1                      | 0.88        | 0.993                | 1.008         |
| C9-C10                     | 1.505 (3)   | 1.506                | 1.504  | <b>R<sup>2</sup></b>       |             | <b>0.9866</b>        | <b>0.9905</b> |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |        | <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |               |
| O1-C1-N1                   | 123.3 (2)   | 124.07               | 124.11 | C11-C10-H10B               | 109.6       | 108.75               | 108.30        |
| O1-C1-C2                   | 129.5 (2)   | 129.65               | 129.95 | H10A-C10-H10B              | 108.1       | 106.08               | 106.16        |
| N1-C1-C2                   | 107.13 (18) | 106.27               | 105.94 | C12-C11-C10                | 110.90 (19) | 112.05               | 112.55        |
| C9-C2-C3                   | 131.1 (2)   | 132.51               | 132.44 | C12-C11-H11A               | 109.5       | 110.03               | 110.12        |
| C9-C2-C1                   | 124.0 (2)   | 122.49               | 121.95 | C10-C11-H11A               | 109.5       | 109.52               | 109.15        |
| C3-C2-C1                   | 104.83 (18) | 104.96               | 105.61 | C12-C11-H11B               | 109.5       | 110.36               | 110.45        |
| C8-C3-C4                   | 117.2 (2)   | 117.76               | 117.51 | C10-C11-H11B               | 109.5       | 108.09               | 107.87        |
| C8-C3-C2                   | 135.8 (2)   | 135.27               | 135.34 | H11A-C11-H11B              | 108         | 106.63               | 106.49        |
| C4-C3-C2                   | 106.95 (19) | 106.94               | 107.14 | C11-C12-C13                | 110.63 (19) | 110.88               | 111.02        |
| C5-C4-N1                   | 127.1 (2)   | 127.50               | 127.85 | C11-C12-H12A               | 109.5       | 110.25               | 110.34        |
| C5-C4-C3                   | 123.4 (2)   | 123.06               | 123.00 | C13-C12-H12A               | 109.5       | 110.97               | 110.92        |
| N1-C4-C3                   | 109.48 (19) | 109.44               | 109.15 | C11-C12-H12B               | 109.5       | 109.72               | 109.77        |
| C4-C5-C6                   | 117.6 (2)   | 117.93               | 118.03 | C13-C12-H12B               | 109.5       | 108.40               | 108.29        |
| C4-C5-H5                   | 121.2       | 121.02               | 120.95 | H12A-C12-H12B              | 108.1       | 106.51               | 106.38        |
| C6-C5-H5                   | 121.2       | 121.05               | 121.02 | C12-C13-C14                | 111.61 (19) | 110.28               | 110.19        |
| C7-C6-C5                   | 120.6 (2)   | 120.47               | 120.44 | C12-C13-H13A               | 109.3       | 109.85               | 109.89        |
| C7-C6-H6                   | 119.7       | 119.97               | 119.98 | C14-C13-H13A               | 109.3       | 111.12               | 110.96        |
| C5-C6-H6                   | 119.7       | 119.56               | 119.58 | C12-C13-H13B               | 109.3       | 110.57               | 110.61        |
| C6-C7-C8                   | 120.8 (2)   | 120.66               | 120.83 | C14-C13-H13B               | 109.3       | 108.68               | 108.96        |

Tablo 6.8. (4c) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. (Devamı)

| Parametreler         | Deneysel    | HF            | B3LYP   | Parametreler         | Deneysel    | HF            | B3LYP         |
|----------------------|-------------|---------------|---------|----------------------|-------------|---------------|---------------|
| Bağ açıları (°)      | [137]       | 6-311++G(d,p) |         | Bağ açıları (°)      | [137]       | 6-311++G(d,p) |               |
| C6-C7-H7             | 119.6       | 119.97        | 119.84  | H13A-C13-H13B        | 108         | 106.26        | 106.14        |
| C8-C7-H7             | 119.6       | 119.37        | 119.34  | C9-C14-C13           | 110.24 (18) | 112.42        | 113.07        |
| C3-C8-C7             | 120.3 (2)   | 120.11        | 120.19  | C9-C14-H14A          | 109.6       | 109.29        | 109.19        |
| C3-C8-H8             | 119.9       | 121.83        | 121.59  | C13-C14-H14A         | 109.6       | 109.54        | 109.92        |
| C7-C8-H8             | 119.9       | 118.06        | 118.21  | C9-C14-H14B          | 109.6       | 109.07        | 109.26        |
| C2-C9-C14            | 124.7 (2)   | 122.99        | 122.41  | C13-C14-H14B         | 109.6       | 110.79        | 110.89        |
| C2-C9-C10            | 123.3 (2)   | 124.54        | 124.42  | H14A-C14-H14B        | 108.1       | 105.48        | 104.13        |
| C14-C9-C10           | 111.85 (19) | 112.47        | 113.17  | C1-N1-C4             | 111.54 (18) | 112.37        | 112.17        |
| C9-C10-C11           | 110.14 (19) | 111.93        | 112.45  | C1-N1-H1             | 124.2       | 121.83        | 121.89        |
| C9-C10-H10A          | 109.6       | 112.97        | 112.89  | C4-N1-H1             | 124.2       | 125.80        | 125.94        |
| C11-C10-H10A         | 109.6       | 110.68        | 110.05  | <b>R<sup>2</sup></b> |             | <b>0.9701</b> | <b>0.9644</b> |
| C9-C10-H10B          | 109.6       | 106.07        | 106.64  |                      |             |               |               |
| Dihedral açıları (°) |             |               |         | Dihedral açıları (°) |             |               |               |
| O1-C1-C2-C9          | -4.4 (4)    | 2.10          | -0.46   | C6-C7-C8-C3          | -1.1 (4)    | 0.48          | 0.08          |
| N1-C1-C2-C9          | 173.8 (2)   | -176.63       | -179.96 | C3-C2-C9-C14         | 179.5 (2)   | 177.44        | 178.82        |
| O1-C1-C2-C3          | 179.2 (2)   | -179.93       | 179.15  | C1-C2-C9-C14         | 4.1 (3)     | -5.21         | -1.68         |
| N1-C1-C2-C3          | -2.6 (2)    | 1.34          | -0.35   | C3-C2-C9-C10         | 3.6 (4)     | -3.42         | -1.89         |
| C9-C2-C3-C8          | 8.3 (4)     | -5.76         | -0.96   | C1-C2-C9-C10         | -171.7 (2)  | 173.92        | 177.60        |
| C1-C2-C3-C8          | -175.7 (2)  | 176.56        | 179.48  | C2-C9-C10-C11        | 118.1 (2)   | 120.87        | 124.25        |
| C9-C2-C3-C4          | -174.0 (2)  | 176.73        | 179.79  | C14-C9-C10-C11       | -58.3 (3)   | -59.92        | -56.41        |
| C1-C2-C3-C4          | 2.0 (2)     | -0.95         | 0.23    | C9-C10-C11-C12       | 57.3 (3)    | 38.45         | 39.81         |
| C8-C3-C4-C5          | -2.7 (3)    | 1.51          | 0.38    | C10-C11-C12-C13      | -55.9 (2)   | 21.33         | 17.91         |
| C2-C3-C4-C5          | 179.1 (2)   | 179.53        | 179.78  | C11-C12-C13-C14      | 54.8 (2)    | -63.33        | -61.54        |
| C8-C3-C4-N1          | 177.43 (19) | -177.80       | -179.44 | C2-C9-C14-C13        | -119.5 (2)  | -163.31       | -168.50       |
| C2-C3-C4-N1          | -0.7 (2)    | 0.22          | -0.03   | C10-C9-C14-C13       | 56.8 (2)    | 17.46         | 12.15         |
| N1-C4-C5-C6          | -179.1 (2)  | 178.63        | 179.63  | C12-C13-C14-C9       | -54.9 (2)   | 42.55         | 45.94         |
| C3-C4-C5-C6          | 1.1 (3)     | -0.54         | -0.15   | O1-C1-N1-C4          | -179.4 (2)  | 179.89        | -179.19       |
| C4-C5-C6-C7          | 0.6 (3)     | -0.49         | -0.13   | C2-C1-N1-C4          | 2.2 (2)     | -1.29         | 0.34          |
| C5-C6-C7-C8          | -0.6 (4)    | 0.52          | 0.16    | C5-C4-N1-C1          | 179.2 (2)   | -178.57       | 179.99        |
| C4-C3-C8-C7          | 2.7 (3)     | -1.44         | -0.34   | C3-C4-N1-C1          | -1.0 (2)    | 0.70          | -0.20         |
| C2-C3-C8-C7          | -179.8 (2)  | -178.75       | -179.52 |                      |             |               |               |

Ortaklanmamış elektron çifti taşıyan, yüksek elektronegatiflikte bir atoma bağlı bir H atomu, komşu molekülün yüksek elektronegatiflikte bir atomu tarafından eş zamanlı çekildiğinde oluşan hidrojen bağı moleküller arası etkileşimlerin en kuvvetlisidir. H bağı oluşumunda, H atomunun kovalent olarak bağlandığı yüksek elektronegatiflikteki atom, bağ elektronlarını kendine doğru çekerek, hidrojen çekirdeğini yalnız bırakır. Elektronsuz kalan bu çekirdek komşu moleküldeki elektronegatif atomun ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilir. Böylece H atomu, iki molekül arasında köprü görevi görerek moleküller arası etkileşmeyi artırır. Bu nedenle moleküller için hidrojen bağının oluşması önemlidir.

Tablo 6.9. (5) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları.



| Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP  | Parametreler               | Deneysel    | HF                   | B3LYP         |
|----------------------------|-------------|----------------------|--------|----------------------------|-------------|----------------------|---------------|
| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |        | <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> | [137]       | <b>6-311++G(d,p)</b> |               |
| C1-O1                      | 1.2298 (15) | 1.187                | 1.211  | C7-C8                      | 1.4012 (18) | 1.392                | 1.400         |
| C1-N1                      | 1.3519 (16) | 1.360                | 1.374  | C7-H7                      | 0.95        | 1.075                | 1.083         |
| C1-C2                      | 1.5670 (16) | 1.564                | 1.584  | C8-H8                      | 0.95        | 1.075                | 1.084         |
| C2-O2                      | 1.4093 (15) | 1.378                | 1.402  | C9-O2                      | 1.4521 (14) | 1.423                | 1.450         |
| C2-O3                      | 1.4096 (14) | 1.388                | 1.416  | C9-C10                     | 1.5158 (18) | 1.531                | 1.535         |
| C2-C3                      | 1.5053 (16) | 1.510                | 1.512  | C9-H9A                     | 0.99        | 1.082                | 1.091         |
| C3-C4                      | 1.3935 (17) | 1.385                | 1.397  | C9-H9B                     | 0.99        | 1.082                | 1.093         |
| C3-C8                      | 1.3825 (17) | 1.373                | 1.382  | C10-C11                    | 1.5155 (19) | 1.517                | 1.523         |
| C4-N1                      | 1.4082 (16) | 1.399                | 1.406  | C10-H10A                   | 0.99        | 1.086                | 1.094         |
| C4-C5                      | 1.3807 (17) | 1.377                | 1.387  | C10-H10B                   | 0.99        | 1.082                | 1.091         |
| C5-C6                      | 1.3950 (18) | 1.391                | 1.399  | C11-O3                     | 1.4530 (14) | 1.414                | 1.439         |
| C5-H5                      | 0.95        | 1.075                | 1.084  | C11-H11A                   | 0.99        | 1.087                | 1.097         |
| C6-C7                      | 1.3880 (18) | 1.385                | 1.394  | C11-H11B                   | 0.99        | 1.081                | 1.090         |
| C6-H6                      | 0.95        | 1.076                | 1.084  | N1-H1                      | 0.88        | 0.994                | 1.009         |
|                            |             |                      |        | <b>R<sup>2</sup></b>       |             | <b>0.9821</b>        | <b>0.9871</b> |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |        | <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |                      |               |
| O1-C1-N1                   | 125.89 (11) | 126.32               | 126.27 | C3-C8-H8                   | 121         | 120.53               | 120.38        |
| O1-C1-C2                   | 126.53 (11) | 126.48               | 127.26 | C7-C8-H8                   | 121         | 120.61               | 120.82        |
| N1-C1-C2                   | 107.58 (10) | 107.20               | 106.47 | O2-C9-C10                  | 110.01 (10) | 111.24               | 111.42        |
| O2-C2-O3                   | 112.93 (9)  | 112.56               | 112.63 | O2-C9-H9A                  | 109.7       | 104.09               | 103.44        |
| O2-C2-C3                   | 110.45 (9)  | 109.80               | 109.32 | C10-C9-H9A                 | 109.7       | 111.29               | 111.65        |
| O3-C2-C3                   | 108.41 (9)  | 111.61               | 111.26 | O2-C9-H9B                  | 109.7       | 109.63               | 109.45        |
| O2-C2-C1                   | 111.85 (9)  | 111.32               | 111.23 | C10-C9-H9B                 | 109.7       | 111.59               | 111.65        |
| O3-C2-C1                   | 110.75 (9)  | 109.44               | 109.98 | H9A-C9-H9B                 | 108.2       | 108.72               | 108.90        |
| C3-C2-C1                   | 101.85 (9)  | 101.60               | 101.92 | C11-C10-C9                 | 108.58 (10) | 108.43               | 108.70        |
| C8-C3-C4                   | 120.47 (11) | 120.46               | 120.47 | C11-C10-H10A               | 110         | 110.26               | 110.02        |
| C8-C3-C2                   | 130.65 (11) | 130.35               | 130.23 | C9-C10-H10A                | 110         | 110.37               | 110.41        |
| C4-C3-C2                   | 108.81 (10) | 109.19               | 109.30 | C11-C10-H10B               | 110         | 109.02               | 109.08        |
| C5-C4-C3                   | 122.27 (11) | 121.83               | 121.69 | C9-C10-H10B                | 110         | 110.43               | 110.23        |
| C5-C4-N1                   | 127.94 (11) | 128.42               | 128.59 | H10A-C10-H10B              | 108.4       | 108.33               | 108.38        |
| C3-C4-N1                   | 109.79 (10) | 109.75               | 109.72 | O3-C11-C10                 | 109.39 (10) | 110.42               | 111.09        |
| C4-C5-C6                   | 117.13 (11) | 117.39               | 117.52 | O3-C11-H11A                | 109.8       | 109.51               | 109.29        |
| C4-C5-H5                   | 121.4       | 121.61               | 121.55 | C10-C11-H11A               | 109.8       | 110.98               | 110.92        |
| C6-C5-H5                   | 121.4       | 121.00               | 120.93 | O3-C11-H11B                | 109.8       | 109.51               | 105.08        |
| C7-C6-C5                   | 121.29 (12) | 121.42               | 121.30 | C10-C11-H11B               | 109.8       | 111.79               | 111.85        |
| C7-C6-H6                   | 119.4       | 119.52               | 119.62 | H11A-C11-H11B              | 108.2       | 108.34               | 108.40        |
| C5-C6-H6                   | 119.4       | 119.06               | 119.08 | C1-N1-C4                   | 111.91 (10) | 112.25               | 112.56        |

Tablo 6.9. (5) molekülü için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları. (Devamı)

| Parametreler         | Deneysel             | HF            | B3LYP   | Parametreler         | Deneysel             | HF            | B3LYP   |
|----------------------|----------------------|---------------|---------|----------------------|----------------------|---------------|---------|
| Bağ açıları (°)      | [137]                | 6-311++G(d,p) |         | Bağ açıları (°)      | [137]                | 6-311++G(d,p) |         |
| C6-C7-C8             | 120.89 (12)          | 120.04        | 120.22  | C1-N1-H1             | 124                  | 122.21        | 122.10  |
| C6-C7-H7             | 119.6                | 119.92        | 119.83  | C4-N1-H1             | 124                  | 125.52        | 125.30  |
| C8-C7-H7             | 119.6                | 120.04        | 119.95  | C2-O2-C9             | 113.62 (9)           | 118.08        | 116.04  |
| C3-C8-C7             | 117.94 (11)          | 118.86        | 118.80  | C2-O3-C11            | 113.97 (9)           | 117.05        | 115.49  |
|                      |                      |               |         | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>0.9565 0.9514</b> |               |         |
| Dihedral açıları (°) | Dihedral açıları (°) |               |         |                      |                      |               |         |
| O1-C1-C2-O2          | 61.07 (16)           | 63.46         | 64.44   | C5-C6-C7-C8          | -0.4 (2)             | -0.02         | 0.06    |
| N1-C1-C2-O2          | -119.21 (11)         | -115.85       | -114.63 | C4-C3-C8-C7          | 0.35 (18)            | -0.10         | -0.22   |
| O1-C1-C2-O3          | -65.86 (16)          | -61.60        | -61.05  | C2-C3-C8-C7          | -176.11 (12)         | 179.96        | 179.71  |
| N1-C1-C2-O3          | 113.87 (11)          | 119.09        | 119.89  | C6-C7-C8-C3          | 0.07 (19)            | 0.09          | 0.12    |
| O1-C1-C2-C3          | 179.02 (12)          | -179.71       | -179.15 | O2-C9-C10-C11        | 55.40 (14)           | -20.05        | -20.54  |
| N1-C1-C2-C3          | -1.26 (12)           | 0.98          | 1.78    | C9-C10-C11-O3        | -55.38 (13)          | 58.02         | 58.89   |
| O2-C2-C3-C8          | -61.85 (16)          | -62.73        | -63.41  | O1-C1-N1-C4          | 179.39 (12)          | 179.63        | 179.19  |
| O3-C2-C3-C8          | 62.37 (16)           | 62.81         | 61.62   | C2-C1-N1-C4          | -0.33 (13)           | -1.05         | -1.73   |
| C1-C2-C3-C8          | 179.19 (12)          | 179.35        | 178.80  | C5-C4-N1-C1          | -177.46 (12)         | 179.27        | -178.90 |
| O2-C2-C3-C4          | 121.37 (11)          | 117.33        | 116.52  | C3-C4-N1-C1          | 1.98 (14)            | 0.68          | 0.95    |
| O3-C2-C3-C4          | -114.41 (11)         | -117.13       | -118.45 | O3-C2-O2-C9          | 53.61 (13)           | 55.36         | 58.69   |
| C1-C2-C3-C4          | 2.41 (12)            | -0.59         | -1.27   | C3-C2-O2-C9          | 175.19 (9)           | -179.64       | -177.08 |
| C8-C3-C4-C5          | -0.47 (18)           | 0.03          | 0.14    | C1-C2-O2-C9          | -72.13 (12)          | -67.94        | -65.30  |
| C2-C3-C4-C5          | 176.70 (11)          | 179.97        | -179.80 | C10-C9-O2-C2         | -54.98 (13)          | -35.66        | -36.50  |
| C8-C3-C4-N1          | -179.95 (10)         | -179.92       | -179.72 | O2-C2-O3-C11         | -54.16 (13)          | -12.30        | -16.68  |
| C2-C3-C4-N1          | -2.78 (13)           | 0.02          | 0.34    | C3-C2-O3-C11         | -176.89 (9)          | -136.30       | -139.83 |
| C3-C4-C5-C6          | 0.13 (18)            | 0.05          | 0.03    | C1-C2-O3-C11         | 72.17 (12)           | 112.04        | 108.00  |
| N1-C4-C5-C6          | 179.52 (11)          | 179.99        | 179.87  | C10-C11-O3-C2        | 55.55 (13)           | -42.69        | -40.53  |
| C4-C5-C6-C7          | 0.30 (18)            | -0.06         | -0.13   |                      |                      |               |         |

(4c) molekülünde, C14 atomunu içeren moleküler içi zayıf C-H...O etkileşimi deneysel olarak yaklaşık 180° olan C1-C2-C9-C10 dihedral açısı ile uyumludur. Bu açı teorik olarak HF metodu yardımıyla 173.92° ve B3LYP metodu yardımıyla 177.60° hesaplanmıştır (Tablo 6.8). Görüldüğü üzere, zayıf C-H...O etkileşimleri bile moleküllerin konformasyonları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Tablolarda belirtilen R<sup>2</sup> değerleri, hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik parametrelerin hem kendi içlerinde hem de deneysel verilerle uyum içerisinde olduğunu göstermekle birlikte, bağ uzunluklarında B3LYP metodunun, bağ açıları ise HF metodunun deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu görülmektedir. Buna göre, yapılan geometrik optimizasyonlar sonucunda elde edilen yapılar güvenilirdir ve bir sonraki basamaktaki hesaplamalar için kullanılabilir.

### 6.3. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Dipol Moment, Kutuplanabilirlik, Yüksek Mertebeli Kutuplanabilirlik Değerleri

İndüklenmiş dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) ve taban durumda birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ ) değerleri bu çalışmada incelenen moleküller için HF ve B3LYP metodları (6-311++G(d,p) taban seti) kullanılarak hesaplanmıştır. Lineer olmayan optik malzemeler üzerine yapılacak olan çalışmalarda birinci ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerlerinin tanımlanması önemlidir; ancak kullanılan program teorik olarak ikinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin elde edilmesine izin vermemektedir ve dolayısıyla sonuçlar sadece birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik üzerinden değerlendirilmiştir.

Hesaplamalardaki kutuplanabilirlik değerleri  $0.1482 \times 10^{-24}$  e.s.u. ve taban durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri  $8.6393 \times 10^{-33}$  e.s.u. birim çevirme çarpanları ile çarpılarak elektrostatik birimler cinsinden Tablo 6.10 ve 6.11’de tensör bileşenleri ile birlikte listelenmiştir. Ayrıca bu tablolarda gaz fazında hesaplanan taban durum moleküler elektronik dipol moment bileşenleri ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) ve toplam dipol moment ( $\mu$ ) Debye (D) biriminde verilmiştir.

Doğrusal olmayan etkilerde çok önemli rol oynayan dipol moment değerleri (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için sırasıyla HF metoduyla 1.82, 2.79, 2.68, 2.94, 2.55, 2.70, 1.51 D ve B3LYP metoduyla ise 0.94, 2.04, 2.90, 2.64, 2.40, 2.36, 1.29 D olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu düşük değerler pozitif ve negatif yük merkezlerinin birbirlerine oldukça yakında pozisyonlandıklarının bir göstergesidir.

Dipol moment değerlerinin değişimine bakıldığında, (2b) molekülündeki tiyofen ve (3a) molekülündeki furan halkasının etkisinin (2a) molekülündeki pirol halkasına göre daha etkin olduğu söylenebilir. Metotlara göre en büyük dipol moment değeri (4a) molekülü için HF/6-311++G(d,p) modelinde elde edilmiştir. Dipol moment değerlerindeki küçük farklılıklar moleküllerdeki elektron sağlayıcı ve çekici gruplarından kaynaklanmaktadır. Alan Hinchliffe ve Humberto J. Soscún M.

tarafından beş üyeli heterosiklik pirol, furan ve tiyofen halkalarının dipol momentleri HF ve MP2 metotları kullanılarak farklı temel setlerde elde edilmiş ve halkardaki dipol moment değerleri arasında pirol > tiyofen > furan şeklinde bir sıralama bulunmuştur [77].

Tablo 6.10. (2a), (2b), (3a) ve (4a) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment ( $\mu$ , Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ,  $10^{-24}$  e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ,  $10^{-24}$  e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ ,  $10^{-33}$  e.s.u. biriminde) değerleri.

| Özellik                | (2a)      |           | (2b)     |          | (3a)     |          | (4a)     |         |
|------------------------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
|                        | HF        | B3LYP     | HF       | B3LYP    | HF       | B3LYP    | HF       | B3LYP   |
| $\mu_x$                | -1.6771   | 0.7833    | -1.3759  | -0.7924  | -1.2091  | -0.8662  | 1.6018   | 1.5370  |
| $\mu_y$                | -0.6981   | -0.5240   | -2.4292  | -1.8815  | -2.3064  | -2.6369  | 2.4643   | 2.1511  |
| $\mu_z$                | 0.0001    | 0.0013    | 0.0003   | 0.0003   | 0.6516   | 0.8350   | -0.0015  | -0.0001 |
| $\mu$                  | 1.8166    | 0.9424    | 2.7918   | 2.0415   | 2.6844   | 2.8984   | 2.9392   | 2.6438  |
| $\alpha_{xx}$          | 43.99     | 52.27     | 43.30    | 52.93    | 35.31    | 43.69    | 27.08    | 30.54   |
| $\alpha_{xy}$          | 1.07      | 0.50      | 1.18     | 0.66     | 4.65     | -2.68    | -0.91    | 0.74    |
| $\alpha_{yy}$          | 23.48     | 25.49     | 25.41    | 27.37    | 29.07    | 31.37    | 20.38    | 22.56   |
| $\alpha_{xz}$          | 0.02      | 0.01      | 0.04     | 0.01     | 1.38     | 0.01     | 0.21     | 0.00    |
| $\alpha_{yz}$          | -0.01     | 0.00      | 0.08     | 0.00     | 0.68     | -0.01    | -0.21    | 0.00    |
| $\alpha_{zz}$          | 12.73     | 12.94     | 13.39    | 13.64    | 13.03    | 13.38    | 11.23    | 11.61   |
| $\langle\alpha\rangle$ | 26.73     | 30.23     | 27.37    | 31.32    | 25.80    | 29.48    | 19.56    | 21.57   |
| $\Delta\alpha$         | 27.50     | 34.80     | 26.07    | 34.54    | 19.91    | 26.40    | 13.78    | 16.46   |
| $\beta_{xxx}$          | -17493.69 | -13505.64 | -5855.70 | -4996.64 | 1243.13  | -145.41  | 157.67   | -       |
| $\beta_{xxy}$          | -677.22   | 2963.69   | 1259.39  | 1368.82  | -371.54  | 3911.82  | -1737.01 | -       |
| $\beta_{xyy}$          | 238.76    | -1316.60  | -1109.68 | -1485.64 | -4207.72 | -4436.64 | -983.61  | -       |
| $\beta_{yyy}$          | 693.77    | 442.87    | 800.15   | 710.65   | -3901.93 | 408.75   | -377.80  | -       |
| $\beta_{xxz}$          | 2048.95   | -5.52     | 1.79     | -1.10    | 71.11    | 26.71    | 56.42    | -       |
| $\beta_{xyz}$          | 637.42    | 1.26      | -5.33    | 0.34     | -141.77  | 30.38    | -8.36    | -       |
| $\beta_{yyz}$          | -0.67     | 0.01      | -1.80    | -0.48    | -406.68  | 35.57    | -26.05   | -       |
| $\beta_{xzz}$          | -15.02    | 243.94    | -142.79  | -84.12   | -314.65  | -8.53    | -701.75  | -       |
| $\beta_{yzz}$          | -0.22     | 691.70    | 446.60   | 452.35   | 822.61   | -962.23  | -508.26  | -       |
| $\beta_{zzz}$          | 1.59      | 0.20      | 8.00     | -0.09    | -19.34   | 100.03   | 8.38     | -       |
| $\langle\beta\rangle$  | 17391.19  | 15143.40  | 7537.03  | 7037.59  | 4773.66  | 5690.19  | 3035.77  | -       |

Ortalama kutuplanabilirlik değerlerinin değişimi, (2b) > (2a) > (3a) > (4c) > (4b) > (4a) > (5) şeklinde her iki metotta aynı sıralamada olmaktadır. Yönelime bağlı kutuplanabilirlik değerlerinin değişimi HF metodunda (2a) > (2b) > (3a) > (4b) > (4a)

> (4c) > (5), B3LYP metodunda (2a) > (2b) > (3a) > (4c) > (4b) > (4a) > (5) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.11. (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment ( $\mu$ , Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ,  $10^{-24}$  e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ,  $10^{-24}$  e.s.u. biriminde) ve taban durumunda birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ ,  $10^{-33}$  e.s.u. biriminde) değerleri.

| Özellik                | (4b)    |          | (4c)    |          | (5)      |          |
|------------------------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|
|                        | HF      | B3LYP    | HF      | B3LYP    | HF       | B3LYP    |
| $\mu_x$                | 2.5355  | 2.3825   | 0.3320  | 0.2892   | -0.8898  | -0.9324  |
| $\mu_y$                | -0.3127 | -0.2647  | -2.6794 | -2.3406  | -1.1228  | -0.7176  |
| $\mu_z$                | 0.0096  | 0.0069   | -0.1380 | -0.0885  | 0.4799   | 0.5224   |
| $\mu$                  | 2.5547  | 2.3972   | 2.7034  | 2.3600   | 1.5108   | 1.2873   |
| $\alpha_{xx}$          | 27.62   | 31.83    | 31.83   | 37.31    | 24.42    | 27.89    |
| $\alpha_{xy}$          | -1.92   | -1.72    | 2.11    | -1.22    | -0.65    | 0.82     |
| $\alpha_{yy}$          | 29.08   | 32.83    | 24.55   | 26.82    | 19.20    | 21.19    |
| $\alpha_{xz}$          | 0.00    | 0.00     | -3.44   | 0.93     | -0.58    | -0.10    |
| $\alpha_{yz}$          | 0.00    | 0.00     | -2.45   | 0.66     | 0.32     | -0.11    |
| $\alpha_{zz}$          | 13.58   | 14.16    | 16.16   | 15.79    | 13.05    | 13.92    |
| $\langle\alpha\rangle$ | 23.43   | 26.27    | 24.18   | 26.64    | 18.89    | 21.00    |
| $\Delta\alpha$         | 14.83   | 18.19    | 13.58   | 18.64    | 9.86     | 12.11    |
| $\beta_{xxx}$          | -887.47 | -2583.62 | -800.55 | 541.58   | 381.31   | 1007.26  |
| $\beta_{xxy}$          | -137.02 | -62.17   | 1570.95 | -807.41  | 733.48   | -738.23  |
| $\beta_{xyy}$          | 2201.42 | 2934.37  | -628.63 | 1815.81  | -1083.25 | -1378.00 |
| $\beta_{yyy}$          | 419.45  | 704.33   | 393.74  | -1368.69 | 765.21   | -274.48  |
| $\beta_{xxz}$          | -0.01   | -1.21    | -660.41 | -385.71  | -104.21  | 124.32   |
| $\beta_{xyz}$          | -0.97   | -1.25    | -295.70 | 78.42    | -27.79   | 59.74    |
| $\beta_{yyz}$          | 1.52    | 0.99     | 100.79  | 31.37    | -48.47   | 151.42   |
| $\beta_{xzz}$          | 326.77  | 391.30   | -460.66 | 456.43   | -573.23  | -571.18  |
| $\beta_{yzz}$          | 770.05  | 760.69   | 369.51  | -579.33  | 291.47   | -240.42  |
| $\beta_{zzz}$          | 0.74    | 0.29     | 76.34   | -24.82   | 86.04    | 118.76   |
| $\langle\beta\rangle$  | 1949.28 | 1587.01  | 3041.96 | 3956.48  | 2198.90  | 1616.55  |

(4a) molekülü için B3LYP metodunda birinci dereceden yüksek mertebeden kutuplanabilirlik değeri hesabı yapılamamıştır. Bunun dışında, değerler sırayla şu şekilde hesaplanmıştır: HF metodunda 17.39, 7.54, 4.77, 3.04, 1.95, 3.04 ve 2.20 ( $\times 10^{-30}$  e.s.u.), B3LYP metodunda (4a) molekülü hariç) 15.14, 7.04, 5.69, 1.59, 3.96, 1.62 ( $\times 10^{-30}$  e.s.u.). İyi bir lineer olmayan optik aktif molekül olarak bilinen kristal yapıdaki üre için gerçekleştirilen deneysel çalışmada birinci ve ikinci dereceden yüksek

kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla  $2.3 \times 10^{-30}$  ve  $2.7 \times 10^{-30}$  e.s.u. olarak bulunmuştur [146]. Buna göre bu çalışmada incelenen moleküller en az üre kadar, en fazla da 8 kat daha büyük birer birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerlerine sahiptir.

#### 6.4. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin $^{13}\text{C}$ ve $^1\text{H}$ Kimyasal Kaymaları

NMR kayma değerleri GIAO, CSGT ve IGAIM olmak üzere üç farklı yaklaşım modeli kullanılarak, TMS referans maddesine göre hesaplanmıştır. Elde edilen kimyasal kayma değerleri ve deneysel veriler ile birlikte Tablo 6.12 – 6.16’da verilmiştir. Tabloların en alt satırında teorik yöntemlerin deneysel verilerle uyumunun kolay anlaşılması açısından doğrusal korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri de verilmiştir. Buna göre genel olarak deneysel ve teorik sonuçlar oldukça uyumludur.

(2a) molekülüne bakıldığında,  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla, 179.6 – 110.1 ppm ve 13.57 – 6.38 ppm aralığında hesaplanmışken, deneysel veriler 169.6 – 109.4 ppm ve 13.26 – 6.39 ppm aralığında gözlenmiştir (Tablo 6.12).

(2b) molekülünde,  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla, 175.3 – 109.9 ppm ve 8.20 – 6.69 ppm aralığında hesaplanmışken, deneysel veriler 167.9 – 109.6 ppm ve 10.59 – 6.83 ppm aralığında gözlenmiştir (Tablo 6.12).

(3a) yapısında,  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri 180.65 – 109.89 ppm,  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri 9.44 – 6.36 ppm (su molekülündeki hidrojen atomları hariç) aralığında hesaplanmıştır, deneysel veriler ise 171.0 – 109.8 ppm ve 8.46 – 6.63 ppm aralığında gözlenmiştir (Tablo 6.13).

(4a) yapısında,  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla, 177.1 – 22.7 ppm ve 8.06 – 1.71 ppm aralığında hesaplanmıştır, deneysel veriler ise 169.6 – 23.1 ppm ve 7.91 – 2.38 ppm aralığında gözlenmiştir (Tablo 6.14).

(4b) molekülünde,  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri 9.01 – 1.77 ppm aralığında hesaplanmıştır, deneysel veriler ise 7.94 – 2.35 ppm aralığında gözlenmiştir (Tablo 6.15).



Tablo 6.12. (2a) ve (2b) molekülleri için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile)  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre ppm biriminde).

| Atom                           | (2a)            |               |               |               |               |               |               | (2b)            |               |               |               |               |               |               |
|--------------------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                                | Deneysel        | GIAO          |               | IGAIM         |               | CSGT          |               | Deneysel        | GIAO          |               | IGAIM         |               | CSGT          |               |
| $^{13}\text{C}$                | [137]           | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         | [137]           | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         |
| C1                             | 169.6           | 179.6         | 173.1         | 178.5         | 171.8         | 178.5         | 171.8         | 167.9           | 175.3         | 170.5         | 174.1         | 169.0         | 174.1         | 169.0         |
| C4                             | 137.7           | 150.6         | 143.9         | 148.8         | 141.6         | 148.8         | 141.6         | 137.0           | 152.7         | 145.7         | 150.8         | 143.5         | 150.8         | 143.6         |
| C9                             | 130.0           | 144.4         | 131.2         | 144.0         | 130.4         | 144.0         | 130.4         | 128.4           | 143.2         | 134.0         | 142.9         | 133.1         | 142.9         | 133.2         |
| C6                             | 126.8           | 139.4         | 130.8         | 138.5         | 129.7         | 138.5         | 129.7         | 127.4           | 141.3         | 132.7         | 140.3         | 131.6         | 140.4         | 131.6         |
| C13                            | 126.7           | 137.2         | 129.9         | 136.8         | 129.6         | 136.8         | 129.6         | 137.7           | 153.4         | 147.6         | 153.3         | 147.3         | 153.2         | 147.3         |
| C10                            | 125.6           | 135.3         | 137.2         | 134.9         | 136.0         | 134.9         | 136.0         | 133.6           | 150.8         | 151.4         | 150.5         | 150.7         | 150.5         | 150.7         |
| C3                             | 125.4           | 135.1         | 131.8         | 133.5         | 129.7         | 133.5         | 129.7         | 124.8           | 133.5         | 130.7         | 131.8         | 128.6         | 131.8         | 128.6         |
| C11                            | 121.9           | 132.4         | 126.9         | 131.6         | 125.6         | 131.6         | 125.6         | 129.6           | 147.4         | 141.6         | 145.7         | 139.7         | 145.7         | 139.7         |
| C8                             | 120.6           | 131.0         | 121.7         | 129.6         | 120.1         | 129.6         | 120.1         | 123.7           | 132.2         | 122.4         | 130.6         | 120.9         | 130.7         | 120.9         |
| C7                             | 118.1           | 130.9         | 125.9         | 129.7         | 124.5         | 129.7         | 124.5         | 121.7           | 129.9         | 125.3         | 128.6         | 123.9         | 128.6         | 123.9         |
| C2                             | 116.3           | 120.7         | 121.3         | 120.0         | 118.7         | 120.0         | 118.7         | 118.9           | 126.8         | 125.2         | 126.1         | 123.2         | 126.1         | 123.2         |
| C5                             | 111.7           | 117.4         | 111.1         | 116.1         | 110.1         | 116.2         | 110.1         | 109.6           | 116.9         | 111.3         | 115.6         | 109.9         | 115.6         | 109.9         |
| C12                            | 109.4           | 116.3         | 116.5         | 116.3         | 115.9         | 116.3         | 116.0         | 121.9           | 131.9         | 128.3         | 131.2         | 127.7         | 131.2         | 127.7         |
| <b>R<sup>2</sup></b>           |                 | <b>0.9724</b> | <b>0.9550</b> | <b>0.9722</b> | <b>0.9565</b> | <b>0.9721</b> | <b>0.9565</b> |                 | <b>0.9286</b> | <b>0.9010</b> | <b>0.9226</b> | <b>0.8951</b> | <b>0.9229</b> | <b>0.8951</b> |
| <b><math>^1\text{H}</math></b> |                 |               |               |               |               |               |               |                 |               |               |               |               |               |               |
| H (C9)                         | 13.26 (s)       | 8.03          | 7.46          | 8.08          | 7.49          | 8.08          | 7.49          | 10.59 (s)       | 8.20          | 7.88          | 8.20          | 7.87          | 8.19          | 7.87          |
| H (N1)                         | 7.68 (s)        | 6.56          | 6.58          | 6.93          | 6.94          | 6.94          | 6.94          | 8.10 (s)        | 6.39          | 6.42          | 6.74          | 6.72          | 6.74          | 6.72          |
| H (C8)                         | 7.47 (dd)       | 8.05          | 7.40          | 8.20          | 7.66          | 8.20          | 7.66          | 7.94 – 7.87 (m) | 8.10          | 7.49          | 8.18          | 7.64          | 8.18          | 7.64          |
| H (C6)                         | 7.47 (dd)       | 7.65          | 7.22          | 7.84          | 7.33          | 7.85          | 7.34          | 7.94 – 7.87 (m) | 7.70          | 7.28          | 7.89          | 7.38          | 7.90          | 7.38          |
| H (C13)                        | 7.20 – 7.03 (m) | 7.60          | 7.25          | 7.75          | 7.37          | 7.76          | 7.38          | 7.68 (d)        | 8.04          | 7.65          | 8.31          | 7.99          | 8.32          | 7.99          |
| H (C11)                        | 7.20 – 7.03 (m) | 7.19          | 6.83          | 7.23          | 6.89          | 7.24          | 6.90          | 7.01 – 6.83 (m) | 7.73          | 7.49          | 7.62          | 7.42          | 7.62          | 7.42          |
| H (C12)                        | 7.20 – 7.03 (m) | 6.56          | 6.38          | 6.83          | 6.66          | 6.84          | 6.66          | 7.01 – 6.83 (m) | 7.27          | 7.10          | 7.33          | 7.22          | 7.34          | 7.23          |
| H (N2)                         | 6.89 (d)        | 11.99         | 13.57         | 11.04         | 12.60         | 11.04         | 12.60         | -               | -             | -             | -             | -             | -             | -             |
| H (C7)                         | 6.78 (m)        | 7.40          | 7.03          | 7.60          | 7.23          | 7.60          | 7.23          | 7.24 – 7.19 (m) | 7.35          | 7.00          | 7.52          | 7.17          | 7.53          | 7.18          |
| H (C5)                         | 6.39 (m)        | 7.17          | 6.68          | 7.49          | 7.07          | 7.50          | 7.07          | 7.24 – 7.19 (m) | 7.12          | 6.69          | 7.42          | 7.01          | 7.43          | 7.02          |

(3a) molekülünde oksijene bağlı hidrojenler daha aşağı alanda gözlenmiştir; oksijen atomunun karbon atomuna göre daha elektronegatif olması böyle bir sonucun çıkmasında önemli bir rol oynamıştır (Tablo 6.13).

Tablo 6.13. (3a) molekülü için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile)  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre ppm biriminde).

| Atom                 | Deneysel | GIAO          |               | IGAIM         |               | CSGT          |               |
|----------------------|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $^{13}\text{C}$      | [137]    | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         |
| C1                   | 171.00   | 180.65        | 174.82        | 179.20        | 173.14        | 179.21        | 173.14        |
| C10                  | 151.40   | 158.65        | 160.58        | 157.64        | 159.29        | 157.64        | 159.29        |
| C13                  | 145.90   | 154.41        | 152.31        | 153.45        | 150.67        | 153.47        | 150.70        |
| C4                   | 141.20   | 153.73        | 146.57        | 151.88        | 144.48        | 151.89        | 144.49        |
| C6                   | 129.40   | 142.42        | 133.48        | 141.38        | 132.34        | 141.40        | 132.36        |
| C8                   | 125.10   | 140.13        | 130.47        | 138.57        | 128.84        | 138.59        | 128.86        |
| C9                   | 122.50   | 138.73        | 128.18        | 137.78        | 127.09        | 137.79        | 127.10        |
| C11                  | 122.13   | 131.75        | 128.42        | 130.78        | 127.67        | 130.80        | 127.69        |
| C3                   | 122.00   | 130.81        | 129.15        | 129.22        | 126.69        | 129.22        | 126.70        |
| C7                   | 120.50   | 130.00        | 126.34        | 128.84        | 124.78        | 128.86        | 124.80        |
| C2                   | 120.00   | 126.92        | 125.43        | 125.99        | 124.41        | 125.99        | 124.42        |
| C12                  | 113.10   | 120.21        | 118.65        | 119.83        | 117.35        | 119.86        | 117.37        |
| C5                   | 109.80   | 116.04        | 111.26        | 114.83        | 109.89        | 114.85        | 109.91        |
| <b>R<sup>2</sup></b> |          | <b>0.9675</b> | <b>0.9902</b> | <b>0.9692</b> | <b>0.9897</b> | <b>0.9692</b> | <b>0.9897</b> |
| $^1\text{H}$         |          |               |               |               |               |               |               |
| H (C8)               | -        | 9.44          | 8.93          | 9.34          | 8.78          | 9.34          | 8.79          |
| H (N1)               | 7.45 (s) | 8.60          | 8.47          | 8.24          | 7.95          | 8.24          | 7.95          |
| H (C9)               | 8.46 (d) | 8.02          | 7.84          | 8.19          | 8.05          | 8.20          | 8.06          |
| H (C11)              | 7.77 (s) | 7.77          | 7.25          | 7.99          | 7.44          | 7.99          | 7.45          |
| H (C12)              | 7.77 (s) | 7.54          | 7.31          | 7.61          | 7.40          | 7.61          | 7.40          |
| H (C13)              | 7.07 (t) | 7.42          | 7.10          | 7.64          | 7.29          | 7.64          | 7.30          |
| H (C7)               | 6.90 (m) | 7.10          | 6.72          | 7.43          | 7.02          | 7.43          | 7.03          |
| H (C5)               | 6.90 (m) | 6.81          | 6.73          | 7.03          | 6.85          | 7.04          | 6.85          |
| H (C6)               | 6.63 (m) | 6.41          | 6.36          | 6.77          | 6.72          | 6.77          | 6.72          |
| H (O101)             | -        | 4.50          | 5.23          | 4.82          | 5.30          | 4.82          | 5.30          |
| H (O101)             | -        | 0.72          | 0.31          | 1.61          | 1.11          | 1.61          | 1.11          |

(4c) yapısında,  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak 177.4 – 23.4 ppm aralığında bulunmuştur. Deneysel olarak, DEPT spektrumunda 127.5 – 25.7 ppm aralığında pikler gözlenmiştir.  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak 8.29 – 1.21 ppm aralığında hesaplanmış, deneysel olarak ise 7.72 – 1.69 ppm aralığında gözlenmiştir (Tablo 6.16).

Moleküllerin tümünde elektronegativitesi yüksek olan oksijen atomunda dolayı, C1 atomu en düşük manyetik alan bölgesinde rezonans olmuştur.

Tablo 6.14. (4a) molekülü için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile)  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre ppm biriminde).

| Atom                 | Deneysel        | GIAO          |               | IGAIM         |               | CSGT          |               |
|----------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $^{13}\text{C}$      | [137]           | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         |
| C1                   | 169.6           | 177.1         | 171.3         | 176.0         | 170.0         | 176.0         | 170.0         |
| C9                   | 155.5           | 169.8         | 166.1         | 170.1         | 166.0         | 170.1         | 166.0         |
| C4                   | 139.3           | 152.6         | 145.5         | 150.9         | 143.6         | 150.9         | 143.6         |
| C6                   | 127.5           | 140.6         | 132.3         | 139.6         | 131.2         | 139.6         | 131.2         |
| C8                   | 124.3           | 136.6         | 127.8         | 135.5         | 126.9         | 135.5         | 126.9         |
| C3                   | 123.6           | 133.6         | 130.8         | 132.1         | 128.6         | 132.1         | 128.6         |
| C7                   | 123.0           | 129.3         | 125.2         | 128.1         | 123.7         | 128.2         | 123.8         |
| C2                   | 121.5           | 127.0         | 129.1         | 125.7         | 126.9         | 125.7         | 127.0         |
| C5                   | 109.3           | 116.1         | 110.8         | 114.8         | 109.5         | 114.8         | 109.5         |
| C10                  | 25.2            | 28.3          | 25.9          | 29.4          | 26.5          | 29.4          | 26.5          |
| C11                  | 23.1            | 26.1          | 22.7          | 27.0          | 23.2          | 27.1          | 23.2          |
| <b>R<sup>2</sup></b> |                 | <b>0.9965</b> | <b>0.9969</b> | <b>0.9960</b> | <b>0.9966</b> | <b>0.9960</b> | <b>0.9966</b> |
| $^1\text{H}$         |                 |               |               |               |               |               |               |
| H (C8)               | 7.53 - 6.83 (m) | 7.87          | 7.37          | 8.06          | 7.57          | 8.06          | 7.57          |
| H (C6)               | 7.53 - 6.83 (m) | 7.69          | 7.30          | 7.91          | 7.41          | 7.91          | 7.41          |
| H (C7)               | 7.53 - 6.83 (m) | 7.30          | 7.02          | 7.52          | 7.19          | 7.52          | 7.19          |
| H (C5)               | 7.53 - 6.83 (m) | 7.08          | 6.66          | 7.43          | 7.01          | 7.43          | 7.01          |
| H (N1)               | 7.91 (s)        | 6.38          | 6.30          | 6.78          | 6.72          | 6.78          | 6.72          |
| H (C11)              | 2.38 (s)        | 4.77          | 4.90          | 4.75          | 4.83          | 4.75          | 4.83          |
| H (C10)              | 2.61 (s)        | 2.56          | 2.31          | 3.14          | 2.89          | 3.14          | 2.89          |
| H (C10)              | 2.61 (s)        | 2.56          | 2.31          | 3.14          | 2.89          | 3.14          | 2.89          |
| H (C10)              | 2.61 (s)        | 2.02          | 1.81          | 2.61          | 2.39          | 2.61          | 2.39          |
| H (C11)              | 2.38 (s)        | 1.88          | 1.71          | 2.45          | 2.23          | 2.45          | 2.23          |
| H (C11)              | 2.38 (s)        | 1.88          | 1.71          | 2.44          | 2.23          | 2.45          | 2.23          |

Tablo 6.15. (4b) molekülü için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile)  $^1\text{H}$  isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre ppm biriminde).

| Atom                 | Deneysel | GIAO          |               | IGAIM         |               | CSGT          |               |
|----------------------|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $^1\text{H}$         | [137]    | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         |
| H (C5)               | 7.11 (m) | 9.01          | 8.73          | 8.84          | 8.58          | 8.84          | 8.58          |
| H (C8)               | 7.94 (d) | 7.87          | 7.47          | 8.03          | 7.64          | 8.03          | 7.64          |
| H (C6)               | 7.51 (d) | 7.81          | 7.42          | 8.02          | 7.58          | 8.03          | 7.59          |
| H (C7)               | 7.14 (m) | 7.55          | 7.18          | 7.80          | 7.43          | 7.81          | 7.44          |
| H (C11)              | 2.55 (s) | 4.77          | 4.92          | 4.75          | 4.84          | 4.75          | 4.84          |
| H (C13)              | 3.97 (s) | 3.97          | 3.90          | 4.52          | 4.50          | 4.52          | 4.50          |
| H (C13)              | 3.97 (s) | 3.97          | 3.90          | 4.52          | 4.50          | 4.52          | 4.50          |
| H (C13)              | 3.97 (s) | 3.95          | 3.77          | 4.47          | 4.28          | 4.47          | 4.28          |
| H (C10)              | 2.35 (s) | 2.58          | 2.41          | 3.14          | 2.91          | 3.14          | 2.91          |
| H (C10)              | 2.35 (s) | 2.58          | 2.41          | 3.13          | 2.91          | 3.14          | 2.91          |
| H (C10)              | 2.35 (s) | 2.05          | 1.90          | 2.63          | 2.44          | 2.63          | 2.44          |
| H (C11)              | 2.55 (s) | 1.91          | 1.77          | 2.48          | 2.28          | 2.48          | 2.28          |
| H (C11)              | 2.55 (s) | 1.91          | 1.77          | 2.47          | 2.28          | 2.48          | 2.28          |
| <b>R<sup>2</sup></b> |          | <b>0.8949</b> | <b>0.8682</b> | <b>0.9229</b> | <b>0.8999</b> | <b>0.9229</b> | <b>0.8999</b> |

Tablo 6.16. (4c) molekülü için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile)  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre ppm biriminde).

| Atom                           | Deneysel                | GIAO          |               | IGAIM         |               | CSGT          |               |
|--------------------------------|-------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $^{13}\text{C}$                | [137]                   | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         | HF            | B3LYP         |
| C1                             | 127.5                   | 177.0         | 171.2         | 176.0         | 169.7         | 176.0         | 169.7         |
| C9                             | 123.7                   | 176.9         | 174.7         | 177.4         | 175.5         | 177.4         | 175.5         |
| C4                             | 121.5                   | 153.3         | 146.7         | 151.6         | 144.5         | 151.6         | 144.5         |
| C6                             | 109.3 (CH)              | 140.2         | 131.3         | 139.3         | 130.6         | 139.3         | 130.6         |
| C8                             | 109.3 (CH)              | 135.8         | 127.0         | 134.5         | 125.8         | 134.6         | 125.8         |
| C3                             | 33.1                    | 133.1         | 130.1         | 131.8         | 128.2         | 131.8         | 128.2         |
| C7                             | 109.3 (CH)              | 129.2         | 124.6         | 128.0         | 123.5         | 128.1         | 123.5         |
| C2                             | 30.0                    | 125.0         | 125.8         | 123.8         | 124.4         | 123.8         | 124.4         |
| C5                             | 109.3 (CH)              | 116.4         | 110.7         | 115.2         | 109.8         | 115.3         | 109.8         |
| C14                            | 28.1                    | 34.5          | 36.8          | 35.5          | 37.9          | 35.5          | 37.9          |
| C10                            | 27.8                    | 30.0          | 29.2          | 31.3          | 30.5          | 31.3          | 30.5          |
| C13                            | 25.7 (CH <sub>2</sub> ) | 24.7          | 23.8          | 26.1          | 24.9          | 26.1          | 24.9          |
| C12                            | 25.7 (CH <sub>2</sub> ) | 24.4          | 23.4          | 26.2          | 25.1          | 26.2          | 25.1          |
| C11                            | 25.7 (CH <sub>2</sub> ) | 24.4          | 23.8          | 26.1          | 25.4          | 26.1          | 25.4          |
| <b>R<sup>2</sup></b>           |                         | <b>0.6837</b> | <b>0.6556</b> | <b>0.6852</b> | <b>0.6588</b> | <b>0.6853</b> | <b>0.6588</b> |
| <b><math>^1\text{H}</math></b> |                         |               |               |               |               |               |               |
| H (C8)                         | 7.61 (d)                | 8.13          | 7.83          | 8.29          | 7.90          | 8.29          | 7.90          |
| H (C6)                         | 7.19 - 7.13 (m)         | 7.66          | 7.17          | 7.88          | 7.37          | 7.88          | 7.37          |
| H (C7)                         | 7.01 - 6.95 (m)         | 7.26          | 6.98          | 7.47          | 7.14          | 7.47          | 7.14          |
| H (C5)                         | 6.82 (d)                | 7.08          | 6.72          | 7.42          | 7.02          | 7.43          | 7.03          |
| H (N1)                         | 7.72 (s)                | 6.36          | 6.40          | 6.76          | 6.72          | 6.76          | 6.72          |
| H (C14)                        | 2.86 (t)                | 3.54          | 3.47          | 3.96          | 3.87          | 3.96          | 3.87          |
| H (C10)                        | 3.34 (t)                | 3.17          | 3.38          | 3.78          | 3.86          | 3.78          | 3.85          |
| H (C14)                        | 2.86 (t)                | 2.79          | 2.98          | 3.34          | 3.41          | 3.34          | 3.41          |
| H (C10)                        | 3.34 (t)                | 2.32          | 2.53          | 3.13          | 3.25          | 3.13          | 3.25          |
| H (C11)                        | 1.84 - 1.69 (m)         | 1.92          | 2.00          | 2.61          | 2.59          | 2.61          | 2.59          |
| H (C11)                        | 1.84 - 1.69 (m)         | 1.77          | 1.75          | 2.53          | 2.40          | 2.53          | 2.40          |
| H (C13)                        | 1.84 - 1.69 (m)         | 1.76          | 1.66          | 2.67          | 2.62          | 2.67          | 2.62          |
| H (C12)                        | 1.84 - 1.69 (m)         | 1.76          | 1.72          | 2.49          | 2.44          | 2.49          | 2.44          |
| H (C13)                        | 1.84 - 1.69 (m)         | 1.68          | 1.60          | 2.46          | 2.38          | 2.46          | 2.38          |
| H (C12)                        | 1.84 - 1.69 (m)         | 1.26          | 1.21          | 2.20          | 2.06          | 2.20          | 2.06          |

NMR kimyasal kaymalarında, farklı yaklaşımların ve modellerin kullanılmasının ele alınan moleküllere göre değişebileceği sonucuna varılmıştır.

## 6.5. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Moleküler Orbital Enerji Farkları

Molekül içi etkileşimleri betimleyen sınır moleküler orbitallerinden, elektron verme yetkinliğini belirleyen HOMO enerjisi, elektron alma yetkinliğini belirleyen LUMO enerjisi ve molekülün kimyasal kararlılığının ve elektron iletkenliğinin bir ölçüsü olan

iki bu orbital arasındaki enerji farkı parametreleri ve diğer önemli moleküler orbital enerjileri her bir molekül için Tablo 6.17’de verilmiştir.

Tablo 6.17. (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan HOMO, LUMO, HOMO-1, LUMO+1 ve  $\Delta E$  enerji değerleri (eV cinsinden).

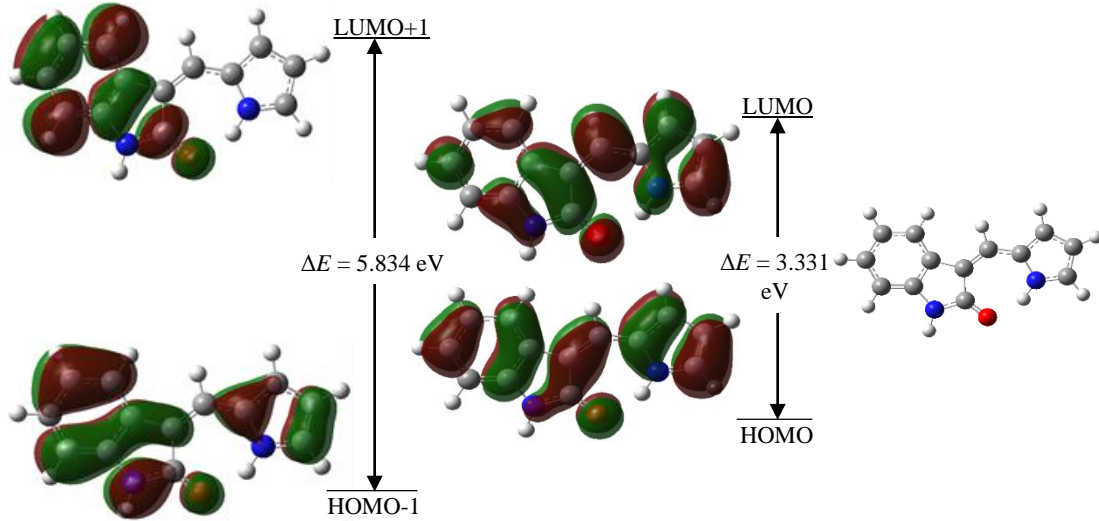
| Molekül | $E_{HOMO}$ |        | $E_{LUMO}$ |        | $\Delta E$ |       | $E_{HOMO-1}$ |        | $E_{LUMO+1}$ |        |
|---------|------------|--------|------------|--------|------------|-------|--------------|--------|--------------|--------|
|         | HF         | B3LYP  | HF         | B3LYP  | HF         | B3LYP | HF           | B3LYP  | HF           | B3LYP  |
| (2a)    | -7.387     | -5.621 | 0.958      | -2.290 | 8.345      | 3.331 | -8.642       | -6.379 | 1.102        | -0.545 |
| (2b)    | -7.754     | -5.827 | 0.922      | -2.465 | 8.675      | 3.363 | -8.746       | -6.473 | 1.060        | -0.563 |
| (3a)    | -7.816     | -5.916 | 0.937      | -2.509 | 8.753      | 3.407 | -8.745       | -6.530 | 1.045        | -0.561 |
| (4a)    | -5.992     | -5.992 | -1.831     | -1.831 | 4.162      | 4.162 | -6.741       | -6.741 | -0.547       | -0.547 |
| (4b)    | -8.234     | -6.236 | 0.948      | -2.030 | 9.182      | 4.206 | -9.029       | -6.848 | 1.214        | -0.596 |
| (4c)    | -7.972     | -5.927 | 0.985      | -1.778 | 8.957      | 4.149 | -8.852       | -6.616 | 1.131        | -0.469 |
| (5)     | -8.550     | -6.384 | 1.000      | -1.228 | 9.550      | 5.156 | -9.542       | -6.763 | 1.141        | -0.610 |

Tablo 6.17 incelendiğinde, B3LYP metodunda hesaplanan HOMO enerji değerlerinin HF metodunda elde edilen değerlerden daha büyük olduğu, HF metodunda hesaplanan LUMO enerji değerlerinin de B3LYP metodunda elde edilen değerlerden daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır. Buradan açık şekilde moleküler sertlik parametresinin B3LYP metodunda daha küçük değerlerde elde edilebildiği ortaya çıkarılmıştır. 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile bulunan elektronik yapı parametreleri (iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık) değerleri Tablo 6.18’de listelenmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki büyük enerji aralıkları moleküllerin kararlı yapılar olduğunu göstermektedir.

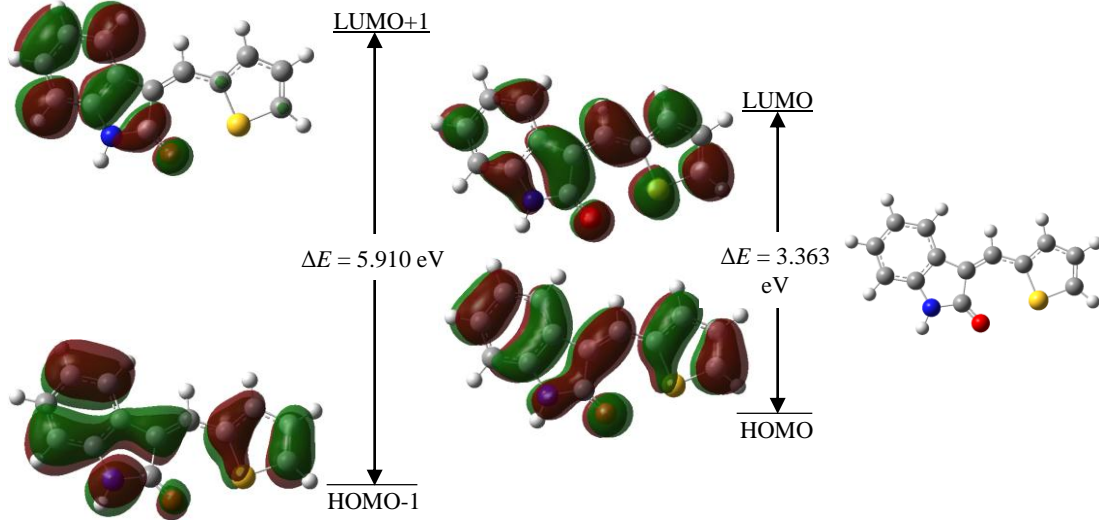
Tablo 6.18. (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık parametrelerinin değerleri.

| Molekül | İyonizasyon Potansiyeli (eV) |       | Elektron İlgisi (eV) |       | Elektronegatiflik (eV) |       | Kimyasal Sertlik (eV) |       | Kimyasal Yumuşaklık (eV <sup>-1</sup> ) |       |
|---------|------------------------------|-------|----------------------|-------|------------------------|-------|-----------------------|-------|---|-------|
|         | HF                           | B3LYP | HF                   | B3LYP | HF                     | B3LYP | HF                    | B3LYP | HF                                      | B3LYP |
| (2a)    | 7.387                        | 5.621 | -0.958               | 2.290 | 3.214                  | 3.955 | 4.172                 | 1.665 | 0.120                                   | 0.300 |
| (2b)    | 7.754                        | 5.827 | -0.922               | 2.465 | 3.416                  | 4.146 | 4.338                 | 1.681 | 0.115                                   | 0.297 |
| (3a)    | 7.816                        | 5.916 | -0.937               | 2.509 | 3.439                  | 4.212 | 4.377                 | 1.704 | 0.114                                   | 0.294 |
| (4a)    | 5.992                        | 5.992 | 1.831                | 1.831 | 3.912                  | 3.912 | 2.081                 | 2.081 | 0.240                                   | 0.240 |
| (4b)    | 8.234                        | 6.236 | -0.948               | 2.030 | 3.643                  | 4.133 | 4.591                 | 2.103 | 0.109                                   | 0.238 |
| (4c)    | 7.972                        | 5.927 | -0.985               | 1.778 | 3.493                  | 3.852 | 4.478                 | 2.074 | 0.112                                   | 0.241 |
| (5)     | 8.550                        | 6.384 | -1.000               | 1.228 | 3.775                  | 3.806 | 4.775                 | 2.578 | 0.105                                   | 0.194 |

(2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplamaları sonucunda elde edilen 3D HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 6.1 – 6.7’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. (2a) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

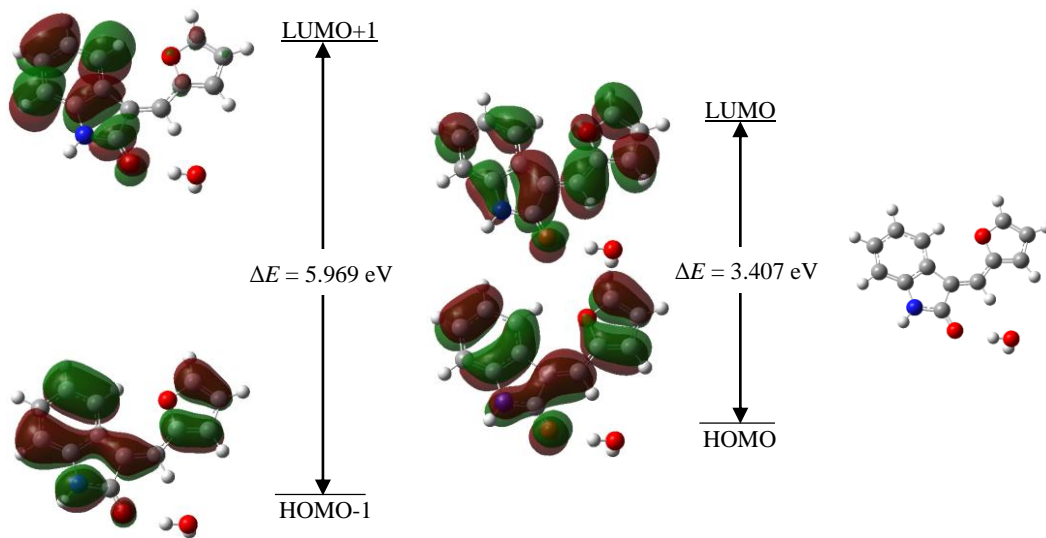


Şekil 6.2. (2b) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

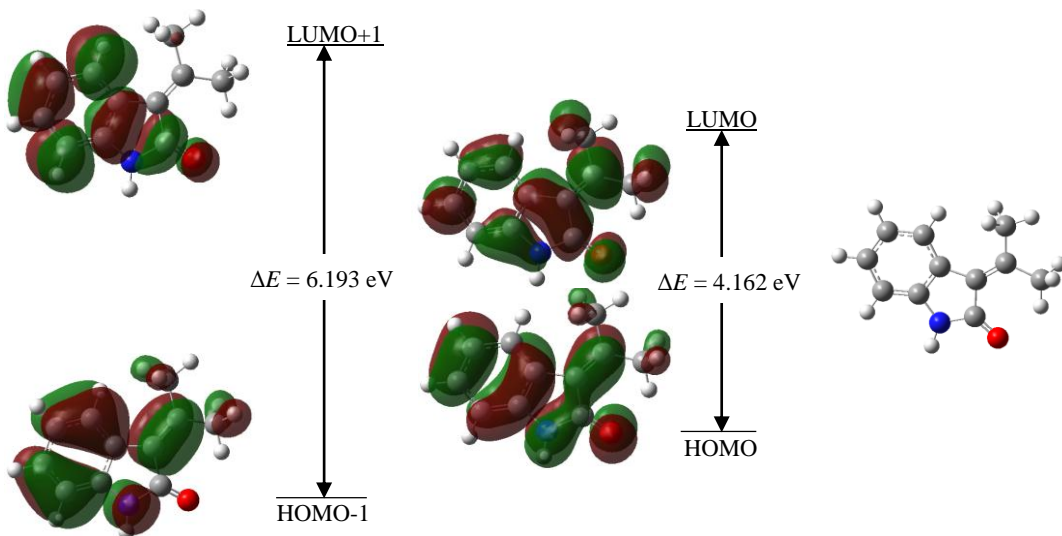
B3LYP hesaplamalarına göre (2a) molekülünde elektronlar tarafından işgal edilmiş 55 adet moleküler orbital olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.1’de molekülün HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri

görülmektedir. Orbital şekillerinin HOMO'lar için  $\pi$  bağ orbitalleri, LUMO'lar için  $\pi^*$  antibağ orbitalleri olduğu görülmektedir.

(2b) molekülüne ait moleküler orbital yüzeyler şekillerinden görülebileceği üzere, HOMO orbitali molekülde eşit olarak dağılmıştır, LUMO ise, C5, C7 ve C12 atomları hariç tüm molekülde yayılım göstermiştir (Şekil 6.2). HOMO ve LUMO'ların tamamı simetrik olarak yerleşmiş düğümlere sahiptir. Düğüm sayısı arttıkça moleküler orbitalin enerjisi artar.

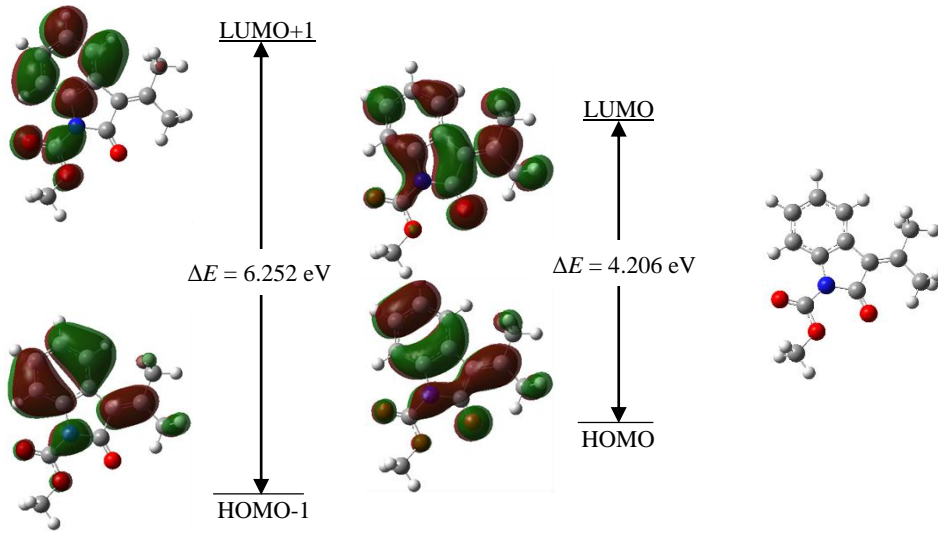


Şekil 6.3. (3a) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

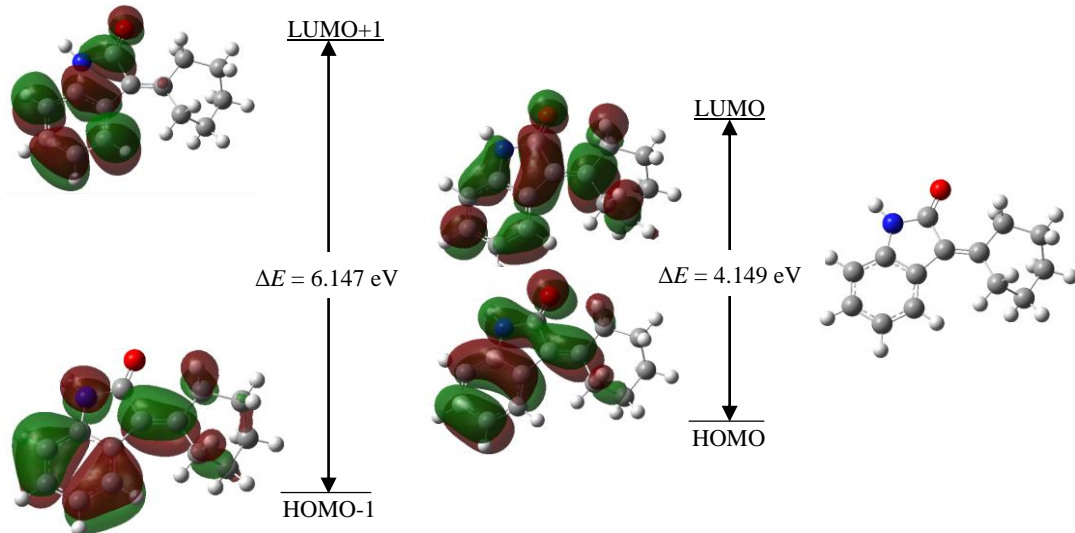


Şekil 6.4. (4a) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

(4b) molekülünde oksindol yapısındaki N1 atomuna hidrojen atomunun yerine bağlanan, karbon ve hidrojen atomlarına göre daha elektronegatif olan ester grubundaki oksijen atomları hem hidrojenlerden hem de bağlı oldukları karbon atomlarından indüktif olarak elektron çekerler. Bu durumun yük dağılımını ve dolayısıyla molekül yörüngelerinin şeklini değiştirdiği görülmüştür (Şekil 6.4 ve Şekil 6.5).



Şekil 6.5. (4b) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.



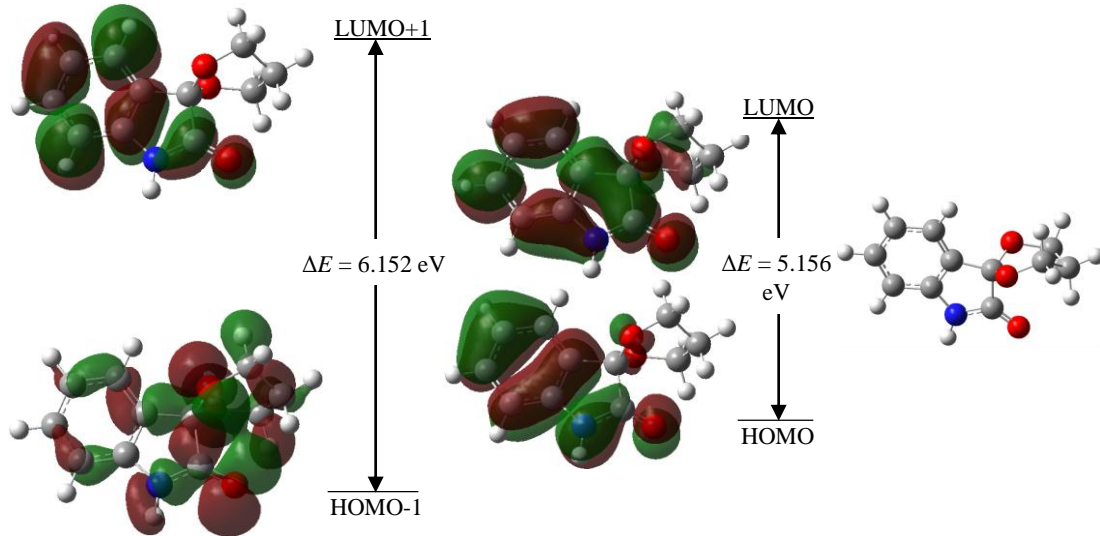
Şekil 6.6. (4c) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.



(4c) molekülüne yapılan HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında, bu orbitallerin yoğunluğunun molekülün oksindol biriminin üzerinde ve C2=C9 grubuyla buna komşu olan C-C üzerinde bulunduğunu görülmüştür (Şekil 6.6).

Moleküllerin kutuplanabilirlik değerleri ile HOMO-LUMO enerji farkları arasında karşılıklı bir ilişki vardır [82]. Eğer bir molekülün HOMO-LUMO enerji farkları küçükse elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur, enerji farklarının büyük olduğu durumlarda ise elektron dağılımı daha az değişir ve kutuplanma düşük olur.

İncelenen yapılar içinde HOMO-LUMO enerji farkının en fazla olduğu (5) yapısında, elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbital oksindol halkası üzerinde delokalize olurken, işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbitaller m-dioksan ve oksindol grubu üzerinde delokalize olmuştur (Şekil 6.7)



Şekil 6.7. (5) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

## 6.6. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Mulliken Yük Analizleri

Moleküler sistemlerin özelliklerini daha iyi anlamak için, moleküllerin kutuplanabilirlik, elektronik yapı, asit-baz davranışı, moleküller arası etkileşim gibi özelliklerini etkileyen atomik yükler üzerine hesaplamalar yapmak önemlidir.

Çalışmanın bu kısmında, herhangi bir optimizasyon sonucunda programın kendiliğinden hesapladığı, bazı eksikliklerine rağmen birçok programda bulunmasından dolayı yaygın olarak kullanılan Mulliken yoğunluk analizi HF ve B3LYP metodları ile 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanarak Tablo 6.19'da listelenmiştir.

Hidrojenlerin yük dağılımına bakacak olursak oksijen ve azot atomlarına bağlı hidrojenlerin hesaplanan yükleri karbon atomlarına bağlı hidrojenlere göre daha pozitifdir, yani üzerlerindeki elektron yoğunluğu daha azdır. Ayrıca tüm hidrojen atomları net bir pozitif yüke sahiptir.

Elektronegatif atomların bağlı olduğu karbon atomlarında kısmi pozitif yüklenme (eğer aromatik halkaya bağlı değilse) dolayısıyla elektronegatif atomlarda da kısmi negatif yük dağılımı olması olağandır.

(2a) yapısında, elektronegativitesi yüksek olan N2 atomuyla bağlı olan ve bu atom tarafından çekildiğinden elektronsuz kalan hidrojen atomu, komşu elektronegatif O1 atomunun ortaklanmamış bir çift elektronunu çekmek suretiyle, bu atomla elektrostatik etkileşime girerek bir tür köprü atom haline gelmiştir ve elektropozitif hale gelmiştir.

Ayrıca (4c) molekülünde, sikloheksil halkası bağlı olan C2 atomunun (5) molekülündeki gibi m-dioksan halkasındaki spiro karbon atomu konumuna gelmesi durumunda negatif bir yük değişimi meydana gelmiştir. (4b) yapısında N1 atomuna H atomu yerine bir ester grubunun bağlanması önemli bir yük değişimine sebep olmamıştır.

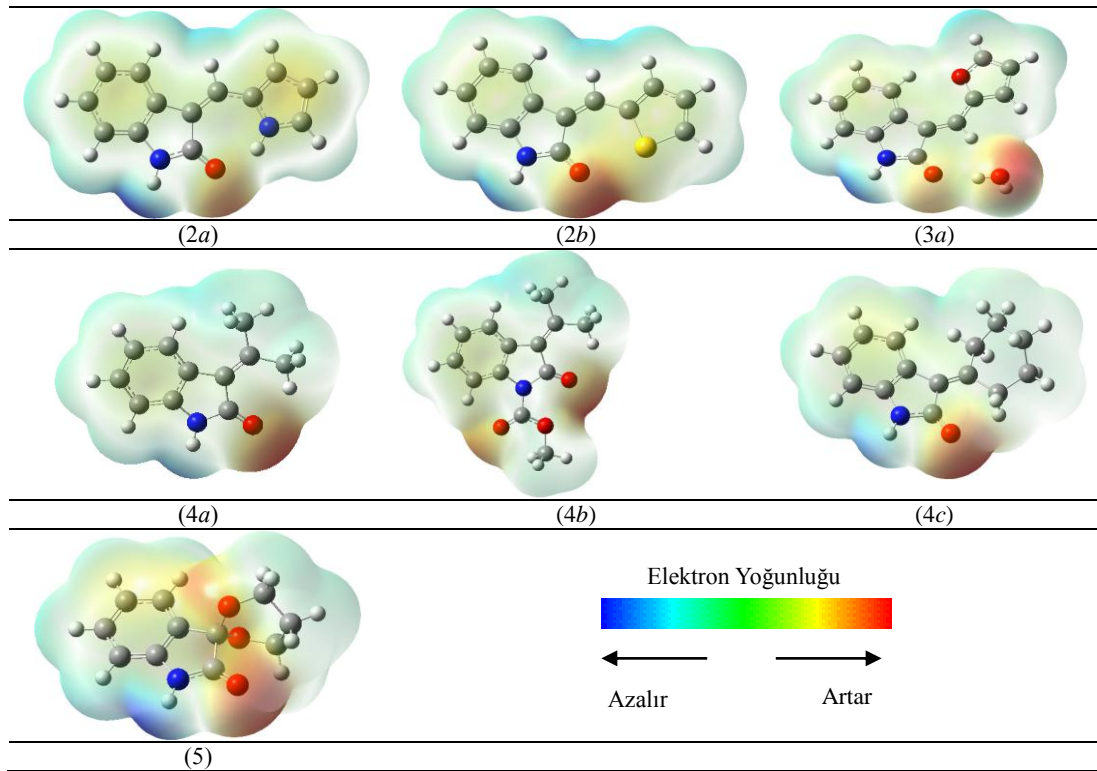
Tablo 6.19. (2a), (2b), (3a) (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan Mulliken atomik yük değerleri (e biriminde).

| Atom   | (2a)   |        | (2b)   |        | (3a)   |        | (4a)   |        | (4b)   |        | (4c)   |        | (5)    |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|        | HF     | B3LYP  | HF     | B3LYP  | HF     | B3LYP  | HF     | B3LYP  | HF     | B3LYP  | HF     | B3LYP  | HF     | B3LYP  |
| C1     | 0.178  | 0.061  | 0.033  | -0.084 | 0.585  | 0.289  | 0.551  | 0.273  | -0.112 | -0.283 | 0.467  | 0.247  | 0.401  | 0.289  |
| C2     | 1.140  | 0.699  | 1.128  | 1.047  | 1.075  | 1.045  | 1.488  | 1.500  | 1.050  | 1.065  | 1.285  | 1.344  | -0.523 | -0.517 |
| C3     | 1.311  | 1.637  | 1.078  | 1.153  | 0.609  | 0.679  | 1.023  | 1.048  | 0.909  | 0.797  | 1.192  | 1.244  | 0.023  | 0.264  |
| C4     | -0.896 | -0.434 | -0.952 | -1.016 | -0.370 | -0.443 | -0.374 | -0.466 | 0.394  | 0.320  | -0.464 | -0.636 | 0.070  | -0.275 |
| C5     | -0.797 | -0.945 | -0.795 | -0.821 | -0.706 | -0.715 | -0.728 | -0.804 | -0.228 | -0.287 | -0.785 | -0.861 | -0.610 | -0.593 |
| C6     | -0.420 | -0.284 | -0.360 | -0.313 | -0.167 | -0.097 | -0.395 | -0.289 | -0.691 | -0.564 | -0.380 | -0.293 | -0.087 | -0.074 |
| C7     | -0.428 | -0.367 | -0.423 | -0.321 | -0.489 | -0.354 | -0.468 | -0.367 | -0.770 | -0.609 | -0.486 | -0.309 | -0.380 | -0.267 |
| C8     | -0.858 | -1.113 | -0.769 | -0.751 | -0.882 | -0.839 | -1.122 | -1.021 | -0.961 | -0.833 | -1.184 | -1.108 | -0.039 | -0.043 |
| C9     | -0.282 | -0.474 | -0.146 | -0.134 | -0.003 | 0.073  | 0.111  | -0.033 | 0.136  | -0.053 | 0.427  | 0.239  | -0.031 | -0.102 |
| C10    | -0.285 | -0.275 | -0.599 | -0.459 | -0.147 | -0.313 | -0.606 | -0.541 | -0.633 | -0.539 | -0.049 | -0.166 | -0.398 | -0.337 |
| C11    | 0.661  | 0.657  | 2.085  | 1.784  | -0.249 | -0.197 | -0.834 | -0.727 | -0.764 | -0.689 | -0.630 | -0.527 | 0.071  | -0.042 |
| C12    | -0.746 | -0.545 | -1.503 | -1.183 | -0.701 | -0.490 | -      | -      | 0.569  | 0.327  | -0.390 | -0.352 | -      | -      |
| C13    | 0.174  | 0.087  | 0.526  | 0.468  | 0.285  | 0.182  | -      | -      | -0.139 | -0.179 | -0.433 | -0.401 | -      | -      |
| C14    | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -0.635 | -0.512 | -      | -      |
| N1     | -0.382 | -0.193 | -0.390 | -0.195 | -0.366 | -0.170 | -0.364 | -0.166 | -0.393 | -0.182 | -0.353 | -0.153 | -0.408 | -0.192 |
| N2     | -0.242 | -0.102 | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
| O1     | -0.480 | -0.368 | -0.387 | -0.295 | -0.543 | -0.403 | -0.452 | -0.333 | -0.347 | -0.223 | -0.439 | -0.323 | -0.374 | -0.284 |
| O2     | -      | -      | -      | -      | -0.100 | 0.007  | -      | -      | -0.354 | -0.263 | -      | -      | 0.033  | 0.067  |
| O3     | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -0.116 | -0.055 | -      | -      | 0.051  | 0.079  |
| O101   | -      | -      | -      | -      | -0.593 | -0.559 | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
| S1     | -      | -      | -0.459 | -0.444 | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
| H (C5) | 0.192  | 0.141  | 0.189  | 0.151  | 0.177  | 0.142  | 0.187  | 0.148  | 0.302  | 0.243  | 0.186  | 0.149  | 0.176  | 0.140  |
| H (C6) | 0.196  | 0.163  | 0.198  | 0.159  | 0.203  | 0.165  | 0.195  | 0.158  | 0.204  | 0.169  | 0.194  | 0.155  | 0.207  | 0.169  |
| H (C7) | 0.204  | 0.171  | 0.204  | 0.167  | 0.197  | 0.162  | 0.209  | 0.174  | 0.207  | 0.174  | 0.210  | 0.179  | 0.194  | 0.160  |
| H (C8) | 0.160  | 0.110  | 0.160  | 0.116  | 0.231  | 0.172  | 0.126  | 0.077  | 0.135  | 0.083  | 0.111  | 0.024  | 0.211  | 0.169  |
| H (C9) | 0.151  | 0.104  | 0.097  | 0.039  | 0.292  | 0.206  | -      | -      | -      | -      | -      | -      | 0.145  | 0.157  |
| H (C9) | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | 0.188  | 0.191  |



## 6.7. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Elektrostatik Potansiyel Haritaları

Sabit elektron yoğunluğu yüzeyine eşlenen MEP haritasında ortaya çıkan yüzey moleküler büyüklük, şekil ve elektrostatik potansiyel değerini gösterir. (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak HF metodunda üç boyutlu olarak elde edilen MEP haritalarının görüldüğü Şekil 6.8 incelendiğinde, her zaman olduğu gibi, nötral molekülde kırmızı bölgeler en negatif potansiyelleri ve elektronca en zengin bölgeleri, mavi renkli bölgeler ise elektronca fakir bölgeleri göstermektedir: Elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgeler karbonil grubu çevresi civarındadır, elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgeler -NH grubu bölgesindedir.



Şekil 6.8. (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) moleküllerinin HF/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP haritaları.

## 6.8. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin NBO Analizi

(2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) moleküllerinin moleküler arası etkileşimlerinin daha iyi anlaşılması için optimize yapılar üzerinde NBO analizi yapılarak

moleküllerdeki bağların özellikleri üzerinde ne gibi etkiler yaptığı ve gerçekleşen hiperkonjüгатif etkileşimler incelenmiştir. Gaussian09W programı içinde gömülü NBO 3.1 [147] yazılımında gerçekleştirilen, HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metotları kullanılarak optimize olmuş yapılarda, NBO verici-alıcı etkileşimleri Tablo 6.20 – 6.26’de görülmektedir. Yapılarda bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri ile ilgili atomlar üzerinde s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler de Tablo 6.27 – 6.33’de karşılaştırılmıştır. Oluşan bağların karakteri atomik orbitaller cinsinden verilmiştir. Bu arada atomlar üzerinde bağ yapmak üzere oluşan hibritleşmeler de elde edilmiştir. Buradaki  $\pi$  bağlarının tabiatları gereği C ve O atomlarının p atomik orbitallerinden oluşması gerekir. C ve H atomları arasındaki  $\sigma$  bağlarına C tarafından s orbitalleri yanında p orbitalleri de katkı sağlamaktadır; ancak H atomunda temel hal olarak sadece s orbitali bulunduğu için bu bağlara s orbitali katkıda bulunmaktadır.

Tablo 6.20. (2a) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri.

| (2a)<br>Verici (i) | Elektron sayısı (ED/e) |         | Alıcı (j)            | Elektron sayısı (ED (e)) |         | E(2) (kcal/mol) |       | E(j)-E(i) (a.u.) |       | F(i,j) (a.u.) |       |
|--------------------|------------------------|---------|----------------------|--------------------------|---------|-----------------|-------|------------------|-------|---------------|-------|
|                    | HF                     | B3LYP   |                      | HF                       | B3LYP   | HF              | B3LYP | HF               | B3LYP | HF            | B3LYP |
| $\sigma$ (N1-C1)   | 1.98796                | 1.98694 | $\sigma^*$ (C4-C5)   | 0.02010                  | 0.02146 | 3.97            | 3.55  | 1.95             | 1.39  | 0.079         | 0.063 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4)   | 0.02094                  | 0.02572 | 1.83            | 1.39  | 1.78             | 1.24  | 0.051         | 0.037 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C2-C9)   | 0.01916                  | 0.02056 | 2.29            | 2.27  | 2.00             | 1.41  | 0.061         | 0.051 |
| $\sigma$ (N1-C4)   | 1.98589                | 1.98499 | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00926                  | 0.01190 | 1.55            | 0.93  | 2.02             | 1.38  | 0.050         | 0.032 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C4-C5)   | 0.02010                  | 0.02146 | 2.70            | 1.92  | 1.92             | 1.38  | 0.064         | 0.046 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C5-C7)   | 0.01304                  | 0.01381 | 1.07            | 0.97  | 1.90             | 1.38  | 0.040         | 0.033 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C4)   | 0.02497                  | 0.02855 | 1.34            | 0.99  | 1.88             | 1.35  | 0.045         | 0.033 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8)   | 0.02173                  | 0.02309 | 2.93            | 2.46  | 1.92             | 1.38  | 0.067         | 0.052 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.05688                  | 0.06809 | 1.14            | 0.80  | 1.77             | 1.23  | 0.041         | 0.028 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-H)    | 0.01410                  | 0.01807 | 1.14            | 0.68  | 1.74             | 1.21  | 0.040         | 0.026 |
| $\sigma$ (N2-C10)  | 1.98428                | 1.98297 | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00926                  | 0.01190 | 3.47            | 3.14  | 1.99             | 1.38  | 0.074         | 0.059 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C9-H)    | 0.00918                  | 0.01232 | 0.83            | 0.99  | 1.72             | 1.21  | 0.034         | 0.031 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C9-C10)  | 0.02174                  | 0.02261 | 2.20            | 1.68  | 1.81             | 1.32  | 0.057         | 0.042 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C10-C11) | 0.01422                  | 0.01679 | 2.16            | 1.30  | 1.91             | 1.34  | 0.057         | 0.037 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C11-H)   | 0.00979                  | 0.01141 | 2.84            | 2.33  | 1.75             | 1.24  | 0.063         | 0.048 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N2-H)    | 0.02668                  | 0.05187 | 1.54            | 0.89  | 1.77             | 1.22  | 0.047         | 0.030 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N2-C13)  | 0.01213                  | 0.01459 | 2.50            | 1.61  | 1.85             | 1.29  | 0.061         | 0.041 |
| $\sigma$ (O1-C1)   | 1.99424                | 1.99408 | $\sigma^*$ (C13-H)   | 0.01097                  | 0.01256 | 1.07            | 0.51  | 7.50             | 5.49  | 0.080         | 0.047 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4)   | 0.02094                  | 0.02572 | 1.31            | 1.05  | 2.12             | 1.48  | 0.047         | 0.035 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.05834                  | 0.06522 | 2.55            | 1.94  | 2.09             | 1.48  | 0.066         | 0.049 |
| $\pi$ (O1-C1)      | 1.99006                | 1.98222 | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.05688                  | 0.06809 | 1.36            | 0.80  | 2.14             | 1.48  | 0.049         | 0.031 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (C2-C9)      | 0.17060                  | 0.26593 | 3.08            | 3.25  | 0.75             | 0.41  | 0.045         | 0.035 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (O1-C1)      | 0.26629                  | 0.37706 | 0.65            | 1.02  | 0.73             | 0.37  | 0.021         | 0.019 |
| LP(1) N1           | 1.73225                | 1.65993 | $\pi^*$ (C4-C5)      | 0.36020                  | 0.38633 | 46.21           | 37.10 | 0.56             | 0.30  | 0.147         | 0.095 |
| LP(1) N2           | 1.59077                | 1.53082 | $\pi^*$ (O1-C1)      | 0.26629                  | 0.37706 | 87.07           | 59.97 | 0.58             | 0.27  | 0.200         | 0.114 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (C10-C11)    | 0.37655                  | 0.44515 | 65.59           | 38.38 | 0.51             | 0.28  | 0.165         | 0.093 |
| LP(1) O1           | 1.97324                | 1.96662 | $\pi^*$ (C12-C13)    | 0.32211                  | 0.37309 | 9.42            | 22.71 | 4.32             | 0.52  | 0.184         | 0.100 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.05834                  | 0.06522 | 4.29            | 4.50  | 1.62             | 1.12  | 0.075         | 0.064 |
| LP(2) O1           | 1.88971                | 1.85692 | $\sigma^*$ (N2-H)    | 0.02668                  | 0.05187 | 4.48            | 5.56  | 1.67             | 1.12  | 0.077         | 0.071 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.05834                  | 0.06522 | 23.42           | 13.90 | 1.12             | 0.71  | 0.147         | 0.091 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.05688                  | 0.06809 | 35.38           | 25.29 | 1.18             | 0.71  | 0.185         | 0.122 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N2-H)    | 0.02668                  | 0.05187 | 6.79            | 13.33 | 1.18             | 0.71  | 0.081         | 0.089 |

Tablo 6.21. (2b) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri.

| (2b)<br>Verici (i) | Elektron sayısı (ED/e) |         |                      | Elektron sayısı (ED (e)) |         | E(2) (kcal/mol) |       | E(j)-E(i) (a.u.) |       | F(i,j) (a.u.) |       |
|--------------------|------------------------|---------|----------------------|--------------------------|---------|-----------------|-------|------------------|-------|---------------|-------|
|                    | HF                     | B3LYP   | Alıcı (j)            | HF                       | B3LYP   | HF              | B3LYP | HF               | B3LYP | HF            | B3LYP |
| $\sigma$ (N1-C1)   | 1.98823                | 1.98816 | $\sigma^*$ (C4-C5)   | 0.02013                  | 0.02152 | 4.10            | 3.69  | 1.94             | 1.38  | 0.080         | 0.064 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4)   | 0.02063                  | 0.02548 | 1.77            | 1.32  | 1.78             | 1.23  | 0.050         | 0.036 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C2-C9)   | 0.01972                  | 0.02123 | 2.19            | 2.15  | 2.00             | 1.42  | 0.059         | 0.049 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00864                  | 0.01081 | 1.64            | 0.97  | 2.03             | 1.41  | 0.052         | 0.033 |
| $\sigma$ (N1-C4)   | 1.98610                | 1.98551 | $\sigma^*$ (C4-C5)   | 0.02013                  | 0.02152 | 2.73            | 1.93  | 1.92             | 1.39  | 0.065         | 0.046 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C5-C6)   | 0.01302                  | 0.01382 | 1.08            | 0.96  | 1.90             | 1.38  | 0.040         | 0.032 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C4)   | 0.02522                  | 0.02894 | 1.38            | 1.00  | 1.89             | 1.35  | 0.046         | 0.033 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8)   | 0.02188                  | 0.02326 | 2.93            | 2.44  | 1.92             | 1.38  | 0.067         | 0.052 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.06265                  | 0.07793 | 1.04            | 0.70  | 1.77             | 1.23  | 0.039         | 0.027 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-H)    | 0.01391                  | 0.01792 | 1.17            | 0.58  | 1.72             | 1.19  | 0.040         | 0.024 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00864                  | 0.01081 | 3.40            | 3.18  | 2.01             | 1.41  | 0.074         | 0.060 |
| $\sigma$ (O1-C1)   | 1.99446                | 1.99420 | $\sigma^*$ (N1-C4)   | 0.02063                  | 0.02548 | 1.22            | 0.95  | 2.14             | 1.49  | 0.046         | 0.034 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.06265                  | 0.07793 | 1.49            | 0.92  | 2.15             | 1.49  | 0.051         | 0.034 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.06310                  | 0.07183 | 2.52            | 1.84  | 2.15             | 1.58  | 0.067         | 0.049 |
| $\pi$ (O1-C1)      | 1.98817                | 1.97787 | $\pi^*$ (C2-C9)      | 0.13530                  | 0.21960 | 3.70            | 3.82  | 0.75             | 0.41  | 0.049         | 0.037 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (O1-C1)      | 0.23110                  | 0.32185 | 0.51            | 0.73  | 0.74             | 0.39  | 0.018         | 0.016 |
| $\sigma$ (S1-C10)  | 1.97681                | 1.97513 | $\sigma^*$ (C9-H)    | 0.01162                  | 0.01567 | 2.05            | 1.34  | 1.53             | 1.46  | 0.050         | 0.040 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C11-H)   | 0.01388                  | 0.01631 | 5.46            | 3.92  | 1.55             | 1.09  | 0.082         | 0.058 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C13-H)   | 0.01145                  | 0.01309 | 1.51            | 1.18  | 3.59             | 2.70  | 0.066         | 0.051 |
| $\sigma$ (S1-C13)  | 1.97999                | 1.97927 | $\sigma^*$ (C9-C10)  | 0.02267                  | 0.02390 | 5.06            | 3.86  | 1.60             | 1.22  | 0.080         | 0.061 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-H)   | 0.01410                  | 0.01661 | 5.72            | 2.53  | 1.57             | 1.11  | 0.085         | 0.047 |
| LP(1) N1           | 1.74170                | 1.66944 | $\pi^*$ (C4-C5)      | 0.35776                  | 0.38285 | 47.69           | 38.01 | 0.56             | 0.29  | 0.150         | 0.096 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (O1-C1)      | 0.23110                  | 0.32185 | 78.50           | 55.20 | 0.60             | 0.28  | 0.195         | 0.112 |
| LP(1) O1           | 1.97758                | 1.97611 | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.06265                  | 0.07793 | 1.38            | 1.09  | 1.65             | 1.11  | 0.043         | 0.032 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.06310                  | 0.07183 | 3.28            | 3.05  | 1.65             | 1.20  | 0.066         | 0.055 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (S1-C13)  | 0.01639                  | 0.02711 | 0.80            | 0.85  | 1.41             | 0.93  | 0.030         | 0.025 |
| LP(2) O1           | 1.88202                | 1.85198 | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.06265                  | 0.07793 | 37.92           | 27.44 | 1.15             | 0.68  | 0.189         | 0.124 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.06310                  | 0.07183 | 25.79           | 15.61 | 1.15             | 0.78  | 0.156         | 0.100 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (S1-C13)  | 0.01639                  | 0.02711 | 1.44            | 1.83  | 0.91             | 0.50  | 0.033         | 0.028 |
| LP(1) S1           | 1.98667                | 1.98287 | $\sigma^*$ (C9-C10)  | 0.02267                  | 0.02390 | 0.52            | 0.56  | 1.53             | 1.20  | 0.025         | 0.023 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C10-C11) | 0.01586                  | 0.01852 | 2.78            | 1.92  | 1.67             | 1.44  | 0.061         | 0.047 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-C13) | 0.01409                  | 0.01563 | 1.92            | 0.85  | 2.02             | 4.84  | 0.056         | 0.057 |
| LP(2) S1           | 1.66557                | 1.58325 | $\pi^*$ (C10-C11)    | 0.30096                  | 0.39013 | 39.85           | 15.11 | 0.48             | 0.37  | 0.124         | 0.067 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (C12-C13)    | 0.25234                  | 0.32141 | 5.39            | 2.16  | 3.94             | 2.89  | 0.133         | 0.072 |



Tablo 6.22. (3a) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri.

| (3a)<br>Verici (i) | Elektron sayısı (ED/e) |         | Alıcı (j)            | Elektron sayısı (ED (e)) |         | E(2) (kcal/mol) |          | E(j)-E(i) (a.u.) |       | F(i,j) (a.u.) |       |
|--------------------|------------------------|---------|----------------------|--------------------------|---------|-----------------|----------|------------------|-------|---------------|-------|
|                    | HF                     | B3LYP   |                      | HF                       | B3LYP   | HF              | B3LYP    | HF               | B3LYP | HF            | B3LYP |
| $\sigma$ (N1-C4)   | 1.98566                | 1.98512 | $\sigma^*$ (C4-C5)   | 0.01995                  | 0.02127 | 2.61            | 0.62     | 1.89             | 1.42  | 0.063         | 0.027 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C5-C6)   | 0.01314                  | 0.01385 | 0.72            | 0.73     | 1.87             | 1.41  | 0.033         | 0.029 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C4)   | 0.02594                  | 0.02999 | 0.72            | 3.21     | 1.83             | 1.36  | 0.032         | 0.059 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8)   | 0.02251                  | 0.02389 | 2.41            | 1.58     | 1.87             | 1.41  | 0.060         | 0.042 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.05885                  | 0.07132 | 1.47            | 1.55     | 1.74             | 1.27  | 0.046         | 0.040 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00892                  | 0.01123 | 4.85            | 2.58     | 1.95             | 1.43  | 0.087         | 0.054 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C11-H)   | 0.00928                  | 0.01106 | 48.05           | 751.22   | 1.52             | 0.29  | 0.241         | 0.416 |
| $\sigma$ (N1-C1)   | 1.98762                | 1.98757 | $\sigma^*$ (C12-C13) | 0.01256                  | 0.01383 | 515.47          | 9.97     | 0.79             | 3.77  | 0.571         | 0.173 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C4-C5)   | 0.01995                  | 0.02127 | 4.05            | 1.69     | 1.94             | 1.46  | 0.079         | 0.044 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C4-N1)   | 0.02083                  | 0.02576 | 1.98            | 3.58     | 1.77             | 1.29  | 0.053         | 0.061 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00892                  | 0.01123 | 2.27            | 0.56     | 2.01             | 1.46  | 0.060         | 0.025 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C11-H)   | 0.00928                  | 0.01106 | 52.19           | 738.47   | 1.57             | 0.33  | 0.256         | 0.439 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-C13) | 0.01256                  | 0.01383 | 540.53          | 10.29    | 0.85             | 3.81  | 0.605         | 0.177 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4)   | 0.02083                  | 0.02576 | 1.25            | 1.35     | 2.16             | 1.50  | 0.047         | 0.040 |
| $\sigma$ (O1-C1)   | 1.99424                | 1.99405 | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.05830                  | 0.06829 | 1.85            | 2.83     | 2.12             | 1.49  | 0.057         | 0.059 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.05885                  | 0.07132 | 1.09            | 0.58     | 2.19             | 1.52  | 0.044         | 0.027 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C11-H)   | 0.00928                  | 0.01106 | 30.51           | 54.17    | 1.96             | 0.54  | 0.219         | 0.152 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-C13) | 0.01256                  | 0.01383 | 267.00          | 6.12     | 1.24             | 4.02  | 0.515         | 0.140 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (C2-C9)      | 0.13864                  | 0.21779 | 2.48            | 2.51     | 0.76             | 0.44  | 0.040         | 0.031 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (O1-C1)      | 0.25401                  | 0.34409 | 0.68            | 1.15     | 0.74             | 0.41  | 0.021         | 0.021 |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (C4-C5)      | 0.35553                  | 0.37734 | 44.98           | 29.67    | 0.59             | 0.37  | 0.148         | 0.095 |
| LP(1) N1           | 1.73298                | 1.66201 | $\pi^*$ (O1-C1)      | 0.25401                  | 0.34409 | 82.56           | 44.25    | 0.61             | 0.35  | 0.201         | 0.112 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-C13) | 0.01256                  | 0.01383 | 154.41          | 0.65     | 0.20             | 3.28  | 0.167         | 0.045 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C13-H)   | 0.01368                  | 0.01508 | 15.54           | 9.26     | 2.95             | 2.31  | 0.205         | 0.143 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C5-H)    | 0.01113                  | 0.01355 | 2.01            | 5.20     | 3.32             | 13.91 | 0.073         | 0.241 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8)   | 0.02251                  | 0.02389 | 2.58            | 0.94     | 3.50             | 14.05 | 0.085         | 0.103 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C6-C7)   | 0.01518                  | 0.01624 | 0.80            | 5.76     | 3.49             | 14.04 | 0.047         | 0.255 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.05830                  | 0.06829 | 0.98            | 3.91     | 3.30             | 13.89 | 0.043         | 0.210 |
| LP(1) O1           | 1.97645                | 1.97056 | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.05885                  | 0.07132 | 2.21            | 4.15     | 3.37             | 13.92 | 0.078         | 0.217 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-H)    | 0.01445                  | 0.01840 | 0.70            | 1239.42  | 3.33             | 12.22 | 0.043         | 3.484 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C11-H)   | 0.00928                  | 0.01106 | 137.55          | 1206.18  | 3.14             | 12.94 | 0.589         | 3.542 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-C13) | 0.01256                  | 0.01383 | 998.21          | 75.97    | 2.42             | 16.42 | 1.391         | 1.001 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-H)   | 0.00954                  | 0.01163 | 199.38          | 6364.22  | 6.59             | 11.14 | 1.027         | 7.548 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (O2-C13)  | 0.01309                  | 0.01723 | 278.26          | 12362.04 | 6.95             | 8.57  | 1.245         | 9.217 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C5-H)    | 0.01113                  | 0.01355 | 0.59            | 1.18     | 1.33             | 0.83  | 0.026         | 0.029 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.05830                  | 0.06829 | 20.38           | 7.01     | 1.31             | 0.81  | 0.148         | 0.068 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.05885                  | 0.07132 | 26.62           | 15.22    | 1.38             | 0.83  | 0.173         | 0.102 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-C13) | 0.01256                  | 0.01383 | 659.94          | 10.56    | 0.43             | 3.34  | 0.487         | 0.173 |
| LP(2) O1           | 1.88861                | 1.85916 | $\sigma^*$ (C5-H)    | 0.01113                  | 0.01355 | 0.59            | 1.18     | 1.33             | 0.83  | 0.026         | 0.029 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.05830                  | 0.06829 | 20.38           | 7.01     | 1.31             | 0.81  | 0.148         | 0.068 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.05885                  | 0.07132 | 26.62           | 15.22    | 1.38             | 0.83  | 0.173         | 0.102 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C12-C13) | 0.01256                  | 0.01383 | 659.94          | 10.56    | 0.43             | 3.34  | 0.487         | 0.173 |

Tablo 6.23. (4a) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri.

| (4a)<br>Verici (i) | Elektron sayısı (ED/e) |         | Alıcı (j)          | Elektron sayısı (ED (e)) |         | E(2) (kcal/mol) |       | E(j)-E(i) (a.u.) |       | F(i,j) (a.u.) |       |
|--------------------|------------------------|---------|--------------------|--------------------------|---------|-----------------|-------|------------------|-------|---------------|-------|
|                    | HF                     | B3LYP   |                    | HF                       | B3LYP   | HF              | B3LYP | HF               | B3LYP | HF            | B3LYP |
| $\sigma$ (N1-C4)   | 1.98601                | 1.98561 | $\sigma^*$ (C4-C5) | 0.02020                  | 0.02196 | 2.68            | 2.10  | 1.92             | 1.37  | 0.064         | 0.048 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C5-C6) | 0.01312                  | 0.01465 | 1.11            | 0.92  | 1.90             | 1.36  | 0.041         | 0.032 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C4) | 0.02581                  | 0.02970 | 1.47            | 1.71  | 1.87             | 1.11  | 0.047         | 0.039 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8) | 0.02243                  | 0.02390 | 2.93            | 2.45  | 1.91             | 1.37  | 0.067         | 0.052 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1) | 0.06128                  | 0.07705 | 1.14            | 1.13  | 1.83             | 1.24  | 0.041         | 0.034 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-H1) | 0.01436                  | 0.01844 | 1.22            | 0.58  | 1.71             | 1.18  | 0.041         | 0.023 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-O1) | 0.00857                  | 0.01031 | 3.32            | 3.20  | 2.02             | 1.42  | 0.073         | 0.060 |
| $\sigma$ (N1-C1)   | 1.98854                | 1.98867 | $\sigma^*$ (C4-C5) | 0.02020                  | 0.02196 | 4.05            | 3.65  | 1.94             | 1.37  | 0.079         | 0.063 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4) | 0.02084                  | 0.02600 | 2.02            | 5.25  | 1.78             | 0.75  | 0.054         | 0.056 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-H1) | 0.01436                  | 0.01844 | 0.86            | -     | 1.73             | -     | 0.034         | -     |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C2-C9) | 0.02345                  | 0.02517 | 1.83            | 19.10 | 2.03             | 0.20  | 0.055         | 0.058 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-O1) | 0.00857                  | 0.01031 | 1.43            | 0.95  | 2.04             | 1.41  | 0.048         | 0.033 |
| $\sigma$ (O1-C1)   | 1.99440                | 1.99429 | $\sigma^*$ (N1-C4) | 0.02084                  | 0.02600 | 1.28            | 12.30 | 2.14             | 1.02  | 0.047         | 0.100 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1) | 0.06128                  | 0.07705 | 1.24            | 0.52  | 2.19             | 1.50  | 0.047         | 0.025 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2) | 0.06148                  | 0.07355 | 2.56            | 0.69  | 2.08             | 1.31  | 0.066         | 0.027 |
| $\pi$ (O1-C1)      | 1.99058                | 1.98330 | $\pi^*$ (C2-C9)    | 0.09810                  | 0.14657 | 3.04            | -     | 0.77             | -     | 0.044         | -     |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (O1-C1)    | 0.23371                  | 0.30956 | 0.56            | 0.82  | 0.78             | 0.41  | 0.020         | 0.018 |
| LP(1) N1           | 1.73960                | 1.66760 | $\pi^*$ (C4-C5)    | 0.35197                  | 0.37803 | 48.88           | 38.78 | 0.56             | 0.29  | 0.151         | 0.096 |
| LP(1) O1           | 1.97847                | 1.97744 | $\pi^*$ (O1-C1)    | 0.23371                  | 0.30956 | 73.31           | 51.33 | 0.64             | 0.30  | 0.194         | 0.112 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1) | 0.06128                  | 0.07705 | 1.43            | 0.95  | 1.70             | 1.11  | 0.045         | 0.029 |
| LP(2) O1           | 1.88520                | 1.85528 | $\sigma^*$ (C1-C2) | 0.06148                  | 0.07355 | 3.16            | -     | 1.59             | -     | 0.064         | -     |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4) | 0.02084                  | 0.02600 | 0.50            | 1.39  | 1.15             | 0.21  | 0.022         | 0.016 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1) | 0.06128                  | 0.07705 | 35.16           | 28.36 | 1.20             | 0.68  | 0.186         | 0.126 |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2) | 0.06148                  | 0.07355 | 27.35           | 38.06 | 1.09             | 0.50  | 0.156         | 0.125 |

Tablo 6.24. (4b) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri.

| (4b)<br>Verici (i)    | Elektron sayısı (ED/e) |         | Alıcı (j)             | Elektron sayısı (ED (e)) |         | E(2) (kcal/mol) |       | E(j)-E(i) (a.u.) |       | F(i,j) (a.u.) |       |
|-----------------------|------------------------|---------|-----------------------|--------------------------|---------|-----------------|-------|------------------|-------|---------------|-------|
|                       | HF                     | B3LYP   |                       | HF                       | B3LYP   | HF              | B3LYP | HF               | B3LYP | HF            | B3LYP |
| $\sigma$ (N1-C1)      | 1.98611                | 1.98452 | $\sigma^*$ (N1-C4)    | 0.02545                  | 0.03144 | 4.24            | 2.38  | 1.38             | 0.99  | 0.069         | 0.044 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C6-C7)    | 0.01504                  | 0.01611 | 0.64            | 3.20  | 1.45             | 1.34  | 0.027         | 0.059 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C2-C9)    | 0.02414                  | 0.02589 | 1.68            | 1.65  | 1.97             | 1.40  | 0.051         | 0.043 |
|                       |                        |         | $\pi^*$ (C2-C9)       | 0.10251                  | 0.15375 | 1.21            | 0.89  | 0.75             | 0.35  | 0.028         | 0.016 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)    | 0.07975                  | 0.10506 | 1.48            | -     | 0.84             | -     | 0.032         | -     |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C1-O1)    | 0.00838                  | 0.25473 | 0.95            | 0.55  | 2.01             | 1.40  | 0.038         | 0.025 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C12-O2)   | 0.01588                  | 0.01939 | 3.12            | 3.61  | 1.60             | 1.04  | 0.063         | 0.055 |
| $\sigma$ (N1-C4)      | 1.98203                | 1.98068 | $\sigma^*$ (C9-C11)   | 0.01345                  | 0.01630 | 0.99            | 1.96  | 1.07             | 0.41  | 0.029         | 0.025 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C4-C5)    | 0.02147                  | 0.02277 | 2.19            | 1.87  | 1.87             | 1.35  | 0.057         | 0.045 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C5-C6)    | 0.01502                  | 0.01619 | 0.97            | 0.97  | 1.87             | 1.36  | 0.038         | 0.032 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C5-H5)    | 0.01115                  | 0.01444 | 1.19            | -     | 1.64             | -     | 0.039         | -     |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C4)    | 0.02527                  | 0.02904 | 4.84            | 2.32  | 1.61             | 1.18  | 0.079         | 0.047 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4)    | 0.02545                  | 0.03144 | 1.56            | -     | 1.38             | -     | 0.041         | -     |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8)    | 0.02318                  | 0.02454 | 3.09            | 2.81  | 1.87             | 1.34  | 0.068         | 0.055 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C8-H8)    | 0.01118                  | 0.01398 | 1.90            | 0.57  | 1.40             | 1.06  | 0.046         | 0.022 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C6-C7)    | 0.01504                  | 0.01611 | 1.94            | 0.62  | 1.44             | 1.04  | 0.047         | 0.023 |
|                       |                        |         | $\pi^*$ (C6-C7)       | 0.01504                  | 0.33905 | 0.59            | 0.69  | 1.06             | 0.59  | 0.024         | 0.020 |
|                       |                        |         | $\pi^*$ (C2-C9)       | 0.10251                  | 0.02589 | 5.06            | 3.26  | 0.74             | 0.36  | 0.056         | 0.032 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)    | 0.07975                  | 0.10506 | 12.29           | 11.08 | 0.84             | 0.58  | 0.092         | 0.073 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C1-O1)    | 0.00838                  | 0.01005 | 4.15            | 2.42  | 2.00             | 1.42  | 0.082         | 0.052 |
|                       |                        |         | $\pi^*$ (C1-O1)       | 0.18467                  | 0.25473 | 0.58            | 0.96  | 1.24             | 0.73  | 0.025         | 0.025 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C12-O2)   | 0.01588                  | 0.01939 | 3.43            | 2.10  | 1.59             | 1.06  | 0.066         | 0.042 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C9-C10)   | 0.01390                  | 0.01721 | 24.55           | 4.14  | 0.66             | 0.73  | 0.114         | 0.049 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C9-C11)   | 0.01345                  | 0.01630 | 11.02           | 16.38 | 1.06             | 0.42  | 0.097         | 0.074 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C13-H13A) | 0.00738                  | 0.00936 | 2.14            | 0.85  | 1.44             | 1.03  | 0.050         | 0.027 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C13-H13B) | 0.01092                  | 0.01295 | 6.17            | 6.35  | 1.21             | 0.62  | 0.077         | 0.056 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C13-H13C) | 0.01091                  | 0.01295 | 22.57           | 11.12 | 0.62             | 0.40  | 0.106         | 0.060 |
| $\sigma^*$ (C11-H11A) | 0.00714                | 0.00907 | 3.81                  | 1.04                     | 3.13    | 2.57            | 0.098 | 0.046            |       |               |       |
| $\sigma^*$ (C11-H11B) | 0.00673                | 0.01126 | 62.94                 | 8.30                     | 0.94    | 1.64            | 0.218 | 0.104            |       |               |       |
| $\sigma$ (C1-O1)      | 1.99380                | 1.99378 | $\sigma^*$ (N1-C1)    | 0.07975                  | 0.10506 | 10.90           | 2.12  | 1.27             | 0.88  | 0.107         | 0.039 |
| $\pi$ (C1-O1)         | 1.98884                | 1.98122 | $\pi^*$ (C2-C9)       | 0.10251                  | 0.02589 | 9.95            | -     | 0.26             | -     | 0.047         | -     |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C9-C11)   | 0.01345                  | 0.01630 | -               | 1.41  | -                | 0.02  | -             | 0.005 |
| LP(1) N1              | 1.71446                | 1.63174 | $\pi^*$ (C4-C5)       | 0.34193                  | 0.35883 | 38.61           | 32.92 | 0.57             | 0.30  | 0.134         | 0.088 |
|                       |                        |         | $\pi^*$ (C1-O1)       | 0.18467                  | 0.25473 | 55.01           | 54.13 | 0.61             | 0.21  | 0.168         | 0.099 |
|                       |                        |         | $\pi^*$ (C12-O2)      | 0.24781                  | 0.32855 | 66.15           | 52.40 | 0.58             | 0.27  | 0.177         | 0.107 |
|                       |                        |         | $\sigma^*$ (C9-C10)   | 0.01390                  | 0.01721 | 0.87            | -     | 0.03             | -     | 0.005         | -     |

Tablo 6.25. (4c) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri.

| (4c)<br>Verici (i) | Elektron sayısı (ED/e) |         | Alıcı (j)            | Elektron sayısı (ED (e)) |         | E(2) (kcal/mol)    |         | E(j)-E(i) (a.u.) |       | F(i,j) (a.u.) |       |      |       |       |
|--------------------|------------------------|---------|----------------------|--------------------------|---------|--------------------|---------|------------------|-------|---------------|-------|------|-------|-------|
|                    | HF                     | B3LYP   |                      | HF                       | B3LYP   | HF                 | B3LYP   | HF               | B3LYP | HF            | B3LYP |      |       |       |
| $\sigma$ (N1-C1)   | 1.98830                | 1.98856 | $\sigma^*$ (C2-C9)   | 0.02399                  | 0.02536 | 1.74               | 1.49    | 2.00             | 0.83  | 0.053         | 0.032 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4)   | 0.02070                  | 0.02548 | 1.50               | 6.70    | 1.83             | 1.27  | 0.047         | 0.083 |      |       |       |
| $\sigma$ (N1-C4)   | 1.98595                | 1.98552 | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.06067                  | 0.07223 | 1.10               | 2.10    | 6.20             | 5.06  | 0.075         | 0.093 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C5-C6)   | 0.01317                  | 0.01392 | 1.13               | 0.70    | 1.91             | 1.38  | 0.041         | 0.028 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8)   | 0.02239                  | 0.02436 | 2.80               | 1.13    | 1.93             | 1.39  | 0.066         | 0.035 |      |       |       |
| $\sigma$ (C1-O1)   | 1.99422                | 1.99412 | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00878                  | 0.01038 | 1.39               | 1.12    | 5.75             | 4.71  | 0.080         | 0.065 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C13-H)   | 0.00914                  | 0.01098 | 1.04               | 3.20    | 2.15             | 1.64  | 0.042         | 0.065 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C2-C3)   | 0.02871                  | 0.03152 | 0.69               | 55.16   | 2.12             | 1.21  | 0.034         | 0.232 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C8-H)    | 0.01152                  | 0.01504 | 0.96               | 103.61  | 2.16             | 1.11  | 0.041         | 0.304 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.06067                  | 0.07223 | 22.50              | 19.78   | 6.53             | 5.32  | 0.347         | 0.295 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00878                  | 0.01038 | 2.04               | 1.37    | 6.10             | 4.97  | 0.100         | 0.074 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (O1-C1)      | 0.23587                  | 0.31337 | 6.96               | 5.76    | 5.32             | 4.30  | 0.182         | 0.153 |      |       |       |
| $\pi$ (C1-O1)      | 1.98934                | 1.98049 | $\pi^*$ (C2-C9)      | 0.09436                  | 0.14629 | 2.02               | 844.01  | 0.78             | 0.37  | 0.036         | 0.518 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.06158                  | 0.07744 | 1.97               | 1.02    | 4.63             | 3.75  | 0.086         | 0.056 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-H)    | 0.01451                  | 0.01881 | 4.26               | 3.02    | 4.70             | 3.78  | 0.126         | 0.095 |      |       |       |
| $\sigma$ (C2-C9)   | 1.97577                | 1.97608 | $\sigma^*$ (C9-C14)  | 0.01977                  | 0.02455 | 3.71               | 28.36   | 1.65             | 1.00  | 0.070         | 0.150 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C9-C10)  | 0.01995                  | 0.02424 | 3.45               | 2.22    | 1.66             | 1.15  | 0.068         | 0.045 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C13-C14) | 0.01072                  | 0.01431 | 0.65               | 1.32    | 2.03             | 1.13  | 0.032         | 0.035 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C10-C11) | 0.01167                  | 0.01527 | 0.50               | 1.19    | 1.62             | 1.10  | 0.026         | 0.032 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8)   | 0.02239                  | 0.02436 | 0.69               | 1.19    | 1.89             | 0.77  | 0.032         | 0.030 |      |       |       |
| $\pi$ (C2-C9)      | 1.85768                | 1.80555 | $\sigma^*$ (C2-C3)   | 0.02871                  | 0.03152 | 8.47               | 50.74   | 1.72             | 0.88  | 0.108         | 0.189 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (C2-C9)      | 0.09436                  | 0.14629 | 0.92               | 54.67   | 0.62             | 0.29  | 0.022         | 0.114 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C14-H)   | 0.01124                  | 0.01545 | 1.13               | 0.84    | 1.09             | 0.98  | 0.032         | 0.027 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C14-H)   | 0.01179                  | 0.01488 | 2.66               | 1.73    | 1.12             | 0.72  | 0.050         | 0.033 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C10-C11) | 0.01167                  | 0.01527 | 2.76               | 2.24    | 0.99             | 0.63  | 0.048         | 0.035 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C10-H)   | 0.01403                  | 0.01751 | 2.90               | 2.44    | 1.00             | 0.66  | 0.050         | 0.037 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (C3-C8)      | 0.35187                  | 0.37727 | 18.57              | 14.35   | 0.55             | 0.30  | 0.095         | 0.061 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\pi^*$ (O1-C1)      | 0.23587                  | 0.31337 | 3.47               | 2.00    | 4.28             | 3.50  | 0.111         | 0.077 |      |       |       |
|                    |                        |         | LP(1) N1             | 1.73946                  | 1.66781 | $\pi^*$ (O1-C1)    | 0.23587 | 0.31337          | 11.63 | 4.34          | 4.30  | 3.50 | 0.201 | 0.111 |
|                    |                        |         | LP(1) O1             | 1.97899                  | 1.97851 | $\sigma^*$ (N1-C1) | 0.06158 | 0.07744          | 0.59  | -             | 5.04  | -    | 0.049 | -     |
| LP(2) O1           | 1.88603                | 1.85843 | $\sigma^*$ (N1-C4)   | 0.02070                  | 0.02548 | -                  | 0.83    | -                | 1.15  | -             | 0.028 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C13-C14) | 0.01072                  | 0.01431 | 0.83               | 1.11    | 1.45             | 0.63  | 0.032         | 0.024 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)   | 0.06067                  | 0.07223 | 9.82               | 4.42    | 5.55             | 4.50  | 0.211         | 0.128 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)   | 0.06158                  | 0.07744 | 8.73               | 4.47    | 4.53             | 3.64  | 0.180         | 0.116 |      |       |       |
|                    |                        |         | $\sigma^*$ (O1-C1)   | 0.00878                  | 0.01038 | 3.30               | 1.67    | 5.12             | 4.14  | 0.119         | 0.077 |      |       |       |

Tablo 6.26. (5) molekülü için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri.

| (5)<br>Verici (i) | Elektron sayısı (ED/e) |         | Alıcı (j)             | Elektron sayısı (ED (e)) |         | E(2) (kcal/mol) |       | E(j)-E(i) (a.u.) |       | F(i,j) (a.u.) |       |
|-------------------|------------------------|---------|-----------------------|--------------------------|---------|-----------------|-------|------------------|-------|---------------|-------|
|                   | HF                     | B3LYP   |                       | HF                       | B3LYP   | HF              | B3LYP | HF               | B3LYP | HF            | B3LYP |
| $\sigma$ (N1-C1)  | 1.98845                | 1.98841 | $\sigma^*$ (C4-C5)    | 0.02025                  | 0.02180 | 3.98            | 3.42  | 1.95             | 1.40  | 0.079         | 0.062 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4)    | 0.02144                  | 0.02743 | 1.88            | 1.41  | 1.78             | 1.24  | 0.052         | 0.037 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C1-O1)    | 0.00797                  | 0.00953 | 1.76            | 1.09  | 2.06             | 1.44  | 0.054         | 0.035 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (N1-H1)    | 0.01554                  | 0.02066 | 0.86            | -     | 1.75             | -     | 0.035         | -     |
| $\sigma$ (N1-C4)  | 1.98550                | 1.98481 | $\sigma^*$ (C4-C5)    | 0.02025                  | 0.02180 | 2.49            | 1.70  | 1.91             | 1.38  | 0.062         | 0.043 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C5-C6)    | 0.01302                  | 0.01387 | 1.08            | 0.97  | 1.90             | 1.37  | 0.040         | 0.033 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C4)    | 0.02513                  | 0.02871 | 1.39            | 1.07  | 1.90             | 1.37  | 0.046         | 0.034 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C3-C8)    | 0.02124                  | 0.02262 | 3.06            | 2.57  | 1.93             | 1.40  | 0.069         | 0.054 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)    | 0.06183                  | 0.07618 | 1.16            | 0.83  | 1.78             | 1.24  | 0.041         | 0.029 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C1-O1)    | 0.00797                  | 0.00953 | 3.93            | 3.59  | 2.02             | 1.42  | 0.080         | 0.064 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (N1-H1)    | 0.01554                  | 0.02066 | 1.09            | 0.55  | 1.71             | 1.18  | 0.038         | 0.023 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C4)    | 0.02144                  | 0.02743 | 1.30            | 1.07  | 2.14             | 1.50  | 0.047         | 0.036 |
| $\sigma$ (C1-O1)  | 1.99477                | 1.99447 | $\sigma^*$ (C1-C2)    | 0.09129                  | 0.11891 | 1.40            | 0.96  | 2.00             | 1.39  | 0.048         | 0.034 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)    | 0.06183                  | 0.07618 | 1.43            | 0.93  | 2.17             | 1.52  | 0.051         | 0.034 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C2-O3)    | 0.05086                  | 0.07129 | 1.44            | 1.32  | 1.13             | 0.67  | 0.036         | 0.027 |
| $\pi$ (C1-O1)     | 1.99157                | 1.98720 | $\sigma^*$ (C2-O2)    | 0.04030                  | 0.05537 | 1.59            | 1.51  | 1.14             | 0.68  | 0.038         | 0.029 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C2-O2)    | 0.04030                  | 0.05537 | 1.59            | 1.51  | 1.14             | 0.68  | 0.038         | 0.029 |
| LP(1) N1          | 1.74063                | 1.66610 | $\pi^*$ (C4-C5)       | 0.36090                  | 1.38066 | 47.92           | 35.83 | 0.55             | 0.30  | 0.149         | 0.093 |
|                   |                        |         | $\pi^*$ (C1-O1)       | 0.18380                  | 0.25243 | 81.84           | 56.30 | 0.59             | 0.29  | 0.201         | 0.116 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C11-H11B) | 0.02251                  | 0.01520 | 1.71            | -     | 1.15             | -     | 0.042         | -     |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C9-H9B)   | 0.01796                  | 0.02185 | 1.87            | -     | 1.22             | -     | 0.045         | -     |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C10-H10A) | 0.00839                  | 0.01132 | 4.97            | -     | 3.39             | -     | 0.124         | -     |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C10-H10B) | 0.01220                  | 0.01586 | 9.23            | -     | 6.30             | -     | 0.230         | -     |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C1-C2)    | 0.09129                  | 0.11891 | 2.61            | 2.28  | 1.50             | 1.00  | 0.057         | 0.044 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)    | 0.06183                  | 0.07618 | 1.77            | 1.69  | 1.67             | 1.13  | 0.049         | 0.040 |
| LP(1) O1          | 1.97941                | 1.97820 | $\sigma^*$ (C1-C2)    | 0.09129                  | 0.11891 | 30.10           | 22.67 | 1.00             | 0.57  | 0.156         | 0.102 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (N1-C1)    | 0.06183                  | 0.07618 | 1.77            | 1.69  | 1.67             | 1.13  | 0.049         | 0.040 |
| LP(2) O1          | 1.88315                | 1.85156 | $\sigma^*$ (C1-C2)    | 0.09129                  | 0.11891 | 30.10           | 22.67 | 1.00             | 0.57  | 0.156         | 0.102 |
|                   |                        |         | $\sigma^*$ (C1-O1)    | 0.00797                  | 0.00953 | 36.53           | 26.05 | 1.17             | 0.70  | 0.187         | 0.123 |

Tablo 6.27. (2a) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

| (2a)    |          | HF/6-311++G(d,p) |       |       |       |      |                    | B3LYP/6-311++G(d,p) |       |       |      |                    |  |
|---------|----------|------------------|-------|-------|-------|------|--------------------|---------------------|-------|-------|------|--------------------|--|
| Bağ     | Tür      | Atom             | %     | %s    | %p    | %d   | H.O.               | %                   | %s    | %p    | %d   | H.O.               |  |
| C1=O1   | $\sigma$ | C1               | 35.13 | 33.84 | 65.93 | 0.23 | sp <sup>1.95</sup> | 35.65               | 33.23 | 66.61 | 0.15 | sp <sup>2</sup>    |  |
|         |          | O1               | 64.87 | 43.27 | 56.57 | 0.16 | sp <sup>1.31</sup> | 64.35               | 39.83 | 60.05 | 0.12 | sp <sup>1.51</sup> |  |
|         | $\pi$    | C1               | 23.82 | 0.00  | 99.15 | 0.85 | p                  | 26.98               | 0.00  | 99.57 | 0.43 | p                  |  |
|         |          | O1               | 76.18 | 0.00  | 99.85 | 0.15 | p                  | 73.02               | 0.00  | 99.90 | 0.10 | p                  |  |
| C1-N1   | $\sigma$ | C1               | 36.54 | 29.82 | 69.97 | 0.21 | sp <sup>2.35</sup> | 37.13               | 29.35 | 70.53 | 0.12 | sp <sup>2.40</sup> |  |
|         |          | N1               | 63.46 | 34.87 | 65.04 | 0.08 | sp <sup>1.87</sup> | 62.87               | 34.67 | 65.28 | 0.05 | sp <sup>1.88</sup> |  |
| C1-C2   | $\sigma$ | C1               | 48.42 | 36.06 | 63.83 | 0.11 | sp <sup>1.77</sup> | 48.76               | 37.18 | 62.78 | 0.05 | sp <sup>1.69</sup> |  |
|         |          | C2               | 51.58 | 28.66 | 71.22 | 0.12 | sp <sup>2.49</sup> | 51.24               | 29.10 | 70.84 | 0.06 | sp <sup>2.43</sup> |  |
| C2-C3   | $\sigma$ | C2               | 49.52 | 31.84 | 68.07 | 0.09 | sp <sup>2.14</sup> | 49.58               | 32.35 | 67.61 | 0.05 | sp <sup>2.09</sup> |  |
|         |          | C3               | 50.48 | 31.48 | 68.45 | 0.07 | sp <sup>2.17</sup> | 50.42               | 32.17 | 67.79 | 0.03 | sp <sup>2.11</sup> |  |
| C2=C9   | $\sigma$ | C2               | 50.64 | 39.25 | 60.67 | 0.08 | sp <sup>1.55</sup> | 50.55               | 38.34 | 61.62 | 0.05 | sp <sup>1.61</sup> |  |
|         |          | C9               | 49.36 | 39.30 | 60.62 | 0.08 | sp <sup>1.54</sup> | 49.45               | 38.41 | 61.55 | 0.05 | sp <sup>1.60</sup> |  |
|         | $\pi$    | C2               | 59.23 | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  | 56.80               | 0.00  | 99.99 | 0.01 | p                  |  |
|         |          | C9               | 40.77 | 0.00  | 99.85 | 0.15 | p                  | 43.20               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |  |
| C3-C4   | $\sigma$ | C3               | 49.85 | 30.71 | 69.19 | 0.10 | sp <sup>2.25</sup> | 49.81               | 30.23 | 69.72 | 0.05 | sp <sup>2.31</sup> |  |
|         |          | C4               | 50.15 | 34.21 | 65.71 | 0.08 | sp <sup>1.92</sup> | 50.19               | 34.01 | 65.95 | 0.04 | sp <sup>1.94</sup> |  |
| C3=C8   | $\sigma$ | C3               | 51.67 | 37.72 | 62.22 | 0.07 | sp <sup>1.65</sup> | 51.63               | 37.52 | 62.45 | 0.03 | sp <sup>1.66</sup> |  |
|         |          | C8               | 48.33 | 35.37 | 64.55 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup> | 48.37               | 35.24 | 64.72 | 0.04 | sp <sup>1.84</sup> |  |
|         | $\pi$    | C3               | 52.45 | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  | 51.68               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |  |
|         |          | C8               | 47.55 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 48.32               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |  |
| C4-N1   | $\sigma$ | C4               | 38.12 | 26.21 | 73.61 | 0.18 | sp <sup>2.81</sup> | 38.43               | 26.34 | 73.56 | 0.11 | sp <sup>2.79</sup> |  |
|         |          | N1               | 61.88 | 35.89 | 64.04 | 0.07 | sp <sup>1.78</sup> | 61.57               | 36.19 | 63.77 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |  |
| C4=C5   | $\sigma$ | C4               | 51.59 | 39.32 | 60.62 | 0.06 | sp <sup>1.54</sup> | 51.59               | 39.42 | 60.55 | 0.03 | sp <sup>1.54</sup> |  |
|         |          | C5               | 48.41 | 34.74 | 65.17 | 0.09 | sp <sup>1.88</sup> | 48.41               | 34.67 | 65.29 | 0.05 | sp <sup>1.88</sup> |  |
|         | $\pi$    | C4               | 46.61 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  | 48.28               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |  |
|         |          | C5               | 53.39 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 51.72               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |  |
| C5-C6   | $\sigma$ | C5               | 50.83 | 36.14 | 63.78 | 0.08 | sp <sup>1.76</sup> | 50.78               | 36.23 | 63.73 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |  |
|         |          | C6               | 50.83 | 35.27 | 64.65 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup> | 49.22               | 35.37 | 64.58 | 0.04 | sp <sup>1.83</sup> |  |
| C6=C7   | $\sigma$ | C6               | 50.08 | 36.22 | 63.70 | 0.08 | sp <sup>1.76</sup> | 50.07               | 36.16 | 63.80 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |  |
|         |          | C7               | 49.92 | 35.89 | 64.03 | 0.08 | sp <sup>1.78</sup> | 49.93               | 35.84 | 64.12 | 0.04 | sp <sup>1.79</sup> |  |
|         | $\pi$    | C6               | 47.93 | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  | 48.99               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |  |
|         |          | C7               | 52.07 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 51.01               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |  |
| C7-C8   | $\sigma$ | C7               | 49.39 | 35.36 | 64.55 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup> | 49.45               | 35.59 | 64.37 | 0.04 | sp <sup>1.81</sup> |  |
|         |          | C8               | 50.61 | 36.16 | 63.76 | 0.08 | sp <sup>1.76</sup> | 50.55               | 36.22 | 63.74 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |  |
| C9-C10  | $\sigma$ | C9               | 49.48 | 35.11 | 64.79 | 0.10 | sp <sup>1.85</sup> | 49.27               | 35.85 | 64.10 | 0.05 | sp <sup>1.79</sup> |  |
|         |          | C10              | 50.52 | 36.30 | 63.64 | 0.07 | sp <sup>1.75</sup> | 50.73               | 37.78 | 62.19 | 0.03 | sp <sup>1.65</sup> |  |
| C10-N2  | $\sigma$ | C10              | 38.14 | 27.07 | 72.76 | 0.17 | sp <sup>2.69</sup> | 38.43               | 26.48 | 73.41 | 0.10 | sp <sup>2.77</sup> |  |
|         |          | N2               | 61.86 | 34.23 | 65.70 | 0.08 | sp <sup>1.92</sup> | 61.57               | 33.42 | 66.54 | 0.05 | sp <sup>1.99</sup> |  |
| C10-C11 | $\sigma$ | C10              | 51.54 | 36.55 | 63.37 | 0.08 | sp <sup>1.73</sup> | 51.56               | 35.67 | 64.29 | 0.04 | sp <sup>1.80</sup> |  |
|         |          | C11              | 48.46 | 34.02 | 65.89 | 0.10 | sp <sup>1.94</sup> | 48.44               | 33.30 | 66.65 | 0.05 | sp <sup>2</sup>    |  |
|         | $\pi$    | C10              | 52.58 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 51.97               | 0.00  | 99.97 | 0.03 | p                  |  |
|         |          | C11              | 47.42 | 0.00  | 99.87 | 0.13 | p                  | 48.03               | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  |  |
| C11-C12 | $\sigma$ | C11              | 50.26 | 34.13 | 65.78 | 0.09 | sp <sup>1.93</sup> | 50.10               | 34.58 | 65.37 | 0.05 | sp <sup>1.89</sup> |  |
|         |          | C12              | 49.74 | 33.81 | 66.11 | 0.09 | sp <sup>1.96</sup> | 49.90               | 34.50 | 65.46 | 0.05 | sp <sup>1.90</sup> |  |
| C12-C13 | $\sigma$ | C12              | 49.60 | 33.77 | 66.13 | 0.10 | sp <sup>1.96</sup> | 49.65               | 33.17 | 66.77 | 0.05 | sp <sup>2.01</sup> |  |
|         |          | C13              | 50.40 | 38.78 | 61.13 | 0.08 | sp <sup>1.58</sup> | 50.35               | 38.29 | 61.67 | 0.04 | sp <sup>1.61</sup> |  |
|         | $\pi$    | C12              | 54.91 | 0.00  | 99.88 | 0.12 | p                  | 53.11               | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  |  |
|         |          | C13              | 45.09 | 0.00  | 99.87 | 0.13 | p                  | 46.89               | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  |  |
| C13-N2  | $\sigma$ | C13              | 36.91 | 28.25 | 71.55 | 0.20 | sp <sup>2.53</sup> | 37.31               | 28.35 | 71.53 | 0.12 | sp <sup>2.52</sup> |  |
|         |          | N2               | 63.09 | 35.25 | 64.67 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup> | 62.69               | 35.41 | 64.54 | 0.05 | sp <sup>1.82</sup> |  |
| N1-H1   | $\sigma$ | N1               | 70.83 | 29.10 | 70.84 | 0.06 | sp <sup>2.43</sup> | 70.99               | 29.01 | 70.95 | 0.04 | sp <sup>2.45</sup> |  |
|         |          | H1               | 29.17 | 99.90 | 0.10  |      | s                  | 29.01               | 99.93 | 0.07  | s    |                    |  |
| N2-H2   | $\sigma$ | N2               | 73.92 | 30.41 | 69.53 | 0.06 | sp <sup>2.29</sup> | 74.61               | 31.09 | 68.88 | 0.03 | sp <sup>2.22</sup> |  |
|         |          | H2               | 26.08 | 99.87 | 0.13  |      | s                  | 25.39               | 99.91 | 0.09  | s    |                    |  |

Tablo 6.28. (2b) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

| (2b)    |          | HF/6-311++G(d,p) |       |       |       |      | B3LYP/6-311++G(d,p) |       |       |       |      |                    |
|---------|----------|------------------|-------|-------|-------|------|---------------------|-------|-------|-------|------|--------------------|
| Bağ     | Tür      | Atom             | %     | %s    | %p    | %d   | H.O.                | %     | %s    | %p    | %d   | H.O.               |
| C1=O1   | $\sigma$ | C1               | 35.27 | 34.36 | 65.42 | 0.22 | sp <sup>1.90</sup>  | 35.83 | 33.89 | 65.97 | 0.15 | sp <sup>1.95</sup> |
|         |          | O1               | 64.73 | 43.81 | 56.03 | 0.17 | sp <sup>1.28</sup>  | 64.17 | 40.50 | 59.37 | 0.13 | sp <sup>1.47</sup> |
|         | $\pi$    | C1               | 26.09 | 0.00  | 99.18 | 0.82 | p                   | 29.44 | 0.00  | 99.60 | 0.40 | p                  |
|         |          | O1               | 73.91 | 0.00  | 99.84 | 0.16 | p                   | 70.56 | 0.00  | 99.89 | 0.11 | p                  |
| C1-N1   | $\sigma$ | C1               | 36.44 | 29.87 | 69.91 | 0.22 | sp <sup>2.34</sup>  | 36.99 | 29.43 | 70.45 | 0.12 | sp <sup>2.39</sup> |
|         |          | N1               | 63.56 | 34.62 | 65.30 | 0.08 | sp <sup>1.89</sup>  | 63.01 | 34.43 | 65.52 | 0.05 | sp <sup>1.90</sup> |
| C1-C2   | $\sigma$ | C1               | 47.99 | 35.49 | 64.39 | 0.12 | sp <sup>1.81</sup>  | 48.35 | 36.46 | 63.49 | 0.05 | sp <sup>1.74</sup> |
|         |          | C2               | 52.01 | 28.46 | 71.42 | 0.12 | sp <sup>2.51</sup>  | 51.65 | 28.80 | 71.14 | 0.06 | sp <sup>2.47</sup> |
| C2-C3   | $\sigma$ | C2               | 49.52 | 31.60 | 68.31 | 0.09 | sp <sup>2.16</sup>  | 49.59 | 32.22 | 67.73 | 0.05 | sp <sup>2.10</sup> |
|         |          | C3               | 50.48 | 31.34 | 68.58 | 0.07 | sp <sup>2.19</sup>  | 50.41 | 32.06 | 67.90 | 0.03 | sp <sup>2.12</sup> |
| C2=C9   | $\sigma$ | C2               | 50.47 | 39.71 | 60.21 | 0.08 | sp <sup>1.52</sup>  | 50.38 | 38.79 | 61.17 | 0.04 | sp <sup>1.58</sup> |
|         |          | C9               | 49.53 | 39.67 | 60.25 | 0.08 | sp <sup>1.52</sup>  | 49.62 | 38.85 | 61.10 | 0.04 | sp <sup>1.57</sup> |
|         | $\pi$    | C2               | 56.47 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                   | 54.89 | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|         |          | C9               | 43.53 | 0.00  | 99.85 | 0.15 | p                   | 45.11 | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
| C3-C4   | $\sigma$ | C3               | 49.91 | 30.80 | 69.10 | 0.10 | sp <sup>2.24</sup>  | 49.85 | 30.28 | 69.67 | 0.05 | sp <sup>2.30</sup> |
|         |          | C4               | 50.09 | 34.13 | 65.78 | 0.08 | sp <sup>1.93</sup>  | 50.15 | 33.93 | 66.03 | 0.04 | sp <sup>1.95</sup> |
| C3=C8   | $\sigma$ | C3               | 51.66 | 37.76 | 62.18 | 0.07 | sp <sup>1.65</sup>  | 51.62 | 37.58 | 62.39 | 0.03 | sp <sup>1.66</sup> |
|         |          | C8               | 48.34 | 35.39 | 64.53 | 0.08 | sp <sup>1.82</sup>  | 48.38 | 35.26 | 64.70 | 0.04 | sp <sup>1.83</sup> |
|         | $\pi$    | C3               | 53.27 | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                   | 52.19 | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|         |          | C8               | 46.73 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                   | 47.81 | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
| C4-N1   | $\sigma$ | C4               | 38.32 | 26.41 | 73.41 | 0.18 | sp <sup>2.78</sup>  | 38.63 | 26.52 | 73.37 | 0.10 | sp <sup>2.77</sup> |
|         |          | N1               | 61.68 | 35.98 | 63.95 | 0.07 | sp <sup>1.78</sup>  | 61.37 | 36.29 | 63.67 | 0.04 | sp <sup>1.75</sup> |
| C4=C5   | $\sigma$ | C4               | 51.58 | 39.19 | 60.74 | 0.06 | sp <sup>1.55</sup>  | 51.58 | 39.31 | 60.66 | 0.03 | sp <sup>1.54</sup> |
|         |          | C5               | 48.42 | 34.73 | 65.18 | 0.09 | sp <sup>1.88</sup>  | 48.42 | 34.68 | 65.27 | 0.05 | sp <sup>1.88</sup> |
|         | $\pi$    | C4               | 45.82 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                   | 47.72 | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|         |          | C5               | 54.18 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                   | 52.28 | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
| C5-C6   | $\sigma$ | C1               | 50.79 | 36.12 | 63.80 | 0.08 | sp <sup>1.77</sup>  | 50.74 | 36.18 | 63.78 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |
|         |          | C6               | 49.21 | 35.32 | 64.60 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup>  | 49.26 | 35.41 | 64.54 | 0.04 | sp <sup>1.82</sup> |
| C5-H5   | $\sigma$ | C5               | 59.91 | 29.15 | 70.77 | 0.08 | sp <sup>2.43</sup>  | 60.56 | 29.14 | 70.82 | 0.04 | sp <sup>2.43</sup> |
|         |          | H5               | 40.09 | 99.92 | 0.08  |      | s                   | 39.44 | 99.95 | 0.05  |      | s                  |
| C6=C7   | $\sigma$ | C6               | 50.08 | 36.22 | 63.69 | 0.08 | sp <sup>1.76</sup>  | 50.07 | 36.17 | 63.79 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |
|         |          | C7               | 49.92 | 35.84 | 64.07 | 0.09 | sp <sup>1.79</sup>  | 49.93 | 35.81 | 64.15 | 0.04 | sp <sup>1.79</sup> |
|         | $\pi$    | C6               | 47.27 | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                   | 48.53 | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
|         |          | C7               | 52.73 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                   | 51.47 | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
| C7-C8   | $\sigma$ | C7               | 49.36 | 35.33 | 64.59 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup>  | 49.44 | 35.54 | 64.41 | 0.04 | sp <sup>1.81</sup> |
|         |          | C8               | 50.64 | 36.11 | 63.81 | 0.08 | sp <sup>1.77</sup>  | 50.56 | 36.22 | 63.74 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |
| C9-C10  | $\sigma$ | C9               | 49.15 | 35.05 | 64.87 | 0.08 | sp <sup>1.85</sup>  | 49.24 | 35.94 | 64.02 | 0.04 | sp <sup>1.78</sup> |
|         |          | C10              | 50.85 | 36.07 | 63.85 | 0.07 | sp <sup>1.77</sup>  | 50.76 | 37.68 | 62.29 | 0.03 | sp <sup>1.65</sup> |
| C10-S1  | $\sigma$ | C10              | 54.26 | 26.13 | 73.60 | 0.26 | sp <sup>2.82</sup>  | 53.17 | 25.03 | 74.81 | 0.16 | sp <sup>2.99</sup> |
|         |          | S1               | 45.74 | 19.71 | 79.44 | 0.85 | sp <sup>4.03</sup>  | 46.83 | 17.96 | 81.43 | 0.61 | sp <sup>4.53</sup> |
| C10-C11 | $\sigma$ | C10              | 50.96 | 37.71 | 62.26 | 0.03 | sp <sup>1.65</sup>  | 51.06 | 37.22 | 62.74 | 0.04 | sp <sup>1.69</sup> |
|         |          | C11              | 49.04 | 35.90 | 63.89 | 0.20 | sp <sup>1.78</sup>  | 48.94 | 34.95 | 65.01 | 0.04 | sp <sup>1.86</sup> |
|         | $\pi$    | C10              | 54.75 | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                   | 54.68 | 0.00  | 99.97 | 0.03 | p                  |
|         |          | C11              | 45.25 | 0.00  | 99.85 | 0.15 | p                   | 45.32 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  |
| C11-C12 | $\sigma$ | C11              | 50.27 | 33.81 | 66.05 | 0.14 | sp <sup>1.95</sup>  | 50.13 | 34.64 | 65.32 | 0.04 | sp <sup>1.89</sup> |
|         |          | C12              | 49.73 | 33.16 | 66.68 | 0.15 | sp <sup>2.01</sup>  | 49.87 | 34.10 | 65.85 | 0.05 | sp <sup>1.93</sup> |
| C12-C13 | $\sigma$ | C12              | 49.83 | 39.88 | 59.96 | 0.17 | sp <sup>1.50</sup>  | 49.82 | 39.81 | 60.15 | 0.04 | sp <sup>1.51</sup> |
|         |          | C13              | 50.17 | 35.78 | 64.06 | 0.16 | sp <sup>1.79</sup>  | 50.18 | 34.96 | 64.99 | 0.04 | sp <sup>1.86</sup> |
|         | $\pi$    | C12              | 49.84 | 0.00  | 99.90 | 0.10 | p                   | 48.48 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  |
|         |          | C13              | 50.16 | 0.00  | 99.88 | 0.12 | p                   | 51.52 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  |
| C13-S1  | $\sigma$ | C13              | 53.36 | 27.21 | 72.15 | 0.65 | sp <sup>2.65</sup>  | 52.45 | 26.98 | 72.80 | 0.22 | sp <sup>2.70</sup> |
|         |          | S1               | 46.64 | 18.99 | 80.39 | 0.62 | sp <sup>4.23</sup>  | 47.55 | 17.47 | 81.90 | 0.63 | sp <sup>4.69</sup> |
| N1-H1   | $\sigma$ | N1               | 70.82 | 29.26 | 70.67 | 0.06 | sp <sup>2.41</sup>  | 71.09 | 29.11 | 70.85 | 0.04 | sp <sup>2.43</sup> |
|         |          | H1               | 29.18 | 99.90 | 0.10  |      | s                   | 28.91 | 99.93 | 0.07  |      | s                  |

Tablo 6.29. (3a) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

| (3a)<br>Bağ | Tür      | Atom | HF/6-311++G(d,p) |       |       |      |                    | B3LYP/6-311++G(d,p) |       |       |      |                    |
|-------------|----------|------|------------------|-------|-------|------|--------------------|---------------------|-------|-------|------|--------------------|
|             |          |      | %                | %s    | %p    | %d   | H.O.               | %                   | %s    | %p    | %d   | H.O.               |
| C1=O1       | $\sigma$ | C1   | 34.91            | 34.05 | 65.73 | 0.22 | sp <sup>1.93</sup> | 35.42               | 33.63 | 66.23 | 0.15 | sp <sup>1.97</sup> |
|             |          | O1   | 65.09            | 44.10 | 55.74 | 0.16 | sp <sup>1.26</sup> | 64.58               | 40.96 | 58.92 | 0.12 | sp <sup>1.44</sup> |
|             | $\pi$    | C1   | 23.95            | 0.00  | 99.14 | 0.86 | p                  | 27.51               | 0.00  | 99.58 | 0.42 | p                  |
| C1-N1       | $\sigma$ | O1   | 76.05            | 0.00  | 99.85 | 0.15 | p                  | 72.49               | 0.00  | 99.90 | 0.10 | p                  |
|             |          | C1   | 36.35            | 30.10 | 69.69 | 0.21 | sp <sup>2.32</sup> | 36.94               | 29.71 | 70.18 | 0.11 | sp <sup>2.36</sup> |
| C1-C2       | $\sigma$ | N1   | 63.65            | 34.91 | 65.01 | 0.08 | sp <sup>1.86</sup> | 63.06               | 34.71 | 65.24 | 0.05 | sp <sup>1.88</sup> |
|             |          | C1   | 48.58            | 35.58 | 64.30 | 0.12 | sp <sup>1.81</sup> | 48.89               | 36.44 | 63.52 | 0.04 | sp <sup>1.74</sup> |
| C2=C9       | $\sigma$ | C2   | 51.42            | 26.87 | 73.00 | 0.13 | sp <sup>2.72</sup> | 51.11               | 27.06 | 72.88 | 0.06 | sp <sup>2.69</sup> |
|             |          | C9   | 50.52            | 39.58 | 60.35 | 0.08 | sp <sup>1.52</sup> | 50.45               | 38.83 | 61.13 | 0.04 | sp <sup>1.57</sup> |
|             | $\pi$    | C2   | 49.48            | 39.51 | 60.42 | 0.08 | sp <sup>1.53</sup> | 49.55               | 38.94 | 61.02 | 0.04 | sp <sup>1.57</sup> |
| C2-C3       | $\sigma$ | C2   | 56.75            | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 55.13               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|             |          | C9   | 43.25            | 0.00  | 99.85 | 0.15 | p                  | 44.87               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
|             | $\pi$    | C2   | 49.95            | 33.37 | 66.55 | 0.08 | sp <sup>1.99</sup> | 49.91               | 33.96 | 66.00 | 0.04 | sp <sup>1.94</sup> |
| C3-C4       | $\sigma$ | C3   | 50.05            | 31.17 | 68.75 | 0.08 | sp <sup>2.21</sup> | 50.09               | 31.94 | 68.02 | 0.04 | sp <sup>2.13</sup> |
|             |          | C4   | 49.64            | 30.70 | 69.19 | 0.11 | sp <sup>2.25</sup> | 49.60               | 30.16 | 69.78 | 0.06 | sp <sup>2.31</sup> |
| C3=C8       | $\sigma$ | C4   | 50.36            | 34.37 | 65.55 | 0.08 | sp <sup>1.91</sup> | 50.40               | 34.16 | 65.80 | 0.04 | sp <sup>1.93</sup> |
|             |          | C3   | 51.63            | 37.96 | 61.96 | 0.07 | sp <sup>1.63</sup> | 51.56               | 37.77 | 62.19 | 0.04 | sp <sup>1.65</sup> |
|             | $\pi$    | C8   | 48.37            | 34.98 | 64.94 | 0.08 | sp <sup>1.86</sup> | 48.44               | 34.80 | 65.16 | 0.04 | sp <sup>1.87</sup> |
| C4-N1       | $\sigma$ | C3   | 54.99            | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  | 53.49               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|             |          | C8   | 45.01            | 0.00  | 99.90 | 0.10 | p                  | 46.51               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
|             | $\pi$    | C4   | 38.07            | 26.16 | 73.65 | 0.19 | sp <sup>2.82</sup> | 38.43               | 26.30 | 73.59 | 0.10 | sp <sup>2.80</sup> |
| C4=C5       | $\sigma$ | N1   | 61.93            | 35.77 | 64.16 | 0.07 | sp <sup>1.79</sup> | 61.57               | 36.08 | 63.88 | 0.04 | sp <sup>1.77</sup> |
|             |          | C4   | 51.52            | 39.22 | 60.72 | 0.06 | sp <sup>1.55</sup> | 51.53               | 39.32 | 60.65 | 0.03 | sp <sup>1.54</sup> |
|             | $\pi$    | C5   | 48.48            | 34.78 | 65.13 | 0.09 | sp <sup>1.87</sup> | 48.47               | 34.73 | 65.22 | 0.05 | sp <sup>1.88</sup> |
| C5-C6       | $\sigma$ | C4   | 45.49            | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  | 47.63               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|             |          | C5   | 54.51            | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 52.37               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
|             | $\pi$    | C5   | 50.81            | 36.08 | 63.84 | 0.08 | sp <sup>1.77</sup> | 50.77               | 36.15 | 63.81 | 0.04 | sp <sup>1.77</sup> |
| C6=C7       | $\sigma$ | C6   | 49.19            | 35.26 | 64.66 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup> | 49.23               | 35.33 | 64.63 | 0.04 | sp <sup>1.83</sup> |
|             |          | C6   | 50.62            | 36.47 | 63.45 | 0.08 | sp <sup>1.74</sup> | 50.63               | 36.44 | 63.52 | 0.04 | sp <sup>1.74</sup> |
|             | $\pi$    | C7   | 49.38            | 35.66 | 64.23 | 0.10 | sp <sup>1.80</sup> | 49.37               | 35.76 | 64.18 | 0.06 | sp <sup>1.79</sup> |
| C9-C10      | $\sigma$ | C6   | 46.74            | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 48.27               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
|             |          | C7   | 53.26            | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 51.73               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
|             | $\pi$    | C9   | 49.29            | 33.67 | 66.23 | 0.10 | sp <sup>1.97</sup> | 49.27               | 34.61 | 65.33 | 0.05 | sp <sup>1.89</sup> |
| C10-O2      | $\sigma$ | C10  | 50.71            | 37.46 | 62.47 | 0.07 | sp <sup>1.67</sup> | 50.73               | 39.06 | 60.91 | 0.03 | sp <sup>1.56</sup> |
|             |          | C10  | 30.55            | 23.00 | 76.63 | 0.37 | sp <sup>3.33</sup> | 30.86               | 22.36 | 77.40 | 0.24 | sp <sup>3.46</sup> |
| C10-C11     | $\sigma$ | O2   | 69.45            | 34.15 | 65.75 | 0.10 | sp <sup>1.92</sup> | 69.14               | 32.10 | 67.83 | 0.07 | sp <sup>2.11</sup> |
|             |          | C10  | 50.68            | 39.42 | 60.50 | 0.07 | sp <sup>1.53</sup> | 50.73               | 38.47 | 61.49 | 0.04 | sp <sup>1.60</sup> |
|             | $\pi$    | C11  | 49.32            | 34.57 | 65.33 | 0.10 | sp <sup>1.89</sup> | 49.27               | 33.77 | 66.18 | 0.06 | sp <sup>1.96</sup> |
| C11-C12     | $\sigma$ | C11  | 51.22            | 0.00  | 99.89 | 0.11 | p                  | 51.80               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
|             |          | C11  | 48.78            | 0.00  | 99.83 | 0.17 | p                  | 48.20               | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  |
|             | $\pi$    | C21  | 50.00            | 32.55 | 67.36 | 0.09 | sp <sup>2.07</sup> | 49.86               | 33.28 | 66.67 | 0.05 | sp <sup>2.00</sup> |
| C12=C13     | $\sigma$ | C22  | 50.00            | 32.61 | 67.30 | 0.09 | sp <sup>2.06</sup> | 50.14               | 33.44 | 66.52 | 0.05 | sp <sup>1.99</sup> |
|             |          | C22  | 50.35            | 34.42 | 65.48 | 0.10 | sp <sup>1.90</sup> | 50.36               | 33.70 | 66.24 | 0.06 | sp <sup>1.97</sup> |
|             | $\pi$    | C23  | 49.65            | 41.74 | 58.18 | 0.08 | sp <sup>1.39</sup> | 49.64               | 41.44 | 58.52 | 0.04 | sp <sup>1.41</sup> |
| C13-O2      | $\sigma$ | C22  | 53.11            | 0.00  | 99.84 | 0.16 | p                  | 51.76               | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  |
|             |          | C23  | 46.89            | 0.00  | 99.84 | 0.16 | p                  | 48.24               | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  |
|             | $\pi$    | C13  | 30.05            | 24.23 | 75.36 | 0.42 | sp <sup>3.11</sup> | 30.53               | 24.05 | 75.68 | 0.27 | sp <sup>3.15</sup> |
| N1-H1       | $\sigma$ | O2   | 69.95            | 32.99 | 66.91 | 0.11 | sp <sup>2.03</sup> | 69.47               | 31.42 | 68.51 | 0.08 | sp <sup>2.18</sup> |
|             |          | N1   | 70.86            | 29.18 | 70.76 | 0.06 | sp <sup>2.42</sup> | 71.14               | 29.05 | 70.91 | 0.04 | sp <sup>2.44</sup> |
| O101-H1W    | $\sigma$ | H1   | 29.14            | 99.90 | 0.10  |      | s                  | 28.86               | 99.93 | 0.07  |      | s                  |
|             |          | O101 | 72.88            | 24.78 | 75.10 | 0.12 | sp <sup>3.03</sup> | 73.00               | 23.05 | 76.86 | 0.09 | sp <sup>3.34</sup> |
| O101-H2W    | $\sigma$ | H1W  | 27.12            | 99.84 | 0.16  |      | s                  | 27.00               | 99.89 | 0.11  |      | s                  |
|             |          | O101 | 75.23            | 27.39 | 72.49 | 0.12 | sp <sup>2.65</sup> | 75.54               | 26.78 | 73.13 | 0.09 | sp <sup>2.73</sup> |
|             |          | H2W  | 24.77            | 99.77 | 0.23  |      | s                  | 24.46               | 99.82 | 0.18  |      | s                  |



Tablo 6.30. (4a) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

| (4a)     |          | HF/6-311++G(d,p) |       |       |       |      |                    | B3LYP/6-311++G(d,p) |       |       |      |                    |
|----------|----------|------------------|-------|-------|-------|------|--------------------|---------------------|-------|-------|------|--------------------|
| Bağ      | Tür      | Atom             | %     | %s    | %p    | %d   | H.O.               | %                   | %s    | %p    | %d   | H.O.               |
| C1=O1    | $\sigma$ | C1               | 35.16 | 34.21 | 65.57 | 0.22 | sp <sup>1.92</sup> | 35.71               | 33.90 | 65.95 | 0.15 | sp <sup>1.95</sup> |
|          |          | O1               | 64.84 | 43.89 | 55.94 | 0.16 | sp <sup>1.27</sup> | 64.29               | 40.86 | 59.01 | 0.13 | sp <sup>1.44</sup> |
|          | $\pi$    | C1               | 25.52 | 0.00  | 99.15 | 0.85 | p                  | 29.36               | 0.00  | 99.58 | 0.42 | p                  |
|          |          | O1               | 74.48 | 0.00  | 99.84 | 0.16 | p                  | 70.64               | 0.00  | 99.89 | 0.11 | p                  |
| C1-N1    | $\sigma$ | C1               | 36.20 | 29.58 | 70.20 | 0.22 | sp <sup>2.37</sup> | 36.77               | 29.26 | 70.62 | 0.12 | sp <sup>2.41</sup> |
|          |          | N1               | 63.80 | 34.79 | 65.13 | 0.09 | sp <sup>1.87</sup> | 63.23               | 34.58 | 65.37 | 0.05 | sp <sup>1.89</sup> |
| C1-C2    | $\sigma$ | C1               | 48.10 | 35.98 | 63.91 | 0.12 | sp <sup>1.78</sup> | 48.36               | 36.65 | 63.30 | 0.05 | sp <sup>1.73</sup> |
|          |          | C2               | 51.90 | 27.61 | 72.27 | 0.12 | sp <sup>2.62</sup> | 51.64               | 27.65 | 72.29 | 0.06 | sp <sup>2.61</sup> |
| C2=C9    | $\sigma$ | C2               | 51.42 | 41.13 | 58.81 | 0.06 | sp <sup>1.43</sup> | 51.20               | 40.47 | 59.50 | 0.03 | sp <sup>1.47</sup> |
|          |          | C9               | 48.58 | 38.35 | 61.56 | 0.09 | sp <sup>1.61</sup> | 48.80               | 37.75 | 62.20 | 0.04 | sp <sup>1.65</sup> |
|          |          | C2               | 59.43 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  | 57.11               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|          | $\pi$    | C9               | 40.57 | 0.00  | 99.79 | 0.21 | p                  | 42.89               | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  |
|          |          | C2               | 49.88 | 31.21 | 68.71 | 0.08 | sp <sup>2.20</sup> | 50.02               | 31.85 | 68.12 | 0.04 | sp <sup>2.14</sup> |
| C2-C3    | $\sigma$ | C3               | 50.12 | 31.71 | 68.20 | 0.08 | sp <sup>2.15</sup> | 49.98               | 32.28 | 67.68 | 0.04 | sp <sup>2.10</sup> |
|          |          | C2               | 49.88 | 31.21 | 68.71 | 0.08 | sp <sup>2.20</sup> | 50.02               | 31.85 | 68.12 | 0.04 | sp <sup>2.14</sup> |
| C3-C4    | $\sigma$ | C3               | 49.64 | 30.60 | 69.29 | 0.11 | sp <sup>2.26</sup> | 49.61               | 30.15 | 69.80 | 0.06 | sp <sup>2.32</sup> |
|          |          | C4               | 50.36 | 34.22 | 65.70 | 0.08 | sp <sup>1.92</sup> | 50.39               | 34.02 | 65.94 | 0.04 | sp <sup>1.94</sup> |
| C3=C8    | $\sigma$ | C3               | 51.37 | 37.55 | 62.37 | 0.08 | sp <sup>1.66</sup> | 51.33               | 37.48 | 62.48 | 0.04 | sp <sup>1.67</sup> |
|          |          | C8               | 48.63 | 35.51 | 64.41 | 0.08 | sp <sup>1.81</sup> | 48.67               | 35.33 | 64.63 | 0.04 | sp <sup>1.83</sup> |
|          |          | C3               | 52.97 | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  | 52.05               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|          | $\pi$    | C8               | 47.03 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 47.95               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
|          |          | C4               | 38.32 | 26.39 | 73.43 | 0.18 | sp <sup>2.78</sup> | 38.64               | 26.49 | 73.40 | 0.10 | sp <sup>2.77</sup> |
| C4-N1    | $\sigma$ | N1               | 61.68 | 36.02 | 63.91 | 0.07 | sp <sup>1.77</sup> | 61.36               | 36.33 | 63.63 | 0.04 | sp <sup>1.75</sup> |
|          |          | C4               | 51.53 | 39.14 | 60.80 | 0.06 | sp <sup>1.55</sup> | 51.88               | 39.27 | 60.70 | 0.03 | sp <sup>1.55</sup> |
| C4=C5    | $\sigma$ | C5               | 48.47 | 34.81 | 65.10 | 0.09 | sp <sup>1.87</sup> | 48.12               | 34.96 | 64.98 | 0.06 | sp <sup>1.86</sup> |
|          |          | C4               | 45.53 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 47.46               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|          |          | C5               | 54.47 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 52.54               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
| C5-C6    | $\sigma$ | C5               | 50.74 | 36.17 | 63.75 | 0.08 | sp <sup>1.76</sup> | 50.28               | 36.05 | 63.90 | 0.05 | sp <sup>1.77</sup> |
|          |          | C6               | 49.26 | 35.24 | 64.67 | 0.08 | sp <sup>1.84</sup> | 49.72               | 35.52 | 64.45 | 0.04 | sp <sup>1.81</sup> |
| C5-H5    | $\sigma$ | C5               | 59.99 | 28.94 | 70.98 | 0.08 | sp <sup>2.45</sup> | 60.63               | 28.72 | 71.23 | 0.05 | sp <sup>2.48</sup> |
|          |          | H5               | 40.01 | 99.92 | 0.08  | s    | 39.37              | 99.95               | 0.05  | s     |      |                    |
| C6=C7    | $\sigma$ | C6               | 50.11 | 36.30 | 63.61 | 0.08 | sp <sup>1.75</sup> | 50.11               | 36.23 | 63.72 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |
|          |          | C7               | 49.89 | 35.95 | 63.97 | 0.08 | sp <sup>1.78</sup> | 49.89               | 35.94 | 64.01 | 0.04 | sp <sup>1.78</sup> |
|          |          | C6               | 47.11 | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  | 48.37               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
|          | $\pi$    | C7               | 52.89 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 51.63               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
|          |          | C7               | 49.44 | 35.31 | 64.60 | 0.09 | sp <sup>1.83</sup> | 49.47               | 35.61 | 64.35 | 0.05 | sp <sup>1.81</sup> |
| C7-C8    | $\sigma$ | C8               | 50.56 | 35.98 | 63.94 | 0.08 | sp <sup>1.78</sup> | 50.53               | 36.00 | 63.96 | 0.04 | sp <sup>1.78</sup> |
|          |          | C7               | 49.44 | 35.31 | 64.60 | 0.09 | sp <sup>1.83</sup> | 49.47               | 35.61 | 64.35 | 0.05 | sp <sup>1.81</sup> |
| C9-C10   | $\sigma$ | C9               | 50.50 | 30.13 | 69.82 | 0.05 | sp <sup>2.32</sup> | 50.24               | 30.48 | 69.48 | 0.04 | sp <sup>2.28</sup> |
|          |          | C10              | 49.50 | 29.79 | 70.02 | 0.20 | sp <sup>2.35</sup> | 49.76               | 30.04 | 69.92 | 0.05 | sp <sup>2.33</sup> |
| C9-C11   | $\sigma$ | C9               | 51.54 | 31.49 | 68.47 | 0.04 | sp <sup>2.17</sup> | 51.12               | 31.73 | 68.23 | 0.03 | sp <sup>2.15</sup> |
|          |          | C11              | 48.46 | 29.10 | 70.70 | 0.20 | sp <sup>2.43</sup> | 48.88               | 29.31 | 70.64 | 0.05 | sp <sup>2.41</sup> |
| C10-H10A | $\sigma$ | C10              | 59.30 | 23.59 | 76.19 | 0.23 | sp <sup>3.23</sup> | 60.54               | 23.65 | 76.29 | 0.06 | sp <sup>3.23</sup> |
|          |          | H10A             | 40.70 | 99.99 | 0.01  | s    | 39.46              | 99.97               | 0.03  | s     |      |                    |
| C10-H10B | $\sigma$ | C10              | 59.73 | 23.32 | 76.45 | 0.23 | sp <sup>3.28</sup> | 60.92               | 23.16 | 76.79 | 0.06 | sp <sup>3.32</sup> |
|          |          | H10B             | 40.27 | 99.99 | 0.01  | s    | 39.08              | 99.97               | 0.03  | s     |      |                    |
| C10-H10C | $\sigma$ | C10              | 59.73 | 23.31 | 76.45 | 0.23 | sp <sup>3.28</sup> | 60.92               | 23.16 | 76.79 | 0.06 | sp <sup>3.32</sup> |
|          |          | H10C             | 40.27 | 99.99 | 0.01  | s    | 39.08              | 99.97               | 0.03  | s     |      |                    |
| C11-H11A | $\sigma$ | C11              | 59.07 | 22.51 | 77.25 | 0.24 | sp <sup>3.43</sup> | 60.37               | 22.37 | 77.57 | 0.06 | sp <sup>3.47</sup> |
|          |          | H11A             | 40.93 | 99.99 | 0.01  | s    | 39.63              | 99.97               | 0.03  | s     |      |                    |
| C11-H11B | $\sigma$ | C11              | 61.84 | 25.90 | 73.87 | 0.23 | sp <sup>2.85</sup> | 62.88               | 25.97 | 73.97 | 0.06 | sp <sup>2.85</sup> |
|          |          | H11B             | 38.16 | 99.99 | 0.01  | s    | 37.12              | 99.96               | 0.04  | s     |      |                    |
| C11-H11C | $\sigma$ | C11              | 59.07 | 22.51 | 77.25 | 0.24 | sp <sup>3.43</sup> | 60.37               | 22.37 | 77.57 | 0.06 | sp <sup>3.47</sup> |
|          |          | H11C             | 40.93 | 99.99 | 0.01  | s    | 39.63              | 99.97               | 0.03  | s     |      |                    |
| N1-H1    | $\sigma$ | N1               | 70.75 | 29.06 | 70.87 | 0.06 | sp <sup>2.44</sup> | 71.05               | 28.93 | 71.04 | 0.04 | sp <sup>2.46</sup> |
|          |          | H1               | 29.25 | 99.90 | 0.10  | s    | 28.95              | 99.93               | 0.07  | s     |      |                    |

Tablo 6.31. (4b) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

| (4b)     |          | HF/6-311++G(d,p) |       |       |       |      |                    | B3LYP/6-311++G(d,p) |       |       |      |                    |  |
|----------|----------|------------------|-------|-------|-------|------|--------------------|---------------------|-------|-------|------|--------------------|--|
| Bağ      | Tür      | Atom             | %     | %s    | %p    | %d   | H.O.               | %                   | %s    | %p    | %d   | H.O.               |  |
| C1=O1    | $\sigma$ | C1               | 34.75 | 34.09 | 65.70 | 0.21 | sp <sup>1.93</sup> | 35.28               | 33.77 | 66.08 | 0.15 | sp <sup>1.96</sup> |  |
|          |          | O1               | 65.25 | 45.30 | 54.54 | 0.16 | sp <sup>1.20</sup> | 64.72               | 42.2  | 57.67 | 0.12 | sp <sup>1.37</sup> |  |
|          | $\pi$    | C1               | 28.00 | 0.00  | 99.20 | 0.80 | p                  | 31.37               | 0.00  | 99.6  | 0.4  | p                  |  |
|          |          | O1               | 72.00 | 0.00  | 99.83 | 0.17 | p                  | 68.63               | 0.00  | 99.88 | 0.12 | p                  |  |
| C1-N1    | $\sigma$ | N1               | 65.53 | 32.82 | 67.11 | 0.07 | sp <sup>2.04</sup> | 65.00               | 32.4  | 67.57 | 0.04 | sp <sup>2.09</sup> |  |
|          |          | C1               | 34.47 | 28.53 | 71.24 | 0.24 | sp <sup>2.50</sup> | 35.00               | 28.03 | 71.83 | 0.14 | sp <sup>2.56</sup> |  |
| C1-C2    | $\pi$    | C2               | 51.58 | 27.44 | 72.44 | 0.12 | sp <sup>2.64</sup> | 51.44               | 27.61 | 72.33 | 0.06 | sp <sup>2.62</sup> |  |
|          |          | C1               | 48.42 | 37.25 | 62.64 | 0.11 | sp <sup>1.68</sup> | 48.56               | 38.08 | 61.87 | 0.05 | sp <sup>1.62</sup> |  |
| C2-C3    | $\sigma$ | C3               | 49.85 | 31.64 | 68.28 | 0.08 | sp <sup>2.16</sup> | 49.74               | 32.24 | 67.72 | 0.04 | sp <sup>2.10</sup> |  |
|          |          | C2               | 50.15 | 31.50 | 68.43 | 0.08 | sp <sup>2.17</sup> | 50.26               | 32.04 | 67.92 | 0.04 | sp <sup>2.12</sup> |  |
| C2=C9    | $\sigma$ | C2               | 51.63 | 41.00 | 58.94 | 0.06 | sp <sup>1.44</sup> | 51.43               | 40.3  | 59.67 | 0.03 | sp <sup>1.48</sup> |  |
|          |          | C9               | 48.37 | 38.29 | 61.62 | 0.09 | sp <sup>1.61</sup> | 48.57               | 37.71 | 62.24 | 0.04 | sp <sup>1.65</sup> |  |
|          | $\pi$    | C2               | 59.68 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  | 57.34               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |  |
|          |          | C9               | 40.32 | 0.00  | 99.79 | 0.21 | p                  | 42.66               | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  |  |
| C3-C4    | $\sigma$ | C4               | 49.86 | 34.97 | 64.94 | 0.09 | sp <sup>1.86</sup> | 49.89               | 34.63 | 65.32 | 0.04 | sp <sup>1.89</sup> |  |
|          |          | C3               | 50.14 | 30.96 | 68.95 | 0.10 | sp <sup>2.23</sup> | 50.11               | 30.5  | 69.45 | 0.05 | sp <sup>2.28</sup> |  |
| C3=C8    | $\sigma$ | C3               | 51.76 | 37.22 | 62.71 | 0.07 | sp <sup>1.68</sup> | 51.72               | 37.12 | 62.84 | 0.03 | sp <sup>1.69</sup> |  |
|          |          | C8               | 48.24 | 35.16 | 64.76 | 0.09 | sp <sup>1.84</sup> | 48.28               | 35.12 | 64.84 | 0.04 | sp <sup>1.85</sup> |  |
|          | $\pi$    | C3               | 51.57 | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  | 51.33               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |  |
|          |          | C8               | 48.43 | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  | 48.67               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |  |
| C4-N1    | $\sigma$ | C4               | 36.60 | 25.12 | 74.68 | 0.20 | sp <sup>2.97</sup> | 36.92               | 25.54 | 74.34 | 0.12 | sp <sup>2.91</sup> |  |
|          |          | N1               | 63.40 | 33.76 | 66.17 | 0.06 | sp <sup>1.96</sup> | 63.08               | 34.09 | 65.87 | 0.03 | sp <sup>1.93</sup> |  |
| C4=C5    | $\sigma$ | C5               | 48.26 | 33.94 | 65.82 | 0.23 | sp <sup>1.94</sup> | 48.28               | 33.91 | 66.04 | 0.05 | sp <sup>1.95</sup> |  |
|          |          | C4               | 51.74 | 39.66 | 60.31 | 0.03 | sp <sup>1.52</sup> | 51.72               | 39.64 | 60.33 | 0.03 | sp <sup>1.52</sup> |  |
|          | $\pi$    | C5               | 50.31 | 0.00  | 99.88 | 0.12 | p                  | 49.55               | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  |  |
|          |          | C4               | 49.69 | 0.00  | 99.97 | 0.03 | p                  | 50.45               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |  |
| C5-C6    | $\sigma$ | C5               | 50.24 | 35.53 | 64.24 | 0.24 | sp <sup>1.81</sup> | 50.2                | 35.69 | 64.27 | 0.05 | sp <sup>1.80</sup> |  |
|          |          | C6               | 49.76 | 35.48 | 64.49 | 0.03 | sp <sup>1.82</sup> | 49.8                | 35.6  | 64.36 | 0.04 | sp <sup>1.81</sup> |  |
| C5-H5    | $\sigma$ | C5               | 61.95 | 30.22 | 69.60 | 0.18 | sp <sup>2.30</sup> | 62.49               | 30.32 | 69.64 | 0.04 | sp <sup>2.30</sup> |  |
|          |          | H5               | 38.05 | 99.98 | 0.02  |      | s                  | 37.51               | 99.95 | 0.05  |      | s                  |  |
| C6=C7    | $\sigma$ | C7               | 50.07 | 35.95 | 63.97 | 0.09 | sp <sup>1.78</sup> | 50.07               | 35.91 | 64.05 | 0.04 | sp <sup>1.78</sup> |  |
|          |          | C6               | 49.93 | 36.12 | 63.79 | 0.09 | sp <sup>1.77</sup> | 49.93               | 36.09 | 63.87 | 0.04 | sp <sup>1.77</sup> |  |
|          | $\pi$    | C7               | 51.38 | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  | 50.96               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |  |
|          |          | C6               | 48.62 | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  | 49.04               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |  |
| C7-C8    | $\sigma$ | C8               | 50.28 | 35.88 | 64.03 | 0.09 | sp <sup>1.78</sup> | 50.22               | 35.95 | 64    | 0.05 | sp <sup>1.78</sup> |  |
|          |          | C7               | 49.72 | 35.48 | 64.44 | 0.08 | sp <sup>1.82</sup> | 49.78               | 35.65 | 64.31 | 0.04 | sp <sup>1.80</sup> |  |
| C9-C10   | $\sigma$ | C9               | 50.58 | 30.13 | 69.82 | 0.05 | sp <sup>2.32</sup> | 50.29               | 30.45 | 69.52 | 0.04 | sp <sup>2.28</sup> |  |
|          |          | C10              | 49.42 | 29.70 | 70.10 | 0.20 | sp <sup>2.36</sup> | 49.71               | 29.98 | 69.97 | 0.05 | sp <sup>2.33</sup> |  |
| C9-C11   | $\sigma$ | C9               | 51.80 | 31.54 | 68.42 | 0.03 | sp <sup>2.17</sup> | 51.13               | 31.81 | 68.16 | 0.03 | sp <sup>2.14</sup> |  |
|          |          | C11              | 48.20 | 29.00 | 70.78 | 0.22 | sp <sup>2.44</sup> | 48.87               | 29.29 | 70.66 | 0.05 | sp <sup>2.41</sup> |  |
| C12=O2   | $\sigma$ | C12              | 35.17 | 36.40 | 63.39 | 0.21 | sp <sup>1.74</sup> | 35.68               | 36.5  | 63.36 | 0.14 | sp <sup>1.74</sup> |  |
|          |          | O2               | 64.83 | 42.16 | 57.67 | 0.16 | sp <sup>1.37</sup> | 64.32               | 39.48 | 60.4  | 0.13 | sp <sup>1.53</sup> |  |
|          | $\pi$    | C12              | 24.45 | 0.00  | 98.98 | 1.02 | p                  | 28.4                | 0.00  | 99.47 | 0.53 | p                  |  |
|          |          | O2               | 75.55 | 0.00  | 99.84 | 0.16 | p                  | 71.6                | 0.00  | 99.88 | 0.12 | p                  |  |
| C12-O3   | $\sigma$ | C12              | 31.91 | 30.50 | 69.12 | 0.38 | sp <sup>2.27</sup> | 32.46               | 30.22 | 69.57 | 0.21 | sp <sup>2.30</sup> |  |
|          |          | O3               | 68.09 | 34.17 | 65.70 | 0.13 | sp <sup>1.92</sup> | 67.54               | 32.04 | 67.87 | 0.09 | sp <sup>2.12</sup> |  |
| C12-N1   | $\sigma$ | N1               | 64.26 | 33.33 | 66.59 | 0.08 | sp <sup>2.00</sup> | 63.69               | 33.45 | 66.5  | 0.05 | sp <sup>1.99</sup> |  |
|          |          | C12              | 35.74 | 33.00 | 66.79 | 0.21 | sp <sup>2.02</sup> | 36.31               | 33.21 | 66.68 | 0.11 | sp <sup>2.01</sup> |  |
| C13-O3   | $\sigma$ | O3               | 70.66 | 30.99 | 68.92 | 0.08 | sp <sup>2.22</sup> | 69.66               | 28.56 | 71.38 | 0.06 | sp <sup>2.50</sup> |  |
|          |          | C13              | 29.34 | 21.06 | 78.46 | 0.48 | sp <sup>3.73</sup> | 30.34               | 20.4  | 79.34 | 0.26 | sp <sup>3.89</sup> |  |
| C13-H13A | $\sigma$ | C13              | 58.30 | 25.82 | 74.05 | 0.13 | sp <sup>2.87</sup> | 59.58               | 25.91 | 74.02 | 0.07 | sp <sup>2.86</sup> |  |
|          |          | H13A             | 41.70 | 99.92 | 0.08  |      | s                  | 40.42               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |  |
| C13-H13B | $\sigma$ | C13              | 58.20 | 26.62 | 73.25 | 0.13 | sp <sup>2.75</sup> | 59.56               | 26.85 | 73.08 | 0.06 | sp <sup>2.72</sup> |  |
|          |          | H13B             | 41.80 | 99.92 | 0.08  |      | s                  | 40.44               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |  |

Tablo 6.32. (4c) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

| (4c)     |          | HF/6-311++G(d,p) |       |       |       |      |                    | B3LYP/6-311++G(d,p) |       |       |      |                    |
|----------|----------|------------------|-------|-------|-------|------|--------------------|---------------------|-------|-------|------|--------------------|
| Bağ      | Tür      | Atom             | %     | %s    | %p    | %d   | H.O.               | %                   | %s    | %p    | %d   | H.O.               |
| C1=O1    | $\sigma$ | C1               | 35.20 | 34.11 | 65.67 | 0.22 | sp <sup>1.93</sup> | 35.77               | 33.82 | 66.03 | 0.15 | sp <sup>1.95</sup> |
|          |          | O1               | 64.80 | 43.84 | 55.99 | 0.16 | sp <sup>1.28</sup> | 64.23               | 40.81 | 59.07 | 0.13 | sp <sup>1.45</sup> |
|          | $\pi$    | C1               | 25.61 | 0.02  | 99.15 | 0.83 | p                  | 29.45               | 0.00  | 99.59 | 0.41 | p                  |
|          |          | O1               | 74.39 | 0.03  | 99.81 | 0.16 | p                  | 70.55               | 0.01  | 99.88 | 0.11 | p                  |
| C1-N1    | $\sigma$ | C1               | 36.20 | 29.57 | 70.21 | 0.22 | sp <sup>2.37</sup> | 36.79               | 29.28 | 70.60 | 0.12 | sp <sup>2.41</sup> |
|          |          | N1               | 63.80 | 34.80 | 65.11 | 0.08 | sp <sup>1.87</sup> | 63.21               | 34.58 | 65.37 | 0.05 | sp <sup>1.89</sup> |
| C1-C2    | $\sigma$ | C1               | 48.20 | 36.09 | 63.80 | 0.12 | sp <sup>1.77</sup> | 48.43               | 36.72 | 63.23 | 0.05 | sp <sup>1.72</sup> |
|          |          | C2               | 51.80 | 26.94 | 72.93 | 0.13 | sp <sup>2.71</sup> | 51.57               | 26.95 | 72.98 | 0.06 | sp <sup>2.71</sup> |
| C2=C9    | $\sigma$ | C2               | 51.63 | 41.37 | 58.57 | 0.06 | sp <sup>1.42</sup> | 51.34               | 40.65 | 59.31 | 0.03 | sp <sup>1.46</sup> |
|          |          | C9               | 48.37 | 39.03 | 60.88 | 0.09 | sp <sup>1.56</sup> | 48.66               | 38.44 | 61.51 | 0.04 | sp <sup>1.60</sup> |
|          | $\pi$    | C2               | 59.66 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  | 57.28               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|          |          | C9               | 40.34 | 0.00  | 99.79 | 0.21 | p                  | 42.72               | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  |
| C2-C3    | $\sigma$ | C2               | 49.93 | 31.66 | 68.26 | 0.08 | sp <sup>2.16</sup> | 50.13               | 32.39 | 67.58 | 0.04 | sp <sup>2.09</sup> |
|          |          | C3               | 50.07 | 31.76 | 68.16 | 0.08 | sp <sup>2.15</sup> | 49.87               | 32.47 | 67.49 | 0.04 | sp <sup>2.08</sup> |
| C3-C4    | $\sigma$ | C3               | 49.60 | 30.50 | 69.39 | 0.11 | sp <sup>2.28</sup> | 49.57               | 30.07 | 69.87 | 0.05 | sp <sup>2.32</sup> |
|          |          | C4               | 50.40 | 34.34 | 65.58 | 0.08 | sp <sup>1.91</sup> | 50.43               | 34.18 | 65.79 | 0.04 | sp <sup>1.92</sup> |
| C3=C8    | $\sigma$ | C3               | 51.32 | 37.61 | 62.32 | 0.07 | sp <sup>1.66</sup> | 51.60               | 37.28 | 62.68 | 0.04 | sp <sup>1.68</sup> |
|          |          | C8               | 48.68 | 35.59 | 64.33 | 0.08 | sp <sup>1.81</sup> | 48.40               | 35.44 | 64.52 | 0.04 | sp <sup>1.82</sup> |
|          | $\pi$    | C3               | 52.87 | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  | 51.97               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|          |          | C8               | 47.13 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 48.03               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
| C4-N1    | $\sigma$ | C4               | 38.30 | 26.37 | 73.45 | 0.18 | sp <sup>2.79</sup> | 38.62               | 26.49 | 73.41 | 0.10 | sp <sup>2.77</sup> |
|          |          | N1               | 61.70 | 35.99 | 63.94 | 0.07 | sp <sup>1.78</sup> | 61.38               | 36.31 | 63.65 | 0.04 | sp <sup>1.75</sup> |
| C4=C5    | $\sigma$ | C4               | 51.51 | 39.03 | 60.90 | 0.07 | sp <sup>1.56</sup> | 51.54               | 39.12 | 60.85 | 0.03 | sp <sup>1.56</sup> |
|          |          | C5               | 48.49 | 34.78 | 65.13 | 0.09 | sp <sup>1.87</sup> | 48.46               | 34.70 | 65.25 | 0.05 | sp <sup>1.88</sup> |
|          | $\pi$    | C4               | 45.55 | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  | 47.48               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |
|          |          | C5               | 54.45 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 52.52               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |
| C5-C6    | $\sigma$ | C5               | 50.75 | 36.17 | 63.75 | 0.08 | sp <sup>1.76</sup> | 50.71               | 36.25 | 63.71 | 0.04 | sp <sup>1.76</sup> |
|          |          | C6               | 49.25 | 35.28 | 64.63 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup> | 49.29               | 35.38 | 64.57 | 0.04 | sp <sup>1.83</sup> |
| C6=C7    | $\sigma$ | C6               | 50.11 | 36.22 | 63.70 | 0.08 | sp <sup>1.76</sup> | 50.09               | 36.14 | 63.82 | 0.04 | sp <sup>1.77</sup> |
|          |          | C7               | 49.89 | 35.91 | 64.00 | 0.08 | sp <sup>1.78</sup> | 49.91               | 35.88 | 64.08 | 0.04 | sp <sup>1.79</sup> |
|          | $\pi$    | C6               | 47.13 | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  | 48.38               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
|          |          | C7               | 52.87 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 51.62               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |
| C7-C8    | $\sigma$ | C7               | 49.42 | 35.36 | 64.56 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup> | 49.80               | 35.67 | 64.29 | 0.04 | sp <sup>1.80</sup> |
|          |          | C8               | 50.58 | 36.07 | 63.85 | 0.08 | sp <sup>1.77</sup> | 50.20               | 36.01 | 63.94 | 0.05 | sp <sup>1.78</sup> |
| C9-C10   | $\sigma$ | C9               | 50.39 | 30.58 | 69.38 | 0.04 | sp <sup>2.27</sup> | 50.10               | 30.93 | 69.04 | 0.03 | sp <sup>2.23</sup> |
|          |          | C10              | 49.61 | 28.07 | 71.74 | 0.18 | sp <sup>2.56</sup> | 49.90               | 28.45 | 71.49 | 0.05 | sp <sup>2.51</sup> |
| C9-C14   | $\sigma$ | C9               | 51.36 | 30.35 | 69.61 | 0.04 | sp <sup>2.29</sup> | 50.84               | 30.58 | 69.39 | 0.03 | sp <sup>2.27</sup> |
|          |          | C14              | 48.64 | 27.53 | 72.28 | 0.19 | sp <sup>2.63</sup> | 49.16               | 27.91 | 72.03 | 0.05 | sp <sup>2.58</sup> |
| C10-C11  | $\sigma$ | C10              | 51.09 | 27.28 | 72.57 | 0.15 | sp <sup>2.66</sup> | 50.91               | 27.04 | 72.92 | 0.04 | sp <sup>2.70</sup> |
|          |          | C11              | 48.91 | 27.16 | 72.80 | 0.04 | sp <sup>2.68</sup> | 49.09               | 27.17 | 72.79 | 0.03 | sp <sup>2.68</sup> |
| C10-H10A | $\sigma$ | C10              | 59.15 | 20.80 | 78.95 | 0.25 | sp <sup>3.80</sup> | 60.53               | 20.55 | 79.38 | 0.07 | sp <sup>3.86</sup> |
|          |          | H10A             | 40.85 | 99.99 | 0.01  |      | s                  | 39.47               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |
| C10-H10B | $\sigma$ | C10              | 59.30 | 23.73 | 76.03 | 0.24 | sp <sup>3.20</sup> | 60.51               | 23.84 | 76.10 | 0.06 | sp <sup>3.19</sup> |
|          |          | H10B             | 40.70 | 99.99 | 0.01  |      | s                  | 39.49               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |
| C11-H11A | $\sigma$ | C11              | 58.63 | 22.45 | 77.42 | 0.13 | sp <sup>3.45</sup> | 59.99               | 22.45 | 77.49 | 0.07 | sp <sup>3.45</sup> |
|          |          | H11A             | 41.37 | 99.93 | 0.07  |      | s                  | 40.01               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |
| C11-H11B | $\sigma$ | C11              | 58.55 | 22.20 | 77.67 | 0.13 | sp <sup>3.50</sup> | 59.90               | 22.13 | 77.81 | 0.07 | sp <sup>3.52</sup> |
|          |          | H11B             | 41.45 | 99.93 | 0.07  |      | s                  | 40.10               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |
| C11-C12  | $\sigma$ | C11              | 50.36 | 28.24 | 71.66 | 0.10 | sp <sup>2.54</sup> | 50.30               | 28.33 | 71.63 | 0.04 | sp <sup>2.53</sup> |
|          |          | C12              | 49.64 | 27.36 | 72.54 | 0.10 | sp <sup>2.65</sup> | 49.70               | 27.39 | 72.57 | 0.04 | sp <sup>2.65</sup> |
| C12-C13  | $\sigma$ | C12              | 50.07 | 27.93 | 71.98 | 0.10 | sp <sup>2.58</sup> | 50.06               | 27.94 | 72.02 | 0.04 | sp <sup>2.58</sup> |
|          |          | C13              | 49.93 | 27.73 | 72.17 | 0.10 | sp <sup>2.60</sup> | 49.94               | 27.64 | 72.32 | 0.04 | sp <sup>2.62</sup> |
| N1-H1    | $\sigma$ | N1               | 70.72 | 29.07 | 70.87 | 0.06 | sp <sup>2.44</sup> | 71.02               | 28.94 | 71.02 | 0.04 | sp <sup>2.45</sup> |
|          |          | H1               | 29.28 | 99.90 | 0.10  |      | s                  | 28.98               | 99.93 | 0.07  |      | s                  |

Tablo 6.33. (5) molekülü için hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

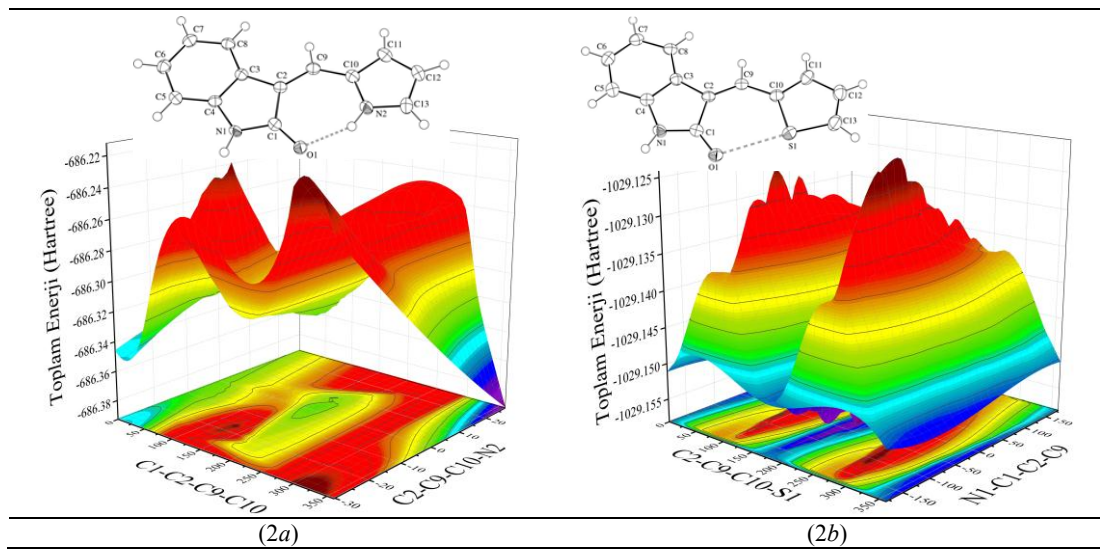
| (5)      |          | HF/6-311++G(d,p) |       |       |       |      |                    | B3LYP/6-311++G(d,p) |       |       |      |                    |  |
|----------|----------|------------------|-------|-------|-------|------|--------------------|---------------------|-------|-------|------|--------------------|--|
| Bağ      | Tür      | Atom             | %     | %s    | %p    | %d   | H.O.               | %                   | %s    | %p    | %d   | H.O.               |  |
| C1=O1    | $\sigma$ | C1               | 34.82 | 34.65 | 65.12 | 0.22 | sp <sup>1.88</sup> | 35.28               | 34.47 | 65.38 | 0.15 | sp <sup>1.90</sup> |  |
|          |          | O1               | 65.18 | 44.17 | 55.67 | 0.16 | sp <sup>1.26</sup> | 64.72               | 41.39 | 58.48 | 0.13 | sp <sup>1.41</sup> |  |
|          | $\pi$    | C1               | 26.28 | 0.02  | 99.15 | 0.83 | p                  | 29.87               | 0.00  | 99.58 | 0.42 | p                  |  |
|          |          | O1               | 73.72 | 0.01  | 99.82 | 0.17 | p                  | 70.13               | 0.00  | 99.88 | 0.12 | p                  |  |
| C1-N1    | $\sigma$ | C1               | 36.26 | 31.51 | 68.28 | 0.21 | sp <sup>2.17</sup> | 36.76               | 31.53 | 68.35 | 0.12 | sp <sup>2.17</sup> |  |
|          |          | N1               | 63.74 | 34.74 | 65.17 | 0.08 | sp <sup>1.88</sup> | 63.24               | 34.81 | 65.14 | 0.05 | sp <sup>1.87</sup> |  |
| C1-C2    | $\sigma$ | C1               | 49.59 | 33.61 | 66.27 | 0.12 | sp <sup>1.97</sup> | 49.30               | 33.82 | 66.12 | 0.06 | sp <sup>1.96</sup> |  |
|          |          | C2               | 50.41 | 24.94 | 74.89 | 0.18 | sp <sup>3</sup>    | 50.70               | 24.90 | 75.02 | 0.08 | sp <sup>3.01</sup> |  |
| C2-O2    | $\sigma$ | C2               | 32.24 | 22.59 | 76.98 | 0.42 | sp <sup>3.41</sup> | 32.82               | 22.33 | 77.39 | 0.27 | sp <sup>3.47</sup> |  |
|          |          | O2               | 67.76 | 32.67 | 67.24 | 0.09 | sp <sup>2.06</sup> | 67.18               | 30.41 | 69.52 | 0.07 | sp <sup>2.29</sup> |  |
| C2-O3    | $\sigma$ | C2               | 32.17 | 22.59 | 76.98 | 0.43 | sp <sup>3.41</sup> | 32.82               | 22.47 | 77.25 | 0.27 | sp <sup>3.44</sup> |  |
|          |          | O3               | 67.83 | 32.34 | 67.57 | 0.09 | sp <sup>2.09</sup> | 67.18               | 30.12 | 69.81 | 0.07 | sp <sup>2.32</sup> |  |
| C2-C3    | $\sigma$ | C2               | 49.50 | 29.90 | 70.00 | 0.10 | sp <sup>2.34</sup> | 49.87               | 30.33 | 69.62 | 0.05 | sp <sup>2.30</sup> |  |
|          |          | C3               | 50.50 | 29.65 | 70.26 | 0.08 | sp <sup>2.37</sup> | 50.13               | 29.89 | 70.05 | 0.05 | sp <sup>2.34</sup> |  |
| C3-C4    | $\sigma$ | C3               | 49.58 | 32.05 | 67.85 | 0.10 | sp <sup>2.12</sup> | 49.47               | 31.81 | 68.14 | 0.05 | sp <sup>2.14</sup> |  |
|          |          | C4               | 50.42 | 34.60 | 65.32 | 0.08 | sp <sup>1.89</sup> | 50.53               | 34.61 | 65.35 | 0.04 | sp <sup>1.89</sup> |  |
| C3=C8    | $\sigma$ | C3               | 51.54 | 38.19 | 61.75 | 0.07 | sp <sup>1.62</sup> | 51.46               | 38.20 | 61.77 | 0.03 | sp <sup>1.62</sup> |  |
|          |          | C8               | 48.46 | 35.38 | 64.54 | 0.08 | sp <sup>1.82</sup> | 48.54               | 35.38 | 64.58 | 0.04 | sp <sup>1.83</sup> |  |
|          | $\pi$    | C3               | 55.21 | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  | 53.55               | 0.00  | 99.98 | 0.02 | p                  |  |
|          |          | C8               | 44.79 | 0.00  | 99.89 | 0.11 | p                  | 46.45               | 0.00  | 99.94 | 0.06 | p                  |  |
| C4-N1    | $\sigma$ | C4               | 38.17 | 26.12 | 73.70 | 0.18 | sp <sup>2.82</sup> | 38.51               | 26.11 | 73.79 | 0.11 | sp <sup>2.83</sup> |  |
|          |          | N1               | 61.83 | 35.74 | 64.19 | 0.07 | sp <sup>1.80</sup> | 61.49               | 35.82 | 64.14 | 0.04 | sp <sup>1.79</sup> |  |
| C4=C5    | $\sigma$ | C4               | 51.59 | 39.03 | 60.91 | 0.07 | sp <sup>1.56</sup> | 51.65               | 39.05 | 60.92 | 0.03 | sp <sup>1.56</sup> |  |
|          |          | C5               | 48.41 | 34.67 | 65.24 | 0.09 | sp <sup>1.88</sup> | 48.35               | 34.65 | 65.30 | 0.05 | sp <sup>1.88</sup> |  |
|          | $\pi$    | C4               | 45.08 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 47.44               | 0.00  | 99.97 | 0.03 | p                  |  |
|          |          | C5               | 54.92 | 0.00  | 99.91 | 0.09 | p                  | 52.56               | 0.00  | 99.95 | 0.05 | p                  |  |
| C5-C6    | $\sigma$ | C5               | 50.79 | 36.09 | 63.83 | 0.08 | sp <sup>1.77</sup> | 50.74               | 36.13 | 63.84 | 0.04 | sp <sup>1.77</sup> |  |
|          |          | C6               | 49.21 | 35.36 | 64.55 | 0.08 | sp <sup>1.83</sup> | 49.26               | 35.37 | 64.58 | 0.04 | sp <sup>1.83</sup> |  |
| C5-H5    | $\sigma$ | C5               | 59.91 | 29.23 | 70.69 | 0.08 | sp <sup>2.42</sup> | 60.58               | 29.22 | 70.74 | 0.04 | sp <sup>2.42</sup> |  |
|          |          | H5               | 40.09 | 99.92 | 0.08  |      | s                  | 39.42               | 99.95 | 0.05  |      | s                  |  |
| C6=C7    | $\sigma$ | C6               | 50.17 | 36.33 | 63.59 | 0.08 | sp <sup>1.75</sup> | 50.16               | 36.31 | 63.65 | 0.04 | sp <sup>1.75</sup> |  |
|          |          | C7               | 49.83 | 35.88 | 64.04 | 0.09 | sp <sup>1.78</sup> | 49.84               | 35.83 | 64.12 | 0.04 | sp <sup>1.79</sup> |  |
|          | $\pi$    | C6               | 46.53 | 0.00  | 99.92 | 0.08 | p                  | 48.23               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |  |
|          |          | C7               | 53.47 | 0.00  | 99.93 | 0.07 | p                  | 51.77               | 0.00  | 99.96 | 0.04 | p                  |  |
| C7-C8    | $\sigma$ | C7               | 49.49 | 35.33 | 64.59 | 0.09 | sp <sup>1.83</sup> | 49.52               | 35.40 | 64.55 | 0.05 | sp <sup>1.82</sup> |  |
|          |          | C8               | 50.51 | 35.87 | 64.05 | 0.08 | sp <sup>1.79</sup> | 50.48               | 35.76 | 64.20 | 0.04 | sp <sup>1.80</sup> |  |
| C9-O2    | $\sigma$ | C9               | 30.23 | 20.25 | 79.28 | 0.47 | sp <sup>3.91</sup> | 31.32               | 19.86 | 79.85 | 0.29 | sp <sup>4.02</sup> |  |
|          |          | O2               | 69.77 | 30.00 | 69.92 | 0.08 | sp <sup>2.33</sup> | 68.68               | 27.02 | 72.92 | 0.06 | sp <sup>2.70</sup> |  |
| C9-C10   | $\sigma$ | C9               | 49.41 | 30.50 | 69.40 | 0.11 | sp <sup>2.28</sup> | 49.50               | 30.71 | 69.25 | 0.04 | sp <sup>2.25</sup> |  |
|          |          | C10              | 50.59 | 26.61 | 73.28 | 0.11 | sp <sup>2.75</sup> | 50.50               | 26.55 | 73.40 | 0.05 | sp <sup>2.76</sup> |  |
| C9-H9A   | $\sigma$ | C9               | 57.84 | 24.06 | 75.80 | 0.14 | sp <sup>3.15</sup> | 59.35               | 24.13 | 75.80 | 0.07 | sp <sup>3.14</sup> |  |
|          |          | H9A              | 42.16 | 99.92 | 0.08  |      | s                  | 40.65               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |  |
| C9-H9B   | $\sigma$ | C9               | 58.28 | 25.25 | 74.61 | 0.14 | sp <sup>2.95</sup> | 59.75               | 25.36 | 74.56 | 0.07 | sp <sup>2.94</sup> |  |
|          |          | H9B              | 41.72 | 99.92 | 0.08  |      | s                  | 40.25               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |  |
| C10-C11  | $\sigma$ | C10              | 50.73 | 26.86 | 73.03 | 0.11 | sp <sup>2.72</sup> | 50.67               | 26.76 | 73.20 | 0.05 | sp <sup>2.74</sup> |  |
|          |          | C11              | 49.27 | 30.56 | 69.33 | 0.10 | sp <sup>2.27</sup> | 49.33               | 30.69 | 69.27 | 0.04 | sp <sup>2.26</sup> |  |
| C11-O3   | $\sigma$ | C11              | 30.49 | 20.51 | 79.02 | 0.47 | sp <sup>3.85</sup> | 31.62               | 20.30 | 79.41 | 0.29 | sp <sup>3.91</sup> |  |
|          |          | O3               | 69.51 | 31.02 | 68.89 | 0.08 | sp <sup>2.22</sup> | 68.38               | 28.29 | 71.65 | 0.06 | sp <sup>2.53</sup> |  |
| C11-H11A | $\sigma$ | C11              | 57.24 | 24.40 | 75.46 | 0.15 | sp <sup>3.09</sup> | 58.86               | 24.52 | 75.40 | 0.08 | sp <sup>3.07</sup> |  |
|          |          | H11A             | 42.76 | 99.92 | 0.08  |      | s                  | 41.14               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |  |
| C11-H11B | $\sigma$ | C11              | 58.33 | 24.57 | 75.31 | 0.13 | sp <sup>3.07</sup> | 59.77               | 24.54 | 75.39 | 0.07 | sp <sup>3.07</sup> |  |
|          |          | H11B             | 41.67 | 99.92 | 0.08  |      | s                  | 40.23               | 99.96 | 0.04  |      | s                  |  |
| N1-H1    | $\sigma$ | N1               | 70.83 | 29.37 | 70.56 | 0.06 | sp <sup>2.40</sup> | 71.03               | 29.21 | 70.75 | 0.04 | sp <sup>2.42</sup> |  |
|          |          | H1               | 29.17 | 99.91 | 0.09  |      | s                  | 28.97               | 99.93 | 0.07  |      | s                  |  |

## 6.9. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Potansiyel Enerji Yüzeyleri

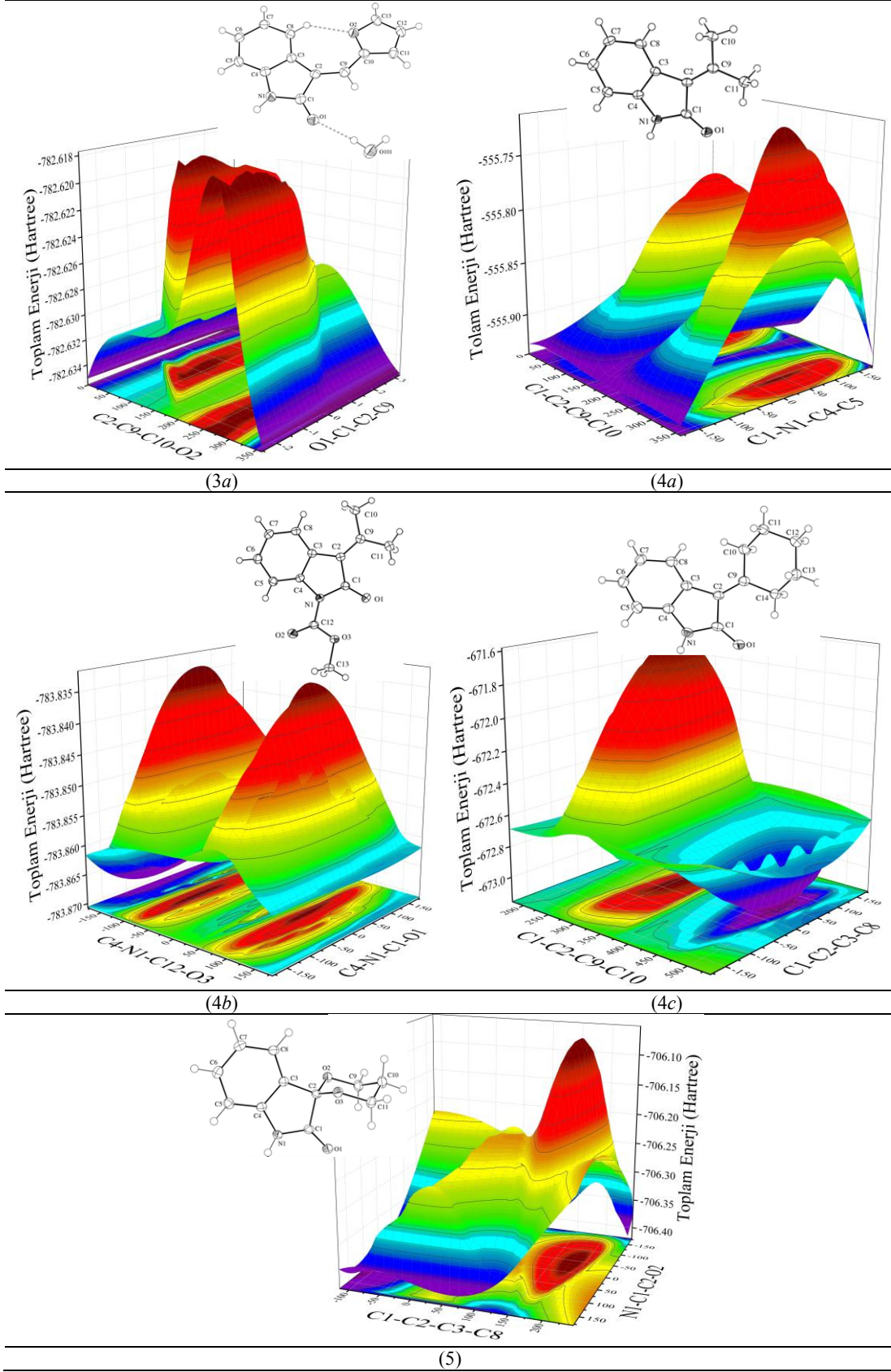
Çalışmanın bu kısmında bölüm 6.1’de verilen materyal kullanılarak oksindol ( $C_8H_7NO$ ) molekülünün türevleri olan toplam yedi molekülün sahip olduğu potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde bulunan lokal minimumların ve global minimumların belirlenmesi amacıyla moleküllerin optimize edilmiş geometrileri kullanılarak PES taraması yapılmıştır ve üç boyutlu grafikleri çizilmiştir.

Tarama işlemleri, H. Bernhard Schlegel tarafından geliştirilen, ayırt edici özelliği son derece doğrusal bağımlılık arz eden kartezyen koordinatlar üzerinden değil doğrusal bağımlılığı azaltılmış fazladan bir koordinat takımı (redundant coordinates) üzerinden çalışan Berny algoritması [148-150] kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

PES değerleri her bir molekül için  $0^\circ$  den  $360^\circ$ ’ye kadar  $10^\circ$ ’lik aralıklarla dihedral açılarının fonksiyonu olarak taranmıştır. Şekil 6.9 ve 6.10 (2a), (2b), (3a), (4a), (4b), (4c) ve (5) moleküllerinin B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanmış dihedral açılara bağlı olarak değişen kontur ve üç boyutlu PES grafiklerini göstermektedir. İncelenen dihedral açılar moleküllerin korformasyonel kararlılığını, titreşim frekanslarını ve diğer moleküler özelliklerini etkileyen koordinatlardır. Moleküllerin potansiyel enerji yüzeyleri incelendiğinde (5) molekülü hariç tüm moleküllerin iki geçiş durumuna sahip oldukları görülmüştür.



Şekil 6.9. (2a) ve (2b) moleküllerinin B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen kontur ve üç boyutlu PES grafikleri.



Şekil 6.10. (3a), (4a), (4b) (4c) ve (5) moleküllerinin B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen kontur ve üç boyutlu PES grafikleri.

Bunun dışında (2a) molekülünde , (3a), (4b) ve (5) molekülleri için dört tane minimum geometri, (2b), (4a), ve (4c)'de molekülleri için ise üç minimum geometri elde edilmiştir.

### 6.10. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Titreşim Frekansları

İncelenen moleküllerin optimize geometrileri için sonuçlanan titreşim frekansları HF ve B3LYP metodları ve 6-311++G(d,p) taban seti kullanarak hesaplanmış ve ilgili titreşim tanımlamaları yapılarak J. Spencer *et al.* [137] tarafından KBr ile kaydedilmiş infrared spektrumundan alınmış deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır (Tablo 6.34). Teorinin bu seviyelerinde hesaplanan frekans değerleri bilinen sistematik hatalar içerir [63]. Bu yüzden elektron korelasyonunun ihmal edilen kısmını ve harmoniklikteki hataları düzeltmek için uyum faktörleri kullanılır. Teorik titreşim değerlerinin deneysel sonuçlar ile uyumlu olması amacıyla uyum faktörleri HF/6-311++G(d,p) metodu için 0.9555 ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu için 0.9970 [151] alınarak, tüm teorik titreşim değerleri bu uyum faktörleri ile çarpılmıştır.

Tablo 6.34'e bakıldığında hesaplanan titreşim frekansları ölçeklendirildikten sonra bile deneysel veriler ile bazı farklılıklar göstermektedir. Deneysel veriler katı fazdaki bileşik için kaydedilirken, kullanılan programın katı faz için hesaplamalara izin vermemesi dolayısıyla hesaplamalar gaz fazı için ve çevresel faktörlerden (Coulomb etkileşimleri vs.) izole edilmiş molekül için gerçekleştirmiştir. Bu nedenle deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki farklılıklar bu etkiler göz önünde bulundurularak, deneysel verilere ve literatür bilgisine göre değerlendirilmeler yapılmıştır.

Titreşim kiplerinin yaklaşık tanımlamaları frekans çizelgesinin ilk sütununda verilmiştir. Bu işaretlemeler HF ve B3LYP metodlarında her bir titreşimsel kipin GaussView 5.0 [138] programında gözlenmesiyle tahmini olarak yapılmış olan değerlendirmelerdir.

Tablo 6.34. (2a), (2b), (3a), (4a) ve (4c) molekülleri için deneysel ve 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup> biriminde) ve işaretlemeleri.

| (2a)               |          |      |       | (2b)     |      |       |
|--------------------|----------|------|-------|----------|------|-------|
| İşaretleme         | Deneysel | HF   | B3LYP | Deneysel | HF   | B3LYP |
| v (N-H)            | -        | 3716 | 3638  | -        | 3718 | 3639  |
| v (N-H)            | -        | 3600 | 3305  | -        | 3718 | 3639  |
| v (C-H) halka sm.  | -        | 3260 | 3248  | -        | 3238 | 3224  |
| v (C-H) halka sm.  | -        | 3204 | 3183  | -        | 3204 | 3184  |
| v (C-H) halka asm. | -        | 3242 | 3233  | -        | 3214 | 3200  |
| v (C-H) halka asm. | -        | 3228 | 3222  | -        | 3197 | 3182  |
| v (C-H) halka asm. | -        | 3192 | 3171  | -        | 3193 | 3172  |
| v (C-H) halka asm. | -        | 3182 | 3161  | -        | 3182 | 3161  |
| v (C-H) halka asm. | -        | 3174 | 3154  | -        | 3174 | 3154  |
| v (C-H)            | 3034     | 3169 | 3135  | 3100     | 3157 | 3113  |
| v (C=O)            | 1672     | 1831 | 1721  | 1685     | 1872 | 1755  |
| v (C=C)            | -        | 1694 | 1650  | -        | 1696 | 1637  |
| δ (N-H)            | 1349     | 1383 | 1356  | 1466     | 1471 | 1418  |
| v (C-N)            | 1040     | 1241 | 1194  | 1201     | 1236 | 1182  |
| γ (C-H)            | -        | 1044 | 966   | -        | 1045 | 968   |
| δ (C-C-N)          | 740      | 759  | 688   | -        | -    | -     |
| v (C-S)            | -        | -    | -     | 716      | 775  | 671   |
| (3a)               |          |      |       | (4a)     |      |       |
| İşaretleme         | Deneysel | HF   | B3LYP | Deneysel | HF   | B3LYP |
| v (O-H)            | -        | 3872 | 3614  | -        | -    | -     |
| v (O-H)            | -        | 4032 | 3880  | -        | -    | -     |
| v (N-H)            | -        | 3717 | 3637  | -        | 3718 | 3636  |
| v (C-H)            | 3139     | 3175 | 3151  | 3154     | 3175 | 3168  |
| v (C=O)            | 1702     | 1843 | 1745  | 1674     | 1856 | 1759  |
| v (C=C)            | -        | 1723 | 1664  | -        | 1692 | 1663  |
| δ (N-H)            | -        | 1468 | 1413  | -        | 1471 | 1415  |
| v (C-N)            | 1227     | 1250 | 1208  | 1271     | 1324 | 1274  |
| γ (C-H)            | 1031     | 1031 | 978   | -        | 1046 | 971   |
| δ (C=C-C)          | 745      | 753  | 738   | 817      | 1008 | 931   |
| (4c)               |          |      |       |          |      |       |
| İşaretleme         | Deneysel | HF   | B3LYP |          |      |       |
| v (N-H)            | -        | 3718 | 3636  |          |      |       |
| v (C-H)            | 3170     | 3174 | 3167  |          |      |       |
| v (H-C-H)          | 2936     | 3012 | 2990  |          |      |       |
| v (C=O)            | 1684     | 1855 | 1756  |          |      |       |
| v (C=C)            | -        | 1731 | 1639  |          |      |       |
| δ (H-C-H)          | 1351     | 1341 | 1325  |          |      |       |
| v (C-N)            | 1221     | 1254 | 1206  |          |      |       |
| δ (C=C-C)          | 747      | 719  | 700   |          |      |       |

v bağ gerilmesi, δ düzlem içi eğilme, γ düzlem dışı eğilme.

N-H gerilme titreşim bandı genellikle 3500 – 3300 cm<sup>-1</sup>'de görülür [152]. Karakteristik olan bu titreşim bandı (2a), (2b), (3a), (4a) ve (4c) molekülleri için teorik olarak 3716 – 3636 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlenmiştir.

Bir veya daha fazla aromatik halka içeren bileşiklerin yapıları genellikle C-H ve C=C-C titreşimleri ile belirlenir. Aromatik halka içeren bileşiklerde halkaya ait C-H



gerilmeleri  $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde, karbon atomları üzerindeki negatif yükün azalmasıyla dipol momentin küçülmesine bağlı olarak, düşük soğurma şiddetleri ile gözlenir [153, 154]. Bazı overton ve kombinasyon etkilerinden dolayı bu titreşim frekansı zaman zaman  $3000 \text{ cm}^{-1}$ 'in altında da gözlenebilmektedir.  $3000 \text{ cm}^{-1}$ 'in üzerinde C-H gerilmesi boyunca C ve H atomları radyal olarak zıt yönde hareket ederler.  $3000 \text{ cm}^{-1}$ 'in altındaki diğer tüm titreşimlerde karbon ve karbona bağlı hidrojen atomu radyal olarak aynı yönde hareket ederler ve bağ uzunluklarında çok küçük bir değişiklik gözlenir.

Halka C-H düzlem içi gerilme titreşimleri (2a) molekülünde HF metodunda  $3260 - 3174 \text{ cm}^{-1}$ , B3LYP metodunda  $3248 - 3154 \text{ cm}^{-1}$  ve (2b) molekülünde HF metodunda  $3238 - 3174 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3224 - 3154 \text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır.

(2a), (2b), (3a), (4a) ve (4c) moleküllerinde deneysel olarak sırasıyla  $3034, 3100, 3139, 3154$  ve  $3170 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar [137] tipik C-H gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiştir. Bu titreşim modu HF metodu için sırasıyla  $3169, 3157, 3175, 3175, 3174 \text{ cm}^{-1}$ , B3LYP metodu için  $3135, 3113, 3151, 3168, 3167 \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Görüldükleri bölgede birçok karışık bant olası olduğundan dolayı C-N titreşim bantlarını tanımlamak çok zordur. Silverstein *et al.*  $1382 - 1266 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde aromatik aminler için C-N gerilme titreşimleri tanımlamışlardır [154]. Bu çalışmada C-N titreşimleri teorik olarak (2a) molekülü için  $1241$  (HF),  $1194$  (B3LYP)  $\text{cm}^{-1}$ , (2b) molekülü için  $1236$  (HF),  $1182$  (B3LYP)  $\text{cm}^{-1}$ , (3a) molekülü için  $1250$  (HF),  $1208$  (B3LYP)  $\text{cm}^{-1}$ , (4a) molekülü için  $1324$  (HF),  $1274$  (B3LYP)  $\text{cm}^{-1}$  ve (4c) molekülü için  $1254$  (HF),  $1206$  (B3LYP)  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlendi. Deneysel olarak (2a) molekülü için  $1040 \text{ cm}^{-1}$ , (2b) molekülü için  $1201 \text{ cm}^{-1}$ , (3a) molekülü için  $1227 \text{ cm}^{-1}$ , (4a) molekülü için  $1271 \text{ cm}^{-1}$  ve (4c) molekülü için  $1221 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler [137] C-N titreşimleri ile uyumludur.

Çalışılan moleküllerde karakteristik olan C=O çift bağından kaynaklanan titreşim dipol momentte oldukça büyük bir değişikliğe sebep olduğundan şiddetli ve belirgin bir pik olarak elde edilir. Deneysel olarak (2a), (2b), (3a), (4a) ve (4c) moleküllerinde

sırasıyla 1672, 1685, 1702, 1674 ve 1684  $\text{cm}^{-1}$ 'de kaydedilen pikler [137] olası  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimleridir. Bu titreşim modu için teorik olarak hesaplanan dalgasayılarının deneysel değerlerden sapması konjugasyon veya hidrojen bağından dolayı meydana gelen  $\pi$  elektronu delokalizasyonunu işaret etmektedir [155].

İncelenen oksindol içeren moleküllerin  $\text{C}=\text{C}$  gerilme bantları 1637 – 1731  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, moleküllerin düşük simetrisinden dolayı N-H eğilme titreşimiyle karışık olarak gözlenmiştir.

(2b) molekülünün 716  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik C-S gerilme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda HF metodunda 775  $\text{cm}^{-1}$  ve B3LYP metodunda 671  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulunan değerler literatürle uyum içindedir.

C-C-N düzlem içi eğilme titreşimi (2a) molekülünde HF metoduyla 759  $\text{cm}^{-1}$  ve B3LYP metoduyla 688  $\text{cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır. Literatürde yapılan çalışmada verilen 740  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikin [137] bu titreşim bandına ait olduğu düşünülmektedir.

### 6.11. Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Termodinamik Özellikleri

İncelenen moleküllerin teorik olarak 1 atm basınç ve 298.15 K'de hesaplanan toplam enerjileri, toplam enerji değişimleri, termal düzeltme katsayıları, ısı sığaları ve entropileri Tablo 6.35 ve Tablo 6.36'da verilmiştir.

Sıfır-nokta titreşim enerjisi 0 K'de moleküler titreşimlerin etkisinin hesaba katılarak, molekülün elektronik enerjisindeki düzeltmenin yapılmasıdır. Sistemin daha yüksek sıcaklıklardaki enerjisini tahmin etmek için termal enerji düzeltmesi, toplam enerjiye dahil edilmelidir. Unutulmamalıdır ki, termal enerji otomatik olarak sıfır-nokta enerjisini de içerir, bu nedenle hem termal hem de sıfır nokta enerjisi toplam enerjiye katılmamalıdır [63]. Sıfır-nokta titreşim enerjisi, entalpi ve entropi verilerinin hesaplanmasında ölçeklendirme yapmak gerekir [156].

En küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi (2b) yapısı için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile bulunmuştur. Toplam enerjiler kıyaslandığında B3LYP/6-311++G(d,p) sonuçlarına

göre  $E_{Toplan (4a)} -555.937051 \text{ a.u.} > E_{Toplan (4c)} -672.692898 \text{ a.u.} > E_{Toplan (2a)} -686.336894 \text{ a.u.} > E_{Toplan (5)} -706.401677 \text{ a.u.} > E_{Toplan (3a)} -782.652635 \text{ a.u.} > E_{Toplan (4b)} -783.872826 \text{ a.u.} > E_{Toplan (2b)} -1029.161281 \text{ a.u.}$  şeklindedir. Benzer davranışlar enerjiye termal düzeltme katsayısı, entalpiye termal düzeltme katsayısı ve Gibbs termal düzeltme katsayısı parametreleri için de geçerlidir. Bir sistemin toplam enerjisi iç, potansiyel ve kinetik enerjilerin toplamıdır. Toplam enerjinin minimum değeri, sistemin temel durum enerjisidir. Daha yüksek toplam enerjisi olan (4a) molekülü diğer yapılardan daha kararlıdır.

Tablo 6.35. (2a), (2b) ve (3a) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan termodinamik parametreler.

| Termodinamik Parametreler                      | (2a)        |             | (2b)         |              | (3a)        |             |
|--|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| Düzeltilmeler (Hartree)                        | HF          | B3LYP       | HF           | B3LYP        | HF          | B3LYP       |
| Sıfır-nokta düzeltmesi                         | 0.216955    | 0.202356    | 0.199379     | 0.185835     | 0.229378    | 0.213793    |
| Enerjiye termal düzeltme katsayısı             | 0.228119    | 0.214226    | 0.211099     | 0.198323     | 0.244220    | 0.229213    |
| Entalpiye termal düzeltme katsayısı            | 0.229063    | 0.215170    | 0.212043     | 0.199268     | 0.245164    | 0.230157    |
| Gibbs termal düzeltme katsayısı                | 0.178946    | 0.163954    | 0.160066     | 0.146132     | 0.185148    | 0.169665    |
| <b>Enerjiler (Hartree)</b>                     |             |             |              |              |             |             |
| Sıfır-nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)       | 136.14131   | 126.98004   | 125.11230    | 116.61323    | 143.93705   | 134.15719   |
| Elektronik ve sıfır-nokta enerjiler toplamı    | -681.830663 | -686.134539 | -1024.317419 | -1028.975446 | -777.694562 | -782.438842 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı         | -681.819499 | -686.122669 | -1024.305699 | -1028.962957 | -777.679720 | -782.423422 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı        | -681.818555 | -686.121724 | -1024.304755 | -1028.962013 | -777.678775 | -782.422477 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -681.868671 | -686.172940 | -1024.356732 | -1029.015148 | -777.738791 | -782.482970 |
| Toplam Enerji (a.u.)                           | -682.047618 | -686.336894 | -1024.516798 | -1029.161281 | -777.923940 | -782.652635 |
| <b>Termal enerji: E (kcal/mol)</b>             |             |             |              |              |             |             |
| Ötelenme                                       | 0.889       | 0.889       | 0.889        | 0.889        | 0.889       | 0.889       |
| Dönme  | 0.889       | 0.889       | 0.889        | 0.889        | 0.889       | 0.889       |
| Titreşim                                       | 141.369     | 132.651     | 130.689      | 122.672      | 151.473     | 142.056     |
| Toplam   | 143.147     | 134.429     | 132.467      | 124.450      | 153.250     | 143.833     |
| <b>Isı sığası: C<sub>v</sub> (cal/mol.K)</b>   |             |             |              |              |             |             |
| Ötelenme                                       | 2.981       | 2.981       | 2.981        | 2.981        | 2.981       | 2.981       |
| Dönme  | 2.981       | 2.981       | 2.981        | 2.981        | 2.981       | 2.981       |
| Titreşim                                       | 38.811      | 42.520      | 40.166       | 44.037       | 48.516      | 52.163      |
| Toplam   | 44.772      | 48.481      | 46.127       | 49.999       | 54.477      | 58.124      |
| <b>Entropi: S (cal/mol.K)</b>                  |             |             |              |              |             |             |
| Ötelenme                                       | 41.931      | 41.931      | 32.679       | 32.695       | 33.180      | 33.174      |
| Dönme  | 32.336      | 32.353      | 42.162       | 42.162       | 42.189      | 42.189      |
| Titreşim                                       | 31.213      | 33.509      | 34.553       | 36.976       | 50.946      | 51.955      |
| Toplam   | 105.479     | 107.793     | 109.395      | 111.833      | 126.314     | 127.318     |

Tablo 6.36. (4a), (4b), (4c) ve (5) molekülleri için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan termodinamik parametreler.

| Termodinamik Parametreler                      | (4a)        |             | (4b)        |             | (4c)        |             | (5)         |             |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Düzeltilmeler (Hartree)                        | HF          | B3LYP       | HF          | B3LYP       | HF          | B3LYP       | HF          | B3LYP       |
| Sfır-nokta düzeltmesi                          | 0.207530    | 0.194091    | 0.253767    | 0.236478    | 0.278299    | 0.260190    | 0.222152    | 0.206645    |
| Enerjiye termal düzeltme katsayısı             | 0.218298    | 0.205514    | 0.267890    | 0.251537    | 0.290659    | 0.273435    | 0.233162    | 0.218444    |
| Entalpiye termal düzeltme katsayısı            | 0.219242    | 0.206458    | 0.268834    | 0.252481    | 0.291603    | 0.274380    | 0.234107    | 0.219389    |
| Gibbs termal düzeltme katsayısı                | 0.170667    | 0.156875    | 0.211685    | 0.193794    | 0.238402    | 0.219335    | 0.184780    | 0.168762    |
| <b>Energiler (Hartree)</b>                     |             |             |             |             |             |             |             |             |
| Sfır-nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)        | 130.22723   | 121.79396   | 159.24129   | 148.39193   | 174.63554   | 163.27199   | 139.40253   | 129.67188   |
| Elektronik ve sfır-nokta enerjiler toplamı     | -552.208905 | -555.742960 | -778.860503 | -783.636348 | -668.097507 | -672.432707 | -701.944942 | -706.195032 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı         | -552.198138 | -555.731537 | -778.846381 | -783.621289 | -668.085147 | -672.419463 | -701.933931 | -706.183233 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı        | -552.197193 | -555.730593 | -778.845437 | -783.620345 | -668.084203 | -672.418518 | -701.932987 | -706.182289 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -552.245768 | -555.780176 | -778.902585 | -783.679032 | -668.137404 | -672.473563 | -701.982314 | -706.232915 |
| Toplam Enerji                                  | -552.416435 | -555.937051 | -779.114270 | -783.872826 | -668.375806 | -672.692898 | -702.167094 | -706.401677 |
| <b>Termal enerji: E (kcal/mol)</b>             |             |             |             |             |             |             |             |             |
| Ötelenme                                       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       |
| Dönme  | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       | 0.889       |
| Titreşim                                       | 135.206     | 127.185     | 166.326     | 156.064     | 180.614     | 169.806     | 144.534     | 135.298     |
| Toplam   | 136.984     | 128.962     | 168.103     | 157.842     | 182.391     | 171.583     | 146.312     | 137.076     |
| <b>Isı sığası: C<sub>v</sub> (cal/mol.K)</b>   |             |             |             |             |             |             |             |             |
| Ötelenme                                       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       |
| Dönme  | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       | 2.981       |
| Titreşim                                       | 35.545      | 38.640      | 47.123      | 51.183      | 43.140      | 47.309      | 37.541      | 41.461      |
| Toplam   | 41.507      | 44.601      | 53.084      | 57.145      | 49.102      | 53.271      | 43.503      | 47.423      |
| <b>Entropi: S (cal/mol.K)</b>                  |             |             |             |             |             |             |             |             |
| Ötelenme                                       | 41.353      | 41.353      | 42.215      | 42.215      | 41.974      | 41.974      | 41.859      | 41.859      |
| Dönme  | 30.968      | 30.999      | 32.791      | 32.831      | 32.386      | 32.426      | 31.461      | 31.505      |
| Titreşim                                       | 29.912      | 32.003      | 45.275      | 48.472      | 37.611      | 41.453      | 30.496      | 33.189      |
| Toplam   | 102.233     | 104.356     | 120.280     | 123.518     | 111.971     | 115.852     | 103.816     | 106.552     |

## KAYNAKLAR

- [1] TÜZÜN, C., Organik Kimya, Ankara: Palme Dağıtım, 1996.
- [2] CCAHUANA-VASQUEZ, RA., FERREIRO DOS SANTOS, SS., KOGA-ITO CY., CARDOSO JORGE, AO., Antimicrobial activity of *Uncaria tomentosa* against oral human pathogens, *Braz. Oral. Res.*, 21(1):46-50, 2007.
- [3] BISHOP, JM., The molecular genetics of cancer, *Science*, 235(4786):305-311, 1987.
- [4] GUAN, H., LAIRD, AD., BLAKE, RA., TANG, C., LIANG, C., Design and synthesis of aminopropyl tetrahydroindole-based indolin-2-ones as selective and potent inhibitors of Src and Yes tyrosine kinase, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14(1):187-190, 2004.
- [5] DREIFUSS, AA., BASTOS-PEREIRA, AL., ÁVILA, TV., SOLEY BDA, S., RIVERO, AJ, AGUILAR, JL., ACCO, A., Antitumoral and antioxidant effects of a hydroalcoholic extract of cat's claw (*Uncaria tomentosa*) (Willd. Ex Roem. & Schult) in an in vivo carcinosarcoma model, *J. Ethnopharmacol.*, 130(1):127-133, 2010.
- [6] GARCÍA GIMÉNEZ, D., GARCÍA PRADO, E., SÁENZ RODRÍGUEZ, T., FERNÁNDEZ ARCHE, A., De la PUERTA, R., Cytotoxic effect of the pentacyclic oxindole alkaloid mitraphylline isolated from *Uncaria tomentosa* bark on human Ewing's sarcoma and breast cancer cell lines, *Planta Med.*, 76(2):133-136, 2010.
- [7] KLEIN, JEMN., TAYLOR, RJK., Transition-metal-mediated routes to 3,3-disubstituted oxindoles through anilide cyclisation, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011(34):6821-6841, 2011.
- [8] WHATMORE, JL., SWANN, E., BARRAJA, P., NEWSOME, JJ., BUNDERSON, M., BEALL, HD., TOOKE, JE., MOODY, CJ., Comparative study of isoflavone, quinoxaline and oxindole families of anti-angiogenic agents, *Angiogenesis*, 5(1-2):45-51, 2002.
- [9] PEDDIBHOTLA, S., 3-substituted-3-hydroxy-2-oxindole, an emerging new scaffold for drug discovery with potential anti-cancer and other biological activities, *Curr. Bioactive Compd.*, 5(1):20-38, 2009.

- [10] ABBADIE, C., McMANUS, OB., SUN, SY., BUGIANESI, RM., DAI, G., HAEDO, RJ., HERRINGTON, JB., KACZOROWSKI, GJ., SMITH, MM., SWENSEN, AM., WARREN, VA., WILLIAMS, B., ARNERIC, SP., EDULJEE, C., SNUTCH, TP., TRINGHAM, EW., JOCHNOWITZ, N., LIANG, A., MACLNTYRE, DE., MCGOWAN, E., MISTRY, S., WHITE, VV., HOYT, SB., LONDON, C., LYONS, KA., BUNTING, PB., VOLKSDORF S., DUFFY, JL., Analgesic effects of a substituted N-triazole oxindole (TROX-1), a state-dependent, voltage-gated calcium channel 2 blocker, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 334(2):545-55, 2010.
- [11] KANG, TH., MURAKAMI, Y., MATSUMOTO, K., TAKAYAMA, H., KITAJIMA, M., AIMI, N., WATANABE, H. Rhynchophylline and isorhynchophylline inhibit NMDA receptors expressed in *Xenopus oocytes*, *Eur. J. Pharmacol.*, 455(1):27-34, 2002.
- [12] SWENSEN, AM., HERRINGTON, J., BUGIANESI, RM., DAI, G., HAEDO, RJ., RATLIFF, KS., SMITH, MM., WARREN, VA., ARNERIC, SP., EDULJEE, C., PARKER, D., SNUTCH, TP., HOYT, SB., LONDON, C., DUFFY, JL., KACZOROWSKI, GJ., MCMANUS, OB., Characterization of the substituted N-triazole oxindole TROX-1, a small-molecule, state-dependent inhibitor of Cav2 calcium channels, *Mol. Pharmacol.*, 81(3):488-497, 2012.
- [13] WANG, Z., JIMENEZ, LS., Synthesis of the tetracyclic mitomycin skeleton via a dialkylvinylsulfonium salt, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(11):4977-4978, 1994.
- [14] BALLANTINE, JA., FENWICK, RG., ALAM, M., Fragmentations in the mass spectra of 2-oxo-3-indolyl derivatives, *J. Mass Spectrom.*, 1(3):467-481, 1968.
- [15] POPP, FD., DONIGAN, BE., Synthesis of 3-hydroxy-3-phenacyloxindole analogs, *J. Pharm. Sci.*, 68(4):519-520, 1979.
- [16] POPP, FD., PARSON, R., DONIGAN, BE., Synthesis of potential anticonvulsants: Condensation of isatins with acetone and related ketones, *J. Pharm. Sci.*, 69(10):1235-1237, 1980.
- [17] POPP, FD., PARSON, R., DONIGAN, BE., Potential anticonvulsants. III. The condensation of isatin with cyclic ketones, *J. Heterocyclic Chem.*, 17(6):1329-1330, 1980.
- [18] POPP, FD., PAJOUHESH, H., Potential anticonvulsants IV: Condensation of isatin with benzoylacetone and isopropyl methyl ketone, *J. Pharm. Sci.*, 71(9):1052-1054, 1982.
- [19] PAJOUHESH, H., PARSON, R., POPP, FD., Potential anticonvulsants VI: Condensation of isatins with cyclohexanone and other cyclic ketones, *J. Pharm. Sci.*, 72(3):318-321, 1983.

- [20] VILLEMIN, D. , MARTIN, B., Potassium fluoride on alumina: Dry synthesis of 3-arylidene-1,3-dihydro-indol-2-one under microwave irradiation, *Synth. Commun.*, 28(17):3201-3208, 1998.
- [21] JURSIĆ, BS., STEVENS, ED., Preparation of dibarbiturates of oxindole by condensation of isatin and barbituric acid derivatives, *Tetrahedron Lett.*, 43(32):5681-5683, 2002.
- [22] CERCHIARO, G., da COSTA FERREIRA, AM., Oxindoles and copper complexes with oxindole-derivatives as potential pharmacological agents, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(8):1473-1485, 2006.
- [23] GHOLAMZADEH, P., ZIARANI, GM., BADI EI, A., SOORKI, AA., LASHGARI, N., Efficient green synthesis of isoindigo derivatives using sulfonic-acid-functionalized nanoporous silica (SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H) catalyst and study of their antimicrobial properties, *Res. Chem. Intermed.*, 39(9):3925-3936, 2013.
- [24] SOLOMONS, TWG., FRYHLE, CB., *Organic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [25] WOLLASTON, WH., A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 92:365-380, 1802.
- [26] BANWELL, CN., McCASH, EM., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Berkshire: McGraw - Hill Publishing Company, 1994.
- [27] KÖKSAL, F., KÖSEOĞLU, R., *Spektroskopî ve Lazerlere Giriş*, Ankara: Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., 2010.
- [28] STONER, EC., The Distribution of Electrons among Atomic Levels, *Philosophical Magazine (6th series)*, 48(286):719-736, 1924.
- [29] RUSSELL, HN., SAUNDERS, FA., New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths, *Astrophysical Journal*, 61:38-69, 1925.
- [30] BORN, M., OPPENHEIMER, RJ., Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* , 389(20):457-484, 1927.
- [31] DIMOGLO, A., KANDEMİRLİ, F., *Kuantum Kimyaya Giriş Cilt 2*, Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Basımevi, 2007.
- [32] HEITLER, W., LONDON, F., Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik, *Z. Phys.*, 44(6-7):455-472, 1927.
- [33] BLOCH, F., Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Phys.*, 52(7-8):555-600, 1929.



- [34] SZABO, A., OSTLUND, NS., *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, New York: Dover Publications, Inc., 1996.
- [35] LEVINE, IN., *Quantum Chemistry*, New Jersey: Prentice Hall Inc., 2000.
- [36] LOWE, JP., PETERSON, KA., *Quantum Chemistry*, Burlington: Elsevier Academic Press, 2006.
- [37] HUCKEL, E., *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin: Verlag Chemie, 1938.
- [38] KÖKSAL, F., GÜMÜŞ, H., *Atom ve Molekül Fiziği*, Samsun: Bilim Kitap Kirtasiye Ltd. Şti., 1999.
- [39] WENIGER, EJ., STEINBORN, EO., Programs for the coupling of spherical harmonics, *Comp. Phys. Comm.*, 25(2):149-157, 1982.
- [40] SAUNDERS, VR., HILLIER, IH., A "Level-Shifting" method for converging closed shell Hartree-Fock wave functions, *Int. J. Quantum Chem.*, 7(4):699-705, 1973.
- [41] PULAY, P., Convergence acceleration of iterative sequences. The case of scf iteration, *Chem. Phys. Lett.*, 73(2):393-398, 1980.
- [42] ROOTHAAN, CCJ., New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.*, 23(2):69-89, 1951.
- [43] HALL, GG., The molecular orbital theory of chemical Valency. VIII. A method of calculating ionization potentials, *Proc. Roy. Soc. A*, 205(1083):541-552, 1951.
- [44] JENSEN, F., *Introduction to Computational Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [45] FRIESNER, RA., MURPHY, RB., BEACHY, MD., RINGNALDA, MN., POLLARD, WT., DUNIETZ, BD., CAO, Y., Correlated ab initio electronic structure calculations for large molecules, *J. Phys. Chem. A*, 103(13):1913-1928, 1999.
- [46] MØLLER, C., PLESSET, MS., Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.*, 46(7):618-622, 1934.
- [47] SİNANOĞLU, O., Many-electron theory of atoms and molecules. I. shells, electron pairs vs many-electron correlations, *J. Chem. Phys.*, 36(3):706-717, 1962.

- [48] KOLLMAR, C., A simplified approach to the density functional theory of molecules, *Z. Naturforsch. A*, 54(2):101-109, 1999.
- [49] RÜDENBERG, K., On the three- and four-center integrals in molecular quantum mechanics, *J. Chem. Phys.*, 19(11):1433-1434, 1951.
- [50] GOEDECKER, S., Linear scaling electronic structure methods, *Rev. Mod. Phys.*, 71(4):1085-1123, 1999.
- [51] KOHN, W., Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.*, 71(5):1253-1266, 1999.
- [52] KOCH, W., HOLTHAUSEN, MC., A chemist's guide to density functional theory, New York: John & Wiley Sons, Inc., 2001.
- [53] MERRILL, GN., GRONERT, S., KASS, SR., Systematic study of the potential energy surface for the base-induced elimination reaction of fluoride ion with ethyl fluoride using density functional theory, *J. Phys. Chem. A*, 101(2):208-218, 1997.
- [54] ZIEGLER, T., Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics, *Chem. Rev.*, 91(5):651-667, 1991.
- [55] ENRICO, F., Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6:602-607, 1927.
- [56] THOMAS, LH., The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23(5):542-548, 1927.
- [57] DIRAC, PAM., Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26(3):376-385, 1930.
- [58] SLATER, JC., A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.*, 81(3):385-390, 1951.
- [59] SLATER, JC., Comparison of TFD and  $X_\alpha$  methods for molecules and solids, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 9:7-21, 1975.
- [60] HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 136(3):864-871, 1964.
- [61] KOHN, W., SHAM, LJ., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev. A*, 140(4):1133-1138, 1965.
- [62] PARR, RG., YANG, W., Density-functional theory of atoms and molecules, New York: Oxford University Press, 1989.
- [63] FORESMAN, JB., FRISCH, Æ., Exploring Chemistry With Electronic Structure, Pittsburg: Gaussian, Inc., 1996.

- [64] CRAMER, C.J., Essentials of Computational Chemistry Theories and Models, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [65] STEPHENS, P.J., DEVLIN, F.J., CHABALOWSKI, C.F., FRISCH, M.J., Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.*, 98(45):11623-11627, 1994.
- [66] BECKE, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648-5652, 1993.
- [67] BOYS, S.F., Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 200(1063):542-554, 1950.
- [68] McWEENY, R., Gaussian Approximations to Wave Functions, *Nature*, 166(4209):21-22, 1950.
- [69] ATKINS, P., FRIEDMAN, R., Molecular Quantum Mechanics, New York: Oxford University Press Inc., 2005.
- [70] LEACH, A.R., Molecular Modelling Principles and Applications, New Jersey: Prentice Hall Inc., 2001.
- [71] GUTTINGER, P., Das Verhalten von Atomen im magnetischen Drehfeld, *Z. Phys.*, 73(3-4):169-184, 1932.
- [72] PAULI, W., Principles of Wave Mechanics, cilt 24, Berlin: Springer, pp. 162, 1933.
- [73] HELLMANN, H., Einführung in die Quantenchemie, Leipzig: Franz Deuticke, pp. 285, 1937.
- [74] FEYNMAN, R.P., Forces in Molecules, *Phys. Rev.*, 56(4):340-343, 1939.
- [75] BUCKINGHAM, A.D., Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces, *Adv. Chem. Phys.*, 12:107-142, 1967.
- [76] MAROULIS, G., Hyperpolarizability of H<sub>2</sub>O, *J. Chem. Phys.*, 94(2):1182-1190, 1991.
- [77] HINCHLIFFE, A., SOSCÚN M., HJ., Ab initio studies of the dipole Polarizabilities of conjugated molecules Part 5. The five membered heterocyclics C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>E (E = BH, AlH, CH<sub>2</sub>, SiH<sub>2</sub>, NH, PH, O and S), *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 331(1-2):109-125, 1995.
- [78] SUGINO, T., KAMBE, N., SONODA, N., SAKAGUCHI, T., OHTA, K., Ab initio molecular orbital calculations of the static polarizabilities of xanthone analogues, *Chem. Phys. Lett.*, 251(3-4):125-131, 1996.

- [79] KAMADA, K., UEDA, M., NAGAO, H., TAWA, K., SUGINO, T., SHMIZU, Y., OHTA, K., Molecular design for organic nonlinear optics: polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by ab initio molecular orbital method, *J. Phys. Chem. A*, 104(20):4723-4734, 2000.
- [80] PRASAD, PN., WILLIAMS, DJ., Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymers, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- [81] KLEINMAN, DA., Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media, *Phys. Rev.*, 126(6):1977-1979, 1962.
- [82] HINCHLIFFE, A., SOSCÚN M., HJ., Ab initio studies of the dipole Polarizabilities of conjugated molecules. Part 2. Monocyclic azines, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 304(2):109-120, 1994.
- [83] THANTHIRIWATTE, KS., NALIN de SILVA, KM., Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives-ab initio quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 617(1-3):169-175, 2002.
- [84] KANIS, DR., RATNER, MA., MARKS, TJ., Design and Construction of Molecular Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities. Quantum Chemical Aspects, *Chem. Rev.*, 94(1):195-242, 1994.
- [85] JEEWANDARA, AK., NALIN de SILVA, KM., Are donor-acceptor self organised aromatic systems NLO (non-linear optical) active?, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 686(1-3):131-136, 2004.
- [86] KURTZ, HA., STEWART, JJP., DIETER, KM., Calculation of the Nonlinear Optical Properties of Molecules, *J. Comput. Chem.*, 11(1):82-87, 1990.
- [87] SLICHTER, CP., Manyetik Rezonansın İlkeleri, Ankara: Ankara Üniversitesi Basımevi, 1984.
- [88] APAYDIN, F., Manyetik Rezonans Temel İlkeler Deney Düzenekleri Ölçüm Yöntemleri, Ankara: Hacettepe Üniversitesi, 1991.
- [89] BALCI, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Ankara: METU Press, 2000.
- [90] KEMP, W., NMR In Chemistry: A Multi Nuclear Introduction, London: MacMillan Education Ltd., 1985.
- [91] HARIS, RK., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Essex: Longman Scientific & Technical, 1986.
- [92] BECKER, ED., High Resolution NMR Theory and Chemical Applications, San Diego: Academic Press, 2000.

- [93] BLOCH, F., HANSEN, WW., PACKARD, M., The Nuclear Induction Experiment, *Phys. Rev.*, 70:474-485, 1946.
- [94] PURCELL, EM., TORREY, HC., POUND, RV., Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, *Phys. Rev.*, 69(1-2):37-38, 1946.
- [95] ERDİK, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 1998.
- [96] LAUTERBUR, PC., C13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra, *J. Chem. Phys.*, 26(1):217-218, 1957.
- [97] ABRAHAM, RJ., LOFTUS, P., Proton and carbon-13 NMR spectroscopy, An Integrated Approach, London: Heyden & Son, Ltd., 1981.
- [98] MILLS, I., CVITAŠ, T., HOMANN, K., KALLAY, N., KUCHITSU, K., Quantities, units and symbols in physical chemistry, Oxford: Blackwell Science, 1993.
- [99] HAMEKA, HF., On the nuclear magnetic shielding in the hydrogen molecule, *Mol. Phys.*, 1(3):203-215, 1958.
- [100] HAMEKA, HF., Relationship between proton shielding constants and electric dipole moments in the hydrogen halides, *Mol. Phys.*, 2(1):64-74, 1959.
- [101] DITCHFIELD, R., Self-consistent perturbation theory of diamagnetism I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts, *Mol. Phys.*, 27(4):789-807, 1974.
- [102] WOLINSKI, K., HINTON, JF., PULAY, P., Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 112(23):8251-8260, 1990.
- [103] HANSEN, AE., BOUMAN, TD., Localized orbital/local origin method for calculation and analysis of NMR shieldings. Applications to <sup>13</sup>C shielding tensors, *J. Chem. Phys.*, 82(11):5035-5047, 1985.
- [104] GAUSS, J., Effects of electron correlation in the calculation of nuclear magnetic resonance chemical shifts, *J. Chem. Phys.*, 99(5):3629-3643, 1993.
- [105] KEITH, TA., BADER, RFW., Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations, *Chem. Phys. Lett.*, 210(1-3):223-231, 1993.
- [106] KUTZELNIGG, W., Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities, *Isr. J. Chem.*, 19(1-4):193-200, 1980.

- [107] GAUSS, J., STANTON, JF., Coupled-cluster calculations of nuclear magnetic resonance chemical shifts, *J. Chem. Phys.*, 103(9):3561-3577, 1995.
- [108] KEITH, TA., BADER, RFW., Calculation of magnetic response properties using atoms in molecules, *Chem. Phys. Lett.*, 194(1-2):1-8, 1992.
- [109] KEITH, TA., BADER, RFW., Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions, *J. Chem. Phys.*, 99(5):3669-3682, 1993.
- [110] BADER, RFW., KEITH, TA., Properties of atoms in molecules: Magnetic susceptibilities, *J. Chem. Phys.*, 99(5):3683-3693, 1993.
- [111] FLEMING, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, London: John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [112] ERDEM, SS., *Organik Kimyada Teorik Yöntemler*, İstanbul: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı Ders Notları, 2007.
- [113] PADWA, A., in *Comprehensive Organic Synthesis*, Oxford: Pergamon Press, 1991.
- [114] FUKUI, K., Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science*, 218:747-754, 1982.
- [115] KOOPMANS, T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica*, 1(1-6):104-113, 1934.
- [116] PARR, RG., PEARSON, RG., Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(26):7512-7516, 1983.
- [117] MANDAL, K., KAR, T., NANDI, PK., BHATTACHARYYA, SP., Theoretical study of the nonlinear polarizabilities in H<sub>2</sub>N and NO<sub>2</sub> substituted chromophores containing two hetero aromatic rings, *Chem. Phys. Lett.*, 376(1-2):116-124, 2003.
- [118] NANDI, PK., MANDAL, K., KAR, T., Effect of structural changes in sesquifulvalene on the intramolecular charge transfer and nonlinear polarizations - a theoretical study, *Chem. Phys. Lett.*, 381(1-2):230-238, 2003.
- [119] NANDI, PK., MANDAL, K., KAR, T., Theoretical study of static second-order nonlinear optical properties of push-pull heteroquinonoid dimers, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 760(1-3):235-244, 2006.
- [120] YANG, W., PARR, RG., Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proc. Nati. Acad. Sci.*, 82(20):6723-6726, 1985.

- [121] PEARSON, R.G., Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 83(22):8440-8441, 1986.
- [122] MULLIKEN, R.S., Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, *J. Chem. Phys.*, 23:1833-1840, 1955.
- [123] WHIFFEN, D.H., *Spectroscopy*, London: Logman Press, 1971.
- [124] YOUNG, D.C., *Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [125] POLITZER, P., LAURENCEÏ PR., JAYASURIYA, K., Molecular Electrostatic Potentials: An Effective Tool for the Elucidation of Biochemical Phenomena, *Environ. Health Perspect.*, 61:191-202, 1985.
- [126] FOSTER, J.P., WEINHOLD, F., Natural hybrid orbitals, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(24):7211-7218, 1980.
- [127] REED, A.E., WEINHOLD, F., Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer, *J. Chem. Phys.*, 78(6):4066-4073, 1983.
- [128] REED, A.E., WEINSTOCK, R.B., WEINHOLD, F., Natural population analysis, *J. Chem. Phys.*, 83(2):735-746, 1985.
- [129] REED, A.E., WEINHOLD, F., Natural localized molecular orbitals, *J. Chem. Phys.*, 83(4):1736-1740, 1985.
- [130] CARPENTER, J.E., WEINHOLD, F., Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the different hybrids for different spins natural bond orbital procedure, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 169:41-62, 1988.
- [131] REED, A.E., CURTISS, L.A., WEINHOLD, F., Intermolecular interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor viewpoint, *Chem. Rev.*, 88(6):899-926, 1988.
- [132] WEINHOLD, F., LANDIS, C.R., Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts, *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2(2):91-104, 2001.
- [133] BALACHANDRAN, V., KARUNAKARAN, V., Quantum mechanical study of the structure and vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman), first-order hyperpolarizability, NBO and HOMO-LUMO studies of 4-bromo-3-nitroanisole, *Spectrochim. Acta A*, 106:284-298, 2013.
- [134] SEBASTIAN, S., SUNDARAGANESAN, N., The spectroscopic (FT-IR, FT-IR gas phase, FT-Raman and UV) and NBO analysis of 4-Hydroxypiperidine by density functional method, *Spectrochim. Acta A*, 75:941-952, 2010.

- [135] SCHLEGEL, HB., *Geometry Optimization: 1. Encyclopedia of Computational Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [136] PENG, C., AYALA, PY., SCHLEGEL, HB., FRISCH, MJ., Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states, *Journal of Computational Chemistry*, 17(1):49-56, 1996.
- [137] SPENCER, J., CHOWDHRY, BZ., HAMID, S., MENDHAM, AP., MALE, L., COLES, SJ., HURSTHOUSE, MB., Seven 3-methylidene-1H-indol-2(3H)-ones related to the multiple-receptor tyrosine kinase inhibitor sunitinib, *Acta Cryst.*, C66(2):71-78, 2010.
- [138] DENNINGTON, R., KEITH, T., MILLAM, J., *GaussView, Version 5*, Shawnee Mission KS: Semichem Inc., 2009.
- [139] FRISCH, MJ., TRUCKS, GW., SCHLEGEL, HB., SCUSERIA, GE., ROBB, MA., CHEESEMAN, JR., SCALMANI, G., BARONE, V., MENNUCCI, B., PETERSSON, GA., NAKATSUJI, H., CARICATO, M., LI, X., HRATCHIAN, HP., IZMAYLOV, AF., BLOINO, J., ZHENG, G., SONNENBERG, JL., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T., MONTGOMERY, JA, JR., PERALTA, JE., OGLIARO, F., BEARPARK, M., HEYD, JJ., BROTHERS, E., KUDIN, KN., STAROVEROV, VN., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A., BURANT, JC., IYENGAR, SS., TOMASI, J., COSSI, M., REGA, N., MILLAM, MJ., KLENE, M., KNOX, JE., CROSS, JB., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, RE., YAZYEV, O., AUSTIN, AJ., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, JW., MARTIN, RL., MOROKUMA, K., ZAKRZEWSKI, VG., VOTH, GA., SALVADOR, P., DANNENBERG, JJ., DAPPRICH, S., DANIELS, AD., FARKAS, Ö., FORESMAN, JB., ORTIZ, JV., CIOSLOWSKI, J., FOX, DJ, *Gaussian 09, Revision A.1*, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
- [140] HERTWIG, RH., KOCH, W., On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?, *Chem. Phys. Lett.*, 268(5-6):345-351, 1997.
- [141] BOIADJIEV, SE., LIGHTNER, DA., Conformation and crystal structure of dipyrinones with oxindole components, *Monatsh. Chem.*, 134(4):489-499, 2003.
- [142] RAUHUT, G., PULAY, P., Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, *J. Phys. Chem.*, 99(10):3093-3100, 1995.
- [143] LEE, SY., BOO, BH., Molecular structures and vibrational spectra of pyrrole and carbazole by density functional theory and conventional ab initio calculations, *J. Phys. Chem.*, 100(37):15073-15078, 1996.



- [144] LEE, SY., Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. Density functional theory study, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19(1):93-98, 1998.
- [145] LEE, SY., BOO, BH., Density Functional Theory study of vibrational spectra of fluorene, *J. Phys. Chem.*, 100(21):8782-8785, 1996.
- [146] CASSIDY, C., HALBOUT, JM., DONALDSON, W., TANG, CL., Nonlinear optical properties of urea, *Optics Comm.*, 29(2):243-246, 1979.
- [147] GLENDENING, ED., REED, AE., CARPENTER, JE., WEINHOLD, F., NBO Version 3.1.
- [148] SCHLEGEL, HB., An efficient algorithm for calculating ab initio energy gradients using s, p cartesian gaussians, *J. Chem. Phys.*, 77(7):3676-3681, 1982.
- [149] SCHLEGEL, HB., Optimization of equilibrium geometries and transition structures, *J. Comput. Chem.*, 3(2):214-218, 1982.
- [150] PENG, C., SCHLEGEL, HB., Combining synchronous transit and Quasi-Newton methods to find transition-states, *Israel J. Chem.*, 33(4):449-454, 1993.
- [151] AVCI, D., ATALAY, Y., Theoretical analysis of vibrational spectra and scaling-factor of 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Int. J. Quantum Chem.*, 109(2):328-341, 2009.
- [152] BELLAMY, LJ., *The IR spectra of complex molecules*, London: Chapman and Hall Ltd., 1980.
- [153] VARSÁNYI, G., *Assignments of vibrational spectra of 700 benzene derivatives*, London: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
- [154] SILVERSTEIN, RM., WEBSTER, FX., KIEMLE, DJ., *Spectrometric identification of organic compounds*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [155] PANICKER, CY., VARGHESE, HT., PHILIP, D., NOGUEIRA, HIS., CASTKOVA, K., Raman, IR and SERS spectra of methyl(2-methyl-4,6-dinitrophenylsulfanyl)ethanoate, *Spect. Acta A*, 67(5):1313-1320, 2007.
- [156] SCOTT, AP., RADOM, L., Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and semiempirical scale factors, *J. Phys. Chem.*, 100(41):16502-16513, 1996.
- [157] YILDIZ, A., GENÇ, Ö., BEKTAŞ, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 1993.

- [158] LIPSHUTZ, BH., Five - Membered Heteroaromatic Rings as Intermediates in Organic Synthesis, *Chem. Rev.*, 86:795-819, 1986.
- [159] GÜNTHER, H., *NMR Spectroscopy, Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [160] CHANDRA, AK., UCHIMARU, T., Hardness profile: A critical study, *J. Phys. Chem. A*, 105(14):3578-3582, 2001.
- [161] HIRST, DM., *A computational approach to chemistry*, Oxford: Blackwell Science, Inc., 1990.
- [162] LENHARD, J., Disciplines, models, and computers: The path to computational quantum chemistry, *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, 48:89-96, 2014.

## ÖZGEÇMİŞ

Nergin Günay, 1983 yılında Rize'nin Çayeli ilçesinde doğdu. Bir bayram sabahı doğan bu kız bebeğin doğumu, adının "Bayram" olsun baskısına maruz kalınmayacak oluşu sebebiyle ailede daha da büyük bir mutluluğa yol açtı. Ailenin şansı hep yaver gidiyordu nitekim ilk çocuk olan abla da bir Şaban ayında doğmuştu. Bu şans ta ki 1990 yılının Recep ayına kadar devam etti. O tarihte aileye katılan yeni üye Recepşan Günay bu kadar şanslı değildi; ama bu durum hayatında onun gerçek anlamda şanslı biri olarak Recepşans ismi ile anılmasına engel olmayacaktı. Nergin Günay'ın çocukluğu yaz tatillerinde babasının marangoz atölyesinde çalışarak geçti, montajlarda hep babasının çırağı olarak onun yanında yer aldı. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimini tamamladıktan sonra, 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programında "Bromo ve kloro kumarin karboksilatların geometrik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi" konulu tez ile yüksek lisans derecesini aldı. O yıllardaki en büyük hayali Tübitak'da çalışmaktı. Lisans ve yüksek lisans eğitimi süresince ulaşım aracı olarak treni kullanması sayesinde tren günlükleri yazdı. Amacının ne olduğunu henüz bilmese de, yolda vakit geçirmenin misyonu olduğuna inanıyor. Çeşitli üniversitelerde öğrenci asistanlığı yaptı. 2013 yılından bu yana T.C. Beykent Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Optisyenlik Programında öğretim görevlisi ünvanıyla çalışmaktadır.