

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

**BAZI PİRİDİN VE PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN
GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Hacer PİR

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK
Enstitü Bilim Dalı : ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Yusuf ATALAY

Şubat 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI PİRİDİN VE PİRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN
GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Hacer PİR

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 01 / 02 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



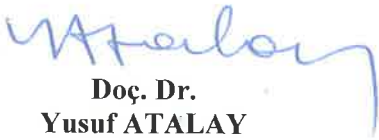
**Prof. Dr.
Kadir ESMER
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr.
Seda G. SAĞDINÇ
Üye**



**Prof. Dr.
Mustafa ARSLAN
Üye**



**Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Üye**



**Yrd. Doç. Dr.
Adil BAŞOĞLU
Üye**

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın planlanması ve yürütülmesinde benden ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışmaya teşvik eden ve cesaret veren, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Yusuf ATALAY' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans ve Doktora aşamamda desteğini hiç esirgemeyen ve bu zorlu süreçte bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan hiç sakınmayan, karşılaştığım zor anlarımda her zaman bana destek olan, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum kıymetli hocam Doç. Dr. Seda GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ' a en samimi teşekkürlerimi sunmaktan onur duyarım.

Tez çalışmam süresince değerli görüşlerini paylaşan Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa ARSLAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda benden yardımını esirgemeyen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Davut AVCI ve Yrd. Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayatımda, ileri görüşlülüğü ve farklı açılardan hayata bakışıyla akademik yaşantıma yön verip bu süreçte karşılaştığım zorluklarda yaralarımın merhem olan aziz ve kıymetli hocam Arzu GÜNDÜZ' e en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Berber çalışmaktan ve zaman geçirmekten çok keyif aldığım, bilgi ve fikir paylaşımını rahatlıkla yapabildiğim sevgili dostum ve manevi kardeşim Nergin GÜNAY' a ve yıllarca beraber geçirdiğimiz öğrenim sürecinde her zaman benim yanımda olan, mutluluğuyla ve üzüntüsüyle aynı dili konuştuğum sevgili dostum ve manevi kardeşim Nazan CEYLAN' a en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Yaşadığım maddi ve manevi güçlüklerde bir an bile düşünmeden elimden tutan, hayatımda kazanmış olduğu sabrı bana aşıl原因, ben ağlarken ağlayan, gülerken gülen ve evlatları olmaktan her zaman gurur duyduğum canım babam Osman Pir' e ve canım annem Zekiye Pir' e ömür boyu teşekkürümü bir borç bilirim.

Hayatımın başlangıcından bu güne kadar her türlü sıkıntıda desteğini benden esirgemeyen, ilgisini ve yardımını hep yanımda hissettiğim her zaman bana güven ve huzur veren kıymetli ağabeyim Mehmet Ali Pir' e en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Bilimi çok küçük yaşlardan itibaren sevmemi sağlayan, bilim adına çalışmanın önemini bana hissettiren ve bu yola başlamamda çok büyük etkisi olan, maddi ve manevi desteğini, ilgisini ve yardımını hep yanımda hissettiğim, varlığıyla onur ve gurur duyduğum sevgili ablam Av. Emine PİR' e en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Hayata bakış açısı ile farklılık yaratan ve beni de bu bakış açısını yakalamam konusunda bir ömür eğiten ağabeyim Şaban Pir' e en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecimde zor anlarımda her türlü sıkıntımı anında çözen, hiçbir yardımını benden esirgemeyen bir ömür ağabeyliğini dolu dolu hissettiren ve gösteren, yaşamım boyunca beni koruyan ve kollayan hayatımı borçlu olduğum pratik ve becerikli ağabeyim Muharrem Reşat Pir' e en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın son aylarında aile kurmam için ilk adımı atmama vesile olan ve akademik hayatımı destekleyen saygı değer kayınvalidem Yüksel Gümüş' e en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yaşamım boyunca bana maddi manevi her türlü desteği sağlayan piroğlu inşaatın sahibi ağabeyim Mehmet Ali PİR' e ve ablam Av. Emine PİR' e çok teşekkür eder yazdığım bu tezi kendilerine bir teşekkür vesilesi olarak ithaf ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xviii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
MOLEKÜLLER SPEKTROSKOPİSİ.....	5
BÖLÜM 3.	
TEORİK HESAPLAMALAR.....	10
3.1. Teorik Hesaplama Metotları.....	10
3.1.1. Hartree Fock (HF).....	11
3.1.2. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT).....	12
3.1.2.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi.....	13
3.1.3. Temel setlerin seçimi.....	14
3.2. Molekül Geometrisi ve Optimizasyonu.....	16
3.3. Titreşim (İnfrared ve Raman) Spektrumları.....	17
3.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	19
3.5. Natural Bağ Orbital (NBO) Analizi	20
3.6. Elektronik Özellikler.....	22

3.7. Lineer Olmayan Optik Özellikler.....	25
3.8. Termodinamik Özellikler.....	28
3.9. Mulliken, APT, NBO Yük Analizleri.....	30
3.10. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyler (MEPS).....	31
3.11. Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES).....	33

BÖLÜM 4.

BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Piridin İçeren Bileşiklerin Moleküler Yapıları.....	39
4.1.1. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin geometrik yapıları ve yapısal parametreleri	39
4.1.2. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin titreşim (İnfrared ve Raman) Spektrumları.....	44
4.1.3. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin ¹³ C ve ¹ H kimyasal kaymaları.....	47
4.1.4. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin natural bağ orbital (NBO) analizi.....	49
4.1.5. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin elektronik özellikleri.....	52
4.1.6. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin dipol moment, kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik.....	56

4.1.7. 4-(metoksümetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksümetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin termodinamik özellikleri.....	57
4.1.8. 4-(metoksümetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksümetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin Mulliken, APT, NBO yük analizleri.....	58
4.1.9. 4-(metoksümetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksümetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri (MEPS).....	62
4.1.10. 4-(metoksümetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksümetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin konformasyon analizi.....	67
4.2. Pirimidin İçeren Bileşiklerin Moleküler Yapıları.....	69
4.2.1. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin geometrik yapıları ve yapısal parametreleri.....	69
4.2.2. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin titreşim (İnfrared ve Raman) spektrumları.....	81
4.2.3. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-	90

(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları.....	
4.2.4. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin natural bağ orbital (NBO) analizi.....	100
4.2.5. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin elektronik özellikleri.....	115
4.2.6. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin dipol moment, kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik.....	125
4.2.7. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin termodinamik özellikleri.....	127
4.2.8. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin Mulliken, APT, NBO yük analizleri.....	129

4.2.9. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri (MEPS).....	139
4.2.10. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)- 2,4-dimetoksi pirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin konformasyon analizi.....	145
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	155
KAYNAKLAR.....	158
ÖZGEÇMİŞ.....	166

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Elektron ilgisi
a	: Moleküle ait sabit
c	: Işık hızı
C	: Isı sığası
C_0, C_1, C_2	: Deneysel parametrelerden türetilmiş sabitler
C_{DFT}	: DFT sabiti
C_{HF}	: Hartree-Fock sabiti
$C_{\mu i}$: Moleküler orbital açılım katsayısı
d	: zıt yükler arası uzaklık
dS	: entropi değişimi
$d\tau$: Hacim elemanı
E_0	: Sıfır nokta enerjisi
$E^{(2)}$: Kararlılık enerjisi
E_C	: Korelasyon enerjisi
$E_{dön}$: Molekülün dönme enerjisi
E_{el}	: Molekülün elektronik enerjisi
E_{foton}	: Fotonun enerjisi
E_J	: Coulomb enerjisi
E_V	: Nükleer çekim enerjisi
E_{XC}	: Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{öteleme}$: Molekülün öteleme enerjisi
$E_{titresim}$: Molekülün titreşim enerjisi
E_T	: Molekülün kinetik enerjisi

E_X	: Değiş-tokuş enerjisi
E_{DFT}^{XC}	: DFT değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	: B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LDA}^X	: Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B88}^X	: Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
E_{B3LYP}	: B3LYP enerjisi
E_{LYP}^C	: LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN3}^C	: Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi
E_{Karma}^{XC}	: Karma değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{HF}^X	: Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi
$E[\rho]$: Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
G	: Gibbs entalpisi
H	: Entalpi, Hessian matrisi
h	: Plank sabiti
\vec{I}	: Magnetik moment
I	: İyonizasyon potansiyeli
r	: Bağ uzunluğu
r_0	: Denge uzaklığı
r_k	: Çekirdek konumunu
r'	: integrasyon değişkeni
S	: Kimyasal yumuşaklık
S	: Entropi
$\vec{\mu}$: Molekülün elektriksel dipol momentini
χ	: Elektronegatiflik
χ_e	: Anharmoniklik sabiti
η	: Kimyasal sertlik
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
ν	: Frekans
α	: Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı

Q	: Elektrostatik birim olarak yük
$\langle\alpha\rangle$: Kutuplanabilirlik
ΔE	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
$\Delta\alpha$: Yönetime bağlı kutuplanabilirlik
$\langle\beta\rangle$: Yüksek mertebeli kutuplanabilirlik
T	: Sıcaklık
Z_k	: Çekirdek yüklerini
AM1	: Austin Model 1
APT	: Atomik polar tensör
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
B3LYP/6-31G++(d,p)	: Temel set
BD	: İki merkez arasındaki bağ
C	: Karbon atomu
CR	: çekirdeğin varlığı
CSD	: Kristal yapı verileri
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
ESP	: Elektron spin yoğunluğu
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbital
Gaussian-View 5.0	: Gaussian View 5.0 paket programı
GIAO	: Atomik orbitalleri içeren gauge yaklaşımı
IR	: İnfrared Spektroskopisi
LP	: Valens serbest elektron çifti
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbital
MEPS	: Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
NBO	: Natural Bağ Orbital Analiz
PES	: Potansiyel enerji yüzeyi
Raman	: Raman Spektroskopisi
RHF	: Restricted Hartree-Fock (Sınırlı Hartree-Fock)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Piridin moleküler yapısı.....	1
Şekil 1.2.	Pirimidin moleküler yapısı.....	2
Şekil 2.1.	Molekülün enerji seviyeleri.....	6
Şekil 2.2.	Dalga sayısı, dalga boyu, frekans ve enerji birimlerinde elektromanyetik ışınım spektrumu.....	7
Şekil 3.1.	Temel setlerin adlandırılması.....	16
Şekil 3.2.	Net dipol moment = 0, net dipol moment \neq 0.....	26
Şekil 3.3.	Potansiyel enerji yüzeyindeki noktalar	34
Şekil 3.4.	Üç boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	35
Şekil 4.1.	Piridin türevlerinin moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimi.....	39
Şekil 4.2a.	(1a) ve (1b) moleküllerinin deneysel yapısı.....	40
Şekil 4.2b.	(1a) ve (1b) moleküllerinin X-ışını tek kristal yapısı.....	40
Şekil 4.2c.	B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilen (1a) ve (1b) moleküllerinin geometrik yapısı.....	41
Şekil 4.3.	(1a) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.....	45
Şekil 4.4.	(1b) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.....	46
Şekil 4.5.	(1a) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri.....	54
Şekil 4.6.	(1b) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri.....	55
Şekil 4.7.	(1a) molekülünün hesaplanan yük analizi.....	60
Şekil 4.8.	(1b) molekülünün hesaplanan yük analizi.....	61
Şekil 4.9.	(1a) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.....	63
Şekil 4.10.	(1b) molekülünün teorik moleküler yüzey haritası.....	64

Şekil 4.11.	(1a) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan dihedral açının (τ) bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması (PES Scan).....	67
Şekil 4.12.	(1a) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan en yüksek ve en düşük enerji konformasyonları.....	68
Şekil 4.13.	(1a) molekülünün HF/6-31G yöntemiyle hesaplanan contour enerji yüzeyi.....	68
Şekil 4.14.	Pirimidin türevlerinin moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimi.....	69
Şekil 4.15.	(2a) molekülünün a) deneysel yapısı b) X-ışını tek kristal yapısı..	71
Şekil 4.16.	B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilen moleküllerin geometrik yapısı.....	73
Şekil 4.17.	(2a), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin bağ uzunluğu ve bağ açısının korelasyon grafikleri.....	80
Şekil 4.18.	(2a) molekülünün teorik a) IR ve b) RAMAN spektrumları.....	85
Şekil 4.19.	(2b) molekülünün teorik a) IR ve b) RAMAN spektrumları.....	86
Şekil 4.20.	(2c) molekülünün teorik a) IR ve b) RAMAN spektrumları.....	87
Şekil 4.21.	(2d) molekülünün teorik a) IR ve b) RAMAN spektrumları.....	88
Şekil 4.22.	(2e) molekülünün teorik a) IR ve b) RAMAN spektrumları.....	89
Şekil 4.23.	(2a) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri....	92
Şekil 4.24.	(2b) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri....	93
Şekil 4.25.	(2c) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri....	95
Şekil 4.26.	(2d) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri....	97
Şekil 4.27.	(2e) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri...	99
Şekil 4.28.	(2a) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 gösterimleri.....	120
Şekil 4.29.	(2a) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.....	131

Şekil 4.30.	(2b) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.....	132
Şekil 4.31.	(2c) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.....	134
Şekil 4.32.	(2d) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.....	137
Şekil 4.33.	(2e) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.....	138
Şekil 4.34.	(2a) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.....	140
Şekil 4.35.	(2b) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.....	141
Şekil 4.36.	(2c) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.....	142
Şekil 4.37.	(2d) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.....	143
Şekil 4.38.	(2e) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.....	144
Şekil 4.39.	(2a) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan dihedral açıların (τ) bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması (PES Scan).....	146
Şekil 4.40.	(2a) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan en yüksek ve en düşük enerji konformasyonları.....	147
Şekil 4.41.	(2a) molekülünün HF/6-31G yöntemiyle hesaplanan contour enerji yüzeyi.....	148
Şekil 4.42.	(2b) molekülünün dihedral açısı(τ) bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması (PES Scan).....	149
Şekil 4.43.	(2b) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan en yüksek ve en düşük enerji konformasyonları.....	150
Şekil 4.44.	(2b) molekülünün HF/6-31G yöntemiyle hesaplanan contour enerji yüzeyi.....	151
Şekil 4.45.	(2c) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan dihedral açıların (τ) bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması.	152

Şekil 4.46. (2c) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan en yüksek ve en düşük enerji konformasyonları.....	153
Şekil 4.47. (2c) molekülünün HF/6-31G yöntemiyle hesaplanan contour enerji yüzeyi.....	154

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	(1a) ve (1b) moleküllerinin deneysel ve optimize (6-311++G(d,p)) geometrik parametrelerin karşılaştırılması.....	41
Tablo 4.2.	(1a) ve (1b) moleküllerinin deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı (cm^{-1}) ve işaretlemeleri.....	44
Tablo 4.3.	(1a) ve (1b) molekülünün deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) temel seti ile) ^{13}C and ^1H isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre, tüm değerler ppm olarak verilmiştir).....	48
Tablo 4.4.	(1a) molekülü için optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.....	49
Tablo 4.5.	(1a) molekülü için NBO (Natural Bağ Orbital) verici-alıcı etkileşimleri.....	50
Tablo 4.6.	(1a) ve (1b) moleküllerinin 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan elektronik yapı parametreleri.....	52
Tablo 4.7.	(1a) ve (1b) moleküllerinin 6-311++G(d,p) seti ile hesaplanan μ , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$ ve $\langle\beta\rangle$ değerleri.....	56
Tablo 4.8.	(1a) ve (1b) moleküllerinin 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan termodinamik parametreleri.....	57
Tablo 4.9.	(1a) ve (1b) moleküllerinin optimize olmuş (6-311++G(d,p) temel seti ile) yapılarda Mulliken, APT ve NBO yükleri.....	59
Tablo 4.10.	(2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin deneysel ve optimize geometrik parametrelerin karşılaştırılması.....	74
Tablo 4.11.	(2a) ve (2b) moleküllerinin deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı (cm^{-1}) ve işaretlemeleri.....	82
Tablo 4.12.	(2a) ve (2b) moleküllerinin deneysel ve teorik ^{13}C ve ^1H izotropik NMR kimyasal kaymaları	91

Tablo 4.13.	(2c) molekülünün deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) temel seti ile) ^{13}C ve ^1H izotropik NMR kimyasal kaymaları	94
Tablo 4.14.	(2d) molekülünün deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) temel seti ile) ^{13}C ve ^1H izotropik NMR kimyasal kaymaları	96
Tablo 4.15.	(2e) molekülünün deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) temel seti ile) ^{13}C ve ^1H izotropik NMR kimyasal kaymaları	98
Tablo 4.16.	Tablo 4.16 (2a) ve (2b) molekülleri için optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.....	101
Tablo 4.17.	(2a) ve (2b) molekülleri için NBO (Natural Bağ Orbital) verici-alıcı etkileşimleri.....	103
Tablo 4.18.	(2c), (2d) ve (2e) molekülünün optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.....	105
Tablo 4.19.	(2c), (2d) ve (2e) molekülü için NBO (Natural Bağ Orbital) verici-alıcı etkileşimleri.....	108
Tablo 4.20.	(2a), (2b) (2c), (2d) ve (2e) molekülleri için hesaplanan elektronik yapı parametreleri.....	116
Tablo 4.21.	(2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ , Debye biriminde), kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik ve temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri.....	126
Tablo 4.22.	(2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan termodinamik parametreleri.....	128
Tablo 4.23.	(2a) ve (2b) moleküllerinin optimize olmuş (6-311++G(d,p) temel seti ile) yapılarda Mulliken, APT ve NBO yükleri.....	130
Tablo 4.24.	(2c) molekülünün optimize olmuş (6-311++G(d,p) temel seti ile) yapılarda Mulliken, APT ve NBO yükleri.....	133
Tablo 4.25.	(2d) ve (2e) moleküllerinin optimize olmuş (6-311++G(d,p) temel seti ile) yapılarda Mulliken, APT ve NBO yükleri.....	136

ÖZET

Anahtar kelimeler: Piridin, Pirimidin, HF, DFT, IR, NMR, NBO

Bu çalışmada, piridin ve pirimidin bileşiklerinin taban durumunda geometrik, elektronik ve spektroskopik özelliklerini Hartree-Fock (HF) ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) metotları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanarak incelemektir. Bu moleküllerin seçilme nedeni, bunların birçok alanda etkin materyaller olmalarıdır. Piridin ve pirimidin içeren farklı moleküller üzerinde literatürde birçok çalışma yapılmaktadır.

Piridin ve pirimidin içeren bileşiklerin FT-IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Gözlenen IR dalgasayıları hesaplanan titreşim spektrumlarının ışığı altında analiz edildi. Hesaplanan ve deneysel sonuçlar temel alınarak temel titreşim modlarının işaretlemeleri incelendi. Ölçeklendirilmiş hesaplanan dalga sayıları deneysel değerlerle çok iyi uyum gösterdi.

Piridin ve pirimidin bileşiklerinin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları), ^{13}C ve ^1H NMR kaymaları, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerjileri, elektronik özellikleri (toplam enerji, dipol moment, elektronegativite, kimyasal sertlik ve yumuşaklık), lineer olmayan optik özellikler (polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite), Mulliken atom yükleri, NBO analizi, konformasyon analizi, moleküler yüzeyler ve termodinamik parametreleri Gaussian 09W programı kullanılarak incelendi. Sonuç olarak, kullanılan hesaplama yöntemi ile deneysel verilerin uyumlu olduğu gözlemlendi.

THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC, ELECTRONIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME PYRIDINE AND PYRIMIDINE COMPOUNDS

SUMMARY

Key Words: Pyridine, Pyrimidine, HF, DFT, IR, NMR, NBO

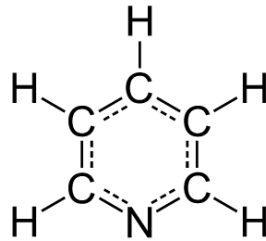
In this study, the ground state of pyridine and pyrimidine compounds of the geometric, electronic, and spectroscopic properties were examined using Hartree-Fock (HF) and Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) method with the 6-311++G(d,p) basis set. The reason for choosing these molecules is that they are efficient. On pyridine and pyrimidine containing different molecules a number of studies have been performed in the literature.

The FT-Infrared spectra of pyridine and pyrimidine compounds were recorded in the region 4000-400 cm^{-1} . The observed IR wave numbers were analysed in light of the computed vibrational spectra. On the basis of the comparison between calculated and experimental results assignments of fundamental vibrational mode are examined. The scaled calculated wavenumbers showed very good agreement with the experimental values.

Geometric parameters (bond lengths, bond angles and dihedral angles), harmonic vibrational wavenumbers, ^{13}C and ^1H NMR chemical shifts, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, the electronic properties (total energy, dipole moment, electronegativity, chemical hardness and softness), nonlinear optical (the mean polarizability ($\langle\alpha\rangle$), the anisotropy of the polarizability ($\Delta\alpha$) and the mean first hyperpolarizability ($\langle\beta\rangle$)) properties, Mulliken atomic charges, NBO analysis, conformation analysis, molecular surfaces and thermodynamic parameters of pyridine and pyrimidine compounds have been performed by using Gaussian 09W program. As a result, experimental data were found to be compatible with the calculation method used.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Piridin ve pirimidin organik kimyada sentez basamaklarında sıklıkla karşımıza çıkan bileşik sınıflarındandır. Bu bileşiklerin çeşitli reaktiflerle olan reaksiyonları literatürde yer almaktadır. Piridin, ilk olarak 1849 yılında Thomas Anderson tarafında kemik yağının izole edilmesi ile bulunmuştur [1,2]. Piridinin kimyasal yapısı keşfinden onlarca yıl sonra Wilhelm Körner (1869) [3] ve James Dewar (1871) [4] tarafından çift ve tekli bağların yer değiştirdiği altıgen yapı olarak belirlendi. Piridin, azabenzen ya da azin olarak da bilinen tatsız, renksiz, yanıcı, zayıf alkali, suda eriyen zehirli bir sıvıdır. Kimyasal olarak “heterosiklik aromatik üçüncül amin” olarak da adlandırılır. Bir azot ve beş karbon atomundan oluşan altılı halka yapısında bileşiklerden yalnızca azot taşıyanlar kararlı aromatik bileşiklerdir. Yapı olarak benzene benzer. Benzen halkasındaki bir karbon-hidrojen grubunun yerini azot (N) almıştır [5]. Piridinin basit kimyasal formülü C_5H_5N , donma noktası $-41.6\text{ }^{\circ}C$, kaynama noktası $115.2\text{ }^{\circ}C$, moleküler ağırlığı 79.1 g mol^{-1} ve yoğunluğu $0,9819\text{ g/cm}^3$ dür.

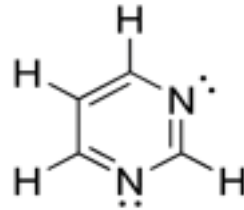


Şekil 1.1. Piridin moleküler yapısı

Piridin halkası düzlemsel bir yapıdadır ve C-N bağlarının C-C bağlarından daha kısa olmasından dolayı simetrik değildir. Piridin halkasındaki atomlar sp^2 melezleşmesi yapmışlardır. Halkadaki azot atomu ve karbon atomları bu sp^2 melez orbitallerini kullanarak σ bağları ile birbirine bağlanırlar. Karbonun ve azotun σ bağı oluşumunda kullanmadıkları p orbitalleri halka düzlemine dik durumdadır. [6]. İşlenmemiş kömür

katranından ya da diğer kimyasallardan elde edilebilir. Piridin, bir reaksiyon ortamı, bir bazik katalizör, asit bağlayıcı, organik ve anorganik bileşikler için çözücü olarak kullanılır. Aynı zamanda piridin ilaç, vitamin, gıda tatlandırıcıları, boya maddesi, kauçuk maddeleri, yapıştırıcı, böcek zehiri ve yabancı ot ilacı gibi birçok farklı maddenin yapımında kullanılır. Piridin, çevrede bulunan birçok doğal maddenin bozulmasından da elde edilebilir [7]. Piridin birçok maddenin başlangıç maddesi olması bakımından önemlidir. Piridin türevlerinin birçoğu ilaç sanayisinde kullanılan alkaloiddir. Örneğin; piridin türevlerinden nikotinamid bir B vitamini; nikotin asit dietilamid, kalbi kuvvetlendirici ilaç; piridoksin B6 vitamini olarak kullanılır. İzoniotin asit hidrazid, tüberküloz tedavisinde kullanılır [8].

Pirimidin heterosiklik bir organik bileşiktir. Benzen halkasına benzeyen yapısında iki azot atomu arasında bir karbon atomu bulunur. Pirimidin' in kendisinin fazla bir kıymeti yoktur. Ancak türevleri, hayati önem taşıyan bileşikler teşkil eder [9]. Pirimidin (1,3-diazin) altılı halkanın 1 ve 3 konumunda azot atomu içeren bir diazin bileşiktir. Pirimidin halkası birçok önemli doğal bileşiğin yapısında bulunur. Pirimidinin basit kimyasal formülü $C_4H_4N_2$, donma noktası $20-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası $123-124\text{ }^{\circ}\text{C}$, molekül ağırlığı 80.088 g mol^{-1} , yoğunluğu 1.016 g/cm^3 dür.



Şekil 1.2. Pirimidin moleküler yapısı

Pirimidin halkası düzlemsel bir yapıdadır. Pirimidin ve türevleri biyolojik ve farmakolojik açıdan önemli bileşiklerdir. Bu özellikleri, hidrojen bağı yapabilmeleri ve π bağına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Yapılarında NH_2 ve OCH_3 grupları bulunduran pirimidinler, üzerinde en çok çalışılan pirimidin türevleridir. Bu gruplar pirimidin moleküllerinde çok önemli rol oynamaktadırlar [10]. Pirimidin türevleri gibi piridin türevleri de biyolojik ve farmasötik öneme sahip bileşiklerin yapılarında bulunmaktadırlar [11]. Pirimidinlerin, mikrop öldürücü [12], parazit

öldürücü [13], anti-HIV [14], epilepsi hastalığı tedavisinde [15], kızamık hastalığı tedavisinde [16], kanser kemoterapisinde [17] ve hepatit B virüs inhibitörü [18] olarak kullanıldıkları bildirilmiştir. Biyolojik yönden aktif olan bu bileşikler, biyokimyasal sistemlerde belirleyici bir role sahiptirler [19-20]. Nükleik asitler pirimidin bazları vasıtası ile komşu moleküller arasında hidrojen bağı oluşturur. Hidrojen bağı aracılığı ile proton transferi en önemli biyokimyasal işlemlerden biridir [21]. Aminoasitlerin de pirimidin yüzeyine hidrojen bağı aracılığı ile tutunduğu ihtimali, pirimidin bileşiklerinin moleküler biyolojideki önemini arttırmıştır. Pirimidin bazlarının aminoasitlerle yapılan çalışmaları, bu bileşiklerin tıp alanındaki uygulamalarda önemini arttırmaktadır [22,23]. Değişik pirimidin türevleri, günümüzde ilaç sanayinde ve özellikle kanser hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır [19]. Ayrıca pirimidin bileşikleri böcek ilaçlarının hazırlanmasında kullanıldığı gibi birçok ağır metal iyonunun eser miktarlarının tayininde de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [24]. Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi ise giderek artmaktadır. Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [25].

Bu çalışmada piridin ve pirimidin içeren bileşiklerin türevlerinin seçilme nedeni birçok alanda önemli derecede kullanılabilen etkin bileşikler olmasıdır. Bu durum göz önüne alınarak, bu tez kapsamında piridin ve pirimidin türevlerinin moleküler geometrik yapıları, elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak incelendi. Piridin türevlerinden olan 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril [$C_9H_9N_3O_4$] ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril [$C_{10}H_{12}N_2O_2$] bileşiklerin sentezlenmesi Mario Cetina ve arkadaşları [26] tarafından yapılmıştır. Pirimidinin türevlerinden olan 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksipirimidin [$C_{10}H_9F_5N_2O_3$] ve 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil) -2,4-pirimidindion [$C_9H_7F_5N_2O_3$] bileşiklerinin sentezlenmesi Svjetlana Kristafor ve arkadaşları [27] tarafından yapılmıştır. Pirimidinin diğer türevlerinden olan 5- (2-Asetoksietil) -6-metilpirimidin-2,4-dion [$C_9H_{12}N_2O_4$], 2-klor-5- (2-hidroksietil) -4-metoksi-6-metilpirimidin [$C_8H_{11}ClN_2O_2$] ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin

[C₇H₇Cl₃N₂] bileşiklerin sentezlenmesi Tatjana Gazivoda Kraljetic ve arkadaşları [28] tarafından yapılmıştır.

Bu tezin amacı bazı piridin ve pirimidin türevlerinin teorik olarak yapılarını incelemek ve deneysel yöntemlerle elde edilen spektrumları değerlendirmek için üç boyuttaki yaklaşık geometrileri GaussView programında çizilerek GAUSSIAN 09 paket programında giriş verileri olarak kullanılarak moleküllerin taban durumunda elektronik, spektroskopik ve geometrik özelliklerini Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu teorisi/ Becke-3- Lee-Yang-Parr (DFT/B3LYP) metotları ile farklı temel setler kullanarak teorik olarak gaz fazında ve taban durumunda hesaplanması, moleküler sınır orbital (HOMO ve LUMO) enerjilerinin hesaplanması ve bu enerjilerden moleküler parametrelerin (η ; moleküler sertlik ve χ ; elektronegatiflik) belirlenmesi, lineer olmayan optik özellikler (polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite), mulliken atom yükleri populasyon analizi, entalpi, gibbs serbest enerjileri, entropi gibi termodinamik özellikler, moleküler elektrostatik potansiyel enerji yüzey haritası (MEPS), konformasyon analizi ve natural bağ orbital (NBO) analiziyle oluşan bağların özelliklerindeki değişimler ve hiperkonjugatif etkileşim değerlerinin hesaplanması şeklinde sıralanabilir.

Teoriksel yaklaşımın avantajı, detaylı sentezleme ve deneysel karakterizasyonun yapılması için yapı ve özellik ilişkilerinin sorgulanmasına izin vermesi ve aynı zamanda, ölçümler için yapılabilecek yapılamayacağı bilgisini içermesidir. Bununla birlikte moleküler geometrinin belirgin olmadığı durumlar için de bazı zorlayıcı yaklaşımlar makul yeterliliğe cevap verebilmektedir. Ancak unutulmamalıdır ki çeşitli hesaplama yaklaşımlarının başarısı, deneysel verilerle karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olmasıdır [29].

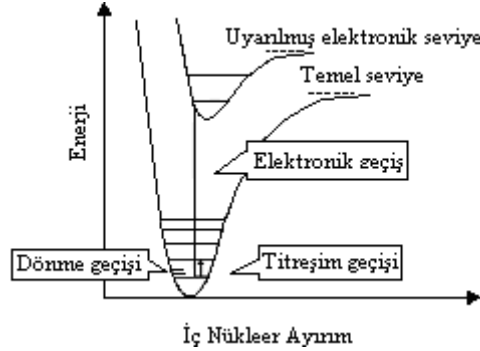
BÖLÜM 2. MOLEKÜLLER SPEKTROSKOPİSİ

Elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskop denir. Spektroskopi temel olarak madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın madde tarafından soğurulması ya da yayımlanmasını inceler [30]. Molekül titreşim spektroskopisi, moleküllerin yapısının tayininde kullanılır. Elektromanyetik ışımının molekül ile olan etkileşmelerini inceler [31]. Moleküller, atomlardaki gibi, uygun enerjili fotonlarla etkileştiklerinde, bu fotonları soğurarak uyarılmış duruma geçerler ve uyarılmış durumda olan moleküller, kararsız durumdan üzerlerinde bulunan fazla enerjiyi dağıtarak kurtulmaya çalışır. Bunun sonucunda, elde edilen moleküler spektrumda molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Örneğin; molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım gibi maddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler elde edilir [32]. Molekülün enerjisi öteleme enerjisi ($E_{öteleme}$), titreşim enerjisi ($E_{titreşim}$), dönme enerjisi ($E_{dönme}$) ve elektronik enerjisinin ($E_{elektronik}$) toplamından oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan ve spektroskopide gözlenmediği için toplam enerjiye katkısı yoktur. Molekülün enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E_{toplam} = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme} \quad (2.1)$$

Molekülün elektronik enerjisi; moleküldeki elektronların sürekli hareketleri, titreşim enerjisi; molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmeleri ve dönme enerjisi ise molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesi ile oluşur. Molekülün toplam enerjisini üç farklı enerjinin toplamı şeklinde ifade etmenin temeli, elektronik geçişlerin (10^{-16} s) titreşim

geçişlerine (10^{-14} s) göre çok daha kısa zamanda olması ve dönme geçişlerinin (10^{-10} s) de titreşim geçişlerine göre daha uzun zamanda olması gerçeğine dayalıdır [33].



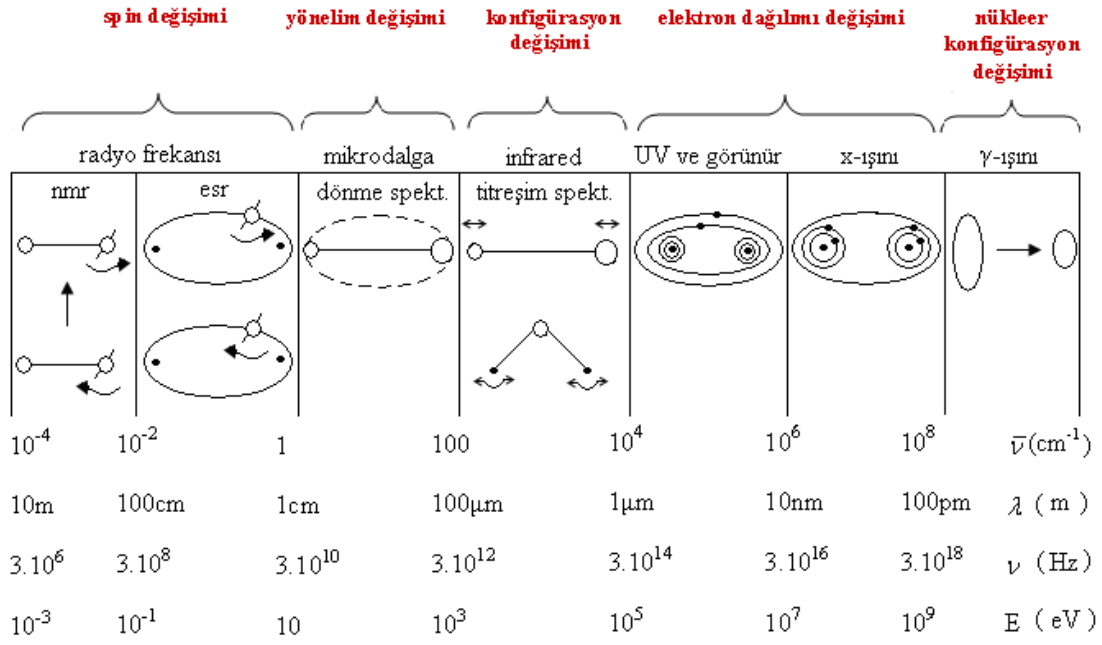
Şekil 2.1. Molekülün enerji seviyeleri

Elektromanyetik ışımının moleküller tarafından soğrulması kuantum ilkesine dayanır. Kuantum teorisine göre; bir molekül her enerji değerine değil, ancak bir seri kuantlanmış enerji değerine sahip olabilir. Elektromanyetik alandaki bir fotonun enerjisi E_{foton} , bir molekül tarafından soğrulabilir veya salınabilir. Bu durumda molekülün dönme, titreşim veya elektronik enerjisi ΔE kadar değişebilir. Enerjinin korunumu ilkesine göre;

$$\Delta E = E_{foton} = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada h , Planck sabiti (6.6256×10^{-34} J.s), ν frekans (s^{-1}), $\bar{\nu}$ dalga sayısı (cm^{-1}) dir. Molekül enerji kazanıyorsa ΔE pozitifdir ve bir foton soğrulur. Molekül enerji kaybediyorsa ΔE negatiftir ve bir foton salınır [34].

Elektromanyetik ışıma, çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Dalga sayısı, dalga boyu, frekans ve enerji birimlerinde elektromanyetik ışınım spektrumu.

Radyo Dalgaları Bölgesi: Elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni ile elektron spinlerinin (ESR) veya çekirdek spinlerinin (NMR) etkileşmesi bu bölgede spektrum verir. Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi; manyetik rezonans, magnetik momentleri ve açısal momentumu olan magnetik sistemlerde bulunan bir olaydır. Magnetik rezonansın fizikle kaynaşmasının nedenlerinden biri atomik düzeyde süreçler üzerine bilgi verme yeteneğidir. Çoğu çekirdek spine (I) sahiptir ve bunun sonucu olarak da açısal momentuma (\vec{I}) ve magnetik momente ($\vec{\mu}$) sahip olur. Magnetik çekirdek denilen ve belirtilen özellikleri olan (kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektrik yüküne sahip, kendi magnetik alanını yaratan (proton, ^1H vb.) bu çekirdeklere dışarıdan bir \vec{B}_0 magnetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. 1 cm den 10 m ye kadar dalgaboylarına ve $3 \cdot 10^6$ Hz den $3 \cdot 10^{10}$ Hz e kadar frekanslara sahiptirler.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. ESR çalışmaları bu bölgede yapılır. Ayrıca bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir. 1cm den 100 μm ye kadar dalgaboylarına ve $3 \cdot 10^{10}$ Hz den $3 \cdot 10^{12}$

Hz e kadar frekanslara sahiptirler. Dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede yer alır. Bu dalgalar, atom ve molekül yapılarının ayrıntılı olarak çözümlenmesinde kullanılırlar.

Titreşim Bölgesi: Titreşim spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması veya saçması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Titreşim spektroskopisi organik bileşiklerin tanınmasında kullanılır. Titreşim spektroskopisi ile nicel analiz de yapılabilir. Fakat genellikle daha uygun ve daha keskin bir nicel analiz yöntemi bulunabileceğinden nicel uygulamalar nitel olanlara göre daha önemsizdir [35].

İnfrared (Kızılötesi) bölgesi; elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün dipol momenti etkileşir. Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı ($3 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{14}$) Hz dir. İnfrared spektroskopisi (IR), elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektrik dipol momenti etkileşerek molekülde oluşan titreşim hareketlerini inceler. Molekülün dipol momentinin titreşim hareketiyle değişmesi gereklidir. Eş atomlu moleküllerin (örneğin; O_2 , H_2 gibi) dipol momentleri sıfır olduğundan bu moleküller titreşim spektrumu veremezler. Değişik atomlu moleküller ise (örneğin; HCl gibi) dipol momente sahip oldukları için titreşim spektrumu verirler. İnfrared özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

Raman bölgesi; tek dalga boylu bir ışın saydam bir ortamdan geçtiği zaman ışının bir kısmı ortamdaki moleküller tarafından her yöne saçılır. 1928 yılında Hintli fizikçi C.V. Raman bazı moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kısmının dalga boyunun, gelen ışının dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu [36]. Raman spektrumları, incelenecek olan maddenin şiddetli bir monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu elde edilir. Işık kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılır. Aydınlatma sırasında saçılan ışının spektrumu, görünür bölgede çalışan uygun bir spektrometre ile elde edilir. İnfrared spektrumundan elde edilen veriler ile Raman spektrumundan elde edilenler birbirini tamamlarlar.

Görünür Işık ve Morötesi Bölgesi: Atom veya molekülün dış kabuktaki elektronların geçişleri ile oluşan bir spektrum verir. Elektromagnetik dalgaların en bilinenidir. İnsan gözünün görebildiği spektrum kısmı olarak tanımlanabilir. Bu dalgalar, 1 µm den 10nm ye kadar olan dalgaboylarına ve 3.10^{14} Hz den 3.10^{16} Hz e kadar olan frekanslara sahiptirler. Görünür ışığın çeşitli dalga boyları, ($\lambda \approx 400$ nm) mordan kırmızıya kadar ($\lambda \approx 700$ nm) değişen renklerle sınıflandırılır. Gözün duyarlılığı, dalga boyunun bir fonksiyonudur. Duyarlılık, 560 nm (sarı-yeşil) civarındaki bir dalga boyunda maksimum olmaktadır. Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorplaması iki basamakta cereyan eden bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün aşağıda gösterildiği şekilde elektronik uyarılmasıyla ilgilidir.



M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M^* ile gösterilen türdür.

X ışınları Bölgesi: Atomun veya elektronun iç orbitalleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. 10 nm den 100 pm ye kadar dalga boylarına ve 3.10^{16} Hz den 3.10^{18} Hz e kadar frekanslara sahiptir. Elektromagnetik spektrumun bu bölgesini, 1895'de W. Roentgen, katot ışınlarını incelerken bulmuştur.

Gama Işınları Bölgesi: Yüksek enerjili ışınlar olup, çekirdek enerji seviyeleri arasındaki geçişler gama ışınları bölgesinde incelenir. Radyoaktif çekirdekler tarafından çekirdek tepkimelerinde yayımlanırlar. 100 pm den 1 pm e kadar dalgaboylarına ve 3.10^{18} Hz den 3.10^{20} Hz e kadar frekanslara sahiptirler.

BÖLÜM 3. TEORİK HESAPLAMALAR

Bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplar, teorik kimyanın bir dalıdır. En önemli amacı moleküllerin toplam enerji, dipol moment, optimize geometri ve titreşim dalga sayıları gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturur. Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensipte olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı ve kimyası deneysel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fizikçiler ve kimyacılar bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgiye sahip olurlar, ilaçta istenen özellikleri belirlerler, sonra bu özelliklere uygun sentezleri gerçekleştirirler. Bu da para ve zaman kaybını önler [37].

3.1. Teorik Hesaplama Metotları

Moleküler modelleme teknikleri kullanılarak, molekülün üç boyutlu yapısı incelenebilir. Moleküler modellemede kullanılan hesaplama metotları, matematiksel metotların farklılığına, moleküllerin yapılarına bağlı olarak, kuantum mekanik hesaplama ve moleküler mekanik hesaplama metodları olarak iki gruba ayrılır.

a) Moleküler mekanik metodlar: Bu metotta moleküllerin özellikleri, moleküllerin yapıları, atomlar arasındaki etkileşimler ve spektroskopik bilgileri elde edebilmek için temel klasik fizik yasaları kullanılır. Bazı bilgisayar programlarında kullanılan MM+, AMBER, BIO+, OPLS gibi birçok moleküler mekanik metodu mevcuttur.

b) Kuantum mekaniksel metodlar: Bu metot, hesaplamaların kaynağı olarak temel kuantum mekaniği yasalarını kullanır. Kuantum mekaniği, molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin Schrödinger Denklemi'nin çözülmesiyle elde edileceğini söyler. Aslında Schrödinger Denklemi'nin çok küçük sistemler için çözümü bile pratik değildir. Bu yüzden kuantum mekaniksel metodlarda çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşılır. Bu metodlar; Yarı deneysel ve ab initio olmak üzere iki genel grup altında incelenir. Yarı deneysel (semi empirical) metodlar hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanır. Araştırılmak istenen moleküler sistem için elde edilebilir Schrödinger Denklemi'nin yaklaşım formunu çözerler. Yarı deneysel hesaplamalar moleküler sistemlerin yapıları ve enerjileriyle ilgili olarak nitel tahminler sağlar. AM1, MINDO/3 ve PM3 gibi bazı yarı deneysel metodlar vardır. Ab initio metod ile yapılan hesaplamalarda deneysel veri kullanılmaz. Bunun yerine bütün hesaplamalar tamamen kuantum mekanik yasaları ve çok az sayıda fiziksel sabit kullanılarak yapılır (ışık hızı, Planck sabiti, elektron yükü, çekirdek yükü). Ab initio hesaplamaları daha geniş bir moleküler sistem aralığı için yüksek kalitede nicel tahminler sağlar. Ab initio hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT).

3.1.1. Hartree Fock (HF)

Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağlı ise bu model Hartree-Fock modeli olarak bilinir ve model korelasyon eğrisini dikkate almaz. HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu metot, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, temel fonksiyonlarından yaralanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı 'Öz Uyumlu Alan Teorisi' dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dahil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba

katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir [38].

3.1.2. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)

DFT modelinde ise enerjinin açık ifadesi molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron yoğunluğu olan ρ ya bağlıdır. Bu metot, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir. 1998 yılında kimya bilim alanında Nobel ödülünü kazanmış olan Walter Kohn, 1964 yılında P.Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde temel bir değişken olarak alınmasının problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek onun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel bir değişken olarak almıştır. Böylece, çok cisimli sistemin Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünün elde edilmesinde yararlanılan bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) 1950 li yıllarda Thomas-Fermi-Dirac' ın modeli ve Slater' ın kuantum kimyasındaki temel çalışmalarıyla üretilmiştir. 1970 lerde katıhal hesaplamaları için kullanılan popüler bir metottu. Kuantum kimyasında 1990 lara kadar yeteri derecede doğru bir metot olarak kabul edilmedi. Bugünlerde ise DFT hem katıhalde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir metottur. Ancak bu metot molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplamamaktadır. Bununla beraber, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

DFT nin dayandığı temel düşünce molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanılarak belirlenebileceğidir. Hohenberg ve Kohn' un bunun mümkün olduğunu ortaya koymasından sonra bu teori geliştirilmiştir. Orijinal teorem molekülün temel hal enerjisini bulmaya yöneliktir. Bu teorinin pratik uygulaması Hartree-Fock a benzer bir yapıda metodu formüle eden Kohn ve Sham tarafından geliştirildi. Bu formülasyonda, matematiksel olarak HF orbitallerine benzer bir şekilde, elektron yoğunluğu taban fonksiyonlarının lineer kombinasyonları şeklinde ifade edildi. Bu fonksiyonlardan oluşan determinant Kohn-Sham orbitalleri olarak

adlandırılır. Bu orbital determinantından elektron yoğunluğu elde edilir ve buradan da enerji hesaplanır. Yarım-spinli parçacıklardan oluşan sistemlerin antisimetrik dalga fonksiyonlarından kaynaklanan elektron yoğunluklarına sahiptirler. Bundan dolayı bu işlemin yapılması gereklidir. Kohn-Sham orbitallerinin fiziksel yorumlanması konusunda tartışma vardır.

DFT metotlarının üstünlüğü elektron korelasyonlarının hesaplamalara katılması ve elde edilen sonuçların deney sonuçlarıyla daha iyi bir uyum içinde olmasıdır. Ayrıca daha az hesaplama gerektirmektedir. DFT varyasyonel bir metottur. DFT yöntemindeki fonksiyonlardan bazıları BP86 (Becke ve Perdew), BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr) ve BLYP nin modifikasyonu ile oluşan B3LYP dir.

3.1.2.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Enerjiyi ψ dalga fonksiyonu cinsinden ifade eden HF teorisinde, korelasyon enerjilerinin hesaplanmamasından ötürü, değiş-tokuş enerjisi iyi bir sonuç vermez. Fakat HF teorisinde kinetik enerji için uygun bir hesaplama yapılmış olur. DFT modelinde ise korelasyon enerji terimleri uyumlu bir biçimde hesaplanır ve değiş-tokuş enerji terimi için iyi bir ifade bulunur, ancak kinetik enerji için uygun sonuçlar alınamaz. Bu durumda modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılması sonucunda karma modeller üretilmiştir ve bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplanmaktadır.

Karma modellerde enerji ifadeleri farklı formlarda birleştirilerek yeni enerji ifadeleri elde edilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{Karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.1)$$

Burada C ler sabittir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. LYP korelasyon enerjili ve üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. B3LYP modelinin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.2)$$

ile verilir. Burada E_{LDA}^X ; yerel değiş-tokuş enerjisi, E_{B88}^X ; Becke 88 değiş-tokuş enerjisi, E_{VWN3}^C ; Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi, C_0 , C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Sabitlerin değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.3)$$

ile verilir. Burada E_{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E^V ; çekirdek-elektron ve çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi, E^J ; elektron-elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir [39,40].

3.1.3. Temel setlerin seçimi

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Minimal temel setler orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler; fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüze fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar, böylece orbitallerin çok daha detaylı bir şekilde ifade edilmesini sağlarlar.

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f ... gibi orbitallerinden daha

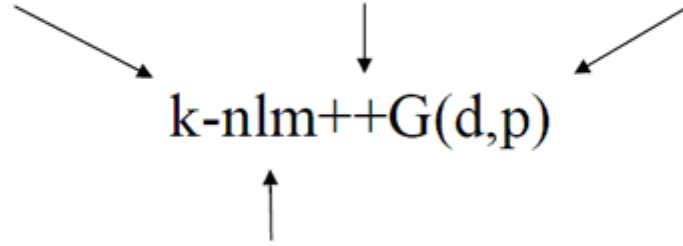
esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu temel fonksiyonlarına daha yüksek açısal momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar.

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalnız çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınmış fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Dağınmış fonksiyonlu temel set orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Dağınmış fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır. Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set vardır. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. k-nlmG temel set bölünmüş (split)-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k, kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Daha önce belirtildiği gibi temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde d, df, p, pd harfleri kullanılır (Şekil 3.1).

Kor orbital veya iç kabuktaki elektronlar kaç tane ilkel Gaussian tipi fonksiyon ile temsil ediliyor.

Dağılım fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. + ağır atomlar için p-fonksiyonu, ++ ise hidrojen atomu için s fonksiyonunu tanımlar.

Karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f harfleri kullanılır.



Hem valans orbitallerinin kaçta yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarımla, (nlm) var ise üçlü yarımla dikkate alınır.

Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizebilite, vb.) hesaplanırken temel setlere dağınık ve polarize fonksiyonlar eklenerek (6-31+G(d), 6-31++G(d), 6-31++G(d, p) ve 6-311++G(d, p), bunun gibi) doğruluğu artırılır [41]. Ancak kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir.

3.2. Molekül Geometrisi ve Optimizasyonu

Molekülün geometrisinden, moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve molekülün uzay yapısı anlaşılmaktadır. Molekülün minimum enerjisine karşılık gelen, moleküldeki atomların uzay yerleşimlerini bulmaya denir. Optimizasyon işlemi molekülü tanımlayan kartezyen ya da iç koordinatlarla verilmiş yaklaşık bir geometri ile başlar. Bu geometri bilgilerinden başlanarak molekülün geometrisi potansiyel

enerji yüzeyinde bölgesel bir minimuma indirilerek optimize edilir. Elde edilen geometri global minimumda da olabilir. Ancak global minimumu bulmak için farklı başlangıç geometrilerinden başlayarak optimizasyon yapılmalıdır. Elde edilen en düşük enerjili minimum global minimum olarak adlandırılır. Optimizasyon işlemi sırasında geometri, enerji değeri verilen kritere göre sabit kalıncaya kadar belli kurallar çerçevesinde değiştirilir. Enerjinin sabit kalmasının dolayısıyla minimize edilmesinin ölçüsü de gradient norm değerlerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Bu şekilde bulunan sıfır gradient değeri değişim hızının sıfırlandığını dolayısıyla geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Gerçek anlamda gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. Genel olarak daha ileri teori düzeyinde çalışılacak bir molekül için uygun bir yarı deneysel metotla ön optimizasyon gerçekleştirilir. Elde edile optimize yapı daha ileri teori düzeyinde bir optimizasyon için başlangıç yapısı olarak kullanılır. Optimizasyon işlemi bittikten sonra program kendiliğinden bazı moleküler nicelikleri hesaplar ve çıktı dosyasında verir. Programın kendiliğinden hesapladığı bu niceliklere ek olarak kullanıcının istediği diğer nicelikleri de gerekli anahtar kelimeler yazılmasına bağlı olarak hesaplayabilir [42, 43].

3.3. Titreşim (İnfrared ve Raman) Spektrumları

Elektromanyetik dalgalar moleküllerin temel titreşimlerinde değişmelere sebep olur. Bu değişimleri inceleyen bilim dalına titreşim spektroskopisi denir. Bu değişimler infrared ve Raman spektroskopileri ile incelenir. İnfrared spektroskopisinin temeli ışığın soğurulmasına dayanır. Temel titreşim düzeyinden daha üst seviyedeki bir düzeye bir birimlik kuantum ışığının absorpsiyonu temel titreşimin uyarılması olarak tanımlanır. Bu geçiş, iki titreşim düzeyi arasındaki enerji farkı fotonun enerjisine eşit olduğu zaman gerçekleşir.

$$E_1 - E_0 = h\nu_{\text{titreşim}} = E_{\text{foton}} = h\nu_{\text{foton}} \quad (3.4)$$

Böylece fotonunu frekansı ile titreşimin frekansı birbirine eşit olur ($\nu_{\text{titreşim}} = \nu_{\text{foton}}$). Bir maddenin infrared spektrumu, maddenin polikromatik infrared ışına maruz bırakılması ile ölçülür. Titreşim frekansları, absorplanan ışının mutlak frekansı olarak, şiddetleri her dalga boyu için uygun bir frekans ışınla karşılaştırılarak elde edilir. Seçimlilik kuralı ($\Delta n = +1$) çerçevesinde temel geçişler olurken birinci titreşim kuantum seviyesinden daha üst seviyelere anharmonisiteye bağlı olarak geçişlerde olabilir. Bununla birlikte başlangıç ve uyarılmış düzeyler arası enerji farkının artmasına bağlı olarak geçiş olasılığı ve ilgili absorpsiyon bandının şiddeti azalır. $n=0$ dan $n=1$ e geçiş temel titreşime ve $n=0$ dan $n=2$ ye geçiş de birinci üst tona karşılık gelir [44].

İnfrared spektroskopisi, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektrik dipol momenti etkileşerek molekülde oluşan titreşim hareketlerini inceler. Molekülün dipol momentinin titreşim hareketiyle değişmesi gereklidir. Eş atomlu moleküllerin (örneğin; O_2 ve H_2 gibi) dipol momentleri sıfır olduğundan bu moleküller titreşim spektrumu veremezler. Değişik atomlu moleküller ise (örneğin; HCl gibi) dipol momente sahip oldukları için titreşim spektrumu verirler. İnfrared spektroskopisi, özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır ve moleküllerin titreşimlerini inceleyen, günümüz biliminde önemli bir yeri olan çözümsel tekniklerden biridir. Tozlar, katılar, sıvılar, gazlar, polimerler, yüzeyler bu spektroskopi yöntemi ile incelenebilir. İnfrared spektroskopisi, dalga sayısına göre üç kısma ayrılmaktadır. Bunlar, yakın infrared bölgesi ($12000-4000 \text{ cm}^{-1}$), orta infrared bölgesi ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$), uzak infrared bölgesi ($400-100 \text{ cm}^{-1}$) şeklindedir. Çalışmalar genellikle orta infrared bölgesinde yapılmaktadır. Çünkü aletler genellikle bu frekans bölgesinde dizayn edilmiştir. Bu infrared bölgelerindeki frekanslarda ışınım bir madde üzerine gönderildiğinde geçen veya soğrulan ışın incelenir.

Moleküllerin titreşim enerji ve dalga sayılarının belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem Raman Spektroskopisidir. Raman Spektroskopisi örnek moleküllerin görünür ve yakın kırmızı altı bölgesinde, molekülün soğurma bantlarından birine denk gelmeyen tek frekanslı bir elektromanyetik dalga ile ışınlanması ve saçılan elektromanyetik dalganın incelenmesi esasına dayalı bir tekniktir. Raman saçılması

sırasında saçılan ışığın enerjisindeki değişim molekülün titreşim veya dönme enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının incelenmesiyle moleküllerin titreşim ve dönme enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilir. Bu yöntemle madde ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar, yani Raman kaymaları ölçülerek moleküllerin titreşim frekansları belirlenmektedir. 1960 yılı öncesine kadar Raman spektroskopisi kullanımı tek frekanslı dalga elde edilememesi ve dolayısıyla gelen foton ve saçılan foton arasındaki frekans farkının belirgin olmayışı nedeniyle yaygın olarak kullanılmamasına karşın daha sonraki yıllarda kaynak olarak tek frekanslı ışınım elde edilmesini sağlayan lazerin kullanımı, Raman Spektroskopisini yaygınlaştırmıştır. Raman spektroskopisi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilmektedir. Örnekler bir kapiler cam veya kuartz tüpte tutularak spektrumu çekilmektedir.

3.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 4-900 MHz (75 m-0,33 m) aralığındaki radyo frekansı bölgesinde yer alan elektromanyetik ışınların absorpsiyonunu ölçme esasına dayanır. Ultraviyole, görünür bölge ve infrared ışınların absorpsiyonunda atomların dış kabukları söz konusu iken, NMR olayında atomların çekirdekleri devreye girer. NMR spektroskopisinin teorik temelleri, 1924' te 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 postülatları deneylerle doğrulandı. Fakat kuvvetli bir manyetik alanda, alanın indüklediği enerji seviyesi yarılmasının bir sonucu olarak, çekirdeklerin elektromanyetik ışınları absorbladığını ilk gösterenler, 1946' da birbirinden bağımsız çalışan Bloch (Stanford üniversitesi) ve Purcell (Harvard üniversitesi) oldu. İki fizikçi bu çalışmalarını ile, 1952 Nobel fizik ödülünü paylaştılar [45].

Organik kimya alanında kuantum mekaniği genellikle, organik moleküllerin dayanıklılığının belirlenmesinde, ara ürünlerin ve geçiş konumlarının saptanmasında, yük analizlerinin yapılmasında, reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesinde, NMR

(nükleer manyetik rezonans) spektrumlarının yorumlanmasında ve organik bileşiklerin aromatik karakterlerinin saptanmasında kullanılır. NMR, atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışarıdan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi bir elektromanyetik dalganın etkisiyle bozulur. Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momenti yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, diğeri manyetik alana ters yönde olan yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir ve o frekansta bir rezonans gözlemlenir. Bu rezonans, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntüleme de kullanılır. NMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir.

Kimyasal kaymanın genel kuramı Ramsey tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu incelemede, kimyasal kaymanın, bir elektronun uygulanan dış manyetik alanla etkileşmesi ile bir çekirdeğin bir elektronla aynı anda etkileşmesi gibi iki aşamalı bir etkileşmeden kaynaklandığını düşünmek olmuştur. Bu nedenle kimyasal kaymanın kuramsal incelenmesi iki ayrı kesimde ele alınabilir. Bunlardan birisi, dış manyetik alan etkisiyle molekül içinde oluşturulan elektrik akımını hesaplamak ve ikincisi de bu elektrik akımının çekirdeğin bulunduğu yerde oluşturduğu ve İç Manyetik Alan olarak isimlendirilen alanı hesaplamaktır. Sistem üzerine uygulanan dış manyetik alan öncelikle küresel yapıdaki elektron dağılımında bir kutuplanma oluşturur. Yani molekül içinde bir elektriksel akım doğar. Bu elektriksel akım, çekirdeğin bulunduğu yerde indüksiyon yolu ile bir manyetik alan yaratır [46].

3.5. Natural Bağ Orbital (NBO) Analizi

NBO analizleri, hiperkonjugasyonla bağlar arasında gerçekleşen elektron transferlerini gösterir. En iyi Lewis yapısındaki lokalize orbitaller güçlü etkileşebilirler. NBO metodu en uygun yoğunluk matris sırasını dönüştürmede kullanılan geleneksel lewis yapısının bir veya iki merkezli elementlere ilişkin

lokalize bir dalga fonksiyonunu verir. Her ne kadar diğer teorik araçlara da uygulansa da 1997'de Weinhold tarafından hidrojen bağı aydınlatılmasında kullanıldı. Daha çok son yıllarda güçlü hidrojen bağı kompleksleri ile proton transfer ilişkilerinde kovalent-hidrojen bağı geçişlerinin önemli olduğu aydınlatılmıştır. NBO, elektronların orbitaldeki yerleşimi, enerjileri ve ara delokalizasyon etkileşimleri moleküler birimler yoluyla gruplaşır. Tabloya aynı zaman da net yükler ve valans/Rydberg elektronların orbitallerde işgali ettikleri istatistikler her biri için dahil edilir. Bileşiği meydana getiren hibritlerin terimlerinde NBO ların polarizasyonu, katsayısı, işgali ve NAO (Natural Atomik Orbital) kompozisyonu görülür. Her bir NBO; çekirdeğin varlığı (CR), iki merkez arasındaki bağı (BD), valans serbest elektron çifti (LP) veya ekstra-valans Rydberg (RY) tipi, Lewis olmayan orbitalleri için asteriks eklenmesiyle sınıflandırılmıştır. Böylece sınıf LP1, N₂ nitrojen 2 (N₂) bir serbest elektron çiftini tanımlar ve BD* (1) C₁-H₄, C₁-H₄ antibağı (σ^* C₁-H₄) bir valans elektron çiftini tanımlar. BD(1), BD(2) ve BD(3) gibi sınıf numaraları parantezde aynı atomlar arasındaki çoklu bağlar ayırt edilir ve benzer şekilde LP veya RY sınıfları çoklu elektron çiftleri veya Rydberg orbitallerin her biri ayırt edilir. NHO (Natural hibrit orbitaller) bağı hibritleri arasındaki açısal sapmaları ve çekirdekler arası çizginin direkt olarak görülmesinde önemli bağı eğimlerin durumuna bakılır. Tüm mümkün alıcı çiftler için, verici-alıcı kararlılık enerjisi değerleri, bu eşitlik numartör ve deraminatör de Fock matris elemanları dahil olur. Uygun etkileşimlerin molekül içi ve moleküler arası tipler için bitişik bağı atomik orbitaller ve delokalizasyon etkileri için araştırmalar da NBO kullanılarak yapılır [47].

NBO analizi moleküler sistemlerde molekül içi ve moleküller arası bağlanma ve yük transferi ya da konjugüye etkileşimler çalışmak için etkili bir metottur [48]. Büyük $E^{(2)}$ değeri elektron alıcı ve elektron vericiler arasındaki etkileşimin daha şiddetli olduğunu gösterir. İşgal edilmiş Lewis-tipi NBO orbitalleri ve işgal edilmemiş non-Lewis orbitalleri arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, kararlı bir alıcı-verici etkileşimine karşılık gelir. Kararlılık enerjisi $E^{(2)}$ aşağıda verilen ikinci derece pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak elde edilir [49, 50].

$$E^{(2)} = -n_{\sigma} \frac{\langle \sigma | F | \sigma^* \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}} - n_{\sigma} \frac{F_{ij}^2}{\Delta E} \quad (3.5)$$

Burada $\langle \sigma | F | \sigma \rangle^2$ ya da F_{ij}^2 , i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matrisi elemanları, ε_{σ} ve ε_{σ^*} sırasıyla σ ve σ^* , NBO orbitallerinin enerjileri ve n_{σ} ise verici σ orbitalinin nüfus yoğunluğudur.

3.6. Elektronik Özellikler

Orbitallerin birçok kimyasal reaksiyonunun yönetilmesinde ve katıların elektronik band aralıklarının saptanmasında baskın rol oynayan; ayrıca birçok yük transfer komplekslerinin oluşumundan sorumlu olan kuantum kimyasal tanımlarda 1977 de Klopman ve Evans ve 1996 da Karelson ve diğerlerinin belirttiği gibi [51], HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital-en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital-en düşük boş moleküler orbital) enerjileri çok yaygındır. Orbitaller birçok kimyasal reaksiyonunun yönetilmesinde ve katıların elektronik band aralıklarının saptanmasında baskın rol oynarlar.

Kimyasal reaktivitenin, Frontier Moleküler Orbital Teorisine (FMO) göre geçiş durumunun oluşması, reaktif bölgelerin frontier orbitalleri (HOMO ve LUMO) arasındaki etkileşim nedeniyledir. Böylece, diğer orbitallerden farklı olarak frontier moleküler orbitallerin davranışları, kimyasal reaksiyonların doğasını yöneten genel prensiplere dayanır. HOMO-LUMO (Uç Orbital=Sınır Orbital Teorisi) yöntemine göre, birleşik reaksiyonlarda her iki reaktanın sınır; uç orbitallerinin simetrisi önemlidir. HOMO-LUMO molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı minimum olduğundan bunların arasındaki etkileşim (reaksiyon) çok kolay olacaktır. Teoriye göre bir reaktanın elektron içeren en yüksek enerjili molekül orbitali, diğer reaktanın elektron içermeyen en düşük enerjili molekül orbitaliyle etkileşir. Bu bağlamda, bir molekülün HOMO' sundaki elektronlar bir atomun dış kabuğundaki elektronlara benzer. Bu nedenle en yüksek enerjili bağ elektronları olan HOMO' daki elektronlar az bir enerji harcanmasıyla 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 [52].

Sonuç olarak; yüksek enerjili bir HOMO' ya sahip bir bileşik ile düşük enerjili bir LUMO'ya sahip diğer bir bileşik arasındaki etkileşim özellikle çok kolay gerçekleşecektir. Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitalleri kullanılır. Sınır orbitallerden kasıt; en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) dur. Kimyasal reaksiyonların çoğu elektron alınarak veya verilerek gerçekleştiğine göre, sınır orbitaller molekülün kimyasal davranışlarına doğrudan etki eder. Alınacak elektronun yerleşeceği yer olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)' nin enerjisi ne kadar düşük ise elektronun alınması ve molekülün bünyesinde barındırılması o kadar kolaydır. Benzer düşünce ile elektron verilirken en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) verileceğine göre, bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek ise elektron verme yatkınlığı da o kadar fazladır. Bir molekül başka bir molekülle reaksiyona girerse ya kendi HOMO' su ve diğer molekülün LUMO' su veya kendi LUMO' su ve diğer molekülün HOMO' su etkileşim gösterecektir. Kendi kendisi ile reaksiyona girerek dimerleşme ve ya polimerleşme yapacaksa kendi HOMO' su ve kendi LUMO' su etkileşecektir. HOMO-LUMO enerji farkı ne kadar küçükse reaksiyon o kadar kolay olacaktır. HOMO-LUMO enerjilerine bakarak moleküller aşağıdaki gibi gruplandırılabilir [53].

- 1) Yüksek LUMO - Düşük HOMO (HOMO - LUMO aralığı geniş)
 - a) Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdırlar.
 - b) Moleküller kendi kendileri ile reaksiyon vermezler, dimerleşme, polimerleşme gerçekleşmez.
 - c) Doymuş hidrokarbonlar, florokarbonlar bu sınıfa girer.
- 2) Düşük LUMO - Düşük HOMO (HOMO - LUMO aralığı geniş)
 - a) Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdırlar.
 - b) Kimyasal olarak Lewis asidi gibi davranırlar (elektrofil özellik taşırlar).
 - c) LUMO ne kadar düşükse reaktivite o kadar artar. Boş MO' nun enerjisi düşük olduğu için elektron fazlalığı olan başka bir molekül HOMO elektronlarını bu LUMO' ya kolayca aktarabilir.

3) Yüksek LUMO - Yüksek HOMO (HOMO - LUMO aralığı geniş)

- a) Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdırlar.
- b) Kimyasal olarak Lewis bazı olarak davranırlar (nükleofil özellik taşırlar).
- c) HOMO ne kadar yüksekse reaktivlik o kadar artar. HOMO' sundaki elektronları reaksiyona girdiği diğer molekülün LUMO' suna aktarır.

4) Düşük LUMO - yüksek HOMO (HOMO - LUMO aralığı dar)

- a) Termodinamik açıdan kararlı olabilirler.
- b) Kimyasal olarak kendi kendilerine reaksiyona girerler, dimerleşme, polimerleşme yaparlar.

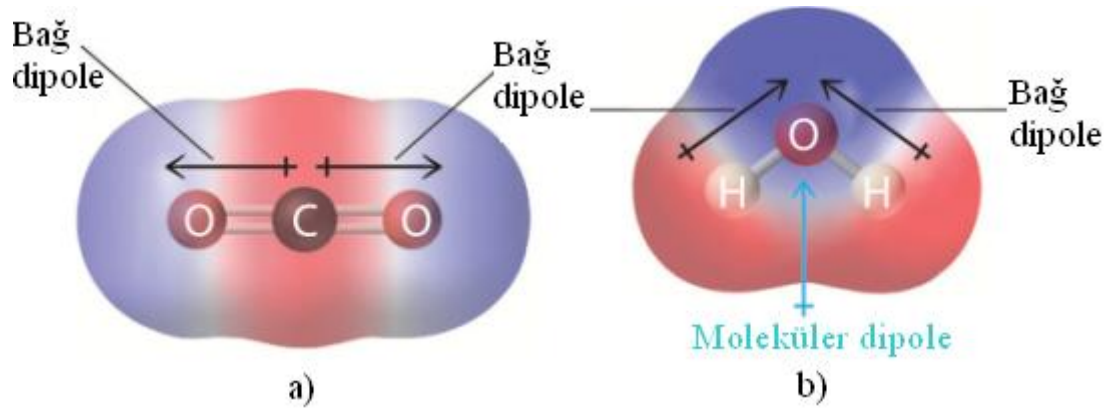
Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak; gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji olan iyonizasyon potansiyelini, gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanan elektron ilgisini, moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden elektronegatiflik değerini ve molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan kimyasal sertlik ile kimyasal yumuşaklık kavramlarını hesaplayabiliriz [54]. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [55]. İyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik ($\chi = \frac{I + A}{2}$), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal sertlik ($\eta = \frac{I - A}{2}$) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [54]. Kimyasal yumuşaklık ($S = \frac{1}{2\eta}$) [55].

3.7. Lineer Olmayan Optik Özellikler (Dipol moment, kutuplanabilirlik, anizotropik kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik)

Moleküllerin optik özellikleri kutuplanabilirlik ile belirlenir. Bir atom veya molekülün kutuplanabilirliği, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının kutuplanabilirliğe çok büyük katkısı vardır [56, 57].

Bir maddenin en iyi spektrumu gaz fazındaki spektrumudur. Çünkü madde gaz halindeyken, bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Buna karşılık, madde sıvı fazdayken aynı molekül yakınında bulunan başka molekülden etkilenir. Bu etki molekül dışı dipolar etkilenmedir. Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak bilinir. Polar bir bağ elektrik alanla temas ettirilirse, bağ belli bir ölçüde bir döndürme kuvveti etkisinde kalacaktır. Polarlığı fazla olan bir bağa polarlığı az olana göre daha fazla kuvvet etki eder. Bağın polarlığının bir ölçüsü olan dipol moment, bağa etkiyen kuvvetin değerinden hesaplanabilir.

Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Mesela iki atomlu bir molekül titreşirken, dipol momentinde bir değişiklik meydana gelir ve ışının elektrik alanıyla etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir. Dipol moment (μ) polar kovalent bileşiklerde yük yer değiştirmesinin miktarı olarak tanımlanır. Bağların polarlığı, bağ elektronlarının eşit olarak paylaşılmamasından kaynaklanır. Dipol moment, $\mu = Q.d$ olarak ifade edilir; burada Q elektrostatik birim olarak yük, d ise zıt yükler arası uzaklıktır (Å). Basit harmonik yaklaşımda dipol moment d koordinatlarının fonksiyonudur. Bağ momenti Debye birimi (D) cinsinden verilir. Bağ momentleri, H-H gibi polar olmayan bağlar için sıfırdır.



Şekil 3.2. a) net dipol moment = 0 b) net dipol moment $\neq 0$

Bir molekülün kutuplanabilirliği, molekülün dipol momentinin uygulanan bir dış elektrik alana gösterdiği doğrusal tepki olarak tanımlanabilir. Kutuplanabilirlik, molekül sisteminin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir. Lineer optiksel kutuplanabilirlik için σ -elektronlarının katkısı önemlidir. Çünkü π bağlarının elektron yoğunluğu, σ bağlarından daha hareketlidir. Bu durum yerel olmayan yük dağılımının oluşmasına neden olur. Bu da lineer olmayan optiksel etki için önemli bir durum teşkil eder. Aynı zamanda polar kovalent bağda, yük dağılımındaki farklılık dipol moment ile verilir. Farklı yük dağılımları, dipol momentlerinin tamamen farklı yönelmelerinin sonucudur. Dipol moment, polar kovalent bağların polaritesinin bir ölçüsüdür. Ayrıca bir sistemin çift kutuplu davranıp davranmadığının bir göstergesidir. Daha yüksek değere sahip dipol moment kutuplanabilirliğin artmasına neden olur [58].

Toplam statik dipol moment;

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (3.6)$$

Bir molekülün elektrik alana maruz kalması şeklindeki değişiklik kutuplanabilirlik ile belirlenir. Kutuplanabilirlik molekül sisteminin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir. Elektrik alana maruz bırakılan bir molekülün şeklindeki değişim kutuplanabilirlik ile belirlenir. Molekülün biçimsel

bakımdan bozulması uygulanan alanın yönünden bağımsızsa bu kutuplanabilirlik izotropik, değilse anizotropik olarak bilinir. Kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u.) biriminde hesaplanarak, bu kartezyen bileşen değerlerinden;

kutuplanabilirlik

$$\langle \alpha \rangle = \left(\frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \right) \quad (3.7)$$

yönelime bağlı kutuplanabilirlik

$$\Delta \alpha = \left(\frac{\alpha_{xx} - \alpha_{yy}}{2} + \frac{\alpha_{yy} - \alpha_{zz}}{2} + \frac{\alpha_{zz} - \alpha_{xx}}{2} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

ile ifade edilir [59]. Bir molekülün yüksek mertebe kutuplanabilirliği, molekülün dipol momentinin uygulanan bir dış elektrik alana karşı gösterdiği doğrusal olmayan tepkinin bir ölçüsüdür. Yüksek mertebe kutuplanabilirlik, genellikle moleküller üzerinde farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanmasıyla oluşturulmuş π -sistemli yapılarda. π -elektron yoğunluğunun moleküler yapı üzerindeki yerel yük dağılımını bozması sonucunda oluşturulmuş lineer olmayan optiksel bir davranıştır.

Temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik

$$\langle \beta \rangle = \beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2 \quad (3.9)$$

ile ifade edilir. Burada

$$\begin{aligned} \beta_x &= \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y &= \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \\ \beta_z &= \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \end{aligned} \quad (3.10)$$

olarak verilir [59].

3.8. 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.

Moleküler ölçekte termal enerji, bir sistem içinde hareket eden moleküllerin kinetik enerjisi ve ideal gazların gaz atomlarının hız dağılımı sıcaklığının bir fonksiyonudur. Makroskobik ölçekte bir sistemin termal enerjisi, sistemin sıcaklığı ile ifade edilebilir. Sonuç olarak yüksek bir sistem sıcaklığı moleküllerin yüksek kinetik enerjiye sahip olduğunu gösterir. Farazi bir sıfır sıcaklıkta, hareketsiz haldeki moleküllerin kinetik enerjisi yoktur. T sıcaklıktaki bir sisteme dQ kadarlık bir ısı girdiğinde ya da çıktığında, ısıнын sıcaklığa bölümüne dS sistemin entropisindeki değişim denir.

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.11)$$

olur. Bu tanım, kapalı bir sistem ve tersinir bir süreç için geçerlidir. İlgili işlem kısmen veya tamamen tersinmez olduğu zaman,

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (3.12)$$

dir. Denklem (3.12) bir sistemin dengede değilse S entropisini arttırmak ve maksimuma ulaşmak için eğilim göstereceğini belirtmektedir ve termodinamiğin ikinci yasasının bir ifadesidir. Tersinir süreçler ve sadece tersinir dönüşümlü yer değiştirmeler göz önünde bulundurulduğunda (3.11) denklemi kullanılarak;

$$dU = T.dS - p.dV \quad (3.13)$$

sağlanır. Bunun anlamı kapalı bir sistemin iç enerjisi, entropi veya hacmin değişimi ile değişebilmektedir. Termodinamikte, yararlı Gibbs entalpisi G gibi başka bir enerji terimi de bulunmaktadır. Bu, H entalpi ile T sıcaklık ve S entropi çarpımının farkına eşittir.

$$G = H - T.S \quad (3.14)$$

$$G = U + p.V - T.S \quad (3.15)$$

şeklinde ifade edilebilir. Gibbs entalpisindeki değişim;

$$dG = dU + p.dV + V.dp - S.dT - T.dS \quad (3.16)$$

$$dG = V.dp - T.dS \quad (3.17)$$

elde edilir. Belirli bir sıcaklıkta bir denge durumu düşünüldüğünde $dQ = T.dS = 0$ dir. Bir malzemenin ısı sığası, ısıyı tutmak ve saklamak için materyalin yeteneğini gösteren bir termal özelliğidir. Isı sığası, sıcaklığı arttırmak için verilen belirli ısı miktarı ile ölçülebilir. Matematiksel olarak ısı sığası, ısının sıcaklığa bölümüdür.

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.18)$$

şeklindedir [60]. Termik enerji, ısı sığası, entropi, sıfır nokta titreşim enerjisi (ZPVE), elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı, enerji için termal düzeltme, entalpi için termal düzeltme, Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme, sıfır nokta düzeltmesi, dönme sabitleri ve dönme sıcaklıkları gibi termodinamik parametreler hesaplanabilir.

3.9. Mulliken, APT, NBO Yük Analizleri

Elektron yoğunluğundan farklı olarak atomik yükler kuantum mekaniksel olarak gözlenebilir bir nicelik değildir, dolayısıyla kesin bir şekilde hesaplanamaz. Bu durumda bu niceliği hesaplamak için geliştirilen bütün metotlar belli ölçülerde rastgelelik ihtiva eder [61]. Atomik yükleri hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi, tabii yoğunluk analizi, Breneman'ın CHelpG metodu ve Merz-Kollman-Singh metodu gibi değişik hesaplama yolları Gaussian 09W programında bulunmaktadır. Mulliken popülasyon analizi, popülasyon analizi yöntemlerinden en eski olan ve hala en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. İki atom arasındaki toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bakılmaksızın atomlar arasında eşit olarak paylaşılır. Mulliken yükleri baz setleri ile çok fazla değişik sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından kolay olduğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

Mulliken yükleri, mulliken popülasyon analizleri yapılarak bulunmaktadır. Popülasyon analizi yöntemlerinden en eski olan ve hala en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Yaygın olarak kullanılmasında birçok programda bulunması etkin bir faktördür. Kısmi atom yüklerinin hesaplanmasıyla mulliken yükleri elde edilir. Bu metod atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitallerin elde edilmesi yöntemine dayanır [62]. İki atom arasındaki toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bakılmaksızın atomlar arasında eşit olarak paylaşılır [63-65]. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar kullanılan temel sete bağlıdır. Mulliken yük dağılımı metodu bazı eksikliklerine rağmen çok yaygın olarak kullanılır. Mulliken yük dağılımı metodunun esası dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtma üzerine dayanır; fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan temel sete bağlıdır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel

sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır [66].

Natural Bağ Orbital (NBO) metodu en uygun yoğunluk matris sırasını dönüştürmede kullanılan geleneksel Lewis yapısının bir veya iki merkezli elementlere ilişkin lokalize bir dalga fonksiyonunu verir. 1997'de Weinhold tarafından hidrojen bağı aydınlatılmasında kullanıldı. Daha çok son yıllarda güçlü hidrojen bağı kompleksleri ile proton transfer ilişkilerinde kovalent-hidrojen bağı geçişlerinin önemli olduğu aydınlatılmıştır. NBO, elektronların orbitaldeki yerleşimi, enerjileri ve ara delokalizasyon etkileşimleri moleküler birimler yoluyla gruplaşır [67].

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 (donor) olarak davranırlar. Boş ya da dolu bağ orbitalleri, karşı bağ orbitalleri veya ortaklanmamış elektron çiftleri ise alıcı (akseptör) olarak davranırlar. Bu etkileşimler bağı kuvvetlendirir ya da zayıflatır. Örneğin; bir orbitaldeki elektron çifti (donor) ile karşı bağ alıcı orbitali arasındaki etkileşme, karşı bağ orbitalini ilgilendiren bağı zayıflatır. Tersi ise bağ orbitalinin alıcı olarak davrandığı durumda bağı kuvvetlendirir [68].

3.10. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyler (MEPS)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküler davranışların reaktifliği, yapı reaktifliği ve hidrojen bağlarını açıklamak için yararlı bir yöntemdir. Negatif elektrostatik potansiyel (kırmızı tonda renklendirilmiş bölgeler) moleküllerin elektron yoğunluğu derişikliği tarafından protonun çekimine (tek çiftlenim, pi bağları gibi), pozitif elektrostatik potansiyel (mavi tonda renklendirilmiş bölgeler) ise düşük elektron yoğunluğunun ve nükleer yükün tam olarak korunmamış olduğu bölgelerde atom çekirdekleri tarafından protonun itmesine karşılık gelir. Ayrıca, hesaplanan kısmi yükler sarı alanlar negatif, kırmızı alanlar ise pozitif olmak üzere protonlar ve pozitif yüklere yaklaşılmasıyla molekülün nasıl bir etkileşim içinde olabileceğini gösterir. Elektron dağılımı, moleküllerin elektrostatik potansiyelini etkiler.

Elektrostatik potansiyel, moleküler sistemin pozitif nokta yük ile etkileşim enerjisini tanımlar ve bir molekülün reaksiyon bölgelerini bulmak için kullanılır. Örneğin, pozitif olarak yüklü örnekler elektrostatik potansiyelin güçlü bir şekilde negatif olduğu yerlere gitme eğilimi gösterirler. Moleküler elektrostatik potansiyel ayrıca yerel kutupluluk hakkında da bilgi verir [69]. Bir elektrostatik potansiyeli, moleküler etkileşimler ve kimyasal reaksiyonlarda güçlü bir etkiye sahiptir. MEP özellikle büyük moleküller için hesaplanabilir; ayrıca moleküler şeklin ve çoğunlukla biyomoleküllerin kutuplanmış bölgeleri arasındaki sterik etkileşimleri ifade etmek için de kullanılır [70].

Molekülün herhangi bir konformasyonu için MEP fonksiyonu, $V(\vec{r})$, sadece elektronik dağılımı yansıtan elektron yoğunluğunun aksine, çekirdeklerin ve elektronların dağılımının katkısına sahiptir ve Eşitlik (3.19) deki gibi verilir.

$$V_{MEP}(\vec{r}) = \sum_k^{\text{çekirdek}} \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} - \int \psi(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (3.19)$$

Burada r_k , çekirdek konumunu; Z_k , çekirdek yüklerini tanımlar. İkinci terimdeki integral bütün uzay üzerindedir ve r' integrasyon değişkenidir.

Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış bir haritasıdır. Bir molekülün elektron yoğunluk yüzeyi, bir moleküldeki elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık en fazla uzaklığı temsil eden yüzeydir. MEP yerel kutuplanmalar üzerine bilgi sağladığı için özellikle yüzeyleri ve belli uzaysal bölgeleri görüntülemekte oldukça kullanışlıdır. Elektrostatik potansiyel haritasında, molekülün dıştaki elektronları (yani diğer molekülün elektronlarını) çok kuvvetle çektiği bölgeler mavi renktedir ve bu bölgeler genellikle molekülün en pozitif yüklü yerleridir. (Pozitif yük diğer moleküllerden elektron çeker.) Molekülün dıştaki elektronları kuvvetle iten bölgeleri elektrostatik potansiyel haritasında kırmızı renktedir ve bu bölgeler genellikle negatif yük bölgelerini belirtir. Renk kodları şöyle sıralanabilir; mavi (diğer molekülden elektronu en çok çeken) ile başlayıp kırmızıya (diğer molekülden elektronları en az çeken veya en fazla iten) kadar giden renkler [71]. Elektrostatik potansiyeli üç

boyutta haritalamak karşılaştırmalı moleküler alan analizinde de kullanılır ve bu süreç moleküler etkileşimler, kimyasal reaksiyonlar gibi konularda bilgi elde edilmesini sağlar. MEP özellikle büyük biyomoleküller için kolayca çizilebilir ve sterik etkileşimleri ifade etmekte kullanılabilir [72].

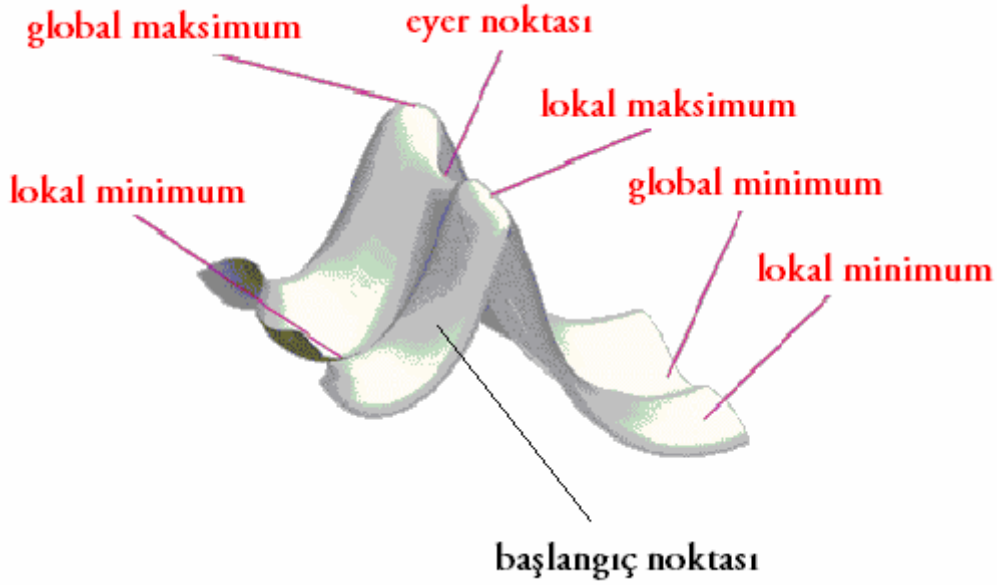
3. 11. Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)

Potansiyel enerji yüzeyi, molekülün enerjisini, iç koordinatlar veya kartezyen koordinatların fonksiyonu olarak tanımlayan yüzeydir. Organik moleküllerde tekli bağlar çevresinde sürekli dönme hareketi vardır. Verilen bir molekül için farklı enerji ve geometrilerde yapılar (konformerler) söz konusudur. Kararlı bir moleküler konformasyon, potansiyel enerjinin moleküler parametrelere karşı çizilen potansiyel enerji grafiğinde bir minimuma karşı gelir. Moleküler yapıda oluşan bu değişimler sonucu enerjide değişim olur. Geometri optimizasyonunun amacı enerjinin minimum olduğu geometrileri bulmaktır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci türevinin (gradient) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelir [73].

Moleküler sistemler birçok geometrik yapıda bulunurlar. Moleküldeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ya da başka özelliklerinde değişimlere de neden olur. Molekülün yapısındaki değişimlerle birlikte, molekülün enerjisinde meydana gelen değişimler o molekül için oluşturulan potansiyel enerji yüzeyi ile ifade edilir. Potansiyel enerji yüzeyi, moleküler yapı ile onun enerjisini birbirine bağlayan matematiksel bir ilişkidir [74].

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi $3N-6$ boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde $3N-5$). Sonuç olarak, bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir bu minimumlara lokal minimum denir, lokal minimumların en düşük enerjili olanına global minimum adı verilir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir. Minimum noktasından hangi yönde uzaklaşırsa uzaklaşılsın enerji artar. Minimum noktalarında molekülün bütün

titreşimlerinin frekansları (+) işaretlidir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.



Şekil 3.3. Potansiyel enerji yüzeyindeki noktalar

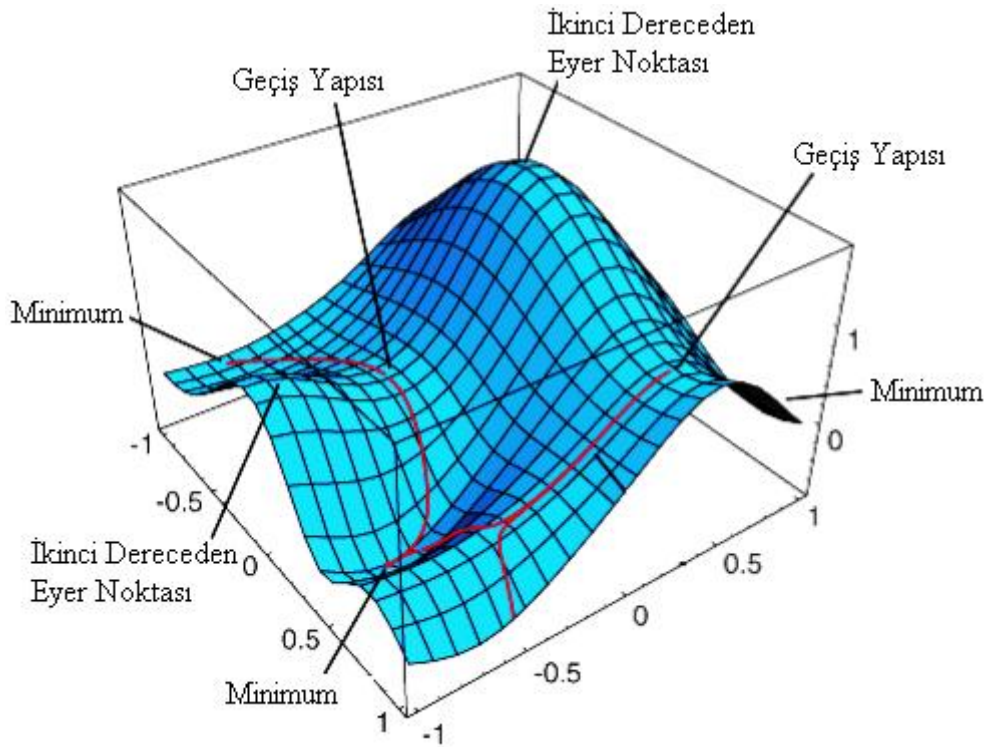
Sadece x koordinatına bağlı gradyent eşitlik (3.20) deki gibi tanımlanır.

$$f_x = \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.20)$$

Enerjinin birinci dereceden türevi, kartezyen koordinatlar (x,y,z) veya iç koordinatlara (bağ açıları, bağ uzunlukları değişimi) bağlı olarak ifade edilebilir. Potansiyel enerjinin gradyentinin negatifi kuvvet olarak isimlendirilir. Potansiyel Enerji Yüzeyinde gradyentın sıfır olduğu noktalar (minimum, maksimum ve eyer noktaları) durgun nokta olarak isimlendirilir. Enerjinin koordinatlara (kartezyen veya iç koordinatlar) göre ikinci dereceden türevi bize kuvvet sabitini verir. Bu bir matris olup Hessian matrisi ismini alır. Bu matrise kuvvet matrisi de denilebilir ve H ile gösterilir.

$$H_{xy} = \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} \quad (3.21)$$

Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitifdir, eyer noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bir makro molekül genellikle dinamik ve esnek bir yapıya sahiptir. Çevre şartlarına, sıcaklığa, pH değerine, bir diğer moleküle bağlanmaya göre şeklini değiştirebilir. Her mümkün olan şekil bir konformere karşılık gelir. Bu durumlar arasındaki geçişler de konformasyonel değişim olarak bilinir. Kararlı bir moleküler konformasyon, potansiyel enerjinin moleküler parametrelere karşı çizilen potansiyel enerji grafiğinde bir minimuma denk gelir [75].



Şekil 3.4. Üç boyutta potansiyel enerji yüzeyi.

Potansiyel enerji yüzeyi moleküler kuantum mekanikteki Born-Oppenheimer yaklaşımı ile ilgilidir. Molekülün enerjisini, iç koordinatlar (gerilme, bükülme, torsiyon gibi) veya kartezyen koordinatların fonksiyonu olarak ifade eden yüzeydir. Bu yüzeyde, minimum; kararlı veya yarı kararlı durumlara karşılık gelir, geçiş

durumu; tüm boyutlarda minimumlar (eyer noktalar) sadece bir boyutta bir maksimum durumudur. Yüksek mertebeden eyer noktaları; bir minimum tüm boyutlarda diğer boyutlarda n sayıda ($n > 1$) maksimum durumudur.

Konformasyonel analiz, moleküllerin konformasyonlarını ve bunların molekülün özellikleri üzerine etkisini inceler. Bir molekülün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, genellikle üç boyutlu yapısına yani konformasyonuna bağlıdır. Konformasyon, molekülün tek bağlar etrafında dönmesiyle atomların birbirine göre mesafeleri ve açılarının değişmesidir. Molekülün bir konformerinin enerjisi yalnızca bağlanma terimlerinden gelen bağ uzunluklarının bir fonksiyonu olmayıp, aynı zamanda bağ açılarını, dihedral açı burulumunu ve elektrostatik etkileşim sterik etkileri de içerir.

Konformasyonel analizin amacı, molekülün özelliklerini belirleyen ve enerjinin minimum olduğu konformasyonların bulunmasıdır. Ancak bir molekül birçok konformasyona sahip olabilir ve hepsinin bulunması zor bir işlem gerektirebilir. Bir enerji yüzeyinde, bulunamayacak kadar çok minimum olduğunda, molekülün doğada bulunan konformasyonu minimum enerjili konformasyon olarak kabul edilir. Buna global minimum enerji konformasyonu denir [76].

Molekülün en kararlı yapısının elde edilebilmesi için, mümkün olan bütün konformasyonların hesaplanması gerekir. Konformasyonel analizde molekülde dönebilen bütün bağlar tespit edilerek, bu bağların her biri sistematik olarak belirli bir derece döndürülerek enerji minimizasyonu yapılır. Böylece bütün olası minimumlar belirlenerek global minimuma ulaşılır.

Geometri optimizasyonu işlemi, molekül için hesaplanan enerji fonksiyonundaki minimumları araştırmaktır. Tekli bağlar etrafındaki dönmelerin farklı kombinasyonları için çok sayıda minimum noktası olabilir. Bu minimumlardan (yerel minimumlar) her biri molekülün kararlı bir konformasyonunu belirtir, ancak sadece bir tanesi diğerlerinden daha düşük enerji değerine sahiptir ki buna global minimum denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafiği üzerinde, iki minimum arasındaki en

yüksek enerji bölgesi eyer noktası olarak isimlendirilir ve bu nokta dengedeki iki yapıyı birleştiren geçiş yapısını ifade eder [77].

Potansiyel enerji yüzeyi, molekülün enerjisini, iç koordinatlar veya kartezyen koordinatların fonksiyonu olarak tanımlayan yüzeydir. Organik moleküllerde tekli bağlar çevresinde sürekli dönme hareketi vardır. Verilen bir molekül için farklı enerji ve geometrilere yapılar (konformerler) söz konusudur. Konformerlerin karşılık geldiği minimumlar arasındaki enerji değerleri farkı az ise, bu durum konformerlerin oda sıcaklığında birbirlerine kolaylıkla dönüşebileceğini gösterir. Moleküler yapıda oluşan bu değişimler sonucu enerjide değişim olur. Geometri optimizasyonunun amacı enerjinin minimum olduğu geometrileri bulmaktır. Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatifidir, o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır. Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi, kuvvet sabitini verir. Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitifdir, eyer noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bunlardan bir tane negatif kuvvet sabiti içerenler önemlidir, çünkü birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş halini gösterir.

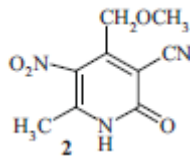
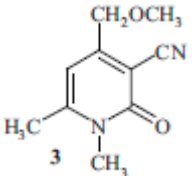
BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tezde, piridin ve pirimidin içeren bazı bileşiklerin moleküler yapılarını teorik olarak hesaplamak için moleküler modelleme programlarından GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programında [78] çizilip GAUSSIAN 09W paket programı [79] kullanılarak; moleküllerin üç boyutlu (3D) şekli oluşturuldu. İncelenen moleküllerin hesaplamaları gaz fazında ve taban durumunda Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu teorisi/Becke-3-Lee-Yang-Parr (DFT/B3LYP) metodu kullanılarak difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) temel seti ile kararlı yapıları bulundu. Moleküllerdeki atomların uzay yerleşimleri ve uzay yapısı belirlendi ve yapısal parametreleri hesaplandı. Moleküllerin titreşim frekansları (İnfrared ve Raman spektrumları), manyetik özellikleri (Nükleer Manyetik Rezonans spektrumu) incelendi ve ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri belirlendi. Moleküllerin moleküler sınır orbital (en yüksek dolu molekül orbital (E_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (E_{LUMO})) enerjilerinin belirlendi ve bu enerjiler dikkate alınarak moleküler parametreler (η ; moleküler sertlik, S; moleküler yumuşaklık ve χ ; elektronegatiflik) hesaplandı. Moleküllerin lineer olmayan optik özellikleri (ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (β) ve uyarılmış durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (γ)) hesaplandı. Natural bağ orbital (NBO) analizi ve moleküllerin konformasyonlarını incelemek amacıyla potansiyel enerji yüzey taraması (PES) yapıldı. Moleküllerin entalpi, Gibbs serbest enerjileri, entropi gibi termodinamik özellikleri hesaplandı. Moleküllerin Mulliken atom yük, atomik polar tensör (APT) ve NBO yük analizleri yapıldı. Moleküllerin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri (MEPS) gösterildi ve bu başlıklar altında sonuçlar değerlendirildi.

4.1. Piridin İçeren Bileşiklerin Moleküler Yapıları

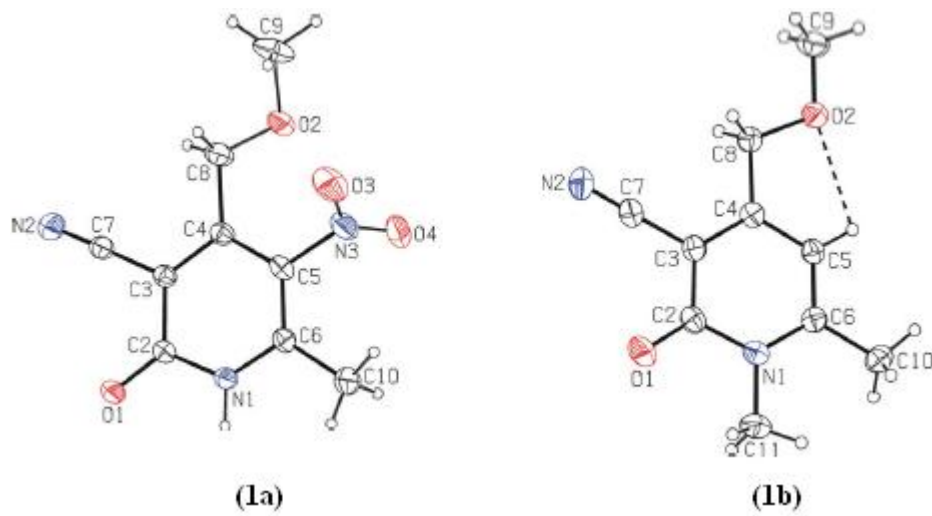
4.1.1. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin geometrik yapıları ve yapısal parametreleri

Piridin türevlerinden olan 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerin sentezlenmesi Mario Cetina ve arkadaşları tarafından yapıldı [80]. Kristal yapı verileri Cambridge kristalografik yapı veri tabanında (CSD) X-ışını tek kristal yapıları sırasıyla CCDC 757,132 ve CCDC 757,134 referans kodları ile bulunmaktadır. Bu moleküllerin CSD'den alınan X-ışını tek kristal yapıları, gaz fazında ve taban durumunda Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu kullanılarak, kutuplanma etkisini gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve uyarılmış, iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüze fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) taban seti ile her elektron çiftinin tek bir yörüngede yer almaya zorlandığı sınırlandırılmış (restricted) kapalı kabuk hesaplamaları ile geometri optimizasyonu yapılarak moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve uzay yapısı belirlendi. Böylece, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°) teorik olarak hesaplandı. Hesaplanan bu parametreler deneysel verilerle karşılaştırıldı.

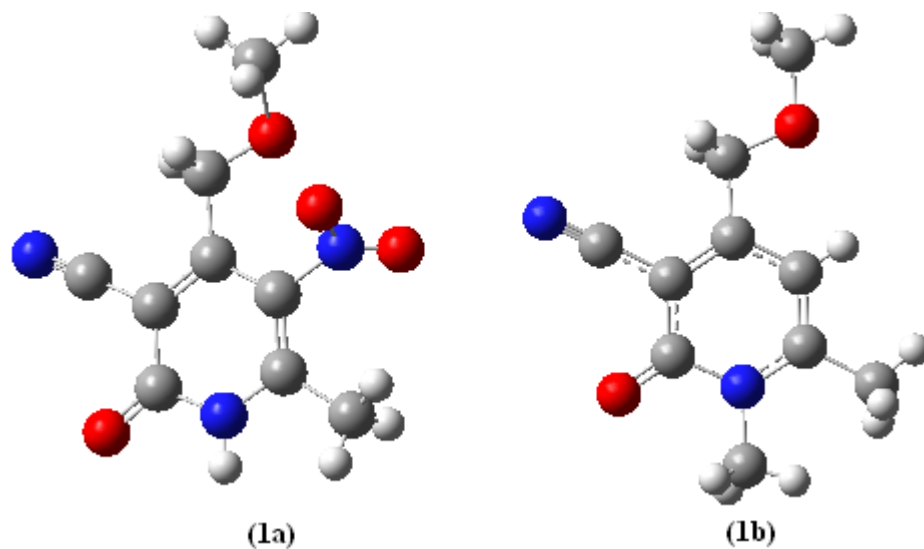
Molekül adı	Moleküler formülü	Molekülün yapısı	Molekülün temsili gösterimi
4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril	[C ₉ H ₉ N ₃ O ₄]		1a
4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril	[C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂]		1b

Şekil 4.1. Piridin türevlerinin moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimi.

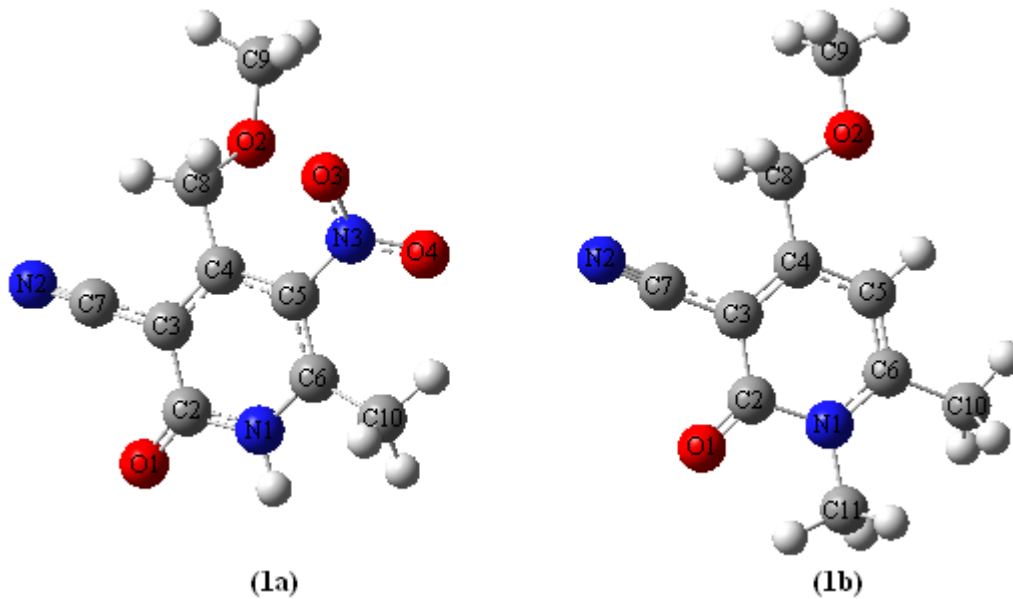
Piridinin türevlerinin moleküler ağırlıkları sırasıyla 223.19 ve 192.22 g mol⁻¹ olan, birim hücresi monoklinik ($a=13.1791$ (5) Å, $b=7.0434$ (2) Å, $c=12.5685$ (5) Å) ve ortorombik ($a=8.2775$ (4) Å, $b=10.6127$ (7) Å, $c=22.0187$ (13) Å) yapıda ve $P2_{1/c}$ ve Pbc a uzay grubundan olan **(1a)** ve **(1b)** moleküllerinin yapısı teorik olarak HF ve DFT metodlarıyla hesaplandı ve deneysel [80] parametrelerle karşılaştırıldı. **(1a)** ve **(1b)** molekülünün deneysel yapısı Şekil 4.2a da CSD den alınan X-ışını kristal yapısı Şekil 4.2b de CSD den [80] alınan geometrik yapısı sınırlı RB3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde optimize geometrinin yapısı Şekil 4.2c de verildi.



Şekil 4.2a. **(1a)** ve **(1b)** moleküllerinin deneysel yapısı [80]



Şekil 4.2b. **(1a)** ve **(1b)** moleküllerinin X-ışını tek kristal yapısı.



Şekil 4.2c. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilen (1a) ve (1b) moleküllerinin geometrik yapısı.

Optimize edilen (1a) ve (1b) moleküllerinin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları) için hesaplanan sonuçlar deneysel kristal geometrileri ile birlikte Tablo 4.1 de listelendi.

Tablo 4.1. (1a) ve (1b) moleküllerinin deneysel ve optimize (6-311++G(d,p)) geometrik parametrelerin karşılaştırılması.

Parametreler	(1a)			(1b)		
	Deneysel	Teorik		Deneysel	Teorik	
<u>Bağ Uzunluğu(Å)</u>	X-Işını	HF	DFT	X-Işını	HF	DFT
N ₁ -C ₆	1.346	1.393	1.393	1.367	1.366	1.369
N ₁ -C ₂	1.370	1.394	1.377	1.408	1.396	1.429
N ₁ -C ₁₁	-	-	-	1.142	1.465	1.469
N ₂ -C ₇	1.135	1.142	1.160	1.142	1.132	1.157
N ₃ -O ₄	1.100	1.191	1.272	-	-	-
N ₃ -O ₃	1.346	1.191	1.275	-	-	-
N ₃ -C ₅	1.460	1.465	1.422	-	-	-
O ₁ -C ₂	1.224	1.213	1.233	1.230	1.198	1.221
O ₂ -C ₈	1.320	1.408	1.426	1.401	1.387	1.411
O ₂ -C ₉	1.692	1.387	1.414	1.418	1.397	1.418
C ₂ -C ₃	1.435	1.426	1.464	1.431	1.452	1.453
C ₃ -C ₄	1.372	1.452	1.396	1.382	1.360	1.384
C ₃ -C ₇	1.432	1.412	1.422	1.433	1.435	1.424
C ₄ -C ₅	1.406	1.398	1.424	1.395	1.418	1.408
C ₄ -C ₈	1.503	1.505	1.516	1.500	1.511	1.509
C ₅ -C ₆	1.366	1.386	1.411	1.373	1.354	1.374
C ₆ -C ₁₀	1.493	1.498	1.495	1.491	1.504	1.502

Tablo 4.1. devamı

Bağ Açılı (°)						
C ₆ -N ₁ -C ₂	125.66	126.29	127.80	123.02	122.53	123.04
C ₆ -N ₁ -C ₁₁	-	-	-	121.62	120.74	120.90
C ₂ -N ₁ -C ₁₁	-	-	-	115.36	116.73	116.06
O ₄ -N ₃ -O ₃	122.20	123.63	121.49	-	-	-
O ₄ -N ₃ -C ₅	125.90	118.28	118.46	-	-	-
O ₃ -N ₃ -C ₅	111.50	118.07	119.84	-	-	-
C ₈ -O ₂ -C ₉	100.40	113.79	112.90	111.42	113.96	112.74
O ₁ -C ₂ -N ₁	120.91	117.45	121.04	120.71	121.23	120.60
O ₁ -C ₂ -C ₃	124.24	127.38	125.83	124.39	123.66	124.93
N ₁ -C ₂ -C ₃	114.86	115.16	113.12	114.88	115.11	114.47
C ₄ -C ₃ -C ₇	122.01	121.17	122.13	120.96	120.81	120.65
C ₄ -C ₃ -C ₂	122.23	121.30	122.18	122.54	122.12	122.16
C ₇ -C ₃ -C ₂	115.76	117.53	115.67	116.50	117.07	117.20
C ₃ -C ₄ -C ₅	117.15	117.35	120.13	118.82	119.05	119.30
C ₃ -C ₄ -C ₈	120.32	120.50	118.22	119.69	120.35	120.06
C ₅ -C ₄ -C ₈	122.53	122.12	121.57	121.49	120.60	120.64
C ₆ -C ₅ -C ₄	122.42	123.45	119.36	120.55	119.83	120.50
C ₆ -C ₅ -N ₃	117.27	117.00	120.19	-	-	-
C ₄ -C ₅ -N ₃	120.31	119.54	120.40	-	-	-
N ₁ -C ₆ -C ₅	117.62	116.19	117.32	120.18	121.36	120.53
N ₁ -C ₆ -C ₁₀	116.39	114.86	114.69	118.96	118.16	118.44
C ₅ -C ₆ -C ₁₀	125.96	128.94	127.74	120.85	120.48	121.03
N ₂ -C ₇ -C ₃	178.20	177.69	179.18	179.51	176.56	176.74
O ₂ -C ₈ -C ₄	115.59	109.98	108.72	110.45	110.57	110.45
Düzlem Açılı (°)						
C ₆ -N ₁ -C ₂ -O ₁	179.66	-174.77	-179.25	-179.13	179.90	179.98
C ₁₁ -N ₁ -C ₂ -O ₁	-	-	-	1.56	-0.09	-0.00
C ₆ -N ₁ -C ₂ -C ₃	-0.2	5.59	1.53	-0.39	0.03	-0.01
C ₁₁ -N ₁ -C ₂ -C ₃	-	-	-	-179.70	-179.95	179.99
O ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	178.22	178.94	-178.39	-179.97	-179.90	-179.99
N ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-1.9	-1.45	0.78	1.3	-0.04	0.01
O ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₇	-1.7	-1.12	-0.19	-0.1	0.09	0.01
N ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₇	178.13	178.48	178.99	-178.77	179.96	-179.99
C ₇ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-178.26	178.24	-179.02	179.01	-179.98	-179.99
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	1.8	-1.83	-0.92	-1.1	0.02	-0.00
C ₇ -C ₃ -C ₄ -C ₈	2.4	-3.56	-2.17	-0.2	0.01	-0.00
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₈	-177.54	176.37	175.92	179.68	-179.99	179.99
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	0.4	1.58	-1.12	-0.1	0.00	-0.00
C ₈ -C ₄ -C ₅ -C ₆	179.74	-176.59	-177.85	179.07	-179.98	-179.99
C ₃ -C ₄ -C ₅ -N ₃	-178.95	-177.46	176.37	-	-	-
C ₈ -C ₄ -C ₅ -N ₃	0.4	4.38	-0.37	-	-	-
O ₄ -N ₃ -C ₅ -C ₆	62.1	51.76	30.30	-	-	-
O ₃ -N ₃ -C ₅ -C ₆	-110.2	-126.59	-144.45	-	-	-
O ₄ -N ₃ -C ₅ -C ₄	-118.5	-129.15	-147.16	-	-	-
O ₃ -N ₃ -C ₅ -C ₄	69.2	52.51	38.08	-	-	-
C ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₅	2.3	-5.90	-3.53	-0.8	-0.00	0.00
C ₁₁ -N ₁ -C ₆ -C ₅	-	-	-	178.49	179.98	179.99
C ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₁₀	-175.73	173.70	171.21	178.39	179.99	179.99
C ₁₁ -N ₁ -C ₆ -C ₁₀	-	-	-	-2.34	-0.02	-0.01
C ₄ -C ₅ -C ₆ -N ₁	-2.4	1.96	3.13	1.1	-0.01	0.00
N ₃ -C ₅ -C ₆ -N ₁	177.00	-178.98	-174.37	-	-	-
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁₀	175.42	-177.57	-170.82	-178.10	179.99	-179.99
N ₃ -C ₅ -C ₆ -C ₁₀	-5.2	1.49	11.68	-	-	-
C ₉ -O ₂ -C ₈ -C ₄	-135.4	-172.58	-153.63	178.49	179.99	179.99
C ₃ -C ₄ -C ₈ -O ₂	-150.9	-126.66	-110.49	177.30	179.97	179.98
C ₅ -C ₄ -C ₈ -O ₂	29.8	51.45	66.31	-1.88	-0.04	-0.03

(1a) molekülünün karakteristik olan bazı bağ uzunluklarını kıyasladığımızda şu sonuçlarla karşılaşırız. Deneysel olarak N₂-C₇ için gözlenen bağ uzunluğu 1.135 Å iken bu değer HF metodunda 1.142 Å, B3LYP metodunda 1.160 Å olduğu, deneysel olarak O₁-C₂ için gözlenen bağ uzunluğu 1.224 Å iken bu değer HF metodunda 1.213 Å, B3LYP metodunda 1.233 Å olduğu, deneysel olarak C₄-C₅ için gözlenen bağ uzunluğu 1.406 Å iken bu değer HF metodunda 1.398 Å, B3LYP metodunda 1.424 Å olduğu ve deneysel olarak C₆-C₁₀ için gözlenen bağ uzunluğu 1.493 Å iken bu değer HF metodunda 1.498 Å, B3LYP metodunda 1.495 Å olduğu tespit edildi.

(1b) molekülünün karakteristik olan bazı bağ uzunluklarını kıyasladığımızda şu sonuçlarla karşılaştı. Deneysel olarak N₁-C₁₁ için gözlenen bağ uzunluğu 1.142 Å iken bu değer HF metodunda 1.465 Å, B3LYP metodunda 1.469 Å olduğu, deneysel olarak O₁-C₂ için gözlenen bağ uzunluğu 1.230 Å iken bu değer HF metodunda 1.198 Å, B3LYP metodunda 1.221 Å olduğu, deneysel olarak C₂-C₃ için gözlenen bağ uzunluğu 1.431 Å iken bu değer HF metodunda 1.452 Å, B3LYP metodunda 1.453 Å olduğu ve deneysel olarak C₆-C₁₀ için gözlenen bağ uzunluğu 1.491 Å iken bu değer HF metodunda 1.504 Å, B3LYP metodunda 1.502 Å olduğu tespit edildi.

(1a) ve **(1b)** moleküllerinin karakteristik olan bazı bağ uzunluklarını kıyasladığımızda şu sonuçlarla karşılaştı. Hesaplanan bağ uzunlukları değerleri, deneysel değerlerle karşılaştırıldığında deneysel değerlerin daha uzun oldukları görüldü. Bunun nedeni ise teorik değerler gaz halde izole moleküller için yapılır, deneysel değerler ise katı halde moleküllerden elde edilir. Teorik olarak HF ve B3LYP metotlarının geometrik parametreler üzerindeki etkisi; genel olarak birçok çalışmada da görülebileceği gibi HF metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları genellikle deneysel verilerle daha uyumlu olduğu gözlemlenir [81-83]. Çünkü bağ uzunlukları elektron korelasyonunun eksikliğinden dolayı daha kısa olarak hesaplanır. Fakat B3LYP metodunun elektron korelasyonunu tam olarak hesaba almasından dolayı molekülün geometrik parametreleri HF metodu sonuçlarına göre daha büyük değerler olarak bulunur.

4.1.2. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin titreşim (İnfrared ve Raman) spektrumları

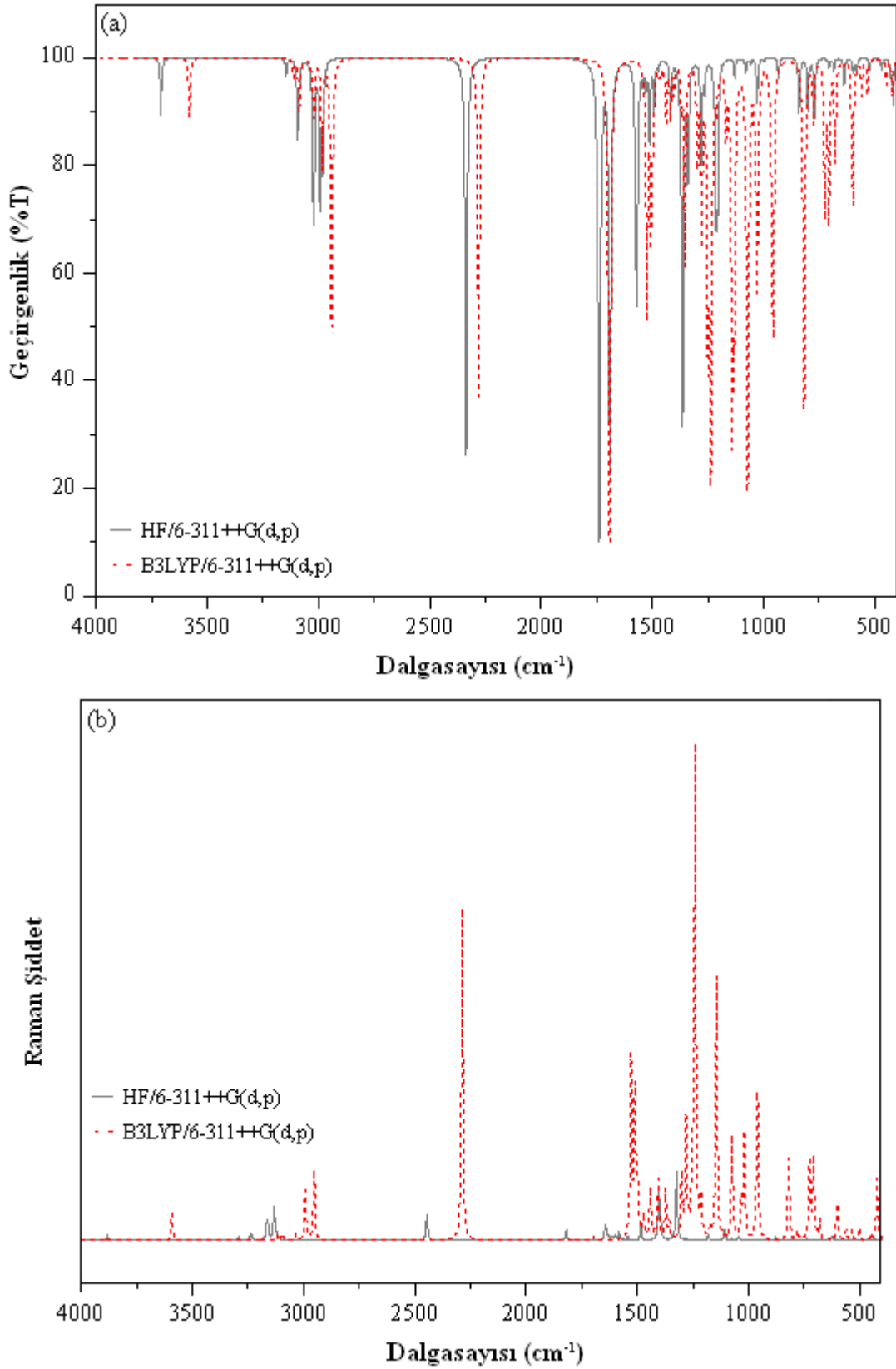
(1a) ve (1b) molekülerinin titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde incelendi [80] teorik olarak da HF ve B3LYP metotları kullanılarak gaz fazında hesaplandı. Hesaplanan titreşim frekansları HF/6-311++G(d,p) metodu için 0.9555 [84] ve B3LYP/6-311++G(d,p) için 0.9970 [84] katsayıları ile çarpıldı.

Tablo 4.2. (1a) ve (1b) moleküllerinin deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı (cm^{-1}) ve işaretlemeleri.

İşaretleme	(1a)			(1b)		
	Deneysel	Teorik		Deneysel	Teorik	
	IR	HF	B3LYP	IR	HF	B3LYP
ν (N-CH ₃)	-	-	-	3662	3204	3159
ν (N-H)	3312	3708	3580	-	-	-
aromatik (C-H)	3072	3018	3087	3091	3061	3102
alifatik (C-H)	3004	2993	3017	2996	3017	3023
alifatik (C-H)	2839	2979	2940	2819	3003	2958
ν (C \equiv N)	2225	2336	2280	2222	2455	2313
ν (C=O)	1658	1737	1692	1656	1800	1720
ν (C=C)	1614	1564	1523	-	1633	1626
ρ (N-H)	1578	1528	1506	-	-	-
ν (C-NO ₂)	1367	1334	1369	-	-	-
ν (CONH-)	1183	1206	1209	-	-	-
ν (CONH-)	568	596	597	-	-	-

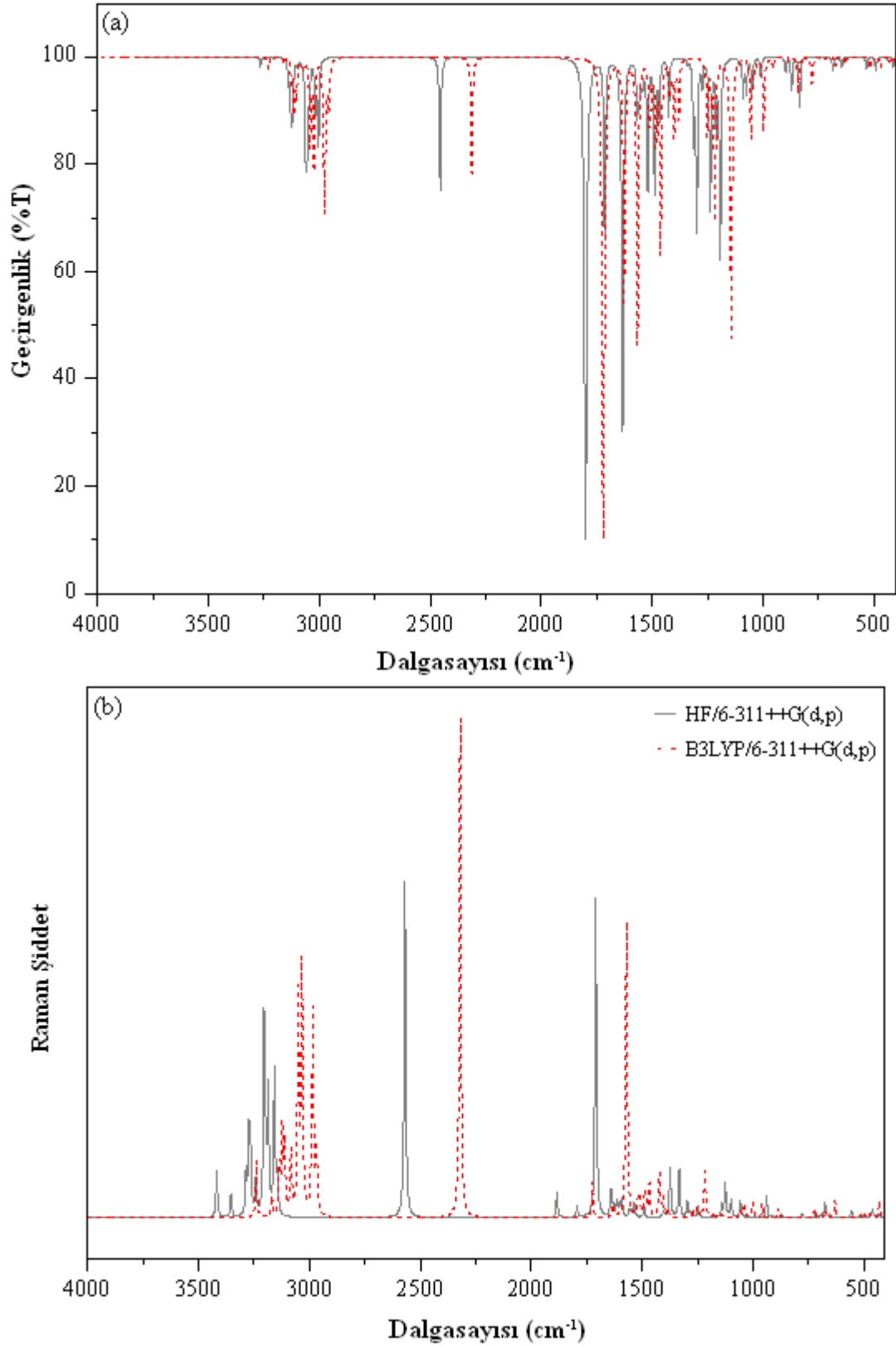
(1a) molekülünün N-H gerilme titreşim bandı deneysel olarak 3312 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken teorik olarak HF metodunda 3708 cm^{-1} DFT metodunda 3580 cm^{-1} olarak gözlemlendi. Aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşim bantları (1a) molekülü için deneysel olarak 3072, 3004 ve 2839 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken HF metodunda 3018, 2993 ve 2979 cm^{-1} , B3LYP metodunda 3087, 3017 ve 2940 cm^{-1} ve (1b) molekülü için HF metodunda 3061, 3017 ve 3003 cm^{-1} , B3LYP metodunda 3102, 3023 ve 2958 cm^{-1} olarak gözlemlendi. Sonuç olarak, Tablo 4.2 den kolayca görülebildiği gibi, B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. HF ve B3LYP ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında neredeyse tüm frekansların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

(1a) molekülünün hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 4.3 de gösterildi.



Şekil 4.3. (1a) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.

(1b) molekülünün hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 4.4 de gösterildi.



Şekil 4.4. (1b) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.

4.1.3. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları

NMR kimyasal kaymalar üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapı ilişkileri için önemli rol oynar. Aynı zamanda teoriksel tanımla moleküler yapı ve elektronik özellikler arasındaki ilişkiyi anlamak için oldukça kullanışlıdır. Bütün organik bileşiklerin analizinde ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopileri çok kullanılır ve kırmızı ötesi spektroskopisi ile beraber organik yapı analizlerinde en önemli yöntemlerdir. Karbon, organik moleküllerin en önemli yapı taşı olduğu için bir molekülde karbon atomlarının çevresinin bulunmasına yönelik yöntemler özellikle yararlıdır. ^{13}C NMR Spektroskopisi, 1970' lerde Fourier dönüşümünün (FT) yönteminin kullanılmaya başlanmasıyla, organik kimyada her an başvurulan bir yöntem olmuştur.

Bu çalışmada **(1a)** ve **(1b)** molekülleri için ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu yapılarda, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları teorik ve deneysel [80] verileriyle Tablo 4.3 de karşılaştırıldı.

(1a) ve **(1b)** moleküllerinin hesaplama sonuçlarına göre, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri **(1a)** molekülü için ~6.77 - 1.13 ppm ve ~19.94 - 181.15 ppm aralığında, **(1b)** molekülü için ~2.34 - 6.02 ppm ve ~ 22.68 - 183.19 ppm aralığında hesaplandı. Bu sonuçlar deneysel olarak **(1a)** molekülü için ~6.42 - 2.47 ppm ve ~173.71 - 96.15 ppm aralığında, **(1b)** molekülü için ~12.29 - 4.77 ppm ve ~160.93 - 21.56 ppm aralığında gözlemlendi [80]. Bu deneysel ve teorik sonuçlar oldukça uyumludur ve bu sonuçlar ve diğer tüm sonuçlar Tablo 4.3 de listelenmektedir.

Tablo 4.3. (1a) ve (1b) molekülünün deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) temel seti ile) ^{13}C and ^1H isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre, tüm değerler ppm olarak verildi).

	1a							1b							
	Deneysel	Teorik						Deneysel	Teorik						
		GIAO Method		CSGT Method		IGAIM Method			GIAO Method		CSGT Method		IGAIM Method		
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	
^1H															
H _{C5}	-	-	-	-	-	-	-	6.42	6.39	7.15	6.38	6.38	6.38	6.38	
H _{N1}	13.27	3.93	6.50	4.23	6.77	4.24	6.77	-	-	-	-	-	-	-	
H _{C8}	4.58	3.91	5.91	4.21	6.03	4.21	6.03	4.43	5.17	6.02	5.30	5.34	5.30	5.34	
H _{C8}	4.58	3.72	5.13	4.12	5.37	4.12	5.37	4.43	4.17	5.05	4.72	4.90	4.72	4.90	
H _{C11}	-	-	-	-	-	-	-	3.37	4.17	5.04	4.72	4.90	4.72	4.90	
H _{C11}	-	-	-	-	-	-	-	3.37	3.76	4.47	4.42	4.41	4.42	4.41	
H _{C11}	-	-	-	-	-	-	-	3.37	3.24	4.03	4.07	4.16	4.07	4.16	
H _{C9}	3.35	3.13	5.13	3.79	5.24	3.79	5.24	3.36	3.24	4.03	4.07	4.16	4.07	4.16	
H _{C9}	3.35	2.79	4.61	3.60	4.96	3.60	4.97	3.36	2.73	3.21	3.33	3.08	3.33	3.08	
H _{C9}	3.35	2.75	3.90	3.52	4.48	3.52	4.48	3.36	2.73	3.21	3.33	3.08	3.33	3.08	
H _{C10}	2.49	1.92	3.76	2.36	4.42	2.36	4.42	2.47	2.40	2.91	3.09	2.85	3.09	2.85	
H _{C10}	2.49	1.87	2.03	2.34	2.50	2.35	2.50	2.47	2.40	2.91	3.09	2.85	3.09	2.85	
H _{C10}	2.49	1.13	1.95	1.67	2.45	1.67	2.45	2.47	2.34	2.84	2.94	2.65	2.94	2.65	
^{13}C															
C ₂	159.41	176.14	181.15	175.12	179.83	175.12	179.83	160.93	182.27	182.82	182.09	183.19	182.09	165.67	
C ₅	151.82	144.68	180.56	143.00	179.25	143.00	179.25	105.44	103.07	123.61	102.20	121.92	102.18	104.38	
C ₄	151.26	130.87	155.91	129.94	154.44	129.92	154.44	155.16	168.98	175.77	168.26	174.60	168.26	157.08	
C ₃	132.21	106.40	140.36	106.79	138.73	106.80	138.72	115.60	119.95	135.10	119.57	133.89	119.56	116.36	
C ₆	114.21	103.32	132.06	103.71	131.46	103.72	131.46	157.99	170.67	180.86	169.44	179.07	169.45	161.55	
C ₇	101.56	66.63	116.36	67.19	114.70	67.18	114.70	96.25	101.48	117.58	100.38	116.64	100.38	99.12	
C ₈	69.73	58.93	90.43	58.60	90.35	58.60	90.34	70.80	67.85	91.43	68.26	91.28	68.25	73.75	
C ₉	59.26	55.15	77.29	56.45	77.85	56.43	77.83	58.89	56.87	76.80	58.29	77.39	58.27	59.85	
C ₁₀	17.70	19.94	32.93	20.92	33.40	20.90	33.38	21.56	32.37	46.63	33.65	47.01	33.63	29.47	
C ₁₁	-	-	-	-	-	-	-	31.83	25.96	39.68	26.94	40.22	26.92	22.68	

4.1.4. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin natural bağ orbital (NBO) analizi

Çalışılan moleküllerin moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerinde NBO analizi yapılarak moleküllerdeki bağların özellikleri üzerinde ne gibi etkiler yaptığı ve gerçekleşen hiperkonjugatif etkileşimler incelendi. HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları ile optimize olan yapılarda bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri ile ilgili atomlar üzerinde s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler Tablo 4.4 de, NBO verici-alıcı etkileşimleri Tablo 4.5 de verildi.

Tablo 4.4. (1a) molekülü için optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

		HF/6-311++G(d,p)					B3LYP/6-311++G(d,p)					
		%	%s	%p	%d	H.O	%	%s	%p	%d	H.O	
C ₆ -N ₁	C	37.17	27.81	71.97	0.22	sp ^{2.59}	36.71	26.74	73.14	0.13	sp ^{2.74}	
	N	62.83	37.23	62.70	0.07	sp ^{1.68}	63.29	38.34	61.62	0.04	sp ^{1.61}	
C ₆ -C ₁₀	C ₆	48.94	34.82	65.08	0.10	sp ^{1.87}	50.28	35.39	64.57	0.03	sp ^{1.82}	
	C ₁₀	51.06	29.72	70.17	0.11	sp ^{2.36}	49.72	29.16	70.79	0.05	sp ^{2.43}	
C ₅ -C ₄	C ₅	53.88	39.81	60.07	0.12	sp ^{1.51}	50.10	36.29	63.68	0.03	sp ^{1.75}	
	C ₄	46.12	33.25	66.70	0.05	sp ^{2.01}	49.90	34.26	65.69	0.05	sp ^{1.92}	
C ₅ -N ₃	C	36.14	22.00	77.77	0.23	sp ^{3.53}	39.76	26.77	73.14	0.10	sp ^{2.73}	
	N	63.86	35.84	64.08	0.07	sp ^{1.79}	60.24	37.51	62.44	0.05	sp ^{1.66}	
C ₄ =C ₃	σ	C ₄	48.59	34.57	65.32	0.10	sp ^{1.89}	48.96	34.82	65.13	0.05	sp ^{1.87}
	π	C ₃	51.41	35.41	64.52	0.07	sp ^{1.82}	51.04	37.65	62.32	0.03	sp ^{1.66}
C ₃ -C ₈	C ₃	24.01	0.00	99.74	0.26	p	39.07	0.00	99.91	0.09	p	
	C ₈	75.99	0.00	99.98	0.01	p	60.93	0.00	99.98	0.01	p	
C ₃ -C ₂	C ₃	49.22	32.06	67.83	0.11	sp ^{2.12}	51.78	30.88	69.09	0.03	sp ^{2.24}	
	C ₂	50.78	30.86	69.02	0.12	sp ^{2.24}	48.22	29.03	70.91	0.06	sp ^{2.44}	
C ₃ -C ₇	C ₃	51.76	33.13	66.78	0.09	sp ^{2.02}	52.41	31.46	68.49	0.04	sp ^{2.18}	
	C ₇	48.24	39.08	60.82	0.11	sp ^{1.56}	47.59	36.88	63.07	0.05	sp ^{1.71}	
C ₂ =N ₁	σ	C ₃	50.35	31.37	68.55	0.08	sp ^{2.19}	51.24	30.85	69.10	0.05	sp ^{2.24}
	π	C ₇	49.65	53.28	46.68	0.04	sp ^{0.88}	48.76	53.09	46.88	0.03	sp ^{0.88}
C ₂ -O ₁	C	35.98	27.71	72.06	0.23	sp ^{2.60}	36.96	29.45	70.44	0.11	sp ^{2.39}	
	N	64.02	35.79	64.13	0.08	sp ^{1.79}	63.04	36.09	63.86	0.05	sp ^{1.77}	
N ₂ ≡C ₇	C						18.54	0.00	99.75	0.25	p	
	N						81.46	0.00	99.99	0.01	p	
O ₂ -C ₉	C	35.61	32.92	66.85	0.24	sp ^{2.03}	36.35	33.39	66.46	0.15	sp ^{1.99}	
	O	64.39	42.45	57.39	0.16	sp ^{1.35}	63.65	39.13	60.7	0.12	sp ^{1.55}	
O ₂ -C ₉	N	57.51	51.45	48.06	0.50	sp ^{0.93}	57.57	47.33	52.31	0.36	sp ^{1.11}	
	C	42.49	47.01	52.96	0.03	sp ^{1.13}	42.43	47.10	52.88	0.02	sp ^{1.12}	
O ₂ -C ₉	N	54.61	0.01	99.48	0.51	p	54.80	0.03	99.65	0.32	p	
	C	45.39	0.06	99.80	0.14	p	45.20	0.04	99.89	0.07	p	
O ₂ -C ₉	N	57.40	0.01	99.51	0.49	p	56.43	0.00	99.70	0.30	p	
	C	42.60	0.01	99.82	0.16	p	43.57	0.00	99.93	0.07	p	
O ₂ -C ₉	O	68.01	30.17	69.73	0.10	sp ^{2.31}	67.53	27.90	72.03	0.07	sp ^{2.58}	
	C	31.99	23.19	76.39	0.42	sp ^{3.29}	32.47	22.53	77.21	0.26	sp ^{3.43}	

Tablo 4.5. (1a) molekülü için NBO (Natural Bağ Orbital) verici-alıcı etkileşimleri.

Donor (i)	ED(I) (e)		Acceptor (j)	ED(j) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(i,j) ^c (a.u.)	
	HF	B3LYP		HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
σ (C ₆ -C ₅)	0.98493	0.98361	σ^* (C ₆ -N ₁)	0.00978	0.01298	0.81	0.44	1.69	1.14	0.047	0.028
σ (C ₆ -C ₅)	0.98493	0.98361	σ^* (C ₆ -C ₁₀)	0.00543	0.00612	2.14	1.32	1.63	1.12	0.075	0.049
σ (C ₆ -C ₅)	0.98493	0.98361	σ^* (C ₅ -C ₄)	0.01082	0.01333	4.18	2.31	1.81	1.23	0.110	0.068
σ (C ₆ -C ₅)	0.98493	0.98361	σ^* (C ₄ -C ₈)	0.00789	0.01182	1.49	0.46	1.66	1.08	0.063	0.029
σ (C ₆ -C ₅)	0.98493	0.98361	σ^* (N ₃ -O ₃)	0.02210	0.02946	0.98	1.54	1.75	1.10	0.052	0.052
σ (C ₆ -N ₁)	0.99214	0.99249	σ^* (C ₆ -C ₅)	0.01117	0.13038	1.11	0.62	1.89	1.37	0.058	0.037
σ (C ₆ -N ₁)	0.99214	0.99249	σ^* (C ₆ -C ₁₀)	0.00543	0.00612	0.44	0.29	1.71	1.24	0.035	0.024
σ (C ₆ -N ₁)	0.99214	0.99249	σ^* (C ₅ -N ₃)	0.03672	0.03619	2.07	1.27	1.55	1.20	0.073	0.050
σ (C ₆ -N ₁)	0.99214	0.99249	σ^* (C ₂ -N ₁)	0.03199	0.03833	0.73	0.67	1.75	1.26	0.046	0.037
σ (C ₆ -N ₁)	0.99214	0.99249	σ^* (C ₂ -O ₁)	0.00411	0.00535	0.80	1.00	1.99	1.40	0.051	0.047
σ (C ₆ -C ₁₀)	0.99130	0.98991	σ^* (C ₆ -C ₅)	0.01117	0.13038	2.32	1.45	1.71	1.20	0.080	0.053
σ (C ₆ -C ₁₀)	0.99130	0.98991	σ^* (C ₆ -N ₁)	0.00978	0.01298	0.45	0.26	1.59	1.09	0.034	0.021
σ (C ₆ -C ₁₀)	0.99130	0.98991	σ^* (C ₅ -C ₄)	0.01082	0.01333	1.37	1.18	1.71	1.18	0.061	0.047
σ (C ₆ -C ₁₀)	0.99130	0.98991	σ^* (C ₂ -N ₁)	0.03199	0.03833	1.71	1.74	1.58	1.09	0.066	0.056
σ (C ₅ -C ₄)	0.98436	0.98300	σ^* (C ₆ -C ₅)	0.01117	0.13038	4.10	2.11	1.78	1.25	0.108	0.065
σ (C ₅ -C ₄)	0.98436	0.98300	σ^* (C ₆ -C ₁₀)	0.00543	0.00612	1.99	1.69	1.60	1.12	0.072	0.055
σ (C ₅ -C ₄)	0.98436	0.98300	σ^* (C ₅ -N ₃)	0.03672	0.03619	0.29	0.46	1.45	1.08	0.026	0.028
σ (C ₅ -C ₄)	0.98436	0.98300	σ^* (C ₄ -C ₃)	0.01103	0.01285	1.73	1.45	1.74	1.27	0.069	0.054
σ (C ₅ -N ₃)	0.99346	0.99361	σ^* (C ₆ -C ₅)	0.01117	0.13038	0.37	0.71	1.91	1.34	0.034	0.039
σ (C ₅ -N ₃)	0.99346	0.99361	σ^* (C ₆ -N ₁)	0.00978	0.01298	1.07	0.92	1.80	1.23	0.056	0.043
σ (C ₅ -N ₃)	0.99346	0.99361	σ^* (C ₅ -C ₄)	0.01082	0.01333	0.56	0.80	1.91	1.32	0.041	0.041
σ (C ₄ -C ₃)	0.98200	0.98349	σ^* (N ₂ -C ₇)	0.00630	0.00573	2.96	2.41	2.17	1.64	0.102	0.080
σ (C ₄ -C ₃)	0.98200	0.98349	π^* (N ₂ -C ₇)	0.00984	0.00958	1.02	0.64	1.22	0.83	0.045	0.029
π (C ₄ -C ₃)	0.85177	0.86931	π^* (C ₄ -C ₃)	0.09034	0.16734	1.68	1.12	0.51	0.29	0.038	0.023
π (C ₄ -C ₃)	0.85177	0.86931	σ^* (N ₂ -C ₇)	0.04566	0.05410	20.40	11.41	0.61	0.38	0.149	0.086
π (C ₄ -C ₃)	0.85177	0.86931	σ^* (C ₈ -O ₂)	0.00625	0.01079	1.19	1.82	0.84	0.56	0.043	0.043
σ (C ₃ -C ₂)	0.98469	0.98160	σ^* (N ₂ -C ₇)	0.00630	0.00573	3.16	2.36	2.21	1.59	0.106	0.078
σ (C ₃ -C ₂)	0.98469	0.98160	π^* (N ₂ -C ₇)	0.00984	0.00958	0.82	1.27	1.25	0.78	0.041	0.040
σ (C ₂ -N ₁)	0.98469	0.99369	σ^* (C ₃ -C ₂)	0.02448	0.03399	0.35	0.30	1.84	1.28	0.032	0.025
σ (C ₂ -O ₁)	0.98469	0.99588	σ^* (C ₆ -N ₁)	0.00978	0.01298	0.94	0.84	2.08	1.47	0.056	0.045

Tablo 4.5. devamı

π (N ₂ -C ₇)	0.99343	0.99230	σ^* (C ₄ -C ₃)	0.01103	0.01285	1.75	1.49	1.25	0.91	0.059	0.046
π (N ₂ -C ₇)	0.99343	0.99230	σ^* (C ₃ -C ₂)	0.02448	0.03399	1.74	1.53	1.25	0.79	0.059	0.044
π (N ₂ -C ₇)	0.99160	0.98446	π^* (C ₄ -C ₃)	0.09034	0.16734	2.29	3.35	0.69	0.36	0.052	0.047
LP1 (O ₁)	0.98926	0.98960	σ^* (C ₃ -C ₂)	0.02448	0.03399	1.53	1.23	1.71	1.14	0.065	0.048
LP2 (O ₁)	0.94892	0.93499	π^* (N ₂ -C ₇)	0.00984	0.00958	0.30	0.36	0.76	0.36	0.020	0.015
π^* (C ₄ -C ₃)	0.09034	0.16734	π^* (N ₂ -C ₇)	0.04566	0.05410	5.67	10.85	0.11	0.08	0.085	0.080
π^* (C ₄ -C ₃)	0.09034	0.16734	σ^* (C ₈ -O ₂)	0.00625	0.01079	0.96	1.39	0.33	0.27	0.072	0.058
σ^* (C ₂ -N ₁)	0.03199	0.99369	σ^* (C ₆ -C ₅)	0.01117	0.13038	0.94	0.79	0.13	0.11	0.067	0.052

ED=elektron yoğunluğu.

^a E(2) Hiperkonjugatif etkileşim enerjisi (kararlılık enerjisi).

^b verici ve alıcı i ve j NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı.

^c F(i, j), i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matrix elamanıdır.

4.1.5. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin elektronik özellikleri

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme (π_{donor}), LUMO enerjisi molekülün elektron alma ($\pi_{acceptor}$) yeteneği olarak tanımlanır. 6-311++G(d,p) seti kullanılarak HF ve B3LYP metodları ile elektronik yapı parametreleri hesaplandı ve Tablo 4.6 de karşılaştırıldı.

Tablo 4.6. (1a) ve (1b) moleküllerinin 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan elektronik yapı parametreleri.

	(1a)				(1b)	
	Alpha (α -spin) MOs		Beta (β -spin) MOs		Alpha (α -spin) MOs	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
E_{HOMO} (eV)	-2,47326	-0,29742	-4,49944	-2,82266	-8,70118	-6,41051
E_{LUMO} (eV)	3,190832	0,964107	3,199268	1,352689	0,733625	-2,12686
ΔE (eV)	5,664092	1,261527	7,698708	4,175349	9,434805	4,28365
I (eV)	2,47326	0,29742	4,49944	2,82266	8,70118	6,41051
A (eV)	-3,190832	-0,964107	-3,199268	-1,352689	-0,733625	2,12686
χ (eV)	-0,35879	-0,33334	0,650086	0,734986	3,983778	4,268685
η (eV)	2,832046	0,630764	3,849354	2,087675	4,717403	2,141825
S (eV ⁻¹)	0,202162	1,681124	0,111125	0,177138	0,057463	0,077997
E_{TOTAL} (a.u)	-808.94830	-813.69431	-808.94830	-813.69431	-644.44303	-648.40435

(1a) molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) temel seti kullanılarak α -spin moleküler orbital katsayıları;

$$\begin{aligned} \varphi_{HOMO} \approx & 0.42*2Pz^{C6} + 0.43*3Pz^{C6} - 0.10*2Pz^{C5} - 0.10*3Pz^{C5} - 0.04*3s^{C4} - \\ & 0.22*2Pz^{C4} - 0.22*3Pz^{C4} + 0.23*2Pz^{C3} + 0.24*3Pz^{C3} - 0.02*3Pz^{C2} - 0.25*2Pz^{N1} - \\ & 0.28*3Pz^{N1} + 0.02*2Pz^{O1} + 0.02*3Pz^{O1} - 0.14*2Pz^{N3} - 0.12*3Pz^{N3} - 0.17*2Pz^{N2} - \\ & 0.15*3Pz^{N2} - 0.03*2Pz^{C10} + 0.07*2Pz^{C7} + 0.02*3Py^{C7} - 0.08*3s^{O2} - 0.04*3Pz^{O2} + \\ & 0.03*3Px^{O3} + 0.02*2Px^{O4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{LUMO} \approx & -0.10*3s^{C6} - 0.03*3Pz^{C6} + 0.06*2Pz^{C5} - 0.03*3s^{C5} - 0.29*2Pz^{C4} + 0.12*3s^{C4} - \\ & 0.30*3Pz^{C4} + 0.02*2Px^{C3} + 0.16*3Pz^{C3} + 0.13*2Pz^{C2} - 0.02*2Px^{N1} - 0.05*2Pz^{N1} - \\ & 0.14*2Pz^{O1} - 0.13*3Pz^{O1} - 0.08*2Px^{N3} + 0.34*2Pz^{N3} - 0.11*2Pz^{N2} - 0.10*3Pz^{N2} + \\ & 0.02*3s^{C8} + 0.03*3Px^{C10} + 0.06*2Pz^{C7} - 0.17*3s^{O2} - 0.06*3Pz^{O2} - 0.15*2Py^{O3} - \\ & 0.15*3Py^{O4} \end{aligned}$$

(1a) molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) temel seti kullanılarak β -spin moleküler orbital katsayıları;

$$\begin{aligned} \varphi_{HOMO} \approx & -0.14*2Pz^{C6} - 0.10*3Pz^{C6} - 0.03*2Px^{C5} - 0.30*2Pz^{C5} + 0.08*2Pz^{C4} - \\ & 0.04*3Pz^{C4} + 0.07*3Pz^{C4} + 0.31*2Pz^{C3} + 0.26*3Pz^{C3} + 0.08*2Pz^{C2} + 0.11*2Pz^{N1} + \\ & 0.28*3Pz^{N1} - 0.02*2Px^{O1} - 0.30*2Pz^{O1} - 0.03*2Py^{N3} - 0.04*2Pz^{N3} - 0.21*2Pz^{N2} - \\ & 0.16*3Pz^{N2} - 0.03*3s^{C8} + 0.03*2Pz^{C10} - 0.04*2Pz^{C7} + 0.03*3s^{O2} + 0.02*3Pz^{O2} + \\ & 0.07*3Px^{O3} + 0.09*3Pz^{O4} \end{aligned}$$

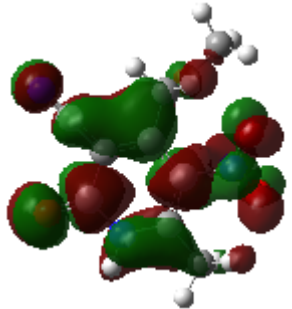
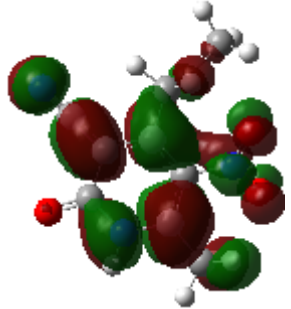
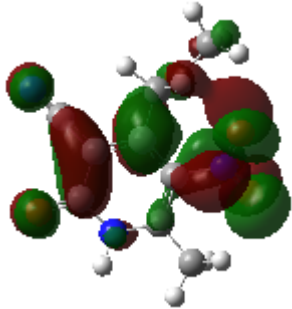
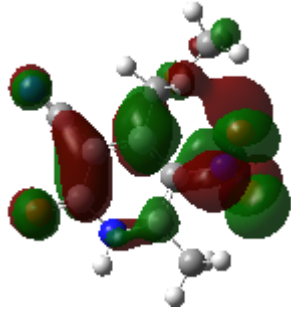
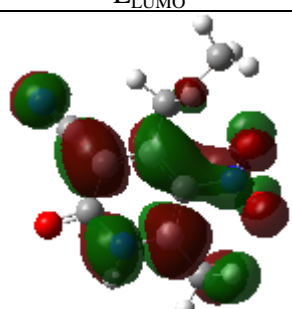
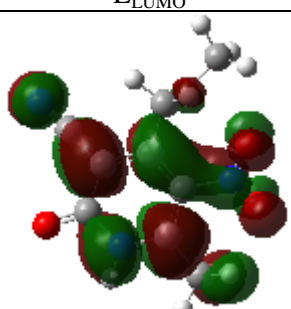
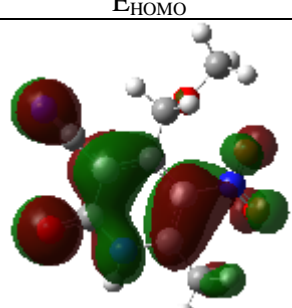
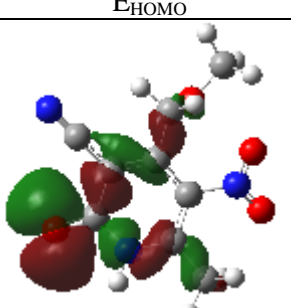
$$\begin{aligned} \varphi_{LUMO} \approx & -0.06*2Pz^{C6} - 0.02*3Px^{C6} + 0.05*2Pz^{C5} + 0.08*3Py^{C5} - 0.26*2Pz^{C4} + \\ & 0.13*3s^{C4} - 0.28*3Pz^{C4} + 0.12*2Pz^{C3} + 0.13*3Pz^{C3} + 0.16*2Pz^{C2} - 0.04*2Pz^{N1} - \\ & 0.06*3Pz^{N1} - 0.01*2Px^{O1} - 0.15*2Pz^{O1} + 0.08*2Px^{N3} + 0.34*2Pz^{N3} - 0.09*2Pz^{N2} - \\ & 0.01*3Py^{N2} - 0.05*3Pz^{C8} + 0.03*3Px^{C10} + 0.01*2Py^{C7} - 0.03*2s^{O2} - 0.18*3s^{O2} - \\ & 0.24*2Pz^{O3} - 0.26*2Pz^{O4} \end{aligned}$$

(1b) molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) temel seti kullanılarak moleküler orbital katsayıları;

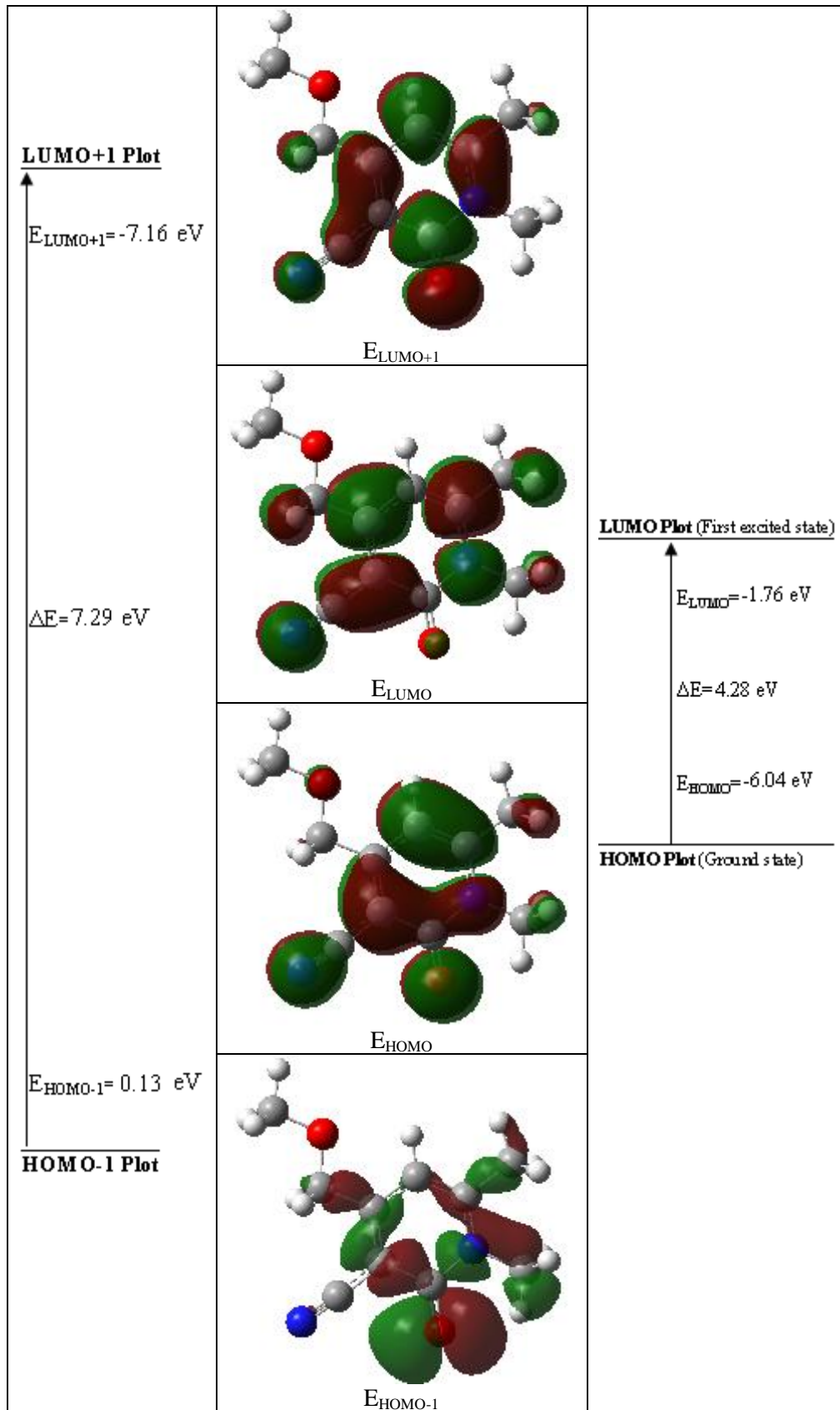
$$\begin{aligned} \varphi_{HOMO} \approx & -0.21*2Pz^{N1} - 0.20*3Pz^{N1} + 0.20*2Pz^{N2} + 0.14*3Pz^{N2} + 0.32*2Pz^{O1} + \\ & 0.25*3Pz^{O1} - 0.06*2Pz^{O2} - 0.05*3Pz^{O2} - 0.07*2Pz^{C2} - 0.02*3Pz^{C2} - 0.30*2Pz^{C3} - \\ & 0.25*3Pz^{C3} - 0.06*2Pz^{C4} - 0.05*3Pz^{C4} + 0.27*2Pz^{C5} + 0.22*3Pz^{C5} + 0.19*2Pz^{C6} + \\ & 0.13*3Pz^{C6} + 0.04*2Pz^{C7} + 0.05*3Pz^{C7} + 0.03*2Pz^{C8} + 0.02*3Pz^{C8} - 0.04*2Pz^{C10} + \\ & 0.01*3Pz^{C10} + 0.04*3Pz^{C11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{LUMO} \approx & 0.25*2Pz^{N1} + 0.26*3Pz^{N1} + 0.20*2Pz^{N2} + 0.19*3Pz^{N2} + 0.05*2Pz^{O1} + \\ & 0.04*3Pz^{O1} - 0.02*2Pz^{O2} - 0.02*3Pz^{O2} - 0.04*2Pz^{C2} - 0.02*3Pz^{C2} - 0.25*2Pz^{C3} - \\ & 0.30*3Pz^{C3} + 0.35*2Pz^{C4} + 0.37*3Pz^{C4} + 0.04*2Pz^{C5} + 0.05*3Pz^{C5} - 0.35*2Pz^{C6} - \\ & 0.36*3Pz^{C6} - 0.10*2Pz^{C7} - 0.09*3Pz^{C7} - 0.01*2Pz^{C8} + 0.05*3Pz^{C8} + 0.02*2Pz^{C9} + \\ & 0.02*2Pz^{C10} + 0.05*3Pz^{C11} \end{aligned}$$

(1a) ve (1b) moleküllerinin HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri B3LYP/6-311G(d,p) metodu kullanılarak hesaplandı ve Şekil 4.19 de gösterildi.

Alpha (α -spin) MOs		Beta (β -spin) MOs	
	E_{LUMO+1}		E_{LUMO+1}
	<p>LUMOPlot</p> <p>↑</p> <p>$E_{LUMO} = -1.82$ eV</p> <p>$\Delta E = 1.22$ eV</p>		<p>LUMOPlot</p> <p>↑</p> <p>$E_{LUMO} = -2.17$ eV</p> <p>$\Delta E = 4.13$ eV</p>
E_{LUMO}		E_{LUMO}	
	<p>$E_{HOMO} = 0.60$ eV</p> <p>HOMOPlot</p>		<p>$E_{HOMO} = -1.96$ eV</p> <p>HOMOPlot</p>
E_{HOMO}		E_{HOMO}	
	E_{HOMO-1}		E_{HOMO-1}

Şekil 4.5. (1a) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri.



Şekil 4.6. (1b) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri.

4.1.6. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin dipol moment, kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik

(1a) ve (1b) moleküllerinin HF ve B3LYP metodları kullanarak dipol moment (μ), kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) değerleri hesaplandı ve Tablo 4.7 de listelendi. (1 a.u. = 0.14829×10^{-24} esu ve 1 a.u. = 8.63939×10^{-33} esu).

Tablo 4.7. (1a) ve (1b) moleküllerinin 6-311++G(d,p) seti ile hesaplanan μ , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$ ve $\langle\beta\rangle$ değerleri.

	(1a)		(1b)	
	HF	DFT	HF	DFT
μ_x (D)	-6.4993	-0.8256	-0.0832	0.1552
μ_y (D)	5.4347	2.0114	-8.4387	-8.0507
μ_z (D)	0.3184	0.4659	-0.0016	-0.0003
μ (D)	8.4781	2.2236	8.4391	8.0522
α_{xx} (a.u.)	157.5812445	279.5667089	150.177993	171.809317
α_{yy} (a.u.)	178.0149576	213.0661348	153.2890288	173.7374357
α_{zz} (a.u.)	94.0013213	99.7134041	79.653041	84.750209
$\langle\alpha\rangle$ (esu)	21.222×10^{-24}	29.262×10^{-24}	18.926×10^{-24}	21.257×10^{-24}
$\Delta\alpha$ (esu)	11.247×10^{-24}	23.343×10^{-24}	10.690×10^{-24}	13.047×10^{-24}
β_{xxx} (a.u.)	-993.8795457	1353.7735275	24.3502558	-24.1226406
β_{yyy} (a.u.)	-452.7330013	2785.5315244	-253.1215868	-215.8915672
β_{xzz} (a.u.)	38.0075358	89.7702825	-21.3243834	-33.8994901
β_{yyy} (a.u.)	887.3011999	-869.6869377	15.4046799	16.4950687
β_{xxy} (a.u.)	435.8576865	-3451.6659315	4.4246388	40.880516
β_{yzz} (a.u.)	100.889795	330.2129737	-25.2460052	-14.6879452
β_{zzz} (a.u.)	-22.1540874	89.6885256	0.1141309	0.1262782
β_{xxz} (a.u.)	72.97712	-29.8293569	0.022369	0.0627281
β_{yyz} (a.u.)	-12.4583123	-181.8684312	-0.1299232	-0.008734
$\langle\beta\rangle$ (esu)	17307.85×10^{-33}	50248.62×10^{-33}	2161.16×10^{-33}	2394.99×10^{-33}

4.1.7. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin termodinamik özellikleri

(1a) ve (1c) molekülleri için termodinamik parametreler HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanarak hesaplandı ve Tablo 4.8 de listelendi.

Tablo 4.8. (1a) ve (1b) moleküllerinin 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan termodinamik parametreleri.

Parametreler	(1a)		(1b)	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP
Termal enerji: E (Kcal/mol)				
Dönme	0.889	0.889	0.889	0.889
Ötelenme	0.889	0.889	0.889	0.889
Titreşim	128.390	120.070	146.027	137.478
Toplam	130.167	121.848	147.804	139.255
Isı sığası: C_v (cal/molK)				
Dönme	2.981	2.981	2.981	2.981
Ötelenme	2.981	2.981	2.981	2.981
Titreşim	47.693	50.375	40.687	45.719
Toplam	53.655	56.336	46.648	51.681
Entropi: S (cal/molK)				
Dönme	32.401	32.418	31.900	31.940
Ötelenme	42.109	42.109	41.664	41.664
Titreşim	51.991	52.519	40.139	46.336
Toplam	127.878	128.423	113.703	119.940
Dönme sabitleri (GHz)				
A	0.65192	0.64224	0.93550	0.92194
B	0.51986	0.52398	0.53624	0.52961
C	0.30729	0.30439	0.34376	0.33924
Dönme sıcaklıkları (Kelvin)				
A	0.03129	0.03082	0.04490	0.04425
B	0.02495	0.02515	0.02574	0.02542
C	0.01475	0.01461	0.01650	0.01628
Termal özellikler (Hartree/parçacık)				
Sıfır nokta düzeltmesi	0.19201	0.17844	0.222600	0.207530
Enerji için termal düzeltme	0.20743	0.19417	0.235541	0.221917
Entalpi için termal düzeltme	0.20837	0.19512	0.236485	0.222862
Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme	0.14762	0.13410	0.182461	0.165874
Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı	-808.7562	-813.5158	-644.2204	-648.1968
Elektronik ve termal enerjiler toplamı	-808.7408	-813.5001	-644.2074	-648.1824
Elektronik ve termal entalpiler toplamı	-808.7399	-813.4991	-644.2065	-648.1814
Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı	-808.8006	-813.5602	-644.2605	-648.2384
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	120.49178	111.97658	139.6839	130.22684

4.1.8. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin Mulliken, APT, NBO yük analizleri

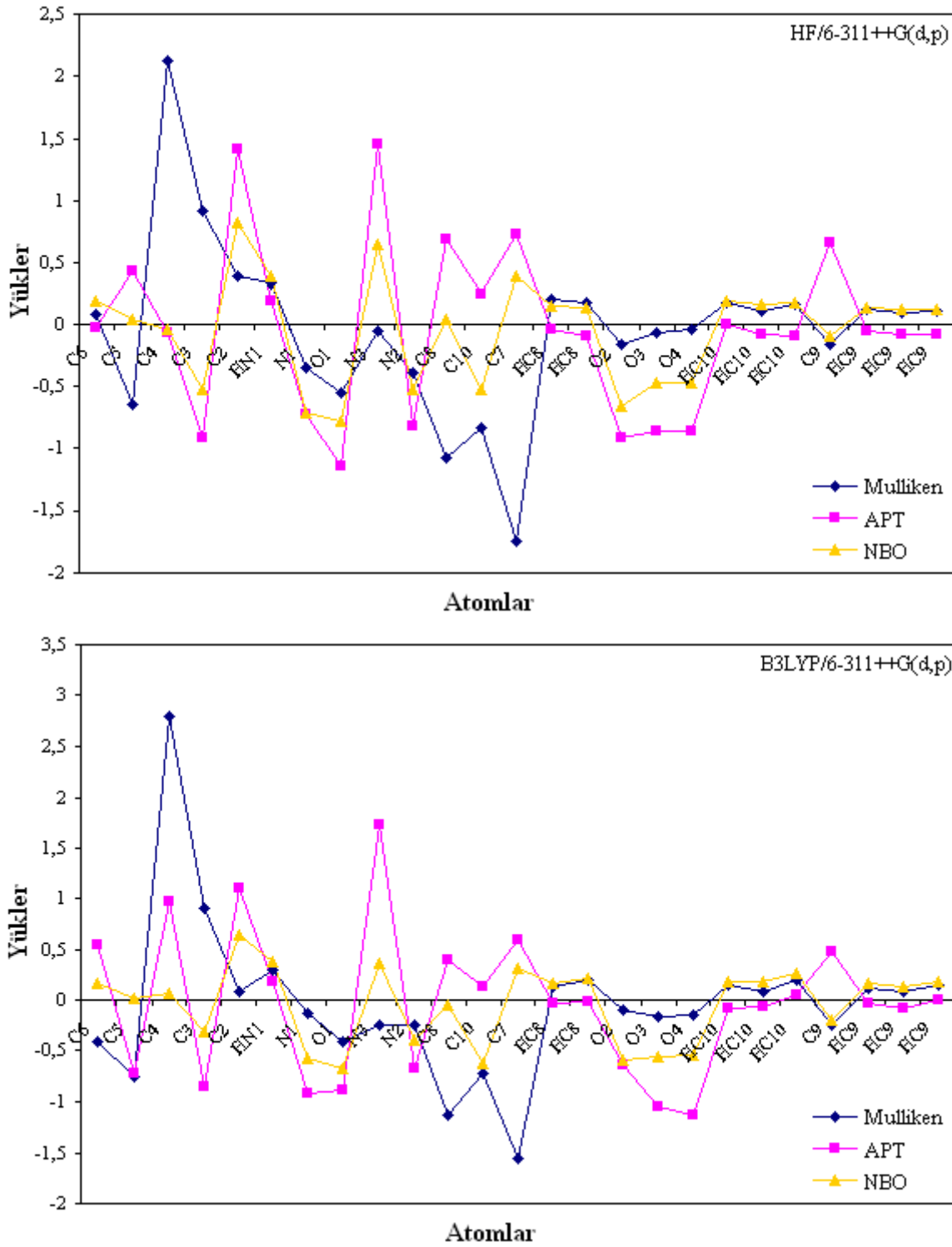
Mulliken yük dağılımı, popülasyon analizi yöntemlerinden en eski olan ve hala en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Yaygın olarak kullanılmasında birçok programda bulunması etkin bir faktördür. Bu metod atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitallerin elde edilmesi yöntemine dayanır ve esas dalg fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan baz sete bağlıdır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır. **(1a)** ve **(1b)** moleküllerinin, moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerinde NBO analizi yapıldı ve moleküllerin atomik yükleri hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) popülasyon analizi HF ve B3LYP metodları ile hesaplanarak Tablo 4.9 de listelendi.

(1a) ve **(1b)** moleküllerinin hesaplanmış Mulliken yükleri, atomik polar tensör (APT) yükleri ve NBO yükleri karşılaştırılmıştır. Mulliken, APT ve NBO yüklerine bakacak olursak negatif yükler **(1a)** ve **(1b)** moleküllerinin elektronegativitesi en yüksek olan O ve C atomları üzerinde toplanmıştır. Elektronegativitesi daha düşük olan H de pozitif yükler toplanmıştır. Hidrojen atomlarının elektronegatiflik değerleri C den daha azdır. Dolayısıyla negatif yüklerin C-H bağlarında negatif yükün C üzerinde toplanmasını bekleriz ki elde edilen değerler de bunu doğrulamaktadır. Tablo 4.9 da **(1a)** molekülünde bulunan atomların listelenen Mulliken yük dağılımlarından görüldüğü gibi N₂ atomunun negatif yükü yaklaşık olarak HF metodu için -0.39 ve B3LYP metodu için -0.25 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, diğer azot atomlarının negatif yüklerinden daha küçüktür ve molekül içi hidrojen bağında verici olarak bulunur.

Tablo 4.9. (1a) ve (1b) moleküllerinin optimize olmuş (6-311++G(d,p) temel seti ile) yapılarında Mulliken, APT ve NBO yükleri.

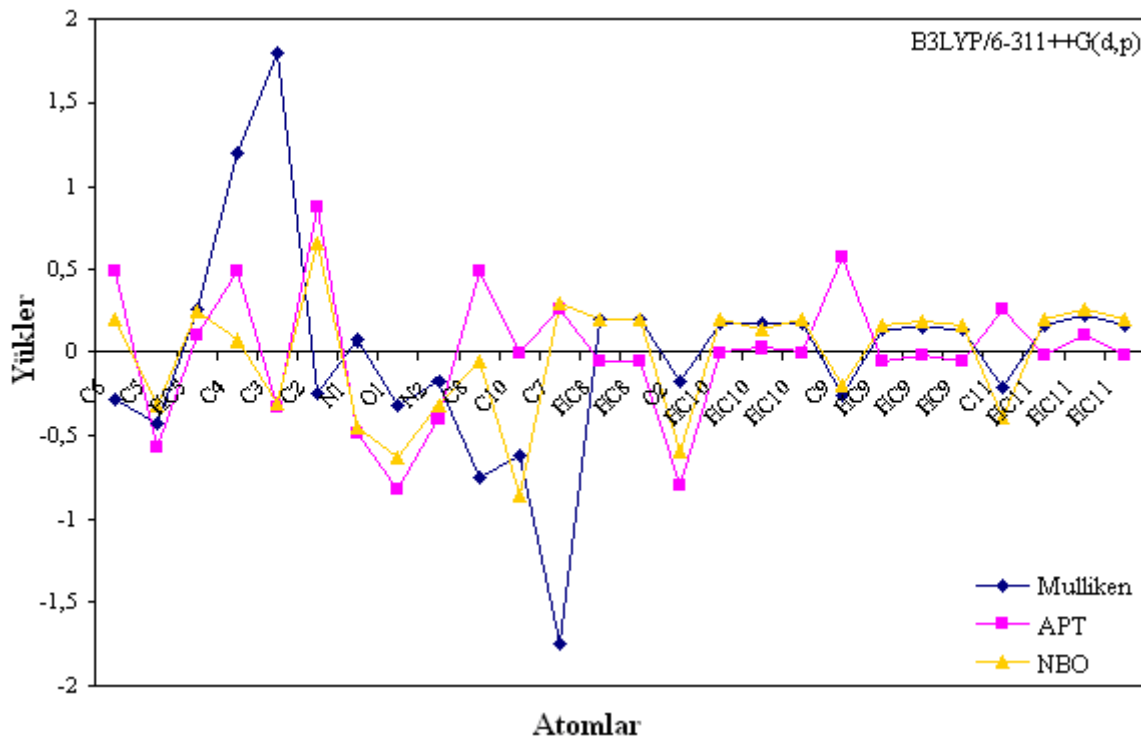
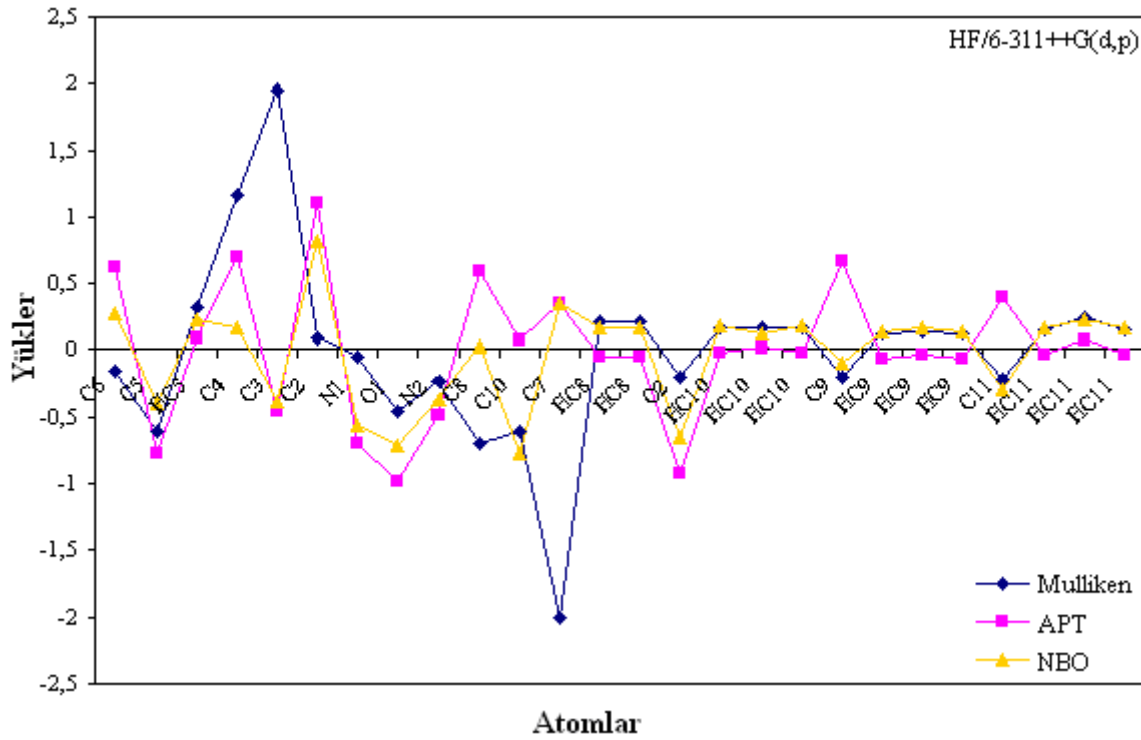
Atom	(1a)						(1b)					
	Mulliken		APT		NBO		Mulliken		APT		NBO	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C ₆	0.08246	-0.40425	-0.01935	0.55247	0.19583	0.17002	-0.15454	-0.28402	0.62413	0.48712	0.2793	0.18794
C ₅	-0.6419	-0.75644	0.42286	-0.72375	0.04128	0.01506	-0.59978	-0.41918	-0.76896	-0.56556	-0.38932	-0.31826
H _{C5}	-	-	-	-	-	-	0.31711	0.25963	0.09212	0.09234	0.22793	0.23667
C ₄	2.11795	2.8104	-0.06816	0.96411	-0.02905	0.07716	1.16025	1.20187	0.69195	0.48789	0.17287	0.07809
C ₃	0.91916	0.90113	-0.91028	-0.8596	-0.51857	-0.31276	1.95817	1.79003	-0.45666	-0.32591	-0.37545	-0.30407
C ₂	0.3885	0.08353	1.41832	1.0966	0.82364	0.64665	0.08369	-0.24561	1.10521	0.87336	0.81741	0.65846
H _{N1}	0.33709	0.30297	0.19886	0.18423	0.38259	0.38929	-	-	-	-	-	-
N ₁	-0.34407	-0.12735	-0.72537	-0.92831	-0.71032	-0.57657	-0.04791	0.06941	-0.6987	-0.49018	-0.56257	-0.44895
O ₁	-0.55276	-0.40317	-1.14039	-0.88367	-0.78554	-0.67026	-0.44782	-0.31994	-0.98248	-0.81839	-0.71718	-0.62589
N ₃	-0.05112	-0.23595	1.46137	1.72624	0.63967	0.37191	-	-	-	-	-	-
N ₂	-0.38604	-0.25056	-0.81871	-0.67873	-0.52278	-0.38754	-0.22604	-0.16744	-0.49185	-0.40112	-0.36908	-0.31938
C ₈	-1.07495	-1.1412	0.6856	0.39951	0.04383	-0.05108	-0.7018	-0.75157	0.59281	0.4853	0.03303	-0.04316
C ₁₀	-0.83836	-0.72541	0.248	0.13751	-0.52564	-0.61835	-0.6009	-0.61539	0.06961	0.00446	-0.77098	-0.85892
C ₇	-1.73678	-1.54799	0.72099	0.60645	0.3912	0.31115	-1.9976	-1.74278	0.34199	0.25952	0.34175	0.29375
H _{C8}	0.20541	0.12949	-0.02841	-0.02727	0.16177	0.17665	0.20816	0.19442	-0.0492	-0.04481	0.16747	0.19271
H _{C8}	0.18146	0.20643	-0.08213	-0.00789	0.14604	0.21509	0.20806	0.19439	-0.04918	-0.04477	0.16748	0.19271
O ₂	-0.15297	-0.10041	-0.91728	-0.64743	-0.6536	-0.59144	-0.19807	-0.16851	-0.9293	-0.79999	-0.64918	-0.59419
O ₃	-0.05898	-0.16642	-0.86288	-1.05601	-0.46838	-0.55582	-	-	-	-	-	-
O ₄	-0.03674	-0.14545	-0.86162	-1.13369	-0.4667	-0.54295	-	-	-	-	-	-
H _{C10}	0.1815	0.15439	-0.04474	-0.08644	0.19833	0.19231	0.17175	0.16464	-0.0118	-0.06634	0.17753	0.19647
H _{C10}	0.11568	0.08884	-0.07792	-0.05858	0.1658	0.18252	0.16792	0.16912	0.01247	0.02381	0.11817	0.13705
H _{C10}	0.16893	0.20547	-0.08597	0.04766	0.17734	0.26245	0.17135	0.16441	-0.01175	-0.06174	0.17569	0.1954
C ₉	-0.1605	-0.252	0.65176	0.4849	-0.08377	-0.19807	-0.1966	-0.24956	0.66819	0.56711	-0.08705	-0.19576
H _{C9}	0.13114	0.12284	-0.05496	-0.03348	0.1466	0.17213	0.12512	0.13842	-0.06214	-0.05372	0.13557	0.16197
H _{C9}	0.09429	0.09471	-0.0801	-0.0792	0.12288	0.1395	0.13682	0.14568	-0.0278	-0.01121	0.1602	0.1871
H _{C9}	0.1116	0.15639	-0.07397	0.00436	0.12757	0.18294	0.1251	0.13842	-0.06214	-0.05372	0.13557	0.16198
C ₁₁	-	-	-	-	-	-	-0.21393	-0.20987	0.38844	0.25967	-0.29187	-0.39109
H _{C11}	-	-	-	-	-	-	0.15488	0.15983	-0.02971	-0.0118	0.16526	0.19416
H _{C11}	-	-	-	-	-	-	0.24236	0.22409	0.07435	0.09352	0.23026	0.25088
H _{C11}	-	-	-	-	-	-	0.15423	0.1595	-0.0296	-0.01172	0.16535	0.19437

(1a) molekülü için Mulliken, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) yük analizleri daha iyi anlaşılın diye Şekil 4.7 da çizildi.



Şekil 4.7. (1a) molekülünün hesaplanan yük analizi.

(1b) molekülü için Mulliken, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) yük analizleri daha iyi anlaşılın diye Şekil 4.8 da çizildi.



Şekil 4.8. (1b) molekülünün hesaplanan yük analizi.

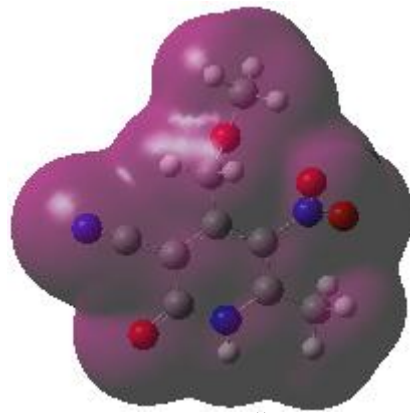
4.1.9. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri (MEPS)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküler davranışların reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağlarını açıklamak için yararlı bir yöntemdir.

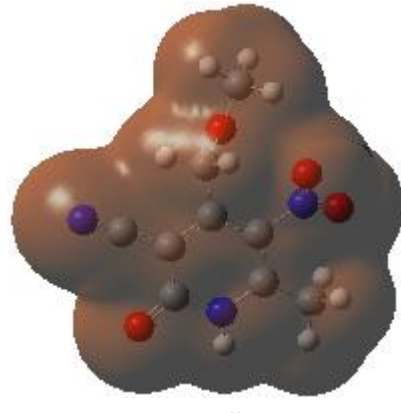
Negatif elektrostatik potansiyel (kırmızı tonda renklendirilmiş bölgeler) moleküllerin elektron yoğunluğu derişikliği tarafından protonun çekimine (tek çiftlenim, pi bağları gibi), pozitif elektrostatik potansiyel (mavi tonda renklendirilmiş bölgeler) ise düşük elektron yoğunluğunun ve nükleer yükün tam olarak korunmamış olduğu bölgelerde atom çekirdekleri tarafından protonun itmesine karşılık gelir. Ayrıca, hesaplanan kısmi yükler sarı alanlar negatif, kırmızı alanlar ise pozitif olmak üzere protonlar ve pozitif yüklere yaklaşımla molekülün nasıl bir etkileşim içinde olabileceğini gösterir.

Bu çalışmada moleküler elektrostatik potansiyel hesaplandı ve dağılımları tartışıldı. **(1a)** ve **(1b)** moleküllerinin B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile optimize olan yapılarının 3 boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları Şekil 4. 9 ve 4.10 de gösterildi.

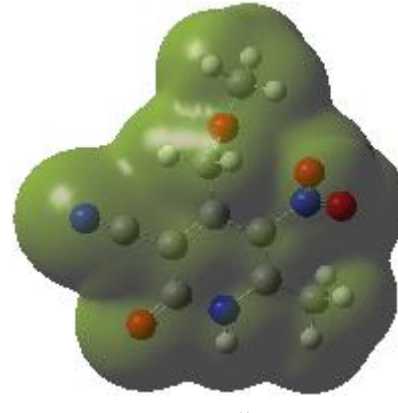
Atomik yükleri hesaplamak için, tahmini atomik yükler tanımlanır. En küçük kareler yönteminden türetilen atomik yükler elektrostatik potansiyele uygun olduğunda ise, incelenen molekül çevresinde çok sayıda noktalar tanımlayarak elektrostatik potansiyeli (ESP) hesaplanır. Elektrostatik potansiyelin hesaplandığı uzaysal noktaların yerleşimini genelleştirmeye dayandığından dolayı bu yükler bazı farklılıklar gösterebilirler. ESP kısmi yükler ve elektronegatiflik ile ilişkilidir. Şekil 4.9 ve 4.10 da ESP potansiyel yüzeyine ek olarak, sabit elektron yoğunluğu yüzeyine eşlenen elektrostatik potansiyel haritası (MEP) ve toplam yoğunluk ile kontur şekilleri gösterilmiştir.



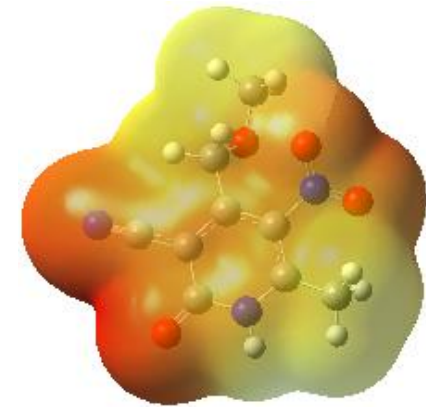
TOPLAM YOĞUNLUK



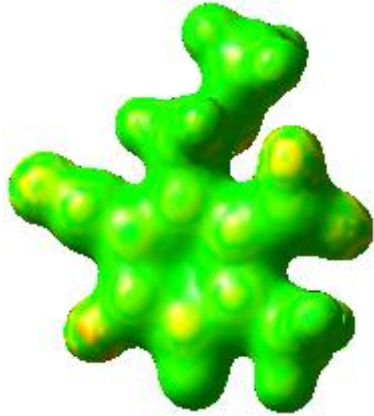
ALFA YOĞUNLUK



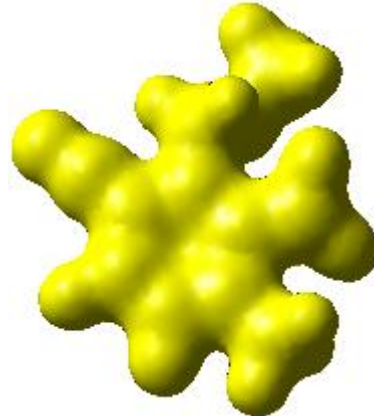
BETA YOĞUNLUK



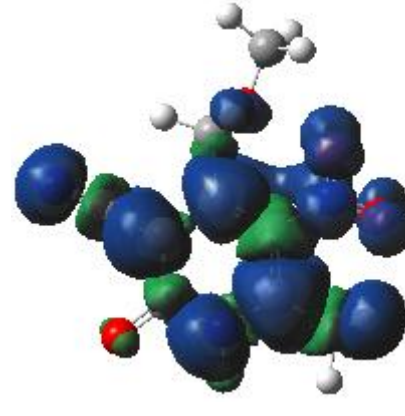
MEP



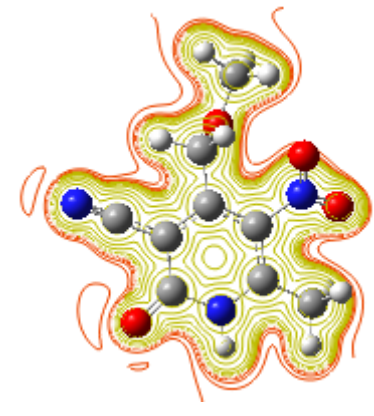
ESP



TOPLAM SCF YOĞUNLUK ESP

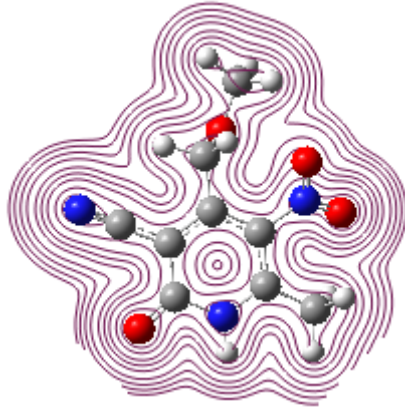


SPİN YOĞUNLUK

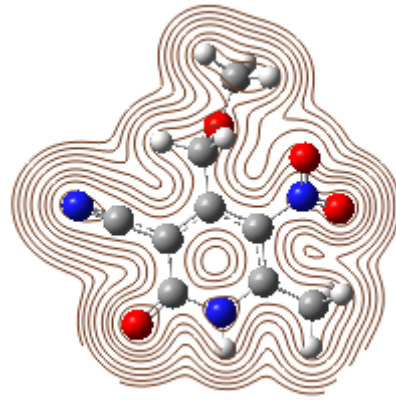


CONTOUR (ESP)

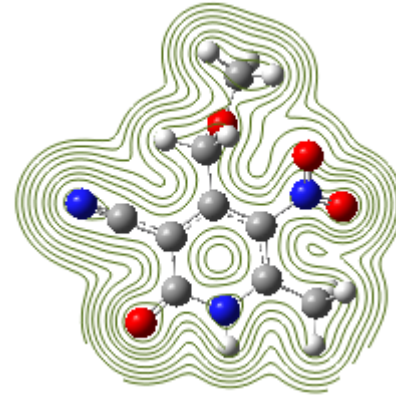
Şekil 4.9. (1a) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.



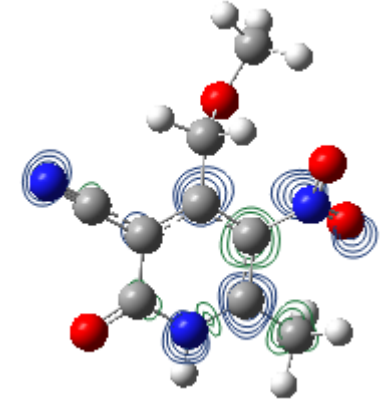
CONTOUR(TOPLAM YOĞUNLUK)



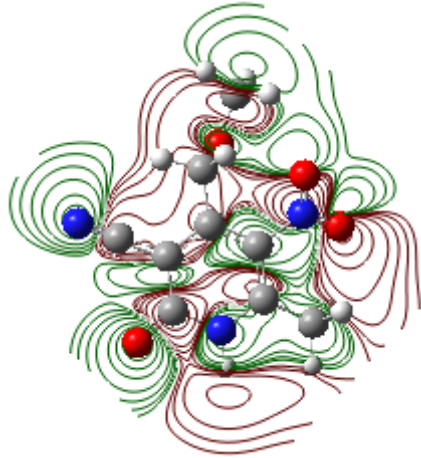
CONTOUR (ALFA YOĞUNLUK)



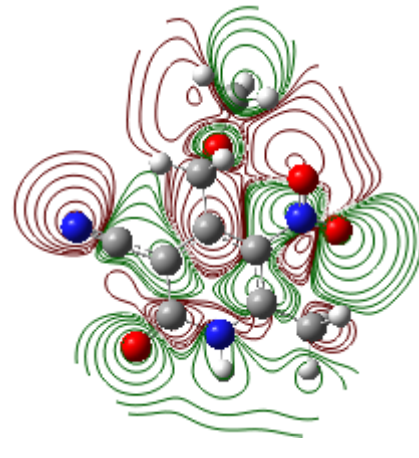
CONTOUR (BETA YOĞUNLUK)



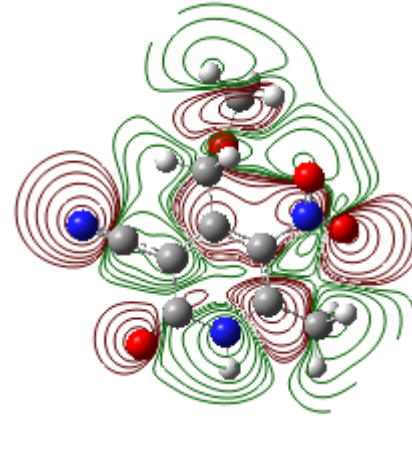
CONTOUR (SPİN YOĞUNLUK)



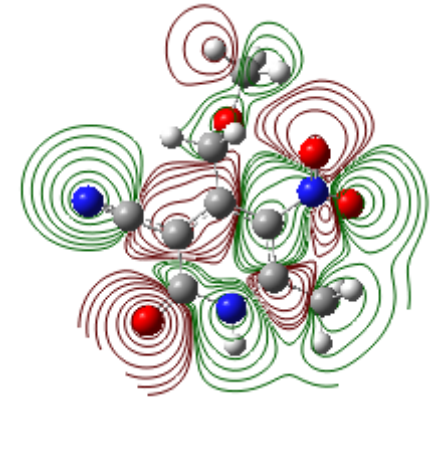
CONTOUR LUMO+1 (ALFA)



CONTOUR LUMO (ALFA)

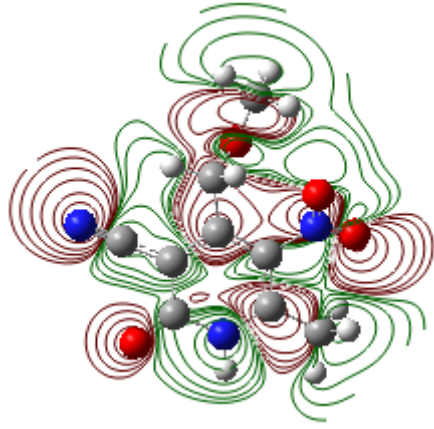


CONTOUR HOMO (ALFA)

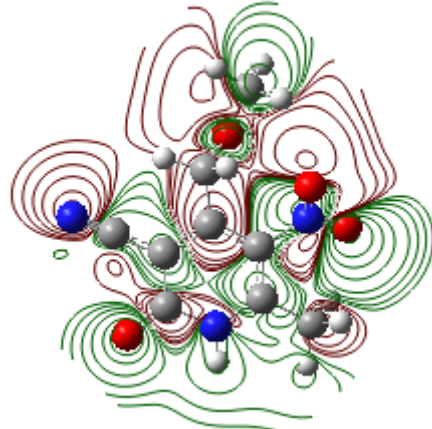


CONTOUR HOMO-1 (ALFA)

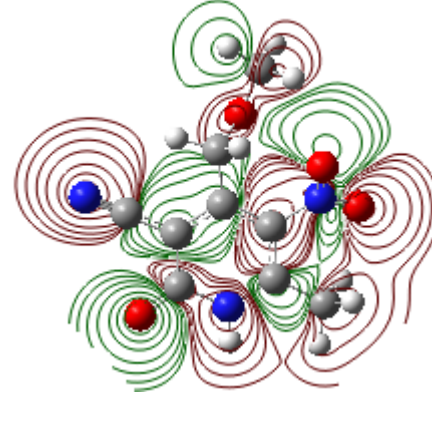
Şekil 4.9. devamı



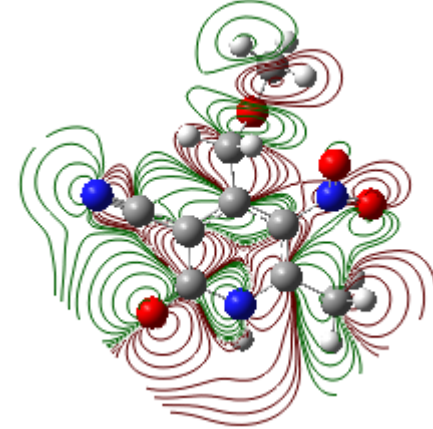
CONTOUR LUMO+1 (BETA)



CONTOUR LUMO (BETA)

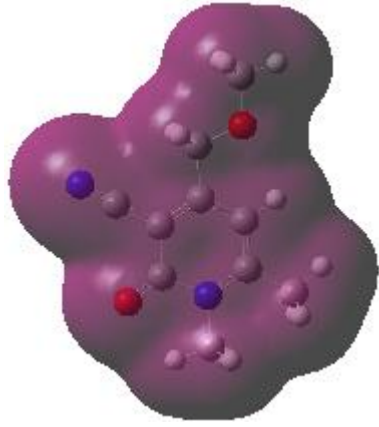


CONTOUR HOMO (BETA)

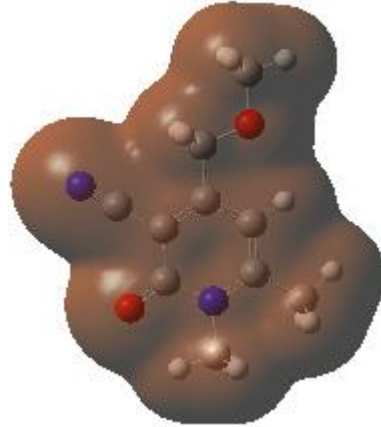


CONTOUR HOMO-1 (BETA)

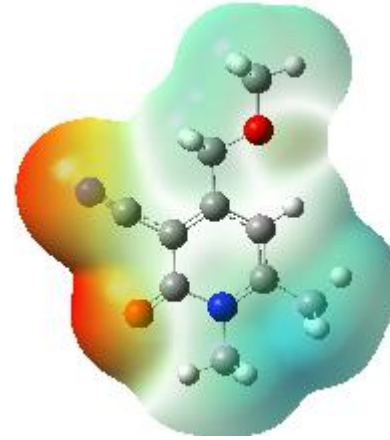
Şekil 4.9. devamı



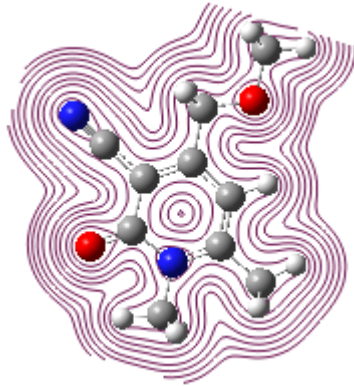
TOPLAM YOĞUNLUK



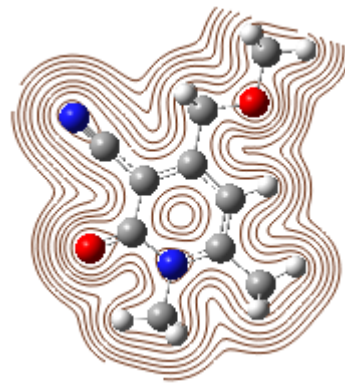
ALFA YOĞUNLUK



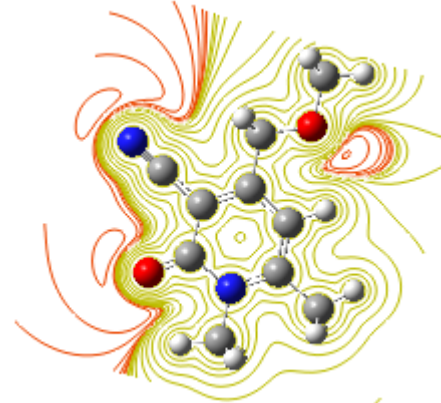
MEP



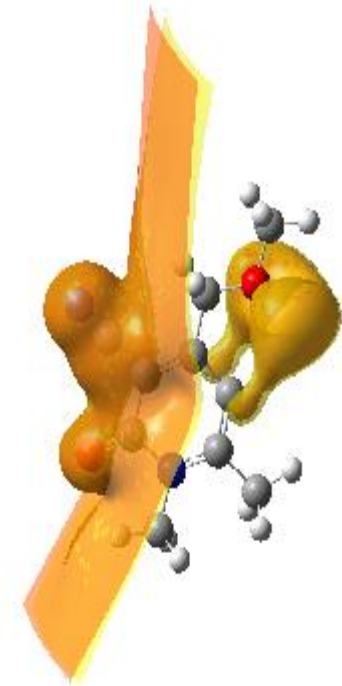
CONTOUR(TOPLAM YOĞUNLUK)



CONTOUR (ALFA YOĞUNLUK)



CONTOUR (ESP)

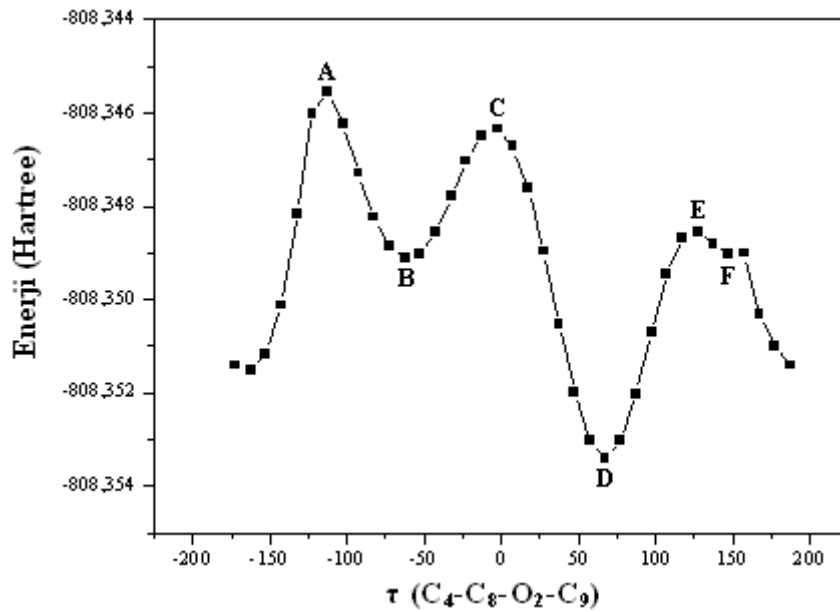


ESP

Şekil 4.10. (1b) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.

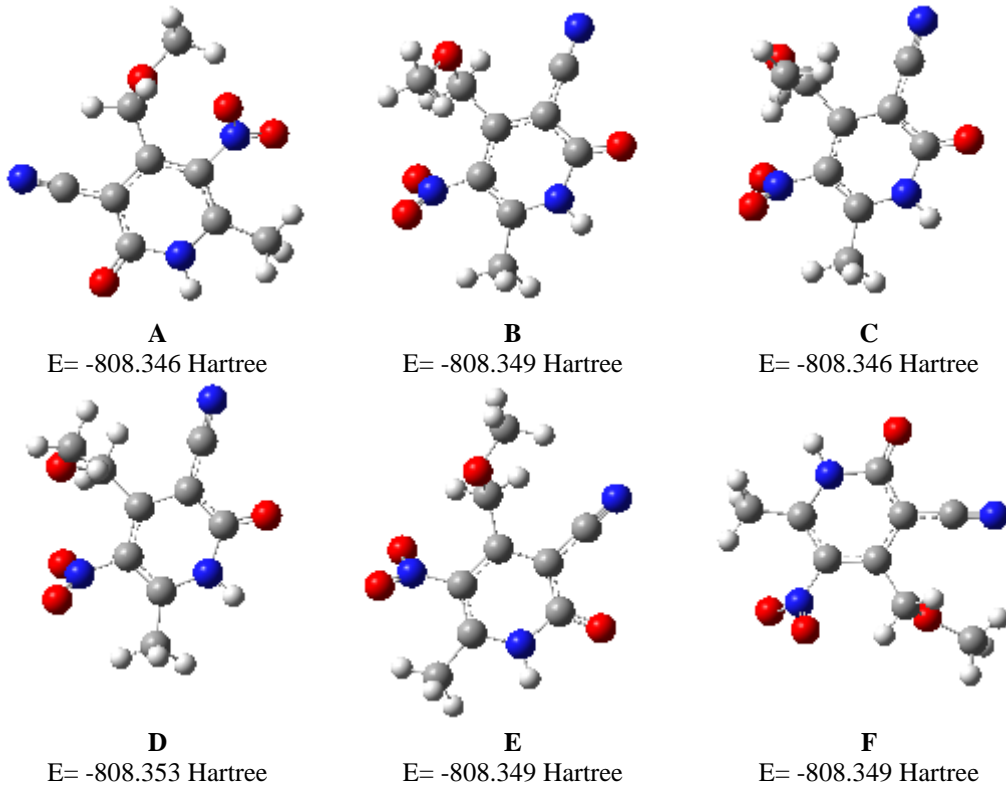
4.1.10. 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril bileşiklerinin konformasyon analizi

Konformasyonel analiz, moleküllerin konformasyonlarını ve bunların molekülün özellikleri üzerine etkisini inceler. Bir molekülün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, genellikle üç boyutlu yapısına yani konformasyonuna bağlıdır. Konformasyon, molekülün tek bağlar etrafında dönmesiyle atomların birbirine göre mesafeleri ve açılarının değişmesidir. (1a) molekülünün konformasyonlarını elde etmek için, önce molekülün iskelet yapısındaki torsiyon açısı tespit edildi (τ) ve torsiyon açısı için HF/6-31G yöntemi ile 10° aralıklarla $0-360^\circ$ potansiyel enerji yüzey taraması (PES) yapıldı. Seçilen torsiyon açısı τ ($C_4-C_8-O_2-C_9$) dir ve bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması Şekil 4.11 de gösterilmiştir.



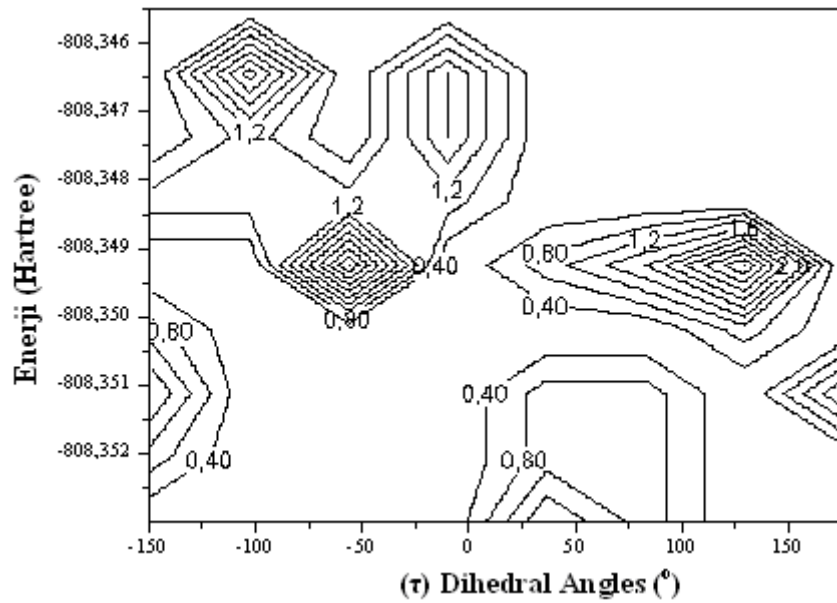
Şekil 4.11. (1a) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan dihedral açının (τ) bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması (PES Scan).

(1a) molekülünün seçilen torsiyon açısı (τ) için yapılan potansiyel enerji yüzeyi (PES) taraması ile minimum ve maksimum enerji profilleri -200° ile 200° arasında Şekil 4.12 de belirlendi ve minimum enerji değerleri, -62.5749° , 67.4251° , 147.4250° ve maksimum enerji değerleri, -112.5750° , -2.5749° , 127.4250° olarak bulundu.



Şekil 4.12. (1a) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan en yüksek ve en düşük enerji konformasyonları.

(1a) molekülünün seçilen torsiyon açısı (τ) için yapılan potansiyel enerji yüzeyi (PES) taramasının üç boyutlu contour enerji yüzey grafiği Şekil 4.13 de çizildi.



Şekil 4.13. (1a) molekülünün HF/6-31G yöntemiyle hesaplanan contour enerji yüzeyi.

4.2. Pirimidin İçeren Bileşiklerin Moleküler Yapıları

4.2.1. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksimirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin geometrik yapıları ve yapısal parametreleri

Pirimidinin türevlerinden olan 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksimirimidin [$C_{10}H_9F_5N_2O_3$] ve 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion [$C_9H_7F_5N_2O_3$] bileşiklerinin sentezlenmesi Svjetlana Kristafor ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [85] ve kristal yapı verileri Cambridge kristallografik yapı veri tabanında (CSD) X-ışını tek kristal yapısı CCDC 685948 [86] referans kodu ile bulunmaktadır.

Molekül adı	Formülü	Molekülün yapısı	Gösterimi
6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksimirimidin	[$C_{10}H_9F_5N_2O_3$]		2a
6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion	[$C_9H_7F_5N_2O_3$]		2b
5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion	[$C_9H_{12}N_2O_4$]		2c
2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin	[$C_8H_{11}ClN_2O_2$]		2d
5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin	[$C_7H_7Cl_3N_2$]		2e

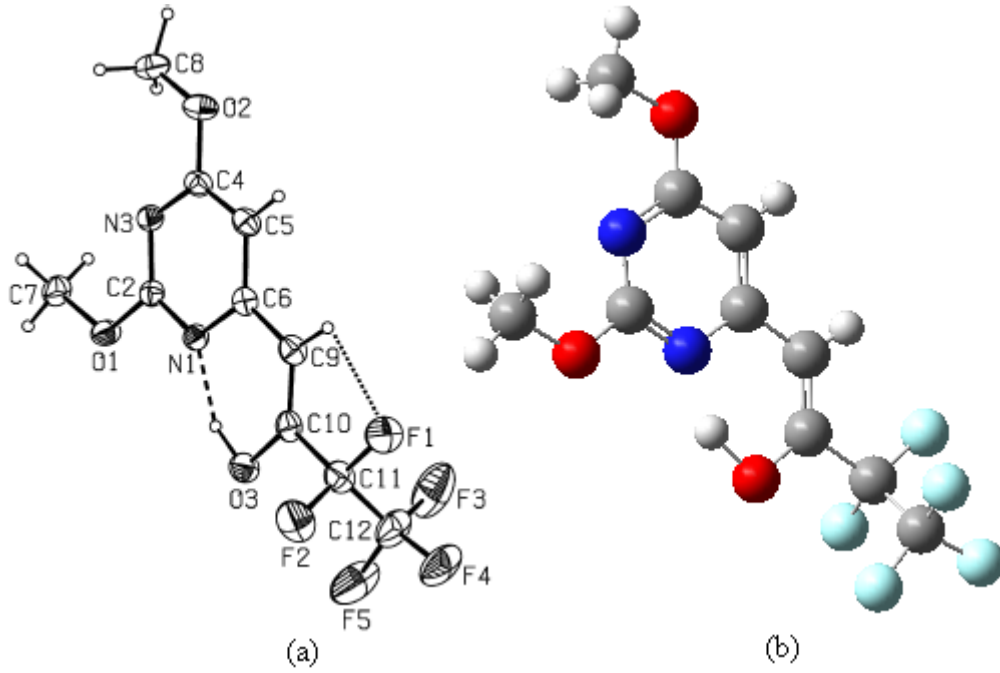
Şekil 4.14. Pirimidin türevlerinin moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimi.

Pirimidinin diğere türevlerinden olan 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion [$C_9H_{12}N_2O_4$], 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin [$C_8H_{11}ClN_2O_2$] ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin [$C_7H_7Cl_3N_2$] bileşiklerin sentezlenmesi Tatjana Gazivoda Kraljetic ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [87] ve kristal yapı verileri Cambridge kristalografik yapı veri tabanında X-ışını tek kristal yapıları sırasıyla CCDC 749761, CCDC 749762 ve CCDC 749763 [86] referans kodları ile bulunmaktadır. Pirimidin türevlerinin moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimleri Şekil 4.14 de gösterildi.

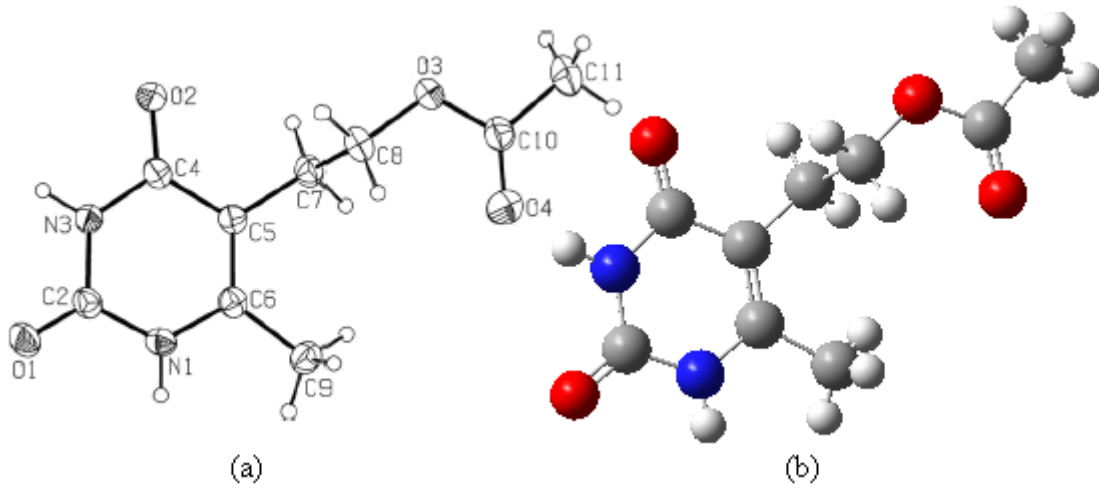
Flor içeren bileşikler çözünürlük ve biyoyararlanım gibi kimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle ilaçların sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin lipofilikliğı yükseltir ve böylece hücre penetrasyon oranını ve ilacın etkin bölgeye geçişini artırır [88]. Mükemmel biyolojik aktiviteler gösteren 6-yerine geçen urasil pirimidin türevlerinin kimyasal ve biyolojik aktivitelerinin keşfedilmesi yeni bir güç sağladı [89-95]. Düz nükleozid analoglarının çoğu, seçici ve etkin aktivasyonlarından dolayı bütün hücrelerdeki virüs enzim aracılığıyla monofosforilasyon süresince iltihap virüslerine karşı anti-virüs aktiviteleri gösterdi [96, 97]. Bu nedenle, izotop ^{18}F pozitron-yayınımı ile bu anti-virüs etkenlerin radyo etiketlenmesi pozitron-yayınım tomografisi (PET) aracılığıyla virüs timidin kinaz (TK) enzim aktivitesinin yayılımcı olmayan görüntülenmesini sağlar [98, 99]. Ayrıca, PET tekniğı kanserin erken teşhis edilmesi ve kemo veya radyoterapi yanıtının etkinliğinin gözlenmesinin çok önemli olduğunu kanıtladı [100].

Pirimidinin türevlerinden moleküler ağırlığı $300.19 \text{ g mol}^{-1}$, kristal boyutları $0.10 \times 0.16 \times 0.71 \text{ mm}$, birim hücresi monoklinik ($a=6.9062(4) \text{ \AA}$, $b=23.5039(11) \text{ \AA}$, $c=9.6244(5) \text{ \AA}$) yapıda ve $P2_{1/c}$ uzay grubundan olan (**2a**), moleküler ağırlığı $212.21 \text{ g mol}^{-1}$, kristal boyutları $0.13 \times 0.16 \times 0.68 \text{ mm}$, birim hücresi monoklinik ($a=11.7336(6) \text{ \AA}$, $b=5.0612(3) \text{ \AA}$, $c=18.2071(10) \text{ \AA}$), yapıda ve $P2_{1/c}$ uzay grubundan olan (**2c**), moleküler ağırlığı $202.64 \text{ g mol}^{-1}$, kristal boyutları $0.25 \times 0.29 \times 0.54 \text{ mm}$, birim hücresi triklinik ($a=7.5752(2) \text{ \AA}$, $b=7.9618(2) \text{ \AA}$, $c=7.9984(2) \text{ \AA}$) yapıda ve $P1$ uzay grubundan olan (**2d**) ve moleküler ağırlığı $225.50 \text{ g mol}^{-1}$, kristal boyutları $0.10 \times 0.31 \times 0.53 \text{ mm}$, birim hücresi ortorombik ($a=7.8128(4) \text{ \AA}$, $b=13.9748(5) \text{ \AA}$,

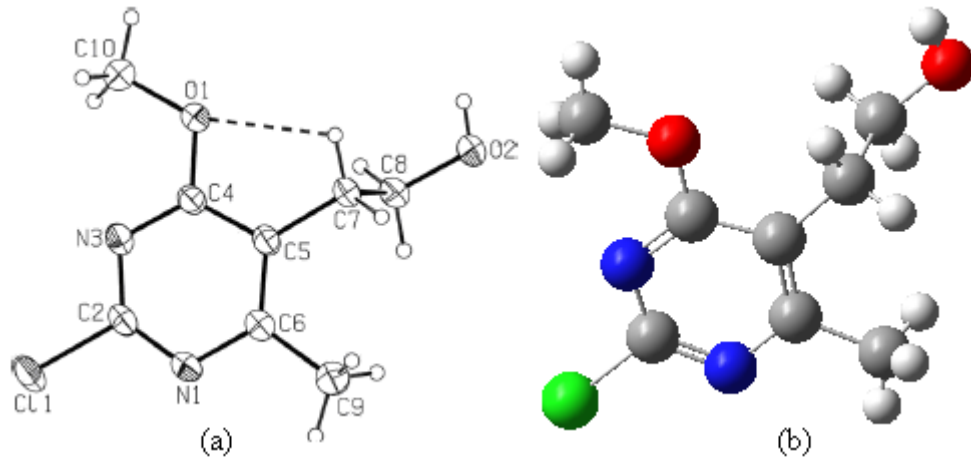
$c=17.1690$ (6) Å yapıda ve P b c a uzay grubundan olan (2e) moleküllerinin deneysel yapısı ve CSD'den alınan X-ışını tek kristal yapısı Şekil 4.15 de verilmiştir.



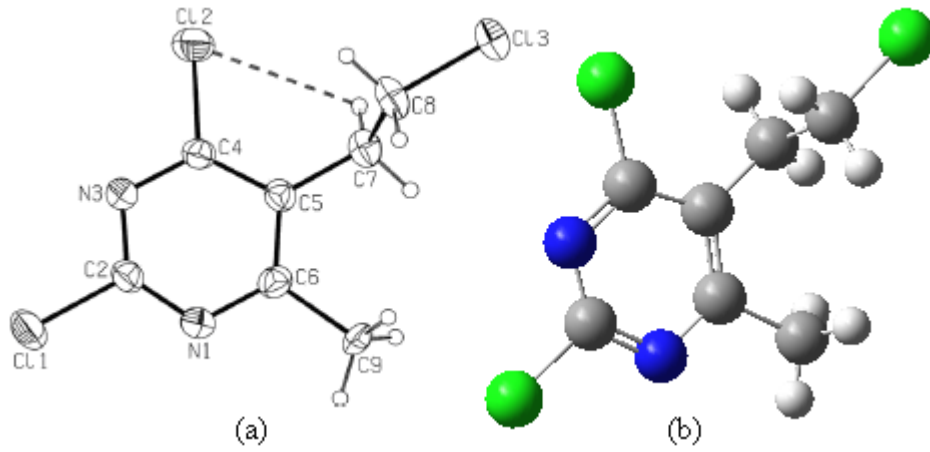
Şekil 4.15a. (2a) molekülünün a) deneysel yapısı [85] b) X-ışını tek kristal yapısı [86].



Şekil 4.15b. (2c) molekülünün a) deneysel yapısı [87] b) X-ışını tek kristal yapısı [86].

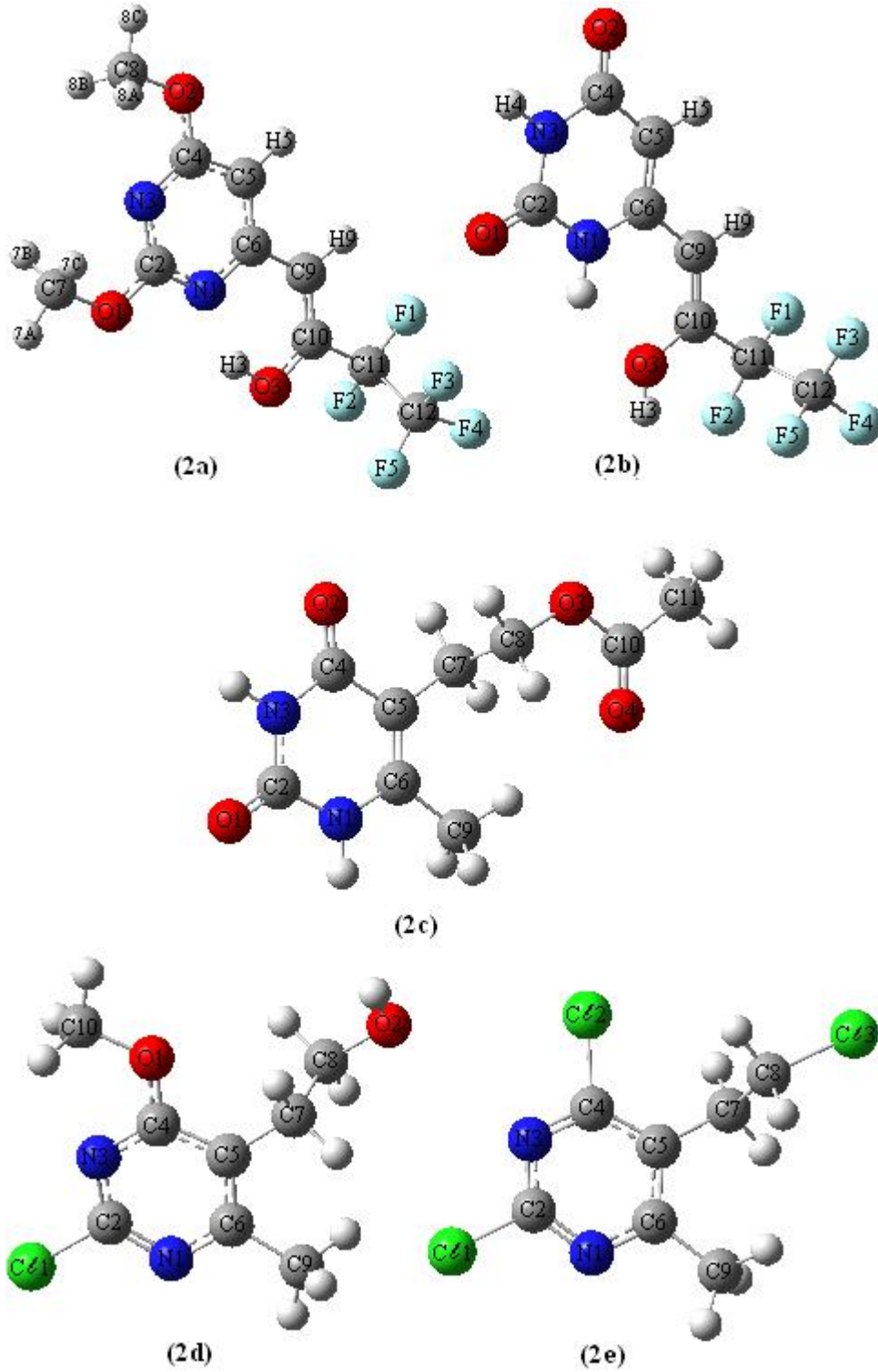


Şekil 4.15c. (2d) molekülünün a) deneysel yapısı [87] b) X-ışını tek kristal yapısı [86].



Şekil 4.15d. (2e) molekülünün a) deneysel yapısı [87] b) X-ışını tek kristal yapısı [86].

(2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin CSD den alınan geometrik yapısı sınırlı RB3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi ile elde edilen optimize geometrinin yapısı Şekil 4.16 de verildi.



Şekil 4.16. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilen moleküllerin geometrik yapısı.

Optimize edilen (2a) ve (2b) moleküllerinin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları) için hesaplanan sonuçlar deneysel kristal geometrileri ile birlikte Tablo 4.10a da listelendi.

Tablo 4.10a. (2a) ve (2b) moleküllerinin deneysel ve optimize (6-311++G(d,p)) geometrik parametrelerin karşılaştırılması.

Geometrik Parametreler	Deneysel	Teorik Hesaplamalar				
		X-Işını	(2a)		(2b)	
			HF	B3LYP	HF	B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)						
N ₁ -C ₂	1.330	1.3110	1.3286	1.3715	1.3904	
N ₁ -C ₆	1.363	1.3389	1.3595	1.3754	1.3820	
N ₃ -C ₂	1.319	1.3199	1.3329	1.3691	1.3837	
N ₃ -C ₄	1.323	1.3159	1.3338	1.3868	1.4080	
O ₁ -C ₂	1.326	1.3133	1.3369	1.1897	1.2127	
O ₁ -C ₇	1.441	1.4136	1.4353	-	-	
O ₂ -C ₄	1.341	1.3133	1.3382	1.1902	1.2169	
O ₂ -C ₈	1.437	1.4159	1.4372	-	-	
O ₃ -C ₁₀	1.319	1.3171	1.3282	1.3447	1.3608	
O ₃ -H ₃	1.170	0.9578	1.0037	0.9440	0.9660	
F ₁ -C ₁₁	1.353	1.3282	1.3609	1.3213	1.3508	
F ₂ -C ₁₁	1.342	1.3292	1.3616	1.3381	1.3753	
F ₃ -C ₁₂	1.300	1.3044	1.3345	1.3073	1.3378	
F ₄ -C ₁₂	1.313	1.3102	1.3404	1.3056	1.3347	
F ₅ -C ₁₂	1.315	1.3123	1.3441	1.3102	1.3427	
C ₄ -C ₅	1.381	1.3923	1.3963	1.4602	1.4535	
C ₅ -C ₆	1.381	1.3772	1.3928	1.3379	1.3615	
C ₅ -H ₅	0.930	1.0706	1.0802	1.0704	1.0795	
C ₆ -C ₉	1.439	1.4654	1.4511	1.4710	1.4574	
C ₇ -H _{7A}	0.960	1.0793	1.0879	-	-	
C ₇ -H _{7B}	0.960	1.0818	1.0911	-	-	
C ₇ -H _{7C}	0.960	1.0818	1.0911	-	-	
C ₈ -H _{8A}	0.960	1.0815	1.0909	-	-	
C ₈ -H _{8B}	0.960	1.0815	1.0909	-	-	
C ₈ -H _{8C}	0.960	1.0792	1.0878	-	-	
C ₉ -C ₁₀	1.343	1.3305	1.3536	1.3203	1.3410	
C ₉ -H ₉	0.930	1.0700	1.0794	1.0711	1.0809	
C ₁₀ -C ₁₁	1.514	1.5174	1.5193	1.5160	1.5161	
C ₁₁ -C ₁₂	1.504	1.5428	1.5603	1.5409	1.5594	
Bağ Açılımları (°)						
C ₂ -N ₁ -C ₆	117.40	116.89	117.09	123.75	124.25	
C ₂ -N ₃ -C ₄	115.60	116.27	115.98	127.07	127.57	
C ₂ -O ₁ -C ₇	117.65	120.00	118.32	-	-	
C ₄ -O ₂ -C ₈	118.10	119.95	118.42	-	-	
C ₁₀ -O ₃ -H ₃	100.00	109.12	106.18	112.50	111.21	
N ₃ -C ₂ -O ₁	120.30	118.73	119.16	123.19	123.89	
N ₃ -C ₂ -N ₁	126.40	126.61	126.62	114.32	113.52	
O ₁ -C ₂ -N ₁	113.30	114.66	114.22	122.49	122.59	
N ₃ -C ₄ -O ₂	118.70	119.41	119.34	120.83	120.58	
N ₃ -C ₄ -C ₅	123.90	122.83	123.02	114.06	113.67	
O ₂ -C ₄ -C ₅	117.40	117.76	117.64	125.11	125.75	
C ₆ -C ₅ -C ₄	116.70	115.73	116.44	120.23	121.03	
C ₆ -C ₅ -H ₅	121.60	123.19	122.53	122.19	121.46	
C ₄ -C ₅ -H ₅	121.60	121.08	121.02	117.58	117.51	
N ₁ -C ₆ -C ₅	120.00	121.67	120.85	120.57	119.96	
N ₁ -C ₆ -C ₉	116.30	117.50	117.01	119.48	119.63	
C ₅ -C ₆ -C ₉	123.70	120.84	122.14	119.95	120.40	
O ₁ -C ₇ -H _{7A}	109.50	105.24	104.92	-	-	
O ₁ -C ₇ -H _{7B}	109.50	110.85	110.81	-	-	

Tablo 4.10a. devamı

H _{7A} -C ₇ -H _{7B}	109.50	110.17	110.43	-	-
O ₁ -C ₇ -H _{7C}	109.50	110.85	110.81	-	-
H _{7A} -C ₇ -H _{7C}	109.50	110.17	110.43	-	-
H _{7B} -C ₇ -H _{7C}	109.50	109.50	109.38	-	-
O ₂ -C ₈ -H _{8A}	109.50	110.72	110.74	-	-
O ₂ -C ₈ -H _{8B}	109.50	110.72	110.73	-	-
H _{8A} -C ₈ -H _{8B}	109.50	109.54	109.38	-	-
O ₂ -C ₈ -H _{8C}	109.50	105.28	104.94	-	-
H _{8A} -C ₈ -H _{8C}	109.50	110.26	110.49	-	-
H _{8B} -C ₈ -H _{8C}	109.50	110.26	110.49	-	-
C ₁₀ -C ₉ -C ₆	122.50	123.80	122.50	128.18	128.14
C ₁₀ -C ₉ -H ₉	118.80	118.68	118.99	117.19	116.72
C ₆ -C ₉ -H ₉	118.80	117.52	118.51	114.63	115.14
O ₃ -C ₁₀ -C ₉	126.80	127.83	126.29	124.07	123.35
O ₃ -C ₁₀ -C ₁₁	111.10	111.00	112.24	114.83	115.29
C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	122.00	121.17	121.46	121.03	121.30
F ₂ -C ₁₁ -F ₁	105.80	107.74	107.63	108.23	108.24
F ₂ -C ₁₁ -C ₁₂	107.60	106.33	106.38	106.71	106.31
F ₁ -C ₁₁ -C ₁₂	106.00	107.27	107.11	107.2	107.27
F ₂ -C ₁₁ -C ₁₀	110.30	110.78	110.53	108.48	108.45
F ₁ -C ₁₁ -C ₁₀	110.90	109.89	110.15	111.41	111.42
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₀	115.60	114.53	114.72	114.55	114.86
F ₃ -C ₁₂ -F ₄	108.90	108.37	108.39	108.83	108.79
F ₃ -C ₁₂ -F ₅	108.60	108.79	108.64	108.88	108.72
F ₄ -C ₁₂ -F ₅	105.60	108.35	108.24	108.71	108.65
F ₃ -C ₁₂ -C ₁₁	110.30	111.77	111.61	110.16	110.13
F ₄ -C ₁₂ -C ₁₁	112.30	109.53	110.02	110.06	110.65
F ₅ -C ₁₂ -C ₁₁	110.90	109.95	109.86	110.16	109.86
Düzlem Açılımları (°)					
C ₄ -N ₃ -C ₂ -O ₁	-179.80	-179.99	-179.97	179.81	-179.94241
C ₄ -N ₃ -C ₂ -N ₁	0.7	0.012	0.010	-0.244	0.04714
C ₇ -O ₁ -C ₂ -N ₃	-1.2	-0.016	-179.93	-	-
C ₇ -O ₁ -C ₂ -N ₁	178.40	179.98	0.049	-	-
C ₆ -N ₁ -C ₂ -N ₃	-0.8	-0.021	-0.106	0.183	-0.05119
C ₆ -N ₁ -C ₂ -O ₁	179.68	179.98	179.88	-179.87	179.93851
C ₂ -N ₃ -C ₄ -O ₂	-179.30	-179.99	-179.96	-179.89	179.92831
C ₂ -N ₃ -C ₄ -C ₅	0.0	0.011	0.079	0.167	-0.00721
C ₈ -O ₂ -C ₄ -N ₃	1.4	-0.000	0.020	-	-
C ₈ -O ₂ -C ₄ -C ₅	-178.0	179.99	179.98	-	-
N ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-0.6	-0.024	-0.065	-0.021	-0.034
O ₂ -C ₄ -C ₅ -C ₆	178.78	179.98	179.98	-179.96	-179.97
C ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₅	0.1	0.006	0.115	-0.062	0.015
C ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₉	179.49	-179.94	-179.76	-179.79	-179.69
C ₄ -C ₅ -C ₆ -N ₁	0.5	0.014	-0.036	-0.025	0.030
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₉	-178.8	179.96	179.83	179.69	179.73
N ₁ -C ₆ -C ₉ -C ₁₀	1.2	0.306	0.244	0.722	0.485
C ₅ -C ₆ -C ₉ -C ₁₀	-179.4	-179.64	-179.63	-179.00	-179.21
C ₆ -C ₉ -C ₁₀ -O ₃	-0.4	-0.266	-0.404	-2.575	-2.774
C ₆ -C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	179.7	179.54	179.39	-179.54	-179.59
O ₃ -C ₁₀ -C ₁₁ -F ₂	61.2	174.62	174.09	40.558	37.728
C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁ -F ₂	-118.9	-5.214	-5.732	-142.21	-145.21
O ₃ -C ₁₀ -C ₁₁ -F ₁	178.1	55.681	55.275	159.59	156.76
C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁ -F ₁	-2.0	-124.15	-124.55	-23.178	-26.178
O ₃ -C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	-61.2	-65.135	-65.652	-78.523	-81.019
C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	118.7	115.03	114.53	98.709	96.038
F ₂ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₃	-175.7	-171.88	-172.20	177.37	177.47

Tablo 4.10a. devamı

F ₁ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₃	71.5	-56.820	-57.315	61.592	61.850
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₃	-51.8	65.432	65.269	-62.564	-62.587
F ₂ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₄	62.6	-51.761	-51.838	57.358	57.157
F ₁ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₄	-50.2	63.300	63.049	-58.417	-58.468
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₄	-173.5	-174.45	-174.37	177.43	177.10
F ₂ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₅	-55.3	67.197	67.227	-62.498	-62.800
F ₁ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₅	-168.1	-177.74	-177.89	-178.27	-178.42
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂ -F ₅	68.5	-55.490	-55.301	57.570	57.139

(2a) molekülünün karakteristik olan bazı bağ uzunluklarını kıyasladığımızda şu sonuçlarla karşılaşıyoruz. Deneysel olarak N₁-C₂ için gözlenen bağ uzunluğu 1.330 Å iken bu değer HF metodunda 1.3110 Å, B3LYP metodunda 1.3286 Å olduğu, deneysel olarak O₁-C₇ için gözlenen bağ uzunluğu 1.441 Å iken bu değer HF metodunda 1.4136 Å, B3LYP metodunda 1.4353 Å olduğu, deneysel olarak F₁-C₁₁ için gözlenen bağ uzunluğu 1.353 Å iken bu değer HF metodunda 1.3282 Å, B3LYP metodunda 1.3609 Å olduğu, deneysel olarak C₅-C₆ için gözlenen bağ uzunluğu 1.381 Å iken bu değer HF metodunda 1.3772 Å, B3LYP metodunda 1.3928 Å olduğu tespit edildi. Hesaplanan bağ uzunlukları değerleri, deneysel değerlerle karşılaştırıldığında deneysel değerlerin daha uzun oldukları görüldü. Bunun nedeni ise teorik değerler gaz halde izole moleküller için yapılır, deneysel değerler ise katı halde moleküllerden elde edilir. Teorik olarak HF ve B3LYP metodlarının geometrik parametreler üzerindeki etkisi; genel olarak birçok çalışmada da görülebileceği gibi HF metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları genellikle deneysel verilerle daha uyumlu olduğu gözlemlenir [81-83]. Çünkü bağ uzunlukları elektron korelasyonunun eksikliğinden dolayı daha kısa olarak hesaplanır. Fakat B3LYP metodunun elektron korelasyonunu tam olarak hesaba almasından dolayı molekülün geometrik parametreleri HF metodu sonuçlarına göre daha büyük değerler olarak bulunur. Son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğunda B3LYP metodu bağ açıları ve düzlem açıları için deneysel verilerle daha uyumlu olduğu bilinmektedir [101-103].

Optimize edilen (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları) için hesaplanan sonuçlar deneysel kristal geometrileri ile birlikte Tablo 4.10b de listelendi.

Tablo 4.10b. (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin deneysel ve optimize (6-311++G(d,p)) geometrik parametrelerin karşılaştırılması.

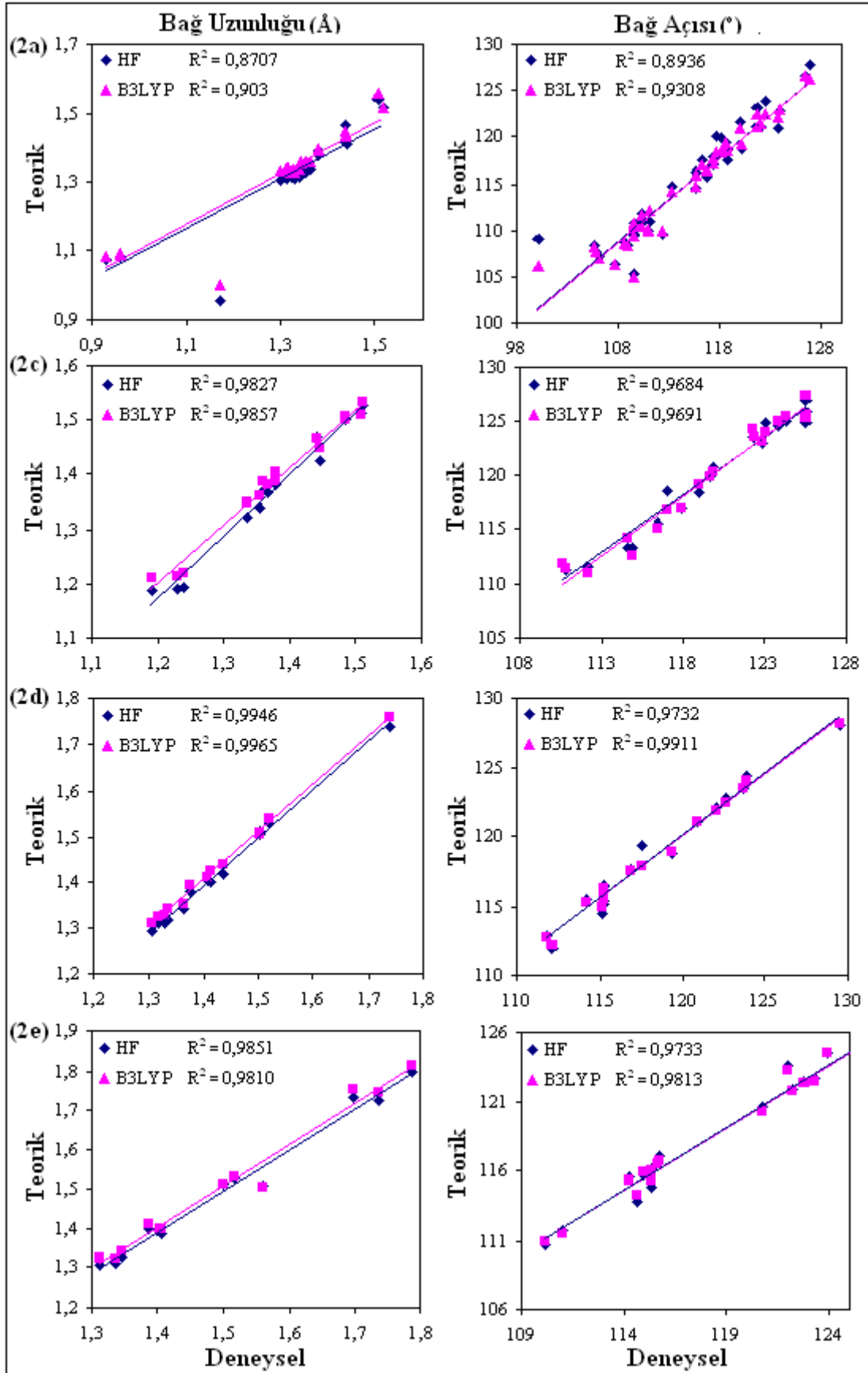
Parametreler	(2c)			(2d)			(2e)		
	Deneysel	Teorik		Deneysel	Teorik		Deneysel	Teorik	
Bağ Uzunluğu(Å)	X-Işını	HF	DFT	X-Işını	HF	DFT	X-Işını	HF	DFT
N ₁ -C ₂	1.359	1.368	1.387	1.306	1.292	1.312	1.313	1.304	1.320
N ₁ -C ₆	1.380	1.382	1.386	1.362	1.342	1.353	1.347	1.325	1.342
N ₃ -C ₂	1.367	1.366	1.381	1.317	1.312	1.325	1.313	1.306	1.324
N ₃ -C ₄	1.380	1.385	1.404	1.328	1.311	1.328	1.336	1.309	1.320
O ₁ -C ₂	1.229	1.191	1.214	-	-	-	-	-	-
O ₂ -C ₄	1.238	1.193	1.220	-	-	-	-	-	-
O ₃ -C ₁₀	1.336	1.322	1.350	-	-	-	-	-	-
O ₃ -C ₈	1.446	1.424	1.448	-	-	-	-	-	-
O ₄ -C ₁₀	1.190	1.188	1.210	-	-	-	-	-	-
C ₄ -C ₅	1.442	1.469	1.465	1.408	1.404	1.410	1.405	1.387	1.400
C ₅ -C ₆	1.355	1.340	1.360	1.376	1.380	1.395	1.387	1.399	1.409
C ₅ -C ₇	1.509	1.511	1.508	1.502	1.511	1.508	1.499	1.513	1.510
C ₆ -C ₉	1.487	1.502	1.502	1.502	1.506	1.505	1.560	1.506	1.505
C ₇ -C ₈	1.512	1.526	1.533	1.519	1.530	1.539	1.517	1.526	1.531
C ₁₀ -C ₁₁	1.485	1.502	1.506	-	-	-	-	-	-
Cl ₁ -C ₂	-	-	-	1.739	1.736	1.758	1.736	1.728	1.747
O ₁ -C ₄	-	-	-	1.333	1.318	1.342	-	-	-
O ₁ -C ₁₀	-	-	-	1.435	1.418	1.440	-	-	-
O ₂ -C ₈	-	-	-	1.414	1.402	1.425	-	-	-
Cl ₂ -C ₄	-	-	-	-	-	-	1.699	1.735	1.756
Cl ₃ -C ₈	-	-	-	-	-	-	1.788	1.797	1.816
Bağ Açılı (°)									
C ₂ -N ₁ -C ₆	124.33	124.98	125.42	115.21	116.44	116.26	115.7	117.04	116.70
C ₂ -N ₃ -C ₄	125.52	126.91	127.38	114.20	115.52	115.23	114.2	115.50	115.30
C ₁₀ -O ₃ -C ₈	117.00	118.54	116.81	-	-	-	-	-	-
O ₁ -C ₂ -N ₁	122.91	122.99	123.06	-	-	-	-	-	-
O ₁ -C ₂ -N ₃	122.27	123.58	124.28	-	-	-	-	-	-
N ₁ -C ₂ -N ₃	114.82	113.43	112.65	129.56	128.03	128.21	129.1	127.28	127.49

Tablo 4.10b. devamı

O ₂ -C ₄ -N ₃	119.64	119.86	119.80	-	-	-	-	-	-
O ₂ -C ₄ -C ₅	123.89	124.52	125.02	-	-	-	-	-	-
N ₃ -C ₄ -C ₅	116.47	115.62	115.18	123.75	123.42	123.48	123.9	124.49	124.47
C ₆ -C ₅ -C ₄	118.95	118.34	119.10	115.15	114.54	114.94	114.6	113.83	114.24
C ₆ -C ₅ -C ₇	123.06	124.78	123.96	123.94	124.41	124.01	123.3	122.63	122.48
C ₄ -C ₅ -C ₇	117.93	116.88	116.93	120.88	121.05	121.04	122.0	123.55	123.28
C ₅ -C ₆ -N ₁	119.88	120.70	120.24	122.12	122.05	121.89	122.3	121.87	121.80
C ₅ -C ₆ -C ₉	125.54	125.93	125.53	122.70	122.73	122.45	122.8	122.45	122.29
N ₁ -C ₆ -C ₉	114.55	113.37	114.23	115.18	115.22	115.65	114.9	115.68	115.90
C ₅ -C ₇ -C ₈	110.65	111.94	111.90	111.87	112.88	112.74	111.0	111.79	111.55
O ₃ -C ₈ -C ₇	110.88	111.38	111.41	-	-	-	-	-	-
O ₄ -C ₁₀ -O ₃	122.40	123.56	123.56	-	-	-	-	-	-
O ₄ -C ₁₀ -C ₁₁	125.50	124.83	125.35	-	-	-	-	-	-
O ₃ -C ₁₀ -C ₁₁	112.11	111.61	111.10	-	-	-	-	-	-
C ₄ -O ₁ -C ₁₀	-	-	-	117.56	119.47	117.92	-	-	-
N ₁ -C ₂ -Cl ₁	-	-	-	115.24	116.54	116.33	115.6	116.54	116.49
N ₃ -C ₂ -Cl ₁	-	-	-	115.20	115.43	115.46	115.3	116.17	116.02
N ₃ -C ₄ -O ₁	-	-	-	119.40	118.90	118.95	-	-	-
O ₁ -C ₄ -C ₅	-	-	-	116.85	117.68	117.58	-	-	-
O ₂ -C ₈ -C ₇	-	-	-	112.10	111.93	112.24	-	-	-
N ₃ -C ₄ -Cl ₂	-	-	-	-	-	-	115.3	114.87	115.29
C ₅ -C ₄ -Cl ₂	-	-	-	-	-	-	120.8	120.63	120.24
C ₇ -C ₈ -Cl ₃	-	-	-	-	-	-	110.2	110.70	110.89
Düzlem Açılı (°)									
C ₆ -N ₁ -C ₂ -O ₁	-179.67	179.83	-179.92	-	-	-	-	-	-
C ₆ -N ₁ -C ₂ -N ₃	-0.6	-0.39	-0.16	-0.7	0.18	0.13	-2.6	-0.09	-0.14
C ₄ -N ₃ -C ₂ -O ₁	179.03	179.58	179.38	-	-	-	-	-	-
C ₄ -N ₃ -C ₂ -N ₁	-0.1	-0.19	-0.38	0.9	-0.12	-0.00	1.2	0.06	0.07
C ₂ -N ₃ -C ₄ -O ₂	-178.18	-178.62	-178.66	-	-	-	-	-	-
C ₂ -N ₃ -C ₄ -C ₅	1.3	1.35	1.43	-0.34	-0.24	-0.37	1.7	0.07	0.26
O ₂ -C ₄ -C ₅ -C ₆	177.46	177.99	178.10	-	-	-	-	-	-
N ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-2.0	-1.99	-2.0	-0.33	0.49	0.57	-2.9	-0.16	-0.47

Tablo 4.10b. devamı

N ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₇	-179.39	178.52	178.79	177.88	-179.69	179.72	178.8	179.68	179.92
C ₄ -C ₅ -C ₆ -N ₁	1.5	1.56	1.63	0.57	-0.43	-0.42	1.4	0.12	0.38
C ₇ -C ₅ -C ₆ -N ₁	178.73	-178.99	-179.22	-177.58	179.76	-179.54	179.7	-179.72	179.99
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₉	-176.55	-178.91	-179.21	-178.62	-179.37	-179.46	-179.3	179.23	179.53
C ₇ -C ₅ -C ₆ -C ₉	0.7	0.54	-0.06	3.2	0.82	1.41	-0.9	-0.61	-0.86
C ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₅	-0.2	-0.36	-0.52	-0.12	0.12	0.10	1.0	-0.01	-0.10
C ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₉	178.10	-179.93	-179.77	179.13	179.15	179.21	-178.4	-179.18	-179.30
C ₆ -C ₅ -C ₇ -C ₈	-87.6	-92.16	-89.97	86.76	96.47	95.67	-93.6	-94.89	-94.51
C ₄ -C ₅ -C ₇ -C ₈	89.7	87.31	89.20	-91.29	-83.33	-83.40	84.6	85.29	85.07
O ₂ -C ₄ -C ₅ -C ₇	0.1	-1.51	-1.11	-	-	-	-	-	-
C ₁₀ -O ₃ -C ₈ -C ₇	-86.1	-81.04	-80.93	-	-	-	-	-	-
C ₅ -C ₇ -C ₈ -O ₃	-176.41	177.24	175.55	-	-	-	-	-	-
C ₈ -O ₃ -C ₁₀ -O ₄	-1.4	1.13	0.473	-	-	-	-	-	-
C ₈ -O ₃ -C ₁₀ -C ₁₁	178.5	-178.78	-179.32	-	-	-	-	-	-
C ₆ -N ₁ -C ₂ -Cl ₁	-	-	-	179.02	-179.90	-179.93	179.1	179.97	179.94
C ₄ -N ₃ -C ₂ -Cl ₁	-	-	-	-178.80	179.96	-179.94	179.5	-180.00	179.98
C ₂ -N ₃ -C ₄ -O ₁	-	-	-	179.49	179.91	179.94	-	-	-
C ₁₀ -O ₁ -C ₄ -N ₃	-	-	-	2.28	0.62	0.71	-	-	-
C ₁₀ -O ₁ -C ₄ -C ₅	-	-	-	-177.87	-179.24	-179.00	-	-	-
O ₁ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-	-	-	179.83	-179.66	-179.74	-	-	-
O ₁ -C ₄ -C ₅ -C ₇	-	-	-	-1.96	0.16	-0.59	-	-	-
C ₅ -C ₇ -C ₈ -O ₂	-	-	-	-177.66	-178.87	-178.22	-	-	-
C ₂ -N ₃ -C ₄ -Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-179.1	-179.98	-179.94
Cl ₂ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-	-	-	-	-	-	178.0	179.91	179.74
Cl ₂ -C ₄ -C ₅ -C ₇	-	-	-	-	-	-	-0.3	-0.25	0.13
C ₅ -C ₇ -C ₈ -Cl ₃	-	-	-	-	-	-	-178.8	178.00	178.05



Şekil 4.17. (2a), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin bağ uzunluğu ve bağ açısının korelasyon grafikleri.

(2a), (2c), (2d) ve (2e) molekülleri için Tablo 4.2 den alınan deneysel ve teorik verileri karşılaştırmak amacıyla, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$) için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları (R^2) Şekil 4.17 deki gibi elde edilmiştir.

(2a) molekülünün deneysel ve teorik değerleri arasındaki korelasyon katsayısı moleküler bağ uzunluğu için HF/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 : 0.8707, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 :0.903, moleküler bağ açısı için HF/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 : 0.8936, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 :0.9308 hesaplandı. Bu değerlerden önerilebilecek optimize metodu B3LYP metodudur.

(2c) molekülünün deneysel ve teorik değerleri arasındaki korelasyon katsayısı ise moleküler bağ uzunluğu için HF/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 : 0.9827, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 :0.9857, moleküler bağ açısı için HF/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 : 0.9684, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 :0.9691 hesaplandı.

(2d) molekülünün deneysel ve teorik değerleri arasındaki korelasyon katsayısı moleküler bağ uzunluğu için HF/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 : 0.9946, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 :0.9965, moleküler bağ açısı için HF/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 : 0.9732, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 :0.9911 hesaplandı.

(2e) molekülünün deneysel ve teorik değerleri arasındaki korelasyon katsayısı moleküler bağ uzunluğu için HF/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 : 0.9851, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 :0.9810, moleküler bağ açısı için HF/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 : 0.9733, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile R^2 :0.9813 hesaplandı. Bu değerlerden önerilebilecek optimize metodu B3LYP metodudur. R^2 değerinin 1'e yaklaşması derecesinde o metodun kullanılabilirliği artmaktadır.

4.2.2. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksipirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin titreşim spektrumları

(2a) ve (2b) molekülerinin titreşim spektrumu deneysel [85] ve teorik olarak 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde incelenmiştir. Hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel sonuçlar ile uyumlu olması için HF/6-311++G(d,p) metodu için 0.9555 [84] ve B3LYP/6-311++G(d,p) için 0.9970 [84] katsayıları ile çarpıldı.

Tablo 4.11. (2a) ve (2b) moleküllerinin deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı (cm^{-1}) ve işaretlemeleri.

İşaretleme	(2a)			(2b)		
	Deneysel	Teorik		Deneysel	Teorik	
	IR	HF	DFT	IR	HF	DFT
$\nu(\text{O-H})$	-	3659	-	3391	3957	3786
$\nu(\text{N-H})$	-	-	-	-	3700	3594
$\nu(\text{N-H})$	-	-	-	3014	3671	3588
$\nu(\text{C-H})$	-	3248	3223	-	3248	3227
$\nu_a(\text{C-H})$	-	3239	3214	-	3238	3210
$\nu_a(\text{C-H}_3)$	-	3159	3146	-	-	-
$\nu_a(\text{C-H}_3)$	-	3157	3145	-	-	-
$\nu_a(\text{C-H}_3)$	-	3137	3112	-	-	-
$\nu_a(\text{C-H}_3)$	-	3133	3109	-	-	-
$\nu_s(\text{C-H}_3)$	-	3063	-	-	-	-
$\nu_s(\text{C-H}_3), \nu(\text{O-H})$	2959	-	3041	-	-	-
$\nu_s(\text{C-H}_3), \nu(\text{O-H})$	2923	3061	-	-	-	-
$\nu_s(\text{C-H}_3), \nu(\text{O-H})$	2854	-	3039	-	-	-
$\nu(\text{C=O})$	-	-	-	-	1880	1792
$\nu(\text{C=O})$	-	-	-	-	1863	1752
$\nu(\text{C=C}), \rho(\text{O-H})$	-	1783	1689	1668	1836	1726
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \rho(\text{O-H})$	-	1704	1621	1601	1723	1632
$\nu(\text{C=N}), \rho(\text{O-H}), \tau(\text{C-H}_3)$	1600	1667	1574	1539	1594	1522
$\rho(\text{N-H})$	-	-	-	-	1492	1413
$\rho(\text{N-H})$	-	-	-	-	1477	1401
$\tau(\text{C-H}_3), \nu(\text{C=O})$	-	1583	1512	-	-	-
$\tau(\text{C-H}_3), \nu(\text{C=O})$	1567	1567	1506	-	-	-
$\delta(\text{C-H}_3)$	-	1552	1494	-	-	-
$\delta(\text{C-H}_3)$	-	1547	1491	-	-	-
$\delta(\text{C-H}_3)$	-	1542	1482	-	-	-
$\delta(\text{C-H}_3)$	-	1540	1479	-	-	-
$\delta(\text{C-H}_3), \nu(\text{C=O}), \rho(\text{C=C-H})$	-	1539	1478	1443	1463	1391
$\tau(\text{C-H}_3), \nu(\text{C=O}), \rho(\text{C=C-H}), \rho(\text{O-H})$	1486	1491	1447	-	-	-
$\tau(\text{C-H}_3), \nu(\text{C=O}), \rho(\text{C=C-H}), \rho(\text{O-H})$	1469	1482	1422	-	-	-
$\tau(\text{C-H}_3), \rho(\text{C=C-H}), \rho(\text{O-H})$	1380	1469	1396	-	-	-
$\tau(\text{C-H}_3), \rho(\text{C=C-H}), \rho(\text{O-H})$	1326	-	1356	-	-	-

Tablo 4.11. devamı

$\nu(\text{C-C})$	-	1433	1296	1395	1433	
$\rho(\text{N-H}), \rho(\text{C-H})$	-	-	-	1324	1425	1359
$\rho(\text{C-H}), \rho(\text{O-H})$	-	1406	1244	-	1363	1306
$\rho(\text{C-H}_3)$	-	-	1219	-	-	-
$\rho(\text{C-H}_3)$	-	-	1199	-	-	-
$\nu_a(\text{C-F}_3), \rho(\text{C-H}), \rho(\text{O-H}), \nu(\text{C-C})$	-	1341	1193	-	1333	-
$\nu_a(\text{C-F}_3), \rho(\text{C-H}), \rho(\text{O-H}), \nu(\text{C-C})$	-	1328	1173	-	1299	-
$\nu(\text{C-N}), \rho(\text{C-H})$	-	-	-	-	1284	-
$\rho(\text{C-H}), \rho(\text{O-H}), \nu(\text{C-C})$	-	1301	1171	-	-	-
$\rho(\text{C-H}_3), \rho(\text{C-H})$	-	1298	1168	-	-	-
$\rho(\text{C-H}_3)$	-	-	1165	-	-	-
$\nu_a(\text{C-F}_2), \rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}_3)$	-	1268	1143	1271	1225	1271
$\nu_a(\text{C-F}_2), \rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}_3)$	-	-	1133	-	-	-
$\nu_a(\text{C-F}_2), \rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}_3)$	-	-	1107	-	-	-
$\rho(\text{C-H}), \rho(\text{N-H}), \rho(\text{O-H})$	-	-	-	-	1149	1212
$\nu_a(\text{C-F}_3), \rho(\text{C-H})$	-	-	-	-	-	1194
$\nu(\text{C-N})$	-	-	-	-	1091	1190
$\rho(\text{C-H}_3)$	-	1257	1080	-	-	-
$\nu_a(\text{C-F}_3), \rho(\text{O-H})$	-	-	-	-	-	1182
$\nu_a(\text{C-F}_2), \rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}_3)$	-	-	1020	-	-	1146
$\rho(\text{C-H}_3), \rho(\text{C-H}), \nu(\text{C-N})$	-	1242	-	-	1063	1076
$\rho(\text{C-H}_3)$	-	1228	-	-	-	-
$\rho(\text{C-H}_3)$	-	1226	-	-	-	-
$\nu_a(\text{C-O-C}), \rho(\text{C-H})$	-	1210	-	-	-	-
$\nu_a(\text{C-O-C}), \rho(\text{C-H})$	-	1206	-	-	-	-
$\nu_a(\text{C-O-C}), \rho(\text{C-H})$	1191	1168	-	-	-	-
$\nu_a(\text{C-O-C}), \rho(\text{C-H})$	-	1133	-	-	-	-
$\nu_a(\text{C-O-C}), \rho(\text{C-H})$	1139	1080	-	-	-	-
$\nu_a(\text{C-O-C}), \delta(\text{N=C=N})$	1013	1046	1005	-	1044	1048
$\nu_s(\text{C-O-C}), \delta(\text{N=C=N})$	1096	1034	982	-	970	1015
$\nu_s(\text{C-O-C}), \delta(\text{N=C=N})$	-	-	959	-	-	-
$w(\text{O-H})$	-	-	921	-	-	-
$\nu(\text{C-O}), \nu(\text{C-C})$	-	992	-	-	-	-
$w(\text{C-H})$	-	-	864	-	-	-
$(\text{C=C-H})_{\text{bükülme}}$	938	920	-	1155	941	945
$(\text{C=C-H})_{\text{bükülme}}$	-	883	850	1033	868	875
$(\text{C=C-H})_{\text{bükülme}}$	-	874	818	1005	861	818
$(\text{N-C-N})_{\text{bükülme}}$	-	-	-	-	812	752
$(\text{C=C-H})_{\text{bükülme}}$	-	853	-	-	-	-
$(\text{C=C-H})_{\text{bükülme}}$	-	792	793	-	-	-
$\tau(\text{C-F}_3), w(\text{O-H})$	-	788	743	-	785	740
$(\text{C=C-H})_{\text{bükülme}}$	746	763	719	-	766	725
$\tau(\text{C-F}_3), w(\text{O-H})$	-	741	707	-	-	-
$(\text{C=C-H})_{\text{bükülme}}$	-	725	688	807	735	694
$(\text{C=C-H})_{\text{bükülme}}$	-	-	-	680	700	684
$\delta(\text{N=C=N})_{\text{halka}}, w(\text{C-H}_3)$	-	696	675	-	-	655
$\delta(\text{N=C=N})_{\text{halka}}, w(\text{C-H}_3), \nu(\text{C-F})$	680	676	650	-	-	-
$\delta(\text{N=C=N})_{\text{halka}}, w(\text{C-H}_3), \nu(\text{C-F})$	571	641	604	-	-	-
$w(\text{N-H})$	-	-	-	-	650	631
$w(\text{N-H}), \delta(\text{C-F}_3)$	-	-	-	754	632	614
$\rho(\text{C-C-H})_{\text{halka}}$	-	-	-	-	617	591
$w(\text{N-H})$	-	-	-	-	609	590
$\delta(\text{C-F}_2)$	-	610	581	-	-	-
$\delta(\text{C-F}_2), \delta(\text{N=C=N})_{\text{halka}}$	-	604	571	-	576	548
$w(\text{N-H}), \delta(\text{C-F}_2), \delta(\text{C-F}_3)$	-	-	-	-	569	535

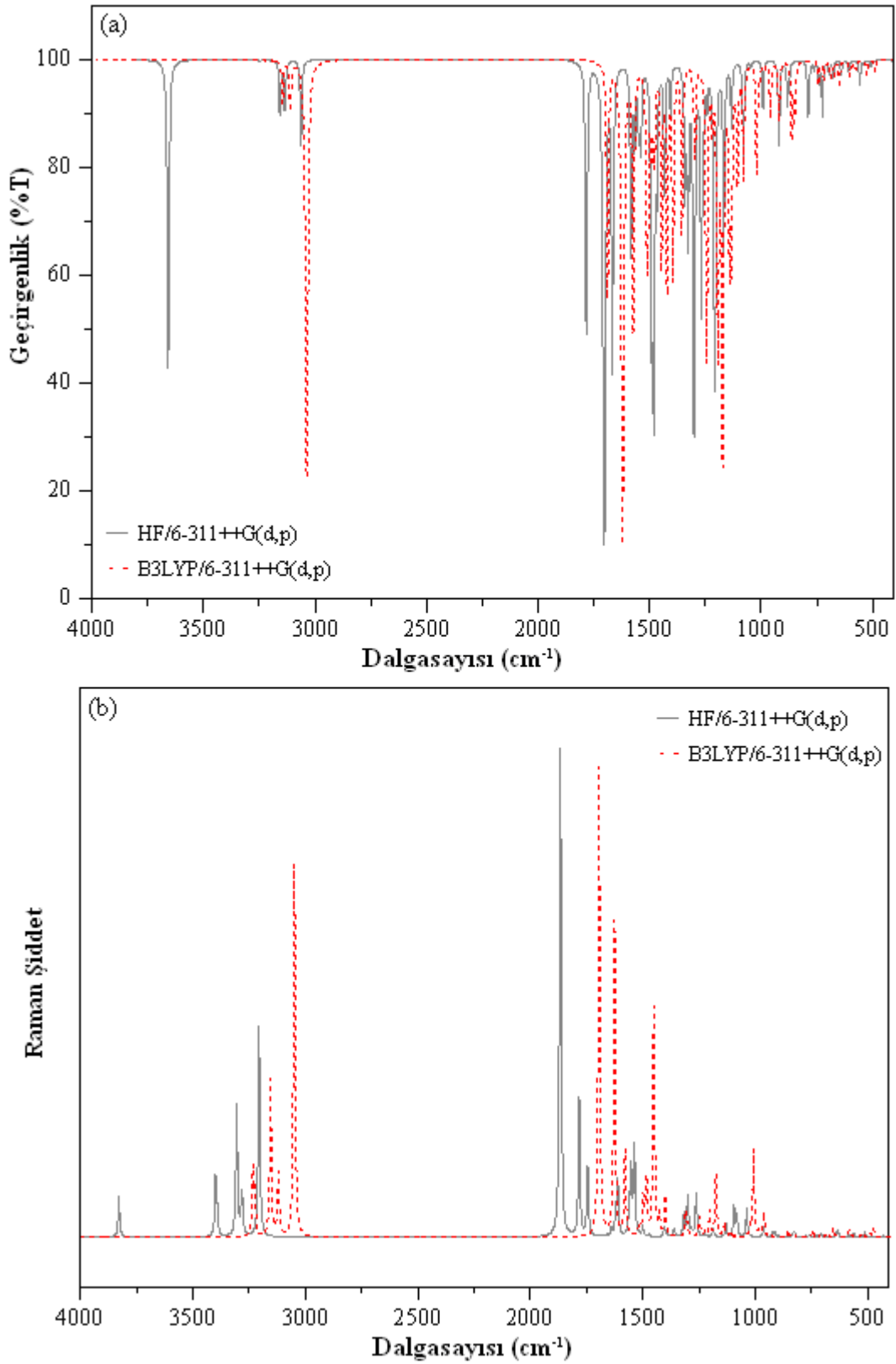
Tablo 4.11. devamı

(C=C-O) _{bükülme} , w(N-H), δ (C-F ₃)	-	-	-	-	554	526
δ (C-F ₂), δ (N=C=N) _{halka}	-	558	526	-	539	519
δ (C-F ₂), ρ (C-H)	-	538	522	-	-	-
δ (C-F ₂)	-	508	489	-	-	-
δ (C-O-C), δ (C-F ₂)		491	474			
ρ (C=O)					414	392
ρ (C=C-H), δ (C-F ₃)					415	381
t(C-F), w(O-H)					382	348
δ (C-F ₂), δ (C-F ₃)		376	353			
δ (C-F ₂), δ (C-F ₃)		341	329			
w(O-H)					323	328
w(C-H ₃), w(C-F)		328	320			
w(C-H ₃), w(C-F)		311	302			
t(C-H ₃)		282	270			
t(C-F ₂), w(C-H ₃)		264	247		277	306
t(C-F ₂), w(C-H ₃)		249	239		258	266
t(C-F ₂), w(C-H ₃)		241	230		229	248
t(C-F ₂), t(C-F ₃)		234	224			
Lattice		197	192		196	221

Titreşim modları: v, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ , sallanma; δ , makaslama w, dalgalanma; t, kıvrırma; τ , bükülme.

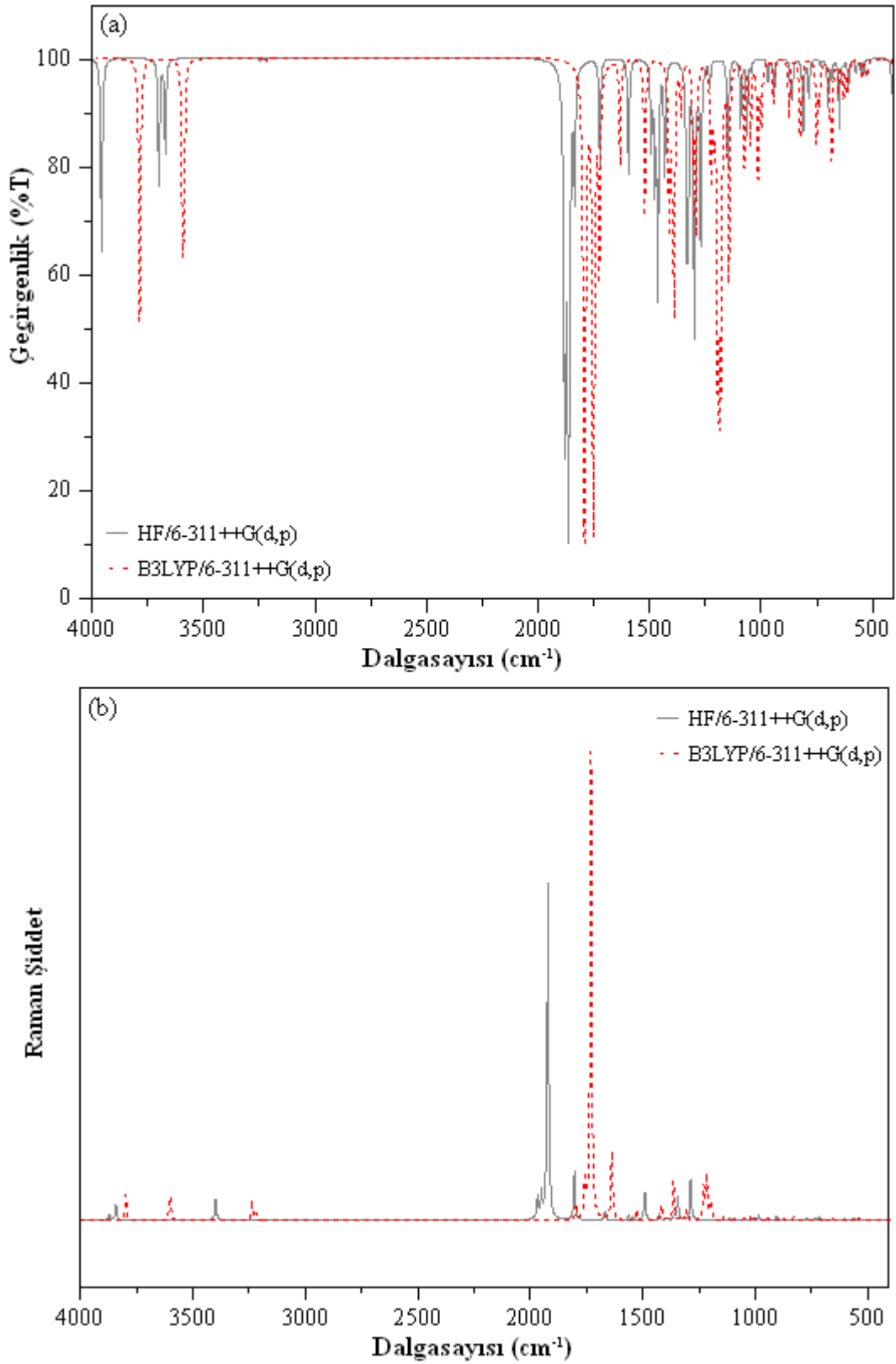
O-H gerilme titreşim bandı (**2a**) molekülü için deneysel olarak 2959, 2923 ve 2854 cm^{-1} aralığında gözlenirken teorik olarak HF metodunda 3061 cm^{-1} B3LYP metodunda 3041 ve 3039 cm^{-1} olarak gözlemlendi. C=C ve C-H halka titreşimleri (**2a**) molekülü için deneysel olarak 1600, 1567, 1380 ve 1326 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken HF metodunda 1704 ve 1667 cm^{-1} , B3LYP metodunda 1621 ve 1574 cm^{-1} ve (**2b**) molekülü için deneysel olarak 1601, 1539, 1395 ve 1324 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken HF metodunda 1723 ve 1594 cm^{-1} , B3LYP metodunda 1632 ve 1522 cm^{-1} olarak gözlemlendi. C=C-H sallanma titreşim bandı (**2a**) molekülü için deneysel olarak 1486 ve 1469 cm^{-1} aralığında gözlenirken teorik olarak HF metodunda 1491 ve 1482 cm^{-1} , B3LYP metodunda 1447 ve 1422 cm^{-1} ve (**2b**) molekülü için deneysel olarak 1443 cm^{-1} de gözlemlenirken teorik olarak HF metodunda 1463 cm^{-1} , B3LYP metodunda ise 1391 cm^{-1} olarak gözlemlendi. C-O-C asimetrik gerilme titreşim bandı (**2a**) molekülü için deneysel olarak 1191, 1139 ve 1013 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken teorik olarak HF metodunda 1168, 1133, 1080 ve 1046 cm^{-1} , B3LYP metodunda ise 1005 cm^{-1} ve C-O-C simetrik gerilme titreşimi deneysel olarak 1096 cm^{-1} da gözlemlenirken teorik olarak HF metodunda 1034 cm^{-1} de, B3LYP metodunda 982 cm^{-1} de gözlemlendi. Sonuç olarak, Tablo 4.11 den kolayca görülebildiği gibi, B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. HF ve B3LYP ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında neredeyse tüm frekansların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

(2a) molekülünün hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 4.18 de gösterildi.



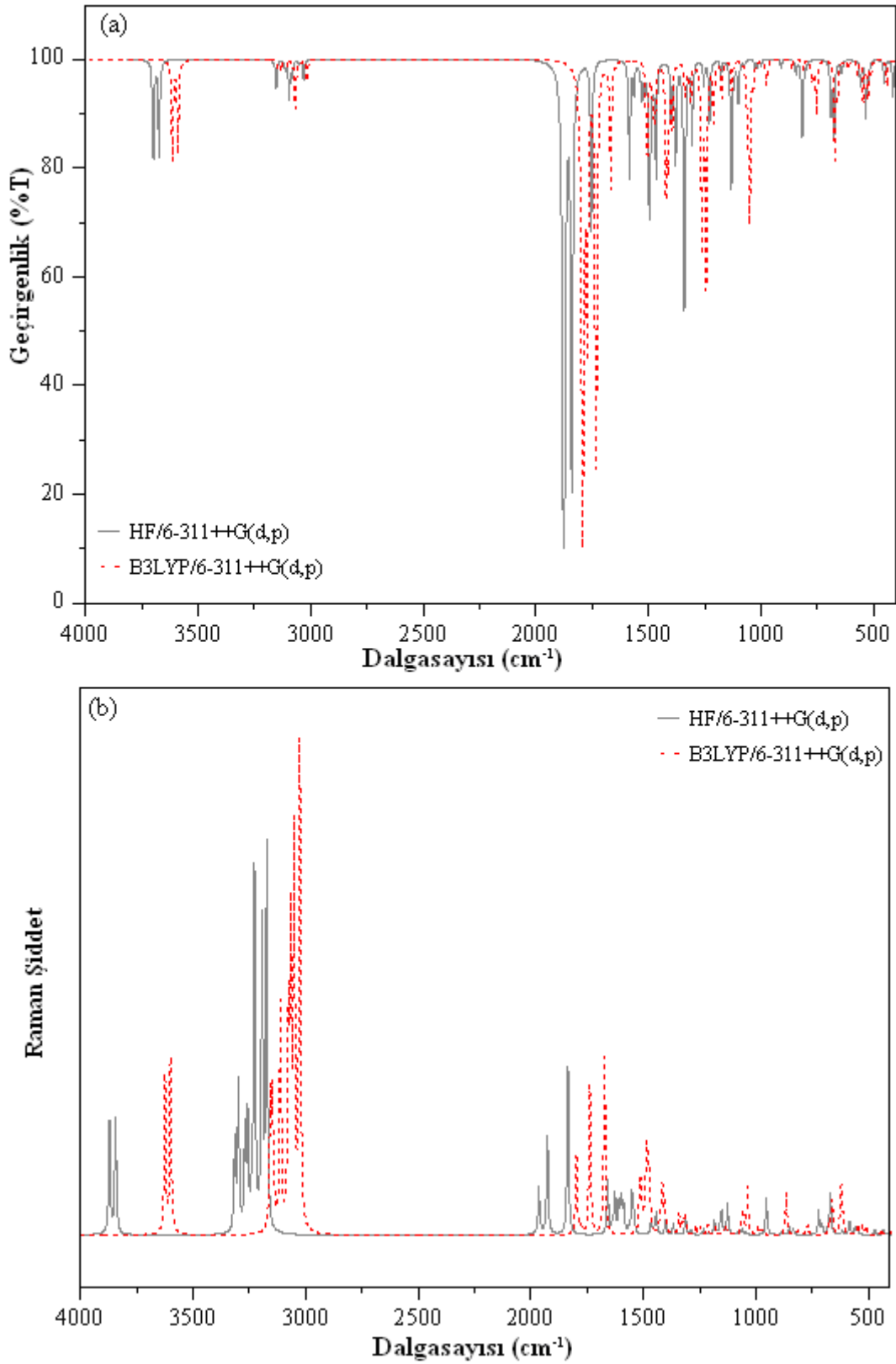
Şekil 4.18. (2a) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.

(2b) molekülünün hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 4.19 de gösterildi.



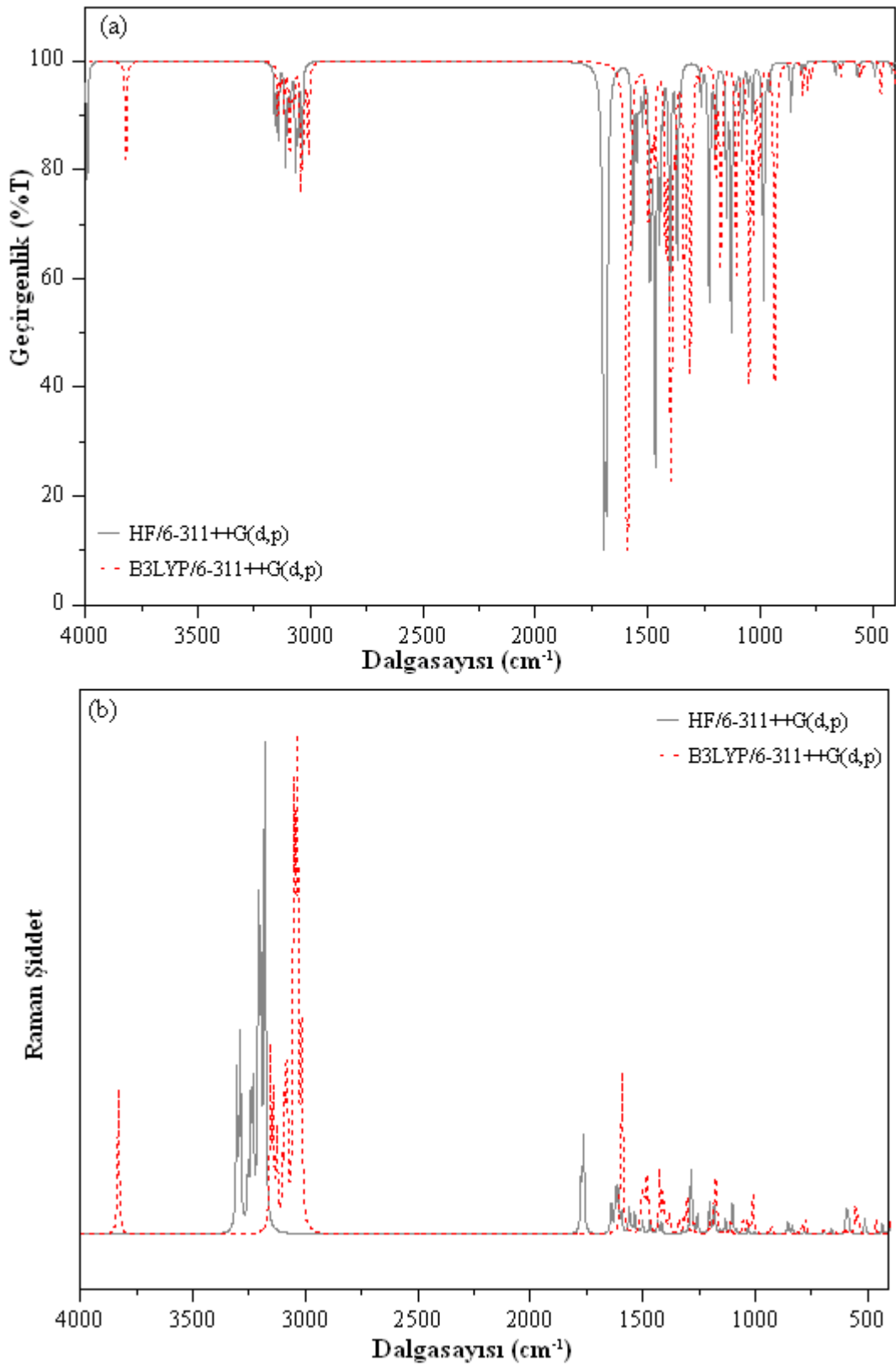
Şekil 4.19. (2b) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.

(2c) molekülünün hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 4.20 de gösterildi.



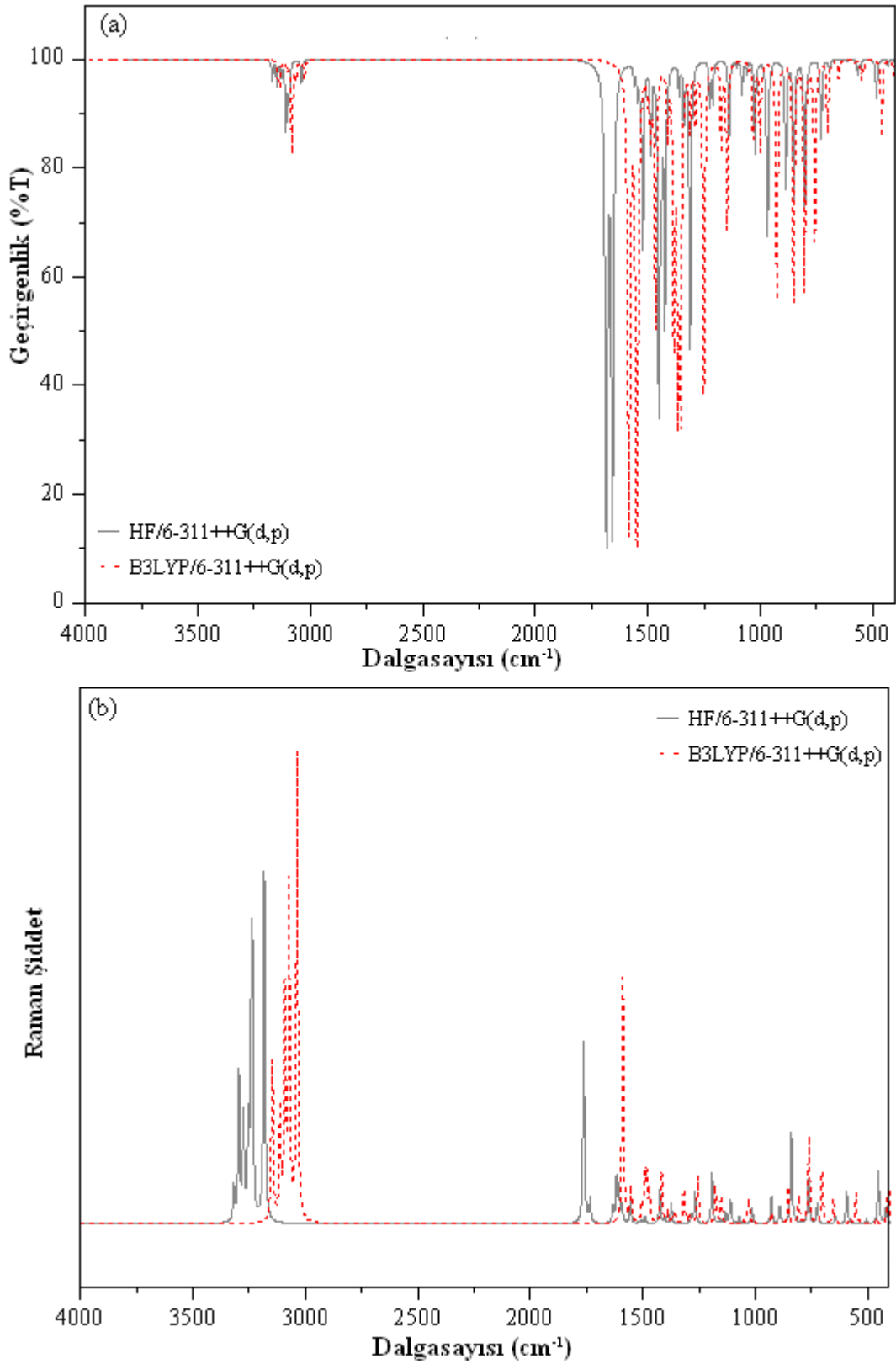
Şekil 4.20. (2c) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.

(2d) molekülünün hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 4.21 de gösterildi.



Şekil 4.21. (2d) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.

(2e) molekülünün hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 4.22 de gösterildi.



Şekil 4.22. (2e) molekülünün teorik a) IR ve b) Raman spektrumları.

4.2.3. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksipirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları

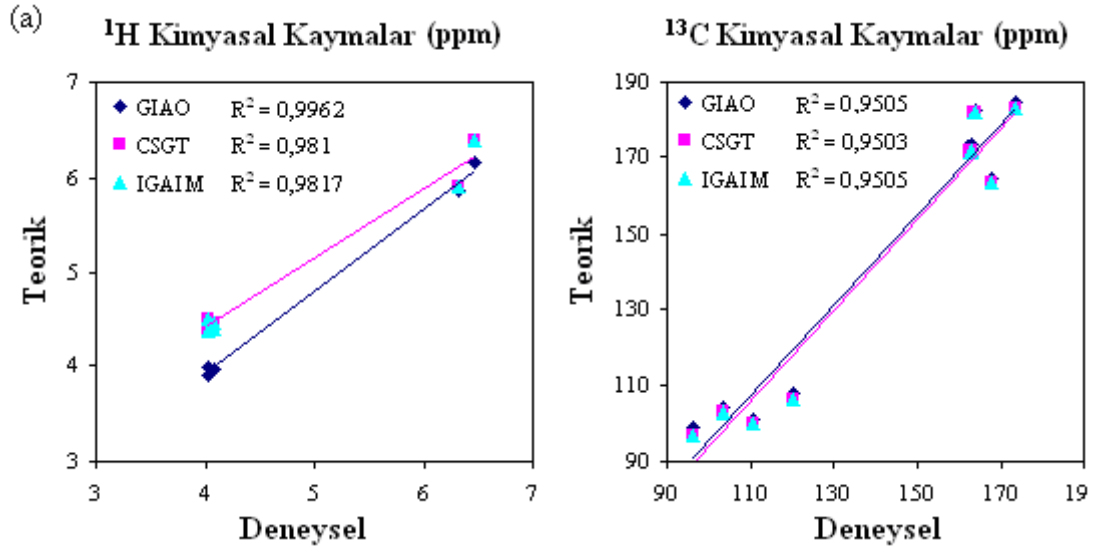
Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [104-106]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu çalışmada **(2a)** ve **(2b)** molekülleri için ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu yapılarda, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları teorik ve deneysel [85] verilerle Tablo 4.12 de karşılaştırıldı.

(2a) ve **(2b)** moleküllerinin hesaplama sonuçlarına göre, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri **(2a)** molekülü için ~6.38 - 3.77 ppm ve ~184.55 - 96.955 ppm aralığında, **(2b)** molekülü için ~8.20 - 5.35 ppm ve ~169.99 - 106.46 ppm aralığında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneysel olarak **(2a)** molekülü için ~6.47 - 4.01 ppm ve ~173.71 - 96.15 ppm aralığında, **(2b)** molekülü için ~12.29 - 4.77 ppm ve ~165.17 - 82.96 ppm aralığında gözlenmiştir [85]. Bu deneysel ve teorik sonuçlar oldukça uyumludur ve bu sonuçlar ve diğer tüm sonuçlar Tablo 4.12 de listelendi.

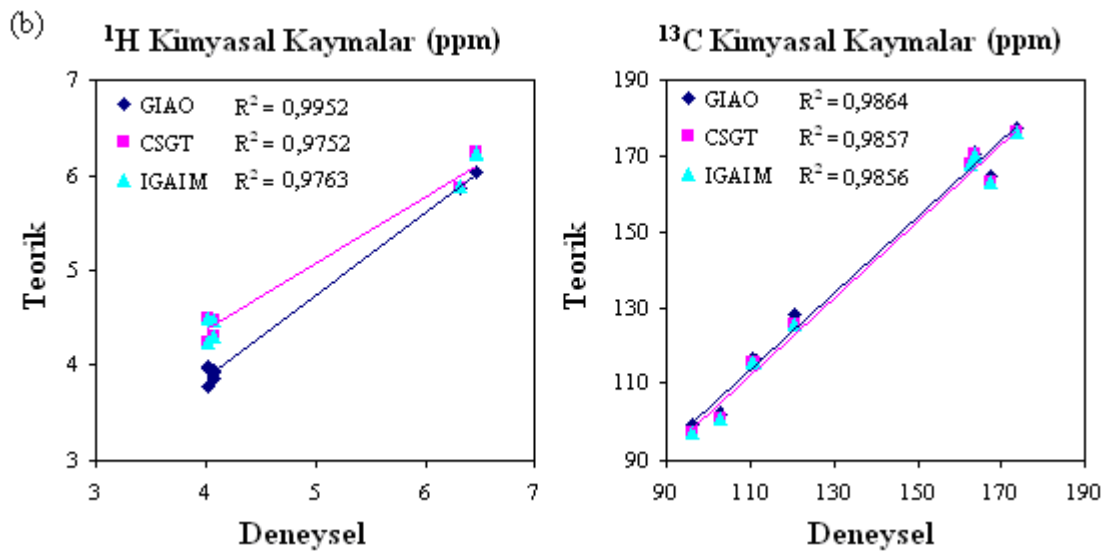
Tablo 4.12. (2a) ve (2b) moleküllerinin deneysel ve teorik ^{13}C ve ^1H izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre, tüm değerler ppm olarak verildi).

	2a							2b						
	Deneysel	Teorik						Deneysel	Teorik					
		GIAO Method		CSGT Method		IGAIM Method			GIAO Method		CSGT Method		IGAIM Method	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
^1H														
H ₅	6.47	6.17	6.05	6.38	6.24	6.38	6.24	4.91	5.44	5.27	5.50	5.35	5.50	5.35
H ₉	6.32	5.86	5.88	5.90	5.88	5.91	5.89	4.77	5.83	5.57	5.85	5.63	5.86	5.63
H ₂	-	-	-	-	-	-	-	12.29	7.89	8.20	7.65	7.96	7.66	7.97
H ₄	-	-	-	-	-	-	-	10.12	6.87	6.84	7.02	7.02	7.02	7.03
H _{7A}	4.07	3.96	3.86	4.41	4.29	4.40	4.30	-	-	-	-	-	-	-
H _{7B}	4.07	3.96	3.93	4.46	4.46	4.45	4.47	-	-	-	-	-	-	-
H _{7C}	4.07	3.96	3.92	4.46	4.47	4.46	4.47	-	-	-	-	-	-	-
H _{8A}	4.01	3.98	3.97	4.49	4.50	4.49	4.50	-	-	-	-	-	-	-
H _{8B}	4.01	3.99	3.95	4.49	4.50	4.49	4.50	-	-	-	-	-	-	-
H _{8C}	4.01	3.90	3.77	4.37	4.23	4.37	4.23	-	-	-	-	-	-	-
^{13}C														
C ₄	173.71	184.55	177.18	183.27	176.03	183.26	176.03	164.99	169.99	164.83	169.29	163.37	169.29	163.38
C ₆	163.59	182.75	170.95	182.16	170.45	182.16	170.44	155.68	157.32	149.80	157.41	149.44	157.41	149.44
C ₂	162.71	173.44	169.02	172.07	168.04	172.07	168.03	151.68	158.26	151.95	157.73	150.78	157.73	150.78
C ₅	96.150	99.065	99.62	96.955	97.336	96.938	97.317	87.170	107.71	108.39	106.47	107.05	106.46	107.03
C ₉	103.20	104.12	102.47	102.92	101.22	102.91	101.21	82.960	115.43	111.13	114.63	109.89	114.62	109.88
C ₁₀	167.63	164.74	165.13	163.55	163.28	163.56	163.29	165.17	150.25	148.80	149.42	147.46	149.44	147.47
C ₁₁	110.49	101.27	116.85	100.13	115.39	100.18	115.44	109.38	101.71	118.20	100.47	116.41	100.52	116.46
C ₁₂	120.27	107.85	128.09	106.16	125.77	106.22	125.83	119.50	107.26	127.40	105.65	125.13	105.72	125.19

(2a) molekülü için ^{13}C NMR ve ^1H NMR kimyasal kayma değerlerine ait HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanan teorik veriler ve deneysel verileri karşılaştırmak için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları (R^2) elde edildi. Bu katsayılar Şekil 4.23 da verilmektedir.

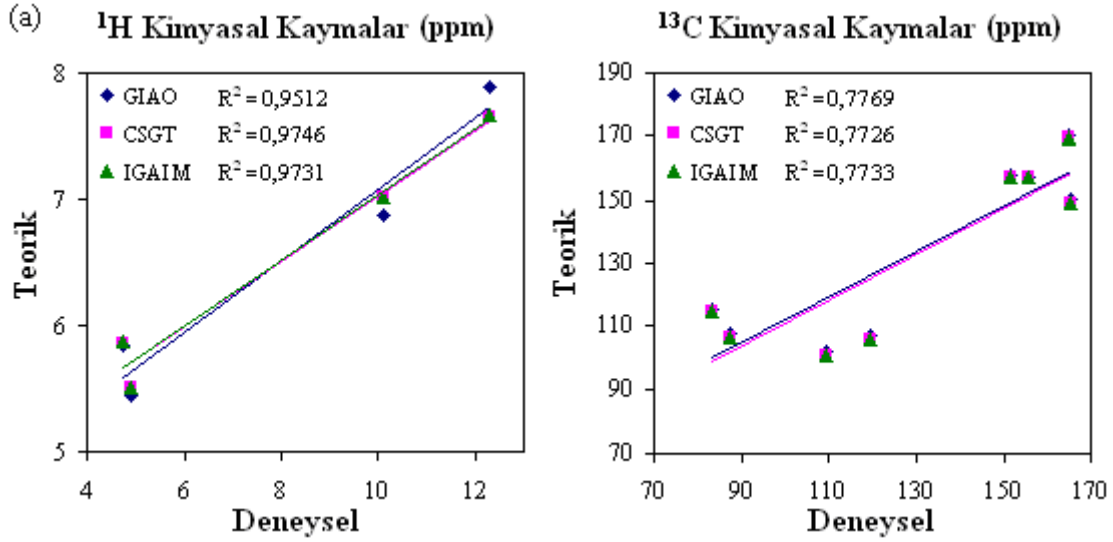


Şekil 4.23. a) (2a) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.

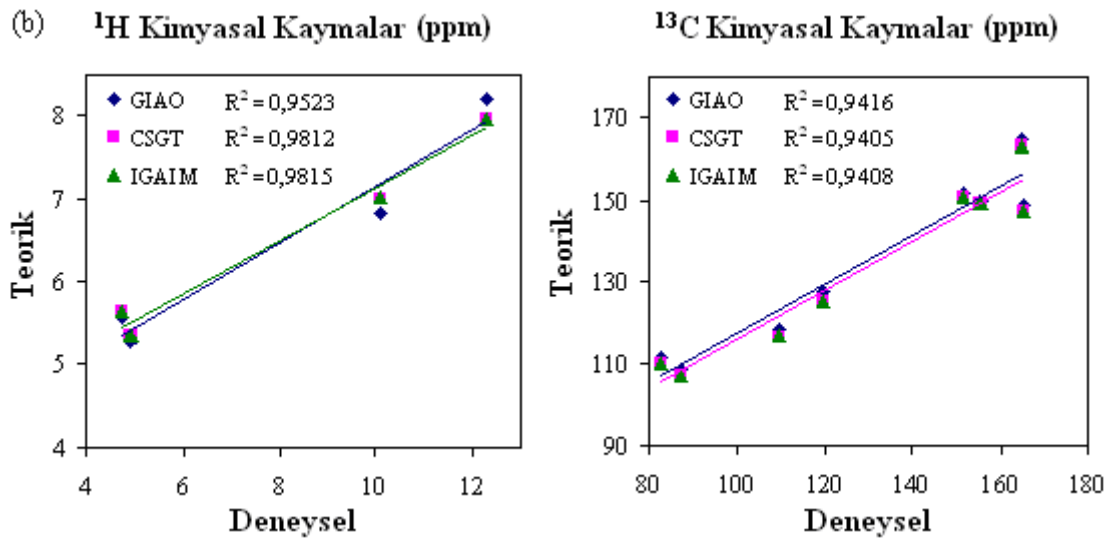


Şekil 4.23. b) (2a) molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.

(2b) molekülü için ^{13}C NMR ve ^1H NMR kimyasal kayma değerlerine ait HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanan teorik veriler ve deneysel verileri karşılaştırmak için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları (R^2) elde edildi. Bu katsayılar Şekil 4.24 de verilmektedir.



Şekil 4.24. a) (2b) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.



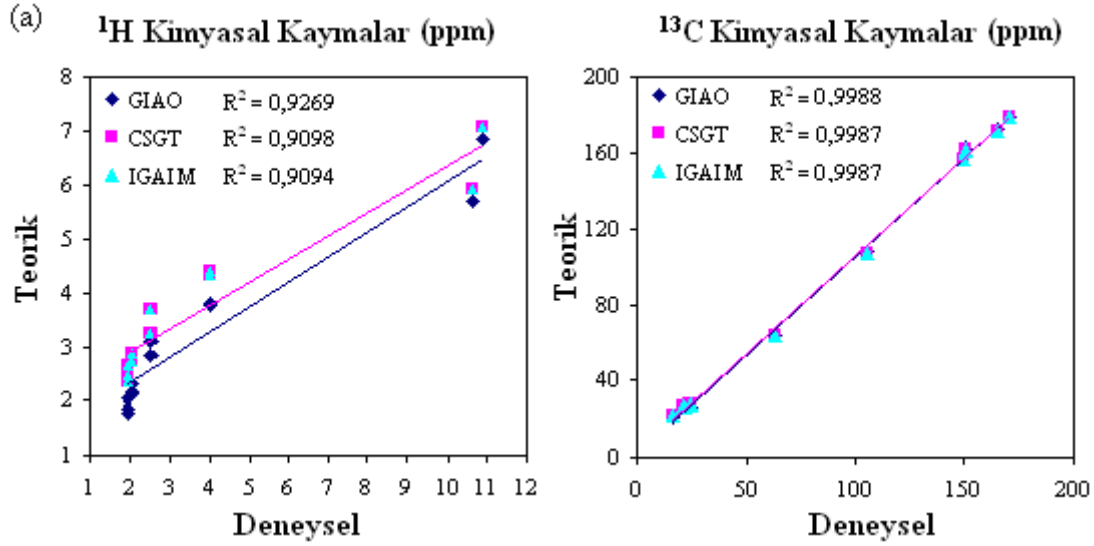
Şekil 4.24. b) (2b) molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.

(2c) molekülünün ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu yapılarda, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri $\sim 6.38 - 3.77$ ppm ve $\sim 184.55 - 96.955$ ppm aralığında, Bu sonuçlar deneysel olarak $\sim 6.47 - 4.01$ ppm ve $\sim 173.71 - 96.15$ ppm aralığında gözlenmiştir [87]. Bu deneysel ve teorik sonuçlar oldukça uyumludur ve bu sonuçlar ve diğer tüm sonuçlar Tablo 4.13 de listelenmektedir.

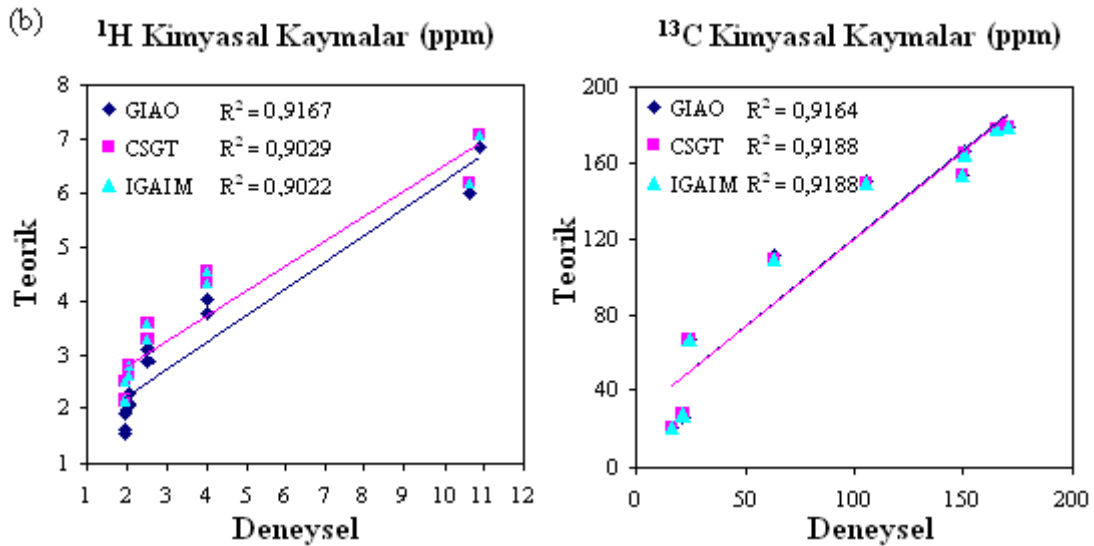
Tablo 4.13. (2c) molekülünün deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) temel seti ile) ^{13}C ve ^1H izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre, tüm değerler ppm olarak verildi).

	Deneysel		Teorik					
			GIAO Method		CSGT Method		IGAIM Method	
			HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
^1H								
H ₁	10.88	6.842	6.827	7.051	7.055	7.051	7.054	
H ₃	10.61	5.723	5.999	5.957	6.218	5.957	6.219	
H _{7A}	4.00	3.813	4.015	4.393	4.542	4.396	4.548	
H _{7B}	4.00	3.778	3.778	4.333	4.340	4.339	4.343	
H _{8A}	2.53	3.102	3.082	3.681	3.584	3.684	3.587	
H _{8B}	2.53	2.825	2.879	3.256	3.283	3.259	3.286	
H _{11A}	2.08	2.320	2.260	2.878	2.790	2.883	2.795	
H _{11B}	2.08	2.169	2.070	2.736	2.624	2.735	2.623	
H _{11C}	2.08	2.134	2.035	2.731	2.609	2.730	2.608	
H _{9A}	1.98	2.057	1.927	2.662	2.499	2.662	2.498	
H _{9B}	1.98	1.876	1.636	2.449	2.174	2.448	2.174	
H _{9C}	1.98	1.773	1.543	2.35	2.110	2.358	2.110	
^{13}C								
C ₁₀	170.72	178.98	177.85	178.69	177.31	178.69	177.31	
C ₄	164.72	172.44	166.29	171.79	165.06	171.79	165.06	
C ₂	151.17	162.52	154.44	162.11	153.96	162.11	153.95	
C ₆	149.85	158.01	151.19	157.62	150.25	157.62	150.24	
C ₅	105.17	108.39	111.30	107.20	109.78	107.20	109.78	
C ₈	62.75	63.325	66.606	64.228	67.097	64.219	67.085	
C ₇	24.31	26.883	26.273	27.858	27.185	27.847	27.171	
C ₁₁	21.13	26.538	20.908	26.742	20.912	26.723	20.889	
C ₉	16.45	20.951	16.497	22.037	17.239	22.018	17.217	

(2c) molekülü için ^{13}C NMR ve ^1H NMR kimyasal kayma değerlerine ait HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanan teorik veriler ve deneysel verileri karşılaştırmak için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları (R^2) elde edildi. Bu katsayılar Şekil 4.25 da verilmektedir.



Şekil 4.25. a) (2c) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.



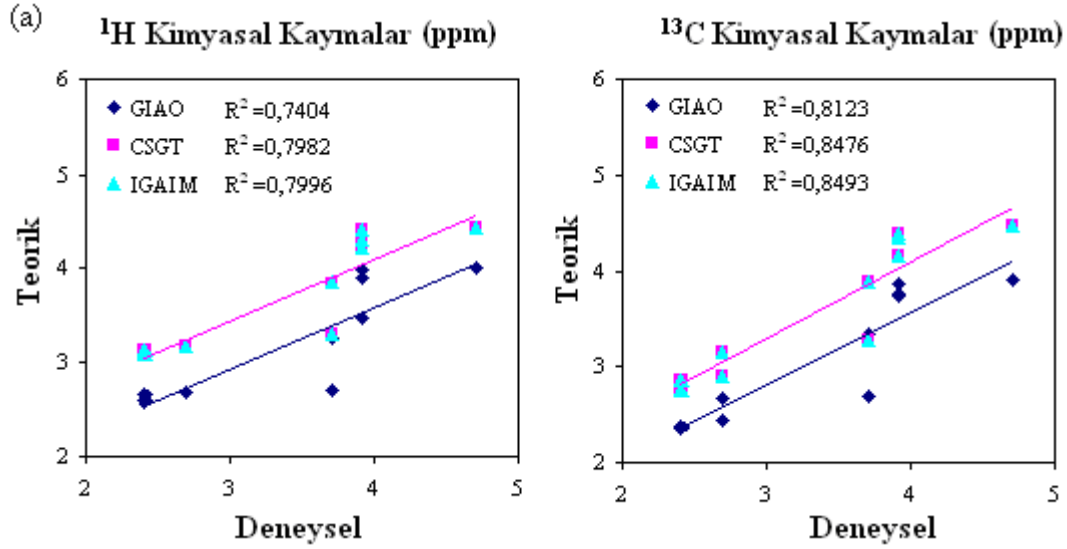
Şekil 4.25. b) (2c) molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.

(2d) molekülünün ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu yapılarda, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri $\sim 6.38 - 3.77$ ppm ve $\sim 184.55 - 96.955$ ppm aralığında, Bu sonuçlar deneysel olarak $\sim 6.47 - 4.01$ ppm ve $\sim 173.71 - 96.15$ ppm aralığında gözlenmiştir [87]. Bu deneysel ve teorik sonuçlar oldukça uyumludur ve bu sonuçlar ve diğer tüm sonuçlar Tablo 4.14 de listelenmektedir.

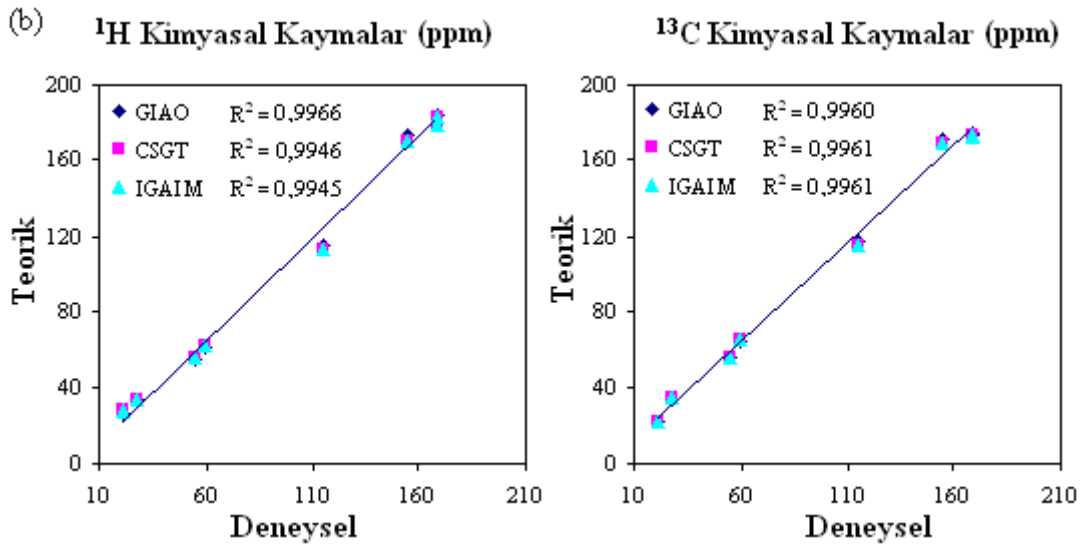
Tablo 4.14. (2d) molekülünün deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) temel seti ile) ^{13}C ve ^1H isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre, tüm değerler ppm olarak verildi).

	Deneysel		Teorik					
			GIAO Method		CSGT Method		IGAIM Method	
			HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
^1H								
H ₂	4.71		4.005	3.912	4.430	4.469	4.430	4.475
H _{10A}	3.92		3.980	3.866	4.407	4.382	4.407	4.382
H _{10B}	3.92		3.889	3.758	4.304	4.349	4.303	4.349
H _{10C}	3.92		3.470	3.739	4.203	4.157	4.210	4.156
H _{8A}	3.71		3.246	3.338	3.833	3.881	3.839	3.887
H _{8B}	3.71		2.687	2.683	3.288	3.263	3.294	3.269
H _{7A}	2.69		2.659	2.656	3.155	3.147	3.161	3.152
H _{7B}	2.69		2.657	2.434	3.149	2.893	3.151	2.894
H _{9A}	2.41		2.638	2.390	3.108	2.848	3.111	2.851
H _{9B}	2.41		2.573	2.361	3.065	2.733	3.066	2.734
H _{9C}	2.41		0.124	0.129	1.102	1.010	1.095	1.004
^{13}C								
C ₄	168.66		183.98	174.46	182.69	173.19	182.69	173.20
C ₆	168.05		179.93	173.54	178.63	172.21	178.63	172.21
C ₂	155.33		173.17	171.34	170.41	168.83	170.43	168.84
C ₅	115.64		115.25	117.71	113.51	115.68	113.51	115.68
C ₈	59.03		61.003	64.639	62.146	65.464	62.141	65.455
C ₁₀	54.74		54.936	55.391	55.883	55.608	55.864	55.586
C ₇	28.26		32.757	33.639	33.510	34.149	33.502	34.138
C ₉	21.18		27.188	22.734	27.749	22.941	27.731	22.920

(2d) molekülü için ^{13}C NMR ve ^1H NMR kimyasal kayma değerlerine ait HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanan teorik veriler ve deneysel verileri karşılaştırmak için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları (R^2) elde edildi. Bu katsayılar Şekil 4.26 de verilmektedir.



Şekil 4.26. a) (2d) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.



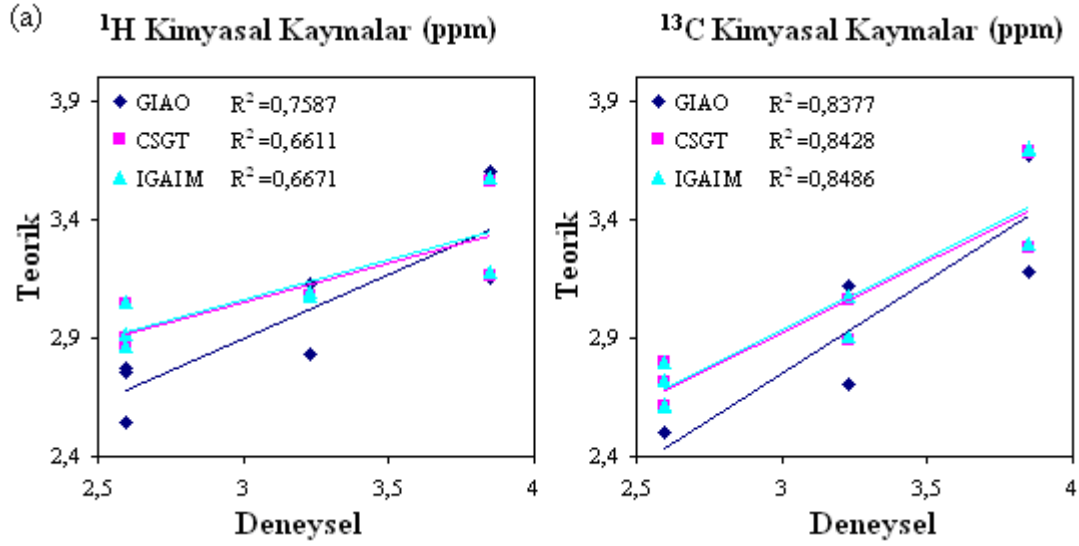
Şekil 4.26. b) (2d) molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.

(2e) molekülünün ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu yapılarda, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri $\sim 3.68 - 2.50$ ppm ve $\sim 185.73 - 23.79$ ppm aralığında, Bu sonuçlar deneysel olarak $\sim 3.60 - 2.60$ ppm ve $\sim 185.73 - 96.15$ ppm aralığında gözlenmiştir [87]. Bu deneysel ve teorik sonuçlar oldukça uyumludur ve bu sonuçlar ve diğer tüm sonuçlar Tablo 4.15 de listelenmektedir.

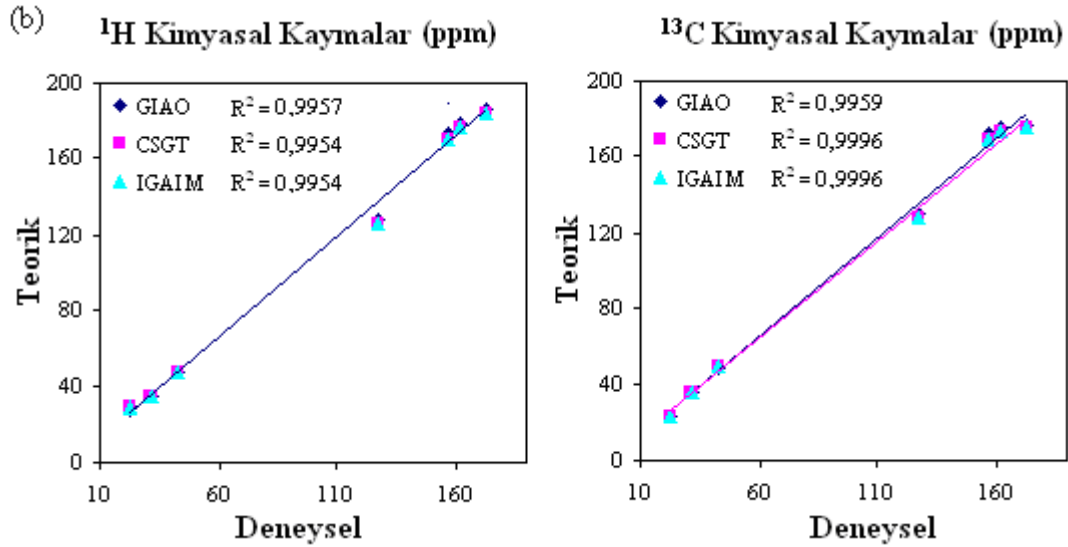
Tablo 4.15. (2e) molekülünün deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) temel seti ile) ^{13}C ve ^1H isotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre, tüm değerler ppm olarak verildi).

	Deneysel		Teorik					
		GIAO Method		CSGT Method		IGAIM Method		
		HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	
^1H								
H _{8A}	3.85	3.603	3.673	3.564	3.681	3.582	3.698	
H _{8B}	3.85	3.149	3.182	3.158	3.282	3.178	3.300	
H _{7A}	3.23	3.125	3.115	3.073	3.059	3.089	3.074	
H _{7B}	3.23	2.831	2.700	3.070	2.887	3.076	2.902	
H _{9A}	2.60	2.764	2.499	3.042	2.791	3.048	2.797	
H _{9B}	2.60	2.749	2.499	2.899	2.709	2.916	2.714	
H _{9C}	2.60	2.548	2.340	2.853	2.609	2.862	2.618	
^{13}C								
C ₄	172.64	185.73	176.52	184.36	175.18	184.38	175.19	
C ₂	162.03	179.02	175.11	176.72	173.22	176.74	173.24	
C ₆	156.79	173.18	172.04	169.85	169.06	169.87	169.07	
C ₅	128.09	128.73	130.96	126.47	128.71	126.48	128.73	
C ₈	42.17	46.813	48.575	47.25	48.93	47.268	48.940	
C ₇	31.46	34.431	35.533	34.23	35.20	34.235	35.199	
C ₉	23.02	27.979	23.925	28.42	23.80	28.408	23.786	

(2e) molekülü için ^{13}C NMR ve ^1H NMR kimyasal kayma değerlerine ait HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanan teorik veriler ve deneysel verileri karşılaştırmak için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları (R^2) elde edildi. Bu katsayılar Şekil 4.27 de verilmektedir.



Şekil 4.27. a) (2e) molekülünün deneysel ve teorik (HF/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.



Şekil 4.27. b) (2e) molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile) ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarının korelasyon grafikleri.

4.2.4. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksipirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin natural bağ orbital (NBO) analizi

Özellikle hidrojen-bağı kompleksleri için önemli olan hiperkonjugatif etkileşimlerin de bu analiz aracılığıyla belirlenmesi mümkündür. Çalışılan moleküllerdeki moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerinde NBO analizi yapılarak moleküllerdeki bağların özellikleri üzerinde ne gibi etkiler yaptığı ve gerçekleşen hiperkonjugatif etkileşimler incelendi.

HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları ile optimize olmuş yapılarda bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri ile ilgili atomlar üzerinde s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler Tablo 4.16 da karşılaştırıldı. Oluşan bağların karakteri atomik orbitaller cinsinden verilmektedir. Bu arada atomlar üzerinde bağ yapmak üzere oluşan hibritleşmeler de elde edilmektedir. Buradaki pi bağları 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 H atomunun sadece s orbitali katkıda bulunmaktadır. Optimize olmuş yapılarda NBO verici-alıcı etkileşimleri Tablo 4.17 de verildi.

Tablo 4.16. (2a) ve (2b) molekülleri için optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

			(2a)										(2b)											
			HF/6-311++G(d,p)					B3LYP/6-311++G(d,p)					HF/6-311++G(d,p)					B3LYP/6-311++G(d,p)						
			%	%s	%p	%d	H.O	%	%s	%p	%d	H.O	%	%s	%p	%d	H.O	%	%s	%p	%d	H.O		
N ₁ =C ₂	σ	N	59.83	36.08	63.78	0.14	sp ^{1.77}	59.69	35.36	64.55	0.09	sp ^{1.83}												
		C	40.17	36.39	63.47	0.14	sp ^{1.74}	40.31	36.35	63.57	0.08	sp ^{1.75}												
N ₁ -C ₂	π	N	74.02	0.00	99.84	0.16	p	68.99	0.00	99.89	0.11	p												
		C	25.98	0.00	99.61	0.39	p	31.01	0.00	99.79	0.21	p												
N ₁ -C ₆	σ	N											63.25	34.19	65.72	0.09	sp ^{1.92}	62.75	34.00	65.95	0.05	sp ^{1.94}		
		C											36.75	31.76	68.03	0.21	sp ^{2.14}	37.25	31.64	68.25	0.11	sp ^{2.16}		
N ₁ -H ₂	σ	N	59.54	36.99	62.88	0.12	sp ^{1.70}	59.43	35.92	64.01	0.07	sp ^{1.78}	61.61	37.01	62.92	0.07	sp ^{1.70}	61.21	37.29	62.66	0.04	sp ^{1.68}		
		C	40.46	29.35	70.49	0.16	sp ^{2.40}	40.57	28.65	71.26	0.09	sp ^{2.49}	38.39	27.35	72.48	0.18	sp ^{2.65}	38.79	27.23	72.68	0.10	sp ^{2.67}		
N ₃ -C ₂	σ	N											27.51	99.89	0.11	s	27.45	99.92	0.08	s				
		C	59.91	35.42	64.26	0.32	sp ^{1.81}	59.32	34.47	65.44	0.09	sp ^{1.90}	62.74	35.55	64.36	0.09	sp ^{1.81}	62.12	35.72	64.23	0.05	sp ^{1.80}		
N ₃ =C ₄	σ	N	40.09	36.31	63.62	0.07	sp ^{1.75}	40.68	36.74	63.18	0.09	sp ^{1.72}	37.26	32.14	67.66	0.20	sp ^{2.10}	37.88	32.38	67.52	0.11	sp ^{2.09}		
		C	59.77	36.81	62.88	0.31	sp ^{1.71}	59.21	35.53	64.39	0.09	sp ^{1.81}												
N ₃ -C ₄	π	N	40.23	33.26	66.67	0.07	sp ²	40.79	33.22	66.69	0.09	sp ^{2.01}												
		C	74.14	0.00	99.73	0.27	p	68.42	0.00	99.86	0.14	p												
N ₃ -H ₄	σ	N	25.86	0.00	99.70	0.30	p	31.58	0.00	99.77	0.23	p												
		C											63.98	36.63	63.30	0.08	sp ^{1.73}	63.36	36.66	63.30	0.04	sp ^{1.73}		
O ₁ -C ₂	σ	N											36.02	28.67	71.12	0.21	sp ^{2.48}	36.64	28.19	71.69	0.12	sp ^{2.54}		
		C											71.43	27.72	72.21	0.07	sp ^{2.60}	71.55	27.53	72.42	0.04	sp ^{2.63}		
O ₁ =C ₂	σ	N											28.57	99.90	0.10	s	28.45	99.93	0.07	s				
		O	67.89	35.65	64.23	0.12	sp ^{1.80}	67.34	33.67	66.25	0.08	sp ^{1.97}												
O ₁ -C ₇	σ	C	32.11	27.00	72.62	0.37	sp ^{2.69}	32.66	26.67	73.10	0.23	sp ^{2.74}												
		O											64.03	42.16	57.68	0.16	sp ^{1.37}	63.51	39.30	60.58	0.12	sp ^{1.54}		
O ₂ -C ₄	π	N											35.97	35.85	63.94	0.21	sp ^{1.78}	36.49	35.79	64.07	0.13	sp ^{1.79}		
		C											75.35	0.00	99.83	0.17	p	71.30	0.00	99.88	0.12	p		
O ₂ -C ₄	σ	N											24.65	0.00	98.99	1.01	p	28.70	0.00	99.49	0.51	p		
		O	70.40	30.98	68.93	0.09	sp ^{2.22}	69.31	28.58	71.36	0.06	sp ^{2.50}												
O ₂ -C ₄	σ	C	29.60	21.36	78.14	0.50	sp ^{3.66}	30.69	20.98	78.72	0.30	sp ^{3.75}												
		O	68.06	36.69	63.19	0.11	sp ^{1.72}	67.52	34.75	65.18	0.08	sp ^{1.88}												
O ₂ -C ₄	σ	C	31.94	26.34	73.31	0.36	sp ^{2.78}	32.48	25.91	73.86	0.22	sp ^{2.85}												

Tablo 4.16. devamı

O ₂ =C ₄	σ	O									64.54	43.59	56.25	0.17	sp ^{1.29}	63.89	40.32	59.56	0.13	sp ^{1.48}		
		C									35.46	34.18	65.61	0.21	sp ^{1.92}	36.11	33.82	66.04	0.15	sp ^{1.95}		
O ₃ -H ₃	π	O									72.97	0.00	99.83	0.17	p	69.41	0.00	99.88	0.12	p		
		C									27.03	0.00	99.13	0.87	p	30.59	0.00	99.57	0.43	p		
O ₃ -C ₁₀	O	78.10	26.73	73.15	0.11	sp ^{2.74}	78.92	25.48	74.45	0.08	sp ^{2.92}	75.30	23.38	76.50	0.12	sp ^{3.27}	75.48	21.97	77.94	0.09	sp ^{3.55}	
	H	21.90	99.70	0.30		s	21.08	99.74	0.26		s	24.70	99.81	0.19		s	24.52	99.86	0.14		s	
F ₂ -C ₁₁	O	66.36	35.07	64.82	0.11	sp ^{1.85}	65.93	33.38	66.54	0.08	sp ^{1.99}	67.00	35.85	64.05	0.10	sp ^{1.79}	66.74	34.34	65.59	0.07	sp ^{1.91}	
	C	33.64	26.70	72.98	0.32	sp ^{2.73}	34.07	26.74	73.05	0.22	sp ^{2.73}	33.00	25.67	73.99	0.34	sp ^{2.88}	33.26	25.52	74.25	0.23	sp ^{2.91}	
F ₁ -C ₁₁	F	72.96	30.51	69.39	0.10	sp ^{2.27}	72.17	27.47	72.46	79.29	sp ^{2.64}	72.59	30.74	69.16	0.11	sp ^{2.25}	71.83	27.92	72.01	0.07	sp ^{2.58}	
	C	27.04	20.68	78.67	0.64	sp ^{3.80}	27.83	20.26	79.29	0.45	sp ^{3.91}	27.41	21.30	78.08	0.62	sp ^{3.67}	28.17	21.02	78.54	0.44	sp ^{3.74}	
F ₅ -C ₁₂	F	72.64	30.07	69.83	0.10	sp ^{2.32}	71.87	27.00	72.93	0.07	sp ^{2.70}	73.17	30.05	69.86	0.10	sp ^{2.33}	72.34	26.58	73.34	0.07	sp ^{2.76}	
	C	27.36	20.87	78.49	0.64	sp ^{3.76}	28.13	20.42	79.11	0.46	sp ^{3.87}	26.83	20.13	79.21	0.66	sp ^{3.93}	27.66	19.51	80.11	0.38	sp ^{4.11}	
F ₄ -C ₁₂	F	72.82	29.30	70.58	0.12	sp ^{2.41}	72.03	26.42	73.49	0.09	sp ^{2.78}	72.57	29.41	70.52	0.08	sp ^{2.40}	71.81	26.61	73.29	0.10	sp ^{2.75}	
	C	27.18	22.81	76.49	0.70	sp ^{3.35}	27.97	22.56	77.02	0.42	sp ^{3.41}	27.43	23.15	76.13	0.73	sp ^{3.29}	28.1	22.92	76.67	0.41	sp ^{3.34}	
F ₃ -C ₁₂	F	72.63	29.26	70.62	0.12	sp ^{2.41}	71.88	26.52	73.39	0.09	sp ^{2.77}	72.41	29.36	70.56	0.08	sp ^{2.40}	71.68	26.68	73.22	0.10	sp ^{2.74}	
	C	27.37	22.88	76.43	0.69	sp ^{3.34}	28.12	22.69	76.90	0.41	sp ^{3.39}	27.59	23.23	76.06	0.71	sp ^{3.27}	28.32	23.09	76.51	0.40	sp ^{3.31}	
C ₄ -C ₅	F	72.48	29.52	70.36	0.12	sp ^{2.38}	71.77	26.81	73.09	0.10	sp ^{2.73}	72.68	29.31	70.61	0.07	sp ^{2.41}	71.93	26.40	73.51	0.09	sp ^{2.78}	
	C	27.52	23.31	76.01	0.68	sp ^{3.26}	28.23	23.12	76.48	0.40	sp ^{3.31}	27.32	22.97	76.29	0.73	sp ^{3.32}	28.07	22.67	76.92	0.41	sp ^{3.39}	
C ₅ -H ₅	C ₄	50.20	40.13	59.84	0.03	sp ^{1.49}	50.30	40.61	59.36	0.03	sp ^{1.46}	48.92	36.89	63.07	0.04	sp ^{1.71}	49.19	37.77	62.19	0.04	sp ^{1.65}	
	C ₅	49.80	32.79	66.98	0.23	sp ^{2.04}	49.70	33.22	66.73	0.06	sp ^{2.01}	51.08	31.22	68.55	0.23	sp ^{2.20}	50.81	32.10	67.84	0.06	sp ^{2.11}	
C ₅ =C ₆	C	61.13	31.56	68.30	0.14	sp ^{2.16}	61.65	31.42	68.55	0.03	sp ^{2.168}	61.03	31.27	68.58	0.15	sp ^{2.19}	61.51	31.10	68.87	0.03	sp ^{2.21}	
	H	38.87	99.98	0.02		s	38.35	99.96	0.04		s	38.97	99.98	0.02		s	38.49	99.96	0.04		s	
C ₆ -C ₉	σ	C ₅	49.79	35.48	64.32	0.20	sp ^{1.81}	49.48	35.33	64.62	0.04	sp ^{1.83}	48.59	37.34	62.43	0.22	sp ^{1.67}	48.32	36.79	63.16	0.05	sp ^{1.72}
		C ₆	50.21	37.55	62.41	0.04	sp ^{1.66}	50.52	37.21	62.75	0.04	sp ^{1.69}	51.41	39.33	60.64	0.03	sp ^{1.54}	51.68	38.56	61.40	0.03	sp ^{1.59}
C ₇ -H ₇	π	C ₅	64.08	0.00	99.86	0.14	p	57.88	0.00	99.94	0.06	p	57.84	0.00	99.82	0.18	p	54.48	0.00	99.93	0.07	p
		C ₆	35.92	0.00	99.90	0.10	p	42.12	0.00	99.95	0.05	p	42.16	0.00	99.88	0.12	p	45.52	0.00	99.94	0.06	p
C ₈ -H ₈	C ₆	50.71	33.03	66.94	0.04	sp ^{2.03}	50.97	34.08	65.89	0.03	sp ^{1.93}	50.54	33.27	66.69	0.04	sp ^{2.00}	50.59	34.15	65.82	0.03	sp ^{1.93}	
	C ₉	49.29	33.49	66.29	0.22	sp ^{1.98}	49.03	34.23	65.72	0.05	sp ^{1.92}	49.46	33.64	66.18	0.18	sp ^{1.97}	49.41	34.54	65.42	0.04	sp ^{1.89}	
C ₉ -H ₉	C	58.27	25.68	74.19	0.13	sp ^{2.89}	59.69	25.81	74.13	0.06	sp ^{2.87}											
	H	41.73	99.92	0.08		s	40.31	99.95	0.05		s											
C ₉ -H ₉	C	58.13	26.60	73.26	0.13	sp ^{2.75}	59.60	26.74	73.19	0.07	sp ^{2.74}											
	H	41.87	99.92	0.08		s	40.40	99.96	0.04		s											
C ₉ -H ₉	C	60.97	29.48	70.34	0.17	sp ^{2.39}	61.79	29.64	70.32	0.04	sp ^{2.37}	61.16	28.34	71.48	0.18	sp ^{2.52}	61.87	28.30	71.66	0.04	sp ^{2.53}	
	H	39.03	99.98	0.02		s	38.21	99.96	0.04		s	38.84	99.98	0.02		s	38.13	99.95	0.05		s	

Tablo 4.16. devamı

C ₉ =C ₁₀	σ	C ₉	49.76	36.80	62.97	0.23	sp ^{1.71}	49.64	36.08	63.87	0.05	sp ^{1.77}	49.86	37.91	61.90	0.20	sp ^{1.63}	49.74	37.20	62.76	0.04	sp ^{1.69}
		C ₁₀	50.24	44.25	55.73	0.02	sp ^{1.26}	50.36	43.66	56.31	0.03	sp ^{1.29}	50.14	43.96	56.02	0.02	sp ^{1.27}	50.26	43.54	56.43	0.03	sp ^{1.30}
C ₁₁ -C ₁₂	π	C ₉	57.11	0.00	99.83	0.17	p	54.94	0.00	99.94	0.06	p	51.32	0.02	99.77	0.21	p	50.17	0.02	99.92	0.07	p
		C ₁₀	48.82	0.00	99.87	0.13	p	45.06	0.00	99.92	0.07	p	48.68	0.00	99.89	0.10	p	49.83	0.00	99.94	0.06	p
	C ₁₁	50.15	26.04	73.75	0.22	sp ^{2.83}	50.08	26.19	73.72	0.10	sp ^{2.82}	50.49	26.34	73.55	0.11	sp ^{2.79}	50.43	26.52	73.38	0.10	sp ^{2.77}	
	C ₁₂	49.85	30.91	68.90	0.18	sp ^{2.23}	49.92	31.57	68.36	0.07	sp ^{2.16}	49.51	30.57	69.10	0.32	sp ^{2.26}	49.57	31.23	68.70	0.07	sp ^{2.20}	

Tablo 4.17. (2a) ve (2b) molekülleri için NBO (Natural Bağ Orbital) verici-alıcı etkileşimleri.

Verici (i)	Elektron sayısı		Alıcı (j)	Elektron sayısı		(2a)						(2b)					
	(2a)	(2b)		(2a)	(2b)	E(2) (kcal/mol)		E(j)-E(i) (a.u.)		F(i,j) (a.u.)		E(2) (kcal/mol)		E(j)-E(i) (a.u.)		F(i,j) (a.u.)	
						HF	B3LYP	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
σ (N ₁ -C ₂)	1.984	1.986	σ* (N ₁ -C ₆)	0.019	0.033	2.04	1.29	1.94	1.36	0.056	0.037	2.39	1.70	1.80	1.26	0.059	0.041
σ (N ₁ -C ₂)		1.986	σ* (N ₃ -H ₄)		0.014							2.11	1.84	1.76	1.22	0.054	0.042
σ (N ₁ -C ₂)	1.984	1.986	σ* (O ₁ -C ₂)	0.043	0.010	0.87	0.51	1.83	1.24	0.036	0.023	1.81	1.08	2.06	1.44	0.055	0.035
σ (N ₁ -C ₂)	1.984	1.986	σ** (C ₆ -C ₉)	0.022	0.022	3.42	2.73	1.85	1.34	0.071	0.054	2.84	2.45	1.79	1.28	0.064	0.050
π (N ₁ -C ₂)	1.765		π* (N ₃ -C ₄)	0.400		8.48	5.79	0.56	0.31	0.064	0.040						
π (N ₁ -C ₂)	1.765		π* (C ₅ -C ₆)	0.299		66.07	28.53	0.60	0.34	0.180	0.091						
σ (N ₁ -C ₆)	1.982	1.985	σ* (N ₁ -C ₂)	0.032	0.082	2.09	1.31	1.94	1.36	0.057	0.038	1.45	0.90	1.80	1.25	0.046	0.031
σ (N ₁ -C ₆)		1.985	σ* (N ₁ -H ₂)		0.020							1.27	0.74	1.78	1.24	0.042	0.027
σ (N ₁ -C ₆)	1.982	1.985	σ* (O ₁ -C ₂)	0.043	0.010	4.15	3.51	1.80	1.21	0.078	0.059	2.21	2.07	2.06	1.46	0.060	0.049
σ (N ₁ -C ₆)	1.982	1.985	σ* (C ₅ -H ₅)	0.010	0.009	1.90	1.51	1.80	1.27	0.052	0.039	2.18	1.67	1.79	1.28	0.056	0.041
σ (N ₁ -C ₆)	1.982	1.985	σ* (C ₅ -C ₆)	0.024	0.017	2.93	2.08	1.95	1.39	0.068	0.048	3.01	2.13	2.00	1.44	0.069	0.050
σ (N ₁ -H ₂)		1.984	σ* (N ₁ -C ₆)		0.033							1.10	0.63	1.62	1.11	0.038	0.024
σ (N ₁ -H ₂)		1.984	σ* (C ₅ -C ₆)		0.017							3.76	3.31	1.81	1.28	0.074	0.058
σ (O ₁ -C ₂)	1.992	1.992	σ* (N ₁ -C ₆)	0.019	0.033	2.65	2.24	2.05	1.43	0.031	0.066	1.91	1.55	2.13	1.50	0.057	0.043
π (O ₁ -C ₂)		1.992	σ* (O ₁ -C ₂)		0.010							1.37	2.13	0.73	0.38	0.030	0.028
σ (O ₂ -C ₄)	1.993	1.994	σ* (C ₄ -C ₅)	0.027	0.053	0.91	0.62	2.07	1.49	0.039	0.027	2.74	2.19	2.13	1.52	0.069	0.052
σ (O ₃ -H ₃)	1.986	1.985	σ* (C ₁₀ -C ₁₁)	0.046	0.059	5.41	2.00	1.62	2.81	0.084	0.067	0.74	0.69	1.60	1.10	0.031	0.025
σ (O ₃ -C ₁₀)	1.993	1.992	σ* (F ₂ -C ₁₁)	0.041	0.062	0.95	1.03	1.77	1.16	0.037	0.031	0.77	0.83	1.76	1.16	0.033	0.028
σ (F ₂ -C ₁₁)	1.995	1.993	σ* (O ₃ -C ₁₀)	0.018	0.028	1.64	1.65	2.05	1.41	0.052	0.043	1.71	1.64	2.01	1.37	0.053	0.043
σ (F ₂ -C ₁₁)	1.995	1.993	σ* (F ₃ -C ₁₂)	0.061	0.092	0.98	1.17	1.92	1.23	0.039	0.035	0.85	0.91	1.93	1.26	0.037	0.031

Tablo 4.17. devamı

σ (F ₁ -C ₁₁)	1.995	1.992	π^* (C ₉ -C ₁₀)	0.148	0.189	1.06	0.71	1.56	1.62	0.038	0.030	1.13	0.52	2.29	1.03	0.046	0.022
σ (C ₅ -H ₅)	1.987	1.977	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.025	0.091	5.39	4.94	1.55	1.05	0.082	0.064	3.46	3.29	1.42	0.93	0.063	0.050
σ (C ₄ -C ₅)	1.976	1.978	σ^* (O ₂ -C ₄)	0.035	0.010	0.91	0.98	1.41	1.11	0.032	0.030	2.84	1.82	1.87	1.30	0.065	0.044
σ (C ₄ -C ₅)	1.976		σ^* (N ₃ -C ₄)	0.025		3.55	2.57	1.79	1.25	0.071	0.051						
σ (C ₄ -C ₅)	1.976		σ^* (O ₂ -C ₈)	0.010		4.84	3.63	1.51	0.99	0.077	0.054						
σ (C ₄ -C ₅)	1.976		σ^* (C ₅ -H ₅)	0.009		1.92	1.17	1.66	1.17	0.051	0.033						
σ (C ₅ -C ₆)	1.699		σ^* (O ₂ -C ₄)	0.035		4.09	3.77	1.66	1.10	0.074	0.058						
π (C ₅ -C ₆)		1.802	π^* (O ₂ -C ₄)		0.305							32.09	22.60	0.61	0.31	0.127	0.077
π (C ₅ -C ₆)	1.699	1.802	π^* (C ₅ -C ₆)	0.300	0.249	2.42	1.86	0.51	0.28	0.031	0.021	1.30	1.54	0.58	0.31	0.025	0.020
π (C ₅ -C ₆)	1.699		π^* (N ₁ -C ₂)	0.378		12.91	9.70	0.48	0.25	0.071	0.045						
σ (C ₇ -H ₇)	1.993		σ^* (O ₁ -C ₂)	0.043		3.90	3.04	1.42	0.91	0.067	0.048						
σ (C ₈ -H ₈)	1.995		σ^* (O ₂ -C ₈)	0.010		0.67	0.54	1.28	0.80	0.026	0.018						
σ (C ₉ -H ₉)	1.974	1.963	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.019	0.033	5.02	4.56	1.52	1.02	0.078	0.061	6.15	5.56	1.45	0.98	0.084	0.066
σ (C ₉ -H ₉)	1.974	1.963	σ^* (O ₃ -C ₁₀)	0.018	0.028	10.00	7.80	1.40	0.92	0.106	0.076	11.30	9.43	1.34	0.85	0.110	0.080
π (C ₉ -C ₁₀)	1.899	1.887	σ^* (F ₂ -C ₁₁)	0.048	0.079	5.30	4.78	0.93	0.50	0.064	0.045	4.27	3.34	0.92	0.48	0.056	0.036
π (C ₉ -C ₁₀)	1.899		π^* (C ₉ -C ₁₀)	0.148		1.27	2.09	0.60	0.31	0.025	0.023						
σ (C ₂₇ -C ₂₈)	1.982		σ^* (O ₃ -H ₃)	0.030		2.75	1.51	1.64	1.10	0.060	0.037						
σ (C ₁₁ -C ₁₂)	1.987	1.983	σ^* (F ₂ -C ₁₁)	0.048	0.079	0.65	0.52	1.45	0.90	0.028	0.020	0.77	0.56	1.43	0.88	0.030	0.020
σ (C ₁₁ -C ₁₂)	1.987	1.983	π^* (C ₉ -C ₁₀)	0.148	0.019	1.89	1.56	1.12	0.71	0.043	0.032	2.10	0.67	1.13	1.33	0.045	0.027
σ (C ₁₁ -C ₁₂)		1.981	σ^* (F ₄ -C ₁₂)		0.087							1.27	1.27	1.47	0.93	0.039	0.031
LP1 (N ₁)		1.654	π^* (O ₁ -C ₂)		0.351							74.26	53.52	0.60	0.29	0.188	0.110
LP1 (N ₁)	1.909		σ^* (N ₃ -C ₂)	0.035		14.83	11.21	1.36	0.88	0.128	0.091						
LP1 (O ₁)	1.961	1.843	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.039	0.082	2.80	1.65	1.61	1.08	0.060	0.038	1.92	25.86	1.64	0.66	0.051	0.119
LP2 (O ₁)	1.850		π^* (N ₁ -C ₂)	0.378		61.00	42.55	0.63	0.31	0.187	0.109						
LP2(F ₂)	1.97		π^* (C ₉ -C ₁₀)	0.148		0.89	0.66	0.88	0.46	0.026	0.016						
LP2(F ₂)		1.965	σ^* (C ₁₀ -C ₁₁)		0.059							5.86	4.07	1.27	0.78	0.078	0.051
LP3(F ₃)	1.951		σ^* (C ₉ -H ₉)	0.008		29.61	15.80	3.28	2.45	0.281	0.178						
LP3(F ₃)		1.938	σ^* (F ₅ -C ₁₂)		0.089							14.96	11.52	1.24	0.67	0.122	0.079
π^* (N ₁ -C ₂)	0.378		π^* (C ₅ -C ₆)	0.299		130.55	71.77	0.04	0.03	0.104	0.070						
π^* (C ₁₀ -C ₁₁)	0.226	0.189	σ^* (F ₁ -C ₁₁)	0.072	0.079	1.71	2.56	0.33	0.19	0.067	0.051	0.94	1.37	0.30	0.16	0.051	0.036
π^* (C ₁₀ -C ₁₁)	0.226	0.189	σ^* (C ₁₁ -C ₁₂)	0.010	0.103	1.33	1.56	0.31	0.24	0.054	0.042	1.59	1.97	0.29	0.21	0.060	0.048

ED=elektron yoğunluğu.

^a E(2) Hiperkonjugatif etkileşim enerjisi (kararlılık enerjisi).^b verici ve alıcı i ve j NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı.^c F(i, j), i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matrix elamanıdır.

HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları ile optimize olmuş yapılarda bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri ile ilgili atomlar üzerinde s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler Tablo 4.18 da karşılaştırılmıştır. Optimize olmuş yapılarda NBO verici-alıcı etkileşimleri Tablo 4.19 de verildi.

Tablo 4.18a. (2c) molekülünün optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

			HF/6-311++G(d,p)				B3LYP/6-311++G(d,p)					
			%	%s	%p	%d	H.O	%	%s	%p	%d	H.O
N ₁ -H ₁	σ	N	70.85	27.36	72.57	0.07	sp ^{2.65}	71.06	27.12	72.83	0.04	sp ^{2.69}
		H	29.15	99.90	0.10		s	28.94	99.94	0.06		s
N ₁ -C ₂	σ	N	63.20	34.51	65.40	0.09	sp ^{1.90}	62.73	34.27	65.68	0.05	sp ^{1.92}
		C	36.80	31.74	68.05	0.21	sp ^{2.14}	37.27	31.59	68.29	0.11	sp ^{2.16}
N ₁ -C ₆	σ	N	62.72	38.03	61.90	0.07	sp ^{1.63}	62.23	38.53	61.43	0.04	sp ^{1.59}
		C	37.28	26.25	73.55	0.20	sp ^{2.80}	37.77	26.32	73.56	0.12	sp ^{2.79}
N ₃ -H ₃	σ	N	71.37	27.60	72.33	0.07	sp ^{2.62}	71.51	27.40	72.56	0.04	sp ^{2.65}
		H	28.63	99.90	0.10		s	28.49	99.93	0.07		s
N ₃ -C ₂	σ	N	62.75	35.55	64.36	0.09	sp ^{1.81}	62.16	35.69	64.26	0.05	sp ^{1.80}
		C	37.25	32.10	67.69	0.20	sp ^{2.11}	37.84	32.36	67.53	0.11	sp ^{2.09}
N ₃ -C ₄	σ	N	63.92	36.75	63.18	0.08	sp ^{1.72}	63.28	36.82	63.13	0.04	sp ^{1.71}
		C	36.08	28.75	71.03	0.22	sp ^{2.47}	36.72	28.36	71.52	0.12	sp ^{2.52}
O ₁ =C ₂	σ	O ₁	64.04	41.66	58.18	0.16	sp ^{1.40}	63.44	39.16	60.71	0.12	sp ^{1.55}
		C ₂	35.96	35.61	64.18	0.21	sp ^{1.80}	36.56	35.84	64.02	0.14	sp ^{1.79}
	π	O ₁	75.53	0.34	99.49	0.16	p	71.55	0.02	99.86	0.12	p
		C ₂	24.47	0.29	98.70	1.01	p	28.45	0.01	99.47	0.52	p
σ	O ₂	64.72	43.72	56.12	0.16	sp ^{1.28}	64.05	40.46	59.41	0.12	sp ^{1.47}	
	C ₄	35.28	33.34	66.44	0.23	sp ^{1.99}	35.95	33.02	66.83	0.15	sp ^{2.02}	
O ₂ =C ₄	π	O ₂	73.67	0.00	99.83	0.17	p	64.05	40.46	59.41	0.12	p
		C ₄	26.33	0.00	99.10	0.90	p	35.95	33.02	66.83	0.15	p
O ₃ -C ₈	σ	O	70.65	31.92	68.00	0.08	sp ^{2.13}	69.50	29.20	70.75	0.05	sp ^{2.42}
		C	29.35	19.92	79.60	0.48	sp ^{4.00}	30.50	19.47	80.24	0.30	sp ^{4.12}
O ₃ -C ₁₀	σ	O	69.59	34.30	65.58	0.12	sp ^{1.91}	68.95	32.29	67.63	0.08	sp ^{2.09}
		C	30.41	27.92	71.66	0.42	sp ^{2.57}	31.05	27.43	72.30	0.27	sp ^{2.64}
O ₄ =C ₁₀	σ	O ₁	65.83	43.96	55.88	0.16	sp ^{1.27}	65.31	41.30	58.57	0.13	sp ^{1.42}
		C ₂	34.17	34.33	65.43	0.24	sp ^{1.91}	34.69	34.11	65.73	0.16	sp ^{1.93}
	π	O ₁	74.02	0.01	99.82	0.17	p	70.59	0.02	99.86	0.12	p
		C ₂	25.98	0.01	99.01	0.98	p	29.41	0.01	99.47	0.52	p
C ₄ -C ₅	σ	C ₄	48.70	37.62	62.28	0.10	sp ^{1.66}	48.81	38.37	61.59	0.04	sp ^{1.61}
		C ₅	51.30	29.34	70.54	0.12	sp ^{2.40}	51.19	30.03	69.91	0.06	sp ^{2.33}
		C ₅	49.93	37.21	62.70	0.09	sp ^{1.69}	49.75	36.59	63.36	0.05	sp ^{1.73}
C ₅ =C ₆	σ	C ₅	50.07	40.56	59.37	0.07	sp ^{1.46}	50.25	40.07	59.90	0.03	sp ^{1.49}
		C ₆	59.55	0.00	99.87	0.13	p	56.39	0.00	99.93	0.06	p
		C ₆	40.45	0.00	99.77	0.23	p	43.61	0.00	99.91	0.08	p
C ₅ -C ₇	σ	C ₅	51.99	33.42	66.52	0.06	sp ^{1.99}	51.29	33.36	66.62	0.02	sp ^{2.00}
		C ₇	48.01	27.66	72.24	0.10	sp ^{2.61}	48.71	27.90	72.06	0.04	sp ^{2.58}
C ₆ -C ₉	σ	C ₆	51.96	33.09	66.88	0.03	sp ^{2.02}	51.60	33.52	66.45	0.03	sp ^{1.98}
		C ₉	48.04	28.75	71.04	0.20	sp ^{2.47}	48.40	28.84	71.11	0.05	sp ^{2.47}
C ₇ -C ₈	σ	C ₇	50.64	26.80	73.10	0.10	sp ^{2.73}	50.55	26.48	73.48	0.04	sp ^{2.77}
		C ₈	49.36	30.77	69.13	0.10	sp ^{2.25}	49.45	30.76	69.20	0.04	sp ^{2.25}

Tablo 4.18b. (2d) molekülünün optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

			HF/6-311++G(d,p)				H.O	B3LYP/6-311++G(d,p)				H.O
			%	%s	%p	%d		%	%s	%p	%d	
Cl ₁ -C ₂	σ	Cl	54.18	17.68	81.60	0.71	sp ^{4.61}	54.23	16.10	83.39	0.51	Sp ^{5.18}
		C	45.82	24.78	74.84	0.38	sp ^{3.02}	45.77	24.22	75.56	0.22	Sp ^{3.12}
N ₁ -C ₂	σ	N	59.79	37.37	62.30	0.33	sp ^{1.67}	59.39	35.94	63.86	0.21	Sp ^{1.78}
		C	40.21	38.16	61.77	0.07	sp ^{1.62}	40.61	38.36	61.60	0.04	sp ^{1.61}
N ₁ -C ₆	π	N	65.52	0.00	99.71	0.29	p	60.98	0.00	99.79	0.21	P
		C	34.48	0.00	99.82	0.18	p	39.02	0.00	99.92	0.08	P
N ₃ -C ₂	σ	N	59.82	36.07	63.64	0.29	sp ^{1.76}	59.31	35.15	64.67	0.18	sp ^{1.84}
		C	40.18	29.70	70.20	0.10	sp ^{2.36}	40.69	29.64	70.31	0.05	sp ^{2.37}
N ₃ -C ₄	σ	N	60.24	37.39	62.31	0.30	sp ^{1.67}	59.88	36.49	63.43	0.08	sp ^{1.74}
		C	39.76	36.99	62.93	0.08	sp ^{1.70}	40.12	37.35	62.56	0.09	sp ^{1.68}
O ₁ =C ₄	σ	N	59.64	35.80	63.87	0.33	sp ^{1.78}	59.09	34.54	65.37	0.09	sp ^{1.89}
		C	40.36	33.47	66.46	0.07	sp ^{1.99}	40.91	33.42	66.49	0.09	sp ^{1.99}
O ₁ -C ₁₀	σ	N	70.52	0.00	99.71	0.29	p	65.12	0.00	99.85	0.15	P
		C	29.48	0.00	99.75	0.25	p	34.88	0.00	99.82	0.18	P
O ₂ -H ₂	σ	O	68.15	36.52	63.36	0.11	sp ^{1.73}	67.67	34.68	65.25	0.07	sp ^{1.88}
		C	31.85	25.82	73.82	0.36	sp ^{2.86}	32.33	25.45	74.32	0.23	sp ^{2.92}
O ₂ -C ₈	σ	O	70.78	30.71	69.20	0.08	sp ^{2.25}	69.63	28.38	71.57	0.06	sp ^{2.52}
		C	29.22	21.05	78.47	0.49	sp ^{3.73}	30.37	20.72	78.98	0.30	sp ^{3.81}
C ₄ -C ₅	σ	O	72.87	22.19	77.69	0.12	sp ^{3.50}	72.99	20.44	79.46	0.09	sp ^{3.89}
		H	27.13	99.84	0.16		s	27.01	99.88	0.12		S
C ₅ =C ₆	σ	O	67.64	32.63	67.26	0.11	sp ^{2.06}	66.68	30.14	69.78	0.08	sp ^{2.32}
		C	32.36	22.25	77.38	0.37	sp ^{3.48}	33.32	22.04	77.76	0.20	sp ^{3.53}
C ₅ -C ₇	σ	C ₄	49.67	40.38	59.55	0.07	sp ^{1.47}	49.71	40.82	59.15	0.03	sp ^{1.45}
		C ₅	50.33	31.31	68.57	0.11	sp ^{2.19}	50.29	31.50	68.44	0.06	sp ^{2.17}
C ₆ -C ₉	σ	C ₅	51.23	35.28	64.63	0.09	sp ^{1.83}	51.06	34.98	64.98	0.04	sp ^{1.86}
		C ₆	48.77	37.93	61.98	0.08	sp ^{1.63}	48.94	37.67	62.29	0.04	sp ^{1.65}
C ₇ -C ₈	π	C ₅	61.41	0.00	99.89	0.10	p	56.75	0.00	99.94	0.05	P
		C ₆	38.59	0.00	99.83	0.17	p	43.25	0.00	99.93	0.07	P
C ₆ -C ₉	σ	C ₅	52.13	33.35	66.59	0.06	sp ^{2.00}	51.45	33.49	66.49	0.02	sp ^{1.99}
		C ₇	47.87	27.83	72.08	0.10	sp ^{2.59}	48.55	28.12	71.84	0.04	sp ^{2.55}
C ₇ -C ₈	σ	C ₆	51.48	32.18	67.78	0.04	sp ^{2.11}	51.14	32.53	67.44	0.03	sp ^{2.07}
		C ₉	48.52	29.06	70.73	0.20	sp ^{2.43}	48.86	29.19	70.76	0.05	sp ^{2.42}
C ₇ -C ₈	σ	C ₇	51.59	27.08	72.82	0.10	sp ^{2.73}	51.46	26.70	73.26	0.04	sp ^{2.77}
		C ₈	48.41	30.11	69.79	0.11	sp ^{2.25}	48.54	29.98	69.97	0.04	sp ^{2.25}

Tablo 4.18c. (2e) molekülünün optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri.

			HF/6-311++G(d,p)				B3LYP/6-311++G(d,p)					
			%	%s	%p	%d	H.O	%	%s	%p	%d	H.O
Cl ₁ -C ₂	σ	Cl	53.47	17.60	81.67	0.73	sp ^{4.64}	53.59	16.19	83.28	0.53	sp ^{5.15}
		C	46.53	25.46	74.17	0.37	sp ^{2.91}	46.41	24.97	74.81	0.23	sp ^{3.00}
Cl ₂ -C ₄	σ	Cl	53.86	18.24	81.06	0.69	sp ^{4.44}	54.02	16.68	82.83	0.50	sp ^{4.97}
		C	46.14	23.62	76.03	0.35	sp ^{3.22}	45.98	23.05	76.74	0.21	sp ^{3.33}
Cl ₃ -C ₈	σ	Cl	56.70	16.51	82.93	0.57	sp ^{5.02}	55.74	14.78	84.71	0.51	sp ^{5.73}
		C	43.30	19.04	80.49	0.47	sp ^{4.23}	44.26	18.32	81.51	0.18	sp ^{4.45}
N ₁ -C ₂	σ	N	59.84	36.56	63.12	0.32	sp ^{1.73}	59.43	35.42	64.38	0.20	sp ^{1.82}
		C	40.16	37.50	62.43	0.07	sp ^{1.66}	40.57	37.84	62.12	0.04	sp ^{1.64}
		N						60.26	0.00	99.79	0.21	P
N ₁ -C ₆	σ	N	59.86	37.27	62.44	0.29	sp ^{1.68}	59.34	35.9	63.87	0.18	sp ^{1.78}
		C	40.14	30.24	69.66	0.10	sp ^{2.30}	40.66	29.97	69.97	0.05	sp ^{2.33}
		N	67.16	0.00	99.70	0.30	p					
N ₃ -C ₂	σ	N	60.29	36.54	63.14	0.32	sp ^{1.73}	59.88	35.18	64.62	0.20	sp ^{1.84}
		C	39.71	36.95	62.97	0.08	sp ^{1.70}	40.12	37.11	62.85	0.04	sp ^{1.69}
		N	64.94	0.00	99.69	0.31	p					
N ₃ -C ₄	σ	N	59.65	37.29	62.40	0.31	sp ^{1.67}	59.32	36.47	63.33	0.19	sp ^{1.74}
		C	40.35	33.70	66.22	0.09	sp ^{1.97}	40.68	33.80	66.15	0.05	sp ^{1.96}
		N						59.71	0.00	99.77	0.23	P
C ₄ -C ₅	σ	C	49.30	42.43	57.55	0.03	sp ^{1.36}	49.28	42.92	57.04	0.03	sp ^{1.33}
		C	50.70	33.04	66.77	0.19	sp ^{2.02}	50.72	32.83	67.12	0.05	sp ^{2.04}
		C	42.30	0.00	99.94	0.06	p					
C ₅ =C ₆	σ	C	57.70	0.00	99.86	0.13	p					
		C ₅	51.35	33.69	66.12	0.19	sp ^{1.96}	51.16	33.77	66.19	0.05	sp ^{1.96}
		C ₆	48.65	37.22	62.74	0.03	sp ^{1.69}	48.84	37.17	62.79	0.04	sp ^{1.69}
C ₅ -C ₇	π	C ₅					p	56.74	0.01	99.94	0.05	p
		C ₆					p	43.26	0.00	99.93	0.07	p
		C ₅	52.24	33.15	66.79	0.06	sp ^{2.01}	51.56	33.37	66.60	0.02	sp ^{2.00}
C ₆ -C ₉	σ	C ₇	47.76	27.52	72.36	0.12	sp ^{2.63}	48.44	27.77	72.19	0.05	sp ^{2.60}
		C ₆	51.74	32.35	67.61	0.04	sp ^{2.09}	51.35	32.67	67.29	0.03	sp ^{2.06}
C ₇ -C ₈	σ	C ₉	48.26	28.84	70.95	0.21	sp ^{2.46}	48.65	29.01	70.93	0.05	sp ^{2.44}
		C ₇	49.97	27.10	72.76	0.13	sp ^{2.68}	50.16	26.92	73.03	0.04	sp ^{2.71}
		C ₈	50.03	31.21	68.67	0.12	sp ^{2.20}	49.84	31.33	68.64	0.04	sp ^{2.19}

Tablo 4.19a. (2c) molekülü için NBO (Natural Bağ Orbital) verici-alıcı etkileşimleri

Donor (i)	ED(I) (e)		Acceptor (j)	ED(j) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(i,j) ^c (a.u.)	
	HF	B3LYP		HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
σ (N ₁ -C ₂)	1.98609	1.98562	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.06578	0.03161	2.44	1.74	1.81	1.26	0.059	0.042
σ (N ₁ -C ₂)	1.98609	1.98562	σ^* (O ₁ -C ₂)	0.01039	0.00999	1.93	1.19	2.06	1.44	0.056	0.037
σ (N ₁ -C ₂)	1.98609	1.98562	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01391	0.01664	2.26	2.05	1.75	1.23	0.056	0.045
σ (N ₁ -C ₆)	1.98582	1.98517	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.06578	0.08238	1.56	0.99	1.80	1.25	0.048	0.032
σ (N ₁ -C ₆)	1.98582	1.98517	σ^* (O ₁ -C ₂)	0.01039	0.00999	2.24	2.00	2.05	1.45	0.060	0.048
σ (N ₁ -C ₆)	1.98582	1.98517	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.02316	0.02598	2.55	1.91	2.03	1.47	0.064	0.047
σ (N ₁ -C ₆)	1.98582	1.98517	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01510	0.01746	3.37	2.81	1.77	1.26	0.069	0.053
σ (N ₃ -C ₂)	1.98715	1.98672	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.06585	0.08513	1.24	0.76	1.80	1.24	0.043	0.028
σ (N ₃ -C ₂)	1.98715	1.98672	σ^* (O ₁ -C ₂)	0.01039	0.00999	2.03	1.36	2.06	1.45	0.058	0.040
σ (N ₃ -C ₂)	1.98715	1.98672	σ^* (O ₂ -C ₄)	0.00742	0.00961	1.78	1.71	2.06	1.45	0.054	0.044
σ (N ₃ -C ₄)	1.98892	1.98828	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.06409	0.07958	1.19	0.71	1.80	1.24	0.042	0.027
σ (N ₃ -C ₄)	1.98892	1.98828	σ^* (O ₁ -C ₂)	0.01039	0.00999	2.46	2.37	2.04	1.42	0.063	0.052
σ (N ₃ -C ₄)	1.98892	1.98828	σ^* (O ₂ -C ₄)	0.00742	0.00961	0.99	0.58	2.04	1.42	0.040	0.026
σ (N ₃ -C ₄)	1.98892	1.98828	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01510	0.01746	1.94	1.87	1.76	1.23	0.052	0.043
σ (O ₁ -C ₂)	1.99304	1.99296	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.06578	0.08238	2.05	1.41	2.12	1.48	0.060	0.041
σ (O ₁ -C ₂)	1.99304	1.99296	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.06578	0.03161	1.75	1.46	2.12	1.50	0.055	0.042
σ (O ₁ -C ₂)	1.99304	1.99296	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.06409	0.07958	2.19	1.63	2.13	1.49	0.062	0.045
σ (O ₁ -C ₂)	1.99304	1.99296	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.06585	0.08513	1.52	1.31	2.11	1.47	0.051	0.040
π (O ₁ -C ₂)	1.99452	1.99257	π^* (O ₁ -C ₂)	0.27565	0.35852	1.51	2.22	0.74	0.38	0.032	0.029
σ (O ₂ -C ₄)	1.99369	1.99312	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.06409	0.07958	1.55	1.32	2.14	1.48	0.052	0.040
σ (O ₂ -C ₄)	1.99369	1.99312	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.06585	0.08513	1.06	0.70	2.12	1.46	0.043	0.029
σ (O ₂ -C ₄)	1.99369	1.99312	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.05383	0.06247	3.06	2.44	2.14	1.52	0.073	0.055
σ (O ₂ -C ₄)	1.99369	1.99312	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.02316	0.02598	0.82	0.86	2.36	1.68	0.039	0.034
π (O ₂ -C ₄)	1.98840	1.98164	π^* (O ₂ -C ₄)	0.00742	0.31014	0.56	0.93	0.74	0.38	0.019	0.018
π (O ₂ -C ₄)	1.98840	1.98164	π^* (C ₅ -C ₆)	0.15706	0.21864	4.35	4.74	0.74	0.40	0.053	0.041
σ (O ₃ -C ₈)	1.98975	1.98819	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01510	0.01746	1.26	1.10	1.76	1.23	0.042	0.033
σ (O ₃ -C ₈)	1.98975	1.98819	σ^* (C ₁₀ -C ₁₁)	0.04241	0.05037	3.07	2.42	1.73	1.19	0.065	0.049
σ (O ₄ -C ₁₀)	1.99675	1.99667	σ^* (C ₁₀ -C ₁₁)	0.04241	0.05037	1.67	1.28	2.08	1.47	0.053	0.039
σ (C ₄ -C ₅)	1.97200	1.96994	σ^* (O ₂ -C ₄)	0.00742	0.00961	3.21	2.08	1.85	1.28	0.069	0.046
σ (C ₄ -C ₅)	1.97200	1.96994	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.02316	0.02598	4.06	3.06	1.83	1.30	0.077	0.056

Tablo 4.19a. devamı

σ (C ₄ -C ₅)	1.97200	1.96994	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01510	0.01746	1.40	1.02	1.57	1.09	0.042	0.030
σ (C ₄ -C ₅)	1.97200	1.96994	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01391	0.01664	6.06	4.77	1.54	1.07	0.087	0.064
σ (C ₅ -C ₆)	1.97425	1.97253	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.06578	0.03161	2.59	1.77	1.72	1.18	0.060	0.041
σ (C ₅ -C ₆)	1.97425	1.97253	σ^* (O ₂ -C ₄)	0.00742	0.00961	1.99	2.14	1.97	1.36	0.056	0.048
σ (C ₅ -C ₆)	1.97425	1.97253	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.05383	0.06247	2.87	2.04	1.73	1.22	0.063	0.045
σ (C ₅ -C ₆)	1.97425	1.97253	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01510	0.01746	5.33	3.26	1.69	1.17	0.085	0.055
σ (C ₅ -C ₆)	1.97425	1.97253	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01391	0.01664	4.25	2.88	1.66	1.15	0.075	0.052
π (C ₅ -C ₆)	1.87112	1.82464	π^* (O ₂ -C ₄)	0.22452	0.31014	34.29	23.75	0.59	0.30	0.131	0.078
π (C ₅ -C ₆)	1.87112	1.82464	σ^* (O ₃ -C ₈)	0.02154	0.03060	1.01	0.77	0.94	0.55	0.028	0.019
π (C ₅ -C ₆)	1.87112	1.82464	π^* (C ₅ -C ₆)	0.15706	0.21864	2.09	2.73	0.60	0.32	0.032	0.027
π (C ₅ -C ₆)	1.87112	1.82464	σ^* (C ₇ -C ₈)	0.01880	0.02324	4.79	3.60	1.03	0.66	0.064	0.045
σ (C ₅ -C ₇)	1.97285	1.96769	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.06578	0.06578	5.37	4.41	1.53	1.05	0.081	0.061
σ (C ₅ -C ₇)	1.97285	1.96769	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.06585	0.08513	2.55	2.34	1.52	1.03	0.056	0.044
σ (C ₅ -C ₇)	1.97285	1.96769	σ^* (O ₃ -C ₈)	0.02154	0.03060	2.78	2.37	1.38	0.89	0.055	0.041
σ (C ₅ -C ₇)	1.97285	1.96769	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.05383	0.06247	1.66	1.26	1.54	1.09	0.045	0.033
σ (C ₅ -C ₇)	1.97285	1.96769	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.15706	0.02598	6.58	4.12	1.76	1.25	0.096	0.064
σ (C ₅ -C ₇)	1.97285	1.96769	σ^* (C ₇ -C ₈)	0.01880	0.02324	0.70	0.61	1.46	1.00	0.029	0.022
σ (C ₆ -C ₉)	1.97939	1.97859	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.06578	0.08238	3.96	3.36	1.58	1.07	0.071	0.054
σ (C ₆ -C ₉)	1.97939	1.97859	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.05383	0.06247	3.66	3.03	1.59	1.12	0.069	0.053
σ (C ₆ -C ₉)	1.97939	1.97859	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.02316	0.02598	5.52	3.81	1.81	1.29	0.089	0.063
σ (C ₇ -C ₈)	1.98212	1.97713	σ^* (O ₃ -C ₁₀)	0.07664	0.10224	0.59	0.62	1.51	1.24	0.027	0.025
σ (C ₇ -C ₈)	1.98212	1.97713	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.15706	0.02598	0.84	2.51	1.75	0.64	0.034	0.038
σ (C ₇ -C ₈)	1.98212	1.97713	π^* (C ₅ -C ₆)	0.15706	0.21864	2.79	0.95	1.03	1.03	0.050	0.028
σ (C ₁₀ -C ₁₁)	1.98461	1.98329	σ^* (O ₃ -C ₈)	0.02154	0.03060	5.08	3.86	1.42	0.92	0.076	0.053
σ (C ₁₀ -C ₁₁)	1.98461	1.98329	σ^* (O ₄ -C ₁₀)	0.01865	0.02313	1.76	1.11	1.84	1.27	0.051	0.034
LP1 (N ₁)	1.73945	1.66034	π^* (O ₁ -C ₂)	0.27565	0.35852	73.86	53.80	0.60	0.29	0.189	0.111
LP1 (N ₁)	1.73945	1.66034	π^* (C ₅ -C ₆)	0.15706	0.21864	55.05	39.70	0.62	0.32	0.170	0.103
LP1 (N ₃)	1.72455	1.65001	π^* (O ₁ -C ₂)	0.27565	0.35852	78.43	59.02	0.59	0.28	0.192	0.114
LP1 (N ₃)	1.72455	1.65001	π^* (O ₂ -C ₄)	0.22452	0.31014	67.83	49.40	0.60	0.29	0.183	0.108
LP1 (O ₁)	1.97989	1.97951	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.06578	0.08238	2.05	1.82	1.65	1.10	0.053	0.041
LP2 (O ₁)	1.87475	1.84388	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.06578	0.08238	35.62	25.89	1.13	0.66	0.182	0.119
LP2 (O ₂)	1.89235	1.86487	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.06409	0.07958	0.71	0.53	1.15	0.67	0.026	0.017

Tablo 4.19a. devamı

LP2 (O ₄)	1.88646	1.85412	σ^* (O ₃ -C ₁₀)	0.07664	0.10224	42.10	31.66	1.13	0.64	0.197	0.128
π^* (C ₅ -C ₆)	0.15706	0.21864	σ^* (C ₇ -C ₈)	0.01880	0.02324	0.94	1.04	0.43	0.35	0.060	0.049

Tablo 4.19b. (2d) molekülü için NBO (Natural Bağ Orbital) verici-alıcı etkileşimleri.

Donor (i)	ED(I) (e)		Acceptor (j)	ED(j) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(i,j) ^c (a.u.)	
	HF	B3LYP		HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
σ (Cl ₁ -C ₂)	1.98523	1.98399	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.02015	0.02410	4.54	3.45	1.72	1.20	0.079	0.058
σ (Cl ₁ -C ₂)	1.98523	1.98399	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02502	0.02956	4.00	3.18	1.75	1.22	0.075	0.056
σ (N ₁ -C ₂)	1.98793	1.98779	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.02015	0.02410	2.30	1.31	1.97	1.38	0.060	0.038
σ (N ₁ -C ₂)	1.98793	1.98779	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03846	0.04530	2.58	1.83	1.99	1.40	0.064	0.046
σ (N ₁ -C ₂)	1.98793	1.98779	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01734	0.02117	3.68	3.30	1.83	1.29	0.073	0.058
π (N ₁ -C ₂)	1.77864	1.75789	π^* (N ₁ -C ₂)	0.36150	0.41089	1.30	1.06	0.57	0.31	0.025	0.017
π (N ₁ -C ₂)	1.77864	1.75789	π^* (N ₃ -C ₄)	0.38035	0.43916	12.50	8.34	0.57	0.31	0.078	0.048
π (N ₁ -C ₂)	1.77864	1.75789	π^* (C ₅ -C ₆)	0.25132	0.29098	53.52	25.47	0.62	0.35	0.164	0.086
σ (N ₁ -C ₆)	1.97656	1.97266	σ^* (Cl ₁ -C ₂)	0.05084	0.07293	6.88	5.39	1.46	0.96	0.090	0.065
σ (N ₁ -C ₆)	1.97656	1.97266	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03502	0.04124	2.63	1.66	1.95	1.36	0.064	0.043
σ (N ₁ -C ₆)	1.97656	1.97266	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03183	0.03695	2.52	1.88	1.95	1.39	0.063	0.046
σ (N ₁ -C ₆)	1.97656	1.97266	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01769	0.02185	2.95	2.53	1.76	1.23	0.064	0.050
σ (N ₁ -C ₆)	1.97656	1.97266	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01734	0.02117	1.02	0.78	1.74	1.23	0.038	0.028
σ (N ₃ -C ₂)	1.98678	1.98562	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03502	0.04124	2.74	1.84	2.02	1.42	0.067	0.046
σ (N ₃ -C ₂)	1.98678	1.98562	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02502	0.02956	2.15	1.27	1.98	1.40	0.058	0.038
σ (N ₃ -C ₂)	1.98678	1.98562	σ^* (O ₁ -C ₄)	0.03554	0.04760	4.42	3.94	1.84	1.25	0.081	0.063
σ (N ₃ -C ₄)	1.97937	1.97627	σ^* (Cl ₁ -C ₂)	0.05084	0.07293	6.03	4.96	1.51	1.00	0.086	0.063
σ (N ₃ -C ₄)	1.97937	1.97627	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03846	0.04530	2.67	1.74	1.96	1.38	0.065	0.044
σ (N ₃ -C ₄)	1.97937	1.97627	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03444	0.03915	3.76	2.95	1.94	1.39	0.077	0.057
σ (N ₃ -C ₄)	1.97937	1.97627	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01769	0.02185	2.06	1.93	1.81	1.27	0.055	0.044
π (N ₃ -C ₄)	1.73023	1.71757	π^* (N ₁ -C ₂)	0.36150	0.41089	77.62	36.54	0.56	0.31	0.190	0.098
π (N ₃ -C ₄)	1.73023	1.71757	π^* (N ₃ -C ₄)	0.38035	0.43916	1.17	0.93	0.56	0.31	0.023	0.016
π (N ₃ -C ₄)	1.73023	1.71757	π^* (C ₅ -C ₆)	0.25132	0.29098	12.18	8.62	0.61	0.35	0.078	0.049

Tablo 4.19b. devamı

σ (O ₁ -C ₄)	1.99205	1.99154	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03846	0.04530	2.19	1.70	2.07	1.47	0.061	0.045
σ (O ₁ -C ₄)	1.99205	1.99154	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02502	0.02956	0.68	0.50	2.08	1.47	0.034	0.024
σ (O ₁ -C ₄)	1.99205	1.99154	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03444	0.03915	1.17	0.79	2.06	1.47	0.044	0.031
σ (O ₁ -C ₄)	1.99205	1.99154	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03183	0.03695	1.35	1.28	2.12	1.52	0.048	0.040
σ (O ₁ -C ₁₀)	1.99250	1.99172	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03444	0.03915	3.46	2.79	1.90	1.35	0.073	0.055
σ (O ₂ -C ₈)	1.99563	1.99423	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01769	0.02185	1.45	1.24	1.77	1.24	0.045	0.035
σ (C ₄ -C ₅)	1.97215	1.97042	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02502	0.02956	3.85	2.68	1.78	1.24	0.074	0.051
σ (C ₄ -C ₅)	1.97215	1.97042	σ^* (O ₁ -C ₄)	0.03554	0.04760	1.82	1.15	1.63	1.09	0.049	0.032
σ (C ₄ -C ₅)	1.97215	1.97042	σ^* (O ₁ -C ₁₀)	0.01044	0.01444	4.72	3.58	1.50	0.98	0.075	0.053
σ (C ₄ -C ₅)	1.97215	1.97042	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03183	0.03695	4.11	2.80	1.82	1.29	0.077	0.054
σ (C ₄ -C ₅)	1.97215	1.97042	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01769	0.02185	2.93	2.02	1.62	1.13	0.062	0.043
σ (C ₄ -C ₅)	1.97215	1.97042	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01734	0.02117	5.06	4.16	1.61	1.13	0.081	0.061
σ (C ₅ -C ₆)	1.97571	1.97391	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.02015	0.02410	2.44	1.57	1.77	1.23	0.059	0.039
σ (C ₅ -C ₆)	1.97571	1.97391	σ^* (O ₁ -C ₄)	0.03554	0.04760	4.03	3.71	1.65	1.09	0.073	0.057
σ (C ₅ -C ₆)	1.97571	1.97391	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03444	0.03915	4.06	2.78	1.78	1.25	0.076	0.053
σ (C ₅ -C ₆)	1.97571	1.97391	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01769	0.02185	4.82	2.99	1.64	1.14	0.080	0.052
σ (C ₅ -C ₆)	1.97571	1.97391	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01734	0.02117	2.76	1.97	1.63	1.13	0.060	0.042
π (C ₅ -C ₆)	1.68833	1.65863	π^* (N ₁ -C ₂)	0.36150	0.41089	19.87	13.22	0.48	0.25	0.088	0.053
π (C ₅ -C ₆)	1.68833	1.65863	π^* (N ₃ -C ₄)	0.38035	0.43916	70.86	34.12	0.47	0.25	0.167	0.085
π (C ₅ -C ₆)	1.68833	1.65863	σ^* (O ₂ -C ₈)	0.00876	0.01243	0.80	0.59	0.93	0.56	0.026	0.018
π (C ₅ -C ₆)	1.68833	1.65863	π^* (C ₅ -C ₆)	0.03183	0.29098	1.80	1.45	0.53	0.29	0.028	0.019
π (C ₅ -C ₆)	1.68833	1.65863	σ^* (C ₇ -C ₈)	0.02225	0.02867	4.69	3.50	0.98	0.64	0.065	0.046
σ (C ₅ -C ₇)	1.97545	1.97149	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02502	0.02956	3.74	3.28	1.66	1.16	0.070	0.055
σ (C ₅ -C ₇)	1.97545	1.97149	σ^* (O ₂ -C ₈)	0.00876	0.01243	2.38	2.07	1.42	0.93	0.052	0.039
σ (C ₅ -C ₇)	1.97545	1.97149	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03444	0.03915	3.05	2.05	1.64	1.16	0.063	0.044
σ (C ₅ -C ₇)	1.97545	1.97149	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03183	0.03695	5.31	3.35	1.70	1.21	0.085	0.057
σ (C ₆ -C ₉)	1.98291	1.98199	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03502	0.04124	3.81	3.07	1.71	1.18	0.072	0.054
σ (C ₆ -C ₉)	1.98291	1.98199	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.02015	0.02410	1.22	0.86	1.65	1.14	0.040	0.028
σ (C ₆ -C ₉)	1.98291	1.98199	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03444	0.03915	3.14	2.65	1.66	1.17	0.065	0.050
σ (C ₆ -C ₉)	1.98291	1.98199	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03183	0.03695	3.15	2.25	1.72	1.21	0.066	0.047
σ (C ₇ -C ₈)	1.98357	1.97778	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03183	0.03695	0.97	0.79	1.68	1.18	0.036	0.027
σ (C ₇ -C ₈)	1.98357	1.97778	π^* (C ₅ -C ₆)	0.25132	0.29098	2.71	2.60	1.00	0.63	0.050	0.039

Tablo 4.19b. devamı

σ (C ₇ -C ₈)	1.98357	1.97778	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.01769	0.02185	1.08	0.97	1.48	1.02	0.036	0.028
LP1 (Cl ₁)	1.99378	1.99316	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03502	0.04124	1.45	1.17	2.02	1.46	0.049	0.037
LP2 (Cl ₁)	1.97311	1.96857	π^* (N ₁ -C ₂)	0.36150	0.41089	7.19	5.32	1.31	0.85	0.087	0.060
LP3 (Cl ₁)	1.93119	1.90910	π^* (N ₁ -C ₂)	0.36150	0.41089	24.36	16.54	0.58	0.29	0.115	0.068
LP1 (N ₁)	1.92404	1.90383	σ^* (Cl ₁ -C ₂)	0.05084	0.07293	6.82	4.40	0.90	0.49	0.070	0.042
LP1 (N ₁)	1.92404	1.90383	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03846	0.04530	17.38	13.42	1.35	0.87	0.138	0.098
LP1 (N ₁)	1.92404	1.90383	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03183	0.03695	11.53	9.21	1.40	0.92	0.115	0.083
LP1 (N ₃)	1.91393	1.88831	σ^* (Cl ₁ -C ₂)	0.05084	0.07293	5.86	3.75	0.91	0.50	0.066	0.039
LP1 (N ₃)	1.91393	1.88831	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03502	0.04124	15.16	11.69	1.40	0.91	0.132	0.094
LP1 (N ₃)	1.91393	1.88831	σ^* (O ₁ -C ₄)	0.03554	0.04760	9.68	6.14	1.22	0.73	0.098	0.061
LP2 (O ₁)	1.85385	1.80943	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02502	0.02956	58.43	40.34	0.64	0.32	0.184	0.108
LP1 (O ₂)	1.98355	1.98046	σ^* (C ₇ -C ₈)	0.02225	0.02867	0.67	6.57	1.47	0.67	0.028	0.060
π^* (N ₁ -C ₂)	0.36150	0.41089	π^* (C ₅ -C ₆)	0.25132	0.29098	91.39	64.86	0.06	0.04	0.115	0.077
π^* (N ₃ -C ₄)	0.38035	0.43916	π^* (C ₅ -C ₆)	0.25132	0.29098	100.30	77.72	0.06	0.04	0.119	0.083
π^* (C ₅ -C ₆)	0.25132	0.29098	σ^* (C ₇ -C ₈)	0.02225	0.02867	1.31	1.33	0.45	0.35	0.058	0.048

Tablo 4.19c. (2e) molekülü için NBO (Natural Bağ Orbital) verici-alıcı etkileşimleri.

Donor (i)	ED(I) (e)		Acceptor (j)	ED(j) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(i,j) ^c (a.u.)	
	HF	B3LYP		HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
σ (Cl ₁ -C ₂)	1.98523	1.98397	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.03704	0.02340	4.35	3.38	1.74	1.22	0.078	0.057
σ (Cl ₁ -C ₂)	1.98523	1.98397	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02632	0.03012	4.02	3.08	1.75	1.23	0.075	0.055
σ (Cl ₂ -C ₄)	1.98782	1.98683	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03936	0.04743	3.62	2.83	1.77	1.23	0.072	0.053
σ (Cl ₂ -C ₄)	1.98782	1.98683	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03550	0.04134	3.13	2.58	1.76	1.26	0.067	0.051
σ (Cl ₃ -C ₈)	1.99008	1.98884	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.02049	0.02454	2.61	2.05	1.48	1.03	0.056	0.041
σ (N ₁ -C ₂)	1.98779	1.98777	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.03704	0.02340	2.29	1.30	1.98	1.39	0.060	0.038
σ (N ₁ -C ₂)	1.98779	1.98777	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03936	0.04743	2.29	1.55	1.99	1.39	0.061	0.042
σ (N ₁ -C ₂)	1.98779	1.98777	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01728	0.02102	3.91	3.43	1.81	1.28	0.075	0.059
σ (N ₁ -C ₆)	1.97860	1.97489	σ^* (Cl ₁ -C ₂)	0.04708	0.06733	5.96	0.73	1.49	0.31	0.085	0.014
σ (N ₁ -C ₆)	1.97860	1.97489	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03704	0.04349	2.64	10.64	1.95	0.30	0.064	0.053

Tablo 4.19c. devamı

σ (N ₁ -C ₆)	1.97860	1.97489	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03550	0.04134	2.40	27.38	1.93	0.34	0.061	0.087
σ (N ₁ -C ₆)	1.97860	1.97489	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.02049	0.02454	2.66	4.86	1.76	0.98	0.061	0.062
σ (N ₃ -C ₂)	1.98273	1.97990	σ^* (Cl ₂ -C ₄)	0.03949	0.06094	6.02	5.08	1.53	1.01	0.086	0.064
σ (N ₃ -C ₂)	1.98273	1.97990	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03936	0.04743	2.32	1.53	1.99	1.40	0.061	0.042
σ (N ₃ -C ₂)	1.98273	1.97990	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02632	0.03012	2.67	1.67	1.98	1.40	0.065	0.043
σ (N ₃ -C ₄)	1.98146	1.97927	σ^* (Cl ₁ -C ₂)	0.04708	0.06733	5.55	4.43	1.54	1.02	0.083	0.061
σ (N ₃ -C ₄)	1.98146	1.97927	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03936	0.04743	2.80	1.80	1.98	1.39	0.067	0.045
σ (N ₃ -C ₄)	1.98146	1.97927	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03864	0.04412	3.46	2.49	1.97	1.41	0.074	0.053
σ (N ₃ -C ₄)	1.98146	1.97927	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.02049	0.02454	2.49	2.15	1.80	1.28	0.060	0.047
σ (C ₄ -C ₅)	1.97862	1.97843	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02632	0.03012	3.59	2.29	1.81	1.27	0.072	0.048
σ (C ₄ -C ₅)	1.97862	1.97843	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03550	0.04134	4.56	2.98	1.82	1.29	0.081	0.056
σ (C ₄ -C ₅)	1.97862	1.97843	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.02049	0.02454	4.32	2.85	1.64	1.15	0.075	0.051
σ (C ₄ -C ₅)	1.97862	1.97843	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01728	0.02102	4.18	3.63	1.65	1.15	0.074	0.058
σ (C ₅ -C ₆)	1.97098	1.96778	σ^* (Cl ₂ -C ₄)	0.03949	0.06094	6.63	5.44	1.32	0.85	0.084	0.061
σ (C ₅ -C ₆)	1.97098	1.96778	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.03704	0.02340	2.40	1.50	1.77	1.23	0.058	0.038
σ (C ₅ -C ₆)	1.97098	1.96778	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03864	0.04412	5.16	3.60	1.78	1.26	0.086	0.060
σ (C ₅ -C ₆)	1.97098	1.96778	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.02049	0.02454	3.89	2.50	1.60	1.12	0.071	0.047
σ (C ₅ -C ₆)	1.97098	1.96778	σ^* (C ₆ -C ₉)	0.01728	0.02102	2.47	1.81	1.61	1.12	0.057	0.040
σ (C ₅ -C ₇)	1.97279	1.96788	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.03704	0.02340	3.61	3.23	1.66	1.15	0.069	0.055
σ (C ₅ -C ₇)	1.97279	1.96788	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02632	0.03012	3.72	3.24	1.66	1.16	0.070	0.055
σ (C ₅ -C ₇)	1.97279	1.96788	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03864	0.04412	4.28	2.71	1.66	1.18	0.075	0.051
σ (C ₅ -C ₇)	1.97279	1.96788	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03550	0.04134	4.30	2.85	1.66	1.18	0.076	0.052
σ (C ₅ -C ₇)	1.97279	1.96788	σ^* (C ₇ -C ₈)	0.01754	0.02160	0.90	0.80	1.46	1.01	0.032	0.025
σ (C ₅ -C ₉)	1.98264	1.98132	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03704	0.04349	4.21	3.28	1.69	1.17	0.076	0.056
σ (C ₅ -C ₉)	1.98264	1.98132	σ^* (N ₁ -C ₆)	0.03704	0.02340	1.51	1.00	1.67	1.16	0.045	0.030
σ (C ₅ -C ₉)	1.98264	1.98132	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03864	0.04412	2.99	2.54	1.68	1.18	0.064	0.049
σ (C ₅ -C ₉)	1.98264	1.98132	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03550	0.04134	2.70	2.04	1.68	1.19	0.060	0.044
σ (C ₇ -C ₈)	1.98514	1.98004	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03550	0.04134	0.83	0.71	1.66	1.18	0.033	0.026
σ (C ₇ -C ₈)	1.98514	1.98004	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.02049	0.02454	1.04	0.96	1.49	1.03	0.035	0.028
LP1 (Cl ₁)	1.99376	1.99302	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03704	0.04349	1.50	1.23	1.98	1.44	0.049	0.038
LP1 (Cl ₁)	1.99376	1.99302	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03936	0.04743	1.30	1.02	1.98	1.43	0.046	0.034
LP2 (Cl ₁)	1.97132	1.96617	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03704	0.04349	7.63	5.66	1.28	0.83	0.088	0.061

Tablo 4.19c. devamı

σ (N ₁ -C ₆)	1.97860	1.97489	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.02049	0.02454	2.66	4.86	1.76	0.98	0.061	0.062
σ (N ₃ -C ₂)	1.98273	1.97990	σ^* (Cl ₂ -C ₄)	0.03949	0.06094	6.02	5.08	1.53	1.01	0.086	0.064
LP1 (Cl ₂)	1.99330	1.99283	σ^* (N ₃ -C ₄)	0.02632	0.03012	0.85	0.70	1.99	1.45	0.037	0.029
LP2 (Cl ₂)	1.97037	1.96434	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03936	0.04743	8.27	6.07	1.29	0.84	0.092	0.064
LP3 (Cl ₃)	1.97894	1.97370	σ^* (C ₅ -C ₇)	0.02049	0.02454	1.27	0.97	1.09	0.70	0.033	0.023
LP3 (Cl ₃)	1.97894	1.97370	σ^* (C ₇ -C ₈)	0.01754	0.02160	4.78	3.61	1.06	0.67	0.064	0.044
LP1 (N ₁)	1.92635	1.90628	σ^* (Cl ₁ -C ₂)	0.04708	0.06733	6.36	4.20	0.91	0.50	0.068	0.041
LP1 (N ₁)	1.92635	1.90628	σ^* (N ₃ -C ₂)	0.03936	0.04743	16.40	12.98	1.36	0.87	0.134	0.096
LP1 (N ₁)	1.92635	1.90628	σ^* (C ₅ -C ₆)	0.03550	0.04134	12.67	9.88	1.35	0.89	0.118	0.085
LP1 (N ₃)	1.91464	1.88614	σ^* (Cl ₁ -C ₂)	0.04708	0.06733	6.32	4.23	0.92	0.50	0.069	0.042
LP1 (N ₃)	1.91464	1.88614	σ^* (Cl ₂ -C ₄)	0.03949	0.06094	7.26	4.86	0.90	0.49	0.073	0.044
LP1 (N ₃)	1.91464	1.88614	σ^* (N ₁ -C ₂)	0.03704	0.04349	15.59	12.25	1.37	0.88	0.132	0.095
LP1 (N ₃)	1.91464	1.88614	σ^* (C ₄ -C ₅)	0.03864	0.04412	12.75	9.99	1.35	0.89	0.119	0.086
π^* (C ₄ -C ₅)	0.33987	0.04412	σ^* (Cl ₃ -C ₈)	0.01417	0.02015	0.68	0.76	0.20	0.10	0.025	0.019

ED=elektron yoğunluğu.

^a E(2) Hiperkonjugatif etkileşim enerjisi (kararlılık enerjisi).

^b verici ve alıcı i ve j NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı.

^c F(i, j), i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matrix elamanıdır.

4.2.5. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetokspirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin elektronik özellikleri

6-311++G(d,p) seti kullanılarak HF ve B3LYP metodları ile elektronik yapı parametreleri hesaplandı ve **(2a)**, **(2b)** **(2c)**, **(2d)** ve **(2e)** molekülleri için bulunan değerler Tablo 4.20 de karşılaştırıldı.

Bir sistemin toplam enerjisi iç, potansiyel ve kinetik enerjilerin toplamıdır. Toplam enerjinin minimum değeri, sistemin temel durum enerjisidir. Daha yüksek toplam enerjisi olan **(2b)** (-1136.89 eV) **(2a)** molekülünden (-1214.94 eV) daha kararlı yapar.

İncelenen moleküllerin HOMO-LUMO orbitallerinin çizimleri incelendiğinde, bu çalışmayı ve daha önce yapılan deneysel çalışmaları doğrulayan bir sonuç çıkmaktadır. Elektrostatik potansiyel çizimine göre yeşil-kırmızı doğrultusunda elektron yoğunluğu artar. Yani, çizimlerde kırmızı ile gösterilen noktalar elektronca zengindir. Ayrıca HOMO orbitallerinin konumu da etkinlik için bir göstergedir. Tepkimeler HOMO ve LUMO orbitalleriyle gerçekleştiğinden, HOMO-LUMO orbitallerinin konumlandığı atomlar tepkime verme eğilimindedir.

Tablo 4.20. (2a), (2b) (2c), (2d) ve (2e) molekülleri için hesaplanan elektronik yapı parametreleri.

	<u>(2a)</u>		<u>(2b)</u>		<u>(2c)</u>		<u>(2d)</u>		<u>(2e)</u>	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
E_{HOMO} (eV)	-9.18582	-6.56888	-9.7189	-7.11883	-9.62012	-6.91365	-9.60515	-7.10359	-10.3295	-7.86306
E_{LUMO} (eV)	2.098831	-1.85991	0.874037	-2.82538	0.880023	-1.52276	0.917847	-1.34643	0.926283	-2.08903
ΔE (eV)	11.28465	4.70897	10.59294	4.29345	10.50014	5.39089	10.523	5.75716	11.25578	5.77403
I (eV)	9.18582	6.56888	9.7189	7.11883	9.62012	6.91365	9.60515	7.10359	10.3295	7.86306
A (eV)	-2.098831	1.85991	-0.874037	2.82538	-0.880023	1.52276	-0.917847	1.34643	-0.926283	2.08903
χ (eV)	3.543495	4.214395	4.422432	4.972105	4.370049	4.218205	4.343652	4.22501	4.701609	4.976045
η (eV)	5.642326	2.354485	5.296469	2.146725	5.250072	2.695445	5.261499	2.87858	5.627892	2.887015
S (eV ⁻¹)	0.054432	0.076116	0.051446	0.070236	0.051974	0.072321	0.052055	0.070387	0.048405	0.063588
E_{TOTAL} (a.u)	-1214.9425	-1221.2326	-1136.8944	-1142.6235	-756.4359	-760.8779	-1027.629	-1031.814	-1756.669	-1761.248

(2a) molekülü için B3LYP/6-31++G(d,p) temel seti ile hesaplanan frontier α -spin moleküler orbital katsayıları:

$$\begin{aligned} \varphi_{HOMO} \approx & -0.01*3Pz^{N1} - 0.07*2Pz^{N3} - 0.10*3Pz^{N3} + 0.06*2Pz^{O1} - 0.09*3Pz^{O2} + \\ & 0.19*3Pz^{O3} + 0.01*2Pz^{F2} + 0.02*3Pz^{F2} - 0.02*2Pz^{F1} - 0.02*3Pz^{F1} - 0.01*3Pz^{F4} + \\ & 0.01*3Pz^{F4} - 0.05*2Pz^{C2} - 0.08*3Pz^{C2} - 0.06*4Pz^{C2} + 0.22*3Pz^{C5} - 0.02*4Pz^{C5} + \\ & 0.15*5Pz^{C6} - 0.13*2Pz^{C9} + 0.02*3Pz^{C9} + 0.01*4s^{H9} - 0.10*2Pz^{C10} + 0.01*3s^{C11} + \\ & 0.01*4s^{C11} - 0.01*2Pz^{C12} - 0.02*3Pz^{C12} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{LUMO} \approx & -0.09*2Pz^{N1} - 0.13*Pz^{N1} - 0.18*4Pz^{N1} - 0.01*3Pz^{N3} + 0.03*3Pz^{O1} + \\ & 0.03*5Pz^{O1} + 0.06*2Pz^{O2} + 0.08*3Pz^{O2} + 0.10*4Pz^{O2} + 0.09*2Pz^{O3} - 0.01*2Py^{F2} - \\ & 0.02*3Py^{F2} - 0.03*2Pz^{F1} + 0.02*3Py^{F1} - 0.04*3Pz^{F1} + 0.01*3s^{F5} + 0.02*4Pz^{F5} - \\ & 0.02*2Pz^{F4} + 0.02*3Pz^{F4} - 0.04*4Pz^{F4} - 0.04*3Pz^{C2} - 0.08*4Pz^{C2} + 0.03*5s^{C2} - \\ & 0.09*2Pz^{C4} - 0.15*3Pz^{C4} - 0.02*3Pz^{C6} + 0.10*3Pz^{C9} \end{aligned}$$

(2b) molekülü için B3LYP/6-31++G(d,p) temel seti ile hesaplanan frontier α -spin moleküler orbital katsayıları:

$$\begin{aligned} \varphi_{HOMO} \approx & -0.13*2Pz^{N1} - 0.20*3Pz^{N1} - 0.27*4Pz^{N1} - 0.02*3Pz^{N3} + 0.10*2Pz^{O1} + \\ & 0.14*3Pz^{O1} - 0.11*2Pz^{O2} + 0.10*3Pz^{O3} - 0.01*3Pz^{F1} + 0.02*4Py^{F1} + 0.01*2Py^{F2} - \\ & 0.02*4Py^{F2} + 0.01*2Pz^{F5} - 0.02*3Pz^{C2} + 0.02*4Pz^{C2} + 0.03*4Pz^{C4} + 0.16*2Pz^{C5} + \\ & 0.26*3Pz^{C5} + 0.08*2Pz^{C6} + 0.13*3Pz^{C6} - 0.06*3Pz^{C9} - 0.08*2Pz^{C10} - 0.03*4Pz^{C11} - \\ & 0.03*3Pz^{C12} - 0.02*4Pz^{C12} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{LUMO} \approx & 0.06*2Pz^{N1} - 0.01*3Pz^{N1} + 0.15*4Pz^{N1} - 0.06*2Pz^{N3} - 0.14*4Pz^{N3} - \\ & 0.02*2Pz^{O1} - 0.04*4Pz^{O1} - 0.12*3Pz^{O2} + 0.02*4Pz^{O2} - 0.17*4Pz^{O3} + 0.12*4s^{F1} - \\ & 0.09*44Py^{F1} + 0.04*2Py^{F2} - 0.09*4Py^{F2} + 0.05*3Pz^{F4} + 0.11*4s^{F4} - 0.03*4Py^{F5} + \\ & 0.01*2Pz^{C2} + 0.02*3Pz^{C2} - 0.04*4Pz^{C2} + 0.06*2Pz^{C4} + 0.11*3Pz^{C4} + 0.11*2Pz^{C5} + \\ & 0.18*3Pz^{C5} - 0.10*2Pz^{C6} - 0.17*3Pz^{C6} - 0.23*4Pz^{C6} - 0.18*3Pz^{C9} + 0.15*2Pz^{C10} \end{aligned}$$

(2c) molekülü için B3LYP/6-31++G(d,p) temel seti ile hesaplanan frontier α -spin moleküler orbital katsayıları:

$$\begin{aligned} \varphi_{HOMO} \approx & -0.14*2Pz^{N1} - 0.20*3Pz^{N1} + 0.13*4s^{N3} - 0.19*4Pz^{N3} - 0.02*3Px^{O1} + \\ & 0.14*3Pz^{O1} - 0.03*4Px^{O1} - 0.10*2Pz^{O2} - 0.14*3Pz^{O2} - 0.26*2Pz^{O3} + 0.04*4Px^{O3} + \\ & 0.02*2Pz^{O4} - 0.03*3Pz^{C2} - 0.01*2Pz^{C4} + 0.03*3Pz^{C4} + 0.16*2Pz^{C5} - 0.05*3Px^{C5} + \\ & 0.10*2Pz^{C6} + 0.16*3Pz^{C6} - 0.04*2Pz^{C7} + 0.01*3Px^{C7} + 0.06*3s^{C8} + 0.09*4s^{C8} + \\ & 0.03*4Px^{C9} + 0.02*4s^{C10} + 0.01*4Pz^{C11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{LUMO} \approx & -0.08*2Pz^{N1} + 0.20*3Px^{N1} + 0.12*3Pz^{N3} + 0.21*4Pz^{N3} + 0.03*2Pz^{O1} + \\ & 0.04*3Pz^{O1} + 0.06*4Pz^{O1} + 0.12*2Pz^{O2} + 0.16*3Pz^{O2} - 0.15*2Px^{O3} - 0.02*3Px^{O3} - \\ & 0.02*4s^{O4} - 0.03*2Pz^{C2} - 0.04*3Pz^{C2} - 0.12*2Pz^{C4} - 0.20*3Pz^{C4} - 0.10*2Pz^{C5} - \\ & 0.15*3Pz^{C5} + 0.19*2Pz^{C6} + 0.29*3Pz^{C6} - 0.02*4s^{C7} + 0.02*4Px^{C7} + 0.01*2s^{C8} - \\ & 0.08*4Pz^{C8} + 0.02*4s^{C9} + 0.08*4Pz^{C9} - 0.03*4Px^{C10} + 0.03*4s^{C11} \end{aligned}$$

(2d) molekülü için B3LYP/6-31++G(d,p) temel seti ile hesaplanan frontier α -spin moleküler orbital katsayıları:

$$\begin{aligned} \varphi_{HOMO} \approx & -0.08*7Pz^{C11} + 0.03*8Pz^{C11} + 0.10*9Pz^{C11} + 0.14*11Pz^{C11} - 0.09*2Pz^{N1} - \\ & 0.12*3Pz^{N1} - 0.01*2Pz^{N3} - 0.01*3Pz^{N3} + 0.02*2Px^{O1} - 0.11*2Pz^{O1} + 0.03*4Px^{O1} - \\ & 0.04*2Py^{O2} - 0.08*2Pz^{O2} - 0.12*3Pz^{O2} - 0.09*2Pz^{C2} + 0.02*3Px^{C2} - 0.14*3Pz^{C2} + \\ & 0.07*2Pz^{C4} + 0.12*3Pz^{C4} + 0.14*2Pz^{C5} + 0.22*3Pz^{C5} - 0.14*4Px^{C5} + 0.07*2Pz^{C6} + \\ & 0.11*3Pz^{C6} - 0.06*2Pz^{C7} - 0.14*4s^{C7} - 0.09*4Pz^{C7} + 0.06*2Pz^{C8} + 0.09*3Pz^{C8} - \\ & 0.03*3Pz^{C9} + 0.03*4s^{C9} + 0.03*3Pz^{C10} \end{aligned}$$

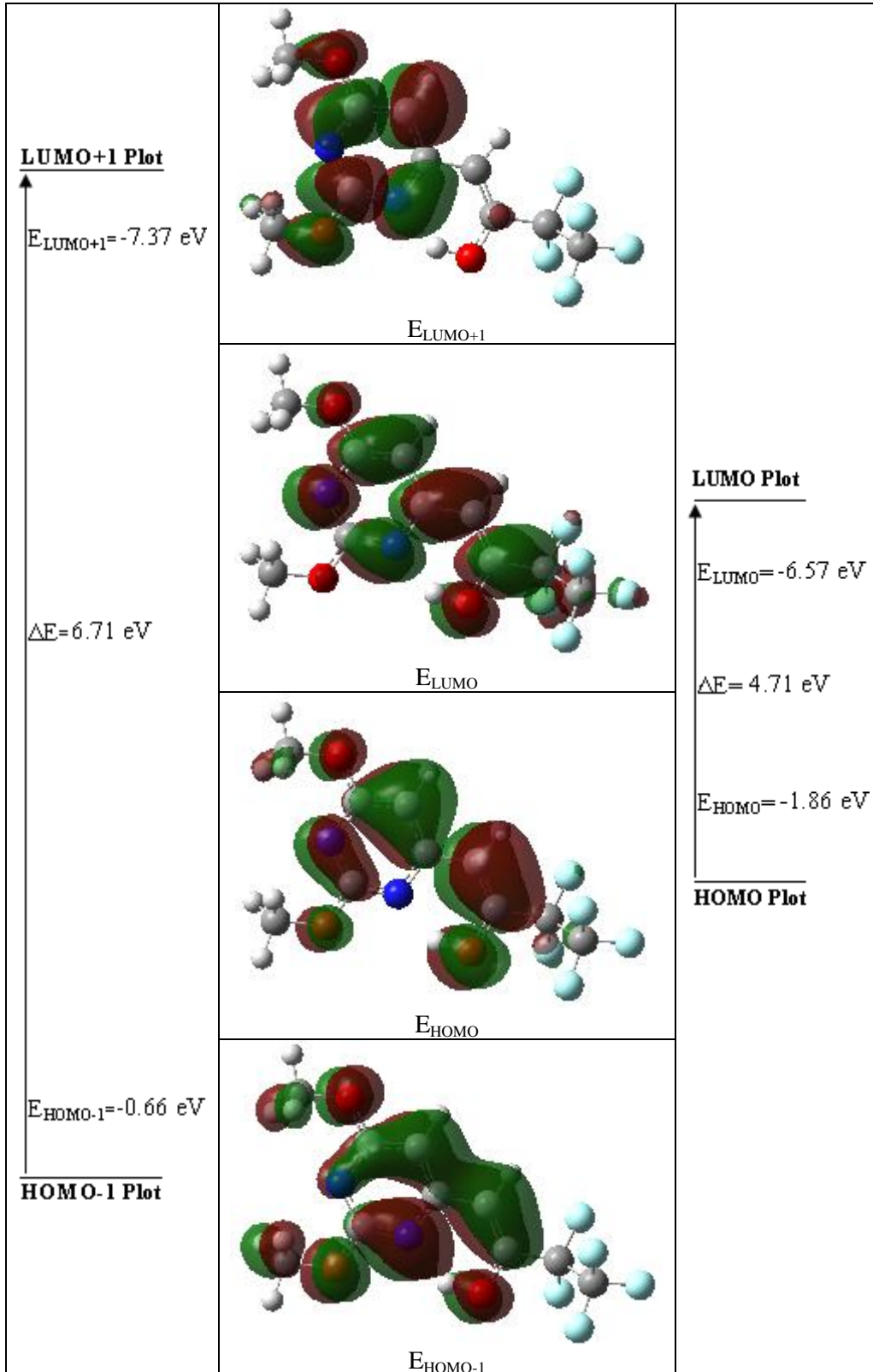
$$\begin{aligned} \varphi_{LUMO} \approx & -0.03*7Pz^{C11} + 0.04*9Pz^{C11} + 0.08*10Pz^{C11} + 0.12*11Pz^{C11} - 0.02*2Pz^{N1} - \\ & 0.03*3Pz^{N1} - 0.02*2Px^{N3} + 0.20*3Pz^{N3} + 0.03*2Pz^{O1} + 0.05*3Pz^{O1} + 0.06*4Pz^{O1} - \\ & 0.02*2Px^{O2} - 0.03*3Px^{O2} - 0.05*4Px^{O2} - 0.14*2Pz^{C2} - 0.22*3Pz^{C2} - 0.33*4Pz^{C2} - \\ & 0.05*2Pz^{C4} + 0.01*3Px^{C4} - 0.12*2Pz^{C5} + 0.03*3Px^{C5} - 0.18*3Pz^{C5} + 0.13*4Px^{C5} + \\ & 0.18*2Pz^{C6} + 0.27*3Pz^{C6} + 0.06*4s^{C7} + 0.07*4Px^{C7} - 0.03*4Py^{C7} + 0.06*3s^{C8} + \\ & 0.19*4s^{C8} - 0.02*4s^{C9} + 0.05*4Pz^{C9} - 0.01*2Pz^{C10} \end{aligned}$$

(2e) molekülü için B3LYP/6-31++G(d,p) temel seti ile hesaplanan frontier α -spin moleküler orbital katsayıları:

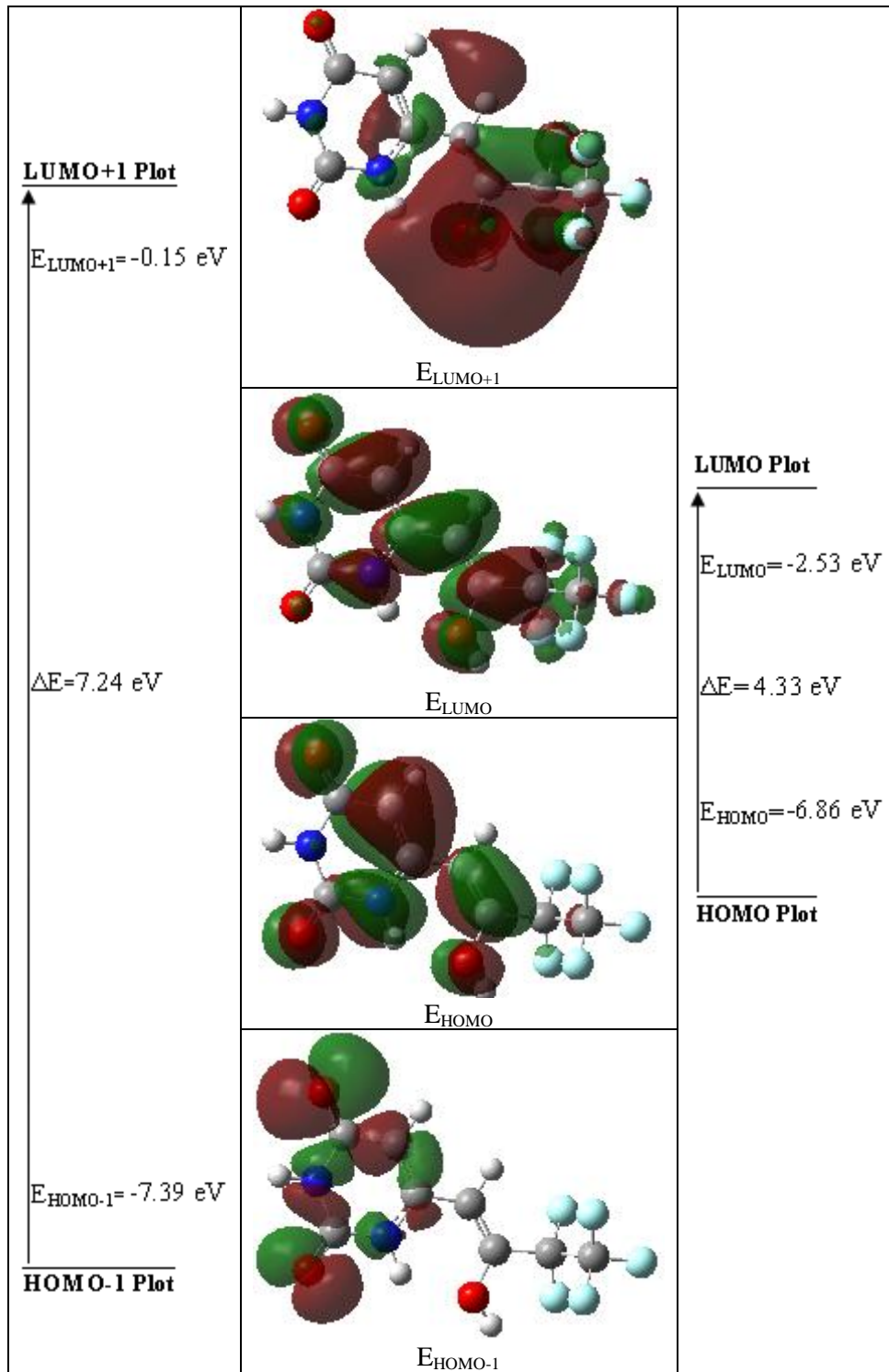
$$\begin{aligned} \varphi_{HOMO} \approx & -0.11*7Pz^{C11} + 0.04*8Pz^{C11} + 0.13*9Pz^{C11} + 0.28*10Pz^{C11} - 0.07*9Pz^{C12} - \\ & 0.12*11Pz^{C12} + 0.03*7Pz^{C13} + 0.04*7Pz^{C13} - 0.10*10Pz^{C13} - 0.08*2Pz^{N1} - 0.11*3Pz^{N1} - \\ & 0.06*2Pz^{N3} - 0.08*3Pz^{N3} - 0.10*2Pz^{C2} - 0.02*3Pz^{C2} - 0.15*3Pz^{C2} + 0.01*2Pz^{C4} + \\ & 0.08*2Pz^{C4} + 0.14*2Pz^{C5} + 0.22*3Pz^{C5} + 0.23*4Pz^{C5} + 0.07*2Pz^{C6} + 0.10*3Pz^{C6} - \\ & 0.01*2Pz^{C7} - 0.07*3Pz^{C7} - 0.07*4Pz^{C7} + 0.05*2Pz^{C8} + 0.06*3s^{C8} + 0.07*3Pz^{C8} - \\ & 0.02*2Pz^{C9} - 0.03*4Pz^{C9} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{LUMO} \approx & -0.01*10Pz^{C11} + 0.02*11Pz^{C11} - 0.04*7Pz^{C12} - 0.02*8Pz^{C12} + 0.05*9Pz^{C12} + \\ & 0.02*10Pz^{C12} + 0.11*10Pz^{C12} + 0.01*10Pz^{C13} + 0.02*11Pz^{C13} - 0.13*2Pz^{N1} - \\ & 0.03*3Pz^{N1} - 0.18*3Pz^{N1} + 0.14*2Pz^{N3} + 0.20*3Pz^{N3} - 0.02*2Pz^{C2} - 0.03*3Pz^{C2} - \\ & 0.04*4Pz^{C2} - 0.03*2Pz^{C4} - 0.16*2Pz^{C4} - 0.40*4Pz^{C4} - 0.01*3Pz^{C5} - 0.05*4Pz^{C5} + \\ & 0.17*2Pz^{C6} + 0.27*3Pz^{C6} - 0.01*4Pz^{C7} + 0.06*4Pz^{C7} + 0.01*4Pz^{C7} - 0.01*3s^{C8} - \\ & 0.01*4s^{C8} + 0.03*4Pz^{C8} - 0.01*2Pz^{C9} - 0.01*3Pz^{C9} \end{aligned}$$

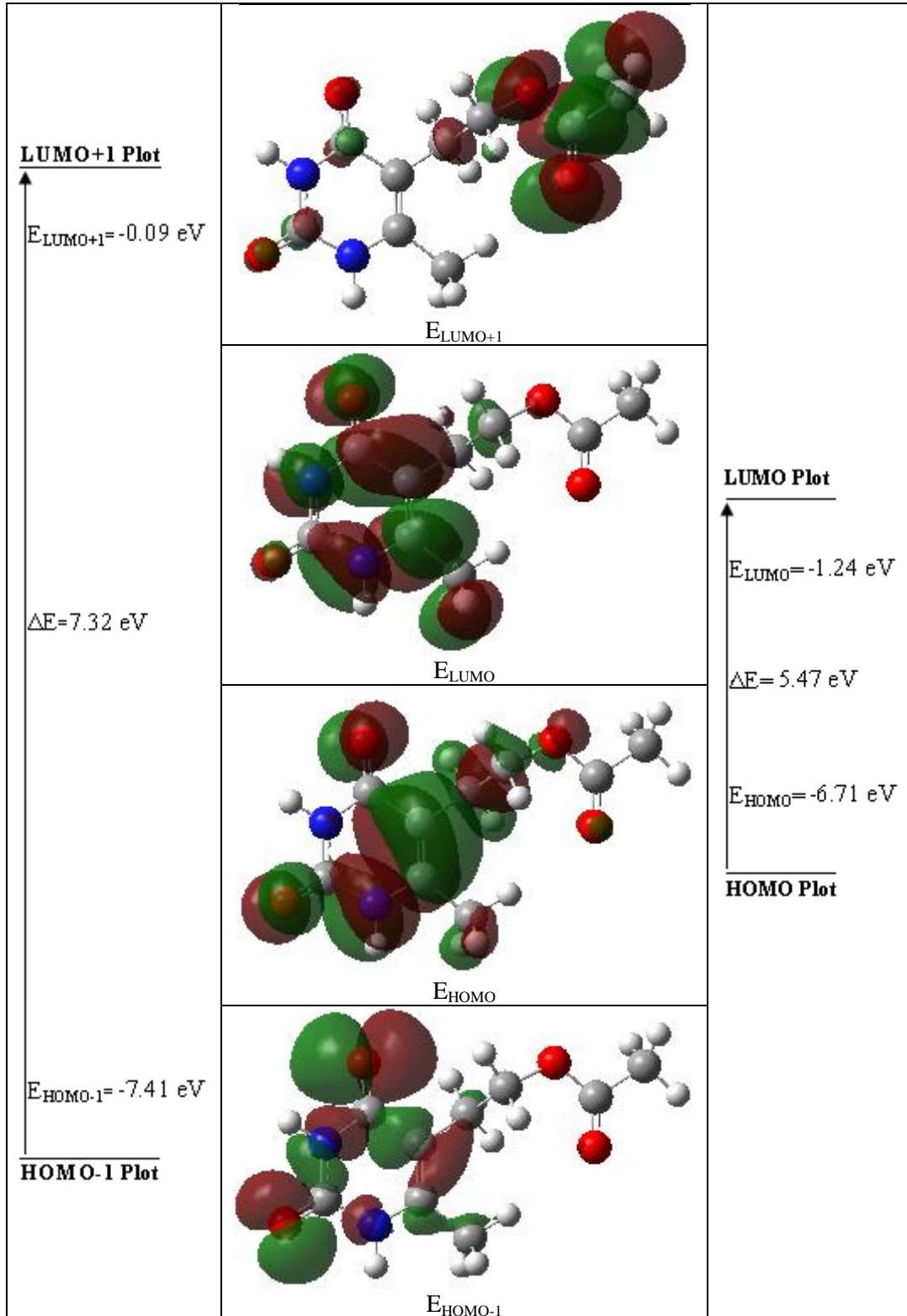
(2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri B3LYP/6-311G(d,p) metodu kullanılarak hesaplandı ve Şekil 4.28 de gösterildi.



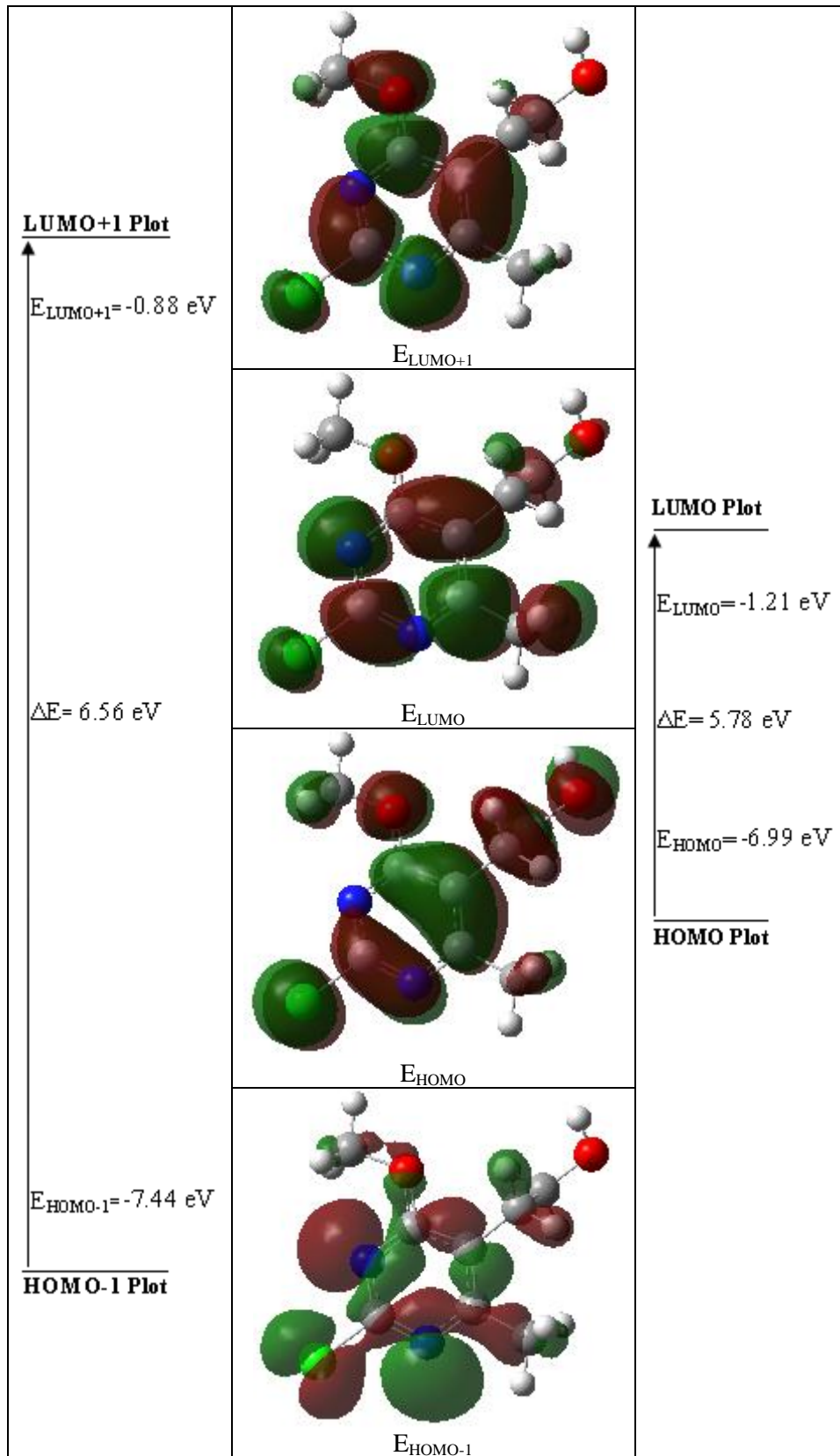
Şekil 4. 28a. (2a) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 gösterimleri.



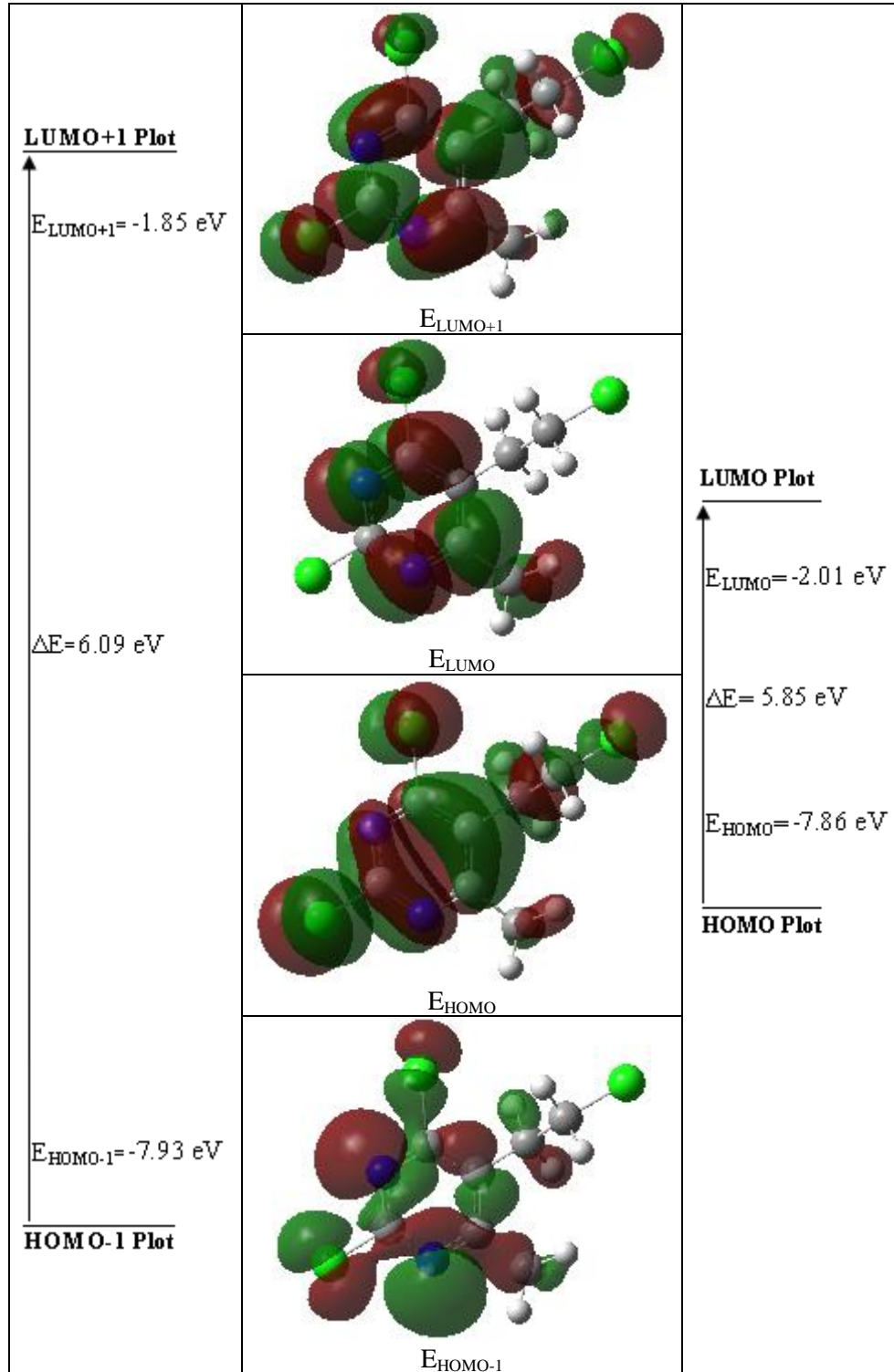
Şekil 4. 28b. (2b) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 gösterimleri.



Şekil 4. 28c. (2c) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 gösterimleri.



Şekil 4. 28d. (2d) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 gösterimleri.



Şekil 4. 28e. (2e) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 gösterimleri.

4.2.6. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksimidazin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidin-2,4-dion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin dipol moment, kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik

(2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) molekülleri için HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanarak dipol moment (μ), kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) ve uyarılmış durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ($\langle\gamma\rangle$) değerleri hesaplandı. Hesaplamalardaki kutuplanabilirlik değerleri 0.1482×10^{-24} esu, taban durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri 8.6393×10^{-33} esu, uyarılmış durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri 0.50367×10^{-33} esu birim çevirme çarpanları ile çarpılarak Tablo 4.21 de listelendi.

Tablo 4.21. (2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ , Debye biriminde), kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, esu biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, esu biriminde) ve temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, esu biriminde) değerleri.

	(2a)		(2b)		(2c)		(2d)		(2e)	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
μ_x (D)	6.8318	6.9421	-4.7103	-4.6083	2.8403	2.8273	-2.2351	-2.3030	-1.4277	-1.4745
μ_y (D)	-0.8445	-0.7966	0.6569	0.8259	2.6501	2.5825	2.1765	2.2005	-2.0518	-1.9068
μ_z (D)	0.5931	0.5927	-1.1813	-0.9568	0.3086	0.2903	-1.1165	-1.1086	0.5063	0.5148
μ (D)	6.9093	7.0127	4.9004	4.7785	3.8969	3.8402	3.3135	3.3727	2.5504	2.4648
α_{xx} (a.u)	-96.7856	-97.5183	-125.1998	-124.0318	-98.6154	-97.4777	-100.4653	-99.7925	-111.9531	-109.7919
α_{yy} a.u)	-110.7441	-110.7540	-110.4493	-109.6297	-92.3309	-92.5662	-74.6104	-75.1467	-91.5152	-91.3099
α_{zz} (a.u)	-115.0326	-115.3279	-100.9733	-101.6397	-86.3628	-86.7766	-83.9032	-84.0489	-89.8042	-89.5665
$\langle\alpha\rangle$ (esu)	-15.94×10^{-24}	-15.99×10^{-24}	-16.63×10^{-24}	-16.56×10^{-24}	-92.44×10^{-24}	-92.27×10^{-24}	-86.33×10^{-24}	-86.58×10^{-24}	-97.64×10^{-24}	-96.89×10^{-24}
$\Delta\alpha$ (esu)	2.449×10^{-24}	2.374×10^{-24}	3.132×10^{-24}	2.913×10^{-24}	14.840×10^{-24}	13.197×10^{-24}	32.078×10^{-24}	30.572×10^{-24}	20.903×10^{-24}	27.453×10^{-24}
β_{xxx} (a.u)	118.4233	117.0681	-155.7619	-150.4089	194.4678	182.1120	20.222	19.9285	42.7332	37.8240
β_{yyy} (a.u)	3.1937	3.4709	-105.3016	-102.9045	-31.0436	-27.4147	-17.4534	-15.6911	-16.2115	-15.4298
β_{zzz} (a.u)	-19.8708	-19.2040	-23.2584	-22.2633	7.2460	6.4468	-1.1824	0.0638	-2.3869	-1.7797
β_{yyy} (a.u)	13.7219	13.4024	-1.9124	-0.1213	38.6449	39.1731	34.6103	34.6132	-5.3131	-3.8774
β_{xxy} (a.u)	11.8300	13.9581	39.4471	39.3994	-40.0131	-38.7036	38.5509	37.1832	9.6481	9.6695
β_{yzz} (a.u)	4.1772	3.9214	4.9859	3.4128	-1.6529	-1.4697	3.1116	2.7497	0.4544	0.6981
β_{zzz} (a.u)	6.5787	6.1452	5.6467	5.9896	-3.3786	-3.0024	1.1624	1.0783	-1.3570	-1.2526
β_{xvz} (a.u)	14.1172	13.3311	1.0184	1.7435	16.9280	15.9269	-20.9683	-21.1335	4.3298	4.1508
β_{yyz} (a.u)	3.7367	3.5157	-10.0367	-8.9628	-3.9336	-3.9340	-2.4256	-2.3668	2.1517	2.1256
$\langle\beta\rangle$ (esu)	939.8×10^{-33}	937.5×10^{-33}	2483.8×10^{-33}	2409.2×10^{-33}	170.967×10^{-33}	161.40×10^{-33}	79.46×10^{-33}	77.96×10^{-33}	25.13×10^{-33}	22.19×10^{-33}

4.2.7. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksipirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin termodinamik özellikleri

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. (2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) molekülleri için termodinamik parametreler HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanarak hesaplandı. Hesaplanan termodinamik parametreler (termik enerji, ısı sığası, entropi, sıfır nokta titreşim enerjisi (ZPVE), dönme sabitleri ve dönme sıcaklıkları gibi) Tablo 4.22 da listelendi.

Tablo 4.22. (2a), (2b), (2c), (2d) ve (2e) moleküllerinin 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan termodinamik parametreleri.

Parametreler	(2a)		(2b)		(2c)		(2d)		(2e)	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
Termal enerji: E (Kcal/mol)										
Dönme	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889
Ötelenme	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889
Titreşim	143.309	133.258	104.444	96.853	151.258	141.670	133.209	124.923	94.588	88.905
Toplam	145.086	135.035	106.222	98.630	153.036	143.447	134.987	126.701	96.366	90.682
Isı sığası: C_v (cal/molK)										
Dönme	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981
Ötelenme	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981
Titreşim	57.360	61.649	48.891	52.734	44.971	48.480	39.703	42.698	33.772	36.293
Toplam	63.321	67.610	54.853	58.696	50.933	54.441	45.665	48.659	39.733	42.254
Entropi: S (cal/molK)										
Dönme	34.357	34.398	33.566	33.627	32.422	32.453	31.996	32.043	32.513	32.553
Ötelenme	42.993	42.993	42.701	42.701	41.959	41.959	41.815	41.815	42.122	42.122
Titreşim	62.021	66.977	50.556	54.493	48.888	54.777	40.388	44.136	34.186	37.585
Toplam	139.372	144.368	126.824	130.820	123.269	129.189	114.199	117.994	108.821	112.260
Dönme sabitleri (GHz)										
A	0.74553	0.72925	0.93570	0.90342	1.44058	1.40578	1.06532	1.04500	1.11136	1.09316
B	0.14702	0.14565	0.19330	0.19101	0.28734	0.28682	0.44722	0.44086	0.32289	0.31909
C	0.13263	0.13138	0.17824	0.17580	0.24639	0.24517	0.32865	0.32397	0.25924	0.25610
Dönme sıcaklıkları (Kelvin)										
A	0.03578	0.03500	0.04491	0.04336	0.06914	0.06747	0.05113	0.05015	0.05334	0.05246
B	0.00706	0.00699	0.00928	0.00917	0.01379	0.01377	0.05113	0.02116	0.01550	0.01531
C	0.00637	0.00631	0.00855	0.00844	0.01182	0.01177	0.01577	0.01555	0.01244	0.01229
Termal özellikler (Hartree/parçacık)										
Sıfır nokta düzeltmesi	0.214	0.196	0.154	0.141	0.230	0.213	0.202	0.188	0.142	0.132
Enerji için termal düzeltme	0.231	0.215	0.169	0.157	0.244	0.229	0.215	0.202	0.154	0.145
Entalpi için termal düzeltme	0.232	0.216	0.170	0.158	0.245	0.230	0.216	0.203	0.155	0.145
Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme	0.166	0.148	0.110	0.096	0.186	0.168	0.162	0.147	0.103	0.092
Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı	-1214.73	-1221.04	-1136.74	-1142.48	-756.21	-760.66	-1027.43	-1031.63	-1756.53	-1761.12
Elektronik ve termal enerjiler toplamı	-1214.71	-1221.02	-1136.73	-1142.47	-756.19	-760.65	-1027.41	-1031.61	-1756.52	-1761.10
Elektronik ve termal entalpiler toplamı	-1214.71	-1221.02	-1136.72	-1142.47	-756.19	-760.65	-1027.41	-1031.61	-1756.51	-1761.10
Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı	-1214.78	-1221.09	-1136.78	-1142.53	-756.25	-760.71	-1027.47	-1031.67	-1756.57	-1761.16
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	134.04	123.28	96.82	88.63	144.04	133.87	126.86	118.08	89.26	83.13

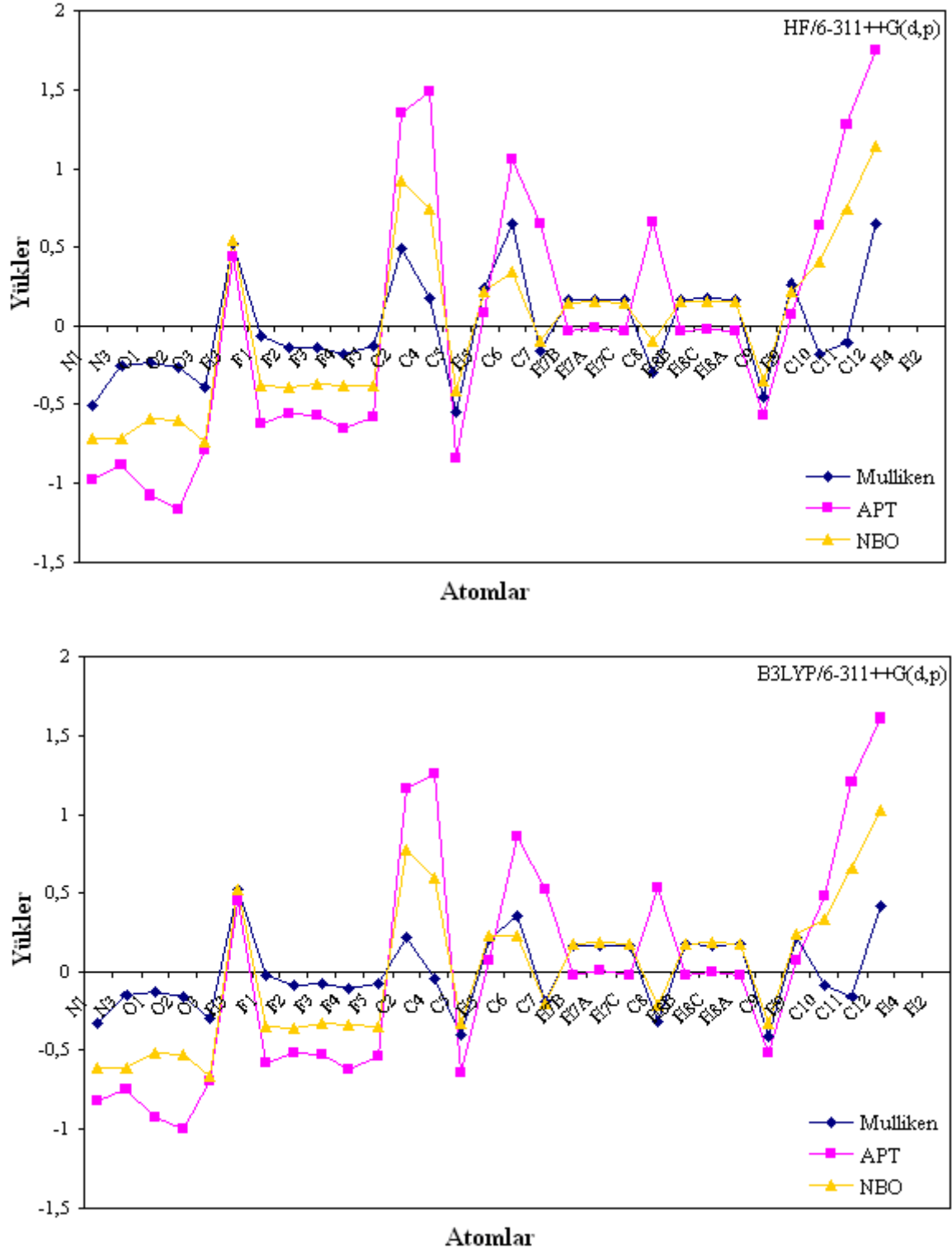
4.2.8. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksimetilpirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin Mulliken, APT, NBO yük analizleri

(2a) ve (2b) moleküllerinin moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerinde NBO analizi yapıldı ve moleküllerin atomik yükleri hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) popülasyon analizi HF ve B3LYP metodları ile hesaplanarak Tablo 4.23 de listelendi.

Tablo 4.23. (2a) ve (2b) moleküllerinin optimize olmuş (6-311++G(d,p) temel seti ile) yapılarda Mulliken, APT ve NBO yükleri.

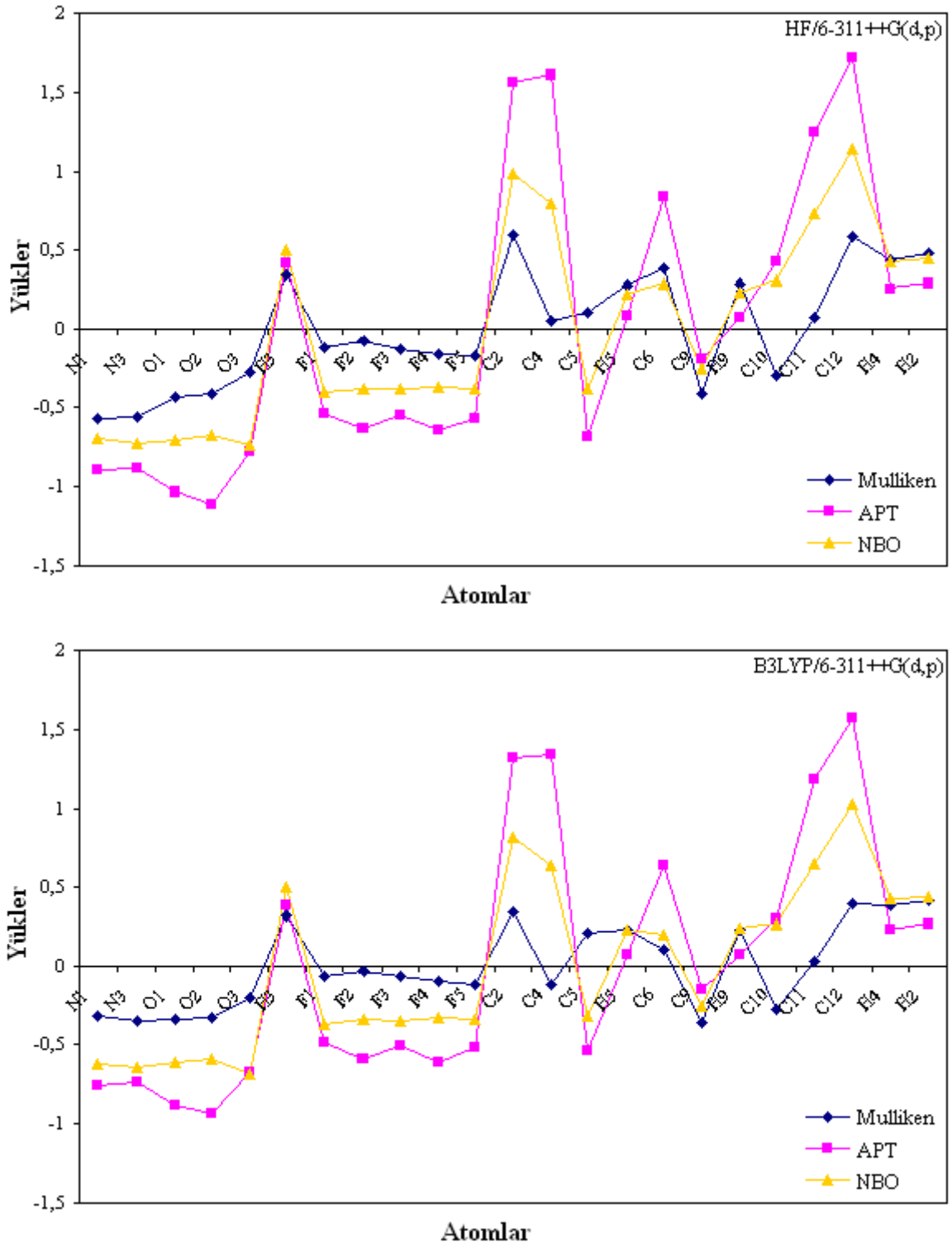
Atom	(2a)						(2b)					
	Mulliken		APT		NBO		Mulliken		APT		NBO	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
N ₁	-0.504639	-0.326049	-0.979505	-0.828220	-0.71229	-0.61522	-0.569025	-0.311416	-0.902010	-0.761410	-0.70071	-0.61716
N ₃	-0.250235	-0.145985	-0.887885	-0.754370	-0.72158	-0.61334	-0.559329	-0.349839	-0.882584	-0.737855	-0.72462	-0.64046
O ₁	-0.229966	-0.123130	-1.077171	-0.927805	-0.59591	-0.51718	-0.429923	-0.340288	-1.031483	-0.883421	-0.70751	-0.61563
O ₂	-0.259351	-0.152755	-1.158925	-1.003162	-0.60092	-0.52226	-0.413731	-0.325327	-1.109125	-0.936552	-0.67349	-0.58966
O ₃	-0.389118	-0.289562	-0.792188	-0.697466	-0.73520	-0.66354	-0.277418	-0.200761	-0.784542	-0.673733	-0.73719	-0.68227
H ₃	0.518849	0.524697	0.435919	0.444414	0.53703	0.51750	0.334850	0.314498	0.416099	0.385434	0.49974	0.50068
F ₁	-0.060000	-0.020711	-0.626094	-0.583961	-0.38240	-0.34737	-0.111532	-0.060373	-0.536752	-0.489881	-0.39896	-0.36472
F ₂	-0.136841	-0.082501	-0.563649	-0.518993	-0.38987	-0.35609	-0.070413	-0.027121	-0.628462	-0.586044	-0.37648	-0.33948
F ₃	-0.133118	-0.072846	-0.570427	-0.522682	-0.36974	-0.33131	-0.124736	-0.063699	-0.551645	-0.506979	-0.37868	-0.34258
F ₄	-0.179478	-0.108137	-0.657959	-0.620012	-0.37718	-0.33912	-0.162273	-0.097098	-0.644076	-0.608257	-0.36937	-0.32938
F ₅	-0.128583	-0.067799	-0.580772	-0.537716	-0.38227	-0.34561	-0.163949	-0.110839	-0.566839	-0.520913	-0.37391	-0.33508
C ₂	0.488020	0.228812	1.350752	1.160381	0.92513	0.77198	0.595562	0.335527	1.562170	1.320309	0.98302	0.81176
C ₄	0.181581	-0.045578	1.488640	1.261202	0.74300	0.58972	0.052945	-0.119691	1.611369	1.346701	0.79903	0.63723
C ₅	-0.546186	-0.400476	-0.846791	-0.646405	-0.41444	-0.32553	0.105982	0.211058	-0.680732	-0.542004	-0.37550	-0.31620
H ₅	0.245938	0.211956	0.089830	0.077765	0.22346	0.23404	0.280601	0.237117	0.082677	0.077132	0.22318	0.23347
C ₆	0.648464	0.345183	1.054609	0.858671	0.34391	0.23367	0.377696	0.105061	0.837738	0.633293	0.28202	0.19799
C ₇	-0.156743	-0.192545	0.642251	0.523600	-0.09331	-0.20443						
H _{7B}	0.166362	0.174411	-0.031480	-0.019618	0.15444	0.18291						
H _{7A}	0.166472	0.165696	-0.010994	0.007220	0.16271	0.19053						
H _{7C}	0.166540	0.174589	-0.031474	-0.019335	0.15443	0.18301						
C ₈	-0.299476	-0.315495	0.654816	0.528130	-0.09433	-0.20646						
H _{8B}	0.170777	0.177594	-0.031640	-0.020537	0.15654	0.18431						
H _{8C}	0.176855	0.174361	-0.015273	0.003037	0.16270	0.19012						
H _{8A}	0.170764	0.177679	-0.031634	-0.020222	0.15656	0.18444						
C ₉	-0.456162	-0.412534	-0.565622	-0.518659	-0.34956	-0.32383	-0.414508	-0.361101	-0.190790	-0.150029	-0.24893	-0.25084
H ₉	0.264416	0.225985	0.075724	0.078077	0.22279	0.24013	0.283434	0.230627	0.074413	0.076037	0.22889	0.24443
C ₁₀	-0.178580	-0.083520	0.637479	0.474556	0.39807	0.32423	-0.290622	-0.278451	0.424151	0.295107	0.31262	0.26269
C ₁₁	-0.100332	-0.156678	1.281910	1.208984	0.73905	0.65826	0.071766	0.028772	1.246523	1.184290	0.73482	0.64943
C ₁₂	0.643768	0.415338	1.747551	1.613125	1.13918	1.02647	0.580511	0.388101	1.710593	1.576909	1.13921	1.02536
H ₄							0.431883	0.380052	0.255032	0.232807	0.42192	0.42170
H ₂							0.472230		0.288273	0.269060	0.44092	0.43871

(2a) molekülü için Mulliken, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) yük analizleri daha iyi anlaşılmsın diye Şekil 4.29 da çizildi.



Şekil 4.29. (2a) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.

(2b) molekülü için Mulliken, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) yük analizleri daha iyi anlaşılmsın diye Şekil 4.30 da çizildi.



Şekil 4.30. (2b) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.

(2c) molekülünün moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapısı üzerinde NBO analizi yapıldı ve moleküllerin atomik yükleri hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) popülasyon analizi HF ve B3LYP metodları ile hesaplanarak Tablo 4.24 de listelendi.

Tablo 4.24. (2c) molekülünün optimize olmuş (6-311++G(d,p) temel seti ile) yapılarında Mulliken, APT ve NBO yükleri.

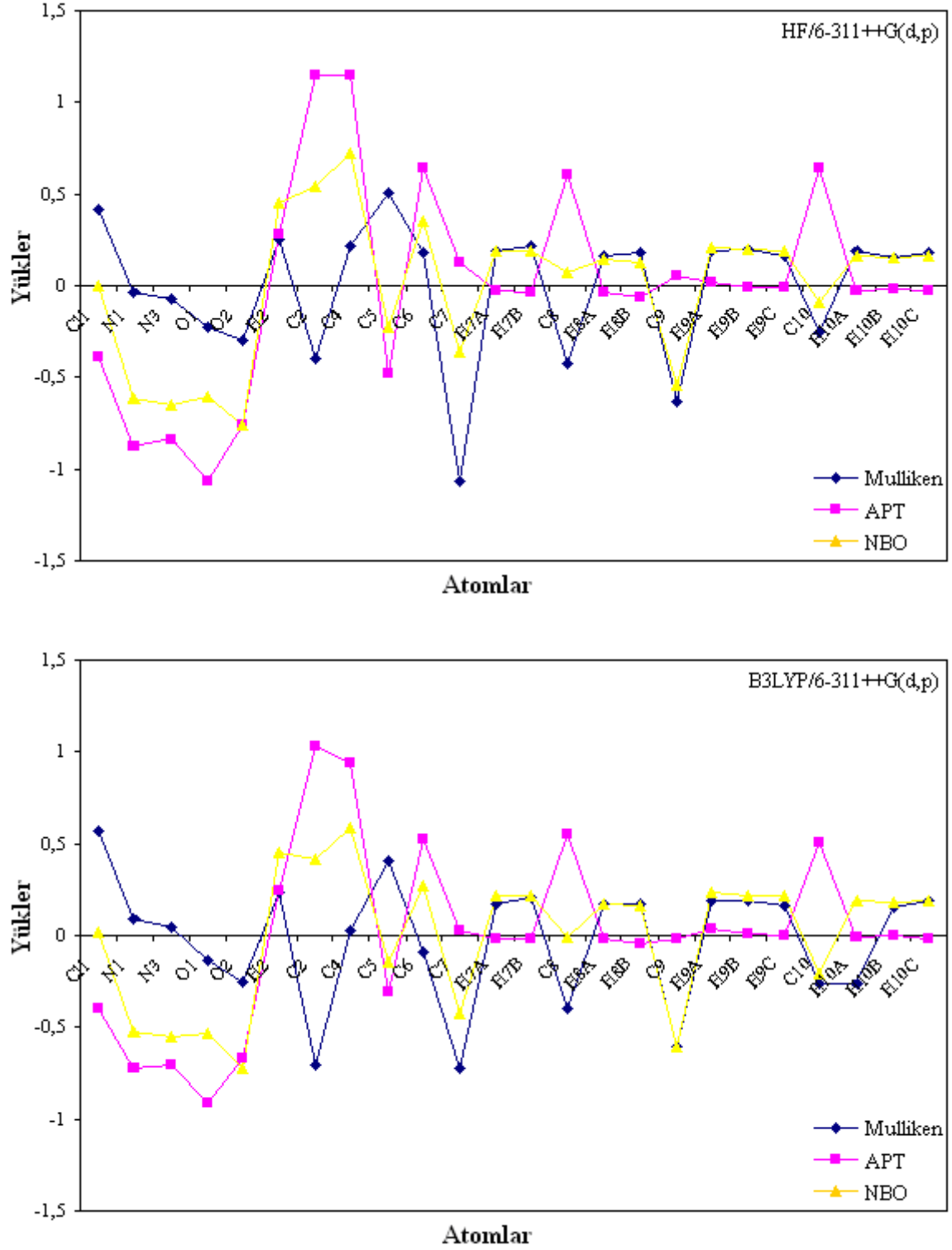
Atom	Mulliken		APT		NBO	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
N ₁	-0.589972	-0.374378	-0.934922	-0.790613	-0.60909	-0.60909
H ₁	0.394294	0.346782	0.245450	0.225585	0.41154	0.41154
N ₃	-0.620983	-0.407795	-0.882688	-0.735973	-0.63536	-0.63536
H ₃	0.416952	0.368472	0.245078	0.221549	0.42010	0.42010
O ₁	-0.435459	-0.337180	-1.088485	-0.946859	-0.62269	-0.62269
O ₂	-0.407716	-0.318353	-1.021785	-0.863061	-0.61137	-0.61137
O ₃	-0.085356	-0.016391	-1.081093	-0.926062	-0.56182	-0.56182
O ₄	-0.347716	-0.269159	-0.886826	-0.744510	-0.61870	-0.61870
C ₂	0.568103	0.352642	1.615344	1.368485	0.80903	0.80903
C ₄	0.459939	0.146702	1.425822	1.179354	0.65550	0.65550
C ₅	1.075292	0.920064	-0.534329	-0.403348	-0.18811	-0.18811
C ₆	0.270334	0.224242	0.754021	0.626254	0.26458	0.26458
C ₇	-1.141616	-0.950800	0.120606	0.050240	-0.42553	-0.42553
H _{7A}	0.247793	0.228834	0.003313	0.020054	0.23672	0.23672
H _{7B}	0.219033	0.204742	-0.020882	-0.006429	0.21643	0.21643
C ₈	-0.528577	-0.508712	0.615917	0.519435	-0.02362	-0.02362
H _{8A}	0.223897	0.220873	-0.008729	0.005202	0.19986	0.19986
H _{8B}	0.212689	0.196256	-0.031288	-0.018620	0.18477	0.18477
C ₉	-0.722391	-0.698247	0.059553	-0.008535	-0.62458	-0.62458
H _{9A}	0.195771	0.195970	0.039841	0.059225	0.24953	0.24953
H _{9B}	0.200933	0.196430	-0.008228	0.003412	0.22528	0.22528
H _{9C}	0.162951	0.151809	-0.003991	0.006802	0.21823	0.21823
C ₁₀	0.312848	0.137240	1.349562	1.165940	0.81258	0.81258
C ₁₁	-0.600725	-0.535010	-0.009143	-0.085132	-0.66763	-0.66763
H _{11A}	0.171152	0.172855	0.004120	0.019265	0.22411	0.22411
H _{11B}	0.178127	0.178578	0.016406	0.028794	0.23036	0.23036
H _{11C}	0.170403	0.173533	0.017355	0.029546	0.22988	0.22988

(2d) ve (2e) moleküllerinin moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerinde NBO analizi yapıldı ve moleküllerin atomik yükleri hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) popülasyon analizi HF ve B3LYP metodları ile hesaplanarak Tablo 4.25 de listelendi.

Tablo 4.25. (2d) ve (2e) moleküllerinin optimize olmuş (6-311++G(d,p) temel seti ile) yapılarda Mulliken, APT ve NBO yükleri.

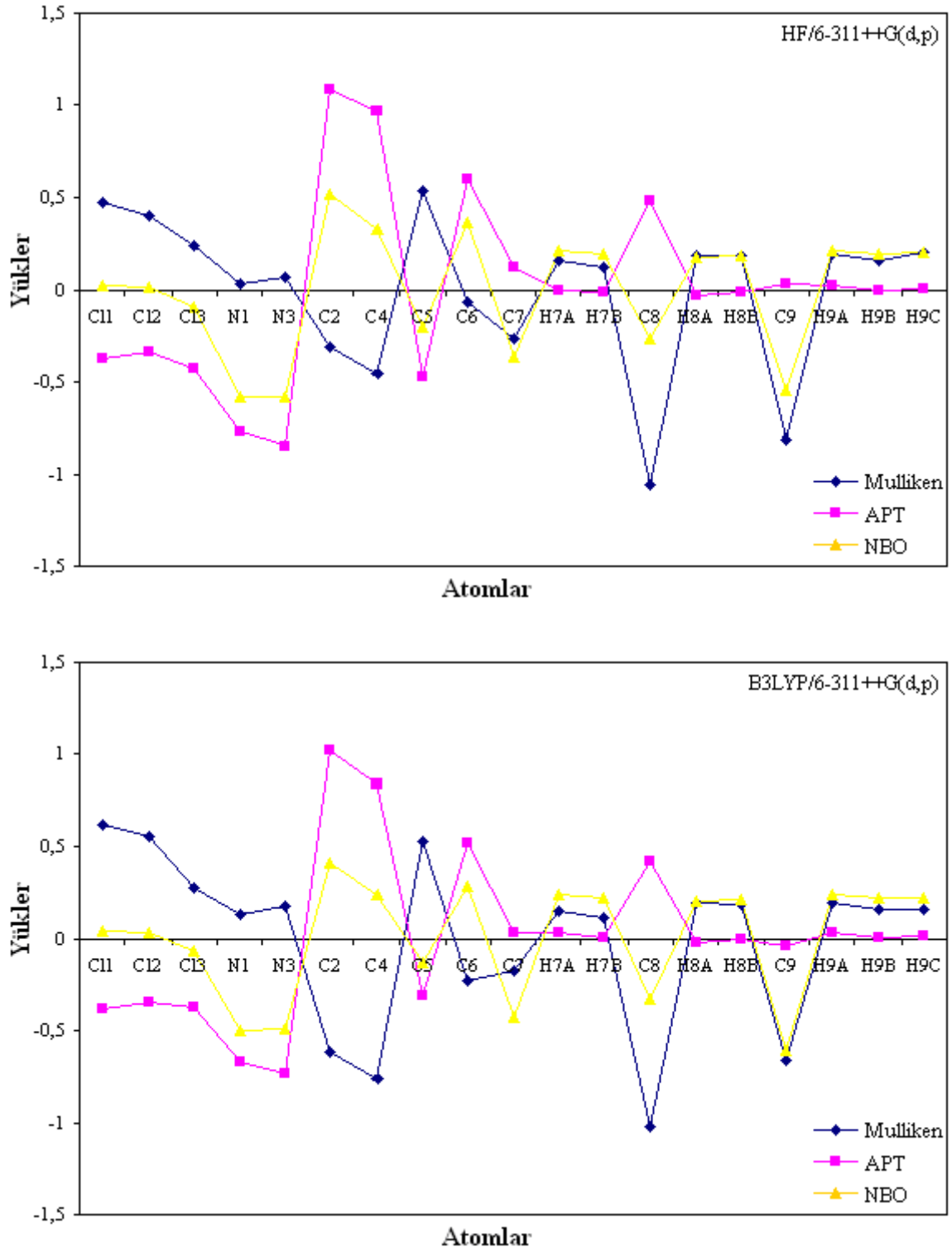
	(2d)						(2e)					
	Mulliken		APT		NBO		Mulliken		APT		NBO	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
Cl ₁	0.418333	0.574649	-0.390163	-0.403891	-0.00151	0.01452	0.478371	0.620285	-0.374350	-0.389255	0.02040	0.04168
Cl ₂							0.399186	0.558335	-0.338455	-0.349290	0.01529	0.03313
Cl ₃							0.237090	0.278438	-0.431438	-0.375242	-0.09512	-0.07014
N ₁	-0.034017	0.095006	-0.877119	-0.729180	-0.61916	-0.52429	0.036101	0.134387	-0.777650	-0.674526	-0.58589	-0.50045
N ₃	-0.075097	0.040987	-0.839755	-0.712581	-0.65870	-0.55657	0.066101	0.173553	-0.847335	-0.738679	-0.58536	-0.49841
O ₁	-0.225165	-0.134597	-1.067661	-0.904896	-0.61313	-0.53688						
O ₂	-0.298634	-0.254048	-0.760149	-0.673537	-0.75988	-0.72848						
H ₂	0.251560	0.239308	0.286100	0.249947	0.45172	0.45289						
C ₂	-0.398216	-0.705694	1.144944	1.029504	0.54127	0.42249	-0.313520	-0.623300	1.086410	1.019344	0.52288	0.41510
C ₄	0.217718	0.028601	1.149580	0.938758	0.72672	0.58921	-0.454667	-0.769935	0.964739	0.841777	0.33057	0.24468
C ₅	0.510174	0.404837	-0.484561	-0.305080	-0.22426	-0.14207	0.535849	0.526737	-0.480142	-0.314078	-0.20108	-0.13130
C ₆	0.181846	-0.093531	0.642227	0.529860	0.35866	0.27265	-0.067076	-0.230231	0.601196	0.516914	0.37098	0.28773
C ₇	-1.063720	-0.731164	0.122746	0.022972	-0.36557	-0.42807	-0.270045	-0.173210	0.124663	0.030748	-0.36606	-0.42835
H _{7A}	0.190114	0.170549	-0.031397	-0.014369	0.18750	0.21577	0.159991	0.145188	-0.001721	0.030748	0.21142	0.23655
H _{7B}	0.215640	0.210506	-0.035218	-0.018467	0.18682	0.21517	0.124132	0.115233	-0.011027	0.002417	0.19724	0.22299
C ₈	-0.425047	-0.400736	0.612606	0.555941	0.07501	-0.01138	-1.057483	-1.016539	0.482143	0.424868	-0.26320	-0.32949
H _{8A}	0.166655	0.173020	-0.037598	-0.021833	0.14265	0.17169	0.189305	0.191040	-0.032894	-0.021686	0.17671	0.19948
H _{8B}	0.177447	0.175526	-0.062210	-0.049824	0.13095	0.16036	0.189389	0.187945	-0.017593	-0.005664	0.18869	0.21098
C ₉	-0.640620	-0.612175	0.052768	-0.022069	-0.54408	-0.61332	-0.807785	-0.663029	0.035557	-0.040492	-0.54616	-0.61534
H _{9A}	0.190562	0.187286	0.018421	0.031936	0.20930	0.23262	0.193953	0.190851	0.022903	0.035711	0.21451	0.23731
H _{9B}	0.197629	0.189926	-0.008384	0.004564	0.19861	0.22192	0.155459	0.156066	-0.006473	0.008178	0.19243	0.21776
H _{9C}	0.163770	0.161817	-0.010151	0.003285	0.19100	0.21586	0.205650	0.156066	0.001466	0.015079	0.20173	0.22607
C ₁₀	-0.250121	-0.260964	0.642448	0.513218	-0.09457	-0.20761						
H _{10A}	0.190150	-0.260964	-0.024812	-0.012633	0.16093	0.18864						
H _{10B}	0.155821	0.156849	-0.016723	0.002154	0.15868	0.18607						
H _{10C}	0.183218	0.189690	-0.025941	-0.013779	0.16104	0.18878						

(2d) molekülü için Mulliken, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) yük analizleri daha iyi anlaşılmsın diye Şekil 4.32 da çizildi.



Şekil 4.32. (2d) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.

(2e) molekülü için Mulliken, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) yük analizleri daha iyi anlaşılmsın diye Şekil 4.33 da çizildi.



Şekil 4.33. (2e) molekülünün hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük analizi.

4.2.9. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksipirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri (MEPS)

Reaksiyon mekanizması hakkında daha detaylı bilgiler elde etmek için potansiyel enerji yüzey (PES) hesaplaması gerekmektedir. Bu, atom koordinatlarına bağlı olan toplam enerji değişiminin hesaplanması demektir. PES hesaplaması sırasında en önemlisi kararlı noktaların bulunmasıdır. İki minimum nokta arasında bir geçiş noktası vardır. Bu kararlı noktalarda toplam enerjinin bütün bağımsız x_i koordinatlarına göre türevi sıfıra

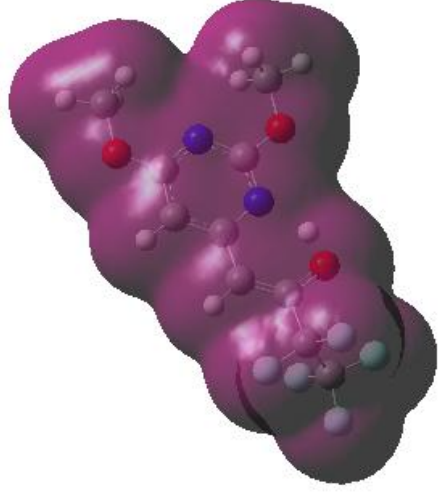
eşit olmalıdır $\rho_i = \frac{\partial E}{\partial x_i} = 0$. Toplam enerjinin minimum noktasında ikinci türevin

matrisi $f_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$ sadece pozitif özdeğerleri almaktadır. Toplam enerjinin birinci

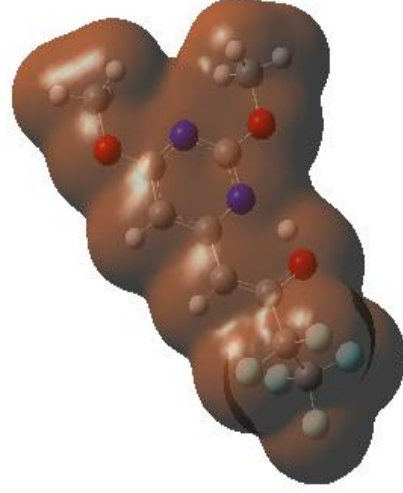
türevi bir minimumdan başka bir minimuma geçiş noktasında sadece bir negatif özdeğeri almaktadır. Toplam enerjinin minimumları sistemin kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Geçiş noktalarında ise sistem geçiş halinde bulunmaktadır. Çok atomlu organik bileşiklerin reaksiyonlarının PES hesaplamalarında en zor taraf, toplam enerjinin hesaplanmasıdır. Bunun sebebi yüzeyi çok sayıda noktalarla taramanın gerekli olmasıdır.

Molekülün tümünde elektron yoğunluğu düzgün bir dağılım göstermektedir. MEP haritasında ortaya çıkan yüzey, aynı zamanda moleküler büyüklük, şekil ve elektrostatik potansiyel değerini göstermektedir. MEP haritasında nötral molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli olarak görülmektedir. Her zaman olduğu gibi, kırmızı bölgeler en negatif potansiyelleri ve elektronca en zengin bölgeleri belirtir. Şekil incelendiğinde, nötral form için elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin oksijen atomlarının civarında olduğu ve elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgelerin N-H bölgesinde olduğu bulunmuştur.

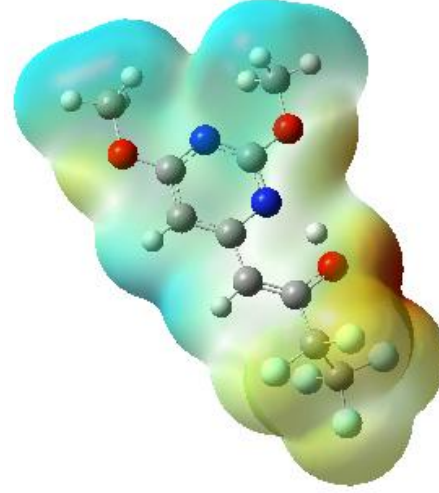
Bu çalışmada moleküler elektrostatik potansiyel hesaplandı ve dağılımları tartışıldı. **(2a)**, **(2b)**, **(2c)**, **(2d)** ve **(2e)** moleküllerinin HF/6-311++G(d,p) metodu ile optimize olan yapılarının 3 boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel haritası Şekil 4.34 ve 4.38 de gösterildi.



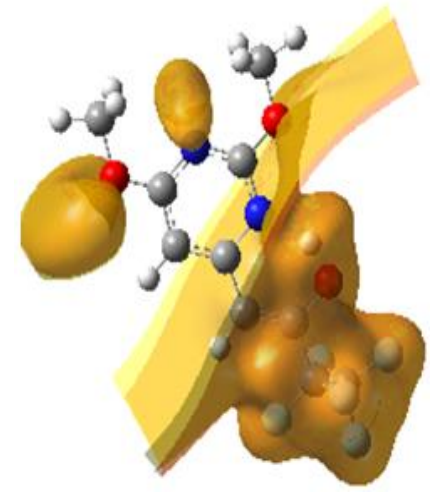
TOPLAM YOĞUNLUK



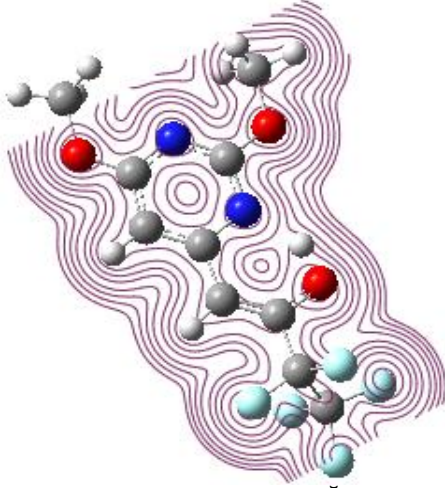
ALFA YOĞUNLUK



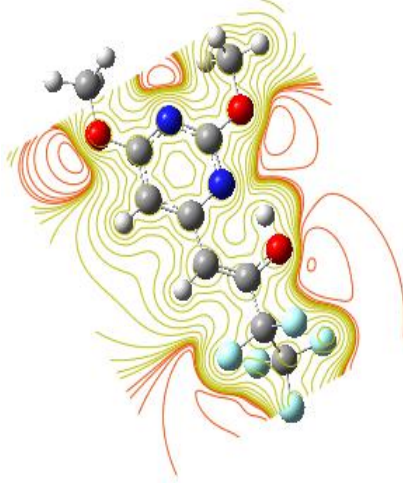
MEP



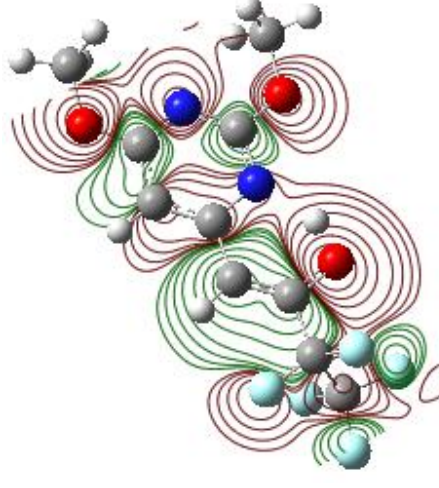
ESP



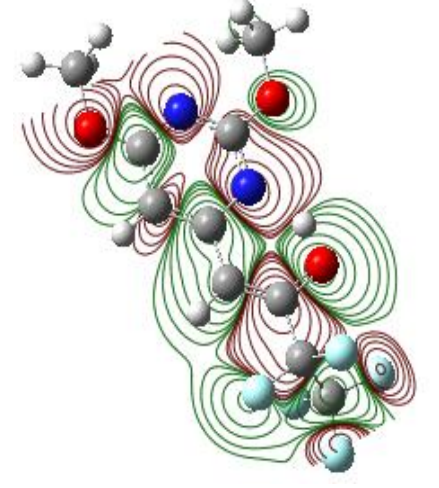
CONTOUR (TOPLAM YOĞUNLUK)



CONTOUR (ESP)

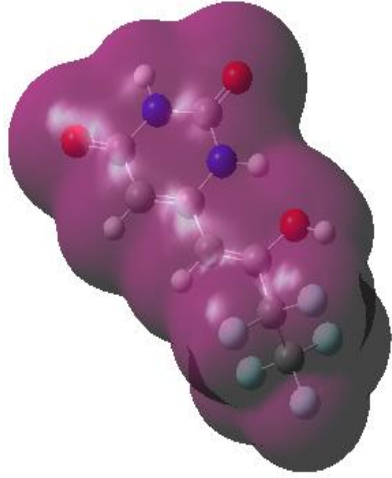


CONTOUR (HOMO)

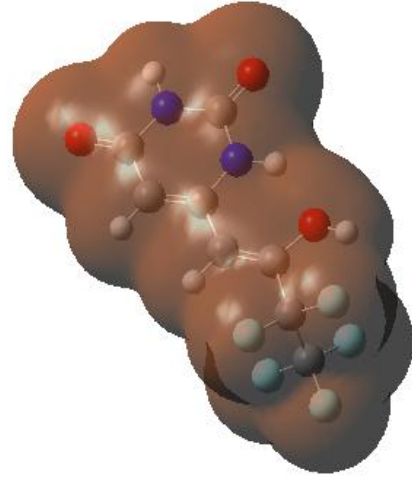


CONTOUR (LUMO)

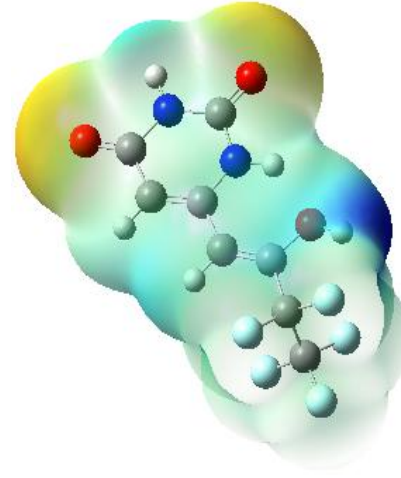
Şekil 4.34. (2a) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.



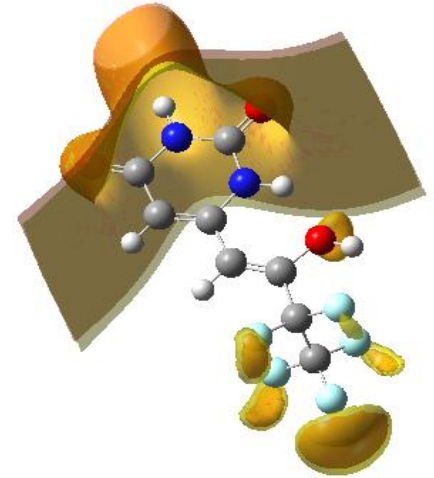
TOPLAM YOĞUNLUK



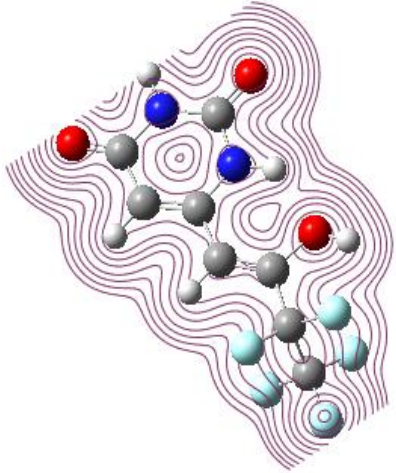
ALFA YOĞUNLUK



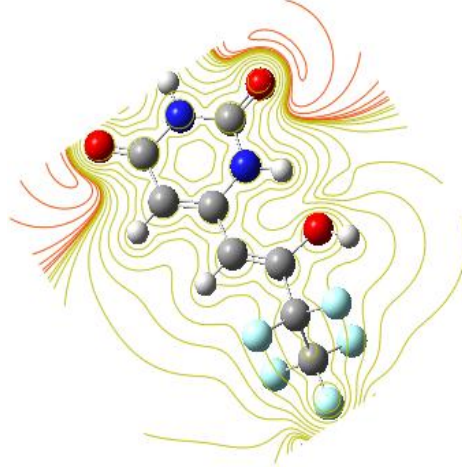
MEP



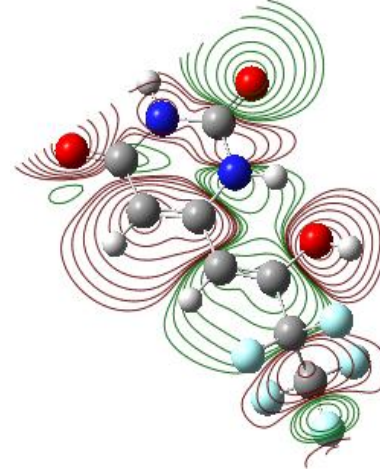
ESP



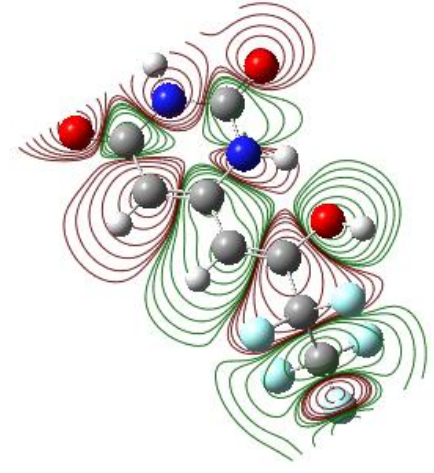
CONTOUR (TOPLAM YOĞUNLUK)



CONTOUR (ESP)

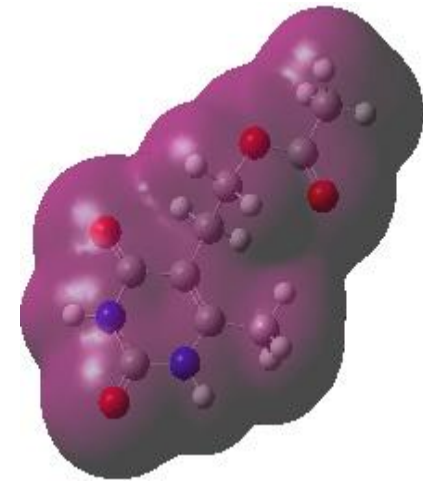


CONTOUR (HOMO)

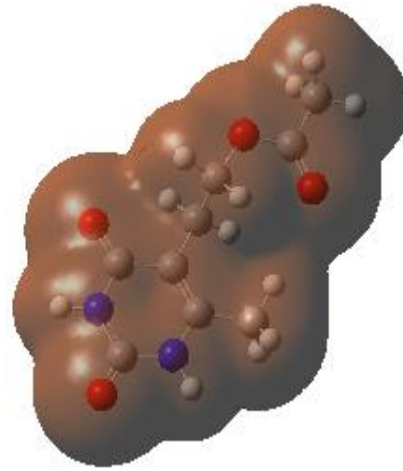


CONTOUR (LUMO)

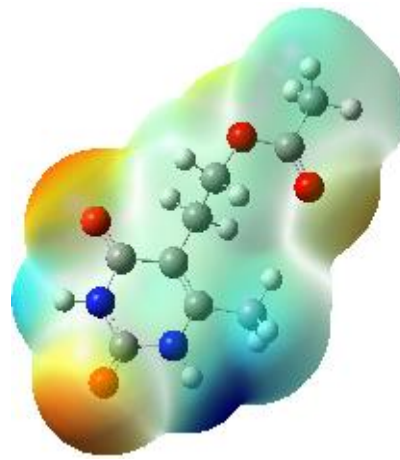
Şekil 4.35 (2b) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.



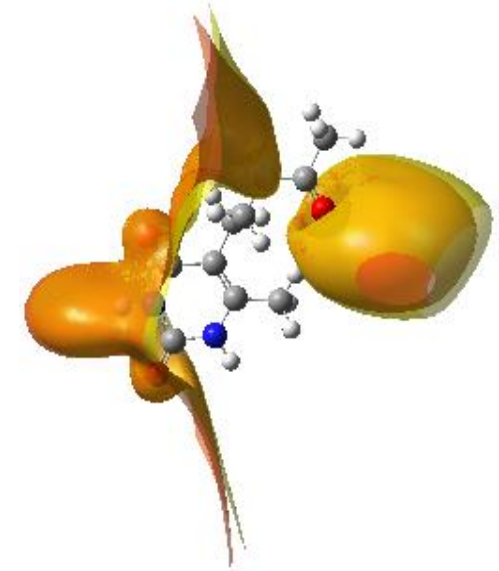
TOPLAM YOĞUNLUK



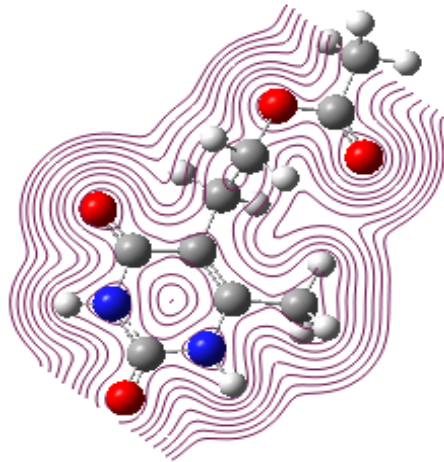
ALFA YOĞUNLUK



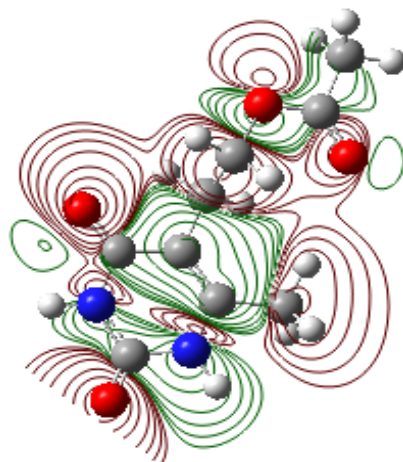
MEP



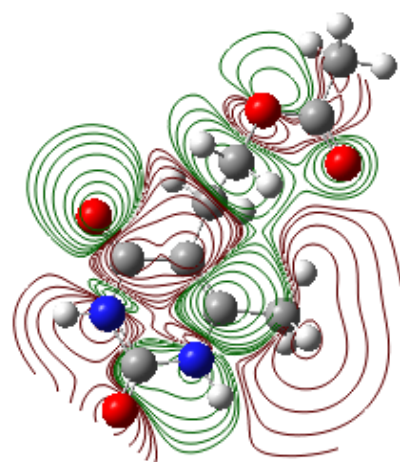
ESP



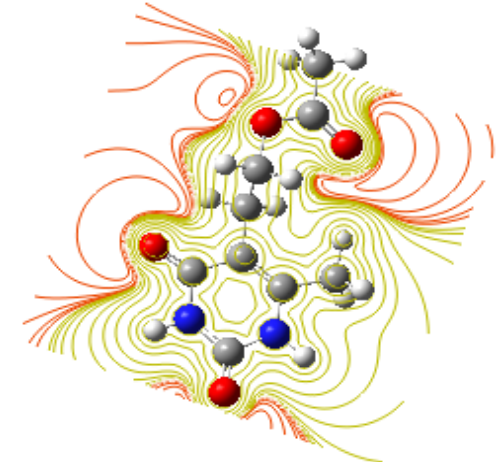
CONTOUR (TOPLAM YOĞUNLUK)



CONTOUR (HOMO)

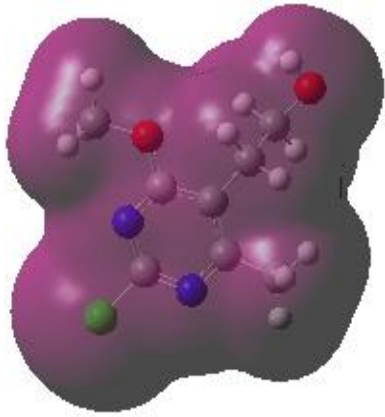


CONTOUR (LUMO)

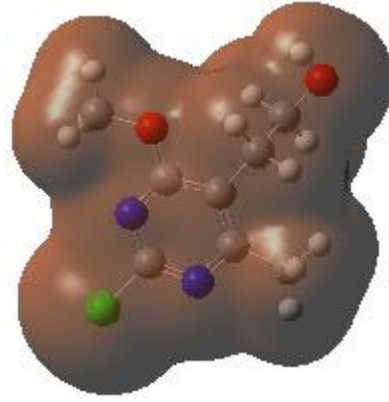


CONTOUR (ESP)

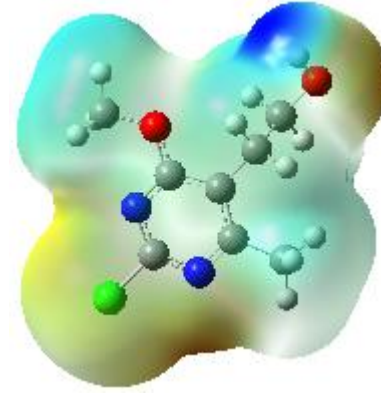
Şekil 4.36. (2c) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.



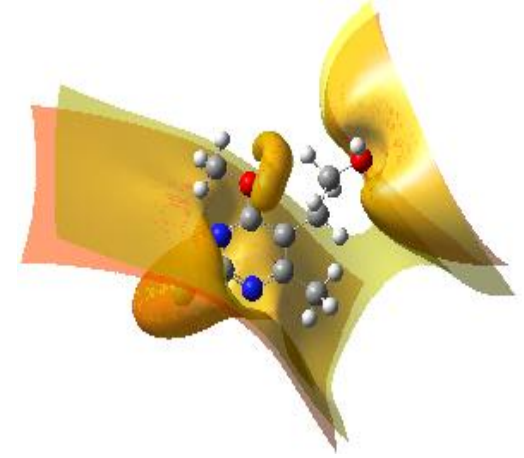
TOPLAM YOĞUNLUK



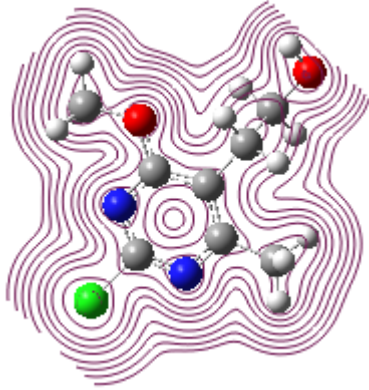
ALFA YOĞUNLUK



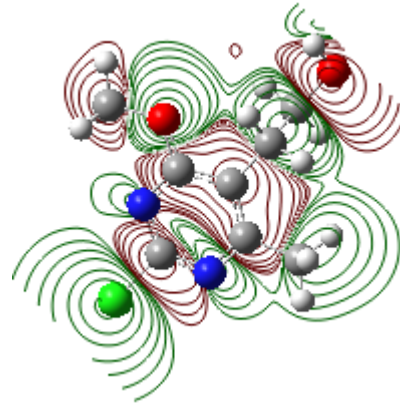
MEP



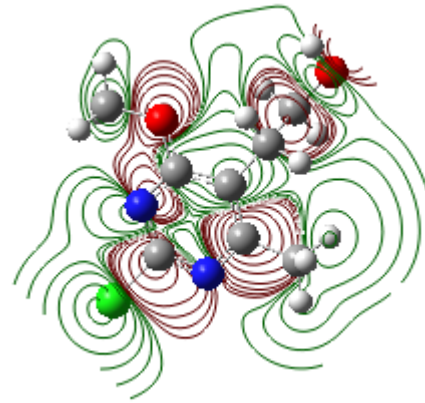
ESP



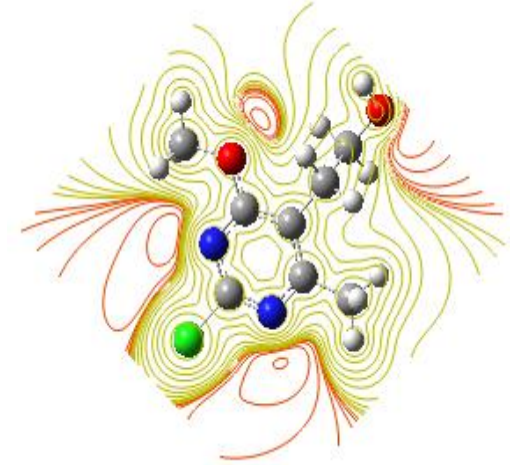
CONTOUR (TOPLAM PLAM)



CONTOUR (HOMO)

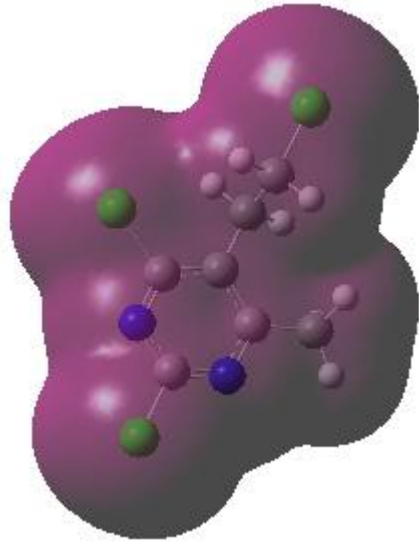


CONTOUR (LUMO)

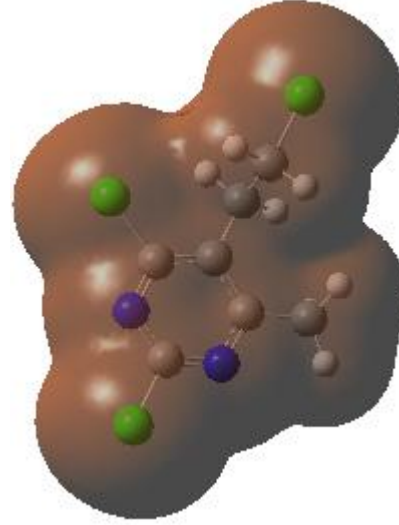


CONTOUR (ESP)

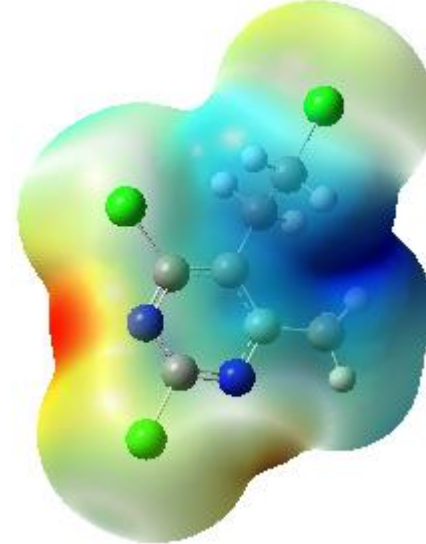
Şekil 4.37. (2d) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.



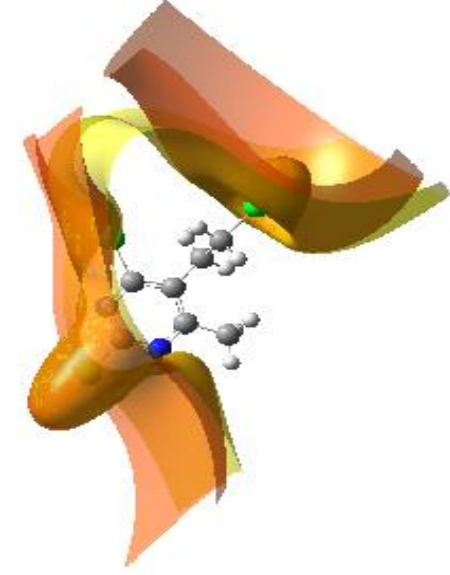
TOPLAM YOĞUNLUK



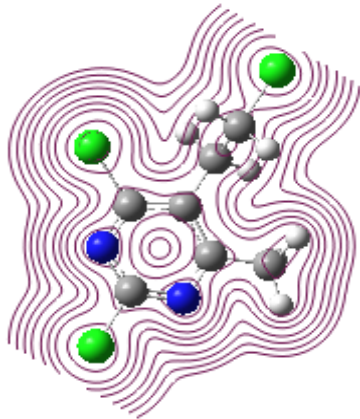
ALFA YOĞUNLUK



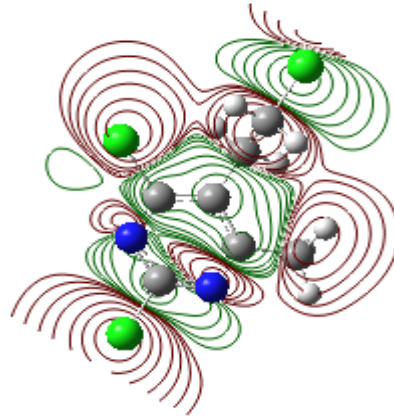
MEP



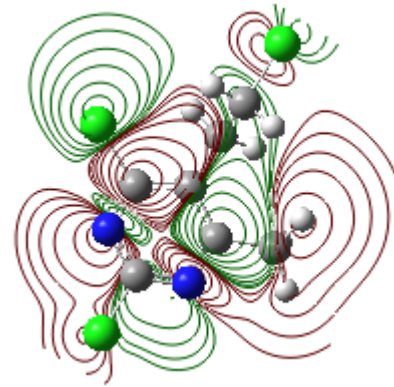
ESP



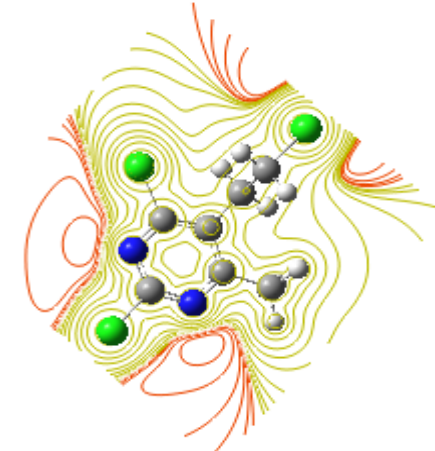
CONTOUR (TOPLAM YOĞUNLUK)



CONTOUR (HOMO)



CONTOUR (LUMO)



CONTOUR (ESP)

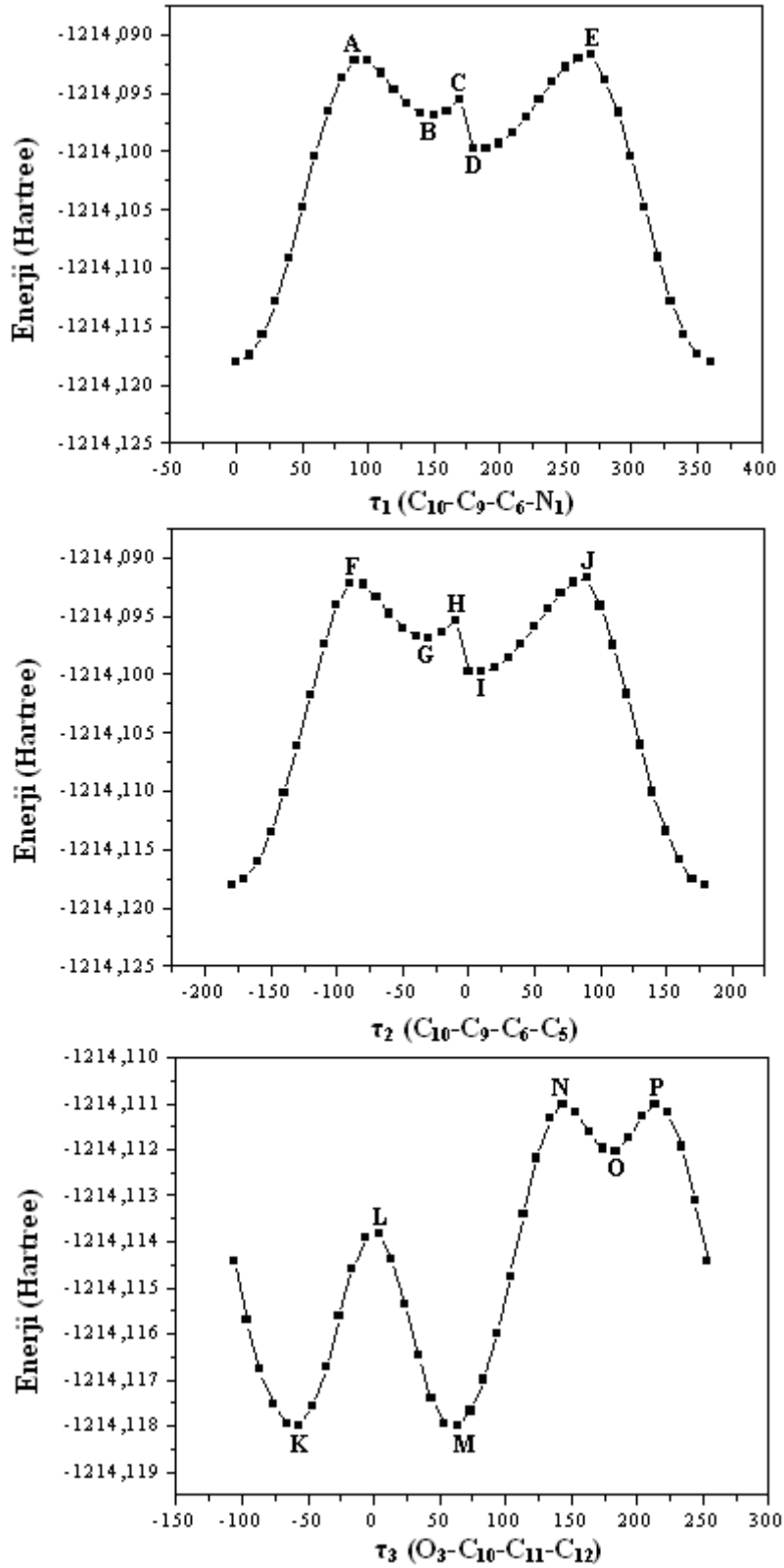
Şekil 4.38. (2e) molekülünün teorik (B3LYP/6-311G(d,p)) moleküler yüzey haritası.

4.2.10. 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksipirimidin, 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion, 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion, 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin bileşiklerinin konformasyon analizi

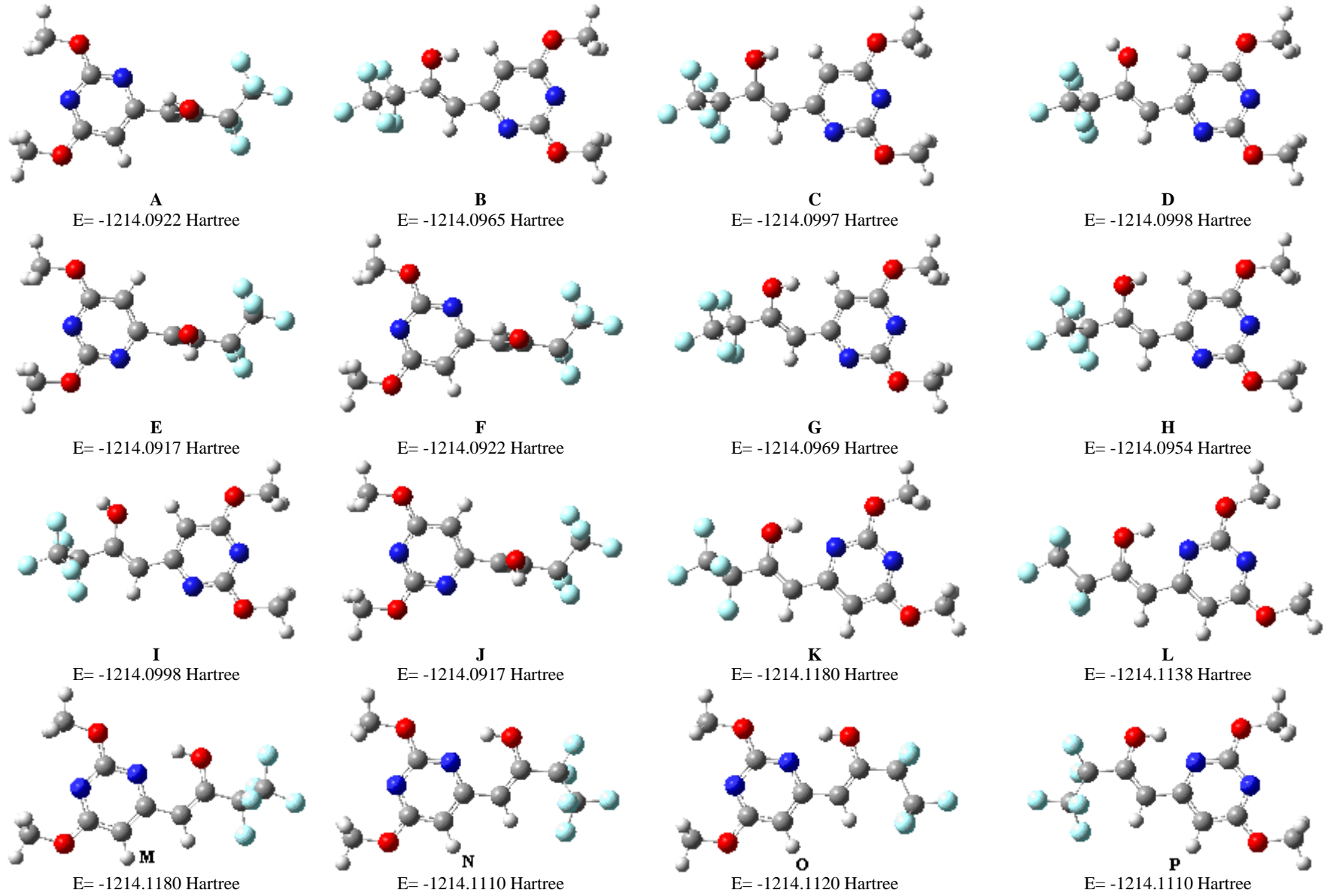
(2a) molekülünün konformasyonlarını elde etmek için, önce molekülün iskelet yapısındaki torsiyon açıları tespit edildi (τ_1 , τ_2 ve τ_3) ve her bir torsiyon açısı için HF/6-31G yöntemi ile 10° aralıklarla $0-360^\circ$ potansiyel enerji yüzey taraması (PES) yapıldı. Seçilen torsiyon açıları τ_1 ($C_{10}-C_9-C_6-N_1$), τ_2 ($C_{10}-C_9-C_6-C_5$) ve τ_3 ($O_3-C_{10}-C_{11}-C_{12}$) dir ve bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması Şekil 4.39 da gösterilmiştir.

(2b) molekülünün konformasyonlarını elde etmek için, önce molekülün iskelet yapısındaki torsiyon açıları tespit edildi (τ_1 , τ_2 ve τ_3) ve her bir torsiyon açısı için HF/6-31G yöntemi ile 10° aralıklarla $0-360^\circ$ potansiyel enerji yüzey taraması (PES) yapıldı. Seçilen torsiyon açıları τ_1 ($O_3-C_{10}-C_{11}-C_{12}$), τ_2 ($C_{10}-C_9-C_6-N_1$) ve τ_3 ($C_{10}-C_9-C_6-C_5$) dir ve bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması Şekil 4.42 de gösterildi.

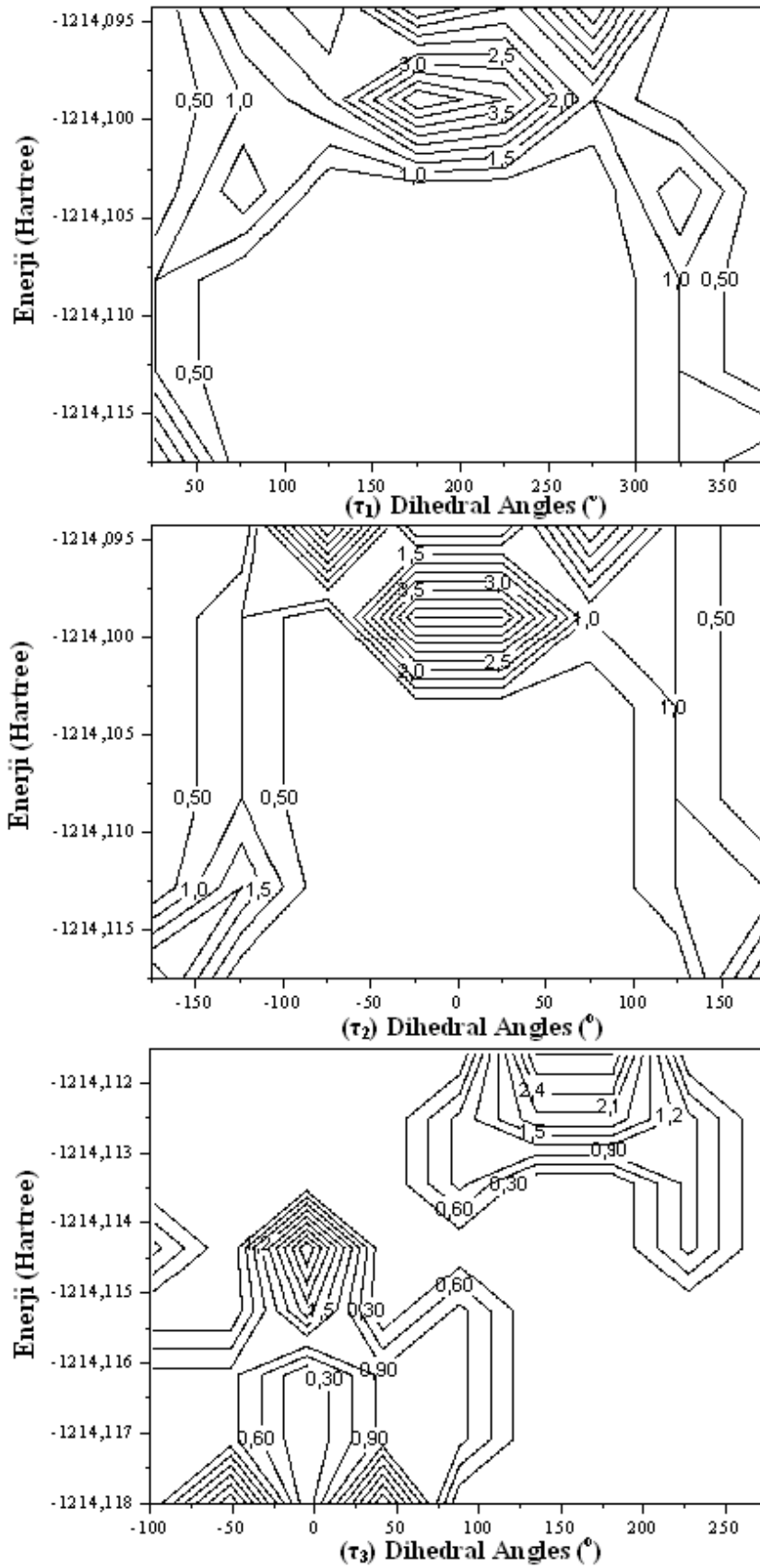
(2c) molekülünün konformasyonlarını elde etmek için, önce molekülün iskelet yapısındaki torsiyon açıları tespit edildi (τ_1 , τ_2 ve τ_3) ve her bir torsiyon açısı için HF/6-31G yöntemi ile 10° aralıklarla $0-360^\circ$ potansiyel enerji yüzey taraması (PES) yapıldı. Seçilen torsiyon açıları τ_1 ($C_8-O_3-C_{10}-O_4$), τ_2 ($C_8-O_3-C_{10}-C_{11}$) ve τ_3 ($C_5-C_7-C_8-O_3$) dir ve bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması Şekil 4.45 de gösterildi.



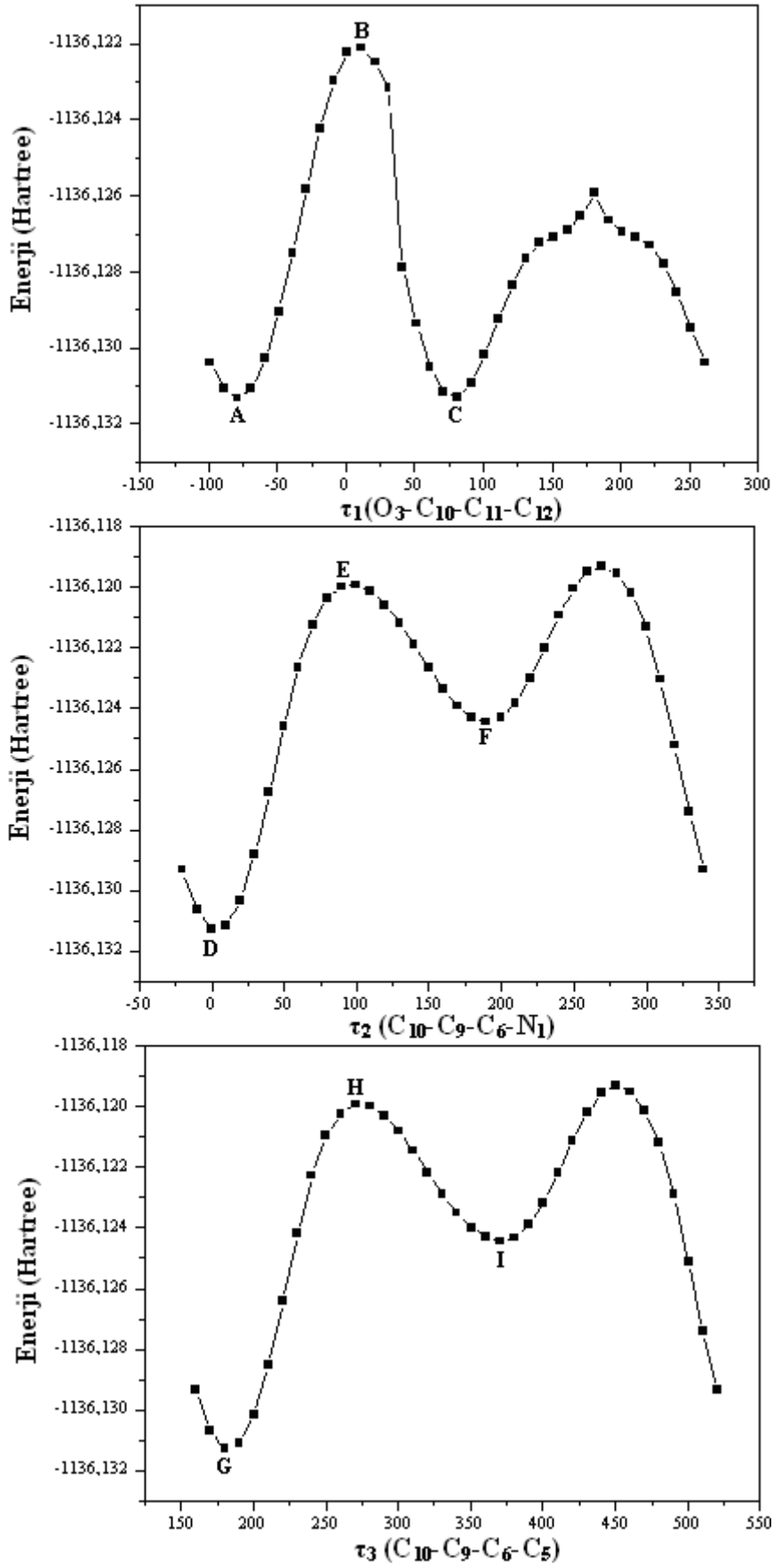
Şekil 4.39. (2a) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan dihedral açılarının (τ) bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması (PES Scan)



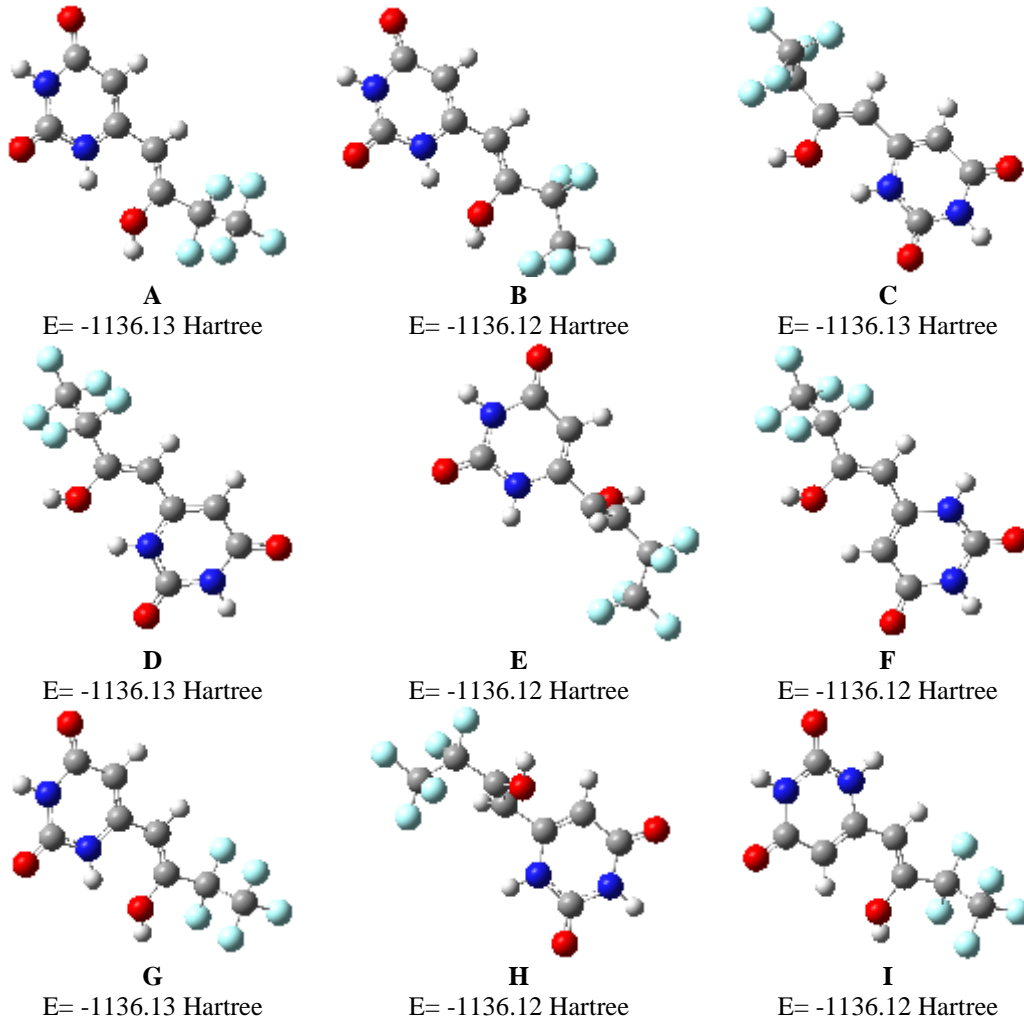
Şekil 4.40. (2a) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan en yüksek ve en düşük enerji konformasyonları.



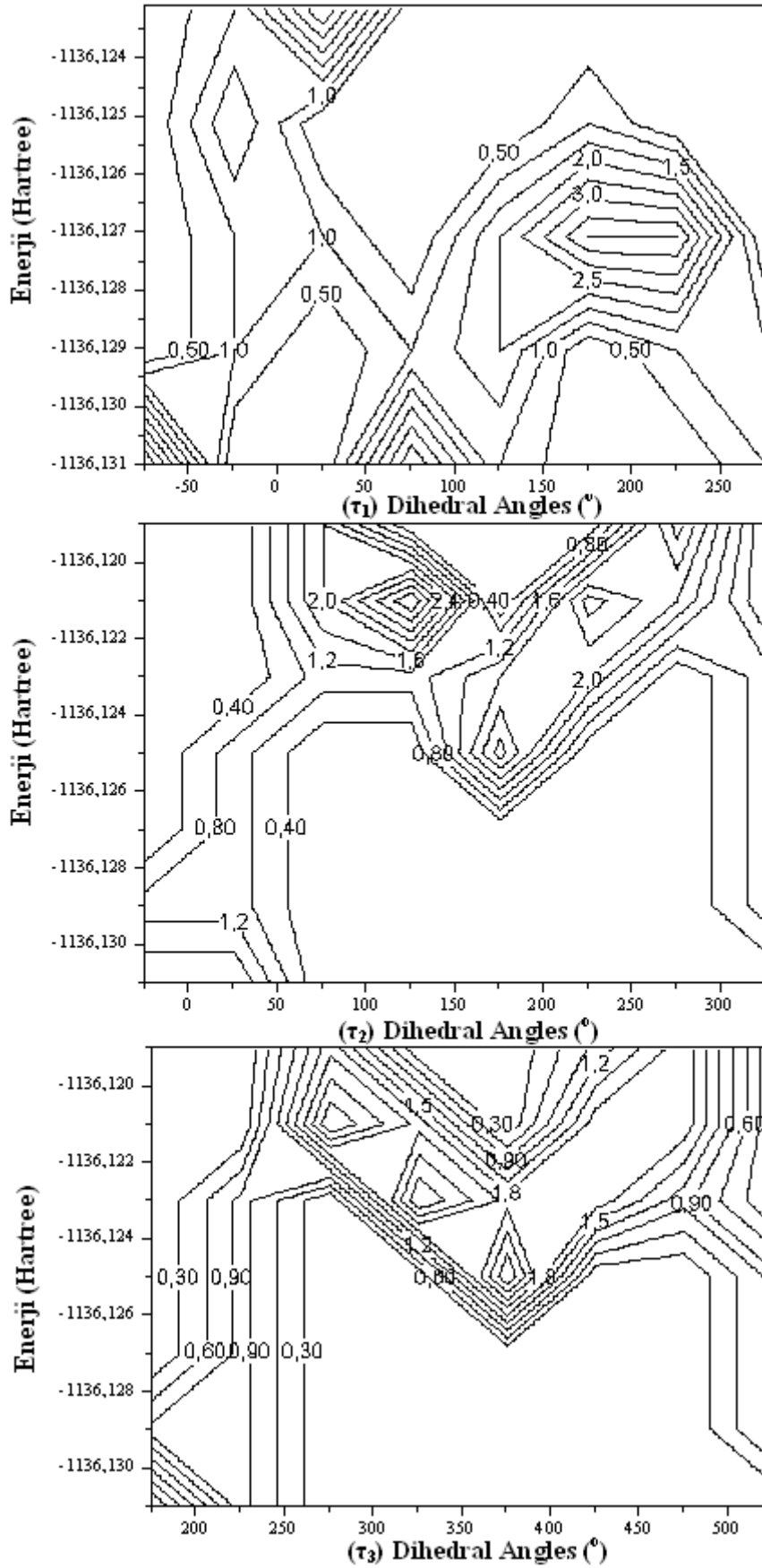
Şekil 4.41. (2a) molekülünün HF/6-31G yöntemiyle hesaplanan contour enerji yüzeyi.



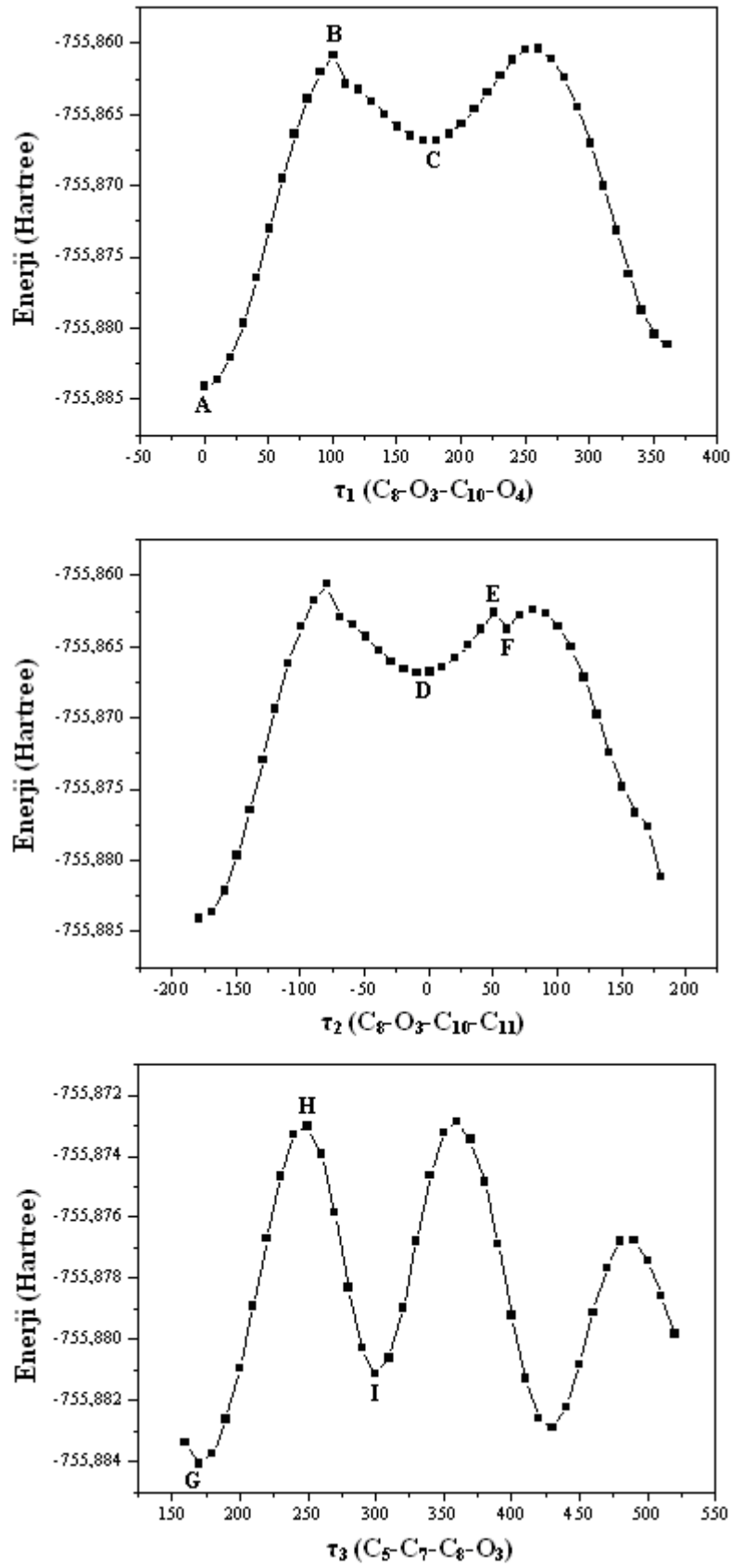
Şekil 4.42 (2b) molekülünün dihedral açısı(τ) bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması (PES Scan)



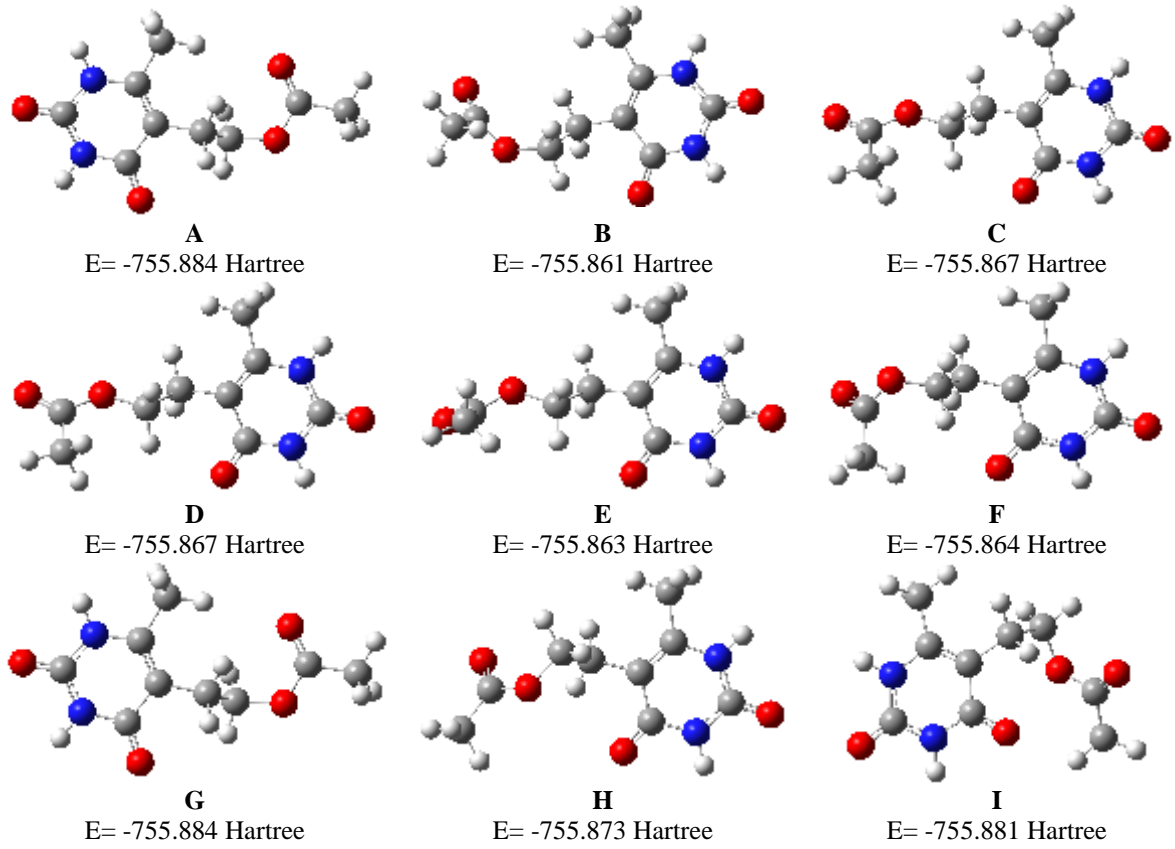
Şekil 4.43. (2b) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan en yüksek ve en düşük enerji konformasyonları.



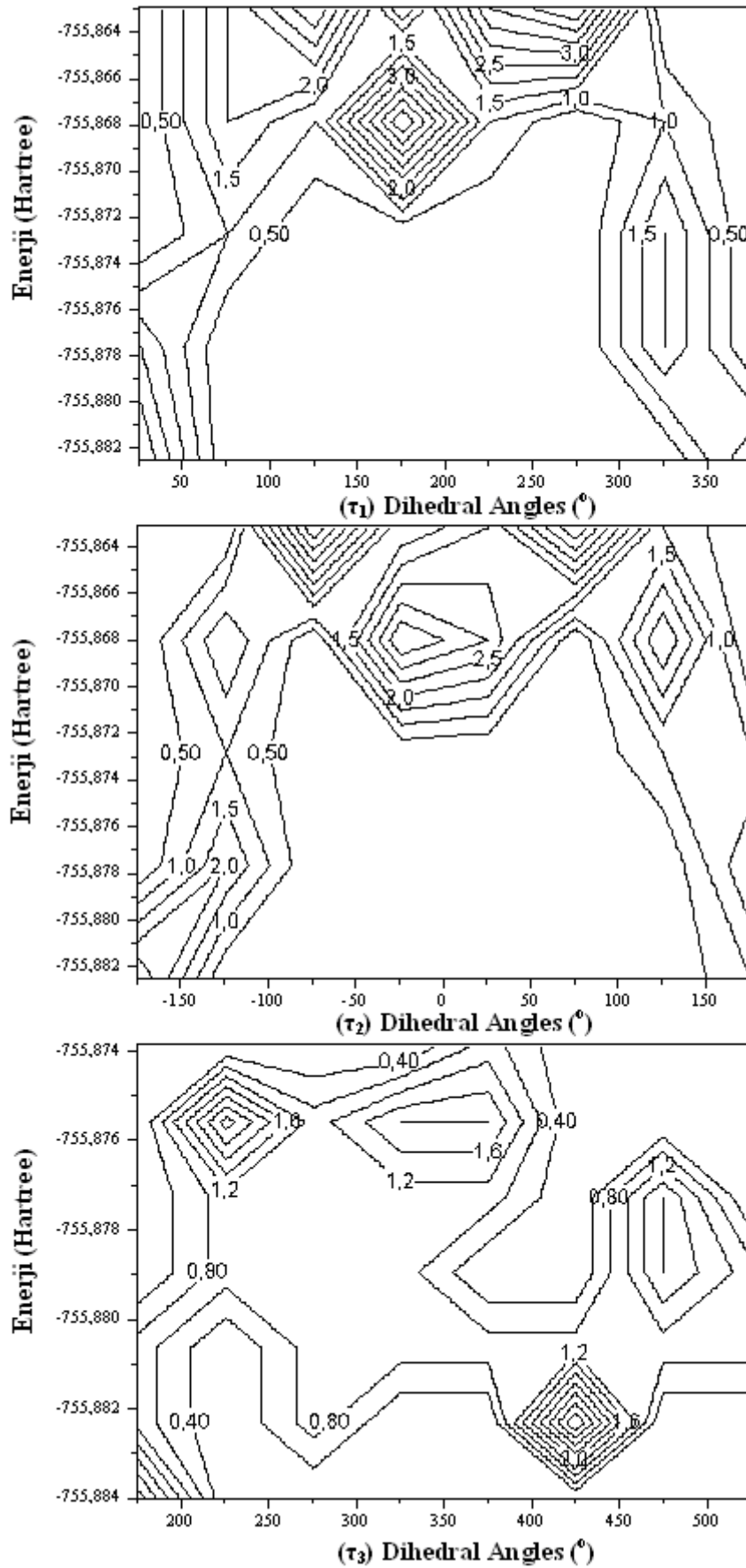
Şekil 4.44. (2b) molekülünün HF/6-31G yöntemiyle hesaplanan contour enerji yüzeyi.



Şekil 4.45. (2c) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan dihedral açılarının (τ) bir boyutlu potansiyel enerji yüzey taraması (PES Scan).



Şekil 4.46. (2c) molekülünün HF/6-31G yöntemi kullanılarak hesaplanan en yüksek ve en düşük enerji konformasyonları.



Şekil 4.47. (2e) molekülünün HF/6-31G yöntemiyle hesaplanan contour enerji yüzeyi.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan incelenebilmiştir. Hatta bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bu tür verilerin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan birçok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilir.

Bu sebeple, 4-(metoksimetil)-6-metil-5-nitro-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril [$C_9H_9N_3O_4$] ve 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril [$C_{10}H_{12}N_2O_2$], 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-dimetoksipirimidin [$C_{10}H_9F_5N_2O_3$], 6-(3,3,4,4,4-Pentaflor-2-hidroksi-1-bütenil)-2,4-pirimidindion [$C_9H_7F_5N_2O_3$], 5-(2-Asetoksietil)-6-metilpirimidin-2,4-dion [$C_9H_{12}N_2O_4$], 2-klor-5-(2-hidroksietil)-4-metoksi-6-metilpirimidin [$C_8H_{11}ClN_2O_2$] ve 5-(2-kloroetil)-2,4-diklor-6-metilpirimidin [$C_7H_7Cl_3N_2$] moleküllerinin geometrik, spektroskopik ve elektronik özellikleri teorik olarak kutuplanma etkisini (atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur) gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve uyarılmış, iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüze fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) seviyesi ile incelendi. Elde edilen minimum enerjili yapılar literatürde bulunan X-ışını yöntemi ile incelenen deneysel değerlerle karşılaştırıldı ve moleküllerin geometrik parametreleri deneysel değerlerle uyumlu olduğu bulundu.

İlk olarak moleküllerin minimum enerjili yani kararlı yapısının bulunabilmesi amacıyla, geometri optimizasyonu yapıldı. Bu optimizasyon sonucunda, molekülün

bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları belirlendi. İncelenen moleküllerin yapısı daha önceden X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenmiş olduğundan, buradan elde edilen deneysel değerler, hesapladığımız geometrik parametrelerle karşılaştırıldı. Hesaplanan geometrik parametrelerle deneysel geometrik parametreleri görsel olarak da karşılaştırmak amacıyla korelasyon grafikleri elde edildi. Bu korelasyon grafikleri sayesinde korelasyon katsayıları hesaplandı. Moleküllerin optimize yapısı kullanılarak anharmonik titreşim frekansları hesaplandı. Hesaplanan titreşim frekanslarının hangi titreşim türüne ait olduğunu belirleyebilmek için yani titreşimsel işaretlemelerin yapılması amacıyla benzer moleküller ve GaussView grafik ara yüzünde bulunan titreşim animasyonlarından yararlandı. Optimize edilen konfigürasyonların titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve IR ve Raman spektrumları çizildi. Yapılan geometri optimizasyonuna ^1H NMR ve ^{13}C NMR kaymaları üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) kullanılarak hesaplandı ve deneysel değerler ile karşılaştırılarak iyi bir uyum içinde olduğu saptanmıştır.

Bu tez kapsamında incelenen moleküller için öncü moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri hesaplandı. HOMO-LUMO enerji farklarına ve bu enerjilerden moleküler parametreler (η ; moleküler sertlik ve χ ; elektronegatiflik) belirlendi. Mulliken, APT ve NBO atomik yük değerlerinde ve NBO hibritleşme yüzdesi değişimleri incelendiğinde çok küçük değişimler olduğu görülmüştür. Öngörülen moleküllerin yapılarının optimize olmuş halinde izole moleküllere göre oluşan yük farklılıkları çalışmamızda moleküllerarası etkileşimlerin delillerinden biri olarak ele alınmıştır. NBO analizi çerçevesinde elde edilen alıcı-verici etkileşimlerinden moleküller arası bir çekim kuvvetinin varlığından söz etmek mümkündür. Dahası incelenen molekülerin daha iyi aydınlatılması için lineer olmayan optik özellikler (kutuplanabilirlik, anizotropik kutuplanabilirlik ve yüksek kutuplanabilirlik), entalpi, gibbs serbest enerjileri, entropi gibi termodinamik özellikler ve moleküler elektrostatik potansiyel enerji yüzey haritası (MEPS) belirlendi.

Ayrıca incelenen moleküller farklı konformasyonlarda bulunabilmektedir. Bu formdaki yapının minimum enerjili halini bulmak amacıyla konformasyon analizi

yapıldı. Bunun için Gaussian programında bulunan Potansiyel Enerji Yüzey Taraması (PES) yöntemi kullanıldı. Bulunan minimum enerjili yapılar optimize edildi ve elde edilen enerjileri şekillerde gösterildi.

Bu çalışmaların devamı olarak; daha büyük ve kompleks moleküler grupları içeren bileşiklerin daha kapsamlı bilgisayar sistemlerinde, yapılar üzerinde çalışmaların sürdürüleceği NBO ve konformasyon analizleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ANDERSON, T. Transactions of Royal Society of Edinburg, 1849; 16, 123.
- [2] VON ANDERSON, Producte der trocknen Destillation thierischer Materien, Annalen der Chemie und Pharmacie 70, 1849; 32. doi:10.1002/jlac.18490700105.
- [3] KÖRNER, W. Giorn. Academ. Palermo, 1869; vol. 5.
- [4] DEWAR, J. Chem. News, 1871; 23, 38.
- [5] The Columbia Encyclopedia, sixth ed. C2006, Columbia University res, c2006. <http://www.encyclopedia.com/html/p/pyridine.asp>, 2012.
- [6] FESSENDEN, R. J., FESSENDEN, J.S., LOGUE, M. W., Organik Kimya., (P. D. Uyar, Çev.) Ankara: Güneş Kitabevi, 2001.
- [7] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for pyridine. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1992.
- [8] M. FLEİSCHMANN, P.J. HENDRA, A.J. MCQUİLLAN, Chemical Physics Letters, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, Volume 26, Issue 2, 15 May 1974; Pages 163–166.
- [9] PHYLLİS R. BROWN AND ELİ GRUSHKA, Structure-Retention Relations in the Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography of Purine and Pyrimidine Compounds, Anal. Chem. 1980; 52, 1210-1215.
- [10] SUNDARAGANESAN, N., SATHESH KUMAR, K., MEGANATHAN, C., DOMİNİC JOSHUA, B., ‘Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory analysis on the structure of 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine’, Spectrochimica Acta, 2006; 65, 1186-1196.
- [11] İKİZLER, A., ‘Heterohalkalı Bileşikler’, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edb. Fak. Yayınları II. Baskı, Trabzon, 1996; 87-91.

- [12] GOSSNITZER E., FEIERL G., WAGNER U., Synthesis, structure investigations, and antimicrobial activity of selected s-tran-6-aryl-4-isopropyl-2,2-[2-[1-phenylalkylidene]-hydrazino]-1,4-dihydropyrimidine hydrochlorides. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2002; 15: 49–61.
- [13] RAM, V.J.; HAQUE N., Synthesis of functionalized pyrazolo [3,4-d] pyrimidine as potential leishmanicides. *Indian J. Chem.* 1995; 34B, 521–524.
- [14] SAN-FELIX, A., VELAZQUEZ, S., PEREZ-PEREZ, M.J., BALZARINI, J., DE CLERCQ, E., CANARASA, M.J., Novel series of TSAO-T derivatives. Synthesis and anti-HIV-1 activity of 4-, 5- and 6- substituted pyrimidine analogues, *J. Med.Chem.*, 1994; 37: 453–460.
- [15] CALIS U., KOKSAL M., Synthesis and evaluation of anticonvulsant activities of some new aryl-hexahydropyrimidines-2,4-diones.. *Arzneimittelforschung*, 2001; 51, 523–528.
- [16] SALADINO R., CIAMBECCHINI U., MAGA G., MASTROMARINO P., CONTI C., BOTTA M., A new and efficient synthesis of substituted 6-[(2'-dialkylamino)ethyl] pyrimidine and 4, N,N-dialkyl-6-vinylcytosine derivatives and evaluation of their anti-Rubella activity. *Bioorg. Med. Chem.*, 2002; 2143–2153.
- [17] PRABAKARAN P., ROBERT J.J., MUTHIAH P.T., BOCELLI G., RIGHI L., Aminopyrimidine-carboxylate interactions in trimethoprim maleate, an antifolate drug, *Acta Crystallogr. C.*, 2001; 57, 459–461.
- [18] KUMAR R., NATH M., TYRRELL D.J., Design and synthesis of novel 5-substituted acyclic pyrimidine nucleosides as potent and selective inhibitor of hepatitis B virus., *J. Med. Chem.*, 2002; 45, 2032–2040.
- [19] ER B., Amino Grubu İçeren Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Asit Dissosiasyon Sabitlerinin Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2002.
- [20] MASTERSON W. L., HURLEY C. N., *Chemistry, Principles and Reactions*, Saunders Golden Sunburst Series, New York, 1998; 980.
- [21] JEFFEREY G.A., SEANGER W., *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, New York, 1991.
- [22] ARRONZ-MASCORIS P., LOPEZ-GARZON R., GUTTEREZ-VALEO M.D., GODINO-SALIDO M.L., MORENO J.M., *Inorganica Chimica Acta*, 2000; 304, 137.
- [23] YADAV B.S., SINGH VIR., *Spectrochimica Acta, Part A*, 1999; 55, 1267.

- [24] ABBASPOUR A., MOOSAVI S.M.M., *Talanta*, 2002; 56, 1, 91.
- [25] ZIGI VE ZHENHUAN, 1990; Ramachandrallah ve ark, 1989; Basolo ve Johnson, 1964.
- [26] MARIO CETINA, MARINA TRANFIC, IGOR SVIBEN, MARIJANA JUKIC, *Synthesis*, X-ray and spectroscopic analysis of some pyridine derivatives, *Journal of Molecular Structure* 2010; 969, 25-32.
- [27] S. KRISTAFOR, T. GAZIVODA, M. CETINA, D. MAKUC, J. PLAVEC, S. RAIC-MALIC; *Synthesis and structural characterization of the C-6 fluoroalkylated pyrimidine derivatives*; *Journal of Molecular Structure* 2009; 923, 19–23.
- [28] T. GAZIVODA, S. KRISTAFOR, L. SUMAN, M. KRALJ, S. M. AMETAMEY, M. CETINA, S. RAIC-MALIC, *Synthesis*, X-ray crystal Structure study and antitumoral evaluations of 5,6-disubstituted pyrimidine derivatives, *Bioorganic and Medicinal Chemistry* 2010; 18, 2704-2712.
- [29] CHENG L.T., TAM W., STEVENSON S.H., MEREDITH G.R., RIKKEN G. and MARDER S.R., *Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives*, *J. Phys. Chem.*, 2001; 95, 10631-10643.
- [30] HALİL GÖKÇE, *Bazı amonyum türevi bileşiklerin kuramsal ve deneysel kırmızıaltı ve raman spektroskopileri ile incelenmesi, yüksek lisans tezi, fizik anabilim dalı, Isparta, 2009.*
- [31] JAMES C. WOODWARD JR., *Some Observations On Sociolinguistic Variation And American Sign Language*, 1972.
- [32] CHANG, R., ME GRAWHILL, *Basis Principles of Spectroscopy*, New York, 1971; 221-245.
- [33] IVAMAMOTO T., *Recent developments in the chemistry of Hofmann type and that analogous clathrates*, *J. Mol. Structure.*, 1981; 75, 51-65.
- [34] N.B. COLTHUP, L.H. DALY and S.E. WIEBERLY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, USA, 1990.
- [35] B. C. STIPE, M.A. REZAEI, W.HO, *Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy*, 1998; 280, 5370, 1732-1735.
- [36] AKYÜZ, S., 'Bazı Hofmann Tipi Klatratlar ve Pyridine Komplekslerinin IR bölgede Spektroskopik incelenmesi', *Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1973.*

- [37] THORN H. DUNNING, JR., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, 1988.
- [38] HAKEN, H., AND WOLF, H., C., "Atom ve Kuantum Fiziği", çeviri: OKUR, İ., Değişim yayınları, 2000; 345-350.
- [39] BAHAT M., Doktora tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2000.
- [40] BECKE A.D., Density Functional Thermo chemistry III., The role of exact Exchange, J. Chem. Phys., 1993; 98, 5648.
- [41] AYŞE ERBAY ŞAHİNTÜRK, Mianserin Ve Mirtazapin Moleküllerinin Deneysel Ve Teorik İncelenmesi, yüksek lisans tezi, fizik anabilim dalı, Kocaeli, 2011.
- [42] HİNCHLİFFE A., Modelling Molecular Structures, and Edition, Wiley, Chichester, 2000.
- [43] LEACH A. R., Molecular Modelling, Longman, England, 2002; 19.
- [44] FADİNİ A., SCHNEPEL M., Vibrational Spectroscopy-Methods and Applications, Ellis Harwood Ltd.,Chichester, UK, 1989.
- [45] BLOCH, F., Phys. Rev., 1946; 70, 474.
- [46] EMRAH ÖZEN, Ab Ibinio Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teori (DFT) Metotlarıyla 5-(4-Bromofenilamino)-2-Metilsülfanilmetil-2H-1,2,3-Triazol-4-Karboksilik Asit Etil Ester Molekülünün Titreşim ve ¹H ve ¹³C Nmr Kimyasal Kayma Analizleri, yüksek lisans tezi, fizik anabilim dalı, Isparta, 2011.
- [47] E.D. GLENDENİNG, A.E. REED, J.E. CARPENTER, and F. WEİNHOLD, NBO 3.0 Program Manual, J. Am. Chem. Soc., 1980; 102, 7211-7218.
- [48] SNEHALATHA M., RAVİKUMAR C., HUBERT JOE I., SEKAR N., JAYAJUMAR V.S., Spectroscopic analysis and dft calculations of a food additive carmoisine, Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009; 72, 654-662.
- [49] SCHWENKE DW, TRUHLAR DG., Systematic study of basis set superposition errors in the calculated interaction energy of two hf molecules. Journal of Chemical Physics, 1985; 82, 5, 2418-2427.
- [50] GUTOWSKI M., CHALASINSKI G., Accuracy of the boys and bernardi function counterpoise method. Journal of Chemical Physics, 1993; 98, 6, 4728-4738.

- [51] G. KLOPMAN, R.C. EVANS, In semiempirical methods of electronic structure calculation, Part A. Techniques, ed. G. A. Segal (Plenum Pres, New York), 1977; 29.
- [52] I. FLAMING, Trost and eds, Pergamon Press, Oxford, 1991; 4, 423-450.
- [53] S.S. ERDEM, Organik Kimyada Teorik Yöntemler, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı Ders Notları, 2007; 113.
- [54] PEARSON R., J.Org.Chem., 1989; 54, 1423-1430.
- [55] R. G. PEARSON, Proceeding of the National Academy of Sciences 1986; 83, 8440-8441.
- [56] PRASAD P. N. , WILLIAMS D. J., Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, John Wiley and Sons, New York, 1991; 631-635.
- [57] CHEMLA D.S., ZYSS J., Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, Orlando, 1987; 458-462.
- [58] D. AVCI, Heteroatom İçeren Bazı Aromatik Moleküllerin Lineer Olmayan Optik Ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [59] GEORGE MAROULIS, J. Chem. Phys., 2000; 113, 5.
- [60] SELDA SÜMAN, Gıda Fiziğinde Maddelerin Termal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Ana Bilim Dalı, Edirne, 2012.
- [61] YOUNG D. C., Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problem, John Wiley and Sons 2001.
- [62] PEARSON R., J.Org.Chem., 1989, 54, 1423-1430.
- [63] C. J., CRAMER, Essentials of Computational Chemistry, Second Edition, John Wiley and Sons. Ltd. England. 2004; 315.
- [64] E. SIGFRIDSSON, U. RYDE., J. Comput. Chem., 1998; 19, 377-395.
- [65] J. P. LOWE., K. A. PETERSON, Quantum Chemistry, Third Edition. Elsevier Academic Press. London. 2005; 335.
- [66] G. KLOPMAN, R.C. EVANS, In semiempirical methods of electronic structure calculation, Part A. Techniques, ed. G. A. Segal (Plenum Pres, New York) 1977; 29.
- [67] S. KOLAY, Aseton-n-Hekzan Azeotropunun Farklı Kuramsal Metotlarla İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.

- [68] FOSTER J.P., WEINHOLD F., J. Am. Chem. Soc., 1980; 102, 7211-7218.
- [69] CRAMER, J.C., Essentials of Computational Chemistry, Theory and Models, John Wiley and Sons, USA, 2002; 596.
- [70] LIPKOWITZ K.B., Boyd D.B., Reviews in Computational Chemistry, New York 1990; 45.
- [71] SOLOMONS T.W.G., FRYHLE C.B., Organic Chemistry, 7th Edition, 2002; 1260.
- [72] CRAMER, C.J., Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models. 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., Chichester, UK 2004; 596.
- [73] JENSEN, F., Introduction to computational chemistry, 2. Edition, John Wiley, 2006; 35-90.
- [74] PENG C., SCHLEGEL H.B., Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods To Find Transition States, Israel J. Chem., 1994; 33, 449-45.
- [75] ÜMRAN CEREN BAŞKÖSE, Rasajilin Ve Tuzlarının Moleküler Yapıları Ve Titreşimsel Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi, yüksek lisans tezi, fizik anabilim dalı, Ankara, 2011.
- [76] GARETH A. CROMIE, JOHN C. CONNELLY and DAVID R. F. LEACH, Molecular Cell, December, 2001; 8, 1163-1174.
- [77] CHRISTIAN JENSEN , BENNETT T. MCCALLUM, The non-optimality of proposed monetary policy rules under timeless perspective commitment, 2002; 77, 163-168.
- [78] ROY DENNINGTON, TODD KEITH AND JOHN MILLAM, GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.

- [79] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI, AND D. J. FOX, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [80] MARIÓ CETINA, MARINA TRANFIC, IGOR SVIBEN, MARIJANA JUKIC; Synthesis, X-ray and spectroscopic analysis of some pyridine derivatives; *Journal of Molecular Structure*, 2010; 969, 25-32.
- [81] ATALAY, Y., AVCI, D., BAŞOĞLU, A. AND OKUR, İ., Molecular Structure And Vibrational Spectra Of Melamine Diborate By Density Functional Theory And Ab Initio Hartree-Fock Calculations, *J. Mol. Str. (Theochem)*, 2005; 713, 21-26.
- [82] ATALAY, Y., UCUN, F., AVCI, D. AND BAŞOĞLU, A., Vibrational Spectra And Molecular Structure Of Chiral And Racemic 4-Phenyl-1,3-Oxazolidin-2-One By Density Functional Theory And Ab Initio Hartree-Fock Calculations, *Spectrochim. Acta A*, 2006; 64, 549-554.
- [83] ŞEKERCİ, M., ATALAY, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AVCI, D. and BAŞOĞLU, A., A Theoretical Study On 1-(Thiophen-2-Yl-Methyl)-2-(Thiophen-2-Yl)-1h-Benzimidazole, *Spectrochim. Acta A*, 2007; 67, 503-508.
- [84] MERRICK, J.P., MORAN, D., Radom, L. *J Phys Chem A* 2007; 111, 11683.
- [85] S. KRIŠTAFOR, T. GAZIVODA, M. CETINA, D. MAKUC, J. PLAVEC, S. RAIC-MALIC; Synthesis and structural characterization of the C-6 fluoroalkylated pyrimidine derivatives; *Journal of Molecular Structure* 2009; 923, 19-23.
- [86] CODEN, BUCVAW, HIJDEJ, MIANSB, YANNAD, Cambridge Crystallographic DataBase, Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge 2012.

- [87] T. GAZIVODA, S. KRIŠTAFOR, L. SUMAN, M. KRALJ, S. M. AMETAMEY, M. CETINA, S. RAIC-MALIC; Synthesis, X-ray crystal Structure study and antitumoral evaluations of 5,6-disubstituted pyrimidine derivatives, *Bioorganic and Medicinal Chemistry* 2010; 18, 2704-2712.
- [88] D. CHOPRA, T.N.G. Row, *CrystEngComm.*, 2008; 10, 54.
- [89] P. DAS, C.P. SPEARS, A.H. SHAHINIÄN, S.K. DASGUPTA, N.G. Kundu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1996; 6, 2477.
- [90] M. BABA, E. DE CLERCQ, H. TANAKA, M. UBASAWA, H. TAKASHIMA, K. SEKIYA, I. NITTA, K. UMEZU, R.T. WALTER, S. MORI, *Mol. Pharmacol.* 1991; 39, 805.
- [91] J. BALZARINI, A. KARLSSON, E. DE CLERCQ, *Mol. Pharmacol.* 1993; 44, 694.
- [92] A. MAI, M. ARTICO, G. SBARDELLA, S. QUARTARONE, S. MASSA, A.G. LOI, A. DE MONTIS, F. SCINTU, M. PUTZOLU, P. LACOLLA, *J. Med. Chem.*, 1997 ; 40, 1447.
- [93] S. PREKUPEC, D. MAKUC, J. PLAVEC, S. KRALJEVIĆ, M. KRALJ, K. PAVELIĆ, G. ANDREI, R. SNOECK, J. BALZARINI, E. DE CLERCQ, S. RAIC-MALIĆ , M. MINTAS, *Antiviral Chem. Chemother.*, 2005; 16, 327.
- [94] S. PREKUPEC, D. MAKUC, J. PLAVEC, L. ŠUMAN, M. KRALJ, K. PAVELIĆ , J. BALZARINI, E. DE CLERCQ, M. MINTAS, S. RAIC-MALIĆ , *J. Med. Chem.* 2007; 50, 3037.
- [95] P. POSPIŠIL, D.B. PILGER, S. MARVEGGIO, P. SCHELLING, C.WURTH, L. SCAPOZZA, G. FOLKERS, M. PONGRACIĆ, M. MINTAS, S. RAIC-MALIĆ, *Helv. Chim. Acta* 2002; 85, 3237.
- [96] T. KULIKOWSKI, *Pharm. World Sci.*, 1994; 16, 127.
- [97] S. RAIC-MALIC , A. JOHAYEM, S. AMETAMEY, S. BATINAC, E. DE CLERCQ, G. FOLKERS, L. SCAPOZZA, *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids* 2004; 23, 1707.
- [98] A. JOHAYEM, S. RAIC-MALIĆ , K. LAZZATI, P.A. SCHUBIGER, L. SCAPOZZA, S.M. AMETAMEY, *Chem. Biodiversity* 2006; 3, 274.

- [99] J. EARY, D.A. MANKOFF, A.M. SPENCE, M.S. BERGER, A. OLSHEN, J. LINK, F. O'SULLIVAN, K.A. KROHN, *Cancer Res.*, 1999; 59, 615.
- [100] D.A. MANKOFF, A.F. SHIELDS, J.M. LINK, M.M. GRAHAM, M. MUZI, L.M. PETERSON, J.F. EARY, K.A. KROHN, *J. Nucl. Med.* 1999; 40, 614.
- [101] RAUHUT, G. and PULAY, P., Transferable Scaling Factors For Density Functional Derived Vibrational Force Fields, *J. Phys. Chem.*, 1995; 99, 3093-3100.
- [102] LEE S.Y. and BOO B.H., Molecular Structure and Vibrational Spectra of Pyrrole And Carbazole By Density Functional Theory And Conventional Ab Initio Calculatios, *J. Phys. Chem.*, 1996; 100, 15073-15078.
- [103] LEE S.Y., Molecular Structure And Vibrational Spectra of Biphenyl In The Ground And The Lowest Triplet States, Density Functional Theory Study, *Bull Korean Chem. Soc.*, 1998; 19, 93-98.
- [104] HELGAKER T., JASZUNSKI M. and RUUD K., Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants, *Chem. Rev.*, 1999; 99, 293-352.
- [105] CASANOVAS J., NAMBA A., M., LEON S., AQUINO G.K.B., DA SILVA G.V.J. ALEMAN C., Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols, A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects, *J. Org. Chem.*, 2001; 66, 3775-3782.
- [106] SEBAG, A., B., FORSYTH, D., A. and PLANTE, M., A., Conformation and configuration of tertiary amines via GIAO-derived ¹³C NMR chemical shifts and a multiple independent variable regression analysis, *J. Org. Chem.*, 2001; 66, 7967-7973.

ÖZGEÇMİŞ

Hacer Pir, 20.12.1982 de İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İzmit'te tamamladı. 1999 yılında Gazi Lisesinden mezun oldu. 2001 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik 2005 yılında bitirdi. 2006 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenime başladı ve 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik bölümünde doktora başladı. Halen aynı bölümde doktora öğrenimini sürdürmektedir.