

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



**İZATOİK ANHİDRİT VE N-METİLİZATOİK ANHİDRİT
BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL ANALİZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN HESAPSAL YÖNTEMLERLERLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UYGAR ŞİMŞİR

BALIKESİR, HAZİRAN-2014

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI**



**İZATOİK ANHİDRİT VE N-METİLİZATOİK ANHİDRİT
BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL ANALİZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPSAL
YÖNTEMLERLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UYGAR ŞİMŞİR

BALIKESİR, HAZİRAN-2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

Uygar ŞİMŞİR tarafından hazırlanan “İZATOİK ANHİDRİT VE N-METİLİZATOİK ANHİDRİT BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL ANALİZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 09/06/2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU

Üye
Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ

Üye
Prof. Dr. Turgut KILIÇ



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2012/35 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**İZATOİK ANHİDRİT VE N-METİLİZATOİK ANHİDRİT
BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL ANALİZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN HESAPSAL YÖNTEMLERLERLE İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS
UYGAR ŞİMŞİR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. AKIN AZİZOĞLU)**

BALIKESİR, 2014

Bu çalışmada, izatoik anhidrit ve *N*-metilizatoik anhidrit bileşiklerinin teorik FT-IR ve NMR spektrumları; Hartree-Fock(HF) teorisi 6-31G(d), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ temel setleri ve DFT/B3LYP, DFT/M06 teorileri 6-31G(d), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ temel setleri kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel FT-IR spektrumları, 4000-600 cm⁻¹ aralığında çekilmiştir. Yapıların geometri optimizasyonu ve normal koordinat hesaplamaları HF, DFT/B3LYP ve DFT/M06 teorileri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. İzatoik anhidrit ve *N*-metilizatoik anhidrit bileşiklerinin titreşim frekanslarının deneysel ve hesapsal sonuçlarıyla karşılaştırılması sonucu, en uyumlu yöntemin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, bu bileşiklerin NPA yük analizleri ve Mulliken yük analizleri gerçekleştirilmiştir. İlgili bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu kullanılarak HOMO-LUMO enerjileri de hesaplanmıştır. Bunların dışında, bu bileşiklerin, ¹H ve ¹³C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) değerleri teorik metotlarla hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: DFT, İzatoik anhidrit, *N*-Metilizatoik anhidrit, HF, M06, FT-IR, NMR

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND SPECTRAL PROPERTIES OF ISATOIC ANHYDRIDE AND N-METHYLISATOIC ANHYDRIDE WITH COMPUTATIONAL METHODS

MSC THESIS

UYGAR SIMSIR

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF.DR. AKIN AZIZOGLU)

BALIKESİR, 2014

In this work, FT-IR and NMR spectra of isatoic anhydride and *N*-methyl isatoic anhydride were computed by using HF theory with the 6-31G(d), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ basis sets and density functional theories DFT/B3LYP, DFT/M06 methods with the 6-31G(d), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ basis sets. Their FT-IR spectra were recorded in the regions of 4000-600 cm⁻¹. The geometry optimizations and normal coordinate force field calculations were achieved with the help of HF, DFT/B3LYP and DFT/M06 theories. The comparison between the experimental and the theoretical vibrational frequencies indicates that the DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) level is able to provide more satisfactory results for predicting IR properties than others. NPA charge analyses and Mulliken charge analyses of the title molecules were also carried out and interpreted. Moreover, their HOMO and LUMO energy were computed by the DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) approach. In addition to that, the calculated ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shifts of the molecules were compared with experimental ones.

KEYWORDS: DFT, Isatoic anhydride, *N*-Methylisatoic anhydride, HF, M06, FT-IR, NMR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ.....	ixx
ÖNSÖZ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Açıklamalar	1
1.2. İzatoik Anhidrit ve Türevlerinin Sentezleri	4
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	6
3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	15
3.1. İnfrared Spektroskopisi	15
3.1.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri Titreşimleri	17
3.1.2. Grup Frekansları.....	18
3.1.3. Moleküler Titreşim Türleri	18
3.2. NMR Spektroskopisi.....	21
3.2.1. Kimyasal Kayma	22
3.2.2. ¹³ C-NMR Spektroskopisinde Kimyasal Kayma	24
4. HESAPSAL KİMYA	25
4.1. Giriş.....	25
4.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	26
4.1.2. Yarı-denel (semi emprical) Yöntemler	27
4.1.3. Ab-initio Yöntemler	27
4.2. Kuantum Mekaniği.....	28
4.2.1. Schrödinger Denklemi	28
4.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	29
4.2.3. Hartree-Fock Yaklaşımı	31
4.2.4. Basis Set (Temel Kümeler)	34
4.2.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)	35
4.2.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	36
4.2.7. Geometri Optimizasyonu	38
4.3. Atomik Yükler	39
4.3.1. Doğal Populasyon Analizleri (NPA)	39
4.3.2. ESPDip Yükleri.....	40
4.3.3. CHELPG Yükleri.....	40
4.3.4. Mulliken Atomik Yükleri.....	40
4.4. HOMO - LUMO Moleküler Orbital Teorisi	41
5. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER.....	42
5.1. Kullanılan Bilgisayar Programları	42
5.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları	42
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	43
6.1. Giriş.....	43
6.2. Hesaplamalarda Kullanılan Metod ve Baz Seti Seçimi	44

6.3.	İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Yapı ve Titreşim Parametrelerinin İncelenmesi.....	45
6.3.1.	İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Bağ Uzunluklarının İncelenmesi	45
6.3.2.	İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Bağ Açılarının İncelenmesi.....	52
6.3.3.	İzatoik Anhidrit bileşiğine Ait Titreşim Frekans ve Hareketlerin İncelenmesi	57
6.3.3.1.	C=O Titreşim Hareketleri	58
6.3.3.2.	C=N Titreşim Hareketleri	59
6.3.4.	İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait ¹ H NMR Parametreleri İncelemesi	67
6.3.5.	İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait ¹³ C NMR Parametreleri İncelemesi	70
6.3.6.	İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait NPA Yük Analizi	71
6.3.7.	İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Mulliken Yük Analizi	74
6.3.8.	İzatoik Anhidrit Bileşiği İçin HOMO-LUMO Enerji Hesaplamaları.....	75
6.4.	<i>N</i> -Metilİzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Yapı ve Titreşim Parametrelerinin İncelenmesi.....	77
6.4.1.	<i>N</i> -Metilİzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Bağ Uzunluklarının İncelenmesi	77
6.4.2.	<i>N</i> -Metilİzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Bağ Açılarının İncelenmesi	83
6.4.3.	<i>N</i> -Metilİzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Titreşim Frekans ve Hareketlerin İncelenmesi	88
6.4.3.1.	C-H Titreşim Hareketleri	89
6.4.3.2.	C-N Titreşim Hareketleri	90
6.4.3.3.	C=O Titreşim Hareketleri	90
6.4.4.	<i>N</i> -Metilizoik Anhidrit Bileşiğine Ait ¹ H Parametreleri İncelemesi	98
6.4.5.	<i>N</i> -Metilizoik Anhidrit Bileşiğine Ait ¹³ C NMR Parametreleri İncelemesi.....	101
6.4.6.	<i>N</i> -Metilizoik Anhidrit Bileşiğine Ait NPA Yük Analizi.....	105
6.4.7.	<i>N</i> -Metilizoik Anhidrit Bileşiğine Ait Mulliken Yük Analizi.....	106
6.4.8.	<i>N</i> -Metilizoik Anhidrit Bileşiği İçin HOMO-LUMO Hesaplamaları.....	107
7.	KAYNAKLAR	109

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : İzatoik anhidrit'in kimyasal yapısı	3
Şekil 1.2 : İzatoik anhidrit reaksiyonları.....	4
Şekil 1.3 : İzatoik anhidrit elde edilme reaksiyonları	5
Şekil 2.1 : ISA'nın kimyasal yapısı	6
Şekil 2.2 : OID'nin kimyasal yapısı	7
Şekil 2.3 : Siderol'e ait kimyasal yapı	8
Şekil 2.4 : DFAP'ın kimyasal yapısı	8
Şekil 2.5 : Q4C'e ait Rot1 yapısı	9
Şekil 2.6 : Q4C'e ait Rot2 yapısı	9
Şekil 2.7 : LASP 'e ait yapı görüntüsü	10
Şekil 2.8 : 2- Karboksi aniliinyum p-toluensülfonat yapısı	11
Şekil 2.9 : Picolinaldehit oksim	12
Şekil 2.10: 3-Hidroksi benzaldehit	13
Şekil 2.11: Tiofen-2-karbohidrazit	14
Şekil 2.12: 3-Etinitiofen	14
Şekil 3.1 : Moleküler titreşim türleri	20
Şekil 6.1 : İzatoik anhidrit yapısı	43
Şekil 6.2 : N-Metil İzatoik anhidrit yapısı	43
Şekil 6.3 : İzatoik anhidrit molekülünün numaralandırılmış yapısı	44
Şekil 6.4 : İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	49
Şekil 6.5 : İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	50
Şekil 6.6 : İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	51
Şekil 6.7 : İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ açılarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	54
Şekil 6.8 : İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ açılarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	55
Şekil 6.9 : İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ açılarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	56
Şekil 6.10: İzatoik anhidrit deneysel ^a ve teorik ^b FT-IR spektrumu	59
Şekil 6.11: İzatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumlarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	61
Şekil 6.12: İzatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumlarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	62

Şekil 6.13: İzatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumlarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	63
Şekil 6.14: İzatoik anhidrit bileşiğine ait DFT/B3LYP teorik FT-IR grafikleri....	64
Şekil 6.15: İzatoik anhidrit bileşiğine ait Hartree-Fock teorik FT-IR grafikleri ...	65
Şekil 6.16: İzatoik anhidrit bileşiğine ait DFT/ M06 teorik FT-IR grafikleri	66
Şekil 6.17: İzatoik anhidrit ¹ H NMR spektrumu	68
Şekil 6.18: İzatoik anhidrit bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumuna ait deneysel değerler ile teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri	70
Şekil 6.19: İzatoik anhidrit bileşiğinin ¹³ C NMR görüntüsü	71
Şekil 6.20: İzatoik anhidrit bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumuna ait deneysel değerler ile teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri	73
Şekil 6.21: İzatoik anhidrit HOMO-LUMO görüntüsü	76
Şekil 6.22: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	80
Şekil 6.23: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	81
Şekil 6.24: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	82
Şekil 6.25: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin bağ açılarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	85
Şekil 6.26: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin bağ açılarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	86
Şekil 6.27: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin bağ açılarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	87
Şekil 6.28: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit a)deneysel ve b)teorik FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 6.29: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumuna ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	92
Şekil 6.30: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumuna ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	93
Şekil 6.31: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumuna ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	94
Şekil 6.32: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin DFT/B3LYP metodu teorik FT-IR grafikleri.....	95
Şekil 6.33: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin Hartree-Fock (HF) metodu teorik FT-IR grafikleri.....	96
Şekil 6.34: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğine ait DFT/M06 teorik FT-IR grafikleri	97
Şekil 6.35: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit ¹ H NMR spektrumu	98
Şekil 6.36: <i>N</i> -Metilizoik anhidrit TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO ¹ H-NMR grafiği	99

Şekil 6.37: <i>N</i> -Metilzatoik anhidrit ¹ H NMR korelasyon grafikleri.....	101
Şekil 6.38: <i>N</i> -Metilzatoik anhidrit ¹³ C NMR spektrumu	103
Şekil 6.39: <i>N</i> -Metilzatoik anhidrit ¹³ C NMR korelasyon grafikleri	104
Şekil 6.40: <i>N</i> -Metilzatoik anhidrit HOMO-LUMO enerji görüntüleri.....	108

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 6.1 : İzatoik anhidrit molekülüne ait çeşitli hesapsal metotlardaki bağ uzunluğu değerleri (Å)	45
Tablo 6.2 : İzatoik anhidrit molekülüne ait deneysel ve teorik bağ uzunlukları (Å)	48
Tablo 6.3 : İzatoik anhidrit bağ açısı değerleri tablosu(°)	53
Tablo 6.4 : İzatoik anhidrit bileşiğinin deneysel ve teorik titreşim hareketleri ve frekansları tablosu	60
Tablo 6.5 : İzatoik anhidrit ¹ H NMR deneysel ve teorik değerleri	68
Tablo 6.6 : İzatoik anhidrit ¹³ C NMR deneysel ve teorik değerleri	71
Tablo 6.7 : İzatoik anhidrit teorik NPA yük değerleri	74
Tablo 6.8 : İzatoik anhidrit teorik Mulliken yük değerleri.....	75
Tablo 6.9 : İzatoik anhidrit HOMO, LUMO, iyonizasyon potansiyeli ve kimyasal sertlik değerleri	76
Tablo 6.10 : <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluk değerleri(Å)	79
Tablo 6.11 : <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin bağ açısı değerleri.....	84
Tablo 6.12 : <i>N</i> -Metilizoik anhidrit bileşiğinin titreşim hareketleri ve frekansları tablosu	91
Tablo 6.13 : <i>N</i> -Metilizoik anhidrit ¹ H NMR deneysel ve teorik kayma değerleri.....	99
Tablo 6.14 : <i>N</i> -Metilizoik anhidrit ¹³ C NMR deneysel ve teorik kayma değerleri.....	102
Tablo 6.15 : <i>N</i> -Metilizoik anhidrit teorik NPA yük değerleri.....	105
Tablo 6.16 : <i>N</i> -Metilizoik anhidrit teorik Mulliken yük değerleri	107
Tablo 6.17 : <i>N</i> -Metilizoik anhidrit, HOMO, LUMO, iyonizasyon potansiyeli ve kimyasal sertlik değerleri.....	108

SEMBOL VE KISALTMALAR LİSTESİ

IA	: İzatoik anhidrit
ISA	: İzatoik anhidrit
DFT	: Density Functional theory
MP2	: Møller–Plesset perturbation theory
HF	: Hartree-Fock
B3LYP	: Becke 3 parameter functional and Lee, Yang, Parr correlation functional
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: Infrared
OID	: 2-(1-oxo-1 H-inden-3-yl)-2H-indene-1,3-dione
MPW1PW91	: Modified-Perdew-Wang-1-Perdew-Wang-91
DFAP	: 2,4-difloroasetofenon
LSDA	: Local-spin-density approximation
PED	: Potansiyel Enerji Dağılımları
NBO	: Natural Bond Orbital
Q4C	: Kuinolin-4-Karbaldehit
C	: Sıcaklık
S	: Entropi
H	: Entalpi
LASP	: L-Asparaginyum pikrat
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
PAO	: Pikolinaldehit oksim
GIAO	: Gauge-Invariant Atomic Orbitals
3HBA	: 3-Hidroksi benzaldehit
NLO	: Potansiyel doğrusal olmayan optiklik
ED	: Elektron Dağılımı
TGA	: Termogravimetrik analiz
TCH	: Tiofen-2-karbohidrazit
UV	: Ultraviyole
TD-DFT	: Time Dependent Density Functional theory
TED	: Toplam Enerji Dağılımları
HMQC	: ¹ H- ¹³ C korelasyonu
(ν s)	: Simetrik gerilme
(ν as)	: Asimetrik gerilme
δ	: Açık Bükülme Titreşimi
δ_s	: Makaslama
ρ_r	: Sallanma
ω	: Dalgalanma
τ	: Kıvrırma
t	: Burulma Titreşimi
γ	: Düzlem Dışı Açık Bükülme Titreşimi
σ	: Kimyasal kayma
TMS	: Tetrametilsilan
J	: Spin-spin yarıllama sabiti
MM	: Moleküler Mekanik

HMO	: Hückel moleküler orbital teorisi
EH	: Genişletilmiş Hückel teorisi
CNDO	: Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	: Intermediate Neglect of Differential Overlap
MINDO	: Modified INDO
AM1	: Austin Model 1
PM3	: Parameterized Austin Model 3
HF-SCF	: Hartree-Fock Self-consistent field
Ψ	: Dalga fonksiyonu
ρ	: Elektron yoğunluğu
E	: Enerji
N	: Çekirdeğin kinetik enerjisi
NN	: Çekirdek-çekirdek enerjisi
NE	: Elektron-çekirdek etkileşimi
STO	: Slayter tipi orbital
GTO	: Gaussian tipi orbital
XC	: Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
$n_i(A)$: Herhangi bir atomik orbitalin doluluk miktarı
NPA	: Natural Population Analysis
ESP	: Elektrostatik potansiyeli
MK	: Merz-Kollman
π_{donor}	: HOMO enerjisi molekülün elektron verme
$\pi_{acceptor}$: HOMO enerjisi molekülün elektron alma
SQM	: Scaled quantum mechanics
PQS	: Parallel Quantum Solutions

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin, hazırlanma sürecinde bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, çalışmalarıyla her öğrencisine öncü olan, danışman hocam Sn. Prof. Dr. Akın AZIZOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmama finansal olarak destek veren Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri ve TÜBİTAK kurumlarına,

Bununla birlikte, beraber çalışmalar yaptığım, hesapsal kimya konusunda bilgi birikimi ile yardımcı olan, Araş. Gör. Cem Burak YILDIZ'a ve laboratuvarımızda, çalışmamla ilgili teknik destek veren, vakit harcayan, yardımına koşan değerli arkadaşım Erdiç PELİT'e, çok teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim boyunca, maddi ve manevi desteklerini bir an olsun ayırmayan aileme ve daha adını yazmayı unutmuş olabileceğim, emeği geçen tüm değerli kişilere sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1.GİRİŞ

1.1. Genel Açıklamalar

İlk olarak 1883 yılında, Freidlander ve Weiguel, antranil (2,1-benzisoxazole) ile etil kloroformat bileşiklerinin tepkimeye girmelerini sağlamış ve antranilik karboksilik asit ($C_8H_5NO_3$) adıyla tanımladıkları bir bileşik elde etmişlerdir. Bu çalışmadan bir yıl sonra, Kolbe de makalesinde, elde edilen formüle benzer bir bileşik keşfetmiştir. Bu yapıya, isatin bileşiğinin CrO_3 reaktifiyle yükseltgenmesi sonucunda ulaşmış ve ona izatoik asit adını vermiştir. Meyer ise yayınlarında her iki bileşiği de benzer isimler altında kullanmıştır. Niementowski ve Rozanski yaptıkları çalışmalarda, doğru formüle antranilik asit ve etil kloroformat arasında yeni bir reaksiyon yöntemi oluşturarak hedef bileşiği elde etmişlerdir [1].

1899 yılında, Erdmann ise, literatürdeki yapılara benzer, antranilik asit ve fosgen arasında gayet iyi verimde gerçekleşen bir bileşik elde etmiştir. Erdmann, bu bileşiğin adını da “izatoik anhidrit” olarak tanımlamıştır. Yakın zamanda, Curtius ve Semper de, izatoik anhidrit bileşiğine alternatif bir sentez yolu elde etmiştir. Bu alternatif sentez yolu, ftalik asit reaktifinin monoazid eşliğinde, o-karboksifenil izosiyanat ile reaksiyonu sonucu gerçekleşmiştir. Ayrıca, bu reaksiyonun benzeri bir reaksiyon da Bredt ve Hof tarafından elde edilen, potasyum ftalimit reaktifinin kullanıldığı sentez yolu olmuştur. Son olarak, Mohr da izatoik anhidrit bileşiğini, ftalimit reaktifi eşliğinde Hofmann reaksiyonunu kullanarak elde etmiştir [1].

İzatoik anhidrit ile yapılan araştırmalar, izatoik anhidrit bileşiği kimyasal özellikleri bakımından iki temel reaksiyon yolu ile meydana gelmektedir. Bu

reaksiyonlar sırasıyla, antranilik asit türevlerinin halka açılması ve aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarıdır [1].

İzatoik anhidrit bileşiği ile geçmişte yapılan bazı değerlendirmeler, bileşiğin günlük hayatta çok yaygın olarak kullanılmadığı, bileşiğin kullanımı ile ilgili bilimsel doküman elde edilemediği vurgulanmıştır. Bilimsel doküman sıkıntısı çekildiği için, kaynak olarak yalnızca endüstrideki broşürler içinde bulunan bilgilerden yararlanılmıştır. Broşürlerde bulunan bilgilerden derlenen örnekler bileşiğin; antranilik asit türevlerinin halka açılma reaksiyonlarında, tarım kimyasallarında, boyar maddelerde, renklendirmede, polimerlerde ve kauçuklarda çaprazlayıcı ve reçine zinciri durdurucu olarak, bunun yanında protein ve karbonhidrat substratlarında (tekstil, yün, kağıt), petrol ürünleri katığı olarak (motor yağlarında, akaryakıtlarda), polimer köpükleri için bağlayıcı ajan olarak, ateş geçirmeyi engelleyici ajan, korozyon inhibitörü, metal tamamlayıcı, gıdalarda ve içeceklerde, sabun ve deterjanlarda, parfümlerde, kozmetiklerde, sağlık ürünleri ve ilaç imalatında kullanıldığı tespit edilmiştir [1].

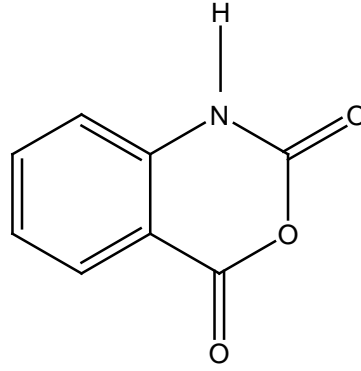
Yakın zamanda ise, izatoik anhidrit, yapılan birçok çalışmada çok sık kullanılan organik bileşiklerdendir. Başarılı fizikokimyasal özellikleri nedeniyle de organik sentezlerde çok sık tercih edilmektedir. Ayrıca, bu yapı, günümüzde birçok makaleye konu olmaktadır. Son günlerde sıklıkla, tarım ilaçları üretiminde, sanayi alanlarında desikant(kurutucu) madde olarak, boyalarda, kokularda ve tıbbi ilaç ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca, biyolojik araştırmalarda, klinik tanılar için ajan (reaktif) olarak kullanılmakta olup, bunun yanında birkaç türevi ile antimikrobiyal özellikte olan sentez maddelerinde de kullanılmaktadır [2].

Türevleri için temel bilgiler veren izatoik anhidrit bileşiğinin, reaksiyonlara getirdiği avantajlar, iki ana yöntem üzerinden açıklanmaktadır:

Birinci yöntemde göre, bileşiğin bulunduğu konum uygun olursa, reaksiyonda aromatik halka üzerinde bulunan C8 üzerine doğru elektrofilik atak

gerçekleşir ya da aromatik halkadaki C10, diğer atomlar veya fonksiyonel grup tarafından işgal edilmektedir.

İkinci yöntemde ise, reaktif oksiran halkası üzerine karbon bazlı karbonil grubu nükleofilik atak gerçekleştirir ve genellikle CO₂ grubu gözlenmektedir. Bunun yanında, üçüncü yer olarak N atomunda bir reaksiyon meydana gelmektedir. Gerçekleşen bu tepkime, azotun kendi elektronik özelliğinden kaynaklanmaktadır [2].

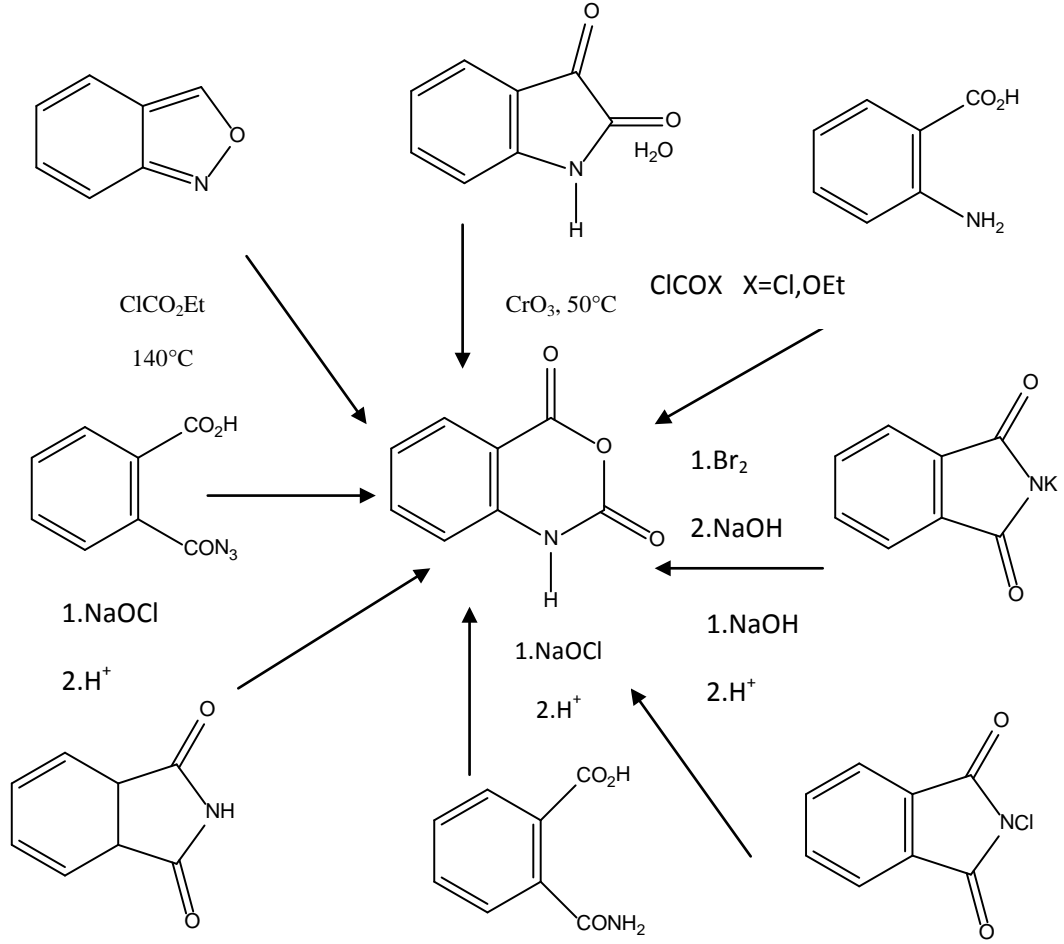


Şekil 1.1: İzatoik anhidrit'in kimyasal yapısı

Literatürdeki yapılar incelendiğinde, izatoik anhidrit bileşiğinin, birçok bileşiğin elde edilmesinde kullanılan bir organik bileşik olduğu gözlenmiştir. Ancak, izatoik anhidrit bileşiği ile ilgili deneysel birçok çalışma bulunmasına rağmen, teorik çalışmaların oldukça az olduğu tespit edilmiştir. Literatürde teorik araştırmalar incelendiğinde, yalnızca iki teorik makale tespit edilmiştir. Bunlardan birisi, izatoik anhidrit bileşiğinin aromatik karakterinin belirlenmesidir. Diğer ise, DFT B3LYP/6-31G** teorisi ve onun enerji izomerisi ile ilgilidir (6-31G* ve 6-311G* B3LYP metotları da kullanılmıştır.) [2].

Hesapsal kimya araçlarından DFT metodu, izatoik anhidrit gibi bileşikler için birçok kimyasal ana kavramları yorumlamamız için bize kaynak oluşturmaktadır.

Özellikle sağlamlık, yumuşaklık ve fukui fonksiyonları gibi kimyasal tepkimeler ile ilgili tanımlayıcı yorumlar yapmamıza izin vermektedir [2].



Şekil 1.2: İzatoik anhidrit reaksiyonları

1.2. İzatoik Anhidrit ve Türevlerinin Sentezleri

İzatoik anhidrit bileşiği hazırlanmasında üç reaksiyon tipi kullanılmaktadır:

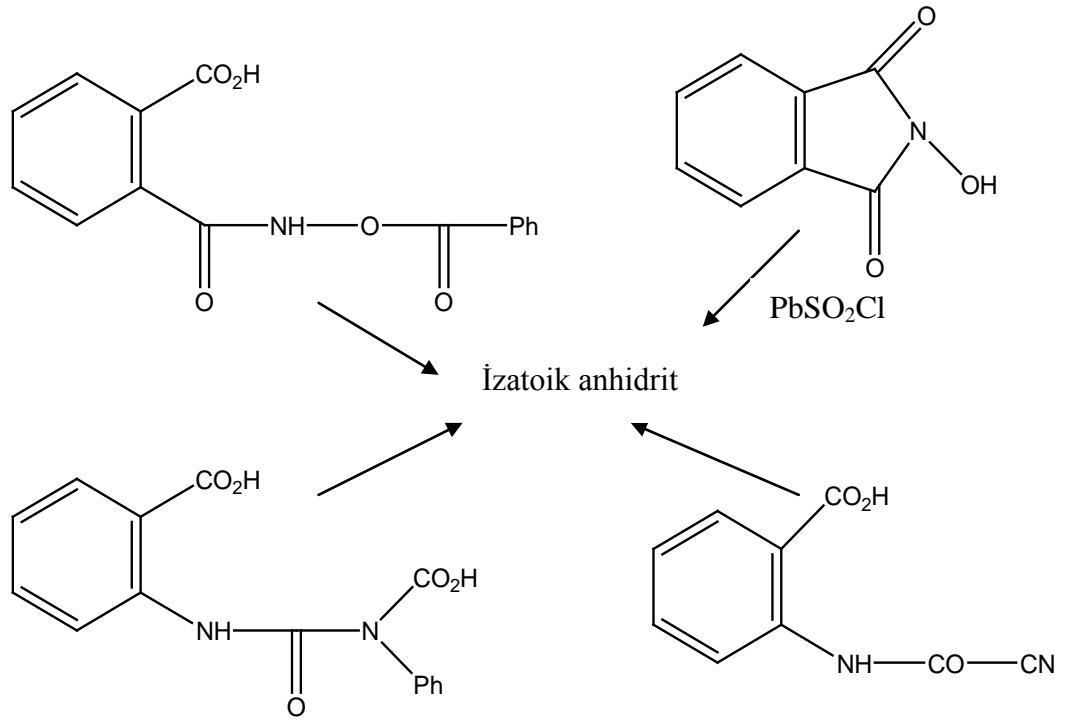
Birinci reaksiyon tipi, Peet ve Sunder tarafından çalışılan antranilik asit ile karbonik asidin türevleri (fosgen etil kloroformat) reaksiyon mekanizması ve ürünleri yöntemidir. (Şekil 1.2:)

İkinci reaksiyon tipi, izatin bileşiğinin, glasiyel asetik asit ile CrO_3 bileşiği eşliğinde ya da peroksi karboksilik asit ile yükseltgenmesi yöntemidir. (Şekil 1.2:)

Üçüncü reaksiyon tipi ise, Ftalik asit türevlerinin yeniden düzenlenmesi reaksiyonudur. Ftalik anhidrit'in, amonyak ve NaOH ile muamelesi, ftalimik asiti verir ve izatoik anhidrit NaOCl ile yeniden düzenlenir. Aynı sonuç, Ftalimit ya da *N*-kloroftalimit ile başlatılarak, başarıyla elde edilebilir.

İzatoik anhidrit elde edilmesine ilişkin diğer bir metot da ftalimik asit bileşiğinin yükseltgenmesi ile Pb(OAc)₄ termal siklize ftalimik asit türevi ya da *N*-hidroksiftalimit ile benzenosülfonil muamelesi ile gerçekleşir. (Şekil 1.3:)

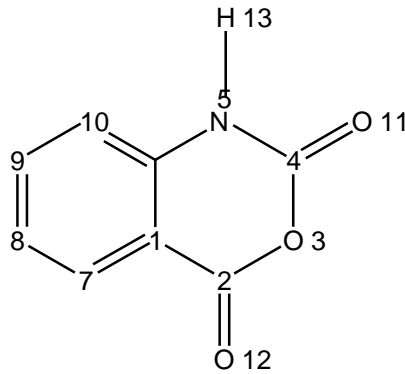
N-substitute haldeki antranilik asit türevleri, izatoik anhidrit veren diğer tepkimeler arasında başlangıç maddesi olarak görev yapar [1].



Şekil 1.3: İzatoik anhidrit elde edilme reaksiyonları

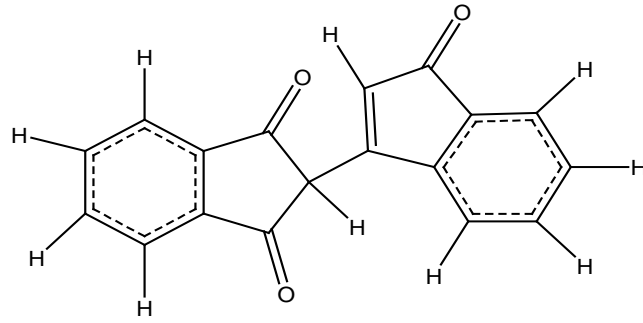
2. LİTERATÜR ÖZETİ

Kimyasal potansiyeli çok geniş olan izotoik anhidrit moleküler reaktif olarak önemli ara basamaklarda, bir çok ürün eldesi için birinci basamakta kullanılmaktadır. ISA ve türevleri ile ilgili teorik hesaplamalarda DFT, MP2, HF seviyelerinde temel set aug-cc-pVDZ kullanılarak korelasyon değişimleri araştırılmıştır. B3LYP/aug-cc-pVDZ seviyesinin teorik sonuçları incelenmiş, deneysel çalışmalarla verilen sonuçların korelasyonun çok iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu metod ile Koopmen denklemi hesaplamalarında, iki ana ISA yapı komponenti üzerinde durulmuştur: heterosiklik sistemler ve aromatik sistemler... Ayrıca, Fukui fonksiyonu uygulamaları, molekülün kuantum atom teorisi kuramlarında, kondenzasyon metodu için hesaplanmıştır. Sonuç olarak, kullanılan teorik hesaplamaların, elektron çekici ya da substituent aromatik halka çalışmalarına uygun olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, C2 atomunun bulunduğu bölgenin, ISA için nükleofilik ataklara en hassas bölge olduğu tespit edilmiştir [2].



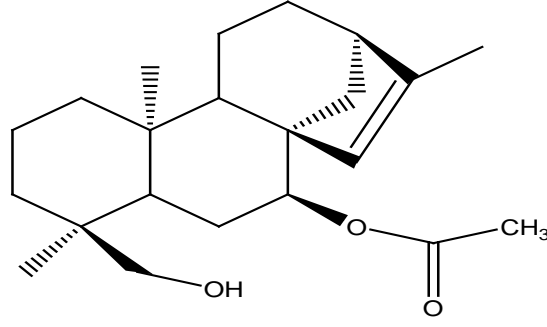
Şekil 2.1: ISA'nın kimyasal yapısı

OID bileşiminin yapısal ve spektroskopik özellikleri üzerine hesapsal çalışma, DFT-B3LYP/6-31G(d) metot seviyesinde uygulanmıştır. Çalışmada deneysel olarak; X-Ray, FT-IR ve ^{13}C NMR spektrum ölçümleri kaydedilmiştir. OID bileşiminin optimize olan geometrileri üzerinde hesaplanan teorik IR ve MNR spektrumlarına ait titreşim hareketleri elde edilmiştir. Teorik ve deneysel uyum incelenmiştir. Gözlenen sonuçlar, molekülün bu teorik seviyede sahip olduğu bağ açıları ve bağ uzunlukları, X-ray, IR ve NMR spektrumları ile deneysel parametreler uyum göstermiştir. Özellikle, deneysel ve teorik titreşim frekansları ve kimyasal kayma değerleri arasında korelasyon sırasıyla 0.994 ve 0.991 dir. Karşılıklı uyum, doğru yapılan deneysel metot ile başarılı matematiksel model sonuçları ile kanıtlanmıştır [3].



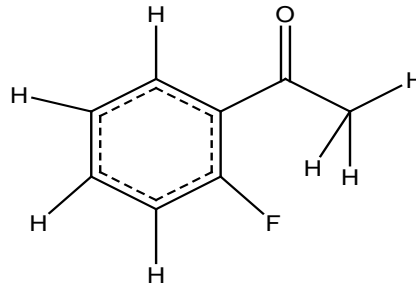
Şekil 2.2: OID'nin kimyasal yapısı

Azizoğlu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma, “*sideritis gülendami*” bitkisinin toprak üstünde kalan kısımlarından çıkartılan siderol bileşiği üzerine yapılmıştır. Bu bileşiğin FT-IR spektrumu $4000-400\text{cm}^{-1}$ aralığında çekilmiştir. Siderol bileşiminin titreşim analizleri, katı fazda gözlenen data kayıtları kullanılarak yapılmıştır. Deneysel olarak gözlenen sonuçlar ile teorik DFT ve HF metotları karşılaştırılmıştır. Bileşiğin optimize geometri parametreleri, benzer yapılarla ilgili makalelerde tespit edilen sonuçlarla uyum göstermiştir. Siderol'ün ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları da çekilmiştir. DFT ve HF metotları ile teorik NMR değerleri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki sonuçlar incelemiş, DFT metoduna ait olan B3LYP ve MPW1PW91 ile 6-31G(d) temel setinin, özellikle NMR spektrumları için uyumlu sonuçlar verdiği gözlemiştir [4].



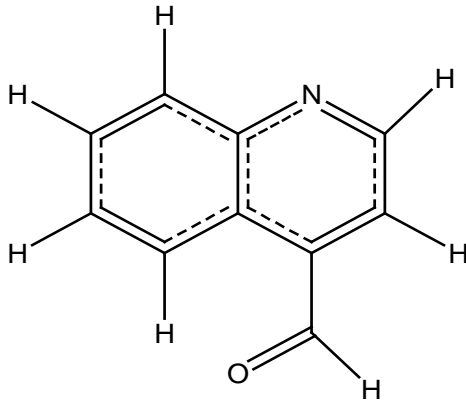
Şekil 2.3: Siderol'e ait kimyasal yapı

Bir başka çalışmada ise, 2,4-difloroasetofenon (DFAP) bileşiği için FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla, 4000-400 cm⁻¹ ve 3500-100 cm⁻¹ bölgesinde, ayrı ayrı çekilmiştir. Moleküler yapı, ana titreşim frekansları ve titreşim bantlarının şiddetleri, Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)'nin B3LYP ve LSDA metotları ile 6-31G temel set kombinasyonları kullanılarak yapının geometri optimizasyonu ve normal koordinat kuvvet alanı teorik hesaplamaları yapılmıştır. Ana metotları karşılaştırmak için Potansiyel Enerji Dağılımları (PED) kullanılmıştır. Bunun yanında, moleküler orbitallerin sınır (üst düzey) enerjileri de belirlenmiştir. B3LYP/6-31G seviye teorisi kullanılarak NBO analizleri yapılmış, moleküler arası elektronik etkileşimleri ve kararlı hal enerjileri belirlenmiştir. DFAP bileşiğinin termodinamik özellikleri farklı sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Hesaplanan teorik sonuçların, deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir [5].

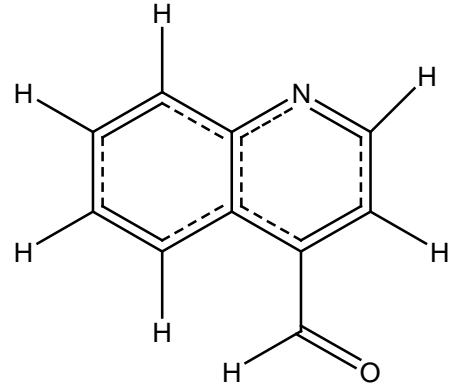


Şekil 2.4: DFAP'ın kimyasal yapısı

Kumru ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada, Q4C bileşiğinin katı örneği için FT-IR (4000-50 cm^{-1}), FT-Raman (4000-50 cm^{-1}) ve Dispersive-Raman(3500-50 cm^{-1}) spektrumları çekilmiştir. Molekül yapısı, titreşim frekansları, IR yoğunlukları, Raman yoğunlukları, Q4C bileşiğinin iki rotamer olasılığının termodinamik özellikleri, HF ve DFT, B3LYP metotlarına ait 6-311+G(d,p) temel set seviyesinde ile hesaplanmıştır. Q4C bileşiği iki kenarlı konformasyona sahiptir. Birinde aldehitdeki O atomu kinolin hidrojenlerinden biri ile H bağı oluşturacak şekilde yönelmiştir. Diğerinde ise böyle bir H bağı yoktur. Konformer ile H bağı daha karardır ve böylece temel halde bulunmaktadır. Düşük enerjili konformerlerin hesaplanan titreşim frekansları standart ısı kapasitesinin sıcaklığa bağıllığı(C), standart entropileri(S), standart entalpi(H) değişimleri tartışılmıştır [6].

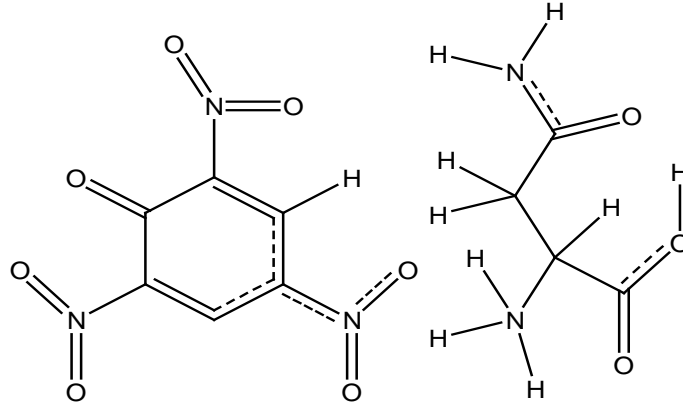


Şekil 2.5: Q4C'e ait Rot1 yapısı



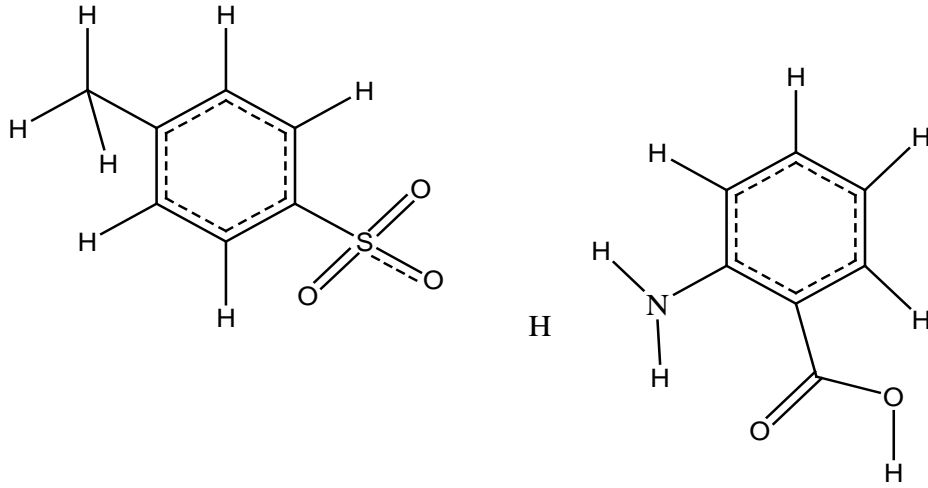
Şekil 2.6: Q4C'e ait Rot2 yapısı

Bir başka teorik çalışmada, L-Asparaginyum pikrat (LASP) molekülünün geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları), harmonik titreşim dalgasayılıarı, 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), Mulliken atom yükleri, NBO analizi ve termodinamik parametreleri Gaussian 09W programı kullanılarak incelenmiştir. Molekülün yapısal ve spektroskopik değerleri Hartree-Fock metodu (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli metodu (DFT/B3LYP) kullanılarak 6-31++G(d,p) baz seti ile taban durumunda hesaplanmıştır [7].



Şekil 2.7: LASP 'e ait yapı görüntüsü

Azizoğlu ve grubunun gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada, proton-transfer bileşiği, antranilik asit ile p-toluen sulfonik asidin reaksiyonu sonucu iyi verimle sentezlenmiştir. Elemental analiz, infrared spektroskopisi ve X-ray tekli kristal yapı incelemelerine de değinilmiştir. 2-karboksianilinyum p-toluensülfonat bileşiğinin kristal yapı analizinde, tek boyutlu hidrojen bağı ağı yapısı, tosilat anyonunu kapsaması, karboksil grubu ve amonyum grubu açıkça görülmektedir. H(N)...O arası uzaklık 1.97 ile 2.23 Å kadardır. Moleküler geometri ve titreşim frekansları, ab initio (HF) seviyesinde 6-31G(d) ve 6-31+G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bilgisayar sonuçları optimize edilmiş geometri ile kristal yapının tahmin edebileceğini göstermiştir. Deneysel titreşim hareketleri teorik frekanslar ile uyumlu sonuç vermiştir. Sıfır-noktası titreşim enerjisi düzenlenmesi için HF/6-31+G(d,p) seviyesini kapsayan, intermoleküler proton transferi, iyonik ve iyonik olmayan yapılarla ilgili teorik hesaplamalar yapılmıştır. İyonik olmayan form, iyonik formdan daha kararlı ve enerjili, sırasıyla, TS(3-4) 9.76 ve 7.01 kcal/mol de gerçekleşmiştir. Buna ek olarak, atomik yükler, moleküler elektrostatik potansiyeller, çekirdek-bağımsız kimyasal kayma değerleri ve sınır moleküler orbitalleri HF/6-31+G(d,p) teori seviyesinde gerçekleştirilmiştir [8].

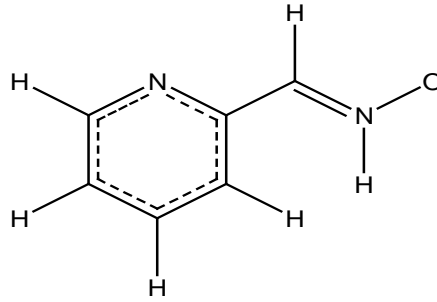


Şekil 2.8: 2- Karboksi anilinyum p-toluensülfonat yapısı

Değişken halkanın yeni tetraaza makrosiklik bileşiklerinin; template etkisi olmayan metotlarla sentezi ve onların karakterizasyonu, elemental analizi spektroskopik teknikler (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) yardımıyla araştırılmıştır. Deneysel olarak ölçülen titreşim frekansları ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) kullanılmasıyla elde edilen teorik hesaplama sonuçları karşılaştırılmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki karşılaştırmalar incelenmiştir. B3LYP metodunun 3-21G(d) ve 6-31G+(d,p) temel set seviyelerindeki IR özellikleri deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Ayrıca, bileşiklerin, B3LYP/6-31G+(d,p) teori seviyesinde, sınır moleküler orbital diyagramları ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları hesaplanmıştır [9].

Bir başka teorik çalışmada, PAO molekülünün, $100\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ve $50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında raman ve infrared spektrumları çekilmiş, titreşim spektral analizleri gerçekleştirilmiştir. Titreşim frekanslarının, deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumu ile birlikte ölçeklenmiş değerleri de hesaplanmıştır. HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel set seviyesinde molekülün yapı optimizasyonu ve normal koordinat alanı hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları, deneysel sonuçlarla B3LYP/6-311++G(d,p) teorik metodunun uyumlu olduğunu göstermiştir. PAO bileşiğinin teorik optimize geometri parametreleri ile deneysel parametreler ile karşılaştırılmıştır. Doğrusal olmayan optik özellikler, NBO

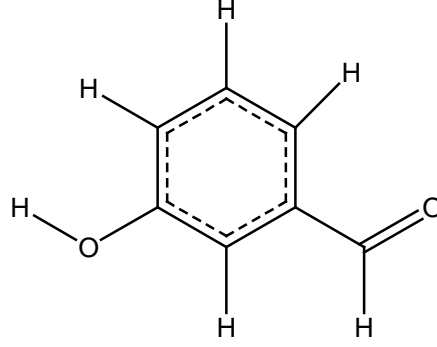
analizleri, termodinamik özellikler ve mulliken yükleri hesaplanmıştır. Ayrıca, elektronik özellikler, HOMO ve LUMO enerjileri TD-DFT yöntemiyle hesaplanmıştır. Bunların yanında, Frontier moleküler orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyelleri de hesaplanmıştır. CH=NOH halkasındaki süstitüsyon etkisi araştırılmıştır. ^1H ve ^{13}C nükleer magnetik rezonans kimyasal kaymaları GIAO metodu ile hesaplanmış, deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır [10].



Şekil 2.9: Pikolinaldehit oksim

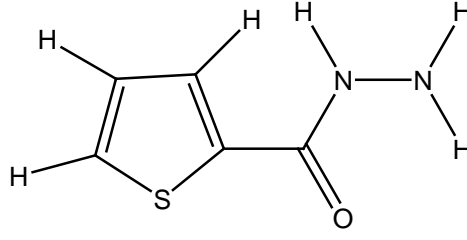
Muthu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, 3HBA bileşiğinin FT-IR spektroskopisi, NLO (doğrusal olmayan potansiyel optikliği), metaryal araştırmaları için ölçülmüştür. 3HBA bileşiğine teorik HF/6-31G(d,p) ve yoğunluk fonksiyonel teorisi B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p) metotları uygulanmış; denge geometrisi, Fukui fonksiyonu, harmonik titreşim frekansları, infrared yoğunlukları, termodinamik özellikleri hesaplanmıştır. Bu molekülün birinci dereceden hiperpolarizasyon yeteneği (β total) ve ilgili özellikleri (β , μ ve $\Delta\alpha$) sonlu alan (finite-field) yaklaşımına uyularak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu yardımıyla; molekülün kararlılığı, hiperkonjugatif etkileşimleri, yük dekolazasyonu ve moleküller arası zayıf bağ ilgisi, NBO analizi hesaplanmıştır. Sonuçlar gösteriyor ki, molekülün moleküller arası yük transferi oluşumu ile elektron yoğunluğu (ED) σ^* ve π^* anti bağ orbitalleri ve ikinci dereceden enerji delokalizasyon enerjileri tamamlanmıştır. 3HBA bileşiğinin termal kararlılığını araştırmak için, termogravimetrik analiz (TGA) uygulanmıştır. Harmonik titreşim frekansları hesaplanmış, hesaplanan

değerler deneysel FT-IR sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Deneysel ve hesaplanmış frekansların iyi uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Deneysel spektrumlar, teorik programlarla oluşan spektrogramlarda tatmin edici denklikler vermiştir [11].



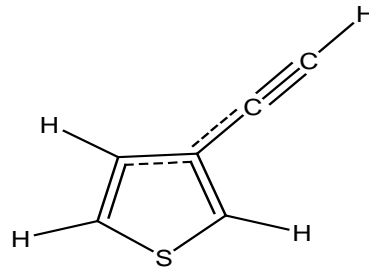
Şekil 2.10: 3-Hidroksi benzaldehit

TCH molekülünün, FT-IR ve FT-Raman spektrumları, sırasıyla, 4000-400 cm^{-1} ve 3500-100 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiştir. TCH molekülüne DFT(B3LYP) metoduyla 6-311++G(d,p) temel set seviyesinde teorik hesap yapılmıştır. Böylece, kimyasal hesaplamalarla elde edilen enerji değerleri ve titreşim dalga sayıları hesaplanmıştır. Görünen ve ölçekli dalga sayı değerleri arasındaki fark incelenmiştir. NBO analizi kullanılarak, molekül kararlılığı, hiper konjugatif etkileşim ve yük delokalizasyonu analiz edilmiştir. UV spektrumu farklı solventlerle çekilmiştir. Enerji ve osilatör (titreşim oluşturan alet) gücü TD-DFT sonuçları ile hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO enerjileri ve molekülde meydana gelen yük transferi de hesaplama konulmuştur. Tamamlanan görevler arasında titreşim modlarının potansiyel enerji dağılımı da bulunmaktadır. Sonuç olarak, molekülün FT-IR, FT-Raman ve UV spektrumunun teorik modellenmesi gerçekleştirilmiştir [12].



Şekil 2.11: Thiophene-2-carbohydrazide

Bir başka teorik çalışmada, 3-etiniltiofen için DFT/B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31G(d,p) temel setleri kullanılarak; FT-IR, FT-Raman, UV ve NMR spektrumları hesaplanmıştır. FT-IR ve FT-Raman spektrumu sırasıyla $3500-400\text{ cm}^{-1}$ ve $3500-50\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde çekilmiştir. Toplam enerji dağılımı (TED) titreşim modu, SQM metodu ve PQS programı yoluyla geometri parametreleri, enerjiler ve dalgasayıları elde edilmiştir. ^1H , ^{13}C ve HMQC (^1H - ^{13}C korelasyonu) NMR spektrumu kloroform (CDCl_3) ile çekilmiştir. Bileşiğin UV spektrumu ise 200-400 nm bölgesinde etanol çözeltisinde çekilmiştir. DFT/B3LYP yaklaşımı kullanılarak; elektronik özellikleri, uyarılma enerjisi, absorpsiyon dalga genişliği, HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik parametreler karşılaştırılmıştır. Ayrıca, bileşiğin; termodinamik özellikleri, sıfır noktasındaki titreşim enerjisi, termal enerjileri, spesifik ısınma kapasitesi, rotasyon karalılığı, entropi, dipol momentleri de hesaplanmıştır [13].



Şekil 2.12: 3-Etiniltiofen

3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

3.1. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi elektromanyetik spektrumların infrared bölümleri ile ilgilenen bir spektroskopi dalıdır. Hemen hemen bütün spektroskopik tekniklerde olduğu gibi, infrared spektroskopisi de bir bileşiğin yapısının aydınlatılması için faydalanılabilir.

Elektromanyetik dalga spektrumu bölgesinde, infrared spektral bölgesi üç kısma ayrılmaktadır. Uzak infrared, $400-10\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunup, düşük enerjili ve rotasyonel spektroskopisi için uygulanılabilir. Orta infrared, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunup, temel titreşim çalışmaları ve rotasyonel titreşim için faydalanılabilir. Uzak infrared ise, $4000-14000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde olup, yüksek enerjili harmonik titreşimler veya uyarılma gerçekleştirebilir [14].

Kimyasal bağların, özel titreşimlere sahip olduğu ve bu bağların ancak uygun enerji değerleri ile titreştiklerinin bilinmesi, infrared spektroskopisi alanını ortaya çıkarmaktadır. Birbirine bağlı titreşen çiftlerin rezonans frekansları moleküllerin şekilleri, yüzeyin potansiyel enerjisi ve atomların kütleleri tarafından belirlenmiştir. Bir molekülün titreşim modunun IR aktif olabilmesi için bu molekülün sürekli bir dipol momente sahip olması gerekmektedir. Örneğin H_2 , F_2 , Br_2 gibi apolar diatomik moleküller IR aktif değildir. Ancak, H_2O gibi polar moleküller sürekli bir dipol momente sahip olduğu için IR aktiftirler. Tek bir bağa sahip diatomik moleküller, sadece gerilme titreşimi göstermektedirler. Daha kompleks moleküller, bir çok bağa ve titreşim moduna sahip olabilmektedir. Bu nedenle titreşim frekansları, kimyasal grupların birbirleri ile etkileşmelerinden ve çeşitli konjugasyonlardan önemli derecede etkilenmektedir [14].

Bir moleküler titreşim, moleküldeki atomlar sabit translasyonel ve rotasyonel harekete sahip iken, molekülde periyodik hareket mevcut olduğu zaman oluşmaktadır. Bu periyodik hareket, titreşim frekansı olarak bilinmektedir. Genel olarak, N tane atoma sahip bir molekülün $3N-6$ kadar titreşim modu bulunur. Fakat lineer moleküller için, belli bir eksen gözlenemediğinden, $3N-5$ kadar titreşim moduna sahip olmaktadır. Diatomik bir molekül için yalnız bir titreşim modu bulunur. Poliatomik moleküllerin titreşim modlarında ise, aynı anda titreşim halinde olan molekülün farklı kısımlarının titreşimlerinin her biri birbirinden bağımsızdır. Bu bakımdan poliatomik moleküllerin titreşim modlarının sayısı, $3N-6$ formülü ile elde edilir [14].

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. Hem cihaz hem de uygulama açısından infrared spektroskopisi yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. İnfrared spektrum bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans aralıkları bulunur. İnfrared spektroskopisinde genellikle frekans yerine, dalga sayısı ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) kullanılır.

Yakın infrared bölgesi molekül titreşim frekanslarının üst-tonları ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir. Moleküllerin hemen tüm titreşimlerinin gözleendiği bölge orta infrared bölgesidir. Uzak infrared bölgesinde ise örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri incelenir. Ayrıca, bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

İnfrared aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşim esnasında değişen bir dipol momentinin olmasıdır. Sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazla ise infrared soğurma bandı o kadar şiddetlidir. İnfrared ışının soğurulabilmesi için bir molekülün dipol momentinde bir değişme meydana gelmesi gerektiğinden, aynı cins atomlardan oluşan moleküller (homonükleer) ve en üst seviyede simetrik moleküller dışındaki diğer tüm moleküller infrared ışınını soğurabilirler.

Bahsedilen titreşimlerle ilgili olan soğurma klasik ve kuantum mekaniksel olarak incelenmektedir [15].

3.1.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir. Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı ise birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan geçişlerde gözlenir. $\nu:0 \rightarrow 1$ şeklinde temsil edilen geçiş temel geçiş olarak bilinir ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez.

Temel titreşim frekansları ile oluşan temel titreşim bandlarının dışında üst-ton, birleşim ve fark bandları ile sıcak bandlar da gözlenir. Temel titreşim frekanslarının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan geçişlere üst-ton bandları ve gözlenen titreşim frekanslarına da üst-ton frekansları denir ($2\nu, 3\nu, \dots$). İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan bandlara ise kombinasyon (birleşim veya fark) bandları denir. Üst-ton ve kombinasyon bandları temel titreşim bandlarından daha zayıf şiddettedir. Ayrıca, üst uyarılmış titreşim düzeylerinden başlayan geçişlerde ($1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 3$) ortaya çıkan bandlar da sıcak bandlar olarak adlandırılır.

Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üst-ton veya birleşim titreşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst-ton veya birleşim bandı yerine, temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış iki şiddetli titreşim bandı gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden, bu etkileşme Fermi rezonansı olarak bilinir [16].

3.1.2. Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında kullanılan yöntemlerden birisi grup frekansları yöntemidir. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekansta hareket ederler. Genlikler ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Böylece, bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir [17].

Eğer molekül içindeki bir grup moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CH₃) veya daha ağır atomlar (F, Cl, Br) içeriyorsa bu tip grupların bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Çünkü bu grupların harmonik titreşimlerinin genliği molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçüktür. Birden fazla bağ içeren grupların (C≡N, C=C) titreşimleri de eğer gruplar konjüge sisteme ait değilse molekülün geri kalan kısmından bağımsız olabilir. Atomların denge pozisyonunda kuvvet sabitinin büyük olması hareketin zorlaşmasına neden olur. Bu nedenle, ikili ve üçlü bağların gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksek olur. Bir çok organik ve inorganik grupların frekansları bellidir ve bunlar yapı analizlerinde sık kullanılır. Grup frekansı temel bir frekans olduğundan, aynı grubu içeren farklı moleküllerde grubun karakteristik infrared soğurma bandı hemen hemen aynı frekanstadır. Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır. İnfrared soğurma bölgesinin (1400-700) cm⁻¹ iskelet titreşim bölgesindeki bandlar molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgede bandların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Tek bağ soğurma bandlarının çoğu bu bölgede toplanır ve bandların hangi tür titreşimler olduğunu belirlemek daha zorlaşır. Kompleks bir molekülün infrared spektrumu grup frekansları yöntemi ile incelendiğinde molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir [17].

3.1.3. Moleküler Titreşim Türleri

N atomlu bir molekül kapalı halka oluşturmuyorsa, N-1 bağı olacağından açılı moleküllerin (3N-6) titreşiminden (2N-5) tanesi açı bükülme ve (N-1) tanesi gerilme titreşimidir. (3N-5) titreşime sahip lineer moleküllerde ise (2N-4) tane açı bükülme ve (N-1) tane gerilme titreşimi söz konusudur [18]. Şekil 3.1: ile verilen çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri dört grupta incelenebilir.

a) Gerilme Titreşimi (stretching): Bağın eksenini doğrultusunda periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez ve ν ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme (ν_s) moleküldeki tüm bağların uzaması ve kısalması hareketidir. Asimetrik gerilmelerde (ν_{as}) ise moleküldeki bağların bir veya birkaçı uzarken diğerleri kısalır. Asimetrik gerilmenin enerjisi genellikle simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür.

b) Açı Bükülme Titreşimi (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve δ ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Molekül grupları için açı bükülmesinin makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrıma gibi özel durumları vardır.

*Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve δ_s ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur.

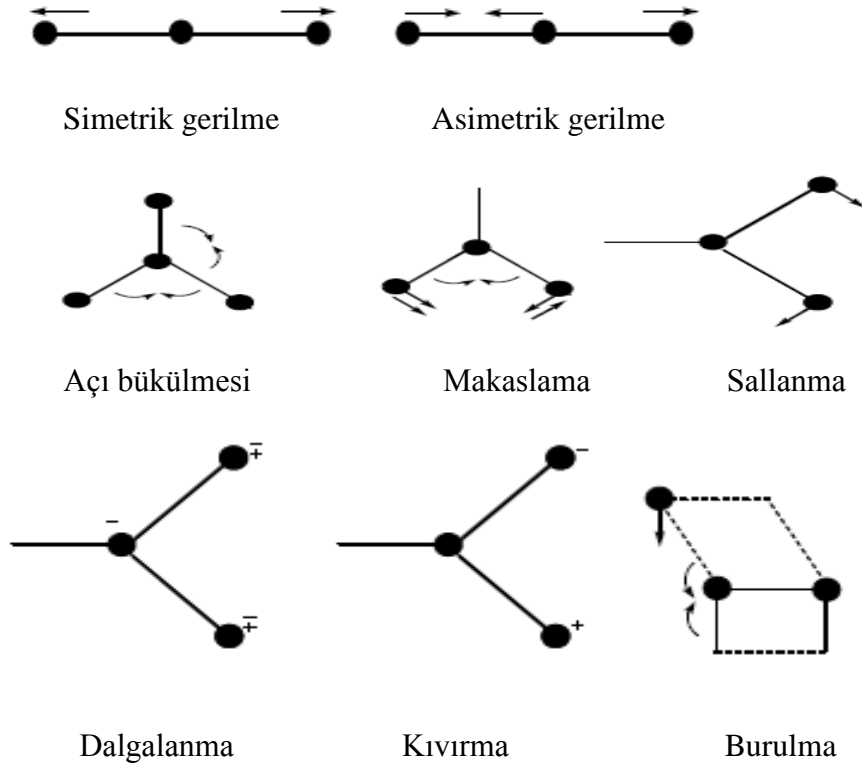
* Sallanma (rocking): Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir ve ρ_r ile gösterilir.

* Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve ω ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder.

* Kıvrırma (twisting): Bir bağ ile d¼zlem arasındaki açıının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve τ ile gösterilir. Lineer ve d¼zlemsel olmayan molek¼llerde bağların atomlar tarafından b¼k¼lmesine neden olur. Yer değişirme vekt¼rleri bağ doğrultusuna dik ve zıt y¼ndedir.

c) Burulma Titreşimi (torsion): İki d¼zlem arasındaki açıının bir bağ veya açıyı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir t ve ile gösterilir.

d) D¼zlem Dışı Açı B¼k¼lme Titreşimi (out of plane bending): Bir d¼zleme (genellikle en y¼ksek simetriye sahip d¼zlem) dik doğrultudaki açı değişimine neden olan titreşimlerdir. Atomların hareketi ile bir d¼zlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan molek¼llerde g¼r¼l¼r ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye (umbrella) titreşimi adını alır [18].



şekil 3.1. Molek¼ler titreşim t¼rleri

3.2. NMR Spektroskopisi

Atomun yapısında bulunan yüklü taneciklerden elektronlar, kendi etraflarında dönerler bununla birlikte bir “spin” hareketi gerçekleştirirler. Atom çekirdeklerinin çoğu da “spin” hareketi meydana getirir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O gibi) bu çekirdeklerin net spini bulunmamaktadır [19].

Çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı olması durumunda nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise çekirdeğin net spini tam sayıdır. Çekirdeğin nötron veya proton sayısı tek sayılı ise spini yarımlı değerler alır. Kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık, dairesel bir elektrik alanı meydana getirir. Bunun sonucunda ortaya çıkan akım bir manyetik alan yaratır. Spin hareketi yapan yüklü bir tanecik, küçük bir mıknatıs gibi hareket eder ve dolayısıyla dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkilenmektedir. Manyetik alana maruz bırakılan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde Larmor dönmesi hareketini oluşturur. Manyetik alan etkisinde kalan ve spin hareketi yapan ve net spini olan çekirdek $h\nu$ enerjisine sahip bir ışığa ile etkileşirse, bu ışımının frekansı Larmor hareketinin frekansına eşit olduğu zaman rezonans şartı gerçekleşmiş olur ve ışık absorbe edilir. Manyetik alan etkisinde tutulan bir çekirdeğin elektromanyetik ışığı büyük ölçüde absorplaması için, örnek içerisinde miktarı çok olmalı ve büyük bir manyetik moment değerine sahip olması gerekir. Bu iki özelliği bir arada taşıyan çekirdekler ^1H , ^{19}F , ^{31}P ’dur. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden ^1H -NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek olasıdır. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesi olayına “kimyasal kayma” denir. Kimyasal kayma değerlerini birbirleri ile karşılaştırabilmek ve tablo haline getirebilmek için incelenen örnekle beraber bir karşılaştırma maddesinin de kullanılması gerekir [19].

3.2.1. Kimyasal Kayma

Her bir çekirdek için ayrı bir rezonans frekansının kullanılmasına ihtiyaç vardır. Bu nedenle NMR spektrometreleri bir veya birkaç çekirdeğin incelenmesi için oluşturulmuştur. Kimyada gözlenen maddelerin büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan yöntemin önce protonlar için incelenmesi gerekir. Protonun $\frac{1}{2}$ olan spin değeri nedeniyle manyetik alan içinde tutulduğunda iki spin enerji düzeyi meydana gelir. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden, NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğu ölçülebilmektedir. Ancak, yöntemin kapsamı bu kadarla kısıtlanmamaktadır. Buraya kadar çekirdeklerin manyetik rezonansları düşünülmektedir, bunların atomlarda elektronlarla beraber olduğu tartışılmamıştır [20].

Elektronların etkisinde bulunmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ile elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri farklıdır. Çekirdeğin etrafını saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşturur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltmaktadır. Dolayısıyla, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini bir miktar arttırmak gerekir. Elektronların oluşturduğu bu etkiye “perdeleme etkisi” denmektedir. Elektronların çekirdeği dış, manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin ekti altında kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve σ ile gösterilen perdeleme sabiti ile gösterilir:

$$H_o - \sigma H_o = H_o(1 - \sigma) = H \quad (3.1)$$

Eşitliği incelendiğinde dıştan uygulanan H_o manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından fark edilmemektedir.

Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir elektron yoğunluğuna maruz kalır. Dolayısıyla σ^{C-H} değeri, σ^{O-H} değerinden daha büyük gerçekleşir. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alana tutulmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH_3OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri gözlenir. Ayrıca, CH_3OH molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli olarak gözlenir.

Kimyasal kayma, bir protonun rezonans frekansı ile standardın rezonans frekansı arasındaki fark olarak kabul edilmektedir. Bu fark NMR cihazının alan şiddetine göre değişim gösterecektir. Değişim alan şiddeti ile doğru orantılı olacak, yani manyetik alan gücü ne kadar fazla ise, bu fark o oranda artacaktır. Bu fark, cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünüp ve bu değer 10^6 ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen sabit kimyasal kayma formülü meydana gelir.

$$\sigma = (\nu_{NUM} - \nu_{STAN}) \times 10^6 / \nu_{cihaz} \quad (3.2)$$

σ : Kimyasal kayma

ν_{NUM} : Numunenin rezonans frekansı

ν_{STAN} : Standartın rezonans frekansı

ν_{cihaz} : Cihazın çalıştığı frekans

3.2.2. ^{13}C -NMR Spektroskopisinde Kimyasal Kayma

Karbon-13 NMR spektroskopisi organik moleküldeki karbonlar hakkında yapısal bilgi verir. Doğada karbon atomlarının % 98,9'u spini olmayan çekirdekler içeren ^{12}C izotopudur. Karbon-13 karbon atomlarının % 1,1'ini oluşturur. Aynı zamanda, bir ^{13}C çekirdeğinin paralelden antiparalele geçişi düşük enerji geçişidir. Sonuç olarak ^{13}C -NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler ile elde edilir.

^{13}C çekirdeklerinin düşük bollukta oluşu, alet tasarımına karmaşıklık getirirken, ^1H spektrumları ile karşılaştırılınca, ^{13}C -NMR spektrumlarının karmaşıklığı azalır. Moleküldeki komşu ^{13}C çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları oldukça düşüktür. Bu nedenle ^{13}C -NMR spektrumlarında ^{13}C - ^{13}C yarımla örnekleri hiç gözlenmez. ^{13}C -NMR spektrumlarının ^{13}C - ^1H spin-spin yarımla gösterenler ve göstermeyenler olmak üzere iki çeşidi vardır. Bu iki çeşit spektrum sıklıkla birbiri ile bağlantılı olarak kullanılır. Her iki çeşit spektrumda TMS standart olarak kullanılır ve kimyasal kaymalar TMS pikine göre düşük alanda ölçülür. ^{13}C -NMR'daki kimyasal kaymalar ^1H -NMR'da gözlenenden daha büyüktür. Karbon-13 soğurması TMS'den düşük alanda 0-200 ppm aralığında gözlenir [20].

4.HESAPSAL KİMYA

4.1. Giriş

Hesapsal kimya, kimyasal problemleri çözmek için matematiksel prensiplerin uygulamasıdır. Gaussian, Cache, Mopac, Ampac, Hyperchem, Quanta, Alchemy ve benzer birçok yazılımla yapılabilen hesaplamalar sonucunda kimyasal moleküllerin veya reaksiyonların birçok özellikleri teorik olarak analiz edilebilmektedir. Bu özelliklerden bazıları; moleküler enerjiler ve yapılar, geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, çok-kutuplu momentler, atomik yükler, elektrostatik potansiyeller, elektronik geçişler (UV-spektrumu), titreşim frekansları (IR/R-spektrumları), magnetik perdeleme etkisi (NMR-spektrumu ve NMR özellikler), kutuplanabilme yatkınlıkları ve termokimyasal özelliklerdir [21-23].

Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem tanımlanmıştır: Bu yöntemlerden biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri ise kuantum kimyasal hesaplamalar olarak belirtilen elektronik yapı yöntemleri olmaktadır. Bu yöntemler bazı temel işlemler yoluyla gerçekleşmektedir. Bu temel işlemlerden biri moleküler yapının en düşük enerjili olduğu yeri bulmak için yapılan geometri optimizasyonu işlemidir. Geometri optimizasyonları atomik konumlar ile ilgili olarak enerjinin birinci türevine göre koşullanmıştır. Diğeri işlem ise, molekül içindeki atomların hareketlerini göz önünde bulundurarak moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanması işlemidir. Titreşim frekansları ise atomik yapı ile ilgili olarak enerjinin ikinci türevine bağlı olarak gerçekleşmektedir ve hemen hemen çoğu yöntemler için frekans hesaplamasını yapmak olası değildir [21-23].

4.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler moleküller için yapılarını ve özelliklerini belirlemek için klasik fizik yasaları analiz edilmektedir. Birçok farklı moleküler mekanik yöntem vardır. Bu yöntemler MMX (MM; moleküler mekanik, X; 1, 2, ...), Hyperchem, Quanta, Sybyl ve Alchemy gibi programlarla çalışılabilir. Mekanik yöntemler, bir moleküler sistemde elektronlara dikkat edilmez. Sadece, çekirdekler arasındaki etkileşimlere dayanan hesaplamaları gerçekleştirebilirler. Elektronik etkiler dolaylı olarak hesaplanır. Bu yaklaşım mekanik hesaplamaları hız ve zaman konusunda büyük kolaylık sağlar ve binlerce atom içeren protein, enzim, polimer gibi çok büyük sistemlerin araştırılmasını gerçekleştirir [24].

MM yöntemlerde atomlar birer küre, bağlar ise birer yay gibi düşünülür.

MM yöntemlerde bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler;

- Bağ gerilmesinden kaynaklanan E_{str}
- Açık bükülmesinden kaynaklanan E_{bend}
- Torsiyon açılarındaki değişimden kaynaklanan E_{tor}
- İlk üç terimin birlikte görülmesinden kaynaklanan çapraz etkileşimler (E_{cross})

MM yöntemlerde bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler;

- Elektrostatik etkileşimden kaynaklanan E_{el}
- Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan E_{vdw}

Yukarıda verilenlere göre MM yöntemlerde sistemin toplam enerjisi (E_t)

$$E_t = E_{str} + E_{bend} + E_{tor} + E_{cross} + E_{el} + E_{vdw} \quad (4.1)$$

4.1.2. Yarı-denel (semi emprical) Yöntemler

Yarı-denel yöntemlerde gerçek moleküler hamiltoniyen operatörü yerine daha basit bir hamiltoniyen yazılır ve deneysel verilerden veya *ab initio* hesaplamalarla bulunmuş bazı düzeltme parametreleri kullanılır. Hückel moleküler orbital teorisi (HMO) ve genişletilmiş Hückel teorisi (EH) yarı-deneysel yöntemlere örnek olmaktadır. Yöntemlerde kullanılan integraller hiçbir zaman kullanılmaz, bunun yerine düzeltme parametreleri tercih edilir.

Pople ve yardımcıları, Coulomb ve overlap (örtüşme) terimlerinden oluşan seküler determinanttan overlap integrallerini çıkararak işlem fazlalığını azaltmanın mümkün olduğunu görmüşlerdir. Bu varsayım, CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) yöntemini ortaya çıkarmıştır. CNDO yöntemi elektron–elektron itmesini inelerken, etkileşen elektronların aynı spinli veya zıt spinli olmasını işleme almamaktadır. Elektron integrallerinin, aynı atom üzerindeki elektronların farklı (Differential) örtüşmelerinin bir düzeltme faktörü olarak CNDO'ya eklenmesiyle INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) yöntemi türetilmiştir. Daha sonra bu metotlara yeni düzeltme parametrelerinin eklenmesiyle MINDO (Modified INDO), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parameterized Austin Model 3), ZINDO (Michael Zerner's INDO) gibi modeller eklenmiştir. Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, GAUSSIAN ve HYPERCHEM isimleriyle hesaplamalarda tercih edilmektedir [25].

4.1.3. *Ab initio* yöntemler

Ab initio yöntemleri kuantum mekaniğini temeline oturtur, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı tüm özelliklerin hesabı yapılabilir. Moleküllerin sadece kararlı yapıları değil, farklı yapılar arasındaki geçiş halleri veya bir tepkimenin mekanizmasının modeli çıkartılabilir. Bu yöntemler MM ve yarı-denel yöntemlerden farklı olarak deneysel parametreleri içermezler. Buna bağlı olarak hesaplama süreleri moleküler mekanik yöntemlere göre daha uzun ve karmaşıktır. Bu yöntemlerin ana kaynağı Schrödinger dalga denkleminin çözüm basamaklarındadır. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek

mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok karmaşık olduğundan; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel fonksiyonlardan faydalanılır. Hartree-Fock (HF) modelinde enerji molekül dalga fonksiyonu ψ ye göre çıkartılır. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini işleme koymaz. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde (DFT) enerji, elektron yoğunluğu ρ ' ya göre uygulanmaktadır.

Ab initio ve yarı-denel molekül orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak araştırılır. Dalga fonksiyonlarında, Slater veya Gaussian tipi orbitalleri temeline alırlar. Bir sistemin değişim yöntemi ile hesaplanması aşağıda gösterilmiştir:

- a- Önce, Sistem için bir Hamiltoniyen (H) yazılmaktadır,
- b- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçimi yapılır,
- c- Enerjinin minimuma ulaşması beklenir.

4.2. Kuantum Mekaniği

4.2.1. Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde bir molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonu Schrödinger denklemi tarafından işleme konulmuştur.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = E\psi \quad , \text{ Schrödinger Denklemi} \quad (4.2)$$

Denklemden görülen; m parçacığın kütlesi, V potansiyel enerjisi E taneciğin kuantlaşmış veya izin verilmiş enerjisi ve ψ dalga fonksiyonu (hal fonksiyonu) olarak sunulmuştur. E ve ψ denklemin çözümünden çıkartılır. Bu hal fonksiyonu

kütlesi m , potansiyel enerjisi V ve toplam enerjisi E olan bir tanecik için formül haline getirilmiştir.

Moleküler kuantum mekanik daha sistematik bir yolda ilerlemek için, Schrödinger denklemi uygulanır ve Schrödinger denkleminde ortaya çıkan;

$$H\psi = E\psi \quad (4.3)$$

İfadesinde H , moleküler hamilton operatörü, ψ dalga fonksiyonu ve E enerjidir. E ve ψ denklemin çözümünden elde edilir. ψ tek başına herhangi bir anlam ifade etmemektedir, beraber $(\psi)^2$ elektronun orbitaldeki durumu gösterir. $(\psi)^2$, H gibi tek elektronlu sistemlere rahatlıkla uygulanabildiği halde daha fazla elektronlu atomlara ancak bazı yaklaşımlar kullanarak işleme sokulur [26].

Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle ifade edilir;

$$E_T = T_\zeta + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (4.4)$$

Burada;

E_T : sistemin toplam enerjisi

T_ζ : çekirdeğin kinetik enerjisi

T_e : elektronların kinetik enerjisi

$V_{\zeta e}$: çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi

V_{ee} : elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi

$V_{\zeta\zeta}$: çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisidir.

4.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Tek elektronlu sistemden daha büyük sistemler için Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için çeşitli yaklaşımlar yapılmaktadır. Bu yaklaşımların her birinde hesaplanması gereken sonuçlarda hataların olduğunu kabul edilir. Born-oppenheimer olarak bilinen bu yaklaşım, yaklaşımların içerisinde önemli yer tutmaktadır [27].

Born-oppenheimer yaklaşımı, iki yada daha büyük elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini daha kompleks eşitlikler halinde çözmek için çalışan önemli birkaç yaklaşımdan biridir. Yaklaşım çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden çok daha büyük olduğunu ve bundan dolayı çekirdek ile elektronun devinimlerin farklı olduğunu düşünmektedir. Farklı bir görüşe göre, Çekirdeğin kütesi elektronların kütesinden çoğu incelemede büyük gerçekleşmiştir. Çekirdeğin büyük kütleyle sahip olmasından dolayı devinimi çok küçük periyoda sahip ve dolayısıyla çekirdeğin bu hareketi yok sayılabilir. Çekirdeğin anlık hal değişimlerini yok sayar. Bu eşitlik bir moleküler sistem için Hamiltonyan ifadesini doğrudan oluşturur.

$$H = (\text{kinetik enerji})N + (\text{kinetik enerji}) E + (\text{itme}) EE + (\text{itme})NN + (\text{çekme})NE \quad (4.5)$$

Burada H ; çekirdeğin kinetik enerjisi(N) , elektronların kinetik enerjisi(E), çekirdek-çekirdek(NN) ve çekirdek elektron itmesi ve elektron-çekirdek etkileşimi(NE) operatörlerini kapsar. Elektronların hareketi hızlı gerçekleşir. Bu da “elektron dağılımının çekirdeğin hızına değil, yalnızca pozisyonuna bağlı olduğu” yaklaşımını göstermektedir. Bu yaklaşım Hamilton ifadesinde iki önemli sadeleştirme yapmayı sağlar. Böylece çekirdeğin kinetik enerjisini bu ifade yoluyla düşürdüğümüzde, aşağıdaki eşitliği elde ederiz;

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{itme})_{NN} + (\text{çekme})_{NE} \quad (4.6)$$

Atomlara ait sabit konfigürasyonlar için çekirdek-çekirdek itmesi de sabit olmaktadır. Bu terim de, ifadeden çıkarılırsa son Hamilton ifadesi aşağıdaki gibi gerçekleşmiştir;

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{çekme})_{NE} \quad (4.7)$$

Burada H ; çekirdeğin kinetik enerjisi(N), elektronların kinetik enerjisi(E), çekirdek-çekirdek(NN) ve çekirdek elektron itmesi ve elektron-çekirdek etkileşimi(NE) operatörlerini içerir.

4.2.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Çok elektronlu atomların hal fonksiyonlarını belirlemek ve bununla da atomun yapısını incelemek için kullanılan en yaygın ab initio hesabı yapılan metot, Hartree-Fock'tur. Hartree-Fock metodu toplam dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak belirlemede kullanılabilen tekrarlı bir değişim yöntemi olarak görülmektedir. Hartree-Fock yönteminde merkezi alan yaklaşıklığının temel alınır ve elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği varsayılmaktadır. Herhangi bir elektronun çekirdeğinin ve diğer elektronların oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği varsayılp, Coloumb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıç hesabına katılmamaktadır. Daha sonra elektron korelasyonu olarak hesapta kullanılmaktadır [28].

Bu metotta çok elektronlu atomların dalga fonksiyonu tek elektronların fonksiyonlarının toplamı yarılarak ifade edilir. Bu şekilde oluşturulan fonksiyonların yardımıyla sıfıncı yaklaşımda her elektrona etkiyen potansiyel hesaplanmaktadır. Birinci yaklaşımda bulunan bu potansiyel, bilinen sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemi çözülerek bunlar için dalga fonksiyonları uygulanır. Sonraki yaklaşımda bu hal fonksiyonlarının yardımı ile düzeltilmiş potansiyel yerleştirilir. Bundan sonraki yaklaşımda bulunan bu potansiyel bilinen kabul edilip, her elektron için yeniden Schrödinger denklemi tekrar uygulanır ve

uygun dalga fonksiyonları kaydedilir. Bu işlemlere devam edilir ve her basamakta düzelme sağlanır. Hassas çözüme yaklaştıkça art arda yaklaşımlardan bulunan hal fonksiyonları arasındaki fark giderek azalmaktadır ve kararlılık artar. Hassas çözümün elde edilmesi sonuncu hal fonksiyonları bundan önceki hal fonksiyonları ile sırasıyla üst üste gelir ve bundan sonra yapılan tüm çalışmalar aynı olan fonksiyonları gösterir. Yaklaşım basamaklarının birbirini karşılıklı olarak düzeltmesi sebebiyle bu metod Öz Uyumlu Alan Metodu olarak da tanımlanmaktadır [29].

Kuantum mekaniğinde, tam olarak çözebildiğimiz tek atomik sistem Hidrojen (H) atomuna ait sistemdir. Çok elektronlu atomları incelemek için ise dalga fonksiyonları formülize edilmiştir. Başlangıç olarak Hartree, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımından oluşmuş dalga fonksiyonunu, birkaç yıl sonra Slater ve Fock, Slater determinantı da denilen dalga fonksiyonunu elde etmişlerdir. Sisteme ait Schrodinger denklemi, kendi içinde tutarlı alan döngüsü içinde çözümü gerçekleştirir. Bulunan dalga fonksiyonları atomdaki elektronları tarif eden en iyi dalga fonksiyonlarını vermiştir. Hartree-Fock, Öz Uyumlu Alan metodunun bir örneğini oluşturmaktadır. Önemli olan, bağımsız tek bir parça resminin en basitini oluşturmak. Bu, Ritz titreşim ilkesinin temelini vermektedir. Bir elektron sistemi (atom veya iyon) için Hamiltonien;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.8)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{laplace operatörü} \quad (4.9)$$

$$\eta = \frac{h}{2\pi} \quad (4.10)$$

- 1.terim: Çekirdeklerin kinetik enerjilerine ait kısım.
- 2.terim: Elektronların kinetik enerjilerine ait kısım.
- 3.terim: Çekirdekler arası itme enerjisine ait kısım.

4.terim: Elektronlar ve çekirdeklerin çekimlerinin potansiyel enerjisine ait kısım.

5.terim: Elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisine ait kısım.

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile 1. ve 3. terimler iptal edilerek denklem basitleştirilir ve elektronik Hamilton operatörü elde edilir.

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.11)$$

Schrödinger denklemini çözmenin en büyük zorluğu en sondaki terimin, yani elektron-elektron etkileşimlerinin var olmasıdır. Böyle bir denkleme analitik bir çözüm bulmak çok zordur. Fakat HF-SCF yöntemleriyle çözümlenebilmekte; $H\psi=E\psi$ denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerjilerin değerleri bulunabilmektedir.

Hartree-Fock yaklaşımına göre elektronların hareketleri ayrıştırılır ve çok elektronlu dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları olarak yazılır. Elektron-elektron itmesi belli bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi olarak düşünülerek hesaplanır.

Böyle hesaplamaların yapılabilmesi için ise “Self-Consistent Field” (SCF) metodu denilen iteratif işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemler, orbitalleri her döngüde geliştirerek, sonunda enerji sabit bir minimum değere ulaşana kadar devam eder. Ulaşılan bu son duruma “self consistent field”, yani kendi içinde tutarlı alan denir.

Enerjinin minimize edilmesi için “varyasyon metodu” uygulanır ve aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$E_o = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (4.12)$$

$E_0 = E_n$ düşük enerji

ψ_0 = Temel durum moleküler dalga fonksiyonu

Varyasyon metodu şu mantığa dayanır: Bu denklemde de ψ_0 yerine herhangi bir başka moleküler dalga fonksiyonu koyarak enerji hesaplanırsa,

$$E_\psi = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi} \quad (4.13)$$

elde edilen enerji, E_0 'dan (yani molekülün temel durumdaki enerjisinden) mutlaka daha büyük olacaktır. Varyasyon prensibi işte bu $E_\psi \geq E_0$ ilişkisine dayanır. Bir çok dalga fonksiyonu tek tek yukarıdaki eşitliğe konarak karşılığındaki enerji bulunur. Denenen ψ , ψ_0 'a ne kadar yakın ise elde edilen E_ψ de E_0 'a o kadar yakındır.

4.2.4. Basis Set (Temel Kümeler)

1951 yılında Roothan Hartree-Fock orbitallerin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koydu. Bunun üzerine, bu zamana kadar iki önemli temel küme türetilmiştir.

- Slater tipi orbital (STO)
- Gaussian tipi orbital (GTO)

GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha popüler olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili, 4 seviye temel küme geliştirilmiştir ve aşağıda kısaca belirtilmiştir [30]:

a) Minimal Basis Set; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir.

(STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.

b) Split-Valence Basis Set; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi.

c) Polarization Basis Set; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. 6-31G*, 6-31G** gibi.

d) Difüzyon Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. 6-31+G*, 6-31+G** gibi.

4.2.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi temel metot olarak, 1920 den bu yana kuantum mekaniği araştırmalarına özellikle Thomas-Fermi-Dirac modeli ve Slater'in 1950 deki kuantum kimyasındaki temel çalışmalarından çıkarılır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluğunun genel fonksiyonlar yoluyla elektron korelasyonu modellemesinin stratejisine dayanır.

Bu metotla Hohenberg-Kohn in 1964 te tam olarak temel durum enerjisini ve yoğunluğu belirleyerek eşsiz bir fonksiyonun varlığından bahsederek ifade ettiği makalesine borçludur. Bununla birlikte bu teori bu fonksiyonun oluşmasını sağlamaz. Kohn Sham'ın çalışması üzerine aşağıdaki, yaklaşık fonksiyonlar, elektronik enerjiyi birkaç terime ayıran mevcut DFT metotları kullanılarak yazıldı.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.14)$$

Yoğunluk fonksiyon teorisinde üç temel kavram söz konusudur.

- 1) Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(\vec{r})$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu
- 2) Tekdüze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar da pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = \frac{n}{V}$ ile verildiği ve sistemde $n, v \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.
- 3) Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı, değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve $F[f]$ ile gösterilir [31].

4.2.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde, Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27..., Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88..., Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN... gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma model de, bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (4.15)$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_o (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (4.16)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 , ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (4.17)$$

olarak elde edilir [32].

4.2.7. Geometrik Optimizasyon

Bu kısımda kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını hakkında bilgiler verilecektir. Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir.

Gradyent vektörü ;

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2} \right) \quad (4.18)$$

ile verilir. Burada E enerji x_1, x_2 de konumu ifade etmektedir. Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir.

İlk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir. $g = (0,0,...)$ Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Geometri optimizasyonlar, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [33,34].

4.3. Atomik Yükler

Etkin atom yük hesaplamaları, moleküler sistemlerin kuantum kimyasal hesap uygulamalarında önemli role sahiptir [35,36].

4.3.1. Doğal Populasyon Analizleri (NPA)

Moleküler sistemlerdeki elektron yoğunluk dağılımının analizleri ortonormal atomik orbitallere dayanmaktadır. Doğal populasyonlarda $n_i(A)$; herhangi bir atomik orbitalin doluluk miktarını göstermektedir ve Pauli'nin dışarılama ilkesine göre bu doluluk $0 < n_i(A) < 2$ ile verilir. Bir atomun populasyonu ise doğal populasyonlarının toplamı olarak;

$$n(A) = \sum_A n_i(A) \quad (4.19)$$

eşitliği ile verilir. NPA yönteminin farklı olan özelliği ise Mulliken Populasyon Analiz yönteminde karşılaşılan problemleri büyük ölçüde temel set ile çözmesidir [36].

4.3.2. ESPDip Yükleri

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) hesaplar. Elektrostatik potansiyelin hesaplandığı uzaysal noktaların yerleşimini genelleştirmeye dayandığından dolayı bu yükler bazı farklılıklar gösterebilirler. Örneğin Merz-Kollman şeması (MK), her bir atom etrafında eşmerkezli küreler üzerine noktaları yerleştirir. Hesaplanacak yükler elektrostatik potansiyel değerine uygun olduğunda, ESPDip yüklerini oluşturan bir dipol moment oluşmasını engeller [35,36].

4.3.3. CHELPG Yükleri

CHELPG yükleri de elektrostatik potansiyelden türetilen yöntemdir, ancak Breneman ve Wiberg'in CHELPG şemasına göre seçilen noktalarda elektrostatik potansiyel elektrik yüküne eşit alınır. Van der Waals moleküler yüzeyinin dışında kalan noktalarda, küresel bir alan üzerinde yükler özdeşdir. CHELPG şeması orijinal CHELP ve MK şemalarından daha yüksek bir nokta yoğunluğuna sahiptir [36].

4.3.4. Mulliken Atomik Yükleri

Populasyon 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 temel set ile çok fazla değişik sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından kolay olduğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır [34–36].

4.4. HOMO - LUMO Moleküler Orbital Teorisi

Moleküler orbital teorisi gereğince; molekülleri meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri meydana getirir. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olacağı belirtilmiştir [7]. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitaller olarak adlandırılır. HOMO enerjisi molekülün elektron verme (π_{donor}) yeteneği (π_{donor}), LUMO enerjisi molekülün elektron alma ($\pi_{acceptor}$) yeteneği olarak tanımlanmaktadır [7].

5. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

İzatoik anhidrit ve *N*-Metilizatoik anhidrit bileşiklerinin teorik hesaplarını incelediğimizde; optimizasyonları, bağ açıları, bağ uzunlukları, Homo-Lumo değerleri, yük değerleri, FT-IR titreşimleri, ¹H ve ¹³C NMR değerleri bilgisayar üzerinde çeşitli paket programlar kullanılarak elde edilmiştir.

5.1. Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu çalışmada, Gauss View 3.0, Gauss View 5.0, Gaussian 03W ve Gaussian 09W bilgisayar programları kullanılmıştır [24]. Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan moleküllerin geometrileri hazırlanmış ve elde edilen moleküllerin simülasyonları irdelenmiştir. Gaussian03W ve Gaussian09W paket programı yardımıyla da, ilgili teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Korelasyon denklemleri Microsoft Excel programı kullanılarak elde edilmiştir.

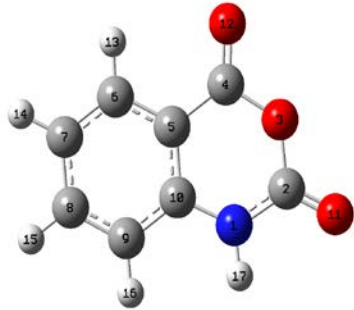
5.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları

Hesaplamalarımızda, Intel C2DUO E6400 2.13 GHz 1066 MHz 2 MB 64 BIT 775 pin işlemci, 2GB DDR2 800MHz bellek, 74GB Western Dijital 1500 RPM SATA2 16 Cache sabit diske sahip bir masaüstü bilgisayar kullanılmıştır.

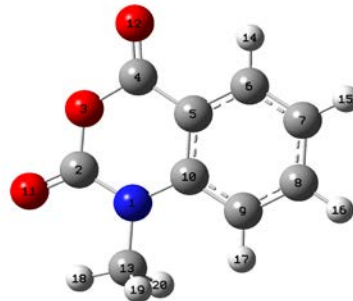
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

6.1. Giriş

Bu çalışmada, izotoik anhidrit ve *N*-metilizotoik anhidrit bileşiklerinin, Gaussian 03W programı yardımıyla geometri optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri; bağ açıları, bağ uzunlukları, titreşim frekansları hesaplanmıştır. Ayrıca, izotoik anhidrit ve *N*-metilizotoik anhidrit bileşiklerinin hesaplanan teorik değerlerinin deneysel değerlerle gösterdiği korelasyonlar tartışılmıştır. Bu çalışma için DFT/B3LYP/6-31+G(d), DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), DFT/B3LYP/6,311+G(d,p), DFT/B3LYP/cc-pVDZ, DFT/B3LYP/cc-pVTZ; DFT/M06/6-31+G(d), DFT/M06/6-31+G(d,p), DFT/M06/6-311+G(d,p), DFT/M06/cc-pVDZ, DFT/M06/cc-pVTZ; HF/6-31+G(d), HF/6-31+G(d,p), HF/6-311+G(d,p), HF/cc-pVDZ, HF/cc-pVTZ metodları kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 6.1.'de izotoik anhidrit, Şekil 6.2.'de *N*-metilizotoik anhidrit gösterilmiştir.



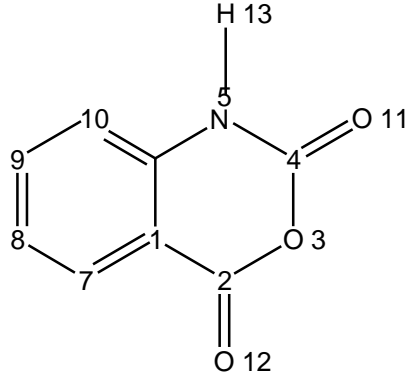
Şekil 6.1: İzotoik anhidrit yapısı



Şekil 6.2: *N*-Metilizotoik anhidrit yapısı

6.2. Hesaplamalarda Kullanılan Metod ve Baz Seti Seçimi

Çalışmamız için metod belirlenirken, izatoik anhidrit molekülü referans alınmıştır. Aynı zamanda, *N*-metilizatoik anhidrit bileşiği, izatoik anhidrit'in bir türevidir. Literatürde izatoik anhidrit ile ilgili hesapsal çalışmalarda özellikle DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ teori seviyesinde çok iyi korelasyon gözlenmiştir [2]. Bu nedenle, izatoik anhidrit molekülü için yapılan hesaplamalarda kullanılan metod ve baz setlerinin, *N*-metilizatoik anhidrit molekülünün hesaplamalarında da kullanılabileceği ve yakın değerler vereceği düşünüldü. Böylece, ilgili bileşik, DFT/B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVTZ yöntemlerinde de hesaplanmıştır. Ayrıca, HF ve DFT/M06 fonksiyonlarındaki geometri optimizasyonlarında deneysel değerlerle korelasyonu araştırıldı. Tablo 6.1.'de, geçmiş bir çalışmada, izatoik anhidrit molekülüne ait bağ uzunluklarının, deneysel değerleri ile DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ metodu korelasyonun yüksek olduğu gözlenmektedir [2].



Şekil 6.3: İzatoik anhidrit bileşiğinin numaralandırılmış yapısı

Tablo 6.1: İzatoik anhidrit bileşiğine ait çeşitli hesapsal metotlardaki bağ uzunluğu değerleri (Å)

Bağlar	Deneysel	RHF	LSDA	B3PW91	PBE	B3LYP	MP2
O3-C2	1,399	1,368	1,391	1,397	1,391	1,404	1,409
O3-C4	1,352	1,345	1,367	1,370	1,366	1,376	1,387
C4-N5	1,342	1,362	1,369	1,373	1,371	1,377	1,379
C6-N5	1,393	1,384	1,374	1,384	1,383	1,389	1,395
C1-C2	1,454	1,470	1,473	1,466	1,464	1,469	1,476
C4-O11	1,213	1,182	1,206	1,204	1,202	1,205	1,214
C2-O12	1,188	1,178	1,204	1,201	1,199	1,202	1,211
N5-H13	0,850	0,996	1,020	1,011	1,010	1,011	1,015
C1-C7	1,406	1,396	1,396	1,401	1,399	1,404	1,410
C7-C8	1,389	1,379	1,385	1,388	1,386	1,390	1,400
C8-C9	1,379	1,397	1,399	1,402	1,401	1,405	1,412
C9-C10	1,389	1,382	1,387	1,390	1,389	1,393	1,402
C10-C6	1,392	1,394	1,396	1,400	1,399	1,403	1,409

6.3. İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Yapı ve Titreşim Parametrelerinin İncelenmesi

İzatoik anhidrit bileşiği için deneysel [37] ve teorik bağ uzunluk değerleri, bağ açısı değerleri, titreşim frekans ve hareketleri ile ilgili karşılaştırmaları sırasıyla inceleyeceğiz.

6.3.1. İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Bağ Uzunluklarının İncelenmesi

İzatoik anhidrit molekülünün deneysel bağ uzunluk değerleri için literatür kullanılmıştır [39]. Hesapsal değerleri ise DFT/B3LYP, HF, DFT/M06 fonksiyonları Gaussian 03 Revision-C.02 programı yardımı ile hesaplandı ve Gaussianview3.0 ile görüntülenerek bağ uzunlukları elde edildi. Elde edilen veriler Excel programı kullanılarak korelasyon sonuçlarına ulaşıldı.

Bağ uzunlukları ile ilgili sonuçları yorumladığımızda, izatoik anhidrit bileşiğinin, DFT/B3LYP teorisinden elde edilen değerler ile deneysel değerlerin korelasyon grafikleri hazırlanmıştır. Hazırlanan korelasyon grafiklerini incelediğimizde, en uygun korelasyon (0.9361), DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile oluşmuştur. Ayrıca, DFT/B3LYP teorisi kullanılarak yapılan hesaplamalarda DFT/B3LYP/cc-pVTZ metodu ile elde edilen değerler, deneysel değerler arasında oldukça düşük korelasyon gözlenmiştir. Bunun yanında,

DFT/B3LYP teori uygulamalarında, O3-C4 bağ uzunluğunun deneysel değeri ile teorik değeri arasındaki fark fazladır. O3-C4 bağının deneysel uzunluğu 1.339 Å iken, DFT/B3LYP/6-31G(d,p) de 1.401 Å, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)'de 1.402 Å, DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)'de 1.402 Å, DFT/B3LYP/cc-pVDZ'de 1.402 Å, DFT/B3LYP/cc-pVTZ'de 1.398 Å'dir. HF ve DFT/M06 teori uygulamalarında elde edilen teorik O3-C4 bağ uzunluk değerleri ise, deneysel O3-C4 değerine daha yakın sonuçlar göstermiştir.

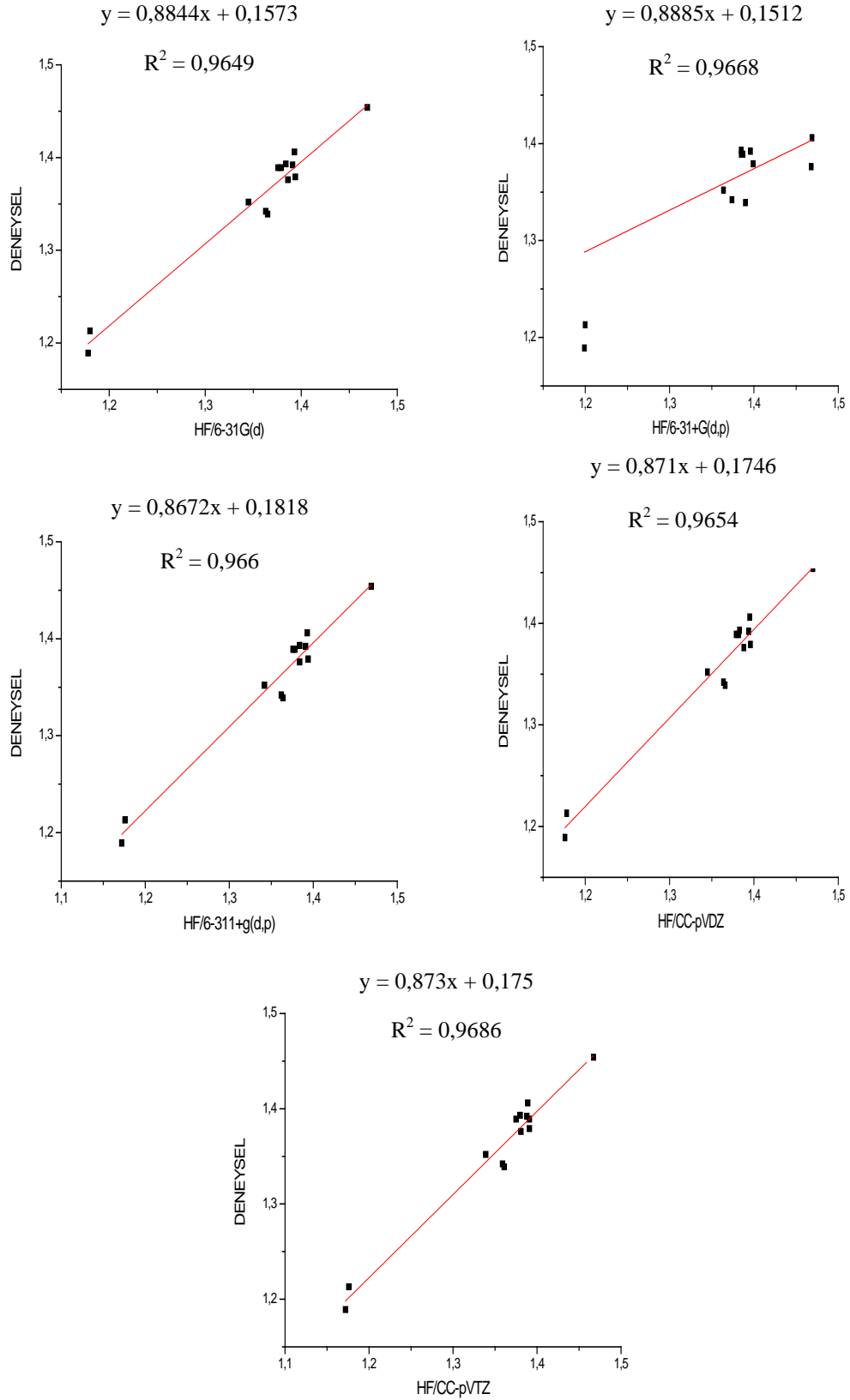
İzatoik anhidrit bileşiğinin, Hartree-Fock (HF) teorisine ait yöntemler ile deneysel değerlerin korelasyon grafikleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonunda, en uygun korelasyon (0.9686), HF/6-31+G(d,p) metot değerleri ile deneysel değerlerin korelasyonu ile elde edilmiştir. HF fonksiyonunda kullanılan yöntemler ile yapılan hesaplamalarda, deneysel veriler ile en düşük korelasyon (0.9649) gösteren, HF/6-31G(d) metodu olmuştur. Genel olarak, HF teori metotlarından elde edilen değerlerin, deneysel değerler ile meydana getirdiği korelasyonların birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. HF teori uygulamalarında dikkat çeken bir diğer husus ise, C2-O11 bağ uzunluklarının deneysel değere göre daha düşük değerler vermesi olmuştur. C2-O11 deneysel bağ uzunluk değeri 1.213 Å iken, HF/6-31G(d)'de 1.180 Å, HF/6-31+G(d,p)'de 1.182 Å, HF/6-311+G(d,p)'de 1.176 Å, HF/cc-pVDZ'de 1.178 Å, HF/cc-pVTZ'de 1.176 Å değerleri elde edilmiştir.

İzatoik anhidrit bileşiğinin, DFT/M06 yöntemleri kullanılarak elde edilen değerler ile deneysel değerlerin hazırlanan korelasyon grafiklerinde ise, en uyumlu korelasyon değeri 0.9437'dir. Bu korelasyon sonucu, deneysel değerler ile DFT/M06/6-31+g(d,p) metoduyla elde edilen değerler arasında gözlenmiştir. Deneysel değer ile en düşük korelasyon (0.937), DFT/M06/6-311+G(d,p) metoduyla kurulan korelasyonda gözlenmiştir. DFT/M06 teori sonuçları, DFT/B3LYP teori sonuçları ile verisel benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. O3-C4 bağının deneysel değeri ile DFT/M06 teorisinden elde edilen değerleri karşılaştırdığımızda uyum oldukça düşük gözlenmiştir. Deneysel değer 1.339 Å iken, DFT/M06/6-31G(d)'de 1.390 Å, DFT/M06/6-31+G(d,p)'de 1.390 Å, DFT/M06/6-311+G(d,p)'de 1.390 Å, DFT/M06/cc-pVDZ'de 1.390 Å, DFT/M06/cc-pVTZ'de 1.386 Å olarak gerçekleşmiştir.

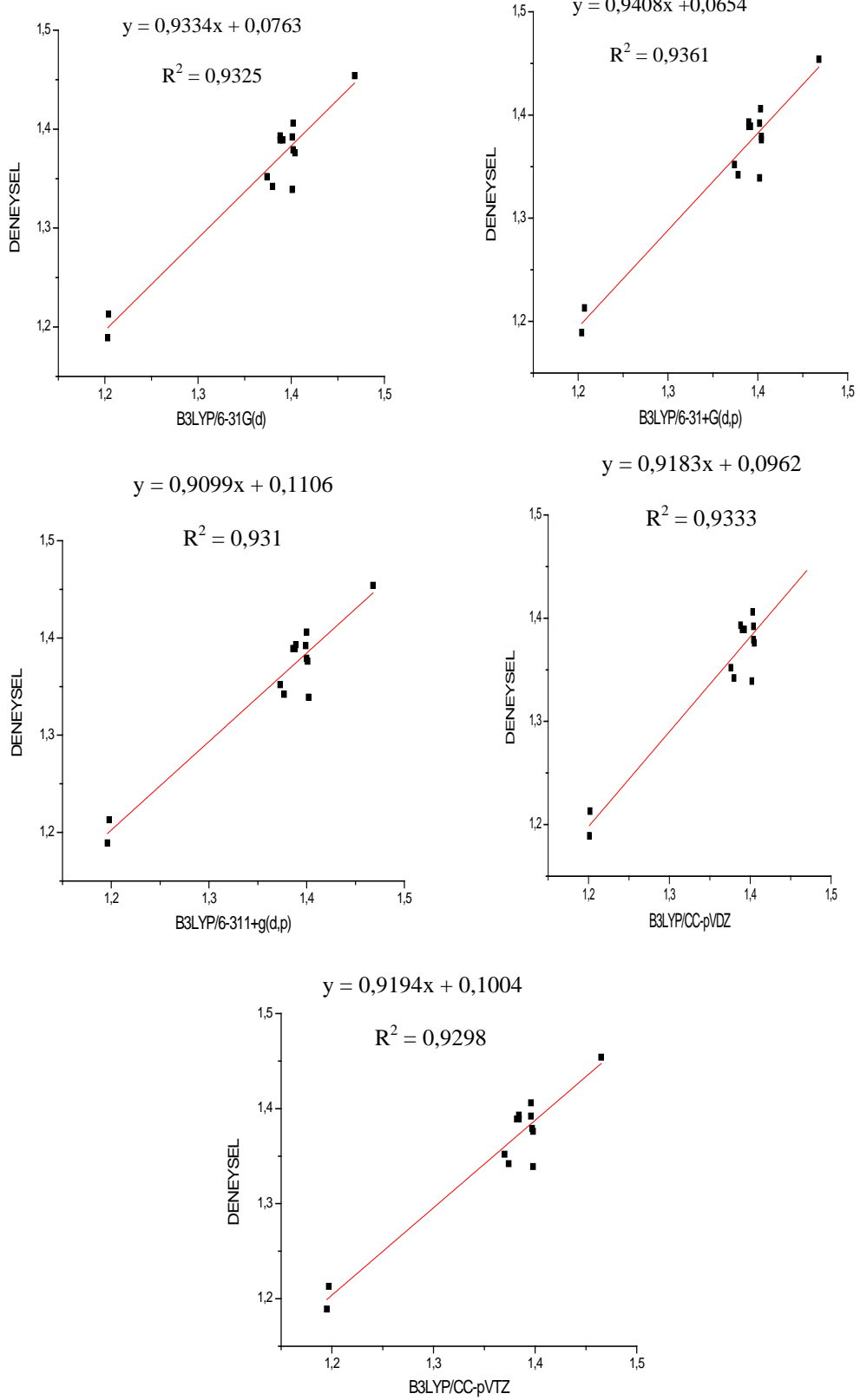
İzatoik anhidrit için bağ uzunlukları hesaplanan teorik yöntemlere baktığımızda, deneysel değerlerle teorik değerlerin vermiş olduğu korelasyonlar, üç hesapsal yöntemde de 6-31+G(d,p) temel seti ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte deneysel değerlerle korelasyonu (0.9686) en çok uyumluluk gösteren Hartree-Fock teorisinde ise HF/6-31+G(d,p) metodu olmuştur. Bu sonuç, Hartree-Fock teorisine ait HF/6-31+G(d,p) metodunun, izatoik anhidrit bileşiginde başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir.

Tablo 6.2: İzatoik anhidrit bileşiğine ait deneysel ve teorik bağ uzunlukları (Å)

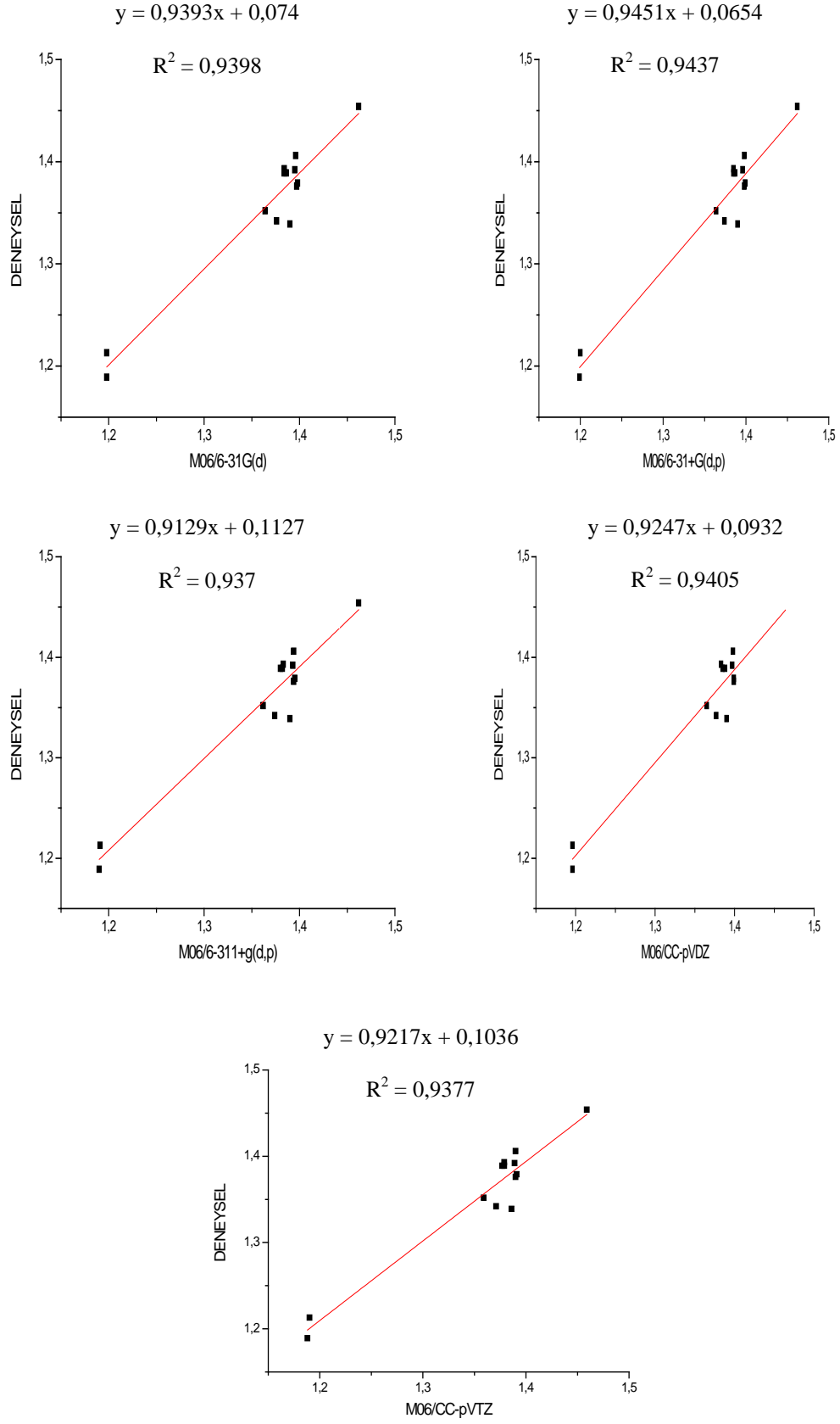
BAĞ UZUNLUKLARI	DENEYSEL DEĞER	HESAPSAL YÖNTEMLER														
		HF					DFT/B3LYP					DFT/M06				
		6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+g(d,p)	CC-pVDZ	CC-pVTZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+g(d,p)	CC-pVDZ	CC-pVTZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+g(d,p)	CC-pVDZ	CC-pVTZ
N1-C2	1,342	1,363	1,362	1,362	1,364	1,359	1,380	1,378	1,377	1,380	1,374	1,376	1,374	1,374	1,377	1,371
C2-O11	1,213	1,180	1,182	1,176	1,178	1,176	1,204	1,207	1,198	1,202	1,197	1,198	1,200	1,191	1,196	1,190
C2-O3	1,352	1,345	1,344	1,342	1,345	1,339	1,374	1,374	1,373	1,376	1,370	1,364	1,364	1,362	1,365	1,359
O3-C4	1,339	1,365	1,365	1,364	1,366	1,361	1,401	1,402	1,402	1,402	1,398	1,390	1,390	1,390	1,390	1,386
C4-O12	1,189	1,178	1,179	1,172	1,176	1,172	1,203	1,204	1,196	1,201	1,195	1,198	1,199	1,190	1,196	1,188
C4-C5	1,454	1,469	1,469	1,469	1,470	1,467	1,468	1,468	1,468	1,470	1,465	1,462	1,462	1,462	1,464	1,459
C5-C10	1,376	1,386	1,387	1,384	1,388	1,381	1,404	1,404	1,401	1,405	1,398	1,397	1,398	1,394	1,399	1,390
C10-N1	1,393	1,384	1,384	1,384	1,383	1,380	1,388	1,390	1,389	1,388	1,384	1,384	1,385	1,383	1,383	1,379
C10-C9	1,392	1,391	1,392	1,391	1,394	1,388	1,401	1,402	1,399	1,404	1,396	1,395	1,396	1,393	1,397	1,389
C9-C8	1,389	1,379	1,380	1,378	1,382	1,375	1,391	1,392	1,388	1,393	1,384	1,386	1,387	1,382	1,388	1,379
C8-C7	1,379	1,394	1,395	1,394	1,396	1,391	1,402	1,404	1,400	1,404	1,397	1,398	1,399	1,395	1,399	1,391
C7-C6	1,389	1,376	1,378	1,376	1,379	1,391	1,388	1,390	1,386	1,390	1,382	1,384	1,385	1,380	1,385	1,377
C6-C5	1,406	1,393	1,394	1,393	1,395	1,389	1,402	1,403	1,400	1,403	1,396	1,396	1,398	1,394	1,398	1,390



Şekil 6.4: İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.5: İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.6: İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

6.3.2. İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Bağ Açılarının İncelenmesi

İzatoik anhidrit bileşiğinin, deneysel bağ açısı değerleri için literatürden yararlanılmıştır [37]. Hesapsal değerlere ise, DFT/B3LYP, HF, DFT/M06 teorileri eşliğinde Gaussian 03 Revision-C.02 programı ile hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler, GaussianWiew3.0 programı ile görüntülenerek bağ açısı değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçların, Excel programı yardımıyla istatistiksel karşılaştırmaları yapılmıştır.

İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ açıları için, DFT/B3LYP teorisi ile elde edilen değerler ve deneysel değerlerin karşılaştırıldığı korelasyon grafikleri hazırlanmıştır. Uygulanan yöntemlerde, deneysel değerler ile en uyumlu (korelasyon değeri:0.8867) sonucu B3LYP/6-31+g(d,p) metodu vermiştir. Buna karşın, uygulanan yöntem için en uyumsuz deneysel ve teorik değer korelasyonunu, 0.8635 korelasyon değeriyle B3LYP/6-31G(d) metodu göstermiştir.

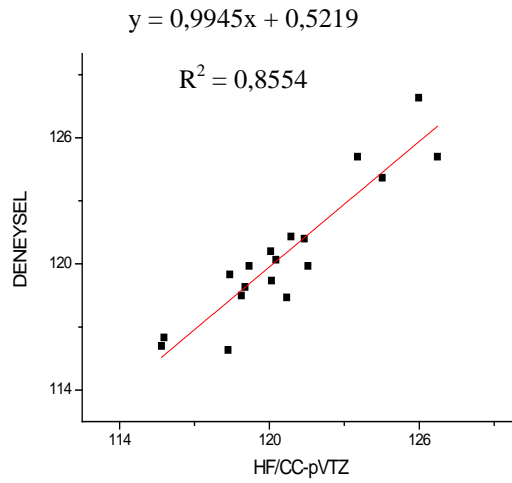
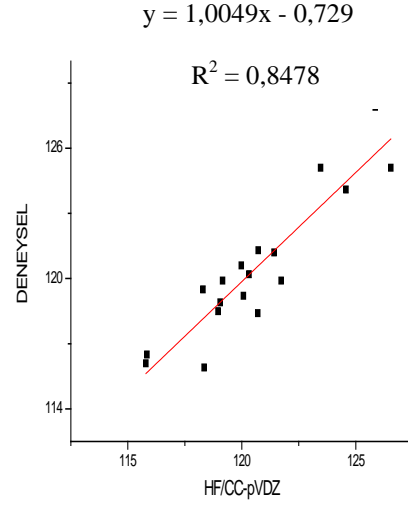
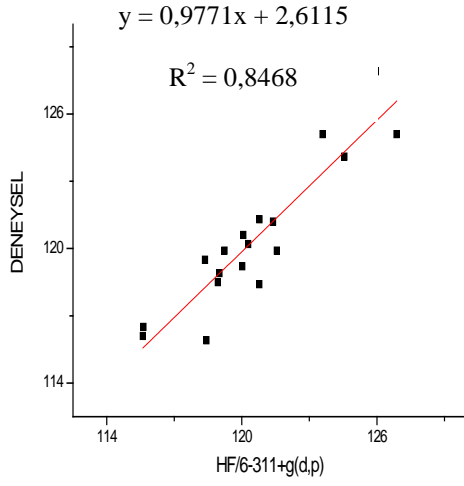
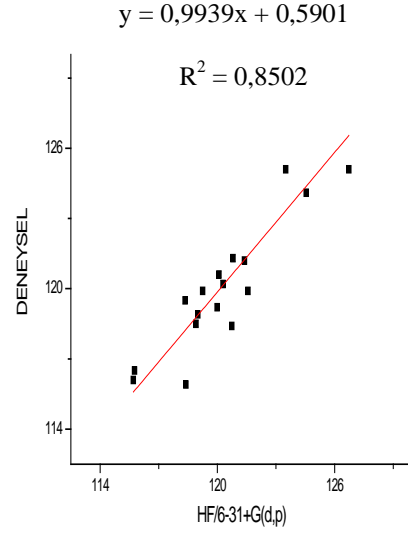
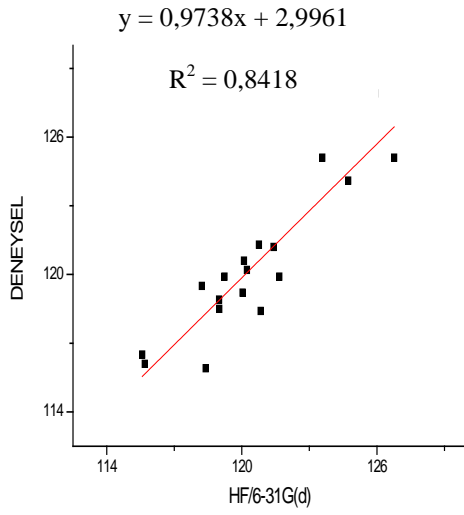
İzatoik anhidrit bileşiği için, Hartree-Fock(HF) teorisi uygulanarak elde edilen değerler ile deneysel değerlerin korelasyon grafiklerini incelediğimizde ise, korelasyonu (0.8545) en uyumlu olan HF/cc-pVTZ metodu olmuştur. Ancak, en uyumsuz sonuç, HF/6-31G(d) metot değerleriyle deneysel değerlerin korelasyonu (0.8418) ile elde edilmiştir.

İzatoik anhidrit için, DFT/M06 teorisi ile elde edilen değerler ile deneysel değerlerin korelasyon grafikleri hazırlanmıştır. DFT/M06 teorisi için, en uyumlu korelasyon (0.86) DFT/M06/6-31+g(d,p) metodu ile verilen korelasyondur. Başarısız korelasyon ise, DFT/M06/6-31G(d) metodu ile deneysel değerler arasında elde edilen korelasyon (0.8368) olmuştur.

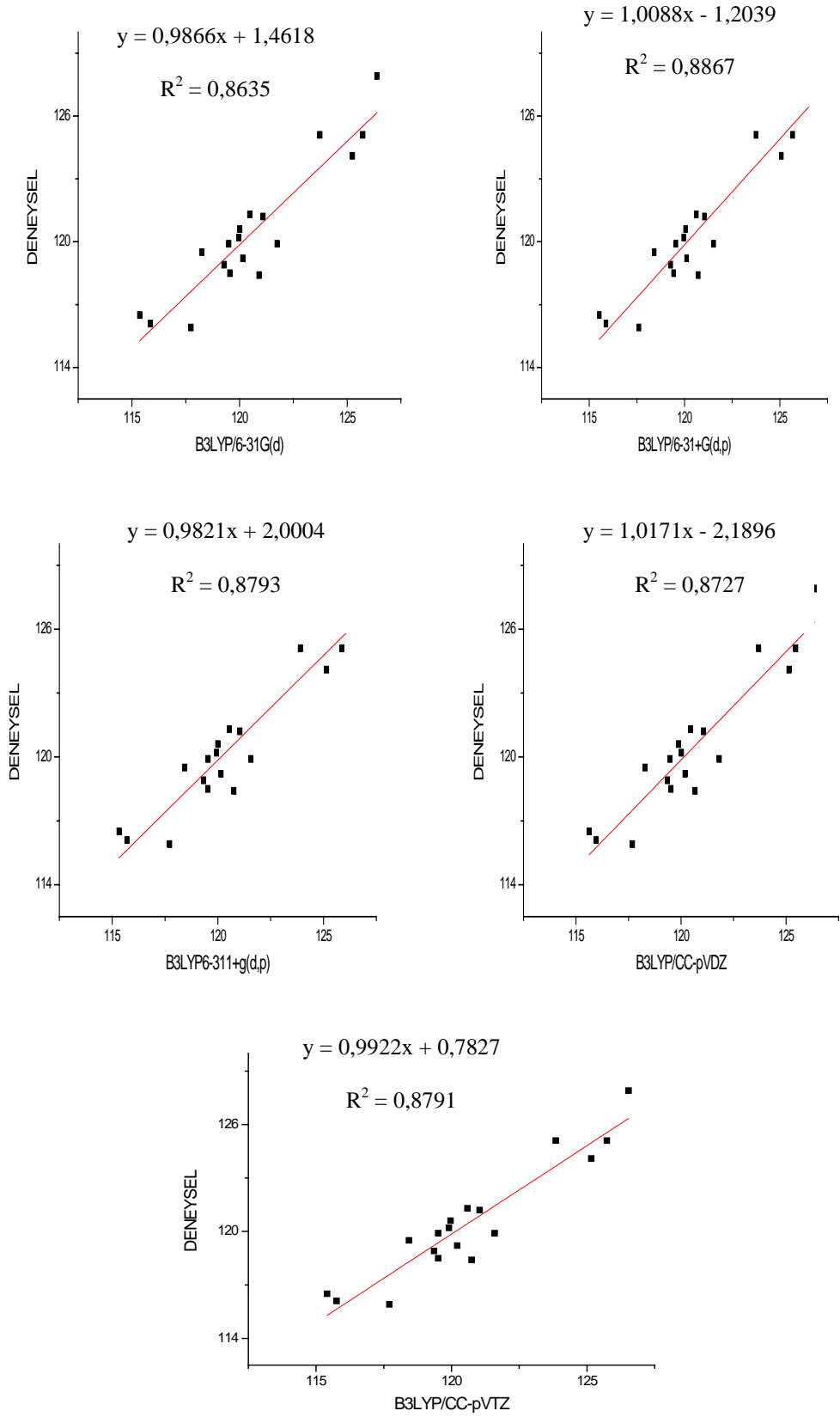
Sonuç olarak, izatoik anhidrit için bu üç yöntemi karşılaştırdığımızda, bağ açılarının hesapsal ve deneysel değerleri arasında, en başarılı uyum B3LYP/6-31+g(d,p) metodu ile gerçekleşmiştir. Ayrıca, HF/6-31G(d), DFT/M06/6-31G(d), DFT/B3LYP/6-31G(d) metotlarının deneysel değerlerle meydana getirdiği korelasyonlar, diğer metotlara göre daha başarısız sonuçlar göstermiştir.

Tablo 6.3: İzatoik anhidrit bağ açısı değerleri tablosu(°)

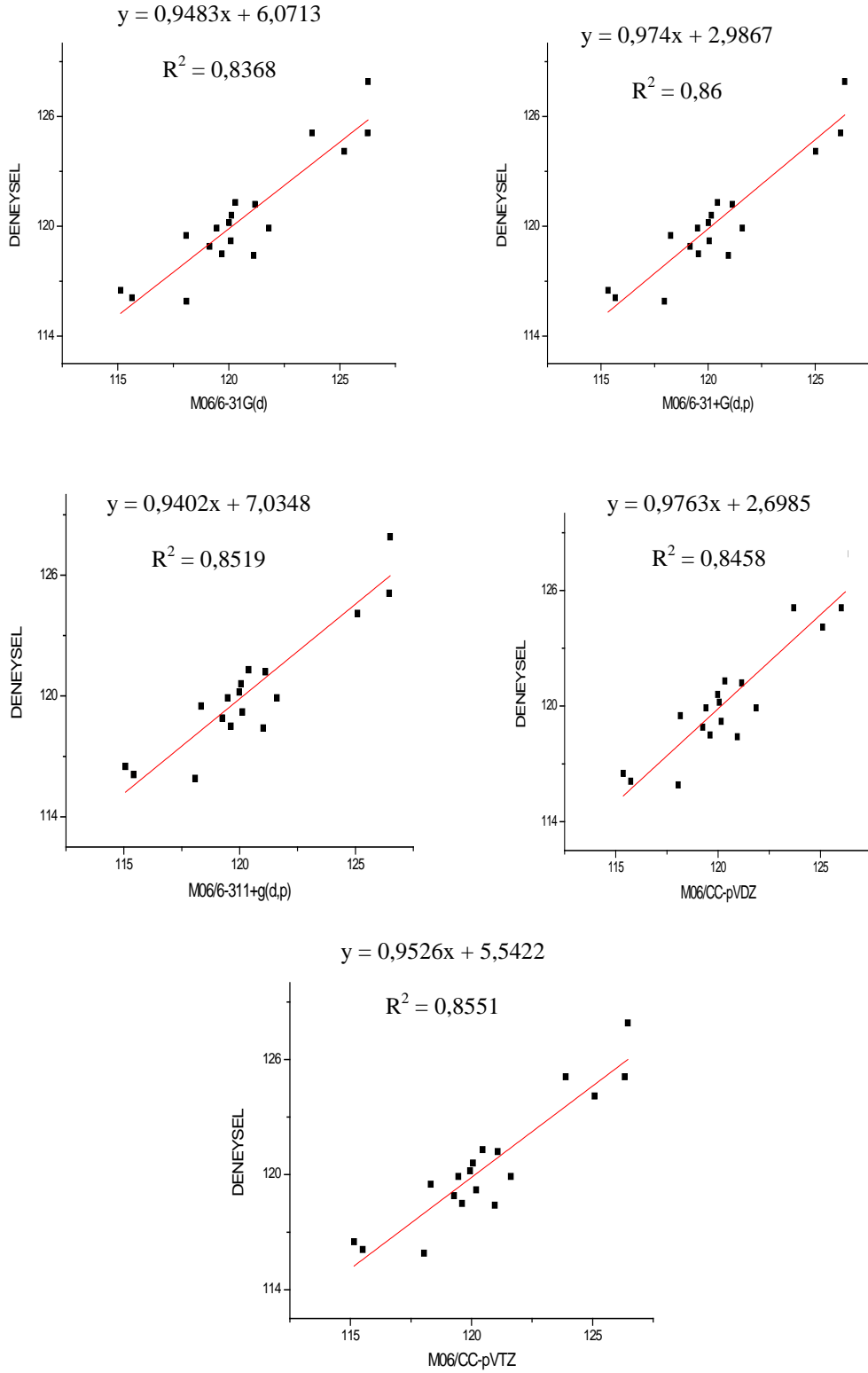
BAĞ AÇILARI	DENEYSEL	HESAPSAL YÖNTEMLER														
		HF					DFT/B3LYP					DFT/M06				
		6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
N1-C2-O11	125,1	123,58	123,50	123,59	123,46	123,53	123,74	123,75	123,91	123,7	123,85	123,75	123,72	123,91	123,70	123,89
N1-C2-O3	116,5	115,58	115,76	115,63	115,84	115,78	115,36	115,53	115,33	115,63	115,41	115,13	115,33	115,07	115,37	115,15
N1-C10-C5	119,5	118,23	118,35	118,37	118,30	118,41	118,25	118,41	118,43	118,29	118,43	118,08	118,25	118,34	118,16	118,32
C10-C5-C4	118,5	119,00	118,91	118,94	118,96	118,88	119,55	119,43	119,52	119,52	119,51	119,69	119,55	119,62	119,61	119,61
C5-C4-O3	116,1	115,69	115,70	115,61	115,79	115,68	115,86	115,88	115,7	115,96	115,76	115,64	115,67	115,42	115,73	115,51
C5-C4-O12	127,9	125,92	125,91	125,96	125,86	125,98	126,39	126,51	126,58	126,35	126,54	126,27	126,38	126,50	126,22	126,45
O12-C4-O3	115,9	118,40	118,39	118,43	118,35	118,34	117,75	117,61	117,72	117,69	117,71	118,10	117,96	118,08	118,05	118,04
O3-C2-O11	118,4	120,84	120,74	120,78	120,70	120,69	120,91	120,72	120,76	120,67	120,74	121,12	120,95	121,02	120,94	120,96
C10-N1-C2	124,1	124,73	124,55	124,56	124,57	124,52	125,25	125,08	125,15	125,14	125,16	125,20	125,02	125,09	125,11	125,08
C2-O3-C4	125,1	126,77	126,73	126,88	126,54	126,73	125,73	125,68	125,87	125,46	125,74	126,25	126,19	126,46	126,02	126,33
C6-C5-C10	120,2	120,23	120,29	120,28	120,32	120,26	119,97	119,96	119,94	120,02	119,91	120,01	120,01	119,99	120,06	119,94
C7-C6-C5	119,2	120,04	119,99	120,02	120,07	120,08	120,15	120,11	120,15	120,19	120,21	120,09	120,05	120,12	120,15	120,19
C8-C7-C6	119,9	119,23	119,25	119,23	119,16	119,19	119,5	119,55	119,54	119,47	119,51	119,46	119,51	119,48	119,41	119,46
C9-C8-C7	121,2	121,41	121,39	121,39	121,42	121,40	121,09	121,05	121,05	121,07	121,04	121,18	121,13	121,11	121,15	121,08
C10-C9-C8	118,9	118,99	119,00	119,01	119,05	119,02	119,28	119,28	119,33	119,36	119,36	119,14	119,16	119,25	119,25	119,28
C9-C10-C5	120,6	120,10	120,08	120,07	119,98	120,05	120,01	120,06	120	119,89	119,97	120,12	120,15	120,06	119,98	120,06
N1-C10-C9	119,9	121,67	121,57	121,56	121,73	121,54	121,75	121,53	121,57	121,82	121,6	121,80	121,60	121,61	121,86	121,62
C4-C5-C6	121,3	120,76	120,80	120,79	120,72	120,86	120,48	120,62	120,55	120,45	120,59	120,30	120,44	120,39	120,33	120,46



Şekil 6.7: İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ açlarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.8: İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ açlarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.9: İzatoik anhidrit bileşiğinin bağ açılarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

6.3.3. İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Titreşim Frekans ve Hareketlerin İncelenmesi

İzatoik anhidrit bileşiğine ait deneysel FT-IR frekans sonuçları 3240 cm^{-1} - 648 cm^{-1} aralığında değerler almıştır. Ayrıca, izatoik anhidrit için, teorik frekans sonuçları da incelenmiştir. Hesaplanan metotlardan elde edilen frekanslar ile deneysel frekanslar karşılaştırılmış, birbirleriyle olan benzerlikler ve farklılıklar tartışılmıştır.

İncelenen teorik frekans sonuçlarından, Hartree-Fock teorisyle hesaplanan frekans aralıklarını karşılaştıralım: HF/6-31G(d) metodunda 3877 cm^{-1} - 82 cm^{-1} aralığında, HF/6-31+G(d,p) metodunda 3885 cm^{-1} - 78 cm^{-1} aralığında, HF/6-311+G(d,p) metodunda 3871 cm^{-1} - 69 cm^{-1} aralığında, HF/cc-pVDZ metodunda 3868 cm^{-1} - 78 cm^{-1} aralığında, HF/cc-pVTZ metodunda 3871 cm^{-1} - 80 cm^{-1} aralığında frekans değerleri tespit edilmiştir.

İzatoik anhidrit bileşiğine uygulanan DFT teorilerini inceleyelim: DFT/B3LYP teorisi; B3LYP/6-31G(d) metodu 3623 cm^{-1} - 79 cm^{-1} aralığında, B3LYP/6-31+G(d,p) metodu 3635 cm^{-1} - 76 cm^{-1} aralığında, B3LYP/6-311+G(d,p) metodu 3624 cm^{-1} - 69 cm^{-1} aralığında, B3LYP/cc-pVDZ metodu 3613 cm^{-1} - 77 cm^{-1} aralığında, B3LYP/cc-pVTZ metodu 3624 cm^{-1} - 78 cm^{-1} aralığında frekans değerleri gözlenmiştir.

DFT/M06 teorisinde ise, DFT/M06/6-31G(d) metodu 3627 cm^{-1} - 73 cm^{-1} aralığında, DFT/M06/6-31+G(d,p) metodu 3642 cm^{-1} - 70 cm^{-1} aralığında, M06/6-311+G(d,p) metodu ise 3614 cm^{-1} - 63 cm^{-1} aralığında, DFT/M06/cc-pVDZ metodu 3624 cm^{-1} - 71 cm^{-1} , DFT/M06/cc-pVTZ metodu 3618 cm^{-1} - 73 cm^{-1} aralığında frekans değerleri tespit edilmiştir.

İzatoik anhidrit bileşiğinin deneysel FT-IR değerleri ile teorik FT-IR değerlerinin korelasyonlarını incelediğimizde, DFT/B3LYP teorisine uygulanan metotlar içinde, en uyumlu korelasyon (0.9978), B3LYP/6-31+g(d,p) ile elde edilmiştir. Hartree-Fock yöntemini incelediğimizde ise deneysel verilerle en uyumlu korelasyon (0.9958), HF/6-31+g(d,p) metodu ile elde edilmiştir. DFT/M06 yöntemlerini incelediğimizde ise, DFT/M06/6-31+g(d,p) metodu ile elde edilen değerler ile deneysel değerler uyum (0.9961) göstermiştir. Sonuç olarak, bu üç teorik

fonksiyona ait metotlarla elde edilen değerler ile deneysel değerlerin en başarılı uyum göstereni, DFT/B3LYP/6-31+g(d,p) metoduyla verilen korelasyon olmuştur.

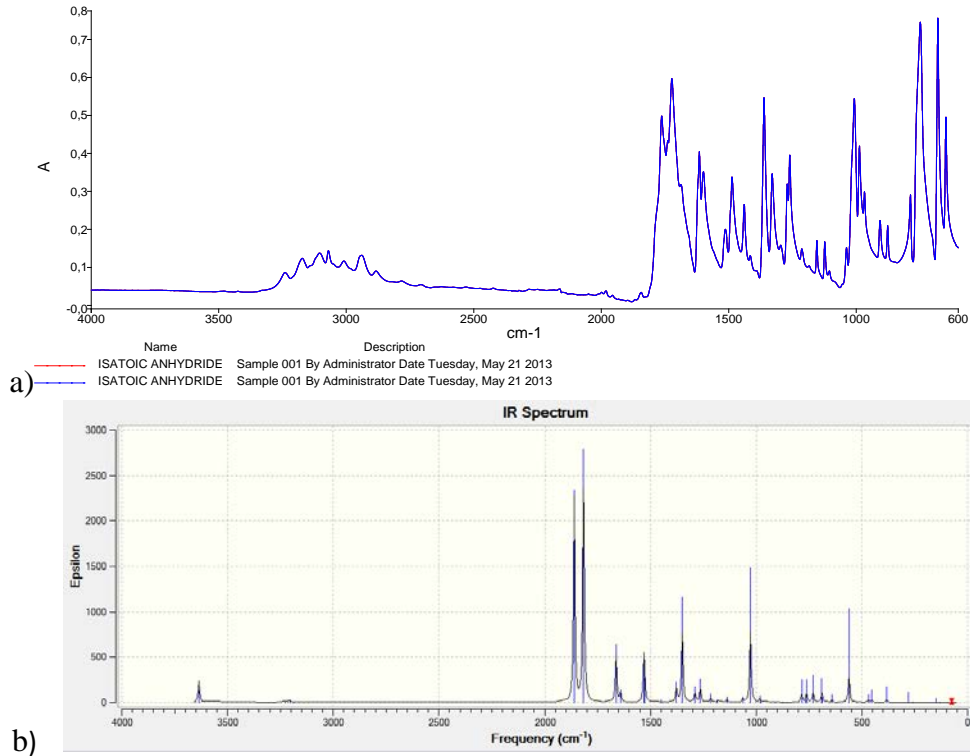
6.3.3.1. C=O Titreşim Hareketleri

Deneysel değer 1723 cm^{-1} olduğu frekansta asimetric C=O gerilme gözlenmiştir. DFT/B3LYP/6-31G(d) 1845 cm^{-1} 'de, B3LYP/6-31+G(d,p) 1816 cm^{-1} 'de, B3LYP/6-311+G(d,p) 1814 cm^{-1} 'de, B3LYP/cc-pVDZ 1836 cm^{-1} 'de, B3LYP/cc-pVDZ 1816 cm^{-1} 'de gözlemiştir. DFT/M06 metodunda ise, M06/6-31G(d) 1897 cm^{-1} 'de, M06/6-31+G(d,p) 1869 cm^{-1} 'de, B3LYP/6-311+G(d,p) 1865 cm^{-1} 'de, B3LYP/cc-pVDZ 1884 cm^{-1} 'de, B3LYP/cc-pVDZ 1868 cm^{-1} 'de gözlemiştir. Hartree-Fock metotlarında ise asimetric C=O gerilmesi şu frekanslarda hesaplamıştır. HF/6-31G(d) 2027 cm^{-1} 'de, HF/6-31+G(d,p) 1998 cm^{-1} 'de, HF/6-311+G(d,p) 1991 cm^{-1} 'de, HF/cc-pVDZ 2019 cm^{-1} 'de, HF/cc-pVDZ 1990 cm^{-1} 'de gözlemiştir. Sonuç olarak, deneysel 1723 cm^{-1} 'e en yakın teorik metot B3LYP/6-311+G(d,p) metodu olmuştur ve 1814 cm^{-1} frekans değeriyle elde edilmiştir.

Deneysel değer 1763 cm^{-1} olduğu frekansta ise, simetric C=O gerilme gözlenmiştir. DFT/B3LYP/6-31G(d) 1893 cm^{-1} 'de, B3LYP/6-31+G(d,p) 1860 cm^{-1} 'de, B3LYP/6-311+G(d,p) 1856 cm^{-1} 'de, B3LYP/cc-pVDZ 1880 cm^{-1} 'de, B3LYP/cc-pVDZ 1860 cm^{-1} 'de gözlemiştir. DFT/M06 yönteminde ise, M06/6-31G(d) 1944 cm^{-1} 'de, M06/6-31+G(d,p) 1914 cm^{-1} 'de, B3LYP/6-311+G(d,p) 1908 cm^{-1} 'de, B3LYP/cc-pVDZ 1930 cm^{-1} 'de, B3LYP/cc-pVDZ 1911 cm^{-1} 'de gözlemiştir. Hartree-Fock yönteminde ise, simetric C=O gerilmesi sırasıyla, bazı frekanslarda hesaplanmıştır. HF/6-31G(d) metodu 2076 cm^{-1} 'de, HF/6-31+G(d,p) metodu 2051 cm^{-1} 'de, HF/6-311+G(d,p) metodu 2042 cm^{-1} 'de, HF/cc-pVDZ metodu 2067 cm^{-1} 'de, HF/cc-pVDZ metodu 2041 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Sonuç olarak, deneysel 1763 cm^{-1} 'e en yakın teorik metot B3LYP/6-311+G(d,p) olmuştur ve 1856 cm^{-1} frekans değeriyle elde edilmiştir.

6.3.3.2. C=N Titreşim Hareketleri

Deneysel değerin 1330 cm^{-1} olduğu frekansta ise, C=N gerilmesi gözlenmiştir. DFT/B3LYP/6-31G(d) 1357 cm^{-1} 'de, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) 1349 cm^{-1} 'de, DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) 1340 cm^{-1} 'de, DFT/B3LYP/cc-pVDZ 1350 cm^{-1} 'de, DFT/B3LYP/cc-pVDZ 1347 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. DFT/M06 yönteminde ise, DFT/M06/6-31G(d) 1368 cm^{-1} 'de, DFT/M06/6-31+G(d,p) 1359 cm^{-1} 'de, DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) 1348 cm^{-1} 'de, DFT/B3LYP/cc-pVDZ 1360 cm^{-1} 'de, DFT/B3LYP/cc-pVDZ 1355 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Hartree-Fock yönteminde ise simetrik C=O gerilmesi şu frekanslarda hesaplamıştır. HF/6-31G(d) 1404 cm^{-1} 'de, HF/6-31+G(d,p) 1398 cm^{-1} 'de, HF/6-311+G(d,p) 1391 cm^{-1} 'de, HF/cc-pVDZ 1395 cm^{-1} 'de, HF/cc-pVDZ 1394 cm^{-1} 'de gözlemiştir. Sonuç olarak, deneysel 1330 cm^{-1} 'e en yakın teorik metot DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) metodu olmuştur ve 1340 cm^{-1} frekans değeriyle elde edilmiştir.

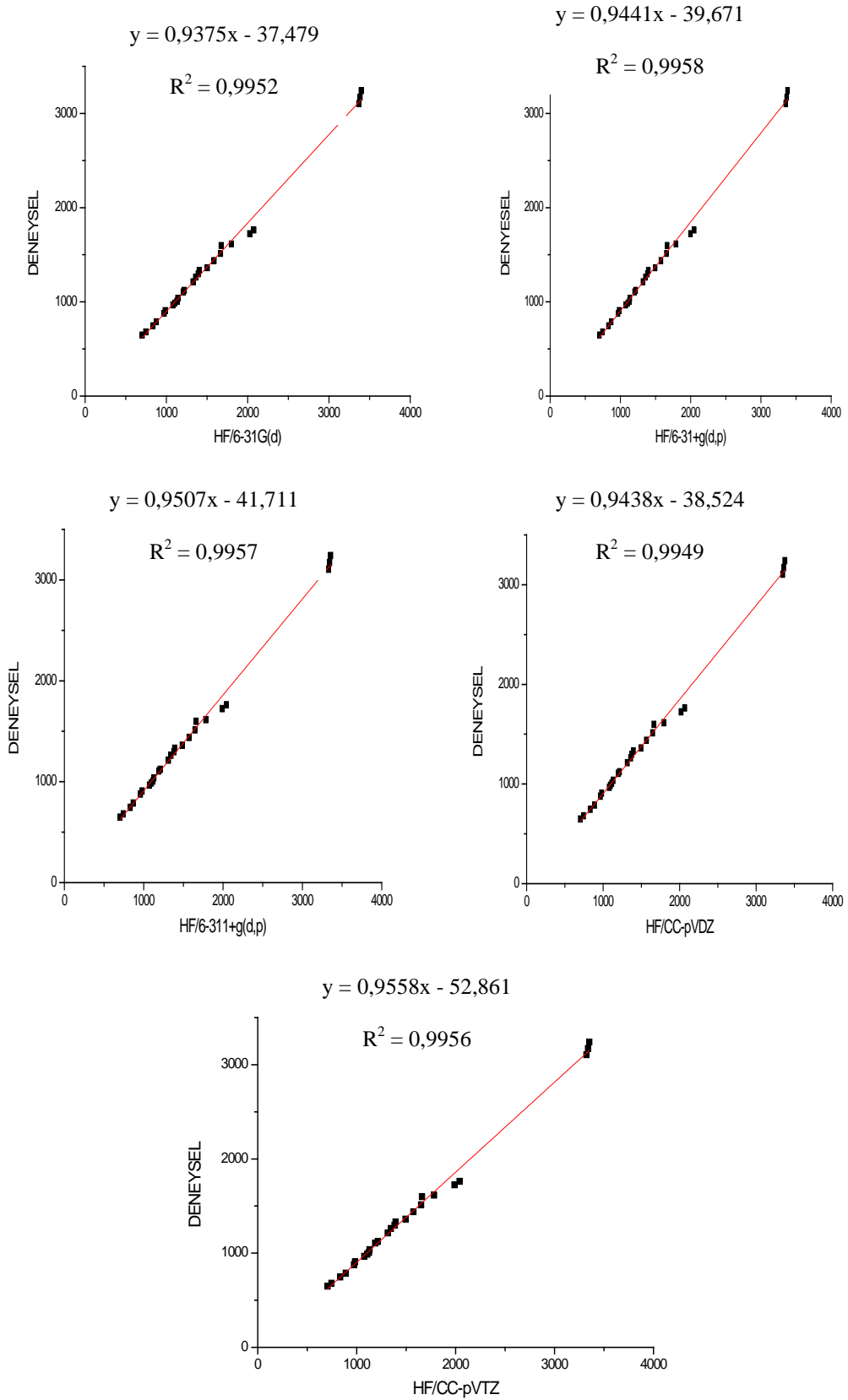


Şekil 6.10: İzatoik anhidrit deneysel^a ve teorik^b FT-IR spektrumu

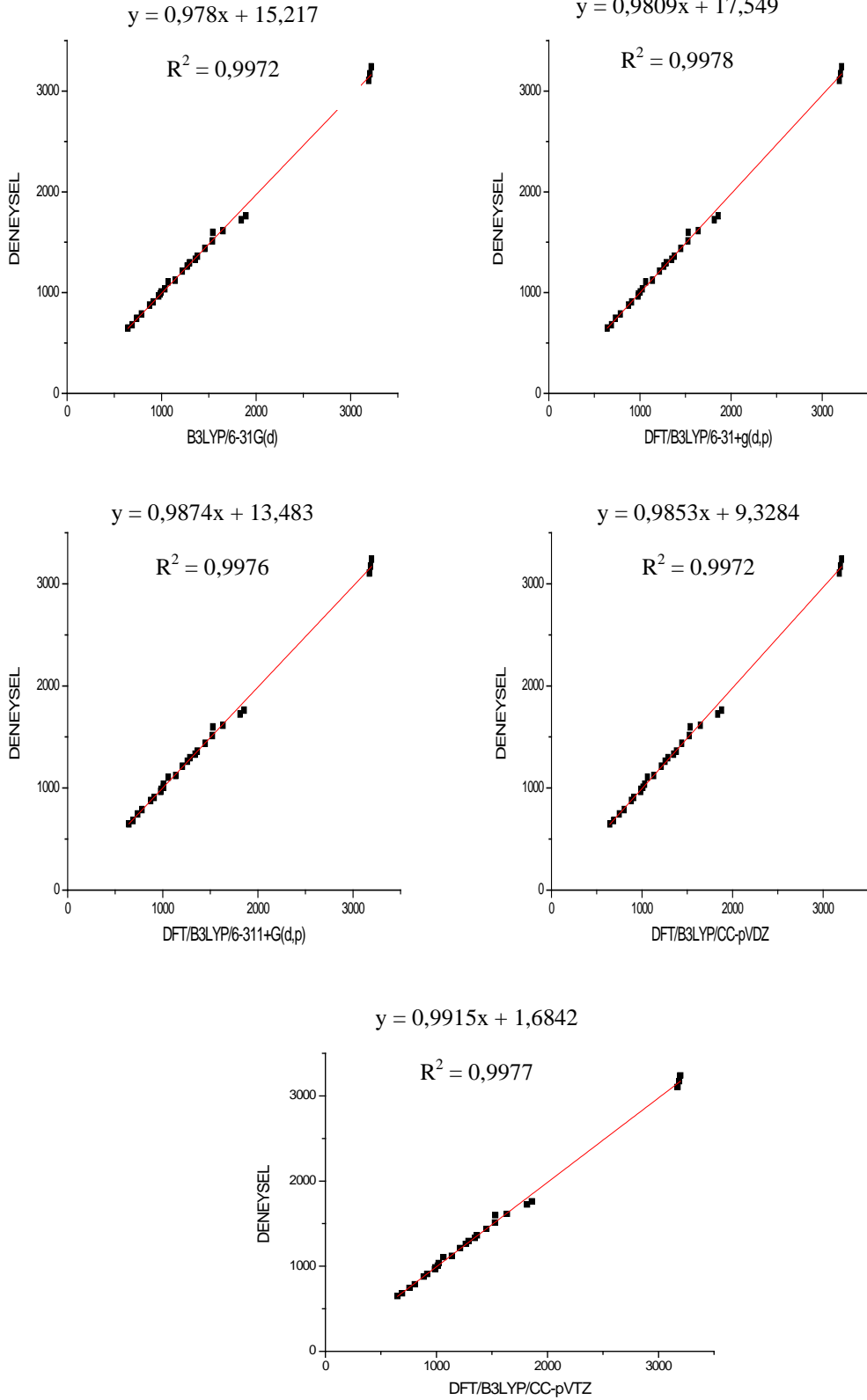
Tablo 6.4: İzatoik anhidrit bileşiğinin deneysel ve teorik titreşim hareketleri ve frekansları

Sl. No	Den.	Hesaplanan Titreşim Frekansları(cm ⁻¹)									Hareketler
		HF			DFT/B3LYP			DFT/m06			
		6-31+G(d,p) IR(cm-1)	6-311+G(d,p) IR(cm-1)	cc-pVTZ IR(cm-1)	6-31+G(d,p) IR(cm-1)	6-311+G(d,p) IR(cm-1)	cc-pVTZ IR(cm-1)	6-31+G(d,p) IR(cm-1)	6-311+G(d,p) IR(cm-1)	cc-pVTZ IR(cm-1)	
1		3885	3871	3871	3635	3624	3624	3642	3614	3618	v(NH)
2		3396	3373	3369	3226	3208	3209	3215	3195	3198	v(CH)
3	3240	3380	3357	3352	3214	3196	3197	3204	3183	3185	v(CH)
4	3172	3368	3345	3340	3202	3185	3186	3192	3171	3173	v(CH)
5	3105	3353	3330	3324	3189	3172	3172	3180	3158	3159	v(CH)
6	1763	2051	2042	2041	1860	1856	1860	1914	1908	1911	v(C=O)
7	1723	1998	1991	1990	1816	1814	1816	1869	1865	1868	v(C=O)
8		1812	1804	1804	1662	1654	1657	1678	1669	1672	v(C=C)
9	1615	1790	1783	1783	1641	1634	1636	1652	1642	1647	v(C=C)
10	1599	1666	1660	1660	1531	1526	1531	1534	1530	1533	v(C=C),δ(CH)
11	1513	1655	1647	1652	1528	1522	1528	1523	1516	1525	v(C=C),δ(CH)
12	1439	1577	1572	1574	1449	1447	1450	1435	1434	1438	v(NH),δ(CH)
13	1362	1495	1486	1494	1377	1363	1365	1385	1367	1368	v(C=C)
14	1330	1398	1391	1394	1349	1340	1347	1359	1348	1355	v(C=N),ρ(CH)
15	1296	1386	1379	1384	1289	1285	1290	1281	1280	1285	v(NH),δ(CH)
16	1261	1357	1344	1347	1263	1258	1264	1255	1252	1259	v(NH),ρ(CH)
17	1214	1321	1312	1315	1215	1207	1213	1224	1212	1219	v(C=C),δ(CH)
18		1237	1230	1233	1182	1179	1182	1161	1157	1163	δ(CH)
19	1123	1217	1207	1213	1138	1137	1140	1128	1126	1131	δ(CH)
20	1105	1204	1192	1188	1063	1059	1063	1079	1062	1073	δ(CH)
21	1038	1134	1129	1131	1027	1007	1020	1054	1048	1055	v(OCOCO)
22	1007	1129	1116	1126	1004	1007	1013	998	1000	1015	t(CH)
23	987	1106	1098	1108	983	982	991	997	993	994	v(C=N),breathing
24	967	1077	1073	1078	980	979	986	976	977	993	t(CH)
25	907	983	981	984	909	911	916	903	906	911	v(NH),t(CH)
26	877	967	960	974	875	873	886	863	862	883	t(CH)
27	787	869	867	891	785	783	805	781	781	809	ω(CH)
28		843	848	864	765	766	776	767	767	774	t(CH)
29		835	833	852	762	757	770	755	759	772	t(CH)
30	746	831	830	834	731	737	758	740	741	771	t(C=N)
31		756	759	775	689	689	702	564	562	705	v(C=O),δ(CH)
32	680	745	742	745	688	688	691	566	563	690	t(C=O),t(ring)
33	648	702	702	706	642	645	649	639	643	647	ρ(CH),ρ(NH),δ(C=O)
34		611	609	613	561	559	572	566	563	589	t(NH)
35		584	580	591	561	554	563	639	643	567	v(C=O),v(CH),v(NH)
36		561	542	572	526	518	537	686	685	534	t(ring),t(NH)
37		504	502	505	468	466	469	687	686	466	δ(COC),δ(CH)
38		495	494	496	455	454	457	740	741	459	v(C=O),v(CH)
39		460	460	470	427	425	434	419	416	428	t(CH)
40		421	423	424	381	384	386	386	389	389	δ(OCOCO)
41		302	302	303	281	281	283	279	280	281	ρ(CH),δ(C=O)
42		277	272	281	258	253	162	254	251	260	t(ring),t(NH)
43		161	160	165	150	147	152	151	148	153	t(ring),t(NH)
44		141	131	145	133	122	135	136	126	136	t(COC),t(CH3)
45		78	69	80	76	69	78	70	63	73	t(C=N)

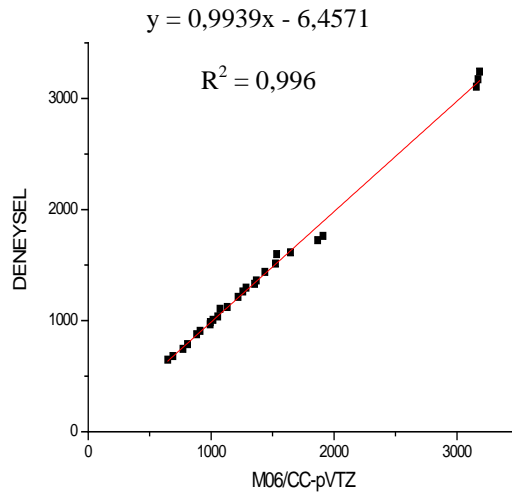
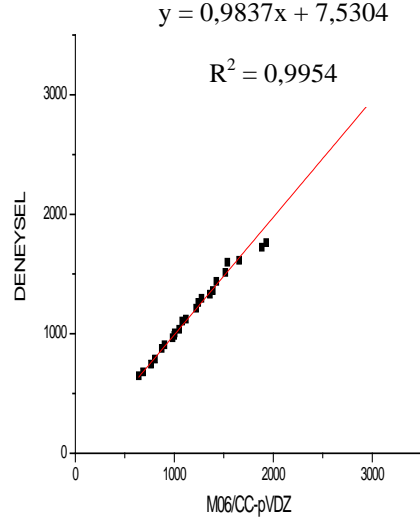
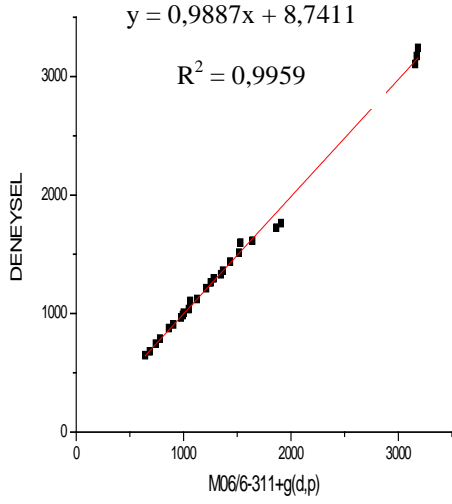
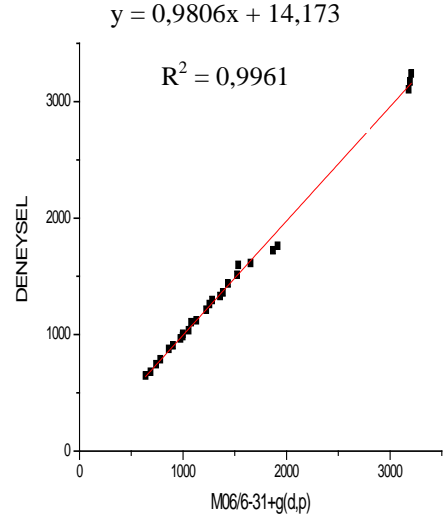
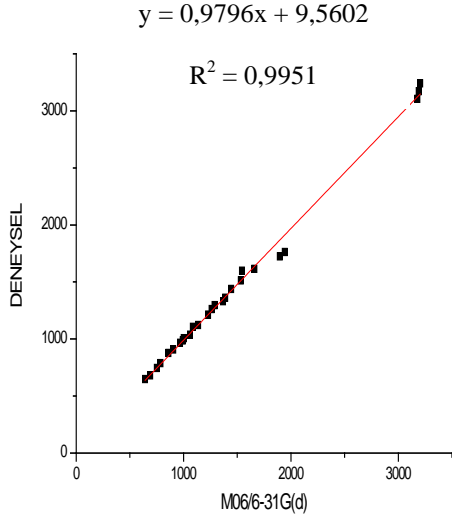
v:stretching, δ:scissoring, ρ:rocking, t:twisting, ω:wagging



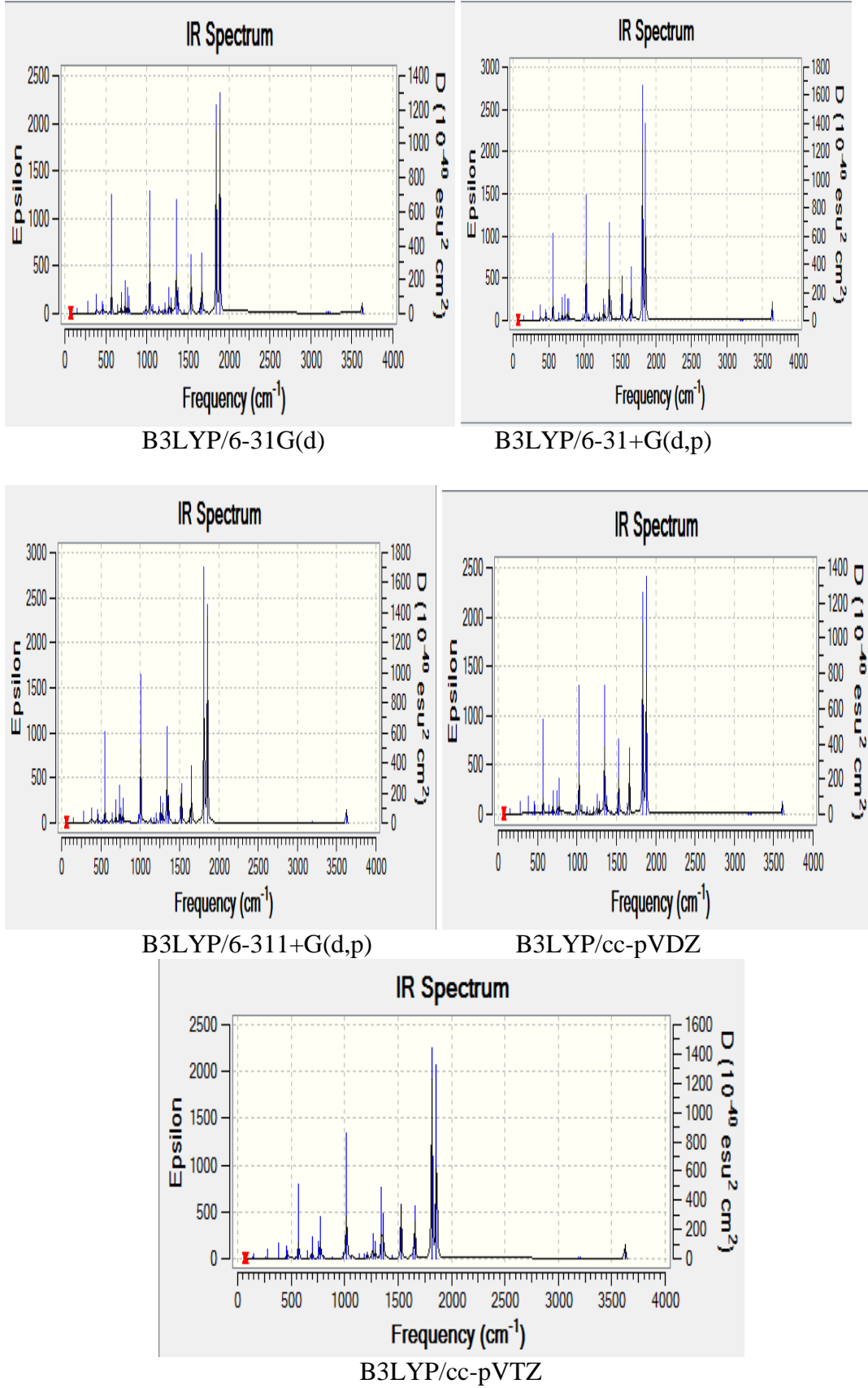
Şekil 6.11: İzatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumlarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



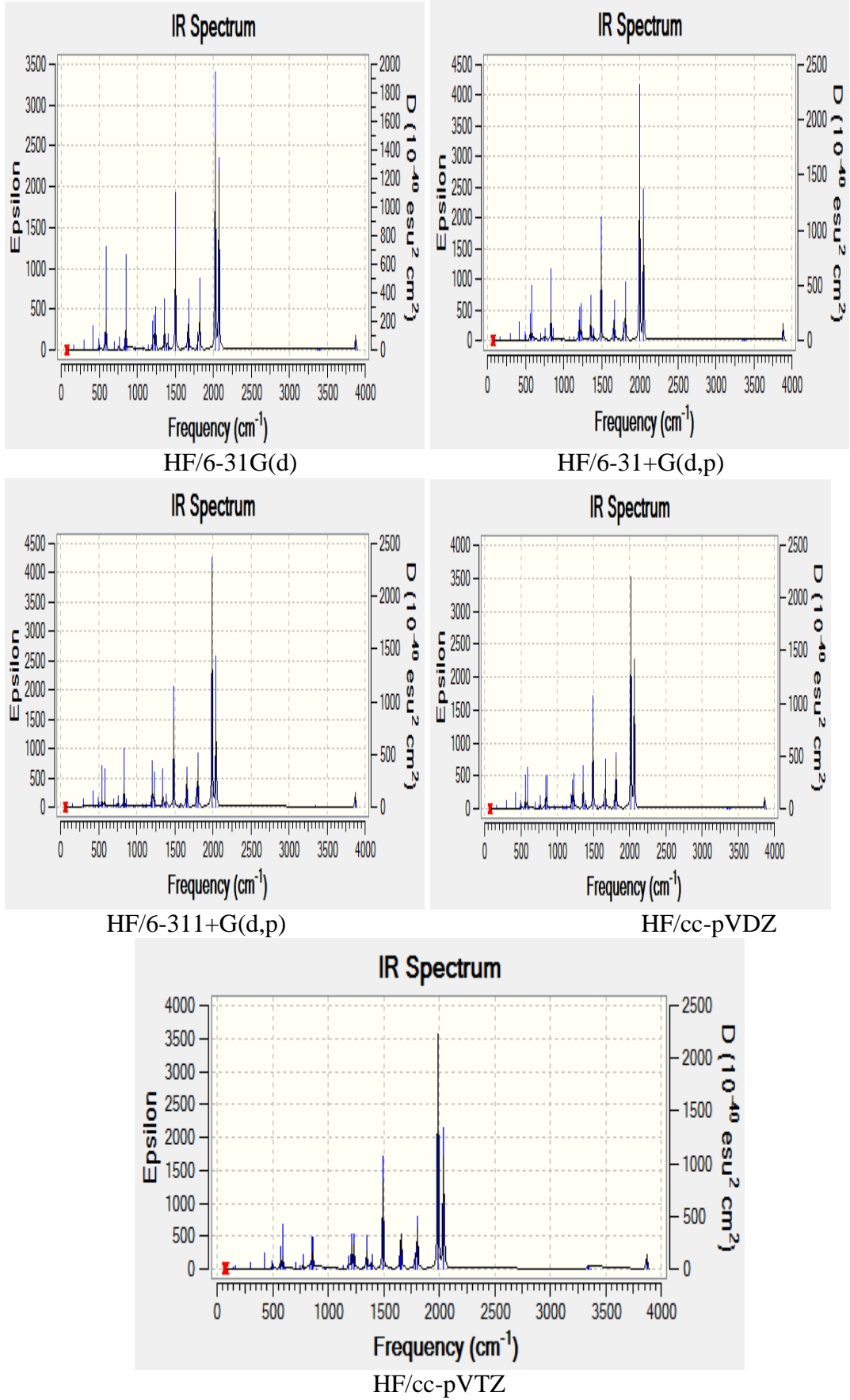
Şekil 6.12: İzatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumlarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



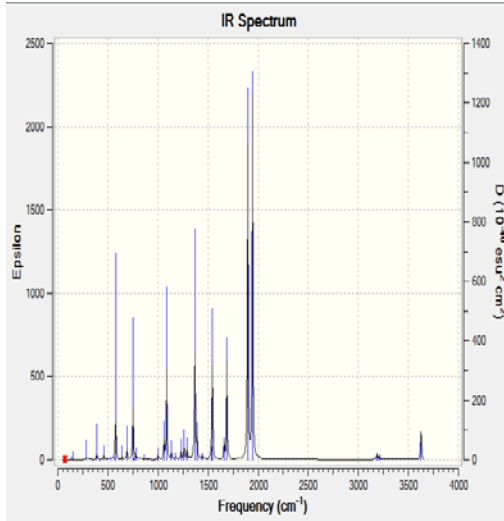
Şekil 6.13: İzatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumlarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



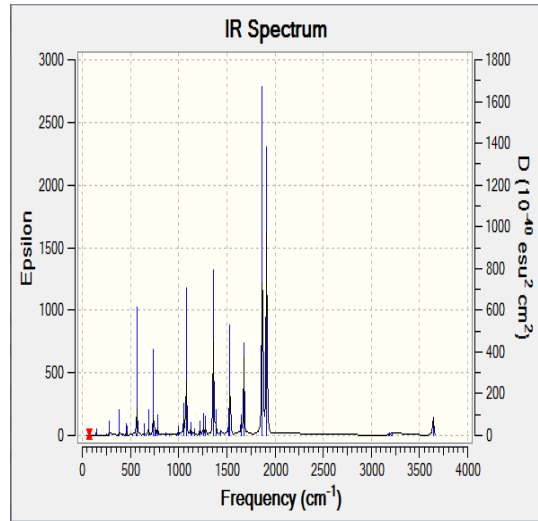
Şekil 6.14: İzatoik anhidrit bileşiğine ait DFT/B3LYP teorik FT-IR grafikleri



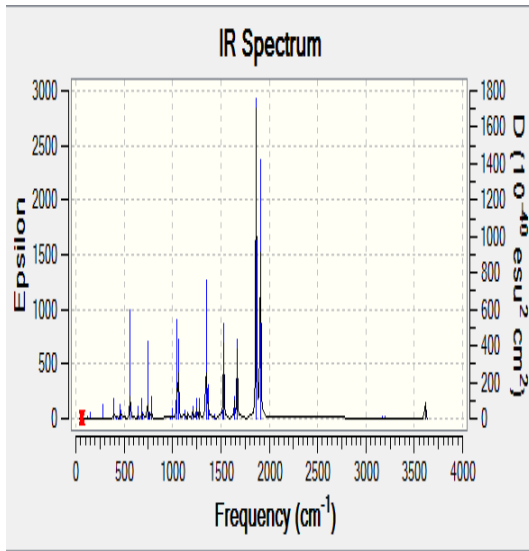
Şekil 6.15: İzotoik anhidrit bileşiğine ait Hartree-Fock teorik FT-IR grafikleri



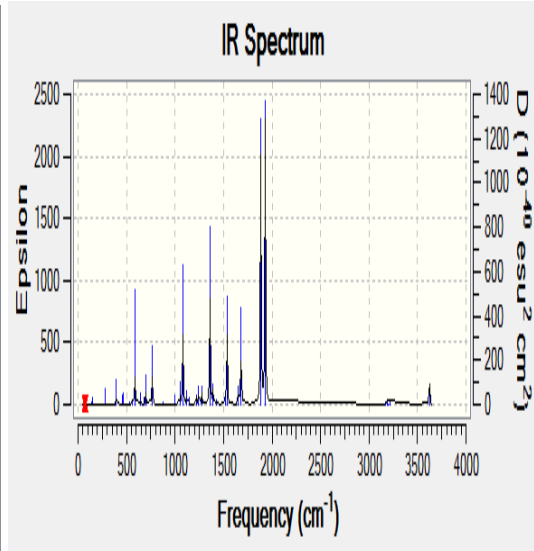
M06/6-31G(d)



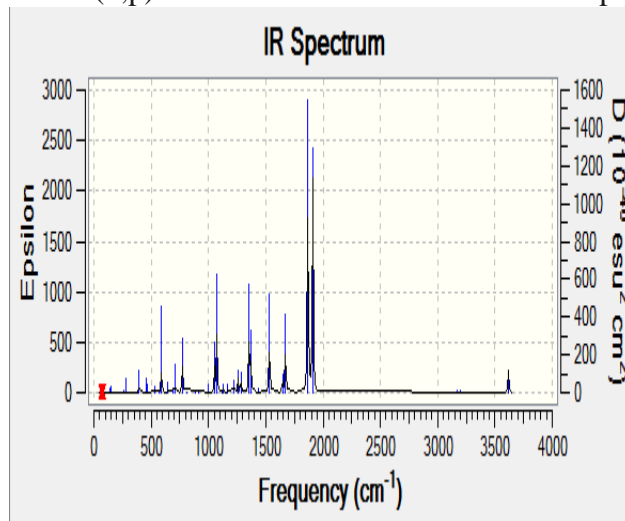
M06/6-31+G(d,p)



M06/6-311+G(d,p)



M06/cc-pVDZ



M06/cc-pVTZ

Şekil 6.16: İzatoik anhidrit bileşiğine ait DFT/ M06 teorik FT-IR grafikleri

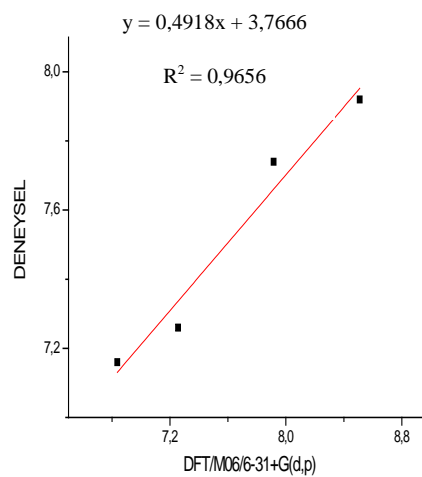
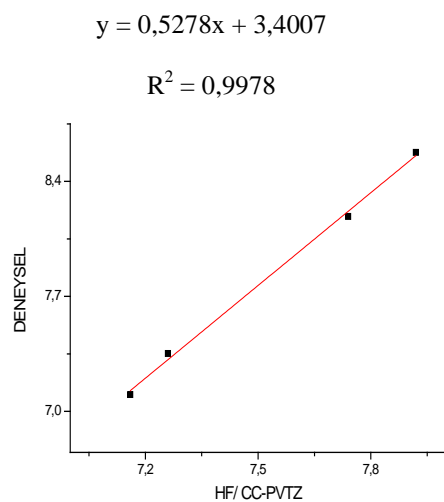
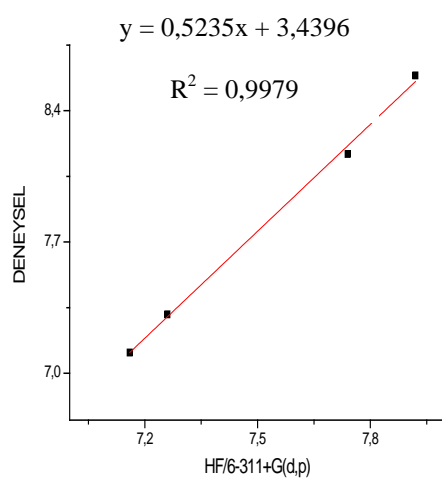
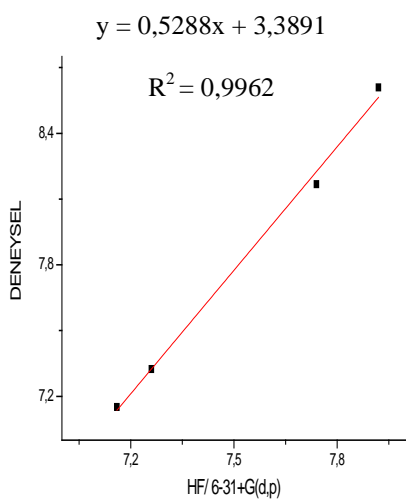
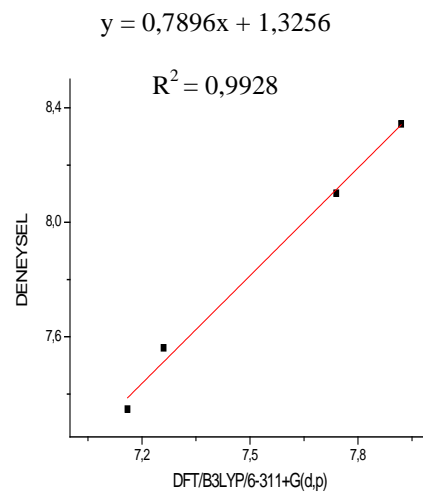
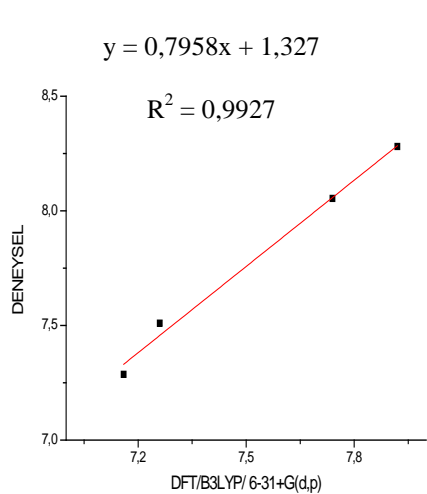
6.3.4. İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait ¹H NMR Parametreleri İncelemesi

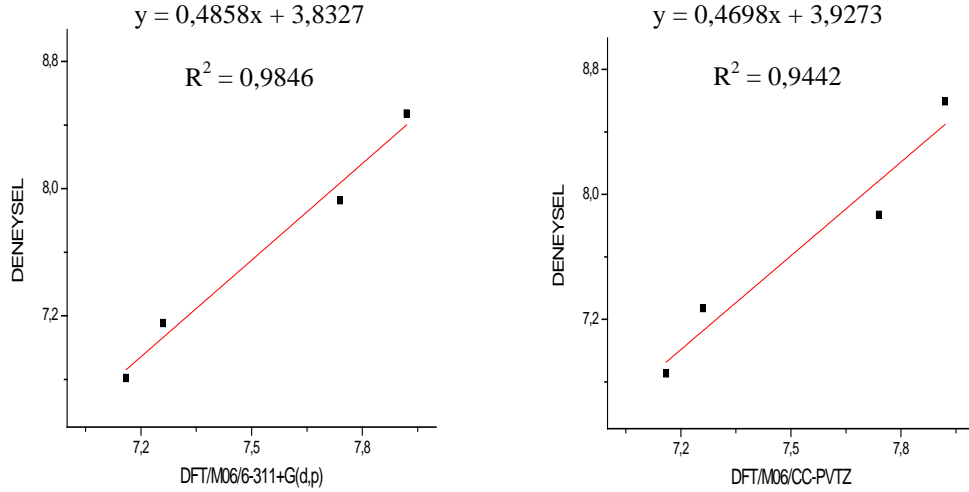
İzatoik anhidrit bileşiğinin ¹H NMR sonuçları incelenmiştir. Deneysel parametreler ile teorik parametreler arasındaki ilişki tartışılmıştır. Teorik kısımda gerçekleşen ¹H NMR hesaplamaları, IEFPCM/DMSO solventi eşliğinde, HF/6-31+G(d,p), HF/6-311+G(d,p), HF/cc-pVTZ, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/B3LYP/cc-pVTZ, DFT/M06/6-311+G(d,p), DFT/M06/cc-pVTZ metotları ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamadan çıkan sonuçların korelasyonları, Excel programı yardımıyla elde edilmiştir.

Deneysel sonuçlardan bazı verilere ulaşılmıştır. İncelediğimizde, 11.70 ppm de N-H amit proton piki görülmektedir. Yaklaşık 7-8 ppm aralığında aromatik C-H proton pikleri gözlenmektedir. Aromatik halka pikleri sırasıyla 7.2 ppm, 7.3 ppm, 7.7 ppm, 7.9 ppm olarak kaydedilmiştir [40].

Deneysel verilerle, hesapsal verileri karşılaştırdığımızda en iyi korelasyon DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesi ile gözlenen korelasyon olmuştur. Özellikle aromatik halka protonlarının kayma değerlerini incelediğimizde, teorik kaymaların deneysel kayma değerlerinden yüksek değerler verdiği gözlenmiştir. DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesindeki değerlerin deneysel sonuçlarla oluşan korelasyon denklemi $y=0.7958x+1.327$ şeklinde gerçekleşmiştir. Bu denklemin regresyon katsayısı (R^2) 0.9927 olarak kaydedilmiştir.

¹H NMR da deneysel verilerin teorik verilerle korelasyonunu karşılaştırdığımızda, DFT/B3LYP teorisinin 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p) temel setlerinin kullanıldığı metotların, uygulanan diğer metotlara göre deneysel veriler ile daha başarılı korelasyonlar verdiği tespit edilmiştir. HF ve DFT/M06 teorilerinin uygulanan tüm metot seviyelerinde, deneysel verilerle hazırlanan korelasyon denklemleri, DFT/B3LYP teorisi ile elde edilen korelasyonlara göre daha uyumsuz gerçekleşmiştir.





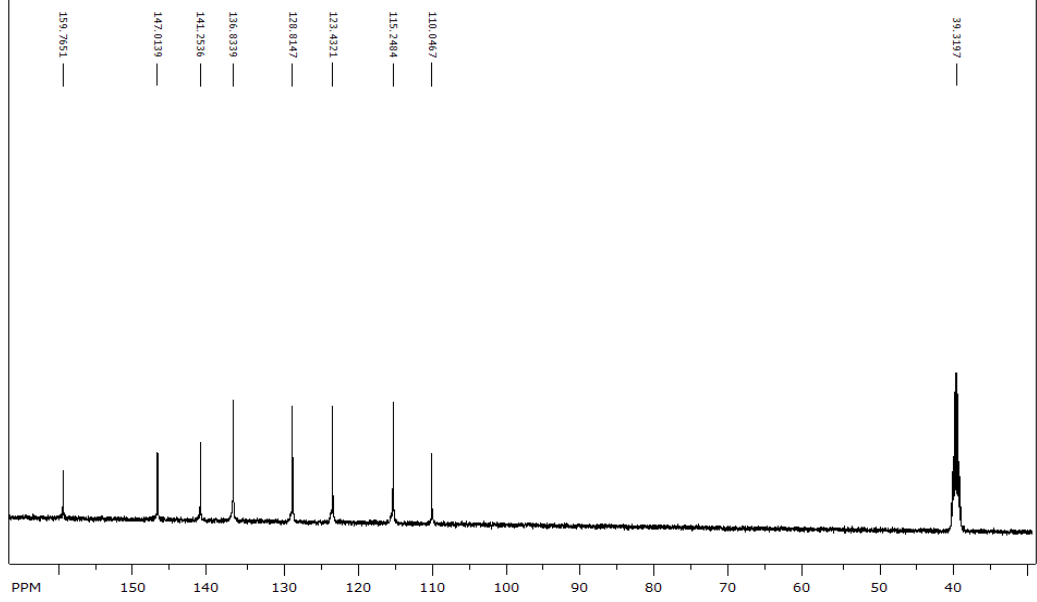
Şekil 6.18: İzatoik anhidrit bileşiğine ait ^1H NMR spektrumuna ait deneysel değerler ile teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.3.5. İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait ^{13}C NMR Parametreleri İncelemesi

İzatoik anhidrit bileşiğinin ^{13}C NMR sonuçları incelenmiştir. Deneysel parametreler ile teorik parametreler arasındaki ilişki tartışılmıştır. Teorik kısımda gerçekleşen ^{13}C NMR hesaplamaları, IEFPCM/DMSO solventi eşliğinde, HF/6-31+G(d,p), HF/6-311+G(d,p), HF/cc-pVTZ, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/B3LYP/cc-pVTZ, DFT/M06/6-31+G(d,p), DFT/M06/6-311+G(d,p), DFT/M06/cc-pVTZ metot seviyelerinde hesaplanmıştır.

Bileşiğimizde sekiz adet karbon atomu bulunmaktadır. Bu karbon atomlarının altısı aromatik halkada, iki tanesi de anhidrit yapısındadır. ^{13}C NMR deneysel sonuçları ile hesaplanan teorik sonuçlar genel olarak uyum göstermiştir. Özellikle, DFT/B3LYP ve DFT/M06 teorilerine uygulanan temel setler oldukça başarılı korelasyon verileri meydana getirmiştir. Sırasıyla; DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)'de $y=1.0591x-4.7252$ ($R^2=0.9802$), DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)'de $y=0.9414x+0.077$ ($R^2=0.996$), DFT/B3LYP/cc-pVTZ'de $y=0.962x+0.555$ ($R^2=0.983$), DFT/M06/6-31+G(d,p)'de $y=1.0597x+3.638$ ($R^2=0.974$), DFT/M06/6-311+G(d,p)'de $y=0.9554x+2.025$ ($R^2=0.97$), DFT/M06/cc-pVTZ'de $y=0.9669x+0.405$ ($R^2=0.969$) denklemleri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlarla, HF teori seviyelerinde gösterilen uyumun, DFT teori seviyelerine göre düşük olduğu görülmüştür. Hartree-Fock teorisi

için HF/6-31+G(d,p)'de $y=0.8751x+16.39$ ($R^2=0.938$), HF/6-311+G(d,p)'de $y=0.8464x+14.78$ ($R^2=0.924$), HF/cc-pVTZ'de $y=0.8196x+18.98$ ($R^2=0.9278$) denklem sonuçları elde edilmiştir.

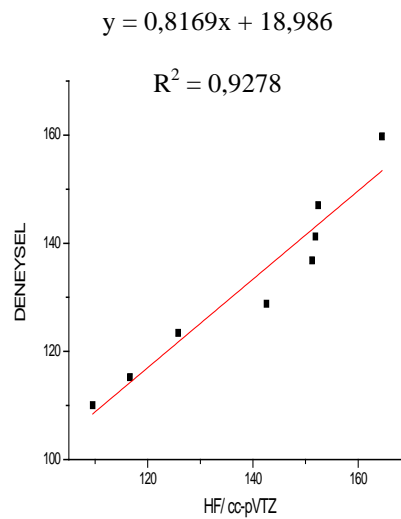
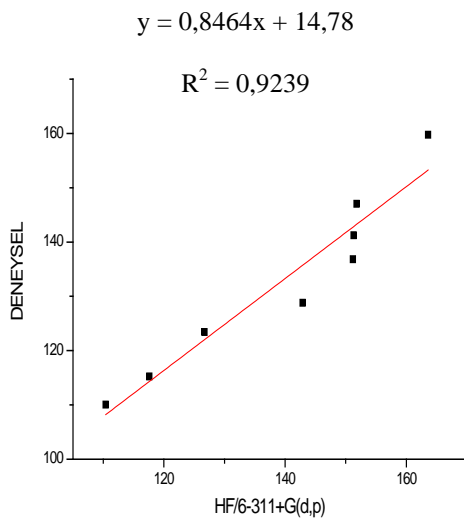
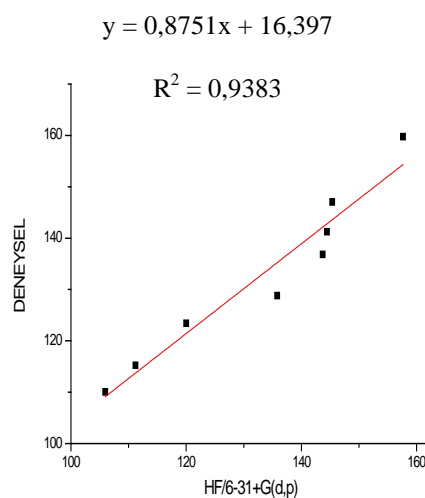
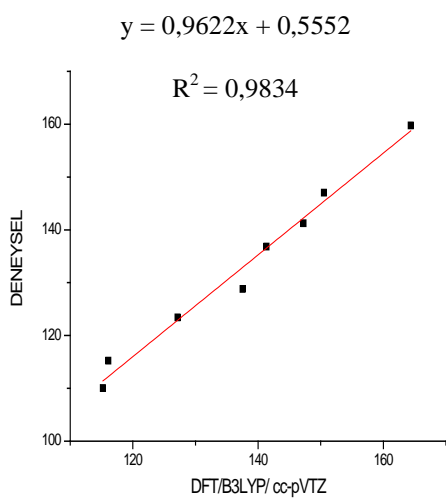
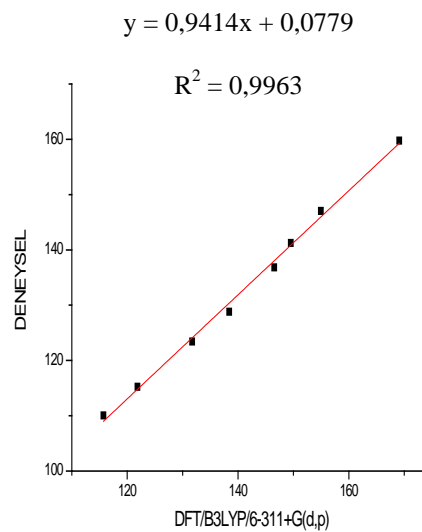
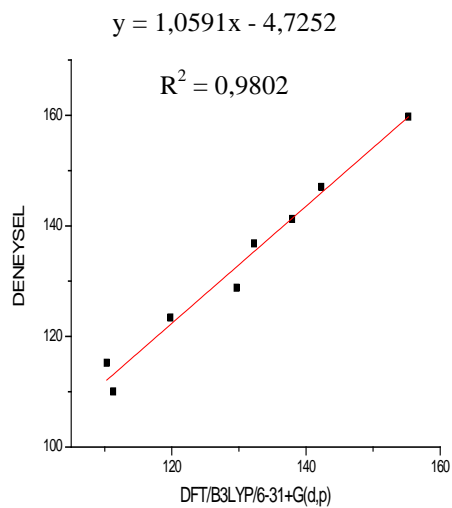


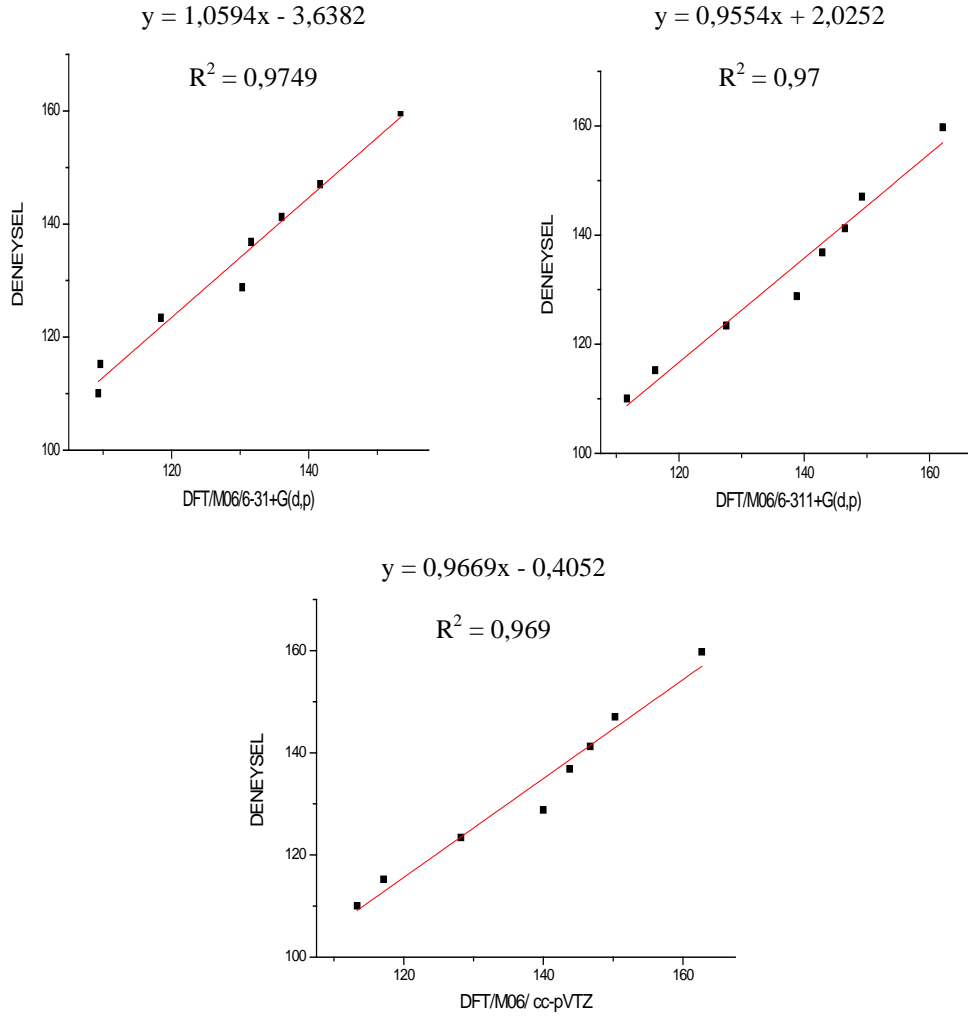
Şekil 6.19: İzatoik anhidrit bileşiğinin ^{13}C NMR görüntüsü

Tablo 6.6: İzatoik anhidrit ^{13}C NMR deneysel ve teorik değerleri

Noktalar	Deney.	DFT / B3LYP metotları						HF metotları					
		B3LYP/ 31+G(d,p)		6- B3LYP/ 311+G(d,p)		6- B3LYP/ cc-pVTZ		HF/ 31+G(d,p)		6- HF/ 311+G(d,p)		HF/ cc-pVTZ	
		σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})
C4	159,8	33,93	158,7	15,79	169,1	19,60	164,4	45,44	157,6	32,41	163,6	31,40	164,5
C2	147,0	47,56	145,1	29,95	155,0	33,47	150,5	57,72	145,4	44,16	151,8	43,56	152,4
C10	141,3	54,15	138,5	35,37	149,5	36,72	147,3	58,63	144,4	44,61	151,3	44,07	151,9
C8	136,8	57,22	135,4	38,34	146,6	42,62	141,4	59,37	143,7	44,73	151,2	44,69	151,3
C6	128,8	63,94	128,7	46,49	138,4	46,44	137,5	67,28	135,8	53,09	142,9	53,36	142,6
C7	123,4	70,74	121,9	53,18	131,7	56,83	127,1	83,06	120,0	69,23	126,7	70,16	125,8
C9	115,2	79,29	113,3	63,05	121,9	67,88	116,1	91,86	111,2	78,33	117,6	79,33	116,6
C5	110,0	82,80	109,8	69,20	115,7	68,75	115,2	97,12	106,0	85,58	110,4	86,42	109,5

Noktalar	Deney.	DFT / M06 metotları					
		M06/ 31+G(d,p)		6- M06/ 311+G(d,p)		M06/ cc-pVTZ	
		σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})
C4	159,8	33,7	153,41	15,31	162,09	15,63	162,7
C2	147,0	45,46	141,65	28,18	149,22	28,05	150,3
C10	141,3	51,07	136,05	30,93	146,47	31,61	146,7
C8	136,8	55,52	131,6	34,50	142,90	34,56	143,8
C6	128,8	56,82	130,29	38,61	138,80	38,34	140,0
C7	123,4	68,67	118,44	49,81	127,59	50,12	128,2
C9	115,2	77,49	109,62	61,19	116,22	61,21	117,1
C5	110,0	77,8	109,31	65,71	111,69	65,00	113,3





Şekil 6.20: İzatoik anhidrit bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumuna ait deneysel değerler ile teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.3.6. İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait NPA Yük Analizi

Hesaplanan atomik yükler, moleküler sistemler için hesapsal uygulamalarda önemli rol oynamaktadır. İzatoik anhidrit için NPA yük analizi hesaplamaları, HF/6-31G(d), HF/6-31+G(d,p), HF/6-311+G(d,p), HF/cc-pVDZ, HF/cc-pVTZ, DFT/B3LYP/6-31G(d), DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/B3LYP/cc-pVDZ, DFT/B3LYP/cc-pVTZ, DFT/M06/6-31G(d), DFT/M06/6-31G+(d,p), DFT/M06/6-311+G(d,p), DFT/M06/cc-pVDZ, DFT/M06/cc-pVTZ metodları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplama sonuçları karbonil grubunda bulunan karbon atomlarının yüksek pozitif yükte olduğunu göstermiştir. Ayrıca, azot atomu da yüksek negatif yükte. Oksijen atomları incelendiğinde ise karbonil

grubunda bulunan oksijen atomu ve C-O-C grubunda bulunan oksijen atomu yüksek negatif yüke sahiptir.

Tablo 6.7: İzatoik anhidrit teorik NPA yük değerleri

Atom	Hartre-Fock(HF)						DFT/B3LYP				DFT/M06				
	HF/6-31G(d)	HF/6-31+G(d,p)	HF/6-311+G(d,p)	HF/cc-pVDZ	HF/cc-pVTZ	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(d,p)	B3LYP/cc-pVDZ	B3LYP/cc-pVTZ	M06/6-31G(d)	M06/6-31+G(d,p)	M06/6-311+G(d,p)	M06/cc-pVDZ	M06/cc-pVTZ
N1	-0,728	-0,735	-0,697	-0,757	-0,671	-0,644	-0,651	-0,617	-0,673	-0,589	-0,676	-0,681	-0,644	-0,705	-0,611
C2	1,142	1,127	1,097	1,193	1,063	0,947	0,933	0,923	1	0,883	0,988	0,971	0,956	1,043	0,909
O3	-0,647	-0,639	-0,623	-0,675	-0,584	-0,55	-0,542	-0,549	-0,58	-0,504	-0,575	-0,565	-0,569	-0,605	-0,519
C4	0,985	0,975	0,948	1,016	0,933	0,811	0,802	0,794	0,845	0,773	0,851	0,84	0,826	0,886	0,8
C5	-0,278	-0,278	-0,277	-0,284	-0,287	-0,218	-0,216	-0,212	-0,224	-0,217	-0,231	-0,228	-0,223	-0,237	-0,227
C6	-0,112	-0,116	-0,071	-0,1	-0,063	-0,158	-0,164	-0,125	-0,152	-0,119	-0,156	-0,161	-0,12	-0,148	-0,113
C7	-0,281	-0,292	-0,249	-0,268	-0,249	-0,256	-0,264	-0,225	-0,246	-0,224	-0,264	-0,272	-0,228	-0,252	-0,224
C8	-0,139	-0,144	-0,094	-0,125	-0,086	-0,186	-0,192	-0,148	-0,178	-0,142	-0,183	-0,188	-0,141	-0,172	-0,134
C9	-0,297	-0,306	-0,287	-0,287	-0,272	-0,269	-0,275	-0,24	-0,263	-0,244	-0,279	-0,284	-0,245	-0,271	-0,246
C10	0,259	0,262	0,272	0,282	0,271	0,197	0,194	0,202	0,218	0,197	0,211	0,209	0,216	0,232	0,209
O11	-0,689	-0,688	-0,666	-0,698	-0,662	-0,584	-0,588	-0,573	-0,593	-0,566	-0,599	-0,601	-0,581	-0,61	-0,571
O12	-0,64	-0,639	-0,62	-0,65	-0,618	-0,539	-0,542	-0,573	-0,549	-0,525	-0,559	-0,56	-0,544	-0,57	-0,535
H17	0,449	0,462	0,417	0,434	0,413	0,445	0,461	0,418	0,432	0,414	0,455	0,468	0,423	0,44	0,416

6.3.7. İzatoik Anhidrit Bileşiğine Ait Mulliken Yük Analizi

İzatoik anhidrit bileşiği için hesaplanan Mulliken yük değerleri, Tablo 6.8.'de görülmektedir. Hesaplamalar, anhidrit grubuna bağlı benzen grubunun substitüsyonu sonucu oluşan elektron yoğunluğu dağılımlarını izlemiştir. Mulliken yük sonuçlarının, değişik teori seviyelerinde uygulanan temel setler arasında farklı sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Örneğin O12 atomu için, HF/6-31G(d) için $-0.517 e^-$, HF/6-31+G(d,p) için $-0.505 e^-$, HF/6-311+G(d,p) için $-0.350 e^-$, HF/cc-pVDZ için $-0.294 e^-$, HF/cc-pVTZ için $-0.350 e^-$, DFT/B3LYP/6-31G(d) için $-0.432 e^-$, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) için $-0.430 e^-$, DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) için $-0.254 e^-$, DFT/B3LYP/cc-pVDZ için $-0.175 e^-$, DFT/B3LYP/cc-pVTZ için $-0.261 e^-$, DFT/M06/6-31G(d) için $-0.460 e^-$, DFT/M06/6-31+G(d,p) için $-0.415 e^-$, DFT/M06/6-311+G(d,p) için $-0.218 e^-$, DFT/M06/cc-pVDZ için $-0.210 e^-$, DFT/M06/cc-pVTZ için $-0.306 e^-$ yük değerleri elde edilmiştir. C4 atomunun Mulliken yükü, Hartree-Fock teorisinin tüm temel set uygulamalarında, DFT/B3LYP teorisinin tüm temel set uygulamalarında, DFT/M06/6-31G(d), DFT/M06/6-

31+G(d,p), DFT/M06/cc-pVDZ, DFT/M06/cc-pVTZ metodlarının temel set uygulamalarında pozitif değerler verdiği tespit edilmiştir. Ancak, C4 atomu, DFT/M06/6-311+G(d,p) metot seviyesinde temel setinde negatif yük değeri göstermiştir. N1 atomu ise, en düşük yük değerini HF/6-31G(d)'de $-0.943 e^-$ değeriyle, en yüksek yük değerini DFT/B3LYP/cc-pVTZ'de $-0.123 e^-$ ile meydana getirmiştir.

Tablo 6.8: İzatoik anhidrit teorik Mulliken yük değerleri

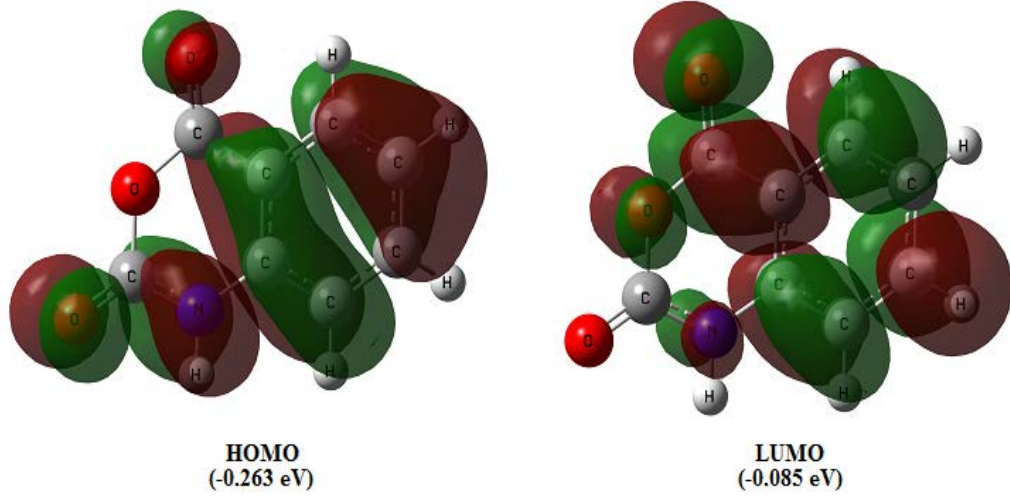
Atom	Hartree-Fock(HF)					DFT/B3LYP					DFT/M06				
	HF/6-31G(d)	HF/6-31+G(d,p)	HF/6-311+G(d,p)	HF/cc-pVDZ	HF/cc-pVTZ	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(d,p)	B3LYP/cc-pVDZ	B3LYP/cc-pVTZ	M06/6-31G(d)	M06/6-31+G(d,p)	M06/6-311+G(d,p)	M06/cc-pVDZ	M06/cc-pVTZ
N1	-0,943	-0,699	-0,623	-0,359	-0,164	-0,744	-0,534	-0,375	-0,13	-0,123	-0,782	-0,5	-0,378	-0,184	-0,148
C2	1,037	1,01	0,643	0,553	0,379	0,764	0,722	0,408	0,246	0,26	0,816	0,706	0,378	0,314	0,384
O3	-0,648	-0,641	-0,357	-0,384	-0,192	-0,473	-0,444	-0,208	-0,208	-0,154	-0,501	-0,451	-0,184	-0,243	-0,229
C4	0,876	0,669	0,301	0,554	0,398	0,587	0,563	0,031	0,235	0,295	0,638	0,51	-0,067	0,299	0,429
C5	-0,236	1,071	1,758	-0,331	-0,094	0,027	1,35	1,739	-0,086	-0,049	0,005	1,242	1,811	-0,11	-0,083
C6	-0,143	-0,196	-0,404	0,093	-0,091	-0,172	-0,3	-0,41	0,06	-0,089	-0,189	-0,216	-0,399	0,034	-0,12
C7	-0,234	-0,195	-0,142	-0,024	-0,197	-0,135	-0,016	-0,077	0,046	-0,123	-0,167	-0,046	-0,104	0,012	-0,135
C8	-0,166	-0,256	-0,223	0,033	-0,092	-0,125	-0,199	-0,28	0,061	-0,084	-0,155	-0,27	-0,382	0,024	-0,098
C9	-0,25	-0,111	-0,368	-0,02	-0,255	-0,177	-0,205	-0,313	0,032	-0,163	-0,2	-0,034	-0,253	0,01	-0,196
C10	0,429	-0,742	-0,817	0,221	0,164	0,364	-0,972	-0,858	0,097	0,139	0,37	-1,094	-1,002	0,103	0,183
O11	-0,557	-0,553	-0,383	-0,338	-0,371	-0,46	-0,445	-0,289	-0,216	-0,284	-0,487	-0,434	-0,264	-0,25	-0,326
O12	-0,517	-0,505	-0,353	-0,294	-0,35	-0,432	-0,43	-0,254	-0,175	-0,261	-0,46	-0,415	-0,218	-0,21	-0,306
H17	0,422	0,374	0,368	0,133	0,192	0,355	0,327	0,322	0,101	0,158	0,375	0,332	0,349	0,126	0,113

6.3.8. İzatoik Anhidrit Bileşiği İçin HOMO-LUMO Enerji Hesaplamaları

Bileşiğin HOMO-LUMO enerjileri hesaplanırken B3LYP/6-31+G(d,p) metodu kullanıldı ve orbital görüntüleri elde edilmiştir. Bu çalışmaların yanında, HOMO enerjileri (E_{HOMO}) ve LUMO enerjileri (E_{LUMO}) kullanılarak kimyasal sertlik (η) hesaplanmıştır. Koopmann teoremi ile iyonizasyon potansiyeli (μ) elde edilmiştir [37,38].

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (6.1)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (6.2)$$



Şekil 6.21: İzatoik anhidrit HOMO-LUMO görüntüsü

Tablo 6.9: İzatoik anhidrit HOMO, LUMO, iyonizasyon potansiyeli ve kimyasal sertlik değerleri

Temel Setler	HF			DFT/B3LYP			M06		
	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVTZ	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVTZ	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVTZ
E_{HOMO}	-0,348	-0,348	-0,345	-0,246	-0,266	-0,261	-0,275	-0,277	-0,270
E_{LUMO}	0,049	0,045	0,062	-0,082	-0,087	-0,080	-0,077	-0,078	-0,069
Kimyasal Sertlik(η)	0,198	0,197	0,203	0,082	0,089	0,090	0,099	0,099	0,100
İyonlaşma Potansiyeli(μ)	-0,149	-0,151	-0,141	-0,164	-0,176	-0,171	-0,176	-0,177	-0,169

6.4. *N*-Metilzatoik anhidrit Bileşğine Ait Yapı ve Titreşim Parametrelerinin İncelenmesi

6.4.1. *N*-Metilzatoik anhidrit Bileşğine Ait Bağ Uzunluklarının İncelenmesi

N-metilzatoik anhidrit bileşğine ait DFT/B3LYP teori uygulamalarından elde edilen değerler ile deneysel [39] değerlerin korelasyon grafiklerini incelediğimizde, en uyumlu olan korelasyon (0.991), DFT/B3LYP/cc-pVTZ metodu ile verilen korelasyon olmuştur. Ayrıca, *N*-metilzatoik anhidrit bileşiği için, DFT/B3LYP teorisinden elde edilen teorik verilerle deneysel verilerin oluşturduğu en düşük değerli korelasyon (0.9868) DFT/B3LYP/cc-pVDZ metot seviyesinde gerçekleşmiştir. Burada, N1-C2 bağ uzunluk değerlerini incelediğimizde ise, deneysel verilerle teorik veriler arasında büyük fark gözlenmiştir. Deneysel bağ uzunluğu 1.361 Å iken, DFT/B3LYP/6-31G(d)'de 1.389 Å, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)'de 1.387 Å, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)'de 1.387 Å, DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)'de 1.387 Å, DFT/B3LYP/cc-pVDZ'de 1.391 Å, DFT/B3LYP/cc-pVTZ'de 1.393 Å olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, N1-C2 bağ uzunlukları için, Hartree-Fock teori uygulamaları, DFT/B3LYP ve DFT/M06 teori uygulamalarına göre daha başarılı sonuçlar ortaya koymuştur.

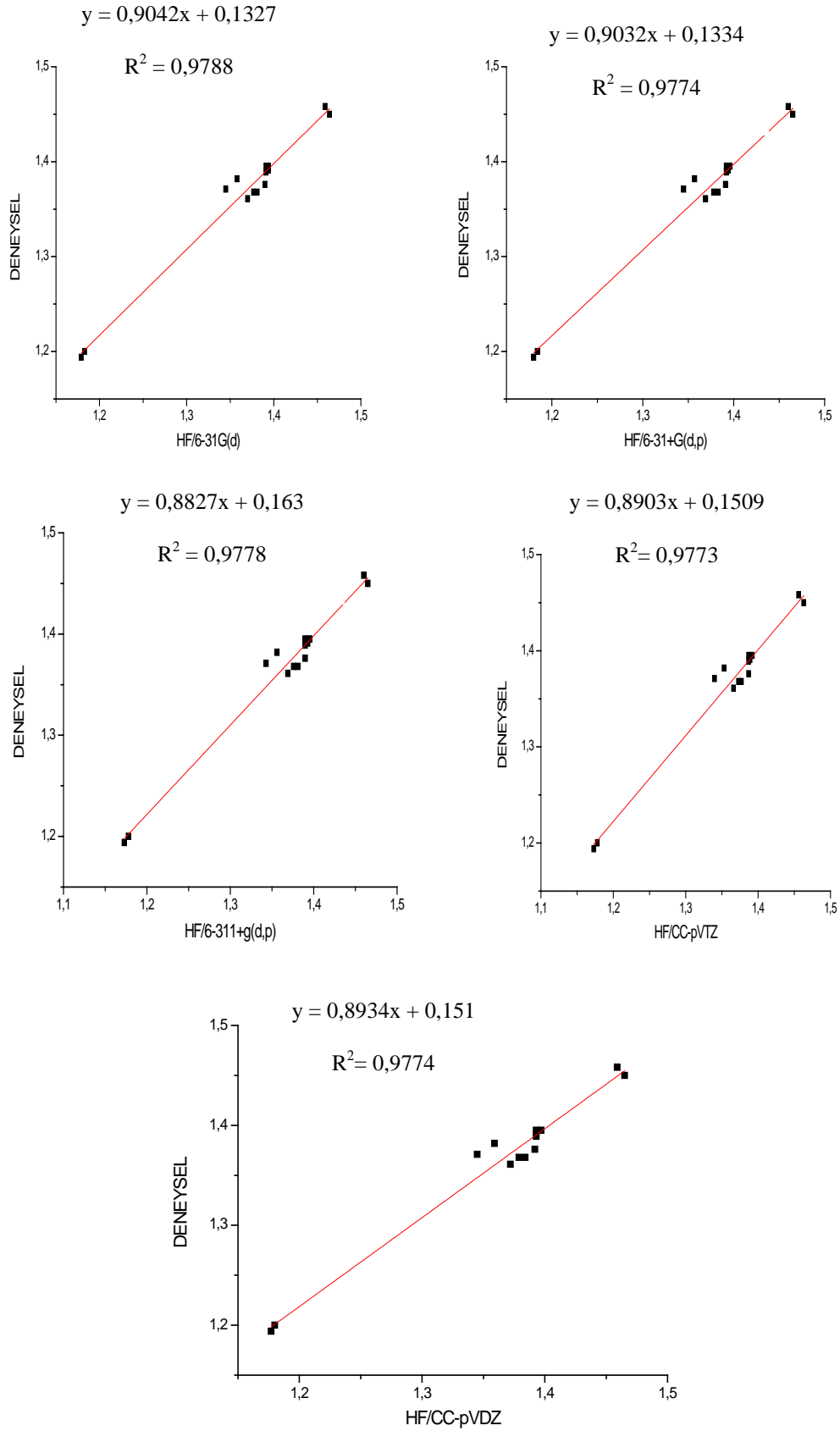
N-Metilzatoik anhidrit bileşğinin, Hartree-Fock(HF) teorisine ait metotlardan elde edilen değerler ile deneysel değerlerinin korelasyon grafiklerini incelediğimizde ise, birbiriyle en fazla uyum gösteren, HF/6-31G(d) metodu ile verilen korelasyon (0.9788) olmuştur. Ayrıca, deneysel değerlerle en uyumsuz korelasyon (0.9773) gösteren metot, HF/cc-pVDZ metodudur. HF hesaplamalarında ilginç bir diğer konu ise, O3-C4 bağ uzunluklarının, teorik değerleri ile deneysel değerleri arasındaki farkın fazla oluşudur. Deneysel değerlerin O3-C4 bağ uzunluk değeri 1.382 Å iken, HF/6-31G(d)'de 1.358 Å, HF/6-31+G(d,p)'de 1.357 Å, HF/6-311+G(d,p)'de 1.356 Å, HF/cc-pVDZ'de 1.353 Å, HF/cc-pVTZ'de 1.359 Å sonuçları gözlenmiştir. O3-C4 bağ uzunluğu için, DFT/M06 teori uygulamaları, uygulanan diğer yöntemlere göre daha başarılı sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur.

N-Metilizatoik anhidrit bileşiminin, DFT/M06 teorik değerleri ile deneysel değerlerin korelasyon grafiklerini incelediğimizde ise, en fazla uyum gösteren korelasyon (0.9866) DFT/M06/cc-pVDZ metodu ile meydana gelmiştir. DFT/M06 ile yapılan hesapları incelediğimizde, deneysel sonuçlar ile DFT/M06 teori uygulamalarının en uyumsuz korelasyon (0.9868) göstereni, DFT/M06/6-31G(d) metodu olmuştur. Bununla birlikte, N1-C2 bağ uzunluğunu incelediğimizde, deneysel ve teorik DFT/M06 sonuçları arasında büyük fark gözlenmiştir. Deneysel N1-C2 değeri 1.361 Å iken, DFT/M06/6-31G(d)'de 1.385 Å, DFT/M06/6-31+G(d,p)'de 1.383 Å, DFT/M06/6-311+G(d,p)'de 1.383 Å, DFT/M06/cc-pVDZ'de 1.391 Å, DFT/M06/cc-pVTZ'de 1.380 Å sonuçları tespit edilmiştir. Hartree-Fock teori uygulamaları, N1-C2 bağ uzunluk değerleri için, diğer yöntemlere göre daha başarılı uyum göstermiştir.

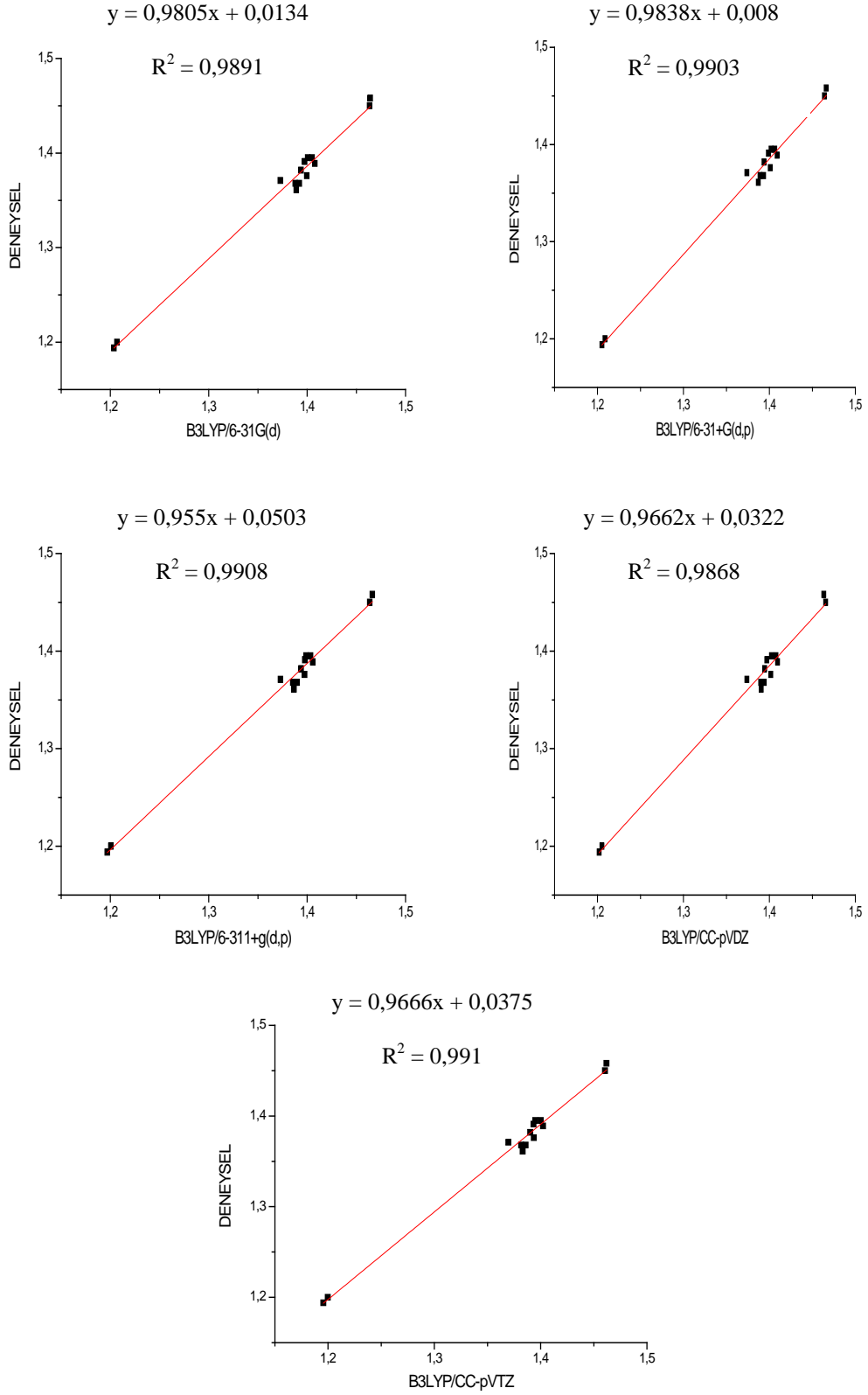
N-Metilizatoik anhidrit bileşiminde uygulanan metotlarda kullanılan temel setler deneysel verilerle korelasyon uyumunda bazı farklılıklar göstermiştir. DFT/B3LYP/cc-pVTZ metodu, HF/6-31G(d) metodu, DFT/M06/cc-pVDZ metodu deneysel verilerle başarılı korelasyonlar gerçekleştirmiştir. Deneysel veriler ile en fazla korelasyon (0.991) gösteren teorik metot, DFT/B3LYP/cc-pVTZ metodu olmuştur.

Tablo 6.10: *N*-Metilzatoik anhidrit bileşiminin bağ uzunluk değerleri(A°)

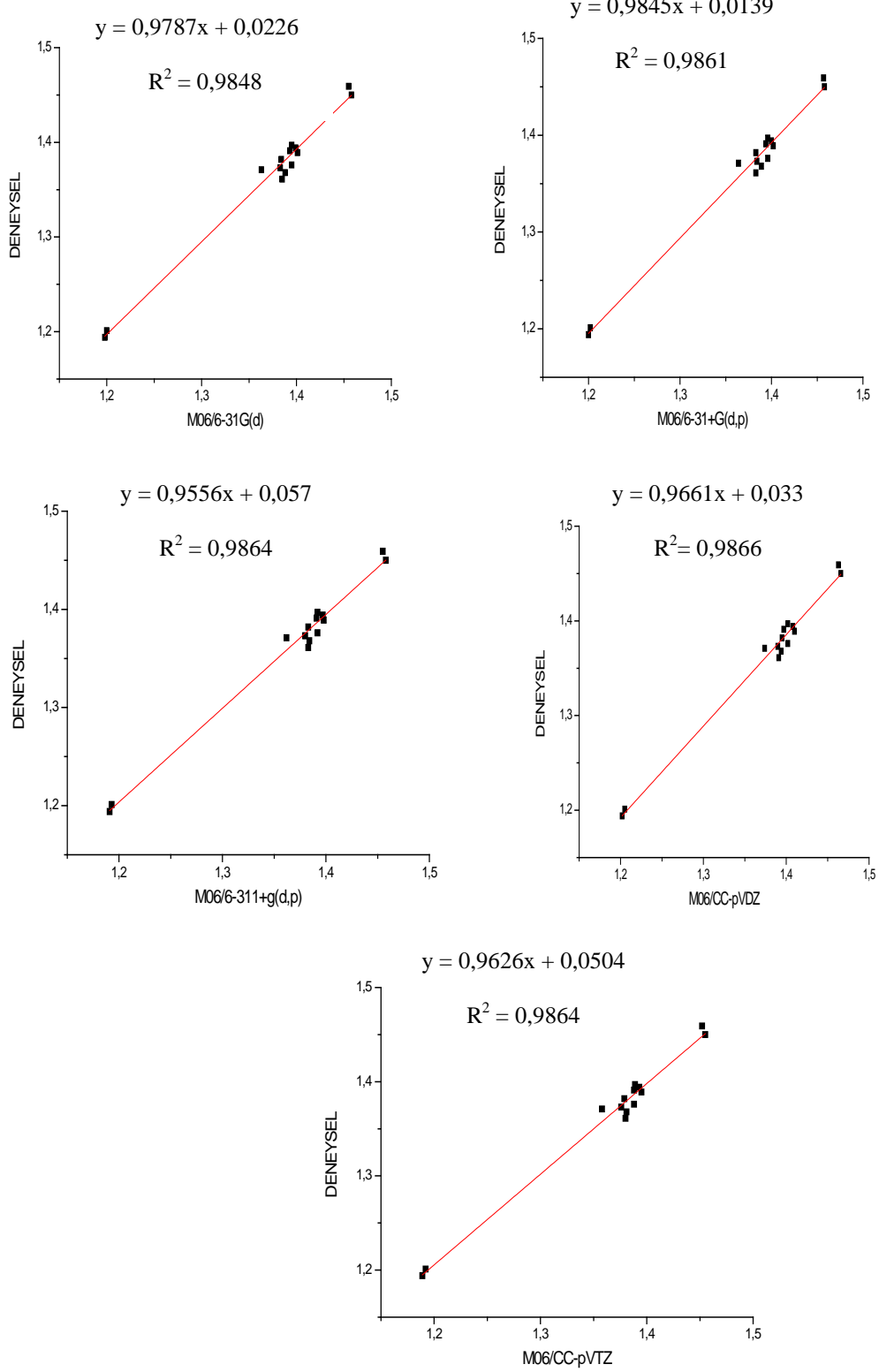
BAĞ UZUNLUKLARI	DENEYSEL	HESAPSAL YÖNTEMLER														
		HF					DFT/B3LYP					DFT/M06				
		6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	CC-pVDZ	CC-pVTZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	CC-pVDZ	CC-pVTZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	CC-pVDZ	CC-pVTZ
C13-N1	1,459	1,459	1,460	1,460	1,459	1,456	1,464	1,466	1,466	1,463	1,462	1,455	1,457	1,455	1,463	1,452
N1-C2	1,361	1,370	1,369	1,369	1,372	1,366	1,389	1,387	1,387	1,391	1,383	1,385	1,383	1,383	1,391	1,380
C2-O11	1,201	1,183	1,184	1,178	1,180	1,178	1,207	1,209	1,201	1,205	1,200	1,200	1,202	1,193	1,205	1,192
C2-O3	1,371	1,345	1,345	1,343	1,345	1,340	1,373	1,374	1,373	1,374	1,370	1,363	1,364	1,362	1,374	1,358
O3-C4	1,382	1,358	1,357	1,356	1,359	1,353	1,394	1,394	1,394	1,395	1,390	1,384	1,383	1,383	1,395	1,379
C4-O12	1,194	1,179	1,180	1,173	1,177	1,173	1,204	1,205	1,197	1,202	1,196	1,198	1,200	1,191	1,202	1,189
C4-C5	1,450	1,464	1,465	1,465	1,465	1,463	1,464	1,464	1,464	1,466	1,461	1,458	1,458	1,458	1,466	1,455
C5-C10	1,389	1,391	1,392	1,390	1,393	1,387	1,408	1,409	1,406	1,410	1,402	1,401	1,402	1,398	1,410	1,395
C10-N1	1,391	1,394	1,394	1,393	1,393	1,389	1,398	1,399	1,398	1,397	1,393	1,393	1,394	1,391	1,397	1,388
C10-C9	1,394	1,394	1,396	1,395	1,397	1,392	1,405	1,406	1,404	1,408	1,400	1,399	1,400	1,397	1,408	1,393
C9-C8	1,368	1,381	1,383	1,381	1,384	1,377	1,392	1,393	1,390	1,394	1,386	1,388	1,389	1,384	1,394	1,381
C8-C7	1,376	1,390	1,391	1,390	1,392	1,387	1,400	1,401	1,398	1,402	1,394	1,395	1,396	1,392	1,402	1,388
C7-C6	1,373	1,377	1,378	1,376	1,379	1,373	1,388	1,389	1,385	1,390	1,382	1,383	1,384	1,380	1,390	1,376
C6-C5	1,397	1,391	1,392	1,390	1,393	1,387	1,401	1,402	1,399	1,402	1,395	1,395	1,396	1,392	1,402	1,389



Şekil 6.22: *N*-Metilizatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.23: *N*-Metilatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.24: *N*-Metilatoik anhidrit bileşiğinin bağ uzunluklarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

6.4.2. *N*-Metilzatoik Anhidrit Bileşğine Ait Bağ Açılarının İncelenmesi

N-Metilzatoik anhidrit bileşğinin, DFT/B3LYP teori uygulama bağ açıları için teorik değerleri ile deneysel [39] değerlerinin korelasyon grafikleri incelenmiştir. En uyumlu korelasyon (0.9682) sonucu, B3LYP/6-31+g(d,p) metoduyla elde edilen değerler ile deneysel değerler arasında elde edilmiştir. B3LYP/6-311+G(d,p) metoduyla elde edilen değerler ile deneysel değerler arasında gerçekleşen korelasyon (0.9635), diğer metotlara göre daha düşük gerçekleşmiştir.

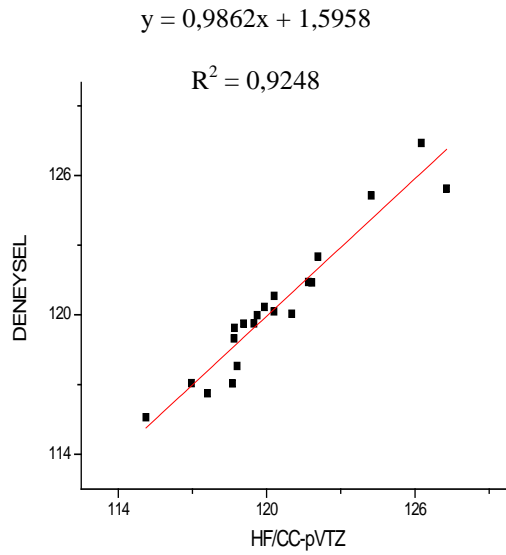
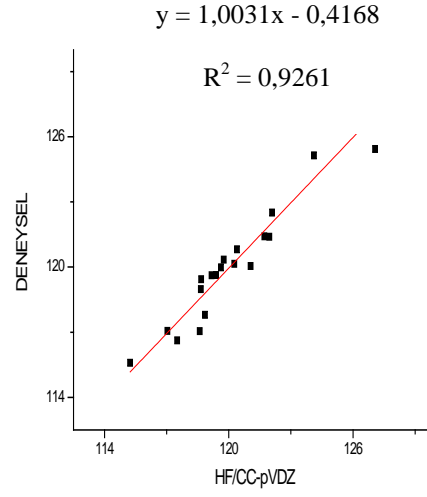
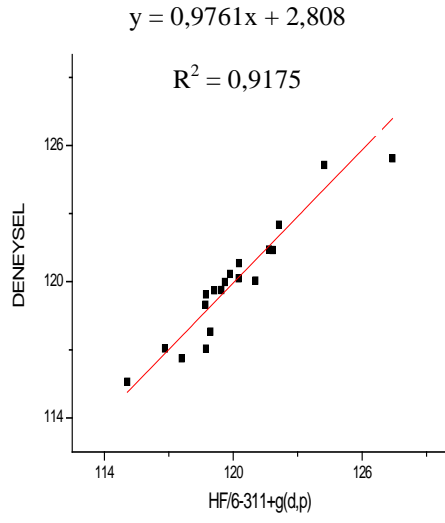
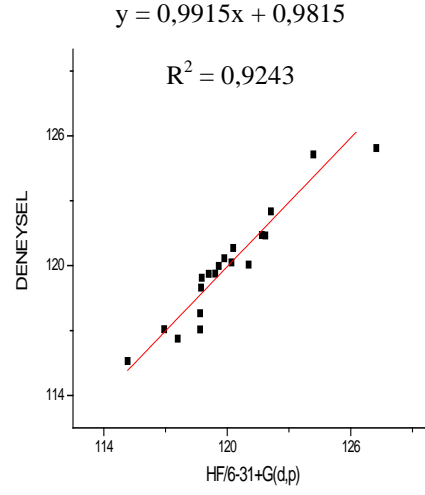
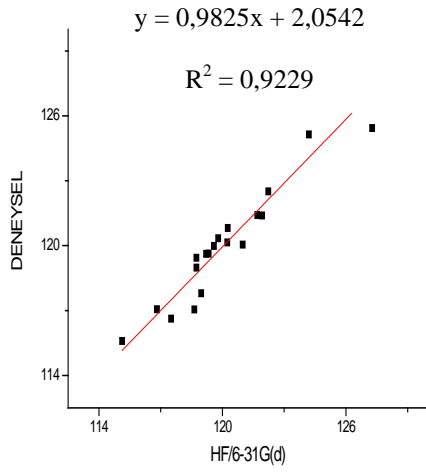
N-Metilzatoik anhidrit bileşğinin, Hartree-Fock (HF) teorik değerleri ile deneysel değerlerin korelasyon grafikleri karşılaştırılmıştır. En uyum gösteren korelasyon (0.9261), HF/cc-pVDZ metodu ile gerçekleşen korelasyon olmuştur. HF yöntemine ait metotlardan elde edilen değerler ile deneysel değerler arasında en düşük korelasyon HF/6-311+G(d,p) metot seviyesinde gerçekleşmiştir.

N-Metilzatoik anhidrit bileşğinin, DFT/M06 teorik değerleri ile deneysel değerlerin korelasyon grafiklerini incelediğimizde, en uyum gösteren korelasyon, DFT/M06/cc-pVDZ metodu ile verilen korelasyon (0.968) olmuştur. DFT/M06 yöntemlerine göre, en uyumsuz korelasyon (0.9319), DFT/M06/6-311+G(d,p) metoduyla gözlenen sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasında gerçekleşmiştir.

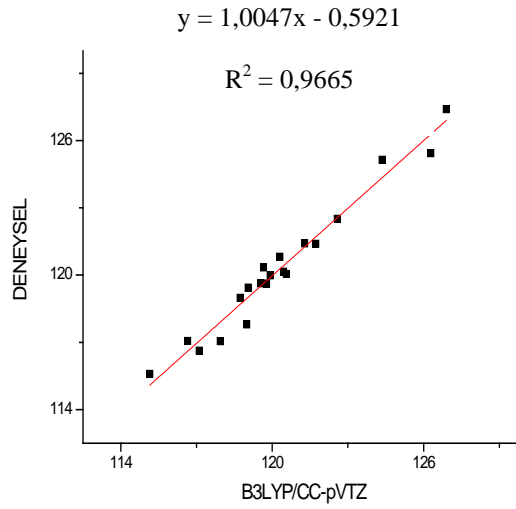
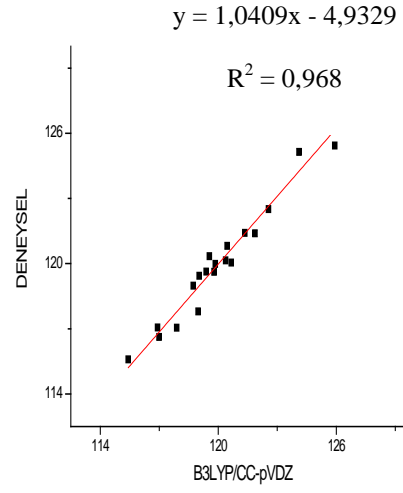
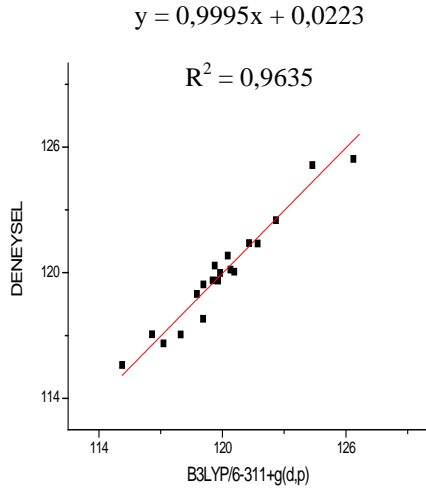
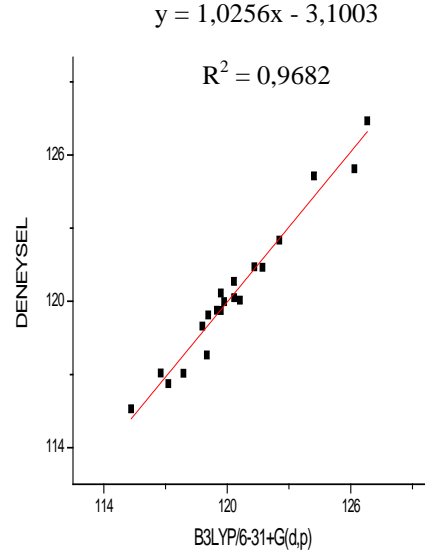
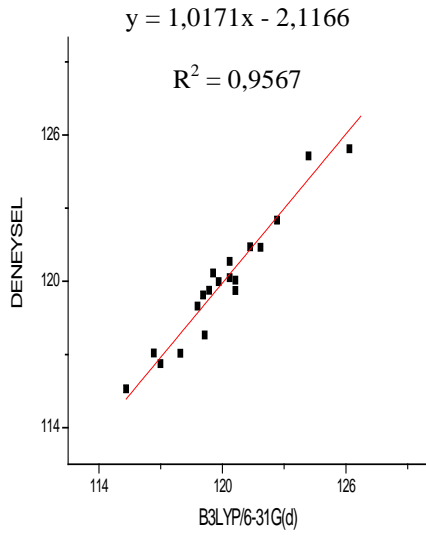
Sonuçta, *N*-metilzatoik anhidrit bileşğinin bağ açıları değerlerinin hesapsal ve deneysel sonuçları karşılaştırıldığında, en başarılı uyum gösteren korelasyon (0.9682), DFT/B3LYP/6-31+g(d,p) metodu ile elde edilmiştir. Bununla birlikte, Hartree-Fock, DFT/M06 ve DFT/B3LYP teorileri için, 6-311+G(d,p) temel seti ile elde edilen teorik sonuçların, deneysel sonuçlarla oluşturduğu korelasyonlar oldukça düşük gerçekleşmiştir.

Tablo 6.11: *N*-Metilzatoik anhidrit bileşiminin bağ açısı değerleri

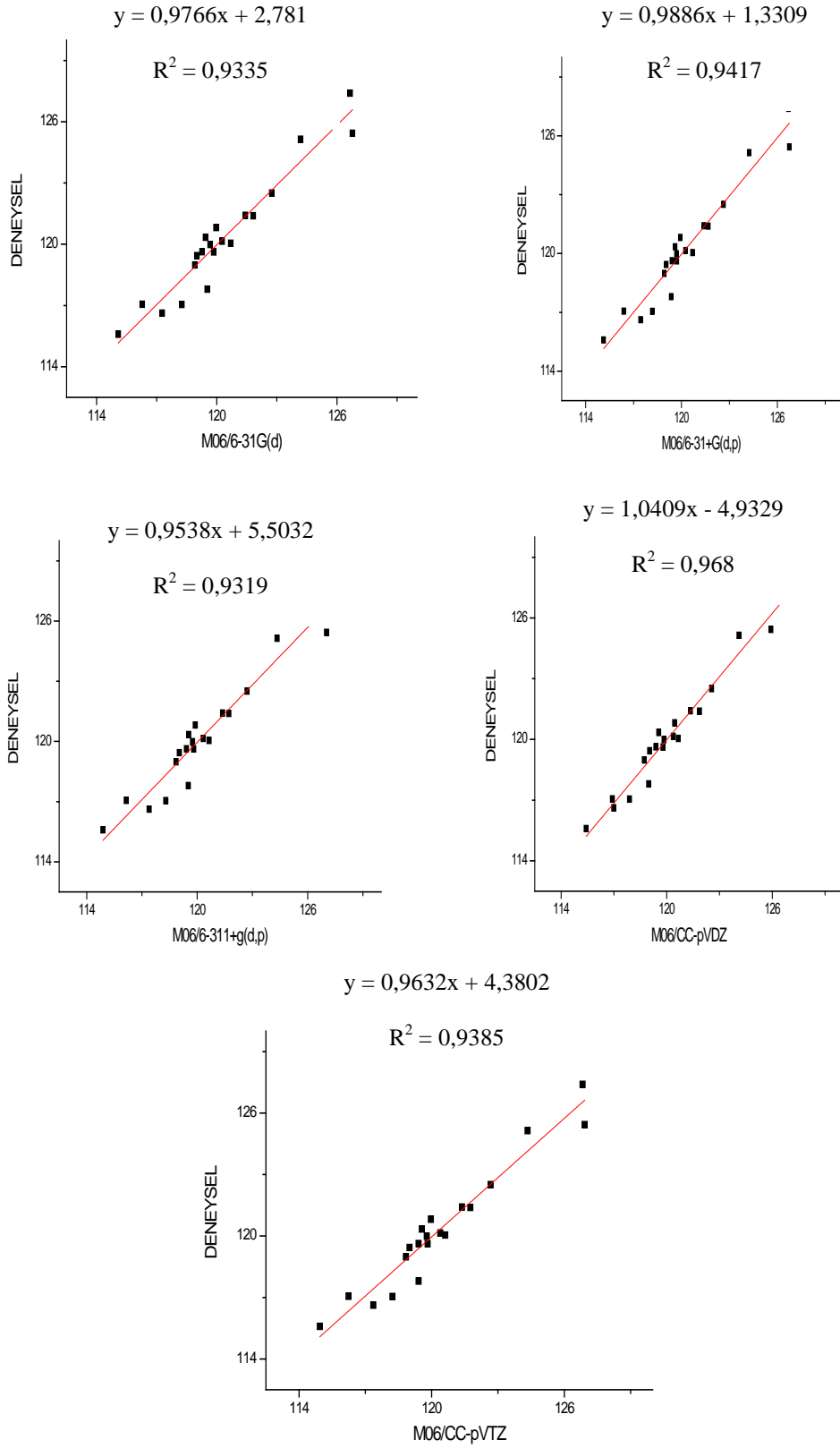
BAĞ AÇILARI	DENEYSEL	HESAPSAL YÖNTEMLER														
		HF					B3LYP					M06				
		6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+g(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+g(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+g(d,p)	CC-pVDZ	CC-pVTZ
C13-N1-C2	116,62	117,51	117,59	117,6	117,51	117,61	116,99	117,14	117,14	116,99	117,11	117,28	117,44	117,39	116,99	117,36
N1-C2-O11	125,14	124,2	124,19	124,24	124,12	124,23	124,19	124,22	124,37	124,11	124,36	124,19	124,24	124,34	124,11	124,34
N1-C2-O3	117,06	116,82	116,94	116,82	117,04	116,96	116,67	116,77	116,58	116,91	116,65	116,28	116,39	116,15	116,91	116,24
C13-N1-C10	120,81	120,26	120,29	120,27	120,4	120,31	120,35	120,33	120,26	120,45	120,31	119,97	119,93	119,90	120,45	119,97
N1-C10-C5	119,63	119,33	119,42	119,45	119,39	119,49	119,36	119,5	119,53	119,39	119,54	119,27	119,40	119,42	119,39	119,41
C10-C5-C4	119,62	119,21	119,1	119,12	119,17	119,07	120,63	119,69	119,79	119,79	119,78	119,85	119,71	119,81	119,79	119,82
C5-C4-O3	115,59	115,13	115,16	115,07	115,24	115,12	115,32	115,33	115,13	115,42	115,15	115,08	115,13	114,88	115,42	114,94
C5-C4-O12	127,4	126,23	126,16	126,2	126,16	126,26	126,72	126,81	126,9	126,7	126,9	126,66	126,70	126,82	126,70	126,83
O12-C4-O3	117,05	118,64	118,68	118,73	118,6	118,62	117,96	117,87	117,97	117,89	117,94	118,26	118,17	118,30	117,89	118,23
O3-C2-O11	117,80	118,97	118,68	118,94	118,85	118,81	119,14	119,01	119,06	118,98	118,99	119,53	119,36	119,52	118,98	119,41
C10-N1-C2	122,51	122,23	122,12	122,13	122,09	122,08	122,66	122,53	122,6	122,56	122,58	122,75	122,63	122,71	122,56	122,67
C2-O3-C4	125,43	127,28	127,25	127,42	127,07	127,28	126,17	126,18	126,37	125,93	126,29	126,78	126,75	127,03	125,93	126,92
C6-C5-C10	120,04	120,99	121,04	121,03	121,06	121,02	120,63	120,62	120,58	120,66	120,56	120,70	120,69	120,65	120,66	120,62
C7-C6-C5	120,15	120,24	120,21	120,25	120,27	120,3	120,35	120,34	120,39	120,38	120,45	120,27	120,25	120,33	120,38	120,39
C8-C7-C6	119,44	118,74	118,76	118,73	118,67	118,7	119,06	119,08	119,08	119,03	119,05	119,01	119,05	119,03	119,03	119,00
C9-C8-C7	121,41	121,7	121,68	121,67	121,72	121,69	121,35	121,32	121,3	121,35	121,29	121,43	121,40	121,38	121,35	121,37
C10-C9-C8	119,98	119,59	119,59	119,61	119,63	119,62	119,82	119,85	119,89	119,85	119,92	119,67	119,69	119,75	119,85	119,78
C9-C10-C5	118,98	118,74	118,73	118,71	118,65	118,68	118,79	118,79	118,76	118,73	118,73	118,91	118,92	118,85	118,73	118,84
N1-C10-C9	121,39	121,93	121,85	121,84	121,96	121,83	121,85	121,71	121,71	121,87	121,73	121,82	121,68	121,72	121,87	121,75
C4-C5-C6	120,34	119,8	119,86	119,85	119,76	119,91	119,55	119,69	119,63	119,55	119,66	119,44	119,60	119,54	119,55	119,56



Şekil 6.25: *N*-Metilatoik anhidrit bileşğinin bağ açlarına ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.26: *N*-Metilzatoik anhidrit bileşiğinin bağ açlarına ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.27: *N*-Metilatoik anhidrit bileşğinin bağ açlarına ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

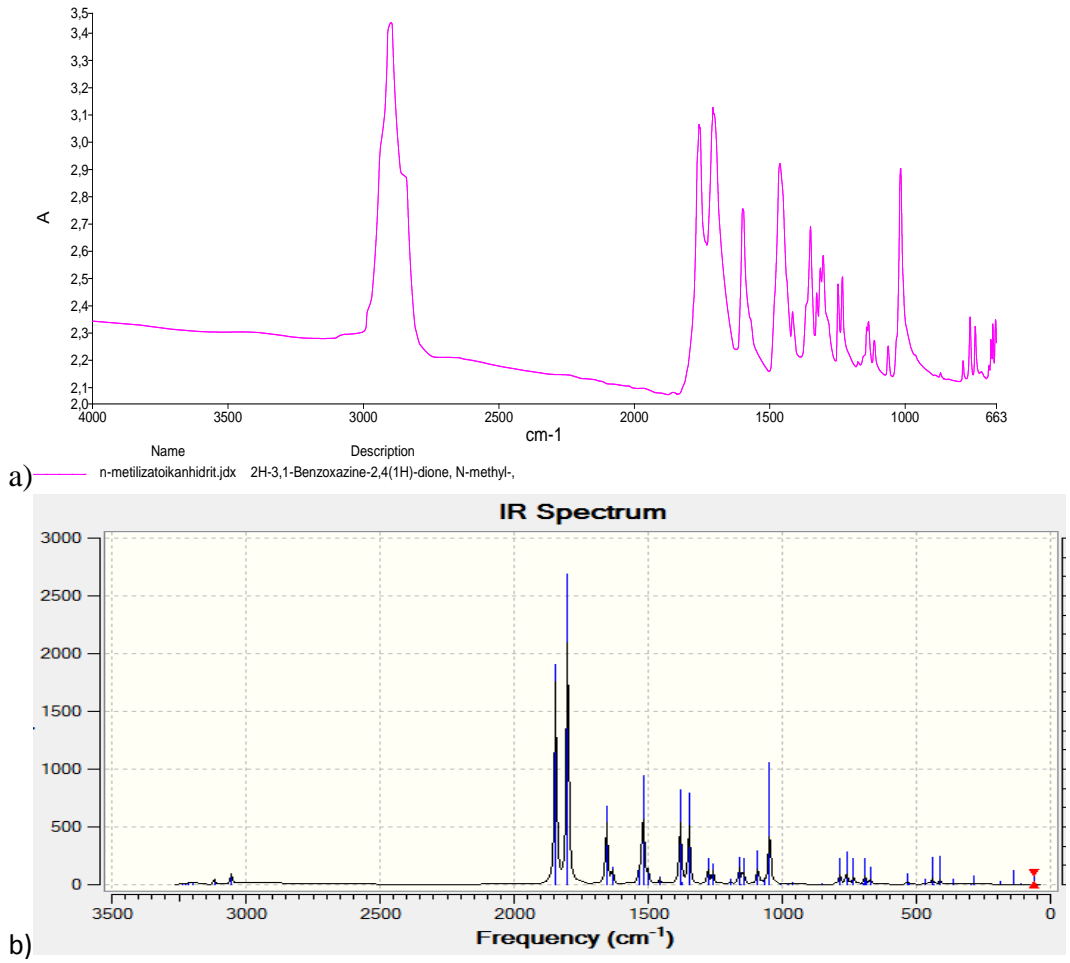
6.4.3. *N*-Metilizatoik Anhidrit Bileşğine Ait Titreşim Frekans ve Hareketlerin İncelenmesi

N-Metilizatoik anhidrit için deneysel frekans değerleri, 2904 cm⁻¹-677 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. Hartree-Fock teorisi ile yapılan FT-IR hesaplarını incelediğimizde ise, sırasıyla, HF/6-31G(d) metodunda 3426 cm⁻¹-61 cm⁻¹ aralığında, HF/6-31+G(d,p) metodunda 3412 cm⁻¹- 57 cm⁻¹ aralığında, HF/6-311+G(d,p) metodunda 3389 cm⁻¹-52 cm⁻¹ aralığında, HF/cc-pVDZ metodunda 3407 cm⁻¹-61 cm⁻¹ aralığında, HF/cc-pVTZ metodunda 3386 cm⁻¹-60 cm⁻¹ aralığında frekans değerleri elde edilmiştir.

N-metilizatoik anhidrit için uygulanan DFT teori uygulamaları karşılaştırılmıştır. DFT/B3LYP teori uygulamalarında, sırasıyla, B3LYP/6-31G(d) metodunda 3241 cm⁻¹- 65 cm⁻¹ aralığında, B3LYP/6-31+G(d,p) metodunda 3239 cm⁻¹- 62 cm⁻¹ aralığında, B3LYP/6-311+G(d,p) metodunda 3220 cm⁻¹- 58 cm⁻¹ aralığında, B3LYP/cc-pVDZ metodunda 3230 cm⁻¹- 66 cm⁻¹ aralığında, B3LYP/cc-pVTZ metodunda 3223 cm⁻¹- 64 cm⁻¹ aralığında frekans değerlerini almıştır.

DFT/M06 teorisinde, DFT/M06/6-31G(d) metodunda 3227 cm⁻¹- 72 cm⁻¹, DFT/M06/6-31+G(d,p) metodunda 3227 cm⁻¹- 68 cm⁻¹ aralığında, DFT/M06/6-311+G(d,p) metodunda ise 3209 cm⁻¹-63 cm⁻¹ aralığında, DFT/M06/cc-pVDZ metodunda 3230 cm⁻¹- 66 cm⁻¹, DFT/M06/cc-pVTZ metodunda 3618 cm⁻¹- 68 cm⁻¹ aralığında frekans değerlerini almıştır.

N-metilizatoik anhidrit bileşğinin, deneysel FT-IR değerleri ile teorik FT-IR değerleri arasındaki korelasyonlar analiz edilmiştir. Yapılan analizlere göre, B3LYP teorisini incelediğimizde, en uyumlu olarak tespit edilen korelasyon (0.9957), B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile verilmiştir. Hartree-Fock teorisine göre ise, en iyi uyum gösteren korelasyon (0.9922), HF/6-31+G(d,p) metodu ile elde edilmiştir. DFT/M06 teorisini incelediğimizde ise, uyumu en fazla olan korelasyon (0.9934), DFT/M06/cc-pVDZ metodu ile gözlenmiştir. Bu üç teorik yöntemi karşılaştırdığımızda, deneysel verilerle en başarılı uyum gösteren hesapsal metodun, B3LYP/6-31+g(d,p) metodu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.28: *N*-Metilzatoik anhidrit a)deneysel ve b)teorik FT-IR spektrumu

6.4.3.1. C-H Titreşim Hareketleri

CH gerilme titreşimleri, deneysel verileri incelediğimizde, 3050 cm^{-1} - 2750 cm^{-1} frekans aralığında güçlü bantlar vererek gerçekleşmiştir. *N*-metilzatoik anhidrit bileşiğinin hesapsal titreşim frekansları DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu için; 3212 cm^{-1} , 3225 cm^{-1} , 3239 cm^{-1} bantları olmuştur. Düzlem içi burulma titreşim hareketi deneysel sonuçları incelediğimizde, 1071 cm^{-1} bandında gözlenmiştir. Bu titreşim hareketi, teorik hesaplarımızda, DFT/B3LYP/cc-pVTZ metodu için 1015 cm^{-1} bandında elde edilmiştir.

6.4.3.2. C-N Titreşim Hareketleri

C-N gerilme titreşimi hareketi deneysel sonuçları incelediğimizde, 1349 cm^{-1} bandında tespit edilmiştir. DFT/B3LYP teorisinin 6-31+G(d,p) temel seti ile yapılan hesaplamada, C-N gerilmesi, 1344 cm^{-1} 'de gerçekleşmiştir. C-N gerilme bantları deneysel olarak 1248 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} 'de zayıf bantlar vermiştir. DFT/B3LYP teorisinde 6-31+G(d,p) temel seti ile yapılan hesapta, C-N gerilmeleri sırasıyla 1258 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} bantlarında gerçekleşmiştir.

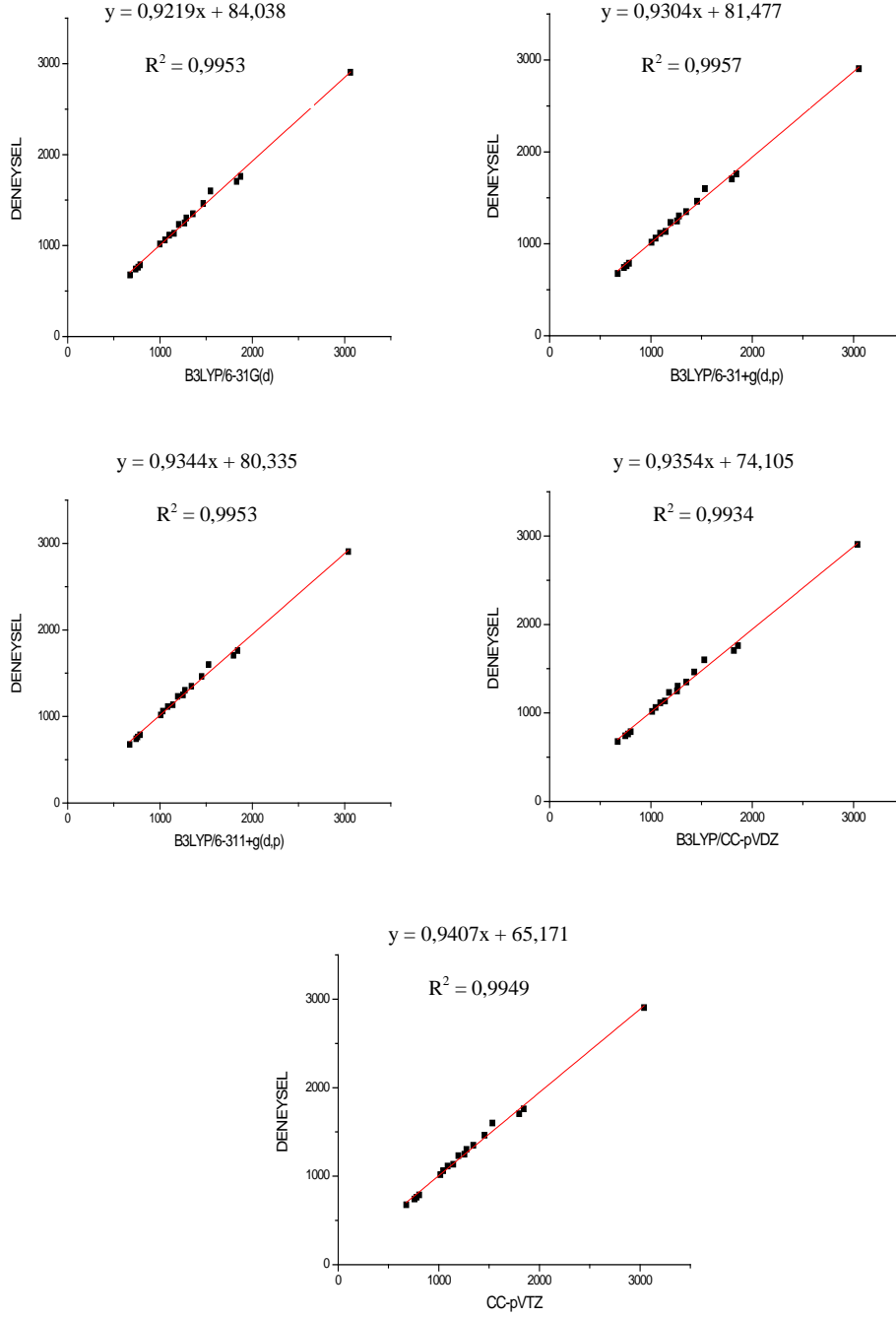
6.4.3.3. C=O Titreşim Hareketleri

C=O gerilme titreşimleri, deneysel verilere baktığımızda 1706 cm^{-1} , 1760 cm^{-1} bantlarında gözlenmiştir. Hesapsal olarak, DFT/B3LYP teori seviyesinin 6-31+G(d,p) temel seti ile hesabını incelediğimizde, sırasıyla, 1800 cm^{-1} , 1845 cm^{-1} frekans değerleri kaydedilmiştir. N-metilatoik anhidrit bileşiminde, C=O gerilme hareketi güçlü bantlarda, asimetric ve simetric gerilme olarak gerçekleştiği gözlenmiştir.

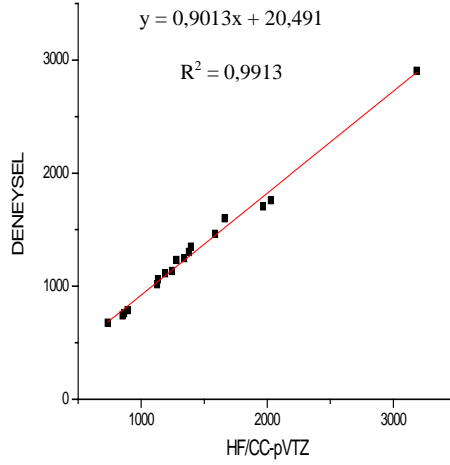
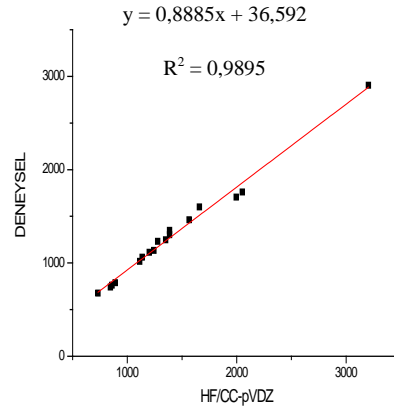
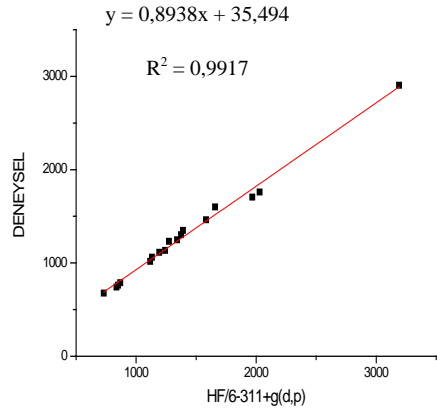
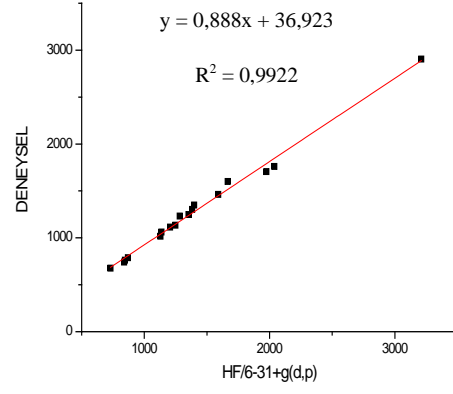
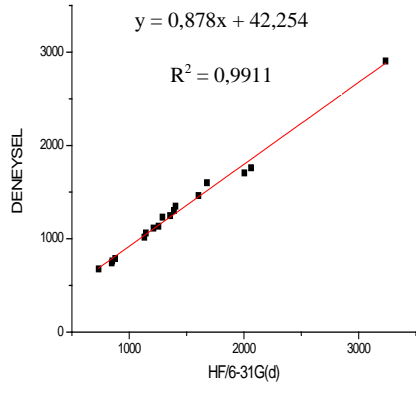
Tablo 6.12: *N*-Metilzatoik anhidrit'e ait titreşim hareketleri ve frekansları tablosu

Exp.	Hesaplanan Dalgasayıları(cm^{-1})									Assignment
	HF			DFT/B3LYP			DFT/m06			
	6-31+G(d,p) IR(cm^{-1})	6-311+G(d,p) IR(cm^{-1})	cc-pVTZ IR(cm^{-1})	6-31+G(d,p) IR(cm^{-1})	6-311+G(d,p) IR(cm^{-1})	cc-pVTZ IR(cm^{-1})	6-31+G(d,p) IR(cm^{-1})	6-311+G(d,p) IR(cm^{-1})	cc-pVTZ IR(cm^{-1})	
1	3412	3389	3386	3239	3220	3223	3227	3209	3207	v(CH)
2	3396	3372	3368	3225	3206	3208	3212	3194	3196	v(CH)
3	3378	3354	3350	3212	3193	3195	3200	3183	3183	v(CH)
4	3372	3348	3342	3199	3178	3179	3199	3179	3179	v(C=C)
5	3358	3334	3327	3195	3177	3178	3191	3171	3172	v(C=C)
6	3276	3253	3240	3117	3100	3096	3125	3104	3101	v(CH ₃)
7	2904	3211	3191	3184	3053	3041	3045	3033	3033	v(CH ₃)
8	1760	2038	2029	1845	1841	1845	1899	1896	1897	v(C=O)
9	1706	1975	1968	1800	1797	1800	1856	1853	1854	v(C=O)
10	1803	1794	1795	1655	1647	1650	1672	1662	1665	v(CH)
11	1783	1776	1776	1633	1626	1629	1652	1642	1644	v(CH)
12	1600	1666	1658	1662	1534	1528	1534	1538	1530	v(C=C), δ (CH ₃)
13	1646	1640	1641	1519	1514	1518	1515	1508	1514	v(C=C), ρ (CH), ω (CH ₃)
14	1635	1629	1632	1514	1509	1511	1472	1471	1478	t(CH ₃)
15	1628	1620	1624	1500	1495	1501	1466	1465	1474	v(C=C), ρ (CH), ω (CH ₃)
16	1463	1590	1583	1456	1452	1455	1423	1425	1429	ω (CH ₃)
17	1516	1508	1514	1380	1374	1380	1387	1376	1382	ρ (CH), ω (CH ₃)
18	1473	1467	1470	1373	1359	1360	1381	1367	1365	v(C=C)
19	1349	1398	1390	1348	1340	1344	1357	1348	1350	v(N-CH ₃),v(C=C)
20	1302	1383	1374	1378	1277	1270	1276	1280	1272	ρ (CH)
21	1248	1354	1341	1342	1258	1251	1256	1271	1263	v(C=C),v(C=N), ω (CH ₃)
22	1231	1283	1274	1280	1194	1192	1195	1179	1176	δ (CH)
23	1258	1253	1258	1160	1156	1162	1164	1158	1166	δ (CH)
24	1255	1252	1254	1153	1150	1156	1142	1139	1142	t(N-CH ₃)
25	1135	1249	1242	1245	1145	1140	1129	1131	1138	ρ (CH), ω (CH ₃)
26	1114	1206	1193	1191	1091	1083	1089	1115	1103	v(C-O-C),v(C=N)
27	1163	1158	1161	1066	1063	1067	1071	1060	1071	δ (CH)
28	1062	1138	1132	1134	1047	1031	1043	1067	1006	v(C-O-C)
29	1017	1130	1118	1127	1006	1008	1015	1002	981	t(CH)
30	1106	1099	1108	980	983	992	976	966	994	t(CH)
31	1050	1045	1047	962	956	961	969	872	968	Breathing, ω (CH ₃)
32	972	965	979	875	874	889	873	858	890	t(CH)
33	924	923	927	853	855	859	855	784	862	(C=C-H)out of plane bend.
34	787	870	869	892	784	784	805	782	760	t(C=C-H),t(O-CO-C)
35	761	846	850	866	761	758	779	757	747	t(C=C-H),t(O-CO-C)
36	742	839	837	853	734	742	759	742	690	t(N-CO-O)
37	761	762	777	697	698	704	698	687	708	ρ (C-O-C), ρ (ring), ρ (CH ₃)
38	756	754	758	690	690	702	690	674	701	ρ (C=C-H)
39	743	741	743	690	689	693	689	535	693	t(O-CO-C),t(CH)
40	677	731	730	672	672	677	673	525	679	ρ (ring)
41	582	578	590	536	531	544	536	470	541	t(C=C)
42	573	571	573	528	527	530	529	439	537	δ (ring)
43	510	509	511	468	467	470	471	425	472	t(C=C-N), δ (C-O-C)
44	473	471	474	439	438	440	440	419	441	t(C-CO-O),t(C-NCH ₃ -CO)
45	464	464	473	432	429	439	427	371	437	t(C=C)
46	450	451	454	410	411	414	416	419	419	δ (CH ₃), δ (CO-O-CO)
47	391	391	392	362	362	363	368	371	369	δ (CH ₃), δ (C=O)
48	315	309	319	297	292	301	293	292	301	t(C-NCH ₃ -C)
49	305	304	305	284	283	285	291	288	291	δ (C=N), δ (C=C)
50	216	211	218	201	193	202	190	189	196	t(CH ₃)
51	195	190	198	187	182	189	181	174	189	t(C-O-C),t(N-CH ₃)
52	145	138	148	137	130	140	137	131	142	t(CO-C-CO)
53	110	106	114	109	104	111	111	108	115	t(CH ₃),t(C-O-C)
54	57	52	60	62	58	64	68	63	68	t(O-CO-N)

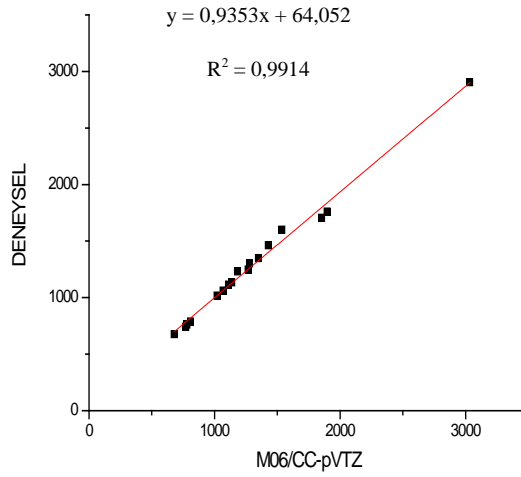
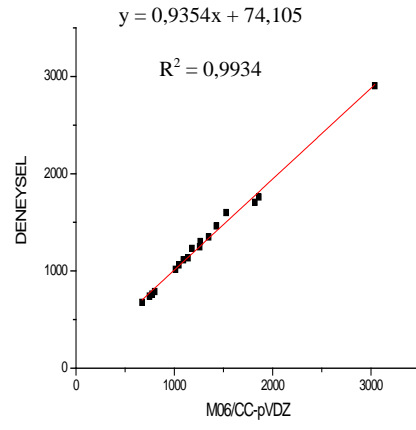
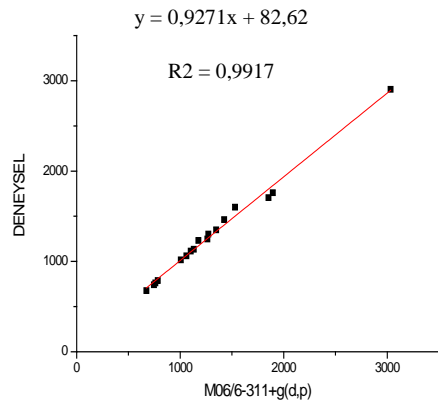
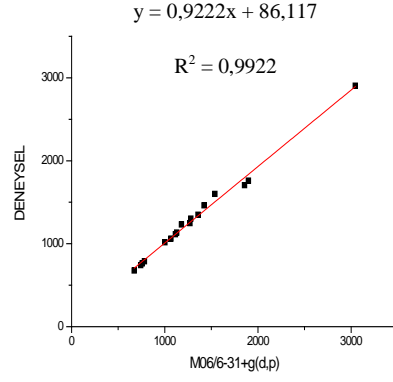
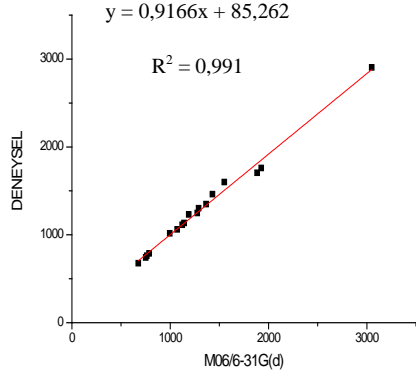
v:stretching, δ :scissoring, ρ :rocking, t:twisting, ω :wagging



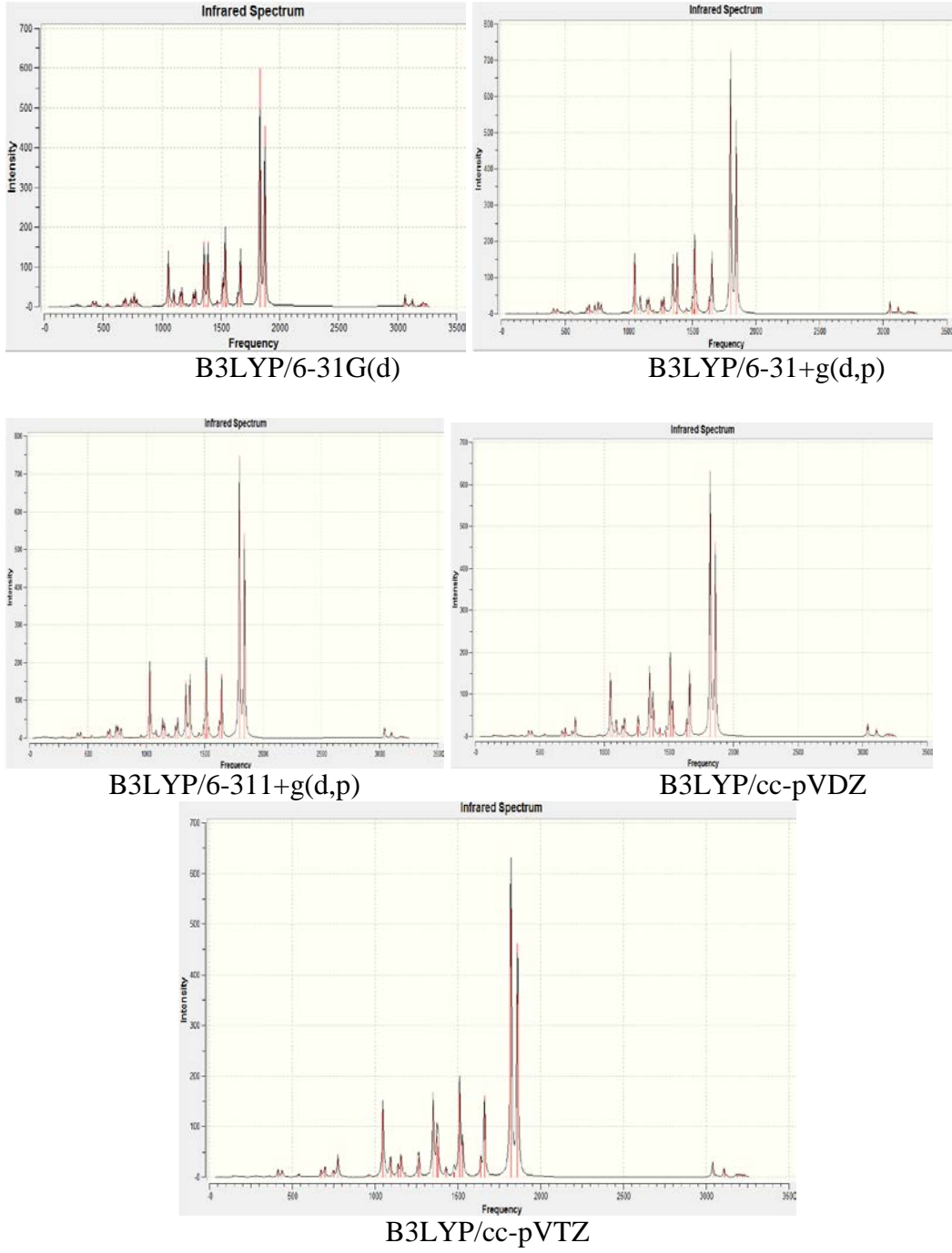
Şekil 6.29: *N*-Metilatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumuna ait deneysel değerler ile DFT/B3LYP teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



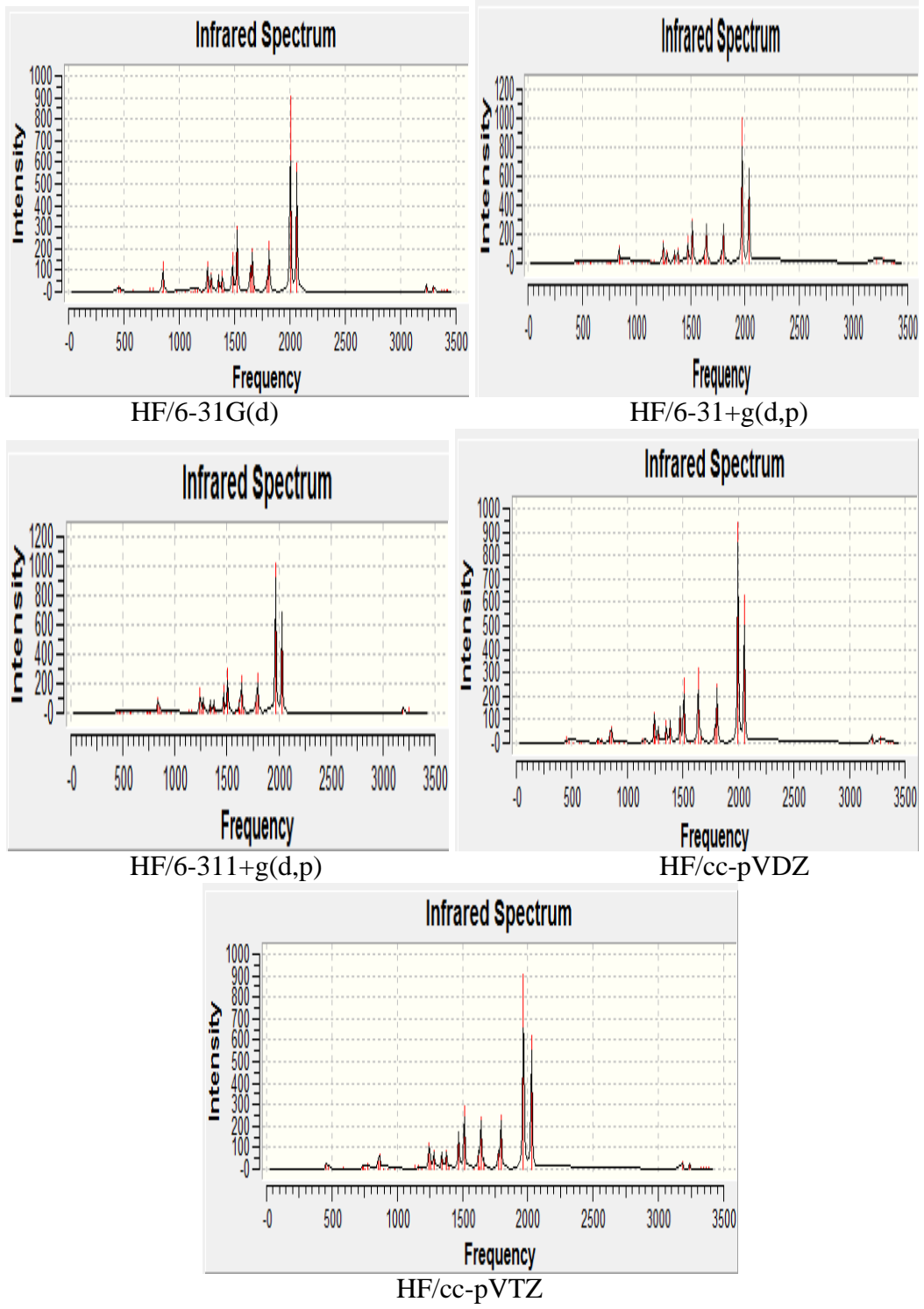
Şekil 6.30: *N*-Metilzatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumuna ait deneysel değerler ile Hartree-Fock (HF) teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



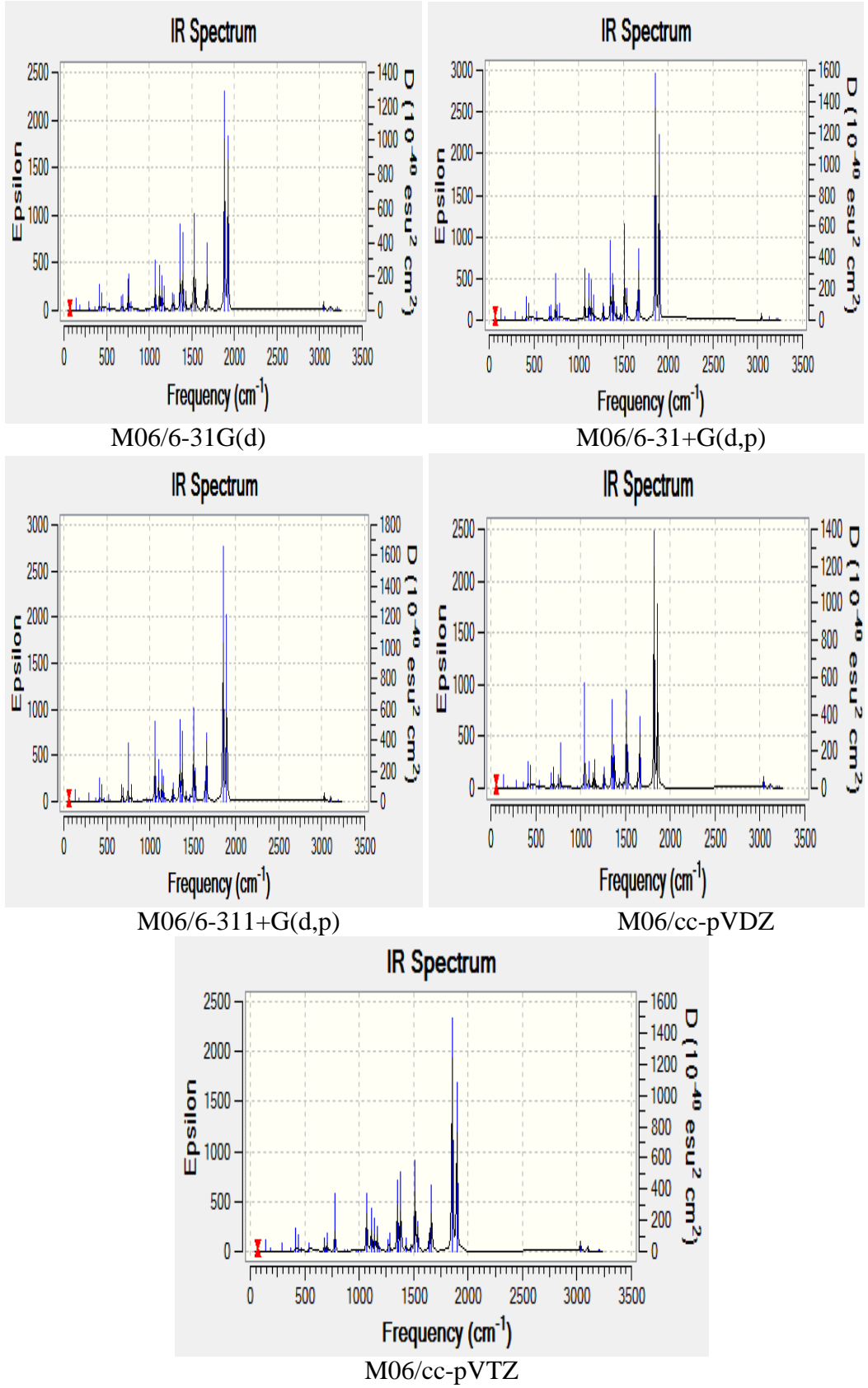
Şekil 6.31: *N*-Metilzatoik anhidrit bileşiğinin FT-IR spektrumuna ait deneysel değerler ile DFT/M06 teorik değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 6.32: *N*-Metilatoik anhidrit bileşiğinin DFT/B3LYP teorik FT-IR grafikleri



Şekil 6.33: *N*-Metilatoik anhidrit bileşiğinin Hartree-Fock (HF) teorik FT-IR grafikleri



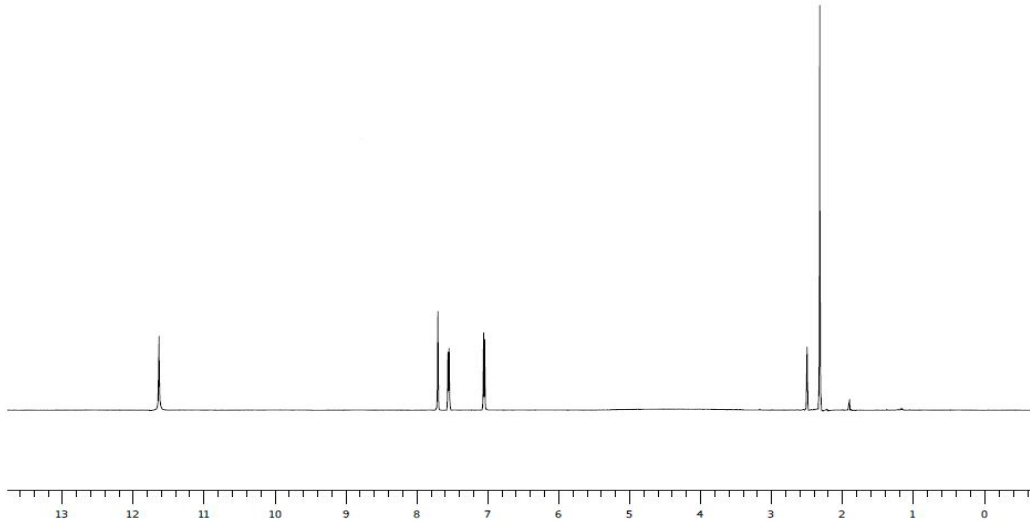
Şekil 6.34: *N*-Metilatoik anhidrit bileşiğine ait DFT/M06 teorik FT-IR grafikleri

6.4.4. *N*-Metilizatoik Anhidrit Bileşiğine Ait ¹H NMR Parametreleri İncelemesi

N-Metilizatoik anhidrit bileşiğinin ¹H NMR sonuçları incelenmiştir. Deneysel [40] parametreler ile teorik parametreler arasındaki ilişki tartışılmıştır. Teorik kısımda gerçekleşen ¹H NMR hesaplamaları, IEFPCM/DMSO solveni eşliğinde, HF/6-31+G(d,p), HF/6-311+G(d,p), HF/cc-pVTZ, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/B3LYP/cc-pVTZ, DFT/M06/6-311+G(d,p), DFT/M06/ cc-pVTZ metotları ile hesaplanmıştır.

Deneysel sonuçlar şu şekilde gerçekleşmiştir. Aromatik halkada bulunan proton pikleri; 7.05 ppm, 7.55 ppm, 7.69 ppm, 11.68 ppm olarak tespit edilmiş, metil grubu protonları ise 2.55 ppm, 2.35 ppm, 2.35 ppm olarak gözlenmiştir.

Deneysel verilerle, hesapsal verileri karşılaştırdığımızda en iyi korelasyon DFT/M06/6-311+G(d,p) teori seviyesi ile verilen korelasyon olmuştur. Özellikle aromatik halka protonlarının kayma değerlerini incelediğimizde, genel teorik kaymaların deneysel kayma değerlerinden yüksek değerler verdiği tespit edilmiştir. DFT/M06/6-311+G(d,p) teori seviyesindeki değerlerin deneysel sonuçlarla oluşan korelasyon denklemi $y=1.0469x-0.4621$ olarak gerçekleşmiştir. Bu denklemin regresyon katsayısı (R^2) 0.9927 kaydedilmiştir.

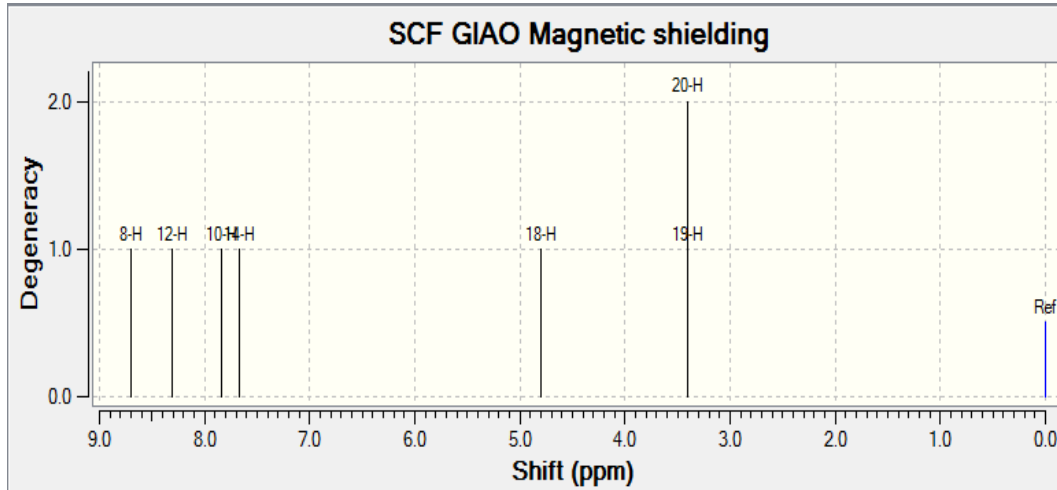


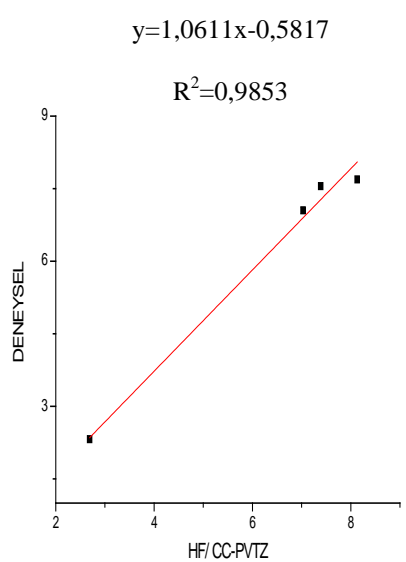
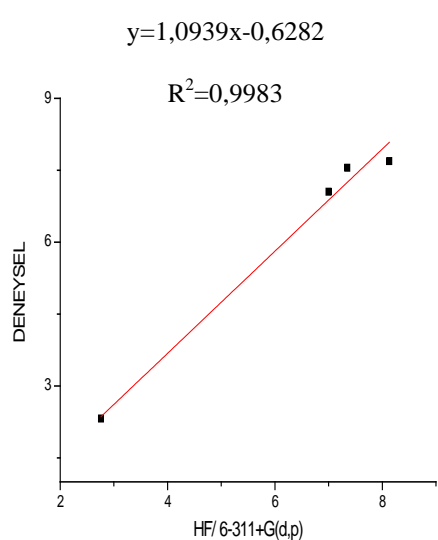
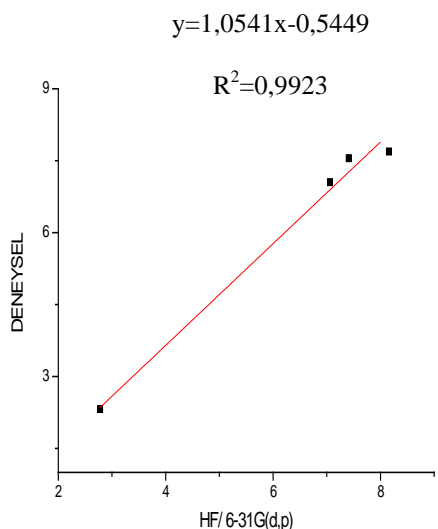
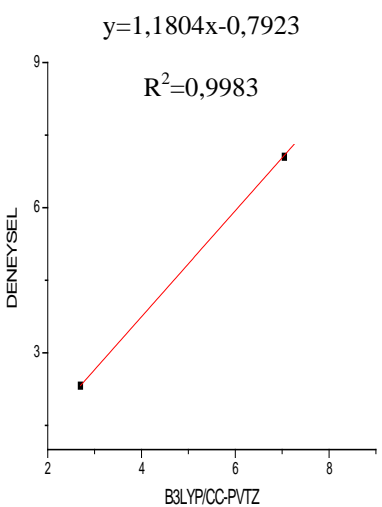
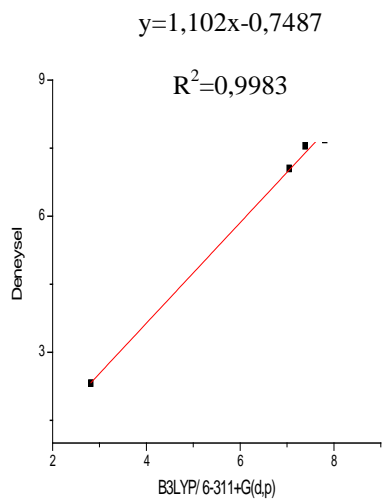
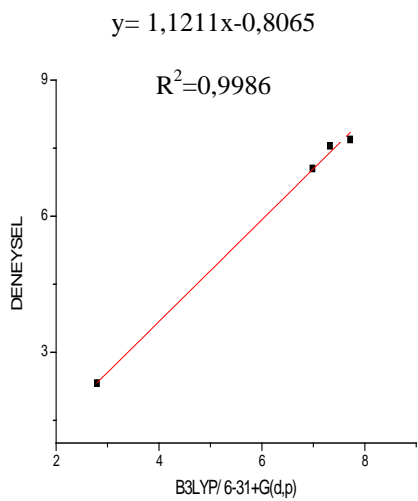
Şekil 6.35: *N*-Metilizatoik anhidrit ¹H NMR spektrumu

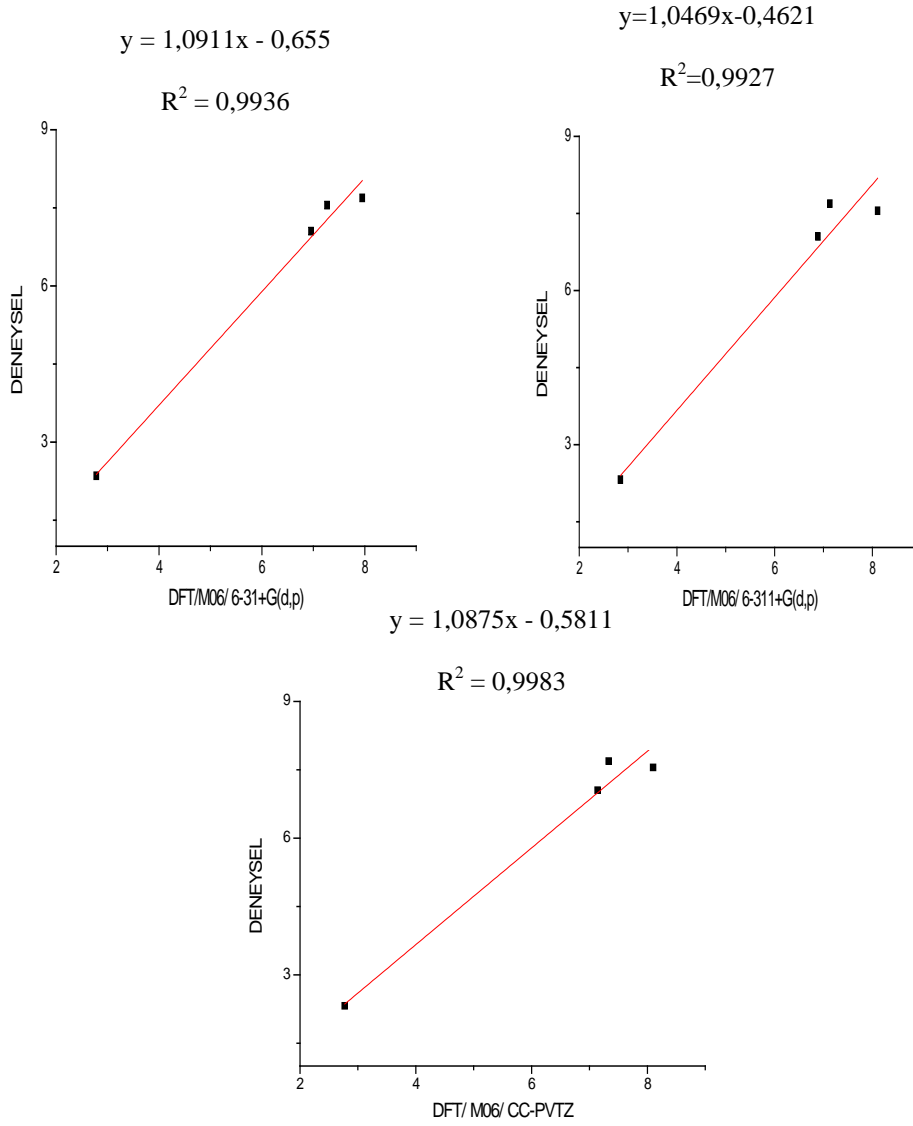
Tablo 6.36: *N*-Metilzatoik anhidrit ¹H NMR deneysel ve teorik kayma değerleri

		DFT/ B3LYP metotları						HF metotları					
		6-31+G(d,p)		6-311+G(d,p)		cc-pVtz		6-31+G(d,p)		311+G(d,p)		cc-pVTZ	
Noktalar	Deney.	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)
H14	11,70	23,16	8,50	23,60	8,50	23,2	8,40	25,23	9,00	25,55	8,90	23,33	6,79
H16	7,70	23,94	7,70	24,28	7,80	23,93	7,70	24,11	8,20	24,34	8,10	24,11	8,58
H15	7,60	24,33	7,30	24,70	7,40	24,35	7,30	24,86	7,40	25,12	7,40	24,85	8,19
H17	7,10	24,67	7,00	25,04	7,10	24,61	7,10	25,21	7,10	25,47	7,00	25,21	7,35
H18	2,60	26,75	4,90	27,22	4,90	26,76	4,90	27,52	4,80	27,79	4,70	27,79	7,10
H19	2,40	28,86	2,80	29,27	2,80	28,96	2,70	29,49	2,80	29,71	2,80	29,71	2,70
H20	2,40	28,86	2,80	29,27	2,80	28,96	2,70	29,49	2,80	29,71	2,80	29,71	2,70

		DFT/ M06 metotları					
		6-31+G(d,p)		6-311+G(d,p)		pVTZ	
Noktalar	Deney.	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)	σ_{iso} (¹ H)	Cal. ($\bar{\delta}_{\text{iso}}$)
H14	11,70	23,1	8,66	23,60	6,55	23,22	8,44
H16	7,70	23,8	7,95	24,28	8,47	23,93	7,73
H15	7,60	24,5	7,27	24,70	7,93	24,35	7,31
H17	7,10	24,8	6,96	25,04	7,15	24,61	7,05
H18	2,60	27	4,83	27,22	6,81	26,76	4,90

**Şekil 6.36.** *N*-Metilzatoik anhidrit TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO ¹H- MNR grafiği





Şekil 6.37. *N*-Metilizoik anhidrit bileşiğinin ^1H NMR spektrumuna ait deneysel değerler ile teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.4.5. *N*-Metilizoik Anhidrit Bileşiğine Ait ^{13}C NMR Parametreleri İncelemesi

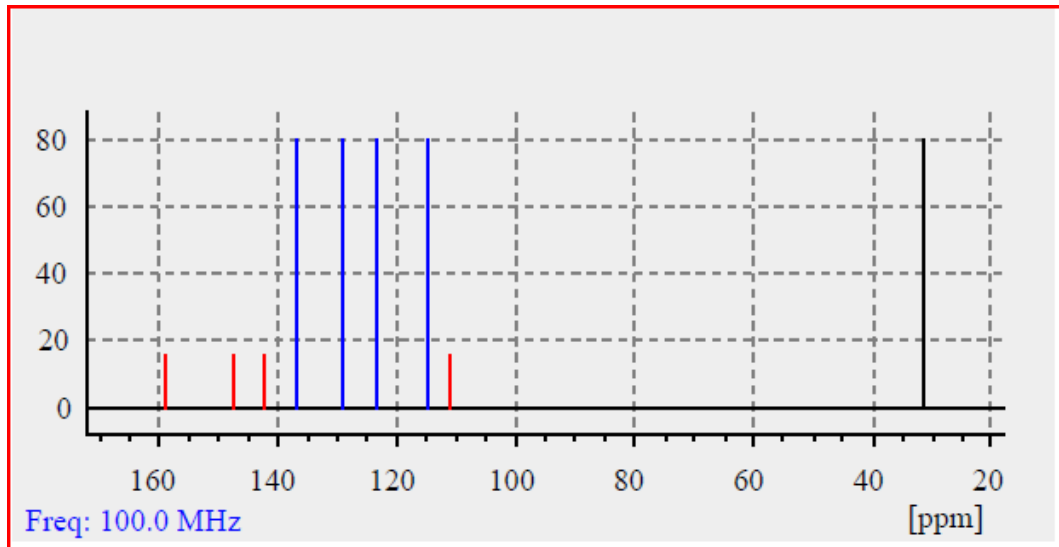
N-Metilizoik anhidrit bileşiğinin ^{13}C NMR sonuçları incelenmiştir. Deneysel [43] parametreler ile teorik parametreler arasındaki ilişki tartışılmıştır. Teorik kısımda gerçekleşen ^{13}C NMR hesaplamaları, IEFPCM/DMSO solveni eşliğinde, HF/6-31+G(d,p), HF/6-311+G(d,p), HF/cc-pVTZ, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/B3LYP/cc-pVTZ, DFT/M06/6-31+G(d,p), DFT/M06/6-311+G(d,p), DFT/M06/cc-pVTZ metotları ile hesaplanmıştır.

Bileşimimizde dokuz adet karbon atomu bulunmaktadır. Bu karbon atomlarının altı tanesi aromatik halkada, bir tanesi metil grubunda, iki tanesi anhidrit yapısında bulunmaktadır. ^{13}C NMR deneysel [41] sonuçları ile teorik sonuçları genel olarak uyumludur. Hartree-Fock, DFT/B3LYP ve DFT/M06 teori seviyelerinde uygulanan metotlar oldukça başarılı korelasyonlar göstermiştir. Korelasyon denklemleri HF/6-31+G(d,p)'de $y=0.9673x+3.8679$ ($R^2=0.9718$), HF/6-311+G(d,p)'de $y=0.9225x+5.2545$ ($R^2=0.9805$), HF/cc-pVTZ'de $y=0.9144x+6.3154$ ($R^2=0.9815$), DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)'de $y=1.0242x-0.3202$ ($R^2=0.9966$), DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)'de $y=0.9643x-0.62$ ($R^2=0.9971$), DFT/B3LYP/cc-pVTZ'de $y=0.9501x+1.872$ ($R^2=0.9718$), DFT/M06/6-31+G(d,p)'de $y=1.0142x+2.208$ ($R^2=0.997$), DFT/M06/6-311+G(d,p)'de $y=0.9649x+0.415$ ($R^2=0.996$), DFT/M06/cc-pVTZ'de $y=0.944x+2.661$ ($R^2=0.995$) olarak gerçekleşmiştir.

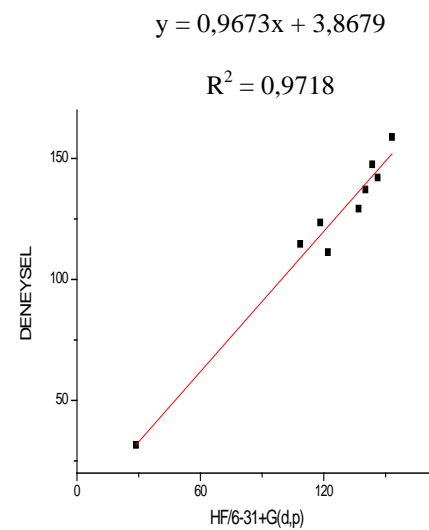
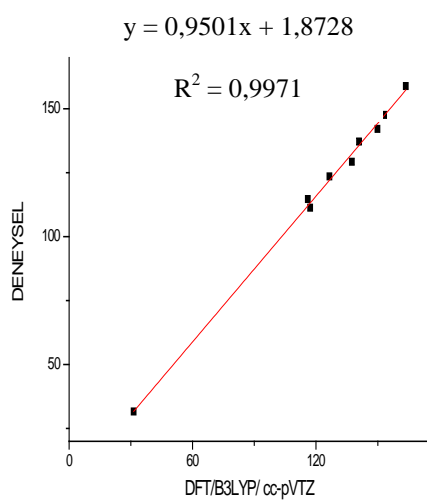
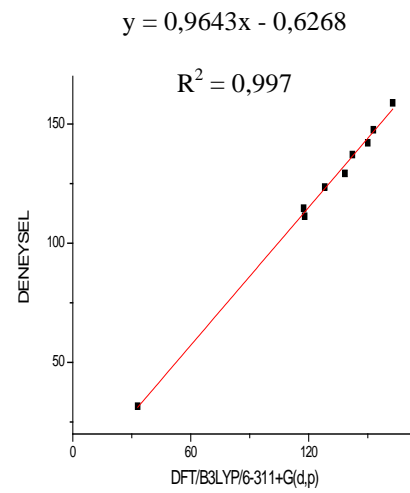
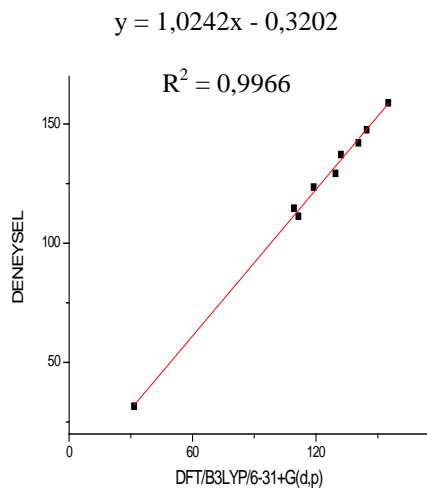
Tablo 6.14: *N*-Metilzatoik anhidrit ^{13}C NMR deneysel ve teorik kayma değerleri

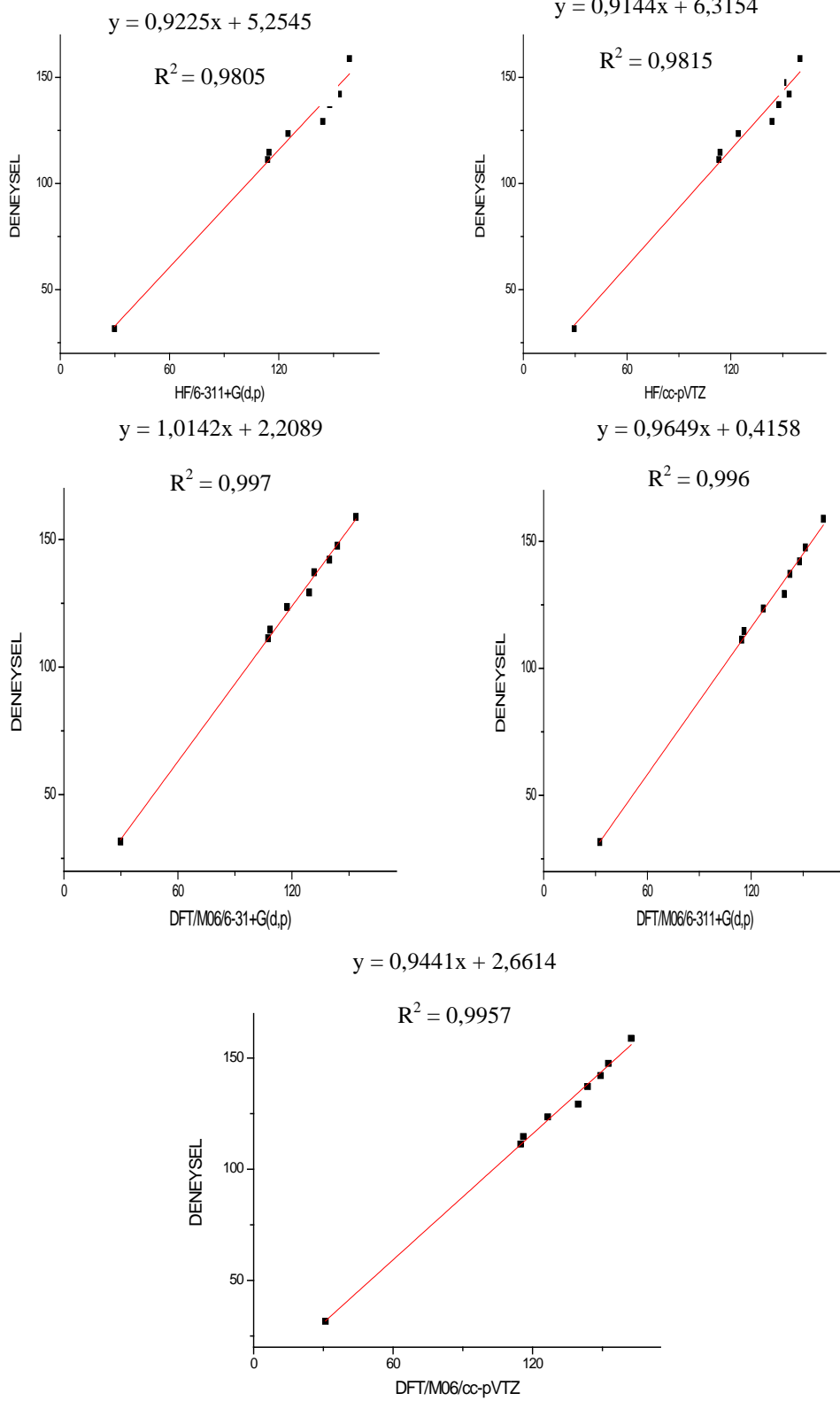
Noktalar	Deneysel	DFT/ B3LYP metotları								HF metotları			
		B3LYP/ 6-31+G(d,p)		B3LYP/ 6-311+G(d,p)		B3LYP/ cc-pVTZ		HF/ 6-31+G(d,p)		HF/ 6-311+G(d,p)		HF/ cc-pVTZ	
		σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})
C4	158,9	37,53	155,1	22,22	162,7	20,31	163,7	49,97	153,1	37,21	158,8	35,97	160,0
C2	147,6	47,99	144,6	32,04	152,9	30,89	153,1	59,55	143,5	46,25	149,7	45,24	150,7
C10	142,1	52,07	140,6	34,87	150,0	34,14	149,8	56,90	146,2	42,73	153,2	42,17	153,8
C8	137,2	60,57	132,1	42,71	142,2	43,08	140,9	62,86	140,2	48,00	148,0	48,12	147,8
C6	129,3	63,09	129,5	46,43	138,5	46,53	137,5	66,16	136,9	51,78	144,2	52,09	143,9
C7	123,6	73,78	118,9	56,78	128,1	57,42	126,6	84,84	118,2	70,93	125,0	71,69	124,3
C9	114,7	83,38	109,3	67,49	117,4	67,92	116,1	94,59	108,5	81,31	114,7	82,16	113,8
C5	111,3	81,09	111,5	66,97	117,9	66,79	117,2	81,09	122,0	82,07	113,9	82,90	113,1
C13	31,6	161,1	31,6	151,9	33,0	152,6	31,4	174,39	28,7	166,2	29,8	166,5	29,5

Noktalar	Deneysel	DFT / M06 metotları					
		M06/ 6-31+G(d,p)		M06/ 6-311+G(d,p)		M06/ cc-pVTZ	
		σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})	σ_{iso} (^{13}C)	Cal. (δ_{iso})
C4	158,9	33,16	153,69	15,73	161,67	15,89	162,4
C2	147,6	43	143,90	26,05	151,35	25,74	152,6
C10	142,1	47,1	139,75	29,49	147,91	29,10	149,2
C8	137,2	55,19	131,65	35,02	142,38	34,66	143,7
C6	129,3	57,66	129,19	38,30	139,10	38,73	139,6
C7	123,6	69,35	117,50	50,42	126,98	51,79	126,5
C9	114,7	78,34	108,51	61,57	115,83	62,29	116,0
C5	111,3	79,5	107,35	62,84	114,57	63,46	114,9
C13	31,6	157	29,82	144,9	32,47	147,4	30,9



Şekil 6.35: *N*-Metilatoik anhidrit ^{13}C NMR spektrumu





Şekil 6.36. *N*-Metilizatoik anhidrit bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumuna ait deneysel değerler ile teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.4.6. N-Metilzatoik Anhidrit Bileşğine Ait NPA Yük Analizi

N-Metilzatoik anhidrit için NPA yük analizi teorik hesaplamaları, HF/6-31G(d), HF/6-31+G(d,p), HF/6-311+G(d,p), HF/cc-pVDZ, HF/cc-pVTZ, DFT/B3LYP/6-31G(d), DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/B3LYP/cc-pVDZ, DFT/B3LYP/cc-pVTZ, DFT/M06/6-31G(d), DFT/M06/6-31G+(d,p), DFT/M06/6-311+G(d,p), DFT/M06/cc-pVDZ, DFT/M06/cc-pVTZ metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplama sonuçları karbonil grubunda bulunan karbon atomlarının yüksek pozitif yükte olduğunu göstermiştir. Ayrıca, azot atomu da yüksek negatif yüktedir. Oksijen atomları incelendiğinde ise karbonil grubunda bulunan oksijen atomu ve C-O-C grubunda bulunan oksijen atomu yüksek negatif yüke sahiptir.

Tablo 6.15: N-Metilzatoik anhidrit teorik NPA yük değerleri

Atom	Hartree-Fock metotları					DFT metotları									
	HF/6-31G(d)	HF/6-31+G(d,p)	HF/6-311+G(d,p)	HF/cc-pVDZ	HF/cc-pVTZ	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(d,p)	B3LYP/cc-pVDZ	B3LYP/cc-pVTZ	M06/6-31G(d,p)	M06/6-31+G(d,p)	M06/6-311+G(d,p)	M06/cc-pVDZ	M06/cc-pVTZ
N1	-0,572	-0,592	-0,591	-0,631	-0,521	-0,468	-0,484	-0,490	-0,525	-0,418	-0,496	-0,512	-0,516	-0,525	-0,439
C2	1,151	1,139	1,110	1,200	1,070	0,956	0,945	0,936	1,007	0,890	0,997	0,984	0,969	1,007	0,916
O3	-0,641	-0,634	-0,620	-0,669	-0,579	-0,543	-0,536	-0,544	-0,573	-0,499	-0,569	-0,560	-0,560	-0,573	-0,513
C4	0,986	0,977	0,949	1,017	0,932	0,812	0,804	0,795	0,846	0,772	0,085	0,842	0,826	0,846	0,798
C5	-0,273	-0,274	-0,272	-0,278	-0,623	-0,213	-0,212	-0,209	-0,219	-0,212	-0,226	-0,608	-0,219	-0,219	-0,222
C6	-0,113	-0,118	-0,073	-0,102	-0,064	-0,159	-0,165	-0,126	-0,153	-0,120	-0,157	-0,162	-0,120	-0,153	-0,113
C7	-0,279	-0,291	-0,247	-0,265	-0,246	-0,254	-0,264	-0,255	-0,245	-0,223	-0,262	-0,224	-0,227	-0,245	-0,223
C8	-0,140	-0,147	-0,096	-0,126	-0,089	-0,186	-0,192	-0,148	-0,177	-0,144	-0,182	-0,162	-0,141	-0,177	-0,135
C9	-0,303	-0,312	-0,276	-0,293	-0,281	-0,276	-0,283	-0,250	-0,271	-0,254	-0,286	-0,271	-0,255	-0,271	-0,257
C10	0,264	0,275	0,286	0,284	0,275	0,202	0,208	0,217	0,221	0,200	0,216	0,223	0,230	0,221	0,212
O11	-0,698	-0,697	-0,676	-0,708	-0,675	-0,593	-0,596	-0,544	-0,603	-0,578	-0,607	-0,608	-0,591	-0,603	-0,582
O12	-0,645	-0,645	-0,626	-0,654	-0,623	-0,543	-0,547	-0,536	-0,553	-0,529	-0,563	-0,565	-0,549	-0,553	-0,539
C13	0,407	-0,417	-0,269	-0,326	-0,288	0,479	-0,495	-0,368	-0,418	-0,385	-0,494	-0,508	-0,369	-0,418	-0,383

6.4.7. N-Metilzatoik Anhidrit Bileşğine Ait Mulliken Yük Analizi

N-Metilzatoik anhidrit bileşiği için hesaplanan Mulliken yük değerleri Tablo 6.16.'da görülmektedir. Hesaplamalar, anhidrit grubuna bağlı benzen grubunun substitüsyonu sonucu oluşan elektron yoğunluğu dağılımlarını izlemiştir. Mulliken yük sonuçlarının, değişik teori seviyelerinde uygulanan temel setler arasındaki farklılıkları gözlemlendi. Örneğin O12 atomu, HF/6-31G(d) için -0.517 e⁻, HF/6-31+G(d,p) için -0.509 e⁻, HF/6-311+G(d,p) için -0.345 e⁻, HF/cc-pVDZ için -0.294 e⁻, HF/cc-pVTZ için -0.356 e⁻, DFT/B3LYP/6-31G(d) için -0.432 e⁻, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) için -0.432 e⁻, DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) için -0.249 e⁻, DFT/B3LYP/cc-pVDZ için -0.175 e⁻, DFT/B3LYP/cc-pVTZ için -0.266 e⁻, DFT/M06/6-31G(d) için -0.460 e⁻, DFT/M06/6-31+G(d,p) için -0.416 e⁻, DFT/M06/6-311+G(d,p) için -0.213 e⁻, DFT/M06/cc-pVDZ için -0.210 e⁻, DFT/M06/cc-pVTZ için -0.310 e⁻ yük değerlerine sahip olmuştur.

C4 atomunun Mulliken yükü, Hartree-Fock metodunun tüm temel set uygulamalarında, DFT/B3LYP metodunun DFT/B3LYP/6-31G(d), DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), DFT/B3LYP/cc-pVDZ, DFT/B3LYP/cc-pVTZ, DFT/M06/6-31G(d), DFT/M06/6-31+G(d,p), DFT/M06/cc-pVDZ, DFT/M06/cc-pVTZ metot uygulamalarında pozitif değerler vermiştir. Ancak C4 atomu, DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) ve DFT/M06/6-311+G(d,p) metot seviyesinde temel setinde negatif yük değeri vermiştir. N1 atomu en düşük yük değerini HF/6-31G(d)'de -0.841 e⁻ değeriyle, en yüksek yük değerini DFT/B3LYP/cc-pVTZ 'de -0.065 e⁻ olarak meydana getirmiştir.

Tablo 6.16: N-Metilizatoik anhidrit teorik Mulliken yük değerleri

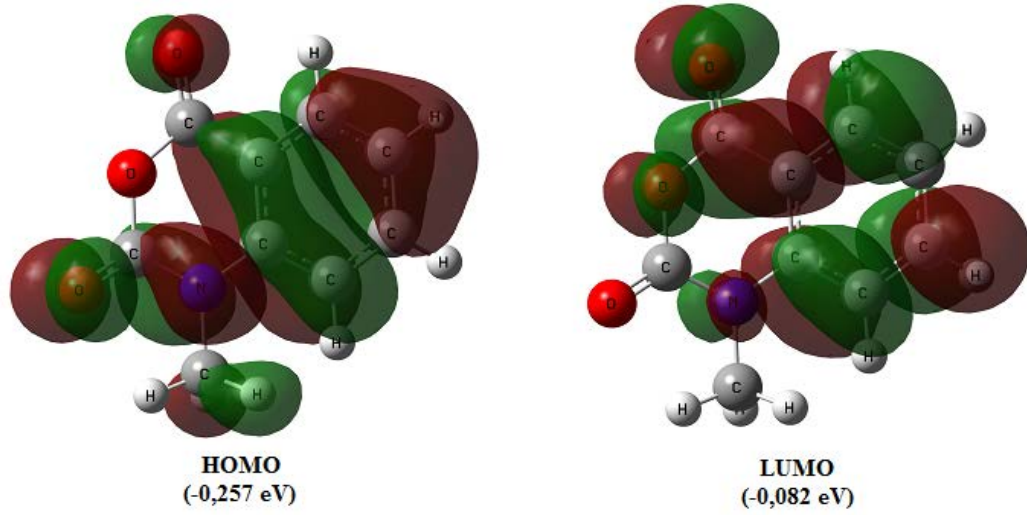
Atom	Hartree-Fock(HF)					DFT/B3LYP					DFT/M06				
	HF/6-31G(d)	HF/6-31+G(d,p)	HF/6-311+G(d,p)	HF/cc-pVDZ	HF/cc-pVTZ	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(d,p)	B3LYP/cc-pVDZ	B3LYP/cc-pVTZ	M06/6-31G(d)	M06/6-31+G(d,p)	M06/6-311+G(d,p)	M06/cc-pVDZ	M06/cc-pVTZ
N1	-0,841	-0,496	-0,397	-0,625	-0,091	-0,579	-0,296	-0,178	-0,317	-0,065	-0,593	-0,267	-0,133	-0,317	-0,132
C2	1,054	0,969	0,673	0,597	0,399	0,762	0,703	0,422	0,282	0,280	0,811	0,670	0,388	0,282	0,397
O3	-0,647	-0,621	-0,328	-0,381	-0,192	-0,473	-0,424	-0,183	-0,203	-0,154	-0,502	-0,432	-0,161	-0,203	-0,228
C4	0,873	0,660	0,241	0,551	0,386	0,584	0,530	-0,015	0,233	0,282	0,634	0,455	-0,123	0,233	0,416
C5	-0,242	0,861	1,544	-0,340	-0,095	0,019	1,021	1,438	-0,098	-0,062	-0,001	0,930	1,517	-0,098	-0,098
C6	-0,150	-0,284	-0,434	0,096	-0,093	-0,172	-0,430	-0,439	0,064	-0,087	-0,189	-0,302	-0,403	0,064	-0,121
C7	-0,232	-0,188	-0,188	-0,020	-0,196	-0,134	-0,031	-0,143	0,051	-0,123	-0,166	-0,072	-0,201	0,051	-0,138
C8	-0,164	-0,394	-0,447	0,032	-0,086	-0,125	-0,458	-0,465	0,056	-0,080	-0,153	-0,490	-0,613	0,056	-0,101
C9	-0,266	0,077	0,018	-0,072	-0,267	-0,186	-0,039	0,027	-0,011	-0,169	-0,198	0,096	0,131	-0,011	-0,265
C10	0,447	-0,598	-0,778	0,336	0,147	0,354	-0,526	-0,714	0,187	0,131	0,357	-0,667	-0,842	0,187	0,202
O11	-0,567	-0,562	-0,402	-0,351	-0,390	-0,468	-0,461	-0,306	-0,227	-0,300	-0,491	-0,453	-0,287	-0,227	-0,337
O12	-0,523	-0,509	-0,345	-0,299	-0,356	-0,438	-0,432	-0,249	-0,179	-0,266	-0,465	-0,416	-0,213	-0,179	-0,310
C13	-0,316	0,161	-0,265	0,115	-0,234	-0,340	-0,266	-0,290	0,074	-0,223	-0,399	-0,259	-0,340	0,074	-0,288

6.4.8. N-Metilizatoik Anhidrit Bileşiği İçin HOMO-LUMO Hesaplamaları

Bileşiğin HOMO-LUMO enerjileri hesaplanırken B3LYP/6-31+G(d,p) metodu kullanıldı ve orbital görüntüleri elde edildi. Bu çalışmaların yanında, HOMO enerjileri (E_{HOMO}) ve LUMO enerjileri (E_{LUMO}) kullanılarak kimyasal sertlik (η) hesaplandı. Koopmann teoremi ile iyonizasyon potansiyeli (μ) elde edilmiştir [35,36].

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (6.3)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (6.4)$$



Şekil 6.40: *N*-Metilzatoik anhidrit HOMO-LUMO enerji görüntüleri

Tablo 6.17: *N*-Metilzatoik anhidrit, HOMO, LUMO, iyonizasyon potansiyeli ve kimyasal sertlik değerleri

Temel Set	HF			DFT/B3LYP			M06		
	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVTZ	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVTZ	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	cc-pVTZ
E_{HOMO}	-0,315	-0,342	-0,339	-0,257	-0,259	-0,255	-0,269	-0,271	-0,264
E_{LUMO}	0,055	0,049	0,065	-0,082	-0,082	-0,078	-0,075	-0,076	-0,067
Kimyasal Sertlik (η)	0,185	0,196	0,202	0,088	0,089	0,089	0,097	0,097	0,099
İyonlaşma Potansiyeli (μ)	-0,130	-0,146	-0,137	-0,170	-0,171	-0,166	-0,172	-0,173	-0,166

7. KAYNAKLAR

[1] Kappe, T. and Stadlbauer W., "Isatoic anhydrides and their uses in heterocyclic synthesis", *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol 28, (1981).

[2] Ramos-Morales, F. R., Durand-Niconoff, S., Correa-Basurto, J., Francisco J. Melendez-Bustamante, F. J. and Cruz-Sanchez, J. S., "Theoretical Study of Reactivity Based on the Hard-Soft/Acid-base (HSAB) in isatoic anhydride and some derivatives", *J. Mex. Chem.Soc.*, 52, 4, (2008).

[3] Riahi, S., Ganjali, M. R., Moghaddam, A. B., Norouzi, P. and Davarani, S. S. H., "Structural study of 2-(1-oxo-1 *H*-inden-3-yl)-2*H*-indene-1,3-dione by DFT calculations, NMR and IR spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 94-98, (2008).

[4] Azizoglu, A., Özer, Z. and Kılıç, T., "An experimental and theoretical study on siderol isolated from sideritis species", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 76, 95-114, (2011).

[5] Parimala, K. and Balachandran, V., "Structural study, NCA, FT-IR, FT-Raman spectral investigations, NBO analysis and thermodynamic properties of 2,4-difluoroacetophenone by HF and DFT calculations", *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 110, 269-84, (2013).

[6] Kumru, M., Küçük, V. and Akyürek, P., “Vibrational spectra of quinoline-4-carbaldehyde: combined experimental and theoretical studies”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 72-79, (2013).

[7] Günay, L., Pir, H. ve Atalay, Y., “L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, *Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Sakaya, SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, (2011).

[8] Şen, I., Yıldız, C. B., Kara, H. and Azizoğlu, A., “Structure of the 1:1 complex of anthranilic acid with p-toluenesulfonic acid investigated by X-ray, FTIR, and computational methods”, *Phosphorus Sulfur and Silicon and The Related Element*, 188, 1621-1633, (2013).

[9] Şen, I., Yıldız, C. B. and Azizoğlu, A., “Nontemplate synthesis, characterization and theoretical study of tetraazamacrocycles”, *Seria Chimie. Volume 23*, 1, 121–127, (2013).

[10] Suvitha, A., Periandy, S., Govindarajan, M., and Boomadevi, S., “Vibrational frequency analysis, FT-IR, FT-Raman, ab initio, HF and DFT studies, NBO, HOMO-LUMO and electronic structure calculations on pycolinaldehyde oxime”, *pectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 216-224, (2014).

[11] Muthu, S. and Prasath, M., “Quantum chemical studies, vibrational analysis, molecular structure, first order hyper polarizability, NBO and HOMO-LUMO analysis of 3-Hydroxybenzaldehyde and its cation”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 789-799, (2013).

[12] Balachandran, V., Janaki, A. and Nataraj, A., “Theoretical investigation on molecular structure, vibrational spectra, HOMO, LUMO, NBO, analysis and hyperpolarizability calculations of thiophene-2-carbohydrazide”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 321-330, (2014).

[13] Karabacak, M., Bilgili, S., Mavis, T., Eskici, M. and Atac, A., “Molecular structure, spectroscopic characterization (FT-IR, FT-Raman, UV and NMR), HOMO and LUMO analysis of 3-ethynylthiophene with DFT quantum chemical calculations”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 709-718, (2013).

[14] Çelik, M.S. (2007). Gerilimli halkalı allenlerin titreşim frekanslarının hesapsal yöntemler ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

[15] Parlak, C. (2009). 1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bantlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait hoffman tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi. Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı*, Eskişehir.

[16] Banwell, C.N. (1983). *Fundamentals of molecular spectroscopy*. London: McGraw Hill.

[17] Skoog, D.A., Holler F.J. and Nieman T.A. (1998). *Enstrümental analiz in ilkeleri*. (Çev. Kılıç E., Köseoğlu H., Yılmaz H.), Bilim Yayıncılık, İstanbul.

[18] Gans, P. (1971). *Vibrating molecules*. London: Chapman and Hall.

- [19] Balcı, M. (2004). *NMR Spektroskopisi*. 25-29, 93, Ankara: ODTU Basım.
- [20] Uyar, T. (1992). *Organik Kimya*. 405, Ankara: Gunes Basım.
- [21] Foresman, J.B. and Frisch, A. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Second edition, Pittsburgh: Gaussian, Inc.
- [22] (2003). *Gaussian 03 User's Reference*. Pittsburgh: Gaussian, Inc.
- [23] Dorsett, H.E. and White, A., "Overview of molecular modelling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials", DSTO technical report, Australia, (2000).
- [24] Özdemir, M. (2007). Benzenüsulfonikası Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Ankara.
- [25] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/schroeq.html>, (01.02.2014).
- [26] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R. and Pople, J. A. (1986). *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley Interscience.
- [27] Brasden, B. H., and Joachain, C. J., *Atom ve Molekül Fiziği*. (Çev: Köksal, F., Gümüş, H.), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 687 p, (1999).

- [28] Şahin, Y. and Gocayev, N. (2008). *Molekülün Yapısı ve Özellikleri*. 1. Ed., pp. 68-118, Ankara: Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti.
- [29] Gill, P.M.W. (1993). *DFT, HF and self consistent field*. Enc.of Comp. Chemistry, 57-61, New York: John Wiley and Sons Inc.
- [30] Becke, A. D., “Density functional thermochemistry III. the role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.*, 98: 5648, (1993).
- [31] Arıcı K. (1999). Teorik ve deneysel titreşim spektroskopisi yardımıyla bazı molekül ve bileşiklerin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı*, Doktora Tezi, Ankara.
- [32] MarcotrigianoOledi, G. and Pallacani, G. C., “Infrared spectra (4000-60 cm⁻¹) of the antimony(III) and bismut(III) trihalide complexes with piperidine”, *J. Molecular Structure*, 30: 85-93, (1999).
- [33] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, V. 71, s. 1954, (1999).
- [34] Cramar, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry*. Second Edition, s. 315, England: John Wiley&Sons, Ltd.
- [35] Sıgfridsson, E. and Ryde, U., *J. Comput. Chem.*, V. 19, s. 377-395, (1998).

[36] Lowe, J. P. and Peterson, K. A.(2005). *Quantum Chemistry*. Third Edition, s. 335, London: Elsevier Academic Press.

[37] Kashino, S., Nakashima, S. and Haisa, M., “The Crystal and Molecular Structures of 2H-3,1-Benzoxazine-2,4(1H)-dione(ISA)” *Acta Cryst.*, B34, 2191-2195, (1978).

[38] Deligeorgiev, T., Vasilev, A., Vaquero, J. J. and Alvarez-Builla, J., “A green synthesis of isatoic anhydrides from isatins with urea-hydrogen peroxide complex and ultrasound”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 497-501, (2007).

[39] Defiel, N. P., Cherney, E., Hunt, D. A. and Chan, B. C., “1-Methyl-4H-3,1-benzoxazine-2,4(1H)dione”, *Acta Cryst.* E66, o665, (2010).

[40] Nelson, A.C., Kalinowski, E. S., Czerniecki, N. J. and Jacobson, T. L., Grundt, P.,”Is the 2,3-carbon bond of indole really inert to oxidative cleavage by oxone?-synthesis of isatoic anhydrides from indoles”, *The Royal of Chemistry*, (2013).

[41] <http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de/>, (02.01.2014).