ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

N-TRANS-SİNNAMİLİDEN-M-TOLUİDİN SCHİFF BAZI MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DFT VE HF METOTLARI İLE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Önder KÜÇÜKTERZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2020

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Önder KÜÇÜKTERZİ tarafından hazırlanan "**N-Trans-Sinnamiliden-m-Toluidin Schiff Bazı Molekülünün Yapısının ve Spektroskopik Özelliklerinin Dft ve Hf Metotları ile Teorik Olarak İncelenmesi**" adlı tez çalışması **17/01/2020** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **ANORGANİK KİMYA** Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Nilgün ATAÜNAL ANCIN

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Nilgün ATAÜNAL ANCIN
Ankara Üniversitesi / Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. S. Gül ÖZTAŞ
Ankara Üniversitesi / Analitik Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Nilgün SEÇKEN
Hacettepe Üniversitesi / Kimya Eğitimi Anabilim Dalı

Üye : Unvanı, Adı ve Soyadı
Üniversite / Anabilim Dalı

Üye : Unvanı, Adı ve Soyadı
Üniversite / Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğruluğunu ve eksiksiz olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

17.01.2020



Önder KÜÇÜKTERZİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-TRANS-SİNNAMİLİDEN-M-TOLUİDİN SCHİFF BAZI MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DFT VE HF METOTLARI İLE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Önder KÜÇÜKTERZİ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nilgün ATAÜNAL ANCIN

Bu yüksek lisans tezi, daha önce sentezlenen N-trans-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülünün yapısal ve kimyasal özelliklerinin teorik yöntemlerle belirlenmesi üzerine kurulmuştur. Söz konusu molekülün yapısı, X-ışınları kristallografisi, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR ve UV-vis spektroskopisi yöntemleriyle ve elde edilen sonuçların karşılaştırılması yoluyla aydınlatılmıştır. Molekülün geometrik parametrelerinin (bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açılar), spektroskopik ve termodinamik özelliklerinin (HOMO LUMO orbitallerinin enerjileri, dipol momenti, elektronegativite, toplam enerji) ve Mulliken atomik yüklerinin teorik olarak saptanması amacıyla Gaussian09W programı kullanılmıştır. Ayrıca konformasyon analizi ve ayrıntılı NBO analizi gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalar için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT B3LYP), Hartree Fock (HF) yöntemleri ve 6-311++g(d,p), cc-pVTZ temel setleri kullanılmıştır. Bu yöntemler belirlenirken, molekülümüz için en uygun teorik seviyelerin neler olabileceğine ilişkin benzer çalışmaların tarandığı kapsamlı bir literatür araştırması gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte kullanılan mevcut yöntemler, benzer moleküllerin deneysel verilerle uyuşan kuantum mekaniksel hesaplamaları göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Daha sonraki aşamada, teorik yöntemlerle elde edilen geometrik ve spektroskopik parametreler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Kullanılan teorik yöntemlerle elde edilen verilerin deneysel verilerle uyumlu olduğu saptanmıştır.

Ocak 2020, 95 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, N-trans-sinnamiliden-m-toluidin, yapı analizi, DFT, HF metodları, hesaplamalı kimya, kuantum kimyası, NBO analizi, FMO analizi.

ABSTRACT

Master Thesis

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF N-*TRANS*-CINNAMYLIDENE-M-TOLUIDINE SCHIFF BASE MOLECULE WITH DFT AND HF METHODS

Önder Küçükterzi

Ankara University
Institute of Science
Chemistry Department

Thesis Advisor: Prof. Dr. Nilgün ATAÜNAL ANCIN

This master thesis has been built on determining by theoretical methods, the structural and chemical properties of N-trans-cinnamylidine-m-toluidine Schiff base molecule, which has been synthesised before and it's structure enlightened by X-ray crystallography, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-vis spectroscopical methods, and comparing the obtained results. Gaussian 09W computational chemistry program has been used to theoretically determine the geometrical parameters (such as bond lenghts, bonding angles, dihedral angles), spectroscopic and thermodynamic specifications (HOMO LUMO orbital energies, dipole moment, electronegativity, total energy) and Mulliken atomic charges. Also conformation analysis and detailed NBO analysis have been performed. Density Functional Theory (DFT B3LYP) and Hartree Fock (HF) methods, together with 6-311++g(d,p) and cc-pVTZ basis sets were used for theoretical calculations. While determining these methods, a thorough literature research about similar works on what would be the most suitable theoretical levels for our molecule has been carried out. In this process, current methods have been chosen considering quantum mechanical calculations belonging to similar molecules which are compatible with the experimental data. In the later stage, geometrical and spectroscopical parameters which were obtained by theoretical methods have been compared with experimental datas. The values obtained by the theoretical methods were found to be highly compatible with the experimental values.

January 2020, 95 pages

Keywords: Schiff bases, N-trans-sinnamiliden-m-toluidin, structure analysis, DFT HF methods, Computational chemistry, Quantum chemistry, NBO analysis, FMO analysis.

TEŞEKKÜR

Çalışma konumun ortaya çıkmasında ve özgür bir akademik ortamda yürütülmesinde değerli katkıları olan, yardımlarını ve anlayışını çalışmamın hiçbir aşamasında eksik etmeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Nilgün ATAÜNAL ANCIN'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı) ve saygıdeğer hocam Prof. Dr. Selma Gül ÖZTAŞ'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Maddi manevi desteklerini eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Hesaplama gücü yüksek bilgisayar sistemlerini ücretsiz olarak biz araştırmacılara sunan TÜBİTAK kapsamında faaliyet gösteren ULAKBİM'e (Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi), Truba altyapısını kullanmamı sağladığı için teşekkür ederim.

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (BAP), sağladığı finansal imkanlardan dolayı teşekkür ederim.

Önder KÜÇÜKTERZİ

Ankara 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **x**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ **3**
2.1 Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgiler **3**
2.2 Kaynak Özetleri **6**
2.3 Hesaplamalı Kimya ile İlgili Teorik Bilgiler **16**
2.3.1 Moleküler mekanik yaklaşım 17
2.3.2 Kuantum mekaniksel yaklaşımlar 19
2.3.3 Born-Oppenheimer yaklaşımı 22
2.3.4 Moleküler orbital yöntemi ve atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) 25
2.3.5 Ab-inito yöntemler ve Hartree-Fock metodu 27
2.3.6 Yarı-deneysel (semi empirical) yöntemler 30
2.3.7 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) 31
2.3.8 Temel kümeler 33
3. MATERYAL VE YÖNTEM **42**
3.1 Materyal **42**
3.2 Yöntem **43**
4. DENEYSEL VE TEORİK ARAŞTIRMA BULGULARI **44**
4.1 Molekülün Sentezi ve X-ışınları Tek Kristal Verileri **44**
4.2 Teorik Hesaplamalar ve Sonuçların Deneysel Verilerle Karşılaştırılması **47**
4.2.1 Konformasyon analizi ve kuantum kimyasal hesaplama detayları 47
4.2.2 Deneysel ve teorik geometrik parametrelerin karşılaştırılması 50
4.2.3 Infrared (FT-IR) spektrumları 54
4.2.4 ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları 59

4.2.5 Ultraviyole (UV-vis) spektrumları ve HOMO-LUMO analizi..... 64
4.2.6 HOMO LUMO enerjilerine bağlı kimyasal global özellikler 67
4.3 Mulliken Yük Analizi..... **70**
4.4 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzey Analizi..... **74**
4.5 Doğal Bağ Orbitali (NBO) Analizi..... **75**
5. KARŞILAŞTIRMALI SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... **80**
KAYNAKLAR **83**
ÖZGEÇMİŞ..... **95**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

E	Enerji
e	Elektron yükü
i	Sanal sayı
k	Bağ sabiti
p	Momentum
r	Atomik yarıçap
T	Kinetik enerji
q	Elektrik yükü
V	Potansiyel enerji
Z	Çekirdek yükü
A°	Angström
$\hbar$	İndirgenmiş Planc sabiti
λ	Dalga boyu
ω	Açısal frekans
$\hat{H}$	Hamilton operatörü
ψ	Dalga fonksiyonu
ϕ	Atomik orbital fonksiyonu
δ	Kimyasal kayma
ρ	Elektron yoğunluğu
∇	Laplace operatörü
μ	Dipol moment

Kısaltmalar

-C=N	İmin
AM1	Austin model 1
B3LYP	Becke'nin, Lee-Young ve Parr ile 3 parametreli hibrit fonksiyonu
$C_{16}H_{15}N$	N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin
CI	Konfigürasyon etkileşimi
CC	Birleşik küme
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
HF	Hartree-Fock
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IR	Kızıl ötesi
LCAO	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LUMO	En düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbital
MM	Moleküler mekanik
MP	Moller-Plesset
NBO	Doğal bağ orbitali
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PM6	6 numaralı parametrik model
SCF	Kendi içinde uyumlu alan
TD-DFT	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi
UV	Mor ötesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin ($C_{16}H_{15}N$) molekülünün tek boyutta gösterimi 2

Şekil 2.1 İki basamakta gerçekleşen sentez reaksiyonu şeması 3

Şekil 2.2 Singlet haldeki Restricted Hartree-Fock, doublet haldeki Restricted Open-shell Hartree–Fock ve doublet haldeki Unrestricted Hartree-Fock moleküler orbitallerinin ve elektron yerleşimlerinin gösterimi 29

Şekil 2.3 Slater tipi orbital (STO) ve Gaussian tipi orbital (GTO) fonksiyonlarının farkları 35

Şekil 2.4 Üç adet GTO'nun lineer kombinasyonuyla tek bir STO fonksiyonunun elde edilmesi 36

Şekil 4.1 $C_{16}H_{15}N$ molekülünün ORTEP-II[11] kristalografik çıktı görüntüsü 46

Şekil 4.2 N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülünün kararlı konformer yapısı ve atomların işaretlemelenmesi 48

Şekil 4.3 Konformasyon analizi sonucunda ortaya çıkan en düşük enerjili konformer (III) 49

Şekil 4.4 Deneysel ve teorik FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması 55

Şekil 4.5 Deneysel ve teorik ^{1}H-NMR spektrumlarının karşılaştırılması 60

Şekil 4.6 Deneysel ve teorik ^{13}C-NMR spektrumlarının karşılaştırılması 62

Şekil 4.7 Deneysel ve teorik UV-vis ölçüm spektrumlarının karşılaştırılması 64

Şekil 4.8 Moleküle ait B3LYP/cc-pVTZ seviyesiyle hesaplanan HOMO LUMO orbital görselleri ve DOS spektrumu. 67

Şekil 4.9 Atomların sahip olduğu Mulliken yüklerinin dağılım grafiği 71

Şekil 4.10 Moleküle ait B3LYP fonksiyoneli ve cc-pVTZ temel setiyle hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Veriler, yapı düzeltmeleri, kristal verileri ve yoğunluk özetine dair teknik bilgiler 44

Çizelge 4.2 Molekülün en kararlı hallerine ait hesaplanan toplam enerji değerleri (1 a.u = 630 kcal/mol) 50

Çizelge 4.3 DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p), cc-pVTZ temel setleriyle hesaplanan, optimize edilmiş moleküle ait yapısal parametreler 51

Çizelge 4.4 Moleküle ait deneysel ve teorik IR titreşim modları ve frekans değerleri (cm^{-1}) 56

Çizelge 4.5 Moleküle ait deneysel ve teorik ^{1}H-NMR, ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm) 63

Çizelge 4.6 Deneysel ve teorik UV-vis spektroskopisi ölçüm sonuçları 65

Çizelge 4.7 DFT yöntemiyle *6-311++g(d,p)* ve *cc-pVTZ* temel kümeleri kullanılarak hesaplanan, moleküle ait global kimyasal özellikler ve enerjileri (eV) 70

Çizelge 4.8 Moleküldeki atomlara ait Mulliken yükleri ve Fukui fonksiyonları 72

Çizelge 4.9 6-311++g(d,p) ve cc-pVTZ temel kümelerine ait NBO analizi ve moleküler orbitale katkı sunan atom orbitallerinin yüzdesel dağılımı 77

Çizelge 4.10 DFT / B3LYP cc-pVTZ hesaplama seviyeside, NBO temelindeki Fock matrisin, ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analiz sonuçları 78

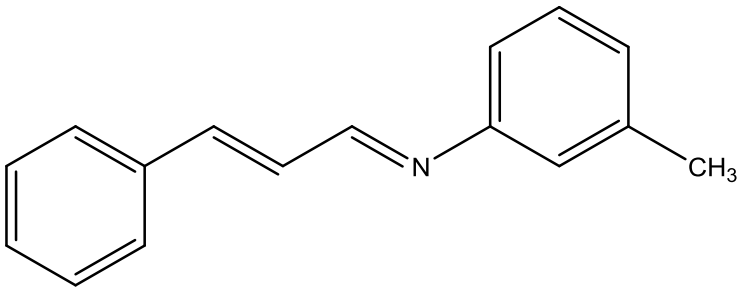
1. GİRİŞ

Schiff bazları literatürde ilk kez 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Literatürde günümüze kadar sentezlenen pek çok Schiff bazı türevinin tıp, farmakoloji gibi çeşitli alanlarda kullanım özelliklerine sahip oldukları tespit edilmiştir.

Schiff bazları, yapılarında -C=N- (azometin veya imin) grubu içeren ve genellikle primer aminlerin, aldehit veya ketonların karbonil grupları ile asidik ortamda verdikleri tepkime sonucunda elde edilen kondenzasyon bileşikleridir. Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle metal atom veya iyonlarla (akseptör) verdikleri Lewis asit–baz tepkimelerinde donör özellik gösterirler.

Literatürde Schiff bazları ve bunların çeşitli metal komplekslerinin, antimikrobiyal, antifungal, antiviral ve antitümör aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin, etkili korozyon inhibitörü, polimerleşme tepkimelerinde stabilizatör, termokromik ve fotokromik özellikler gösterdikleri de tespit edilmiştir. Schiff bazlarının gösterdikleri bu özellikler yapılarına ve içerdikleri fonksiyonel gruplara bağlıdır. Organik bileşiklerin yapısal özellikleri FT-IR, UV-vis, ^{1}H- ve ^{13}C-NMR, X-ışınları kırınımı yöntemi gibi spektroskopik yöntemlerle deneysel olarak açıklanırken, günümüzde bu spektrumlar teorik metotlarla bilgisayar programı yardımıyla da elde edilebilmektedir. Hesaplamalı kimya, pek çok alanda olduğu gibi Schiff bazlarının da yapılarının ve spektrumlarının öngörülmesinde kullanılmaktadır. Bu amaçla, Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (DFT), çok tanecikli sistemlerin elektronik yapılarının incelenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemler sayesinde bileşiklerin geometrik parametreleri, HOMO - LUMO (En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali – En Düşük Enerjili Bağ Yapmayan Boş Molekül Orbitali) orbital enerji düzeyleri, iyonlaşma enerjileri, mutlak sertlik, dipol moment gibi kimyasal parametreleri hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada daha önce sentezlenmiş ve kristal yapısı X-ışınları kırınım yöntemiyle aydınlatılan N-trans-sinnamiliden–m-toluidin Schiff bazının geometrik parametreleri, kuantum kimyasal hesaplama yöntemiyle DFT, HF (Hartree-Fock) ve B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) metotları ve 6-311++g(d,p), cc-pVTZ temel setleri kullanılarak hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılarak hangi metodun daha uygun sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



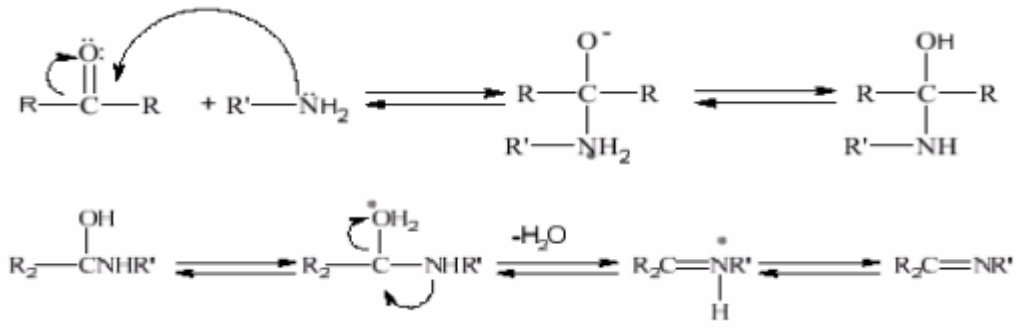
Şekil 1.1 N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin ($C_{16}H_{15}N$) molekülünün tek boyutta gösterimi

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgiler

Schiff bazları iyi bir azot sağlayıcı ligand (C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar, özellikle koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda metal katyonuna bir ya da daha çok elektron çifti verirler ve koordinasyon bileşiklerinin sentezinde metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vererek kompleks bileşikler oluştururlar.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondenzasyon (iki veya daha fazla büyük organik molekülün birleşmesi ve daha küçük anorganik moleküllerin ayrılması) tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur:



Şekil 2.1 İki basamakta gerçekleşen sentez reaksiyonu şeması (1. basamak katılma; 2. basamak ayrılma kısmıdır.)

Metal atomlarıyla, yapısındaki eşleşmemiş elektron çiftleri aracılığıyla koordinasyon bileşikleri oluşturabilen Schiff bazları, literatürde ayrıntılı olarak incelenmektedir. Schiff bazlarının yapılarına ve içerdikleri fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişen özelliklerinin araştırıldığı bu literatür araştırmalarından bazıları sunulmaktadır:

Alkil alkanoatlardan elde edilen Schiff bazı moleküllerinin antibakteriyel özellikleri, Goszczynska ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Ciprofloxacin standart maddesine göre, gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler üzerinde etkili olduğu bulunmuştur (Goszczynska vd. 2015).

Anacona ve arkadaşlarına ait araştırmada, sefalotin ve sülfadiazinden elde edilen Schiff bazı molekülü ve kompleks molekülleri incelenmiştir. Sefalotin içerikli koordinasyon bileşiğinin, standart maddeden daha yüksek antibakteriyel etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir (Anacona vd. 2015).

Jin ve arkadaşları tarafından sentezlenen 1,2,4-triazol içerikli Schiff bazı moleküllerinin, patojenik mantarlar (9 adet) üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen moleküllerden bazılarının, triadimefon standart maddesinden daha yüksek antifungal etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır (Jin vd. 2018).

Farklı mantar türlerine karşı, Schiff bazı ligandları ve kompleks moleküllerinin (Zn II) antifungal etkileri araştırılmıştır. Nistatin standart maddesi referans alınarak yapılan çalışmada, sentezlenen moleküllerin antifungal etki gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, moleküllerdeki hetero-atomlara ve azometin gruplarına bağlı antifungal etkiler de tartışılmıştır (Joseyphus ve Nair, 2008).

Antiviral etkilerin Da Silva ve arkadaşları tarafından incelendiği çalışmada, 1-amino-3-hidroksiguanidin tosilat ve türevlerini içeren Schiff bazları kullanılmıştır. Moleküllerin çok düşük konsantrasyonlarının (3.2µM) mouse hepatitis virüsünün gelişimini %50 oranında engellendiği anlaşılmıştır (Da Silva vd. 2011).

Jarrahpour ve arkadaşları tarafından sentezlenen 12 farklı Schiff bazı molekülünün, DNA ve RNA virüslerine karşı etkileri araştırılmıştır. HEL, HeLa ve Vero tipindeki virüslerin gelişimini durdurucu minimum konsantrasyon değerleri tespit edilmiştir (Jarrahpour vd. 2007).

Schiff bazı ligand moleküllerinin çeşitli lantanitlerle (praseodim, erbiyum ve itterbiyum) koordinasyon bileşikleri elde edilmiş ve bu moleküllerin kanserli hücre kültürleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bileşiklerin, 24 saatlik test süresi boyunca özellikle göğüs ve rahim kanserine neden olan MCF7 ve HeLa tipindeki hücrelerin DNA yapılarını bozduğu tespit edilmiştir (Andiappan vd. 2018).

Bir diğer antitümör araştırmasında, üç farklı Schiff bazı ligand molekülünün Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) metalleriyle koordinasyon bileşikleri oluşturulmuştur. Bileşiklerin, kolon kanseri hücre (HT-29) gelişimini yavaşlatıcı etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır (Emam vd. 2017).

Gupta ve Sutar tarafından, Schiff bazı ligand moleküllerinin yapısından ve sahip oldukları metal iyonlarından kaynaklanan katalitik etkileri araştırılmıştır. 22 ayrı reaksiyon türünde yapılan çalışmada bu bileşiklerin, tepkime sonunda daha fazla ürün elde etmek için kullanılabileceği anlaşılmıştır (Gupta ve Sutar 2008).

Desai ve arkadaşları tarafından, Schiff bazlarının korozyon inhibitör etkilerinin incelendiği çalışmada yedi farklı Schiff bazı molekülü incelenmiştir. Schiff bazı moleküllerinin, standart moleküllere (anilin, etilendiamin, amin aldehid gibi) oranla yüksek derecede korozyon engelleyici özelliğe sahip oldukları bu çalışma sonucunda tespit edilmiştir (Desai vd. 1986).

Şafak ve arkadaşları tarafından, Schiff bazı ligand moleküllerinin alüminyum yüzeylerdeki korozyon engelleyici özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin anti-korozyon etkileri, elektrokimyasal ölçüm yöntemleriyle araştırılmıştır. Ayrıca, teorik çalışmalarla elde edilen HOMO-LUMO enerjilerine bağlı korozyon inhibasyonu etkisi deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Şafak vd. 2012).

1,3,4-tiyadiazol halka sistemi içeren 5 farklı Schiff bazı molekülü, Shaalan ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve PVC molekülleri üzerindeki polimer stabilizatör etkileri incelenmiştir. Bileşiklerin hem radikalleri bağlama hem de proton transferini

kolaylaştıcı özelliğinden dolayı, PVC filmlerinin yapısını daha uzun süre koruduğu tespit edilmiştir (Shaalan vd. 2018).

Sinnamaldehid ve salisilaldehid içeren iki farklı Schiff bazı molekülü Arroudj ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Moleküllerin non-lineer optik özellikleri, ince film tabakalarına gönderilen lazer ışını atımlarıyla incelenmiştir. $\chi^{(3)}_{THG}$ değerleri sırayla $1.9x10^{-22}$ ve $2.2x10^{-20}$ m^2/V^2 bulunmuş ve silika tabakası olan standart maddeden ($2x10^{-22}$ m^2/V^2) daha hassas non-lineer optik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir (Arroudj vd. 2016).

Zhu ve arkadaşlarına ait çalışmada, üç farklı Schiff bazı ligand molekülü sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen ikinci ligandın, her iki özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. FT-IR, Uv-vis, MS, DSC (diferansiyel kalorimetrik tarama) ve TG (termogravimetrik) analizler yapılarak bu farklılıkların, fenil halkasına bağlı sübstitüent etkisinden kaynaklandığı ortaya çıkarılmıştır (Zhu vd. 2019).

2.2 Kaynak Özetleri

Literatürde, sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış, ligand olarak kullanılan çok sayıda Schiff bazı molekülü ve türevleri bulunmaktadır. Schiff bazları kimyasal ve medikal özelliklerinden dolayı, teorik incelemeleri son yıllarda yoğun olarak gerçekleştirilen molekül grupları olmuştur. Sentezlenerek, deneysel ve teorik yöntemlerle yapıları aydınlatılan Schiff bazı ligand moleküllerine ait bu çalışmalardan bazıları özet olarak sunulmaktadır:

Difenilmetan içerikli semikarbazid türevleri içeren moleküllerin sentezinin yapıldığı araştırmada, moleküllerin yapıları X-ışınları tek kristal difraksiyon metoduyla aydınlatılmıştır. Deneysel olarak FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR ve elementel analizleriyle karakterize edilen moleküllere ait teorik çalışmalar, DFT B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Tüm sonuçların ayrıntılı olarak karşılaştırıldığı çalışmada, özellikle gruplara ait frekans analizinde kullanılan düzeltme (scale)

faktörlerinin iki farklı yöntemle (tek parametreli ve kuantum mekaniksel) kıyaslamalarının yapılmış olması dikkat çekmektedir (Pitucha vd. 2009).

Bu çalışmada 2,4-dihidroksi-N'-(4-metoksibenziliden)benzohidrazid bileşiği sentezlenmiş ve molekül yapısının konformasyon izomerleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile tespit edilmiştir. Bileşiğin deneysel ve teorik olarak elde edilen FT-IR ve Raman titreşim frekansları karşılaştırılmış ve sonuçların birbirini desteklediği gözlenmiştir. Ayrıca molekülde doğal bağ orbitalleri (NBO) metodu ile orbitaller arası elektron transfer bölgeleri belirlenerek, moleküldeki hiperkonjugatif etkileşimler tespit edilmiştir. Bileşiğin, X-ışınları difraksiyon yöntemi ile elde edilen geometrik parametre sonuçlarının B3LYP/6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanan sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Suresh vd. 2013)**.**

Diğer bir araştırmada, Schiff bazı hidrazon türevi olan (E)-N'-(4-hydroksi-3-metoksibenziliden)benzohidrazid ve (E)-N'-(4-metoksibenziliden)benzohidrazid molekülleri sentezlenmiş ve X-ışınları tek kristal difraksiyon metoduyla yapıları aydınlatılmıştır. FT-IR, ^{1}H NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analizleri yapılan bu çalışmada, kristal yapıda -NH- ve -OH gruplarının proton donörü olduğu anlaşılmıştır. >C=O ile –N= gruplarının ise proton akseptörü olarak davranıp, moleküller arası hidrojen bağı oluşturdukları tespit edilmiştir. Aynı etkileşim teorik olarak 3D Hirshfeld yüzey analizi metodu ile de desteklenmiştir. Molekülün optimize geometrisi, titreşim frekansları, Mulliken yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP), sınır molekül orbital enerjileri (HOMO-LUMO), yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar için B3LYP/6-311G hibrit fonksiyoneli ve temel seti kullanılmıştır. Titreşim frekansları gaz fazında hesaplanmış ve katı fazdaki deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Deneysel ve teorik sonuçların oldukça uyumlu olduğu anlaşılmıştır (Alam ve Lee 2015).

Saravanan ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmada, 1-(1-(3-metoksifenil) etiliden) tiyosemikarbazid (MPET) bileşiği sentezlenmiş ve yapısı X-ışınları kristallografisi başta olmak üzere, FT-IR ve Raman spektroskopik metotları ile aydınlatılmıştır. Molekülün en kararlı halinin anlaşılması için konformasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin

yapısı teorik olarak DFT/B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi ve temel seti kullanılarak incelenmiştir. Deneysel ve teorik sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Bileşiğin moleküler docking çalışması anti-kolesterol hedef proteinine karşı yapılmış ve etkileşimin olduğu tespit edilmiştir (Saravanan vd. 2015).

O-toluidine ve o-klorobenzaldehit bileşiklerinden sentezlenen E-N-(2-klorobenziliden)-2-metilanilin Schiff bazına ait bu çalışmada, molekülün yapı analizi için tek kristal X-ışınları difraksiyon ölçümü yapılmıştır. Elementel analiz, FT-IR ve NMR (^{1}H ve ^{13}C) spektroskopik yöntemleriyle de yapısal analiz desteklenmiştir. Spektroskopik ölçüm metotlarıyla alınan deneysel sonuçlar, DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel setiyle elde edilen teorik verilerle karşılaştırılmıştır. Schiff bazının 0.1M HCl asit içindeki çelik yüzey için korozyon inhibitör etkisi, elektrokimyasal metodlar kullanılarak incelenmiş ve etkisi belirlenmiştir. Ayrıca Schiff bazı molekülünün HOMO ve LUMO orbital enerjileri, dipol moment, sertlik ve mutlak elektronegatiflik değerleri DFT yöntemiyle hesaplanmış ve sonuçlar yorumlanmıştır. (Elemike vd. 2017).

Azot ve oksijen elektron verici grupları sayesinde çift dişli ligand olarak davranan ve 2-[(2-hidroksi-5-tiyofen-2-il-benziliden)-amino]-6-metil-benzoik asit türevi olan Schiff bazı molekülü, Emel Ermiş tarafından sentezlenmiştir. Bileşiğin yapı analizi için UV-vis, FT-IR, NMR (^{1}H ve ^{13}C) spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Çalışmadaki deneysel sonuçlar, DFT/B3LYP metodu ile ve 6-311+G(d,p) temel seti kullanarak yapılan hesaplamalardan elde edilen teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Elektrostatik potansiyel haritası (MEP) da çıkarılan liganda ait konformasyon analiziyle de en kararlı geometrik yapı bulunarak, kullanılan teorik hesaplama seviyesinin başarısı ayrıntılı olarak tartışılmıştır (Emel Ermiş 2018).

Bu araştırmada, yeni azo grupları içeren pirazol içerikli Schiff bazı olarak 4-((*E*)-fenildiazenil)-3-(4-nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin sentezlenmiştir. Bileşiğin FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopisi yöntemleri ile yapısı aydınlatılmıştır. Deneysel sonuçlar, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve B3LYP/cc-pVTZ temel seti kullanılarak yapılan teorik hesaplama sonuçlarıyla desteklenmiştir. Ayrıca HOMO-LUMO arası geçiş enerjileri, kimyasal sertlik, elektronegativite

değerleri hesaplanmış ve hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri analiz edilmiştir. Molekülün konformasyonunun, elektronik ve elektrokimyasal özelliklerini etkilediği tespit edilmiştir. (Özkınalı vd. 2018).

Hidrazin (N_2H_4) içerikli Schiff bazı (E)-4-amino-5-[N'-(2-nitro-benziliden)-hidrazino]-2,4-dihidro-[1,2,4]triazol-3-tion sentezlenerek yapısı FT-IR, Raman, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve UV-vis spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bileşiğin, yoğunluk fonksiyoneli teorisiyle (DFT) B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak teorik analizleri gerçekleştirilmiştir. Teorik titreşim frekansları hesaplanarak deneysel değerlerle karşılaştırılmış (R^2 = 0.9974) ve geçişler işaretlenmiştir. Deneysel ^{1}H ve ^{13}C-NMR verileri teorik kimyasal kayma değerleri ile karşılaştırılmıştır. Mulliken popülasyon analizi, Hirshfeld yüzey analizi, doğal popülasyon analizi (NPA) ve ayrıntılı NBO analizleri de yapılarak, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler incelenmiştir. Ayrıca, elektrostatik potansiyel haritası (MEP) da çıkarılan molekülün antifungal özelliği flukanazol standart maddesi temel alınarak 4 mantar türüne karşı araştırılmıştır. Moleküler docking yöntemiyle de desteklenen araştırmada triazol ve hidrazino gruplarının, antifungal özelliği belirleyici etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. (Joshi vd. 2018).

(E)-4-nitro-2-[(o-tolilimino)metil]fenol Schiff bazı molekülü, mitokondrinin yapısına katılabilme özelliğinden dolayı ayrıntılı olarak incelenmiş ve kristal formda sentezlenerek X-ışınları kristalografisiyle fenol-imin kararlı yapısı gösterilmiştir. UV-vis, FT-IR ve NMR spektrofotometrik cihazlarıyla karakterizasyonu yapılan molekül için Hirshfeld yüzey analizi yapılarak intermoleküler etkileşimlerin (H bağı gibi) anlaşılması sağlanmıştır. Moleküler modelleme yöntemleriyle elde edilen değerler, non-lineer optik (NLO) özelliklerin belirlenmesinde kullanılmıştır. Radikalik molekülleri uzaklaştırıcı etkiler, Troloks, Rutin ve bütil-hidroksi anisol gibi antioksidan standart maddeleriyle kıyaslanarak gerçekleştirilmiş ve B3LYP/6-31G++(d,p) teorik seviyesiyle elde edilen tüm teorik bilgiler, deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. (Gökce vd. 2019).

N,N-Dietil-4-[4'-(benzoksoazolil)-3'-hidroksifenil]-benzilidenimin ve N,N-Dietil-4-[4'-(benzoksoazolil)]-benzilidenimin Schiff bazı moleküllerinin sentezlendiği ve floresans emisyonlarının incelendiği çalışmada, moleküllere ait fotofiziksel davranışlar deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır. FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR, spektroskopisi yöntemleriyle yapıları aydınlatılan moleküllerin, UV-vis analiziyle elde edilen uyarılma enerjileri ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. BLYP saf fonksiyoneli, Aug-SV(P) temel setiyle birlikte konformasyon analizi ve geometrik optimizasyon aşamalarında kullanılmıştır. Sonraki aşamada, kararlı hal enerjilerinin hesaplanması için B3LYP hibrit fonksiyoneliyle birlikte 6-311G(2d,p) temel seti kullanılmıştır. Uyarılmış hal enerji hesaplaması ise TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(2d,p) temel setiyle yapılmış ve bulgular, deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İki farklı emisyon değerinin, molekülün çözücü içindeki konformasyon dengesinden kaynaklandığı ortaya çıkarılmıştır (Santos vd. 2011).

[SMX-N=N-C_6H_3-(*p*-OH)(*m*-CHO)] molekülünün (SMX = sülfametoksazol) $ArNH_2$ ile reaksiyonundan, yeni nesil antibiyotiklerin üretiminde kullanılabileceği belirtilen 6 farklı azo-sülfonamid Schiff bazı molekülü sentezlenmiştir. Tüm yapılara ait X-ışınları tek kristal difraksiyon ölçümü gerçekleştirilerek, sonuçları destekleyici elementel analiz, FT-IR, ^{1}H-NMR ve UV-vis spektroskopik ölçümleri yapılmıştır. DFT ve B3LYP fonksiyoneliyle, 6-31G (d) temel setinin kullanıldığı teorik hesaplamalarda moleküllerin geometrik optimizasyonları gerçekleştirilerek geometrik parametreler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Moleküllerin antimikrobiyal etkilerinin gram pozitif ve negatif bakterilerle, E. Coli bakterisine karşı incelendiği çalışmada, moleküler docking çalışması DFT yöntemi ile hesaplanan geometrilerden yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir. HOMO-LUMO sınır orbital analizi ve elektronik enerji geçişlerinin hesaplanmasıyla, moleküllerin yük transfer bölgeleri belirlenerek yapıların kararlılıkları açıklanmıştır (Sahu vd. 2018).

Azo-Schiff bazı olarak da bilinen sinnamiliden azin molekülleri üzerine yapılan çalışmalarda, N(1),N(2)-bis(sinnamiliden)azine molekülü ve türevleri farklı sübstitüentler kullanılarak sentezlenmiş ve tek kristal X-ışınları difraksiyon ölçümleri alınmıştır. Çift dişli ligand olarak davranan moleküllere ait FT-IR, UV-vis, NMR (^{1}H ve

^{13}C) spektrumları elde edilerek yapısal analiz desteklenmiştir. Hartree-Fock teorik hesaplama yöntemiyle kararlı konformerler belirlenmiş olup DFT yöntemi ve hibrit B3LYP fonksiyoneliyle 6-311G++(d,p) temel seti kullanılarak kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen geometrik parametreler, X-ışınları ölçüm sonuçları ile karşılaştırılarak her liganda ait HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkları gösterilmiştir. FT-IR spektroskopik yöntemiyle bulunan deneysel titreşim frekansları, hesaplanan değerlerle ayrıntılı olarak karşılaştırılarak, tüm spektroskopik ve teorik çalışmaların sonucunda en kararlı azin yapısının hangi konformasyonda olduğu gösterilmiştir (Manimekalai vd. 2012).

NH- formunda olan ve amino asit içeren Schiff bazı molekülü, 2019 yılındaki çalışmada sentezlenmiştir. Fenol-imin/keto-amin tautomerizmine sahip (2S,3R)-3-((ter-bütildimetilsilil)oksi)-2-(((E)-(2-hidroksinaftalen-1-il)metilen)amino)bütanamid molekülünün, DNA'ya da bağlanabilen aminoasit içerikli Schiff bazı moleküllerinin sentezine öncülük ettiği belirtilmiştir. Bu bakımdan biyolojik önemi oldukça fazla olan çalışmada X-ışınları tek kristal difraksiyon yöntemiyle yapı aydınlatılarak UV-vis, FT-IR, NMR (^{1}H ve ^{13}C) gibi spektroskopik ölçüm teknikleriyle sonuçlar desteklenmiştir. Liganda ait NH ve OH formundaki teorik çalışmalar, B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde farklı bilgisayar programlarıyla gerçekleştirilmiş ve ORCA programıyla da B3LYP/6-31+G(d,p) teorik seviyesinde ^{13}C-NMR çalışmaları yapılmıştır (Oketani vd. 2019).

Ghosh ve arkadaşlarına ait çalışmada, bitkilerde bulunan ve kemoterapi tedavisinde de kullanılan kumarin molekülüyle türevlendirilmiş Schiff bazı molekülünün sentezi gerçekleştirilmiştir. (E)-7-(((8-hidroksiquinolin-2-il)metilen)amino)-4-metil-2H-kromen-2-on (kısaca HMC) olarak isimlendirilen liganda ait çalışma birçok farklı çözücüde yapılarak, bu çözücü ortamlarındaki davranışları ele alınmıştır. Floresans ve fosforesans özellikleri araştırılmış olan molekülün FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve kütle spektroskopisi çalışmaları yapılarak, DFT/B3LYP seviyesinde ve 6-31++G(d,p) temel kümesiyle teorik araştırmaları gerçekleştirilmiştir. Molekül içi yük transferlerinin 8-hidroksiquinolin kısmından, kumarin bölgesine doğru olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada ayrıntılı HOMO-LUMO analizlerine ve enerji hesaplamalarına yer verilmiştir. Molekülün uyarılmış halinin enerji hesaplaması da TD-DFT yöntemi ve

B3LYP hibrit fonksiyoneliyle gerçekleştirilerek sonuçlar yorumlanmıştır (Ghosh vd. 2018).

Sinnamaldehid, salisilaldehid ve o-toluidin moleküllerinin kondenzasyonuyla, iki farklı Schiff bazı molekülü 2016 yılında yapılan çalışmada sentezlenmiştir. 2-((2-metil-4-(3-metil-4-(N-(2-hidroksifenilmetilen)amino)fenil)fenilimino)metil)fenol ve 2-metil-N-((E)-3-fenilalliliden)-4-(3-metil-4-amino((E)-3-fenilallilidene)fenil)benzenamin ligand moleküllerinin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve UV-vis spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Moleküllerin yapısal farklılıklarından kaynaklanan non-lineer optik özellikleri (NLO) ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Yük transferlerinin de incelendiği ve sınır orbitallere (HOMO-LUMO) ait analizin yapıldığı teorik araştırmalar, DFT B3LYP fonksiyoneli ve LanL2dz temel setiyle gerçekleştirilmiştir (Arroudj vd. 2016).

2-amino-4-klorobenzenetol kullanılarak klasik kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen ve 2-hidroksi grubu içeren üç farklı Schiff bazı sentezlenmiştir. Bileşiklerin elementel analizleri gerçekleştirilmiş ve yapıları deneysel FT-IR, UV-vis ve ^{1}H-NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Geometrik optimizasyonun yapıldığı ve parametrelerin elde edildiği tüm teorik çalışmalar, Hartree-Fock ve DFT yöntemleriyle 6-31++G temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ligandlara ait elektronik absorbsiyon spektrumları TD-DFT ve TD-HF yöntemleriyle elde edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hidrojen bağ oluşumları, atomlar arasındaki uzaklık ve açıların elde edildiği hesapsal verilere dayalı olarak yorumlanmıştır. Mulliken yük analizi yapılan moleküllerin, kimyasal reaksiyonlara yatkın olan elektrostatik etkileşim bölgeleri tespit edilmiştir. Ayrıca moleküler docking yöntemi kullanılarak enzimatik aktiviteleri, CA-II enzimi hedeflenerek ölçülmüştür (Kusmariya ve Mishra 2015).

4-metoksibenzohidrazid molekülünün, hidroksibenzaldahidler ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu, hidrazon içerikli 5 farklı Schiff bazı molekülü sentezlenmiştir. Bu çalışmada, ligandların X-ışınları tek kristal difraksiyon ölçümleri alınmıştır. FT-IR ve elektronik absorbsiyon spektrumları da alınan ligandların, detaylı teorik çalışmasında konformasyon analizi PM6 seviyesinde yapılmıştır. Geometrik optimizasyonları, DFT yöntemi, M06-2X fonksiyoneli ve 6–311G(d,p) temel setiyle tamamlanmıştır.

Geometrik veriler, X-ışınları difraksiyon ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Ayrıntılı HOMO-LUMO analizi gerçekleştirilmiş ve elektronik geçiş enerji değerleri, deneysel ölçümlerle karşılaştırılmıştır. Moleküllere ait çözücü etkisi, inter-moleküler ve intra-moleküler etkileşimler tartışılmış ve sonuçlar ayrıntılı olarak yorumlanmıştır (Ferraresi-Curotto vd. 2015).

N-(2,4-diklorobenziliden)-3-metilbenzenamin Schiff bazı molekülünün sentezlendiği ve yapısının X-ışınları tek kristal difraksiyon ölçümüyle aydınlatıldığı çalışmada, bileşiğin yapısı FT-IR, Raman, Uv-vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleriyle de karakterize edilmiştir. Teorik hesaplamaların ilk aşaması olan konformasyon analizinde DFT yöntemiyle B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d) temel seti kullanıştır. Bütün konformerlere ait daha ayrıntılı enerji hesaplamalarına ve diğer tüm analizlere 6-311++G(d,p) temel setiyle devam edilmiştir. Hesaplanan bütün geometrik parametrelerle birlikte, tüm teorik spektrum sonuçları deneysel verilerle ayrıntılı olarak karşılaştırılmıştır. Termogravimetrik analizin (TGA) de yapıldığı çalışmada, seçilen teorik seviyenin deneysel sonuçlarla uyumluluğu gösterilmektedir (Aytekin vd. 2016).

4-metoksi-N-(3-fenilalliliden)anilin Schiff bazı molekülünün sentezlendiği çalışmada molekülün yapısı, X-ışınları tek kristal difraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ayrıca FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleriyle de moleküler yapı karakterize edilmiştir. Konformasyon analizi için yarı-denel hesaplama yöntemi olan AM1 seviyesi tercih edilmiş ve diğer teorik hesaplamalar, Hartree-Fock ve DFT/B3LYP seviyelerinde, 6-31G(+) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Seçilen teorik yöntemlerin deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığı çalışmada, ayrıntılı HOMO-LUMO orbitalleri analizi yapılmıştır. Sınır orbital enerjilerine bağlı olarak iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, elektrofilisite indeksi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık, kimyasal potansiyel gibi önemli parametreler hesaplanmıştır (Efil ve Bekdemir, 2014).

(E)-2-(benzo[d][1,3]dioksol-5-ilmetilen)hidrazinkarboksamid Schiff bazı molekülünün sentezinin gerçekleştirildiği 2019 yılındaki çalışmada, moleküle ait deneysel ve teorik araştırmalar sunulmaktadır. Tek kristal X-ışınları difraksiyon yöntemiyle yapısı

aydınlatılan molekülün, FT-IR, Raman, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrofotometrik ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Liganda ait kuantum kimyasal hesaplamalar, DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel setiyle yapılmıştır. Tüm teorik parametreler ve spektrumlar, deneysel verilerle ayrıntılı olarak karşılaştırılmış ve seçilen yöntemin geçerliliği tartışılmıştır. NBO analiziyle ikinci derece hiperkonjügasyon hesaplamaları yapılmış olup, Hirshfeld yüzey analiziyle intermoleküler etkileşimler ve bağlanma bölgeleri tespit edilmiştir. Ayrıca molekülün non-lineer optik (NLO) davranışları teorik olarak incelenerek, yeni nesil Z-scan çalışması yapılmış ve ligandın farklı optik özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır (Kumar vd. 2019).

Pirazol ($C_3H_3N_2H$) türevi olan ve kısaca 4-OHFPz ismi verilen Schiff bazı ligand molekülü, Fernando ve arkadaşları tarafından sentezlenerek, yapısı deneysel ve teorik çalışmalarla aydınlatılmaya çalışılmıştır. X-ışını tek kristal difraksiyon ölçümleri gerçekleştirilen molekülün yapısı ortaya çıkarılmış ve FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR, UV-vis ve kütle spektroskopisi ölçüm yöntemleriyle de bulgular desteklenmiştir. Teorik çalışmaların, Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yöntemleriyle yürütüldüğü araştırmada B3LYP ve B3PW91 hibrit fonksiyonelleri, 6-311G++(d,p) temel setiyle birlikte kullanılmıştır. Hirshfeld yüzey analiziyle aktif bölgeler tespit edilerek, HOMO-LUMO orbitallerindeki elektron geçişleri yorumlanmış ve molekülün kimyasal özellikleri açıklanmıştır. Teorik çalışmalardan elde edilen dipol moment sonuçlarıyla non-lineer optik özellikler açıklanmış ve bu çalışmada üre bileşiği standart madde olarak belirlenerek tüm sonuçlar karşılaştırılmıştır (Cuenu F. vd. 2018).

Fenol içerikli ve makrosiklik yapıda olan 2 farklı tetraiminodifenol Schiff bazı ligandlarının ($C_{48}H_{44}N_4O_2$ ve $C_{56}H_{60}N_4O_2$) sentezlendiği çalışmada, X-ışını tek kristal difraksiyon ölçümüyle moleküllerin yapısı aydınlatılmıştır. UV-vis ve ^{13}C-NMR spektroskopik ölçüm sonuçları da alınarak bulgular teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. DFT yöntemi ve B3LYP hibrit fonksiyoneliyle, 6-31G(d) temel seti teorik hesaplamalar için kullanılmıştır. Ayrıntılı HOMO-LUMO orbital enerjileri ve uyarılmış hal enerji hesaplaması yapılarak sonuçlar UV-vis ölçümleriyle kıyaslanmış ve enerji geçiş bölgeleri belirlenmiştir. Sentezlenen makro ligandların, biyolojik aktivitelerinin

öneminin vurgulandığı çalışmada, hidrojen bağı etkileriyle, moleküller arası etkileşimler belirlenmiş ve olası konformasyonlar yorumlanmıştır (Ganaie vd. 2019).

Salisilaldehid ve vanilik Schiff bazı ligand moleküllerinin sentezlenerek, antioksidatif özelliklerinin araştırıldığı çalışmada, tüm moleküllerin radikalik inhibasyon etkileri ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Deneysel olarak NMR ölçüm çalışması ve kaynama noktası tayini yapılan moleküllere ait, karbon, hidrojen ve azot atomlarına yönelik mikro-elementel analiz de gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemi, termokimyasal ölçümlerdeki başarısı bilinen M05-2X fonksiyoneliyle uygulanmış olup, tüm hesaplamalarda 6-311+G(d,p) temel seti tercih edilmiştir. DPPH (antioksidan madde tayini) ölçümleri gerçekleştirilen moleküllerin polar ve apolar olan çözücülerdeki davranışları incelenerek, metanol çözücüsü içinde inhibasyon için gerekli olan minimum konsantrasyon değerleri (IC_{50}) bulunmuştur. Ayrıntılı HOMO-LUMO elektronik geçiş enerjilerinin teorik olarak incelendiği çalışmada, metoksi ve hidroksi gruplarının pozisyonundan kaynaklanan enerji değişimleri yorumlanmıştır. Sentezlenen ligand moleküllerinin, radikalleri bağlama ve antioksidasyon özelliklerinin anlaşılması için yürütülen çalışma sonuçları, teorik olarak NBO analiziyle ve termokimyasal özelliklerinin belirlenmesiyle de desteklenmiştir (Petrovic vd. 2015).

Diez ve arkadaşları tarafından, tüberküloz hastalığına neden olan bakterilere karşı kullanılan ilaçları geliştirmek için, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (o-vanillin) ve 2-aminoetansülfonik asit (Taurine) türevli Schiff bazı ligand molekülü sentezlenmiştir. Metanol ve potasyum hidroksitli çözücü içerisinde elde edilen bileşiğin ($C_{20}H_{24}K_2N_2O_{10}S_2$) yapısı X-ışını tek kristal difraksiyon ölçümüyle aydınlatılmış ve FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Teorik olarak konformasyon analizi için PM6 seviyesi kullanılmış olup, geometrik optimizasyon için M06-2X hibrit fonksiyoneli ve cc-pVTZ temel seti tercih edilmiştir. Elektronik geçiş hesaplamalarında, PBE0 fonksiyoneli kullanılmıştır. H ve C atomları için bu hesaplamalar, cc-pVTZ temel setiyle gerçekleştirilmiş ve N, O ve S atomları için aug-cc-pVTZ temel seti kullanılmıştır. Molekülün enol-imin ve keto-amin tautomerik karışımda olduğu X-ışını difraksiyon ölçümüyle anlaşılarak, yapılan teorik hesaplamalarda da aynı sonuç elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji geçişleri deneysel

ve teorik olarak incelenen molekülün, stabilizasyonunu sağlayan moleküller arası hidrojen bağ oluşumları her izomer için ayrıntılı olarak gösterilmiştir (Pis-Diez vd. 2016).

Nehir sularının pH değerini kolay bir yöntemle hesaplamak için Halder ve arkadaşları tarafından 1,4-bis-(quinolin-6-ilimino metil)benzen (BQB) Schiff bazı ligand molekülü sentezlenmiş ve yöntemin uygulanabilirliği test edilmiştir. Bileşiğin yapısı kütle spektroskopisi (ESI-MS^+), FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-vis ve elementel analizlerle karakterize edilmiştir. Teorik hesaplamalar, DFT yöntemi ve B3LYP hibrit fonksiyoneliyle 6-31G temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bileşiğin değişik şartlar altında protonlanmasıyla elde edilen formu (PBQB) için de aynı çalışmalar yürütülmüştür. Bileşiğin, triplet uyarılmış halindeki enerji geçişleri de teorik olarak incelenmiş ve H^+ iyonunun, heterosiklik azot atomuyla yaptığı bağ sonucu ortaya çıkan floresans ve absorbans ölçümlerindeki değişimler açıklanmıştır. Sentezlenen bileşiğin pH tayininde kullanılabilir bir materyal olduğu anlaşılmış ve deneysel ölçüm sonuçlarıyla teorik sonuçların uyumluluğu gösterilmiştir (Halder vd. 2015).

2.3 Hesaplamalı Kimya ile İlgili Teorik Bilgiler

Kimya biliminin bir alt dalı olan "Hesaplamalı Kimya", deneysel yöntemlere başvurulmadan, sadece bilgisayar ortamında moleküllerin simüle edildiği yeni nesil bir araştırma yöntemidir. Moleküler mekanik veya kuantum mekaniksel yaklaşımlarla tepkime, tepkime mekanizmaları, atomik ve moleküler özellikler, enerjiler, yapısal özellikler, elektronik özellikler vb. hakkında gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmesini amaçlar. Tek elektronlu sistemlerden (H atomu veya iyonlar) yola çıkılarak çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonlarının matematiksel olarak çözülebilmesi ve kimyasal olarak yorumlanabilmesi prensibine dayanır. Günümüzde, "Teorik Kimya" ve "Hesaplamalı Kimya" kavramları birbirine karıştırılmaktadır. Teorik kimya da tıpkı hesaplamalı kimya gibi kimya biliminin alt dalı olarak yer edinmiştir. Fakat hesaplamalı kimyadan farklı olarak, elektrona ait dalga fonksiyonlarının matematiksel çözümlerine dair yeni yaklaşımlar geliştirmeyi amaçlamaktadır. Hesaplamalı kimya ise var olan bu yöntemleri kullanan bir bilim dalıdır. Hesaplamalı kimyada, tüm yapılara moleküler

düzeyde yaklaşılır ve yapıdaki her atoma ait elektronlar ayrı ayrı incelenmez. Bu yaklaşım sayesinde, deneysel olarak gözlemlenmesi neredeyse mümkün olmayan ara ürünler, kararsız yapılar, aktifleşmiş kompleksler, geçiş halleri gibi fenomenler de açıklanabilir hale gelmiştir. Modern bilim tarihi boyunca, kuantlaşmış parçacıkların hareketlerinin ve enerjilerinin anlaşılması için çeşitli yaklaşımlar ortaya atılmış olsa da günümüzde kadar geçerliliğini koruyan Schrödinger denkleminin çözümü, deneysel sonuçlara en yakın değerlerin elde edildiği yegâne matematiksel bağıntı olarak karşımıza çıkmaktadır. Hesaplamalı kimyada kullanılan ve Schrödinger dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak çözmek için geliştirilen bilgisayar programları güçlü işlemciler gerektirmektedir. Çalışılan molekülün büyüklüğü ile yapılacak hesaplamaların derinliğine göre bu programların çalışma süresi dakikalar ya da aylar (hatta yıllar) alabilmektedir. 21. yüzyılda gelişen teknolojiye bağlı olarak süper bilgisayarlar, grafik işlemcileri de kullanan devasa sistemler ve kuantum bitleri üzerinden hesap yapan gelişmiş bilgisayarlardan da faydalanılmaktadır. Ayrıca hesaplamalı kimya geçmişte sadece kimya biliminin bir dalı olmakla birlikte, günümüzde fizik, biyoloji, eczacılık ve mühendislik dallarında da oldukça yaygın kullanılan bir bilim dalı haline gelmiştir.

Hesaplamalı kimya, temel olarak iki ana yaklaşıma dayanmaktadır. Bunlar, moleküler mekanik ve kuantum mekaniği yaklaşımlarıdır.

2.3.1 Moleküler mekanik yaklaşım

Moleküler mekanik, atomların küresel tanecikler olarak düşünüldüğü ve aralarında statik bağların olduğu varsayımından yola çıkarak klasik fizik yasalarıyla, moleküllerin temel özelliklerinin anlaşılmasını amaçlar. Moleküllerin ideal yapıdan sapmasını ise Van der Waals ve Coulomb etkileşimlerden yola çıkarak açıklar. “Mekanik” moleküler model, moleküler yapıları ve özelliklerini mümkün olduğu kadar pratik bir şekilde tarif etmek ve hesaplayabilmek için kullanılabilir. Fakat temel fizik yasalarına dayanan bu pratik hesapların doğruluğu, sisteme verilen öncül bilgilerin doğruluğu ile orantılıdır. Hızlı ve düşük maliyetli hesaplama sayesinde moleküler dinamik, konformasyon analizi, docking gibi yöntemler için oldukça tercih edilmektedir.

Moleküler mekanik yöntemleri aşağıdaki temel prensiplere dayanmaktadır:

1) Atom çekirdeği ve elektronlar, atom-benzeri bir partikül olarak değerlendirilir.
2) Atom-benzeri bu parçacıkların tam küresel olduğu varsayılarak atomik yarıçapları deneysel veya kuantum mekaniksel olarak hesaplanmış verilerden elde edilir. Net yükleri de teorik hesaplamalarla elde edilen verilere dayanır.
3) Atomlar arası etkileşim klasik potansiyel yasalarına dayanır (Hook kuralı).
4) Etkileşimlerin, çalışılan belli atom kümelerine göre önceden tanımlı olması gerekmektedir.
5) Bu etkileşimler, atom-benzeri parçacıkların uzaysal dağılımlarını ve enerjilerini belirler.

Mekanik moleküler modeller, atomları ve elektronları tam küresel simetrik olarak tanımlarken; atomlar arasındaki bağları da kütlesi ve momenti olan iki küresel cisim arasına yerleştirilmiş yaylar olarak öngörür. Yay sisteminin uzaması ve kısalması sonucu ortaya çıkan fiziksel deformasyonun matematiksel ölçümüyle, bağların uzama, bükülme ve dönme (ya da burkulma) hareketleri anlaşılabilir.

Moleküler mekaniğin temelinde yatan mantık; söz konusu ölçümleri daha önceden tanımlanmış olarak verilen konformasyonun enerjisinin elde edilmesidir. Ancak hesaplanan bu enerjiler tek başına hiçbir anlam ifade etmeyen niceliklerdir ve iki ya da daha çok konformerin enerjileri arasındaki farkların ölçülmesiyle anlam kazanabilir.

Moleküler mekanikte atomlar arasındaki potansiyel enerji hesaplamaları kuvvet alanları kullanılarak yapılır ve bu kuvvet alanlarının içeriği temel olarak şu enerji fonksiyonlarına dayanır:

$$E_{toplam} = E_{gerilme} + E_{bükülme} + E_{torsiyon\text{-}dönme} + E_{vdWaals} + E_{elektrostatik} (+ E_{hbağı})$$

Bir konformerin enerjisi bu fonksiyonların toplamından ibarettir ve hesaplamalı kimyada kullanılan farklı moleküler mekaniksel yöntemler, çalışılan moleküle göre

farklı kuvvet alanları içerebilir (H bağı gibi). Ancak her yöntem temel olarak ilk 5 terimi içermek zorundadır. Günümüzde kullanılan pek çok değişik moleküler mekanik yöntemi vardır (MM2, MM3, MM4, GROMOS, AMBER, CHARMM, UFF, CFF gibi) ve her yöntem, tanımlandığı kuvvet alanı ile karakterize edilir.

2.3.2 Kuantum mekaniksel yaklaşımlar

Elektronik yapı yöntemleri kullanılarak Schrödinger denklemlerinin çözümüne dayanan yöntemlerin hepsi kuantum mekaniksel yasalara başvurur. Moleküler mekanik yöntemlerine göre oldukça karmaşık ve uzun hesaplamalar gerektirmektedir. Bu yaklaşıma göre, evrende var olan her parçacığa eşlik eden teorik bir pilot dalga olması gerekir ve bu dalganın fonksiyonunun çözümü klasik fizik yasaları ile yapılamaz. Çünkü atom altı dünyada fiziksel geçişler sürekli değildir ve enerji kuantlaşmıştır. Buna göre bir cisme eşlik eden pilot dalganın boyu; Plank sabitinin (h) cismin momentumuna (p) bölümüdür.

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Bu matematiksel varsayımın ortaya atılmasından 3 yıl sonra, yapılan deneylerde bu ikilik ispatlanmış ve çalışmasından ötürü De Broglie 1929 yılında Nobel fizik ödülünü kazanmıştır. Daha sonra Broglie ve Bohm teorisi ile bu açıklamalar genişletilerek, her parçacığa eşlik eden bir pilot dalganın olduğu ve bunun da Schrödinger'in dalga fonksiyonuyla temsil edilebileceği açıklanmıştır. Kuantum düzeyinde ele alınan tüm parçacıkların oluşturduğu sistemin temel enerji düzeyini veren zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği en kapalı haliyle şu şekildedir:

$$\hat{H}\,\psi = E\,\psi$$

E terimi enerjiyi, ψ dalga fonksiyonunu, $\hat{H}$ ise Hamilton operatörünü temsil etmektedir.

Hamilton operatörü, kuantum sistemdeki tüm parçacıkların hareketleri ve birbiri ile olan elektrostatik etkileşimleri sonucu sahip oldukları kinetik ve potansiyel enerjinin toplamını ifade eder:

$\hat{H} = T + V$ (T: kinetik, V: potansiyel)

Klasik fizik yasalarına göre Hamilton operatörü, fonksiyon olarak H = K.E (T) + P.E (V) şeklinde yazılabilir. H değeri, momentum ve sistemin koordinatları türündendir. Tek boyutta hareket eden bir parçacığın enerjisi, klasik fizik yasalarına göre şu şekilde hesaplanabilir:

momentum: $P_x = m.V_x$ (m = kütle, V = hız),

kinetik enerji: K.E = $\frac{1}{2}\ m.V_x^{\,2} = \frac{P_x^{\,2}}{2m} \Longrightarrow$

toplam enerji: E = $\underbrace{\frac{P_x^{\,2}}{2m}}_{\text{kinetik e.}} + \underbrace{V}_{\text{potansiyel e.}}$ olacaktır.

Klasik fizik yasalarından, kuantum fiziksel yasalara geçiş yapabilmek için Hamilton fonksiyonu, Hamilton operatörüne çevrilmelidir. Bunun için P_x kuantum mekaniksel momentum operatörü yazılarak, yukarıdaki eşitlikte yerine konulmalıdır.

$P_x = \frac{-h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$ ($i = \sqrt{-1}$, h: plank sabiti) denkleminde x'e göre türev alınıp, yukarıdaki toplam enerji denkleminde yerine konulursa;

$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V = \hat{H}$ hamilton operatörüne geçilmiş olur. Bu operatör $\hat{H}\psi = E\psi$ bağıntısına göre dalga fonksiyonu (ψ) üzerine uygulanırsa;

$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = E\psi$ elde edilecektir (tek boyutlu).

Elde ettiğimiz bu elektronik Schrödinger denklemi tek boyutlu (x ekseni) gösterime aittir. Parçacığa ait gerçek değeri hesaplamak için 3 boyutlu olarak (3 eksende de ayrı ayrı türev alınarak) işlemin yapılması gerekir. Bunun için de Laplace operatörü kullanılır ve şu şekilde yazılır:

$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2$ Laplace operatörü eşitlikte yerine konulursa;

$\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2\psi + V\psi = E\psi$ üç boyutlu, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi elde edilir.

Günümüzdeki tüm hesaplamalı kimya programları, elektronik sistemlerin enerjilerini elde etmek için Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerini kullanır. Bu denklemin sadece tek elektronlu hidrojen atomu veya benzerleri için tam çözümü bulunmaktadır (Cramer 2004).

Atom çekirdeğinden r kadar uzaklıkta elektrona sahip olan H atomunun Schrödinger denkleminin çözümüne ait birçok farklı yaklaşım ortaya atılmıştır. Buna göre, herhangi bir elektronun tüm evrende var olma olasılığı kesindir ve 1 değerindedir. Ψ dalga fonksiyonu da bu dağılımı ifade etmektedir. Ancak bunun belirli bir hacimde (orbitallerde) bulunma olasılığı için fonksiyonun normalize edilmesi gerekir. Bu işlem ise fonksiyonun karesi alınarak yapılır (ψ^2). Bu işlemin ardından belirli hacimdeki ve 3 boyutlu kartezyendeki (d_x, d_y, $d_z = dT$) olasılığın ifade edilmesi için integral yazılır:

$\int \psi^2 \, dT$ integralinin tüm evren için (eksi sonsuzdan artı sonsuza kadar) sınırlandırılması ve 1 değerine eşitlenmesiyle de normalizasyon koşulu sağlanmış olur:

$\int_{+\infty}^{-\infty} \psi^2 dT = 1$'dir.

ψ dalga fonksiyonunun 1. ve 2. türevleri tek değerlikli, sonlu ve sürekli olmak durumundadır. Buna uyan dalga fonksiyonuna ait gösterimlerden bir tanesi $\psi = e^{-kr}$'dir. Bu fonksiyon, H atomunun 1S orbitalini ifade etmektedir.

$\hat{H} = T + V$ denkleminde, çekirdekten r kadar uzaklıkta ve e yüküne sahip elektronu bulunan H atomu için V coulomb potansiyel enerjisi $\mathbf{-e^2/r}$'dir. T kinetik enerjisi ise $\frac{-h^2}{8\pi^2 m}$ kadardır. Bu nicelikler $\hat{H}\,\psi = E\,\psi$ denkleminde yerine konulacak olursa;

$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{r}\psi = E\psi$ eşitliği bulunur. Bu eşitlik çözülürse sonuç olarak $\psi = e^{-kr}$ dalga fonksiyonu ile tanımlı tek elektronlu H atomunun enerji değeri hesaplanmış olacaktır.

Çok atomlu sistemlere geçiş yapıldığında (örneğin hidrojen molekülüne), Schrödinger denkleminin tam çözümü imkansızlaşır. Bunun temel nedeni ise Schrödinger denkleminin elektron-elektron etkileşimleri ($V_{e\text{-}e}$) kısmının mutlak olarak çözülememesidir. Sisteme dahil olan 1'den fazla elektron, o sistemi 3 (veya daha fazla) parçacık problemine dönüştürür. Sisteme dahil olan parçacık sayısının artmasıyla eşitlik matematiksel olarak kompleksleşir ve çözümler sadece yaklaşık olarak yapılabilir. Günümüzde, çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiş olsa da bu hesaplamayı %100 doğru oranda ölçebilecek bir matematiksel yöntem geliştirilememiştir. Bu karmaşayı belli oranda azaltmak için ilk adım olarak Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır.

2.3.3 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Atom çekirdeğinin kütlesi elektronlara göre oldukça fazla olduğu için hareketleri, elektrona kıyasla oldukça yavaştır. Bundan dolayı çekirdeğin hareketinden kaynaklı etkileşimler ihmal edilebilir ve buna Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. 1927 yılında Max Born ile J. Robert Oppenheimer tarafından ortaya atılmıştır. Bu

yaklaşımdaki asıl amaç, parçacık sayısına bağlı olarak ortaya çıkan hesaplanabilir değişken sayısını azaltmak ve denklemleri "kabul edilebilir sınırlar içerisinde" basitleştirmektir. Örneğin hidrojen molekülünde 2 çekirdek ve 2 elektron söz konusudur ve bunlar arasındaki etkileşim sayısı 3 boyutlu koordinatlarda 4 parçacık x 3 eksen = 12'dir. Ancak Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdek hareketleri kütlelerinden dolayı ihmal edildiği için 2 çekirdek x 3 eksen = 6 değişken bu molekülde ihmal edilebilir. Dolayısıyla değişken sayısı 12 – 6 = 6'ya inecek ve hesaplamalar kolaylaşacaktır.

Çok elektronlu atom ya da moleküller için Hamilton operatörü şu şekilde yazılır:

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{\hbar}{2}\sum_a \frac{1}{m_a}\nabla_a^2}^{\text{1)çekirdeğin kinetik enerjisi}} \overbrace{-\frac{\hbar}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2}^{\text{2)elektronun kinetik enerjisi}} + \overbrace{\sum_\alpha \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}}^{\text{3)çekirdek-çekirdek itme potansiyel enerjisi}} \overbrace{-\sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}}^{\text{4)çekirdek-elektron çekme potansiyel enerjisi}} + \underbrace{\sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{5)elektron-elektron itme potansiyel enerjisi}}$$

α , β: çekirdekler *i* , *j*: elektronlar *m*: kütle *Z*: çekirdek yükü
r: uzaklık *e*: elektron yükü

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre;

- Çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, çekirdeğin ve elektronun koordinatları cinsinden $\psi(R,r)$ ile gösterilir.
- Çekirdek ve elektron hareketleri birbirlerine bağlıdır.
- Çekirdeğin kütlesi elektrona göre binlerce kat fazladır ve hareketi de o derece yavaştır. Dolayısıyla elektronlara göre çekirdek, sabit olarak kabul edilebilir.

- Daha kesin sonuç için elektron ve çekirdeğin dalga fonksiyonları ayrı ayrı yazılır: $\psi(R,r) = \psi_{el}(R;r)\ \psi_N(R)$

Buna göre elektronik Schrödinger dalga fonksiyonu yazılacak olursa;

$\hat{H}_{el}\ \psi_{el}(R;r) = E_{el}\ \psi_{el}(R;r)$ denklemi elde edilir.

Elektronik Hamilton operatöründe çekirdek hareketleri ihmal edildiği için yukarıdaki denklemden 1. ve 3. terimler çıkarılsa:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$ elde edilir.

Elektronik dalga fonksiyonuna ait Schrödinger denklemini çözmekteki en büyük sıkıntı, son terimdeki elektron-elektron itme potansiyel enerjisinin kesin olarak hesaplanamamasıdır. Bu zorluk, ab-initio yönteminin öncüsü olan Hartree Fock-SCF metodu ile yaklaşık olarak çözülebilmektedir.

Çalıştığımız N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülünde 32 atom çekirdeği ve 118 elektron bulunmaktadır. 150 parçacık barındıran bu sistemde, çekirdek hareketleri de enerji hesaplamalarına dahil edilmiş olsaydı 150 x 3 = 450 değişkenin ayrı ayrı hesaplanması söz konusu olacak ve hesaplama süresi kayda değer derecede artacaktı. Dolayısıyla molekülümüzde bulunan 32 çekirdeğin hareketi 32 x 3 = 96 değişken yaratacaktır. Hesaplama yöntemlerimiz (DFT), bu hareketleri ihmal ettiği için 450 – 96 = 354 değişken üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Fakat bu yaklaşım, 2 veya daha fazla yakın enerjili Schrödinger denkleminin çözümü aşamasında çökmekte ve kullanışsız olmaktadır. Örneğin LiF bileşiğinde lityum ve flor atomları birbirine 6 Å kadar yaklaştığında iyonik bağ kovalent karakter kazanmaya başlar ve sistemin enerjisi birbirine eş olan (15 kj/mol) 2 farklı ve eş enerjili dalga

fonksiyonu ile karakterize edilebilir. Bu noktada, çekirdek etkileşimleri de hesaba katılmak durumunda kalır ve Born-Oppenheimer yaklaşımı çöker. Tüm bu eksikliklerin giderilmesi için günümüzde çeşitli yöntemler ortaya atılmıştır (Frank Jensen 2007).

2.3.4 Moleküler orbital yöntemi ve atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO)

Çok atomlu sistemlere geçildiğinde, elektronların konumuna ve buna bağlı sistemin toplam enerjisine dair bazı yaklaşımların türetilmesi gerekmektedir. Bu yöntemlerden en geçerli olanı ise moleküler orbital yöntemidir. N tane atomik orbital barındıran bir sistemde, bunların hibritleşmesi sonucu oluşan N tane molekül orbital bulunur ve bunlar birbiri ile sürekli etkileşim halindedir. Moleküler orbitaller, aynı simetride bulunan atom orbitallerinin doğrusal bileşiminden oluşur ve bunların enerjileri gaz fazında, fotoelektron spektrumlarıyla deneysel olarak ölçülebilir. Elektronların atomik orbitaller yerine, onların lineer birleşiminden oluşan moleküler orbitallerde yer aldığı kabul edilir. Bu orbitaller de her biri bir enerji seviyesine denk gelen ψ dalga fonksiyonu ile temsil edilir ve bu orbitalde elektronun bulunma olasılığı ψ^2'dir. Aynı zamanda tıpkı atomik orbitallerde olduğu gibi normalizasyon şartının sağlanması temel kuraldır. Yani $\int_{+\infty}^{-\infty} \psi^2 dT = 1$ olmalıdır.

Bir moleküler orbitalin dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomik orbitallerin dalga fonksiyonunun, belli katsayılarla çarpımının toplamı şeklinde yazılır ve buna "lineer combination of atomic orbitals – LCAO" yöntemi denilir. Buna göre moleküler orbitaller, toplam 2 elektronlu H_2 molekülü için şu şekilde yazılır:

$\Psi_1 = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$ (bağ yapıcı - bonding)

$\Psi_2 = c_1 \phi_1 - c_2 \phi_2$ (karşıt bağ yapıcı – anti bonding veya Rydberg)

Eşitlikteki $\phi 1$ ve $\phi 2$ tekil hidrojen atomlarındaki 1S orbitalinin dalga fonksiyonlarını simgelemektedir. C1 ve c2 değerleri ise, yeni oluşan hibrit moleküler orbitale katkı

sunan atom orbitallerinin katkı oranlarıdır ve bir katsayı ile gösterilir. Bu konu ile ilgili daha ayrıntılı bilgi, bu tez kapsamında gerçekleştirdiğimiz NBO analizi kısmında anlatılmaktadır. Katsayıların bulunması için molekülün "ground state" enerjisinin bulunması gerekmektedir. Bunun için de moleküle ait dalga fonksiyonunun Schrödinger eşitliğinin "varyasyon prensibine" göre çözülmesi gerekmektedir.

Geometrik optimizasyon sırasında molekülün en düşük enerjili hali elde edilmeye çalışıldığı için c_1 ve c_2 katsayıları bu enerjiyi minimuma indirmek için belirlenmelidir. Yani bu katsayıların enerjiye göre 1. türevleri sıfıra eşit olmalıdır.

$$\frac{dE}{dc_1} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{dE}{dc_2} = 0$$

Atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan oluşan bir moleküler dalga fonksiyonu şu denklemle ifade edilir:

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + \ldots\ldots + c_n \phi_n$$

Yukarıdaki 0'a eşitlenmiş olan iki denklemi sağlayan E değeri, katsayı determinantı 0'a eşitlenerek bulunur. Elde edilen bu determinant, tüm sistemin "seküler determinantı" olarak adlandırılır ve bu işlemin çözümü Hückel yaklaşımlarına göre yapılarak katsayılar bulunur ve 2 adet atomik orbitalden oluşan 2 adet moleküler orbital elde edilir. Hidrojen molekülü için bunlardan bir tanesi bağ yapıcı moleküler orbital, diğeri ise karşıt bağlayıcı (anti-bonding veya Rydberg) moleküler orbitaldir.

$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$ bağ yapıcı moleküler orbital (2 elektron da bu orbitale yerleşir)

$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$ karşıt bağlayıcı moleküler orbital (elektron içermez)

Kuantum mekaniğinde Schrödinger dalga fonksiyonunun 3 ve daha fazla parçacık için çözümü imkânsız olduğundan dolayı birtakım yaklaşımlar geliştirilmiştir (Cramer 2004). Bu yaklaşımlar da kendi içinde farklı yöntemler sunmakta ve hem teknoloji hem de bilimsel bakış açıları geliştikçe, mutlak çözüme daha çok yaklaştığını iddia eden çalışmalar günümüzde sıklıkla yayınlanmaktadır. Bu yöntemler genel olarak;

1) Ab-initio
2) Yarı-deneysel (semi empirical)
3) Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemleridir.

2.3.5 Ab-inito yöntemler ve Hartree-Fock metodu

Bir sisteme ait hesaplamalar, hiçbir deneysel veriye dayanmıyorsa buna ab-initio yöntemi denilmekte ve Latince "başlangıçtan itibaren" anlamına gelmektedir. Bütün ab-initio hesaplamaları Hartree-Fock seviyesinde başlamakta ve çalışılan yöntemlere bağlı olarak farklı isimler alabilmektedir. Hartree-Fock (HF) metodu, genişletilmiş haliyle aynı zamanda "self-consistent field (SCF)"; yani "kendi içinde tutarlı alan" olarak da bilinmektedir (Hehre vd. 1986).

Matematiksel olarak oldukça karışık işlemler yapılmasına karşın, işleyiş olarak basit aşamalara dayanmaktadır:

1) Sistemdeki tüm elektronları kapsayan uygun bir orbital kümesi (basis set) seçilir.
2) Herhangi 1 adet elektron, hesaplamalar için başlangıç elektronu olarak seçilir.
3) Elektronun hareket ettiği potansiyel (sistemin enerjisi), diğer tüm elektronların dağılımının "dondurulması" ve ortalama dağılımlarını tek bir potansiyel kaynağı olarak (tek ve büyük bir elektronmuş gibi) değerlendirmek suretiyle hesaplanır.
4) Seçilen elektronun bu potansiyel içindeki Schrödinger denklemi hesaplanır ve bu hesap, söz konusu elektron için yeni ve daha doğru bir orbital tanımı ile sonuçlandırılır.
5) Bu prosedür, sistemdeki diğer tüm elektronlar için tek tek gerçekleştirilir.

6) Sisteme ait her bir elektron için bu işlemler yapıldığında 1 çevrim tamamlanmış sayılır. Daha sonra yeni ve daha doğru orbital tanımlamasına sahip elektronlar için, ilk başta seçilen elektrondan itibaren tüm süreç yeniden başlatılır. Bu döngüsel işleme iterasyon adı verilir.
7) Tüm bu iterasyon (yenileme) süreci, hesaplamaların artık orbital değerlerini değiştirmediği noktaya kadar devam eder. Yani enerji minimize edilmiş olur.
8) Sonuç kısmına gelindiğinde, orbital değerleri aynı çıkıp yani kararlı alana kavuştukları zaman hesaplamalar tamamlanmış olarak değerlendirilir. Bu aşamada hesaplanacak olan enerji değerleri birbiriyle aynı veya çok yakın olacak ve işlem sonlandırılacaktır. Enerjinin minimize edilmesi aşamasına kadar tüm işlemler varyasyon metoduna göre yapılır.

Elektronların orbitallere yerleşimine göre Hatree-Fock metodu iki ana bileşene ayrılır. Bunlar "Restricted Hatree-Fock" ve "Unrestricted Hartree-Fock"dur.

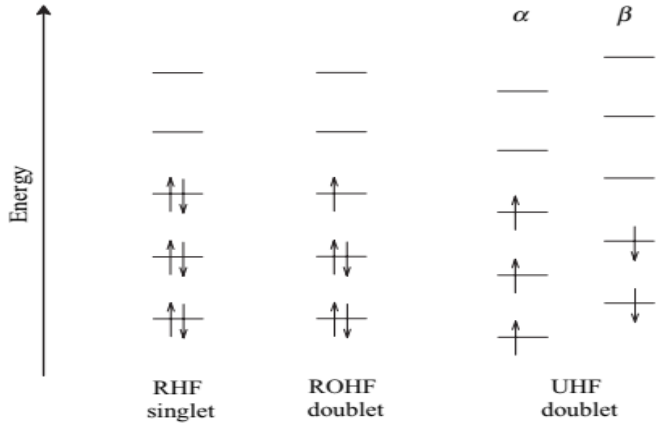
Restricted HF

Sınırlandırılmış Hartree-Fock yöntemi olarak da ifade edebileceğimiz bu yöntemde, moleküler orbitallere yerleşen elektronların hepsinin ters spinli başka bir elektronla eşleşmiş olduğu kabul edilir. Bu durumda molekül orbitaller ya 2 elektronla dolu olur ya da tamamen boş kalır ve net açısal momentumları 0 olur. Bu moleküllerde eşleşmemiş elektron bulunmadığı için spin kuantum sayıları hesaba katılmaz, dalga fonksiyonları buna göre yazılır ve "kapalı-kabuk (close-shell)" sistemler olarak ifade edilir. Yaygın olarak kullanılmasına rağmen (singlet moleküllerde), radikaller için kullanılmaz.

Unrestricted HF

RHF tanımının tersi şekilde sınırlandırılmamış Hartree-Fock olarak bilinen yöntemde, moleküler orbitaller α (alfa) ve β (beta) olmak üzere ikiye ayrılır ve bu orbitallere yerleşen elektronlar da aynı isimle adlandırılır. Dalga fonksiyonları "açık-kabuk (open-shell)" tanımına göre oluşturulur ve hesaplamalar buna göre yapılır. α ve β moleküler

orbitalleri birbirinden ayrı olduğu için spin polarizasyonuna izin verilir ve hesaplanan enerjiler RHF'e göre daha düşük olur. Çünkü sistemdeki çiftleşmemiş her elektron, çiftleşmiş olanları da etkileyecektir. İki orbital dejenere (eş enerjili) de olabilir, birbirinden farklı enerji seviyelerinde de yer alabilir. Ayrıca, açık-kabuk sistemler, sınırlandırılmış ve 2'şer elektronla işgal edilmiş orbitallerin aynı konumda olmasına zorlandığı tipte dalga fonksiyonları ile tanımlanabilir ve buna da "Restricted Open-shell Hartree–Fock (ROHF)" adı verilmektedir. Aşağıdaki görselde bu elektron dağılımları ve orbital enerjileri gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Singlet haldeki Restricted Hartree-Fock, doublet haldeki Restricted Open-shell Hartree–Fock ve doublet haldeki Unrestricted Hartree-Fock moleküler orbitallerinin ve elektron yerleşimlerinin gösterimi

Bir elektronun enerjisi, geriye kalan tüm elektronların toplam potansiyeline göre hesaplandığı için, Hartree-Fock yönteminde elektron korelasyonu hesaba katılmamış olur. Bu eksiklikten dolayı da hesaplamaların kesinliği azalmaktadır. Elektron korelasyonu özellikle, yüklü moleküller, kararsız yapılar, geçiş halleri ve titreşim frekans hesaplamaları çalışılırken önem kazanmaktadır. Hartree-Fock metodundaki bu sınırlama, elektron korelasyonunu da hesaba katan birtakım hesaplama yöntemleri ile giderilmeye çalışılmıştır. Yöntemler genel olarak "post-SCF" ya da "Hartree-Fock ötesi" olarak adlandırılırlar. Örneğin Moller-Plesset (MP) perturbasyon teorisi, Configuration Interaction (CI) teorisi, Coupled Cluster (CC) teorisi ve bu tez kapsamında da kullandığımız Density Functional–Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) de korelasyonu hesaba katan ab-initio ötesi yöntemlerden bazılarıdır (Jensen 2007).

2.3.6 Yarı-deneysel (semi empirical) yöntemler

Yarı denel yöntem de adı verilen semi-empirical metot, temel olarak Hartree-Fock prensibiyle aynı çalışma mantığında olmasına rağmen, birçok değeri hazır deneysel verilerden alarak kullanır. Yani hem kuantum mekaniksel hesaplamaların söz konusu olduğu, hem de önceden deneysel çalışmalarla bulunan değerlerin doğrudan kullanımının söz konusu olduğu yöntemdir. Sunduğu bu kolaylık sayesinde hesaplama maliyetlerini ve süresini oldukça düşürmesinin yanısıra, büyük yapılı organik ya da inorganik moleküllere de uygulanabilir hale gelmiştir. Hartree-Fock yönteminde, Hamilton operatöründeki çözümü ihmal edilen iki elektronlu integraller problemini, deneysel veya daha önce yapılmış olan ab-initio çalışma sonuçlarından alarak, hesaplamaların oldukça kısa sürede yapılmasını sağlar. Yarı deneysel yöntemler temel olarak 3 yaklaşım ile açıklanmaktadır (Ramachandran 2008):

1) Çekirdeğe yakın elektronların hesaplamalardan çıkarılması:
İç kabuk elektronlarının kimyasal reaksiyonlara katkısının olmamasından dolayı çekirdek elektronlarının fonksiyonları Hamiltonyen hesaplamasına dahil edilmez. Çekirdek ve çekirdek elektronlarının dalga fonksiyonlarının hesaplanması yerine, deneysel verilerden elde edilen parametrize edilmiş tek bir fonksiyon sisteme verilir. Bu işlem, hesaplama maliyetlerini çok büyük ölçüde düşürür ve eğer molekül seçimi doğruysa, sonuçlarda önemli bir hataya sebep olmaz.

2) Mümkün olan en az sayıda temel küme kullanımı:
Bu yaklaşımda, değerlik elektron fonksiyonlarının hesaplanması için gerek duyulan temel kümelerin en düşük sayıda kullanılması esastır. Bu teknik de karmaşık integral hesaplamalarının en aza indirgenmesini sağlar.

3) İki-elektron integrallerinin sayısının azaltılması:
Kimyasal hesaplamalar yerine, yukarıda da belirtildiği gibi deneysel verilerin kullanılması prensibine dayanır. Ab-initio hesaplamalarının özünde iki elektron integralleri probleminin nasıl aşılacağı yatmaktadır (Coulomb alanı ve değişim). Tüm yarı deneysel hesaplamaların temelinde ise farklı atomlara yerleştirildiğinde aynı

koordinatlarına sahip orbital fonksiyonlarının ihmal edilmesini sağlayan ZDO – Zero Differential Overlap yaklaşımı bulunmaktadır. ZDO yönteminin daha gelişmiş versiyonları olan ve üzerinde çalışılan molekülün özelliklerine göre seçilebilen NDDO, INDO, CNDO, MINDO, MNDO ve bunun geliştirilmiş halleri olan AM1, PM3, PM6, PM7 gibi yarı deneysel hesaplama yöntemleri vardır. Güncel olarak kullanılan hemen her kimyasal hesaplama programında bu yöntemlerin bir kısmı bulunmaktadır.

2.3.7 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)

DFT – yoğunluk fonksiyoneli teorisi, moleküllerin temel hal enerjilerinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabileceği fikriyle 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından önerilmiştir. Toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin var olduğu varsayımından yol çıkılır. Hartree-Fock metodunun genişletilmiş versiyonu olarak da bilinen DFT'deki hesaplamalarda, elektron yoğunluğunu (ρ) hesaplayan iki yeni fonksiyon tanımlanır ve bunlara yoğunluk fonksiyonelleri adı verilmektedir. Bu sayede, HF metodundaki çözülmesi zor olan iki veya daha fazla sayıdaki elektron-elektron etkileşimi problemini tek bir problem haline dönüştürerek hesaplamaya çalışır. Yani, sistemdeki tüm elektronlar, tek bir yoğunluk fonksiyoneli şeklinde tanımlanabilmektedir.

HF teorisinde çok elektronlu dalga fonksiyonları Slater determinantı ile ifade edilir. Slater determinantı, tek elektronlu N tane dalga fonksiyonunu içerecek şekilde kurulur (N: moleküldeki elektron sayısı) ve N-elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanır. DFT ise yalnızca toplam elektronik enerjiyi ve elektronik yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışır. Elektronik enerji (E), elektron yoğunluğunun ρ(r) tek bir fonksiyonelidir ve E[ρ] ile gösterilir. N tane elektronlu bir sistem için ρ(r) fonksiyonu, uzayın belirli bir r noktasındaki toplam elektron yoğunluğunu ifade eder. DFT'nin gelişimindeki en önemli yaklaşım, 1965 yılında ρ elektron yoğunluğunun elde edilebileceği bir dizi tek elektron eşitliğinin Kohn ve Sham tarafından türetilmesi olmuştur. ρ(r) elektron yoğunluğu fonksiyonunun kullanılarak, varyasyon yöntemiyle E[ρ] elektronik enerjisinin elde edilmesi için türetilen bu eşitliklere Kohn-Sham eşitlikleri adı verilmektedir. Bu şekilde

tanımlı olan elektron yoğunluk bölgeleri de Kohn-Sham orbitalleri olarak bilinmektedir (Cramer 2004).

Kohn-Sham eşitliklerinin çözülmesiyle bir başlangıç orbital dizisi elde edilir ve bu orbital dizisi, elektron yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır. Bu sıralı işlemler, yoğunluktaki ve değişim enerjisindeki fark belli bir minimuma ulaşıncaya kadar devam eder ve sonrasında da elektronik enerji hesaplanır. Sonuçların güvenilirliği ise günümüzde dahi tartışmalıdır.

Günümüzde DFT metotları elektronik enerjiyi, aşağıdaki terimlerin toplamı olarak tanımlarlar (http://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/energy/dft1.html).

$E_{toplam} = E^{T} + E^{NN} + E^{V} + E^{J} + E^{XC}$

E^{T} = Elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjiye ait terimdir.

E^{NN} = Çekirdek-çekirdek itme potansiyel enerjisini tanımlar.

E^{V} = Çekirdek-elektron çekimlerine ait potansiyel enerjiyi tanımlar.

E^{J} = Elektron-elektron itmesine ait terimdir. E^{coul} olarak da bilinir çünkü Coulomb itmesini ifade eder.

E^{XC} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar ve değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır.

E^{XC} terimi genellikle "değişim" ve "korelasyon" olarak iki kısma ayrılır:

$E^{XC}(\rho) = E^{X}(\rho) + E^{C}(\rho)$

Bu denklemdeki her terim birer fonksiyoneldir. $E^{X}(\rho)$ değişim fonksiyoneli, $E^{C}(\rho)$ ise korelasyon fonksiyonelidir ve bunların da lokal fonksiyoneller ve gradyant-düzeltilmiş fonksiyoneller olmak üzere 2 çeşidi bulunmaktadır. Değişim enerjisi, aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir ve kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti-simetrik olmasından dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu değişim ve korelasyon terimlerini birleştirerek hesaba katan yöntemler, saf DFT yöntemleri olarak bilinir ve bunların başında BLYP fonksiyoneli gelmektedir. BLYP, Becke'nin gradyant-düzeltilmiş değişim (exchange) fonksiyonelinin, Lee, Yang ve Parr'ın gradyant-düzeltilmiş korelasyon

fonksiyoneli ile birleştirilmiş halidir ve bu bilim insanlarının isimlerinin baş harfleriyle yazılmaktadır (Jensen 2007).

1990'lı yıllardan itibaren Hartree-Fock ve DFT yöntemlerini birleştiren teknikler geliştirilmiş olup, bunlara hibrit fonksiyoneller adı verilmektedir. HF ile elde edilen değişim ve DFT ile elde edilen korelasyon fonksiyonellerinin, deneysel verilere uyum sağlaması için belirli katsayılarla ve düzeltme faktörleriyle çarpılıp daha sonra toplanmasıyla oluşturulurlar. Hibrit fonksiyonellerinden en iyi sonuç veren ve yaygın olarak kullanılanı, Becke'nin üç parametreli fonksiyonelleridir ve kısaca B3LYP ve B3PW91 olarak bilinmektedir.

B3LYP için;

$$E^{XC} = 0.2*E_X(HF) + 0.8*E_X(LSDA) + 0.72*D_{EX}(B88) + 0.81*E_C(LYP) + 0.19*E_C(VWN)$$

denklemi ile fonksiyonel, matematiksel olarak tanımlanmaktadır.

DFT yöntemi, Hartree-Fock ile oldukça benzer olmasına rağmen; elektron korelasyonu hesaplarını da yaparak gerçeğe daha yakın sonuçlar vermektedir. Çalışma süreleri ve işlemci yüklenmeleri hemen hemen aynıdır. Birçok DFT yöntemi, ampirik veriler içerdiği için daha güvenilir sonuçlar vermektedir. Büyük yapılı moleküller, geçiş veya normal metal kompleksleri, büyük organik moleküller ve proteinlere de uygulanarak başarılı sonuçlar alınabilmektedir. Günümüzde, anlatılan bu yöntemler geliştirilmeye devam etmekte ve yeni fonksiyoneller de sıklıkla karşımıza çıkmaktadır.

2.3.8 Temel kümeler

Teorik ve hesaplamalı kimya alanının en önemli konularından birisi temel kümeler (basis sets) kavramıdır. Seçilen bir temel küme, belirlenecek olan katsayılarla moleküler orbitalleri oluşturmak için kullanılan bir fonksiyonlar kümesidir. Genellikle bu fonksiyonların tanımları atom merkezlidir, fakat yalnız elektron çiftleri, uyarılmış haller veya kimyasal bağlar için de kullanılmaktadır. Ayrıca, düzlemsel dalga kümelerinin

birleşiminden oluşan, özellikle kapalı sistemlerin (close shell) hesaplanmasında kullanılan temel kümelere de sıklıkla rastlanmaktadır.

Kuantum kimyasal hesaplamalar, temel fonksiyonlardan oluşan sonlu kümelere dair hesaplamaların bütünüdür. Hidrojen atomu dışındaki tüm element veya bileşiklere ait fonksiyonlar, gerçek atomik orbitalleri tam olarak ifade edemezler ve birtakım yaklaştırmalar veya sadeleştirmeler içerirler. Bu hesaplamaların ilk yıllarında, hidrojen atomunun özdeğer fonksiyonlarıyla benzerlik gösterdiği için Slater tipi orbitaller (STOs) adı verilen temel fonksiyonlar kullanılmaya başlanmıştır. Slater tipi orbitallerin, matematiksel fonksiyon olarak gösterimi şu bağıntı ile verilmektedir (Nagy ve Jensen 2017):

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta,\varphi) = N r^{n-1} Y_{l,m}(\theta,\varphi) e^{-\zeta r}$$

Formülde r, θ ve φ terimleri orbitale ait küresel koordinatları ifade ederken, r çekirdekle elektron arasındaki uzaklığı belirtir. N normalizasyon katsayısıdır. $Y_{l,m}$ küresel harmonik fonksiyonu (STO'nun açısal kısmını), ζ orbitalin üstel katsayısını, n ise başkuantum sayısını ifade etmektedir. STO, tek elektronlu ve tek çekirdekli sistemlere uygulanabilirken, 3 ve 4 merkezli 2 elektronlu integrallerin STO ile çözümü oldukça zor ve uzun hesaplamalar gerektirmektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek için Gaussian tipi orbitaller (GTOs) günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır (Magalhães 2014). Bunların, Kartezyenleriyle gösterimi ise şu şekildedir:

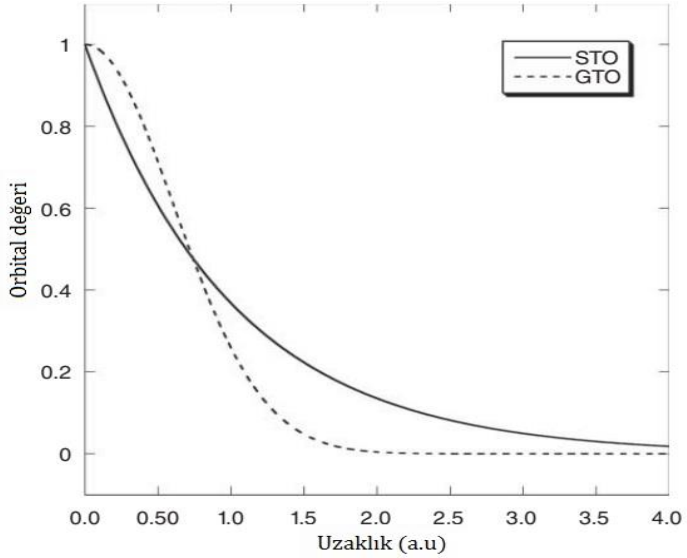
$$\chi_{\zeta,i,j,k}(x, y,z) = N x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2}$$

X, y ve z terimleri Gaussian tipi orbitalin merkeziyle, elektron arasındaki kartezyen koordinat düzlemindeki uzaklığın bileşenleridir. Orbital üstelini gösteren ζ (zeta), fonksiyonun radyal (yarıçapsal) değerini ifade eder. Fonksiyonun açısal kısmındaki *i*,*j*,*k* terimlerinin toplamı, atom orbitalinin açısal momentumunu tanımlar. Bir S tipi orbitalde $i + j + k = 0$ iken; p tipi orbitalde bu toplam $i + j + k = 1$'dir.

GTO'lar, alternatif bir gösterim olarak (STO'lar gibi) küresel harmonik fonksiyonların terimleriyle de yazılabilir:

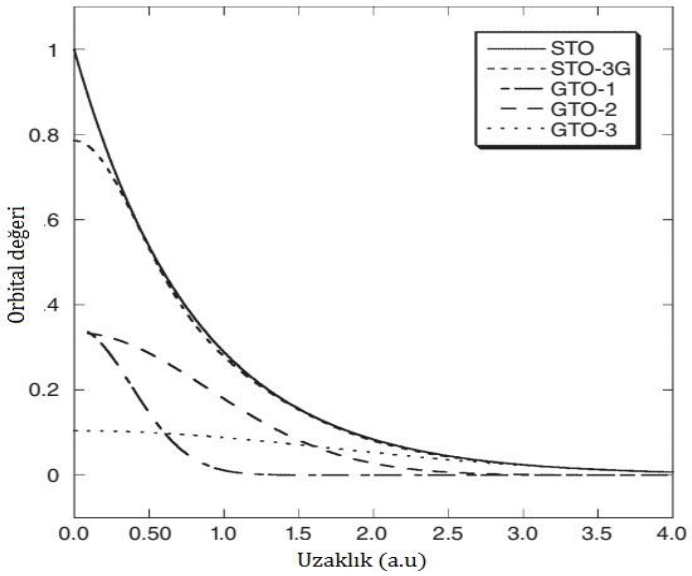
$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta,\varphi) = N r^{2n-2-l} Y_{l,m}(\theta,\varphi) e^{-\zeta r^2}$$

Gaussian tipi orbitaller kısa ve uzun atomik uzaklıklarda, r^2 üstel değerinden dolayı sağlıklı sonuçlar vermekten uzaktır. Bir GTO, çekirdekte bir kesişim noktasına sahip olmak yerine; sıfır eğimli bir kuyruk bölgesine sahiptir. Bu yüzden orbital fonksiyonunun değeri artan uzaklıkla birlikte birden düşüşe geçmektedir.



Şekil 2.3 Slater tipi orbital (STO) ve Gaussian tipi orbital (GTO) fonksiyonlarının farkları

Bu belirsizliği düzeltmenin ve tek bir STO'yu GTO şeklinde yazabilmenin en genel yöntemi, birden fazla GTO'nun lineer kombinasyonunu kullanmaktır. Bu yöntem ise şekil 2.4'de görselleştirilmiştir.



Şekil 2.4 Üç adet GTO'nun lineer kombinasyonuyla tek bir STO fonksiyonunun elde edilmesi

Örnek verilecek olursa; çekirdekten r kadar uzaklıktaki 1s orbitaline ait Slater tipi orbital fonksiyonu hesaplaması şu şekildedir:

$$S_1(r) = \sqrt{4\zeta_1 e^{-\zeta_1 r}}, \zeta_1 = 1.24$$

bunu, Gaussian tipi 3 orbital fonksiyonunun toplamı şeklinde ifade edecek olursak;

$$S_G(r) = \sum_{j=1}^{3} C_j e^{-a_j r^2}$$

bağıntısı elde edilecektir (C terimi, Contracted Gaussian Type Orbitals, CGTO, gösteriminin kısaltmasıdır).

Temel fonksiyonların sayısı ve buna bağlı olarak integral sayısı artsa da bu integrallerin hesaplanma kolaylığı, moleküller için pratik elektronik yapı hesaplamalarında GTO'ları tercih edilen temel fonksiyonlar haline getirir. Söz konusu Gaussian tipindeki orbital fonksiyonlarını matematiksel olarak hesaplamadaki bu kolaylığın kaynağı; 2 adet

orbitalin birleştirilerek 3. ve bir öncekilerle aynı düzlemde olan yeni 1 adet orbital yaratılmasında yatmaktadır (Boys 1950).

Minimum temel kümeler

Gaussian tipi orbitaller, gerçek orbitaller değildir ve atomlara yönelik kuantum kimyasal hesaplamalarla elde edilen fonksiyonlardan ibarettir. GTO'ların farklı kombinasyonlarından elde edilen, günümüzde kullanılan yüzlerce çeşit temel küme bulunmaktadır. Bunlardan en basit gösterime sahip olan ve minimum basis set olarak adlandırılanı ise STO-3G'dir. Bir minimum temel küme, serbest atoma ait Hartree-Fock hesaplamalarında her orbital için sadece bir temel fonksiyon kullanır (s-type). Dolayısıyla hesaplamalar oldukça kısa sürer. Ayrıca, Li ve benzeri serbest haldeki atomların 1S ve 2S orbitallerine karşılık gelen p-tipi temel fonksiyonlar da minimal temel kümelere eklenmektedir. Örneğin, periyodik tablodaki ilk sıra atomları için (Li-Ne) 5 temel fonksiyondan (2 adet S ve 3 adet P tipi) oluşan temel kümeler kullanılabilir. En çok bilinen minimum temel küme STO-3G'dir. Buradaki 3 rakamı, çekirdek ve değerlik orbitallerinde kullanılan Gaussian tipi orbital sayısını gösterir. Minimum temel kümelerle yapılan hesaplamalar, çalışılan molekül için sadece bir ilk izlenim edinilmesi açısından yararlı olabilmektedir.

Bölünmüş değerlik temel kümeleri

"Split-valence basis sets" olarak ifade edilen temel kümeler, aynı zamanda Pople temel kümeleri olarak da bilinmektedir. Minimum temel kümeler, çoğu durumda her atomik orbitali temsil etmesi için gerekli olan çoklu fonksiyonları içermediklerinden, birtakım geliştirmelere ihtiyaç duyarlar. Bu sorun ise değerlik elektronlarındaki yük dağılımının, farklı efektif yükler içeren iki atomik orbitalin toplamı şeklinde yazılmasıyla aşılabilir. Bunlar, çift zeta (double zeta) temel kümeleri olarak ifade edilirler. Double-ζ temel kümeleri, aynı türde fakat farklı efektif yüklerde olan iki atomik orbitalin lineer kombinasyonundan ibarettir. Söz konusu bu esneklik sayesinde çift zeta temel kümeleri, farklı boyutlardaki aynı atomik orbitallerin gösterimi için de kullanılabilir. Örneğin çift

zeta temel kümeleri, Hartree-Fock hesaplaması yapılırken her orbitalin ayrı ayrı değerlendirilmesine olanak verir:

$$\phi_i = a_1\phi_{2s}^{STO}(r,\zeta_1) + a_2\phi_{2s}^{STO}(r,\zeta_2)$$

Formülde, r koordinatındaki 2s atomik orbitalinin, 2 STO'nun ortalama toplamı olarak yazıldığı görülmektedir. Her iki kısım da birbirinin aynısıdır fakat orbitallerin genişliğini ifade eden zeta (ζ) terimleri farklıdır. Elde edilecek olan "*i"* atomik orbitaline, kaç adet STO'nun katkı sunacağı ise a_1 ve a_2 katsayılarıyla gösterilir ve atomun türüne göre değişiklik gösterir (Nagy ve Jensen 2017).

Bu durumu daha açık halde anlatabilmek için, tez kapsamında çalıştığımız N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülümüzdeki herhangi 2 adet karbon atomundan yola çıkabiliriz. Moleküldeki toluidin kısmında, azot atomuyla bağ yapan ve diğer tüm karbon atomları gibi sp^3 hibritleşmesi yapmış olan 9 numaralı karbon atomuyla; fenil halkasına bağlı metil grubundaki 16 numaralı karbon atomu farklı kimyasal bölgelerdedir. Dolayısıyla, moleküler orbitale katkı sunan bu iki karbon atomunun hibrit orbitalleri birbirinden farklı değerlendirilmelidir. Orbitallerin polarizasyon miktarları birbirinden farklı olmaktadır. Söz konusu bu molekül için sadece minimum temel küme kullanılmış olsaydı iki atomik orbital de aynı değerde hesaplanmış olacaktı. Bunun önüne geçmek için bölünmüş değerlik temel kümeleri (split-valence basis set) hesaplamalarımızda kullanılmıştır. Bu yöntemde atomik orbitaller, iç ve dış kısım olmak üzere ikiye bölünürler. İç kısım orbitalleri sıkıştırılmış, dış kısımdakiler ise daha gevşektir. Böylece moleküler orbitali oluşturan atomik orbitallerin büyüklüğü bu limitler arasında değiştirilerek moleküler orbitale esneklik kazandırılmış olur. "Split-valence basis set" yalnızca değerlik orbitallerini bu şekilde böler. "Triple zeta basis set" ise iç kabuktaki orbitalleri de bölerek hesaplamalardaki kesinliği arttırmaktadır. Buna bir örnek olarak, kullandığımız 6-311++g(d,p) temel kümesi gösterilebilir.

Her atom orbitalinin, kaç adet orbital fonksiyonuyla ifade edilebileceğine bağlı olarak temel kümeler genişletilmektedir. Çift zeta temel kümesi 2 adet orbitali tanımlarken;

üçlü, dörtlü zeta temel kümeleri de bulunur ve bunlar genişledikçe hesaplama süreleri de artmaktadır. Her orbital başına düşen temel fonksiyon sayısının arttırılmasıyla elde edilen birçok farklı türde temel küme geliştirilmiştir. En çok bilinen ve kullanılan bölünmüş değerlik temel kümelerinden birisi Pople'ın double-zeta 6-31G temel kümesidir. 6 rakamı, çekirdeğe yakın olan orbitalleri simgeler ve 6 adet Gaussian tipi orbitallerin tek bir kombinasyonunu gösterir. 3 rakamı ve 1 rakamı değerlik orbitallerine ait kısımdır ve 3 Gaussian tipi orbitalin kombinasyonuyla ortaya çıkan bir adet orbital ile bir adet diğer Gaussian tipi orbital olmak üzere toplam 2 adet orbitali temsil etmektedir. Temel kümemiz 6-311G olsaydı, 6 adet Gaussian'dan oluşan 1 çekirdek orbitali ve 3 adet değerlik orbitali söz konusu olacak ve triple-zeta olarak adlandırılacaktı. Bu temel küme, sadece neon elementine kadar olan atom orbitallerini tanımlamak için kullanılmaktadır.

Polarizasyon fonksiyonlarını içeren temel kümeler

Hibritleşmiş atom orbitallerinin lineer kombinasyonuyla elde edilen moleküler orbitalleri tanımlarken, her atom orbitalinin yakınındaki diğer orbitali de elektrostatik olarak etkilemesi, bu durumun da hesaba katılmasını gerektirmektedir. Buna orbitallerin polarizlenmesi adı verilir ve küresel simetrik yapılarının bozulduğu anlamına gelir. Polarizasyon gerçeğinin hesaba katılmasıyla birlikte, artık saf S veya d,p orbitallerinden bahsetmek yerine bunların karışımından söz edilmesi gerekir. Hesaplamalarımızda kullandığımız popülasyon analizi işte bu karışım miktarını göstermektedir. Yani, oluşan moleküler orbitallere katkı sunan atom orbitallerinin hangi yüzdeyle bu moleküler orbitale katıldığı bu analiz sonucunda elde edilebilmektedir. Bu konu ayrıca, NBO analizi kısmında da anlatılmaktadır.

Polarizasyonu da içeren temel kümeler kullanmak; özellikle bağların açıklanması kısmında vazgeçilmez bir unsurdur. En çok bilinen polarize temel küme çeşidi 6-31G(d)'dir. Hidrojen dışında kalan tüm atomlara 6 adet d orbital fonksiyonlarının eklendiği anlamına gelir. Bir diğer sık kullanılan temel küme olan 6-31G(d,p) ise hidrojen atomundaki s orbitaline p orbital fonksiyonlarının eklenmiş olduğunu gösterir.

Difüzyon fonksiyonlarını içeren temel kümeler

Gaussian tipi orbital tanımlamasında kullanılan ve orbitalin çekirdekten uzaklığını ifade eden zeta değeri, oldukça küçük mesafeleri tanımlar. Bu mesafedeki ufak değişimler, orbitallerin değerini etkilemektedir. Bunu hesaba katan yöntemde, temel kümelere difüzyon fonksiyonları eklenir ve bu değişim sonucu ortaya çıkan farklılıklar hesaplanmış olur. Difüzyon fonksiyonları s ve p tipi orbital fonksiyonlarına eklenmektedir ve özellikle anyonlar ile çalışılırken kullanılması bir zorunluluk haline gelmiştir. İntermoleküler etkileşimlerden olan hidrojen bağı ya da Wan-der Waals bağları, dipol moment değişimleri gibi fenomenleri açıklamak için de bu temel kümelerin kullanılması gerekmektedir. Ayrıca, atomlar üzerinde eşleşmemiş elektron çiftleri bulunduran sistemlerde de (elektronların çekirdeğe olan uzaklığının artmasından ötürü) kullanılmaktadır.

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülümüzde de azot atomu üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftleri bulunmaktadır ve bu yüzden difüze fonksiyonları (6-311++g(d,p) gibi) tercih etmiş olmamız doğru bir yaklaşımdır. 6-31+G temel kümesi kullanılırsa hidrojen dışında kalan ağır atomlara 1 adet s-tipi ve p-tipi difüzyon fonksiyonu eklenmiş olur. Eğer 6-31++G gibi çift difüzyonlu temel küme kullanılırsa, hidrojen atomlarına da s-tipi difüzyon fonksiyonu eklenir ve hesaplamalardaki kesinlik artar.

Korelasyon bağlantılı temel kümeler

Correlation consistent basis sets olarak bilinen ve Hartree-Fock ötesi yöntemlerde sıklıkla kullanılan temel kümelerden birisidir ve Dunning tarafından elektron korelasyonunun da hesaplara katılması amacıyla geliştirilmiştir (Dunning, 1989). Genel gösterimi cc-pVxZ şeklindedir. V harfi değerlik (valence) orbitallerini ifade eder. P harfi polarizasyonu temsil ederken; x-Z kısmındaki x harfi yerine D (double), T (triple), Q (quadropole) gibi değerlik orbitalinin kaça bölüneceğini gösteren harfler gelir. En yaygın olarak kullanılanı ve bizim de tez kapsamında kullandığımız cc-pVTZ (correlation consistent polarized valence triple-zeta) temel kümesidir. Korelasyon

bağlantılı temel kümeler, bir atomik Hartree-Fock fonksiyon kümesine fonksiyon kabukları eklenerek oluşturulur ve bu sayede kullanılan fonksiyon sayısı arttırılarak hesaplamalardaki kesinlik de bununla doğru orantılı olarak artmış olur. Fakat, polarizasyonu da hesaba katan diğer temel kümelere göre hesaplama süresi fazladır (Garcia de la Vega ve Miguel, 2003).

Herhangi bir moleküle ait kuantum kimyasal hesaplama yapan program kullanmadan önce, çalışılan moleküle uygun temel küme seçimi çok önemlidir. Yanlış seçimler tutarsız sonuçlar verecektir. Molekülü oluşturan atomların türlerine göre, hesaplamalarda seçilebilecek temel küme çeşitleri "basis set exchange" sitesinde ayrıntılı olarak sunulmaktadır (https://bse.pnl.gov/bse/portal).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Daha önceki yıllarda sentezi gerçekleştirilmiş olan ve yapısı tek kristal X-ışınları, UV-vis, FT-IR, NMR (^{1}H ^{13}C) spektroskopik ölçümleriyle aydınlatılan N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülünün (Ancın vd. 1996), teorik hesaplamaları için yeni nesil bilgisayar programlarından faydalanılmıştır. Deneysel X-ışınları görüntülemesi için Enraf Nonius CAD4 defraktometresi ve CAD4 Ekspress ile MolEN programları kullanılmıştır. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ölçümlerinde TMS (tetrametilsilan) standart olarak alınarak, Bruker 400 MHz Ultrashield NMR cihazı kullanılmıştır. FT-IR infrared ölçümleri, 4000 ila 400 cm^{-1} frekans aralığında çalışan Mattson-1000 FT-IR spektrofotometresiyle alınmıştır. UV-vis ölçümü ise etanol ve CCl_4'ün çözücü olarak kullanıldığı, 200 ila 800 nm aralığında çalışan Unicam UV-300 spektrofotometresiyle gerçekleştirilmiştir.

Molekül, X-ışını verilerinden yararlanılarak Gaussview 5.0 programıyla (Dennington vd. 2016) bilgisayar ortamında çizilmiştir. Gaussian 09W E.01 sürümlü hesaplama programıyla da tüm moleküler mekanik ve kuantum kimyasal hesaplamalar gerçekleştirilmiştir (Frisch vd. 2016). FT-IR analizinde, VEDA 4.0 programından yararlanılanarak, titreşim türleri ve frekansları hesaplanmıştır. UV-vis sonuçlarından elde edilen HOMO-LUMO geçişlerinin daha ayrıntılı bir şekilde yorumlanabilmesi için GaussSum 3.0 programı kullanılmış ve DOS spektrumları alınmıştır. Bu hesaplamaların gerçekleştirilebilmesi için güçlü işlemcili bilgisayarlardan yararlanılmıştır. Ankara Üniversitesi anorganik kimya-1 laboratuarındaki 16 intel çekirdekli bilgisayarla işlemler başlatılmış, ayrıca 4 çekirdekli kişisel bilgisayar ile ara hesaplamalar yapılmıştır. Fakat zaman içinde işlemlerin daha hızlı ve sorunsuz yapılabilmesi amacıyla Tübitak tarafından araştırmacılara ücretsiz sağlanan Truba altyapısına geçilmiştir (**https://www.truba.gov.tr**). Truba sistemi içerisinde sadece Linux tabanlı işletim sistemleri barındırılmakta ve hesaplamalar, uzaktan bağlantı ile SSH komut istemcisiyle gerçekleştirilmektedir. Tübitak'ın sağladığı bu sistem sayesinde yeni nesil 24 adet İntel işlemci tam kapasite olarak kullanılabilmektedir.

3.2 Yöntem

Hesaplamalara başlamadan önce Gaussview programı ile çizilen molekül, moleküler mekanik (MM) yöntemlerle standart geometrilere uygun hale getirilmiştir. Daha sonra konformasyon analizi için seçilen dihedral açılar etrafında döndürülerek, yarı-denel yöntem olan PM6 seviyesinde en düşük enerjili konformasyon elde edilmiştir. Bu konformerden alınan geometrik bilgiler, Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak kuantum mekaniksel hesaplama yapmak amacıyla Gaussian09 programına başlangıç geometrisi olarak tanıtılmıştır. Hesaplamalar, HF ve DFT/B3LYP teorik seviyesinde, 6-311++g(d,p) ve cc-pVTZ temel setleriyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca UV-vis analizi yapılırken X3LYP fonksiyonelinden de faydalanılmıştır. Molekülümüz, 118 adet elektron içerdiğinden, bütün moleküler orbitallerdeki elektronlar eşleşmiştir ve singlet haldedir. Bu yüzden hesaplamalar yapılırken "default spin" (restricted) kullanılmıştır. Elde edilen geometrik sonuçlar, X-ışınları verilerinden alınan parametrik sonuçlarla karşılaştırılarak çizelgeler halinde sunulmaktadır.

Elde edilen geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyumlu olduğu anlaşıldıktan sonra diğer analizlere geçilmiştir. Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemleriyle geometrik optimizasyon tamamlanarak molekülün kararlı hal enerjileri elde edilmiştir. Bu aşamadan sonraki hesaplamalara DFT yöntemiyle devam edilmiş olup, sınır orbital (FMO) analizine ve buna bağlı kimyasal özelliklerin analizine geçilmiştir. Sonraki aşamada teorik FT-IR, UV-vis ve ^{1}HNMR, ^{13}C-NMR ölçümlerine geçilerek elde edilen sonuçlar, gerçek ışın ölçüm sonuçlarıyla kıyaslanmıştır. Ayrıca, NBO (doğal bağ orbitali) analizi yapılarak, moleküldeki elektronik geçişlerin ve oluşan kimyasal bağların ayrıntılı bilgilerine ulaşılmıştır. Hiperkonjugatif etkiler yorumlanmıştır.

Kullanılan bir diğer yöntem olan Mulliken yük analizi sayesinde, moleküldeki nükleofilik ve elektrofilik bölgeler, Fukui fonksiyon hesaplamasıyla öngörülmüştür. Ayrıca, moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) da çıkarılarak, moleküler yüzeydeki yük dağılımları ve olası elektrostatik etkileşim bölgeleri görselleştirilmiştir. Tüm bu hesaplamalar için yüksek işlemci gücüne sahip bilgisayarlar kullanılmıştır.

4. DENEYSEL VE TEORİK ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Molekülün Sentezi ve X-ışınları Tek Kristal Verileri

Bu çalışmada, m-toluidin ile trans-sinnamaldehid moleküllerinin kondenzasyon tepkimesiyle N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin bileşiği laboratuar ortamında sentezlenmiş ve spektroskopik ölçümleri alınmıştır. Kristalize edilen ve alkol içinde bulunan açık sarı renkteki bileşiğin erime noktası 125°'dir. Tek kristal X-ışını ölçümüyle yapısı karakterize edilen molekülün, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-vis spektroskopik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

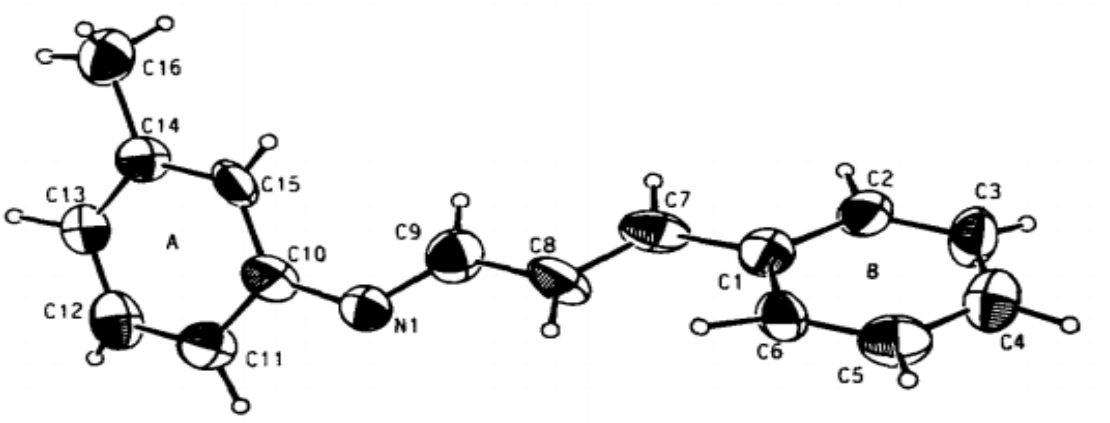
Tek kristal X-ışını ölçüm sonuçlarına göre, N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülünün ($C_{16}H_{15}N$) uzay nokta grubu $P2_l/c$, birim hücresindeki kenar ölçüleri a=5.967 Å, b=13.79 Å, c=15.191 Å ve birim hücre kenar açısı β = 91.97°'dir. Laboratuvar ortamında kristalleşebilen bir bileşiktir. Tek kristal X-ışınları ölçümü, bileşiğin *trans* yapıda olduğunu açığa çıkarmıştır. İki aromatik halkadan oluşan yapıya ait X-ışını ölçümüne dair teknik veriler, çizelge 4.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1 Veriler, yapı düzeltmeleri, kristal verileri ve yoğunluk özetine dair teknik bilgiler

Bileşik	**$C_{16}H_{15}N$**
Renk/Biçim	Sarı/Sivri iğne
Molekül Ağırlığı	220.31 g/mol
Uzay Grubu	$P2_1/c$ (14. grup)
Sıcaklık °C	23 °C
Birim Hücre Sabitleri	25 yansıma > 4°
a, Å	5.967
b, Å	13.793
c, Å	15.048
β, derece	91.97
hücre hacmi, Å^3	1236.6

Çizelge 4.1 Veriler, yapı düzeltmeleri, kristal verileri ve yoğunluk özetine dair teknik bilgiler (devam)

Formül birimleri/Birim hücre	4
D, g/cm^3	1.19
μ, cm^{-1}	0.6
Difraktometre / tarama	Enraf Nonius CAD4, ω–2θ
İletim aralık faktörü	T_{min} = 94.1 , T_{max} = 99.5
Radyasyon, grafik monokromatör	Mo$K\alpha$ λ = 0.71073 Å
Max kristal ölçüleri, mm	0.13 x 0.15 x 0.68
Tarama genişliği	0.6 + 1.5tan θ
Standart yansımalar	Her 120 yansımada 3 ölçüm
Standart sapma	Kayda değer sapma yok
Ölçülen yansımalar	1167
2 θ ölçüsü, derece	4.4-37.6
h, k, l aralıkları	h = 0 -> 5, k = -12 -> 0, l = -13 -> 13
Gözlenen yansımalar	[$F_o \geq 2\ \sigma(F_o)$
Uygulanan düzeltmeler	Empirik (ψ tarama)
Bilgisayar programları	CAD4 Ekspress MolEN
Kullanılan yapı kaynağı faktörleri	International Tables for X-ışınları Cryst. 1974, Vol IV, 72-149
Yapıyı çözme	Direkt metotlar
Hidrojen atomu davranışı	Geometrik hesaplar yapıldı ve sabit B's ile düzeltildi.
Değişken parametre sayısı	190
Ağırlıklar	Modifiye edilen birim ağırlıklar: Eğer F ≥ eşik değer ise,ağırlık = (eşik değer/F)^2 Eğer F^2 < izole değer* σF^2 ise, ağırlık = 0.0 eşik değer = 32.09 , izole değer = 2.0
GOF	0.35
R= ∑ | |F_o| - |F_c| |/∑|F_o|	0.051
R_w	0.050
En geniş ışın kırınım haritası, Å^{-3}	0.122



Şekil 4.1 $C_{16}H_{15}N$ molekülünün ORTEP-II[11] kristalografik çıktı görüntüsü

Şekil 4.1'de gösterilen A ve B aromatik halkalarının ortalama bağ uzunlukları 1.373 Å ve 1.375 Å'dur. Bu parametreler de daha önce çalışılmış olan $C_{14}H_{12}N_2O_2$ molekülündeki 1.383 Å ortalama uzunluk değerine oldukça yakındır (Xu vd. 1994).

Kabul edilebilir deneysel hatalarla birlikte molekülün düzlemsele (planar) yakın bir uzaysal konumda olduğu anlaşılmıştır. N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülünün A halkası (Şekil 4.1'de gösterilen) için en küçük kareler yöntemiyle hesaplanan yüzeye olan maksimum uzaklığı -0.012 Å olarak ölçülmüştür. A ve B aromatik halkaları birbirlerine göre, uzayda açılı olarak konumlanmış ve aralarındaki dihedral açı 61.3° olmuştur. Söz konusu açının, literatürde araştırılan N-fenil-3-(p-klorofenil)-2-propenimin molekülündeki 59.9°'lik açıdan daha geniş olduğu görülmektedir (Childs vd. 1989). Ayrıca, torsiyon açıları da; C9=N1-C10-C15 ve C7-C8-C9=N1 atom gruplarının oluşturduğu simetri düzlemleri için sırasıyla, -40.5° ve 178.5°'dir. Söz konusu bu açıların, daha önceki çalışmalara ait moleküllerde bulunan sübstitüentlerden (örneğin kloro grubu) kaynaklı indüktif etki sonucu değişebildiği anlaşılmıştır. Benzer biçimde, sadece bağ açıları değil bağ uzunluklarının da tek bir farklı sübstitüente bağlı olarak değişebildiği anlaşılmaktadır.

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin schiff bazı molekülünün *.cif uzantısına sahip kristal data verilerine, Cambridge Üniversitesine ait Crystallographic Data Center biriminden, CCDC-1003/5015 kodu ile ulaşılabilir.

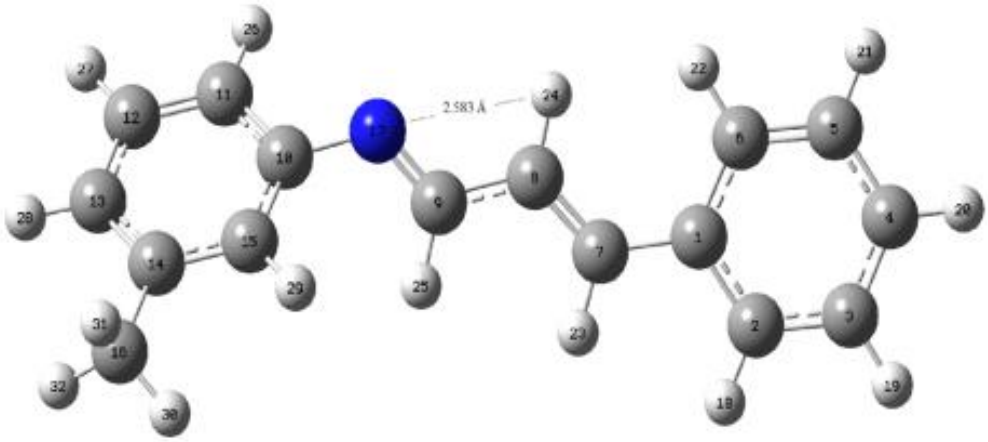
4.2 Teorik Hesaplamalar ve Sonuçların Deneysel Verilerle Karşılaştırılması

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı ligand molekülünün bilgisayar ortamındaki çizimi, tek kristal X-ışını ölçümlerinden alınan geometriye uygun olarak GaussView 5.0 programı ile yapılmıştır. Teorik (hesapsal) ölçüm ve analizlerin tümü Gaussian programıyla gerçekleştirilmiştir. Yarı deneysel (semi-emprical) yöntemlerden olan PM6 seviyesi sadece konformasyon analizi kısmında kullanılmış ve elde edilen en düşük enerjili konformer, daha sonraki kuantum mekaniksel çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak sisteme tanıtılmıştır. Bu aşamadan sonra molekülün geometrik optimizasyonu, Ab-inito yöntemlerinin en önemlisi olan Hartree-Fock metoduyla ve elektron korelasyonunu da hesaba katan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile yapılmıştır. Ayrıntılı kuantum kimyasal hesaplamalarda, DFT / B3LYP seviyesi ile 6-311++(d,p) ve cc-pVTZ temel setleri kullanılmıştır. Teorik spektrofotometrik ölçümler de aynı hesaplama seviyeleriyle gerçekleştirilmiş olup; UV-vis analizinde TD-DFT, B3LYP ve X3LYP fonksiyonelleri kullanılmıştır. Hesaplamalardan elde edilen tüm veriler, deneysel ölçümlerden alınan verilerle kıyaslanmış ve çizelgeler halinde sunularak sonuçlar yorumlanmıştır.

4.2.1 Konformasyon analizi ve kuantum kimyasal hesaplama detayları

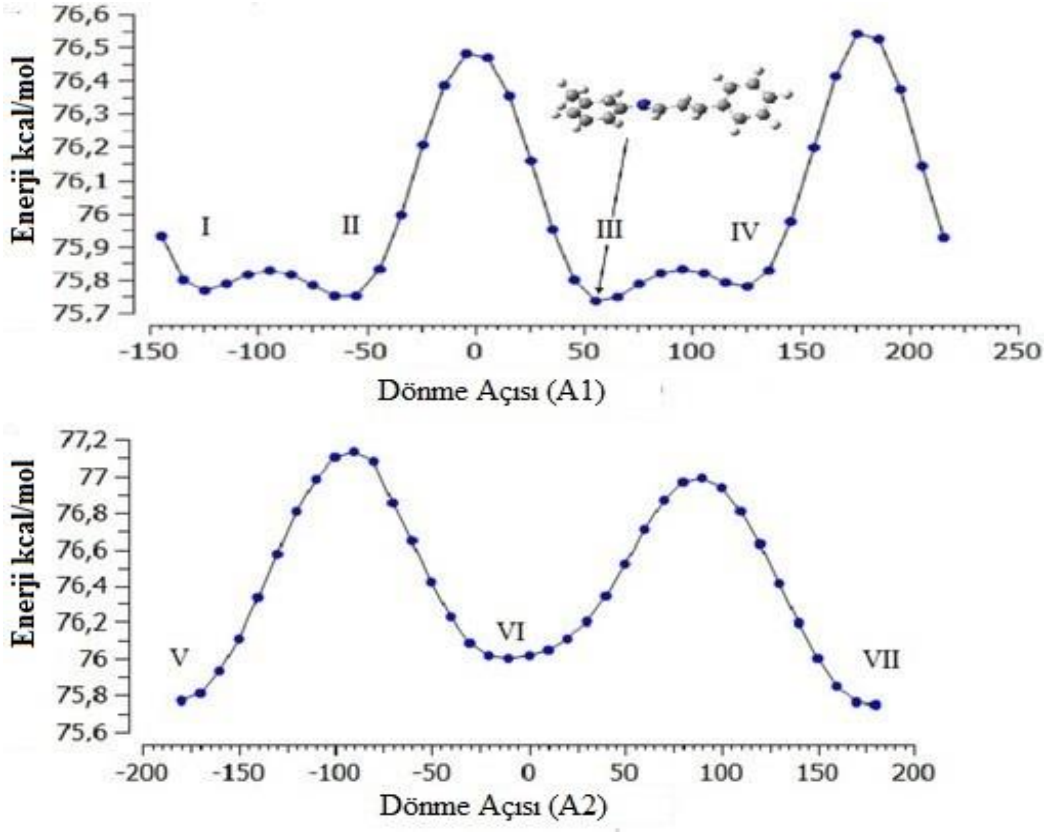
Konformasyon analizi, moleküler mekanik veya yarı-deneysel yöntemlerin kullanıldığı, molekülün en düşük enerjili uzaysal konumlanması hakkında ön bilgi veren analiz türüdür (Bruni vd. 2002).

Dönme enerjisi bariyeri düşük olan sigma bağları etrafında serbest dönme sonucu oluşan konformerlerin enerjileri birbirinden farklıdır. En düşük enerjili yapılar “kararlı”; en yüksek enerjili olanlar ise “kararsız” konformerler olarak adlandırılır. Konformasyonlar, moleküllerin potansiyel enerji yüzeylerindeki (PES) yerel minimum ve maksimumlara denk gelen izomerlerdir.



Şekil 4.2 N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülünün kararlı konformer yapısı ve atomların işaretlemelenmesi

Molekülümüzdeki C9-N17-C10-C15 ve C7-C8-C9-N17 numaralı atomlara ait dihedral açılar, konformasyon analizi için seçilmiş ve tekli bağlar etrafında gerçekleşen olası dönüşler incelenmiştir (A1 ve A2). Bu inceleme sırasında molekül, 10'ar derecelik açılarla toplamda 360° döndürülmüş ve her adımdaki enerji değerleri kaydedilmiştir. Bu işlem için hesaplama yöntemi olarak yarı deneysel PM6 seviyesi seçilmiştir. Programa, hesaplaması istenilen dihedral açı ve adım sayısı ise GaussView 5.0.9 programındaki "Redundant Coordinates" aracı ile tanıtılmıştır. Hesaplama sonucunda A1 ve A2 dönüşlerine ait sırayla 4 ve 3 adet konformer elde edilmiştir. A1'deki üçüncü ve A2'deki üçüncü konformerlerin enerjileri 75.738 ve 75.750 kcal/mol olarak ölçülmüştür. Açısal değerleri ise sırayla -55.814° ve -180.011°'dir. Molekülün tüm kuantum kimyasal hesaplamalarının yapılabilmesi için gerekli atomik koordinatlar, III numaralı ve en düşük enerjili konformerden alınarak, başlangıç geometrisi olarak programa tanıtılmıştır.



Şekil 4.3 Konformasyon analizi sonucunda ortaya çıkan en düşük enerjili konformer (III)

Konformasyon analizinden sonra, molekülün geometrik optimizasyonu, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemleriyle; 6-311++G(d,p) ve cc-pVTZ temel setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlemler tamamlandığında her iki yönteme ait enerji değerleri sırasıyla, HF için -669.21 ve -669.28 a.u olurken; DFT/B3LYP yöntemi için -673.65 ve -673.71 a.u. olmuştur. Bu sonuçlardan, DFT hesaplama yönteminin Hartree-Fock yöntemine göre daha düşük enerjili sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.2'de gösterilmektedir.

Moleküllere ait serbest enerji hesaplamalarına ait yöntemler, daha kesin sonuçlar elde etmek amacıyla günümüzde geliştirilmeye devam etmektedir (Farhi ve Singh, 2016).

Çizelge 4.2 Molekülün en kararlı hallerine ait hesaplanan toplam enerji değerleri (1 a.u = 630 kcal/mol)

	DFT B3LYP/ 6-311++g(d,p)	***DFT B3LYP/ cc-pVTZ***	***HF 6311++g(d,p)***	***HF cc-pVTZ***
Toplam enerji (a.u)	-673.6459	-673.7083	-669.2117	-669.2800
Toplam enerji (kcal.mol^{-1})	-422719.274	-422758.431	-419936.771	-419979.63

4.2.2 Deneysel ve teorik geometrik parametrelerin karşılaştırılması

DFT metodu ve B3LYP fonksiyoneliyle elde edilen bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açılara ait parametrik sonuçların, tek kristal X-ışını ölçüm sonuçlarına oldukça yakın değerler verdiği tespit edilmiştir. X-ışını ölçüm verilerine göre, C-C ve C=C bağ uzunlukları sırasıyla 1.451-1.350 Å ve 1.395–1.324 Å arasındadır. Bu değerlerin ilki, standart uzunluğu 1.54 Å olan C-C tekli bağından kısa; 1.29 Å olan C=C çiftli bağından uzundur. Bu durum, N17 numaralı azot atomundaki eşleşmemiş elektron çiftinin, yakın halkadaki π elektronları ile konjugasyona katıldığını işaret etmektedir. C14-C16 karbon atomları arasındaki 1.511 Å olan bağ uzunluğunun, halka içindeki C-C tekli bağ uzunluklarından fazla olması, söz konusu iki atomun moleküldeki konjugasyona katılmadığını göstermektedir. Azometin karakteristik grubunu daha yakından incelediğimizde, C10-N17 arasındaki tekli bağ uzunluğu 1.41 Å'dur ve iki atom arasındaki standart bağ uzunluğu olan 1.47 Å değerinden daha kısadır. Yine standart ortalama değeri 1.25 Å olan C9=N17 bağ uzunluğu 1.28 Å olarak görülmektedir. Bu sonuçlar, mevcut bağlar arasındaki elektron dekolizasyonuna işaret etmektedir. C7=C8 arasındaki çiftli bağda ise standart değerle uyum gözlenmiştir (1.34 Å) ve bu bağın büyük oranda ikili bağ karakterini koruduğu söylenebilir. Şekil 4.2'de N17-H24 atomları arasındaki, molekül içi etkileşimden kaynaklı hidrojen bağ oluşumu da gösterilmektedir. DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) ve cc-pVTZ temel kümeleriyle hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açılarına ait ortalama sapma değerlerinin (R^2), deneysel verilere oldukça yakın olduğu anlaşılmıştır (bağ uzunlukları için sırayısla

0.9957 ve 0.9959; bağ açıları için 0.8634 ve 0.8633). HF yöntemi ve cc-pVTZ temel kümesiyle ile elde aynı değerler (bağ uzunlukları için 0.9951, bağ açıları için 0.8458), DFT sonuçlarına göre deneysel verilerden daha çok sapma göstermiştir. Bu nedenle diğer analiz türlerinde Hartree-Fock kullanılmamış olup, hesaplamaların hepsine DFT yöntemleri ile devam edilmiştir.

Torsiyon açıları incelendiğinde, iki fenil halkası arasındaki açının deneysel verilere göre 61.3° olduğu görülmektedir. Aynı açı 6-311++G(d,p) temel seti için 39.51° ve cc-pVTZ temel seti için 30° olarak ölçülmüştür. Geometrik parametrelerin teorik ve deneysel sonuçları arasındaki fark, muhtemelen teorik hesaplamaların gaz fazındaki izole molekül üzerinden yürütülmüş olmasından ve deneysel verilerin ise katı fazdaki moleküle ait olmasından kaynaklanmaktadır. Gaz fazındaki moleküler geometri, iki aromatik halka arasındaki kovalent olmayan etkileşimler gibi nedenlerle katı hal fazından farklı olabilir (Patel vd. 2013).

Hesaplamaların sonucunda ortaya çıkan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açı parametrelerinin, deneysel verilerle uyumlu olduğunu söylemek mümkündür.

Çizelge 4.3 DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p), cc-pVTZ temel setleriyle hesaplanan, optimize edilmiş moleküle ait yapısal parametreler

Bağ uzunlukları (Å)	**X-ışını**	**DFT 6-311++G(d,p)**	**DFT cc-pVTZ**	**HF cc-pVTZ**
C1-C2	1.402	1.405	1.402	1.388
C1-C6	1.399	1.407	1.404	1.393
C1-C7	1.454	1.462	1.459	1.472
C2-C3	1.361	1.392	1.388	1.383
C3-C4	1.350	1.393	1.389	1.379
C4-C5	1.392	1.397	1.393	1.385
C5-C6	1.358	1.389	1.385	1.377
C7-C8	1.320	1.349	1.345	1.325
C8-C9	1.442	1.447	1.444	1.461
C9-N17	1.272	1.282	1.279	1.252
C10-N17	1.417	1.405	1.401	1.406
C10-C11	1.390	1.402	1.399	1.390
C10-C15	1.399	1.404	1.401	1.384
C11-C12	1.353	1.389	1.385	1.375
C12-C13	1.381	1.395	1.391	1.386
C13-C14	1.388	1.399	1.395	1.381

Çizelge 4.3 DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p), cc-pVTZ temel setleriyle hesaplanan, optimize edilmiş moleküle ait yapısal parametreler (devam)

C14-C15	1.378	1.397	1.393	1.390
C14-C16	1.509	1.511	1.507	1.509
C2-H18	1.070	1.085	1.083	1.074
C3-H19	1.070	1.084	1.082	1.073
C4-H20	1.070	1.084	1.082	1.073
C5-H21	1.070	1.084	1.082	1.073
C6-H22	1.070	1.083	1.081	1.072
C7-H23	1.070	1.089	1.086	1.077
C8-H24	1.070	1.085	1.083	1.072
C9-H25	1.070	1.099	1.097	1.085
C11-H26	1.070	1.083	1.081	1.072
C12-H27	1.070	1.085	1.082	1.074
C13-H28	1.070	1.085	1.083	1.074
C15-H29	1.070	1.085	1.083	1.074
C16-H30	1.070	1.093	1.090	1.084
C16-H31	1.070	1.096	1.093	1.084
C16-H32	1.070	1.093	1.090	1.082
R^2		**0.9957**	**0.9959**	**0.9951**
Bağ açıları (°)	**X-ışını**	**DFT 6-311++G(d,p)**	**DFT cc-pVTZ**	**HF cc-pVTZ**
C2-C1-C6	117.20	118.00	117.97	118.27
C2-C1-C7	121.05	118.83	118.84	118.62
C6-C1-C7	121.74	123.17	123.19	123.11
C1-C2-C3	120.17	121.21	121.23	121.12
C2-C3-C4	121.54	120.01	120.00	119.97
C3-C4-C5	120.08	119.56	119.56	119.54
C4-C5-C6	118.96	120.43	120.44	120.41
C1-C6-C5	121.97	120.80	120.81	120.68
C1-C7-C8	128.92	127.71	127.76	127.70
C7-C8-C9	126.36	122.25	122.38	121.70
C8-C9-N17	122.54	121.59	121.60	121.52
C9-N17-C10	119.40	120.24	120.53	120.06
C11-C10-N17	119.34	117.80	117.78	117.91
C11-C10-C15	117.94	119.02	118.95	119.31
C15-C10-N17	122.68	123.13	123.22	122.73
C10-C11-C12	120.74	119.89	119.94	119.70
C11-C12-C13	120.89	120.55	120.53	120.68
C12-C13-C14	120.31	120.54	120.54	120.32
C13-C14-C16	120.62	120.82	120.80	121.30
C13-C14-C15	118.28	118.59	118.59	118.73
C15-C14-C16	121.04	120.56	120.60	119.97
C10-C15-C14	121.92	121.36	121.40	121.22
C1-C2-H18	119.92	119.11	119.11	119.43
C3-C2-H18	119.92	119.68	119.71	119.45
C2-C3-H19	119.23	119.83	119.84	119.80

Çizelge 4.3 DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p), cc-pVTZ temel setleriyle hesaplanan, optimize edilmiş moleküle ait yapısal parametreler (devam)

C4-C3-H19	119.23	120.16	120.16	120.23
C3-C4-H20	119.96	120.27	120.28	120.30
C5-C4-H20	119.96	120.17	120.17	120.16
C4-C5-H21	120.52	119.93	119.92	119.96
C6-C5-H21	120.52	119.64	119.64	119.63
C5-C6-H22	119.02	119.23	119.27	119.09
C1-C6-H22	119.02	119.97	119.93	120.23
C1-C7-H23	115.54	114.85	114.86	114.59
C8-C7-H23	115.54	117.44	117.39	117.71
C7-C8-H24	116.82	122.10	122.04	122.74
C9-C8-H24	116.82	115.65	115.58	115.56
C8-C9-H25	118.73	116.62	116.60	116.51
N17-C9-H25	118.73	121.78	121.80	121.97
C10-C11-H26	119.63	118.72	118.66	119.08
C12-C11-H26	119.63	121.38	121.40	121.21
C11-C12-H27	119.56	119.69	119.70	119.66
C13-C12-H27	119.56	119.76	119.77	119.66
C12-C13-H28	119.84	119.83	119.85	119.74
C14-C13-H28	119.84	119.63	119.61	119.93
C14-C15-H29	119.10	119.35	119.35	119.40
C10-C15-H29	119.10	119.25	119.22	119.36
C14-C16-H30	109.47	111.50	111.52	111.13
C14-C16-H31	109.47	110.95	111.01	110.91
C14-C16-H32	109.47	111.31	111.33	111.22
H31-C16-H32	109.47	107.41	107.33	107.93
H30-C16-H31	109.47	107.41	107.37	107.50
H30-C16-H32	109.47	108.65	108.11	107.98
R^2		**0.8634**	**0.8633**	**0.8458**
Dihedral Açılar (°)	**X-ışını**	**DFT 6-311++G(d,p)**	**DFT cc-pVTZ**	**HF cc-pVTZ**
C2-C1-C7-C8	158.58	-179.20	-179.56	-178.80
C1-C7-C8-C9	179.83	-179.77	-179.83	-179.91
C7-C8-C9-N17	178.52	-179.70	-179.72	-179.62
C8-C9-N17-C10	178.81	-177.26	-177.31	-178.69
C9-N17-C10-C15	-40.51	39.51	39.00	46.45
N17-C10-C15-C14	-178.29	178.80	178.73	178.92
C10-C15-C14-C16	178.32	-177.83	-177.88	-179.29

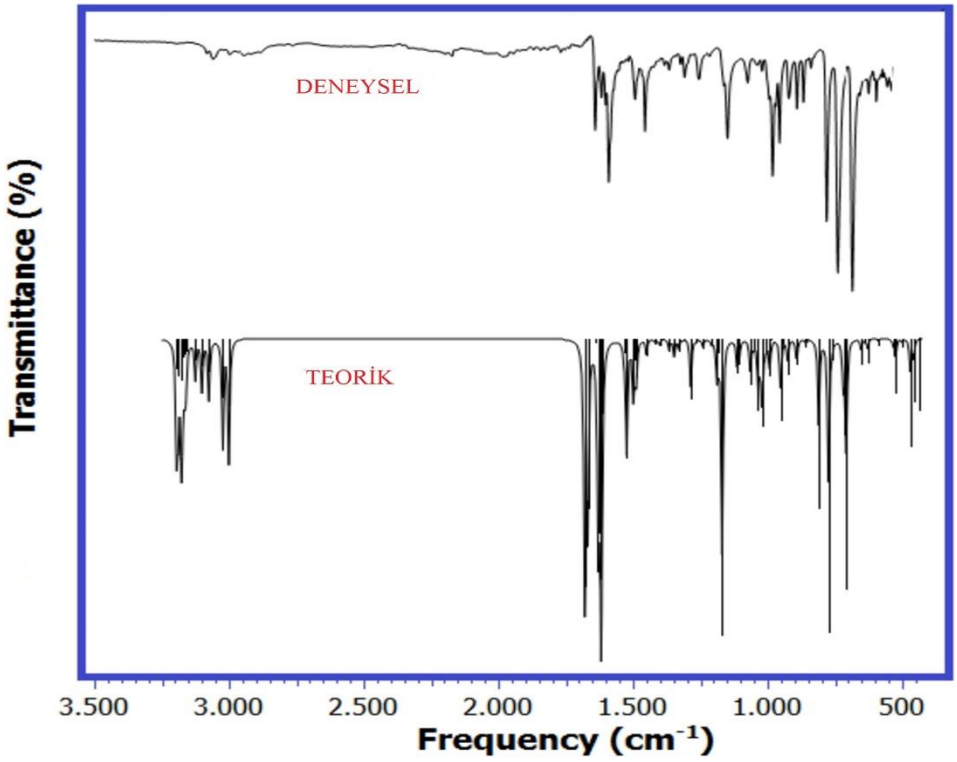
4.2.3 Infrared (FT-IR) spektrumları

Bir molekülün kızılötesi ışını soğurması için toplam dipol momentinin 0'dan farklı bir değer alması gerekmektedir. Asimetrik olan molekülümüzdeki ortalama dipol moment 2,28095 debye'dir. Ayrıca moleküldeki titreşim ve dönme frekans sayısı 3N-6 (N: atom sayısı) formülü ile hesaplanır. Dolayısıyla 32 atomlu molekülümüzde 3x32-6 = 90 adet frekans (soğurma bölgesi) değeri hesaplanmıştır.

Elde edilen kızılötesi frekans değerlerine, ilgili yayınlardan yola çıkılarak düzeltme faktörleri uygulanmıştır (Foresman ve Frisch 1996). Hesaplamalı kimyada kullanılan düzeltme faktörleri mutlak kesinliğe sahip değildir (Reichenbächer ve Popp, 2012). İncelenen moleküllerin yapısına, atom türlerine, perdelenme etkilerine vs. göre küçük değişiklikler gösterebilir. Bu yüzden Amerikan Standart ve Teknoloji Enstitüsü'nden elde edilen (https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp) ve tüm dünya tarafından kullanılan düzeltme faktörlerine, ± 0.023 aralığında değerler eklenmiştir (Kashinski vd. 2017, Merrick vd. 2007, Irikura vd. 2005). Bu değerler eklenirken, izin verilen aralıkta, deneysel sonuçlara maksimum olarak yaklaşabilen sayılar kullanılmıştır. Sonuçlara uygulanan düzeltme faktörleri sırasıyla; 1800 cm^{-1} frekansından büyük değerler için 0.996, bu frekansın altındaki değerler için 0.993'tür.

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülüne ait deneysel ve hesapsal titreşim frekansları, çizelge 4.4'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Titreşimlerin türleri ise VEDA 4.0 programıyla elde edilmiştir. IR frekans hesaplamaları yapılırken, molekülün geometrik optimizasyonunda kullanılan teorik seviyelerin kullanılması temel şarttır. Dolayısıyla, geometrik optimizasyon sırasında en düşük enerjiyi elde ettiğimiz DFT/B3LYP seviyesinde, cc-pVTZ temel seti kullanılmıştır. Elde edilen değerler, molekülümüzün gerçek yapısını tam olarak aydınlatmamakla birlikte temel gruplar hakkında bilgiler edinmemizi sağlamaktadır. Eksi değerli bir frekans gözlemlenmemiş olması, molekülün potansiyel enerji haritasında tek bir lokal minimuma sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, kararlı bir yapı olduğu anlamına gelir.

Hesaplamalarda, 15 adet simetrik ve asimetrik uzama titreşim hareketi gözlemlenmiş olup; bu titreşimler gaz fazında 3195-3001 cm^{-1} frekans aralığında gerçekleşmiştir. Deneysel FT-IR ölçümlerinde ise 3040-2891 cm^{-1} aralığındaki bu titreşimler, benzen halkası, alifatik zincir ve metil grubundan kaynaklanmaktadır. Bir benzen halkasına bağlı metil grubundaki C-H bağ titreşimleri genellikle 2975-2920 cm^{-1} aralığına denk gelir. Deneysel sonuçlarda bu ölçümler 2945-2914 cm^{-1} aralığında olup; hesapsal sonuçlarda ise 2969-2919 cm^{-1} bölgesindedir ve %95'in üzerinde bir uyum söz konusudur. İmin grubundaki C-H uzama kısalma titreşim hareketleri, deneysel ve hesapsal olmak üzere sırasıyla 2891 ve 2899 cm^{-1}'de gerçekleşmiştir. Aromatik bileşiklere ait düzlem içi eğilme titreşim frekansları 1600-1050 cm^{-1} aralığındadır. FT-IR ölçümünden alınan bilgilere göre 1626,1589,1483,1321 ve 1307 cm^{-1} frekansları, C-H bağına ait düzlem içi eğilme titreşimleridir. Ayrıca, 1626-1307 cm^{-1} frekans aralığında diğer titreşim türleri de gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait düzlem dışı eğilme titreşim frekansları deneysel sonuçlarda 795,754 ve 696 cm^{-1} iken; hesaplamalardan elde edilen değerler 804,769 ve 702 cm^{-1} olmuştur.



Şekil 4.4 Deneysel ve teorik FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

Azometin (C=N) grubuna ait tipik titreşim frekans değeri 1650 cm^{-1} bölgesindedir. FT-IR spektrum sonuçlarına göre azometin grubu 1603 cm^{-1}'de pik verirken; hesaplama sonucu elde edilen değer 1656 cm^{-1} olmuştur. Aromatik aminlere (C-N) ait literatürdeki titreşim frekanları ise 1400-1000 cm^{-1} aralığındadır. C-N uzama-kısalma titreşim modları, hesaplanan değerlere göre ve diğer titreşim türleriyle birlikte 1256,1161,945 cm^{-1} bölgelerinde gerçekleşmiştir. Deneysel değerler ise 1148 ve 930 cm^{-1}'dir. Ayrıca bu bölgede, C-C bağı titreşim frekansları ile, C-N bağı ve bazı diğer bükülme titreşim frekanlarına ait değerlerin iç içe geçtiği görülmektedir (Clougherty 1957).

C=C bağına ait uzama-kısalma frekansları, 1625-1280 cm^{-1} aralığındadır. C=C bağına ait, diğer moleküler titreşim türleriyle eşleşen ve hesaplanan frekanslar 1667-1276 cm^{-1} bölgesindedir. Deneysel spektrum sonuçlarına göre, HCC halkasının düzlem içi bükülme titreşimleriyle eşleşen C=C titreşim frekansları 1626-1256 cm^{-1} aralığındadır. C-C tekli bağına ait düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim hareketleri ise çizelgede, karakteristik titreşim türleriyle birlikte tanımlanarak listelenmiştir.

B3LYP/cc-pVTZ teorik seviyesinde yapılan hesaplamalarla, deneysel FT-IR ölçümlerinden elde edilen veriler karşılaştırıldığında, sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Hesaplamalar, gaz fazında izole tek molekül üzerinden gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler ise maddenin katı halinden elde edilmiş olup, bu ölçümlerde moleküller arası etkileşimler de söz konusudur. Deneysel verilerle, hesaplanan verilerin uyumluluğunu ifade eden regresyon karesi değeri de 0.9997 ($y=0.9894x + 47.932$) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4 Moleküle ait deneysel ve teorik IR titreşim modları ve frekans değerleri (cm^{-1})

No	**Titreşim Modları (İşaretlemeler)**	**Deneysel**	**Düzeltme faktörsüz**	**Düzeltme faktörlü (B3LYP/ cc-pVTZ)**	**Pik şiddeti**
1	ν C-H(90)		3195	3086	17,78
2	ν C-H(83)		3194	3085	14,63
3	ν C-H(75)		3188	3080	21,77
4	ν C-H(85)		3178	3070	10,27

Çizelge 4.4 Moleküle ait deneysel ve teorik IR titreşim modları ve frekans değerleri (devam)

No	Titreşim Modları (İşaretlemeler)	Deneysel	Düzeltme faktörsüz	Düzeltme faktörlü (B3LYP/ cc-pVTZ)	Pik şiddeti
5	ν C-H(87)		3176	3068	24,84
6	ν C-H(73)		3173	3065	10,87
7	ν C-H (79)		3167	3059	1,97
8	ν C-H (99)	3040	3165	3057	8,75
9	ν C-H (90)	3038	3161	3054	6,87
10	ν C-H (97)		3159	3052	5,60
11	ν C-H(99)	3001	3125	3019	11,96
12	ν C-H(99)	2978	3100	2995	15,80
13	ν C-H(99)	2945	3074	2969	18,58
14	ν C-H (99)	2914	3022	2919	33,18
15	ν C-H (99)	2891	3001	2899	38,08
16	ν C=C(34) + ρ HCC(12)	1626	1679	1667	79,38
17	ν N=C(58)	1603	1668	1656	54,14
18	ν C=C(52)		1641	1630	0,89
19	ν C=C(48) + ρ HCC(10)	1589	1629	1618	60,30
20	ν C=C(31)	1578	1618	1607	74,55
21	ν C=C(36)	1560	1616	1605	23,07
22	ν C=C(14) + ρ HCC(35)		1533	1522	3,83
23	ρ HCC(43)	1483	1523	1512	34,74
24	ρHCH(63) + τ HCCC(64)	1449	1498	1488	16,52
25	γ HCH(72) + τ HCCC(21)		1492	1482	5,70
26	ν C=C(13)+ ρ HCC(48)		1487	1477	10,53
27	ρ HCC (11)		1450	1440	4,54
28	γ HCH (91)	1362	1416	1406	1,15
29	ρ HCC(11) + ρ HCN(45)		1401	1391	1,64
30	ρ HCC(58)	1321	1365	1355	3,13
31	ν C=C(15) + ρ HCC(15)	1307	1347	1338	3,48
32	ν C=C(15)+ ρ HCC(46)		1346	1337	2,08
33	νC=C(25) + δ HCC(16)+ ρ CCC(13)		1329	1320	2,82
34	νC=C(31) + δ HCC(10)		1311	1302	0,05
35	νC=C(13)+ δ HCC(17) + δ HCN(17)	1256	1285	1276	14,74
36	νN-C(12) + νC-C(15) + ρ HCC(13)		1265	1256	0,58
37	νC-C(36)+ ρ HCC(18)		1239	1230	2,15
38	ρ HCC (11)		1207	1199	1,07

Çizelge 4.4 Moleküle ait deneysel ve teorik IR titreşim modları ve frekans değerleri (devam)

No	Titreşim Modları (İşaretlemeler)	Deneysel	Düzeltme faktörsüz	Düzeltme faktörlü (B3LYP/ cc-pVTZ)	Pik şiddeti
39	γ HCH (91)		1190	1182	0,76
40	νC-C(12)+ δ HCC(33)	1161	1187	1179	8,93
41	δ HCC(32)		1185	1177	2,94
42	ν N-C(13)+ νC-C(11)+ δ HCC(14)	1148	1169	1161	66,41
43	δ HCC(26)	1076	1113	1105	7,21
44	ν C-C(34)+ ρ HCC(25)		1106	1098	5,08
45	τ HCCC(59)	988	1064	1057	9,24
46	ν C-C(43)+ δ HCC(14) + ρ CCC(11)		1053	1046	2,08
47	τ HCNC(49) + τ HCCC(12)		1035	1028	14,03
48	τ HCCC(22) +τ HCNC(19)		1022	1015	16,87
49	ν C-C(18)+ δ CCC(52)	962	1020	1013	0,55
50	ν C-C(32)+ δ CCC(30) +τ HCNC(10)		1017	1010	5,68
51	τ HCCC(63) + τ CCCC(12)		1009	1002	2,74
52	τ HCCC(58) + τ CCCC(15)		994	987	2,48
53	τ HCNC(69)		992	985	6,74
54	τ HCCC(51)		988	981	0,07
55	ν N-C(13)+ ν C-C(12)+ ρ CCC(13)	930	952	945	14,74
56	τ HCCC(38)+ τ HCNC(16) + τ CCCC(12)		943	936	0,88
57	τ HCCC(79)+ τ NCCC(13)		925	919	6,26
58	τ HCCC(36)		894	888	3,38
59	τ HCNC(16)+τ HCCC(26)		890	884	4,13
60	ν C-C(29)+ ρ CCC(24)		858	852	1,11
61	τ HCCC(50) + τ HCNC(10)		854	848	0,03
62	τ HCCC(61)	795	810	804	26,28
63	τ HCCC(40)+ τ CCCC(23)	754	774	769	43,63
64	ν C-C(32)+ ρ CCC(10)		763	758	2,93
65	τ HCCC(27)+ τ CCCC(46)		718	713	13,23
66	τ HCCC(42)+ τ CCCC(23)	696	707	702	33,91
67	δ CNC(14) + ω CCC(26)		653	648	3,01
68	ω CCC(40)		637	633	0,43
69	ω CCC (71)		628	624	2,83
70	out τ CCCC(18)+ out τ NCCC(23)		589	585	0,69
71	ν C-C(13)+ ω CCC(41)		534	530	1,58

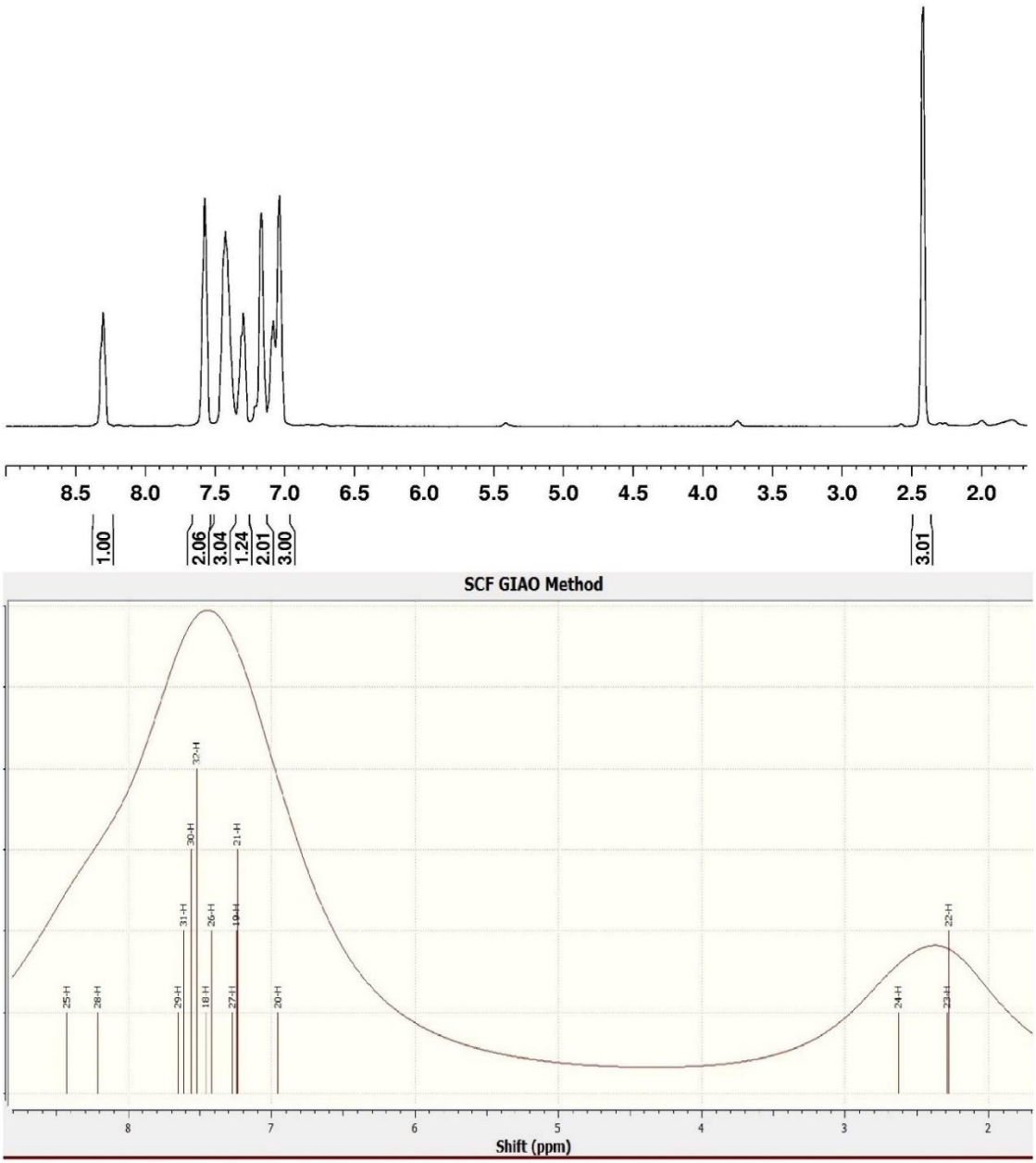
Çizelge 4.4 Moleküle ait deneysel ve teorik IR titreşim modları ve frekans değerleri (devam)

No	Titreşim Modları (İşaretlemeler)	Deneysel	Düzeltme faktörsüz	Düzeltme faktörlü (B3LYP/ cc-pVTZ)	Pik şiddeti
72	ω CCC(11) + τHCCC(12) + τCCCC(35)		524	520	5,35
73	ω NCC(25)		501	497	0,75
74	δ CCC(36)		470	467	9,65
75	τ CCCC(37)+ out τ CCCC(18)		458	455	5,46
76	τ CCCC(80)		414	411	0,01
77	δ CNC(12)+ δ CCC(30)		383	380	7,28
78	δ CCC(13)+τ CCCC(52)		337	335	1,16
79	γ CCC(23)+ τ CCCC(14)		317	315	1,93
80	ω CCC(32)+ ω CCN(19)		274	272	1,97
81	ν C-C(18)+ γ CCC(11)+ τ CCCC(13)		231	229	1,04
82	τ CCCC(32) + out τ CCCC(22)		214	213	4,41
83	τ CNCC(14) + τ CCCC(50)		187	186	4,72
84	γ NCC(10) + τ CCCC(18) + τ NCCC(15)		168	167	1,10
85	ρ CNC(16) + ρ CCC(38)		114	113	0,62
86	τ CNCC(47) + τ CCCC(10)		76	75	1,24
87	ρ CNC (23) + ρ CCN(20) + ρ CCC (13)		44	44	0,87
88	τ CCCC(65) + γ CCC(50)		37	37	0,07
89	τ HCCC(18) + τ CCCC(43)		34	34	0,31
90	τ CNCC(27) + τ CCCC(48)		25	25	0,10
		R^2	**0.9997**		

(ν_s: simetrik titreşim, ν_{as}: asimetrik titreşim, δ_s: düzlem içi makaslama, τ: düzlem dışı bükülme, ρ: düzlem içi sallanma, ω: düzlem dışı sallanma)

4.2.4 ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülüne ait kuantum mekaniksel NMR hesaplamaları DFT yöntemi cc-pVTZ temel kümesi ile $CDCl_3$ çözücüsünde GIAO metoduyla yapılmıştır (Schreckenbach ve Ziegler 1995). PCM çözücü modeli kullanılarak hem gaz fazında hem de $CDCl_3$ çözücüsü içinde ölçümler alınmıştır.



Şekil 4.5 Deneysel ve teorik ^{1}H-NMR spektrumlarının karşılaştırılması

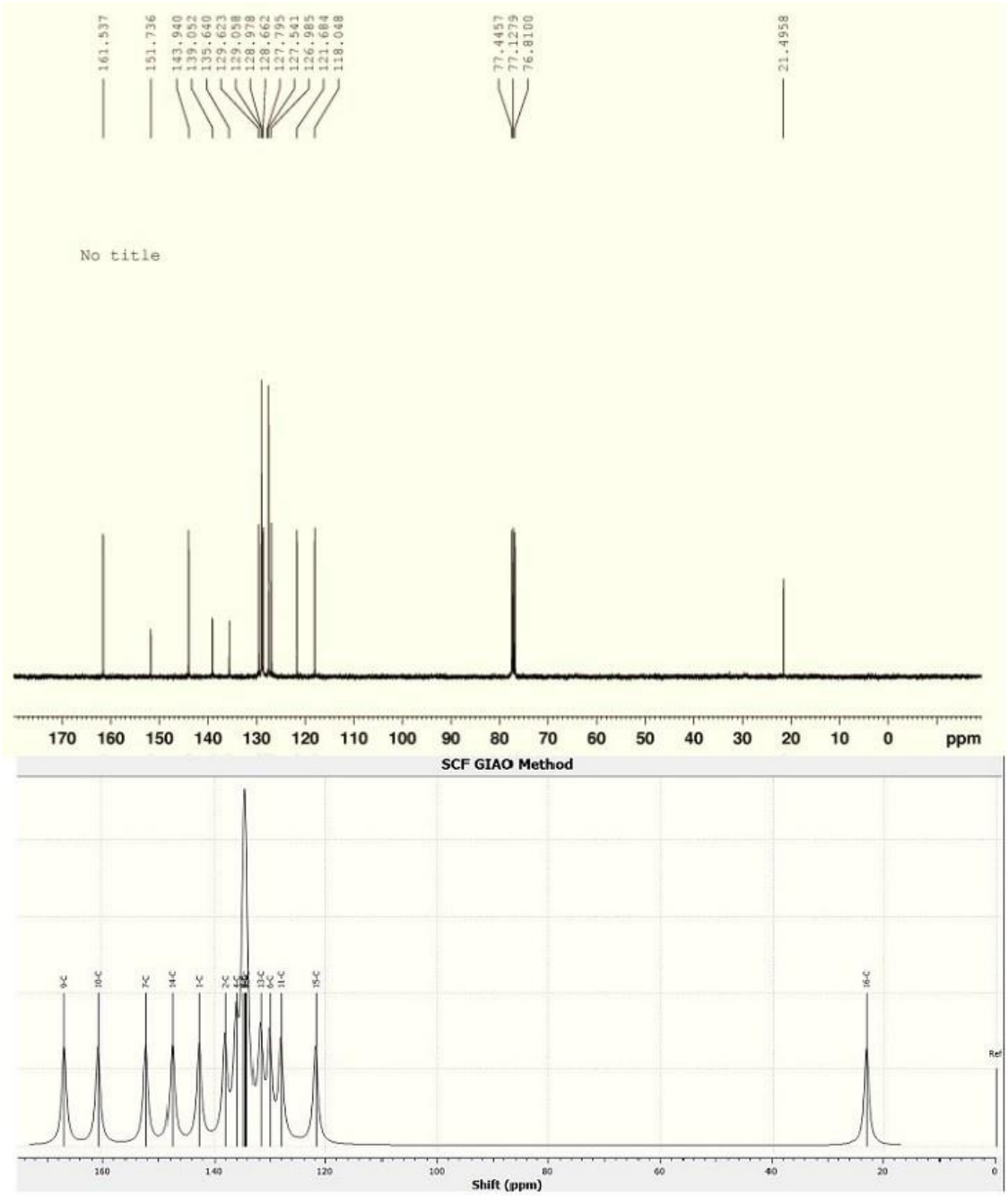
Deneysel sonuçlarla, hesaplanan kimyasal kayma değerleri uyum içindedir ve çizelge 4.5'te tüm deneysel ve teorik veriler gösterilmektedir. Kimyasal kaymaların hesaplanması için TMS referans molekülüne ait NMR kimyasal kayma değerleri kloroform çözücüsü içinde hesaplanmıştır (^{l}H-NMR için 31.692 ppm, ^{13}C-NMR için 184.55 ppm). Daha sonra bu değer, molekülümüzden elde ettiğimiz kimyasal kayma değerlerinden çıkarılarak gerçek sonuçlar alınmıştır.

Metil protonlarının deneysel ^{1}H-NMR kaymaları, $CDCI_3$ spektrumlarında 2.42 ppm'de tekli pik verirken, hesaplamalardan elde edilen değerler 2.24 ppm (gaz) ve 2.31 ppm ($CDCl_3$) olmuştur (Abraham vd. 2006). Deneysel ve hesaplanmış spektrumlarda, aromatik C-H çoklu sinyalleri sırasıyla 7.58-7.03 ppm, 8.15-6.87 ppm (gaz) ve 8.25-7.02 ppm ($CDCl_3$) aralıklarında gözlenmiştir. Deneysel sonuçlarda, H25 numaralı azometin (CH=N) protonunun sinyali, karbon atomunu bağlayan azot atomunun elektron bulutu nedeniyle 8.30 ppm'de (yüksek alanda) görülmektedir. Hesaplamalarla elde edilen kimyasal kayma değerleri ise, gaz fazında 8.38 ppm, $CDCI_3$ çözücüsü içinde 8.47 ppm olmuştur.

Kimyasal kayma değerlerinin yanısıra, eşleşme (j coupling) sabiti de önemli bir veri sunmaktadır. C=C çiftli bağı etrafındaki -cis konumlanmasının tipik eşleşme sabiti 6-14 hz arasında iken; -trans konumundaki hidrojenlerin eşleşme sabiti 11-18hz arasındadır. Molekülümüzde, C7=C8 atomlarına bağlı olan 26 ve 27 numaralı hidrojenlerin eşleşme sabiti değeri 14.8 hz'dir. Bu sonuçtan yola çıkılarak molekülün *-trans* yapıda olabileceği öngörülebilir.

^{13}C-NMR deneysel ölçüm sonuçlarına göre, 161.54 ppm ve 151.74 ppm'de görülen kimyasal kayma değerleri, azot atomuna bağlı azometin karbonunu ve fenil halkasındaki karbon atomunu işaret etmektedir. Metil grubundaki karbon atomu, deneysel sonuçlarda 21.49 ppm'de pik vermektedir. Aynı atom için teorik hesaplamalarla elde edilen değerler gaz fazında 22.99 ppm; çözücü içinde 23.24 ppm olmuştur. Aromatik karbon atomlarının üst üste geçerek verdiği sinyaller ise 100 ila 150 ppm aralığında gözlenmiştir. 118.05-151.74 ppm aralığındaki ölçümler, fenil halkasındaki karbon atomlarına aittir. 15 numaralı karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri, diğer aromatik karbonlardan daha düşük olarak ölçülmüştür. Bunun nedeni ise metil grubunun perdeleme etkisidir.

Deneysel ve teorik ^{13}C-NMR spektrumlarına ait görseller şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6 Deneysel ve teorik ^{13}C-NMR spektrumlarının karşılaştırılması

Proton ve karbon kimyasal kaymaları için korelasyon katsayısı (R^2) ile tanımlanan teorik ve deneysel değerler arasındaki farklar sırasıyla 0.9568 ve 0.9968 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan, deneysel verilerle hesaplanan verilerin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

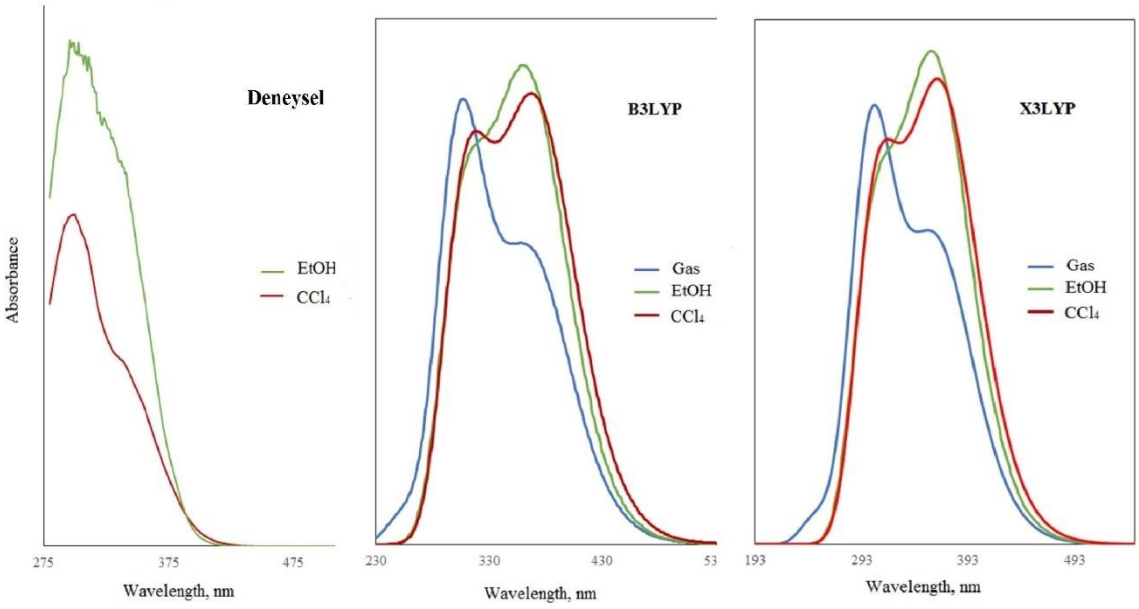
Çizelge 4.5 Moleküle ait deneysel ve teorik ^{1}H-NMR, ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom	**Deneysel ($CDCl_3$)**	**Cc-pVTZ (gaz)**	**Cc-pVTZ ($CDCl_3$)**
C1	135.64	142.4886	142.4633
C2	127.54	136.7317	137.9586
C3	128.98	133.7268	134.5959
C4	129.62	134.3999	135.9025
C5	128.98	133.595	134.3587
C6	127.54	129.0881	129.9469
C7	143.94	149.5931	152.0881
C8	129.05	134.8669	134.2135
C9	161.54	164.1159	166.6253
C10	151.74	160.4034	160.6484
C11	121.68	128.2625	127.8663
C12	128.66	133.5195	134.0568
C13	126.99	130.9886	131.6162
C14	139.05	145.5029	147.3448
C15	118.05	120.5369	121.7132
C16	21.49	22.9949	23.2387
R^2			**0.9968**
H18	7.58	7.4326	7.5873
H19	7.43	7.5349	7.6625
H20	7.17	7.4767	7.6224
H21	7.43	7.5788	7.6957
H22	7.30	8.1543	8.2504
H23	7.03	7.1427	7.3636
H24	7.58	7.4247	7.411
H25	8.30	8.3806	8.4685
H26	7.43	7.2534	7.2386
H27	7.08	7.4087	7.4957
H28	7.03	7.176	7.2839
H29	7.17	6.8734	7.016
H30. H31. H32	2.42	2.2396 2.6172 2.2577	2.3102 2.6305 2.3138
R^2			**0.9568**

4.2.5 Ultraviyole (UV-vis) spektrumları ve HOMO-LUMO analizi

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülüne ait Gaussian 09 programıyla yapılan hesaplamalar, TD-DFT B3LYP ve X3LYP seviyesinde cc-pVTZ temel setiyle önce geometrik optimizasyon, sonrasında da single point hesaplamalarıyla gerçekleştirilmiştir. Çözücü modeli olarak IEF-PCM seçilerek; gaz, etanol ve karbontetraklorür (CCl_4) çözücüleriyle hesaplamalar ayrı ayrı yapılmıştır.

Moleküldeki 2 farklı elektronik geçiş, deneysel olarak etanol çözücüsünde 303 ve 335 nm, CCl_4 çözücüsü içinde 299 ve 307 nm olarak ölçülmüştür. B3LYP/cc-pVTZ seviyesindeki teorik hesaplamalarda; gaz fazında 304 ve 370 nm, etanol çözücüsünde 310 ve 367 nm, CCl_4 çözücüsü içinde 312 ve 373 nm dalga boylarına ait geçişler elde edilmiştir. X3LYP/cc-pVTZ seviyesindeki teorik hesaplamalarda; gaz fazında 305 ve 366 nm, etanol çözücüsü içinde 307 ve 363 nm, CCl_4 çözücüsü içinde 310 ve 370 nm dalga boylarına ait geçişler elde edilmiştir. Çalıştığımız TD-DFT X3LYP/cc-pVTZ teorik seviyesiyle, deneysel verilere en yakın olan sonuçlar alınmıştır. 303 ve 335 nm dalga boyundaki elektronik geçişler, $\pi \rightarrow \pi^*$ uyarılmasını gösterirken; 299 ve 337 nm dalga boyundaki geçişler $n \rightarrow \pi^*$ uyarılmasına aittir (Jaworska vd. 2011, Aytekin vd. 2016, Issa vd. 2008).



Şekil 4.7 Deneysel ve teorik UV-vis ölçüm spektrumlarının karşılaştırılması

Deneysel UV-vis sonuçları ile çözücü içindeki ve her iki fonksiyonele ait teorik sonuçlar, π → π* geçişi için uyum içindedir. Fakat *n* → π* uyarılmasında, deneysel sonuçlarla teorik sonuçlar arasındaki farklılıklar göze çarpmaktadır. Kabul edilebilir bu farkı, teorik ölçümlerin tek bir molekül üzerinden yapılmasıyla ve deneysel olarak gerçekleştirilen ölçümlerdeki intermoleküler (hidrojen bağı gibi) etkileşimlerle açıklamak mümkündür (Liu vd. 2009).

Teorik olarak yapılan tüm hesaplamalar, tek molekül üzerinden ve vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sentezi yapılmış olan N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülünün UV bölgesindeki absorbansı 430-450 nm bölgesine kadar devam etmiş olup; bu değerler moleküle ait açık sarı rengi de açıklamaktadır (https://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/theory.html).

Çizelge 4.6 Deneysel ve teorik UV-vis spektroskopisi ölçüm sonuçları

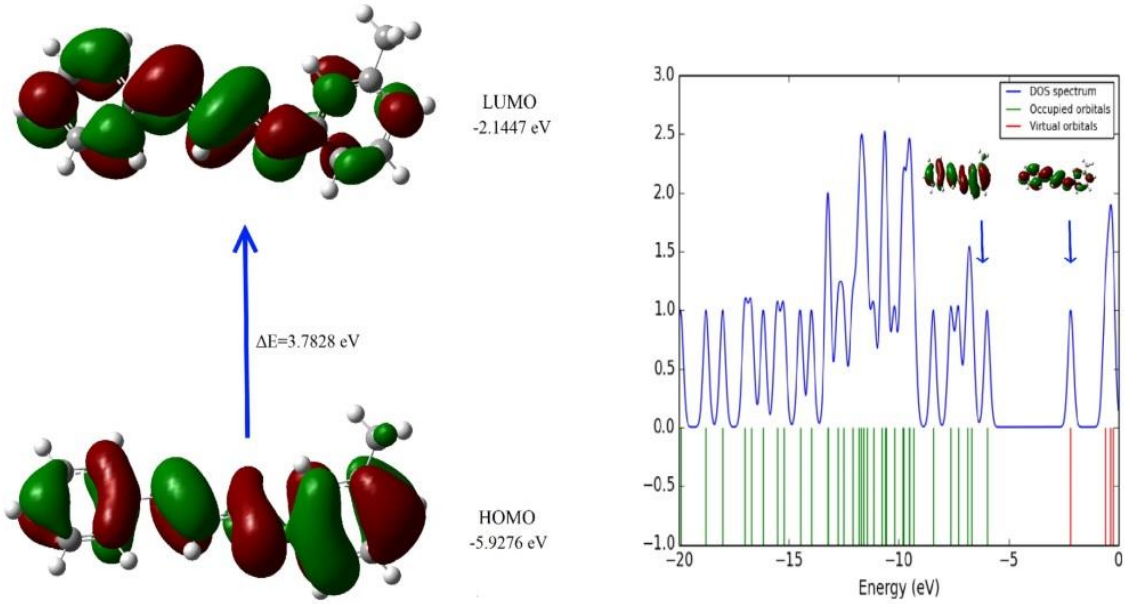
Deneysel	**TD-DFT/B3LYP**			**TD-DFT/X3LYP**		
λ (nm)	λ (nm)	E (eV)	f	λ (nm)	E (eV)	f
C_2H_5OH						
303	310 (H-1 → L %63)	4.00	0.60	307 (H-1 →L %62)	4.04	0.59
335	367 (H → L %67) (H-1 →L %18)	3.38	0.83	363 (H → L%67) (H-1→ L %17)	3.41	0.86
CCl_4						
299	312 (H-2→ L %63)	3.97	0.66	310 (H-1→ L %62)	4.00	0.65
337	373 (H →L %67) (H-1→ L %17)	3.32	0.79	370 (H → L%67) (H-1→ L %17)	3.35	0.82
Gaz						
	304 (H-2 → L %57) (H → L %24)	4.08	0.51	305 (H-1→ L %63) (H-2→ L %11)	4.07	0.53
	370 (H → L %64) (H-1 →L %22)	3.35	0.52	366 (H →L %64) (H-1→ L %21)	3.39	0.54

Tüm çok elektronlu moleküler sistemlerde, diğer moleküllerle etkileşimi açıklamak için "sınır molekül orbitali (FMO)" kavramından bahsedilir ve bu kavram 2 tür moleküler orbital ile ele alınır. Bunlar; HOMO (highest occupied molecular orbital) ve LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) molekül orbitalleridir. HOMO - LUMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali – en düşük enerjili bağ yapmayan boş molekül orbitali) analizi sonucunda elde edilen enerji değerleri ve bu iki orbital arasındaki enerji farkı, molekülün kimyasal davranışlarını açıklamak için kullanılabilir. Bir moleküldeki

HOMO – LUMO aralığı ne kadar büyükse molekül daha kararlı ve reaktiflikten uzak iken; bu enerji aralığının azalması molekülün kimyasal tepkimelere yatkınlığını arttırır, kararsızlaştırır ve reaksiyon eşik enerjisini düşürür. HOMO ve LUMO orbitalleri, bir molekülün başka moleküllerle etkileşime girdiği sınır moleküler orbitaller olarak kabul edilir.

Koopmans teoremine göre, HOMO enerjisinin negatif deneysel iyonlaşma enerjisine (-İE) yakın değerler sunduğu bilinmektedir (E_{homo}= -İE). Benzer şekilde, bir N-elektronlu sistem için elektron ilgisi de (Eİ), LUMO enerjisinin negatifine eşittir (-E_{lumo}= Eİ). Sonuçların güvenilirliği ise hesaplamalı kimya alanında tartışılan konulardan birisidir. (Zhang ve Musgrave 2007).

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülüne ait DFT teorik hesaplamasında elde edilen molekül orbitalleri sayısı; ***cc-pVTZ*** temel seti kullanıldığında 720 iken, ***6-311G++(d,p)*** temel seti kullanıldığında 425 olmuştur. Bu sonuçların hepsinde HOMO orbitali 59. LUMO orbitali ise 60. molekül orbitaldir. Şekil 4.8'de HOMO ve LUMO orbital hacimleri görselleştirilmiştir. Çizelge ve şekiller daha yakından incelendiğinde, sınır orbitallerinin metil grubu haricinde molekülün tümüne yayıldığı görülmektedir. Ayrıca orbitaller arasındaki 3.7828 eV'luk enerji farkının, UV-vis ölçüm sonuçlarıyla uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Gaussum 3.0 programıyla elde edilen hal yoğunluğu spektrumları (DOS) da sınır orbitallerin enerji dağılımını göstermektedir.



Şekil 4.8 Moleküle ait B3LYP/cc-pVTZ seviyesiyle hesaplanan HOMO LUMO orbital görselleri ve DOS spektrumu.

4.2.6 HOMO LUMO enerjilerine bağlı kimyasal global özellikler

FMO (frontier molecular orbital) analizi yapılan N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülüne ait HOMO ve LUMO enerjileri, bazı kimyasal özellikleri tanımlamak için kullanılabilir. DFT yönteminde, molekül orbitalleri Kohn-Sham orbitalleri olarak da bilinir ve toplam enerji hesaplamasında oldukça başarılı olduğu kanıtlanmıştır. Fakat Kohn-Sham DFT teoremine göre yalnızca HOMO orbitalinin fiziksel bir açıklaması olmakla birlikte; LUMO orbital kümelerinin fiziksel bir açıklaması bulunmamaktadır ve bunlar "sanal orbitaller" olarak da adlandırılmaktadır. DFT yöntemiyle, Kohn-Sham orbitalleri temel alınarak daha başarılı sonuçlar elde edilmesinin temel nedeni ise elektron korelasyonunu hesaba katan fonksiyonellerin kullanılmasıdır (Zevallos ve Toro-Labbé, 2003).

HOMO ve LUMO sınır orbital enerjilerinden faydalanılarak; iyonlaşma potansiyeli (IP), elektron ilgisi (Eİ), kimyasal potansiyel (μ), elektronegativite (χ), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S), elektrofilisiti indeksi (ω) gibi global kimyasal özellikler hesaplanabilir.

İyonlaşma potansiyeli (İP):

Gaz fazında, molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan enerjidir ve HOMO orbital enerjisinin negatifine eşittir (J.P. Perdew ve M. Levy, 1997).

DFT yöntemi ile gerçek sonuç elde etmek için tam çözümlü (exact) DFT kullanılmalıdır. Yaklaşık (approximate) DFT yöntemi ile elde edilen sonuçlar güvenilirlikten uzaktır. Modern hesaplamalı kimya çalışmalarında günümüzde yaşanan en büyük problemlerden birisi, iyonlaşma potansiyelinin 0.10 eV hata payına kadar doğru ölçülememesidir (Salzner ve Baer, 2009). Bunu aşmak için günümüzde çeşitli yaklaşımlar geliştirilmeye devam etmektedir (Bozkaya ve Ünal, 2018).

$$İP = -E_{HOMO}$$

Elektron ilgisi (Eİ):

Gaz fazındaki molekülün, 1 elektron kazandığı zaman artan enerji miktarını tanımlar ve LUMO enerjisinin negatifine eşittir. Fakat DFT yönteminde, LUMO Kohn-Sham orbitallerinin gerçek fiziksel bir tanımı olmadığı için (virtual) sonuçlar tartışmaya açıktır (Zhan vd. 2003).

$$Eİ = -E_{LUMO}$$

Kimyasal potansiyel (μ) ve kimyasal sertlik (η):

Kimyasal potansiyel, sistemin dış potansiyel sabitken elektron sayısındaki değişime bağlı olarak verdiği tepki olarak tanımlanır (R.G. Pearson, 2005).

Kimyasal sertlik ise molekül içi ve molekül dışı yük aktarımına karşı gösterilen direnç olarak tanımlanır. (R.G. Pearson, 1997)

$$\mu = -\frac{1}{2}(\text{İP} + \text{Eİ}) \qquad \eta = \frac{1}{2}(\text{İP} - \text{Eİ})$$

Elektronegativite (χ):

Kimyasal bağda kullanılan elektronların, bağı oluşturan atomlar tarafından çekilme gücüdür. Kimyasal potansiyel *(μ)* ile ters işaretlidir.

$$\chi = \frac{1}{2}(\text{İP} + \text{Eİ})$$

Kimyasal yumuşaklık (S):

Sertlik kavramının tam tersini ifade etmektedir. Yük transferinin göreceli olarak düşük enerjide gerçekleştiği moleküller olarak tanımlanır (Chattaraj ve Parr, 1993).

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

Elektrofilisiti indeksi (ω):

Elektrofilisiti indeksi, Parr ve arkadaşları tarafından 1998 yılında kimyasal potansiyel (μ) ve kimyasal sertlik (η) parametrelerine bağlı olarak hesaplanan, moleküllere ait elektrofilik ve nükleofilik karakterleri daha iyi anlamaya yardımcı olan bir kimyasal özellik olarak önerilmiştir. Donör ve akseptör molekül orbitalleri arasındaki elektron akışı sırasında, molekülün toplam enerjisinde meydana gelen azalmanın bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Tek bir elektronun, sistemin enerjisi üzerindeki etkisini tanımlayan "elektron ilgisi" kavramından farklı olarak, birden çok (maksimum) elektron transferi sırasında gerçekleşen enerji değişimini açıklamaktadır (Parr vd. 1999).

Elektrofilisiti indeksi, özellikle organik moleküllerin güçlü veya zayıf elektrofilik özelliklerini anlamak için kullanılmaktadır. Elektrofilisiti ölçeğine göre moleküller; ω > 1.5 eV ise güçlü elektrofil, 0.8 eV ve 1.5 eV arasında ise orta dereceli elektrofil, ω < 0.8 eV ise zayıf elektrofilik karaktere sahip olarak değerlendirilmektedir (Domingo vd. 2008).

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Çizelge 4.7 DFT yöntemiyle *6-311++g(d,p)* ve *cc-pVTZ* temel kümeleri kullanılarak hesaplanan, moleküle ait global kimyasal özellikler ve enerjileri (eV)

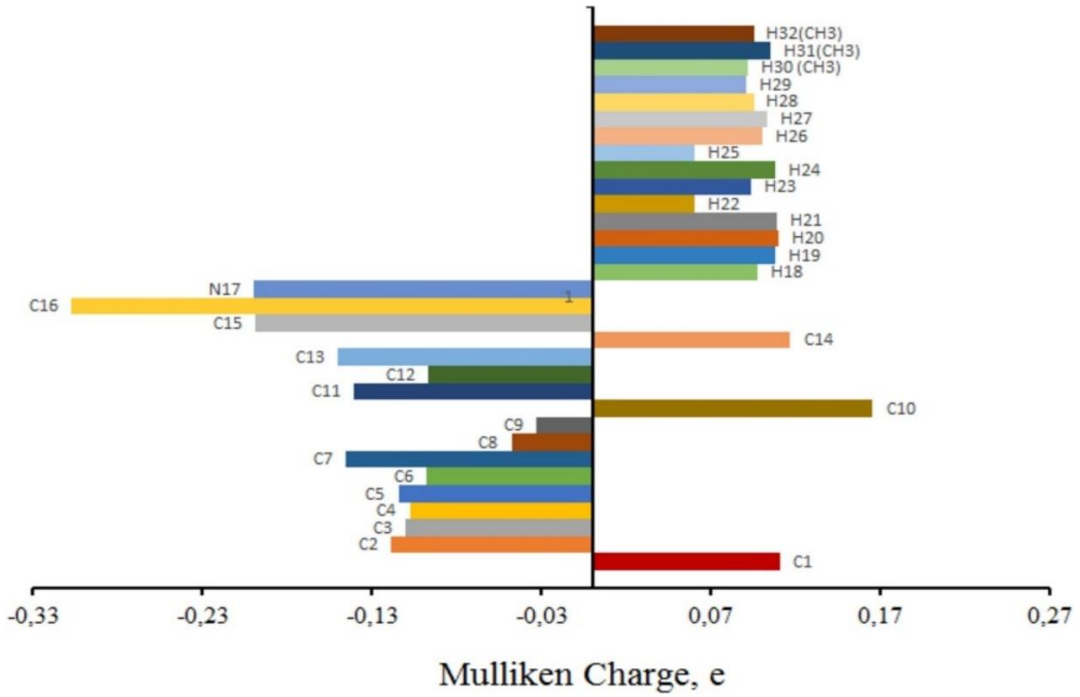
	DFT B3LYP/ 6-311++g(d,p)	***DFT B3LYP/ cc-pVTZ***
E_{HOMO} *(eV)*	-5.98950	-5.92773
E_{LUMO} *(eV)*	-2.23160	-2.14480
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ *(eV)*	3.75789	3.78292
İP (eV)	5.98950	5.92773
Eİ (eV)	2.23160	2.14480
μ *(eV)*	-4,11055	-4,03626
η *(eV)*	1,87895	1,89146
χ *(eV)*	4,11055	4,03626
S *(eV)*	0,26610	0,26434
ω *(eV)*	4,49629	4,30656

4.3 Mulliken Yük Analizi

Mulliken yükleri, Mulliken popülasyon analizi sonucu ortaya çıkan ve atomik orbitallerin lineer kombinasyonuyla (LCAO) elde edilen moleküler orbitalleri baz alan, atomlar üzerindeki kısmi yüklerdir. Mulliken yük analizi, 1955 yılında Robert S. Mulliken tarafından geliştirilmiş bir yöntemdir ve günümüzde de aynı hesaplama yöntemi geçerliliğini korumaktadır (Mulliken, 1955).

Mulliken yük dağılımı, hesaplama yaparken seçilen temel kümeye göre değişebilir. Dolayısıyla seçilen temel küme son derece önemlidir. N-trans-sinnamiliden-m-toluidin

molekülünün yük analizi, geometrik optimizasyonda kullanılan ve en düşük (kararlı) enerji değerini elde ettiğimiz DFT/B3LYP teorik seviyesi ve cc-pVTZ temel kümesiyle gerçekleştirilmiştir. Mulliken yüklerinin hesaplanması, kuantum kimyasal hesaplamalar için önemli bir role sahiptir. Molekülün elektrofilik ve nükleofilik açıdan reaksiyona yatkın bölgelerinin öngörülebilmesini sağlar. Dipol momentler, elektronik yapı, polarizlenebilme özelliği ve kimyasal reaktiflik gibi özellikler, kısmi yüklerin tayini ile tanımlanabilir. Moleküle ait hesaplanan anyonik, nötral ve katyonik atomik yükler, Fukui fonksiyonlarının (f_k^+ , f_k^- , f_k^0) türetilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen Fukui fonksiyon değerleri, molekülün diğer moleküllere karşı olan kimyasal tepkimeye yatkınlığını, seçiciliğini ve biyoaktivitesini tanımlamaktadır. Yük dağılımı C1, C10, C14 numaralı atomlarda pozitif olurken; diğer karbon atomları ve imin grubundaki azot (N17) atomunda negatif değerde olmuştur. Ayrıca tüm hidrojen atomlarının net pozitif yüke sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.9 Atomların sahip olduğu Mulliken yüklerinin dağılım grafiği

Moleküle ait nükleofilik bölgelerin anlaşılması için hesaplanan Fukui (f_k^+) fonksiyon değerlerinin sıralaması C13>C11>H22>H25>H28>C15 olmuştur. Anilin kısmındaki benzen halkasına ait olan C13, C11, H28, C15 numaralı atomlardan elde edilen değerler,

moleküldeki benzen bölgesinin nükleofilik ataklar için tepkimeye yatkınlığını göstermektedir. Elektrofilik atak bölgelerinin anlaşılması için hesaplanan Fukui fonksiyon değerlerinin (f_k^-) sıralaması da C7>C4>N17>C13>H23 şeklindedir. Bu atomlar aynı zamanda hem nükleofilik hem de elektrofilik reaksiyon bölgeleri olarak da değerlendirilebilir. Elektron verici özelliğe sahip metil grubu, bağlı olduğu ve C13, C11 atomlarını da içeren benzen halkasındaki elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. Serbest halde bulunduğu varsayılan moleküldeki atomların reaktiflik sıralaması ise C13>C7>C4>N17>H25 şeklindedir. Nükleofilik ve elektrofilik Fukui fonksiyonları arasındaki delta ölçeği, moleküle ait hem nükleofilisite hem de elektrofilisite özelliklerinin anlaşılmasında, çift tanımlayıcı olarak kullanılır ve şu eşitlikle tanımlanır:

$\Delta f_r = [f_r^+ - f_r^-]$ (nükleofilisite ve elektrofilisite çift tanımlayıcısı)

Çiftli tanımlayıcı değerinin pozitif olduğu bölge, nükleofilik atağın mümkün olduğu alanı gösterirken; negatif olduğu bölge, elektrofilik atağın mümkün olabildiği alanı göstermektedir. Elde edilen bu değerlere göre, C11 ve H22 atomları en yüksek pozitif sonuçları verirken; C10 atomu en yüksek negatif değere sahiptir. Molekülün bütün Mulliken yük değerlerini gösteren dağılım grafiği şekil 4.9'da görselleştirilmiştir. Mulliken yükleri, Gaussian09W programındaki tüm hesaplamaların sonucunda otomatik olarak çıktı dosyasına yazılır ve geometrik optimizasyon sonucunda oluşan .log uzantılı dosyalardan okunabilir.

Çizelge 4.8 Moleküldeki atomlara ait Mulliken yükleri ve Fukui fonksiyonları

Atomlar	**Mulliken atomik yük değerleri**			**Fukui fonksiyonları**			
	Nötr	N+1	N-1	Nükleofilik atak (f_k^+)	Elektrofilik atak (f_k^-)	Radikalik atak (f_k^0)	Δf_r
C1	0.1106	0.1111	0.1293	0.0006	-0.0188	-0.0091	0.0193
C2	-0.1188	-0.0871	-0.1441	0.0317	0.0253	0.0285	0.0064
C3	-0.1097	-0.0962	-0.1201	0.0135	0.0104	0.012	0.0031
C4	-0.1077	-0.059	-0.1713	0.0487	0.0636	0.0562	-0.0149
C5	-0.1141	-0.0995	-0.1224	0.0146	0.0082	0.0114	0.0063
C6	-0.0975	-0.0719	-0.1349	0.0256	0.0374	0.0315	-0.0118

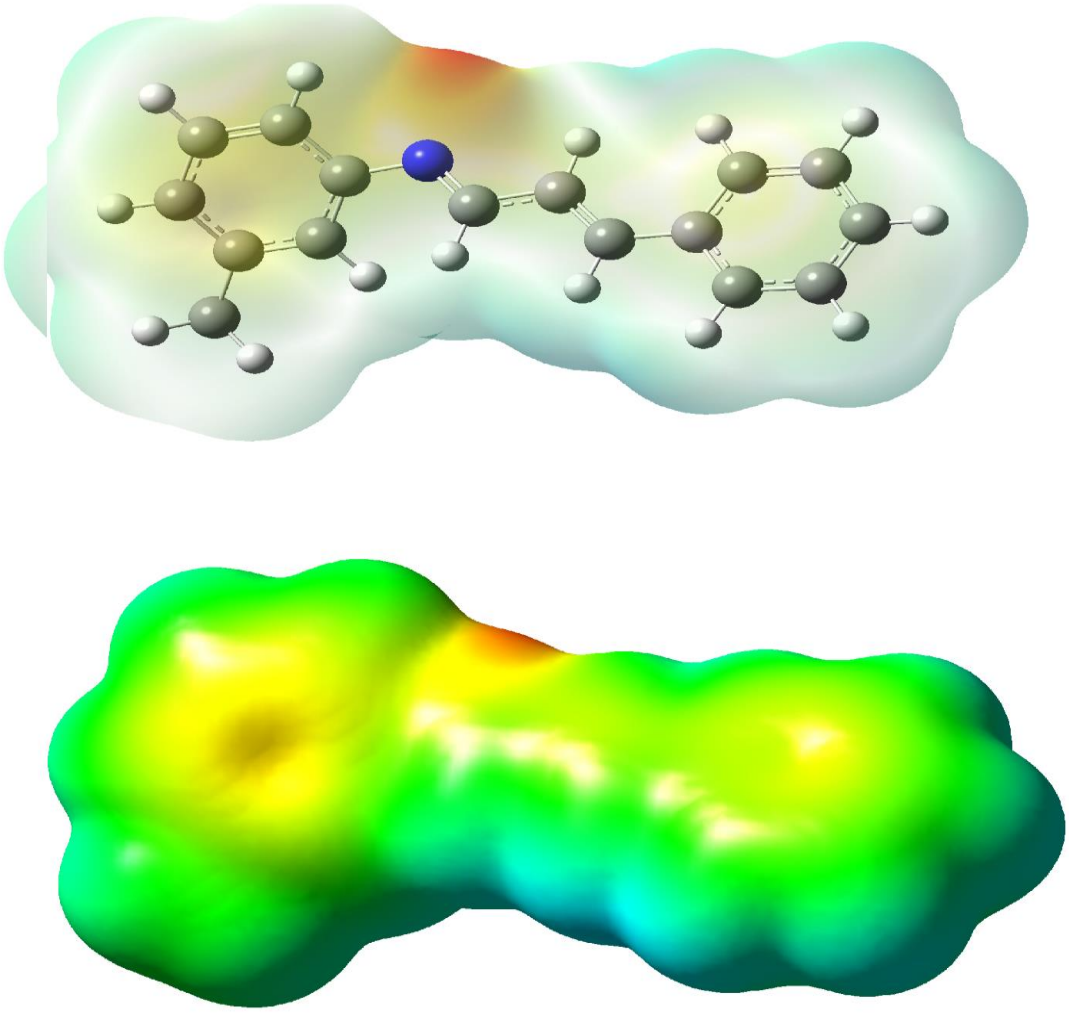
Çizelge 4.8 Moleküldeki atomlara ait Mulliken yükleri ve Fukui fonksiyonları (devam)

Atomlar	**Mulliken atomik yük değerleri**			**Fukui fonksiyonları**			
	Nötr	N+1	N-1	Nükleofilik atak (f_k^+)	Elektrofilik atak (f_k^-)	Radikalik atak (f_k^0)	Δf_r
C7	-0.1453	-0.0963	-0.2177	0.0491	0.0723	0.0607	-0.0233
C8	-0.0477	-0.0363	-0.0648	0.0114	0.0171	0.0143	-0.0057
C9	-0.0328	0.008	-0.0787	0.0408	0.0459	0.0434	-0.0051
C10	0.1656	0.1562	0.1162	-0.0094	0.0494	0.02	-0.0587
C11	-0.1406	-0.0622	-0.142	0.0784	0.0015	0.0399	0.0769
C12	-0.0969	-0.0885	-0.106	0.0084	0.0091	0.0088	-0.0007
C13	-0.1501	-0.0584	-0.2054	0.0917	0.0553	0.0735	0.0364
C14	0.117	0.0885	0.1459	-0.0285	-0.029	-0.0287	0.0005
C15	-0.1987	-0.1478	-0.2412	0.051	0.0425	0.0467	0.0085
C16	-0.3075	-0.2873	-0.3181	0.0202	0.0107	0.0154	0.0095
N17	-0.2	-0.1525	-0.2574	0.0474	0.0575	0.0524	-0.01
H18	0.0975	0.1244	0.061	0.0269	0.0365	0.0317	-0.0097
H19	0.1079	0.1407	0.0644	0.0328	0.0435	0.0381	-0.0107
H20	0.1102	0.1467	0.0618	0.0365	0.0483	0.0424	-0.0118
H21	0.109	0.14	0.0679	0.031	0.0411	0.0361	-0.01
H22	0.0606	0.1222	0.0775	0.0616	-0.0168	0.0224	0.0784
H23	0.0939	0.1257	0.0422	0.0318	0.0517	0.0417	-0.0199
H24	0.1083	0.1415	0.0604	0.0332	0.048	0.0406	-0.0148
H25	0.0606	0.1195	0.0158	0.0589	0.0448	0.0518	0.0141
H26	0.1003	0.1457	0.0608	0.0453	0.0395	0.0424	0.0058
H27	0.1033	0.1465	0.0632	0.0432	0.0401	0.0417	0.0031
H28	0.0954	0.1467	0.0522	0.0513	0.0432	0.0472	0.0081
H29	0.0911	0.1212	0.0653	0.0301	0.0258	0.028	0.0043
H30(CH_3)	0.0922	0.1047	0.0809	0.0125	0.0113	0.0119	0.0012
H31(CH_3)	0.1056	0.1275	0.0829	0.0219	0.0227	0.0223	-0.0007
H32(CH_3)	0.0955	0.1261	0.0763	0.0306	0.0192	0.0249	0.0113

4.4 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzey Analizi

Molekülün elektrostatik potansiyeli, elektronegatiflik ve farklı atomlar üzerindeki kısmi yüklerle ilgili bir analiz türüdür. MEP yüzey analizi çalışması, şarj-dipol, dipol-dipol ve quadropol-dipol etkileşimlerini içeren biyolojik moleküllerle bağ yapabilme özelliklerinin anlaşılması için kullanışlı bir yöntemdir (Murray ve Sen 1996).

MEP haritası, molekülün şeklini, boyutunu, dipol momentini ve göreceli polaritesini gösterir. Molekülün elektrofilik ve nükleofilik reaktif bölgeleri de MEP haritası yardımıyla tanımlanabilir. Yüzey haritası, elektronca zengin kısımdan başlanarak, daha az zengin bölgelere doğru kırmızıdan maviye kadar olan renklerle belirlenir. N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülünün MEP yüzey analizi, imin grubundaki azot atomunun elektronca en zengin bölge olduğunu göstermektedir (kırmızı renk). Bunun nedeni, azot atomu üzerindeki çiftleşmemiş ve proton çekici olan elektron çiftidir. Molekülün kalan kısmının etrafındaki bölgelerde (yeşil renk), elektron yoğunluğunun daha az olduğu bulunmuştur. Yeşil renkli kısımlar, C-H hidrojenlerinin elektrofilik bölgede olduğunu göstermektedir. Molekülün elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri, kimyasal reaksiyonlardaki diğer moleküller ile etkileşimi açıklamaktadır. Bu analiz, bileşiğin elektrofilik özellikten çok, nükleofilik özellik gösterme olasılığının daha fazla olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 4.10 Moleküle ait B3LYP fonksiyoneli ve cc-pVTZ temel setiyle hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP)

4.5 Doğal Bağ Orbitali (NBO) Analizi

NBO analizi, molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri açıklamak ve yorumlamak için kullanılan oldukça etkili bir hesaplama yöntemidir. Bir sistemdeki elektron alışverişleri, hidrojen bağları, hiperkonjugasyon, atomik hibritleşme, moleküler hibritleşme, elektron delokalizasyonu gibi fenomenleri açıklamada kullanılır. Daha spesifik olarak NBO'lar, elektron yoğunluğunun mümkün olan en doğru Lewis benzeri tanımını veren, lokalize olmuş "maksimum dolu" orbitallerin ortonormal kümeleridir. Yani maksimum elektron yoğunluğuna sahip bağ orbitalleridir. Lewis tipi NBO'lar, dalga fonksiyonunun yerelleştirilmiş doğal Lewis yapısını (NLS) temsil ederken, geri

kalan “Lewis-tipi olmayan” NBO'lar kalan “delokalizasyon etkileri”ni tanımlarlar. Bu etkileşimler açıklanırken, moleküle ait tam dolu moleküler orbitallerden (donör), boş moleküler orbitallere (akseptör) olan yük transferleri temel alınır (Weinstock ve Weinhold, 1985).

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin molekülüne ait NBO analizi, bu moleküle dair tüm kuantum kimyasal hesaplamalarda kullandığımız DFT/B3LYP teorik seviyesi ve 6-311++g(d,p) ile cc-pVTZ temel setleriyle yürütülmüştür. Çizelge 4.9, bu hesaplamalardaki hibrit moleküler orbitallerin oluşumlarını ve buna katkı sunan atomik orbitalleri ayrıntılı olarak göstermektedir. Örneğin çizelgedeki C1=C6 atomları arasındaki çiftli bağ ele alınacak olursa; C1 atom orbitallerinin 1. σ bağına olan toplam elektronik katkısı yüzde 51.19 iken C6 atomunun katkısı yüzde 48.81’dir. C1 atom orbitallerinin kendi içindeki hibritleşme yüzdeleri ise s, p ve d orbitalleri olmak üzere sırasıyla yüzde 33.46, 66.50 ve 0.04’tür. Ortaya çıkan σ bağ yapıcı hibritleşmiş orbitalin ise $sp^{1.99}$ karakterine sahip olduğu görülmektedir. Aynı şekilde 2. π bağı incelenirse; C1 ve C6 atomlarının bu bağa katkıları sırasıyla yüzde 51.02 ve 48.98’dir. π bağının doğal karakteri gereği s atomik orbital katkısı yüzde 0’dır. P orbitallerinin etkileşimi sonucu oluşan π bağında d orbital katkısı da yüzde 0.03 olarak görülmektedir ve oluşan π bağ yapıcı hibrit orbitalinin karakteri $sp^{1.00'}$dır. DFT yönteminin özellikle ideal Lewis yapısından beklenilen 2.000 değerine yakın sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Aynı şekilde, bağlara olan d orbital katkısı da DFT yöntemiyle ayrıntılı bir şekilde hesaplanabilmektedir. Çizelge 4.9’daki 6-311++g(d,p) temel kümesi ile cc-pVTZ temel kümesi arasında küçük farklar bulunmaktadır. Polarizasyon fonksiyonlarını da içeren cc-pVTZ temel kümesi daha geniş bir moleküler orbital tanımlamasına sahiptir ve orbital katkılarını (özellikle d orbitali) daha yüksek bir oranda ölçmek için tercih edilebilir. Örneğin C9=N17 arasındaki doğal bağ orbitali incelenecek olursa; σ bağındaki C9 ve N17 için hibritleşme karakteri sırasıyla 6-311++g(d,p) temel kümesinde $sp^{1.94}$ ve $sp^{1.56}$ iken; cc-pVTZ temel kümesinde $sp^{1.87}$ ve $sp^{1.58}d^{0.01'}$dir. Aynı şekilde π bağında da sırasıyla 6-311++g(d,p) için $sp^{99.99}$, $sp^{99.99}$; cc-pVTZ için $sp^{99.99}d^{0.22}$ ve $sp^{99.99}d^{0.89}$ hibritleşme karakteri bulunmaktadır. Ancak, cc-pVTZ veya daha geniş bir aralıkta işlem yapan başka bir temel küme ile çalışılması hesaplama maliyetlerini artırmaktadır.

Çizelge 4.9 **6-311++g(d,p)** ve **cc-pVTZ** temel kümelerine ait NBO analizi ve moleküler orbitale katkı sunan atom orbitallerinin yüzdesel dağılımı

	DFT / B3LYP 6-311++g(d,p)							**DFT / B3LYP cc-pVTZ**				
Bağ Atomları	Bağ Tipi		% katkı	%s	%p	%d	Hibrit Orbital	% katkı	%s	%p	%d	Hibrit Orbital
C1-C2	σ	C1	51.06	33.94	66.03	0.04	$sp^{1.95}$	50.69	34.06	65.85	0.08	$sp^{1.93}$
		C2	48.94	35.44	64.52	0.04	$sp^{1.82}$	49.31	35.84	64.08	0.07	$sp^{1.79}$
C1=C6	σ (1)	C1	51.19	33.46	66.50	0.04	$sp^{1.99}$	50.86	33.45	66.46	0.08	$sp^{1.99}$
		C6	48.81	35.62	64.34	0.04	$sp^{1.81}$	49.14	36.08	63.85	0.06	$sp^{1.77}$
	π (2)	C1	51.02	0	99.97	0.03	$sp^{1.00}$	51.10	0	99.96	0.02	$sp^{1.00}$
		C6	48.98	0	99.96	0.04	$sp^{1.00}$	48.90	0	99.95	0.02	$sp^{1.00}$
C1-C7	σ	C1	51.27	32.56	67.41	0.04	$sp^{2.07}$	50.92	32.45	67.49	0.04	$sp^{2.08}$
		C7	48.73	34.73	65.24	0.04	$sp^{1.87}$	49.08	35.03	64.89	0.06	$sp^{1.85}$
C2=C3	σ (1)	C2	50.24	36.25	63.71	0.04	$sp^{1.76}$	50.23	36.36	63.53	0.09	$sp^{1.75}$
		C3	49.76	35.95	64.00	0.04	$sp^{1.78}$	49.77	36.24	63.66	0.08	$sp^{1.76}$
	π (2)	C2	49.64	0	99.96	0.04	$sp^{1.00}$	49.64	0	99.95	0.02	$sp^{1.00}$
		C3	50.36	0	99.96	0.04	$sp^{1.00}$	50.36	0	99.95	0.02	$sp^{1.00}$
C3-C4	σ	C3	50.10	35.66	64.30	0.04	$sp^{1.80}$	50.07	35.84	64.06	0.09	$sp^{1.79}$
		C4	49.90	35.57	64.39	0.04	$sp^{1.81}$	49.93	35.83	64.08	0.08	$sp^{1.79}$
C4=C5	σ (1)	C4	49.91	35.75	64.20	0.04	$sp^{1.80}$	49.93	36.00	63.90	0.08	$sp^{1.78}$
		C5	50.09	35.74	64.22	0.04	$sp^{1.80}$	50.07	35.92	63.97	0.09	$sp^{1.78}$
	π (2)	C4	49.78	0	99.96	0.04	$sp^{1.00}$	49.78	0	99.95	0.02	$sp^{1.00}$
		C5	50.22	0	99.96	0.04	$sp^{1.00}$	50.22	0	99.95	0.02	$sp^{1.00}$
C5-C6	σ	C5	49.85	35.78	64.18	0.05	$sp^{1.79}$	49.89	36.09	63.81	0.09	$sp^{1.77}$
		C6	50.15	36.09	63.87	0.04	$sp^{1.77}$	50.11	36.14	63.75	0.09	$sp^{1.76}$
C7=C8	σ (1)	C7	50.04	38.25	61.71	0.04	$sp^{1.61}$	49.96	38.06	61.82	0.09	$sp^{1.62}$
		C8	49.96	38.69	61.27	0.04	$sp^{1.58}$	50.04	38.78	61.13	0.07	$sp^{1.58}$
	π (2)	C7	46.59	0	99.94	0.06	$sp^{1.00}$	46.66	0	99.94	0.03	$sp^{1.00}$
		C8	53.41	0	99.96	0.04	$sp^{1.00}$	53.34	0	99.95	0.02	$sp^{1.00}$
C8-C9	σ	C8	50.37	33.69	66.26	0.04	$sp^{1.97}$	50.23	33.77	66.12	0.09	$sp^{1.96}$
		C9	49.63	35.96	64.00	0.04	$sp^{1.78}$	49.77	35.61	64.34	0.04	$sp^{1.81}$

Aşağıdaki çizelgede ise DFT yöntemine ait B3LYP hibrit fonksiyoneli ve cc-pVTZ temel kümesiyle yapılan, NBO temelindeki ikinci dereceden pertürbasyon analizi gösterilmektedir.

Doğal bağ orbitali analizi, bir bağın dolu donör orbitali (Lewis tipi NBO'lar) ile bir başka bağın boş alıcı orbitali (Lewis olmayan NBO'lar) arasındaki çeşitli etkileşimleri açıklar. NBO analizi, moleküler sistemlerdeki konjügatif etkilerin anlaşılması için kullanışlı bir araçtır.

Çizelgedeki **E(2)** değeri, ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analizi sonucu elde edilen stabilizasyon enerjisidir. Donör – akseptör etkileşiminin ortalama şiddetini ifade eder ve NBO analizinin temelini oluşturur. Şu formül ile hesaplanmaktadır:

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_{j-}\epsilon_i}$$

q_i **:** donör orbital doluluk oranı

$\epsilon_j - \epsilon_i$ **:** köşegensel (diagonal) elemanlar (orbitaller arasındaki enerji farkı)

$F(i,j)$ **:** köşegensel olmayan (off-diagonal) NBO Fock matris elemanıdır.

Çizelge 4.10 **DFT / B3LYP cc-pVTZ** hesaplama seviyeside, NBO temelindeki Fock matrisin, ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analiz sonuçları

Donör *(i)*	ED *(i)* e	Akseptör *(j)*	ED *(j)* e	E(2) (kcal/mol)	E*(j)*- E(i) (a.u.)	F*(i,j)* (a.u.)
π(C1-C6)	1.63126	π*(C4-C5)	0.33304	20.60	0.27	0.068
π(C1-C6)	1.63126	π*(C2-C3)	0.31892	18.98	0.27	0.065
π(C1-C6)	1.63126	π*(C7-C8)	0.10253	8.72	0.29	0.048
π(C4-C5)	1.65452	π*(C1-C6)	0.36775	19.71	0.28	0.067
π(C4-C5)	1.65452	π*(C2-C3)	0.31892	20.21	0.28	0.067
π(C2-C3)	1.66884	π*(C1-C6)	0.36775	20.59	0.28	0.069
π(C2-C3)	1.66884	π*(C4-C5)	0.33304	19.97	0.28	0.066
π(C7-C8)	1.85777	π*(C1-C6)	0.36775	8.24	0.30	0.047
π(C7-C8)	1.85777	π*(C9-N17)	0.14032	17.44	0.30	0.064
π (C9-N)	1.91555	π*(C7-C8)	0.10253	9.61	0.36	0.053
π(C10-C11)	1.63320	π*(C12-C13)	0.34501	22.75	0.28	0.071
π(C10-C11)	1.63320	π*(C14-C15)	0.35301	17.06	0.28	0.062
π(C12-C13)	1.67166	π*(C10-C11)	0.37708	17.94	0.28	0.064
π(C12-C13)	1.67166	π*(C14-C15)	0.35301	22.88	0.28	0.072
π(C14-C15)	1.66733	π*(C10-C11)	0.37708	23.08	0.28	0.072
π(C14-C15)	1.66733	π*(C12-C13)	0.34501	17.69	0.28	0.063
LP(N)	1.87519	σ*(C9-H25)	0.04643	12.64	0.72	0.087
LP(N)	1.87519	π*(C10-C11)	0.37708	7.96	0.38	0.053
π*(C1-C6)	1.63126	π* (C7-C8)	0.10253	76.97	0.01	0.054
π* (C9-N)	0.14032	π* (C7-C8)	0.10253	30.05	0.02	0.061
π* (C9-N)	0.14032	π*(C10-C11)	0.37708	34.19	0.02	0.041

Çizelge 4.10'da görülen E(2) değerleri, 7 kkal/mol sınır değeri ve üstündekileri gösterecek biçimde yazılmıştır. Halka sistemindeki C-C bağında bulunan π-elektronlarıyla, anti C-C bağının güçlü molekül içi hiperkonjugatif etkileşimleri halkaların stabilizasyonunu sağlamaktadır. Moleküldeki benzen halkalarının hesaplanan stabilizasyon enerjileri 17.06 ve 23.08 kkal/mol aralığındadır. Bu değer, bütün moleküldeki en güçlü hiperkonjügatif etkileşimlerin bu bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, LP(N) → π*(C10-C11) arasındaki hiperkonjügasyon enerjisi 7.96 kcal/mol'dür ve azot atomu ile benzen halkası arasındaki π → π* konjügasyonunu göstermektedir. Azot atomunun çiftleşmemiş elektronlarıyla, σ* karşıt bağları arasındaki LP(N) → σ*(C9-H25) ve LP(N) → σ*(C5-C6) etkileşim enerjileri sırasıyla 12.64 ve 7.15 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. π(C7-C8) → π*(C9-N17) geçişindeki elektron delokalizasyon enerjisi ise 17.44 kcal/mol olarak ölçülmüştür. Bu yüksek enerji değeri, atomların aynı düzlemsel bölgede yer almasından kaynaklanmaktadır. π(C7-C8) → π*(C1-C6) ve π(C9-N17) → π*(C10-C11) arasındaki elektron delokalizasyon enerjilerinin daha düşük olma nedeninin, dihedral açı bükülmelerinden ileri geldiği söylenebilir.

5. KARŞILAŞTIRMALI SONUÇLAR VE TARTIŞMA

N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin ($C_{16}H_{15}N$) Schiff bazı molekülü için yapılan teorik hesaplamalar, deneysel verilerle uyum içindedir. Deneysel tek kristal X-ışınları ölçümleri yapılmış olan moleküle ait kuantum mekaniksel hesaplamalar DFT/B3LYP seviyesi ve 6-311++g(d,p), cc-pVTZ temel setleriyle gerçekleştirilmiştir. Aynı temel setler kullanılarak, Hartree-Fock yöntemiyle geometrik optimizasyon sonuçları da alınmıştır. Benzer şekilde, bağ açıları ve dihedral açı hesaplamalarında da yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yönteminin oldukça güvenilir sonuçlar verdiği görülmektedir.

X-ışınları tek kristal difraksiyon verilerinden alınan deneysel sonuçlara göre, molekülümüz trans yapıdadır. Çalışmalarımızın ilk aşamalarında, daha önce yaptığımız ve çift bağlı karbonlara bağlanan hidrojenlerin -cis konumuna yerleştirildiği frekans hesaplamalarında sanal titreşim frekansları gözlemlenmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen ve tüm analizlerde kullanılan -trans yapıya ait hesaplamalarda, sanal frekansa rastlanmamıştır. Bu durum, hesaplama yöntemlerimizin güvenilirliğine ve -trans yapının kararlılığına işaret etmektedir.

Hesaplamalarda kullanılan teorik yöntemlerden elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlara en yakın olanları DFT yöntemiyle elde edilmiştir. Geometrik parametreler elde edilirken kullanılan her iki temel kümenin de DFT/B3LYP teorik seviyesinde rahatlıkla tercih edilebileceği anlaşılmaktadır.

Spektrofotometrik ölçüm sonuçları incelendiğinde, teorik olarak elde edilen infrared ölçüm sonuçlarının, deneysel sonuçlara uygun olduğu görülmektedir. Özellikle DFT/B3LYP yöntemiyle kullandığımız cc-pVTZ temel kümesiyle elde edilen sonuçlardaki 1630 cm^{-1} - 1640 cm^{-1} bandı yakından incelenirse, molekülde bulunan karakteristik azometin (C=N) grubunun, literatürdeki benzer molekül gruplarına ait değerlerle örtüştüğü görülmektedir (Kovacic 2002, Kozhevina vd. 1995). Ayrıca sanal titreşim frekans değerlerinin (negatif sayı) gözlemlenmemiş olması, molekülün doğru

hesaplama yöntemleriyle optimizasyonunun sağlandığını ve kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.

UV görünür bölge analizinde ise deneysel verilerle hesaplanan veriler arasında kabul edilebilir farklılıklar olmuştur. Bu farklılıkların en önemli nedeninin çözücüye bağlı intermoleküler etkileşimler olduğu ilgili başlık altında da anlatılmaktadır. UV-vis spektrofotometrik ölçümleri için kullanılan hesaplama yöntemlerinden TD-DFT/X3LYP cc-pVTZ seviyesinin, deneysel ölçümlere en yakın sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Teorik olarak hesaplanan en düşük sınır orbital enerji değerleri (HOMO ve LUMO), DFT / X3LYP seviyesiyle elde edilmiştir. HOMO – LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı (3.7828 eV), molekülün düşük stabilizasyona ve biyoaktif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Sınır orbitallerden elde edilen enerji değerleriyle, molekülün elektron ilgisi, kimyasal olarak sertlik ve yumuşaklığı, kimyasal potansiyeli ve elektrofilisite indeksi gibi özellikleri belirlenmiştir.

Molekülünün her bir atomunun reaktifliği, olası elektrofilik, nükleofilik ve radikal bölgeleri Fukui fonksiyonları hesaplaması ile analiz edilmiştir. Yapılan Mulliken yük analiziyle, biyomoleküller ve diğer reaktanlarla etkileşim bölgeleri tanımlanmıştır. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasıyla da moleküler yüzeydeki aktif bölgeler gösterilmiştir. Moleküldeki imin grubunda bulunan azot atomunun, en reaktif bölgeyi oluşturduğu anlaşılmıştır.

^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ölçümleri kloroform çözücüsünde, GAIO modeliyle ve DFT yöntemleriyle yapılmış olup elde edilen sonuçlar deneysel verilerle uyum içindedir. Her iki NMR ölçümü için de deneysel verilere en yakın sonuçlar DFT/B3LYP cc-pVTZ teorik seviyesiyle elde edilmiştir ve söz konusu kimyasal kayma değerleri, elimizde X-ışınları ölçümleri olmadığını varsaysak bile molekülün gerçek yapısının tahmin edilmesi için önemli bilgiler sunmaktadır.

Sonuç olarak, daha önce sentezi gerçekleştirilen ve yayın haline getirilen (Ercan vd. 1996) N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülünün kuantum kimyasal hesaplamalarının, deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Açık sarı

kristal halinde elde edilen maddeye ait fiziksel ve spektroskopik ölçümler literatür verileriyle de uyumludur. Sentez, deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalarıyla literatürde ilk kez yer almış olan N-*trans*-sinnamiliden-m-toluidin Schiff bazı molekülüne dair tüm çalışmalar, benzer moleküllere ait kuantum mekaniksel hesaplamalara ışık tutabilecek niteliktedir.

KAYNAKLAR

Anonymous. 2006. Web sitesi: http://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/energy/dft1.html. Erişim Tarihi: 20.12.2018

Anonymous. 2019. Web sitesi: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Dipole_Moments#References. Erişim Tarihi: 10.03.2019

Anonymous. 2018. Web sitesi: http://courses.chem.psu.edu/chem408/computer_materials/freq_exploring_chem_Ch4.pdf. Erişim Tarihi: 15.01.2019

Anonymous. 2005. Web sitesi: http://structbio.biochem.dal.ca/jrainey/dihedralcalc.html. Erişim Tarihi: 17.01.2019

Anonymous. 2019. Web sitesi: https://en.wikipedia.org/wiki/Dihedral_angle. Erişim Tarihi: 08.03.2018

Anonymous. 2017. Web sitesi: https://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/teaching/computational-chemistry-2/topics/information-on-molecular-orbitals-in-the-gaussian-output-file/. Erişim Tarihi: 08.03.2019

Anonymous. 2018. Web sitesi: https://staff.aub.edu.lb/~tg02/IR.pdf. Erişim Tarihi: 28.03.2019

Anonymous. 2019. Web sitesi: http://nbo7.chem.wisc.edu/nboman.pdf. Erişim Tarihi: 21.02.2019

Anonymous. 2019. Web sitesi: http://www.oxfordsynthesiscdt.ox.ac.uk/resources/SBM-CDT-DFT-&-Mechanism.pdf. Erişim Tarihi: 01.03.2019

Anonymous. 2019. Web sitesi: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Alkenes/Properties_of_Alkenes/Nuclear_Magnetic_Resonance_(NMR)_of_Alkenes. Erişim Tarihi: 11.03.2019

Abraham, R. J., Byrne, J. J., Griffiths, L., & Perez, M. (2006). 1H chemical shifts in NMR: Part 23, the effect of dimethyl sulphoxide versus chloroform solvent on 1H chemical shifts. Magnetic Resonance in Chemistry, 44(5), 491–509. https://doi.org/10.1002/mrc.1747

Ahmed, S. D., El-Hiti, A. G., Hameed, S. A., Yousif, E., & Ahmed, A. (2017). New Tetra-Schiff Bases as Efficient Photostabilizers for Poly(vinyl chloride). *Molecules* , Vol. 22. https://doi.org/10.3390/molecules22091506

Alam, M. S., & Lee, D.-U. (2015). Syntheses, crystal structure, Hirshfeld surfaces, fluorescence properties, and DFT analysis of benzoic acid hydrazone Schiff bases. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 145, 563–574. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.071

Anacona, J. R., Noriega, N., & Camus, J. (2015). Synthesis, characterization and antibacterial activity of a tridentate Schiff base derived from cephalothin and sulfadiazine, and its transition metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *137*, 16–22. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.091

Andiappan, K., San, A., Deivanayagam, E., Karuppasamy, K., Kim, H., Vikraman, D., & Schiff, A. (2018). *In vitro cytotoxicity activity of novel Schiff base ligand – lanthanide complexes*. (November 2017), 1–12. https://doi.org/10.1038/s41598-018-21366-1

Arroudj, S., Bouchouit, M., Bouchouit, K., Bouraiou, A., Messaadia, L., Kulyk, B., … Taboukhat, S. (2016). Synthesis, spectral, optical properties and theoretical calculations on schiff bases ligands containing o-tolidine. Optical Materials, 56, 116–120. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.046

Aytekin, T., Elmalı, D., Berber, H., & Şişman, F. (2016). Synthesis, Characterization, Crystal Structure And Theoretical Studies of N-(2,4-Dichlorobenzylidene)-3-Methylbenzenamine. Anadolu Univ. Journal of Science and Technology, 17(2), 357–376. https://doi.org/10.18038/btda.05228

Bendjeddou, A., Abbaz, T., Gouasmia, A., & Villemin, D. (2016). Molecular Structure, HOMO-LUMO, MEP and Fukui Function Analysis of Some TTF-donor Substituted Molecules Using DFT (B3LYP) Calculations. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 12(1), 1–9. https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2016/27066

Boys, S. F., & Egerton, A. C. (1950). Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 200(1063), 542–554. https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036

Bozkaya, U., & Ünal, A. (2018). State-of-the-Art Computations of Vertical Ionization Potentials with the Extended Koopmans' Theorem Integrated with the CCSD(T) Method. Journal of Physical Chemistry A, 122(17), 4375–4380. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01851

Breneman, C. M., & Wiberg, K. B. (1990). Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. Journal of Computational Chemistry, 11(3), 361–373. https://doi.org/10.1002/jcc.540110311

Bruni, A. T., Leite, V. B. P., & Ferreira, M. M. C. (2002). Conformational analysis: A new approach by means of chemometrics. Journal of Computational Chemistry, 23(2), 222–236. https://doi.org/doi:10.1002/jcc.10004

Chattaraj, P. K., & Parr, R. G. (1993). Density functional theory of chemical hardness. In Structure and Bonding (pp. 11–25). https://doi.org/10.1007/BFb0036797

Childs, R. F., Shaw, G. S., & Lock, C. J. L. (1989). Comparison of the Structure and Charge Delocalization in an Unsaturated Imine and Its Corresponding Iminium Salt. Journal of the American Chemical Society, 111(14), 5424–5429. https://doi.org/10.1021/ja00196a056

Clougherty, L. E., Sousa, J. A., & Wyman, G. M. (1957). C = N Stretching Frequency in Infrared Spectra of Aromatic Azomethines. Journal of Organic Chemistry, 22(4), 462. https://doi.org/10.1021/jo01355a618

Coates, J. (2000). Infrared spectral interpretation: a systematic approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 36(10), 10815–10837.

Cramer, C. J. (2004). Essential of Computational Chemistry. Theories and Models (2nd ed.). Wiley & Sons.

Cuenú, F., Londoño-Salazar, J., Torres, J. E., Abonia, R., & D'Vries, R. F. (2018). Synthesis, structural characterization and theoretical studies of a new Schiff base 4-(((3-(tert-Butyl)-(1-phenyl)pyrazol-5-yl) imino)methyl)phenol. *Journal of Molecular Structure*, *1152*, 163–176. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.078

Da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V, Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V. B., & de Fátima, Â. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, *2*(1), 1–8. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jare.2010.05.004

Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2016). Gaussview, Version 5. Semichem Inc. , Shawnee Mission, KS.

Desai, M. N., Desai, M. B., Shah, C. B., & Desai, S. M. (1986). Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, *26*(10), 827–837. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90066-1

Domingo, L. R., Chamorro, E., & Pérez, P. (2008). Understanding the reactivity of captodative ethylenes in polar cycloaddition reactions. A theoretical study. Journal of Organic Chemistry, 73(12), 4615–4624. https://doi.org/10.1021/jo800572a

Dunning, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. The atoms boron through neon and hydrogen. The Journal of Chemical Physics, 90(2), 1007–1023. https://doi.org/10.1063/1.456153

Efil, K., & Bekdemir, Y. (2014). Theoretical and experimental investigations on molecular structure, IR, NMR spectra and HOMO-LUMO analysis of 4-methoxy-N-(3-phenylallylidene) aniline. American Journal of Physical Chemistry, 3(2), 19–25. https://doi.org/10.11648/j.ajpc.20140302.13

Elemike, E. E., Onwudiwe, D. C., Nwankwo, H. U., & Hosten, E. C. (2017). Synthesis, crystal structure, electrochemical and anti-corrosion studies of Schiff base derived from o-toluidine and o-chlorobenzaldehyde. Journal of Molecular Structure, 1136, 253–262. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.085

Emam, S. M., El Sayed, I. E. T., Ayad, M. I., & Hathout, H. M. R. (2017). Synthesis, characterization and anticancer activity of new Schiff bases bearing neocryptolepine. *Journal of Molecular Structure*, *1146*, 600–619. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.006

Ercan, F., Öztaş, S. G., Ancın, N., Hökelek, T., Tüzün, M., & Ülkü, D. (1996). Structural and spectral studies of N.trans-cinnamylidene- m-toluidine and N.trans.cinnamylidene-m-chloroaniline. Journal of Chemical Crystallography, 26(3), 243–247.

Erdem, S. S. Hesapsal Organik Kimya Ders Notları. , (2006).

Ermiş, E. (2018). Synthesis, spectroscopic characterization and DFT calculations of novel Schiff base containing thiophene ring. Journal of Molecular Structure, 1156, 91–104. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.089

Farhi, A., & Singh, B. (2016). Calculation of molecular free energies in classical potentials. New Journal of Physics, 18(2). https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/2/023039

Ferraresi-Curotto, V., Echeverría, G. A., Piro, O. E., Pis-Diez, R., & González-Baró, A. C. (2015). Structural, spectroscopic and DFT study of 4-methoxybenzohydrazide Schiff bases. A new series of polyfunctional ligands. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137, 692–700. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.095

Fleming, I. (2009). Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions. Wiley & Sons.

Foresman, J. B., & Frisch, A. (1996). Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods Second Edition. In Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA (2nd ed.).

Fukui, K. (1982). Role of Frontier Orbitals In Chemical Reactions. Science, 218(4574), 747–754. https://doi.org/10.1126/science.218.4574.747

Ganaie, J. A., Sen, N., Butcher, R. J., Jasinski, J. P., & Gupta, S. K. (2019). Synthesis, Crystal Structures, Density Functional Theory (DFT) Calculations and Molecular Orbital Calculations of Two New Metal-Free Macrocyclic Schiff Bases Derived

from 2,6-Dibenzoyl-4-alkylphenol and Diamines. *Journal of Chemical Crystallography*. https://doi.org/10.1007/s10870-019-00812-6

Garcia de la Vega, J. M., & Miguel, B. (2003). Basis sets for computational chemistry. In Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry. Chapter 3. (pp. 41–70).

Garza, J., Nichols, J. A., & Dixon, D. A. (2000). The role of the local-multiplicative Kohn–Sham potential on the description of occupied and unoccupied orbitals. The Journal of Chemical Physics, 113(15), 6029–6034. https://doi.org/10.1063/1.1308547

Gaussian 09, Revision E.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Ghosh, S., Roy, N., Singh, T. S., & Chattopadhyay, N. (2018). Photophysics of a coumarin based Schiff base in solvents of varying polarities. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 188, 252–257. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.006

Goszczyńska, A., Kwiecień, H., & Fijałkowski, K. (2015). Synthesis and antibacterial activity of Schiff bases and amines derived from alkyl 2-(2-formyl-4-nitrophenoxy)alkanoates. *Medicinal Chemistry Research : An International Journal for Rapid Communications on Design and Mechanisms of Action of Biologically Active Agents*, *24*(9), 3561–3577. https://doi.org/10.1007/s00044-015-1397-6

Gökce, H., Alpaslan, Y. B., Zeyrek, C. T., Ağar, E., Güder, A., Özdemir, N., & Alpaslan, G. (2019). Structural, spectroscopic, radical scavenging activity, molecular docking and DFT studies of a synthesized Schiff base compound. Journal of Molecular Structure, 1179, 205–215. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.005

Gupta, K. C., & Sutar, A. K. (2008). *Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes*. *252*, 1420–1450. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.005

Günay, N., Tamer, Kuzalic, D., Avci, D., & Atalay, Y. (2015). Theoretical investigation of N-methyl-N′-(4-nitrobenzylidene) pyrazine-2-carbohydrazide: Conformational study, NBO analysis, molecular structure and NMR spectra. Acta Physica Polonica A, 127(3), 701–710. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.701

Günay, N., Pir, H., & Atalay, Y. (2011). L- Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 1, 15–32.

Hadjoudis, E., & Mavridis, I. M. (2004). Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. *Chemical Society Reviews*, *33*(9), 579–588. https://doi.org/10.1039/b303644h

Halder, S., Dey, S., & Roy, P. (2015). A quinoline based Schiff-base compound as pH sensor. *RSC Advances*, *5*(68), 54873–54881. https://doi.org/10.1039/C5RA07538F

Hehre, W. J., Radom, L., von Schleyer, P. R., & Pople, J. A. (1986). Ab Initio Molecular Orbital Theory. Journal of Computational Chemistry. https://doi.org/10.1002/jcc.540070314

Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. Physical Review, 136(3B), B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864

Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2008). No Title. In Inorganic Chemistry (3rd ed., pp. 44–46). Harlow : Pearson Education.

Huron, M. J., & Claverie, P. (1972). Calculation of the interaction energy of one molecule with its whole surrounding. I. Method and application to pure nonpolar compounds. The Journal of Physical Chemistry, 76(15), 2123–2133. https://doi.org/10.1021/j100659a011

Irikura, K. K., Johnson, R. D., & Kacker, R. N. (2005). Uncertainties in scaling factors for ab initio vibrational frequencies. Journal of Physical Chemistry A, 109(37), 8430–8437. https://doi.org/10.1021/jp052793n

Issa, R. M., Khedr, A. M., & Rizk, H. (2008). H NMR, IR and UV/VIS Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derived From 2-Aminobenzothiazole and 2-Amino-3-hydroxypyridine. Journal of the Chinese Chemical Society, 55(4), 875–884. https://doi.org/10.1002/jccs.200800131

J.S. Murray, K. Sen. (1996). *Molecular Electrostatic Potentials, Volume 3 1st Edition Concepts and Applications*. Amsterdam: Elsevier.

Jarrahpour, A., Khalili, D., De Clercq, E., Salmi, C., & Brunel, J. M. (2007). Synthesis, antibacterial, antifungal and antiviral activity evaluation of some new bis-Schiff bases of isatin and their derivatives. *Molecules (Basel, Switzerland)*, *12*(8), 1720–1730. https://doi.org/10.3390/12081720

Jaworska, M., Wełniak, M., Zięciak, J., Kozakiewicz, A., & Wojtczak, A. (2011). Bidentate Schiff bases derived from (S)-α-methylbenzylamine as chiral ligands in the electronically controlled asymmetric addition of diethylzinc to aldehydes. Arkivoc, 2011(9), 189–204. https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0012.914

Jensen, F. (2007). Introduction to Computational Chemistry Second Edition (Vol. 2). Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/13646338

Jin, R., Liu, J., Zhang, G., Li, J., Zhang, S., & Guo, H. (2018). Design, Synthesis, and Antifungal Activities of Novel 1,2,4-Triazole Schiff Base Derivatives. *Chemistry & Biodiversity*, *15*(9), e1800263. https://doi.org/10.1002/cbdv.201800263

Joseyphus, R. S., & Nair, M. S. (2008). Antibacterial and Antifungal Studies on Some Schiff Base Complexes of Zinc(II). *Mycobiology*, *36*(2), 93–98. https://doi.org/10.4489/MYCO.2008.36.2.093

Joshi, R., Pandey, N., Yadav, S. K., Tilak, R., Mishra, H., & Pokharia, S. (2018). Synthesis, spectroscopic characterization, DFT studies and antifungal activity of (E)-4-amino-5-[N'-(2-nitro-benzylidene)-hydrazino]-2,4-dihydro-[1,2,4]triazole-3-thione. Journal of Molecular Structure, 1164, 386–403. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.081

Karakaş, D., & Sayin, K. (2017). Sterik Olarak Kalabalık Olan Schiff Baz Ligandlı Oxovanadyum(IV) Kompleksleri Üzerine Teorik Çalışmalar. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi (CFD), 38(1), 1–12. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.17776/csj.04106

Kashinski, D. O., Chase, G. M., Nelson, R. G., Di Nallo, O. E., Scales, A. N., Vanderley, D. L., & Byrd, E. F. C. (2017). Harmonic Vibrational Frequencies: Approximate Global Scaling Factors for TPSS, M06, and M11 Functional Families Using Several Common Basis Sets. Journal of Physical Chemistry A, 121(11), 2265–2273. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12147

Kaya, S., Tüzün, B., Kaya, C., & Obot, I. B. (2015). Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 58, 528–535. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.009

Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140(4A), A1133–A1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

Kovacic, J. E. (2002). The C=N stretching frequency in the infrared spectra of Schiff's base complexes—I. Copper complexes of salicylidene anilines. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 23(1), 183–187. https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80219-8

Kozhevina, L. I., Prokopenko, E. B., Rybachenko, V. I., & Titov, E. V. (1995). Investigation of Azomethine Group Vibrations in Aromatic Schiff Bases And Their N-Oxides by Vibrational Spectroscopy Methods. Journal of Structural Chemistry, 36(2), 276–280.

Kumar, M. U., Jeyakumari, A. P., Vandana, G. A., & Sriram, S. S. (2019). Quantum chemical studies on synthesis , characterization and third order nonlinear optical properties of (E)- 2 -(benzo [d][1 , 3] dioxol - 5 - ylmethylene) hydrazinecarboxamide single crystal. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(13), 11931–11944. https://doi.org/10.1007/s10854-019-01541-4

Kusmariya, B. S., & Mishra, A. P. (2015). Experimental, theoretical and docking studies of 2-hydroxy Schiff base type compounds derived from 2-amino-4-chlorobenzenethiol. Journal of Molecular Structure, 1101, 176–188. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.08.026

Liu, Y., Ding, J., Liu, R., Shi, D., & Sun, J. (2009). Time-dependent density functional theory study on the electronic excited-state geometric structure, infrared spectra, and hydrogen bonding of a doubly hydrogen-bonded complex. Journal of Computational Chemistry, 30(16), 2723–2727. https://doi.org/10.1002/jcc.21297

M. J. Frisch, G., Trucks, W., Schlegel, H. B. ., Scuseria, G. E. ., Robb, M. A. ., Cheeseman, J. R., … Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, Revision E. 01; Gaussian. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. https://doi.org/111

Magalhães, A. L. (2014). Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison. *Journal of Chemical Education*, *91*(12), 2124–2127. https://doi.org/10.1021/ed500437a

Magnusson, E. (1986). Methyl and trifluoromethyl hyperconjugation in the second row. Journal of the American Chemical Society, 108(1), 11–16. https://doi.org/10.1021/ja00261a003

Manimekalai, A., Vetrivel, C., & Vijayalakshmi, S. (2012). Molecular structures, spectral and theoretical investigations on some cinnamaldazines. Indian Journal of Chemistry - Section B Organic and Medicinal Chemistry, 51(10), 1452–1461.

Manz, T. A., & Limas, N. G. (2016). Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology. RSC Adv., 6(53), 47771–47801. https://doi.org/10.1039/C6RA04656H

Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. Journal of Physical Chemistry A, 111(45), 11683–11700. https://doi.org/10.1021/jp073974n

Mulliken, R. S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories.

The Journal of Chemical Physics, 23(12), 2343–2346. https://doi.org/10.1063/1.1741877

Mulliken, R. S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. The Journal of Chemical Physics, 23(10), 1833–1840. https://doi.org/10.1063/1.1740588

Nagy, B., & Jensen, F. (2017). Basis Sets in Quantum Chemistry. In Reviews in Computational Chemistry (pp. 93–149). https://doi.org/10.1002/9781119356059.ch3

Oketani, R., Takahashi, H., Hoquante, M., Brandel, C., Cardinael, P., & Coquerel, G. (2019). NH-form of a threonine-based Schiff base in the solid state. Journal of Molecular Structure, 1184, 36–40. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.093

Özkınalı, S., Gür, M., Şener, N., Alkın, S., & Çavuş, M. S. (2018). Synthesis of new azo schiff bases of pyrazole derivatives and their spectroscopic and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*, *1174*, 74–83. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.070

Parr, R. G., Szentpály, L. V., & Liu, S. (1999). Electrophilicity index. Journal of the American Chemical Society, 121(9), 1922–1924. https://doi.org/10.1021/ja983494x

Parrill, A. L., & Likowitz, K. B. (2018). Reviews In Computational chemistry (Vol. 30).

Patel, U. H., Modh, R. D., & Shah, D. A. (2013). 5-(4-Chlorophenyl)-7-(4-methylphenyl)-4-(pyrrolidin-1-yl)-7H-pyrrolo[2,3-d] pyrimidine. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, *69*(8), o1286–o1287. https://doi.org/10.1107/S1600536813019168

Pauling, L. (1960). The Nature of the Chemical Bond. In An Introduction to Modern Structural Chemistry (3rd ed., pp. 44–46). Cornell University Press.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2015). Introducton To Spectroscopy (5th ed.).

Pearson, R. G. (1997). The Principle of Maximum Hardness. In Chemical Hardness (pp. 99–123).

Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. Journal of Chemical Sciences, 117(5), 369–377.

Perdew, J. P., & Levy, M. (1997). Comment on “Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue.” Physical Review B, 56(24), 16021–16028. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.16021

Petrović, Z. D., Đorović, J., Simijonović, D., Petrović, V. P., & Marković, Z. (2015). Experimental and theoretical study of antioxidative properties of some salicylaldehyde and vanillic Schiff bases. *RSC Advances*, *5*(31), 24094–24100. https://doi.org/10.1039/C5RA02134K

Pis-Diez, R., Echeverría, G. A., Piro, O. E., Jios, J. L., & Parajón-Costa, B. S. (2016). A structural, spectroscopic and theoretical study of an o-vanillin Schiff base derivative involved in enol-imine and keto-amine tautomerism. *New Journal of Chemistry*, *40*(3), 2730–2740. https://doi.org/10.1039/C5NJ01039J

Pitucha, M., Borowski, P., Karczmarzyk, Z., & Fruziński, A. (2009). Synthesis, experimental and theoretical investigations of some new 4,4′-bis(3-substituted-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one-4-yl)diphenylmethane derivatives. *Journal of Molecular Structure*, *919*(1), 170–177. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.09.002

Ramachandran, K. I. (2008). Semiempirical Methods. In Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications (pp. 139–154). https://doi.org/10.1007/978-3-540-77304-7_7

Ramazani, A., Sheikhi, M., & Yahyaei, H. (2017). Molecular structure, NMR, FMO, MEP and NBO analysis of ethyl-(Z)-3-phenyl-2-(5-phenyl-2H-1,2,3,4-tetraazol-2-yl)- 2-propenoate Based on HF and DFT Calculations. Chemical Methodologies, 1, 32–54. https://doi.org/10.22631/chemm.2017.95510.1006

Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. (1985). Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, *83*(2), 735–746. https://doi.org/10.1063/1.449486

Reichenbächer, M., & Popp, J. (2012). Vibrational Spectroscopy. In Challenges in Molecular Structure Determination (Vol. 5, pp. 63–143). https://doi.org/10.1007/978-3-642-24390-5

Sahu, N., Mondal, S., Naskar, K., Mahapatra, A. Das, Gupta, S., Slawin, A. M. Z., … Sinha, C. (2018). Spectroscopic characterization, antimicrobial activity and molecular docking study of novel azo-imine functionalized sulphamethoxazoles. Journal of Molecular Structure, 1155, 152–164. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.040

Salzner, U., & Baer, R. (2009). Koopmans' springs to life. The Journal of Chemical Physics, 131(23), 1001–1003. https://doi.org/10.1063/1.3269030

Santos, F. S., Costa, T. M. H., Stefani, V., Gonçalves, P. F. B., Descalzo, R. R., Benvenutti, E. V, & Rodembusch, F. S. (2011). Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Investigation of Benzoxazole Conjugated Schiff Bases. *The Journal of Physical Chemistry A*, *115*(46), 13390–13398. https://doi.org/10.1021/jp206905f

Saranya, M., Ayyappan, S., Nithya, R., Sangeetha, R. K., & Gokila, A. (2018). Molecular structure, NBO and HOMO-LUMO analysis of quercetin on single layer

graphene by density functional theory. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 13(1), 97–105.

Saravanan, R. R., Seshadri, S., Gunasekaran, S., Mendoza-Meroño, R., & Garcia-Granda, S. (2015). Conformational analysis, X-ışınları crystallographic, FT-IR, Raman, DFT, MEP and molecular docking studies on 1-(1-(3-methoxyphenyl) ethylidene) thiosemicarbazide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *139*, 321–328. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.026

Schreckenbach, G., & Ziegler, T. (1995). Calculation of NMR shielding tensors using gauge-including atomic orbitals and modern density functional theory. Journal of Physical Chemistry, 99(2), 606–611. https://doi.org/10.1021/j100002a024

Shaalan, N., Laftah, N., El-Hiti, A. G., Alotaibi, H. M., Muslih, R., Ahmed, S. D., & Yousif, E. (2018). Poly(vinyl Chloride) Photostabilization in the Presence of Schiff Bases Containing a Thiadiazole Moiety. *Molecules* , Vol. 23. https://doi.org/10.3390/molecules23040913

Shahab, S., Sheikhi, M., Filippovich, L., Anatol'evich, D. E., & Yahyaei, H. (2017). Quantum chemical modeling of new derivatives of (E,E)-azomethines: Synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) and Thermophysical Investigations. Journal of Molecular Structure, 1137, 335–348. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.056

Suresh, D. M., Sajan, D., Diao, Y.-P., Němec, I., Hubert Joe, I., & Bena Jothy, V. (2013). Structural conformations and density functional study on the intramolecular charge transfer based on vibrational spectra of 2,4-dihydroxy-N′-(4-methoxybenzylidene)benzohydrazide. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 110, 157–168. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.067

Şafak, S., Duran, B., Yurt, A., & Türkoğlu, G. (2012). Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, *54*, 251–259. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.026

Weinhold, F., Landis, C. R., & Glendening, E. D. (2016). What is NBO analysis and how is it useful? International Reviews in Physical Chemistry, 35(3), 399–440. https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262

Weinhold, F., & Landis, C. R. (2001). Natural Bond Orbitals And Extensions Of Localized Bonding Concepts. Chem. Educ. Res. Pract., 2(2), 91–104. https://doi.org/10.1039/B1RP90011K

Xu, X.-X., You, X.-Z., Sun, Z.-F., Wang, X., & Liu, H.-X. (1994). The X-ray single-crystal structure determination of 2,2'-Azinodimethyldiphenol, C14H12N2O2. Acta Crystallographica, 50(C), 1169–1171.

Zevallos, J., & Toro-Labbé, A. (2003). A Theoretical Analysis Of The Kohn-Sham And Hartree-Fock Orbitals And Their Use In The Determination Of Electronic Properties. Journal of the Chilean Chemical Society, 48, 39–47.

Zhan, C. G., Nichols, J. A., & Dixon, D. A. (2003). Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. Journal of Physical Chemistry A, 107(20), 4184–4195. https://doi.org/10.1021/jp0225774

Zhang, G., & Musgrave, C. B. (2007). Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, *111*(8), 1554–1561. https://doi.org/10.1021/jp061633o

Zhu, S., Chen, Y., Sun, J., Yang, Y., & Yue, C. (2016). Synthesis, Characterization, Thermochromism, and Photochromism of Aromatic Aldehyde Hydrazone Derivatives. *Journal of Chemistry*, *2016*, 1–8. https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2016/8460462

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Önder KÜÇÜKTERZİ

Doğum Yeri : Sivas

Doğum Tarihi : 09.06.1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Sivas Selçuk Anadolu Lisesi (2002)

Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Ekim 2016 – Ocak 2020)