



**BİYOLOJİK AKTİF LİGAND VE BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE
TEORİK TİTREŞİMSEL SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMASI**

Ceyhun KÜÇÜK

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

ETİK BEYAN

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

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

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

Ceyhun KÜÇÜK

16/01/2023

BİYOLOJİK AKTİF LİGAND VE BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMASI

(Doktora Tezi)

Ceyhun KÜÇÜK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Bu tez çalışmasında, biyolojik olarak aktif oldukları bilinen 5-iyodoindol, 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol ve 2-metil-kinoksalin organik molekülleri ile 2-metil-kinoksalin molekülünün gümüş nitrat bileşiğinin yapısal, elektronik, optik ve termodinamik özellikleri teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak belirlenirken spektroskopik özellikleri hem deneysel yöntemlerle hem de teorik hesaplama yöntemleriyle belirlenmiştir. Teorik hesaplamalar GaussView 5,0 programı ile görselleştirme işlemleri yapıldıktan sonra Gaussian 09W programında yapılmıştır. 5-iodoindol molekülü için titreşimsel, elektronik, optik ve termodinamik özelliklere ait hesaplamalar DGDZVP, LanL2DZ ve 6-311++G(d,p) + DGDZVP temel setleri kullanılarak gerçekleştirilirken, 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol ve 2-metil-kinoksalin molekülleri için aynı hesaplamalar 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. 2-metil-kinoksalin molekülünün gümüş nitrat bileşiği için hesaplamalarda da LanL2DZ temel seti kullanılmıştır. Moleküllere ait kırmızı-altı ve Raman spektrumları sırasıyla $4000-500\text{ cm}^{-1}$ ile $4000-100\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki bölgede kaydedilmiştir. NMR hesaplamaları ise GIAO yöntemi ile 5-iyodoindol molekülü için DGDZVP, 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol ve 2-metil-kinoksalin molekülleri için 6-311+G(2d,p), kompleks yapı için de 6-311+G(2d,p) ve LanL2DZ temel setleri birlikte kullanılarak yapılmıştır. Deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları ise 0-15 ppm ve 100-200 ppm aralıklarında kaydedilerek teorik sonuçlarla kıyaslanmıştır. UV-Vis spektrumları ise TD-DFT yöntemi kullanılarak, 5-iodoindol molekülü için 6-311++G(d,p) temel seti ve DGDZVP temel seti bir arada kullanılarak yapılırken diğer organik moleküller için 6-311++G(d,p) temel seti, kompleks yapı için de 6-311++G(d,p) temel seti ile LanL2DZ temel seti bir arada kullanılarak hesaplanmıştır. UV-Vis spektrumları 190-350 nm arasında kaydedilmiştir ve her bir yapı için hesaplanan elektronik soğurma spektrumları ile karşılaştırılarak tartışılmıştır. Son olarak, moleküler sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik enerji yüzey haritaları, yük dağılımları ve Fukui fonksiyonları da teorik hesaplamalarla belirlenmiş ve tartışılmıştır.

Bilim Kodu : 20223
Anahtar Kelimeler : 5-iyodoindol, 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol, 2-metil-kinoksalin, AgNO_3 , DFT, IR, NMR, UV-Vis
Sayfa Adedi : 146
Danışman : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC STUDY OF BIOLOGICAL ACTIVE LIGAND AND COMPOUNDS

(Ph. D. Thesis)

Ceyhun KÜÇÜK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

In this thesis, the structural, electronic, optic, and thermodynamic properties of 5-iodoindol, 1-(4methoxyphenyl)-1H-imidazole, and 2-methyl-quinoxaline organic molecules, which are known to be biologically active, as well as the silver nitrate compound of the 2-methyl-quinoxaline molecule, were investigated by theoretical studies while its spectroscopic properties were determined by both experimental methods and theoretical calculation methods. Theoretical calculations were performed in Gaussian 09W program after visualization with GaussView 5.0 program. Calculations of vibrational, electronic, optical, and thermodynamic properties for the 5-iodoindole molecule were carried out using the DGDZVP, LanL2DZ, and a combination of 6-311++G(d,p) with DGDZVP basis sets, while for 1-(4methoxyphenyl)-1H-imidazole and 2-methyl-quinoxaline molecules, the same calculations were made using the 6-311++G(d,p) basis set. The LanL2DZ basis set was also used in the calculations for the silver nitrate complex of the 2-methyl-quinoxaline molecule. Infrared and Raman spectra of the molecules were recorded in the wavelength range of 4000-500 cm^{-1} and 4000-100 cm^{-1} , respectively. NMR calculations were performed with the GIAO method using DGDZVP for the 5-iodoindole molecule, 6-311+G(2d,p) for 1-(4methoxyphenyl)-1H-imidazole and 2-methyl-quinoxaline, and 6-311+G(2d,p) and LanL2DZ basis sets together for a complex structure. Experimental ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded in the ranges of 0–15 ppm and 100–200 ppm and compared with the experimental results. The UV-Vis spectra analyses are made in the TD-DFT method, using the 6-311++G(d,p) and DGDZVP basis sets together for the 5-iodoindole molecule, while the 6-311++G(d,p) basis set was used in the calculations of the other organic molecules. For the complex structure, it was calculated by using the 6-311++G(d,p) basis set and the LanL2DZ basis set together. UV-vis spectra were recorded between 190-350 nm and compared with the calculated electronic absorption spectra for each structure. Finally, molecular boundary orbitals, molecular electrostatic energy surface maps, charge distributions, Fukui functions, non-linear optics, and thermodynamic properties were also determined with theoretical calculations and discussed.

Science Code : 20223
Key Words : 5-iyodoindol, 1-(4-methoxyphenly)-1H-imidazole, 2-methyl-quinoxaline, AgNO_3 , DFT, IR, Raman, NMR, UV-Vis
Page Number : 146
Supervisor : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi birikimini bu süre zarfında her zaman benimle paylaşan, beraber çalışmaktan ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli hocam sayın Prof. Dr. Şenay YURDAKUL' a sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca, laboratuvar çalışmalarım sırasında bana destek olan Dr. Öğr. Üyesi. Sibel ÇELİK hocama ve değerli laboratuvar arkadaşlarım Meryem ALP, Abdullah ATILGAN ve Merve Nurhan GÜNEY'e de teşekkürü bir borç bilirim. Son olarak meslek hayatımın en anlamlı ve en zorlu bu döneminde aldığım tüm kararlarda bana yardımcı olan, beni destekleyen ve yanımda olan canım eşim Meltem ERDEM KÜÇÜK'e, canım kızıma ve aileme de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Elektromanyetik Dalga ve Spektrum Bölgeleri	5
2.2. Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisi	9
2.3. Raman Spektroskopisi.....	12
2.4. Bir Molekül İçin Temel Titreşim Türleri	15
2.5. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	16
2.6. Ultraviyole (UV) -Görünür Bölge Spektroskopisi	20
2.7. Moleküler Modelleme	24
2.7.1. B3LYP Karma yoğunluk fonksiyonel teorisi	26
2.7.2. Temel setler	27
3. ÇALIŞMA YÖNTEMİ	31
3.1. Deneysel Yöntem	31
3.2. Teorik Yöntem	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. 5-iyodoindol Molekülü İçin Analiz Sonuçları ve Tartışma	35
4.1.1. 5-iyodoindol molekülünün geometrik optimizasyonu.....	35

	Sayfa
4.1.2. 5-iyodoindol molekülünün titreşimsel analizi	38
4.1.3. 5-iyodoindol molekülünün ^1H ve ^{13}C NMR analizi	45
4.1.4. 5-iyodoindol molekülünün UV–Vis spektrum analizi.....	49
4.1.5. 5-iyodoindol molekülünün HOMO-LUMO analizi	50
4.1.6. 5-iyodoindol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası	56
4.1.7. 5-iyodoindol molekülünün fukui fonksiyon analizi	59
4.1.8. 5-iyodoindol molekülünün yük analizleri.....	61
4.1.9. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi.....	62
4.1.10. 5-iyodoindol molekülünün çizgisel olmayan optik özellikleri	64
4.1.11. 5-iyodoindol molekülünün termodinamik özellikleri.....	67
4.2. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol Molekülü için Analiz Sonuçları ve Tartışma....	71
4.2.1. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün burulma açısı analizi	71
4.2.2. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün geometrik optimizasyonu	72
4.2.3. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün titreşimsel analizi	74
4.2.4. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün ^1H ve ^{13}C NMR analizi ...	81
4.2.5. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün UV–Vis spektrum analizi	85
4.2.6. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün HOMO-LUMO analizi ...	86
4.2.7. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası	88
4.2.8. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün fukui fonksiyon analizi.....	90
4.2.9. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün Yük Analizleri.....	91
4.2.10. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi	92
4.2.11. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün çizgisel olmayan optik özellikleri	93

Sayfa

4.2.12. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün termodinamik özellikleri.....	94
4.3. 2-metil-kinoksalin Molekülü (2-MQ) ve Ag(I) Kompleksi ([Ag(2-MQ)(NO ₃))] İçin Analiz Sonuçları ve Tartışma	96
4.3.1. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin geometrik optimizasyonu.....	96
4.3.2. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin titreşimsel analizi.	99
4.3.3. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin ¹ H NMR analizi ...	111
4.3.4. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin UV–Vis spektrum analizi.....	114
4.3.5. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin HOMO-LUMO analizi.....	115
4.3.6. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası.....	118
4.3.7. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin yük analizleri	120
4.3.8. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi	121
4.3.9. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin çizgisel olmayan optik özellikleri	124
4.3.10. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin termodinamik özellikleri	126
5. SONUÇLAR.....	129
KAYNAKLAR	135
ÖZGEÇMİŞ.....	145

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve spektroskopi dalları	7
Çizelge 4.1. 5-iyodoindol molekülünün geometrik parametreleri	37
Çizelge 4.2. 5-iyodoindol molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi.....	41
Çizelge 4.3. 5-iyodoindol molekülüne ait ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri..	46
Çizelge 4.4. 5-iyodoindol molekülü için deneysel ve hesaplanmış dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar.....	50
Çizelge 4.5. B3LYP/DGDZVP temel seti ile hesaplanan 5-iyodoindol molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri.....	53
Çizelge 4.6. B3LYP/LanL2DZ temel seti ile hesaplanan 5-iyodoindol molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri.....	54
Çizelge 4.7. B3LYP/LanL2DZ temel seti ile hesaplanan 5-iyodoindol molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri.....	55
Çizelge 4.8. 5-iyodoindol molekülünün Hirshfeld yüklerinden hesaplanan yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonları	60
Çizelge 4.9. 5-iyodoindol molekülü için NBO, Hirshfeld ve APT atomik yükleri	61
Çizelge 4.10. 5-iyodoindol molekülü için elektrik dipol momenti μ (Debye), Polarizabilite ($10 - 24\text{esu}$) ve hiperpolarizabilite β_0 ($10 - 30\text{esu}$) değerleri.....	66
Çizelge 4.11. 5-iyodoindol molekülü için hesaplanan termodinamik parametreler	70
Çizelge 4.12. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün geometrik parametreleri..	73
Çizelge 4.13. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi	78
Çizelge 4.14. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülüne ait ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	82
Çizelge 4.15. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için deneysel ve hesaplanan dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar.....	86
Çizelge 4.16. B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri	87

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.17. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün Hirshfeld yüklerinden hesaplanan yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonları	90
Çizelge 4.18. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için NBO, Hirshfeld ve APT atomik yükleri	91
Çizelge 4.19. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için elektrik dipol momenti μ (Debye), Polarizabilite α (10 – 24 esu) ve hiperpolarizabilite β_0 (10 – 30 esu) değerleri.....	94
Çizelge 4.20. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için hesaplanan termodinamik parametreler	95
Çizelge 4.21. 2-MQ Molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin geometrik parametreleri.....	98
Çizelge 4.22. 2-MQ molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi.....	106
Çizelge 4.23. [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi.....	108
Çizelge 4.24. 2-MQ molekülü ve ([Ag(2-MQ)(NO ₃))] kompleksine ait ¹ H NMR kimyasal kayma değerleri.....	111
Çizelge 4.25. 2-MQ molekülü ve ([Ag(2-MQ)(NO ₃))] kompleksi için deneysel ve hesaplanmış dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar.....	115
Çizelge 4.26. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri	116
Çizelge 4.27. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksi için NBO, Hirshfeld ve APT atomik yükleri	120
Çizelge 4.28. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ) ₁ (NO ₃)] kompleksi için elektrik dipol momenti μ (Debye), Polarizabilite α (10 – 24 esu) ve hiperpolarizabilite β_0 (10 – 30 esu) değerleri	125
Çizelge 4.29. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksi için hesaplanan termodinamik parametreler	126

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalganın şematik gösterimi	5
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	6
Şekil 2.3. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler.....	8
Şekil 2.4. İki atomlu molekül için harmonik ve anharmonik yaklaşımda potansiyel enerji eğrisi.....	10
Şekil 2.5. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi	13
Şekil 2.6. Bir molekül için titreşim türleri	16
Şekil 2.7. Nükleer spin açısal momentum vektörü ve dış manyetik alan boyunca bileşeni	17
Şekil 2.8. Manyetik alanda nükleer Zeeman seviyelerinin yarılması	19
Şekil 2.9. Absorbsiyon spektrumu	20
Şekil 2.10. Işığın madde içerisinden geçişin şematik gösterimi	21
Şekil 2.11. Derişim değerine karşılık absorbans grafiği.....	22
Şekil 2.12. Elektronların uyarılma enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş tipleri.	23
Şekil 4.1. 5-iyodoindol molekülünün optimize edilmiş görünümü ve atomların numaralandırılması	35
Şekil 4.2. 5-iyodoindol molekülünün deneysel FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.3. 5-iyodoindol molekülünün deneysel FT-Ra spektrumu	39
Şekil 4.4. 5-iyodoindol molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.....	44
Şekil 4.5. 5-iyodoindol molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	47
Şekil 4.6. 5-iyodoindol molekülünün teorik ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	48
Şekil 4.7. 5-iyodoindol molekülünün deneysel ve hesaplanmış UV görünür spektrumları	49
Şekil 4.8. 5-iyodoindol molekülünün boş ve dolu orbital enerji görünümü	51
Şekil 4.9. 5-iyodoindol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası	57

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. 5-iyodoindol molekülünün elektrostatik potansiyel yüzey değerlerini gösteren iki boyutlu bir kontur haritası	58
Şekil 4.11. 5-iyodoindol molekülü için yük dağılım grafiği.....	62
Şekil 4.12. 5-iyodoindol molekülünün ELF renk dolgulu haritası	63
Şekil 4.13. 5-iyodoindol molekülünün LOL renk dolgulu haritası.....	63
Şekil 4.14. 5-iyodoindol molekülünün sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim	68
Şekil 4.15. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün burulma açlarına karşılık enerji değerleri	71
Şekil 4.16. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün molekülünün optimize edilmiş görünümü ve atomların numaralandırılması	72
Şekil 4.17. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün deneysel FT-IR spektrumu .	74
Şekil 4.18. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün deneysel FT-Ra spektrumu .	75
Şekil 4.19. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.	80
Şekil 4.20. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	83
Şekil 4.21. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün teorik ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	84
Şekil 4.22. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülün deneysel ve hesaplanmış UV görünür spektrumları.....	85
Şekil 4.23. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün boş ve dolu orbital enerji görünümü	88
Şekil 4.24. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası	89
Şekil 4.25. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün elektrostatik potansiyel yüzey değerlerini gösteren iki boyutlu bir kontur haritası	89
Şekil 4.26. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için yük dağılımı	92
Şekil 4.27. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün ELF renk dolgulu haritası ...	93
Şekil 4.28. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün LOL renk dolgulu haritası ..	93
Şekil 4.29. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim	95

Şekil	Sayfa
Şekil 4.30. 2-MQ molekülünün optimize edilmiş görünümü ve atomların numaralandırılması.....	96
Şekil 4.31. [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin optimize edilmiş görünümü ve atomların numaralandırılması	96
Şekil 4.32. 2-MQ molekülünün deneysel Far-IR spektrumu	102
Şekil 4.33. [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin deneysel Far-IR spektrumu.....	103
Şekil 4.34. 2.MQ molekülünün deneysel FT-IR spektrumu.....	103
Şekil 4.35. [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu	104
Şekil 4.36. 2.MQ molekülünün deneysel FT-Ra spektrumu	104
Şekil 4.37. [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin deneysel FT-Ra spektrumu.....	105
Şekil 4.38. 2-MQ molekülünün ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları (cm ⁻¹) arasındaki korelasyon grafikleri ...	110
Şekil 4.39. 2-MQ molekülünün ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin deneysel ¹ H NMR spektrumları	112
Şekil 4.40. 2- MQ molekülünün ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin teorik ¹ H NMR spektrumları	113
Şekil 4.41. 2-MQ molekülü ve ([Ag(2-MQ)(NO ₃))] kompleksinin deneysel UV görünür spektrumları.....	114
Şekil 4.42. (a) 2-MQ molekülü ve (b) [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin boş ve dolu orbital enerji görünümü.....	117
Şekil 4.43. (a) 2-MQ molekülü ve (b) [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin moleküler elektrostatik potansiyel haritası.....	119
Şekil 4.44. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksi için yük dağılımı.....	121
Şekil 4.45. 2-MQ molekülünün ELF renk dolgulu haritası	122
Şekil 4.46. 2-MQ molekülünün LOL renk dolgulu haritası.....	122
Şekil 4.47. [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin ELF renk dolgulu haritası.....	123
Şekil 4.48. [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin LOL renk dolgulu haritası.....	123
Şekil 4.49. 2-MQ molekülünün sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim.....	127
Şekil 4.50. [Ag(2-MQ)(NO ₃)] kompleksinin sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim.....	127

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
$C_{p,m}^0$	Isı kapasitesi
S_m^0	Entropi
ΔH_m^0	Entalpi değişimi
ϵ_{ZPE}	Sıfır nokta enerjisi
μ	Elektrik dipol momenti
E	Elektrik alan
E^{xc}	Değiş tokuş enerjisi
H	Manyetik Alan
J	Joule
K	Kelvin
t	Zaman
v	Gerilme
Γ	Burulma
γ	Düzlem dışı bükülme
δ	Düzlem içi bükülme
Λ	Dalga Boyu
P	Elektron yoğunluğu
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi

Kısaltmalar	Açıklamalar
APT	Atomik Polar Tensör
B3LYP	Becke-3-Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DMSO	Dimetil sülfoksit
ELF	Elektron lokalizasyon fonksiyonu

Kısaltmalar**Açıklamalar**

FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl-ötesi
FT-Raman	Fourier Dönüşümlü Raman
GIAO	Gauge Independent Atomic Orbital
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IEFPCM	İntegral denklem biçimciliği varyantını kullanan
IR	Kızıl-ötesi
LOL	Lokalize yörünge bulucu
LUMO	En düşük boş moleküler orbital polarize edilebilir süreklilik
RMDS	Kök ortalama kare sapması
TD-DFT	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi
TED	Toplam enerji dağılımı
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür bölge

1. GİRİŞ

İndol molekülü düzlemsel, bisiklik ve heterosiklik bir yapı olup birçok önemli biyolojik molekülün yapısında da yaygın olarak bulunmaktadır (Sravanthi ve Manju, 2016). Beş üyeli azot içeren pirol halkasına kaynaşmış altı üyeli bir benzen halkasından oluşmaktadır. Huckel kuralına göre, indol çift bağlardan 8π ve azot atomundan 2π olmak üzere toplam 10π elektronlu aromatik bir yapıya sahiptir ve π elektronlarının delokalizasyonu nedeniyle elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarına kolayca girebilmektedir (Lakhadar, Westermaier, Terrier, Goumont, Boubaker, Ofial ve Mayr, 2006). Ayrıca, indolün pirol halkasındaki N-H bağı moleküle asidik özellik kazandırdığından, yapı bazik ortamlarda N-ikame reaksiyonlarına girebilmektedir (Barluenga ve Valdes, 2011). İndol, peptitlerin yapısını taklit edebilir ve geri dönüşümlü olarak enzimlere de bağlanabilmektedir (Welsch, Snyder ve Stockwell, 2010; Kaushik, N.K., Kaushik, N., Attri, Kumar, Kim, Verma ve Choi, 2013). Tüm bu özellikleri, farklı etki modlarına sahip yeni ilaçları keşfetmek için bilim adamlarına muazzam fırsatlar sunmaktadır ve bu nedenlerden ötürü günümüzde yeni ilaçların keşfinde kullanılan en ayrıcalıklı yapılardan biri olarak kabul edilmektedir (Dolle 2001; Zhang, Chen ve Yang, 2015). İndol ve türevlerinin antimikrobiyal, antiviral, anti-HIV, antihipertansif, antidepresan, antikanser, antidiyabetik ve analjezik aktiviteleri olduğu birçok çalışmada da belirtilmiştir (Sravanthi ve Manju, 2016). Günümüzde bazı hastalıkların tedavisinde kullanılan ve yapısında indol çekirdeği içeren ilaçlara da, arbidol (solunum yolu enfeksiyon tedavisi), indometasin (ateş ve ağrı kesici), reserpin (yüksek tansiyon tedavisi) ve delevardin (anti-HIV tedavisi) örnek olarak verilebilir (Morse, Reichman, Fischl, Para, Leedom, Powderly, Demeter, Resnick, Bassiakos, Timpone, Cox ve Batts, 2000; Dolle, 2001; Lal ve Snape, 2012; Zhang ve diğerleri, 2015; Uzun, Esen, Koç, Usta ve Ceylan, 2019; Ulahannan, Kannan, Vidya ve Sreekumar, 2020) Ayrıca, indol, bitki ve hayvanların birçoğunda doğal olarak bulunmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2015). Psilosibin, birçok mantar türünden elde edilen ve yapısında indol bulunan psikedilik (halüsinojik) bir ilaç bileşiğidir ve insan beyni için önemli işlevleri olan serotonine de çok benzemektedir (Blei, Dörner, Fricke, Baldeweg, Trottmann, Komor, Meyer, Hertweck ve Hoffmeister, 2020).

İmidazol, beş üyeli düzlemsel bir halka olup oldukça polar bir bileşiktir. Suda ve diğer polar çözeltilerde tamamen çözünmektedir. Yapısındaki iki azot atomunun herhangi birinde hidrojen atomu bulunabileceğinden iki tautomerik formda meydana gelebilmektedir (Verma, Joshi ve Singh, 2013). Biyolojik olarak aktif birçok bileşiğin yapısında beş üyeli ve

azot içeren heterosiklik bir halka bulunmaktadır (Shalini, Sharma ve Kumar, 2010). Bu nedenle, imidazol ve türevleri önemli heterosikliklerden biri olup antiinflamatuvar, analjezik, antikonvülsan, antitüberküler, antimikrobiyal, antikanser, anti-Parkinson ve anti-HIV aktiviteleri nedeniyle de farmakoloji alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (Spasov, Iezhitsa, Bugaeva ve Anisimova, 1999; Boiani ve González, 2005; Pandey, Tiwari, Verma, Chaturvedi, Bhatnagar, Sinha, Gaikwad ve Tripathi, 2009;). Ayrıca, imidazol ve türevleri biyolojik sistemlerde yük transferi sürecinde de önemli bir rol oynamaktadır. İmidazol çekirdeği, histidin, pürin, histamin ve nükleik asit gibi birçok yapıda doğal olarak bulunmaktadır (Vijesh, Isloor, Telkar, Peethambar, Rai ve Isloor, 2011; Narasimhan, Sharma ve Kumar, 2011). İmidazol, simetidin ve metronidazol gibi birçok doğal ve sentetik ilaç molekülünün yapısında da bulunmaktadır. İmidazol türevi olan simetidin, mide ve bağırsak ülserlerinin tedavisi ile mide asidinin yemek borusuna kaçması sonucu oluşan reflü hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır (Finkelstein ve Isselbacher, 1978). Metronidazol ise trikomoniyaz, amebiyaz ve giardiyaz hastalıklarının tedavisinde uzun yıllardır kullanılan bir ilaçtır. Anaerobik bakteriler üzerinde de oldukça etkilidir. Bu nedenle meme, baş, gastrointestinal ve kadın genitoüriner sistemlerin anaerobik enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılmaktadır (Brogden, Heel, Speight ve Avery, 1978). Ayrıca literatürde, imidazol ikame edilmiş yapıların antibakteriyel, antifungal, antitüberküler ve antikanser özellik sergilediklerini gösteren birçok çalışma da bulunmaktadır (Zampieri, Mamola, Laurini ve Vioa, 2008; Ozkay, Isıkdağ, Incesu ve Akalın, 2010; Padmavathi, Kuamri, Venkatesh ve Padmaia, 2011; Lu, Liu, Wan, Franzblau, Chen, Zhou ve You, 2012).

Kinoksalin, 1 ve 4 pozisyonlarında azot atomu bulunduran bir naftiridindir. Azot içeren heterosiklik bileşikler arasında olan kinoksalinlerin, tıbbi araştırmalarda çeşitli biyolojik özelliğe sahip oldukları ve tedavi edici potansiyel sergiledikleri bildirilmiştir. Ayrıca, kinoksalin türevlerinin, antibakteriyel, antifungal, antiviral, antitüberküloz, antihipertansif, antiprotozoal, insektisidal, antimalaryal, antikonvülsan, antidiyabetik, antikanser, antitümör, antiproliferatif ve antioksidan özellikleri nedeniyle biyolojik açıdan önemli ilaç adayları oldukları da birçok çalışmada belirtilmektedir (Kayogolo, Vegi, Srivstava ve Sahini, 2022). Kinoksalin çekirdeği biyolojik olarak aktif bileşiklerin elde edilmesi için de çekici bir özelliğe sahiptir (Kaushal, Srivastava, Sharma ve Negi, 2019). Bu nedenle antikanser ilaçları için kritik bir çekirdek yapı olarak kabul edilmektedirler (Alanazi ve diğerleri, 2021). Kinoksalinler arasında özellikle 2-Metil-kinoksalin türevleri de geçmişte antiviral,

antikanser ve antibakteriyel ajanlar olarak kullanılmışlardır (Barker ve Hamilton, 1995; Ali ve Fathalla, 2006; Kaushal ve diğerleri, 2019).

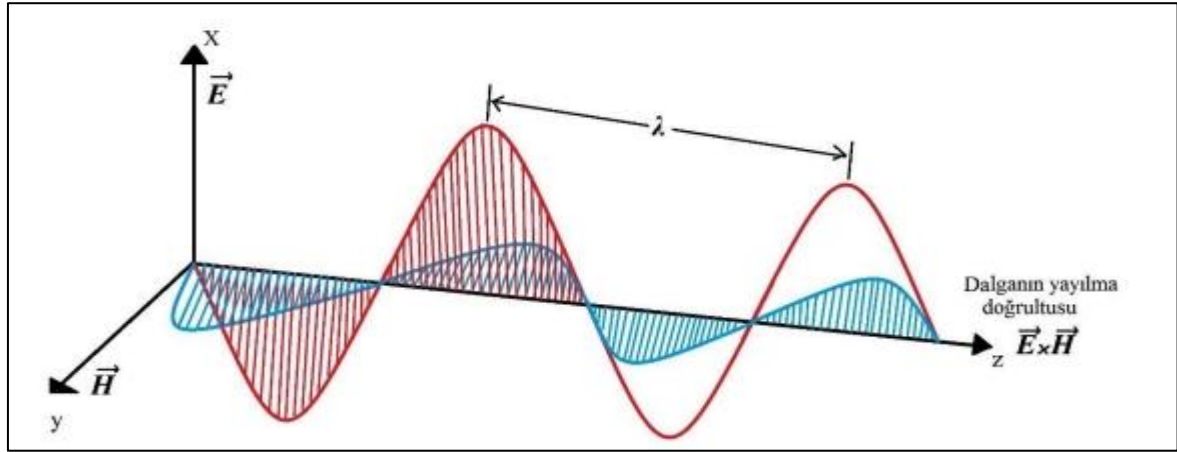
Son yıllarda organik moleküllerin biyolojik aktivitesini artırmak amacıyla metal komplekslerinin oluşturulmasına da yoğun bir ilgi vardır. Gümüş metali insanlar üzerinde çok düşük toksisiteye ve yüksek antimikrobiyal etkiye sahip olduğundan ağır metal iyonları arasında en fazla kullanılan metal türlerinden bir tanesidir. Gümüş nitrat ve türevlerinin antibakteriyel, antifungal, antiviral, antikanser ve antioksidan ajanlar olarak etkili olduklarını gösteren birçok çalışmada literatürde bulunmaktadır. Ayrıca yanık ve açık yaraların enfeksiyon tedavisinde de gümüş bileşikleri sıklıkla kullanılmaktadır. Bazı çalışmalarda da antibiyotik dirençli bakteriler üzerinde antibiyotikli gümüş komplekslerinin daha etkili olduğu bildirilmiştir (Özcan, 2014; Atılgan, 2022). Literatür incelendiğinde de oldukça çok sayıda organik moleküllerin Ag(I) kompleksleri için spektroskopik, elektronik, optik, termodinamik ve biyolojik aktiflik özellikleri üzerine çalışmalara da erişilebilmektedir (Bilkan, Yurdakul, Demircioğlu ve Büyükgüngör, 2016; Çelik, Yurdakul ve Erdem, 2021).

Bu tez çalışmasında, biyolojik olarak aktif bilinen 5-iodoindol, 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol ve 2-metil-kinoksalin molekülleri ile sentezlenen 2-metil-kinoksalin gümüş nitrat kompleksinin ilk aşamada spektroskopik özellikleri araştırılacaktır. Spektroskopik analizler kısmında kırmızı-altı (FT-IR), Raman (FT-Ra), görünür bölge (UV-Vis) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) ölçümleri yapılacaktır. Ayrıca, deneysel olarak elde edilen bu spektroskopik ölçümler, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile uygun temel setler kullanılarak üretilecek ve teorik hesaplamalarla da desteklenecektir. Yapıların elektronik özelliklerini belirlemek amacıyla, moleküler orbitallerin enerji değerleri ve band aralıkları hesaplanacaktır. Moleküler elektrostatik potansiyel, elektron lokalizasyon fonksiyonu ve lokalize yörünge bulucu renk haritaları oluşturularak ve Fukui fonksiyonları ile yük dağılım değerleri de hesaplanarak her bir yapının elektrofilik, nükleofilik ve nötr ya da yüksüz bölgeleri belirlenecektir. Son olarak doğrusal olmayan optik ve termodinamik özellikleri hesaplanacaktır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Elektromanyetik Dalga ve Spektrum Bölgeleri

Elektromanyetik dalga uzayda titreşen birbirine dik elektrik alan ($\vec{E}$) ve manyetik alan ($\vec{H}$) bileşenlerinden meydana gelmektedir. Elektromanyetik dalgalar enine dalgalar ve dalganın ilerleme yönü titreşim yönüne diktir (Bilkan, 2016). Manyetik alan bileşeni y doğrultusunda, elektrik alan bileşeni x doğrultusunda olan ve z yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Elektromanyetik dalganın şematik gösterimi

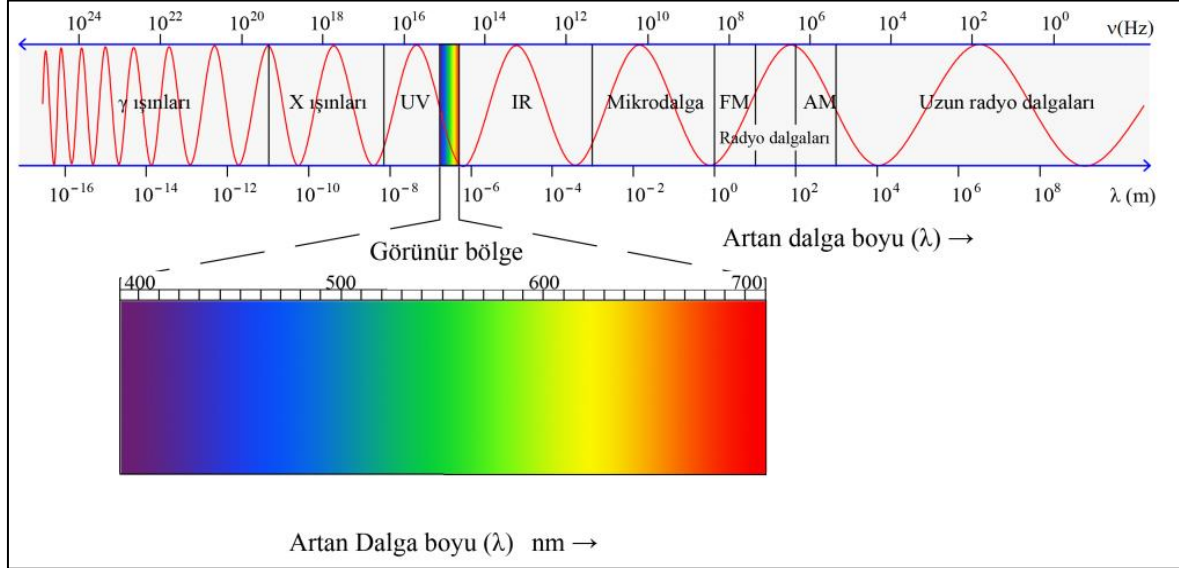
z-yönünde ilerleyen elektromanyetik dalga için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir:

$$\vec{E} = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (2.1)$$

$$\vec{H} = H_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (2.2)$$

Burada, λ ışığın dalga boyu, ν frekans ve t zamandır. Dalga hızı (ışık hızı) ise $c = \lambda \nu$ ifadesi ile verilir. Elektromanyetik spektrum düşük enerjili radyo dalgaları ile başlar, çok yüksek enerjiye sahip Gama ışınlarına kadar da birçok radyasyon türünü içerir. Dalga boyu küçüldükçe elektromanyetik dalgaların sahip olacağı frekans değerleri büyüyecek, $E = h\nu$ bağıntısına göre de enerjileri artacaktır. Burada h Plank sabitidir. Dolayısıyla elektromanyetik spektrumda soldan sağa doğru gidildikçe dalga boyu küçülürken enerji

değeri artmaktadır. Bu nedenle en yüksek enerjiye sahip ve iyonlaştırıcı özelliği olan ışınlar sırasıyla Gama ışınları ve X-ışınlarıdır. Şekil 2.2’ de elektromanyetik spektrum verilmiştir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri (Kınaytürk, 2016)

Spektroskopi, bir madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı olarak etkileşmesi olup atomik ve moleküler spektradan bir molekülün yapısı ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir. Bir maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşimi, maddenin elektrik dipol veya elektrik kuadrupol gibi maddenin elektrik özellikleriyle, dalganın elektrik alan bileşeninin veya maddenin manyetik dipol gibi manyetik özelliklerinin dalganın manyetik alan bileşeni ile etkileşmesi sonucunda olur (Yurdakul, 2010: 21).

Elektromanyetik dalganın maddeyle etkileşmesi sonucunda molekülün enerjisinde $\Delta E = h\nu_s - h\nu_i = E_s - E_i$ kadarlık bir enerji değişimi olur ve maddeyi oluşturan moleküllerin farklı kuantum enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerji değerlerine bağlı olarak farklı spektrum bölgelerine düşer. Bu nedenle, her bir bölge aralığındaki geçişler farklı spektroskopi yöntemiyle incelenir (Badoğlu, 2013). Çizelge 2.1’de elektromanyetik spektrum bölgeleri ve bu bölgelere karşılık gelen spektroskopi dalları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve spektroskopi dalları (Yurdakul, 2010: 28)

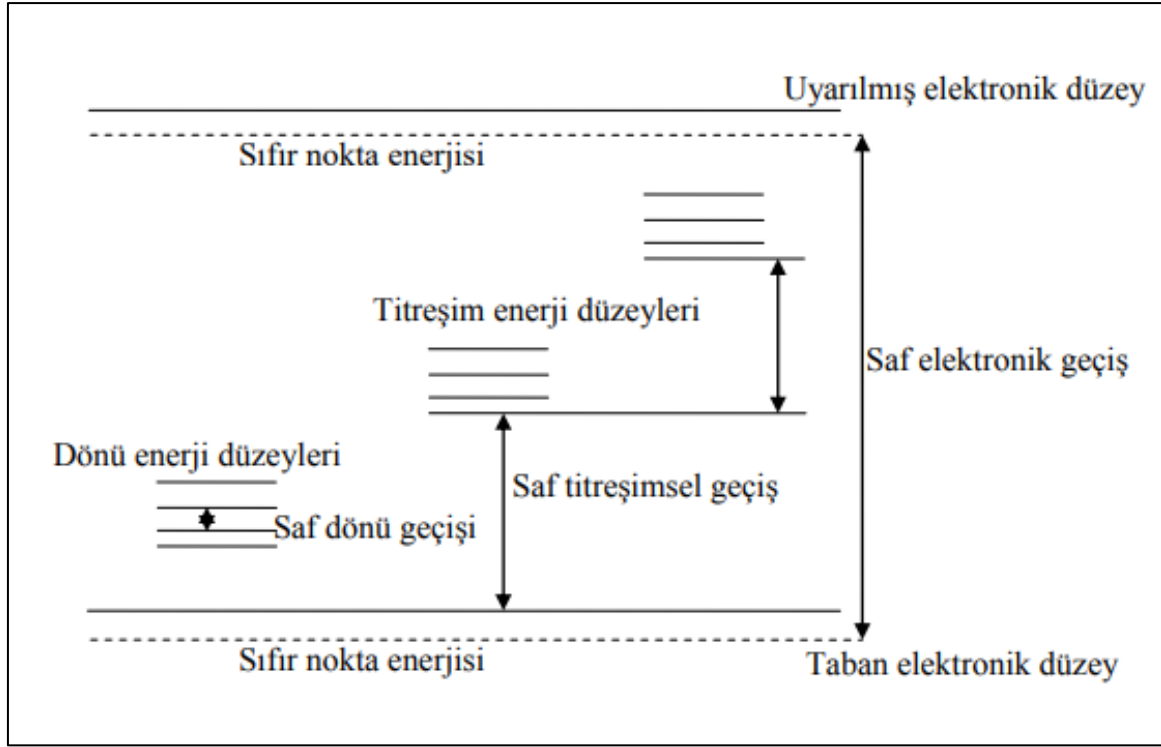
Bölge	Spektroskopi	Frekans (Hz)	Dalga boyu (λ)
Radyo Frekans	NMR, NQR	3×10^6 - 3×10^8	10 m - 100cm
Moleküler dönme enerji geçişleri	ESR, Moleküler dönme	3×10^8 - 3×10^{12}	100 cm - 100 μ m
Kırmızı altı	Moleküler dönme, Moleküler titreşim	3×10^{12} - 3×10^{14}	100 μ m - 1 μ m
Görünür ve mor üstü	Elektronik geçişler (dış kabuktaki elektron)	3×10^{14} - 3×10^{16}	1 μ m - 10 nm
X-ışınları	Elektronik geçişler (iç kabuktaki elektron)	3×10^{16} - 3×10^{18}	10 nm - 100 pm
γ -ışınları	Nükleer geçişler	3×10^{18} - 3×10^{22}	100 pm - 0.1 pm

Radyo frekans bölgesi, proton yüklü parçacık (çekirdek) spine sahip olduğundan manyetik dipol meydana getirir. Uygun frekansta yani enerji değerinde bir elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni spinin oluşturduğu manyetik dipol ile etkileşir ve spin işaret değiştirir. Spinin işaret değiştirmesi sonucu meydana gelen enerji değişimi bu bölgede incelenir. Moleküler dönme enerji geçişlerinde ise; daimi elektrik dipol momenti olan bir molekül düzenli dönü hareketi yapar ve elektrik alan oluşturur. Bu elektrik alan ile elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni etkileşir ve elektron spininin yönelim değiştirmesiyle oluşan enerji değişimi de moleküler dönme spektroskopisi ile incelenmektedir. Kırmızı altı bölgesi dönü hareketinden çok titreşimsel hareket ile ilgilenmektedir. Bu bölge, moleküllerin temel titreşim modlarının (gerilme, açı bükülme, burulma ve düzlem dışı açı bükülmesi) belirlenmesinde kullanılmaktadır. Görünür ve mor üstü bölge, atom veya moleküllerin dış kabuklarındaki elektronların uyarılması sonucu oluşan elektronik geçişlerle ilgiliyken, X-ışınları bölgesi iç kabuktaki elektronların geçişiyle ilgilidir. Çekirdek parçacıklarının yeniden düzenlenmesi ile ilgili araştırmalar ise γ -ışınları bölgesinde yapılmaktadır (Yurdakul, 2010: 28, 29).

Serbest haldeki bir molekül için toplam enerji değeri E, Born-Oppenheimer yaklaşımına göre aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$E = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (2.3)$$

Burada, $E_{\text{elektronik}}$ moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektron enerjisi, $E_{\text{titreşim}}$ moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi ve $E_{\text{dönü}}$ ise molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisidir. Toplam enerji ifadesi içerisinde bulunan öteleme enerjisi ($E_{\text{öteleme}}$) sürekli olduğundan, nükleer dönme enerjisi ($E_{\text{nükleer}}$) de diğer enerji türlerine göre oldukça küçük bir değere sahip olduğundan ihmal edilmiştir (Kuştan, 2004). Toplam enerji ifadesinin bileşenleri arasında $\Delta E_{\text{elektronik}} \approx \Delta E_{\text{titreşim}} \cdot 10^3 \approx \Delta E_{\text{dönü}} \cdot 10^6$ şeklinde bir bağıntı vardır. Şekil 2.3’ de iki atomlu bir moleküle ait titreşim, dönü ve elektronik geçişlerin şematik gösterimi verilmiştir (Whiffen, 1971).



Şekil 2.3. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler (Eskioğlu, 2012)

Moleküler dönü enerji seviyeleri arasındaki fark çok küçük olduğundan bu enerji seviyeleri birbirine çok yakındır. Bu nedenle dönü enerji seviyeleri arasındaki geçişler düşük frekanslı elektromanyetik dalgalarla meydana gelirler. Saf dönü hareketleri mikrodalga ve uzak kırmızı altı bölgede incelenmektedir. Fakat düşük frekanslarda dedekte etme işlemi oldukça zor olduğundan uzak kırmızı altı spektroskopisi kimyasal spektroskopisi araştırmalarında nadiren kullanılır. Kırmızı altı spektroskopisi ve Raman spektroskopisi ise titreşim enerji geçişlerini ve bunun üzerine binmiş dönme spektrumlarını inceler (Özhamam, 2007).

2.2. Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisi

Kırmızı altı (IR) spektroskopisinde moleküler titreşim ve bu titreşimin üzerine binmiş dönü spektrumları incelenmektedir. Molekül ν frekans değerine sahip bir ışın soğurduğu zaman molekülün dipol momentini bu frekans değerinde bir titreşime maruz kalmaktadır. Bu titreşim elektromanyetik spektrumun infrared bölgesinde gözlenir. Kırmızı altı spektroskopisi, yakın kırmızı altı ($12000 - 4000 \text{ cm}^{-1} / 3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$), orta kırmızı altı ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1} / 1,2 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{12} \text{ Hz}$) ve uzak kırmızı altı ($200 - 10 \text{ cm}^{-1} / 6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11} \text{ Hz}$) olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Moleküler temel titreşimlerin büyük çoğunluğu $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ki bölgede bulunur. Bu nedenle orta kırmızı altı bölge spektroskopisi araştırmalarda en çok kullanılan bölgedir (Akyüz, 2015).

İki atomlu bir molekülün basit harmonik osilatör gibi davrandığı kabul edilirse Shrödinger dalga denkleminin çözümünden titreşim enerjisi,

$$E = \bar{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad (2.4)$$

olarak bulunur. $\bar{\nu}$ dalga sayısı ise,

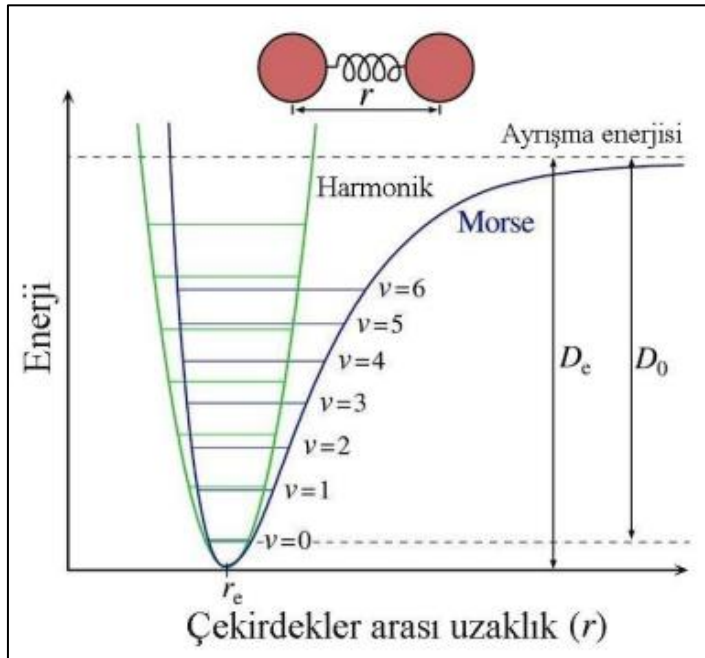
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Burada ν titreşim kuantum sayısıdır ve 0'dan itibaren tüm pozitif tam sayıları alabilir. $\nu = 0$ durumunda taban durumu enerjisi $E_{\text{titreşim}} = \frac{1}{2} h\nu$ elde edilir. Bu sonuca göre, dönme enerjisinin en küçük değeri sıfır olsa bile enerji mutlak sıfırda bile sıfır değildir. Dönü enerji seviyeleri arasındaki fark titreşim enerji seviyeleri arasındaki farka göre daha da küçüldükçe saf dönü hareketi için spektrum elde etmek mümkün olur. Fakat bu durum gerçekte mümkün değildir. Ayrıca iki titreşimsel enerji seviyesi arasında dönü enerji seviyeleri de anında değişebilmektedir. Bu nedenle titreşim spektrumu üstüne binmiş dönü yapısı gözlenir. Gerçekte molekül atomlarının birbirlerine bağlanması basit harmonik osilatör kurallarına uymaz. Moleküle çok fazla enerji verildiğinde atomlar arası bağ bir kırılma noktasına ulaşır ve molekül atomlarına ayrışır. Bu durum anharmonik titreşici ile

açıklanabilir. Şekil 2.4 'de iki atomlu molekül için harmonik ve anharmonik yaklaşımda potansiyel enerji eğrisi verilmiştir. İki atomlu gerçek bir molekül için anharmonik titreşicinin enerji değeri iyi bir yaklaşıklıkla Morse fonksiyonu ile ifade edilebilir ve anharmonik titreşici için izinli enerji değerleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$\bar{E}_{\text{titreşim}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \chi \bar{\nu} \quad \text{cm}^{-1} \quad (2.6)$$

Burada χ anharmoniklik sabiti olup, eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim harmonik katkıdan, ikinci terim ise anharmonik katkıdan gelmektedir. (Banwell, 1983)



Şekil 2.4. İki atomlu molekül için harmonik ve anharmonik yaklaşımda potansiyel enerji eğrisi (Badoğlu, 2013)

Anharmonik titreşici için, geçiş kuralları $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, şeklindedir. $\Delta v = \pm 1$ ($0 \rightarrow 1$) geçişinde çıkan bandlar temel bandlar olarak adlandırılırken, $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ ($v: 0 \rightarrow 2, 3, \dots$) geçişlerinde çıkan bandlar üst ton bandları olarak adlandırılırlar. Temel band en şiddetli banddır. Çünkü oda sıcaklığında birçok molekül $v = 0$ taban enerji seviyesindedir ve Boltzman dağılım fonksiyonuna göre bütün atom ve moleküller taban enerji durumunda bulunmayı tercih ederler. Sırasıyla, $0 \rightarrow 1$ geçişi, $0 \rightarrow 2$ geçişinden ve $0 \rightarrow 2$ geçişi de $0 \rightarrow 3$ geçişinden daha şiddetlidir. Uyarılmış titreşim enerji seviyeleri için gözlenen geçişlerde ($1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$) sıcak band olarak adlandırılır.

N atom sayısına sahip lineer olmayan moleküllerin $3N - 6$ serbestlik derecesi varken lineer moleküllerin $3N - 5$ tane serbestlik derecesi vardır. Ayrıca N atom sayısına sahip kapalı halka oluşturmayan bir molekülün, N-1 tane bağ gerilme, lineer değilse $2N - 5$ tane ve lineer ise de $2N - 4$ tane açılı bükülme titreşimi vardır.

İki atoma sahip bir molekül $3N - 5$ serbestlik derecesine sahip olduğundan bağın gerilmesi ve sıkışmasına karşılık gelen bir tane bağ gerilme titreşimi vardır. Üç atoma sahip moleküllere CO_2 veya H_2O 'yu örnek olarak verecek olursak; CO_2 lineer bir molekül olduğundan dört adet (iki bağ gerilmesi, iki açılı bükülme), H_2O lineer olmadığı için üç adet titreşim moduna (iki bağ gerilmesi, bir açılı bükülmesi) sahiptir.

Bir molekülün kırmızı-altında soğurma yapması için titreşim sırasında dipol momentinde bir değişimin meydana gelmesi gerekir. Dipol momentteki bu değişim kırmızı-altında aktiflik şartı olarak bilinir. Bir molekülün taban durumu titreşim enerji düzeyini m, uyarılmış titreşim enerji düzeyini n ile gösterecek olursak, geçiş dipol momentini aşağıdaki eşitlik ile veririz.

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad (2.7)$$

Burada, Ψ_m taban durumu enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu iken, Ψ_n uyarılmış titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonudur. μ ise elektrik dipol momenttir. Uyarılma ile bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçiş μ_{nm} ' in karesi ile alakalı olup, $\mu_{nm} = 0$ ise geçiş yasaklı, $\mu_{nm} \neq 0$ ise geçiş mümkündür. Titreşimsel harekette molekül daimi dipol momente sahipse, μ bağ uzunluğuna bağlı olarak aşağıdaki eşitliğe göre değişmektedir.

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (2.8)$$

Burada μ_0 daimi elektrik dipole moment, $q = r - r_e$ titreşim koordinatı, r_e denge halindeki bağ uzunluğudur. Bu eşitliğin sağ tarafında bulunan ikinci terim $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$ dipol değişimini içermektedir. 2.8 eşitliğinin sağ tarafındaki ilk iki terim 2.7 eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \right] \psi_m d\tau = \int \psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \psi_m d\tau \quad (2.9)$$

elde edilir. ψ_n^* ve ψ_m ortagonal oldukları için ilk terim sıfırdır. İkinci terimde $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$ sabit olduğundan integral dışına alınabilir. Sonuç olarak molekülün titreşimi sırasında dipol moment değişimi yoksa geçiş olmayacaktır. Kırmızı-altı spektroskopisinde bir titreşim kipinin gözlenebilmesi için temel şart molekülün titreşimi sırasında değişen bir dipol momente sahip olmasıdır. Yani seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ olur. $0 \rightarrow 2$ ve $0 \rightarrow 3$ geçişi sırasıyla birinci üst ton ve ikinci üst ton geçişleri olup 2.9 eşitliğindeki ilave terimler ile açıklanır.

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 \int \psi_n^* q^2 \psi_m d\tau \quad (2.10)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial r^3} \right)_0 \int \psi_n^* q^3 \psi_m d\tau \quad (2.11)$$

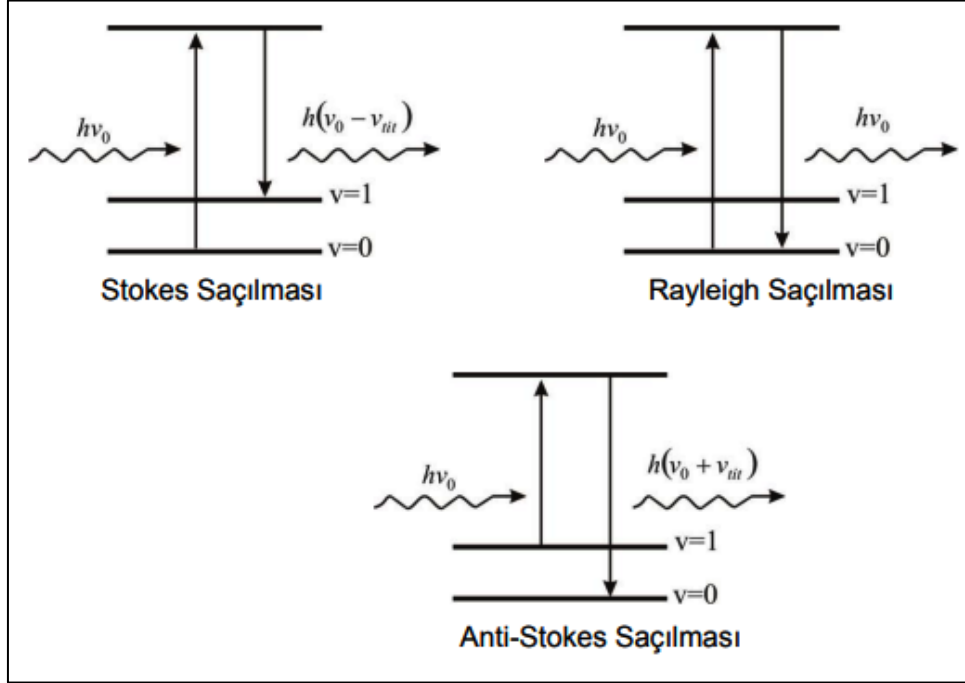
İlave terimlerin eklenmesi sonucu seçim kuralının $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ olması demektir (Yurdakul, 2010: 60, 61).

2.3. Raman Spektroskopisi

Bu spektroskopi yönteminde, bir molekülün tek frekanslı (tek dalga boylu) bir ışık ile uyarılması sonucunda molekülden saçılan ışık incelenmektedir. Molekülden saçılan ışığın bir kısmı gelen ışığın ν_0 frekans değerine, bir kısmı da $\nu_0 \pm \nu_{tit}$ frekans değerine sahip olacaktır. ν_{tit} molekül için karakteristik bir frekanstır.

Kuantum mekaniksel olarak Raman olayını açıklayacak olursak, bir molekül $h\nu_0$ enerjisine sahip bir foton ile ışınlanırsa, gelen fotonlarla esnek veya esnek olmayan çarpışma yapar. Esnek çarpışma sonucunda fotonlar $h\nu_0$ enerjisi ile saçılır ve herhangi bir enerji kaybı olmayacaktır. Bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Esnek olmayan çarpışma sonucunda saçılan fotonların enerjisi $h(\nu_0 \pm \nu_{tit})$ olur. Eğer molekül taban titreşim enerji seviyesinde ise $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjisi ile saçılır. Bu tür saçılmalar Stokes saçılmasıdır. Molekül başlangıçta uyarılmış titreşim enerji seviyesinde ise gelen fotona enerji aktarır ve foton $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjisi ile saçılır. Bu tür saçılmalara da anti-Stokes saçılması denir.

Stokes ve anti-Stokes saçılmaları Raman saçılmalarıdır (Eskioğlu, 2012). Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi (Tanrıbuyurdu, 2013)

Raman spektroskopisi klasik mekanik kurallara göre açıklanacak olursa, ν_0 frekansına sahip bir elektromanyetik dalga molekül üzerine gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri ile etkileşecektir. Eğer başlangıçta dipol moment yoksa dış alanın etkisi ile pozitif ve negatif yük merkezleri birbirinden uzaklaşarak dipol momentini oluşturacaklardır. Ayrıca pozitif ve negatif yük merkezlerinin olması durumunda oluşan dipol moment dış alanın etkisi ile değişecektir. Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile etkileşimi aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.12)$$

Burada μ ve E vektörel, α ise tensördür. μ indüklenmiş dipol moment, α molekülün kutuplanma (polarize olabilme) yatkınlığıdır. 2.12 eşitliğini daha açık yazarsak aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (2.13)$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (2.14)$$

$$\mu_{xz} = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (2.15)$$

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 \quad (2.16)$$

α kutuplanma yatkınlığı Taylor serisine açılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \dots \quad (2.17)$$

elde edilir. Burada,

α_e : molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği

$Q \equiv r - r_e$: titreşim koordinatı

r : verilen bir anda çekirdekler arası uzaklıktır.

ν_{tit} frekansıyla bir molekül titreşiyorsa, Q zamanın fonksiyonu olmalıdır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}}t) \quad (2.18)$$

2.17 eşitliğinde ilk iki terim alınır ve 2.18 eşitliği yerine yazılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q \sin(2\pi\nu_{\text{tit}}t) \quad (2.19)$$

elde edilir. 2.19 eşitliği 2.12 eşitliğinde yerine yazılırsa ve molekül üzerine gönderilen elektrik alan $E = E_0 \sin 2\pi\nu_0 t$ olarak alınır,

$$\mu = E_0\alpha_e \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}E_0Q_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 [\cos 2\pi(\nu_{\text{tit}} - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu_{\text{tit}} + \nu_0)t] \quad (2.20)$$

eşitliği elde edilir. 2.20 eşitliğinin sağ tarafındaki ilk terim Rayleigh saçılmasını, ikinci terim Stokes saçılmasını ve son terim de anti-Stokes saçılmasını verir. Bir molekülün titreşiminin Raman spektroskopisinde gözlenebilmesi için titreşim sırasında α 'nın değişmesi gerekir.

$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$ Raman aktiflik şartıdır (Sakarya, 2015).

2.4. Bir Molekül İçin Temel Titreşim Türleri

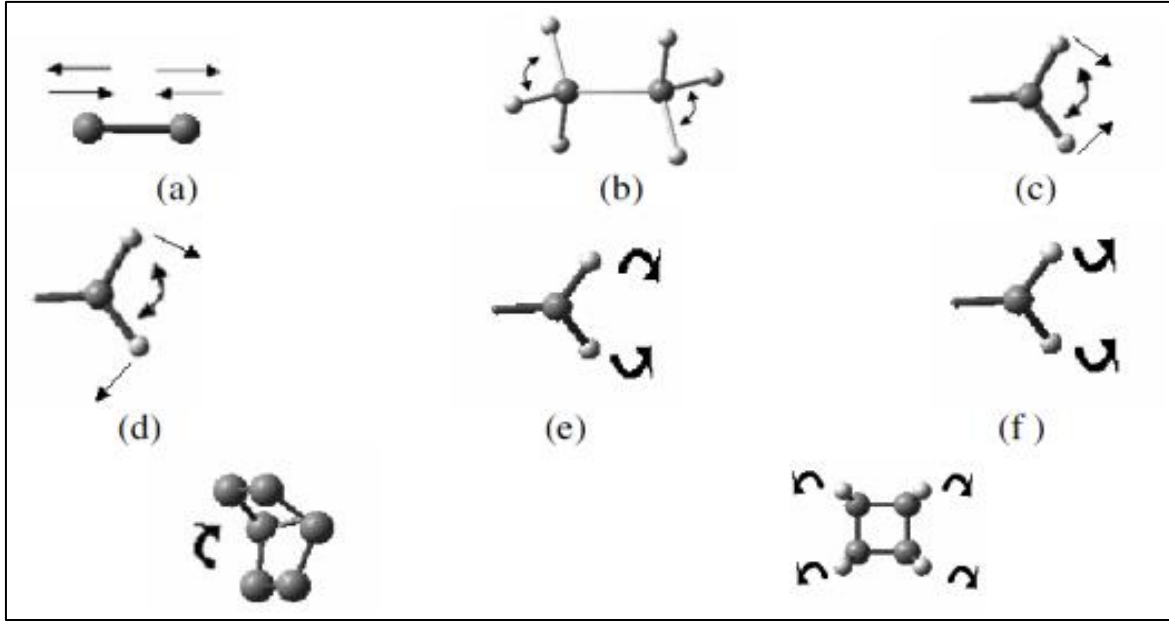
Çok atomlu moleküllerin titreşimleri, bağ gerilmesi, açılı bükülmesi, burulma ve düzlem dışı açılı bükülmesi olmak üzere dört ana gruba ayrılır. Açılı bükülmesi titreşimini de, makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrılma titreşimleri olarak gözlemledik.

Gerilme titreşimi (ν), bağ eksenini doğrultusunda atomlar arası bağların uzama ve kısılma hareketi olarak tanımlanır. Moleküldeki bütün bağların aynı anda uzaması ve kısılması simetrik gerilme titreşimi iken, bağların bir kaçı uzarken diğerleri kısılıyorsa bu tür titreşim asimetrik gerilme titreşimidir.

Açılı bükülme titreşimi (δ), iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Makaslama titreşimi, yer değiştirme vektörlerinin bağ doğrultusuna dik olacak şekilde iki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile gerçekleşen periyodik değişim hareketidir. Sallanma titreşimi, iki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup arasındaki açının yer değiştirmesi olarak tanımlanır. Bu tür titreşimde yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketi ise dalgalanma olarak tanımlanmaktadır. Kıvrılma hareketi ise doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi olup bu tür titreşimlerde bağlardan biri ile bir düzlem arasındaki açının değişmesidir.

Burulma titreşimi (τ), iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı burarak yaptığı periyodik değişim hareketidir.

Düzlem dışı açılı bükülme hareketi (γ) ise, en yüksek simetriye sahip düzleme dik doğrultudaki açılı değişimi olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.6' da bir molekül için temel titreşim modları verilmiştir.



Şekil 2.6. Bir molekül için titreşim türleri, (a) gerilme titreşimi, (b) açı bükülme titreşimi, (c) Makaslama, (d) Sallanma, (e) Kıvrılma, (f) Dalgalanma, (g) Burulma (h) Düzlem dışı açı bükülmesi (Tanrıbuyurdu, 2013)

2.5. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), kuvvetli bir manyetik alan içerisine yerleştirilen bir moleküldeki bazı atom çekirdeklerinin radyo frekans bölgesindeki elektromanyetik dalgaları soğurması üzerine tasarlanan yapı belirleme tekniğidir. Bu nedenle NMR spektroskopisi, kimya alanında moleküldeki hidrojen ve karbon içeren grupların sayıları ve bu gruplara komşu olan grupların tespit edilmesinde (molekülün yapı tayininde) kullanılan önemli bir tekniktir. Diğer spektroskopik yöntemlerle birlikte kullanıldığı zaman analiz edilen molekülün yapısını aydınlatmak daha da kolay olacaktır. UV ve IR spektroskopisinde organik molekülde bulunan fonksiyonel gruplar, elemental analizde ise C, H, N, ve O atomlarının yüzdeleri belirlenirken NMR spektroskopisi molekülün iskeleti hakkında bilgi verir.

NMR spektroskopisi çekirdekle ilgilidir. Protonun temel özellikleri kütlesi, yükü ve spini veya kendine ait açısal momentumunun olmasıdır. Protonun spin hareketi dairesel bir akım şeklinde olup bir manyetik alan yaratır. Bu dairesel akımın manyetik alan değeri aşağıdaki eşitlik ile belirlenir ve μ_I manyetik dipol momentine eşittir.

$$\mu_I = g_N \frac{e\hbar}{2m_p c} \sqrt{I(I+1)} \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte g_N çekirdek faktörü, m_p protonun kütlesi ve e elektronun yüküdür. $\hbar\sqrt{I(I+1)}$ ise, çekirdek için spin açısal momentum vektörünün büyüklüğüdür.

Proton H kuvvetine sahip ve homojen olan bir manyetik alana girdiği zaman, çekirdek manyetik dipolü alan eksenini etrafında presesyon (devinim) hareketi yapar. Açısal presesyon hareketi ω , Larmor frekansı olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\omega = \gamma H \quad (2.22)$$

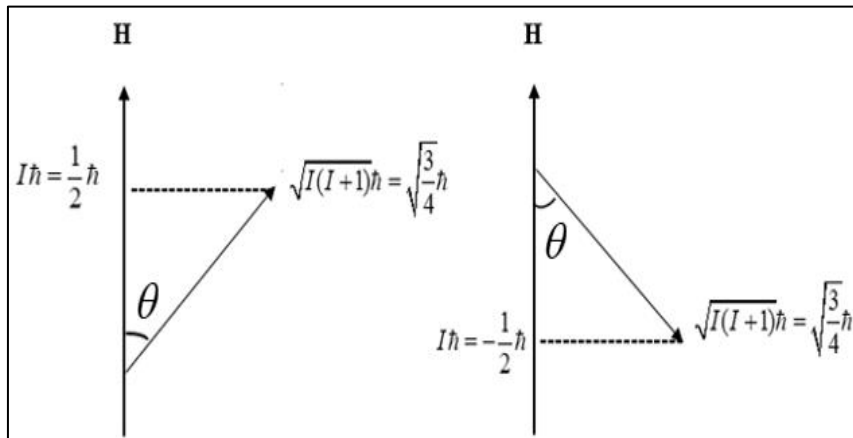
Burada γ jiromanyetik orandır ve aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$\gamma = \frac{\text{manyetik momet}}{\text{açısal momentum}} = \frac{\mu_I}{[I(I+1)]^{1/2} \hbar} \quad (2.23)$$

Manyetik etkileşmeye karşılık gelen E enerjisi,

$$E = -\mu_I H \cos \theta \quad (2.24)$$

ile verilir. θ alan yönü ve dipol eksenini arasındaki açı olup klasik olarak herhangi bir değeri alabileceğinden enerji sürekli değişir. Kuantum mekaniğine göre açısal momentum kuantize olduğundan θ için izinli değerler gibi bir kısıtlama vardır.



Şekil 2.7. Nükleer spin açısal momentum vektörü ve dış manyetik alan boyunca bileşeni

Açısal momentum ve kuantizasyon eksenindeki bağıntıyı gösteren vektör diyagramları Şekil 2.7' de verilmiştir. Proton için $I = \frac{1}{2}$ değerine sahiptir ve θ 'nın iki mümkün değeri bulunmaktadır. Kuantizasyon eksenine çekirdek spini açısal momentum vektörlerinin izdüşümü $\frac{1}{2}\hbar$ ve $-\frac{1}{2}\hbar$ olacaktır. Bu durumda manyetik kuantum sayısı M_I 'nin değeri $\pm\frac{1}{2}$ olarak yazılabilir. Eğer μ_H , μ_I 'nin alan yönündeki bir bileşeni ise,

$$\cos \theta = \frac{\mu_H}{\mu_I} \quad (2.25)$$

ile verilir. Bu durumda Eşitlik (2.24),

$$E = -\vec{\mu}_H \cdot \vec{H} \quad (2.25)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte,

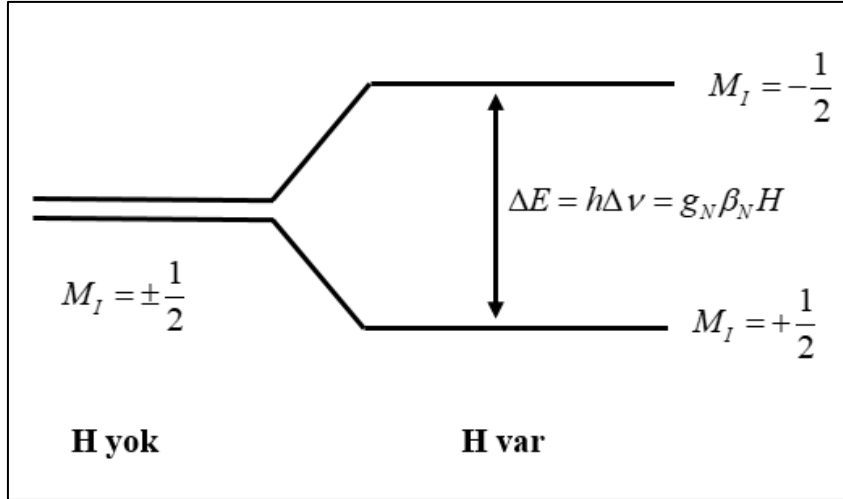
$$\mu_H = g_N \beta_N M_I \quad (2.26)$$

dir. Burda M_I , μ_I 'nin H üzerindeki izdüşümü olmaktadır. β_N ise çekirdek Bohr magnetonu olup değeri $\beta_N = \left(\frac{e\hbar}{2m_p c}\right)$ 'dir. Eşitlik 2.26, 2.25'de yerine yazılırsa,

$$E = -g_N \beta_N H M_I \quad (2.27)$$

elde edilir.

Spin $\frac{1}{2}$ için, $M_I \pm \frac{1}{2}$ 'dir. Bu durumda, en düşük enerji seviyesi, $E = -\frac{1}{2}g_N \beta_N H$ olarak elde edilirken, en yüksek enerji seviyesi de $E = +\frac{1}{2}g_N \beta_N H$ olarak bulunur. Alan uygulanmadığı durumda ise bu iki enerji seviyesi çakışık yani dejenere halledir. Dış alan uygulandığı zaman dejenerilik ortadan kalkar ve enerji seviyelerinde yarılmalar meydana gelir. Şekil 2.8.'de enerjilerin yarıma seviyeleri verilmiştir.



Şekil 2.8. Manyetik alanda nükleer Zeeman seviyelerinin yarılmaması

Elektromanyetik dalganın frekansı (ν) rezonans şartını sağlarsa Zeeman seviyeleri arasındaki geçiş,

$$\Delta E = h\Delta\nu = g_N \beta_N H \quad (2.28)$$

olarak ifade edilmektedir. Yani en basit nükleer manyetik rezonans durumu oluşturulmuş olur. Birbirleri arasında etkileşim olmayan proton grupları içeren bir sistem düşünülürse $M_I = -\frac{1}{2}$ durumundaki proton sayısı $\left(n_{-\frac{1}{2}}\right)$, $M_I = +\frac{1}{2}$ durumundaki proton sayısı da $\left(n_{+\frac{1}{2}}\right)$ 'dir. Her iki durumundaki proton sayılarının oranı Boltzmann dağılımı ile aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\frac{n_{-\frac{1}{2}}}{n_{+\frac{1}{2}}} = e^{-g_N \beta_N H / kT} \quad (2.29)$$

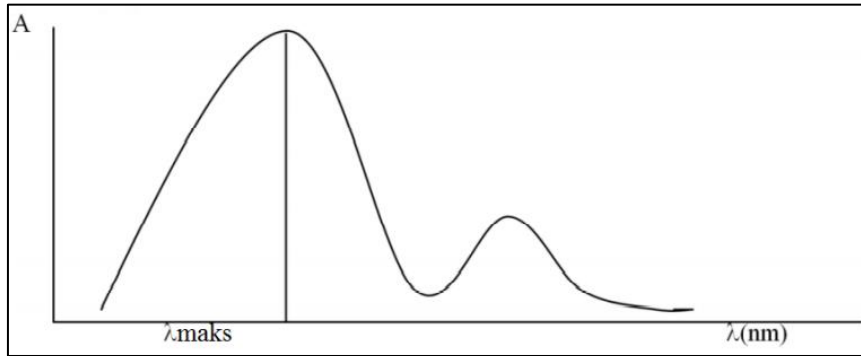
Herhangi bir çekirdek için nükleer spin değeri sıfır, herhangi bir tam sayı veya kesirli bir sayı olabilir ve bunun değeri çekirdeğin Z atom numarası ve A kütle numarası ile belirlenir. I'yı belirlerken aşağıdaki kurallar geçerlidir,

- Eğer A tek, Z çift veya tek ise I kesirli
- Eğer A çift, Z çift ise I=0
- Eğer A çift, Z tek ise I=tam sayı olur.

$I = 0$ durumunda $\mu_I = 0$ olur ve bu durumda NMR deneyi yapılamaz. Ancak sıfırdan farklı spine sahip C^{13} , N^{14} , N^{15} , P^{35} , ..., v.b. gibi atomların NMR deneyleri yapılabilir (Yurdakul 2010: 179, 180, 181).

2.6. Ultraviyole (UV) -Görünür Bölge Spektroskopisi

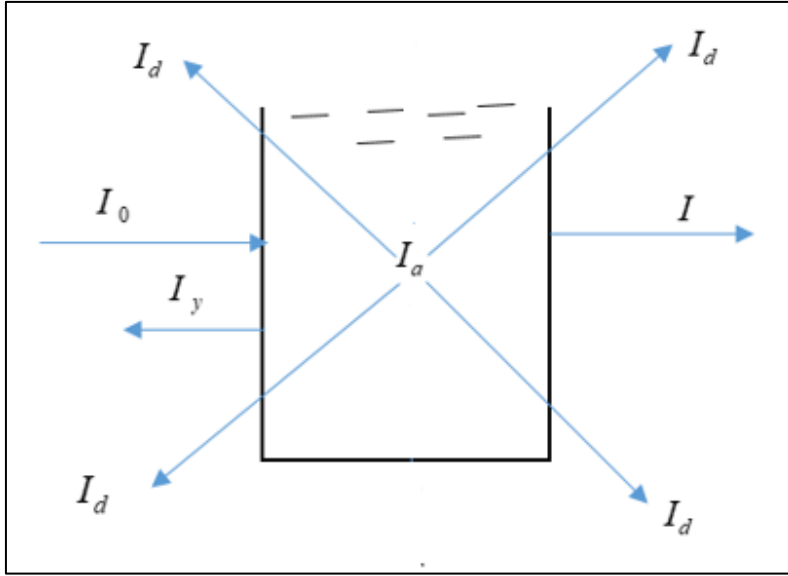
Ultraviyole-Görünür bölge spektrofotometresi cihazları ile 110-1000 nm aralığında dalga boyuna sahip ışınlar ile bir molekülün etkileşimi incelenmektedir. 10-200 nm dalga boylu ışınların bulunduğu bölge uzak UV bölgesi, 200-400 nm bölgesindeki ışınların bulunduğu bölge yakın UV bölgesi ve 400-780 nm dalga boyuna sahip ışınların bulunduğu bölge de görünür bölge olarak adlandırılır. Gelişmiş spektrofotometreler, hem UV hem de görünür bölgelerde farklı tipte ışık kaynakları elde edecek ve ışığın frekansını düzgün ve otomatik olarak değiştirecek şekilde tasarlanmışlardır. Spektrofotometrenin dedektörü tarafından algılanan ışın demetleri spektruma dalga boyuna karşılık gelen absorpsiyon değerleri olarak aktarılırlar. Işığın dalga boyuna karşı absorpsiyon miktarını gösteren absorpsiyon spektrumu Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9. Soğurma spektrumu

Bir madde ile ışının etkileşmesi sonucunda bazı gelen ışın fotonları soğurulur. Bu durumda ışının enerjisi maddeye aktarılır ve maddenin elektronları bulundukları enerji düzeyinden daha yüksek enerjili duruma geçecek şekilde uyarılırlar. Uyarılmış atom ve moleküller en fazla 10^{-8} s uyarılmış durumda kalırlar ve aldıkları enerjiyi ısı veya ışın şeklinde salarak elektronlar uyarılmadan önce bulundukları enerji düzeyine geri dönerler. Bir kap içerisinde bulunan madde üzerine belirli bir doğrultuda I_0 şiddetine sahip monokromatik bir ışık gönderildiğinde, bazı ışınlar aynı doğrultuda daha az güce sahip I ışınları olarak ortamı terk ederken, bazıları çözelti tarafından soğurulur (I_a), bazıları dağınık (I_d) ve bazıları da yansır

(I_y). Şekil 2.10.'da bir ışık demetinin madde içerisinden geçerken ki gerçekleşen olaylar gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Işığın madde içerisinden geçişin şematik gösterimi

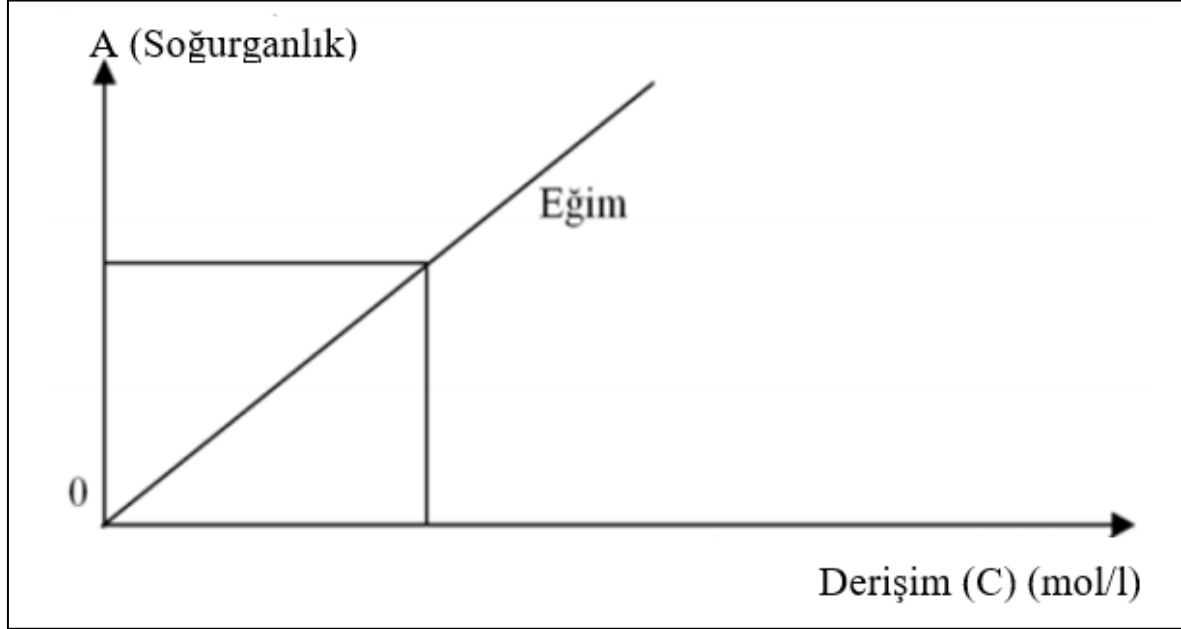
Lambert-Beer kanunu ile I_0 ve I değerleri arasındaki ilişki ifade edilmekte olup UV spektroskopisi ile yapılan nicel analizlerde bu kanundan yararlanılmaktadır. Ayrıca bu kanuna göre, saydam bir çözeltiye gönderilen bir monokromatik ışın demetinin şiddetinin azalması çözeltideki moleküllerin derişimlerine ve gönderilen ışığın geçtiği yolun mesafesine doğru orantılı olarak bağlıdır. Işın demetinin şiddeti ve aldıkları yolun uzunluğu sabit tutulursa sonuç artık çözeltideki atom ve moleküllerin derişimine bağlı olacaktır. Lambert-Beer kanununa göre;

$$\log I_0/I = A = kbC \quad (2.30)$$

olur. Burada, I_0 = gelen ışığın şiddeti, I = örnekten çıkan ışığın şiddeti, b = ışığın örnek içinden geçtiği yolun uzunluğu, C = derişim (g/L), k = absorpsiyon katsayısı.

Absorbans-derişim grafiğinde, Lambert-Beer kanununa göre sıfır noktasından geçen bir doğru elde edilir ve belli bir bileşik için derişimin absorbansını belirlemede kalibrasyon eğrisi olarak kullanılmaktadır. Derişime karşılık gelen absorbans değeri ölçülerek bu eğri

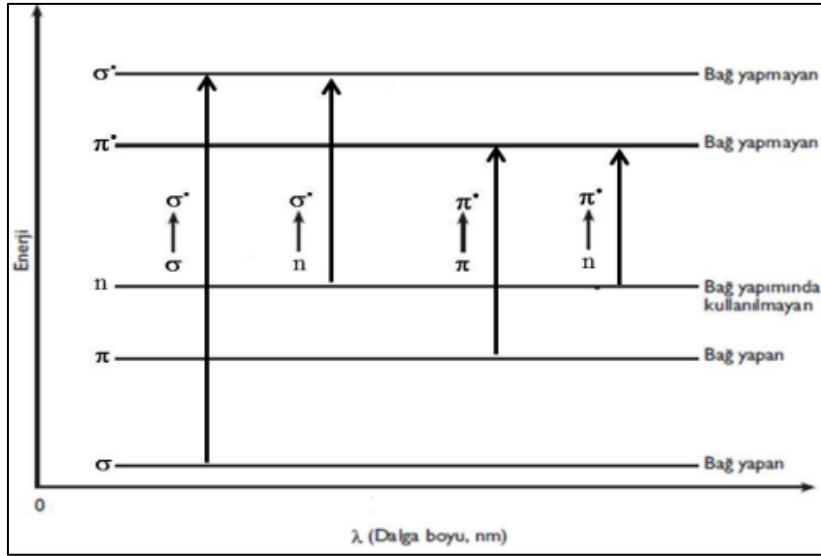
yardımıyla miktar tayini yapılabilir. En doğru sonucu elde etmek için çözeltinin molar derişimi 10^{-3} ile 10^{-5} arasında olmalıdır.



Şekil 2.11. Derişim değerine karşılık soğurganlık grafiğı

Moleküler orbital teorisi, absorpsiyon spektrumlarını açıklayan ve en iyi sonuçları veren teoridir. Moleküler orbital, atomik orbitallerin birbirleriyle etkileşmesi sonucu bağ elektronları tarafından işgal edilen ve lokalize olmamış elektron bulutları olarak tanımlanır. Moleküler bağ orbitalleri ise, iki atom orbitalinin iç içe girmesi sonucunda oluşur ve kendisini oluşturan orbitallerin enerji seviyeleri toplamından daha düşük enerjiye sahiptir. İçinde elektronların tek bağ yaptığı orbitale sigma molekül orbitali (σ), içindeki bağların çift bağ yaptığı orbitale de pi molekül orbitali (π) denir. Anti-bağ orbitali (σ^* ve π^*) ise iki atom orbitalinin iç içe girmesi sonucu oluşur ve kendisini oluşturan orbitallerin enerji seviyeleri toplamından daha yüksek enerji seviyelerine sahip orbitallerdir.

Bir moleküldeki elektronlar kendi enerji değerlerine sahip bir ışın demeti ile bombardıman edildiğinde, ışın σ , π ve n (ortaklanmamış halde bulunan) elektronları tarafından soğrularak ve σ^* ve π^* seviyelerine geçecek şekilde uyarılırlar. Analizi yapılan bir molekül için UV ve görünür bölgede ki absorpsiyon piklerinin elde edilmesi moleküler bağ orbitalinden anti-bağ orbitaline geçişlerin gerçekleşmesiyle mümkündür. Şekil 2.12’de elektronların uyarılma enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş tiplerini göstermektedir.



Şekil 2.12. Elektronların uyarılma enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş tipleri

Şekil 2.12' de de görüldüğü gibi ortaklanmamış yani bağ yapımında kullanılmayan elektronların enerji seviyeleri bağ yapan ve bağ yapmayan elektronların enerji seviyeleri arasındadır. Ayrıca bu şekilden, σ ve π bağ orbitallerinde bulunan elektronların sadece $\sigma - \sigma^*$ ve $\pi - \pi^*$ geçişleri ile σ^* ve π^* anti-bağ orbitallerine geçebildiği, ortaklanmamış elektronların ise $n - \sigma^*$ ve $n - \pi^*$ geçişi yaparak her iki antibağ orbitaline geçiş yapabildiği görülmektedir.

$\sigma - \sigma^*$ geçişlerinin gerçekleşebilmesi için 125-150 nm aralığında dalga boyuna sahip bir ışına (yani enerjisine) ihtiyaç vardır. Örneğin C-H bağındaki bir elektronu σ^* anti bağ seviyesine uyarabilmek için 125 nm dalga boyuna sahip bir ışına ihtiyaç duyulurken C-C bağındaki bir elektronu σ^* anti bağ seviyesine uyarabilmek için de 135 nm dalga boyuna sahip bir ışına gereksinim vardır.

$\pi - \pi^*$ geçişleri için de 200-700 nm aralığında dalga boyuna sahip bir ışına ihtiyaç vardır. Çift bağı olan maddeler için bu geçişlerin gözlenmesi için spektrumlarının kaydedilmesi daha kolaydır.

$n - \sigma^*$ geçişlerinin olabilmesi için 150-250 nm aralığında dalga boyuna sahip bir ışına ihtiyaç duyulur ve yüksek enerjiye gereksinim vardır. $n - \sigma^*$ geçişleri genellikle ortaklanmamış serbest elektron çifti bulunduran moleküllerde görülmektedir.

$n - \pi^*$ geçişleri için ise 200-700 nm aralığında dalga boyuna sahip bir ışına ihtiyaç duyulur ve görünür bölgede gözlemlendikleri için tespit edilmesi oldukça kolaydır. Ayrıca UV analizlerinin çoğunda elde edilen pikler de $n - \pi^*$ geçişine aittir (Atmaca, 2020).

2.7. Moleküler Modelleme

Kararlı bir molekül, son yörüngelerinde serbest halde elektron bulunduran birden fazla atomun bu elektronları ortak ya da değiş-tokuş şeklinde kullanması sonucunda birbirine bağlanması ile oluşur. Günümüzde deneysel yöntemler kullanılarak bir molekülün sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırmak tek başına yeterli değildir. Deneysel çalışmaları destekleyecek teorik çalışmaları yapmak ve deneysel sonuçlarla karşılaştırmak oldukça önemli ve tercih edilen bir yöntemdir.

Moleküler modelleme, bilgisayar ortamında çeşitli hesaplama yöntemleri kullanarak molekül atomlarının atomik pozisyonlarını, atom pozisyonları ve yarıçaplarına bağlı olarak moleküler yüzeylerini, atomik mesafeleri ve bağ tipi ile bağ düzenlemelerinden elde edilen enerjileri belirlemek amacıyla kullanılan bir yöntemdir (Kubaşık, 2020). Moleküllerin yapısı ve spektroskopik özelliklerini belirlemek amacıyla, moleküler mekanik yöntemler ve kuantum kimyasal yöntemler olmak üzere başlıca iki bilgisayarlı hesaplama yöntemi vardır. Her iki hesaplama yöntemi kullanılarak, molekülün en düşük enerjili (en kararlı) geometrik yapısı ve molekülün sahip olduğu atomlar arası titreşim hareketleri (frekans değerleri) belirlenebilmektedir.

Moleküler mekanik yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalarda klasik fizik yasaları geçerlidir ve oldukça hızlı sonuçlar verir. Ancak, çok sayıda atom içeren moleküllerin ya da biyolojik aktifliğe sahip, ilaç tasarımında kullanılan bileşiklerin elektronik etki özelliklerinin ve bu etkilere bağlı kimyasal olayların belirlenmesinde yetersiz kalmaktadırlar. AMBER, OPLS, MM+,... gibi çeşitli bilgisayar programları moleküler mekanik yöntemler (klasik fizik yasaları) için örnek olarak verilebilir (Akçay, 2019).

Elektronik yapı yöntemleri, bir atom ya da moleküler sistemin elektronik yapısını belirlerken kuantum mekanik yasalarından faydalanır. Yapı ile ilgili enerji değerleri ve diğer tüm parametreler Schrödinger denkleminin çözümünden bazı yaklaşık yöntemler kullanılarak elde edilir. Yarı-deneysel ve ab-initio yöntem olmak üzere iki kısma ayrılır.

Yarı-deneysel yöntemler ile yapılan hesaplamalarda Schrödinger dalga denklemi, deneysel sonuçlardan elde edilen parametrelere bağlı olarak bazı yaklaşımlar yapılarak daha kolay bir formda çözülür. Başka bir şekilde ifade edecek olursak, yarı-deneysel yöntemler hem moleküler mekanik yöntemler gibi deneysel verileri içerir hem de ab-initio yöntemlerde kullanılan matematiksel alt yapıya sahip kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerini kullanır.

Yarı-deneysel yöntemlerin kullanıldığı bazı moleküler yapı programlarına MOPAC-AMPAC, HYPERCHEM, GAUSSIAN, Q-Chem örnek olarak verilebilir.

Ab-initio yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar ışık hızı, Planck sabiti, elektron kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel veri içermez ve hesaplamalar Schrödinger denkleminin çözümüne bağlı olarak matematiksel yaklaşımlar ile tamamıyla kuantum mekanik yasalarına göre yapılır. Schrödinger dalga denkleminin çözümünde Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi oldukça iyi sonuçlar veren matematiksel yaklaşımlar kullanılarak, bir moleküler sistemin yapısı, elektronik özellikleri ve tepkime mekanizması hakkında detaylı veriler elde edilir (Mısıır, 2019). Kuantum mekaniksel olarak moleküllerin hareketi, çekirdeğin ve elektronların hareketi olarak ayrı ayrı ele alınır ve iki kısımda incelenir. Bu yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinmektedir. Bir molekülün sahip olduğu elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.30)$$

Burada, E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi iken E^J elektron-elektron itme enerjisidir. E^{XC} ise değiş tokuş enerjisi E^X ve korelasyon enerjisi E^C 'nin toplamıdır. Değiş tokuş enerjisi dalga fonksiyonlarının anti simetrik özelliğinden kaynaklanır ve aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Korelasyon enerjisi ise farklı spine sahip elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir.

Enerji ifadesi, $H\Psi = E\Psi$ ye bağlı ise bu model Hartree-Fock modeli olarak bilinmektedir. Bu modelde yapılan hesaplamalarda, korelasyon enerjileri yani elektronlar arası etkileşim

enerjileri dikkate alınmaz. Enerji, yoğunluk fonksiyonuna (ρ) bağlı bir şekilde ifade edilecekse bu yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) olarak bilinir.

DFT hesaplamalarında önemli iki nokta bulunmaktadır. Bunlardan birincisi herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu $\rho = \rho(\vec{r})$ iken, ikincisi herhangi bir bölgedeki sisteme düzgün dağılmış n adet elektron ve sistemi nörür hale getirecek pozitif yükten oluşan ve yük dağılımını ifade eden tekdüze elektron gazı modelidir. Klasik yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarında sistemin elektron yoğunluğunun V hacmindeki bir küp içinde ve sabit olduğu düşünülerek yük yoğunluğu $\rho = n/V$ şeklinde ifade edilir.

2.7.1. B3LYP Karma yoğunluk fonksiyonel teorisi

HF hesaplamalarından kinetik enerji değerleri için çok iyi sonuçlar elde edilmektedir. Fakat bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjileri hesaplanamamaktadır. DFT metodu ise değiş tokuş ve korelasyon enerji hesaplamalarında oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, tam enerji ifadesini elde etmek için saf Hartree-Fock veya saf yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanmak yerine, bu iki modelden elde edilen enerji ifadelerini toplam elektronik enerji ifadesinde kullanmamızı sağlayacak karma modeller geliştirilmiştir. Becke-değiş tokuş ve korelasyon enerjisi aşağıdaki karma model eşitliği ile verilmektedir.

$$E_{\text{Karma}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DF}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (2.31)$$

Bu eşitlikte, c 'ler sabit katsayıdır. Becke tarafından önerilen karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. LYP korelasyon enerjili ve üç parametrelili B3LYP karma modeli en iyi sonucu veren metodlardan biri olup bu model için değiş tokuş ve korelasyon ifadesi aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0 (E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_1 \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_2 (E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (2.32)$$

Bu eşitlikteki c_0 , c_1 ve c_2 sabitleri deneysel verilerden türetilmiştir. B3LYP modelinde sonuç olarak bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Jensen, 1999).

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.33)$$

2.7.2. Temel setler

Bir moleküler orbital, moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde aynı özellik göstermelerinden dolayı atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde yazılırlar ve atomik orbitallerin lineer kombinasyonları tarafından oluşturulurlar. Moleküler orbital ψ_i ile atomik orbital ϕ_μ ile ifade edilecek olursa,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilir (Bahat, 2000). Bu eşitlikteki μ atomik orbital temel setleridir. Atomik ve moleküler orbitallerin matematiksel karşılıkları ise temel set olarak ifade edilmektedir. Moleküler orbitaller ikiye ayrılır. Birincisi Slater Tipi Orbitallerdir (STO) ve aşağıdaki eşitlik ile verilirler.

$$\psi_{\zeta nlm}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.35)$$

Gaussian tipi orbitaller ise;

$$\psi_{\zeta nlm}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (2.36)$$

ile ifade edilir. Bu eşitliklerdeki N normalizasyon sabiti, r elektron-çekirdek mesafesi, n baş kuantum sayısı $Y_l^m(\theta, \varphi)$ küresel harmonikler ve ζ perdeleme sabitidir. Atomik orbitaller için birçok temel set geliştirilmiştir.

Minimal temel setler, herhangi bir atom için gerektiği kadar fonksiyon içermektedir. Örnek verecek olursak:

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Split-valans temel setleri ise her bir değerlik orbitali için farklı büyüklükte iki ya da daha fazla temel fonksiyon içermektedir. Örnek verecek olursak:

H: $1s, 1s^1$

C: $1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_{x'}, 2p_{y'}, 2p_{z'}$

(') işaretli olanlar ile işaretli olmayan yörüngemsilerin büyüklükleri birbirlerinden farklıdır. 3-21G, 4-21G ve 6-31G temel setleri minimal setlere örnektir (Leach, 1996; Foresman, 1996).

Kimyasal bağlanma meydana geldiğinde bağ oluşumuna en önemli katkıyı değerlik elektronları sağladığından, detaylı hesaplamaların yapılabilmesi amacıyla split-valans temel setleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Polarize temel setler ise orbitallerin şeklini değiştirirler ve daha fazla terim içererek bir atomun taban durumunu tanımlarlar. Ayrıca polarize temel setler, daha yüksek açısal momentuma ve asimetrikliğe sahiptir. 6-311G(d) seti her ağır atom için d-tipi fonksiyon eklerken, 6-311G(d,p) seti hidrojen atomuna p-tipi, ağır atomlara da d-tipi fonksiyonları eklemektedir (Leach, 1996; Foresman, 1996).

s- ve p- tipi fonksiyonların daha gelişmiş halleri ise difüz fonksiyonlardır. Difüz fonksiyonları içeren temel setler atom çekirdeğinden uzakta bulunan elektronların da hesaba katılmasını sağlarlar. Difüz fonksiyonlarının varlığı temel setlerde + sembolü ile gösterilmektedir. Eğer temel setlerde iki tane ++ sembolü varsa hafif atomlara da difüzlük eklendiği anlamına gelmektedir (Bahat 2000; Yan, 2006).

Periyodik tablonun üçüncü satırından sonraki atomlar için temel setler biraz farklı şekilde ele alınır. Çok büyük çekirdekler için, çekirdeğe yakın elektronlar, etkin çekirdek potansiyelleri (ECP'ler) aracılığıyla yaklaşık bir şekilde işlenir. Yani, bir hesaplamada çekirdeğe yakın elektronları etkili bir potansiyelle değiştirmenin yararlı bir yolunu sunarlar ve genellikle büyük bir Gauss kümesi gerektiren çekirdek temel işlevlerine olan ihtiyacı da ortadan kaldırır. LanL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ) temel seti de, ağır atomlar için etkili çekirdek potansiyelleri (ECP) sağlayan temel setlerden biridir (Foresman, 1996).

DGauss yaklaşımında yapılan hesaplamalarda toplam elektron yoğunluğu Coulomb kuvvetlerine neden olan bir dizi Gauss tipi temel fonksiyona değişken olarak uyum göstermektedir. DZVP (double-zeta değerlik polarizasyon) temel set seviyesi ise yapılan hesaplamalarda H atomu üzerinde p fonksiyonlarını içermez. Polarizasyon işlevli yoğunluk Gauss ift zeta (DGDZVP) temel seti, 36 temel işlevi ve 114 Gauss temel işlevini içeren tam elektron temel kümesidir (Godbout, Salahub, Andzelm ve Wimmer, 1992).

3. ÇALIŞMA YÖNTEMİ

3.1. Deneyisel Yöntem

Bu tez çalışmasında kullanılan 5-iyodoindol, 1-(4-metoksi)-1H-imidazol, 2-metil-kinoksalin ligandları ve gümüş nitrat tozu Sigma Aldrich kimyasal firmasından temin edilmiştir ve daha fazla saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Yapılara ait kırmızı altı spektrumlar Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde, Pike MIRacle ATR aparatlı Bruker Vertex 80 spektrometresiyle 4000-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çekilirken, Raman spektrumları da Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde konfokal mikroskoplu JASCO NRS4500 Raman spektrometresiyle 4000-100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çekilmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümünde Bruker Ultrashield 300 MHz spektrometre kullanılarak sırasıyla 0-15 ppm ve 100-200 ppm aralığında kaydedilmiştir. UV-Vis absorpsiyon spektrumları ise, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında Shimadzu UV-2101PC spektrofotometre kullanılarak 190-1100 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir. Elemental analiz (CHNS) ölçümleri ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda LECO CHNS-932 Elemental Analiz (EAC) cihazı ile kaydedilmiştir.

2-metil-kinoksalin (2-MQ) molekülünün gümüş nitrat bileşiği kimyasal sentez yoluyla oluşturulmuştur. 20 mL etanol içinde 2 mmol ligand ve 10 ml etanol içerisinde de 1mmol AgNO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. Ligand çözeltisine aşamalı olarak hazırlanan AgNO_3 çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım, çözücünün buharlaşmasına izin vermeden 50 °C sıcaklıkta 3 saat karıştırıldıktan sonra ışığa maruz kalmaması için alüminyum folyo ile sarılarak 1 hafta oda sıcaklığında saklanmıştır. Daha sonra +4 °C'de 3 ay bekletilmiştir (Çelik ve diğerleri, 2021). Üretilen bileşikteki metal-ligand oranı 1:1'dir. Ortam koşulları altında renksiz metal kompleksi süzülerek kurutulmuştur. $[\text{Ag}(2\text{-MQ})(\text{NO}_3)]$ kompleksi için elemental (C, H ve N) analizinden aşağıdaki deneyisel ve hesaplanmış değerler elde edilmiştir:

Deneyisel: C: %35,32, H: %2,48, N: %13,20,

Hesaplanan: C: %34,42, H: %2,56, N: %13.38.

3.2. Teorik Yöntem

Çalışmamızın teorik hesaplamaları GaussView 5.0.9 moleküler görselleştirme ve Gaussian 09 programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Frisch ve diğerleri, 2016; Dennington, Keith ve Millam, 2009). Tüm yapıların geometrik optimizasyon hesaplamaları yapıldıktan sonra spektroskopik, elektronik, optik ve termodinamik özellikler optimize edilmiş yapı üzerinden hesaplanmıştır.

5-iyodoindol molekülünün temel durum geometri optimizasyonu ile titreşimsel, elektronik, optik ve termodinamik özelliklerine ait hesaplamaları DFT metodunda (DFT) Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) korelasyon fonksiyonu uygulanarak DGDZVP, LanL2DZ ve hafif atomlar (C, H, N) için 6-311++G(d,p) ile ağır atom iyodin (I) için de DGDZVP temel setleri bir arada kullanılarak 3 farklı şekilde gerçekleştirilmiştir (Lee, Yang ve Parr, 1998). DGDZVP (Polarizasyon İşlevli Yoğunluk Gauss Çift--Zeta), 36 temel işlevi ve 114 Gauss temel işlevini içeren tam elektron temel kümesi olarak bilinmektedir (Godbout ve diğerleri, 1992). LanL2DZ temel seti ise, ağır elementlerin atomlarındaki çekirdek yakınındaki elektronların psödopotansiyelini dahil etme amacına hizmet etmektedir (Deramchi, Mouche, Kahla ve Yvessaillard, 2015). Ayrıca bu temel set, molekülde sunulan diğer organik elementler (C, H, N) ile de uyumludur. Tam elektron temelli set (DGDZVP) genellikle iyot içeren bileşiklerin geometrik parametrelerini tanımlamada psödopotansiyel temel setlere göre de daha iyi sonuçlar vermektedir (Yurieva, Poleslichuk ve Filimonov, 2008). NMR analizleri ise Gauge Independent Atomic Orbital (GIAO) yöntemiyle DFT/B3LYP/DGDZVP seviyesinde hesaplanmıştır. Son olarak, UV-Vis absorpsiyon spektrum hesaplamaları da zamana bağlı fonksiyonel teorisinde (TD-DFT), integral denklem biçimciliği varyantını kullanan polarize edilebilir süreklilik (IEFPCM) modeli kullanılarak Cam-B3LYP/6-311++G(d,p) + DGDZVP teori seviyesinde yapılmıştır.

1-(4-metoksi)-1H-imidazol molekülünün optimize edilmiş yapısını elde etmek için hesaplamalar B3LYP fonksiyonu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak DFT metodu ile yapılmıştır. Bu temel set, elde ettiğimiz deneysel ve teorik veriler arasında iyi bir uyum elde etmek için moleküldeki her atomun difüz ve polarizasyon fonksiyonlarının eklenmesiyle bir valans üçlü-zeta olarak kullanılmaktadır (Shah, Alam, Alam, Park ve Munner, 2018). Optimize edilmiş yapı üzerinden aynı metot ve temel set kullanılarak titreşimsel, elektronik, optik ve termodinamik spektrum analizleri yapılmıştır (Çelik, Alp ve Yurdakul, 2020). NMR

analizleri ise, GIAO yöntemi ile 6-311+G(2d,p) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Subashini ve Periandy, 2016). UV-Vis absorpsiyon spektrumu ise TD-DFT yönteminde IEFPCM modeli ile B3LYP fonksiyonu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

2-metil-kinoksalin (2-MQ)'in geometrik parametreleri 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak DFT/B3LYP teori düzeyinde hesaplanırken (Kores ve diğerleri, 2021), [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin geometrik parametreleri LanL2DZ temel seti (Abdou, Mostafa ve Abdel-Mawgoud, 2022) kullanılarak hesaplanmıştır. Titreşimsel, elektronik, optik ve termodinamik özellik hesaplamaları da her iki yapı için aynı teori düzeyinde ve aynı temel setler kullanılarak yapılmıştır. NMR analizleri ise, GIAO yöntemi ile serbest ligand için 6-311+G(2d,p) temel seti (Subashini ve Periandy, 2016), gümüş nitrat bileşiği için 6-311+G(2d,p) ve LanL2DZ temel setleri birlikte kullanılarak DFT/B3LYP yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Sadlej ve Jaźwiński, 2021). UV-Vis spektrumları ise TD-DFT yönteminde IEFPCM modeli ile B3LYP fonksiyonu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

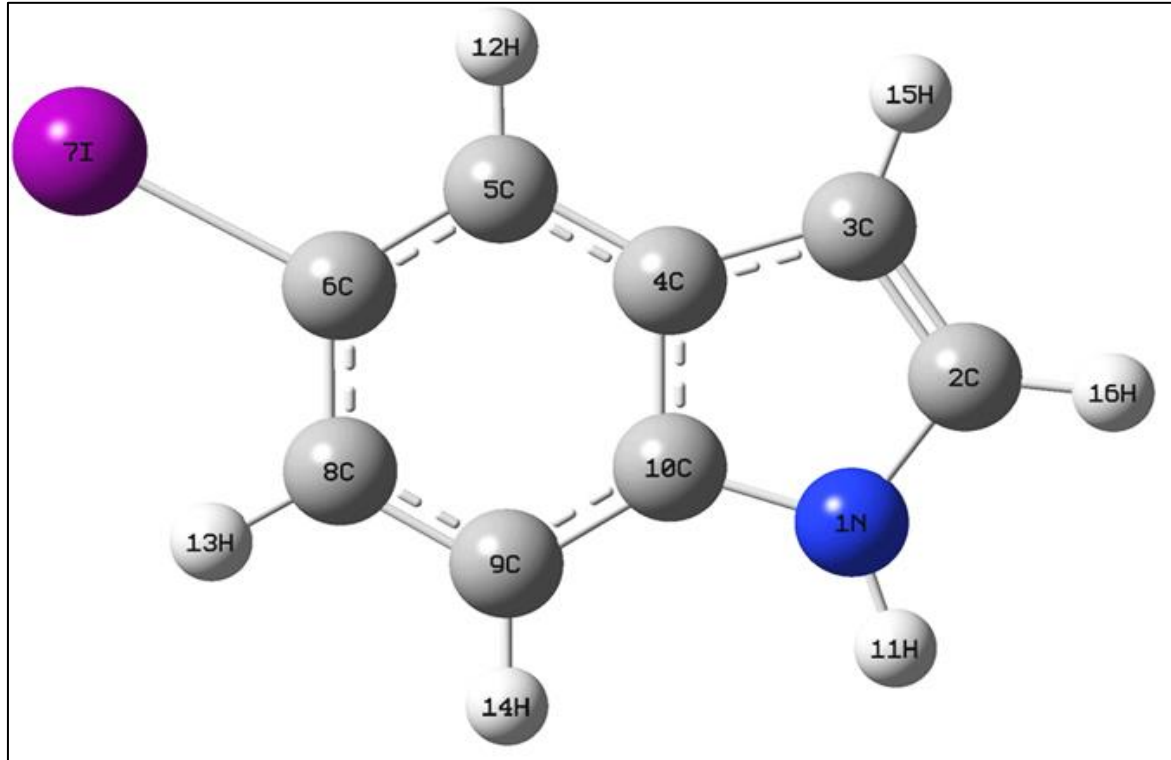
Tüm yapıların Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizleri de Multiwfn yazılım programı kullanılarak yapılmıştır (Lu ve Chen, 2012).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 5-iyodoindol Molekülü için Analiz Sonuçları ve Tartışma

4.1.1. 5-iyodoindol molekülünün geometrik optimizasyonu

5-iyodoindol için geometrik yapı hesaplamaları B3LYP değişim-korelasyon fonksiyoneli ve üç farklı temel set (DGDZVP, LanL2DZ ve 6-311++G(d,p) ile DGDZVP bir arada) kullanılarak DFT metodu ile gerçekleştirilmiştir. Optimize edilmiş geometrik yapı Şekil 4.1 'de verilmiştir.



Şekil 4.1. 5-iyodoindol molekülünün optimize edilmiş görünümü ve atomların numaralandırılması

5-iyodoindol'ün optimize edilmiş geometrik yapısından elde edilen bağ uzunluk ve bağ açı değerleri bir indol türevi olan 1-Etil-5-iyodoindolin-2,3-diyonun X-ışını verilerinden elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır (Wang, Shen, Dong ve Fang, 2014). Bağ uzunlukları ve bağ açlarına ait veriler ise Çizelge 4.1'de sunulmuştur. 5-iyodoindolün benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları DGDZVP ve LanL2DZ temel setleri ile yapılan hesaplamalar da

sırasıyla, 1,390 Å-1,424 Å ve 1,398 Å-1,432 Å aralığında bulunurken, 6-311++G(d,p) ile DGDZVP temel setlerinin bir arada kullanıldığı hesaplamalar da ise 1,383Å-1,419 Å aralığında bulunmuştur. Ayrıca, 5-iyodoindolün pirol halkasındaki C–C bağlarının uzunlukları da üç farklı temel set kullanılarak yapılan hesaplamaları için sırasıyla; 1,374 Å-1,424 Å, 1,384Å-1,432 Å ve 1,367 Å-1,419 Å aralığında bulunmuştur. Pirol halkasında bulunan C₂–N₁ bağ uzunluğunun değeri ise üç farklı temel set için 1,386 Å, 1,399 Å ve 1,381 Å olarak hesaplanırken, C₁₀–N₁ bağ uzunluğu değeri 1,383 Å, 1,395 Å ve 1,378 Å olarak hesaplanmıştır. Her iki halkadaki C–C bağ uzunlukları ve pirol halkasındaki C-N bağ uzunlukları, 1-Etil-5-iyodoindolin-2,3-dionun X-ışını verilerinden elde edilen bağ uzunluk değerleri ile de oldukça uyumludur (Wang ve diğerleri, 2014). Ayrıca, 5-iyodoindol'ün yapısı 1-Etil-5-iyodoindolin-2,3-dion'un yapısı ile tam olarak aynı olmasa da Çizelge 4.1'deki sonuçlar bağ açıları için elde edilen verilerin birbirlerine oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Değerler arasında küçük sapmalara iki şeyin neden olabileceğini söyleyebiliriz. Birincisi, 1-Etil-5-iyodoindolin-2,3-dion'un pirol halkasındaki C₂ ve C₃ atomlarına oksijen atomunun bağlı olması, ikincisi ise N₁ atomuna CH₃ grubunun bağlı olmasıdır.

Çizelge 4.1. 5-iyodoindol molekülünün geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)					Bağ Açıları (°)				
Parametreler	DGDZVP	LanL2DZ	6-11++g(d,p) + DGDZVP	XRD*	Parametreler	DGDZVP	LanL2DZ	6-11++g(d,p) + DGDZVP	XRD*
N ₁ -C ₂	1,386	1,399	1,381	1,371	C ₂ -N ₁ -C ₁₀	109,21	109,13	109,20	110,78
N ₁ -C ₁₀	1,383	1,395	1,378	1,411	C ₂ -N ₁ -H ₁₁	125,22	125,37	125,22	-
N ₁ -H ₁₁	1,010	1,010	1,000	-	C ₁₀ -N ₁ -H ₁₁	125,54	125,49	125,57	-
C ₂ -C ₃	1,374	1,384	1,367	1,558	N ₁ -C ₂ -C ₃	109,58	109,40	109,63	106,10
C ₂ -H ₁₆	1,082	1,081	1,078	-	N ₁ -C ₂ -H ₁₆	120,51	120,97	120,46	-
C ₃ -C ₄	1,439	1,446	1,434	1,467	C ₃ -C ₂ -H ₁₆	129,89	129,62	129,91	-
C ₃ -H ₁₅	1,082	1,080	1,078	-	C ₃ -C ₂ -C ₄	106,95	107,12	106,98	105,38
C ₄ -C ₅	1,409	1,416	1,403	1,378	C ₂ -C ₃ -H ₁₅	125,81	126,01	125,94	-
C ₄ -C ₁₀	1,424	1,432	1,419	1,401	C ₄ -C ₃ H ₁₅	127,23	126,86	127,07	-
C ₅ -C ₆	1,390	1,398	1,383	1,391	C ₃ -C ₄ -C ₅	133,72	133,46	133,77	131,10
C ₅ -H ₁₂	1,085	1,085	1,081	0,910	C ₃ -C ₄ -C ₁₀	107,01	107,14	106,98	107,30
C ₆ -I ₇	2,136	2,149	2,133	2,092	C ₅ -C ₄ -C ₁₀	119,26	119,39	119,23	121,64
C ₆ -C ₈	1,413	1,421	1,406	1,391	C ₄ -C ₅ -C ₆	118,23	118,18	118,26	117,80
C ₈ -C ₉	1,393	1,403	1,386	1,388	C ₄ -C ₅ -H ₁₂	120,58	120,60	120,56	121,80
C ₈ -H ₁₃	1,085	1,085	1,081	0,950	C ₆ -C ₅ -H ₁₂	121,18	121,22	121,18	120,40
C ₉ -C ₁₀	1,400	1,407	1,394	1,378	C ₅ -C ₆ -I ₇	119,32	119,34	119,29	118,94
C ₉ -H ₁₄	1,087	1,087	1,084	0,990	C ₅ -C ₆ -C ₈	122,16	122,13	122,16	120,30
					C ₆ -C ₈ -C ₉	120,32	120,35	120,37	122,00
					C ₆ -C ₈ -H ₁₃	120,04	120,00	119,97	119,20
					C ₉ -C ₈ -H ₁₃	119,63	119,64	119,65	118,80
					C ₈ -C ₉ -C ₁₀	117,97	117,91	117,95	117,40
					C ₈ -C ₉ -H ₁₄	120,26	120,12	120,34	121,50
					C ₁₀ -C ₉ -H ₁₄	121,77	121,97	121,69	121,00
					N ₁ -C ₁₀ -C ₄	107,22	107,18	107,19	111,23
					N ₁ -C ₁₀ -C ₉	130,73	130,76	130,80	127,60
					C ₄ -C ₁₀ -C ₉	122,05	122,02	122,01	120,70

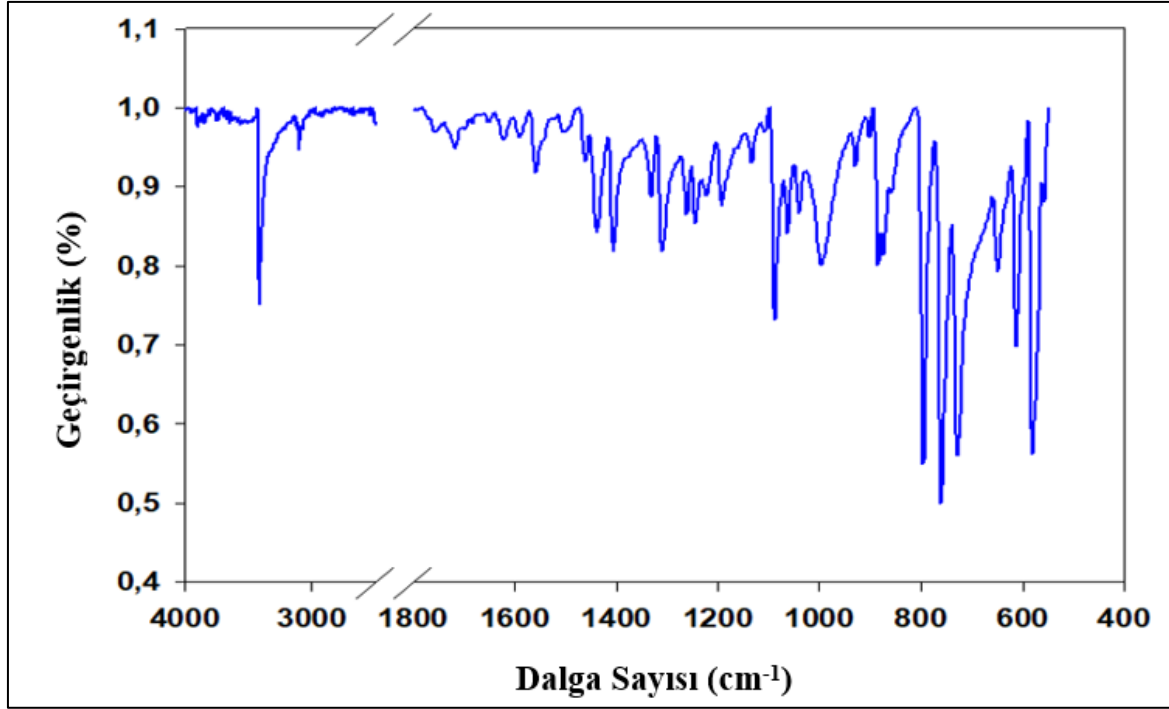
* 1-Etil-5-iyodoindolün-2,3-diyonun X-ışın verileri (Wang ve diğerleri, 2014)
 Å: Angstrom, °: derece

4.1.2. 5-iyodoindol molekülünün titreşimsel analizi

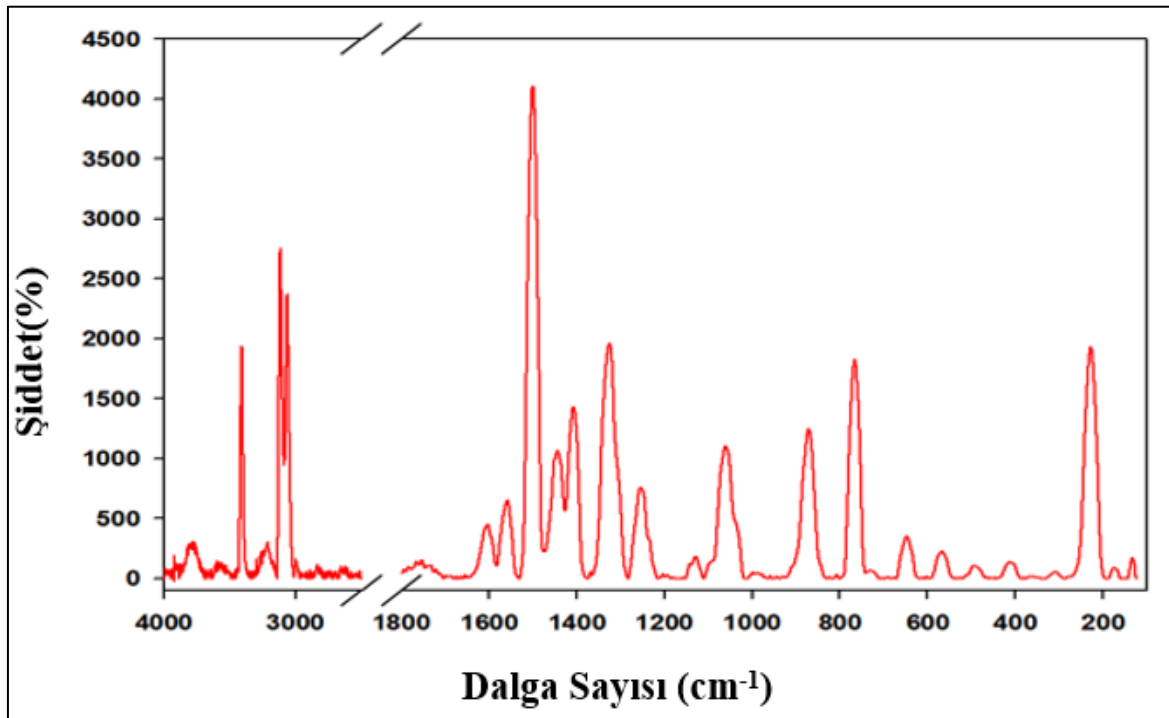
Başlık molekülü, 42 titreşim moduna sahip 16 atomdan oluşmaktadır. DGDZVP, LanL2DZ ve 6-311++G(d,p) ile DGDZVP temel setleri bir arada kullanılarak 5-iyodoindol'ün hesaplanan titreşim dalga sayıları deneysel değerlerle birlikte Çizelge 4.2'de verilirken deneysel FT-IR ve FT-Ra spektrumları da Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de sunulmuştur. Deneysel ve teorik sonuçlar arasında daha iyi bir uyum sağlayabilmek amacıyla, 1800 cm^{-1} den küçük dalga sayıları için 0,997, 1800 cm^{-1} den büyük dalga sayıları için de 0,955 olan uygun ölçek faktörü kullanılarak ölçeklendirme işlemi yapılmıştır (Çelik ve diğerleri, 2020).

Heterosiklik bileşiklerin N-H gerilme titreşimleri $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelmektedir (Premkumar, Asath, Mathavan ve Benial, 2016). 5-iyodoindol molekülü bir N-H gerilme titreşimine sahip olup, DGDZVP, LanL2DZ ve 6-311++G(d,p)+DGDZVP temel setleri kullanılarak yapılan hesaplamalar için bu titreşim değerleri sırasıyla 3490 cm^{-1} , 3525 cm^{-1} ve 3504 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Ayrıca bu titreşim modu, sırasıyla FT-IR ve FT-Raman spektrumlarında 3412 cm^{-1} ve 3407 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İndol ve indol-3-karboaldehit için N-H gerilme titreşimlerinin FT-IR spektrumunda sırasıyla 3412 cm^{-1} , 3484 cm^{-1} de gözleendiği literatürde belirtilmiştir (Mahendra ve diğerleri, 2015; Premkumar ve diğerleri, 2016).

Aromatik moleküller için C-H gerilme titreşimleri, $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. [Amul, Muthu, Raja ve Sevvanti, 2019). DGDZVP temel seti kullanılarak yapılan hesaplamalarda simetrik C-H gerilme titreşimleri 3079 cm^{-1} ve 3126 cm^{-1} de, asimetrik gerilme titreşimleri ise 3045 cm^{-1} , 3069 cm^{-1} ve 3107 cm^{-1} de bulunmuştur. LanL2DZ temel seti için simetrik C-H gerilme titreşimleri 3092 cm^{-1} ve 3154 cm^{-1} de hesaplanırken asimetrik gerilme titreşimleri de 3059 cm^{-1} , 3083 cm^{-1} , 3129 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Ayrıca 6-311++G(d,p) temel seti ile DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalarda simetrik C-H gerilme değerleri 3058 cm^{-1} ve 3108 cm^{-1} 'de bulunurken asimetrik C-H gerilme değerleri de 3026 cm^{-1} , 3049 cm^{-1} ve 3090 cm^{-1} 'de bulunmuştur. C-H gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 2902 cm^{-1} , 2988 cm^{-1} ve 3100 cm^{-1} 'de gözlenirken, FT-Ra spektrumunda 3062 cm^{-1} ve 3114 cm^{-1} 'de saptandı. İndol molekülü için simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimleri ise daha önce yapılan bir çalışmada 3022 cm^{-1} ve 3049 cm^{-1} 'de işaretlenmiştir (Mahendra ve diğerleri, 2015).



Şekil 4.2. 5-iyodoindol molekülünün deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 4.3. 5-iyodoindol molekülünün deneysel FT-Raman spektrumu

Düzlem içi ve düzlem dışı C–H eğilme titreşimleri genellikle 1000–1300 cm^{-1} ve 700-1000 cm^{-1} aralığında beklenir (Murugavel, Velan, Kannan ve Bakthadoss, 2016). Düzlem içi C–H eğilme titreşimleri, DGDZVP temel seti için 1082 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} , 1209

cm^{-1} , 1261 cm^{-1} ve 1281 cm^{-1} 'de hesaplanırken, LanL2DZ temel seti için bu değerler 1087 cm^{-1} , 1119 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1224 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} ve 1295 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. 6-311++G(d,p) temel seti ile DGDZVP temel seti kullanılarak bir arada yapılan hesaplamalarda ise düzlem içi C-H eğilme titreşimleri 1087 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} , 1209 cm^{-1} , 1268 cm^{-1} ve 1282 cm^{-1} 'de bulunmuştur. Bu titreşimler, FT-IR spektrumunda 1088 cm^{-1} , 1063 cm^{-1} , 1133 cm^{-1} , 1192 cm^{-1} , 1243 cm^{-1} ve 1261 cm^{-1} 'de gözlenirken, FT-Ra spektrumunda ise 1060 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} ve 1254 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

DGDZVP temel seti kullanılarak yapılan hesaplamalarda düzlem dışı C-H titreşimleri 720 cm^{-1} , 765 cm^{-1} , 796 cm^{-1} , 848 cm^{-1} , 887 cm^{-1} ve 936 cm^{-1} 'de bulunurken, LanL2DZ temel seti için bu değerler 780 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , 884 cm^{-1} , 913 cm^{-1} ve 979 cm^{-1} 'dir. 6-311++G(d,p) temel seti ile birlikte DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalar da ise bu değerler 729 cm^{-1} , 771 cm^{-1} , 809 cm^{-1} , 866 cm^{-1} , 888 cm^{-1} , 949 cm^{-1} 'dir. FT-IR spektrumunda 728 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 884 cm^{-1} ve 929 cm^{-1} 'de düzlem dışı C-H eğilme titreşimleri gözlenirken, FT-Raman spektrumunda bu pik sadece 766 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Aromatik bileşiklerin spektrumlarında C=C gerilme titreşimleri çok önemlidir ve bu titreşimler genellikle $1200\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir (Varsanyi, 1973). 5-iyodoindol molekülünün benzen halkasındaki C=C gerilme titreşimleri DGDZVP temel seti için 1365 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , 1482 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} olarak hesaplanırken, LanL2DZ temel seti için 1376 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1479 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu titreşim değerleri 6-311++G(d,p) temel seti ile DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalarda 1366 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Deneysel C=C gerilme titreşimleri, FT-IR spektrumunda 1332 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} 'de gözlenirken, FT-Ra spektrumunda 1443 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Quilico ve diğerleri (1955) indolün fenil halkasındaki C=C titreşimleri için 1605 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} civarında üç band olduğunu bildirirken, Mahendra ve diğerleri (2015) bu bandları indol molekülü için 1508 cm^{-1} ve 1577 cm^{-1} olarak vermiştir.

Çizelge 4.2. 5-iyodoindol molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi

Teorik													Deneysel		
	DGDZVP				LANL2DZ				6-311++G(d,p) + DGDZVP				IR	Raman	TED ^c
Mod	Fre	Fre ^a	I _{IR} ^b	I _{RA} ^b	Fre	Fre ^a	I _{IR} ^b	I _{RA} ^b	Fre	Fre ^a	I _{IR} ^b	I _{RA} ^b			
1	97	96	3,4	100	97	96	3,7	49,4	98	97	3,3	100	-	-	18Γ _{CCCC} + 11Γ _{CCCN} + 19Γ _{CCCI}
2	168	167	0,9	33,6	167	166	0,9	52,4	169	168	0,8	35	-	-	19 ν _{CC} + 16δ _{CCC} + 43δ _{ICC}
3	218	217	12,3	2,3	226	225	0,9	100	220	219	9,5	0,2	-	-	25Γ _{CCCC} + 22Γ _{CCCN} + 13Γ _{CCCH} + 19Γ _{CCNH}
4	233	232	0,3	70,6	233	232	4	2,3	235	234	0,3	81,2	-	228s	13 ν _{CC} + 28 ν _{IC} + 28δ _{CCC} + 11 _{CCH}
5	300	299	0	0,3	309	308	0,7	7,3	306	305	0,3	1	-	-	14Γ _{CCCC} + 31Γ _{CCCN} + 13Γ _{CCNH} + 16Γ _{CCCH} + 10Γ _{ICCH}
6	349	348	73,5	8,4	421	419	4,3	2	369	368	82,8	2,5	-	-	12Γ _{CCCN} + 55Γ _{CCNH} + 18Γ _{CNHH}
7	420	419	4,3	1,7	433	431	15,8	3,3	424	423	4,6	1,9	-	-	10 ν _{CC} + 37δ _{CCC} + 21δ _{C_{CN}} + 13δ _{CCH}
8	424	423	7,8	2,5	539	537	100	5,8	428	427	6,9	0,8	-	-	35Γ _{CCCC} + 10Γ _{CCCN} + 30Γ _{CCCH}
9	576	574	3,4	6,4	577	575	4,9	7,7	580	578	4,0	5,8	580s	567vw	11 ν _{CC} + 35δ _{CCC} + 21δ _{CCH}
10	587	585	8,9	3,4	598	596	20,5	10,3	595	593	8,7	1	612s	-	24Γ _{CCCC} + 19Γ _{CCCN} + 30Γ _{CCCH}
11	615	613	0,3	1,1	627	625	0,3	1	621	619	0,1	0,6	-	-	26Γ _{CCCC} + 13Γ _{CCCN} + 22Γ _{CCCH} + 18Γ _{CCNH} + 10Γ _{ICCH}
12	658	656	15,2	12,5	658	656	18,1	15,7	662	660	16,7	11	649m	647vw	11ν _{CC} + 10ν _{IC} + 27δ _{CCC} + 11δ _{CNC} + 25δ _{CCH}
13	723	720	66,2	1,8	763	760	35,7	4,1	731	729	66,7	0,9	728vs	-	18Γ _{CCCC} + 26Γ _{CCCH} + 15Γ _{CCNH}
14	767	765	37,3	1,5	783	780	2,5	44	773	771	30,2	0,5	760vs	766s	28Γ _{CCCC} + 10Γ _{CCCN} + 38Γ _{CCCH}
15	785	783	2,8	39,9	803	800	73,4	1,7	786	784	2,9	44	-	-	25 ν _{CC} + 27δ _{CCC} + 18δ _{CCH}
16	798	796	22,3	1,1	833	830	39,4	2,5	811	809	28,1	0,8	795vs	-	32Γ _{CCCC} + 10Γ _{CCCN} + 34Γ _{CCCH} + 18Γ _{CCNH} + 10Γ _{ICCH}
17	851	848	0,2	3,9	887	884	41,1	21,7	869	866	0,1	2,1	-	-	15Γ _{CCCN} + 25Γ _{CCCH} + 19Γ _{CCHH} + 19Γ _{CCNH} + 10Γ _{CNHH}
18	887	884	40,8	21,4	909	906	0,6	2,3	891	888	41,9	24	873m	871m	13ν _{CC} + 25δ _{CCC} + 10δ _{CNC} + 22δ _{CCH} + 12δ _{CCI}
19	890	887	18,7	2,8	916	913	2,3	7,5	911	908	18,6	0,2	884m	-	18Γ _{CCCC} + 46Γ _{CCCH} + 14Γ _{CCHI}
20	911	908	1,5	6,1	935	932	28,8	9,59	914	911	1,9	5,7	901 w	-	16ν _{CC} + 21δ _{CCC} + 21δ _{CNC} + 28δ _{CNH} + 28δ _{CCH}
21	939	936	0,4	1,8	982	979	1,1	3,7	952	949	0,4	0,4	929w	-	10Γ _{CCCC} + 11Γ _{CCNH} + 40Γ _{CCCH} + 19Γ _{CCHH} + 10Γ _{ICCH}
22	1068	1064	8,9	17,9	1067	1063	11,9	16,3	1066	1063	10,9	17,7	996m	-	24ν _{CC} + 19δ _{CCC} + 36δ _{CCH}
23	1085	1082	9,2	20,2	1091	1087	17,2	18	1090	1087	13,8	25	1063m	1060m	12ν _{CC} + 14δ _{CNC} + 47δ _{CCH}
24	1107	1104	44,4	1,7	1123	1119	47,3	2,8	1111	1108	41,6	3	1088s	-	10ν _{NC} + 15δ _{CCC} + 29δ _{CNH} + 26δ _{CCH}
25	1159	1155	2,9	2,9	1174	1170	1,6	2,9	1164	1161	3,0	2	1133w	-	13ν _{CC} + 13δ _{CCC} + 51δ _{CCH}
26	1213	1209	8,1	1,6	1228	1224	11,2	1,9	1213	1209	9,6	4,2	1192 vw	1128m	14ν _{CC} + 23δ _{CCC} + 12δ _{CNH} + 36δ _{CCH}
27	1265	1261	9,9	9,9	1281	1277	12,8	8,9	1272	1268	13,6	17,8	1243w	1254w	14ν _{CC} + 18δ _{CNH} + 33δ _{CCH}
28	1285	1281	3,7	8,4	1299	1295	2,5	9,7	1286	1282	7,5	9,2	1261vw	-	22ν _{CC} + 15δ _{CNH} + 34δ _{CCH}
29	1342	1338	36,1	4,8	1353	1348	19,4	2,9	1335	1331	40,7	15,1	1309m	-	27ν _{CC} + 16δ _{CNH} + 40δ _{CCH}
30	1369	1365	7,1	33,7	1381	1376	21	40	1367	1363	2,2	24,6	1332 w	-	32 ν _{CC} + 10δ _{CCC} + 40δ _{CCH}

Çizelge 4.2. (devam) 5-iyodoindol molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi

31	1444	1439	21,9	22,1	1439	1434	15	17,5	1438	1434	26,2	27,3	1406m	1408m	$18 \nu_{CC} + 11 \nu_{NC} + 21\delta_{CNH} + 32\delta_{CCH}$
32	1476	1472	22,3	10,9	1480	1475	0,4	2,5	1474	1470	17,8	8,4	1438m	1443m	$27 \nu_{CC} + 10\delta_{CNH} + 38\delta_{CCH}$
33	1487	1482	61,9	14,4	1484	1479	94,8	29	1484	1480	70,2	18,4	1461w	-	$21 \nu_{CC} + 13\delta_{CNH} + 13\delta_{CCC} + 27\delta_{CCH}$
34	1551	1546	5,1	52,9	1550	1545	3,2	55,8	1545	1540	4,4	65	1499sh	1500vs	$22 \nu_{CC} + 11 \nu_{NC} + 31\delta_{CCH} + 14\delta_{CCC}$
35	1610	1605	13,3	4,9	1613	1608	15,6	5,9	1599	1594	16,8	6,5	1589vw	-	$32 \nu_{CC} + 15\delta_{CCC} + 22\delta_{CCH}$
36	1656	1651	1,1	6,6	1659	1654	1,6	12,7	1645	1640	0,9	6,4	1621vw	-	$28 \nu_{CC} + 16\delta_{CCC} + 23\delta_{CCH}$
37	3189	3045	9,7	9,7	3204	3059	8,9	7,4	3169	3026	9,9	11,8	2902vw	-	$77 \nu_{CH} \text{ (asimetrik) }_{\text{benz}}$
38	3214	3069	1,1	4,6	3229	3083	3,9	3,4	3193	3049	1,2	4,9	2988vw	-	$74 \nu_{CH} \text{ (asimetrik) }_{\text{benz}}$
39	3225	3079	3,6	8,1	3238	3092	7,8	11	3202	3058	3,4	9,9	3100vw	3062s	$79 \nu_{CH} \text{ (simetrik) }_{\text{benz}}$
40	3254	3107	0,9	6,5	3277	3129	1	5,8	3236	3090	1,0	7,8	-	3114s	$78 \nu_{CH} \text{ (asimetrik) }_{\text{pyr}}$
41	3274	3126	2,4	16,1	3303	3154	5,2	13,8	3254	3108	2,2	18,2	-	-	$80 \nu_{CH} \text{ (simetrik) }_{\text{pyr}}$
42	3655	3490	100	8,6	3692	3525	74,8	8,1	3669	3504	100	9,6	3412s	3407s	$80 \nu_{NH}$

vs= çok kuvvetli, s= kuvvetli, m=orta, w=zayıf, vw=çok zayıf

u: gerilme, δ : bükülme, τ : burulma

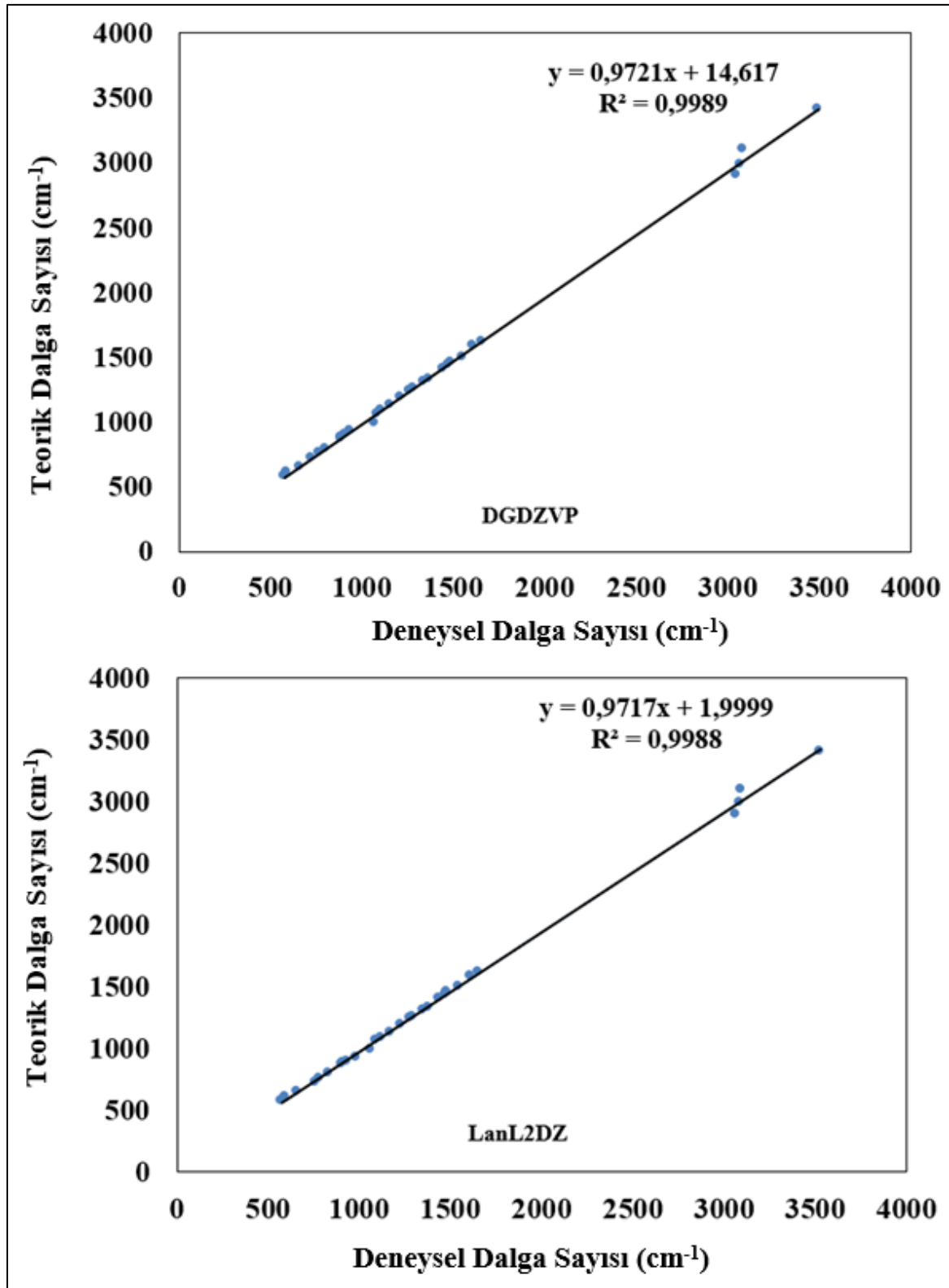
Fre^a: Ölçeklendirilmiş dalga sayısı, IR^b: Kırmızı-altı şiddeti, I_{Ra}^a: Raman saçılma aktivitesi

* Dalga sayısı 1800 cm⁻¹'den küçük olan frekanslar 0,997, büyük olanlar ise 0,955 ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklendirildi (Çelik ve diğerleri, 2020).

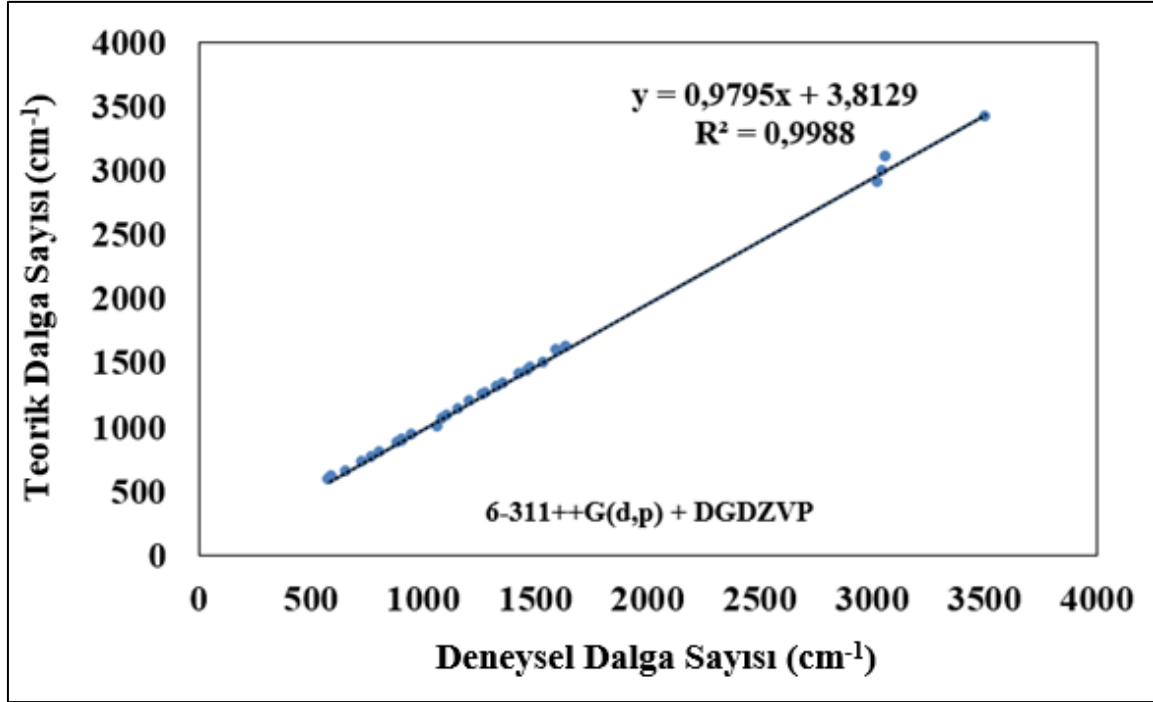
DGDZVP temel seti için C–C titreşim değerleri 1338 cm^{-1} , 1439 cm^{-1} ve 1651 cm^{-1} 'de hesaplanırken, LanL2DZ temel seti için bu değerler 1348 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} ve 1654 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Ayrıca, 6–311++G(d,p) temel seti ile DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalarda C–C titreşim pikleri 1331 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} olarak bulunmuştur. C–C titreşim pikleri FT-IR spektrumunda 1309 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} ve 1621 cm^{-1} 'de gözlenirken, FT-Raman spektrumunda da bu titreşimin piki sadece 1408 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Literatürde C–C gerilme titreşimleri indol molekülü için 1456 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} olarak belirtilmiştir (Mahendra ve diğerleri, 2015).

5-iyodoindol için C–N titreşim değerleri DGDZVP ve LanL2DZ temel setleri için sırasıyla 1104 cm^{-1} , 1439 cm^{-1} ve 1119 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değerler ayrıca 6–311++G(d,p) temel seti ile DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalar için 1108 cm^{-1} ve 1434 cm^{-1} olarak bulunmuştur. C–N gerilme titreşiminin tepe noktası, FT-IR spektrumunda 1088 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

C-I gerilme titreşimleri DGDZVP ve LanL2DZ temel setleri için 232 cm^{-1} ve 656 cm^{-1} olarak hesaplanırken, 6–311++G(d,p) ile DGDZVP temel setlerinin bir arada kullanıldığı hesaplamalarda ise bu değerler 235 cm^{-1} ve 660 cm^{-1} olarak bulunmuştur. FT-IR spektrumunda deneysel değer 649 cm^{-1} 'de gözlenirken, FT-Ra spektrumunda C-I gerilme titreşim değerleri 228 cm^{-1} ve 647 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Literatürde, 2-iyodo-5-nitro toluen için C-I gerilme titreşimi 295 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir (Agarwal, Verma ve Lal, 2003; Mohan, Sundaraganesan ve Mink, 1991). Başka bir çalışmada da, 1-iyodo-2etilbütan ve 1-iyodo-3metilbütan için C-I gerilme titreşimleri 582 cm^{-1} 'de ve 512 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Crowder ve Jalilian 1978).



Şekil 4.4. 5-iyodoindol molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.



Şekil 4.4. (devam) 5-iyodoindol molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.

5-iyodoindol'ün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 4.4'te sunulmuştur. Korelasyon grafiklerinden elde edilen R^2 değerlerine göre, deneysel titreşim değerleri, üç farklı temel set kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen ölçeklendirilmiş teorik değerlerle iyi bir uyum içerisindedir.

4.1.3. 5-iyodoindol molekülünün ^1H ve ^{13}C NMR analizi

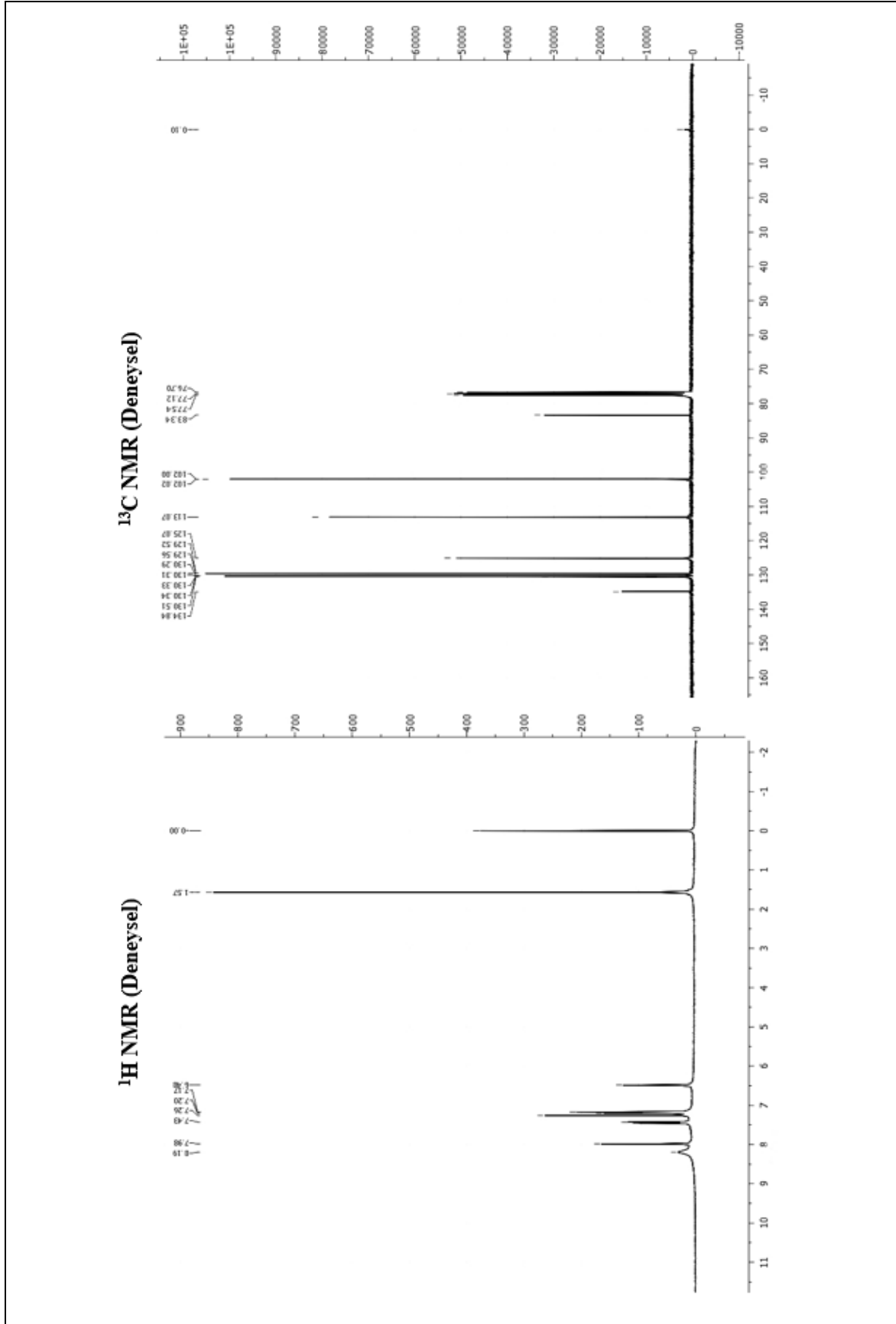
Kimyasal kayma analizi, organik moleküllerin yapısını belirlemek için kullanılan önemli tekniklerden biridir. ^1H NMR spektrum analizi, moleküllerdeki protonların sayısı ve bulunduğu çevre hakkında bilgi verirken, ^{13}C NMR analizi de, moleküllerdeki farklı karbon atomları hakkında yapısal bilgi verir (Ulahannan ve diğerleri, 2020). 5-iyodoindolün NMR analizi için teorik hesaplamalar, GIAO yöntemi ile B3LYP fonksiyonu ve DGDZVP temel seti kullanılarak DFT metodu ile yapılmıştır. 5-iyodoindol molekülün ^1H ve ^{13}C NMR analizlerinde çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. 5-iyodoindolün benzen halkasındaki H_{12} , H_{13} ve H_{14} atomları için deneysel kimyasal kayma değerleri ^1H NMR spektrumunda 7,45 ppm, 7,21 ppm ve 7.17 ppm'de gözlenirken, pirol halkasındaki H_{11} , H_{15} ve H_{16} atomları için 8,19 ppm, 7,17ppm ve 6,48 ppm'de gözlenmiştir. Teorik hesaplamalardan elde edilen kimyasal kayma değerleri ise H_{12} , H_{13} ve H_{14} atomları için sırasıyla 7,57 ppm, 7,24 ppm ve

7,100 ppm iken, H₁₁, H₁₅ ve H₁₆ atomları için de 7,24 ppm, 6,33 ppm ve 7,04 ppm'dir. Ayrıca, 5-iyodoindol için deneysel ¹³C NMR spektrumundan C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉ ve C₁₀ karbon atomları için kimyasal kayma değerleri sırasıyla şu şekilde bulunmuştur: 112,98 ppm, 83,34 ppm, 125,51 ppm, 130,51 ppm, 77,54 ppm, 134,84 ppm, 102,04 ppm ve 129,69 ppm. Deneysel değerlere karşılık gelen teorik kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 129,95 ppm, 104,42 ppm, 134,08 ppm, 135,36 ppm, 123,61 ppm, 134,78 ppm, 116,70 ppm ve 139,51 ppm'dir.

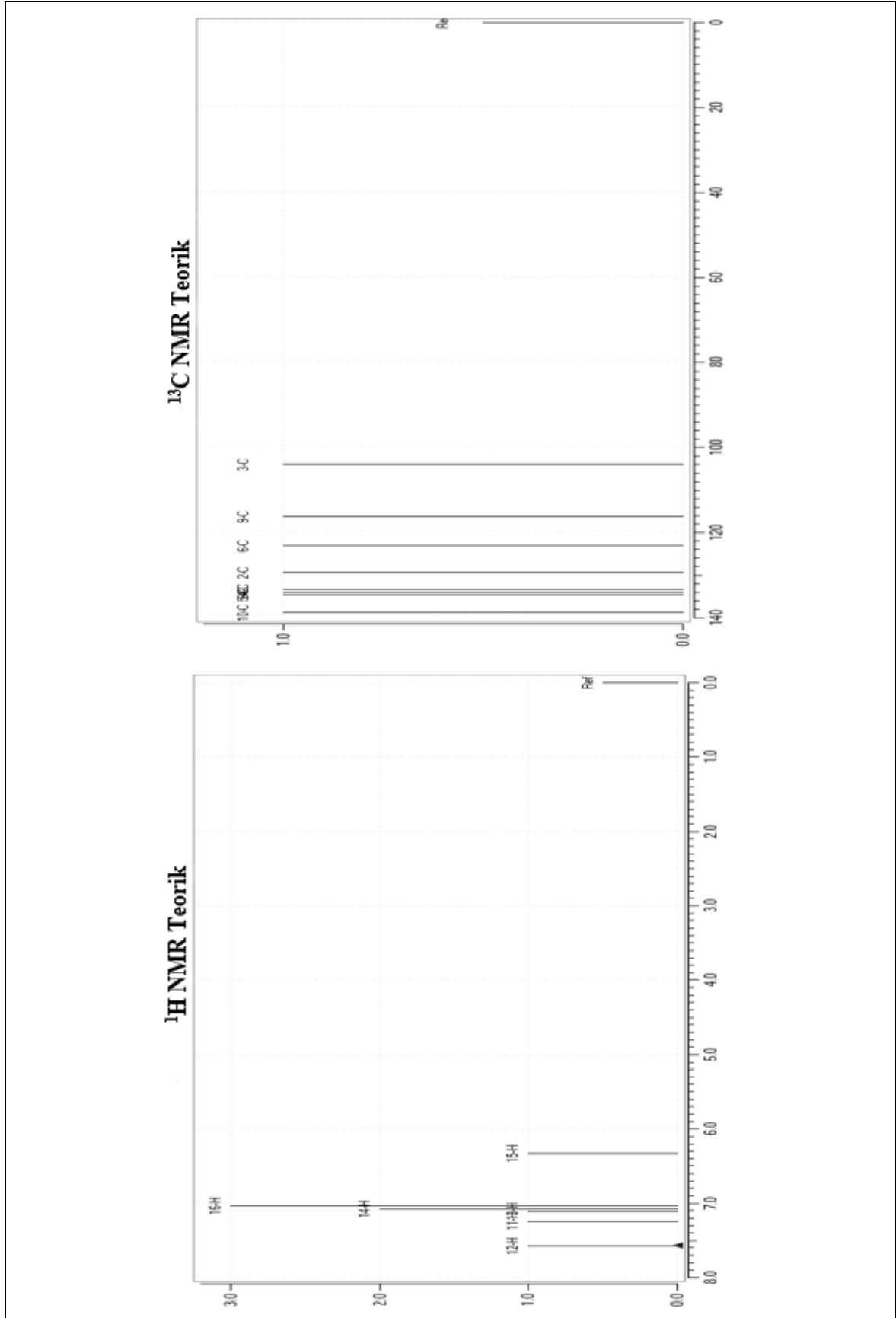
Çizelge 4.3. 5-iyodoindol molekülüne ait ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel Değer (ppm)	Teorik Değer (ppm)
H ₁₁	8,19	7,24
H ₁₂	7,45	7,57
H ₁₃	7,21	7,24
H ₁₄	7,17	7,10
H ₁₅	6,48	6,33
H ₁₆	7,98	7,04
C ₂	112,98	129,95
C ₃	83,34	104,42
C ₄	125,51	134,08
C ₅	130,51	135,36
C ₆	77,54	123,61
C ₈	134,84	134,78
C ₉	102,04	116,70
C ₁₀	129,69	139,51

Deneysel ve teorik analizler için aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 6.48–8.19 ppm ve 6.33–7.57 ppm aralıklarında belirlenirken, karbon atomlarının deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri de 77.54–134,84 ppm ve 104,42–139,51 ppm aralığında bulunmuştur. Bu değerler, H (6,50–8,50 ppm) ve C (100–160 ppm) sinyallerinin standart değer aralıklarıyla iyi bir uyum içindedir. ¹H ve ¹³C NMR'nin deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.3'de verilirken, deneysel ve teorik spektrumlar ise Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da sunulmaktadır. Deneysel ¹H NMR spektrumunda yaklaşık 1,50 ppm'de bir pik gözlenmiştir. Bu pik, kloroform çözücüsünün ortam neminden dolayı yapısında bulunan H₂O'dan kaynaklanmaktadır (Gottlieb, Kotlyar ve Nudelman, 1997, Rangel, Torres, Rincon ve Khátib 2012).



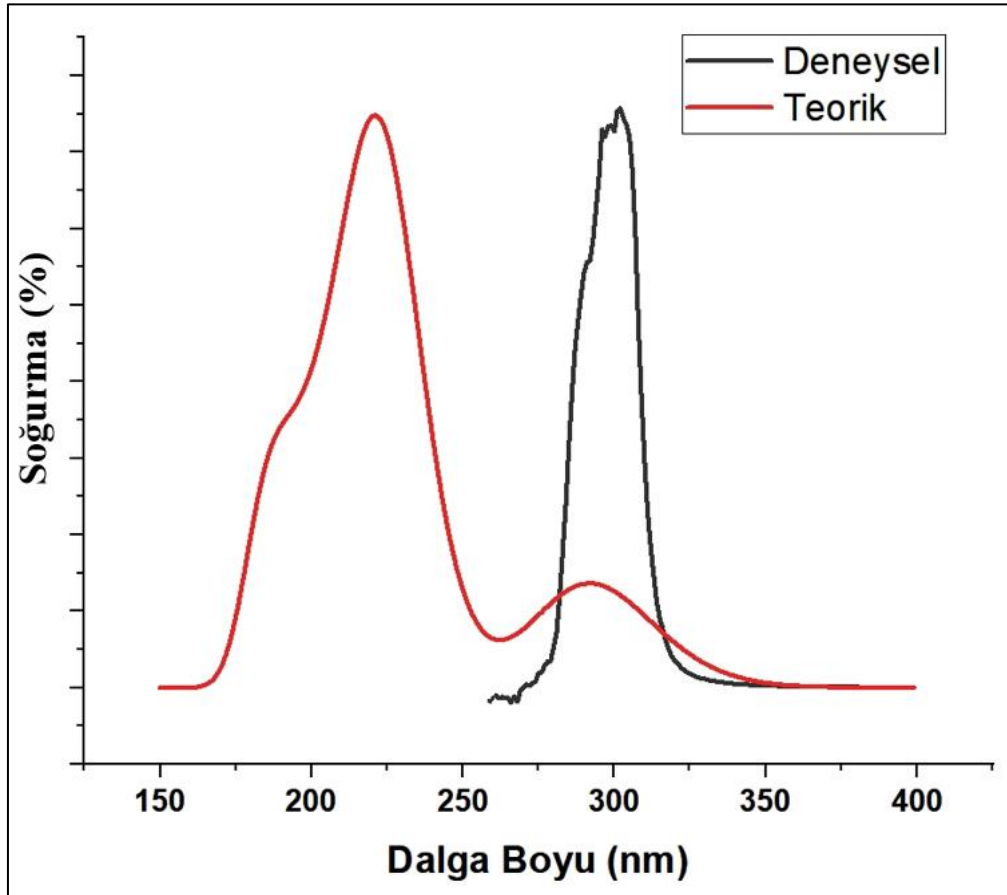
Şekil 4.5. 5-iyodoindol molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 4.6. 5-iyodoindol molekülünün teorik ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

4.1.4. 5-iyodoindol molekülünün UV-Vis spektrum analizi

5-iyodoindol molekülünün ultraviyole spektrum analizi teorik ve deneysel olarak araştırılmıştır ve elektronik absorpsiyon spektrumu DMSO çözeltisinde ölçülmüştür. Teorik absorbans değerleri, TD-DFT/Cam-B3LYP/6-311++G(d,p) + DGDZVP teori seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları Şekil 4.7'de sunulmuştur. Deneysel ve hesaplanmış dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar ise Çizelge 4.4'te verilmiştir. Ölçülen deneysel spektrum, yaklaşık 302 nm'de yoğun ve geniş merkezli bir band vermektedir. DFT hesaplamasından ise 292,50 nm ve 213,44 nm'de iki absorbe edilmiş band belirlenmiştir. 292,52 nm'de absorbe edilen bandın osilatör kuvveti $f = 0,1661$ 'dir. Bu band HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Çizelge 4.4'den de görülebileceği gibi, osilatör gücü $f = 0,3363$ olan 213,44 nm'deki bandın gözlenmesi için en çok katkı HOMO $\rightarrow$ LUMO + 3 ve HOMO $\rightarrow$ LUMO + 4 yük geçişlerinden gelmektedir.



Şekil 4.7. 5-iyodoindol molekülün deneysel ve hesaplanmış UV-Vis spektrumları

Çizelge 4.4. 5-iyodoinol molekülü için deneysel ve hesaplanmış dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar

Deneysel λ (nm)	DFT/Cam-B3LYP/6-311++G(d,p) + DGDZVP				
	λ (nm)	E(eV)	f (Hz)	Simetri	Majör Katkı
302	292,50	4.24	0,1661	Singlet-A	H $\rightarrow$ L
-	213,44		0,3363		H $\rightarrow$ L+3 H $\rightarrow$ L+4

λ : dalga boyu, E: Enerji, f: osilatör güçleri

4.1.5. 5-iyodoinol molekülünün HOMO-LUMO analizi

Moleküler orbital teorisine göre, tüm moleküller en yüksek dolu moleküler orbital HOMO'ya ve en düşük boş moleküler orbital LUMO'ya sahiptir. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır ve bu enerji boşluğu bir molekülün kuantum kimyasal özelliklerini belirlemek için oldukça önemlidir (Sureshkumar ve diğerleri, 2018). Bir molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri biliniyorsa, iyonlaşma potansiyeli (I), elektron afinitesi (A), global sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ_c), elektronegatiflik (χ) ve global elektrofiliklik (ω) gibi diğer kuantum kimyasal özellikler aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmaktadır (Rocha, Santo, Arias, Gil ve Altabef, 2015).

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (4.1)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (4.2)$$

$$\eta = (-E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \quad (4.3)$$

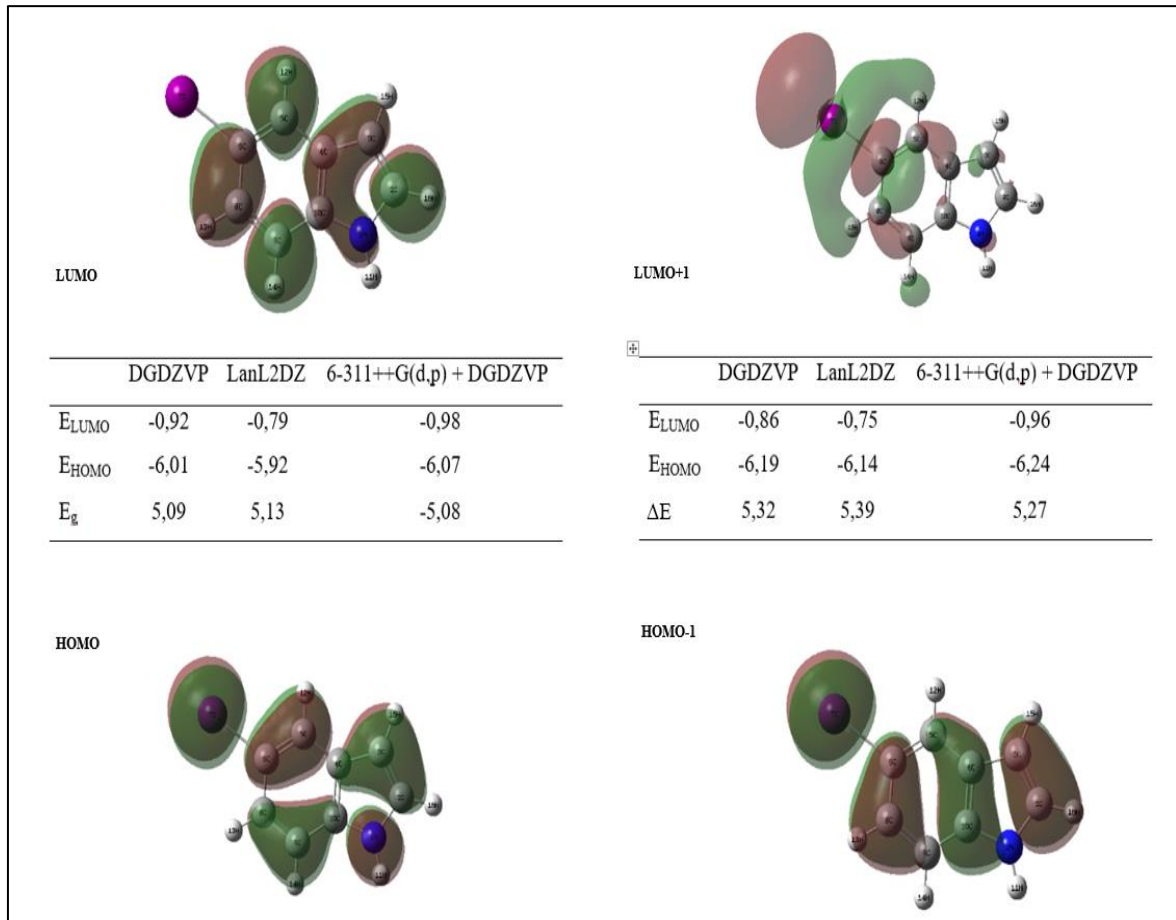
$$\mu_c = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \quad (4.4)$$

$$\chi = -\mu_c \quad (4.5)$$

$$\omega = -\mu_c^2/2\eta \quad (4.6)$$

DFT tabanlı hesaplamalar, kimyasal potansiyeli, global sertliği ve elektrofilikliği belirleyerek moleküllerin yapısını ve reaktivitesini anlamamıza yardımcı olmaktadır. Kimyasal potansiyel, küresel bir reaktivite indeksi elde etmemizi sağlar. Ayrıca, daha yüksek kimyasal potansiyele sahip bir sistemden daha düşük kimyasal potansiyele sahip bir sisteme yük transferi hakkında da bilgi sunar. Elektronegatiflik, kimyasal potansiyelin negatif değeridir ve elektronların çekme gücüdür. Sertlik, bir bileşiğin reaktivitesi ile ilgilidir ve stabilize sisteme bir yük ekleyerek kimyasal reaktivitenin derecesini ölçen özelliktir (Çelik ve Yurdakul, 2012).

5-iyodoindol molekülü için HOMO ve LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji farkı, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel, sertlik, yumuşaklık ve global elektrofilik indeks değerleri DGDZVP, LanL2DZ ve 6-311++G(d,p) ile DGDZVP temel setleri bir arada kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmıştır ve Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir. HOMO-LUMO enerji boşlukları, üç farklı temel set hesaplamaları için sırasıyla 5,09 eV, 5,13 eV ve 5,08 eV olarak bulunmuştur. DGDZVP temel seti için kimyasal sertlik (η), iyonlaşma potansiyeli (I) ve elektron ilgisi (A) sırasıyla 2.54 eV, 6.01eV, 0.92 eV olarak hesaplanmıştır. LanL2DZ temel seti için bu değerler 2,56 eV, 5,92 eV ve 0,79 eV olarak hesaplanırken, 6-311++G(d,p) ile DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalar için bu değerler 2,54 eV, 5,92 eV ve 0.98 eV olarak bulunmuştur. HOMO-LUMO enerji boşluğu nispeten yüksek bir değere sahiptir. Bu nedenle molekülün düşük reaktiviteye sahip olduğunu ve kimyasal stabilite eğiliminde olduğunu söyleyebiliriz (Çelik ve diğerleri, 2020). Ayrıca, hesaplanan kimyasal sertlik değeri de literatürde sert malzeme olarak tanımlanan yapılar ile de uyumludur (Kumar ve diğerleri, 2019).



Şekil 4.8. 5-iyodoindol molekülünün boş ve dolu orbital enerji görünümü

Şekil 4.8'de, 5-iyodoindol molekülü için HOMO ve LUMO'nun elektrostatik alan kontur haritası sunulmuştur. Şekilden, HOMO'nun C₄-C₁₀ bağı dışında tüm molekül üzerinde lokalize olduğu görülmektedir. Öte yandan, LUMO ise iyot elementi hariç tüm molekül üzerinde dağılmıştır. HOMO, C₂-C₃, C₃-C₄, C₈-C₉ ve N₁-C₁₀ atomları arasında bağlanma özelliklerine sahipken LUMO, C₂-C₃, C₅-C₆, C₆-C₈ ve C₂-N₁ atomları arasında bir anti-bağ karakterine sahiptir.

Çizelge 4.5. B3LYP/DGDZVP temel seti ile hesaplanan 5-iyodoindol molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri

Moleküler Orbitaller	Enerji (eV)		Enerji aralığı (eV)	İyonlaşma enerjisi (I) (eV)	Elektron ilgisi (A) (eV)	Global sertlik (η) (eV)	Elektronegatiflik (χ) (eV)	Kimyasal potansiyel (μ_e) (eV)	Global yumuşaklık (σ) (eV) ⁻¹	Elektrofiliklik indeksi (ω) (eV)
H	-6,01	ΔE_{H-L}	5,09	6,01	0,92	2,54	3,46	-3,46	0,39	2,36
L	-0,92									
H-1	-6,19	$\Delta E_{H-1-L+1}$	5,32	6,19	0,86	2,66	3,52	-3,52	0,37	2,33
L+1	-0,86									
H-2	-7,08	$\Delta E_{H-2-L+2}$	7,05	7,08	0,02	3,52	3,55	-3,55	0,28	1,79
L+2	0,02									

H: HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Yörünge), L: LUMO (En Düşük Boş Moleküler Yörünge), eV: elektron volt, (eV)⁻¹: 1/elektron volt

Çizelge 4.6. B3LYP/LanL2DZ temel seti ile hesaplanan 5-iyodoindol molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri

Moleküler Orbitaller	Enerji (eV)		Enerji aralığı (eV)	İyonlaşma enerjisi (I) (eV)	Elektron ilgisi (A) (eV)	Global sertlik (η) (eV)	Elektronegatiflik (χ) (eV)	Kimyasal potansiyel (μ_c) (eV)	Global yumuşaklık (σ) (eV) ⁻¹	Elektrofiliklik indeksi (ω) (eV)
H	-5,92	ΔE_{H-L}	5,13	5,92	0,79	2,56	3,36	-3,36	0,39	2,19
L	-0,79									
H-1	-6,14	$\Delta E_{H-1-L+1}$	5,39	6,14	0,75	2,69	3,45	-3, 45	0,37	2,20
L+1	-0,75									
H-2	-7,05	$\Delta E_{H-2-L+2}$	7,19	7,05	-0,14	3,59	3,46	-3,46	0,28	1,66
L+2	0,14									

H: HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Yörünge), L: LUMO (En Düşük Boş Moleküler Yörünge), eV: elektron volt, (eV)⁻¹: 1/elektron volt

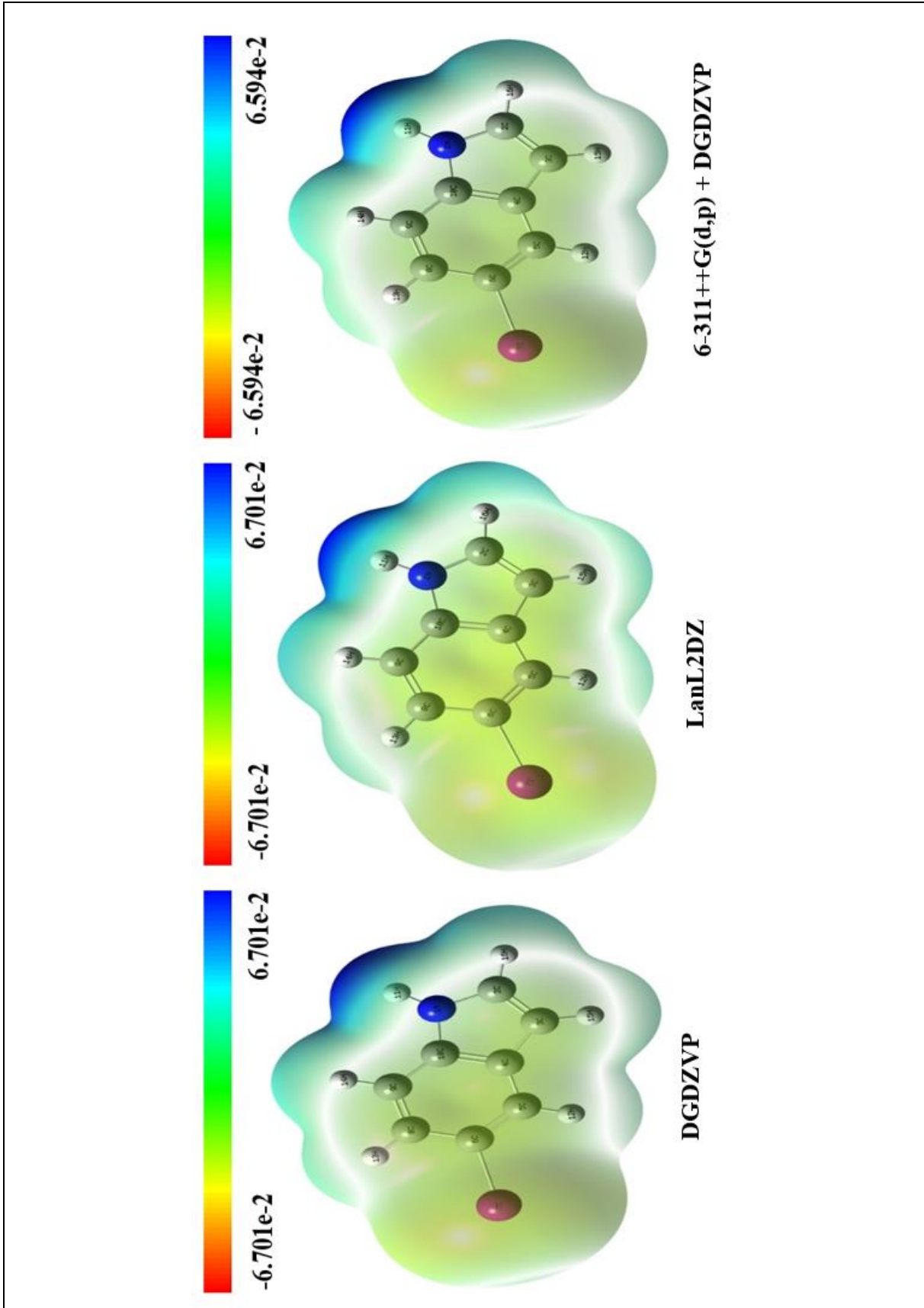
Çizelge 4. 7. B3LYP/LanL2DZ temel seti ile hesaplanan 5-iyodoindol molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri

Moleküler Orbitaller	Enerji (eV)		Enerji aralığı (eV)	İyonlaşma enerjisi (I) (eV)	Elektron ilgisi (A) (eV)	Global sertlik (η) (eV)	Elektronegatiflik (χ) (eV)	Kimyasal potansiyel (μ_e) (eV)	Global yumuşaklık (σ) (eV) ⁻¹	Elektrofiliklik indeksi (ω) (eV)
H	-6,07	ΔE_{H-L}	5,08	6,07	0,98	2,54	3,52	-3,52	0,39	2,44
L	-0,98									
H-1	-6,24	$\Delta E_{H-1-L+1}$	5,27	6,24	0,96	2,64	3,60	-3,60	0,38	2,46
L+1	-0,96									
H-2	-7,09	$\Delta E_{H-2-L+2}$	6,61	7,09	0,48	3,31	3,79	-3,31	0,30	2,17
L+2	-0,48									

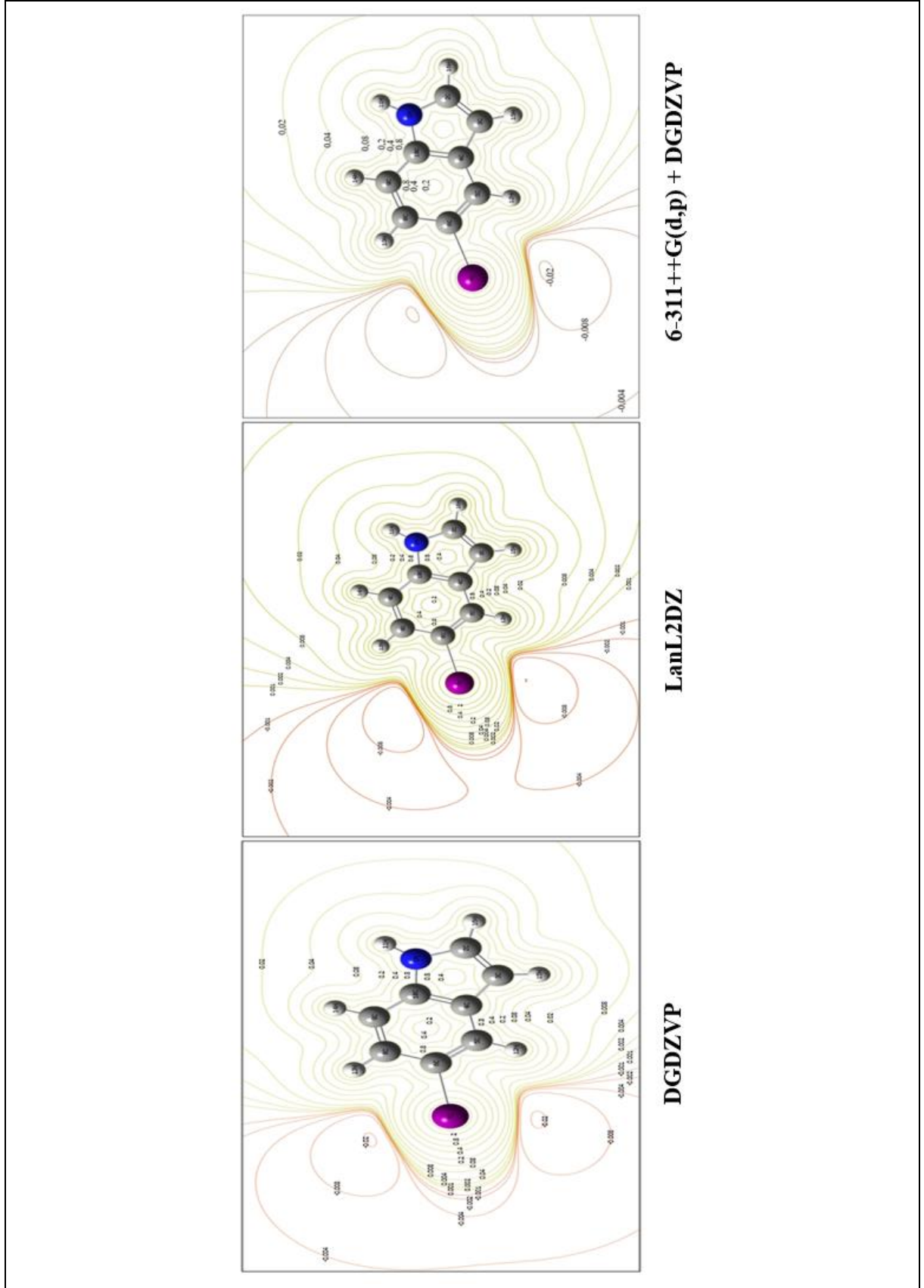
H: HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Yörünge), L: LUMO (En Düşük Boş Moleküler Yörünge), eV: elektron volt, (eV)⁻¹: 1/elektron volt

4.1.6. 5-iyodoinol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası

Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları (MEP), bir molekülün elektrofilik ve nükleofilik reaktivite bölgelerini yük dağılımına bağlı olarak tahmin etmek ve molekülün reaktivite davranışını yorumlamak için kullanılan önemli görselleştirme araçlarından biridir. Bu haritadaki renk dağılımı nötr, negative ve pozitif elektrostatik bölgeleri gösterir ve moleküllerin birbirleriyle nasıl etkileştiğini açıklamak için kullanılır. Elektrostatik potansiyelin büyüklüğü şu sırayla artar: kırmızı<turuncu< sarı< yeşil < mavi. Kırmızı renk, negatif elektrostatik potansiyel bölgesini (elektron bakımından zengin) temsil ederken, mavi renk ise pozitif bölgeyi (elektron bakımından fakir) temsil eder. Sarı renk, hafif elektronca zengin bölgeyi temsil ederken, sıfır potansiyel bölgesi yeşil renk ile temsil edilir (Ulahannan ve diğerleri, 2020). 5-iyodoindolün moleküler elektrostatik potansiyel yüzeylerine ait haritalar (MEP) Şekil 4.9'de verilmiştir. Her üç şekil de 5-iyodoindol molekülünün benzen halkası ve pirol halkası ile iyot atomunun biraz elektronca zengin olan sarı bölgede olduğunu göstermektedir. Şekil 4.10'da iki boyutlu kontur haritaları verilmiştir ve bu haritaya göre de tüm molekülün hafif elektronca zengin bir bölgede olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. 5-iyodoindol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası



Şekil 4.10. 5-iyodoindol molekülünün elektrostatik potansiyel yüzey değerlerini gösteren iki boyutlu bir kontur haritası

4.1.7. 5-iyodoinol molekülünün Fukui fonksiyon analizi

Fukui'nin sınır moleküler yörünge teorisi, HOMO ve LUMO'nun elektron yoğunluğuna bağlı olarak molekülün kimyasal reaktivitesini yorumlamak için bir yol sağlar. Molekülde elektrofilik reaksiyonlar meydana gelirken HOMO dikkate alınır, elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu nükleofilik reaksiyonlar içinde LUMO tercih edilir. HOMO yörüngesinin enerjisi moleküllerin iyonlaşma potansiyelini belirlerken, LUMO yörüngesinin enerjisi elektron ilgisini gösterir (Sajan, Joe, Jayakumar ve Zaleski, 2006). Fukui fonksiyonları, aynı moleküler geometriye sahip nötr, katyonik ve anyonik moleküller için bir sonlu farklar metodolojisi (FD) kullanılarak değerlendirilir (Godbout ve diğerleri, 1992). FD hesaplamalarında üç tip Fukui fonksiyonu hesaplanmış ve Fukui fonksiyonları aşağıdaki eşitlikler ile tanımlanmıştır.

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad \text{elektrofilik saldırı} \quad (4.7)$$

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad \text{nükleofilik saldırı} \quad (4.8)$$

$$f_k^0 = (1/2)[q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \quad \text{nötür saldırı} \quad (4.9)$$

Bu denklemlerde, q_k , r. atomik bölgedeki atomik yüküdür. Ayrıca N, N + 1 ve N – 1 molekülün sırasıyla nötr, anyon ve katyon durumlarındaki toplam elektron sayısıdır. Göreceli elektrofiliklik ve bağıl nükleofiliklik sırasıyla en yüksek f^+/f^- ve f^-/f^+ değerleri ile temsil edilir (Çelik ve diğerleri, 2020).

5-iyodoindol molekülünün N₁, C₃, C₆, I₇, H₁₁ ve H₁₅ atomları yüksek elektrofilik reaktiviteye sahipken, C₂, C₄, C₅, C₈, C₉, C₁₀, H₁₂, H₁₃, H₁₄ ve H₁₆ atomları yüksek nükleofilik reaktiviteye sahiptir. Çizelge 4.8 Fukui fonksiyonlarına ilişkin verileri göstermektedir. Fukui fonksiyon verileri moleküler elektrostatik yüzey haritaları ile karşılaştırıldığında, elektrofilik ve nükleofilik davranış sergileyen atomların aynı olduğu görülmektedir

Çizelge 4.8. 5-iyodoindol molekülünün Hirshfeld yüklerinden hesaplanan yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonları

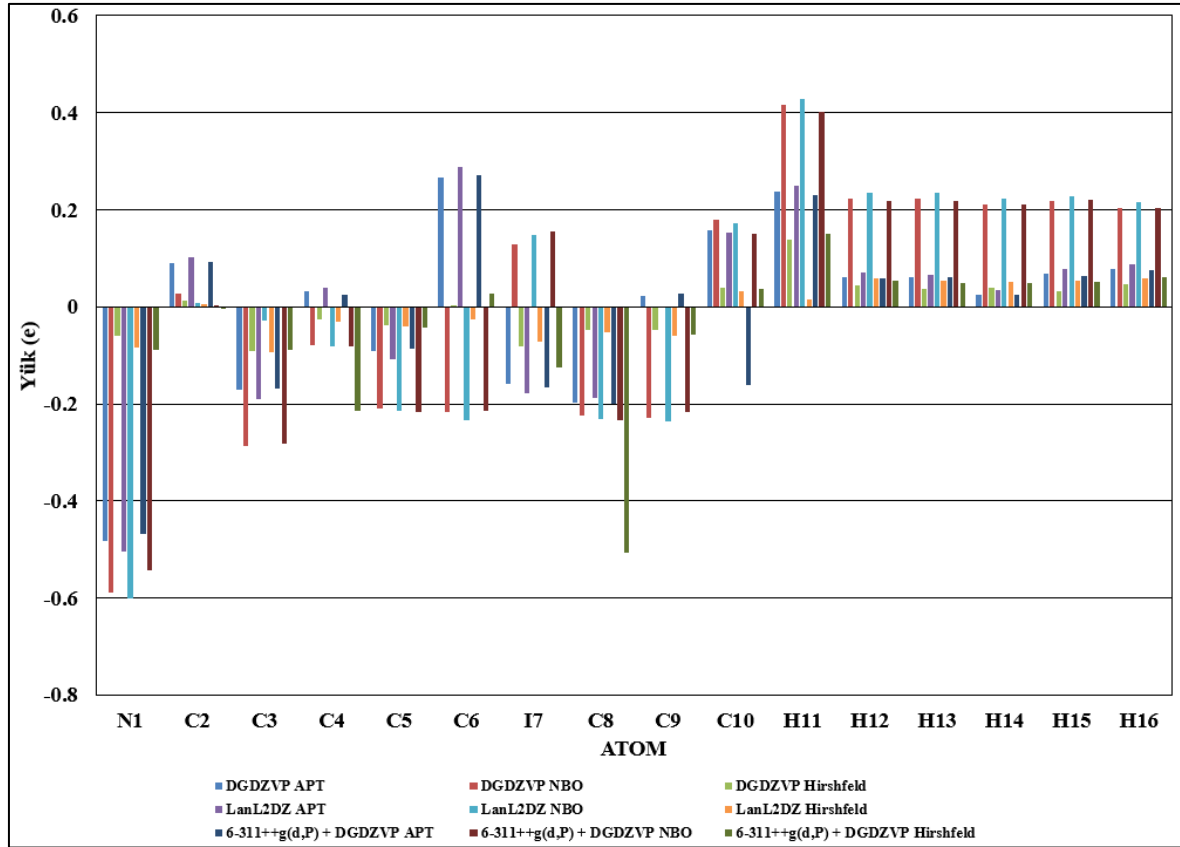
	DGDZVP					LanL2DZ					6-311++G(d,p) + DGDZVP				
Atom	f ⁺	f ⁻	f ⁰	f ⁺ /f ⁻	f ⁻ /f ⁺	f ⁺	f ⁻	f ⁰	f ⁺ /f ⁻	f ⁻ /f ⁺	f ⁺	f ⁻	f ⁰	f ⁺ /f ⁻	f ⁻ /f ⁺
N ₁	0,077	0,031	0,054	2,48	0,40	0,080	0,030	0,055	2,67	0,37	0,075	0,026	0,051	2,88	0,35
C ₂	0,064	0,110	0,087	0,58	1,72	0,068	0,089	0,078	0,76	1,31	0,061	0,115	0,088	0,53	1,88
C ₃	0,098	0,058	0,078	1,69	0,59	0,103	0,049	0,076	2,10	0,48	0,094	0,055	0,075	1,71	0,59
C ₄	0,022	0,043	0,033	0,51	1,95	0,020	0,035	0,027	0,57	1,75	0,021	0,040	0,031	0,53	1,91
C ₅	0,084	0,107	0,096	0,78	1,27	0,086	0,077	0,081	1,11	0,89	0,082	0,099	0,091	0,83	1,21
C ₆	0,045	0,036	0,041	1,25	0,80	0,042	0,052	0,047	0,81	1,24	0,045	0,032	0,039	1,41	0,71
I ₇	0,272	0,150	0,211	1,81	0,55	0,255	0,286	0,270	0,89	1,12	0,277	0,147	0,212	1,88	0,53
C ₈	0,038	0,077	0,056	0,49	2,02	0,041	0,061	0,051	0,67	1,48	0,036	0,072	0,054	0,50	2,00
C ₉	0,074	0,113	0,094	0,65	1,53	0,077	0,084	0,080	0,91	1,09	0,073	0,108	0,091	0,68	1,48
C ₁₀	0,022	0,028	0,025	0,78	1,27	0,021	0,025	0,023	0,84	1,19	0,021	0,029	0,025	0,72	1,38
H ₁₁	0,036	0,027	0,032	1,33	0,75	0,037	0,025	0,031	1,48	0,67	0,038	0,032	0,035	1,18	0,84
H ₁₂	0,032	0,046	0,039	0,69	1,44	0,031	0,039	0,035	0,79	1,26	0,031	0,050	0,041	0,62	1,61
H ₁₃	0,025	0,038	0,032	0,66	1,52	0,026	0,035	0,030	0,74	1,35	0,027	0,039	0,033	0,69	1,45
H ₁₄	0,035	0,051	0,043	0,68	1,45	0,043	0,043	0,043	1,00	1,00	0,035	0,057	0,046	0,61	1,63
H ₁₅	0,039	0,033	0,036	1,18	0,85	0,041	0,028	0,034	1,46	0,68	0,039	0,032	0,036	1,22	0,82
H ₁₆	0,042	0,052	0,047	0,81	1,24	0,040	0,042	0,041	0,95	1,05	0,037	0,065	0,051	0,57	1,76

4.1.8. 5-iyodoinol molekülünün yük analizleri

Atomların elektronik yükleri, bir molekülün bağlanma potansiyelini tanımlar ve moleküler momenti, moleküler polariteyi, elektronik yapıyı ve diğer birçok özelliği etkiler. Moleküler orbitallerin araştırılması moleküler reaktivite hakkında önemli bilgiler sağladığı için kuantum kimyasal hesaplamalarda önemli bir yere sahiptir (Yurdakul, Temel ve Büyükgüngör, 2019). Atomların bağlanma kapasitesi, optimize edilmiş molekülün yük dağılımı hesaplanarak araştırıldı. Atomik polar tensör (APT), Hirshfeld ve doğal bağ yörüngesi (NBO) yükleri, DGDZVP, LanL2DZ ve 6-311++G(d, p) + DGDZVP temel setleri kullanılarak her bir atomun elektron popülasyonu belirlenerek ayrı ayrı hesaplandı. Hesaplanan yük değerleri Çizelge 4.9'da verilmiş ve Şekil 4.11'de sunulmuştur. Üç atomik yük yönteminde, üç temel set için N₁, C₃, C₅ ve C₈ atomlarında negatif yük değerleri bulunurken, C₁₀, H₁₁, H₁₂, H₁₃, H₁₄, H₁₅ ve H₁₆ atomlarında pozitif yük değerleri bulunmuştur. Üç farklı temel set hesaplamaları için yük analizinden elde edilen veriler hem birbirleri içerisinde hem Fukui fonksiyonlarından elde edilen sonuçlarla hem de moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritasından elde edilen sonuçlarla da uyum içerisinde.

Çizelge 4.9. 5-iyodoinol molekülü için NBO, Hirshfeld ve APT atomik yükleri

Atom	APT (e)	NBO (e)	Hirshfeld (e)	APT (e)	NBO (e)	Hirshfeld (e)	APT (e)	NBO (e)	Hirshfeld (e)
	DGDZVP			LanL2DZ			6-311++G(d,P) + DGDZVP		
N ₁	-0,482	-0,589	-0,060	-0,504	-0,601	-0,085	-0,469	-0,543	-0,089
C ₂	0,091	0,028	0,012	0,101	0,007	0,006	0,093	0,004	-0,005
C ₃	-0,172	-0,287	-0,091	-0,191	-0,029	-0,093	-0,169	-0,281	-0,088
C ₄	0,032	-0,078	-0,025	0,039	-0,081	-0,032	0,024	-0,082	-0,215
C ₅	-0,092	-0,210	-0,037	-0,109	-0,215	-0,041	-0,087	-0,217	-0,044
C ₆	0,266	-0,216	0,001	0,288	-0,235	-0,027	0,270	-0,215	0,028
I ₇	-0,158	0,129	-0,081	-0,179	0,147	-0,072	-0,165	0,154	-0,126
C ₈	-0,197	-0,225	-0,047	-0,187	-0,232	-0,052	-0,199	-0,234	-0,508
C ₉	0,023	-0,228	-0,048	0,000	-0,237	-0,060	0,028	-0,216	-0,058
C ₁₀	0,158	0,180	0,040	0,153	0,173	0,033	-0,161	0,151	0,038
H ₁₁	0,238	0,417	0,139	0,250	0,428	0,016	0,229	0,402	0,151
H ₁₂	0,061	0,223	0,044	0,070	0,234	0,058	0,059	0,218	0,053
H ₁₃	0,062	0,223	0,036	0,066	0,234	0,053	0,061	0,217	0,050
H ₁₄	0,025	0,211	0,040	0,035	0,223	0,051	0,024	0,210	0,049
H ₁₅	0,068	0,218	0,031	0,079	0,228	0,054	0,064	0,220	0,052
H ₁₆	0,077	0,203	0,046	0,088	0,216	0,059	0,075	0,204	0,061

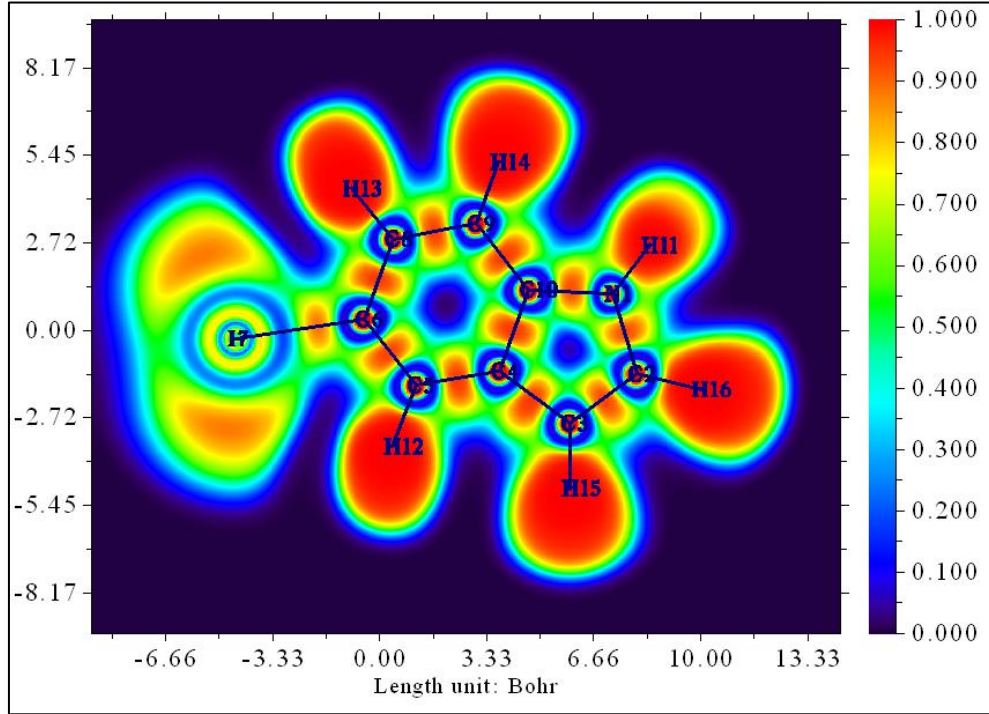


Şekil 4.11. 5-iyodoindol molekülü için yük dağılım grafiği

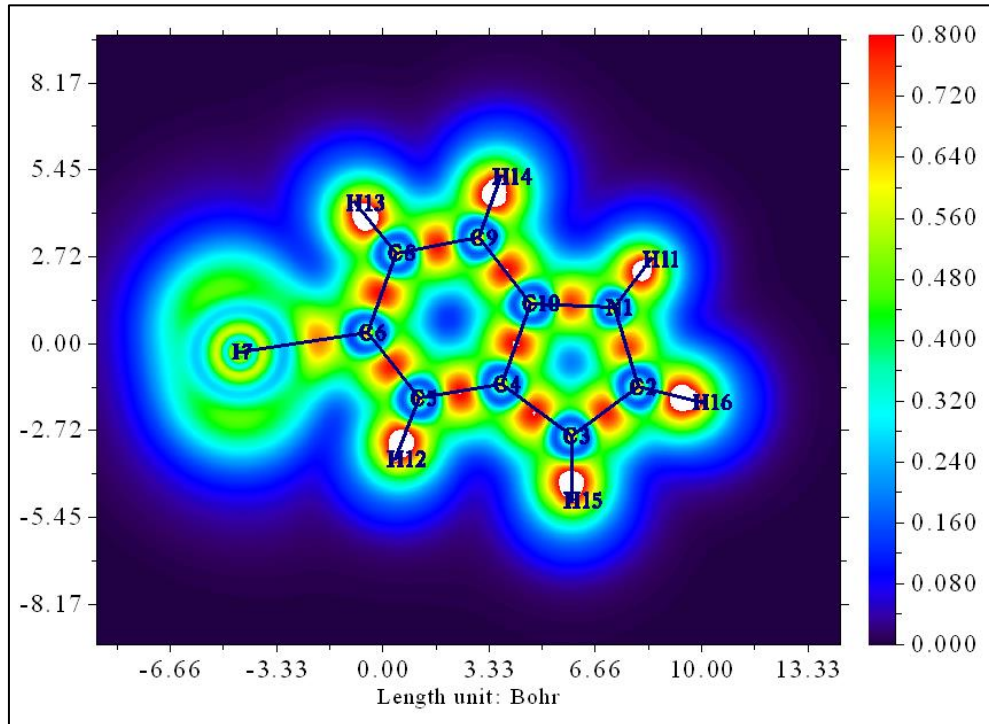
4.1.9. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi

Moleküler bağlanma, kimyasal kabuk yapısı ve 5-iyodoindol'ün yalnız çift elektronları gibi kimyasal özelliklerini tanımlamak için Mutiwn yazılım programı ile ELF ve LOL analizleri yapılmıştır (Pulay ve Baker, 2007). Başlık molekülünün elektron yoğunluğu yük dağılımına göre oluşturulan ELF ve LOL renk haritaları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de sunulmaktadır. ELF renk dolgulu gölgeli harita 0.0 ile 1.0 arasında bir ölçekte çizilir. Bu haritada delokalize elektronlar 0,5'in altında, bağlı ve bağlanmamış lokalize elektronlar ise 0,5-1.00 aralığında tanımlanır (Mary ve diğerleri, 2021). Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, H₁₁, H₁₂, H₁₃, H₁₄, H₁₅ ve H₁₆ atomları üzerindeki kırmızı renkli bölgeler ile benzen ve pirol halkasındaki atomlar arasındaki kırmızı renkli alanlar, bağlı ve bağlı olmayan lokalize elektronların varlığını göstermektedir. Ek olarak, benzen ve pirol halkalarındaki C atomlarının, pirol halkasındaki N atomunun ve iyot atomunun etrafındaki mavi bölgeler delokalize bir elektron bulutunun varlığını göstermektedir. Benzer sonuçlar, LOL haritası için de elde edilmiştir. ELF ve LOL

haritalarından elde edilen sonuçlar 5-iyodoindol molekülünün MEP, Fukui fonksiyonları ve yük analizi sonuçlarıyla uyum içerisindedir.



Şekil 4.12. 5-iyodoindol molekülünün ELF renk dolgulu haritası



Şekil 4.13. 5-iyodoindol molekülünün LOL renk dolgulu haritası

4.1.10. 5-iyodoindol molekülünün çizgisel olmayan optik özellikleri

Doğrusal Olmayan Optik (NLO) malzemeler, optik veri işleme ve depolama alanlarından organik ışık yayan diyot uygulamalarına kadar çok çeşitli optoelektronik sistem tasarımları için kullanılmaktadırlar. Yüksek dipol momentli ve polarize edilebilirliğe sahip moleküller, NLO malzemeler olma potansiyeline sahiptir (Sethi, Singh, Shukla ve Singh 2016). Bu nedenle organik bir bileşik olan bu çalışmadaki tüm organik moleküllerin lineer olmayan optik özellikleri araştırıldı. Moleküler doğrusal olmayan optik, yoğun bir ışık alanına maruz kalan yapının moleküler optik özelliklerinin değişimi ile ilgilidir. Ayrıca, maddenin optik özellikleri, yapının elektronlarının bir elektrik alana tepkimesi olarak da ifade edilebilir. Maddeye gönderilen ışığın elektrik alan vektörü maddeyi polarize eder. Bir atomun veya molekülün polaritesi, çekirdek ve elektronların denge durumlarından ne kadar kolay hareket edebildiklerinin bir ölçüsüdür ve maddenin elektriksel bir özelliğidir. İzole edilmiş bir moleküle dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında, molekülün dipol momenti yeniden şekillendirilir.

$$\mu(t) = \mu_0 + \alpha\beta E^2 + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots \quad (4.10)$$

Burada μ_0 , molekülün kalıcı dipol moment, α moleküler polarizabilite, β birinci dereceden hiperpolarizabilite, γ kuadratik hiperpolarizabilite olarak adlandırılır (Büyükmurat ve Akyüz, 2001). Hiperpolarize edilebilirlik, maddenin doğrusal olmayan optik özelliklerini etkiler. x, y, z bileşenleri kullanılarak, kalıcı dipol moment (μ), ortalama polarize edilebilirlik ($\bar{\alpha}$), polarize edilebilirliğin anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve birinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (β_0) değerleri aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanır (Yurdakul ve diğerleri, 2019).

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \quad (4.11)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{xz}^2) \right]^{1/2} \quad (4.12)$$

$$\beta_0 = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xzy} + \beta_{yyz})^2 \right] \quad (4.13)$$

5-iyodoindol molekülünün 3 farklı temel set kullanılarak hesaplanan doğrusal olmayan optik özelliklerine ait veriler Çizelge 4.10'da sunulmuştur. Üre, doğrusal olmayan optik özellikleri belirlemek için kullanılan örnek bir moleküldür ve genellikle diğer moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerini karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Gaussian 09 paket programı kullanılarak yapılan hesaplamalardan birinci hiperpolarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirliğin anizotropisi değerleri atomik birimde (a.u.) elde edilir. Daha sonra bu değerler ($\Delta\alpha$ için (10^{-24} esu) ve β_0 için (10^{-30}) dönüştürme faktörleri ile elektrostatik birime (esu) dönüştürüldü. Teorik olarak, 5-iyodoindol molekülünün ilk hiperpolarize edilebilirliği, DGDZVP ve LANL2DZ temel setleri için üreninkinden (ürenin $0,3728 \times 10^{-30}$ esu'dur) 2 kat daha fazla iken, 6-311++G(d,p) ile DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalarda bu değer, üreninkinden 4 kat daha fazladır (Büyükmurat ve Akyüz, 2001). Bu sonuçlar, molekülün çok önemli doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olmadığını göstermektedir (Çelik ve diğerleri, 2020).

Çizelge 4.10. 5-iyodoindol molekülü için elektrik dipol momentü μ (Debye), Polarizabilite α ($10^{-24} esu$) ve hiperpolarizabilite β_0 ($10^{-30} esu$) değerleri

Dipole moment				Polarizabilite				İlk hiperpolarizabilite							
	*	**	***		*	**	***		*	**	***		*	**	***
μ_x	4,26	4	4,31	α_{xx}	29,23	27,34	29,97	β_{xxx}	-0,74	-0,08	0,56	β_x	-0,69	0,56	0,85
μ_y	1,21	1,24	1,17	α_{yx}	-0,74	-0,51	-0,89	β_{xxy}	0,35	0,43	0,3	β_y	0,263	0,416	-0,05
μ_z	0,017	0,0274	0,001	α_{yy}	16,93	14,88	18,57	β_{yxy}	0,08	0,32	-0,15	β_z	0,0111	0,0023	0,8501
μ	4,43	4,19	4,31	α_{zx}	0,0034	0,00085	0,00007	β_{yyy}	-0,011	0,007	-0,13	β_0	0,74	0,69	1,20
				α_{zy}	0,0016	0,00037	-0,00004	β_{xxz}	0,0078	0,0015	0,0004	$\bar{\beta}$	0,00667	0,0014	0,5101
				α_{zz}	8,47	5,58	11,32	β_{vxx}	0,00086	0,000056	-0,000001				
				$\bar{\alpha}$	18,21	15,93	19,95	β_{vvz}	0,003	0,00072	-0,0003				
	“			$\Delta\alpha$	18,12	18,93	16,35	β_{xxz}	-0,027	0,320	0,44				
								β_{zyz}	-0,076	-0,021	-0,22				
								β_{zzz}	0,00032	0,00010	0,85				

μ : elektrik dipol momentü; $\bar{\alpha}$: ortalama polarize edilebilirlik; $\Delta\alpha$: polarize edilebilirliğin anizotropisi; β_0 : ilk hiperpolarize edilebilirlik; esu: elektrostatik birim.

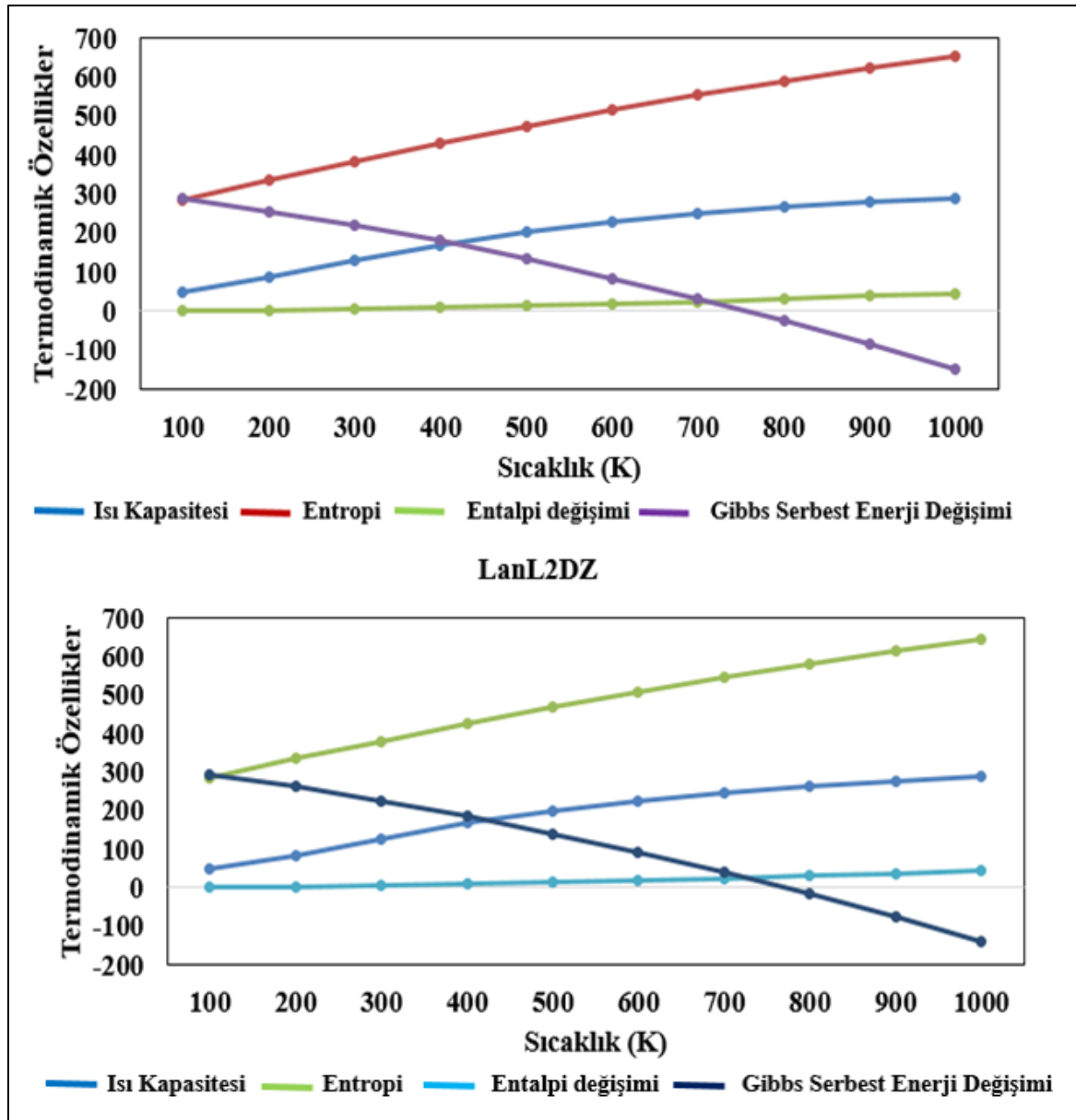
* DGDZVP temel seti için veriler

** LanL2DZ temel seti için veriler

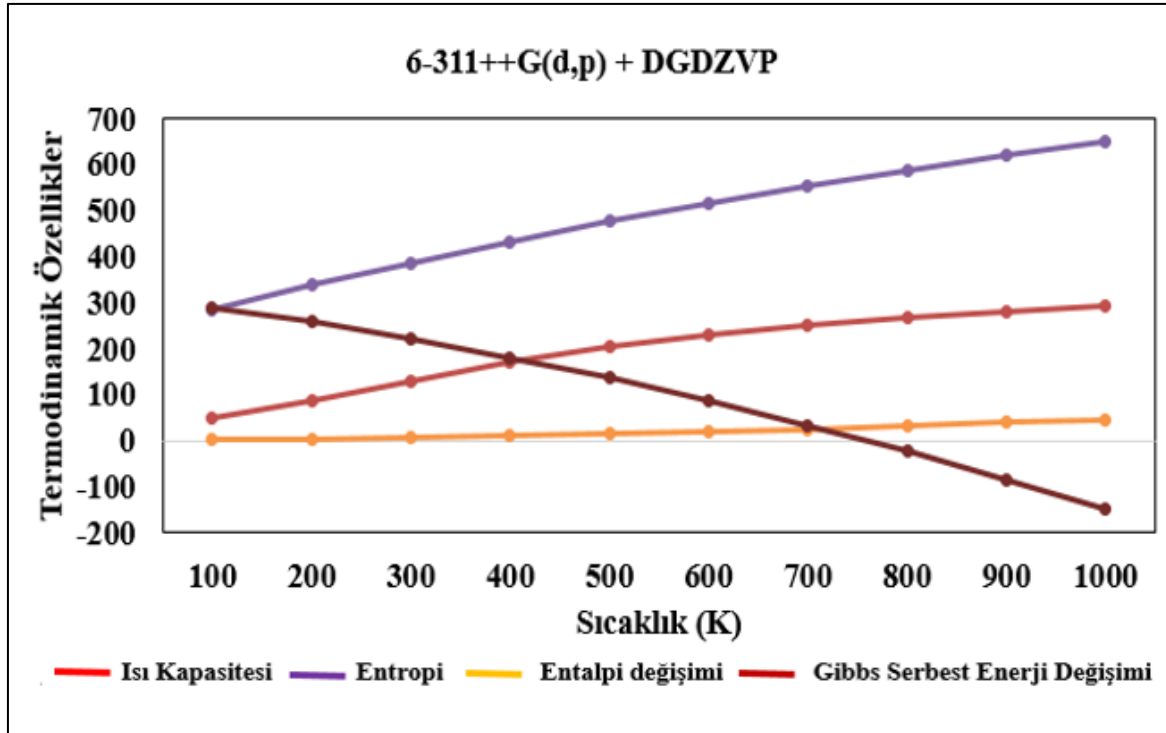
*** 6-311++G(d,p) + DGDZVP temel seti için veriler

4.1.11. 5-iyodoindol molekülünün termodinamik özellikleri

5-iyodoindol molekülünün termodinamik özelliklerini belirlemek amacıyla, ısı kapasitesi (C_p), entropi (S), entalpi değişimi (ΔH) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) gibi standart termodinamik fonksiyonlar 100 ile 1000 K (Kelvin) arasında, sabit basınçta ve gaz fazında üç farklı temel set için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Temodinamik fonksiyonlara ait veriler Çizelge 4.11’de verilmiş ve Şekil 4.14’de görselleştirilmiştir. Molekülün karakteristik özelliği olan sıfır nokta titreşim enerjisi (ϵ) tüm sıcaklıklarda sabit olup DGDZVP ve LanL2DZ temel seti ile 6-311++G(d,p) ve DGDZVP temel setlerinin bir arada kullanıldığı hesaplamalar için sırasıyla $311,80 \text{ kJmol}^{-1}$, $316,22 \text{ kJmol}^{-1}$, $312,27 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. G hariç S , ΔH ve C_p parametreleri, üç temel set için sıcaklığa bağlı olarak bir artış göstermiştir. S ve ΔH ’da meydana gelen artış yönündeki değişim, molekülün termodinamik sistemini sıcaklık artışına bağlı olarak değiştirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. 5-iyodoindol molekülünün sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim



Şekil 4.14. (devam) 5-iyodoindol molekülünün sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim

Çizelge 4.11. 5-iyodoindol molekülü için hesaplanan termodinamik parametreler

$T(K)$	$C_{p,m}^0$ ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$)			S_m^0 ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$)			ΔH_m^0 ($kJ \text{ mol}^{-1}$)			ΔG ($kJ \text{ mol}^{-1}$)			ε_{ZPE} ($kJ \text{ mol}^{-1}$)		
	*	**	***	*	**	***	*	**	***	*	**	***	*	**	***
100	50,16	48,47	49,77	284,70	284,26	284,75	1,01	1,00	0,81	287,58	292,00	288,05	311,80	316,22	312,27
200	88,97	85,14	88,08	336,87	334,42	336,44	2,86	2,78	2,84	256,45	261,00	256,94	311,80	316,22	312,27
300	131,34	127,31	130,42	384,30	380,24	383,51	5,69	5,51	5,65	220,39	225,28	220,94	311,80	316,22	312,27
400	170,56	167,01	169,37	430,01	424,83	428,95	9,51	9,24	9,44	179,69	185,04	180,34	311,80	316,22	312,27
500	202,98	200,02	202,38	473,54	467,64	475,33	14,18	13,83	14,11	134,52	140,43	135,28	311,80	316,22	312,27
600	228,67	226,25	228,24	514,43	508,03	513,13	19,54	19,15	19,46	85,14	91,66	86,01	311,80	316,22	312,27
700	249,06	247,04	248,74	552,55	545,81	551,19	25,32	24,99	25,36	31,80	38,98	32,82	311,80	316,22	312,27
800	265,53	263,78	265,27	588,03	581,05	586,64	31,81	31,30	31,70	-25,21	-17,34	-24,06	311,80	316,22	312,27
900	279,00	277,53	278,83	621,08	613,91	619,68	38,52	37,96	38,41	-85,64	-77,06	-84,35	311,80	316,22	312,27
1000	290,28	288,98	290,15	651,96	644,64	650,53	45,48	44,93	45,41	-149,27	-139,97	-147,83	311,80	316,22	312,27

J: Joule; K: Kelvin; $C_{p,m}^0$: ısı kapasitesi; S_m^0 : Entropi; ΔH_m^0 : Entalpi değişimi ΔG : Gibbs serbest enerji

değişimi; ε_{ZPE} : Sıfır nokta enerjisi; p: Basınç; m: Molar

* DGDZVP temel seti için veriler

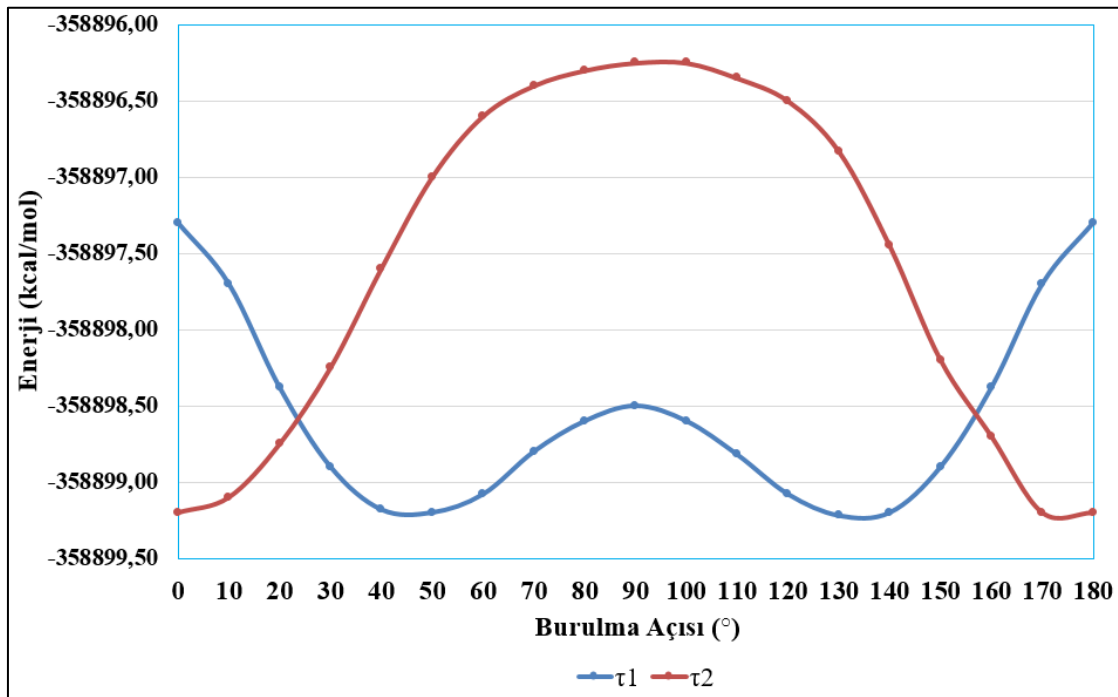
** Lanl2DZ temel seti için veriler

*** 6-311++G(d,p) + DGDZVP temel seti için veriler

4.2. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol Molekülü İçin Analiz Sonuçları ve Tartışma

4.2.1. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün burulma açısı analizi

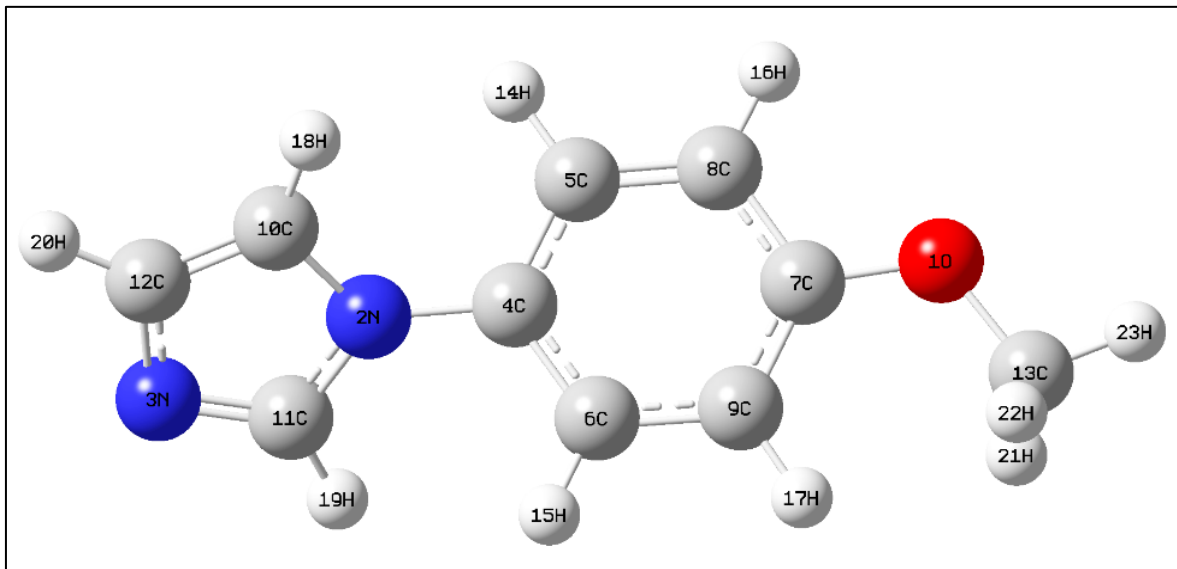
1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülü imidazol, fenil ve metoksi gruplarından oluşmuştur. Başlık molekülünün en kararlı yapısını oluşturmak için optimize etmeden önce en kararlı konformer yapısı belirlenmiştir. Bu nedenle, imidazol ile fenil halkası arasındaki N-C bağı ve metoksi grubu ile fenil halkası arasındaki C-O bağı için burulma açılarına karşılık gelen enerji değerleri en kararlı yapıyı oluşturmak için hesaplanmıştır. İlk olarak, imidazol ve fenil halkası arasındaki burulma açısı (τ_1) 180°'de sabitlendi ve 10°'lik adımlarla 0°'den 180°'ye kadar değiştirildi. İkinci aşamada ise, fenil halkası ve metoksi grubu için burulma açısı (τ_2) 180°'de sabitlendi ve 10°'lik adımlarla 0° ile 180° arasında değiştirildi. τ_1 ve τ_2 burulma açılarına karşılık gelen minimum enerji değerleri, Şekil 4.15'de gösterildiği gibi 130° ve 180°'de sırasıyla $-358.08992 \times 10^3 \text{ kcalmol}^{-1}$ olarak elde edildi. Yapılan bu işlem sonucunda en düşük enerjiye sahip konformer yapı elde edildi ve diğer tüm hesaplamalar konformer yapı optimize edildikten sonra yapılmıştır (Ravindranath ve Reddy, 2020).



Şekil 4.15. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün burulma açılarına karşılık enerji değerleri

4.2.2. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün geometrik optimizasyonu

Başlık molekülü, 6-311++g(d,p) temel seti kullanılarak DFT/B3LYP teori seviyesinde optimize edildi. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün atom numaralandırması ile optimize edilmiş moleküler yapısı Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Ayrıca optimize edilmiş molekülün geometrik değerleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) Çizelge 4.12'de listelenmiştir ve 2-kloro-1-(4-metoksifenil)-4,5-dimetil-1H-imidazolün bağ uzunlukları ve bağ açıları ile karşılaştırılmıştır (Thomas ve diğerleri, 2018).



Şekil 4.16. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün molekülünün optimize edilmiş görünümü ve numaralandırılması

1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için, fenil halkasındaki C₄-C₅, C₄-C₆, C₅-C₈, C₆-C₉, C₇-C₈ ve C₇-C₉ bağlarının bağ uzunlukları sırasıyla 1,399, 1,392, 1,385, 1,396 Å, 1,401 ve 1,397 Å olarak hesaplanmıştır. C₅-H₁₄, C₆-H₁₅ ve C₈-H₁₆'nin bağ uzunlukları 1.083 Å olarak bulunurken, C₉-H₁₇'nin bağ uzunluğu 1,081 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca, imidazol halkası, bağ uzunluğu 1.369 Å (C₁₀-C₁₂) olan tek bir C-C bağına sahiptir. Yapıdaki C-N bağları N₂-C₄, N₂-C₁₀, N₂-C₁₁, N₃-C₁₁ ve N₃-C₁₂'dir. C-N bağlarının bağ uzunlukları sırasıyla 1,424, 1,385, 1,374, 1,312 ve 1,376 Å'dır. İmidazol halkasındaki C atomları, H atomları ile C₁₀-H₁₈, C₁₁-H₁₉ ve C₁₂-H₂₀ bağlarını yapar. C₁₀-H₁₈ bağ uzunluğu 1,077 Å bulunurken, hem C₁₁-H₁₉ hem de C₁₂-H₂₀'nin bağ uzunlukları 1.079 Å bulunmuştur. Fenil halkasını metoksi grubuna bağlayan O₁-C₇ bağının bağ uzunluğu da 1,362 Å'dır. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün bağ uzunlukları ve bağ açıları, 2-kloro-1-(4-metoksifenil)-4,5-dimetil-1H-

imidazol'ün (CLMPDI) değerleri ile karşılaştırıldığında; bağ uzunlukları ve açıları birbirlerine çok yakındır (Thomas ve diğerleri, 2018). Bağ uzunlukları ve açıları arasındaki küçük farkın nedeni, CLMPDI molekülünde C₁₁ atomuna klor (Cl) atomu, C₁₀ ve C₁₂ atomlarına CH₃ (metil) grubunun bağlı olmasıdır. Bağ uzunlukları ve açılarının karşılaştırılması için kök ortalama kare sapma (RMSD) değerleri hesaplandı. Bağ uzunlukları için bu değer 0.0136 olarak elde edilirken bağ açıları için 0,527 olarak bulundu.

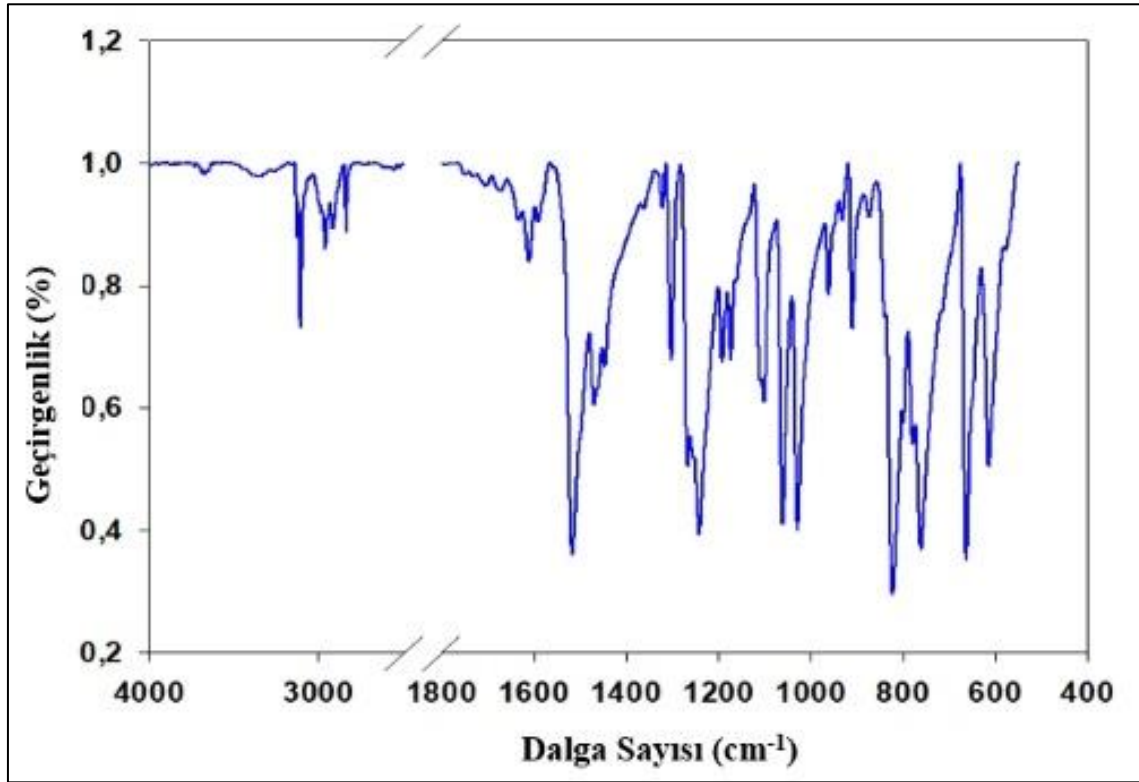
Çizelge 4.12. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün geometrik parametreleri

Parametre	Bağ uzunlukları (Å)		Parametre	Bağ açıları (°)	
	6-311++G(d,p)	CLMPDI ^a		6-311++G(d,p)	CLMPDI ^a
O ₁ -C ₇	1,362	1,389	C ₇ -O ₁ -C ₁₃	118,67	-
O ₁ -C ₁₃	1,422	1,455	C ₄ -N ₂ -C ₁₀	127,00	126,4
N ₂ -C ₄	1,424	1,436	C ₄ -N ₂ -C ₁₁	126,84	127,9
N ₂ -C ₁₀	1,385	-	C ₁₀ -N ₂ -C ₁₁	106,15	-
N ₂ -C ₁₁	1,374	-	C ₁₁ -N ₂ -C ₁₂	105,39	-
N ₃ -C ₁₁	1,312	-	C ₂ -C ₄ -C ₅	120,28	-
N ₃ -C ₁₂	1,376	1,408	C ₂ -C ₄ -C ₆	120,32	-
C ₄ -C ₅	1,399	1,401	C ₅ -C ₄ -C ₆	119,39	119,9
C ₄ -C ₆	1,392	1,394	C ₄ -C ₅ -C ₈	120,28	120,1
C ₅ -C ₈	1,385	1,389	C ₄ -C ₅ -H ₁₄	119,69	119,5
C ₅ -H ₁₄	1,083	1,081	C ₈ -C ₅ -H ₁₄	120,02	120,4
C ₆ -C ₉	1,396	1,398	C ₄ -C ₆ -C ₉	120,62	120,4
C ₆ -H ₁₅	1,083	1,081	C ₄ -C ₆ -H ₁₅	119,73	119,5
C ₇ -C ₈	1,401	1,402	C ₉ -C ₆ -H ₁₅	119,64	-
C ₇ -C ₉	1,397	1,399	O ₁ -C ₇ -C ₈	115,81	115,4
C ₈ -H ₁₆	1,083	1,080	O ₁ -C ₇ -C ₉	124,68	124,2
C ₉ -H ₁₇	1,081	1,079	C ₈ -C ₇ -C ₉	119,49	120,3
C ₁₀ -C ₁₂	1,369	1,378	C ₅ -C ₈ -C ₇	120,37	119,8
C ₁₀ -H ₁₈	1,077	-	C ₅ -C ₈ -H ₁₆	120,98	121,5
C ₁₁ -H ₁₉	1,079	-	C ₇ -C ₈ -H ₁₆	118,65	118,7
C ₁₂ -H ₂₀	1,079	-	C ₆ -C ₉ -C ₇	119,83	119,4
C ₁₃ -H ₂₁	1,095	1,092	C ₆ -C ₉ -H ₁₇	118,99	119,4
C ₁₃ -H ₂₂	1,095	1,092	C ₇ -C ₉ -H ₁₇	121,18	121,2
C ₁₃ -H ₂₃	1,089	-	N ₂ -C ₁₀ -C ₁₂	105,71	-
RMSD	0,0136		N ₂ -C ₁₀ -H ₁₈	121,72	-
			C ₁₂ -C ₁₀ -H ₁₈	132,53	-
			N ₂ -C ₁₁ -N ₃	112,17	113,1
			N ₂ -C ₁₁ -H ₁₉	121,69	-
			N ₃ -C ₁₁ -H ₁₉	126,11	-
			N ₃ -C ₁₂ -C ₁₀	110,57	-
			N ₃ -C ₁₂ -H ₂₀	121,53	-
			C ₁₀ -C ₁₂ -H ₂₀	127,89	-
			O ₁ -C ₁₃ -H ₂₁	111,37	-
			O ₁ -C ₁₃ -H ₂₂	111,37	111,1
			O ₁ -C ₁₃ -H ₂₃	105,80	105,0
			H ₂₁ -C ₁₃ -H ₂₂	109,56	110,1
			H ₂₁ -C ₁₃ -H ₂₃	109,32	109,8
			H ₂₂ -C ₁₃ -H ₂₃	109,32	109,8
			RMSD	0,527	

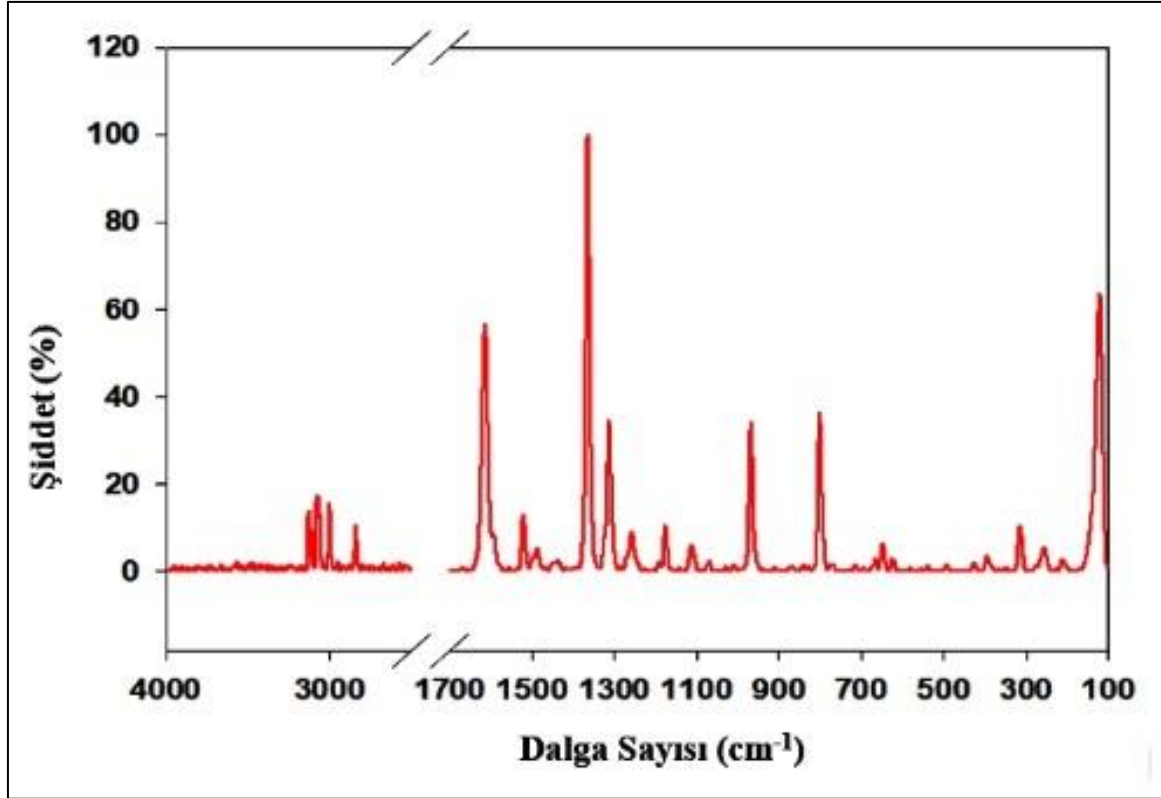
Å: Angstrom, °: derece, RMSD: Kök-ortalama-kare-sapması, CLMPDI: 2-kloro-1-(4-metoksifenil)-4,5-dimetil-1H-imidazol (Thomas ve diğerleri, 2018)

4.2.3. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün titreşimsel analizi

1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün, deneysel FT-IR, FT-Ra dalga sayıları ile teorik olarak hesaplanan ve ölçeklendirilen dalga sayıları Çizelge 4.13'de verilmiştir. Toplam enerji dağılımı (TED) değerleri hesaplanmış ve temel titreşim modları atanmıştır. Ayrıca, deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de görselleştirilmiştir. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün teorik değerleri için 1800 cm^{-1} altındaki ve üzerindeki dalga sayıları için sırasıyla 0,983 ve 0,955 ölçeklendirme faktörü kullanılmıştır (Govindarajan, Ganasan, Periandy, Karabacak ve Mohan, 2010; Çelik ve diğerleri, 2020).



Şekil 4.17. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 4.18. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün deneysel FT-Raman spektrumu

FT-IR ve FT-Ra spektrumlarında başlık molekülünün fenil ve imidazol halkaları için C-H gerilme titreşimleri 3127 cm^{-1} (IR)/ 3128 cm^{-1} (Ra), 3106 cm^{-1} (IR)/ 3107 cm^{-1} (Ra), 3060 cm^{-1} (Ra), 3041 cm^{-1} (Ra), and 2960 cm^{-1} (IR)'de gözlemlendi. Teorik hesaplamalarda ise C-H gerilme titreşimleri 3125 cm^{-1} , 3099 cm^{-1} , 3092 cm^{-1} , 3063 cm^{-1} , 3055 cm^{-1} , 3042 cm^{-1} ve 3040 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Daha önceki bir çalışmada, 4-(4-Floro-fenil)-1H-imidazolün FT-IR ve FT-Ra spektrum analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, florofenil C-H gerilme titreşimleri FT-IR'da sırasıyla 3056 cm^{-1} ve 3004 cm^{-1} 'de, FT-Ra'da ise 3070 cm^{-1} ve 3005 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Erdoğan ve diğerleri, 2013). Diğer çalışmada ise 4-fenilimidazolün imidazol halkasındaki C-H gerilme titreşimleri 3163 cm^{-1} ve 3135 cm^{-1} olarak bulunmuştur (Güllüoğlu, Erdoğan, Karpagam, Sundaraganesan ve Yurdakul, 2011).

Metil ve metilen grupları için C-H gerilme titreşimleri 2800 cm^{-1} ile 3000 cm^{-1} arasında tanımlanır (Sarıkaya ve Dereli, 2013). Simetrik gerilme titreşimleri, deneysel spektrumlarda 2837 cm^{-1} (IR)/ 2838 cm^{-1} (Ra) ve teorik hesaplamada 2871 cm^{-1} 'de bulundu. Başka bir çalışmada 7-metoksi-4-metilkumarin için metil grubunun C-H gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 2902 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} olarak belirlenmiştir (Sarıkaya ve Dereli, 2013). 1-

(4-metoksifenil)-1H-imidazolün metil grubunun antisimetrik C-H gerilme titreşimleri ise teorik olarak 2996 cm^{-1} ve 2928 cm^{-1} 'de belirlendi. Bu titreşim FT-IR spektrumunda 2960 cm^{-1} 'de (IR) gözlemlendi. 7-metoksi-4-metilkumarin için CH_3 asimetrik gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 3001 cm^{-1} , 2954 cm^{-1} ve 2951 cm^{-1} 'de gözlenirken, bu bandlar FT-Ra spektrumunda 3000 cm^{-1} ve 2951 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Sarıkaya ve Dereli, 2013).

7-metoksi-4-metilkumarin için asimetrik eğilme titreşimi 1456 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} 'de FT-IR spektrumunda gözlenirken, simetrik eğilme titreşimi ise 1422 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} ve 1376 cm^{-1} 'de FT-IR ve FT-Ra spektrumlarında gözlenmiştir (Sarıkaya ve Dereli, 2013). Metil grubunda meydana gelen düzlem içi sallanma titreşimi teorik hesaplamalardan 1147 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Metil grubu için düzlem dışı sallanma titreşimi ise 1181 cm^{-1} 'de hesaplandı ve deneysel spektrumlarda 1190 cm^{-1} (IR)/ 1189 cm^{-1} (Ra)'da gözlemlendi. 7-metoksi-4-metilkumarin için CH_3 'ün düzlem içi ve düzlem dışı sallanma titreşimleri, FT-IR spektrumunda 1153 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} ve 1134 cm^{-1} , 979 cm^{-1} 'de gözlemlendi. (Sarıkaya ve Dereli, 2013).

Fenil ve imidazol halkalarının düzlem içi CCH bükme modları teorik hesaplamalarda 1310 cm^{-1} , 1254 cm^{-1} , 1241 cm^{-1} , 1171 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} ve 1008 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu modlar ayrıca 1257 cm^{-1} (Ra), 1241 cm^{-1} (IR), 1109 cm^{-1} (IR)/ 1110 cm^{-1} (Ra), and 1059 cm^{-1} (IR)'de başlık molekülü için gözlenmiştir. 4-fenilimidazolün düzlem içi CCH bükme modları ise FT-IR spektrumunda 1309 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} de ve FT-Ra spektrumunda 1310 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Güllüoğlu ve diğerleri, 2011).

Deneysel FT-IR ve FT-Ra spektrumlarında, 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol için düzlem dışı bükülme modları 822 cm^{-1} (IR)/ 839 cm^{-1} (Ra) ve 759 cm^{-1} 'de (IR) gözlemlendi. Ayrıca bu modlar teorik olarak 835 cm^{-1} ve 723 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. 4-fenilimidazol için, düzlem dışı C-H eğilme titreşimi FT-IR spektrumunda 895 cm^{-1} olarak ölçülmüş ve teorik hesaplamalarda bu titreşim değerleri 822 cm^{-1} ve 799 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır (Güllüoğlu ve diğerleri, 2011).

Aromatik molekül halkalarındaki C-C ve C=C gerilme titreşimleri $1650\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir (Çelik ve diğerleri, 2020). Başlık molekülünün imidazol halkasındaki C=C gerilme titreşimi 1508 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Fenil halkasındaki bu titreşimler ise

1626 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} ve 1325 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Deneysel spektrumlarda C-C ve C=C gerilme titreşimleri 1609 cm^{-1} (IR)/1612 cm^{-1} (Ra), 1590 cm^{-1} (IR)/1592 cm^{-1} (Ra), 1363 cm^{-1} (Ra) ve 1301 cm^{-1} (IR)'dir. 4-(4-Floro-fenil)-1H-imidazolün florofenil halkasında C-C gerilme bandları FT-IR'da 1608 cm^{-1} ve 1563 cm^{-1} 'de gözlenirken, imidazol halkasında da C-C gerilme titreşimleri FT-Ra'da 1513 cm^{-1} , 1293 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Erdoğan ve diğerleri, 2013).

C-N gerilme titreşimleri genellikle 1342-1266 cm^{-1} aralığında gözlenir (Srivastava, Gupta, Sethi ve Pratap, 2016). Başlık molekülünün bu titreşimleri 1374 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} , 1262 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} ve 1053 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deneysel spektrumlara göre de, C-N gerilme titreşimleri 1363 cm^{-1} (Ra), 1321 cm^{-1} (IR)/ 1312 cm^{-1} (Ra), 1301 cm^{-1} (IR) ve 1059 cm^{-1} (IR) olarak belirtilmiştir. 4-fenilimidazol için C-N gerilme titreşimi 1395 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Güllüoğlu ve diğerleri, 2011). 4-(4-Floro-fenil)-1H-imidazol için ise bu titreşimler FT-IR' spektrumunda 1459 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} ve 1113 cm^{-1} 'de gözlenirken ve FT-Ra spektrumunda da 1464 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} ve 1111 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Erdoğan ve diğerleri, 2013).

Son olarak, 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün C-O gerilme titreşim modu 1039 cm^{-1} 'de hesaplandı ve FT-IR spektrumunda güçlü bir band olarak 1027 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Literatürde 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane ait C-O gerilme titreşimleri 1095 ve 1085 cm^{-1} 'de hesaplanırken bu değerle FT-IR spektrumunda karşılık gelen değerlerde 1100 ve 1085 cm^{-1} olarak bildirilmiştir (Šapić, Bistričić, Volovšek, Dananić ve Furić, 2009).

Çizelge 4.13. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi

Teorik					Deneysel		
Mod	Fre	Fre ^a	I _{IR} ^b	I _{RA} ^b	IR	Raman	TED ^c
1	53	52	0,69	100,00	-	-	$54\Gamma_{CNCC} + 14\Gamma_{COCC} + 11\Gamma_{COCH}$
2	61	60	0,13	48,83	-	-	$54\Gamma_{CNCC} + 18\Gamma_{CNCH}$
3	96	94	0,63	12,62	-	-	$30\Gamma_{CNCC} + 18\Gamma_{CNCH} + 18\Gamma_{COCC} + 13\Gamma_{COCH}$
4	110	108	1,54	4,31	-	120s	$16\Gamma_{CNCC} + 30\Gamma_{COCC} + 21\Gamma_{COCH}$
5	196	193	0,17	2,03	-	-	$12\Gamma_{CCCC} + 12\Gamma_{CNCC} + 11\Gamma_{CCCH} + 18\Gamma_{COCC} + 19\Gamma_{COCH}$
6	235	231	0,69	4,23	-	-	$10\Gamma_{CNCC} + 10\Gamma_{CNCH} + 33\Gamma_{COCH}$
7	253	248	0,19	1,50	-	-	$10\Gamma_{CCCC} + 11\Gamma_{COCC} + 44\Gamma_{COCH}$
8	308	303	0,20	5,10	-	-	$12\delta_{CNC} + 13\Gamma_{CNCC} + 10\Gamma_{CNCH}$
9	394	387	0,38	1,80	-	-	$22\Gamma_{CNCC} + 15\Gamma_{CNCH} + 12\Gamma_{COCC} + 14\Gamma_{COCH}$
10	428	420	0,19	0,66	-	-	$16\Gamma_{CCCC} + 18\Gamma_{CCCH} + 12\Gamma_{CNCC} + 12\Gamma_{COCC}$
11	433	425	0,19	0,18	-	423vw	$26\Gamma_{CCCC} + 19\Gamma_{CCCH} + 13\Gamma_{CNCC} + 11\Gamma_{COCC}$
12	497	488	0,19	0,72	-	-	$13\delta_{COC} + 11\Gamma_{CCCH}$
13	546	537	6,72	0,05	-	-	$16\Gamma_{CCCC} + 34\Gamma_{CCCH} + 17\Gamma_{CNCC} + 10\Gamma_{COCC}$
14	621	610	7,81	0,33	612s	-	$14\delta_{CCC} + 13\delta_{CCH} + 14\Gamma_{CNCC} + 12\Gamma_{CNCH}$
15	630	619	1,76	0,41	-	622vw	$30\Gamma_{CNCC} + 21\Gamma_{CNCH} + 14\Gamma_{CNCN}$
16	658	647	1,35	1,97	-	647vw	$10\delta_{CCC} + 10\delta_{CCH} + 22\Gamma_{CNCC} + 20\Gamma_{CNCH} + 13\Gamma_{CNCN}$
17	674	662	5,81	0,40	662s	664vw	$28\Gamma_{CNCC} + 28\Gamma_{CNCH} + 21\Gamma_{CNCN}$
18	733	721	0,32	0,45	-	-	$29\Gamma_{CCCC} + 27\Gamma_{CCCH} + 11\Gamma_{CNCC}$
19	735	723	10,45	0,82	759s	-	$65\Gamma_{CNCH} + 11\Gamma_{HCCH}$
20	813	798	1,08	7,82	-	799w	$10\delta_{CNC} + 15\Gamma_{CCCH} + 22\Gamma_{CNCH}$
21	815	801	9,72	0,12	-	-	$29\Gamma_{CCCH} + 35\Gamma_{CNCH}$
22	818	804	3,19	0,16	-	-	$30\Gamma_{CCCH} + 39\Gamma_{CNCH}$
23	850	835	15,71	0,05	822vs	839vw	$32\Gamma_{CCCH} + 15\Gamma_{CNCH} + 17\Gamma_{COCH}$
24	867	852	1,43	0,30	873w	-	$9\Gamma_{CNCC} + 51\Gamma_{CNCH} + 22\Gamma_{HCCH}$
25	916	900	3,03	0,33	909w	-	$12\nu_{CN} + 11\delta_{CCH} + 20\delta_{CNC} + 16\delta_{CNH}$
26	946	930	0,13	0,04	931w	-	$25\Gamma_{CCCH} + 13\Gamma_{CNCH}$
27	971	954	0,02	0,05	-	-	$38\Gamma_{CCCH} + 11\Gamma_{CNCH} + 10\Gamma_{COCH} + 21\Gamma_{HCCH}$
28	981	964	4,39	5,82	961w	966w	$13\nu_{CC} + 14\delta_{CCC} + 17\delta_{CCH} + 22\delta_{CNC}$
29	1026	1008	0,19	0,30	-	-	$13\nu_{CC} + 26\delta_{CCC} + 31\delta_{CCH}$
30	1057	1039	13,34	0,41	1027s	-	$19\nu_{CO} + 10\delta_{CCC} + 12\delta_{CCH}$
31	1072	1053	33,52	0,58	1059s	-	$19\nu_{CN} + 20\delta_{CCH} + 12\delta_{CNC} + 23\delta_{CNH}$
32	1118	1099	2,23	0,69	-	-	$12\nu_{CC} + 30\delta_{CCH} + 22\delta_{CNH}$
33	1131	1112	3,18	0,09	1109m	1110vw	$12\nu_{CC} + 49\delta_{CCH}$

Çizelge 4.13. (devam) 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi

34	1145	1125	3,85	1,14	-	-	$27\nu_{CN} + 17\delta_{CCH} + 17\delta_{CNH}$
35	1167	1147	0,23	0,40	-	-	$40\delta_{COH} + 12\delta_{HCH} + 13\Gamma_{COCC} + 27\Gamma_{COCH}$
36	1192	1171	7,20	2,11	-	-	$12\nu_{CC} + 52\delta_{CCH}$
37	1202	1181	3,48	0,87	1190w	1189vw	$14\delta_{CCH} + 30\delta_{COH} + 10\delta_{HCH} + 17\Gamma_{COCH}$
38	1262	1241	34,68	0,45	1241s	-	$17\delta_{CCH} + 26\delta_{CNH}$
39	1276	1254	48,74	0,69	-	1257vw	$19\delta_{CCH} + 18\delta_{CNH}$
40	1284	1262	29,91	0,55	-	-	$16\nu_{CN} + 44\delta_{CCH}$
41	1325	1303	13,87	7,37	1301m	-	$11\nu_{CC} + 15\nu_{CN} + 37\delta_{CCH} + 13\delta_{CNH}$
42	1333	1310	0,15	4,70	1321w	1312w	$11\nu_{CN} + 44\delta_{CCH}$
43	1348	1325	8,03	0,41	-	-	$23\nu_{CC} + 19\delta_{CCH} + 12\delta_{CNC}$
44	1399	1374	1,14	14,48	-	1363vs	$13\nu_{CC} + 27\nu_{CN} + 28\delta_{CCH}$
45	1454	1429	0,43	0,74	-	-	$19\nu_{CN} + 37\delta_{CCH}$
46	1476	1450	2,66	0,58	-	-	$18\delta_{CCH} + 27\delta_{HCH} + 30\delta_{COH}$
47	1493	1467	3,21	1,44	-	-	$27\delta_{HCH} + 10\delta_{COH} + 24\Gamma_{COCH}$
48	1504	1478	15,71	0,39	1460m	1450vw	$42\delta_{HCH} + 14\delta_{COH} + 23\Gamma_{COCH}$
49	1508	1482	16,70	3,07	-	1485vw	$19\nu_{CN} + 21\delta_{CCH} + 11\delta_{CNC} + 27\delta_{CNH}$
50	1534	1508	14,48	1,47	-	-	$14\nu_{CC} + 13\nu_{CN} + 18\delta_{CCH} + 24\delta_{CNC} + 27\delta_{CNH}$
51	1547	1520	100,00	3,99	1516vs	1520vw	$15\nu_{CC} + 37\delta_{CCH}$
52	1619	1591	3,59	0,84	1590w	1592vw	$27\nu_{CC} + 12\delta_{CCC} + 24\delta_{CCH}$
53	1654	1626	5,78	15,47	1609w	1612m	$128\nu_{CC} + 14\delta_{CCC} + 36\delta_{CCH}$
54	3006	2871	18,25	3,82	2837w	2838vw	$90\nu_{CH}$
55	3066	2928	11,71	1,19	-	-	$81\nu_{CH}$
56	3137	2996	6,64	2,64	2960vw	-	$81\nu_{CH}$
57	3183	3040	2,43	0,53	-	-	$78\nu_{CH}$
58	3186	3042	1,15	1,01	-	3041vw	$77\nu_{CH}$
59	3199	3055	0,69	2,49	-	-	$81\nu_{CH}$
60	3208	3063	1,43	1,89	-	3060vw	$78\nu_{CH}$
61	3238	3092	1,78	2,05	3106m	3107vw	$78\nu_{CH}$
62	3245	3099	0,19	0,80	-	-	$77\nu_{CH}$
63	3272	3125	0,30	1,45	3127w	3128vw	$73\nu_{CH}$

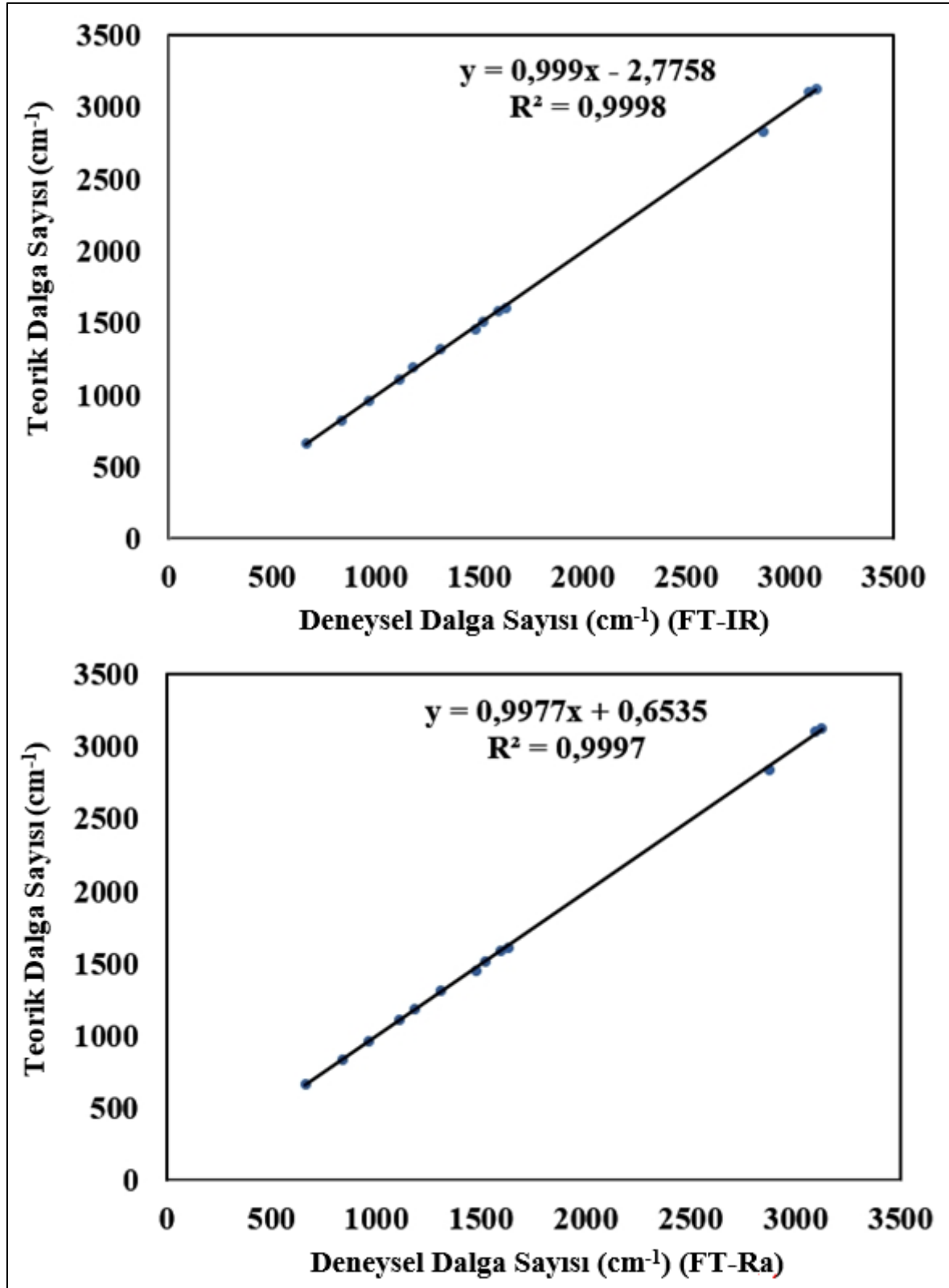
vs= çok kuvvetli, s= kuvvetli, m=orta, w=zayıf, vw=çok zayıf

v: gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma

Fre^a: Ölçeklendirilmiş dalga sayısı, I_r^b: Kırmızı-altı şiddeti, I_r^a: Raman saçılma aktivitesi

*Dalga sayısı 1800 cm⁻¹'den küçük olan frekanslar 0,997,

büyük olanlar ise 0,955 ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklendirildi (Govindarajan ve diğerleri, 2015; Çelik ve diğerleri, 2020).



Şekil 4.19. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.

1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü içinde deneysel ve teorik dalga sayıları arasında da doğrusal regresyon analizi yapıldı. Korelasyon grafikleri çizildi ve Şekil 19'da sunuldu.

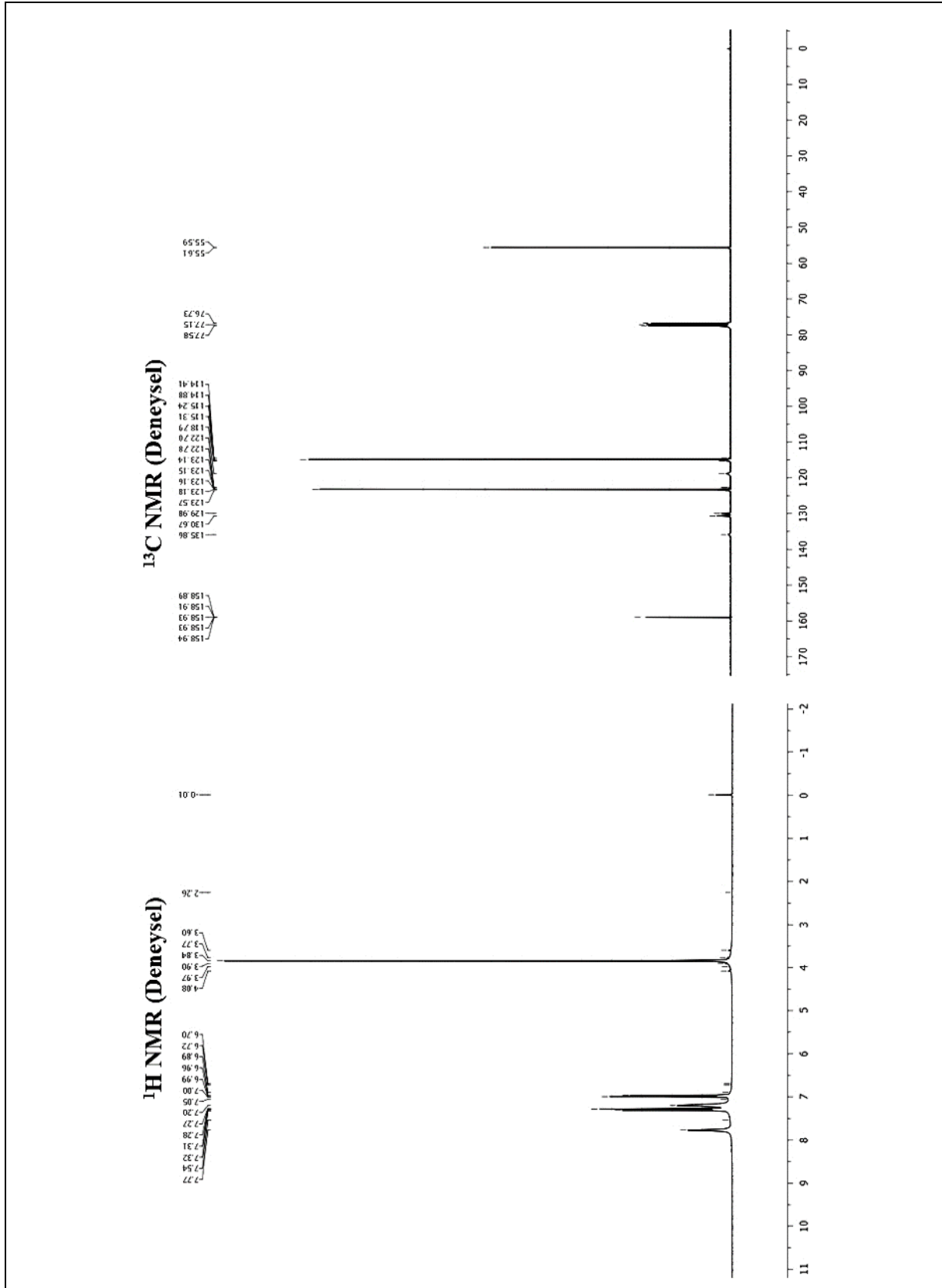
R^2 değerlerine göre, deneysel ve hesaplanan frekanslar arasında iyi bir uyum vardır. Deneysel IR ve Raman bandlarının, DFT hesaplamaları ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2.4. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün ^1H ve ^{13}C NMR analizi

Başlık molekülünün ^1H ve ^{13}C NMR analizi için teorik hesaplamalar, GIAO yönteminde DFT metodunda B3LYP fonksiyoneli ve 6-311+G(2d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. (Subashini ve Periandy, 2016). Deneysel ve teorik NMR değerleri Çizelge 4.14'te sunulurken NMR spektrumları da Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün hidrojen atomlarının kloroform içindeki deneysel kimyasal kayma değerleri: ^1H NMR (300MHz, CHCl_3) δ/ppm : (14H-15H) 7,29, (16H-17H) 7,00, (18H) 7,32, (19H) 7,78, (20H) 7,00, (21H-22H-23-H) 3,85 olarak bulunmuştur. Teorik kimyasal kayma değerleri ise: (14H) 7,74 ppm, (15H) 7,62 ppm, (16H) 7,31 ppm, (17H) 7,12 ppm, (18H) 7,36 ppm, (19H) 7,74 ppm, (20H)) 7,31 ppm, (21H-22H) 3,80 ppm ve (23H) 4,10 ppm olarak hesaplandı. Organik moleküllerdeki karbonların kimyasal kayma sinyalleri 100-160 ppm aralığında gözlenir (Subashini ve Periandy, 2016). 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün kloroform çözücü içinde kaydedilen karbon atomlarının deneysel kimyasal kaymaları, ^{13}C NMR (300MHz, CHCl_3) δ/ppm : (4C-11C-12C) 135,86 ppm, (5C) 129,98 ppm, (6C) 130,67 ppm, (7C) 158,93 ppm, (8C-10C) 123,17 ppm, (9C) 114,75 ppm, (11C) 135, 86 ppm, (13C) 55, 61 ppm olarak bulundu. Ayrıca, karbon atomları için teorik kimyasal kayma değerleri ise (4C) 137.25 ppm, (5C) 129,59 ppm, (6C) 129,21 ppm, (7C) 166,17 ppm, (8C) 122,87 ppm, (9C) 113,30 ppm, (10C) 124,65 ppm, (11C) 141,25 ppm, (12C) 135,83 ppm, (13C) 55,37 ppm olarak hesaplandı. Bu sonuçlara göre, başlık molekülü için ^1H ve ^{13}C NMR analizinde deneysel ve teorik kimyasal kayma değerlerinin iyi bir uyum içinde olduğu saptandı. Deneysel ve teorik analizler için aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri hidrojen atomları için standart aralık olan 6,50–8,50 ppm aralığında, karbon atomları standart aralık olan 100–160 ppm aralığında elde edilmiştir. Ayrıca deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri bazı küçük sapmalar dışında birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur.

Çizelge 4.14. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülüne ait ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri

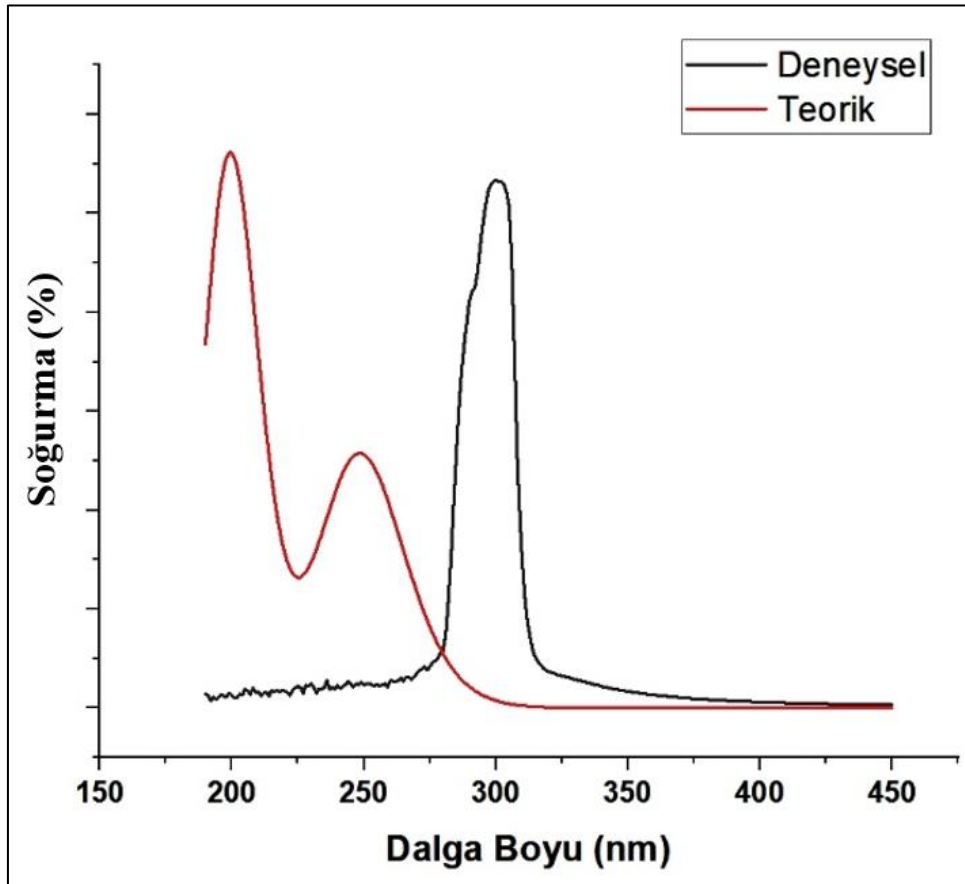
Atom	Deneysel Değer (ppm)	Teorik Değer (ppm)
H ₁₄	7,29	7,74
H ₁₅	7,29	7,62
H ₁₆	7,00	7,31
H ₁₇	7,00	7,12
H ₁₈	7,32	7,36
H ₁₉	7,78	7,74
H ₂₀	7,00	7,31
H ₂₁	3,85	3,80
H ₂₂	3,85	3,80
H ₂₃	3,85	4,10
C ₄	135,86	137,25
C ₅	129,98	129,59
C ₆	130,67	129,21
C ₇	158,93	166,17
C ₈	123,17	122,87
C ₉	114,75	113,30
C ₁₀	123,17	124,65
C ₁₁	135,86	141,25
C ₁₂	135,86	135,83
C ₁₃	55,61	55,37



Şekil 4.20. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün deneyel ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

4.2.5. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün UV-Vis spektrum analizi

1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün ultraviyole spektrum analizi teorik ve deneysel olarak yapıldı. Elektronik soğurma spektrumu DMSO çözücü kullanılarak elde edildi. Başlık molekülü için teorik soğurma değerleri ise TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları Şekil 4.22'de verilmiş olup deneysel ve hesaplanmış dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar Çizelge 4.15'te listelenmiştir. Deneysel spektrum, yaklaşık 298 nm'de yoğun ve geniş merkezli bir band göstermektedir. Teorik hesaplamalarda ise 200.52 nm ve 249.16 nm'de iki band bulundu. 200.52 nm'de bulunan band için osilatör kuvveti $f = 0.2655$ 'dir ve bu band $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+6$, $\text{HOMO} - 2 \rightarrow \text{LUMO}$ ve $\text{HOMO} - 2 \rightarrow \text{LUMO} + 1$ 'in geçişlerinden ileri gelir. Ayrıca Çizelge 4.15'ten de görülebileceği gibi, osilatör gücü $f = 0.5511$ olan 249.16 nm'deki soğurma bandı $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ ve $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 1$ yük geçişlerinden ileri gelmektedir.



Şekil 4.22. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülün deneysel ve hesaplanmış UV-Vis spektrumları

Çizelge 4.15. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için deneysel ve hesaplanan dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar

Deneysel	DFT/Cam-B3LYP/6-311++G(d,p) + DGDZVP				
λ (nm)	λ (nm)	E(eV)	f (Hz)	Simetri	Majör Katkı
298	249,16	4,98	0,5511	Singlet-A	H→L, H→L+1
-	200,52	6,18	0.2655	Singlet-A	H→L+6, H-2→L, H-2→L+1

λ :dalga boyu, E: Enerji, f: osilatör güçleri,

4.2.6. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün HOMO-LUMO analizi

Başlık molekülünün gaz fazındaki ve sulu ortamdaki HOMO ve LUMO enerji değerleri ve bazı kimyasal özellikleri B3LYP/6-311++g (d,p) seviyesinde hesaplandı ve veriler Çizelge 4.16'de verildi. Gaz fazındaki HOMO ve LUMO moleküler orbital enerji değerleri -6.27 eV ve -1 eV olarak hesaplanırken, sulu çözütüdeki bu enerji değerleri sırasıyla -6.32 eV ve -0.90 eV olarak hesaplanmıştır. Dielektrik sabitinin artmasıyla HOMO enerjisi azalırken, LUMO enerjisinde artış meydana gelmiştir. Gaz fazındaki ve sulu çözütüdeki HOMO-LUMO enerji farkı sırasıyla 5,27 eV ve 5,42 eV olarak hesaplandı. Literatürde yer alan bir çalışmada farklı çözütülerdeki HOMO-LUMO enerji farkı değerlerinin gaz fazındaki enerji değerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ve bu da çalışmamızı desteklemektedir (Çelik, Badoğlu ve Yurdakul, 2017). Sonuç olarak, dielektrik sabitindeki artışa bağlı olarak başlık molekülünün enerji aralık değeri artmıştır. Ayrıca başlık molekülünün sudaki iyonlaşma potansiyel değeri de artmıştır. Bu sonuca göre, gaz fazında HOMO'dan LUMO'ya elektron transferinin daha kolay olduğu anlaşılmaktadır. Fakat, bu enerji boşluk değerlerine göre yine de incelenen molekülün yüksek reaktiviteye sahip olmadığı ve bu molekülün sert bir yapı da olduğu söylenebilir. Ayrıca iyonlaşma potansiyeli (I), elektron afinitesi (A), global sertlik (η), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ_c), global elektrofiliklik (ω) değerleri ise şu şekilde bulunmuştur: Gaz fazı hesaplamaları için 6.27 eV, 1 eV, 2,64 eV, 3,64 eV, -3,64 eV ve 2,51 eV ve sulu ortam hesaplamaları için 6,32 eV, 0,9 eV, 2,71 eV, 3,61 eV, -3,61 eV ve 2,41 eV olarak bulunmuştur. Molekülün HOMO ve LUMO dağılımları Şekil 4.23'te verilmiştir. HOMO dağılımına göre elektron yoğunluğunun molekülün hemen hemen tamamına dağıldığı görülmektedir. Öte yandan, LUMO ise çoğunlukla fenil halkası üzerinde dağılım göstermiştir.

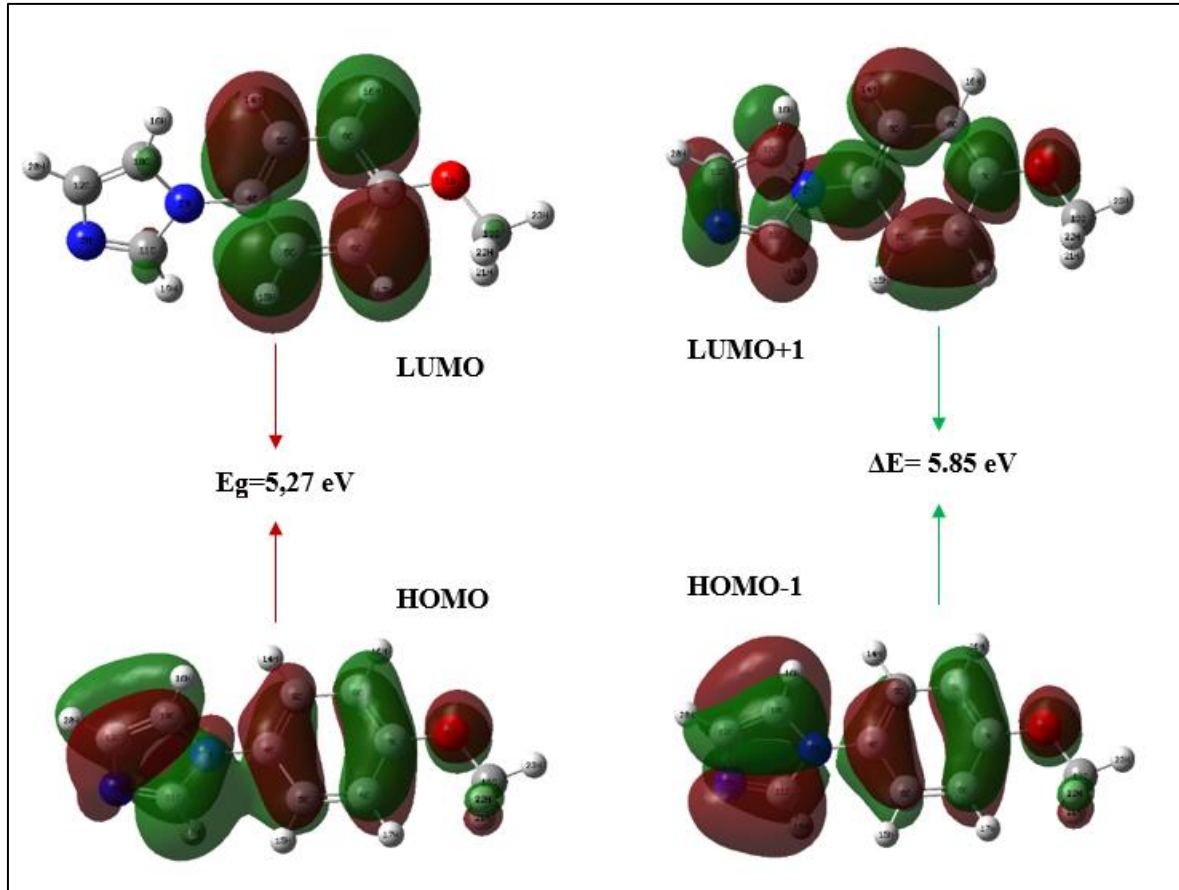
Çizelge 4.16. B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri

Moleküler Orbitaller	Enerji (eV)			Enerji aralığı (eV)		İyonlaşma enerjisi (I) (eV)		Elektron ilgisi (A) (eV)		Global sertlik (η) (eV)		Elektronegatiflik (χ) (eV)		Kimyasal potansiyel (μ_c) (eV)		Global yumuşaklık (σ) (eV) ⁻¹		Elektrofiliklik indeksi (ω) (eV)	
	*	**		*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
H	-6,27	-6,32	ΔE_{H-L}	5,27	5,42	6,27	6,32	1	0,9	2,64	2,71	3,64	3,61	-3,64	-3,61	0,38	0,37	2,51	2,41
L	-1	-0,90																	
H-1	-6,59	-6,77	ΔE_{H-1-L+}	5,85	6,03	6,59	6,77	0,74	0,74	2,92	3,01	3,67	3,75	-3,67	-3,75	0,34	0,33	2,30	2,34
L+1	-0,74	-0,74																	
H-2	-7,47	-7,51	ΔE_{H-2-L+}	7,01	7,33	7,47	7,51	0,46	0,18	3,50	3,66	3,97	3,84	-3,97	-3,84	0,28	0,27	2,24	2,01
L+2	-0,46	-0,18																	

H: HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Yörünge), L: LUMO (En Düşük Boş Moleküler Yörünge), eV: elektron volt, (eV)⁻¹: 1/elektron volt

*Gaz fazındaki enerji değerleri

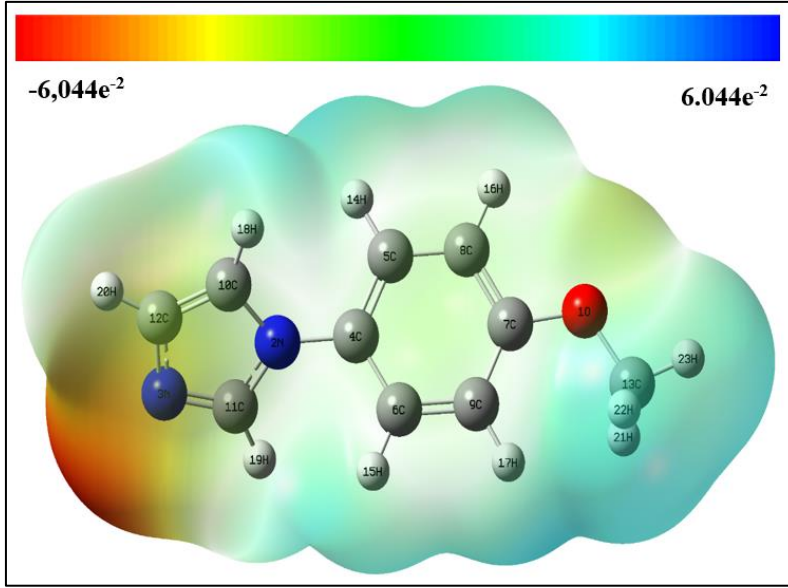
**Su çözücündeki enerji değerleri



Şekil 4.23. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün boş ve dolu orbital enerji görünümü

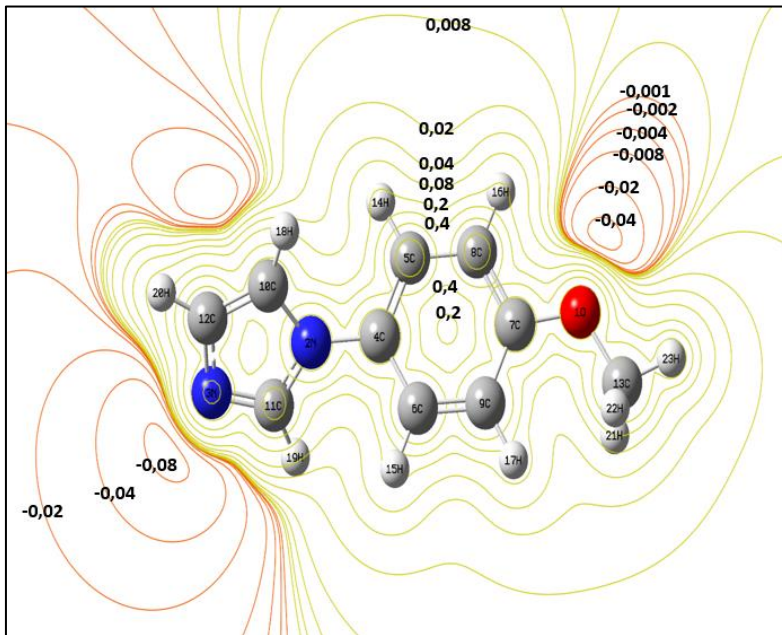
4.2.7. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası

1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için oluşturulan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası Şekil 4.24'te verilmektedir. MEP haritası incelendiğinde kırmızı renkli bölge N₃ atomu etrafında görünmektedir. Bu nedenle; elektrofilik (negatif) bölge, imidazol halkasındaki N₃ atomu üzerinde lokalize olmaktadır. Metoksi grubundaki C atomu ve H atomları ile diğer H atomları pozitif potansiyel bölgede yer almaktadır. Metoksi grubundaki O atomu ve imidazol ile fenil halkasındaki karbon atomları sarı bölgede yer almaktadır. Bu durumda bu atomların daha az elektronegatif bölgede olduğu söylenebilir.



Şekil 4.24. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası

Ek olarak, 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekül için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey değerlerinin iki boyutlu bir kontur haritası tasarlanmıştır ve Şekil 4.25'te sunulmuştur. Bu iki boyutlu haritaya göre de, özellikle N₃ atomu ve O₁ atomu negatif potansiyel bölgede bulunmaktadır.



Şekil 4.25. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün elektrostatik potansiyel yüzey değerlerini gösteren iki boyutlu bir kontur haritası

4.2.8. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün Fukui fonksiyon analizi

Başlık molekülü için hesaplanan Fukui fonksiyonlarına ait veriler Çizelge 4.17’de verilmiştir. f^+/f^- oranının en yüksek değeri bağıl elektrofiliği belirlerken, f^-/f^+ oranının en yüksek değeri de bağıl nükleofiliği belirlemektedir (Çelik ve diğerleri, 2020). Molekülün elektrofilik davranış gösteren atomları O₁, N₂, N₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₁, C₁₂, H₁₉, H₂₀ ve H₂₃ olarak bulunmuştur. Herhangi bir reaksiyon sırasında nükleofilik olarak davranan atomlar ise C₁₀, C₁₃, H₁₅, H₁₆, H₁₇, H₂₁ ve H₂₂ atomları olarak belirlendi.

Çizelge 4.17. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün Hirshfeld yüklerinden hesaplanan yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonları

Atom	f^+	f^-	f^0	f^+/f^-	f^-/f^+
O ₁	0,075	0,009	0,042	8,334	0,120
N ₂	0,034	-0,004	0,015	-8,500	-0,117
N ₃	0,062	-0,199	-0,069	-0,312	-3,209
C ₄	0,051	0,018	0,034	2,833	0,352
C ₅	0,035	0,032	0,034	1,094	0,914
C ₆	0,041	0,039	0,040	1,051	0,951
C ₇	0,058	0,016	0,037	3,625	0,275
C ₈	0,051	-0,130	-0,039	-0,392	-2,549
C ₉	0,599	-0,511	0,044	-1,172	-0,853
C ₁₀	0,060	0,422	0,241	0,142	7,033
C ₁₁	0,073	0,013	0,043	5,615	0,178
C ₁₂	0,106	0,025	0,066	4,240	0,235
C ₁₃	0,022	0,098	0,060	0,225	4,454
H ₁₄	0,023	0,044	0,034	0,523	1,913
H ₁₅	0,024	0,059	0,042	0,406	2,458
H ₁₆	0,031	0,047	0,039	0,659	1,516
H ₁₇	0,029	0,075	0,052	0,387	2,586
H ₁₈	0,029	0,029	0,029	1,000	1,000
H ₁₉	0,033	0,015	0,024	2,200	0,454
H ₂₀	0,044	0,022	0,033	2,000	0,500
H ₂₁	0,022	0,112	0,067	0,196	5,091
H ₂₂	0,036	0,098	0,067	0,367	2,722
H ₂₃	-0,051	0,129	0,039	-0,395	-2,529

Fukui fonksiyonlarından elde edilen sonuçlar moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası ile karşılaştırıldığında verilerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Özellikle imidazol halkasındaki N₃ atomunun ve metoksi grubundaki O₁ atomunun MEP yüzeyinde negatif elektrostatik potansiyel bölgede (elektrofilik) olduğu belirtilmişti. Ayrıca MEP

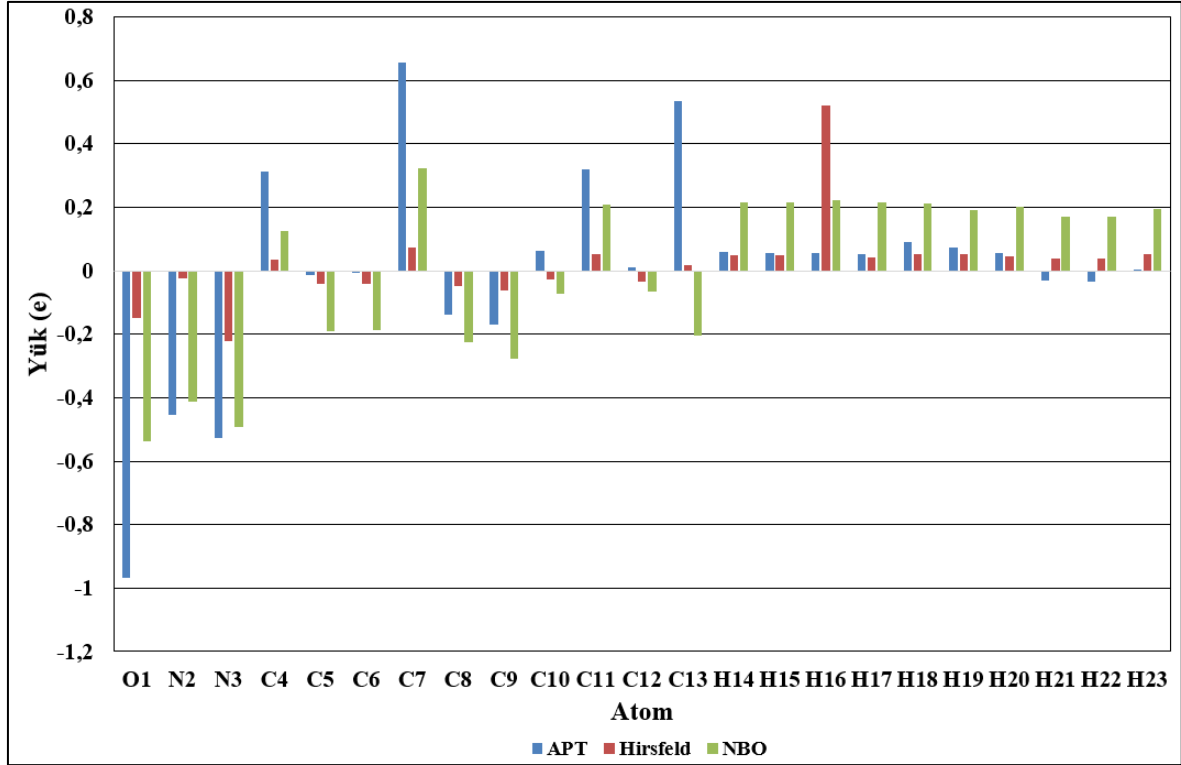
yüzeyi haritasında imidazol ve fenil halkasındaki C atomlarının N ve O atomlarından daha düşük negatif elektrostatik potansiyele sahip bölgede oldukları da belirlenmişti. Sonuç olarak Fukui fonksiyonlarından elde edilen verilerin MEP yüzey haritası ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.2.9. 1-(4metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün Yük Analizleri

Atomik yük dağılımı analizi, 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün optimize edilmiş yapısı üzerinden 6-311++g(d,p) temel seti kullanılarak yapıldı. NBO, Hirshfeld ve APT yük değerleri Çizelge 4.18'da listelenmiş ve Şekil 4.26'da sunulmuştur. Yapıdaki tüm H atomlarının yük değerleri pozitif bulunmuştur. Üç yük analizine göre metoksi grubundaki O1 atomu, imidazol halkasındaki N₂, N₃ atomu ve fenil halkasındaki C₅, C₆, C₈ ile C₉ atomları negatif değere sahiptir. Pozitif yük değerlerine sahip karbon atomları da C₄, C₇ ve C₁₁ atomları olarak bulunmuştur. Tüm bu veriler MEP yüzeyinden ve Fukui fonksiyonlarından elde edilen sonuçlarla da uyumludur.

Çizelge 4.18. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için NBO, Hirshfeld ve APT atomik yükleri

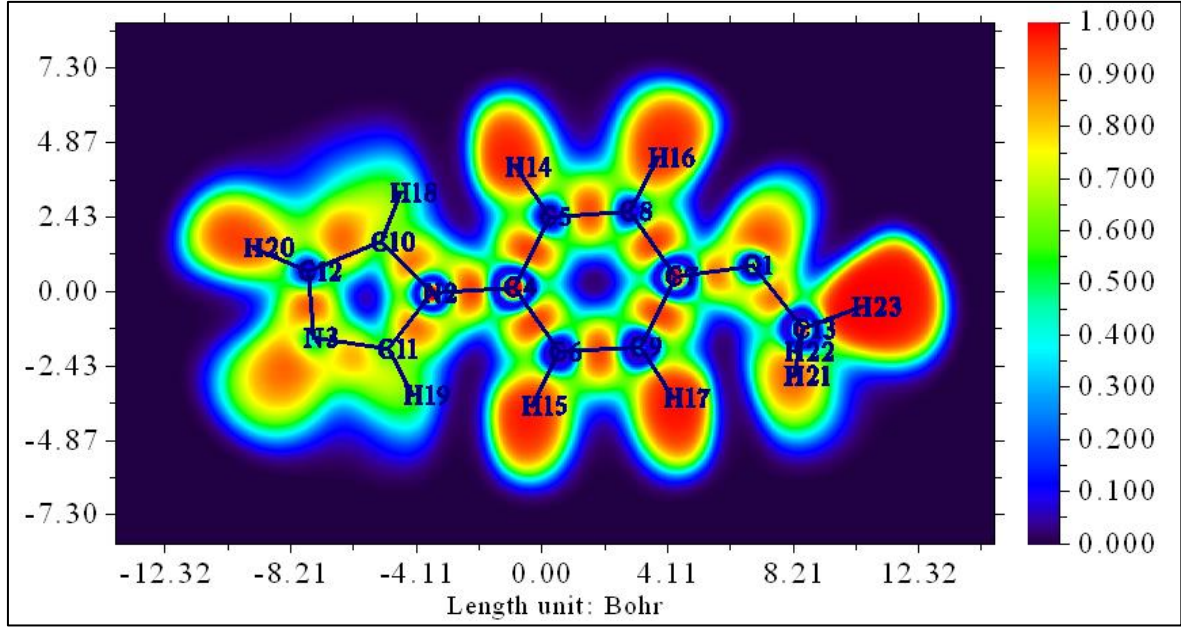
Atom	APT (e)	NBO (e)	Hirshfeld (e)
O ₁	-0,969	-0,539	-0,148
N ₂	-0,455	-0,413	-0,025
N ₃	-0,527	-0,491	-0,223
C ₄	0,314	0,126	0,035
C ₅	-0,012	-0,191	-0,041
C ₆	-0,008	-0,188	-0,043
C ₇	0,655	0,323	0,072
C ₈	-0,137	-0,224	-0,047
C ₉	-0,170	-0,278	-0,061
C ₁₀	0,062	-0,074	-0,028
C ₁₁	0,321	0,210	0,054
C ₁₂	0,010	-0,066	-0,033
C ₁₃	0,533	-0,205	0,016
H ₁₄	0,058	0,217	0,049
H ₁₅	0,055	0,216	0,048
H ₁₆	0,057	0,221	0,520
H ₁₇	0,052	0,214	0,043
H ₁₈	0,091	0,212	0,051
H ₁₉	0,074	0,192	0,053
H ₂₀	0,056	0,200	0,045
H ₂₁	-0,032	0,170	0,039
H ₂₂	-0,033	0,170	0,039
H ₂₃	0,004	0,194	0,051



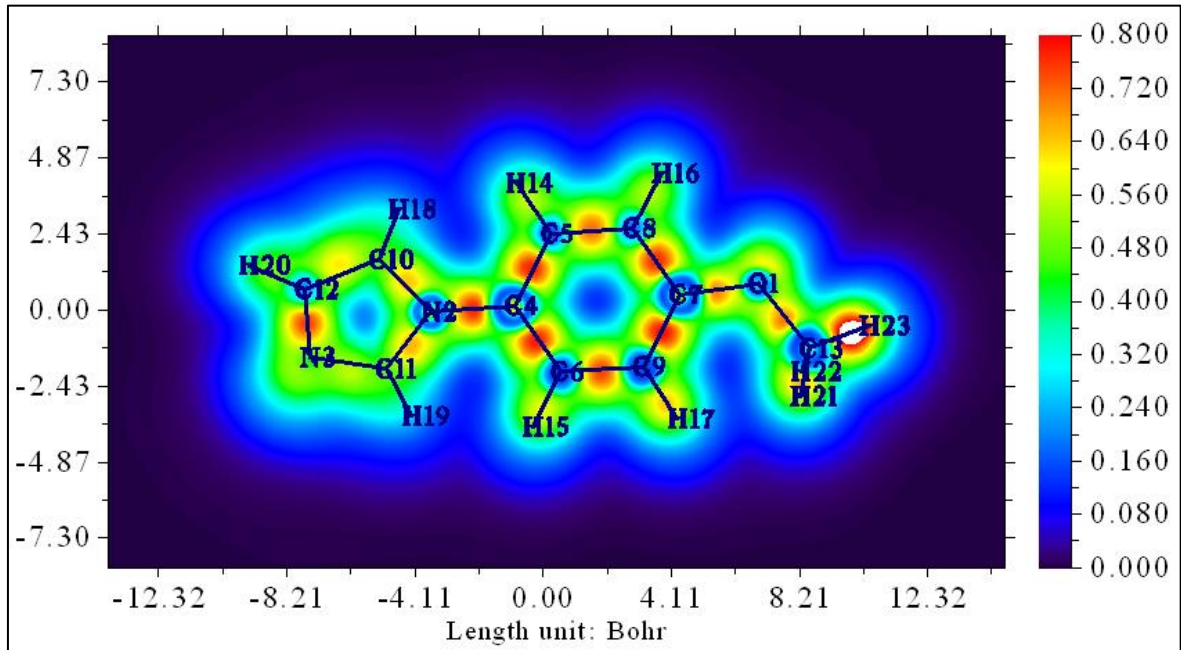
Şekil 4.26. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için yük dağılımı

4.2.10. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi

Başlık molekülü için ELF ve LOL yüzeylerinin 2B haritaları Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de verilmiştir. ELF haritasında hidrojen atomlarının çevresinde kırmızı renkli bölge ile fenil ve imidazol halkalarındaki C bağları arasında kalan kırmızı renkli bölgeler lokalize elektron bölgelerini temsil etmektedir. Ayrıca, fenil halkasındaki C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉ atomları, imidazol halkasındaki C₁₂ ve N₂ atomlarıyla metoksi grubunun O₁ atomu üzerindeki mavi renkli bölgede delokalize atomları temsil etmektedir (Mary ve diğerleri, 2021). Benzer şekilde sonuçlar, lokalize yörünge bulucu LOL haritası için de elde edilmiştir. ELF ve LOL haritalarından elde edilen sonuçlar 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün MEP, Fukui fonksiyonları ve yük analizi sonuçlarıyla da uyum içersindedir.



Şekil 4.27. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün ELF renk dolgulu haritası



Şekil 4.28. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün LOL renk dolgulu haritası

4.2.11. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün çizgisel olmayan optik özellikleri

1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için doğrusal olmayan optik özellikler Çizelge 4.20'de verilmiştir. Üre bileşiği çizgisel olmayan optik özelliklerin karakteristik analizinde bir eşik değeri olarak kullanılır ve diğer yapılar bu eşik değeri ile karşılaştırılır. Ürenin

hiperpolarize edilebilirlik değeri $0,3728 \times 10^{-30}$ esu'dur (Çelik ve diğerleri, 2020). 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol için elde edilen bu değer $1,75 \times 10^{-30}$ esu'dur ve bu değer üreninkinin yaklaşık 5 katıdır. Dolayısıyla başlık molekülün lineer olmayan optik özelliklere sahip olduğu söylenebilir. (Eryılmaz, Akdemir ve İnkaya. 2016).

Çizelge 4.19. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için elektrik dipol moment μ (Debye), Polarizabilite α (10^{-24} esu) ve hiperpolarizabilite β_0 (10^{-30} esu) değerleri

Dipole moment		Polarizabilite		İlk Hiperpolarizabilite			
μ_x	1,89	α_{xx}	29,76	β_{xxx}	-1,820	β_x	-1,59
μ_y	0,028	α_{yx}	-0,262	β_{xxy}	-0,201	β_y	-0,59
μ_z	0,37	α_{yy}	18,39	β_{yxy}	0,266	β_z	0,39
μ	1,92	α_{zx}	-0,082	β_{yyy}	-0,087	β_0	1,75
		α_{zy}	0,202	β_{xxz}	0,083	$\bar{\beta}$	0,23
		α_{zz}	12,73	β_{yxz}	0,132		
		$\bar{\alpha}$	20,29	β_{yyz}	-0,327		
		$\Delta\alpha$	15,03	β_{zzz}	-0,041		
				β_{zyz}	-0,309		
				β_{zzz}	0,635		

μ : elektrik dipol moment; $\bar{\alpha}$: ortalama polarize edilebilirlik; $\Delta\alpha$: polarize edilebilirliğin anizotropisi; β_0 : ilk hiperpolarize edilebilirlik; esu: elektrostatik birim.

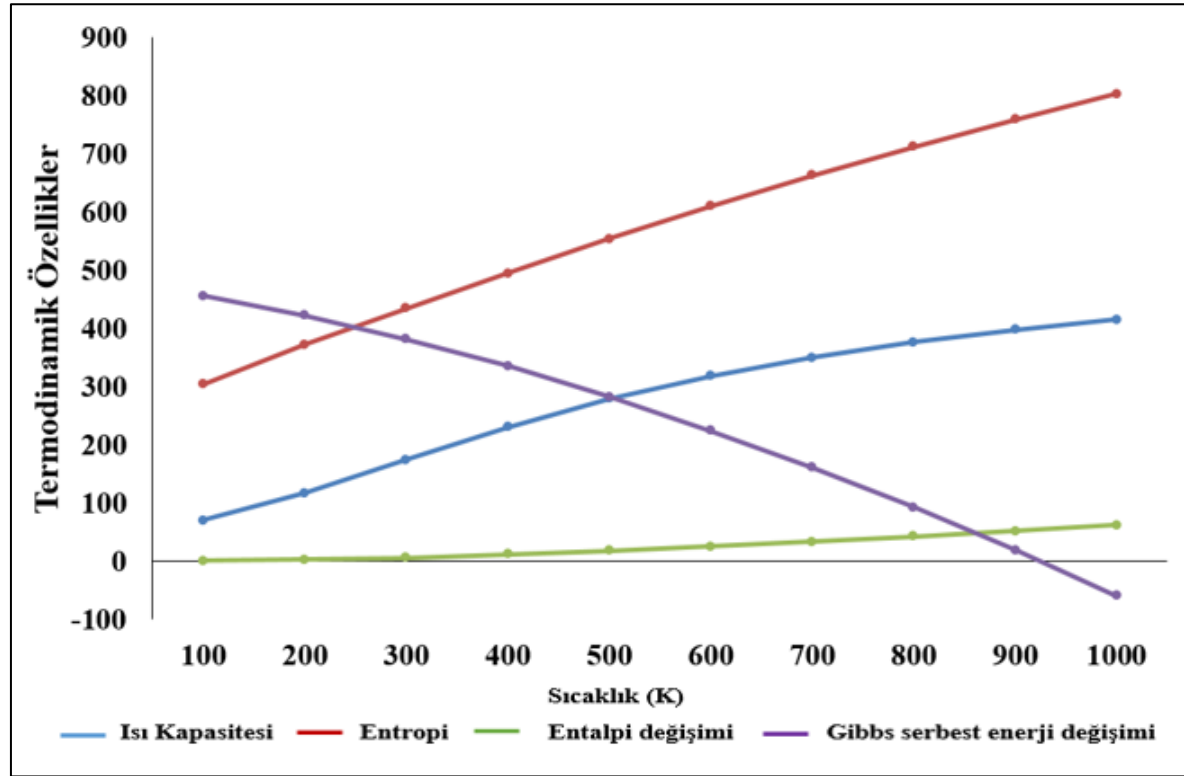
4.2.12. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün termodinamik özellikleri

Entropi (S), entalpi değişimi (ΔH), ısı kapasitesi (C_p), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve sıfır nokta titreşim enerjisi gibi temel termodinamik özellikler 6-311++g(d,p) temel seti kullanılarak 100-1000K sıcaklık aralığında, sabit basınç altında ve gaz fazında hesaplanmış olup Çizelge 4.20'de sonuçlar listelenmiş ve Şekil 4.29'da görselleştirilmiştir. Sıfır noktası titreşim enerjisi tüm sıcaklıklarda sabittir ve molekülün karakteristik özelliğidir. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazolün sıfır noktası titreşim enerjisi $481,59 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.20'den de görüldüğü gibi, başlık molekülü için S, C_p ve ΔH değerleri artan sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiştir. Sıcaklık artışı ile meydana gelen entropi ve entalpi değişimi, yapının termodinamik sistemini değiştirdiğini göstermektedir. G'nin değeri ise, artan sıcaklığa bağlı olarak moleküler titreşimler ve entropinin artması nedeniyle de azalmıştır.

Çizelge 4.20. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülü için hesaplanan termodinamik parametreler

$T(K)$	$C_{p,m}^0(J\ mol^{-1}K^{-1})$	$S_m^0(J\ mol^{-1}K^{-1})$	$\Delta H_m^0(kJmol^{-1})$	$\Delta G(kJmol^{-1})$	$\varepsilon_{ZPE}(kJmol^{-1})$
100	70,66	304,25	1,32	456,73	481,59
200	118,02	372,92	3,75	422,76	481,59
300	174,92	434,71	6,84	382,40	481,59
400	231,30	495,28	12,50	335,92	481,59
500	279,70	554,12	18,82	283,46	481,59
600	318,99	610,24	26,18	225,26	481,59
700	350,69	663,26	34,39	161,54	481,59
800	376,56	712,85	43,29	92,82	481,59
900	398,01	759,46	52,74	19,23	481,59
1000	416,00	803,20	62,67	- 58,84	481,59

J: Joule; K: Kelvin; $C_{p,m}^0$: Isı kapasitesi; S_m^0 : Entropi; ΔH_m^0 : Entalpi değişimi ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi; ε_{ZPE} : Sıfır nokta enerjisi; p: Basınç; m: Molar

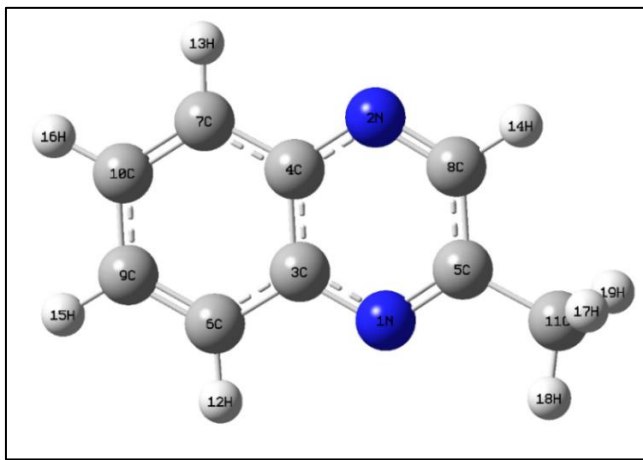


Şekil 4.29. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim

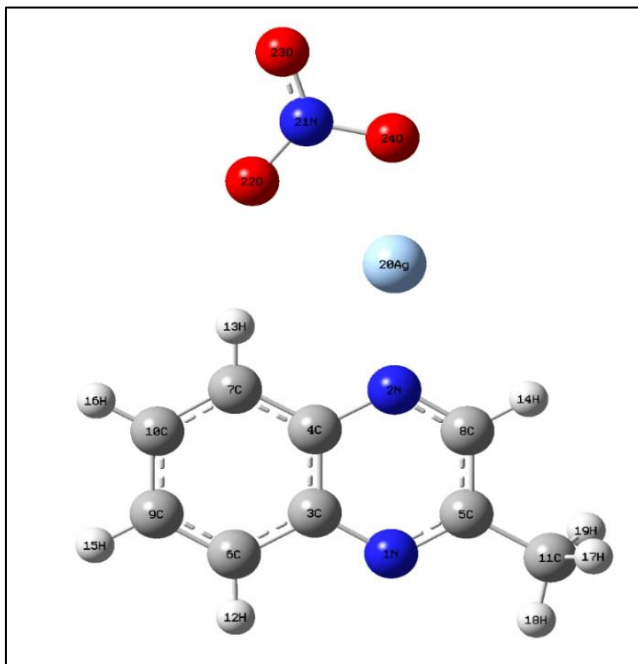
4.3. 2-metil-kinoksalin Molekülü (2-MQ) ve Ag(I) Kompleksi ([Ag(2-MQ)(NO₃)]) İçin Analiz Sonuçları ve Tartışma

4.3.1. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin geometrik optimizasyonu

2-MQ ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin optimize edilmiş moleküler yapıları Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de verilmektedir. Serbest ligandın ve Ag(I) kompleksi için geometrik parametrelerde (bağ uzunlukları ve bağ açıları) Çizelge 4.21'de sunulmuştur.



Şekil 4.30. 2-MQ molekülünün optimize edilmiş görünümü ve atomların numaralandırılması



Şekil 4.31. [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin optimize edilmiş görünümü ve atomların numaralandırılması

Ayrıca, hesaplanan parametreler, 2-Kloro-3-metilkinoksalin (Thiruvalluar, Subramanyam, Butcher, Adhikari ve Wagle, 2007) ve [2-(2-) Piridil-N) kinoksalin-N] gümüş(I) nitrat'ın (Raj, Fun, Chen, Zhu ve You, 1999) X-ışını verileriyle karşılaştırılmıştır. 2-MQ'nun tüm C-C bağlarının bağ uzunlukları teorik olarak 1,375-1,504 Å aralığında hesaplanmıştır. 2-MQ ligandının benzen halkasında C₃-C₆, C₄-C₇ ve C₉-C₁₀ bağ uzunlukları birbirine eşit olup hesaplanan değer 1,416 Å'dur. Ayrıca C₆-C₉ ve C₇-C₁₀ bağ uzunlukları 1,375 Å olarak bulunmuştur. Pirazin halkasındaki C₅-C₈ bağ uzunluğu da 1,431 Å olarak hesaplanmıştır. Ayrıca pirazin halkasındaki N₁-C₃, N₁-C₅, N₂-C₄ ve N₂-C₈ bağ uzunlukları da sırasıyla 1,364, 1,314, 1,364 ve 1,308 Å olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan C-H bağ uzunluğu değerleri ise 1,083-1,095 Å aralığındadır. 2-MQ'nun hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açılarını 2-kloro-3-metilkinoksalinin XRD verileriyle karşılaştırmak amacıyla kök ortalama kare sapma (RMSD) değerleri hesaplanmıştır. 2MQ'nun bağ uzunlukları ve açıları için RMSD değeri sırasıyla 0,076 ve 1,106 olarak bulundu. Bu değerlere göre 2MQ'nun bağ uzunlukları ve bağ açıları, 2-kloro-3-metilkinoksalin XRD verileriyle iyi bir uyum içindedir.

[Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleks yapısındaki C-C bağlarının uzunlukları 1,389 ile 1,508 Å aralığında hesaplanmıştır. Kompleks yapının pirazin halkalarındaki N₁-C₃, N₁-C₅, N₂-C₄ ve N₂-C₈ bağ uzunlukları 1,382, 1,338, 1,392 ve 1,338 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca gümüş nitrat kompleksi için C-H bağ uzunluğu değerleri 1,084-1,098 Å aralığında hesaplanmıştır. Gümüş nitrat bileşiğinin C-C, N-C ve C-H bağ uzunlukları 2-MQ ile karşılaştırıldığında, bu değerlerin kompleks yapı için biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

N₂-Ag₂₀, Ag₂₀-O₂₂ ve Ag₂₀-O₂₄ bağ uzunlukları 2,175, 2,637 ve 2,178 Å olarak hesaplanmıştır. Nitrat grubundaki N₂₁-O₂₂, N₂₁-O₂₃ ve N₂₁-O₂₄ bağ uzunlukları da sırasıyla 1,313, 1,265 ve 1,362 Å olarak hesaplanmıştır. Ayrıca [2-(2-Piridil-N)kinoksalin-N]gümüş(I) nitratın XRD verileri ile bağ uzunlukları ve bağ açıları karşılaştırılmıştır ve aralarında küçük farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Ag(I) kompleks yapısının bağ uzunlukları ve bağ açıları için RMSD değerleri sırasıyla 0,087 ve 0,889 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.21. 2-MQ Molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)					Bağ açıları(°)				
Parametere	* Teo	XRD ^a	**Teo	XRD ^b	Parametere	*Teo	XRD ^a	**Teo	XRD ^b
N ₁ -C ₃	1,364	1,374	1,382	1,357	C ₃ -N ₁ -C ₅	117,50	118,27	118,47	118,30
N ₁ -C ₅	1,314	1,316	1,338	1,314	C ₄ -N ₂ -C ₈	116,67	116,20	118,74	118,03
N ₂ -C ₄	1,364	1,378	1,392	1,365	N ₁ -C ₃ -C ₄	121,09	121,37	121,49	120,47
N ₂ -C ₈	1,308	1,297	1,338	1,299	N ₁ -C ₃ -C ₆	119,63	119,38	119,24	120,24
C ₃ -C ₄	1,425	1,414	1,441	1,425	C ₄ -C ₃ -C ₆	119,28	119,25	119,26	119,26
C ₃ -C ₆	1,416	1,416	1,424	1,411	N ₂ -C ₄ -C ₃	120,58	120,12	118,59	119,89
C ₄ -C ₇	1,416	1,413	1,423	1,406	N ₂ -C ₄ -C ₇	119,82	119,77	121,31	121,11
C ₅ -C ₈	1,431	1,436	1,437	1,424	C ₃ -C ₄ -C ₇	119,60	120,11	120,09	118,94
C ₅ -C ₁₁	1,504	1,507	1,508	1,495	N ₁ -C ₅ -C ₈	120,82	118,87	120,51	120,86
C ₆ -C ₉	1,375	1,368	1,389	1,362	N ₁ -C ₅ -C ₁₁	118,97	119,21	119,13	118,08
C ₆ -H ₁₂	1,084	0,950	1,085	0,929	C ₈ -C ₅ -C ₁₁	120,21	121,91	120,35	121,05
C ₇ -C ₁₀	1,375	1,373	1,390	1,364	C ₃ -C ₆ -C ₉	119,96	119,78	119,84	120,18
C ₇ -H ₁₃	1,083	0,950	1,088	0,931	C ₃ -C ₆ -H ₁₂	118,08	120,11	117,88	119,94
C ₈ -H ₁₄	1,088	-	1,084	0,929	C ₉ -C ₆ -H ₁₂	121,96	120,11	122,28	119,87
C ₉ -C ₁₀	1,416	1,415	1,428	1,399	C ₄ -C ₇ -C ₁₀	119,91	119,46	119,27	119,99
C ₉ -H ₁₅	1,084	0,950	1,086	0,930	C ₄ -C ₇ -H ₁₃	118,06	119,47	120,08	119,92
C ₁₀ -H ₁₆	1,084	0,950	1,086	0,931	C ₁₀ -C ₇ -H ₁₃	122,02	120,27	120,64	120,08
C ₁₁ -H ₁₇	1,095	0,980	1,098	-	N ₂ -C ₈ -C ₅	123,34	121,16	122,19	122,36
C ₁₁ -H ₁₈	1,089	0,980	1,092	-	N ₂ -C ₈ -H ₁₄	117,14	-	117,81	-
C ₁₁ -H ₁₉	1,095	0,980	1,098	-	C ₅ -C ₈ -H ₁₄	119,52	-	120,00	-
N ₂ -Ag ₂₀	-	-	2,175	-	C ₆ -C ₉ -C ₁₀	120,71	120,82	120,59	120,32
Ag ₂₀ -O ₂₂	-	-	2,637	-	C ₆ -C ₉ -H ₁₅	119,93	119,59	120,06	119,81
Ag ₂₀ -O ₂₄	-	-	2,178	-	C ₁₀ -C ₉ -H ₁₅	119,35	119,58	119,35	119,86
N ₂₁ - O ₂₂	-	-	1,313	1,232	C ₇ -C ₁₀ -C ₉	120,54	120,57	120,94	121,27
N ₂₁ - O ₂₃	-	-	1,265	1,226	C ₇ -C ₁₀ -H ₁₆	120,03	119,71	119,46	119,36
N ₂₁ - O ₂₄	-	-	1,362	1,226	C ₉ -C ₁₀ -H ₁₆	119,42	119,71	119,60	119,36
RMSD	0,076		0,087		C ₅ -C ₁₁ -H ₁₇	110,99	109,47	111,27	-
					C ₅ -C ₁₁ -H ₁₈	109,76	109,45	109,42	-
					C ₅ -C ₁₁ -H ₁₉	110,99	109,45	111,26	-
					H ₁₇ -C ₁₁ -H ₁₈	108,89	109,48	108,70	-
					H ₁₇ -C ₁₁ -H ₁₉	107,21	109,48	107,41	-
					H ₁₈ -C ₁₁ -H ₁₉	108,90	109,47	108,70	-
					C ₄ -N ₂ -Ag ₂₀	-		118,59	-
					N ₂ -Ag ₂₀ -O ₂₂	-		123,67	-
					O ₂₂ -Ag ₂₀ -O ₂₄	-		53,39	-
					O ₂₂ -N ₂₁ -O ₂₃	-		123,79	-
					O ₂₂ -N ₂₁ -O ₂₄	-		116,45	-
					O ₂₃ -N ₂₁ -O ₂₄	-		119,75	-
					Ag ₂₀ -O ₂₂ -N ₂₁	-		84,44	-
					Ag ₂₀ -O ₂₄ -N ₂₁	-		103,71	-
					RMSD	1,106		0,889	

*2-MQ

**[Ag(2-MQ)(NO₃)]

a: 2-Kloro-3-metilkinoksalin'in XRD parametreleri (Thiruvalluar ve diğerleri, 2007)

b: 2-(2-Piridil-N)kinoksalin-N1]gümüş(I) nitrat'ın XRD parametreleri (Raj ve diğerleri, 1999)

RMSD: Kök-ortalama-kare-sapması

4.3.2. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin titreşimsel analizi

2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin toplam enerji dağılımı (TED) analizi ile ölçeklendirilmiş teorik dalga sayıları ve kaydedilen Far-IR, FT-IR ve FT-Ra bandları Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23'te listelenmiş olup serbest ligand ve komplekse ait deneysel Far-IR, FT-IR ve FT-Ra spektrumları da Şekil 4.32-4.37'de sırasıyla verilmektedir. Hesaplanan frekans değerleri, deneysel değerlerle uyumlu olacak şekilde bir ölçek faktörü ile ölçeklendirildi. 2-MQ için, 1800 cm⁻¹'in altındaki dalga sayıları için 0.983'lük bir ölçek faktörü kullanılırken (Govindarajan ve diğerleri, 2010), 1800 cm⁻¹'in üzerindeki dalga sayıları için de 0.9614'lük bir ölçek faktörü kullanılmıştır (Gökçe ve Bahçeli, 2011). [Ag(2-MQ)(NO₃)] için tüm dalga sayılarında 0.961'lik bir ölçek faktörü kullanılmıştır (Ferreira ve diğerleri, 2014).

2-MQ'nun benzen halkasındaki C-H simetrik ve antisimetrik titreşimleri 3074, 3069, 3057, 3046 cm⁻¹'de hesaplanmıştır ve bu modlar 3082 cm⁻¹ (Ra) ve 3060 cm⁻¹ (IR)'de deneysel olarak gözlenmiştir. Metil grubuna ait C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ise 3013, 3012, 2957 ve 2910 cm⁻¹'de hesaplanırken, 3014 (IR), 2952 (Ra) ve 2919 (IR)/2917 (Ra) cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin aromatik halkalarındaki C-H gerilme titreşimleri ise 3120, 3108, 3107, 3091, 3076 cm⁻¹'de hesaplanırken, 3064 (Ra) cm⁻¹'de gözlemlendi. CH₃ grubu kompleks yapı modları da teorik olarak 3056, 2997 ve 2929 cm⁻¹ olarak bulunurken FT-IR spektrumunda 3053 cm⁻¹'de (IR) gözlenmiştir. 2-kinoksalin karboksilik asidin aromatik halkaları için bu gerilme titreşimleri ise 2981, 2975, 2971, 2964 ve 2953 cm⁻¹'de hesaplanmış ve FT-IR spektrumunda 3070, 3050, 2960 ve 2920 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Prabavathi, Nilüfer ve Krishnakumar, 2012). Ayrıca, 7-metoksi-4-metilkumarin için yapılan frekans analizi çalışmalarında da FT-IR spektrumunda metil grubunun C-H gerilme titreşimleri 2902 ve 2855 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (Sarıkaya ve Dereli, 2013).

2-MQ için C-H düzlem içi bükülme titreşimleri 1300, 1274, 1217, 1204, 1136, 1125 cm⁻¹'de hesaplanırken 1314 (IR)/1296 (Ra), 1287 (IR)/1262 (Ra), 1199 (IR)/1202 (Ra), 1119 (IR) cm⁻¹'de gözlenmiştir. 2-MQ'nun gümüş nitrat kompleksi için bu modlar 1277, 1267, 1205, 1193, 1145 ve 1110 cm⁻¹'de hesaplanırken, C-H düzlem içi bükülme modları 1279 (IR)/1263 (Ra), 1252 (Ra), 1207 (IR), 1190 (Ra) ve 1162 (Ra) cm⁻¹'de ölçülmüştür. 7-metoksi-4-metilkumarin halkalarında düzlem içi C-H bükülme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1347,

1265, 1237 ve 1110 cm^{-1} 'de, FT-Ra spektrumun 'da ise 1350 ve 1237 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Sarıkaya ve Dereli, 2013).

Metil grubu, simetrik ve asimetrik C-H düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimlerini içerir. Bu modlar 2-MQ için 1476, 1458, 1451, 1415 ve 1383 cm^{-1} 'de ve $[\text{Ag}(2\text{-MQ})(\text{NO}_3)]$ kompleksi için de 1470, 1452, 1446, 1437 ve 1392 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Ayrıca bu modlar, 2-MQ için 1460 (Ra), 1450 (Ra), 1407 (IR) ve 1382 (Ra) cm^{-1} 'de başlık kompleksi için de 1467 (m, IR) ve 1472 (m, Ra) cm^{-1} 'de ölçülmüştür. 7-metoksi-4-metilkumarin için asimetrik bükülme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1456 ve 1441 cm^{-1} 'de gözlenirken ve 1455 ve 1444 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Simetrik bükülme titreşimi ise 1422, 1384, ve 1376 cm^{-1} 'de FT-IR ve FT-Ra spektrumlarında ölçülürken 1428 ve 1370 cm^{-1} 'de de hesaplanmıştır (Sarıkaya ve Dereli, 2013).

Metil grubunda meydana gelen düzlem içi sallanma titreşimi teorik olarak serbest ligand için 1018, 1008 ve 958 cm^{-1} 'de hesaplanırken, düzlem dışı sallanma titreşimleri 1038 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Ayrıca bu modlar 1032 (IR), 1007 (IR)/993 (Ra), 960 (IR)/964 (Ra) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 2-MQ'nun gümüş nitrat kompleksi için düzlem içi sallanma titreşimleri 1007, 996, 954 cm^{-1} 'de, düzlem dışı sallanma titreşim değerleri de 1047 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Bu düzlem içi ve düzlem dışı sallanma titreşimleri de sırasıyla 1028 (IR)/1020 (Ra) ve 986 (Ra) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 7-metoksi-4-metilkumarinin CH_3 grubunun düzlem içi sallanma titreşimleri, FT-IR spektrumunda 1153 ve 1038 cm^{-1} 'de, FT-Ra spektrumunda ise 1163 cm^{-1} 'de ölçülmüştür. Bu titreşim modları 1159 ve 1024 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Ayrıca 7-metoksi-4-metilkumarinin düzlem dışı sallanma titreşimleri teorik hesaplamalarda 1129 ve 988 cm^{-1} olarak bulunmuş ve FT-IR ve FT-Ra spektrumlarında ise 1134, 979 ve 987 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Sarıkaya ve Dereli, 2013).

2-MQ'nun C-C ve C=C gerilme titreşimleri teorik olarak 1648, 1589, 1571, 1502, 1476, 1415, 1362, 1346, 1300, 1274, 1217 ve 1204 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Bu teorik değerlere karşılık gelen deneysel dalga sayıları ise 1612 (IR), 1578 (IR)/ 1597 (Ra), 1366 (IR), 1344 (Ra), 1314 (IR)/ 1296 (Ra), 1287 (IR)/ 1262 (Ra) ve 1199 (IR)/ 1202 (Ra) cm^{-1} 'dir. $[\text{Ag}(2\text{-MQ})(\text{NO}_3)]$ kompleks yapısı için C-C ve C=C gerilme titreşimleri ise 1593, 1545, 1525, 1470, 1446, 1392, 1391, 1358, 1311, 1277, 1267 ve 1205 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır ve 1611 (IR)/1596 (Ra), 1551 (Ra), 1467 (IR)/ 1472 cm^{-1} (Ra), 1279 (IR)/1263 (Ra), 1252 (Ra) ve 1207 (IR) cm^{-1} de FT-IR ve FT-Ra spektrumlarında gözlenmiştir. 2-kinoksalin karboksilik

asidin bu gerilme titreşimleri, IR ve Raman spektrumlarında 1710, 1610, 1460, 1410 ve 993 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca, 2-kinoksalin karboksilik asid molekülünün sadece IR spektrumunda da, 1020 ve 920 cm^{-1} 'de de C-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Prabavathi ve diğerleri, 2012).

2-MQ için C-N gerilme titreşim modları 1366 (IR), 1344 (Ra), 1314 (IR)/ 1296 (Ra) ve 1287 (IR)/ 1262 (Ra) cm^{-1} ölçülmüştür ve 1362, 1346, 1300 ve 1274 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksi için, bu modlar 1252 (Ra), 1207 (IR), 1190 (Ra) ve 1162 (Ra) cm^{-1} olarak gözlenirken 1311, 1267, 1205, 1193 ve 1145 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Literatürde, 2-kinoksalin karboksilik asidin C-N gerilme modları, 575 cm^{-1} 'de FT-IR spektrumunda, 1540 cm^{-1} 'de ise hem FT-IR hem de FT-Ra spektrumunda da gözlenmiştir. Ayrıca, C-N gerilme titreşimlerinin teorik olarak hesaplanan dalga sayıları ise 1563 ve 1537 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır (Prabavathi ve diğerleri, 2012).

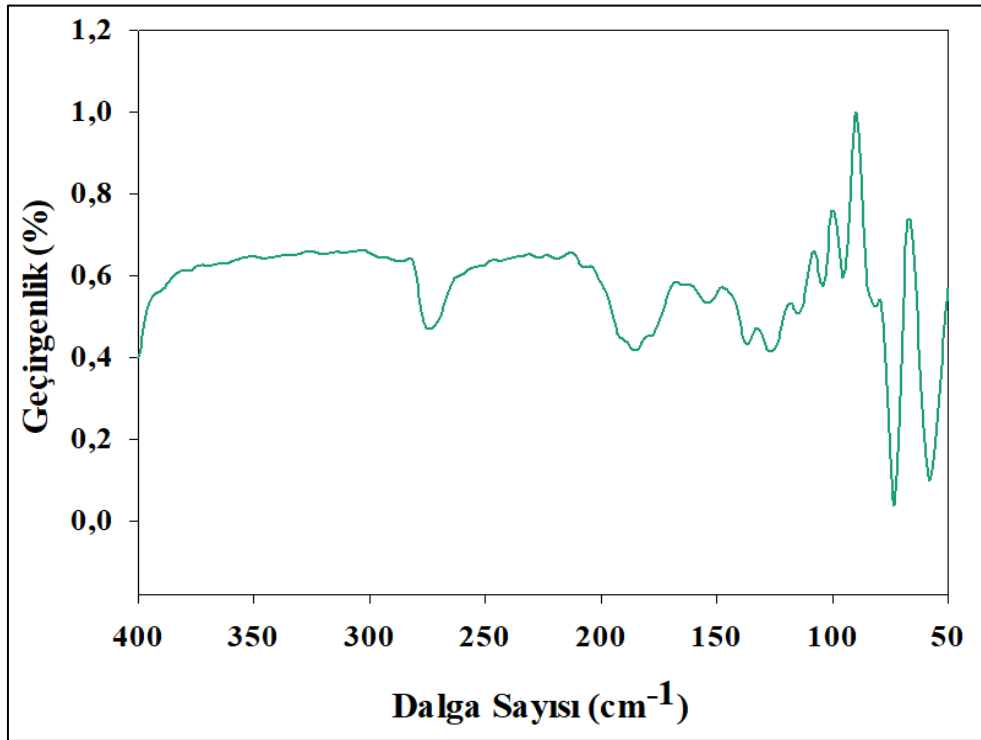
Nitrat grubunun (NO₃) asimetric gerilmesi nedeniyle, nitrat komplekslerinin IR spektrumları, 1330 cm^{-1} bölgesinin yakınında belirgin bir bandın ortaya çıkmasıyla koordine olmayan nitrat grubu için karakteristik IR frekansını vermektedir (Bayarı, Ataç ve Yurdakul, 2003). [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleks yapısındaki bu band 1389 (Ra)/ 1387 (Ra) cm^{-1} 'de gözlenirken, 1371 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca N-O gerilme titreşim değerleri 1118 ve 899 cm^{-1} 'de de hesaplanmış olup, 1135 (IR)/ 1139 (Ra) ve 919 (IR)/890 (Ra) cm^{-1} de gözlenmiştir. Literatürde, nikotinaldehit'in gümüş(I) nitrat kompleksine [Ag(3-Py-CHO)₂NO₃] ait bu titreşim 1347 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve 1363 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır (Çelik ve diğerleri, 2021). Bilkan ve diğerleri (2016) yılında [C₁₀H₉N₃]₄AgNO₃] için N-O gerilme titreşimlerini 1325, 1168 ve 934 cm^{-1} 'de hesaplariken, bu titreşim değerlerine karşılık gelen deneysel değerler 1337 (FT-IR)/1334 (FT-Ra) cm^{-1} , 1196 (FT-IR)/1204 (FT-Ra) ve 954 (FT-IR) cm^{-1} 'de ölçülmüştür (Bilkan, Yurdakul ve Demircioğlu 2016).

Teoride Ag–O'nun IR spektrumunda simetrik ve asimetric mod değerlerinin 640 cm^{-1} civarında olması beklenir. Sentezlenen gümüş nitrat kompleksinin Ag–O gerilme titreşimleri 640 (IR)/643 (Ra) ve 124 (IR)/ 123 (Ra) ve 100 (IR) cm^{-1} 'de ölçülmüştür. Bu titreşim modu ise 649, 261, 126 ve 101 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Literatürde, [Ag(3-Py-CHO)₂NO₃] kompleksinin IR spektrumunda da Ag-O gerilme titreşimi 642 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Çelik ve diğerleri, 2021).

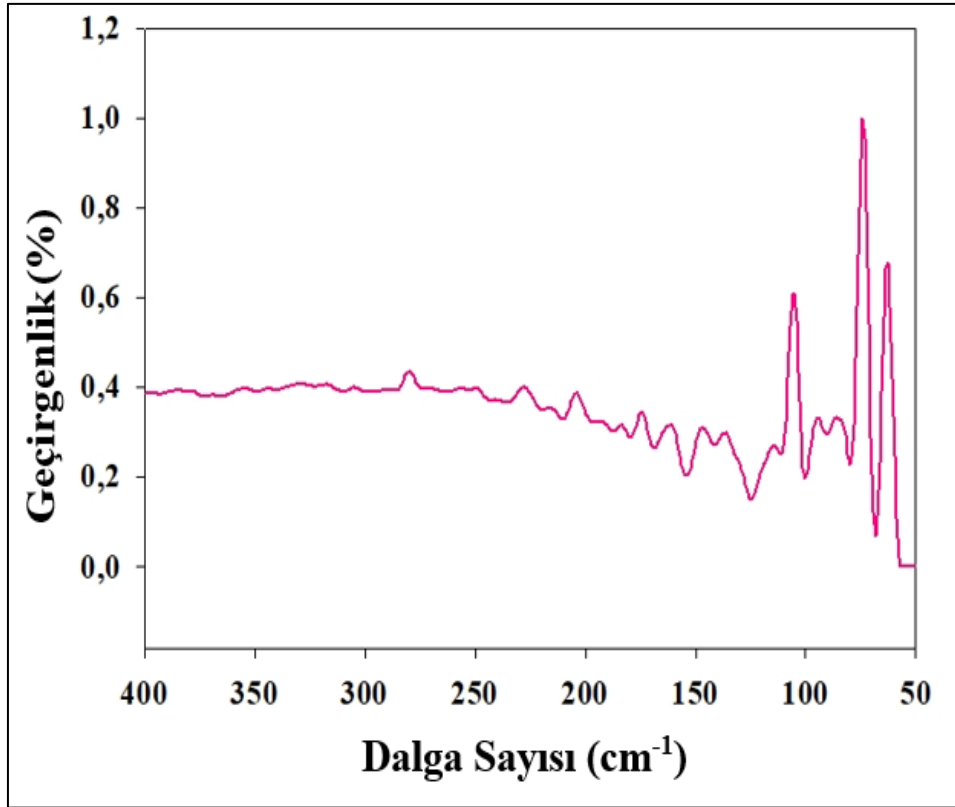
[Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin Ag-N gerilme titreşimleri 719 (IR)/ 704 (Ra), 271 (Ra) ve 141 (IR) cm⁻¹ 'de gözlemlendi ve 711, 286 ve 138 cm⁻¹ de hesaplandı. Literatürde, [Ag(3-Py-CHO)₂NO₃] kompleksinin Ag(I)-N gerilme modları 817 cm⁻¹ (IR) ve 801 cm⁻¹ (IR)'de ölçülürken, teorik olarak 840 cm⁻¹'de hesaplandı (Çelik ve diğerleri, 2021).

2-Metil-kinoksalin ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleks yapısının Far-IR, FT-IR ve FT-Ra spektrumları karşılaştırıldığında, kompleks yapıda gözlenen 1389 (IR)/ 1387 (Ra), 719 (IR)/704 (Ra), 643 (IR, Ra), 141 (IR), 124 (IR)/ 123 (Ra) , 100 (IR), 80 (IR) cm⁻¹'deki pikler serbest ligand spektrumlarında bulunmamaktadır. Bu pikler, kompleks yapının oluştuğunu göstermektedir.

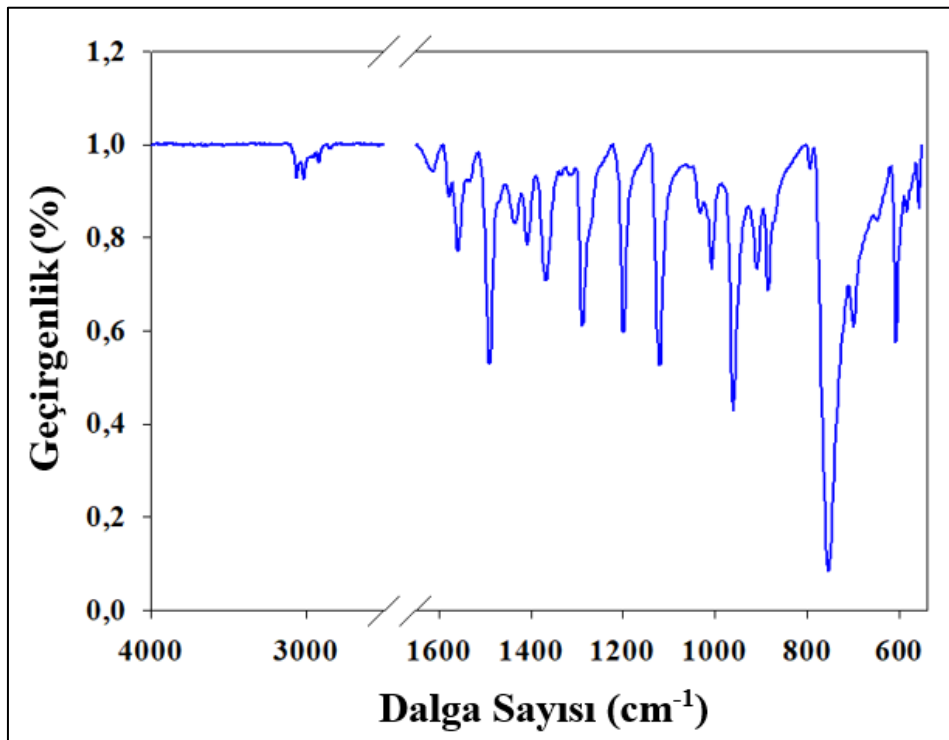
Deneysel ve teorik dalga sayıları arasındaki ilişkiyi saptamak için korelasyon grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.38'de verilmiştir. R² değerlerine göre, deneysel ve hesaplanan frekanslar arasında hem serbest ligand hem de kompleks yapı için iyi bir uyum vardır. Yani, deneysel IR ve Raman bandları, hem serbest ligand hem de gümüş nitrat kompleksi için DFT hesaplamaları ile yüksek düzeyde uyumludur (Abdou, Orman, Nafady ve Antipin, 2022).



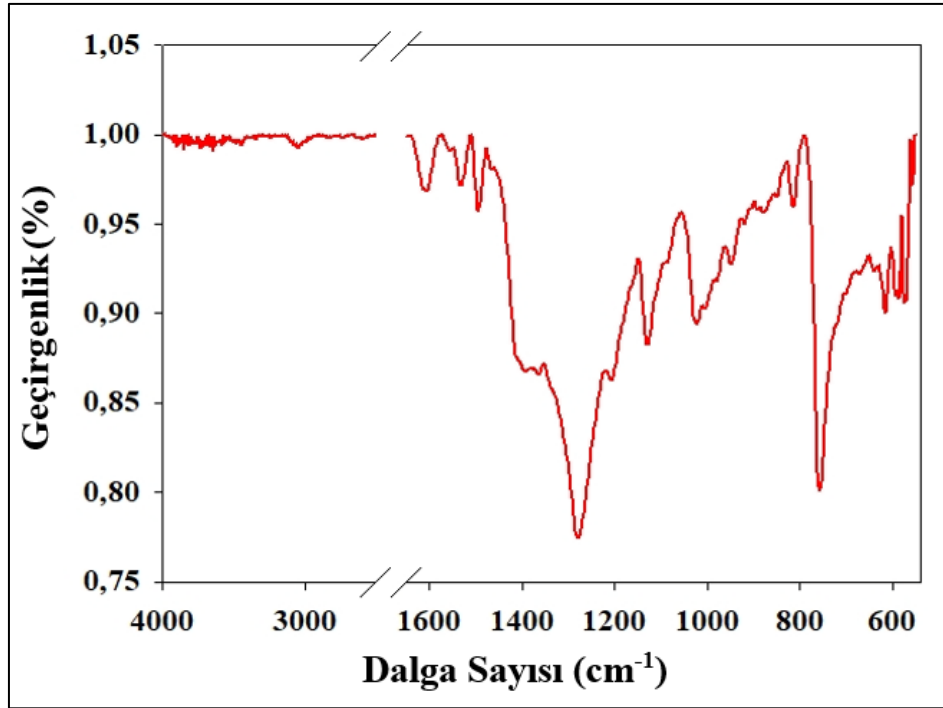
Şekil 4.32. 2-MQ molekülünün deneysel Far-IR spektrumu



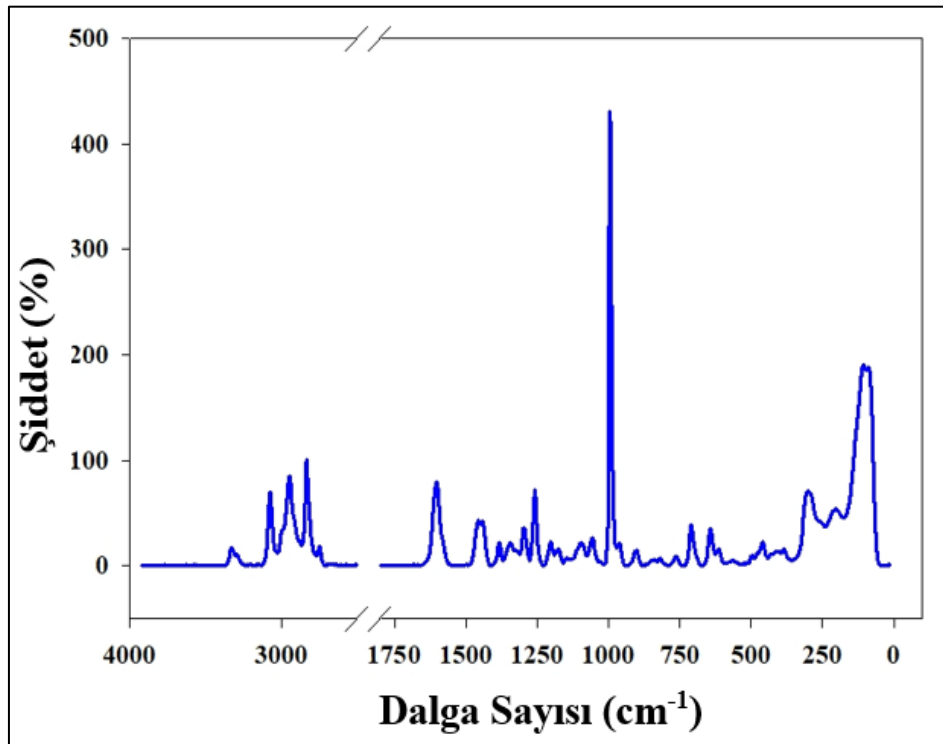
Şekil 4.33. [Ag(2-MQ)(NO3)] kompleksinin deneysel Far-IR spektrumu



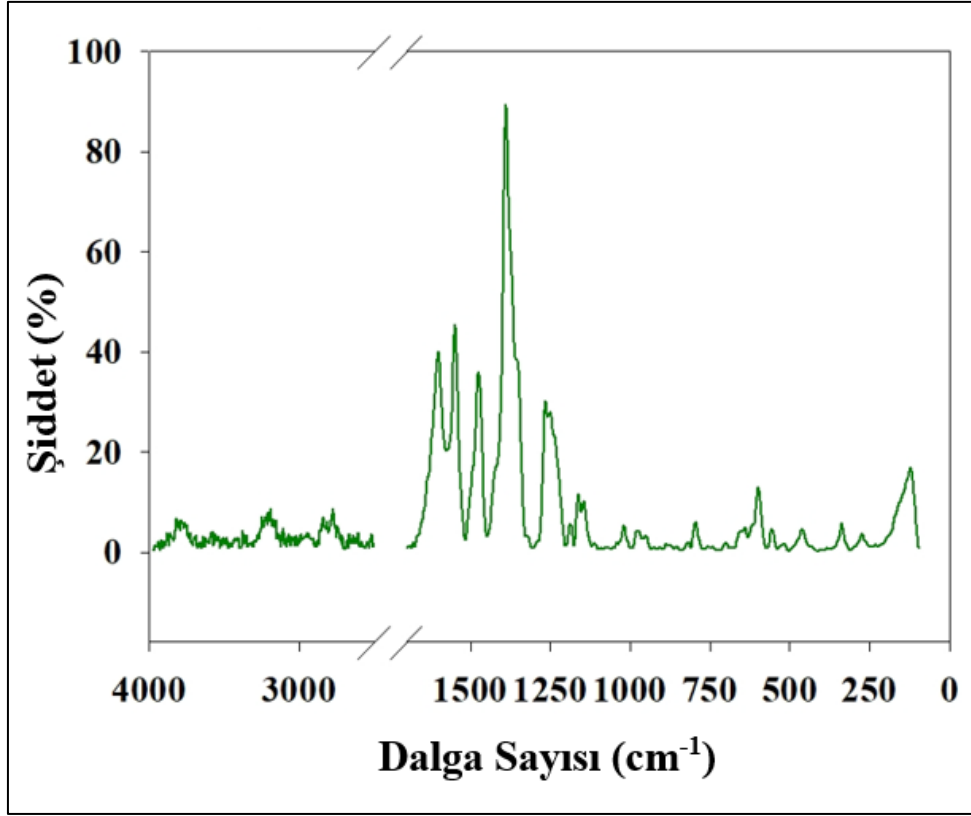
Şekil 4.34. 2.MQ molekülünün deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 4.35. [Ag(2-MQ)(NO3)] kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 4.36. 2.MQ molekülünün deneysel FT-Raman spektrumu



Şekil 4.37. [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin deneysel FT-Raman spektrumu

Teorik					DeneySEL		
Mod	Fre	Fre ^a	I _{IR} ^b	I _{RA} ^b	IR	Raman	TED ^c
1	53	52	0.63	56.49	57m	-	$45\Gamma_{CCCH} + 46\Gamma_{HCCCH}$
2	113	111	1.99	52.17	104vw	109 s	$16\Gamma_{CCCN} + 29\Gamma_{CCCH} + 16\Gamma_{CNCC} + 21\Gamma_{NCCH}$
3	176	173	3.79	0.84	185w	-	$12\Gamma_{CCCC} + 17\Gamma_{CCCN} + 13\Gamma_{CCCH} + 15\Gamma_{CNCC} + 26\Gamma_{NCCH}$
4	270	265	3.86	2.55	-	-	$26\delta_{CCC} + 15\delta_{CCN} + 22\delta_{CCH}$
5	289	284	0.00	0.89	274w	287m	$17\Gamma_{CCCC} + 19\Gamma_{CCCN} + 34\Gamma_{CCCH} + 17\Gamma_{CNCC}$
6	419	412	11.00	8.05	-	411 vw	$20\Gamma_{CCCC} + 12\Gamma_{CCCN} + 18\Gamma_{CCCH} + 27\Gamma_{CNCC} + 12\Gamma_{NCCH}$
7	452	444	3.58	3.05	-	-	$22\delta_{CCC} + 29\delta_{CCN} + 22\delta_{CCH}$
8	470	462	0.54	50.06	-	463 vw	$19\delta_{CCC} + 32\delta_{CCN}$
9	495	487	0.01	0.20	-	495 vw	$21\Gamma_{CCCC} + 15\Gamma_{CCCN} + 23\Gamma_{CCCH} + 20\Gamma_{CNCC} + 11\Gamma_{NCCH}$
10	518	509	0.04	0.27	-	-	$20\Gamma_{CCCC} + 11\Gamma_{CCCN} + 29\Gamma_{CCCH} + 12\Gamma_{CNCC}$
11	543	534	0.13	30.24	-	-	$30\delta_{CCC} + 24\delta_{CCN} + 21\delta_{CCH}$
12	625	614	5.07	2.60	607 s	613 vw	$27\delta_{CCC} + 16\delta_{CCN} + 26\delta_{CCH} + 12\delta_{CNC}$
13	656	645	0.14	0.50	648 vw	645 m	$26\Gamma_{CCCC} + 24\Gamma_{CCCH} + 13\Gamma_{CNCC} + 12\Gamma_{NCCH}$
14	710	698	2.36	13.46	699 s	-	$21\nu_{CC} + 17\delta_{CCC} + 18\delta_{CCN} + 17\delta_{CCH}$
15	776	763	100.00	0.24	753 vs	764 vw	$56\Gamma_{CCCH} + 16\Gamma_{NCCH}$
16	785	772	6.14	58.16	-	-	$29\nu_{CC} + 11\nu_{CN} + 15\delta_{CCC} + 11\delta_{CCN} + 23\delta_{CCH}$
17	801	787	1.39	0.05	793 vw	-	$16\Gamma_{CCCC} + 27\Gamma_{CCCH} + 29\Gamma_{CNCC} + 10\Gamma_{NCCH}$
18	882	867	0.19	0.03	-	-	$15\Gamma_{CCCC} + 39\Gamma_{CCCH} + 12\Gamma_{CNCC} + 12\Gamma_{HCCCH} + 15\Gamma_{NCCH}$
19	901	886	6.23	0.01	884 m	-	$25\delta_{CCC} + 29\delta_{CCH}$
20	927	911	9.82	0.12	909 w	908 w	$32\Gamma_{CCCH} + 19\Gamma_{NCCH}$
21	975	958	25.47	3.34	960 s	964 w	$14\delta_{CCC} + 12\delta_{CCN} + 27\delta_{CCH}$
22	979	962	3.85	0.49	-	-	$48\Gamma_{CCCH} + 23\Gamma_{HCCCH}$
23	997	980	0.03	0.28	-	-	$11\Gamma_{CCCC} + 36\Gamma_{CCCH} + 37\Gamma_{HCCCH}$
24	1025	1008	18.17	6.78	1007 m	993 vs	$21\nu_{CC} + 33\delta_{CCH}$
25	1036	1018	4.04	20.42	-	-	$21\nu_{CC} + 38\delta_{CCH}$
26	1056	1038	2.52	0.16	1032 w	-	$10\gamma_{CCH} + 27\Gamma_{CCCH} + 15\Gamma_{CNCC} + 12\Gamma_{NCCH}$
27	1144	1125	10.36	1.44	1119 s		$16\nu_{CC} + 12\delta_{CCC} + 50\delta_{CCH}$
28	1156	1136	9.87	3.13	-	-	$18\nu_{CC} + 12\nu_{CN} + 53\delta_{CCH}$
29	1225	1204	14.91	4.29	1199 s	1202vw	$17\nu_{CC} + 10\nu_{CN} + 42\delta_{CCH}$
30	1238	1217	1.23	8.99	-	-	$11\nu_{CC} + 12\nu_{CN} + 15\delta_{CCC} + 42\delta_{CCH}$
31	1296	1274	5.03	0.41	1287 s	1262 s	$11\nu_{CC} + 12\nu_{CN} + 17\delta_{CCH} + 11\delta_{CCH}$

Çizelge 4.12. (devam) 2-MQ molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi

32	1322	1300	28.49	1.44	1314 s	1296 m	$25\nu_{CC} + 15\nu_{CN} + 17\delta_{CCH} + 11\delta_{CCH}$
33	1369	1346	0.51	2.08	-	1344 vw	$14\nu_{CC} + 13\nu_{CN} + 38\delta_{CCH}$
34	1386	1362	7.14	100.00	1366 m	-	$30\nu_{CC} + 12\nu_{CN} + 28\delta_{CCH}$
35	1407	1383	8.94	9.66	-	1382 vw	$39\delta_{CCH} + 35\delta_{HCH}$
36	1439	1415	12.80	60.36	1407 w		$19\nu_{CC} + 29\nu_{CCH}$
37	1476	1451	16.46	34.38	-	1450 m	$23\delta_{CCH} + 28\delta_{HCH} + 15\Gamma_{CCCH} + 15\Gamma_{NCCH}$
38	1483	1458	10.99	6.11	-	1460 m	$36\gamma_{HCH} + 25\Gamma_{CCCH} + 25\Gamma_{NCCH}$
39	1502	1476	0.77	1.96	-	-	$15\nu_{CC} + 36\nu_{CCH} + 10\delta_{CCN}$
40	1528	1502	37.66	3.53	-	-	$25\nu_{CC} + 10\nu_{CN} + 44\delta_{CCH}$
41	1598	1571	11.89	10.87	-	-	$28\nu_{CC} + 10\delta_{CCC} + 28\delta_{CCH} + 10\delta_{CCN}$
42	1616	1589	22.24	17.83	1578 vw	1597 s	$17\nu_{CC} + 23\nu_{CN} + 10\delta_{CCC} + 22\delta_{CCH} + 14\delta_{CCN}$
43	1653	1648	1.45	4.17	1612 vw	-	$26\nu_{CC} + 13\delta_{CCC} + 45\delta_{CCH}$
44	3027	2910	19.33	43.44	2919 vw	2917s	$89\nu_{CH}$ (sym, CH ₃)
45	3076	2957	15.80	13.44	-	2952 s	$77\nu_{CH}$ (asym, CH ₃)
46	3133	3012	23.85	14.17	-	-	$79\nu_{CH}$ (asym, CH ₃)
47	3134	3013	15.03	12.34	3014 vw	-	$81\nu_{CH}$ (asym, CH ₃)
48	3168	3046	2.43	5.79	-	-	$81\nu_{CH}$ (asym)
49	3180	3057	7.48	14.28	3060 vw	-	$83\nu_{CH}$ (asym)
50	3192	3069	13.24	4.39	-	-	$82\nu_{CH}$ (asym)
51	3197	3074	15.52	34.90	-	3082 s	$86\nu_{CH}$ (sym)

vs= çok kuvvetli, s= kuvvetli, m=orta, w=zayıf, vw=çok zayıf, v: gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma
 ν_a^a : Ölçeklendirilmiş dalga sayısı, Γ_R^b : Kırmızı-altı şiddeti, Γ_a^a : Raman saçılma aktivitesi*Dalga
 sayısı 1800 cm⁻¹'den küçük olan frekanslar 0,983
 (Abdou ve diğerleri, 2022), büyük olanlar ise 0,9614 (Gökçe ve Bahçeli, 2011) ölçekleme faktörleri
 kullanılarak ölçeklendirildi

Çizelge 4.23. $[\text{Ag}(2\text{-MQ})(\text{NO}_3)]$ kompleksinde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlemesi

Teorik					Deneyisel		
Mod	Fre	Fre ^a	I _{IR} ^b	I _{RA} ^b	IR	Raman	TED ^c
1	24	23	0.30	17.72	-	-	$19\Gamma_{\text{CCCH}} + 19\Gamma_{\text{NCCH}} + 41\Gamma_{\text{CNON}}$
2	36	35	0.98	44.80	-	-	$12\delta_{\text{CNAq}} + 41\Gamma_{\text{NAqOH}}$
3	42	40	0.19	1.75	-	-	$18\Gamma_{\text{AgNCC}} + 41\Gamma_{\text{ONOAq}} + 34\Gamma_{\text{NCCH}} + 15\Gamma_{\text{CNON}}$
4	53	51	0.12	6.34	57vw	-	$44\Gamma_{\text{CCCH}} + 45\Gamma_{\text{NCCH}}$
5	79	76	0.02	100.00	80m	-	$20\Gamma_{\text{CCCH}} + 20\Gamma_{\text{NCCH}} + 18\Gamma_{\text{AgNCC}}$
6	105	101	0.55	6.51	100w	-	$10\nu_{\text{AgO}} + 32\delta_{\text{CNAq}} + 13\delta_{\text{AgON}} + 11\Gamma_{\text{NAqOH}}$
7	119	114	0.01	0.73	-	-	$12\Gamma_{\text{CCCN}} + 26\Gamma_{\text{CCCH}} + 15\Gamma_{\text{NCCH}} + 10\Gamma_{\text{ONOAq}}$
8	131	126	1.23	3.85	124vw	123m	$17\nu_{\text{AgO}} + 16\delta_{\text{CNAq}} + 17\Gamma_{\text{NAqOH}}$
9	139	134	1.25	6.34	-	-	$14\Gamma_{\text{CCCH}} + 10\Gamma_{\text{CNCC}} + 17\Gamma_{\text{ONOAq}}$
10	144	138	0.38	1.93	141vw	-	$32\nu_{\text{AgN}} + 14\nu_{\text{AgO}} + 17\delta_{\text{CCN}}$
11	187	180	0.70	0.27	180vw	-	$12\Gamma_{\text{CCCC}} + 16\Gamma_{\text{CCCN}} + 20\Gamma_{\text{CCCH}} + 14\Gamma_{\text{NCCH}}$
12	272	261	0.60	0.59	-	-	$17\nu_{\text{AgO}} + 12\delta_{\text{CCC}} + 10\delta_{\text{CCN}} + 13\delta_{\text{CCH}}$
13	298	286	6.42	0.78	-	271w	$32\nu_{\text{AgN}} + 14\nu_{\text{AgO}} + 10\delta_{\text{CCC}} + 14\delta_{\text{CCN}}$
14	302	290	0.03	0.00	-	-	$15\Gamma_{\text{CCCC}} + 17\Gamma_{\text{CCCN}} + 28\Gamma_{\text{CCCH}} + 15\Gamma_{\text{CNCC}}$
15	437	420	1.78	1.73	-	-	$21\Gamma_{\text{CCCC}} + 12\Gamma_{\text{CCCN}} + 19\Gamma_{\text{CCCH}} + 20\Gamma_{\text{CNCC}}$
16	467	449	0.29	2.98	-	-	$22\delta_{\text{CCC}} + 21\delta_{\text{CCN}} + 18\delta_{\text{CCH}}$
17	471	453	0.42	4.94	-	462w	$11\delta_{\text{CCC}} + 35\delta_{\text{CCN}} + 12\delta_{\text{CCH}}$
18	526	505	0.00	0.25	-	-	$15\Gamma_{\text{CCCC}} + 28\Gamma_{\text{CCCH}} + 10\Gamma_{\text{CNCC}} + 10\Gamma_{\text{NCCH}}$
19	535	514	0.03	0.11	-	-	$12\Gamma_{\text{CCCC}} + 15\Gamma_{\text{CCCH}} + 15\Gamma_{\text{CCCN}} + 20\Gamma_{\text{CNCC}}$
20	540	519	0.21	4.72	-	519vw	$29\delta_{\text{CCC}} + 22\delta_{\text{CCN}} + 17\delta_{\text{CCH}}$
21	634	609	0.05	1.04	-	603w	$10\nu_{\text{NO}} + 16\delta_{\text{CCC}} + 15\delta_{\text{CCH}} + 21\delta_{\text{ONO}}$
22	636	611	0.35	0.12	625w	-	$21\delta_{\text{CCC}} + 21\delta_{\text{CCH}} + 11\delta_{\text{CCN}} + 10\delta_{\text{ONO}}$
23	673	647	0.08	0.19	-	-	$22\Gamma_{\text{CCCC}} + 26\Gamma_{\text{CCCH}} + 12\Gamma_{\text{NCCH}}$
25	707	679	1.75	0.08	-	-	$23\Gamma_{\text{CNON}} + 36\Gamma_{\text{ONOAq}}$
26	740	711	0.74	1.86	719m	704vw	$10\nu_{\text{AgN}} + 16\nu_{\text{CC}} + 14\delta_{\text{CCC}} + 14\delta_{\text{CCN}} + 14\delta_{\text{CCH}}$
27	777	747	1.13	11.13	758vs	-	$26\nu_{\text{CC}} + 12\nu_{\text{CN}} + 12\delta_{\text{CCC}} + 16\delta_{\text{CCH}}$
28	813	781	20.37	0.01	786w	-	$53\Gamma_{\text{CCCH}} + 15\Gamma_{\text{HCCH}}$
30	904	869	0.72	0.30	868m	-	$11\nu_{\text{CC}} + 26\delta_{\text{CCC}} + 26\delta_{\text{CCH}}$
31	929	893	0.03	0.03	893m	-	$11\Gamma_{\text{CCCC}} + 35\Gamma_{\text{CCCH}} + 10\Gamma_{\text{CNCC}} + 12\Gamma_{\text{HCCH}}$
32	936	899	14.52	5.82	919m	890vw	$56\nu_{\text{NO}} + 19\delta_{\text{ONO}}$
33	947	910	2.40	0.12	-	-	$14\Gamma_{\text{AGNCH}} + 25\Gamma_{\text{CCCH}} + 13\Gamma_{\text{CNCH}} + 17\Gamma_{\text{NCCH}}$
34	993	954	3.92	0.05	-	953vw	$15\nu_{\text{CC}} + 12\delta_{\text{CCC}} + 14\delta_{\text{CCN}} + 25\delta_{\text{CCH}}$
35	1026	986	0.74	0.10	-	-	$44\Gamma_{\text{CCCH}} + 14\Gamma_{\text{NCCH}} + 25\Gamma_{\text{HCCH}}$
36	1036	996	2.15	1.38	-	986vw	$18\nu_{\text{CC}} + 33\delta_{\text{CCH}} + 10\Gamma_{\text{CCCH}} + 10\Gamma_{\text{NCCH}}$
37	1048	1007	0.31	3.03	-	-	$17\nu_{\text{CC}} + 35\delta_{\text{CCH}}$
38	1052	1011	0.00	0.10	-	-	$14\Gamma_{\text{CCCC}} + 34\Gamma_{\text{CCCH}} + 38\Gamma_{\text{HCCH}}$
39	1089	1047	1.14	0.18	1028s	1020vw	$20\gamma_{\text{CCH}} + 22\Gamma_{\text{CCCH}} + 14\Gamma_{\text{CNCC}} + 11\Gamma_{\text{NCCH}}$
40	1155	1110	0.74	0.50	-	-	$17\nu_{\text{CC}} + 13\delta_{\text{CCC}} + 40\delta_{\text{CCH}}$

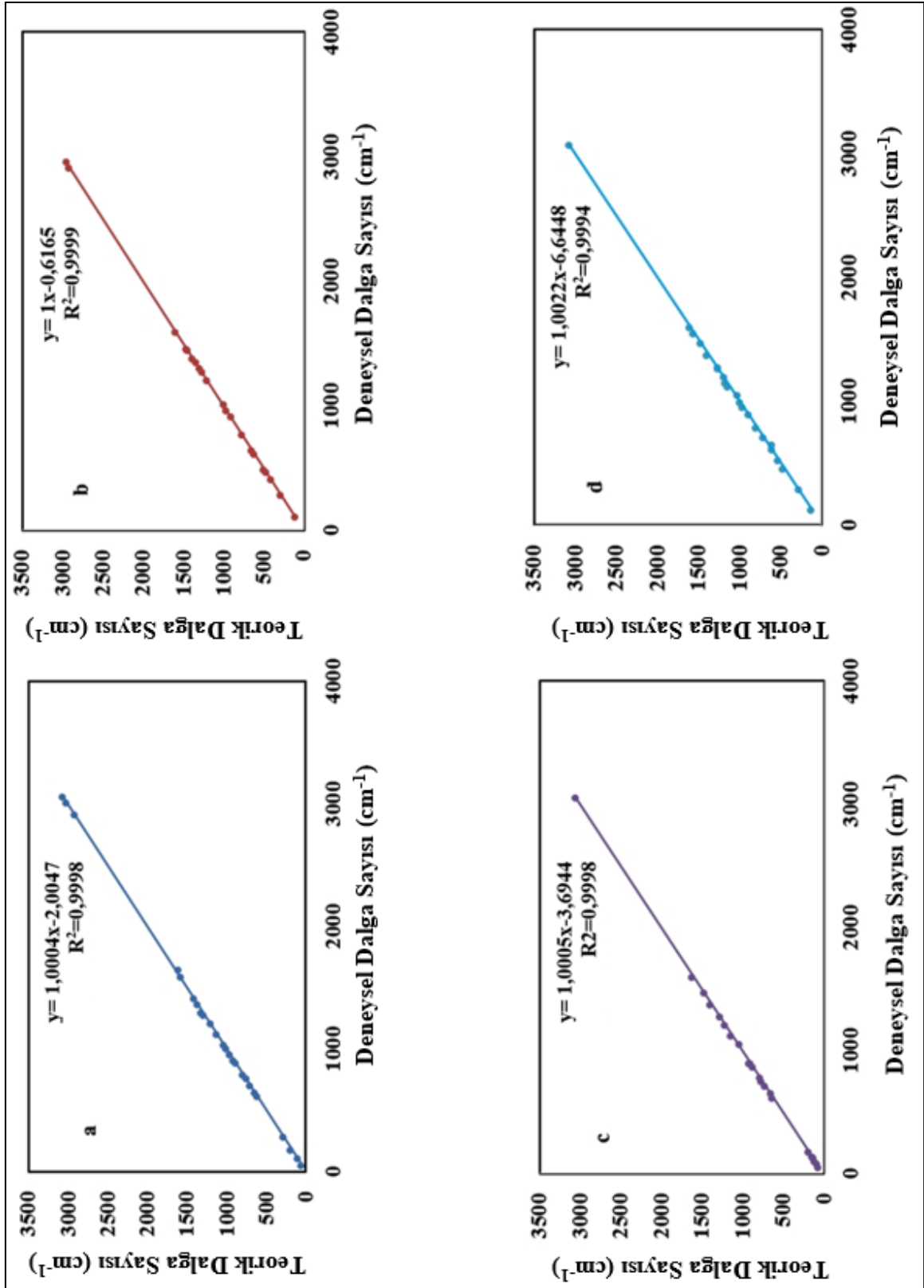
Çizelge 4.23. (devam) $[Ag(2-MQ)(NO_3)]$ kompleksinde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi

41	1163	1118	57.72	0.75	1135s	1139w	$26\nu_{NO} + 26\delta_{ONO}$
42	1191	1145	2.33	0.36	-	1162w	$15\nu_{CC} + 13\nu_{CN} + 44\delta_{CCH}$
43	1241	1193	0.08	0.68	-	1190vw	$10\nu_{CC} + 10\nu_{CN} + 11\delta_{CCC} + 41\delta_{CCH}$
44	1254	1205	3.34	0.54	1207s	-	$18\nu_{CC} + 11\nu_{CN} + 11\delta_{CCC} + 39\delta_{CCH}$
45	1318	1267	3.51	3.65	-	1252m	$14\nu_{CC} + 14\nu_{CN} + 11\delta_{CCN} + 37\delta_{CCH}$
46	1329	1277	0.74	0.37	1279vs	1263m	$13\nu_{CC} + 16\delta_{CCN} + 32\delta_{CCH}$
47	1364	1311	1.97	0.40	-	-	$13\nu_{CC} + 14\nu_{CN} + 32\delta_{CCH}$
48	1413	1358	6.06	10.20	-	-	$32\nu_{CC} + +32\delta_{CCH}$
49	1427	1371	100.00	1.41	1389s	1387vs	$34\nu_{NO} + 22\delta_{ONO}$
50	1447	1391	4.26	3.19	-	-	$13\nu_{CC} + 41\delta_{CCH} + 41\delta_{HCH}$
51	1449	1392	1.33	1.87	-	-	$15\nu_{CC} + 36\delta_{CCH} + 10\delta_{HCH}$
52	1495	1437	2.07	5.34	-	-	$36\delta_{CCH} + 10\delta_{HCH} + 11\Gamma_{CCCH} + 11\Gamma_{NCCH}$
53	1505	1446	0.00	0.53	-	-	$12\nu_{CC} + 29\delta_{CCH} + 16\delta_{HCH}$
54	1511	1452	3.90	1.19	-	-	$10\delta_{CCH} + 35\gamma_{HCH} + 26\Gamma_{CCCH} + 25\Gamma_{NCCH}$
55	1530	1470	11.01	0.70	1467m	1472m	$15\nu_{CC} + 36\delta_{CCH} + 11\delta_{HCH}$
56	1587	1525	7.45	1.30	-	-	$20\nu_{CC} + 16\nu_{CN} + 10\delta_{CCC} + 12\delta_{CCN} + 26\delta_{CCH}$
57	1608	1545	1.19	4.65	-	1551s	$25\nu_{CC} + 13\nu_{CN} + 10\delta_{CCC} + 12\delta_{CCN} + 22\delta_{CCH}$
58	1658	1593	0.23	0.53	1611vw	1596s	$28\nu_{CC} + 14\delta_{CCC} + 39\delta_{CCH}$
59	3048	2929	2.32	4.84	-	-	$90\nu_{CH} \text{ (sym, CH}_3\text{)}$
60	3119	2997	3.28	1.43	-	-	$78\nu_{CH} \text{ (asym, CH}_3\text{)}$
61	3180	3056	1.29	0.92	3053vw	-	$78\nu_{CH} \text{ (asym, CH}_3\text{)}$
62	3201	3076	1.88	1.55	-	3064vw	$78\nu_{CH} \text{ (asym)}$
63	3216	3091	0.50	0.98	-	-	$81\nu_{CH} \text{ (asym)}$
64	3233	3107	0.77	1.46	-	-	$81\nu_{CH} \text{ (asym)}$
65	3234	3108	0.51	0.72	-	-	$72\nu_{CH} \text{ (asym)}$
66	3247	3120	2.79	3.45	-	-	$85\nu_{CH} \text{ (sym)}$

vs= çok kuvvetli, s= kuvvetli, m=orta, w=zayıf, vw=çok zayıf

u: gerilme, δ :düzlem içi bükülme, γ : düzlem dışı bükme Γ : burulma

Fre^a: Ölçeklendirilmiş dalga sayısı, I_{rr}^b: Kırmızı-altı şiddeti, I_{ra}^a: Raman saçılma aktivitesi, Tüm dalga sayıları 0, 961 ölçekleme faktörü kullanılarak ölçeklendirildi (Ferreira ve diğerleri, 2014)



Şekil 4.38. 2-MQ molekülünün ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları (cm⁻¹) arasındaki korelasyon grafikleri. a: 2-MQ için IR korelasyon grafiği, b: 2-MQ için Raman korelasyon grafiği, c: [Ag(2-MQ)(NO₃)] için IR korelasyon grafiği, d: [Ag(2-MQ)(NO₃)] için Raman korelasyon grafiği

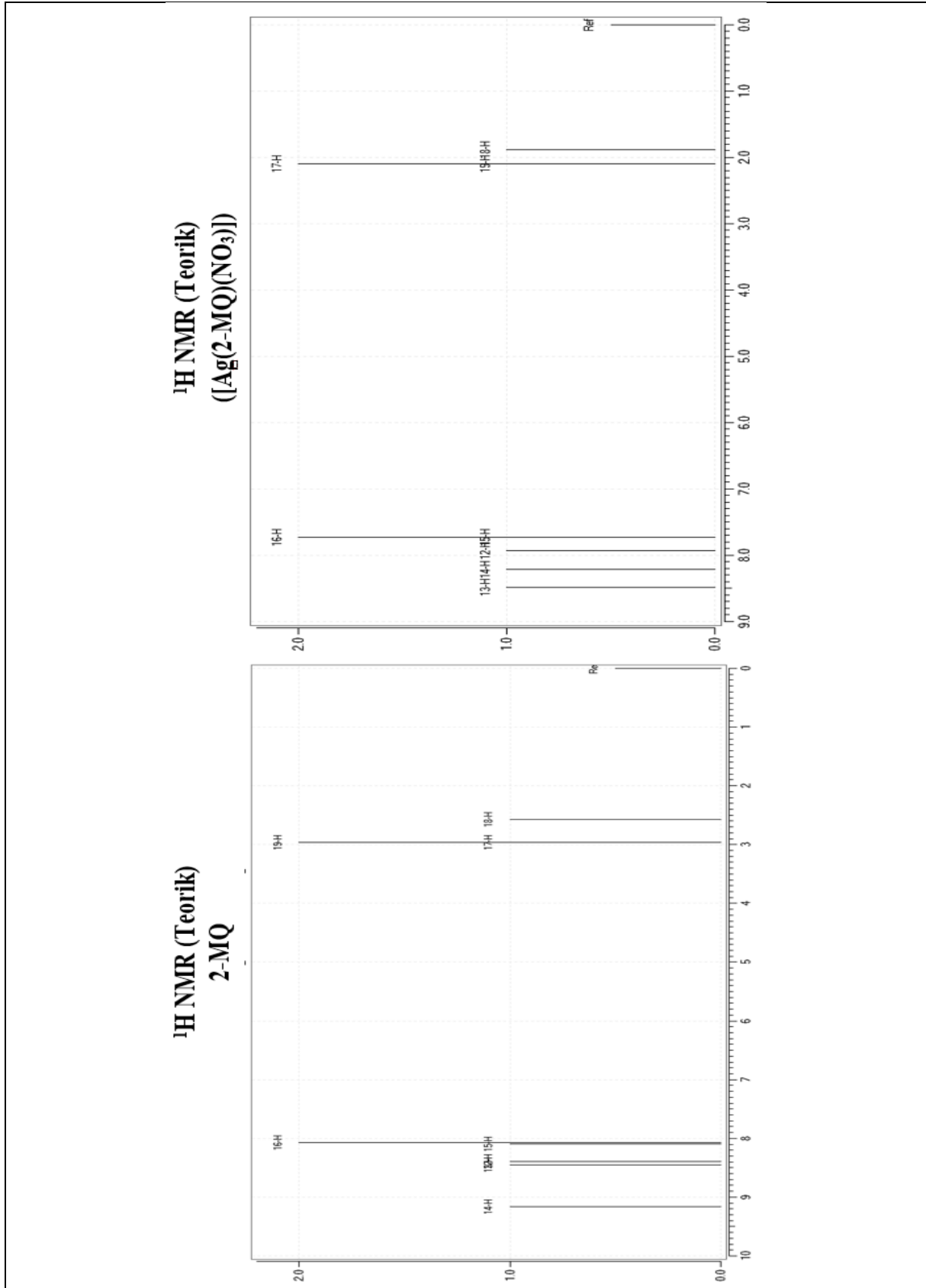
4.3.3. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin ¹H NMR analizi

¹H NMR spektrumları, 400 MHz işletim frekanslı sıvı Bruker 400MHz AV model NMR spektrometresi kullanılarak DMSO çözeltisi içinde kaydedilmiştir. Teorik NMR hesaplamaları da, GIAO yöntemi ile serbest ligand için 6-311+G(2d,p) temel seti (Subashini ve Periandy, 2016), gümüş nitrat bileşiği için de 6-311+G(2d,p) ve LanL2DZ temel setleri (Sadlej ve Jaźwiński, 2021) birlikte kullanılarak DFT/B3LYP yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve teorik ¹H NMR spektrumları Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da sunulurken Çizelge 4.24'te kimyasal kayma değerleri listelenmiştir. 2-MQ ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin deneysel ¹H NMR spektrumlarında, benzen halkalarındaki aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar sırasıyla 12H, 13H, 15H ve 16H 8,03/7,82, 8,09/8,47, 7,75/7,26 ve 7,27/7,12 ppm'de tespit edilmiştir. Deneysel değerlere karşılık gelen teorik değerler de 8,39/7,93, 8,45/8,48, 7,26/7,73, ve 7,12/7,73'tür. Serbest ligandın ve gümüş nitrat kompleksinin pirazin halkasındaki 14H protonuna ait sinyaller 8.75 ve 8.17 ppm'de gözlenirken teorik olarak da 9,15 ve 8,21ppm'de hesaplanmıştır. Son olarak, metil gruplarındaki 17H, 18H ve 19H protonları 2-MQ için 2.85 ppm'de ölçülürken teorik olarak da sırasıyla 2,95, 2,57, ve 2,95 ppm'de hesaplandı. [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksi için bu protonların deneysel ve teorik değerleri 2.51/2,09, 1.92/1,87 ve 2.51/2,09 ppm'de bulunmuştur. Kaydedilen ¹H NMR spektrumları, 2-MQ serbest ligandı ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksindeki aromatik protonlara ait olup teorik hesaplamalarla da desteklenmiştir ve mevcut spektrumlar hem serbest ligandın hem de Ag(I) kompleksinin geometrisini desteklemektedir. Ayrıca, deneysel ve teorik analizler için aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri de hidrojen atomları için standart aralık olan 6,50–8,50 ppm aralığında olup birbirleriyle de uyum içerisindedir.

Çizelge 4.24. 2-MQ molekülü ve ([Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksine ait ¹H NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	2-MQ		[Ag(2-MQ)(NO ₃)]	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
H ₁₂	8,03	8,39	7,82	7,93
H ₁₃	8,09	8,45	8,47	8,48
H ₁₄	8,75	9,15	8,17	8,21
H ₁₅	7,75	8,09	7,26	7,73
H ₁₆	7,27	8,07	7,12	7,73
H ₁₇	2,85	2,95	2,51	2,09
H ₁₈	2,85	2,57	1,92	1,87
H ₁₉	2,85	2,95	2,51	2,09

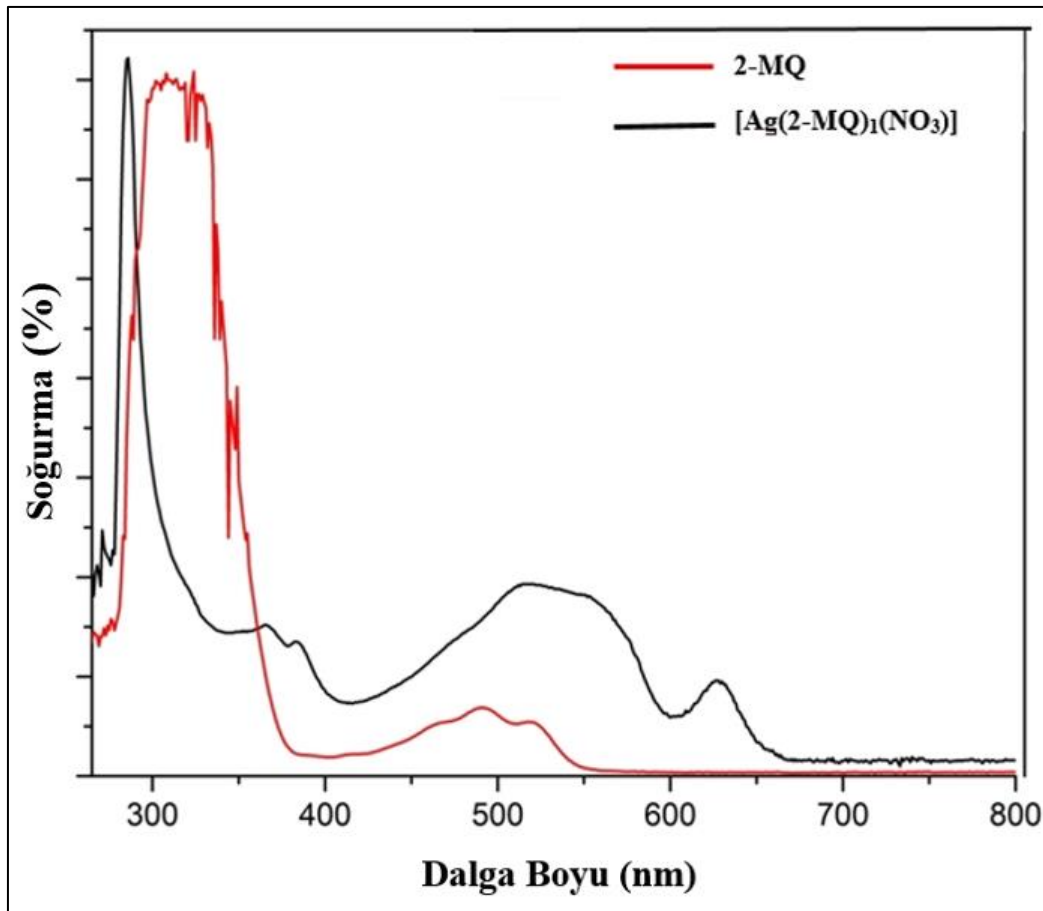
Şekil 4.39. 2-MQ molekülünün ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin deneysel ¹H NMR spektrumları



Şekil 4.40. 2- MQ molekülünün ve $[\text{Ag}(2\text{-MQ})(\text{NO}_3)]$ kompleksinin teorik ^1H NMR spektrumları

4.3.4. 2-MQ molekülü ve $[Ag(2-MQ)(NO_3)]$ kompleksinin UV-Vis spektrum analizi

Serbest ligand ve gümüş nitrat kompleksine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları, DMSO çözücüsü içinde 190-800 nm aralığında kaydedildi ve Şekil 4.41'de verilmiştir. 2-MQ için geniş bir absorpsiyon bandı 325 nm'de gözlenmiştir. Bu band, $[Ag(2-MQ)(NO_3)]$ kompleksi için yapılan ölçümlerde 289 nm'ye kaymış bulunmakta olup dar bir band olarak gözlenmiştir. Serbest ligand için 493 nm'de bir soğurma bandı ölçülmüş ve bu band kompleks yapı için 518 nm'de belirlenmiştir. 2-MQ ve $[Ag(2-MQ)(NO_3)]$ kompleksinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında, kompleks yapıya ait spektrumda 613 nm'de yeni bir band gözlenmiştir. Bu sonuç, yeni bir kompleks yapının elde edildiğinin göstergesidir. Teorik absorbans değerleri, 6-311++G(d,p) (2-MQ için) ve LanL2DZ ($[Ag(2-MQ)(NO_3)]$ için) temel setleri kullanılarak TD-DFT/B3LYP yöntemi ile hesaplanmıştır. Hesaplanan dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar da Çizelge 4.25'de listelenmiştir.



Şekil 4.41. 2-MQ molekülü ve $[Ag(2-MQ)(NO_3)]$ kompleksinin deneysel UV-Vis spektrumları

Çizelge 4.25. 2-MQ molekülü ve $[Ag(2-MQ)(NO_3)]$ kompleksi için deneysel ve hesaplanmış dalga boyları, uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve ana katkılar

	Deneysel λ (nm)	DFT/Cam-B3LYP				
		λ (nm)	E(eV)	f (Hz)	Simetri	Majör Katkı
2-MQ	325	185.60	6.68	0.4302	Singlet-A	H-1 $\rightarrow$ L+6
	493	211.46	5.86	0.6631	Singlet-A	H $\rightarrow$ L+2
		274.88	4.51	0.1005	Singlet-A	H $\rightarrow$ L
$[Ag(2-MQ)NO_3]$	289	216.56	5.72	0.7042	Singlet-A	H-1 $\rightarrow$ L+2
	518					
	613	287.77	4.31	0.1194	Singlet-A	H-1 $\rightarrow$ L

λ : dalga boyu, E: Enerji, f: osilatör güçleri,

Teorik hesaplamalardan, 2-MQ molekülü için 185 nm ve 211 nm'de iki ayrı absorbands piki bulunurken, Ag(I) kompleksi için 216.56 nm'de tek bir absorbands piki bulundu. Ayrıca serbest ligand için 274.88 nm'de hesaplanan pik, kompleks yapı için de 287.77 nm'de hesaplandı. Deneysel ve teorik veriler birbiriyle karşılaştırıldığında absorbands değerleri pek uyumlu bulunmamaktadır. Her iki yapı için de teorik hesaplamalarda 180-300 nm aralığında absorbands bandları bulunurken, deneysel ölçümlerde ise 280-650 nm aralığında absorbands bandları gözlenmiştir.

4.3.5. 2-MQ molekülü ve $[Ag(2-MQ)(NO_3)]$ kompleksinin HOMO-LUMO analizi

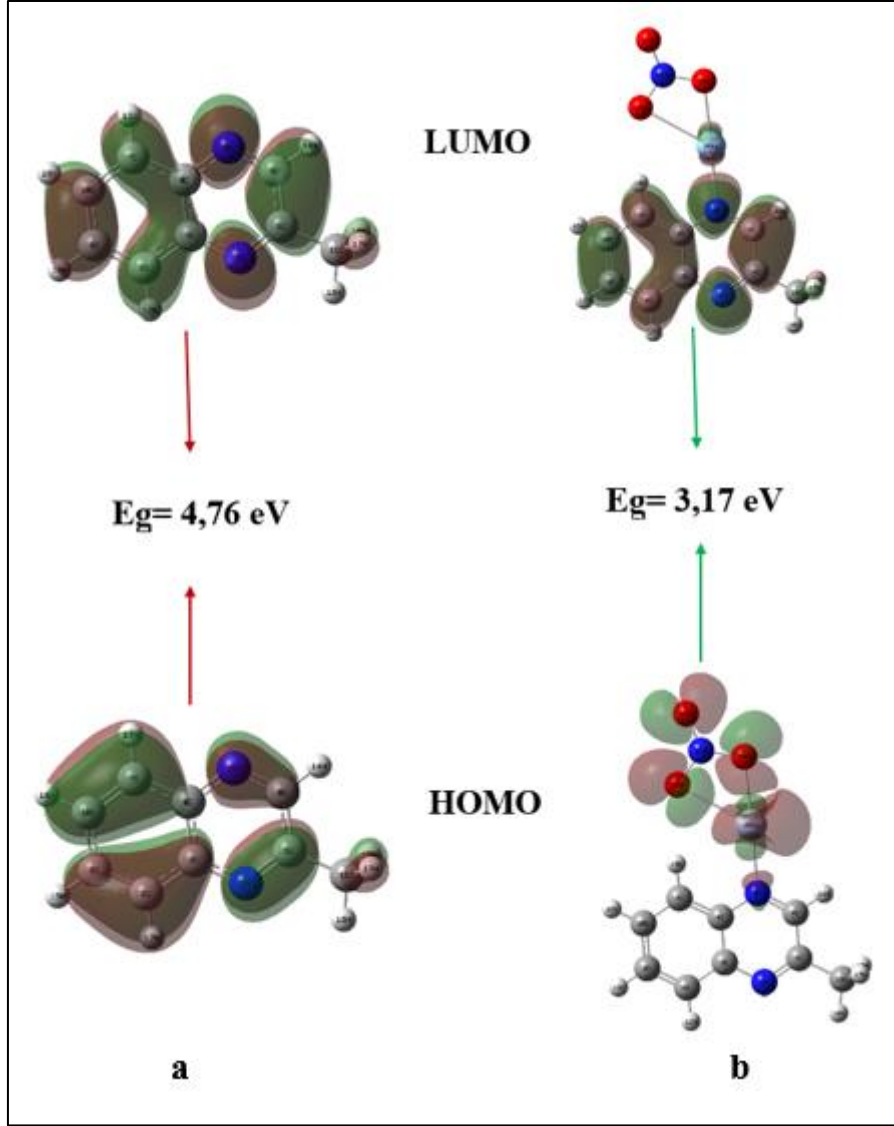
2-MQ ve $[Ag(2-MQ)NO_3]$ 'ün kuantum kimyasal özellik değerleri Çizelge 4.26'da listelenmiştir. 2-MQ için HOMO ve LUMO enerji değerleri -6.91 eV ve -2.15 eV olarak hesaplanırken, $[Ag(2-MQ)NO_3]$ kompleksi için bu değerler sırasıyla -6,57 eV ve -3,40 eV olarak hesaplanmıştır. Her iki yapı için enerji boşluk değerleri de 4.76 eV ve 3.17 eV olarak bulunmuştur. İncelenen yapıların sertlik ve yumuşaklık değerleri enerji boşluğu ile doğrudan ilişkilidir. Sert moleküller büyük bir enerji boşluğuna sahiptir. Her iki başlık yapısı için de sertlik değerleri sırasıyla 2.38 eV ve 1.58 eV olarak bulunmuştur. Her iki yapı için de elde edilen η değeri literatür de ki sert malzemelerle uyumludur (Vural ve Orbay, 2017; Kumar ve diğerleri, 2019) HOMO-LUMO enerji aralığı ve sertlik değerlerine göre 2-MQ molekülü ve Ag(I) kompleksi düşük reaktiviteye ve sert bir yapıya sahiptir (Oladipo, Tolufashe, Mocktar ve Omondi 2021). Yeni sentezlenen yapının LUMO değerinin serbest ligandınkinden daha negatif olduğu ve HOMO değerinin de daha pozitif olduğu bulundu. Sonuç olarak Ag(I) kompleks yapısının HOMO-LUMO enerji açığının daha küçük olduğu ve serbest liganddan daha reaktif olduğu belirlendi.

Çizelge 4.26. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri

Moleküler Orbitaller	Enerji (eV)			Enerji aralığı (eV)		İyonlaşma enerjisi (I) (eV)		Elektron ilgisi (A) (eV)		Global sertlik (η) (eV)		Elektronegatiflik (χ) (eV)		Kimyasal potansiyel (μ _c) (eV)		Global yumuşaklık (σ) (eV) ⁻¹		Elektrofiliklik indeksi (ω) (eV)	
	*	**		*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
H	-6.91	-6.57	ΔE _{H-L}	4.76	3.17	6.91	6.57	2.15	3.40	2.38	1.58	4.53	4.98	-4.53	-4.98	0.42	0.63	4.32	7.83
L	-2.15	-3.40																	
H-1	-6.96	-7.61	ΔE _{H-1-L+1}	5.94	5.63	6.96	7.61	1.02	1.98	2.97	2.81	3.99	4.79	-3.99	-4.79	0.33	0.35	2.68	4.08
L+1	-1.02	-1.98																	
H-2	-7.19	-7.63	ΔE _{H-2-L+2}	6.95	6.12	7.19	7.63	0.24	1.51	3.47	3.06	3.71	4.57	-3.71	-4.57	0.29	0.33	1.98	3.42
L+2	-0.24	-1.51																	

* 2-MQ molekülü için
 ** [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksi için

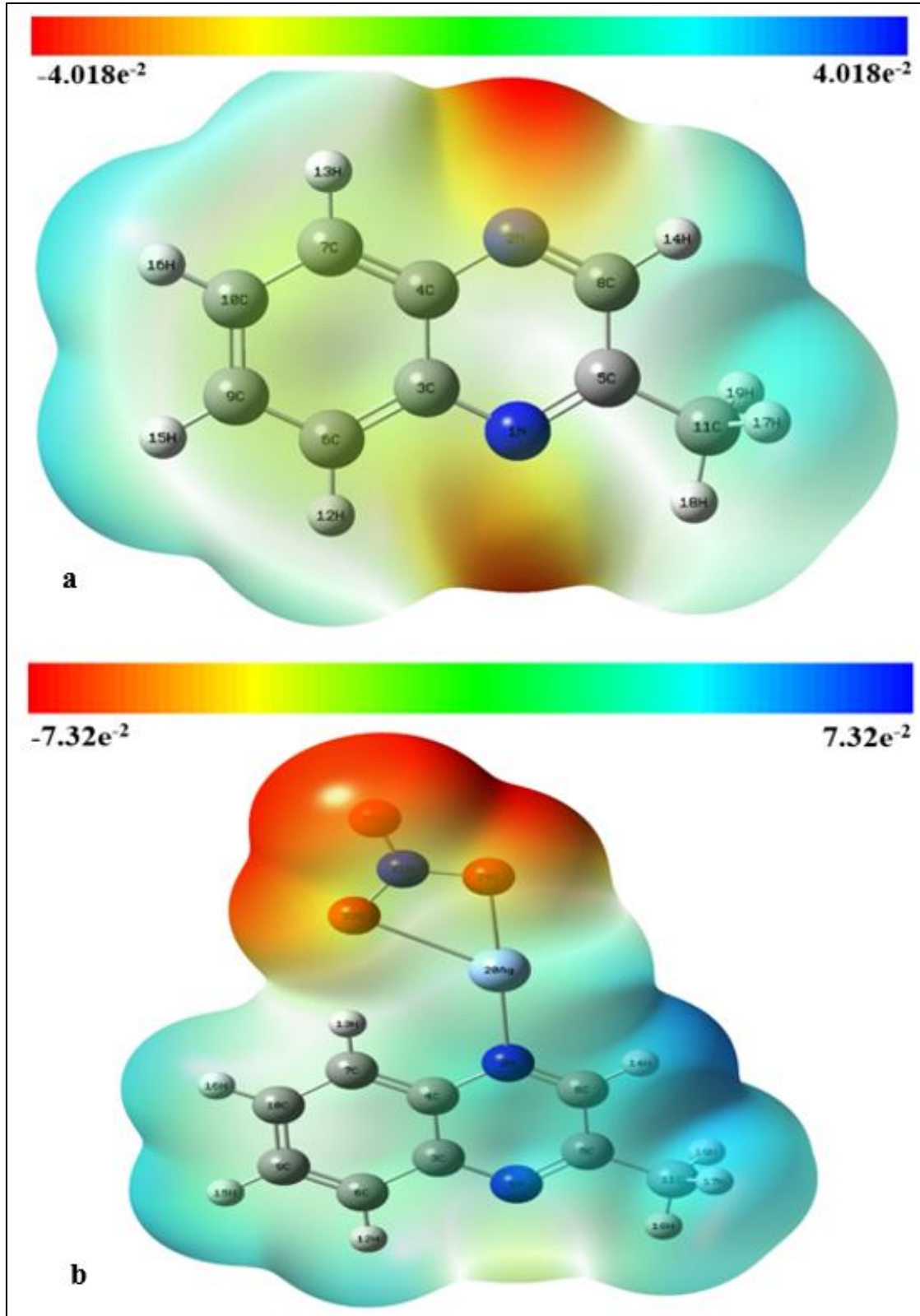
Her iki yapının HOMO-LUMO dağılımları Şekil 4.42'de sunuldu. Serbest ligand için HOMO ve LUMO dağılımları neredeyse tüm molekül üzerindeyken, kompleks yapı için HOMO gümüş atomu ve nitrat grubu üzerinde dağılırken LUMO ise ligand üzerinde dağılım göstermiştir.



Şekil 4.42. (a) 2-MQ molekülü ve (b) [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin boş ve dolu orbital enerji görünümü

4.3.6. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası

Serbest 2-MQ ve Ag(I) kompleksi için oluşturulan MEP haritaları Şekil 4.43'te verilmiştir. 2-MQ için, negatif potansiyel bölgeler pirazin halkasındaki N₁ ve N₂ atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Benzen halkasındaki C atomları sarı bölgededir. Yani kırmızı bölgedeki atomlara göre daha az elektronegatif bölgededir. Ayrıca 2-MQ'nun tüm H atomları pozitif (mavi) bölgededir. Ag(I) kompleksinin MEP haritasına göre de, negatif potansiyel (elektrofilik) bölgelerin değiştiği ve nitrat grubundaki O atomları üzerinde lokalize olduğu görülmektedir. Ayrıca pirazin halkasındaki N₂ atomu, 2-MQ molekülünün N₂ atomuna göre de daha az elektronegatif hale gelmiştir. Ag ve N₁ atomları bu elde edilen bileşikte pozitif (mavi) bölgededir. Ayrıca, H atomlarının tümü pozitif yüklü bölgede bulunmaktadır. Literatürde, bir nikotinaldehit gümüş (I) nitrat kompleksi olan [Ag(3-Py-CHO)₂(NO₃)] için, MEP haritasındaki elektronca zengin bölgeler (negatif bölgeler) de nitrat grubu üzerinde dağılım göstermektedir (Çelik ve diğerleri, 2021).



Şekil 4.43. (a) 2-MQ molekülü ve (b) [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin moleküler elektrostatik potansiyel haritası

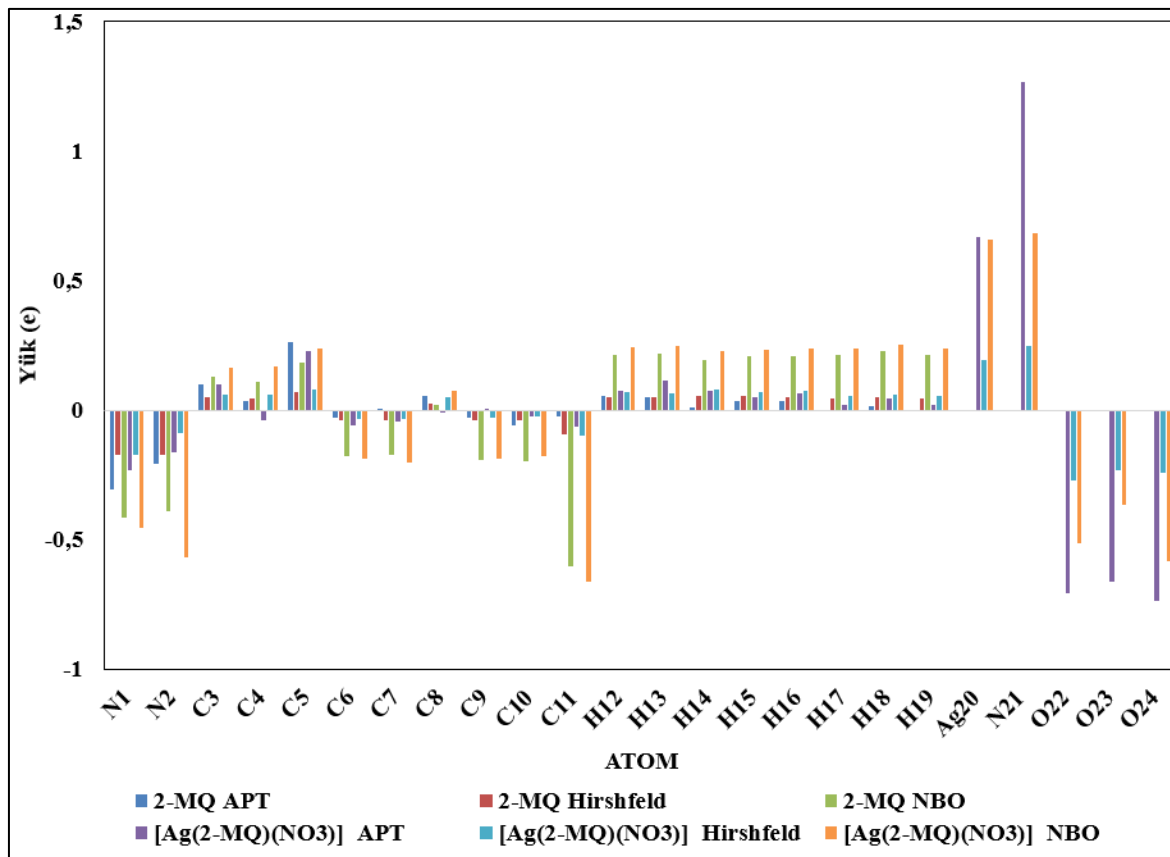
4.3.7. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin yük analizleri

Hesaplanan atomik polar tensör (APT), Hirshfeld ve doğal bağ yörüngesi (NBO) yük değerleri Çizelge 4.27’de listelenmiş ve Şekil 4.44’te sunulmuştur. APT, Hirshfeld ve NBO yük analizlerine göre 2-MQ molekülün N₁, N₂, C₆, C₉, C₁₀ ve C₁₁ atomlarının negatif değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Pozitif yük değerine sahip atomlar ise, üç yük analizi için de C₃, C₄, C₅, C₈ ve H atomları olarak bulunmuştur. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası, serbest ligandın atomik yük analizi ile karşılaştırıldığında, haritadaki elektrofilik ve nükleofilik bölgeler, negatif ve pozitif atomik yükler ile uyum içerisindedir.

Ag(I) kompleksinin atomik yük analizlerinde ise en pozitif yük değerleri Ag₂₀ ve N₂₁ atomları için hesaplanmıştır. Ayrıca C₃, C₅ ve tüm H atomları kompleks yapı için üç farklı yük analizinde de pozitif bulunmuştur. Nitrat grubundaki O atomları negatif yüklü olduğundan, merkezi metal (Ag) atomunun etrafındaki koordinasyon ortamı da oluşmuştur. Diğer negatif yüklü atomlar ise APT, Hirshfeld ve NBO yük analizlerinde N₁, N₂, C₆, C₇, C₈, C₁₀ ve C₁₁ atomları olarak belirlendi. Kompleks yapının atomik yük analizi sonuçları da, moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.27. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksi için NBO, Hirshfeld ve APT atomik yükleri

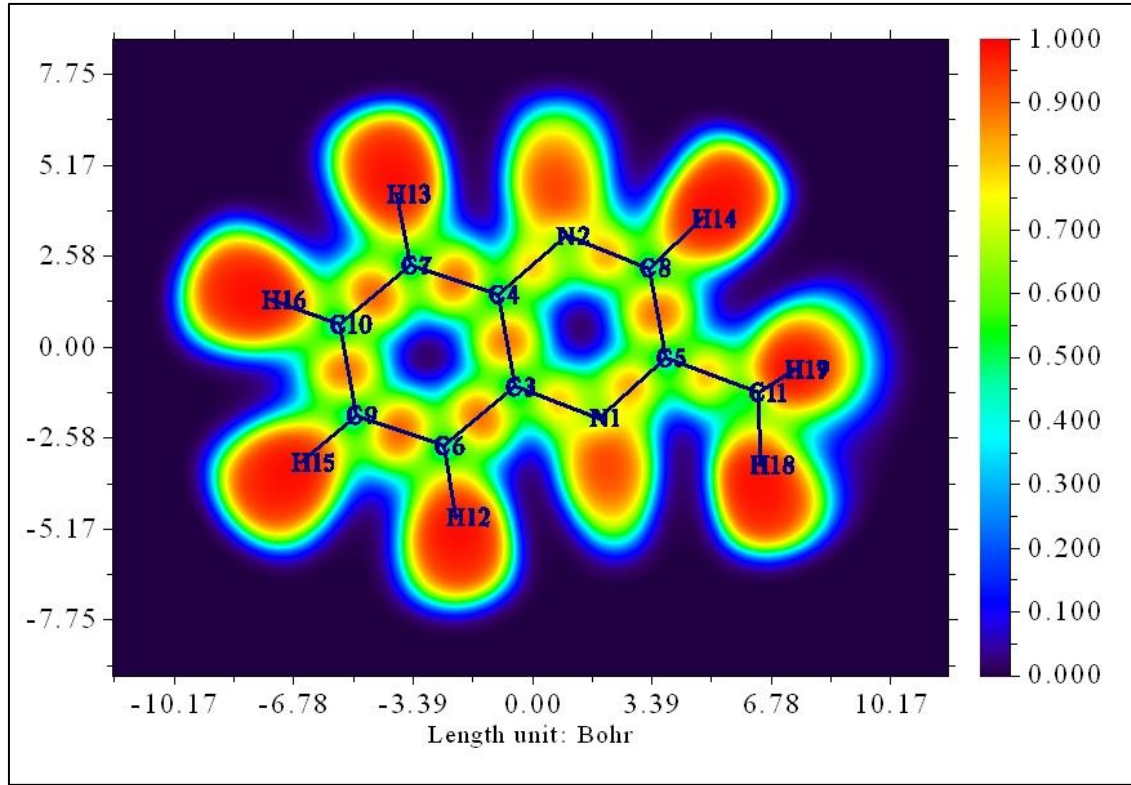
2-MQ				[Ag(2-MQ)(NO ₃)]			
Atoms	APT (e)	Hirshfeld (e)	NBO (e)	Atoms	APT (e)	Hirshfeld (e)	NBO (e)
N ₁	-0,306	-0,174	-0,416	N ₁	-0,234	-0,173	-0,453
N ₂	-0,207	-0,172	-0,389	N ₂	-0,163	-0,087	-0,567
C ₃	0,099	0,049	0,128	C ₃	0,098	0,060	0,163
C ₄	0,037	0,046	0,111	C ₄	-0,038	0,061	0,169
C ₅	0,262	0,071	0,182	C ₅	0,228	0,082	0,237
C ₆	-0,031	-0,041	-0,178	C ₆	-0,057	-0,035	-0,187
C ₇	0,004	-0,038	-0,171	C ₇	-0,044	-0,033	-0,202
C ₈	0,054	0,026	0,023	C ₈	-0,008	0,049	0,077
C ₉	-0,031	-0,038	-0,192	C ₉	0,008	-0,030	-0,189
C ₁₀	-0,057	-0,041	-0,197	C ₁₀	-0,022	-0,025	-0,178
C ₁₁	-0,022	-0,094	-0,604	C ₁₁	-0,065	-0,099	-0,664
H ₁₂	0,053	0,051	0,216	H ₁₂	0,076	0,071	0,242
H ₁₃	0,052	0,052	0,217	H ₁₃	0,117	0,066	0,249
H ₁₄	0,012	0,057	0,194	H ₁₄	0,073	0,078	0,226
H ₁₅	0,036	0,053	0,211	H ₁₅	0,050	0,069	0,232
H ₁₆	0,037	0,052	0,208	H ₁₆	0,064	0,074	0,238
H ₁₇	-0,006	0,046	0,215	H ₁₇	0,019	0,057	0,237
H ₁₈	0,018	0,048	0,227	H ₁₈	0,046	0,062	0,251
H ₁₉	-0,006	0,046	0,215	H ₁₉	0,019	0,057	0,237
				Ag	0,671	0,196	0,658
				N ₂₁	1,269	0,247	0,685
				O ₂₂	-0,708	-0,273	-0,516
				O ₂₃	-0,664	-0,231	-0,364
				O ₂₄	-0,738	-0,243	-0,584



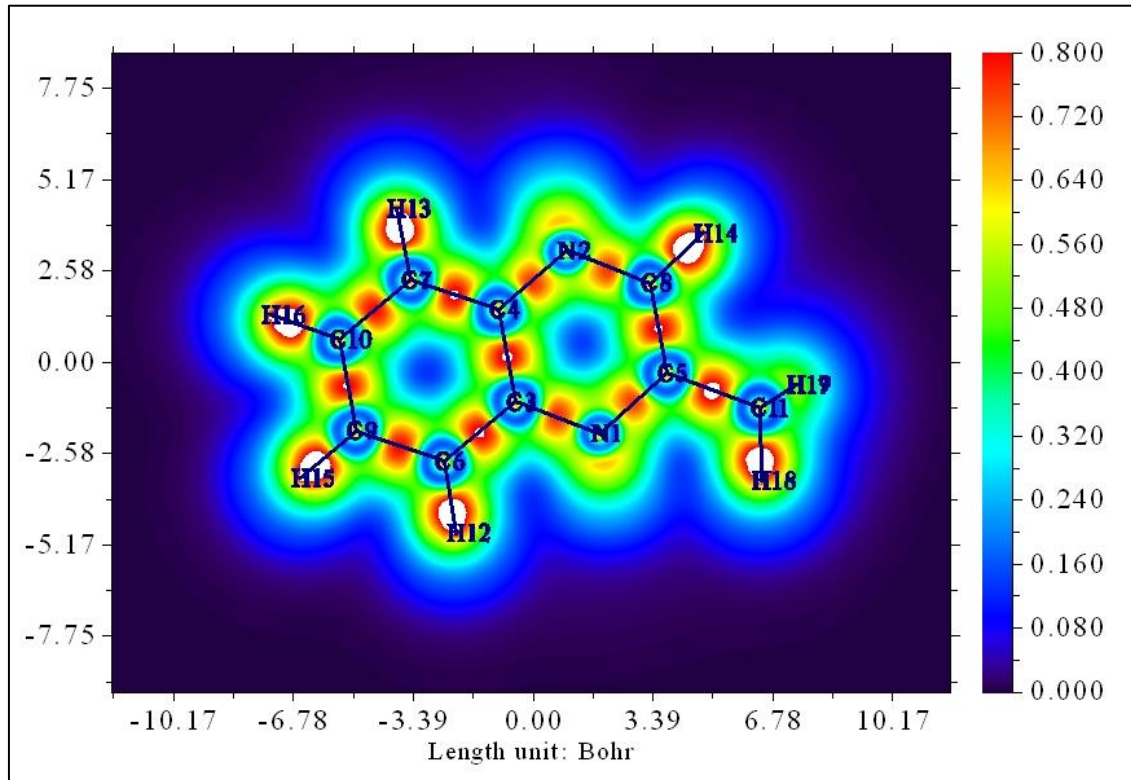
Şekil 4.44. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksi için yük dağılımı

4.3.8. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi

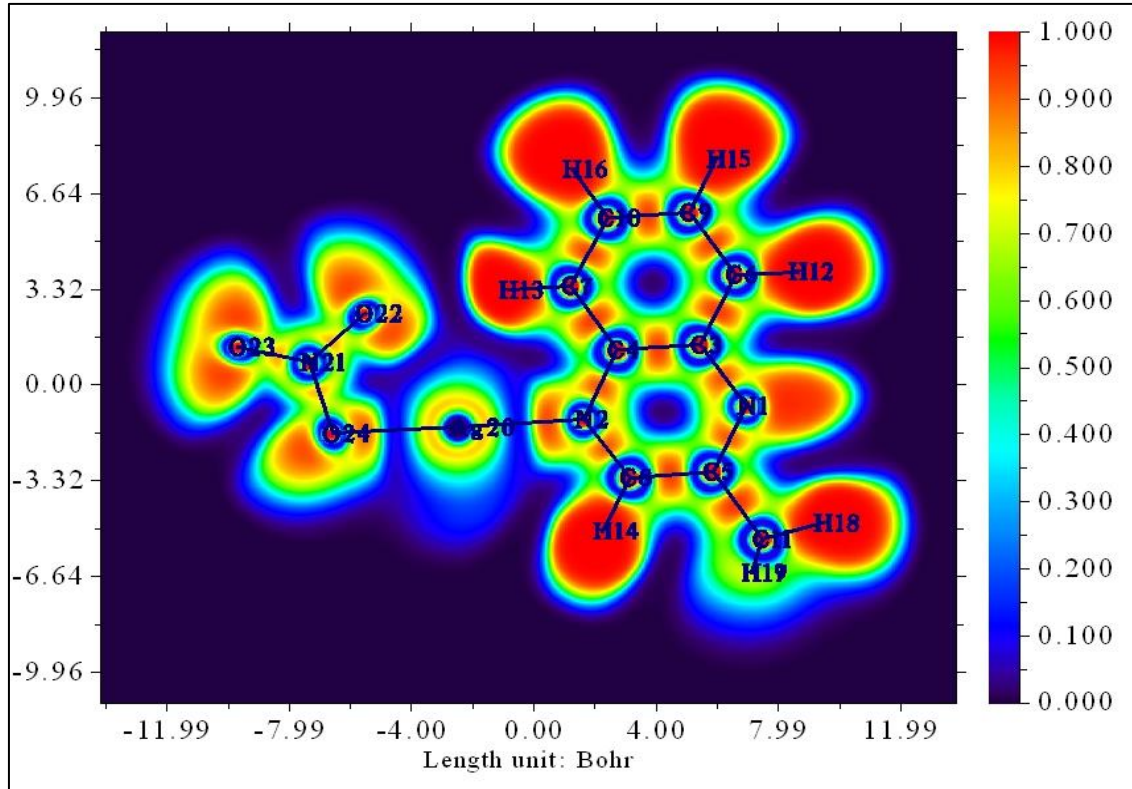
2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksi için ELF ve LOL yüzeyinin 2 boyutlu haritaları Şekil 4.45-4.48'de sunulmuştur. Hem serbest ligandın hem de Ag(I) kompleks yapısının ELF haritaları incelendiğinde hidrojen atomlarının çevresinde ELF (kırmızı renkli) bölgelerin varlığı, bağlanan ve bağlanmayan elektronların yüksek oranda bu bölgelerde olduğunu gösterir. Her iki yapı için LOL haritaları incelendiğinde de elektronların hidrojen atomları üzerinde lokalize olduğu görülmektedir. Ayrıca, ELF ve LOL haritalarında C, N ve O atomları üzerindeki mavi renklerde bu bölgelerde delokalize halde olarak elektronların bulunduğunu göstermektedir (Mary ve diğerleri, 2021). ELF ve LOL haritasından elde edilen veriler, moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası ve yük analizleri sonuçlarıyla uyum içersindedir.



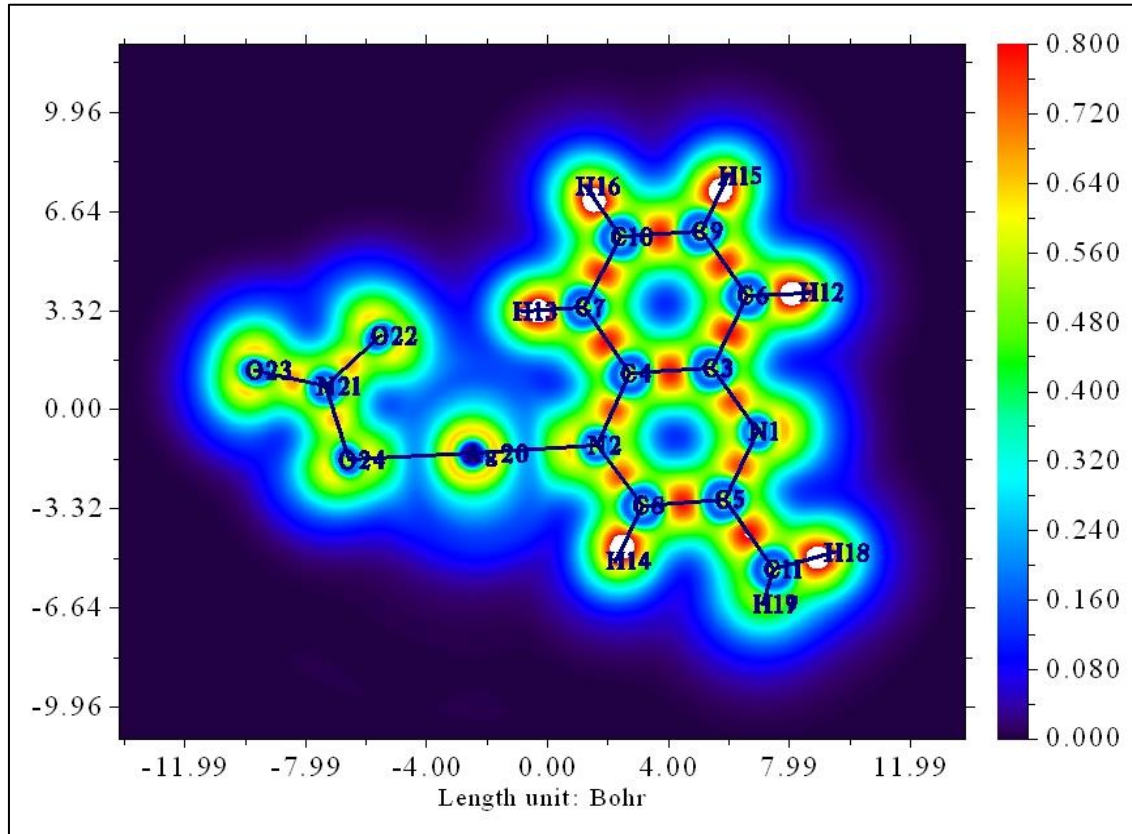
Şekil 4.45. 2-MQ molekülünün ELF renk dolgulu haritası



Şekil 4.46. 2-MQ molekülünün LOL renk dolgulu haritası



Şekil 4.47. [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin ELF renk dolgulu haritası



Şekil 4.48. [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin LOL renk dolgulu haritası

4.3.9. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin çizgisel olmayan optik özellikleri

2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)₁(NO₃)] kompleks yapısının dipol moment, polarize edilebilirlik ve ilk hiperpolarize edilebilirlik özelliklerine ait veriler Çizelge 4.28'de sunulmuştur. Üre bileşiği, doğrusal olmayan optik özellikleri belirlemek için bir örnek olarak kullanılmaktadır ve üreye ait ilk hiperpolarize edilebilirlik değeri 0.3728×10^{-30} esu 'dur (Çelik ve diğerleri, 2020). 2-MQ molekülü için bu değer 0.391×10^{-30} esu olarak bulunmuştur ve üre değeri ile hemen hemen aynıdır. Bu nedenle, 2-MQ molekülü, çok önemli doğrusal olmayan bir optik özellik göstermez. Kompleks yapı için bu değer, eşik değerden yaklaşık 24 kat daha fazla 8.87×10^{-30} esu'olarak bulunmuştur. Bir molekül veya metal kompleksinin sert veya yumuşak olup olmadığı polarize olma yeteneğini belirler. Yumuşak yapılar daha kolay polarize edilebilir (Rocha ve diğerleri, 2015). Kompleks yapının HOMO-LUMO enerji boşluk değeri (enerji farkı) serbest liganda göre daha küçüktü ve daha yumuşak bir yapı özelliği göstermekteydi. Sonuç olarak, serbest ligandın Ag(I) kompleksinin oluşturulması ile serbest ligandın doğrusal olmayan optik özellikleri artırmıştır.

Çizelge 4.28. 2-MQ molekülü ve $[\text{Ag}(2\text{-MQ})_4(\text{NO}_3)]$ kompleksi için elektrik dipol moment μ (Debye), Polarizabilite α (10^{-24} esu) ve hiperpolarizabilite β_0 (10^{-30} esu) değerleri

Dipol moment			Polarizabilite			İlk Hiperpolarizabilite					
	*	**		*	**		*	**		*	**
μ_x	-0,084	0,434	α_{xx}	27,06	27,93	β_{xxx}	0,642	7,56	β_x	0,389	7,742
μ_y	-0,112	-0669	α_{yx}	0,859	-1,58	β_{xxy}	0,468	-1,14	β_y	0,0385	-4,02
μ_z	0,000132	0,147	α_{yy}	17,53	29,67	β_{xyy}	0,129	-0,068	β_z	0,00032	-0,0003
μ	0,14	0,439	α_{zx}	0,0016	-0,000006	β_{yyy}	-0,384	-2,37	β_{tot}	0,391	8,8723
			α_{zy}	0,0000124	-0,00004	β_{xxz}	0,00028	0,00005	$\bar{\beta}$	0,0002	0,00018
			α_{zz}	9,64	10,1	β_{yxz}	-0,00021	-0,0007			
			$\bar{\alpha}$	18,077	22,56667	β_{yyz}	-0,0005	0,00001			
			$\Delta\alpha$	15,181	18,95916	β_{zxx}	-0,382	0,25			
						β_{zyz}	-0,0455	-0,51			
						β_{zzz}	0,00054	0,00024			

μ : elektrik dipol momenti; $\bar{\alpha}$: ortalama polarize edilebilirlik; $\Delta\alpha$: polarize edilebilirliğin anizotropisi;

β_0 : ilk hiperpolarize edilebilirlik; esu: elektrosatik birim.

*2-MQ molekülü

** $[\text{Ag}(2\text{-MQ})_4(\text{NO}_3)]$ kompleksi

4.3.10. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin termodinamik özellikleri

2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin Entropi (Δ), entalpi değişimi (ΔH), ısı kapasitesi (C_p), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve sıfır nokta titreşim enerjisi gibi temel termodinamik özellikleri 6-311++g(d,p) temel seti kullanılarak 100-1000K sıcaklık aralığında sabit basınç altında ve gaz fazında hesaplanmış olup Çizelge 4.29'da sonuçlar listelenmiş ve Şekil 4.49 ile 4.50'de görselleştirilmiştir. Her iki yapı için de sıfır nokta enerjileri tüm sıcaklıklarda sabit bir değere sahiptir. Bu değer 2-MQ için 394.04 eV olarak hesaplanırken, Ag(I) kompleksi için 439.54 eV olarak hesaplanmıştır. 100 °K'de serbest ligand için C_p , S ve ΔH değerleri sırasıyla 52.37 kJ/mol, 279.05 kJ/mol ve 1.09 kJ/mol olarak hesaplanırken, 1000 °K'de bu değerler 340.44 kJ/mol, 684.15 kJ/mol ve 51.22 kJ/mol'e yükselmiştir. Benzer şekilde Ag(I) kompleksi için de, sıcaklıktaki artışla bu parametrelerde de artış gözlenmektedir. Çizelge 4.29'dan da görülebileceği gibi, sıcaklık artışına bağlı olarak her iki yapı için G değerleri azalmıştır. Tüm bu veriler ışığında her iki yapının da sıcaklık artışına bağlı olarak termodinamik yapısını değiştirdiği söylenebilir.

Çizelge 4.29. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksi için hesaplanan termodinamik parametreler

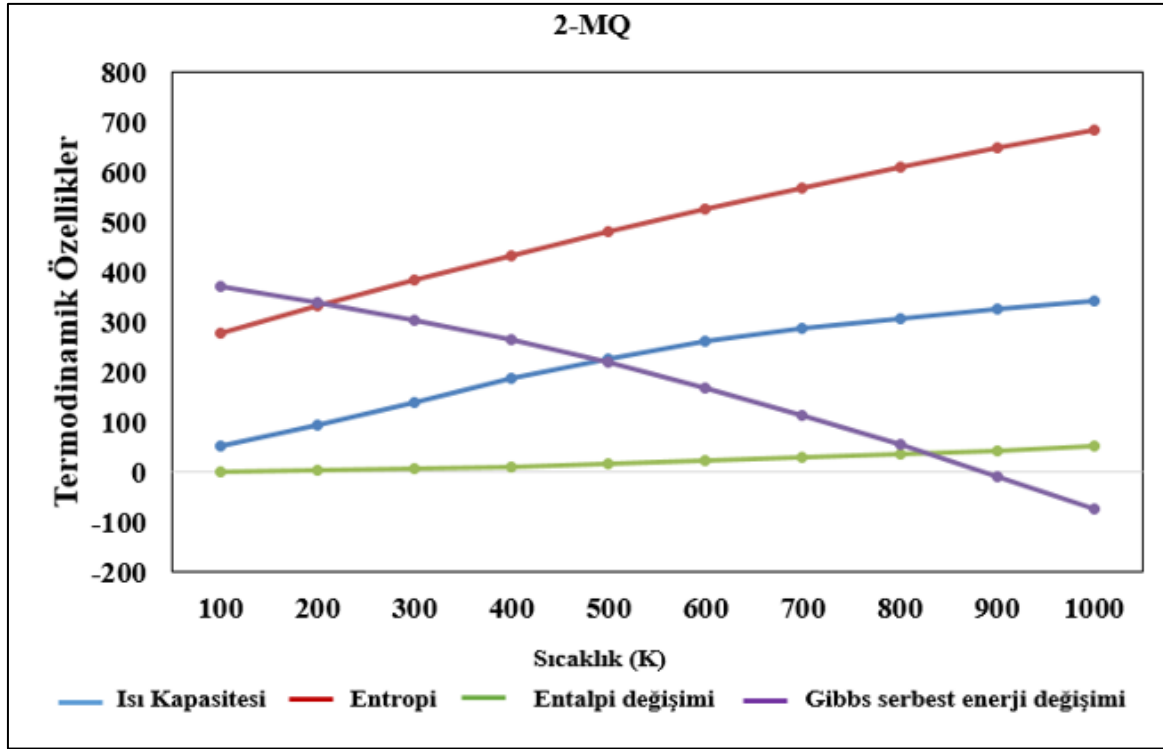
T(K)	$C_{p,m}^0$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)		S_m^0 (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)		ΔH_m^0 (kJmol ⁻¹)		ΔG (kJmol ⁻¹)		ϵ_{ZPE} (kJmol ⁻¹)	
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
100	52,37	110,46	279,05	373,58	1,09	1,93	370,72	410,28	394,04	439,54
200	92,39	164,95	332,67	472,38	2,99	5,41	340,07	367,75	394,04	439,54
300	140,38	223,95	382,46	553,75	5,96	10,25	304,33	316,41	394,04	439,54
400	187,13	279,77	431,77	628,38	10,08	16,47	263,65	257,29	394,04	439,54
500	227,18	326,84	479,83	697,91	15,24	23,94	218,08	190,98	394,04	439,54
600	259,78	368,27	525,75	762,48	21,27	32,41	167,81	117,98	394,04	439,54
700	286,13	394,85	569,13	822,33	28,00	41,69	113,08	38,75	394,04	439,54
800	307,67	419,23	609,90	877,81	35,30	51,62	54,15	-46,23	394,04	439,54
900	325,50	439,22	648,18	929,36	43,06	62,08	-8,73	-136,56	394,04	439,54
1000	340,44	455,81	684,15	977,40	51,22	72,97	-75,32	-231,87	394,04	439,54

J: Joule; K: Kelvin; $C_{p,m}^0$: Isı kapasitesi; S_m^0 : Entropi; ΔH_m^0 : Entalpi değişimi ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi;

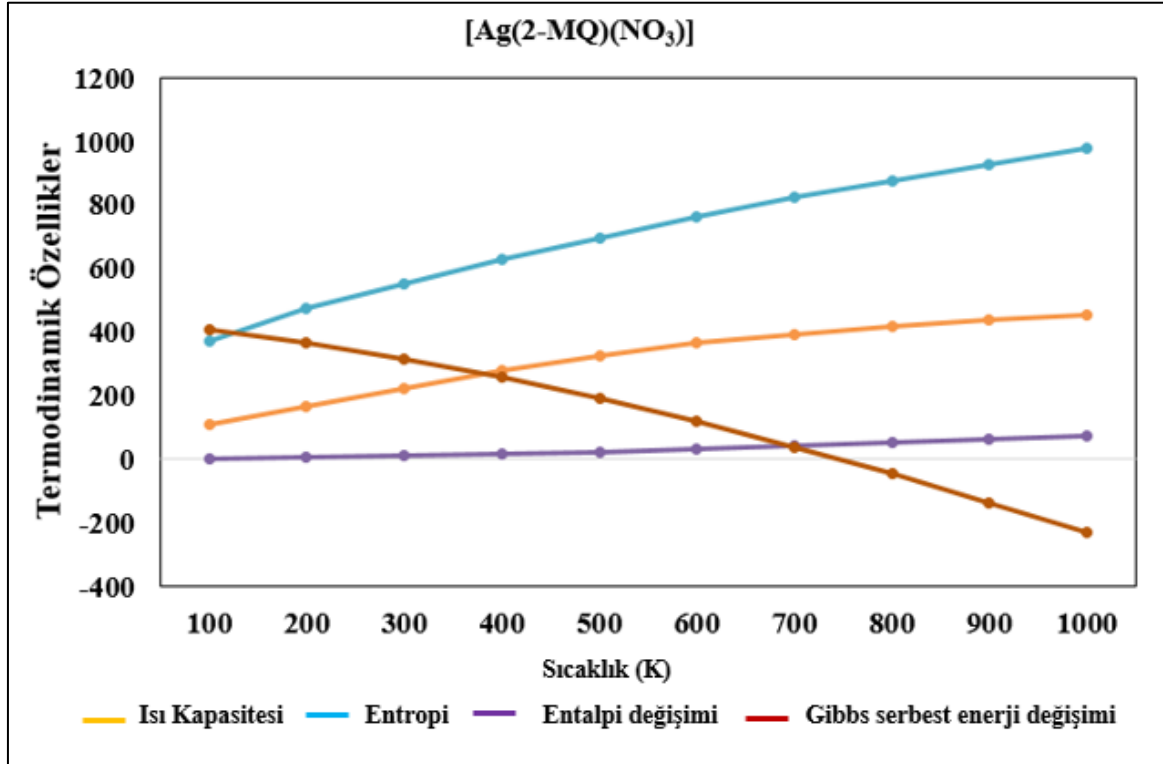
ϵ_{ZPE} : Sıfır nokta enerjisi; p: Basınç; m: Molar

*2-MQ molekülü

**[Ag(2-MQ)₁(NO₃)] kompleksi



Şekil 4.49. 2-MQ molekülünün sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim



Şekil 4.50. [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özelliklerindeki değişim

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, antimikrobiyal, antiviral, anti-HIV, antihipertansif, antidepresan, antikanser ve antidiyabetik etki gibi biyolojik açıdan önemli birçok aktiviteye sahip olan indol, imidazol ve kinoksalin türevleri 5-iyodoindol, 1-(4-methoksifenil)-1H-imidazol ve 2-metil-kinoksalin ligandları incelenmiştir.

Çalışmanın birinci bölümünde serbest haldeki 5-iyodoindol ligandının yapısal, spektroskopik, elektronik, optik ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Teorik hesaplamalar DFT metodunda B3LYP fonksiyoneli kullanılarak üç farklı temel set (DGDZVP, LanL2DZ, ve hafif atomlar için (C, H, ve N) 6-311++G(d,p), ağır atom (iyot) için de DGDZVP bir arada) için yapılmıştır. Öncelikle 5-iyodoindol molekülü için optimizasyon hesaplamalarında bağ uzunluğu ve bağ açılarına ait geometrik parametreler belirlenmiştir. Çalışmadaki diğer tüm hesaplamalar optimize edilmiş bu üç yapı üzerinden gerçekleştirilmiştir. Yapıya ait deneysel ve teorik titreşim frekansları, toplam enerji dağılımına (TED) göre belirlenerek karşılaştırılmıştır. Ayrıca, bu organik molekülün yapısını belirlemek amacıyla kimyasal kayma analizleri deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları kaydedilerek ve GIAO yöntemi ile B3LYP fonksiyoneli kullanılarak DGDZVP temel seti ile DFT metodunda hesaplanarak yapılmıştır. Deneysel ve teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar kıyaslandığında sadece C_3 ve C_6 atomları için kimyasal kayma değerleri arasında fazla fark bulunmuştur. UV-Vis spektrumu ise DMSO ortamında kaydedilmiş ve IEFPCM modelinde TD-DFT/Cam-B3LYP/6-311++G(d,p) + DGDZVP teori seviyesi kullanılarak elde edilen teorik spektrum ile kıyaslanmıştır. Deneysel spektrum 302 nm’de yoğun ve geniş merkezli bir absorbans piki verirken, hesaplamalardan HOMO $\rightarrow$ LUMO yük geçişinden kaynaklanan 292,50 nm’de ve HOMO $\rightarrow$ LUMO + 3 ile HOMO $\rightarrow$ LUMO + 4 yük geçişinden kaynaklanan 213,44 nm’de 2 adet absorbans piki belirlenmiştir. 5-iyodoindol molekülünün HOMO-LUMO enerji boşluk değerleri ise, üç farklı temel set için sırasıyla 5,09 eV, 5,13 eV ve 5,08 eV olarak hesaplanmıştır. DGDZVP temel seti için kimyasal sertlik (η) değeri 2.54 eV olarak hesaplanırken LanL2DZ temel seti için bu değer 2,56 eV olarak 6-311++G(d,p) ile DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalar için de 2,54 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji boşluğu ve kimyasal sertlik değerleri nispeten yüksektir. Bu nedenle, molekülün düşük reaktiviteye ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Yapıya ait elektrofilik ve nükleofilik

bölgeleri belirlemek amacıyla da moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) renk haritaları oluşturulmuştur. Ayrıca, yük analiz hesaplamaları ile Fukui fonksiyon hesaplamaları da yapılmıştır ve haritalar ile uyumu kıyaslanmıştır. Tüm bu analizlerin sonucunda da 5-iyodoindol molekülünün benzen halkası ve pirol halkası ile iyot atomunun düşük elektronca zengin bölgede olduğu belirlenmiştir. Son olarak 5-iyodoindol molekülüne ait ilk hiperpolarize edilebilirlik değeri hesaplanarak lineer olmayan optik özellikleri ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Teorik olarak, 5-iyodoindol molekülünün ilk hiperpolarize edilebilirliği, DGDZVP ve LANL2DZ temel setleri için üreninkinden (üenin $0,3728 \times 10^{-30}$ esu'dur) 2 kat daha fazla hesaplanırken, 6-311++G(d,p) ile DGDZVP temel setinin bir arada kullanıldığı hesaplamalarda da bu değer, üreninkinden 4 kat daha fazla hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, bu molekülün çok önemli doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olmadığı söylenebilir. Entropi (S), entalpi değişimi (ΔH), ısı kapasitesi (C_p), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve sıfır nokta titreşim enerjisi gibi temel termodinamik özellikleri 100-1000K sıcaklık aralığının da sabit basınç altında ve gaz fazında üç farklı temel set için hesaplanmıştır. Yapıların karakteristik özelliği olan sıfır nokta enerjisi (ϵ) 5-iyodoindol molekülü için $311,80 \text{ kJmol}^{-1}$, $316,22 \text{ kJmol}^{-1}$ ve $312,27 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır ve bu değerler birbirlerine oldukça yakındır. C_p , S ve ΔH değerleri sıcaklığın artmasına bağlı olarak artış gösterirken G değeri azalmıştır. Tüm bu veriler ışığında yapının sıcaklık artmasına bağlı olarak termodinamik yapısını değiştirdiği belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol ligandının yapısal, spektroskopik, elektronik, optik ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Molekül DFT metodunda B3LYP fonksiyoneli ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş ve geometrik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açıları) belirlenmiştir. Titreşim spektroskopisi, elektronik, optik ve termodinamik özellikler aynı metot ve temel set kullanılarak optimize yapı üzerinden hesaplanmıştır. 1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol molekülünün, deneysel FT-IR ve FT-Raman dalga sayıları ile teorik olarak hesaplanan dalga sayıları TED'e göre belirlenmiştir. Deneysel ve teorik frekans değerleri kıyaslandığında verilerin oldukça uyumlu oldukları belirlenmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları kaydedilerek molekülün yapısal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca GIAO yöntemi ile B3LYP fonksiyoneli ve 6-311+G(2d,p) temel seti kullanılarak DFT metodunda NMR hesaplamaları yapılmıştır. Deneysel ve teorik NMR sonuçları hem birbirlerine hem de aromatik protonlara ve karbon

atomlarına ait standart kimyasal kayma değeri aralıklarıyla da uyumludur. Deneysel ölçümlerde kullanılan malzemenin molekül yapısının doğruluğu, teorik hesaplamalardan elde edilen NMR sonuçları ile deneysel sonuçların birbirleriyle uyumlu olması ile kanıtlanmıştır. Deneysel UV-Vis absorpsiyon spektrumu DMSO ortamında kaydedilmiştir. Teorik absorbans değerleri ise TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesi kullanılarak IEFPCM modelinde hesaplanmıştır. Deneysel spektrum, yaklaşık 298 nm'de yoğun ve geniş merkezli bir band ile gözlenirken teorik hesaplama da ise 200.52 nm ve 249.16 nm'de iki absorbans bandı bulunmaktadır. 200.52 nm'de absorbe edilen band için $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 6$, $\text{HOMO} - 2 \rightarrow \text{LUMO}$ ve $\text{HOMO} - 2 \rightarrow \text{LUMO} + 1$ yük geçişinden katkı gelirken, 249.16 nm'deki absorbans bandı için yük geçişine katkı $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ ve $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 1$ 'den gelmektedir. 1-(4-methoksifenil)-1H-imidazol molekülünün gaz fazında ve su çözücü ortamında HOMO ve LUMO enerji değerleri hesaplanmıştır. Gaz fazındaki HOMO ve LUMO moleküler orbital enerji değerleri -6.27 eV ve -1 eV olarak hesaplanırken, su çözücü ortamda bu enerji değerleri sırasıyla -6.32 eV ve -0.90 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji boşluk değerleri ise sırasıyla 5,27 eV ve 5,42 eV olarak bulunmuştur. Dielektrik sabitinin artmasıyla enerji farkında artış meydana gelmiştir. Ayrıca moleküle ait kimyasal sertlik değerleri gaz fazı için 2,64 eV olarak bulunurken su çözücü ortam için de 2.71 eV olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, enerji boşluk ve kimyasal sertlik değerlerine göre 1-(4-methoksifenil)-1H-imidazol molekülünün yüksek reaktiviteye sahip olmadığı ve bu molekülün sert bir yapı olduğu belirlenmiştir. Molekülün, elektrofilik ve nükleofilik bölgelerini belirlemek amacıyla da moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) renk haritaları oluşturulmuştur. Ayrıca, yük analiz hesaplamaları ile Fukui fonksiyon hesaplamalarında metoksi grubundaki O₁ atomu, imidazol halkasındaki N₂, N₃ atomu ve fenil halkasındaki C₅, C₆, C₈ ile C₉ atomlarının negatif değere sahip oldukları, C₄, C₇ ve C₁₁ atomlarının ise pozitif yük değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu sonuçların oluşturulan haritalarla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Son olarak 1-(4-methoksifenil)-1H-imidazol molekülüne ait ilk hiperpolarize edilebilirlik değerleri hesaplanarak çizgisel olmayan optik özellikleri ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Teorik olarak, molekülünün ilk hiperpolarize edilebilirliği üreninkinin yaklaşık 5 katı olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, bu molekülün önemli doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Entropi (S), entalpi değişimi (ΔH), ısı kapasitesi (C_p), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve sıfır nokta titreşim enerjisi (ϵ) gibi temel termodinamik özellikler de 100-1000K sıcaklık aralığında sabit basınç altında ve gaz

fazında hesaplanmıştır. Yapıların karakteristik özelliği olan (ϵ) bu molekül için 481,59 kJmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. S, ΔH ve C_p , değerleri sıcaklığın artışına bağlı olarak artış gösterirken G değeri azalmıştır. Tüm bu veriler yapının sıcaklık artışına bağlı olarak termodinamik yapısını değiştirdiğini göstermektedir.

Çalışmanın son bölümünde ise 2-metil-kinoksalin (2-MQ) serbest ligandı ve gümüş nitrat kompleksinin ([Ag(2-MQ)₁(NO₃)]) yapısal, spektroskopik, elektronik, optik ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Serbest haldeki ligandın yapısal, kırmızı altı ve Raman spektroskopisine ait hesaplamalarla, elektronik, optik ve termodinamik özelliklerine ait hesaplamalar DFT metodunda B3LYP fonksiyonu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılırken gümüş nitrat kompleksi için hesaplamalar LanL2DZ temel seti kullanılarak yapılmıştır. Serbest ligand ve gümüş nitrat kompleksine ait deneysel Far-IR, FT-IR ve FT-Raman dalga sayıları ile teorik olarak hesaplanan dalga sayıları TED'e göre belirlenmiştir. 2-MQ molekülü ve [Ag(2-MQ)₁(NO₃)] kompleksine ait deneysel titreşim frekansları incelendiğinde, kompleks yapı spektrumunda gözlenen 1389 (IR)/ 1387 (Ra), 719 (IR)/704 (Ra), 643 (IR, Ra), 141 (IR), 124 (IR)/ 123 (Ra) , 100 (IR), 80 (IR) cm⁻¹'deki pikler serbest ligand spektrumlarında bulunmamaktadır. Kompleks yapı için elde edilen bu piklerler, kompleks yapının oluştuğunun göstergesidir. ¹H NMR spektrumları kaydedilerek hem 2-MQ serbest ligandının hem de yeni oluşturulan kompleksin yapısal özellikleri (geometrisi) belirlenmiştir. Ayrıca, DFT metodunda GIAO yöntemi ile B3LYP fonksiyoneli ve 6-311+G(2d,p) temel seti kullanılarak serbest ligandın, 6-311++G(2d,p) ve LanL2DZ temel setleri de bir arada kullanılarak kompleks yapının NMR hesaplamaları yapılmıştır. Her iki yapı için teorik hesaplamalardan elde edilen veriler kaydedilen deneysel spektrumlarla uyum içerisinde. Yani, mevcut spektrumlar hem serbest ligandın hem de Ag(I) kompleksinin geometrisini desteklemektedir. Serbest ligand ve gümüş nitrat kompleksine ait deneysel UV-Vis absorpsiyon spektrumları, DMSO ortamında kaydedilmiştir. Teorik absorbans değerleri ise, 2-MQ ligandı için 6-311++G(d,p) ve [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksi için de LanL2DZ temel setleri kullanılarak TD-DFT metodunda B3LYP fonksiyoneli ile IEFPCM modelinde hesaplanmıştır. 2-MQ için 325 nm'de geniş bir absorpsiyon bandı gözlenirken, bu band, [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinde dar bir band olarak 289 nm'ye kaymış bulunmaktadır. Serbest ligand için ayrıca 493 nm'de bir soğurma bandı ölçülmüştür ve bu band kompleks yapı için 518 nm'de belirlenmiştir. Ayrıca, [Ag(2-MQ)(NO₃)] kompleksinin deneysel UV-Vis absorpsiyon spektrumunda 613 nm'de yeni bir band gözlenmiştir. Bu sonuca göre de kompleks yapının elde edildiği söylenebilir. Teorik olarak

hesaplanan UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında ise, 2-MQ molekülü için $\text{HOMO} - 1 \rightarrow \text{LUMO} + 6$ yük geçişinden kaynaklanan 185 nm'de ve $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 2$ yük geçişinden kaynaklanan 211 nm'de iki ayrı absorbands piki elde edilirken, Ag(I) kompleksi için de $\text{HOMO} - 1 \rightarrow \text{LUMO} + 2$ yük geçişinden kaynaklanan 216.56 nm'de tek bir absorbands piki bulunmuştur. Ayrıca serbest ligand için 274.88 nm'de $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ geçişine karşılık gelen pikin, kompleks yapı için de 287.77 nm'de $\text{HOMO} - 1 \rightarrow \text{LUMO}$ geçişinden kaynaklandığı bulunmuştur. Deneysel ve teorik sonuçların uyumlu olmadıkları belirlenmiştir. 2-MQ serbest ligandına ve Ag(I) kompleksine ait HOMO-LUMO enerji boşluk değerleri sırasıyla 4.76 eV ve 3.17 eV olarak bulunurken, kimyasal sertlik değerleri de sırasıyla 2.38 eV ve 1.58 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre hem serbest ligand hem de kompleks yapı düşük bir reaktiviteye sahiptir ve sert yapıdadır. Fakat, elde edilen sonuçlara göre serbest liganda gümüş nitrat bağlanması HOMO-LUMO enerji aralığını azaltmakta ve serbest liganda göre daha reaktif hale getirmektedir. Her iki yapı için elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri belirlemek amacıyla da MEP, elektron lokalizasyon fonksiyonu ELF ve LOL renk haritaları oluşturulmuştur ve yük analiz hesaplamaları yapılmıştır. 2-MQ ve onun Ag(I) kompleksi için oluşturulan haritalar ve yük analiz sonuçları incelendiğinde, 2-MQ için, negatif potansiyel bölgeler pirazin halkasındaki N₁ ve N₂ atomları üzerinde yoğunlaşmış olup benzen halkasındaki C atomları da daha az elektronegatif bölgededir. Ag(I) kompleksi için de elektrofilik bölgelerin değiştiği ve nitrat grubundaki O atomları üzerine kaydığı belirlenmiştir. Son olarak 2-MQ molekülüne ve sentezlenen $[\text{Ag}(\text{2-MQ})_2(\text{NO}_3)]$ kompleksine ait ilk hiperpolarize edilebilirlik değerleri hesaplanarak çizgisel olmayan optik özellikler ve termodinamik özellikler belirlenmiştir. 2-MQ molekülü için ilk hiperpolarize edilebilirlik değeri 0.391×10^{-30} esu'olarak hesaplanmıştır. Bu değer ürenin değeri ile hemen hemen aynıdır. Bu nedenle, 2-MQ molekülü, önemli doğrusal olmayan optik özellik göstermez. Kompleks yapı için bu değer, ürenin değerinden yaklaşık 24 kat daha fazla, 8.87×10^{-30} esu'olarak bulunmuştur. Bu nedenle, 2-MQ molekülünün sentezlenen gümüş nitrat kompleksi oldukça önemli doğrusal olmayan optik özellik göstermektedir. 2-MQ molekülü ve $[\text{Ag}(\text{2-MQ})_2(\text{NO}_3)]$ kompleksinin entropi (S), entalpi değişimi (ΔH), ısı kapasitesi (C_p), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve sıfır nokta titreşim enerjisi (ϵ) gibi temel termodinamik özellikleri kullanılarak 100-1000K sıcaklık aralığında sabit basınç altında ve gaz fazında hesaplanmıştır. 2-MQ ve Ag(I) kompleks yapısı için ϵ değerleri tüm sıcaklıklarda sabit olup sırasıyla 394.04 ve 439.54 eV olarak hesaplanmıştır. S, ΔH ve C_p gibi temel termodinamik

özellikler sıcaklıktaki artışa bağlı olarak yükselirken, ΔG değişim değerleri azalmıştır. Tüm bu veriler ışığında her iki yapının da sıcaklık artışına bağlı olarak termodinamik yapılarını değiştirdikleri belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdou, A., Mostafa, H. M. and Abdel-Mawgoud, A. M. M. (2022), Seven metal-based bi-dentate NO azocoumarine complexes: Synthesis, characterization, DFT calculations, Drug-Likeness, in vitro antimicrobial screening and molecular docking analysis. *Inorganica Chimica Acta*, 539 121043.
- Abdou, A., Omran, O. A., Nafady, A. and Antipin, I. S. (2022). Structural, spectroscopic, FMOs, and non-linear optical properties exploration of three thiacaix(4)arenes derivatives. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(3), 103656.
- Agarwal, Y. K., Verma, P. K. and Lal, K. M. (2003). Fundamental frequencies of 2 - iodo-5 - nitro toluene from FT – Raman and FT - IR spectra. *Indian Journal of Physics*, 77B 5), 549-552.
- Akçay, B.K. (2019). *5-Nitro-2-Oksindol'ün kristal yapısının yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) metodu ve spektroskopik çalışması*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Akyüz, S. (2015). *4 Yoğunluk fonksiyon teorisi yardımı ile 5-[2-(trifluoromethyl) phenyl] furfural molekülünün Ft-Ir, Ft-Raman, UV ve NMR hesaplamalarının deneysel ve teorik çalışmaları*. Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir.
- Alanazi, M. M., Eissa, I. H., Alsaif, N. A., Obaidullah, A. J., Alanazi, W. A., Alasmari, A. F., Albassam, H., Elkady, H. and Elwan, A. (2021). Design, synthesis, docking, ADMET studies, and anticancer evaluation of new 3- methylquinoxaline derivatives as VEGFR-2 inhibitors and apoptosis inducers. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistr*, 36(1), 1760-1782.
- Ali, I. A. I. and Fathalla, W. (2006). N1 -Allyl-3-substituted-6,7-dimethyl-1, 2-dihydro-2-quinoxalinone as Key Intermediate for New Acyclonucleosides and Their Regioisomer O-Analogues. *Heteroatom Chemistry*, 17, 280–288.
- Amul, B., Muthu, S., Raja, M. and Sevvanti, S. (2019). Spectral, DFT and molecular docking investigations on Etodolac. *Journal of Molecular Structure*, 1195, 747-761.
- Atılğan, A. (2022). *Biyolojik aktif bazı moleküllerinin ve metalik bileşiklerinin deneysel ve teorik titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Atmaca, L. (2020). *Antineoplastik ilaçların dna ile etkileşmelerinin uv-görünür bölge spektroskopisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Badoğlu, S. (2013). *Karboksilik asit içeren kinolin ve kinoksalin ligandlarının titreşimsel spektroskopik özelliklerinin teorik ve deneysel çalışması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Bahat, M. (2000). *Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı sqm metodu ile hesabı ve bazı hofmann tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi*, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Banwell, C.N. (1983). *Fundamentals of molecular spectroscopy*. London: McGraw-Hill, 77-80, 97.
- Barker, A. J. and Hamilton, E. (1995). New Hypoxia-selective cytotoxines derived from quinoxaline 1,4-Dioxides, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32(4), 1213–1217.
- Barluenga, J. and Valdés, C. (2011). Five-Membered Heterocycles: Indole and Related Systems. *Modern Heterocyclic Chemistry*, 1(1), 377-531.
- Bayar, S., Ataç, A. and Yurdakul, S. (2003). Coordination behaviour of nicotinamide: an infrared spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 655(1), 163-170.
- Bilkan, M. T., Yurdakul, Ş., Demircioğlu, Z. ve Büyükgüngör, O. (2016). Crystal structure, FT-IR, FT-Raman and DFT studies on a novel compound [C₁₀H₉N₃] 4AgNO₃. *Journal of Organometallic Chemistry*, 805, 108-116.
- Bilkan, M.T. (2016). *İlaç dizaynında kullanılan bazı ligand bileşiklerinin yapılarının ve fiziksel özelliklerinin moleküler titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Blei, F., Dörner, S., Fricke, J., Baldeweg, F., Trottmann, F., Komor, A., Meyer, F., Hertweck, and C., Hoffmeister, D. (2020). Simultaneous production of psilocybin and a cocktail of β -carboline monoamine oxidase inhibitors in “magic” mushrooms. *Chemistry–A European Journal*, 26(3), 729-734.
- Boiani, M. and González, M. (2005). Imidazole and benzimidazole derivatives as chemotherapeutic agents. *Mini-Reviews Medicinal Chemistry*, 5(4), 409-424.
- Brogden, R. N., Heel, R. C., Speight, T. M. and Avery, G. S. (1978). Metronidazole in anaerobic infections: a review of its activity, pharmacokinetics and therapeutic use. *Drugs*, 16(5), 387-417.
- Büyükmurat, Y. and Akyüz, S. (2001). Theoretical and experimental IR Spectra and assignments of 3-aminopyridine. *Journal of Molecular Structure*, 563, 545–550
- Crowder, G. A. and Jalilian, M. R. (1978). Vibrational analysis of alkyl iodides: 1-iodo-2-methylpropane and 1-iodo-3-methylbutane, *Journal of Molecular Structure*, 49(2): 287-292.
- Çelik, S., Alp, M. and Yurdakul, S. (2020). A combined experimental and theoretical study on vibrational spectra of 3-pyridyl methyl ketone. *Spectroscopy Letters*, 53(4), 234-248.
- Çelik, S. and Yurdakul, S. (2012). FT-Raman FT-IR, vibrational assignments, and density functional studies of 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid, and its tautomers, dimers. *Structural Chemistry*, 23(2), 433–440.

- Çelik, S., Badoğlu, S. and Yurdakul, S. (2017). Vibrational spectroscopic and density functional study on 1,2,4- triazolo-[1,5-a]pyrimidine. *Vibrational Spectroscopy*, 92, 20–26.
- Çelik, S., Yurdakul, S. and Erdem, B. (2021). Synthesis, spectroscopic characterization (FT-IR, PL), DFT calculations and antibacterial activity of silver(I) nitrate complex with nicotinaldehyde. *Inorganic Chemistry Communication*, 131, 108760.
- Dennington, T. K. and Millam, J. (2009). GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009. 31Spartan'8, Wavefunction. Inc., Irvine, CA.
- Deramchi, K., Maouche, B., Kahla, S. and Yvessaillard, J. (2015). A DFT investigation of some (formally) redox isomerization reactions of bis(pentalenyl)iron and bis(azulenyl)iron. *Polyhedron*, 86, 98-104.
- Dolle, R.E. (2001). Comprehensive survey of combinatorial library synthesis. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 3, 477-517.
- Erdoğan, Y., Manimaran, D., Güllüoğlu, M. T., Amalanathan, M., Joe, I. H. and Yurdakul, S. (2013). FT-IR, FT-Raman, NMR spectra and DFT simulations of 4-(4-fluorophenyl)-1H-imidazole. *Optics and Spectroscopy*, 114(4), 525-536.
- Eryılmaz, S., Akdemir, N. and Inkaya, E. (2016). The examination of molecular structure properties of 4,4'-oxydiphthalonitrile compound: combined spectral and computational analysis approaches. *Spectroscopy Letters*, 52(1), 28–42.
- Eskioğlu, B. (2012). *4-Metil 2-Fenil İmidazol molekülünün geometrik yapısı ve titreşim frekanslarının deneysel ve teorik incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir.
- Ferreira, R. M., Motta, M., Batagin-Neto, A., Graeff, C.F.O., Lisboa-Filho, P.N. and Lavardac, F.C. (2014). Theoretical investigation of geometric configurations and vibrational spectra in citric acid complexes. *Materials Research*, 17(3), 550-556.
- Finkelstein, W. and Isselbacher, K. J. (1978). Medical intelligence. *The New England Journal of Medicine*, 2, 992–996.
- Foresman, J. B. (1996) *Exploring chemistry with electronic structure methods (Second edition)*, Pittsburgh: Gaussian, Inc., 39-43.

- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams, Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16 Rev. C.01, Wallingford, CT, 2016.
- Godbout, N., Salahub, D. R., Andzelm, J. and Wimmer, E. (1992). Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2), 560-571.
- Gottlieb, H. E., Kotlyar, V. and Nudelman, A. (1997). NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace ' Impurities. *Journal of Organometallic Chemistry*, 62(21), 7512–7515.
- Govindarajan, M., Ganasan, K., Periandy, S., Karabacak, M. and Mohan, S. (2010). Vibrational spectroscopic analysis of 2-chlorotoluene and 2-bromotoluene: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77(5), 1005-1013.
- Gökce, H., & Bahçeli, S. (2011). Quantum chemical computations of 1, 3-phenylenediacetic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(2), 803-808.
- Güllüoğlu, M. T., Erdoğan, Y., Karpagam, J., Sundaraganesan, N. and Yurdakul, S. (2011). DFT, FT-Raman, FT-IR and FT-NMR studies of 4-phenylimidazole. *Journal of Molecular Structure*, 990(1–3), 14–20.
- Jensen, F. (1999). *Introduction to computational chemistry*. New York: John Wiley & Sons 440-462.
- Kaushal T., Srivastava, G., Sharma A. and Negi, A. S. (2019). An insight into medicinal chemistry of anticancer quinoxalines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 27(1), 16–35.
- Kaushik, N.K., Kaushik, N., Attri, P., Kumar, N., Kim, C.H., Verma, A.K. and Choi, E.H. (2013). Biomedical importance of indoles. *Molecules*, 18(6), 6620–6662.
- Kayogolo, C. W., Vegi, M.R., Srivastava, B.B.L. and Sahini, M.G. (2022) Therapeutical potential of metal complexes of quinoxaline derivatives: a review. *Journal of Coordination Chemistry*, 75(1-2), 1-48.

- Kınaytürk, N.K. (2016). *4-Am'ino 2-Klorobenzoikasıit ve 2-Amino 4-Klorobenzoikasıit moleküllerinin deneysel ve teorik spektral analizleri*. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kores J. J., Danish, I. A., Sasitha, T., Stuart, J. G., Pushpam, E. J. and Jebaraj, J. W. (2021). Spectral, NBO, NLO, NCI, aromaticity and charge transfer analyses of anthracene-9,10-dicarboxaldehyde by DFT. *Heliyon*, 7(11), e08377.
- Kubaşık, P. (2020). *Urasil türevlerinin Dft çalışması ve antiparaziter aktiviteleri*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kumar, S., Radha, A., Kour, M., Kumar, R., Chouaih, A. and Pandey, S. K. (2019). DFT studies of disubstituted diphenyldithiophosphates of nickel(II): structural and Some Spectral parameters. *Journal of Molecular Structure*, 1185, 212–218.
- Kuştan, F. (2004). *Bazı metal (II) 2,2' bikinolin bileşiklerinin infrared spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lakhadar, S., Westermaier, M., Terrier, F., Goumont, R., Boubaker, T., Ofial, A. R. and Mayr, H. (2006). Nucleophilic reactivities of indoles. *The Journal of Organic Chemistry*, 71(24), 9088-9095.
- Lal, S. and Snape, T. J. (2012). 2-arylindoles: a privileged molecular scaffold with potent, broadranging pharmacological activity. *Current Medicinal Chemistry*, 19(28), 4828–4837.
- Leach, A. R. (1996). *Molecular modelling: principles and applications*. Harlow: Prentice Hall, 88-92.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.
- Lu, T. and Chen, F. (2012). Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5), 580–592.
- Lu, X., Liu, X., Wan, B., Franzblau, S. G., Chen, L., Zhou, C. and You, O. (2012). Synthesis and evaluation of anti-tubercular and antibacterial activities of new 4-(2,6-dichlorobenzyloxy)phenyl thiazole, oxazole and imidazole derivatives, Part 2. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 164-171.
- Mahendra, K. T., Rama, M. T., Alice, B., Dahryn, T., Gopal, N., Rakesh, K. M. and Snehasis J. (2015). Biofield treatment: a potential strategy for modification of physical and thermal properties of indole. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2(4), 1000152.
- Mary, Y. S., Mary, Y. S., Rad, A. S., Yadav, R., Celik, I. and Sarala, S. (2021). Theoretical investigation on the reactive and interaction properties of sorafenib – DFT, AIM, spectroscopic and Hirshfeld analysis, docking and dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 330, 115652.

- Mısır, E. (2019). *Heterohalkalı bileşiklerin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile spektroskopik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Amasya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Amasya.
- Mohan, S., Sundaraganesan, and N., Mink, J. (1991). FTIR and Raman studies on Benzimidazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 47(8), 1111-1115.
- Morse, G. D., Reichman, R. C., Fischl, M. A., Para, M., Leedom, J., Powderly, W., Demeter, L. M., Resnick, L., Bassiakos, Y., Timpone, J., Cox, S. and Batts, D. (2000). Concentration-targeted phase I trials of Ateviridine mesylate in patients with HIV infection: dosage requirements and pharmacokinetic studies. *Antiviral Research*, 45(1), 47-58.
- Murugavel, S., Velan, V. V., Kannan, D. and Bakthadoss, M. (2016). Synthesis, crystal structure analysis, spectral investigations, DFT computations, Biological activities and molecular docking of methyl(2E)-2-[N-(2-formylphenyl)(4-methylbenzene)sulfonamido]methyl}-3-(4-fluorophenyl)prop-2-enoate, a potential bioactive agent. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 150-167.
- Narasimhan, B., Sharma, D. and Kumar, P. (2011), Biological importance of imidazole nucleus in the new millennium. *Medicinal Chemistry Research*, 20(8), 1119-1140.
- Oladipo S. D., Tolufashe G. F., Mocktar, C. and Omondi, B. (2021). Ag(I) symmetrical N,N'-diarylformamidine dithiocarbamate PPh₃ complexes: Synthesis, structural characterization, quantum chemical calculations and in vitro biological studies. *Inorganica Chimica Acta*, 520 120316.
- Ozkay, Y., Isıkdag, I., Incesu, Z. and Akalın, G. (2010). Synthesis of Synthesis of 2-substituted-N-[4-(1-methyl-4,5-diphenyl-1H-imidazole-2-yl) phenyl]acetamide derivatives and evaluation of their anticancer activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(8), 3320-3328.
- Özcan M. K. (2014). Gümüş nanopartiküller ve kanatlı hayvan beslemede kullanımına yönelik çalışmalar, *Tavukçuluk Araştırma Dergisi*, 11(2) 16-20.
- Özhamam, Z. (2007). *1,2- Bis(2-Piridil) etilen ve trans 1,2- Bis(4-Piridil) etilen moleküllerinin serbest halde ve kompleks yapıdaki titreşim frekanslarının hesaplanması*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Padmavathi, V., Kumari, C. P., Venkatesh, B. C. and Padmaja, A. (2011). Synthesis and antimicrobial activity of amido linked pyrrolyl and pyrazolyl-oxazoles, thiazoles and imidazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(11), 5317-5326.
- Pandey, J., Tiwari, V. K., Verma, S. S., Chaturvedi, V., Bhatnagar, S., Sinha, S., Gaikwad, A. N. and Tripathi, R. P. (2009). Synthesis and antitubercular screening of imidazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44(8), 3350-3355.
- Prabavathi, N., Nilüfer, A. and Krishnakumar, V. (2012). Quantum mechanical study of the structure and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹³C, ¹H and UV), NBO and HOMO–LUMO analysis of 2-quinoxaline carboxylic acid. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 92(1), 325-335.

- Premkumar, R., Asath, M., Mathavan, T. and Amirtham, M.F.B (2016). Structural, Vibrational Spectroscopic and Quantum Chemical Studies on Indole-3-Carboxaldehyde. *AIP Conference Proceeding*, 140041, 1832, 1–3.
- Pulay P., Baker, J. and Wolinski, J. K. (2007) *Parallel Quantum solutions, PQS Version 3.3*. Fayetteville, Arkansas.
- Quilico, A., Cardani, C. and Piozzi, F. (1955). *Gazzetta Chimica Italiana*, 85, 3.
- Raj, S. S. S., Fun H. K., Chen X. F., Zhu, X. H. and You X. Z. (1999). [2-[2-Pridyl-N]quinoxaline-N1]silver(I) nitrate. *Acta Crystallographic C*, 55, 2035-2037.
- Rangel, E. R., Torres, C., Rincón, L., Khatib, S. K. and Carrasquero, F. L. (2012). Copolymerizations of long side chain di n-alkyl itaconates and methyl n-alkyl itaconates with styrene: determination of monomers reactivity ratios by NMR. *Latin American Journal of Metallurgy and Materials*, 32(1), 79–88.
- Ravindranath, L., Reddy, B. V. (2020). Theoretical and experimental study of torsional potentials, molecular structure (monomer and dimer), vibrational analysis and molecular characteristics of some dimethyl bipyridines. *Journal of Molecular Structure*, 1200(36), 127089.
- Rocha, M., Di Santo, A., Arias J. M., Gil, D. M. and Altabef, A. B. (2015). Ab-Initio and DFT calculations on molecular structure, NBO, HOMO–LUMO study and a new vibrational analysis of 4- (Dimethylamino) benzaldehyde. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 635–643.
- Sadlej, A. and Jazwiński J. (2021). Complexation in situ of 1-methylpiperidine, 1,2-dimethylpyrrolidin, and 1,2-dimethylpiperidine with rhodium (II) tetracarboxylates: Nuclear magnetic resonance spectroscopy, chiral recognition, and density functional theory studies. *Chirality*, 33(10), 660-674.
- Sajan, D., Joe, D. H., Jayakumar, V. S. and Zaleski, J. (2006). Structural and electronic contributions to hyperpolarizability in methyl p-hydroxy benzoate. *Journal of Molecular Structure*, 785(1-3), 43–53.
- Sakarya, H. (2015). *Yoğunluk fonksiyon teorisi yardımı ile 2,2'-ethylenedianiline molekülünün Ft-ır, Ft-Raman ve NMR hesaplamalarının deneysel ve teorik çalışmaları*. Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir.
- Šapić, I. M., Bistričić, L., Volovšek, V., Dananić V. and Furić K. (2009). DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, 833-840.
- Sarıkaya, E. K. and Dereli, Ö. (2013). Molecular structure and vibrational spectra of 7-Methoxy-4-methylcoumarin by density functional method. *Journal of Molecular Structure*, 1052, 214-220.
- Sethi, A., Singh, R. P., Shukla, D. and Singh, P. (2016). Synthesis of novel pregnane-diosgenin prodrugs via ring a and ring a connection: a combined experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1125, 616–623.

- Shah, T. A., Alam, U., Alam, M. U., Park, S. and Muneer, M. (2018). Single Crystal X-Ray Structure, Spectroscopic and DFT Studies of Imidazo [2,1- b]thiazole: 2-(3-Hydroxy-phenylimidazo[2,1-b]thiazol2(3H)-ylidene)-1-phenylethanone. *Journal of Molecular Structure*, 1157, 638–653.
- Shalini, K., Sharma, P. K. and Kumar, N. (2010). Imidazole and its biological activities: A review. *Pelagia Research Library Der Chemica Sinica*, 1(3), 36-47.
- Spasov, A. R., Iezhitsa I. N., Bugaeva, L. I. and Anisimova, V. A. (1999). Benzimidazole derivatives: Spectrum of pharmacological activity and toxicological properties (a review). *Khimiko- Farmatsevticheskii Zhurnal*, 33(5), 6-17.
- Sravanthi, T. V. and Manju, S. L. (2016). Indoles-A promising scaffold for drug development. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91, 1–10.
- Srivastava, S., Gupta, P., Sethi, A. and Pratap, S. R. (2016). One pot synthesis of Curcumin-NSAIDs prodrug, spectroscopic characterization, conformational analysis, chemical reactivity, intramolecular interactions and first order hyperpolarizability by DFT method. *Journal of Molecular Structure*, 1117, 173–180.
- Subashini, K. and Periandy, S. (2016) Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV, NMR, NBO) investigation and molecular docking study of (R)- 2-Amino-1-PhenylEthanol. *Journal of Molecular Structure*, 1117, 240–256.
- Sureshkumar, B. M. Y. S., Resmi, K. S., Panicker, C. Y., Armakovic, S., Armakovic, S. J., Alsenoy, C. V., Narayana, B. and Suma, S. (2018). Spectroscopic analysis of 8-Hydroxyquinoline derivatives and investigation of its reactive properties by DFT and molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Structure*, 1156, 336–347.
- Tanrıbuyurdu, S. (2013). *Bazı azot uçlu ligandların spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Thiruvalluar, A., Subramanyam, M., Butcher, R. J., Adhikari A. V. and Wagle S. (2007). 2-Chloro-3-Methoxyquinoxaline. *Acta Crystallographica E Crystallographic communications*, 63, o4534.
- Thomas, R., Hossain, M., Mary, Y. S., Resmi, K. S., Armakovic, S., Armakovic, S. J., Nanda, A. K., Ranjan, V. K., Vijayakumar, G. and Alsenoy, C. V. (2018). Spectroscopic analysis and molecular docking of imidazole derivatives and investigation of its reactive properties by DFT and molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Structure*, 1158, 156–175.
- Ulahannan, R.T., Kannan, V., Vidya, V. and Sreekumar, K. (2020). Synthesis and DFT studies of the structure - NLO activity evaluation of 2-(4-methoxyphenyl)-1,4,5-triphenyl-2,5-dihydro-1H-imidazole. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 127004.
- Uzun, S., Esen, Z., Koç, E., Usta, N.C. and Ceylan M. (2019). Experimental and density functional theory (MEP, FMO, NLO, Fukui functions) and antibacterial activity studies on 2-amino-4- (4-nitrophenyl) -5,6-dihydrobenzo [h] quinoline-3-carbonitrile. *Journal of Molecular Structure*, 1178, 450-457.

- Varsanyi, G. (1973). *Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives*. Budagset: Academic Kiado.
- Verma, A., Joshi, S. and Singh, D. (2013). Imidazole: having versatile biological activities. *Journal of Chemistry*, 1(1), 45-56.
- Vijesh, A. M., Isloor, A. M., Telkar, S., Peethambar, S. K., Rai, S. and Isloor, N. (2011). Synthesis, characterization and antimicrobial studies of some new pyrazole incorporated imidazole derivatives. *European Journal of Medcinal Chemistry*, 46(8), 3531-3556.
- Vural, H., Orbay, M. (2017). Synthesis, crystal structure, spectroscopic investigations and DFT calculations of the copper(II) complex of 4-(Trifluoromethyl)pyridine-2-carboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 669–676.
- Wang, L., Shen, Y. X., Dong, J. T. and Fang, M. Z. O. (2014). 1-Ethyl-5-iodoindoline-2,3-dione. *Acta Crystallographica Section E*, 14(70), 67-76.
- Welsch, M.E., Snyder, S.A. and Stockwell, B.R. (2010). Privileged scaffolds for library design and drug discovery. *Current Opinion in Chemical Biology*, 14(3), 347–361.
- Whiffen, D.H. (1971). *Spectroscopy (Second edition)*. London: Longman, 86.
- Yan, L. (2006). *Polienlerin uyarılma enerjileri üzerinde çözücü etkilerinin modellenmesi*. Yüksek lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yurdakul, S., Temel, E. and Buyukgungor, O. (2019). Crystal Structure, Spectroscopic characterization, thermal properties and theoretical investigations on [Ag(methyl 4-pyridyl ketone)2NO3]. *Journal of Molecular Structure*, 1191, 301–313.
- Yurdakul, Ş. (2010). *Spektroskopi ve grup teorisinin temelleri: ders notları*. Ankara: Gazi Kitabevi, 21.
- Yurieva, A. G., Poleshchuk, K H. and Filimonov, V. D. (2008). Comparative Analysis of a Full-Electron Basis Set and Pseudopotential for the iodine atom in DFT Quantum-Chemical Calculations of iodine-Containing Compounds, *Journal of Structural Chemistry*, 49(3), 548-552.
- Zampieri, D., Mamolo, M. G., Laurini, E., Scialino, G., Vioa, L. (2008). Antifungal and antimycobacterial activity of 1-(3,5-diaryl-4,5- dihydro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-imidazole derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16(8), 4516-4522.
- Zhang, M.Z., Chen, Q. and Yang, G.F. (2015). A review on recent developments of indole-containing antiviral agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 89, 421–441.



Gazili olmak ayrıcalıktır...