

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1H-BENZİMİDAZOLE-2-CARBOXYLIC ACID
MONOHYDRATE MOLEKÜLÜNÜN ELEKTRONİK
YAPISI VE ÇÖZÜCÜ ETKİSİ

Songül ÇİFÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR

Aralık, 2014

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1H-BENZİMİDAZOLE-2-CARBOXYLIC ACID
MONOHYDRATE MOLEKÜLÜNÜN ELEKTRONİK
YAPISI VE ÇÖZÜCÜ ETKİSİ

Songül ÇİFÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa KURT

KIRŞEHİR
Aralık, 2014

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mustafa KURT

Üye: Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Üye: Doç. Dr. Ergin KARİPTAŞ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../201

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

Songül ÇİFÇİ

1H-BENZİMİDAZOLE-2-CARBOXYLİC ACİD MONOHYDRATE MOLEKÜLÜNÜN ELEKTRONİK YAPISI VE ÇÖZÜCÜ ETKİSİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Songül ÇİFÇİ

AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2014

ÖZET

Bu çalışmada, 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molekülünün ($C_8H_8N_2O_3 \cdot H_2O$) spektroskopik özellikleri, IR, Raman, UV-Vis spektroskopi teknikleriyle teorik olarak incelendi. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molekülünün teorik titreşim spektrumu hesaplamaları Gaussian 09 yazılımı kullanılarak yapıldı. Bu molekülün, moleküler geometrisi ve titreşim frekansları, yoğunluk fonksiyon teorisi (B3LYP/6-311++G(d, p) temel seti) kullanılarak hesaplandı. Ayrıca bahsedilen molekülün titreşim frekanslarına 9 çözücünün etkisi araştırıldı. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molekülünün, molekül geometrisi ve titreşim frekansları gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve çözücülerde B3LYP/6-311++G(d,p)/C-PCM metodu kullanılarak hesaplandı.

Titreşim modlarının işaretlemeleri, toplam enerji dağılımı (TED) hesaplamaları ile yapıldı. Uyarma enerjileri, osilatör şiddeti, dalga boyları, HOMO ve LUMO enerjileri gibi elektronik özellikler, zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak (TD-DFT) hesaplamaları yapıldı. Ayrıca, Mulliken yükleri, toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS) ve overlap popülasyon durum yoğunluğu (OPDOS) ile ilgili hesaplamalar yapıp grafikleri verildi.

Bilim Kodu : 2.13.003

Anahtar Kelimeler : 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate, DFT, IR ve Raman spektrumları, C-PCM, UV spektrumları, HOMO-LUMO

Sayfa Adedi : 92

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mustafa KURT

ELECTRONIC STRUCTURE AND SOLVENT EFFECT OF 1H-BENZIMIDAZOLE-2-CARBOXYLIC ACID MONOHYDRATE MOLECULE

(M. Sc. Thesis)

Songül ÇİFÇİ

**AHI EVRAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

December 2014

ABSTRACT

In this study, the spectroscopic properties of 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molecule ($C_8H_8N_2O_3 \cdot H_2O$) were investigated by IR, Raman, UV-Vis spectroscopic techniques, theoretically. The theoretical vibrational spectrum of 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molecule calculations were performed by using GAUSSIAN 09 software. The molecular geometry and vibrational frequencies of 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molecule were calculated using the density functional methods (B3LYP with 6-311G++(d,p) basis sets). In addition we investigated 9 different solvent effect on the vibrational frequencies of the related molecule. The molecular geometry and vibrational frequencies of 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molecule were calculated gas phase B3LYP/6-311++G(d,p) level and in different solvents by B3LYP/6-311G++(d,p)/C-PCM method.

The assignments on the fundamentals were proposed on the basis of total energy distribution (TED) calculations. The electronic properties, such as excitation energies, oscillator strength, wavelengths, HOMO and LUMO energies, were performed by time-dependent density functional theory (TD-DFT). Mulliken charge values, total and partial density of state (TDOS and PDOS) and also overlap population density of state (OPDOS) diagrams analysis were, calculated and related results presented.

Science Code : 2.13.003

Keywords :1H-Benzimidazole-2-Carboxylic acid, DFT, IR and Raman spectra, C-PCM, UV spectra, HOMO-LUMO

Page Number :92

Thesis Adviser : Assoc. Prof. Dr. Mustafa KURT

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans tezimin hazırlanması ve çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, sorunlarımla yakından ilgilenen, her zaman her konuda destek ve yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa KURT' a tüm içtenliğimle teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olup yardımlarını benden esirgemeyen Bölüm Başkanımız Doç. Dr. Sıtkı EKER' e, Araştırma Görevlisi Sayın Emine BABUR ŞAŞ' a ve Fizik Bölümü hocalarıma teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Büyük fedakarlık göstererek bugünlere gelmemi sağlayan, sevgi ve desteğini hiçbir zaman üzerimden esirgemeyen Annem Hava ÇİFÇİ ve Abim Levent ÇİFÇİ' ye en derin sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez "Ahi Evran Üniversitesi" tarafından desteklenmiştir.
Proje No: PYO. FEN-4003/2.13.003

Songül ÇİFÇİ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
TABLoların Listesi	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. GENEL BİLGİLER	1
1.2. 1H-BENZİMİDAZOLE-2-CARBOXYLİC ACİD MONOHYDRATE MOLEKÜLÜ İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	3
1.3. BU ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	3
2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	6
2.1. MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ.....	6
2.2. INFRARED SPEKTROSKOPİSİ.....	10
2.2.1. Klasik Kuram	11
2.2.2. Kuantum Kuramı	12
2.3. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ.....	14
2.3.1. Klasik Kuram	14
2.3.2. Kuantum Kuramı	17
2.4. INFRARED VE RAMAN AKTİFLİK	18
2.5. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE TİTREŞİM TÜRLERİ.....	19
2.5.1. Molekül Simetrisi	19
2.5.2. Titreşim Türleri	20
2.6. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMLERİ	23
3. MOLEKÜLER MODELLEME	24
3.1. MOLEKÜLER MEKANİK METODLAR.....	24
3.2. ELEKTRONİK YAPIYA DAYALI METODLAR.....	25

3.2.1. Yarı Deneysel Metotlar.....	25
3.2.2. <i>Ab Initio</i> Metotları	25
3.3. YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ.....	27
3.3.1. Enerji Fonksiyonelleri.....	29
3.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	29
3.4. TEMEL SETLER.....	30
3.5. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU VE POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYLERİ (PEY)	34
3.6. HOMO-LUMO ANALİZİ.....	36
4. HESAPLAMALARDA ÇÖZÜCÜ ETKİSİ.....	37
4.1. POLARİZABLE CONTINUUM MODEL (PCM)	37
5. MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEM.....	40
5.1. MATERYAL	40
5.2. YÖNTEM	41
5.2.1. Gauss View 5.0	41
5.2.2. Gaussian 09.....	41
5.3. TEORİK HESAPLAMALAR	42
5.3.1. Gaz Fazı Hesaplamaları:	42
5.3.2. Çözücü Ortamındaki Hesaplamalar:	42
5.4. TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ	49
5.5. HOMO-LUMO ENERJİLERİ.....	62
5.6. UV ANALİZİ.....	64
5.7. MÜLLİKEN YÜK DEĞERLERİ.....	65
5.8. TDOS, PDOS VE OPDOS DURUM YOĞUNLUKLARI.....	67
6. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	83
KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	92

TABLULARIN DİZİNİ

Tablolar	Sayfa
Tablo 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri.....	7
Tablo 2.2. İnfrared Spektrum Bölgeleri.	10
Tablo 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükleri.....	26
Tablo 3.2. Gaussian 09 programında kullanılan temel setlerin bazıları	33
Tablo 5.1. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	40
Tablo 5.2. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki enerji ve dipol momentleri.....	43
Tablo 5.3. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki teorik ve deneysel bağ uzunlukları	44
Tablo 5.4. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün gaz ve çözücü içerisindeki teorik ve deneysel bağ açıları	45
Tablo 5.5. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki teorik ve deneysel dihedral açıları	47
Tablo 5.6. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün gaz fazındaki titreşim frekansları.....	50
Tablo 5.7. Çözücü içindeki titreşim frekansları.....	52
Tablo 5.8. Teorik olarak hesaplanan İnfrared ve Raman spektrumlarında gözlenen en kuvvetli pikler	62
Tablo 5.9. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki enerji değerleri ve enerji aralıkları.....	63
Tablo 5.10. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanan absorpsiyon dalga boyu λ (nm), uyarılma enerjisi E (eV), absorpsiyon ve osilatör kuvvetleri (f).....	65
Tablo 5.11. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki mulliken yükleri.....	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekiller	Sayfa
Şekil 1.1. Benzimidazol halka sistemi.....	1
Şekil 1.2. 2-piridil türevi.....	2
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	9
Şekil 3.1. İki-boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	34
Şekil 4.1. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk.....	38
Şekil 5.1. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün Çözücü ortamındaki teorik IR spektrumları.....	55
Şekil 5.2. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün Çözücü ortamındaki teorik Raman spektrumları.....	58
Şekil 5.3. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün TD-DFT metoduyla elde edilen UV spektrumu.....	64
Şekil 5.4. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS).....	67
Şekil 5.5. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün su çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS).....	67
Şekil 5.6. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün DMSO çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS).....	68
Şekil 5.7. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün asetonitril çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS).....	68
Şekil 5.8. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün methanol çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS).....	69
Şekil 5.9. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün ethanol çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)...	69
Şekil 5.10. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün aseton çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)....	70
Şekil 5.11. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün THF çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS).....	70

Şekil 5.12. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün toluen çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS).....	71
Şekil 5.13. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün benzen çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)...	71
Şekil 5.14. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	72
Şekil 5.15. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün su çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	73
Şekil 5.16. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün DMSO çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	73
Şekil 5.17. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün acetonitril çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	74
Şekil 5.18. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün metanol çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	74
Şekil 5.19. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün ethanol çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	75
Şekil 5.20. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün aceton çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	75
Şekil 5.21. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün THF çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	76
Şekil 5.22. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün toluen çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS).....	76
Şekil 5.23. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün benzen çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum	

	yoğunluğu (PDOS)	77
Şekil 5.24.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	78
Şekil 5.25.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün su çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	78
Şekil 5.26.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün DMSO çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	79
Şekil 5.27.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün acetonitril çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	79
Şekil 5.28.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün methanol çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	80
Şekil 5.29.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün ethanol çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	80
Şekil 5.30.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün aceton çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	81
Şekil 5.31.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün THF çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	81
Şekil 5.32.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün toluen çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	82
Şekil 5.33.	1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün benzen çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS).....	82

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

E	Molekülün toplam enerjisi
H	Manyetik alan
E_{B3LYP}	B3LYP Enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
E^J	Korelasyon enerjisi
\hat{H}	Hamiltoniyen işlemcisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
Ψ_i	Moleküler orbital
Φ_i	Atomik orbital
ρ	Elektron yoğunluğu

Kısaltmalar

Açıklamalar

DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
IR	İnfrared
FTR	Fourier transform raman spektrometresi
HF	Hartree-Fock metodu
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke-Lee-Yang karma metodu
MINDO	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
AM1	Austin Model 1

PM3

Parameterized Model number 3

MP2

Möller-Plesset teorisi

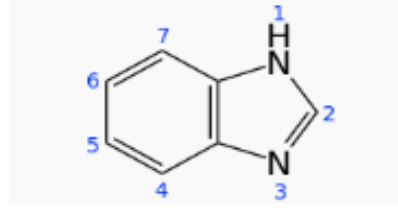
PES

Potansiyel Enerji Yüzeyi

1. GİRİŞ

1.1. GENEL BİLGİLER

Benzimidazol halka sistemi (Şekil 1) imidazol halkasının, benzene 4. ve 5. konumlarından birleşmesi ile meydana gelmiştir.



Şekil 1.1. Benzimidazol molekülü

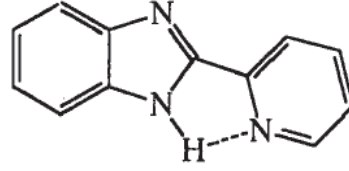
Benzimidazol halka sistemi, üzerinde hidrojen taşıyan “pirrol azotu” veya “imino azotu” olarak tanımlanan azot ile hidrojen taşımayan ve tersiyer yapıda bulunan diğer “piridin azotu” veya “tersiyer azot”undan müteşekkildir.

Benzimidazol halkasının numaralandırılmasına, hidrojen taşıyan azottan başlanmakta ve 3 numara diğer azota verilecek şekilde devam etmektedir. Serbest imino hidrojenine sahip benzimidazoller tautomerik karakter gösterirler. Bu serbest hidrojenin ilavesi tautomerizim olasılığını ortadan kaldırır ve kesin yapıyı tanımlamak mümkün olur. Böyle bir durumda numaralandırma hidrojen ilave edilen azot üzerinden başlayarak yapılır.

Benzimidazoller oldukça yüksek erime ve kaynama noktasına sahip katı bileşiklerdir. Örneğin: Benzimidazol’ün kendisi 170 °C’de erir. Bu bileşikler polar çözücülerde çok, polar olmayan çözücülerde ise az çözünürler ve polar olan çözücülerde serbest imino hidrojen assosiyasyon halinde bulunurlar. İmino hidrojeninin süstitüsüyonu kaynama ve erime noktalarını önemli ölçüde düşürür.

Hisano ve Ichikawa (1974), benzimidazol’ün 2. konumuna H, metil, 2-piridil, 4-piridil, 2-kinolil ve 4-kinolil gibi süstitüentleri getirip Pka değerlerini incelediklerinde, 2-piridil türevinin en yüksek Pka değerine sahip olduğunu

gözlemişlerdir. Bunun nedeninin piridin azotu ile benzimidazol'un imino hidrojeninin, hidrojen bağı yapması olduğunu ileri sürmüşlerdir (Şekil 2).



Şekil 1.2. 2-piridil türevi

Benzimidazoller, amfoterik bileşikler oldukları için metallerle tuz oluştururlar. Kaynar sudaki benzimidazol çözeltisine AgNO_3 ilavesi ile suda az çözünen gümüş tozu oluşur. Bu tuz seyreltik mineral asitlerde ve asetik asitte çözünür. Benzimidazollerin asidik karakterinin bir diğer göstergesi ise grignard bileşikleri ile reaksiyona girerek N-Magnezyum halojenürleri vermesidir. Benzimidazollerin imino hidrojeninin süstitüsüyonu pseudo-asidik karakteri ortadan kaldırır. Elektronegatif gruplar benzimidazollerin asidik karakterini artırır. Örneğin: Nitrobenzimidazoller, Na_2CO_3 veya sulu amonyak çözeltileri ile tuz oluşturacak kadar asidiktir [1].

Benzimidazol %90 formik asit ile, o-fenilenediamin ısıtılmasıyla üretilir. Benzimidazoller farmasötikler, veterinerlikte antiepileptikler ve mantar öldürücü ilaçlar olarak ticari ve biyolojik önemi açısından iyi bilinmektedir [2]. Vitamin B_{12} (siyanokobalamin)'nin yapısında yer alan benzimidazol çekirdeği günümüzde birçok ilacın etken maddesi olarak karşımıza çıkmaktadır [3]. Benzimidazol türevleri, örneğin antimikrobiyal aktivite, HIV gibi çeşitli virüslere karşı aktivite, anti-alerjik, anti-oksidan, anti-histaminik, anti-tüberküloz, anti-astım, anti-diyabetik, anti-kanser, anti-tümör, anti-ülser, anti-helmintik, HIV-1 ters transkriptaz inhibitörleri, anti-viral, anti-koagulan, anti-inflamatuar, anti-bakteriyel aktivite de dahil olmak üzere benzimidazolün biyolojik olarak aktifliğinin önemli olduğu alanlardır [4].

Son zamanlarda, bazı kloroariloksilalkil türevlerinin Salmonell Typhi O-901 ve Staphylococcus aureus A 15091 gibi canlılara karşı önemli bakteri öldürücü aktivite gösterdiği literatürlerde geçmektedir [5]. Benzimidazol ve türevleri, aynı

zamanda, metal ve alaşım yüzeyleri için korozyon inhibitörleri olarak endüstriyel işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [6-7]. Bu farklı uygulamalar spektroskopik ve yapısal benzimidazolün [8-9] özellikleri ve bunun bazı türevlerini incelemek için pek çok deneysel ve teorisyenin ilgisini çekmiştir [10].

Benzimidazole, bazı önemli bitki hastalıklarının büyük kısmını kontrol etmek amacı ile kullanılmaktadır. Benzimidazole grubu fungusitler iğ iplikçiklerinin yapısını oluşturan tubulin'in biyosentezini engellerler. Bunun sonucunda metafaz döneminde kromozomların bölünmesi durdurularak hücre bölünmesine ve buna bağlı olarak da hif ucu gelişmesine engel olurlar [11]. Benzimidazol türevleri cerrahi tedavi yapılamayacak bazı durumlarda ya da cerrahi sonrası yaraların tekrarlanmasını önlemek için de kullanılır [12].

1.2. 1H-BENZİMİDAZOLE-2-CARBOXYLİC ACİD MONOHYDRATE MOLEKÜLÜ İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Literatürde 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülü ile ilgili DFT, ab-initio veya deneysel yöntemlerle yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak Yang ve arkadaşları, 1H-benzimidazole-carboxylic acid'in Y, Gd, Ce, Dy ve Er komplekslerini sentezlemişlerdir [13]. Ve 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülün X-ray çalışmaları Maria Gdanieck ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [14].

1.3. BU ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanabilmektedir.. Hatta bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bu tür verilerin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenebilirliği göz önünde bulundurulursa, yöntemin güvenilirliğinin çok yüksek olduğu görülür.

Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları almak avantajlı olsa da teorik hesaplamalar deneysel hesaplamaların yerini alamaz. Zaten önemli olan sonuçların güncel yaşamda kullanılabilirliği olduğundan, her araştırmacı için gerçek ve güvenilir sonuçlar deneysel veriler olacaktır. Teorik veriler her zaman deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olmakta ve birkaç istisna dışında teorik çalışma ile deneysel çalışma kıyaslamalı olarak kullanılmaktadır. İki sonuç yorumlanarak deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem desteklenmektedir. Ayrıca deneysel çalışmada açıklanamayan veya soru işareti halinde bulunan bir sonuç teorik çalışma ile rahatlıkla yorumlanıp aydınlatılmaktadır [15].

Tez çalışmasının birinci bölümünde benzimidazol halka sisteminin özellikleri, kullanım alanları, bu molekül ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar, ikinci bölümünde spektroskopi, simetri işlemleri hakkında bilgiler verildi. Üçüncü bölümde moleküler modelleme çeşitleri, DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi), HOMO-LUMO analizi ve potansiyel enerji yüzeyleeri hakkında bilgi verildi. Dördüncü bölümde çözücü etkisi hakkında bilgi verildi. Beşinci bölümde molekülün gaz fazı ve çözücü ortamındaki hesaplamaları teorik olarak incelendi. Ayrıca molekülün gaz fazında ve çözücü ortamındaki titreşim özellikleri ve elektronik özellikleri (toplam enerji, dipol moment, elektronegativite, kimyasal sertlik ve yumuşaklık), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), mulliken atom yükleri, termodinamik parametreler ve TDOS, PDOS ve OPDOS hakkında bilgiler verildi.

1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün üç boyutta yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programında [16] çizilerek, moleküldeki atomların uzay yerleşimleri belirlendi. Molekülün bu geometrisi Gaussian 09 paket programında [17] giriş verileri kullanılarak minimum enerjisi ve geometrisi hesaplandı. Geometri optimizasyonu, ab-initio yöntem içerisindeki DFT/B3LYP metodu 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı. Hesaplanan dalga sayıları, molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri tablolar halinde verildi. Çözücü ortamdaki hesaplamalarda B3LYP/6-311++G(d,p)/C-PCM yönteminden yararlandı. Çözücü olarak farklı dielektrik

sabitlerine sahip, Aseton, Asetonitril, Benzen, DMSO (Dimetil sülfoksid), Ethanol, Methanol, THF (Tetrahydrofuan), Toluen ve H₂O (su) kullanıldı. Molekül çözücü ile etkileşmeye girdiğinde elektronik yapısındaki değişimler incelendi. Çözücü ortamındaki hesaplamalarda, veri girişi olarak gaz fazındaki optimize geometriler alındı.

Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler tablolar halinde verildi. Molekülün en yüksek dolu orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerjileri, elektronik özellikleri (toplam enerji, dipol moment, elektronegativite, kimyasal sertlik ve yumuşaklık), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), mulliken atom yükleri, termodinamik parametreleri incelendi. Molekülün çözücü ortamındaki TDOS, PDOS ve OPDOS analizleri GaussSum 2.2 programıyla incelendi.

2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

Molekül titreşim spektroskopisi, moleküllerin yapısının aydınlatılmasında kullanılır. Elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler [18]. Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler elde edilebilir [19].

Maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşmesi sonucunda madde tarafından soğurulan ve salınan enerji;

$$\Delta E = h\Delta\nu = E_1 - E_0 \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada;

ΔE : iki enerji arasındaki enerji farkı,

E_1 : Üst titreşim seviyesinin enerjisi,

E_0 : Alt titreşim seviyesinin enerjisi,

$E_1 \rightarrow E_0$: Işığın yayınımı,

$E_0 \rightarrow E_1$: Işığın soğurulmasıdır.

Tablo 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri [20]

Bölge	Spektroskopi	Frekans (Hz)	λ (dalga boyu)
Radyodalgaları	NMR ve NQR	$10^6 - 10^8$	300-3m
Mikrodalga	ESR ve Moleküler dönme	$10^{10} - 10^{12}$	30m-0,3m
İnfrared	Moleküler dönme ve titreşim	$10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$	300-1 μ m
Görünür ve Morötesi	Elektronik geçişler	$3 \cdot 10^{14} - 10^{16}$	1 μ m-300Å
X-ışınları	Elektronik geçişler	$3 \cdot 10^{16} - 10^{19}$	100-0,3Å
γ -ışınları	Nükleer geçişler	$10^{19} - 10^{22}$	0,3-0,003Å

Radyodalgaları bölgesi: elektron veya çekirdeğin spininin yön değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu Radyodalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Magnetik Rezonans ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumları içerir.

Mikrodalga bölgesi: molekülün dönme hareketinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

İnfrared Bölgesi: bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Bu bölgede bir molekülün titreşim frekansları, İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür ve Morötesi Bölgesi: bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır.

X-Işınları bölgesi: bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri x-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle x-ışınları atom veya Omoleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopi türü “x-ışınları spektroskopisi” adını alır.

γ -ışınları bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Geçişler sırasında çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopi türü ise “Mössbauer Spektroskopisi”dir.

Bir molekülün toplam enerjisi, öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerji olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Bu durumda çekirdek arası etkileşim ise nükleer hamiltoniyene dahil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyene (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinden 1840 kat daha büyüktür, bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir [21].

Molekülün toplam enerjisi, elektronik enerji (E_e), titreşim enerjisi (E_t) ve dönme enerjisinin (E_d) toplamı;

$$E_{toplam} = E_e + E_t + E_d \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir.

E_e : Moleküllerdeki elektronların hareketinden kaynaklanan enerjidir.

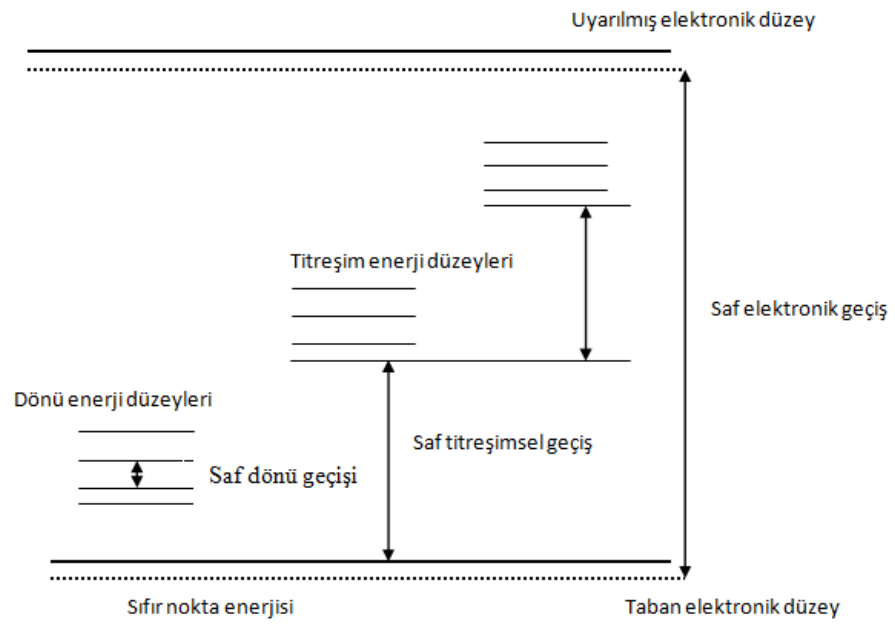
E_t : Moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan enerjidir.

E_d : Molekülün dönmesinden kaynaklanan enerjidir.

DeneySEL ve teorik çalışmalar sonucunda bu enerjiler arasındaki sayısal farkların çok büyük olduğu gözlenmiştir ($E_e \approx 10^3 E_t \approx 10^6 E_d$). Sayısal olarak en büyük değere elektronik enerji sahip olduğundan, bir molekülün enerjisinden bahsedince ilk anlaşılan elektronik enerjidir. Elektronik enerji hem atomda, hem de

molekülde vardır. Elektronik enerjiyi hesaplamayı amaçlayan yöntemler elektronik yapı metodlarıdır (Hartree-Fock teorisi, DFT) [22].

Molekülün morötesi ve görünür bölge spektrumu, molekülün dış kabuğundaki bağ elektronlarından birinin, bir üst elektronik enerji seviyesine geçmesiyle açıklanır. Elektronik seviyesindeki geçişler sırasıyla molekülün titreşim ve dönü seviyeleri de değişeceğinden elektronik spektrum üzerine binmiş titreşim-dönü yapısı da incelenir (Şekil 2.1) [23].



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

2.2. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared spektroskopisi, görünür ve mikrodalga bölgeleri arasındaki infrared bölgede elektromanyetik dalganın moleküller ya da kimyasal gruplar tarafından soğurulmasını inceler. Bu yöntemle, bir organik bileşiğin yapısının aydınlatılması, hidrojen bağlarının bulunması, yapı tayini, bağ uzunlukları ve bağ açılarının bulunması mümkündür. İnfrared spektroskopisi tekniği, belirli dalga boylarında örnek hücre sine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesi prensibine dayanır [24].

İnfrared ışık soğurulması bir molekülün titreşim ve dönü enerji düzeylerinde değişiklikler meydana getirir [25]. İnfrared bölge Tablo 2.2' de verildiği gibi üç bölgeye ayrılır [26].

Tablo 2.2. İnfrared spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga boyu (λ) Aralığı (μm)	Dalga sayısı (ν) Aralığı (cm^{-1})	Frekans (ν) Aralığı (Hz)
Yakın	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{13}$

Yakın infrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir.

Uzak İnfrared: moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır.

2.2.1. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [18-27].

Molekülün elektrik dipol momentini $\vec{\mu}$, Kartezyen koordinat sisteminde $\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$ şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini veya bileşenlerinden en az biri, etkileşme sonucunda bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Molekülün bu titreşimi, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda, moleküle dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mer. terimler} \quad (2.3)$$

şeklinde olacaktır. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla Q_k 'nin birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ise elektrik dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir.

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu aşağıdaki gibi;

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.5)$$

ifade edilebilir [28].

2.2.2. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniksel teoriye göre; $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile karakterize edilen, taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentini,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlanır.

$\vec{\mu}_{nm}$: n. ile m. Titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşene sahip bir vektördür.

$\vec{\mu}$: Elektriksel dipol moment

$d\tau$: hacim elemanı

İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır [29].

Kuantum mekaniksel teoriye göre, $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış iki enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için μ_{nm} geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [30]. Geçiş dipol momentini;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir. Eş. (2.7) μ_{nm} eşitliğinde, $\vec{\mu}$ yerine Eş. (2.4) deki değeri yazılırsa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right] \quad (2.8)$$

elde edilir. $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan, eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki dipol

momentteki değişimin ve (2.8) eşitliğinin sağ tarafında yer alan ikinci terimdeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir [31].

Genel olarak m. ve n. duzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Psi^{(n)} = \Psi_1^{(n)}(Q_1)\Psi_2^{(n)}(Q_2) \dots \Psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(n)} \quad (2.9)$$

$$\Psi^{(m)} = \Psi_1^{(m)}(Q_1)\Psi_2^{(m)}(Q_2) \dots \Psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(m)} \quad (2.10)$$

Bu eşitlikler kullanılarak Eş. (2.8) tekrar yazılırsa,

$$\int \left(\prod \Psi_k^{(n)} \right) Q_k \left(\prod \Psi_k^{(m)} \right) d\tau = \int \Psi_1^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_1 \int \Psi_2^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_2 \\ \dots \int \Psi_k^{(n)} \Psi_k^{(m)} dQ_k \int \Psi_{k+1}^{(n)} \Psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \quad (2.11)$$

şeklinde olacaktır.

Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için;

- a) k modu hariç bütün modların aynı olması,
- b) k'ıncı mod için n-m=1 olması gerekir.

Sonuç olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani Eş. (2.11) harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k' lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=it) olması durumunda mümkündür [32].

2.3. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Raman spektroskopisi ile moleküllerin titreşimleri incelendiğinden, bu spektroskopi dalı, infrared spektroskopisinin tamamlayıcısıdır. Bu spektroskopi dalında, örnek numune üzerine görünür bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir.

Bir molekül üzerine ν_0 frekanslı bir ışık gönderildiğinde, saçılan ışık ν_0 frekansından farklıdır. Gelen ve saçılan ışıklar arasındaki fark, elektromanyetik spektrum bölgesinde infrared bölgeye karşılık gelir. Raman spektroskopisi tekniği bu frekans farklarına bağlıdır. Bu sebeple bu spektroskopi türünde de molekülün titreşim hareketleri incelenir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden bu spektroskopi türünde infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedirler. Ancak bu iki metodun aktiflik şartlarında farklılıklar vardır. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen $\vec{\mu}$ dipol momentini ile ilgilidir. Raman spektroskopisinde ise dış elektrik alanının etkisinde molekülde indüklenmiş dipol momentine bağlı olarak kutuplanma yatkınlığına bağlıdır. Bu dipol momentini dış elektrik alanla doğrudan orantılı olarak değiştirir. Raman spektroskopisi değişen kutuplanma yatkınlığına bağlı olarak gözlenir. Raman spektroskopisinde, infrared spektroskopisi tekniği de olduğu gibi klasik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.3.1. Klasik Kuram

Klasik kurama göre, ν_0 frekansına sahip ve elektrik alan ifadesi,

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.12)$$

Olan bir elektromanyetik dalga örnek moleküller üzerine gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanının, molekülün elektron ve çekirdeklerine etki ettirdiği dış kuvvet sebebiyle moleküller değişime uğrar. Bu nedenle molekül başlangıçta bir elektrik dipol momentine sahip olmasa bile molekül üzerinde bir elektriksel dipol momentini oluşur. Molekül başlangıçta bir elektrik dipol moment

varsa bu dipol moment değişime uğrar. Oluşan veya değişen dipol moment ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı arasında bir etkileşme oluşur. Dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.13)$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada;

$\vec{\mu}$: indüklenen elektriksel dipol momentini,

\vec{E} : uygulanan elektrik alan vektörünü,

α : molekülün kutuplanabilme yatkınlığını(polarizabilitesini) göstermektedir.

Bu ifade α kutuplanabilme yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör olduğunu gösterir. Bundan dolayı genellikle $\vec{\mu}$ vektörü, \vec{E} vektörü ile farklı doğrultudadır. Eş. (2.13) matris formunda aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Böylece indüklenen $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Klasik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta (ν_0) bir elektromanyetik dalga yayar. Bu yayılım Rayleigh saçılmasının klasik açıklamasıdır. Molekülün titreşimi veya dönmesi sonucu kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa, dipol moment, hem bu değişimin hem de elektrik alandaki değişiminin etkisiyle titreşecektir. Molekülün polarizabilitesi tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden α kutuplanma yatkınlığı ilgili koordinatlarda, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada; α_0 : denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı tensörünü, $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ ise, k'inci normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanma yatkınlığının değişimini gösterir.

Raman spektroskopisinde, molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında oluşan indüklenmiş dipol momentini;

$$\vec{\mu} = \alpha\vec{E} = \alpha\vec{E}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k \right\} \vec{E} \quad (2.16)$$

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \\ & \left\{ \left[\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_k}\right)_0 E_x + \left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_k}\right)_0 E_y + \left(\frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial Q_k}\right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \end{aligned} \quad (2.17)$$

şeklinindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa, α_0 'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar yayınlanacaktır. Yayınlanan ışınlar, Raman saçılmasını oluştururlar.

Eşitliğin sağ tarafındaki terimlerin tensörün türevinin her bileşeni için $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ basit bir sabittir. Burada Q_k zamana bağlı faktör olan normal koordinatlardır. Bu durumda, elektrik alan E, ν_0 frekansı titreşirken, Q_k normal koordinatlar normal titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Yani normal koordinat için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

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

Eş. (2.16) ve Eş. (2.18) kullanarak $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0t) \quad (2.19)$$

olarak yazılır. Eşitlik trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 Q_0$$

$$[\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{tit})t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{tit})t] \quad (2.20)$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmasına karşılık gelir.

Bir titreşim frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Yani $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)$ türevi sıfırdan farklı olmalıdır. Bu, Raman aktiflik için seçim kuralıdır ve daha genel bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.21)$$

İnfrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre, $\Psi^{(m)}$ ve $\Psi^{(n)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasında Raman geçişi olabilmesi için ışığın saçılma şiddeti ile orantılı olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau = \vec{E} \int \Psi^{(n)} \alpha \Psi^{(m)} d\tau$$

$$= \vec{E} \alpha_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \vec{E} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.22)$$

Dalga fonksiyonlarının ortagonalliğinden dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\Psi^{(n)} = \Psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır [32].

2.3.2. Kuantum Kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonları örnek moleküller ile iki tür çarpışma yapabilir. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu

enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı yine ν_0 olacaktır. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise, örnek moleküller ile $h\nu_0$ enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olur. Bundan dolayı, kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Moleküller, taban titreşim enerji seviyesinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak, üst kararsız titreşim enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaklardır. $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya “Stokes saçılması” denir.

2.4. İNFRARED VE RAMAN AKTİFLİK

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared ve Raman’da aktif olabilmesi için; infrared ve Raman metodlarının geçiş dipol momentlerinin verildiği Eş. (2.24) ve Eş. (2.25) ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir [32].

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \quad (2.23)$$

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \alpha \Psi^{(m)} d\tau \quad (2.24)$$

İki düzey arasındaki geçiş olasılığı, her iki teknikte de geçiş dipol momentini ifadesinin karesi ($[\vec{\mu}_{nm}]^2$) ile orantılıdır.

Bir moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bundan dolayı Eş. (2.9) ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise, Q_k ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infrared aktif olması için $\vec{\mu}$ dipol moment vektörünün x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerinin simetrisi aynı olmalıdır [33]. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman’da aktif olabilmesi için ise, α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerin simetrisi aynı türden olmalıdır. Infrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared’de gözlenemeyen bir

titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse infrared'de gözlenen titreşimler Raman'da gözlenmez. Raman'da gözlenen titreşimler de infrared'de gözlenmez. Bu olaya “karşılıklı dışarlama ilkesi” denir.

2.5. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE TİTREŞİM TÜRLERİ

2.5.1. Molekül Simetrisi

Molekül simetrisi, moleküle ait atomların geometrik düzenidir. Nokta, eksen veya düzlem gibi geometrik nicelikler de simetri elemanlarıdır. Molekülün simetri elemanlarının tümü bir grup oluşturmaktadır.

Ayrıca simetri elemanlarına simetri işlemleri (terslenme, yansıma, dönü) uygulandığında molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta grupları denir [34].

Simetri özelliklerine göre çok sayıda moleküller, sınırlı sayıdaki bu gruplarda sınıflandırılabilir olduğundan önemlidir. Molekülün simetri özelliklerinden faydalanılarak karakter çizelgeleri hazırlanmıştır [31]. Bu çizelgeler ile simetrisi bilinen molekülün temel titreşimlerden hangilerinin infrared veya Raman'da gözleneceği bulunur.

N atomlu bir molekülde $3N$ serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme serbestlik derecelerinin çıkartılmasıyla $3N-6$ tane titreşim serbestlik derecesi elde edilir. Lineer moleküllerin titreşim serbestlik derecesi ise $3N-5$ 'dir [35].

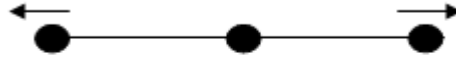
N atomlu kapalı halka oluşturmeyen molekülde $N-1$ tane bağ vardır. Bu tür bir molekülün $3N-6$ normal titreşiminden; $N-1$ tanesi bağ gerilmesi, $2N-5$ tanesi de açılı bükülme titreşimine aittir. Lineer moleküllerde açılı bükülme titreşimi $2N-4$ tanedir.

2.5.2. Titreşim Türleri

Molekül titreşimleri; bağ gerilmesi, açı bükülmesi(makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrıma), burulma ve düzlem dışı olmak üzere dört grupta sınıflandırılır [36].

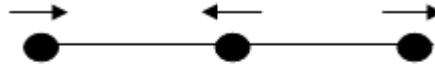
1. Gerilme titreşimi (Stretching) “ ν ”: Atomlar arası bağın periyodik olarak uzaması veya kısılması ya da birinin uzarken diğerinin kısılması hareketidir.

a) Simetrik gerilme “(ν_s)”: Tüm bağların uzaması ya da kısılması hareketidir.



Simetrik gerilme (ν_s)

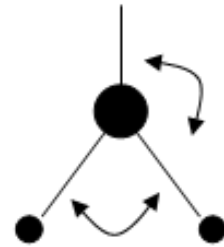
b) Asimetrik gerilme “(ν_{as})”: Bağlardan biri uzarken diğerlerinin kısılması hareketidir.



Asimetrik gerilme (ν_{as})

Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşiminin enerjisinden büyüktür($\nu_{as} > \nu_s$).

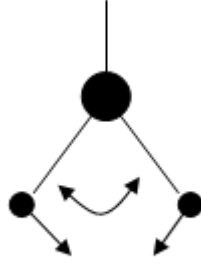
2. Açı Bükülme Titreşimleri (Bending) “(δ)” : Bağlar arası açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına diktir.



Açı Bükülmesi (δ)

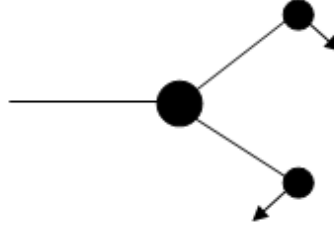
Açı bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:

- a) Makaslama (Scissoring) “(δ_s)” : iki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Bu titreşim hareketi δ_s ile gösterilir.



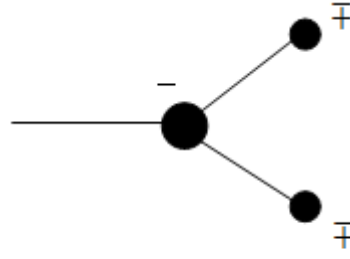
Makaslama (δ_s)

- b) Sallanma (Rocking) “(ρ_r)” : yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile gösterilir.



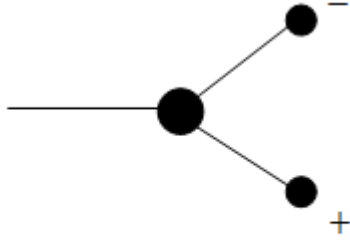
Sallanma (ρ_r)

- c) Dalgalanma (Wagging) “(ρ_w)” : bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlem içinde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi w ile gösterilir.



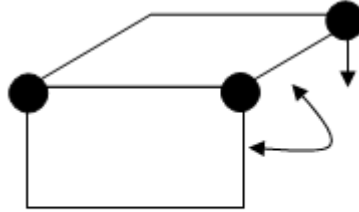
Dalgalanma (w)

- d) Kıvrırma (Twisting) “(ρ_t)” : lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değıştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağn deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi t ile gösterilir.



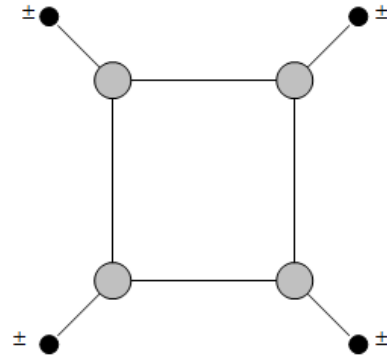
Kıvrırma (t)

3. Burulma (Torsion) “(τ)” : İki düzlem arasındaki açının ya da bağn bozulması hareketidir.



Burulma (τ)

4. Düzlem dışı aç bükülme (out of plane bending) “(γ)” : Bu titreşim kapalı halkalarda görülür ve simetri düzleminin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı, “şemsiye titreşimi” olarak bilinir.



Düzlem dışı açılı bükülme (γ)

2.6. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMLERİ

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y ve z yer değiştime koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir [37]. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gölenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [18].

3. MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküler modelleme, bir moleküler sistemin yapısal, elektronik ve spektroskopik büyüklükleri hesaplama yöntemlerini ihtiva eder. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi Metotları olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar [38,39].

3.1. MOLEKÜLER MEKANİK METODLAR

Bu metot; molekülün enerjisini, molekülün özelliklerini tanımlayan matematiksel fonksiyon (potansiyel enerji fonksiyonları) serileri kullanarak hesaplar. Birbiriyle elastik (esnek) bağlarla bağlanmış atomların oluşturduğu bir molekülün klasik mekanik modelidir. Moleküler mekanik, moleküllerin geometrileri ve oluşum ısıları hakkında bilgi verir. Moleküler mekanikte enerji, bağ gerilmesi, bağ ve torsiyon açılarındaki değişimi içeren terimlerle ifade edilir. Ayrıca bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimi (Van der Waals) de inceler. Bütün bu kuvvetlerin toplamına molekülün kuvvet alanı denir. Moleküler hesaplama yapmak için, bir kuvvet alanı seçilir ve uygun molekülün yapı değerleri (doğal bağ uzunlukları, açılar, vb.) kurularak, yapı tüm molekül üzerinden enerjisi minimum olacak şekilde optimize edilir. Bu minimizasyon metodu, kuantum mekaniğindeki benzer bir molekül için yapılan hesaplamadan daha hızlı sonuç verir [40]. Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır. Bunlar;

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler
 - a) Gerilme
 - b) Açı bükülme
 - c) Burulma
 - d) Düzlem dışı açı bükülme
2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler
 - a) Van der Waals etkileşimleri
 - b) Elektrostatik etkileşimler

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{TOP} = E_{GER} + E_{BÜK} + E_{BUR} + E_{V.D.WAALS} + E_{ELEK} \quad (3.1)$$

Burada E_{GER} : gerilme enerjisi, $E_{BÜK}$: açılı bükülme enerjisi, E_{BUR} : burulma(torsiyon) enerjisi, $E_{V.D.WAALS}$: Van der Waals enerjisi, E_{ELEK} : elektrostatik enerji terimidir [41,42].

3.2. ELEKTRONİK YAPIYA DAYALI METODLAR

Elektronik yapı metotları, klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

denklemleri ile belirlenir. Bu Schrödinger denklemi sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümünü yapabilmektedir. Bu nedenle çok atomlu sistemlerin çözümleri için farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan biri olan elektronik yapı metotları değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilerek; yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır [43].

3.2.1. Yarı Deneysel Metotlar

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlara örnek olarak verilebilir.

3.2.2. Ab Initio Metotları

Ab initio metotları, yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullandığı için deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [43].

1969 yılında Pulay tarafından başlatılan bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Hesaplamalarda ‘kuvvet’ veya ‘gradyent’ metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve en iyi sonuç veren bir yaklaşım oluşturulur. Bu yöntem Hatree-Fock metodu için geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [44,45]. Bu yöntemde birinci türevlerin hesaplanması sonucunda kararlı noktalar hesaplanarak geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevlerin hesaplanması sonucunda kuvvet sabitleri bulunur. Bu kuvvet sabitleri bulunduktan sonra ise titreşim frekansları hesaplanır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar; GAUSSIAN, CASTEP, GAMES, HONDO ve Q-CHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır. Bu programların tamamında değişik mertebeden analitik türevler kullanılmaktadır. Tablo 3.1’ de [45] enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{\text{nF+nB+nI+nR}}}{\partial F^{\text{nF}} \partial B^{\text{nB}} \partial I^{\text{nI}} \partial R^{\text{nR}}} \quad (3.3)$$

Tablo 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

Türev	Hesaplanabilen Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi ve kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, Titreşim genlikleri, Infrared ve Raman spektrumları
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri ve Harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, Harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Tablo 3.1’ de; E_e : Toplam enerji, ε : Elektrik Alan Bileşeni, R: Atomik koordinatlara karşılık gelir.

3.3. YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Ab initio yönteminde kullanılan enerji ifadesini hesaplamaları zorlaştırmayacak şekilde biraz değiştirerek HF yönteminin eksikliklerini gidermeye çalışır. X terimi yerine toplam elektron yoğunluğunu (ρ) simgeleyen iki yeni fonksiyon kullanılır. Bu fonksiyonlara “density functionals” yoğunluk fonksiyonelleri denir.

$$E_{\text{DFT}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} J_{\mu\nu\lambda\sigma} + E_x(\rho) + E_k(\rho) + V \quad (3.4)$$

$E_x(\rho)$: Değişim terimi “Exchange term”

$E_k(\rho)$: Korelasyon terimi “Correlation term”

DFT yönteminde yoğunluk fonksiyonelleri ab initio yöntemindeki temel fonksiyonlara benzerler. Gerçek yoğunlukları tam olarak bilinen basit model sistemlerinin yoğunluğunu elde edebilecek şekilde uygun parametreler kullanılarak türetilirler. Programlarda birçok standart fonksiyonel hazır olarak bulunur. Bunların BLYP, B3LYP gibi kısaltılmış isimleri vardır.

Birçok molekül için DFT metodunun HF hesaplamalarını büyük ölçüde hassaslaştırdığı gözlenmiştir. Ab initio yöntemine nazaran daha az bilgisayar zamanı kullandığından ve daha büyük moleküllere de uygulanabildiğinden son yıllarda çok popüler olmuştur.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. 1980'lerin sonlarına doğru ve 1990'larda çok ilgi görmeye başlamış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu teorinin HF yaklaşımından farkı şudur: HF teorisinde çok-elektronlu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade edilir. Slater determinantı tek-elektronlu N tane dalga fonksiyonunu kapsayacak şekilde kurulur (N=moleküldeki elektron sayısı) ve N-elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanır. DFT yaklaşımı da tek-elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanır. Ancak, yalnızca toplam elektronik enerjiyi ve elektronik yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışır. DFT' nin temelindeki fikir, toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin var olduğudur. 1964'te Hohenberg ve Kohn bir

sistemin temel durum enerjisi ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğu ile tanımlanabileceğini gösterdiler. Yani enerji, E , elektron yoğunluğunun $\rho(\mathbf{r})$ tek bir fonksiyoneldir.

Günümüzde DFT metotları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlarlar.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.5)$$

E^T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

E^V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimleri içerir.

E^J = Elektron-elektron itmesine ait terim

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

E^{XC} terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.6)$$

Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. $E^X(\rho)$ değişim fonksiyoneli, $E^C(\rho)$ ise korelasyon fonksiyoneldir. Bu fonksiyonellerin iki çeşidi vardır.

1-Lokal fonksiyoneller : Bunlar yalnızca elektron yoğunluğuna, ρ , bağlıdırlar.

2-Gradient-düzeltilmiş fonksiyoneller : Bunlar hem ρ , hem de onun gradientine, $\nabla\rho$, bağımlıdırlar. Non-lokal fonksiyoneller olarak da adlandırılırlar.

Yukarıdaki gibi, bir değişim fonksiyoneli korelasyon fonksiyoneli ile çiftleştiren yaklaşımlar saf DFT yöntemleridir. Örneğin, çok yaygın bilinen BLYP fonksiyoneli, Becke'nin gradient-düzeltilmiş değişim fonksiyoneli, Lee, Yang ve Parr'ın gradient- düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile çiftleştirmiştir.

DFT Yönteminin Avantajı

Son yıllarda yaygınlaşmış olan DFT yöntemleri birçok yönden ab initio yöntemlerine benzerler. En ucuz ab initio yöntemi olan HF teorisi ile hemen hemen

aynı miktarda bilgisayar zamanı gerektirirler. DFT yöntemini çekici kılan en önemli özelliği, hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmiş olmasıdır. Elektron korelasyonu, bir moleküler sistemde, elektronların birbirlerinin hareketinden etkilenerek birbirlerinden uzak durma eğiliminde olmaları gerçeğidir. Ab initio yöntemleri ile bu olayı hesaplamak çok zor olduğundan, HF teorisi bu etkiyi yalnızca bir averaj etkileşim olarak hesaplayabilir. Yani her elektron averaj bir elektron yoğunluğunu görür ve onunla etkileşir. Elektron korelasyonunu daha hassas hesaba katabilen MP2, MP4 gibi HF ötesi yöntemler ise, ters spinlere sahip her farklı elektron çiftinin anlık etkileşimlerini hesaplayabilirler. Böylece daha doğru ve hassas sonuçlar elde edilebilir. Ancak bu tarz hesaplamalar bilgisayar kaynakları ve zamanı açısından çok masraflıdır. DFT yöntemleri ise HF yöntemleri ile hemen hemen aynı sürede ve elektron korelasyonunu da hesaba katan sonuçlar verdiği için geleneksel ab initio yöntemlerinden daha üstündür [46].

3.3.1. Enerji Fonksiyonları

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir kısmı aşağıda verilmiştir [45].

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27,...

Değiş tokuş enerji fonksiyonları: F30, D30, B88,...

Korelasyon enerji fonksiyonları: LYP, WN,...

3.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi (E_{XC}) için aşağıdaki karma modeli önermiştir. Bu model;

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (3.7)$$

Burada c_{HF} ve c_{DFT} 'ler sabitlerdir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E^{\text{T}} + E^{\text{V}} + E^{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (3.8)$$

olarak elde edilmiştir [47]. Bu modeller incelendiğinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [22,48].

3.4. TEMEL SETLER

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler. Standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşimini kullanır. Gaussian 09 programı, içerdiği fonksiyon türü ve sayısına göre sınıflandırılabilen birçok temel seti yapısında bulundurur [49].

4 seviye temel küme vardır:

1. “Minimal Basis Set” (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
2. “Split-Valence Basis Set” : 4-21G, 6-31G gibi.
3. “Polarization Basis Set” : 6-31G*, 6-31G** gibi.
4. Difüzyon Fonksiyonları : 6-31+G*, 6-31+G** gibi [46].

1. “Minimal Basis Set” (STO-nG) : En basit temel küme çeşididir. Slater ve gaussian karışımıdır. Aşağıdaki şekilde sembolleştirilir:

STO-nG

STO: Slater tipi orbitali,

n: Kaç tane gaussian fonksiyonu olduğunu, G: gaussianı sembolize eder.

En çok kullanılanı STO-3G olmuştur. Slater tipi orbitallerin her birinin üç Gaussian tipi orbitalden oluştuğunu gösterir. Buna “minimal basis set” denir. Çünkü elektronların hepsini bulundurabilecek, küresel simetriyi de sağlayabilecek minimum sayıda orbital kullanır. Örneğin:

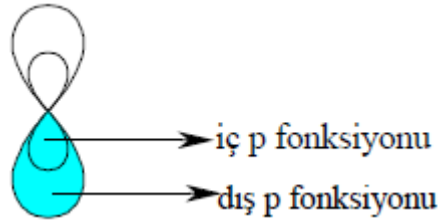
H için 1s

Li ve Ne (1.Period) için 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

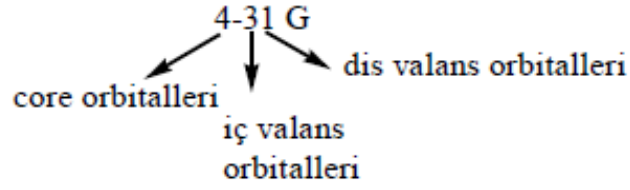
Na ve Ar (2.Period) için 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz, 3s, 3px, 3py, 3pz

(Elektron bulundurmasa bile p orbitallerinin hepsi dahil edilir, çünkü bu küresel simetriyi sağlamak için gereklidir) [46].

2.“Split-Valence Basis Set” (Bölünmüş valans temel kümesi): Başlangıçta uzun süre STO-3G standart temel küme olarak kullanılmasına rağmen şimdi onun yerine bölünmüş valans temel kümesi kullanılmaktadır. Minimal temel küme çeşitlerinin en önemli eksikliği, çevresel koşullara uydurabilmek için, molekülün orbitallerini kolayca genişletebilme ve daraltabilme esnekliğinin olmayışıdır. Örneğin H₂O molekülünün bağ yapmamış elektron çiftlerine ait orbital, OH bağı yapmış orbitalden daha geniş olmalıdır. Halbuki minimal temel küme hesaplarında her iki çeşit MO için de aynı atomik orbitaller kullanılır. Bu eksikliği gidermek için “Split-Valence Basis Set” tercih edilir. Bu yöntemde atomik orbitaller aşağıda gösterildiği gibi iç ve dış kısım olmak üzere ikiye bölünürler. İç kısım sıkıştırılmış, dış kısım ise daha gevşektir. Böylece moleküler orbitali oluşturan atomik orbitallerin büyüklüğü bu limitler arasında değiştirilerek moleküle esneklik kazandırılır. “Split-valence basis set” yalnızca valans orbitallerini bu şekilde böler. “Double zeta basis set” ise iç kabultaki orbitalleri de böler.

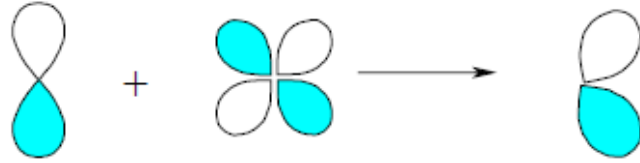


Bu temel kümenin de birçok seviyesi vardır. Başlangıçta en çok kullanılanı 4-31 G idi. Yani iç yörüngedeki orbitaller 4 Gaussian fonksiyonundan, valans yörüngesindekilerin ise iç p-fonksiyonu 3, dış p-fonksiyonu ise 1 Gaussian fonksiyonundan oluşmuş demektir.

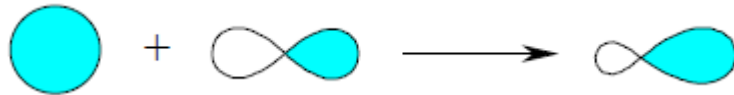


Sonraları 3-21G temel kümesi daha çok tercih edilir oldu. Özellikle başlangıç geometrisi bulunurken STO-3G nin yerine 3-21G kullanılmaya başlandı. Aynı zamanda daha ileri seviyeli hesapları yapmadan önce iyi bir başlangıç noktası bulmak için de kullanılır [46].

3.Polarizasyon Fonksiyonları : Temel kümeyi daha da geliştirmek için hidrojen hariç bütün atomlara d ve f orbitalleri eklenir ve p orbitalleri ile karıştırılır. Sonunda bir polarizasyon oluşur ve aşağıdaki gibi yeni meydana gelen orbital başka bir yöne doğru bakar.



En çok kullanılan polarizasyon temel kümesi 6-31G*' dir. 6 tane d fonksiyonundan oluşur. 6-31G**'de ise 6-31G*'e göre elde edilmiş her hidrojene p fonksiyonları eklenir. Aşağıda görüldüğü gibi bu p fonksiyonları hidrojenin s orbitali için, d fonksiyonlarının p'lere eklenmesiyle doğan esnekliğin benzerini sağlar.



Böylece moleküllerdeki distorsiyon ve polarlaşabilirlik hesaba katılabilir [46].

4.Difüzyon Fonksiyonları : Bunlar geniş s ve p tipi fonksiyonlardır. Boş elektron çiftleri bulunduran, özellikle anyonlar ve uyarılmış sistemlerin daha iyi tarif edilebilmesi için kullanılır. Bir temel kümeye difüzyon fonksiyonları eklenmişse aşağıdaki gibi + işareti ile gösterilir.

6-31+G: 6-31G'ye difüzyon fonksiyonu eklenmiş demektir [46].

Gaussian 09 programında kullanılan temel setlerin bir kısmı Tablo 3.2'de [49] gösterilmektedir.

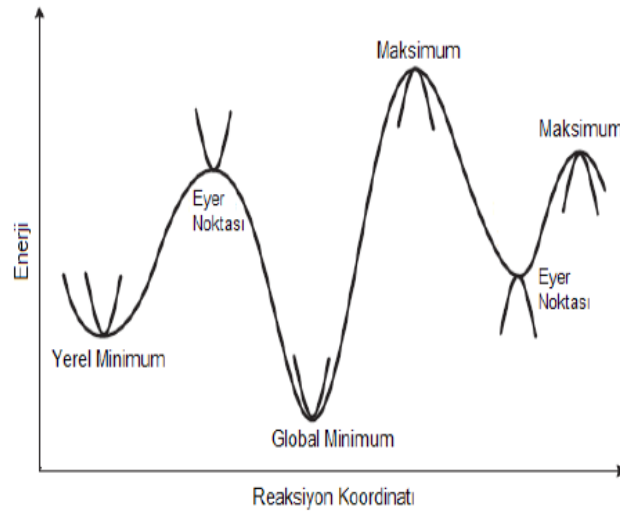
Tablo 3.2. Gaussian 09 programında kullanılan temel setlerin bazıları

Temel setler	Tanımı
STO-3G	Minimal bir temel settir ve büyük sistemler için nicel sonuçların elde edilmesinde kullanılır.
6-31G(d)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiği belirtir.
6-31G(d,p)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklemenin dışında hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarının eklendiğini gösterir.
6-31+G(d,p)	6-31G(d) temel setine diffuse fonksiyonların ilave edildiğini belirtir.
6-31++G(d,p)	Ağır atomlara diffuse fonksiyonlarını eklemenin dışında hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir.
6-311+G(d,p)	6-31+G(d) temel setine s ve p tipi valans fonksiyonlarının katıldığını belirtir. Ayrıca hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonları ekler.
6-311+G(2d,p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara iki tane d-fonksiyonunun ve hidrojen atomlarına 1 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.
6-311+G(2df,2p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d-fonksiyonu ve 1 tane fonksiyonun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.

3.5 GEOMETRİ OPTİMİZASYONU VE POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYLERİ (PEY)

Geometri optimizasyonu sırasında molekül yapısında meydana gelen değişiklikler (molekülün konformasyonu) ve mevcut geometriye karşılık gelen molekülün toplam enerjisi, o molekülün “Potansiyel Enerji Yüzeyi, PEY” (Potential Energy Surface, PES)’ ni oluşturur. Optimizasyon başlamadan önce GUI kullanılarak oluşturulan molekül geometrisi dengede olmayan yani stabil olmayan bir yapıdır. Geometri optimizasyonu, bu yapının geometrik parametrelerini (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral vb...) değiştirerek moleküler sistemin enerjisini minimum hale getirecek şekilde matematiksel bir prosedürün uygulanmasıdır. Geometrik parametrelerin (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral vb...) değiştirilmesi atomların hareket ettirilmesi ile gerçekleşir. PEY, bütün mümkün atomik düzenlenişler üzerinden atomlar topluluğunun potansiyel enerjisi yoluyla belirlenen çok boyutlu yüzeydir. N atomdan oluşan bir sistemin potansiyel enerji yüzeyi $3N-6$ tane koordinat boyutuna sahip olacaktır. Bu boyut sayısı kartezyen uzayın üç boyutlu olmasının bir sonucudur. PEY, bağ uzunlukları, açılar ve torsiyon açıları cinsinden yani iç koordinatlar ile tanımlanabilir.

Farklı molekül geometrilerinin molekül enerjisi üzerindeki etkisi, moleküle ait (PEY)’ lerinin incelenmesi ile görülür. Molekülün enerjisi, çekirdeklerinin konumlarının bir fonksiyonudur.



Şekil 3.1. İki-boyutta potansiyel enerji yüzeyi

PEY üzerinde özellikle incelenen noktalar en uygun moleküler yapılar karşılık gelen **yerel minimumlar (local minimum)**, tüm PEY üzerindeki en düşük enerjili nokta olan **global minimumlar (global minimum)** ve geçiş yapısına karşılık gelen **eyer noktalarıdır (saddle point)**. Eyer noktaları minimumları birleştiren yollar üzerindeki en düşük enerjili bariyerlerdir ve dolayısıyla geçiş durumları ile doğrudan ilgilidirler.

Bir molekülün özelliklerini hesaplamak için moleküler geometriyi çok iyi tanımlamak bunun için de PEY üzerinde minimumlara karşılık gelen noktaların koordinatlarını bulmak gereklidir. PEY üzerinde minimum aramaya karşılık gelen bu işlem geometri optimizasyonudur. Geometri optimizasyonu başlangıç geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve optimizasyon süreci boyunca PEY' i tarar.

Bunun için ilk olarak E_p potansiyel enerji, X_1^m, X_2^m, \dots minimum enerjili noktalara karşılık gelen konumlar olmak üzere gradyan vektörü g ;

$$g = \left\{ \frac{\partial E}{\partial x_1^m}, \frac{\partial E}{\partial x_2^m} \right\} \langle g | \equiv g = (0, 0, \dots) \quad (3.9)$$

Sonraki adımda ise gradyan vektörünü sıfır yapan noktalara ulaşılmalıdır. Bu noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir.

PEY üzerindeki bir noktada enerji ve gradyan hesabı yapıldıktan sonra bir sonraki adımda gidilecek yöne karar verilir. Çoğu optimizasyon algoritması enerjinin konuma göre ikinci türevi olan kuvvet sabitlerinden oluşan Hessian matrisi de hesaplar. Kuvvet sabitleri yüzey eğriliğini tanımladıkları için sonradan gidilecek yön ile ilgili bilgi içerirler. Optimizasyon, kuvvetin sıfır olduğu noktaya yakınsandığında süreç tamamlanmış olur. Geometri optimizasyonunda en sık kullanılan üç yöntem;

1. Basamaklı İniş (Steepest Descent)
2. Eşlenik Gradyan (Conjugate Gradient)
3. Newton-Raphson yöntemleridir [50].

3.6. HOMO-LUMO ANALİZİ

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) kuantum kimyası için çok önemli parametreler arasında yer alır. Bir molekülün diğer moleküllerle etkileşimini, elektron verme ya da alma yatkınlığını yani elektriksel iletkenliğini bu yollarla belirleriz. Bu orbitallere öncelikli orbitaller denir.

Molekülün elektron içeren en dıştaki orbitali HOMO, elektronları verme eğiliminde, elektronu olmayan en içteki orbital LUMO, elektron alma eğilimindedir [51].

HOMO-LUMO arasındaki etkileşimlerden dolayı moleküler orbital teoriye göre geçiş durumlarında $\pi - \pi^*$ geçişleri gözlenir [52].

HOMO enerjisi iyonlaşma potansiyeli ile LUMO enerjisi ise elektron ilgisi ile ilgilidir. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı enerji aralığı (energy gap) olarak isimlendirilir.

4. HESAPLAMALARDA ÇÖZÜCÜ ETKİSİ

Bu bölüme kadar gaz fazında yapılan optimizasyonlar ve teorik hesaplamalar üzerinde duruldu. Bir molekül için yapılan hesaplamalara çözücü etkisini de dahil etmek mümkündür. Bu bölümde ise bu amaçla geliştirilmiş olan Onsager metodu ve PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemleri üzerinde durulacaktır.

Çözünen molekül ile çözücü arasındaki etkileşimi hesaplamak için kullanılan en basit yöntem Onsager modelidir. Bu modelin temel kabulü çözünenin, çözücü içerisinde küresel bir kovukta bulunduğuudur. Bu modelde kovuğun yarıçapı, çözünenin dipol momenti ve çözücünün dielektrik sabitine bağlı bir etkileşim hesaplanır. Model pek çok sınırlamaya sahiptir; kovuk tamamen küresel kabul edilir ancak bu pek az molekül için doğrudur, dipol momenti sıfır olan moleküllerde herhangi bir etkileşim hesaplanamaz. Onsager modeli çok basit bir yaklaşımdır ve nicel olarak doğru sonuçlar vermez. Ancak hesaplanması çok basittir ve işlem süresinde ciddi bir değişikliğe neden olmaz. Genellikle büyük biyolojik moleküller için kullanılır [53].

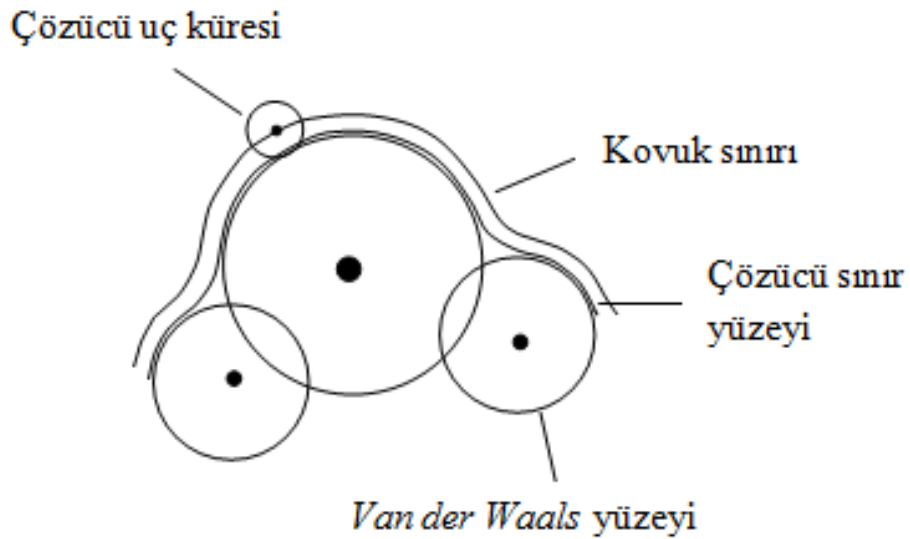
4.1. POLARIZABLE CONTINUUM MODEL (PCM)

İlk olarak Tomasi ve arkadaşları tarafından önerilen [54,55] PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemi çözücü etkileşimlerini modellemek için en çok kullanılan metottur. Bu yöntem çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM teorisi üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. PCM yöntemlerinde çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç (probe) küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir.

Hesaplamalarda yapılması gereken ilk iş molekül yüzeyini belirlemektir. Bunun için UAHF (United Atom for Hartree-Fock), UAO (United Atom

Topological Model) ya da molekülün yük dağılımından belirlenen eş yoğunluk yüzey *isodensity surface* yaklaşımları kullanılır.

UAHF (United Atom for Hartree-Fock) modelinde hidrojen dışındaki tüm atomlar birer merkez olarak kabul edilir ve *van der Waals* yarıçapları çözücüye bağlı bir sabit (su için 1,2) ile genişletilerek atomik yüzey elde edilir. Hidrojen atomlarının bağlı olduğu merkez atomun yarıçapı proton sayısı ile orantılı olarak artar. Daha sonra bu atomik yüzeylerin birleştirilmesiyle moleküler yüzey oluşturulur. Moleküler yüzeyin dışında çözücünün ulaşabileceği sınır yüzeyi belirlenir. Bu sınır yüzeyi dışında birde çözücü için belirlenmiş olan uç (probe) kürelerinin merkezleri birleştirilerek çözücü içerisindeki kovuk (cavity) belirlenir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk

IEF-PCM (Integral Equation Formalism-PCM): Klasik PCM teorisinin elektrostatik etkileşimlerindeki sorunları düzeltmek amacıyla 1997 yılında Tomasi ve arkadaşları teorisinin integral operatörünü değiştirerek bu metodu hazırlamıştır [56]. IEF-PCM modeli izotropik, anizotropik çözücüler için ve iyonik çözeltiler içinde aynı derecede başarılı bir metottur ancak çok uzun matris iversiyonları gerektirir.

C-PCM (COSMO-PCM): Barone ve Cossi 1998 yılında Klamt'ın 1993'te ortaya attığı devamlı iletken metal fikrini "COSMO (Conductor-like screening model) [57]" temel alarak elektrostatik problemler için sıra dışı bir çözüm ürettiler [58]. C-PCM modelinin en önemli yönü molekülü çevreleyen çözücüye dielektrik sabiti kullanılan sınır yüzeyi yerine bir iletken metal gibi düşünmesidir. Bu varsayım ile çevrenin bir iletken olarak modellenmesi elektrostatik hesaplamalar ve düzeltmeleri kolaylaştırır. C-PCM modelinde çok sıra dışı bir yaklaşım kullanılmış olmasına karşın model özellikle dielektrik sabiti yüksek çözücüler için yapılan hesaplamalarda en az IEF-PCM modeli kadar iyi sonuçlar verir. Ayrıca hesaplama süresi IEF-PCM modelinden çok daha kısadır [59].

5. MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEM

5.1. MATERYAL

1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 5.1' de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül Formülü	$C_8H_8N_2O_3 \cdot H_2O$
Moleküler Ağırlık	180,16
Moleküler Yapı	

5.2. YÖNTEM

5.2.1. GaussView 5.0

GaussView 5.0 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyalarını hazırlayabilmek ve Gaussian çıkış dosyalarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzüdür [60]. GaussView molekülleri 3-boyutlu olarak çizebilmemize onları istediğimiz gibi hareket ettirebilmemize ve üzerlerinde değişiklikler yapmamıza imkan sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanacak sonuçları grafiksel olarak incelememize imkan sağlar.

5.2.2. Gaussian 09

Gaussian 09 moleküler mekanik yarı-deneysel ve ab initio yöntemler içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneği sahiptir. Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime yollarını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve molekülle için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir [53].

5.3. TEORİK HESAPLAMALAR

5.3.1. Gaz Fazı Hesaplamaları

1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün yaklaşık geometrik şekli GaussView 5.0 paket programı yardımıyla oluşturuldu. Becke' nin üç parametrelili hibrit yoğunluk fonksiyonu olan B3LYP metodu, 6-311++G(d,p) baz setinde molekülün en kararlı halini elde edebilmek için optimize edildi. Kuantum kimyasal literatürde uygun fonksiyonlar arasında B3LYP fonksiyonelinin küçük ve orta moleküller için iyi bir yöntem olduğu bilinmektedir. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün x-ray dataları Maria Gdanieck ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [14]. Molekülün teorik ve deneysel verileri karşılaştırılırken bu deneysel verilerden yararlanılmıştır.

5.3.2.Çözücü Ortamındaki Hesaplamalar

Çözücü ortamındaki hesaplamalarda C-PCM (Cosmo-Polarizable Continuum Model) yönteminden yararlanıldı. Çözücü olarak H₂O (Su), DMSO, Asetonitril, Methanol, Ethanol, Aseton, THF, Toluen ve Benzen kullanıldı. Çözücü ortamındaki hesaplamalarda, veri girişi olarak gaz fazındaki optimize geometriler alındı. Gaz fazında ve çözücü ortamındaki enerji ve dipol momentler hesaplandı. Hesaplamalar Gaussian 09W paket programı yardımıyla B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak yapıldı. Enerji ve dipol momentler Tablo 5.2' de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki enerji ve dipol momentleri

Gaz Faz ve Çözücüler	Enerji		Dipol Momentler(Debye)			TOPLAM
	(Hartree)	(kcal/mol)	X	Y	Z	
Gaz Faz	-645,07776867	-404792,4281	0,9180	-1,9452	1,1034	2,4174
Su	-645,09256498	-404801,7129	0,9756	-2,8476	1,6712	3,4428
DMSO	-645,09241401	-404801,6182	0,9760	-2,8350	1,6634	3,4288
Asetonitril	-645,09229727	-404801,5449	0,9764	-2,8253	1,6575	3,4181
Methanol	-645,09225109	-404801,5159	0,9765	-2,8215	1,6551	3,4138
Ethanol	-645,09208410	-404801,4111	0,9770	-2,8078	1,6467	3,3985
Aseton	-645,09193539	-404801,3178	0,9774	-2,7957	1,6392	3,3850
THF	-645,09047042	-404800,3985	0,9830	-2,6791	1,5692	3,2567
Toluen	-645,08589546	-404797,5277	0,9728	-2,3613	1,3758	2,9008
Benzen	-645,08560404	-404797,3448	0,9712	-2,3432	1,3646	2,8803

Ayrıca gaz fazında ve farklı çözücü ortamında yapılan hesaplamalarda, her bir yapının optimize geometrilerine ait yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dipol momentleri elde edildi.) bağ uzunlukları angstrom (Å), bağ açıları derece (°), dipol momentleri debye (D) birimiyle verildi. Moleküllerin çözücü ortamında yapılan teorik hesaplamaları (atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları), deneysel verilerle [14] karşılaştırılmalı olarak Tablo 5.3, Tablo 5.4 ve Tablo 5.5' te gösterilmiştir.

Tablo 5.3. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki teorik ve deneysel bağ uzunlukları (Å)

Parametreler	Deneysel ^[14]	Gaz fazı	Su	DMSO	Asetonitril	Methanol
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
C1-C2	1,393	1,420	1,419	1,419	1,419	1,419
C1-C6	1,397	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400
C1-N13	1,386	1,371	1,372	1,372	1,372	1,372
C2-C3	1,393	1,404	1,405	1,405	1,405	1,405
C2-N12	1,384	1,374	1,377	1,377	1,377	1,377
C3-C4	1,379	1,383	1,385	1,385	1,385	1,385
C3-H8	0,936	1,083	1,084	1,084	1,084	1,084
C4-C5	1,424	1,415	1,415	1,415	1,415	1,415
C4-H9	1,087	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
C5-C6	1,367	1,386	1,386	1,386	1,386	1,386
C5-H10	1,069	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
C6-H11	0,966	1,083	1,083	1,083	1,083	1,083
C7-N12	1,335	1,317	1,320	1,320	1,320	1,320
C7-N13	1,341	1,377	1,371	1,371	1,371	1,371
C7-C15	1,501	1,472	1,476	1,476	1,476	1,476
N13-H14	0,900	1,023	1,026	1,026	1,026	1,026
H14-O19	-	1,873	1,871	1,871	1,871	1,872
C15-O16	1,254	1,221	1,219	1,219	1,219	1,219
C15-O17	1,247	1,337	1,336	1,336	1,336	1,336
O16-H20	-	1,931	1,986	1,985	1,985	1,985
O17-H18	-	0,969	0,971	0,971	0,971	0,971
O19-H20	0,850	0,973	0,971	0,971	0,971	0,971
O19-H21	0,850	0,961	0,964	0,964	0,964	0,964
Parametreler	Deneysel ^[14]	Ethanol	Aseton	THF	Toluen	Benzen
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
C1-C2	1,393	1,419	1,419	1,419	1,420	1,420
C1-C6	1,397	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400
C1-N13	1,386	1,372	1,372	1,372	1,371	1,371
C2-C3	1,393	1,405	1,405	1,405	1,405	1,405
C2-N12	1,384	1,377	1,377	1,377	1,376	1,376
C3-C4	1,379	1,385	1,385	1,384	1,384	1,384
C3-H8	0,936	1,084	1,084	1,084	1,083	1,083
C4-C5	1,424	1,415	1,415	1,415	1,415	1,415
C4-H9	1,087	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
C5-C6	1,367	1,386	1,386	1,386	1,386	1,386
C5-H10	1,069	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
C6-H11	0,966	1,083	1,083	1,083	1,083	1,083
C7-N12	1,335	1,320	1,320	1,320	1,319	1,318
C7-N13	1,341	1,371	1,371	1,372	1,374	1,374
C7-C15	1,501	1,476	1,476	1,476	1,474	1,474
N13-H14	0,900	1,026	1,026	1,026	1,025	1,025
H14-O19	-	1,872	1,872	1,873	1,875	1,875
C15-O16	1,254	1,219	1,219	1,219	1,220	1,220
C15-O17	1,247	1,336	1,336	1,336	1,336	1,336
O16-H20	-	1,984	1,983	1,976	1,956	1,955
O17-H18	-	0,971	0,971	0,971	0,970	0,970
O19-H20	0,850	0,971	0,971	0,972	0,972	0,972
O19-H21	0,850	0,964	0,964	0,963	0,963	0,963

Tablo 5.4. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz ve çözücü içerisindeki teorik ve deneysel bağ açıları (°)

Parametreler	Deneysel ^[14]	Gaz fazı	Su	DMSO	Asetonitril	Methanol
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
C2-C1-C6	122,2	122,2	122,2	122,2	122,2	122,2
C2-C1-N13	106,9	105,2	105,3	105,3	105,3	105,3
C6-C1-N13	130,8	132,6	132,5	132,5	132,5	132,5
C1-C2-C3	121,6	120,1	120,1	120,1	120,1	120,1
C1-C2-N12	106,0	110,1	109,9	109,9	109,9	109,9
C3-C2-N12	132,4	129,8	130,0	130,0	130,0	130,0
C2-C3-C4	116,5	117,8	117,7	117,7	117,7	117,7
C2-C3-H8	120,0	120,3	120,7	120,7	120,6	120,6
C4-C3-H8	123,0	121,9	121,6	121,6	121,6	121,6
C3-C4-C5	121,5	121,5	121,5	121,5	121,5	121,5
C3-C4-H9	120,0	119,7	119,6	119,6	119,6	119,6
C5-C4-H9	117,0	118,9	118,9	118,9	118,9	118,9
C4-C5-C6	121,9	121,9	121,9	121,9	121,9	121,9
C4-C5-H10	113,0	118,9	118,9	118,9	118,9	118,9
C6-C5-H10	124,0	119,2	119,2	119,2	119,2	119,2
C1-C6-C5	116,3	116,6	116,6	116,6	116,6	116,6
C1-C6-H11	120,0	121,8	121,8	121,8	121,8	121,8
C5-C6-H11	124,0	121,5	121,6	121,6	121,6	121,6
N12-C7-N13	108,9	113,6	113,5	113,5	113,5	113,5
N12-C7-C15	125,9	125,9	125,8	125,8	125,8	125,8
N13-C7-C15	125,1	120,6	120,7	120,7	120,7	120,7
C2-N12-C7	109,5	104,7	104,8	104,8	104,8	104,8
C1-N13-C7	108,6	106,3	106,6	106,6	106,6	106,6
C1-N13-H14	121,0	127,7	127,6	127,6	127,6	127,6
C7-N13-H14	130,0	126,0	125,9	125,9	125,9	125,9
N13-H14-O19	-	162,2	163,7	163,6	163,6	163,6
C7-C15-O16	114,8	124,1	123,8	123,8	123,8	123,8
C7-C15-O17	116,2	113,4	113,0	113,0	113,0	113,0
O16-C15-O17	128,9	122,5	123,2	123,2	123,1	123,1
C15-O16-H20	-	130,7	130,7	130,7	130,7	130,7
C15-O17-H18	-	107,0	108,2	108,2	108,1	108,1
H14-O19-H20	-	88,1	88,1	88,1	88,1	88,1
H14-O19-H21	-	133,2	122,2	122,4	122,5	122,5
H20-O19-H21	107,0	106,9	106,0	106,0	106,1	106,1
O16-H20-O19	-	148,1	146,2	146,2	146,3	146,3

Tablo 5.4 (devamı). 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz ve çözücü içerisindeki teorik ve deneysel bağ açıları (°)

Parametreler	Deneysel ^[14]	Ethanol	Aseton	THF	Toluen	Benzen
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
C2-C1-C6	122,2	122,2	122,2	122,2	122,2	122,2
C2-C1-N13	106,9	105,3	105,3	105,3	105,2	105,2
C6-C1-N13	130,8	132,5	132,5	132,5	132,6	132,6
C1-C2-C3	121,6	120,1	120,1	120,1	120,1	120,1
C1-C2-N12	106,0	109,9	109,9	110,0	110,0	110,0
C3-C2-N12	132,4	130,0	130,0	129,9	129,9	129,9
C2-C3-C4	116,5	117,7	117,7	117,7	117,7	117,7
C2-C3-H8	120,0	120,6	120,6	120,6	120,5	120,5
C4-C3-H8	123,0	121,6	121,6	121,7	121,8	121,8
C3-C4-C5	121,5	121,5	121,5	121,5	121,5	121,5
C3-C4-H9	120,0	119,6	119,6	119,6	119,6	119,6
C5-C4-H9	117,0	118,9	118,9	118,9	118,9	118,9
C4-C5-C6	121,9	121,9	121,9	121,9	121,9	121,9
C4-C5-H10	113,0	118,9	118,9	118,9	118,9	118,9
C6-C5-H10	124,0	119,2	119,2	119,2	119,2	119,2
C1-C6-C5	116,3	116,6	116,6	116,6	116,6	116,6
C1-C6-H11	120,0	121,8	121,8	121,8	121,8	121,8
C5-C6-H11	124,0	121,6	121,6	121,6	121,6	121,6
N12-C7-N13	108,9	113,5	113,5	113,5	113,5	113,5
N12-C7-C15	125,9	125,8	125,8	125,8	125,8	125,8
N13-C7-C15	125,1	120,7	120,7	120,7	120,7	120,7
C2-N12-C7	109,5	104,8	104,8	104,8	104,8	104,8
C1-N13-C7	108,6	106,6	106,5	106,5	106,4	106,4
C1-N13-H14	121,0	127,6	127,6	127,6	127,6	127,6
C7-N13-H14	130,0	125,9	125,9	125,9	125,9	125,9
N13-H14-O19	-	163,6	163,6	163,4	162,9	162,9
C7-C15-O16	114,8	123,8	123,8	123,8	123,9	123,9
C7-C15-O17	116,2	113,0	113,0	113,1	113,2	113,2
O16-C15-O17	128,9	123,1	123,1	123,1	122,9	122,8
C15-O16-H20	-	130,7	130,7	130,7	130,8	130,8
C15-O17-H18	-	108,1	108,1	108,0	107,7	107,7
H14-O19-H20	-	88,1	88,1	88,1	88,0	88,0
H14-O19-H21	-	122,7	122,8	124,1	127,7	127,9
H20-O19-H21	107,0	106,1	106,1	106,2	106,4	106,4
O16-H20-O19	-	146,3	146,3	146,6	147,3	147,4

Tablo 5.5. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki teorik ve deneysel dihedral açıları (°)

Parametreler	Deneysel ^[14]	Gaz fazı	Su	DMSO	Asetonitril	Methanol
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
C6-C1-C2-C3	-	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C6-C1-C2-N12	-	179,9	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
N13-C1-C2-C3	-	180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
N13-C1-C2-N12	-	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C1-C6-C5	-	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C1-C6-H11	-	-179,8	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
N13-C1-C6-C5	-	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N13-C1-C6-H11	-	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C1-N13-C7	-	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C1-N13-H14	-	-179,7	-179,7	-179,7	-179,7	-179,7
C6-C1-N13-C7	-	-179,9	180,0	180,0	180,0	180,0
C6-C1-N13-H14	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
C1-C2-C3-C4	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C2-C3-H8	-	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N12-C2-C3-C4	-	-179,9	180,0	180,0	180,0	180,0
N12-C2-C3-H8	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C2-N12-C7	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C2-N12-C7	-	180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
C2-C3-C4-C5	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C3-C4-H9	-	180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0
H8-C3-C4-C5	-	-179,9	180,0	180,0	180,0	180,0
H8-C3-C4-H9	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C4-C5-C6	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C4-C5-H10	-	179,9	180,0	180,0	180,0	180,0
H9-C4-C5-C6	-	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
H9-C4-C5-H10	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4-C5-C6-C1	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4-C5-C6-H11	-	179,8	180,0	180,0	180,0	180,0
H10-C5-C6-C1	-	-179,9	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
H10-C5-C6-H11	-	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
N13-C7-N12-C2	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15-C7-N12-C2	-	-179,8	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
N12-C7-N13-C1	-	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
N12-C7-N13-H14	-	179,7	179,7	179,7	179,7	179,7
C15-C7-N13-C1	-	179,8	179,9	179,9	179,9	179,9
C15-C7-N13-H14	-	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4
N12-C7-C15-O16	178,7	179,7	179,4	179,4	179,4	179,4
N12-C7-C15-O17	-3	-0,3	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6
N13-C7-C15-O16	-4,2	-0,2	-0,5	-0,5	-0,4	-0,4
N13-C7-C15-O17	174,1	179,8	179,6	179,6	179,6	179,6
C1-N13-H14-O19	-	-171,8	-170,2	-170,3	-170,3	-170,3
C7-N13-H14-O19	-	8,4	10,2	10,1	10,1	10,1
N13-H14-O19-H20	-	-9,6	-14,6	-14,5	-14,5	-14,4
N13-H14-O19-H21	-	-121,1	-122,4	-122,4	-122,3	-122,3
C7-C15-O16-H20	-	-1,2	1,4	1,3	1,3	1,3
O17-C15-O16-H20	-	178,9	-178,6	-178,7	-178,7	-178,7
C7-C15-O17-H18	-	179,7	179,9	179,9	179,9	179,9
O16-C15-O17-H18	-	-0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
C15-O16-H20-O19	-	-0,8	-11,1	-10,9	-10,8	-10,8
H14-O19-H20-O16	-	2,9	11,0	10,9	10,8	10,7
H21-O19-H20-O16	-	137,8	134,1	134,1	134,1	134,1

Tablo 5.5 (devamı). 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün teorik ve deneysel dihedral açıları (°)

Parametreler	Deneysel ^[14]	Ethanol	Aseton	THF	Toluen	Benzen
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
C6-C1-C2-C3	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C6-C1-C2-N12	-	-180,0	-180,0	-180,0	179,9	179,9
N13-C1-C2-C3	-	-180,0	-180,0	-180,0	180,0	180,0
N13-C1-C2-N12	-	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1
C2-C1-C6-C5	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C1-C6-H11	-	-180,0	-180,0	-179,9	-179,9	-179,9
N13-C1-C6-C5	-	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
N13-C1-C6-H11	-	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
C2-C1-N13-C7	-	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
C2-C1-N13-H14	-	-179,7	-179,7	-179,7	-179,8	-179,8
C6-C1-N13-C7	-	180,0	180,0	-180,0	-179,9	-179,9
C6-C1-N13-H14	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
C1-C2-C3-C4	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C2-C3-H8	-	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N12-C2-C3-C4	-	180,0	180,0	180,0	-180,0	-180,0
N12-C2-C3-H8	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C2-N12-C7	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C2-N12-C7	-	-180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0
C2-C3-C4-C5	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C3-C4-H9	-	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
H8-C3-C4-C5	-	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
H8-C3-C4-H9	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C4-C5-C6	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C4-C5-H10	-	180,0	180,0	180,0	179,9	179,9
H9-C4-C5-C6	-	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
H9-C4-C5-H10	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4-C5-C6-C1	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4-C5-C6-H11	-	180,0	180,0	179,9	179,9	179,9
H10-C5-C6-C1	-	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
H10-C5-C6-H11	-	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1
N13-C7-N12-C2	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15-C7-N12-C2	-	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
N12-C7-N13-C1	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N12-C7-N13-H14	-	179,7	179,7	179,7	179,8	179,8
C15-C7-N13-C1	-	179,9	179,9	179,9	179,8	179,8
C15-C7-N13-H14	-	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4
N12-C7-C15-O16	178,7	179,4	179,4	179,5	179,7	179,7
N12-C7-C15-O17	-3	-0,6	-0,5	-0,5	-0,3	-0,3
N13-C7-C15-O16	-4,2	-0,4	-0,4	-0,4	-0,2	-0,2
N13-C7-C15-O17	174,1	179,6	179,6	179,7	179,8	179,8
C1-N13-H14-O19	-	-170,3	-170,3	-170,5	-171,0	-171,0
C7-N13-H14-O19	-	10,1	10,0	9,9	9,2	9,2
N13-H14-O19-H20	-	-14,3	-14,3	-13,7	-11,9	-11,8
N13-H14-O19-H21	-	-122,3	-122,2	-122,0	-121,2	-121,2
C7-C15-O16-H20	-	1,2	1,2	0,8	-0,3	-0,4
O17-C15-O16-H20	-	-178,8	-178,8	-179,3	179,7	179,6
C7-C15-O17-H18	-	179,9	179,9	179,9	179,8	179,8
O16-C15-O17-H18	-	0,0	-0,1	-0,1	-0,2	-0,2
C15-O16-H20-O19	-	-10,6	-10,4	-9,0	-5,2	-5,0
H14-O19-H20-O16	-	10,6	10,5	9,5	6,6	6,4
H21-O19-H20-O16	-	134,2	134,2	134,5	135,5	135,6

5.4. TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ

B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile molekülün harmonik titreşimsel dalga sayıları hesaplandı. Molekül 21 atoma sahiptir ve toplam 57 tane titreşimi olup bu titreşim modlarında hem Infrared aktif hem de Raman aktiftir. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülü için titreşimsel dalga sayıları ilgili skala faktörleri kullanılarak ölçeklendi. Molekülün titreşimsel dalga sayıları tablolarını oluştururken B3LYP/6-311++G(d,p) için 1700 cm^{-1} 'e kadar olan titreşim frekansları 0.983, 1700 cm^{-1} 'den daha büyük olan titreşim frekansları 0.958 ölçekleme faktörüyle [61] çarpılmıştır.

1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında, yapılan teorik hesaplamalar sonunda elde edilen ölçeklenmiş frekans, İnfrared ve Raman değerlerindeki titreşim frekansları ve TED sonuçları Tablo 5.6' da gösterilmiştir.

Tablo 5.6. 1-H Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazındaki titreşim frekansları

No	Teorik				İşaretlemeler (TED) ^b
	Scaled ^a	I _{IR}	S _{Ra}	I _{Ra}	
1	57	1,6	3,1	100,00	τ CNOH(53)+ τ CNCH(34)+ τ CNNH(12)
2	71	1,3	0,0	0,32	\emptyset CO[τ CNCO(95)]
3	93	2,9	1,4	18,87	τ CCCN(60)+ τ CNCO(14)
4	114	10,1	1,4	12,19	ν OH(13)+ δ NOH(58)+ δ CNH(12)
5	161	3,5	0,5	2,67	δ OH[δ NOH(11)]+ ν OH(83)
6	187	2,2	0,5	1,79	δ CCN(53)+ δ NOH(17)+ δ CCO(16)
7	219	134,9	0,7	2,14	γ OH[τ NHOH(35)]+ γ HOH(66)
8	259	5,0	0,2	0,36	τ CCCN(33)+ τ CCCC(23) + τ CNOH(13)
9	268	0,2	0,1	0,11	τ CCCN(42)+ τ CNCH(15)
10	351	49,6	1,2	1,61	γ OH[τ CNOH(27)]+ γ HOH(11) + ν CC(16)
11	356	34,1	2,6	3,49	γ OH[τ CNOH(42)]+ γ HOH(11)+ ν CC(13)
12	382	5,7	0,1	0,18	δ CCO(35)+ δ CCN(26)
13	431	5,2	0,7	0,69	τ CCCC(41)+ τ CCCH(23)+ τ CCCN(22)
14	544	72,3	1,3	0,94	γ OH[τ CNOH(16)]+ δ CCN(25)+ δ HOH(13)
15	545	90,1	2,0	1,42	γ OH[τ CCOH(51)+ τ COOH(16)]
16	571	2,0	0,2	0,14	τ CCCC(40)+ τ CCCN(16)+ τ CCCH(15)
17	579	21,8	0,9	0,57	δ CCC(34)+ δ COO(11)
18	595	174,2	4,3	2,72	γ OH[τ CNOH(17)]+ γ HOH(39)
19	623	6,3	10,9	6,39	ν CC(21)+ δ CCN(34)+ δ CCC(21)
20	650	54,4	1,3	0,69	γ CN[τ CNCN(28)+ τ COCN(17)]+ τ COOH(18)
21	702	50,1	16,6	8,20	ν CO(11)+ δ COO(26)+ δ CCO(13)
22	741	71,6	0,1	0,03	γ CH[τ CCCH(60)+ τ CNCH(15)]
23	757	5,0	0,4	0,19	γ CH[τ CCCH(19)]+ τ CCCC(20)
24	766	8,6	0,5	0,20	τ CNCO(39)+ τ COOH(19)+ τ NOHH(15)
25	800	133,6	1,2	0,47	γ NH[τ OHNH(71)+ τ CCNH(23)]+ τ CNCO(12)
26	824	13,9	24,1	9,42	ν CC(55)+ ν CN(12)
27	843	0,3	0,1	0,04	γ CH[τ CCCH(42)+ τ CNCH(29)+ τ CHCH(16)]
28	900	2,9	1,3	0,43	ν CN(14)+ δ CCC(47)+ δ CCH(17)
29	937	2,3	0,5	0,16	γ CH[τ CHCH(44)+ τ CCCH(35)+ τ CNCH(13)]
30	968	0,0	0,2	0,07	γ CH[τ CHCH(65)+ τ CCCH(18)]
31	975	6,4	20,0	6,09	ν CC(23)+ ν CN(22)+ δ CCN(19)

^a B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için, 1700 cm⁻¹'den daha düşük dalga sayıları 0,983 ve 1700 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ aralığındaki dalga sayıları 0,958 ile ölçeklenmiştir.

^b ν ; gerilme titreşimi, γ ; düzlem dışı bükülme titreşimi, δ ; düzlem içi bükülme titreşimi, τ ; burulma titreşimi, ρ ; makaslama, Φ ; kıvrıma, Γ ; sallanma.

Tablo 5.6 (devamı): 1-H Benzimidazole-2-Carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazındaki titreşim frekansları

No	Teorik				İşaretlemeler (TED) ^b
	Scaled ^a	I _{IR}	S _{Ra}	I _{Ra}	
32	1008	4,2	64,9	18,79	ν CC(54)+ δ CCH(19)
33	1120	8,8	25,5	6,27	ν CC(28)+ δ CCH(51)
34	1144	245,4	101,9	24,26	ν CO(23)+ δ CCH(39)+ δ COH(13)
35	1156	145,6	4,3	1,01	ν CO(28)+ δ CCH(22)+ δ COH(15)
36	1224	111,5	102,1	21,84	ν CN(28)+ ν CC(12)+ δ COH(18)
37	1236	20,4	87,0	18,29	ν CN(22)+ ν CC(14)+ δ CCH(29)
38	1281	2,1	246,0	48,87	ν CN(42)+ ν CC(19)+ δ CCH(18)
39	1308	0,1	3,9	0,74	ν CN(20)+ δ CCH(33)
40	1343	149,9	15,8	2,90	ν CC(53)+ δ COH(15)
41	1408	79,2	18,6	3,15	ν CC(20)+ ν CN(17)+ ν CO(10)+ δ CNH(12)
42	1425	27,7	141,7	23,53	ν CC(20)+ δ CCH(42)
43	1446	44,9	33,8	5,47	ν CN(45)+ δ CCH(15)
44	1498	40,3	56,8	8,64	ν CC(28)+ ν CN(22)+ δ CCH(20)
45	1534	56,5	201,7	29,44	ν CC(20)+ ν CN(16)+ δ CNH(19)
46	1584	109,8	51,8	7,13	ν CC(38)+ δ HOH(29)+ τ NHOH(11)
47	1592	80,2	14,4	1,96	ν CC(26)+ δ HOH(41)+ τ NHOH(11)
48	1633	1,2	10,0	1,30	ν CC(55)
49	1669	568,3	358,5	44,82	ν CO(77)
50	3036	1,5	51,8	1,63	ν CH(100)
51	3048	7,1	138,7	4,33	ν CH(100)
52	3058	12,1	101,9	3,15	ν CH(99)
53	3065	10,8	255,1	7,83	ν CH(99)
54	3236	726,3	210,5	5,48	ν NH(100)
55	3520	276,9	107,7	2,14	ν OH(99)
56	3606	139,8	136,3	2,49	ν OH(100)
57	3730	106,5	87,5	1,41	ν OH(100)

^a B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için, 1700 cm⁻¹'den daha düşük dalga sayıları 0,983 ve 1700 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ aralığındaki dalga sayıları 0,958 ile ölçeklenmiştir.

^b ν ; gerilme titreşimi, γ ; düzlem dışı bükülme titreşimi, δ ; düzlem içi bükülme titreşimi, τ ; burulma titreşimi, ρ ; makaslama, Φ ; kıvrıma, Γ ; sallanma.

1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün çözücü içerisinde yapılan teorik hesaplamalar sonunda elde edilen ölçeklenmiş frekans, İnfrared ve Raman değerlerindeki titreşim frekansları Tablo 5.7' de gösterilmiştir.

Tablo 5.7. Çözücü içindeki titreşim frekansları

SU				DMSO				ASETONİTRİL			
Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}	Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}	Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}
59	58	2,0	8,6	59	58	2,0	8,5	59	58	2,0	8,5
70	69	3,6	0,3	70	69	3,6	0,2	70	69	3,5	0,2
94	93	4,7	4,1	94	93	4,7	4,0	94	93	4,7	4,0
104	102	27,0	2,2	104	102	26,8	2,2	104	102	26,6	2,2
161	158	4,3	2,4	161	158	4,2	2,4	161	158	4,2	2,4
179	176	6,9	0,4	179	176	6,8	0,4	180	176	6,8	0,4
251	247	125,0	0,6	251	247	124,9	0,6	251	247	125,1	0,6
269	265	72,9	0,2	269	265	72,3	0,2	269	265	71,7	0,2
278	274	1,3	0,0	278	274	1,2	0,0	278	273	1,2	0,0
327	322	132,0	0,3	327	322	131,2	0,3	327	322	130,6	0,3
359	353	6,3	2,9	359	353	6,3	2,9	359	353	6,2	2,9
389	382	10,2	0,1	389	382	10,1	0,1	389	382	10,1	0,1
441	434	7,7	2,4	441	434	7,7	2,3	441	434	7,7	2,3
525	516	274,0	4,9	526	517	272,1	4,8	526	517	270,7	4,7
539	530	118,9	2,9	539	530	118,3	2,9	539	530	117,8	2,9
582	572	92,2	2,2	582	572	67,3	1,7	582	572	45,3	1,2
583	573	29,7	1,1	583	573	54,1	1,6	583	573	75,8	2,0
592	582	40,8	14,7	592	582	41,5	14,5	592	582	42,0	14,4
632	621	3,7	35,3	632	621	3,7	34,9	632	621	3,7	34,5
656	645	74,8	0,9	656	645	74,6	0,9	656	645	74,5	0,9
709	697	75,6	24,6	709	697	75,3	24,5	709	697	75,1	24,4
757	744	124,5	3,0	757	744	123,7	2,9	757	744	123,1	2,9
773	760	9,9	2,3	773	760	9,7	2,3	773	760	9,5	2,2
782	769	34,6	1,7	782	769	34,7	1,7	782	769	34,7	1,7
807	793	166,4	2,7	807	793	165,9	2,6	807	793	165,5	2,6
836	822	24,7	77,1	836	822	24,6	76,1	836	822	24,4	75,4
863	848	0,6	3,1	862	848	0,6	3,0	862	848	0,6	2,9
914	898	5,4	2,1	914	898	5,4	2,1	914	898	5,4	2,1
961	944	3,1	3,7	961	944	3,1	3,6	961	944	3,0	3,6
993	976	12,9	70,4	993	976	12,8	69,5	993	976	12,7	68,8
994	978	0,0	1,1	994	977	0,0	1,1	994	977	0,0	1,1
1025	1007	10,4	213,7	1025	1007	10,3	211,0	1025	1007	10,3	209,0
1137	1118	30,8	117,4	1137	1118	30,1	115,2	1137	1118	29,7	113,5
1152	1133	597,6	403,2	1152	1133	593,8	398,7	1152	1133	591,0	395,3
1170	1150	50,4	34,7	1170	1150	51,2	33,6	1170	1150	51,7	32,7
1247	1226	91,1	234,8	1247	1226	91,6	234,5	1247	1226	92,0	234,3
1256	1235	53,9	574,2	1256	1235	53,2	562,4	1256	1235	52,7	553,4
1299	1277	3,3	773,5	1299	1277	3,3	764,8	1299	1277	3,3	758,1
1330	1307	3,7	12,6	1330	1307	3,6	12,5	1330	1307	3,5	12,4
1357	1334	292,5	46,9	1357	1334	290,7	46,3	1358	1334	289,2	45,9
1429	1405	135,3	25,2	1429	1405	134,7	24,7	1429	1405	134,3	24,4
1450	1425	21,8	679,8	1450	1425	21,8	669,9	1450	1425	21,9	662,3
1467	1442	123,5	133,9	1467	1442	122,1	132,0	1467	1442	121,0	130,5
1519	1493	68,3	210,9	1519	1493	68,0	208,2	1519	1493	67,7	206,1
1557	1531	66,3	696,9	1557	1531	66,3	688,1	1557	1531	66,2	681,4
1604	1577	247,3	188,8	1604	1577	246,2	186,7	1604	1577	245,3	185,0
1614	1587	24,4	70,2	1615	1587	24,7	68,9	1615	1587	24,9	67,9
1658	1630	11,4	39,6	1658	1630	11,2	39,0	1658	1630	11,0	38,5
1723	1651	1005,3	1366,5	1723	1651	999,5	1347,9	1723	1651	995,1	1333,7
3173	3040	1,6	110,4	3173	3040	1,6	109,5	3173	3040	1,7	108,8
3183	3050	9,6	305,7	3183	3050	9,5	303,3	3183	3050	9,5	301,5
3194	3060	25,0	130,3	3194	3060	24,7	125,7	3194	3060	24,5	122,3
3199	3065	17,2	669,7	3199	3065	17,2	667,0	3199	3065	17,2	664,8
3322	3183	1266,1	490,0	3323	3184	1258,3	485,6	3324	3184	1252,4	482,2
3695	3540	303,6	199,3	3695	3540	303,3	198,1	3695	3540	303,1	197,1
3742	3585	231,0	157,6	3742	3585	230,1	157,7	3743	3585	229,4	157,8
3865	3703	157,0	83,5	3865	3703	156,3	83,6	3866	3703	155,8	83,6

Tablo 5.7 (devamı). Çözücü içindeki titreşim frekansları

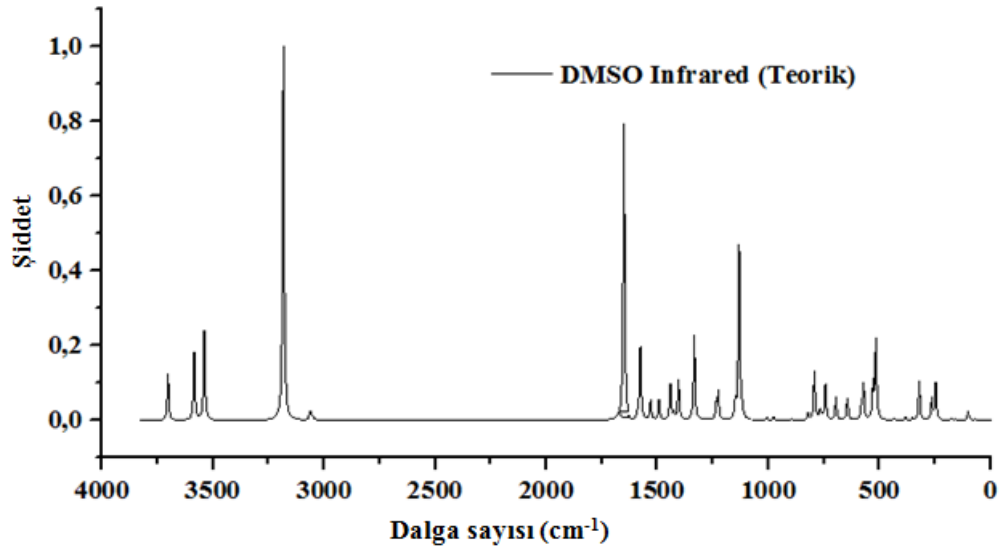
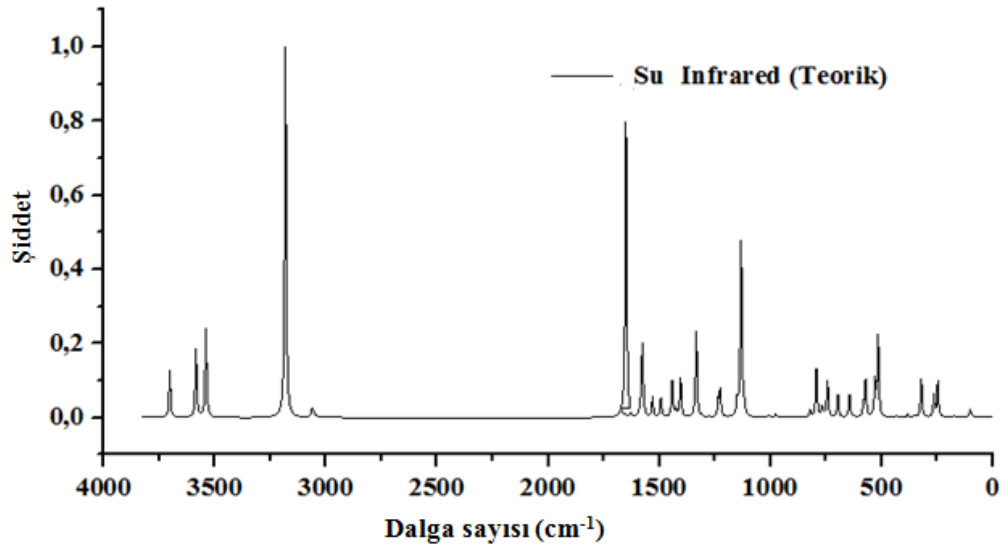
METHANOL				ETHANOL				ASETON			
Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}	Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}	Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}
59	58	2,0	8,4	59	58	1,9	8,3	59	58	1,9	8,3
70	69	3,5	0,2	70	69	3,5	0,2	70	69	3,4	0,2
94	93	4,7	4,0	94	93	4,7	3,9	94	93	4,6	3,9
104	102	26,5	2,2	104	103	26,3	2,2	105	103	26,1	2,2
161	158	4,2	2,3	161	158	4,1	2,3	161	158	4,1	2,3
180	176	6,8	0,4	180	177	6,8	0,4	180	177	6,7	0,4
251	247	125,2	0,6	251	247	125,4	0,6	251	247	125,4	0,6
269	265	71,4	0,2	269	265	70,5	0,2	269	264	69,9	0,2
278	273	1,2	0,0	278	273	1,1	0,0	278	273	1,1	0,0
327	322	130,4	0,3	328	322	129,5	0,3	328	322	128,7	0,3
359	353	6,2	2,9	359	353	6,1	2,9	359	353	6,1	3,0
389	382	10,0	0,1	389	382	10,0	0,1	389	382	9,9	0,1
441	434	7,7	2,3	441	434	7,6	2,3	441	434	7,6	2,2
526	517	270,1	4,7	526	517	268,1	4,6	527	518	266,3	4,5
539	530	117,6	2,9	539	530	116,8	2,9	540	530	116,2	2,9
582	572	38,1	1,1	582	572	20,2	0,7	582	572	12,9	0,6
583	573	82,9	2,1	583	573	100,3	2,3	583	573	107,1	2,4
592	582	42,2	14,3	592	582	43,0	14,2	592	582	43,7	14,0
632	621	3,7	34,4	632	621	3,7	34,0	632	621	3,7	33,6
656	645	74,4	0,9	656	645	74,2	0,9	656	645	73,9	0,9
709	697	75,0	24,4	709	697	74,7	24,3	709	697	74,4	24,2
757	744	122,8	2,9	757	744	121,9	2,8	756	744	121,2	2,7
773	760	9,4	2,2	773	760	9,1	2,2	773	760	8,9	2,1
782	769	34,8	1,7	782	769	34,8	1,7	782	769	34,8	1,6
807	793	165,4	2,6	807	793	164,8	2,5	807	793	164,3	2,5
836	822	24,4	75,1	836	822	24,2	74,1	836	822	24,1	73,2
862	848	0,6	2,9	862	848	0,6	2,8	862	848	0,6	2,8
914	898	5,4	2,1	914	898	5,3	2,1	914	898	5,3	2,1
961	944	3,0	3,6	960	944	3,0	3,5	960	944	3,0	3,4
993	976	12,7	68,5	993	976	12,6	67,5	993	976	12,5	66,6
994	977	0,0	1,1	994	977	0,0	1,0	994	977	0,0	1,0
1025	1007	10,2	208,2	1025	1007	10,1	205,3	1025	1007	10,0	202,8
1137	1118	29,5	112,8	1137	1118	28,8	110,4	1137	1118	28,3	108,4
1153	1133	589,8	394,0	1153	1133	585,7	389,1	1153	1133	581,9	384,8
1170	1150	52,0	32,4	1170	1150	52,8	31,3	1170	1150	53,6	30,3
1247	1226	92,1	234,2	1247	1226	92,7	233,7	1247	1226	93,2	233,2
1256	1235	52,5	549,8	1256	1235	51,8	537,3	1256	1235	51,1	526,4
1299	1277	3,3	755,4	1299	1277	3,3	746,0	1299	1277	3,2	737,7
1330	1307	3,5	12,4	1330	1307	3,4	12,2	1330	1307	3,3	12,1
1358	1335	288,7	45,7	1358	1335	286,6	45,1	1358	1335	284,8	44,6
1429	1405	134,1	24,2	1429	1405	133,4	23,7	1429	1405	132,8	23,3
1450	1425	21,9	659,3	1450	1425	22,0	648,6	1450	1425	22,0	639,3
1467	1442	120,6	129,9	1467	1442	119,1	127,9	1467	1442	117,8	126,0
1519	1493	67,6	205,3	1519	1493	67,3	202,4	1519	1493	66,9	199,8
1557	1531	66,2	678,8	1557	1531	66,2	669,3	1557	1531	66,0	660,9
1604	1577	245,0	184,4	1604	1577	243,7	182,0	1604	1577	242,6	180,0
1615	1587	25,0	67,5	1615	1587	25,3	66,1	1615	1587	25,6	64,9
1658	1630	10,9	38,3	1658	1630	10,7	37,6	1658	1630	10,5	37,0
1723	1651	993,4	1328,1	1724	1651	987,1	1308,1	1724	1651	981,5	1290,5
3173	3040	1,7	108,5	3173	3040	1,7	107,6	3173	3040	1,7	106,7
3183	3050	9,5	300,8	3183	3050	9,4	298,2	3183	3050	9,4	295,8
3194	3060	24,4	120,9	3194	3060	24,1	115,9	3194	3060	23,8	111,8
3199	3065	17,1	664,0	3199	3065	17,1	661,0	3199	3065	17,1	658,0
3324	3184	1250,1	480,8	3325	3185	1241,7	476,0	3326	3186	1234,2	471,8
3695	3539	303,0	196,8	3694	3539	302,7	195,4	3694	3539	302,5	194,2
3743	3585	229,1	157,8	3743	3586	228,0	157,8	3743	3586	227,1	157,9
3866	3703	155,6	83,6	3866	3704	154,9	83,6	3866	3704	154,3	83,7

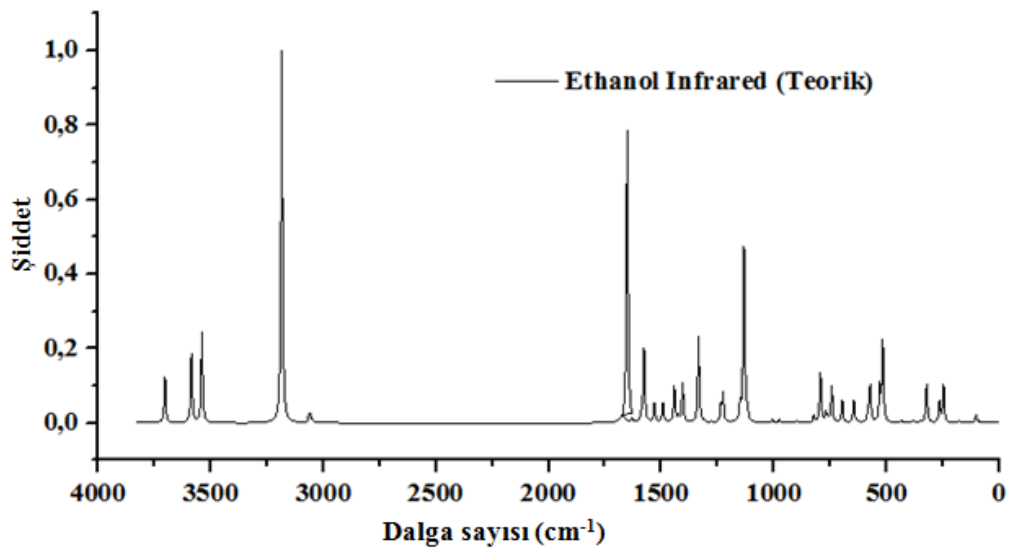
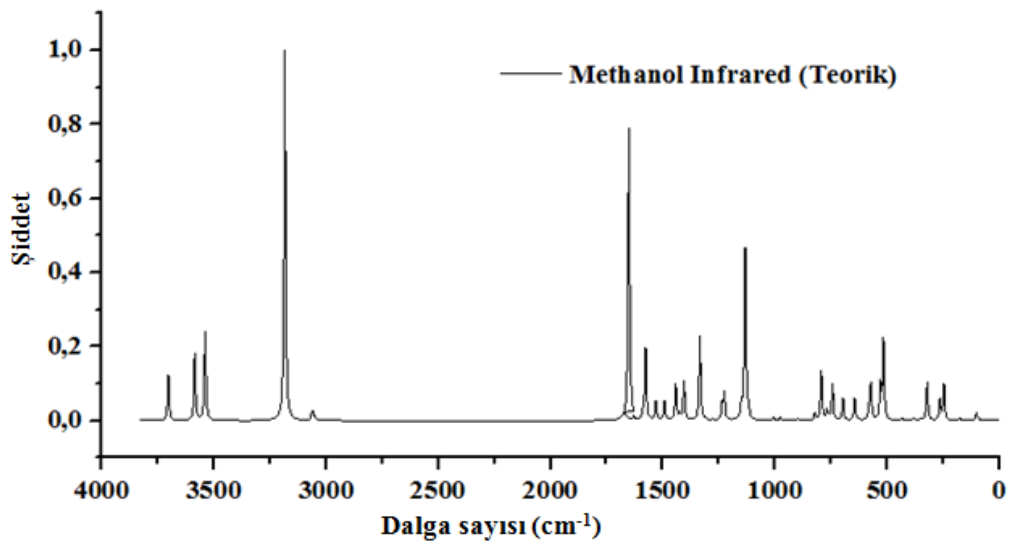
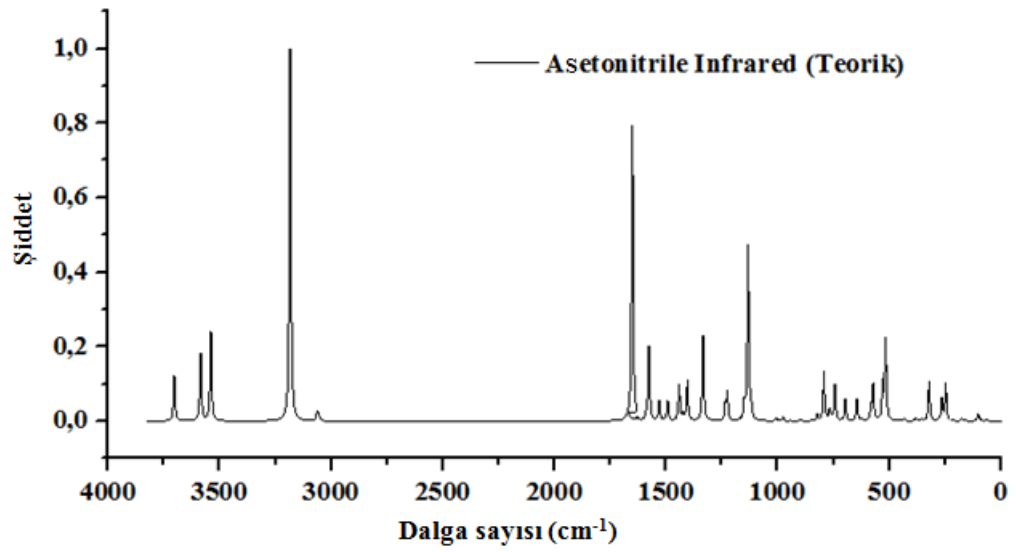
Tablo 5.7 (devamı). Çözücü içindeki titreşim frekansları

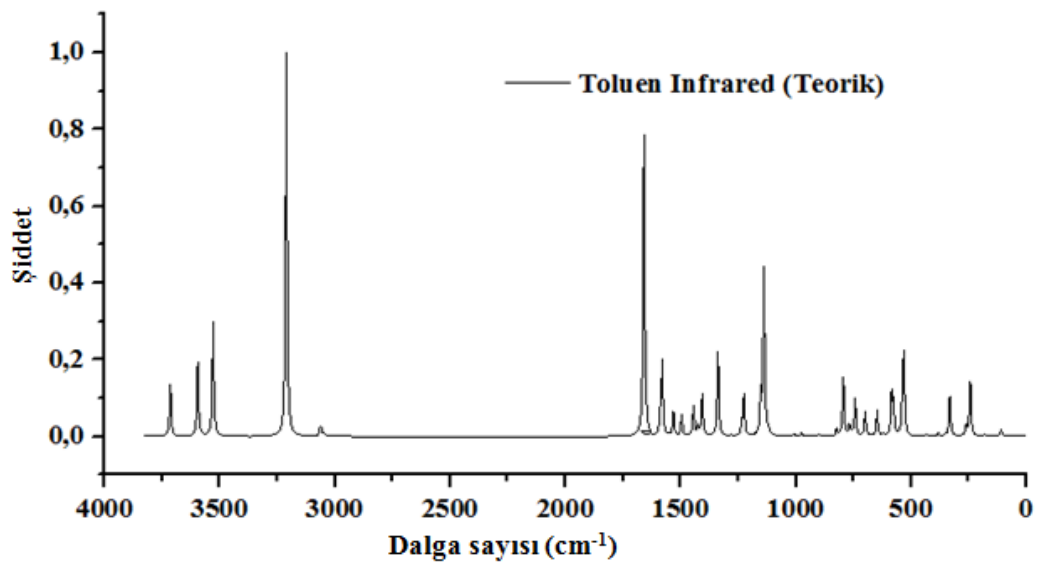
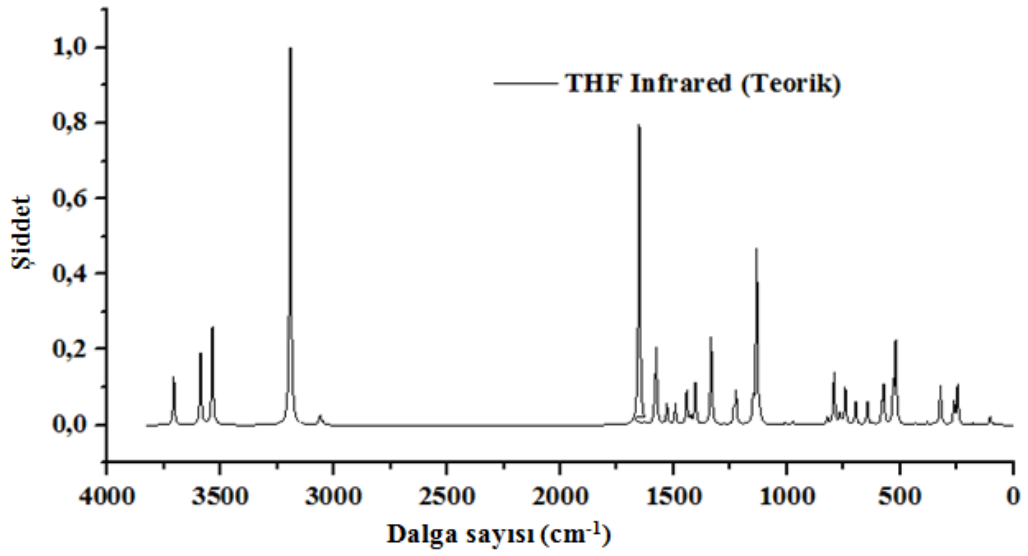
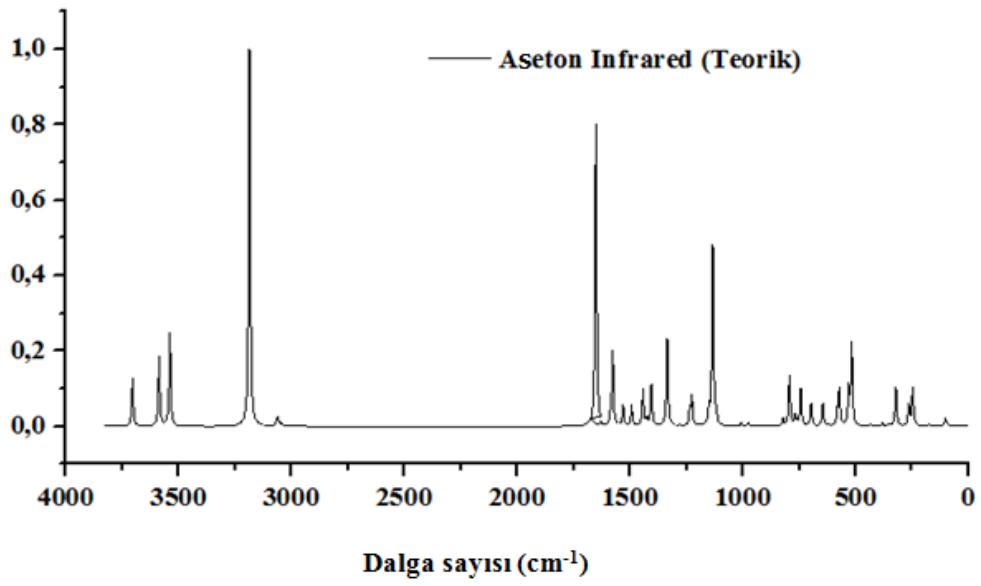
THF				TOLUEN				BENZEN			
Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}	Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}	Freq	Scaled	I _{Infrared}	I _{Raman}
59	58	1,7	7,5	59	58	1,5	5,4	59	58	1,5	5,3
70	69	3,0	0,2	71	70	2,1	0,1	71	70	2,1	0,1
94	93	4,4	3,5	94	93	3,8	2,6	94	93	3,7	2,5
106	104	24,1	2,1	111	109	18,6	1,8	111	109	18,2	1,8
161	158	3,6	2,0	161	159	3,0	1,3	161	159	3,0	1,3
181	178	6,4	0,4	184	181	5,4	0,4	184	181	5,2	0,5
252	248	122,9	0,5	247	243	141,9	0,6	247	243	142,8	0,6
268	264	66,3	0,2	265	261	27,8	0,2	265	260	25,7	0,2
278	273	0,8	0,0	276	271	0,4	0,0	276	271	0,4	0,0
329	324	121,6	0,4	338	332	102,9	0,4	339	333	101,9	0,5
359	353	5,6	3,0	359	353	4,1	3,3	359	353	4,0	3,3
389	382	9,4	0,1	389	382	7,8	0,1	389	382	7,7	0,1
441	433	7,3	2,0	440	433	6,4	1,3	440	433	6,4	1,3
530	521	247,7	3,6	540	531	187,2	1,8	541	532	182,4	1,7
541	532	110,2	2,8	546	537	93,6	2,5	546	537	92,7	2,5
582	572	2,1	0,4	582	572	1,6	0,3	582	572	1,6	0,3
584	574	112,2	2,0	587	577	76,9	1,1	587	577	73,9	1,1
592	582	52,7	12,5	595	585	103,2	8,7	595	585	107,3	8,5
632	622	3,7	29,9	633	622	4,0	20,8	633	622	4,0	20,3
657	646	71,8	1,0	659	647	65,2	1,1	659	648	64,8	1,1
710	698	71,7	23,2	711	699	63,4	20,5	712	699	62,8	20,4
756	744	113,9	2,0	756	743	94,7	0,8	756	743	93,6	0,7
773	759	7,1	1,8	772	759	4,3	1,0	772	759	4,2	1,0
781	768	33,9	1,5	780	767	25,9	1,1	780	767	25,2	1,1
807	793	160,3	2,1	808	794	150,9	1,3	808	795	150,4	1,3
837	822	22,7	65,1	837	823	18,9	45,1	837	823	18,7	44,1
862	847	0,6	2,1	861	846	0,5	0,8	860	846	0,5	0,8
914	898	4,9	2,0	914	899	4,1	1,8	914	899	4,0	1,7
960	943	2,9	2,9	958	941	2,7	1,6	957	941	2,7	1,5
993	976	11,3	57,8	990	973	0,0	0,5	990	973	0,0	0,5
993	976	0,1	1,3	993	976	9,0	39,2	993	976	8,9	38,2
1025	1007	9,1	179,5	1025	1008	6,8	123,6	1025	1008	6,7	120,7
1138	1118	23,1	90,0	1138	1119	15,1	54,8	1139	1119	14,7	53,2
1155	1135	543,0	345,5	1159	1139	426,9	232,2	1159	1139	419,8	225,9
1170	1151	63,9	20,9	1172	1152	93,9	7,2	1172	1152	95,9	6,8
1247	1226	96,7	223,0	1246	1225	105,4	180,7	1246	1225	105,8	177,7
1256	1235	45,6	433,2	1257	1235	32,3	235,4	1257	1236	31,7	226,6
1299	1277	3,1	659,3	1301	1279	2,6	464,1	1301	1279	2,6	453,7
1330	1307	2,3	10,9	1330	1308	0,8	7,7	1330	1308	0,7	7,5
1359	1336	267,6	39,7	1361	1338	218,5	28,1	1362	1338	215,6	27,5
1430	1405	127,3	20,0	1431	1406	109,0	16,7	1431	1406	107,9	16,7
1450	1425	22,9	553,9	1449	1425	25,0	346,8	1449	1425	25,2	336,2
1468	1443	105,7	108,9	1469	1444	76,2	71,0	1469	1444	74,7	69,1
1519	1494	63,9	176,3	1521	1495	54,5	117,7	1521	1495	53,9	114,7
1557	1531	65,4	584,5	1558	1532	63,0	398,7	1558	1532	62,8	389,1
1605	1578	231,4	160,2	1608	1580	190,4	109,1	1608	1580	187,4	106,4
1615	1587	28,6	54,2	1616	1589	42,7	30,9	1616	1589	44,0	29,9
1658	1630	8,5	31,8	1659	1631	4,4	20,2	1659	1631	4,2	19,7
1726	1653	927,6	1126,9	1732	1659	778,8	743,5	1732	1659	770,1	724,1
3173	3039	1,7	98,6	3171	3038	1,8	77,9	3171	3038	1,8	76,7
3183	3050	9,0	274,1	3183	3049	8,2	214,5	3183	3049	8,2	211,1
3194	3060	21,4	78,1	3194	3060	15,9	61,8	3194	3060	15,7	63,9
3199	3065	16,9	626,9	3199	3064	15,4	481,0	3199	3064	15,2	470,4
3332	3192	1164,0	432,1	3352	3211	974,1	330,5	3353	3212	963,4	325,0
3691	3536	300,5	182,7	3684	3529	292,9	151,1	3683	3529	292,4	149,3
3746	3589	218,0	158,1	3753	3596	188,7	153,9	3754	3596	186,9	153,5
3869	3707	148,2	84,2	3878	3715	131,5	85,6	3878	3715	130,5	85,7

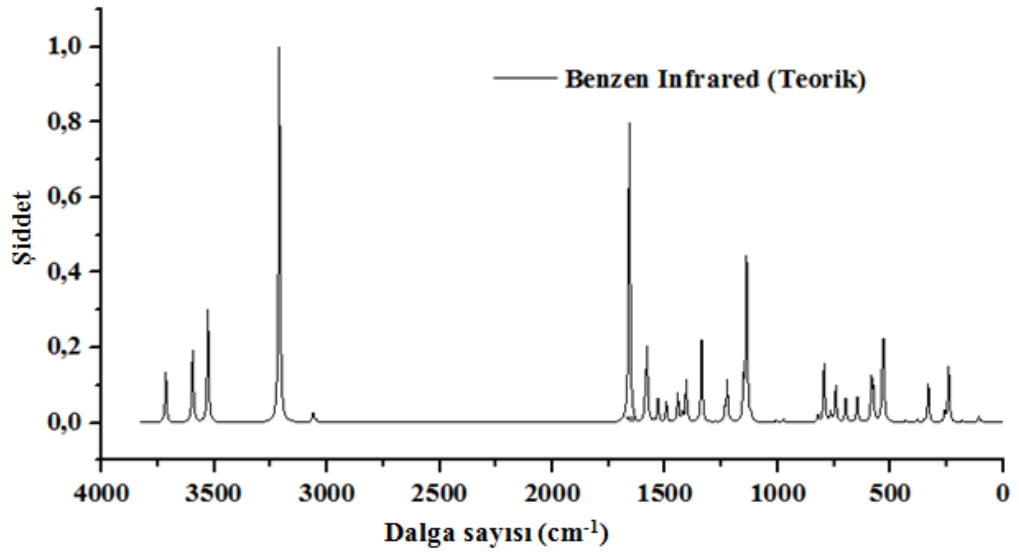
Bununla birlikte 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün çözücü ortamında teorik Infrared spektrumları Şekil 5.1' de, molekülün çözücü ortamında teorik Raman spektrumları Şekil 5.2' de verilmiştir.

a) **Teorik IR Spektrumu**



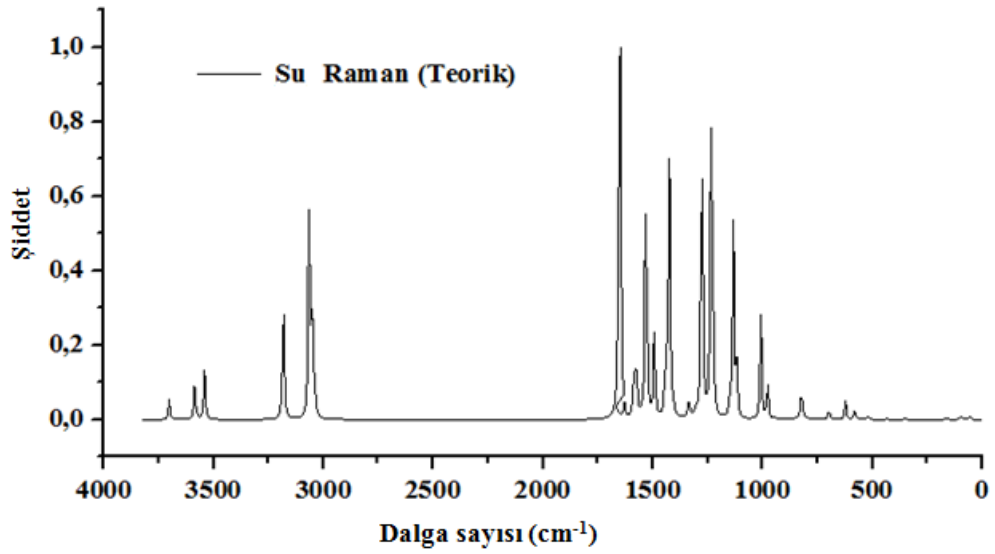


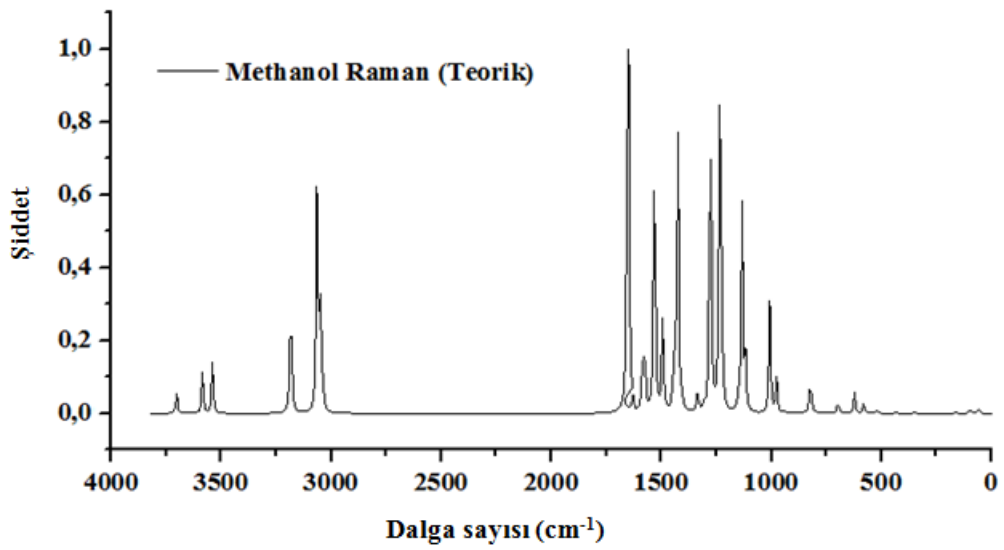
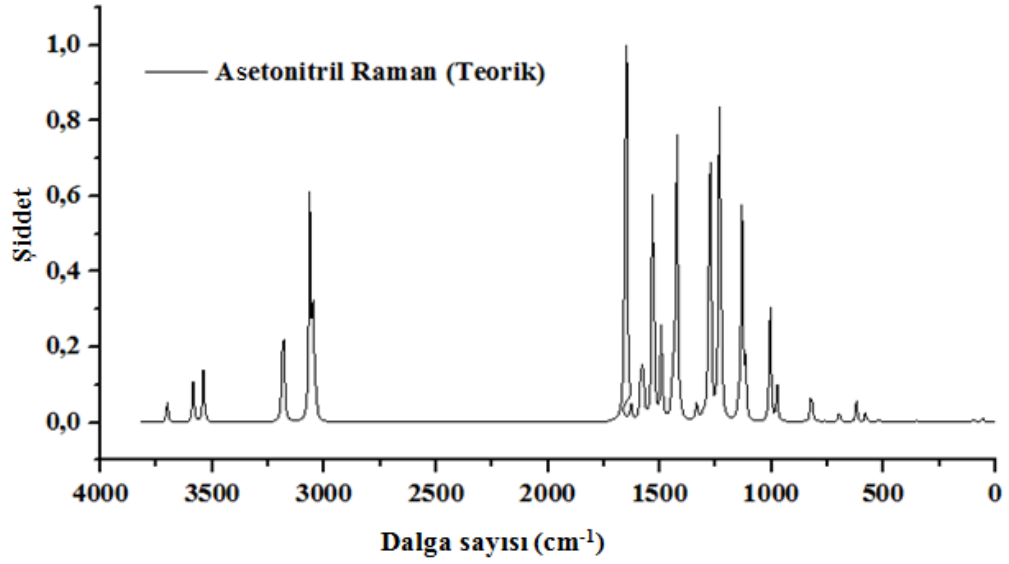
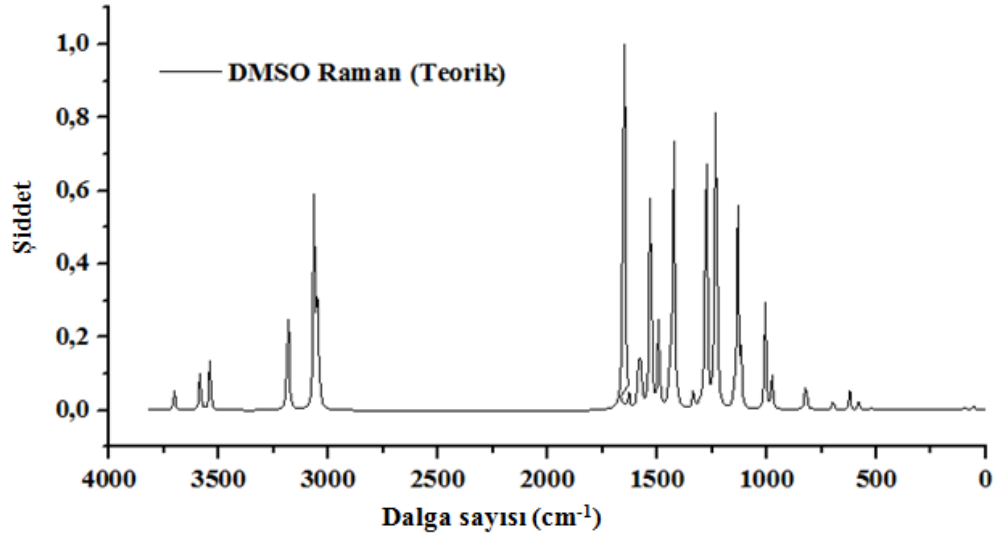


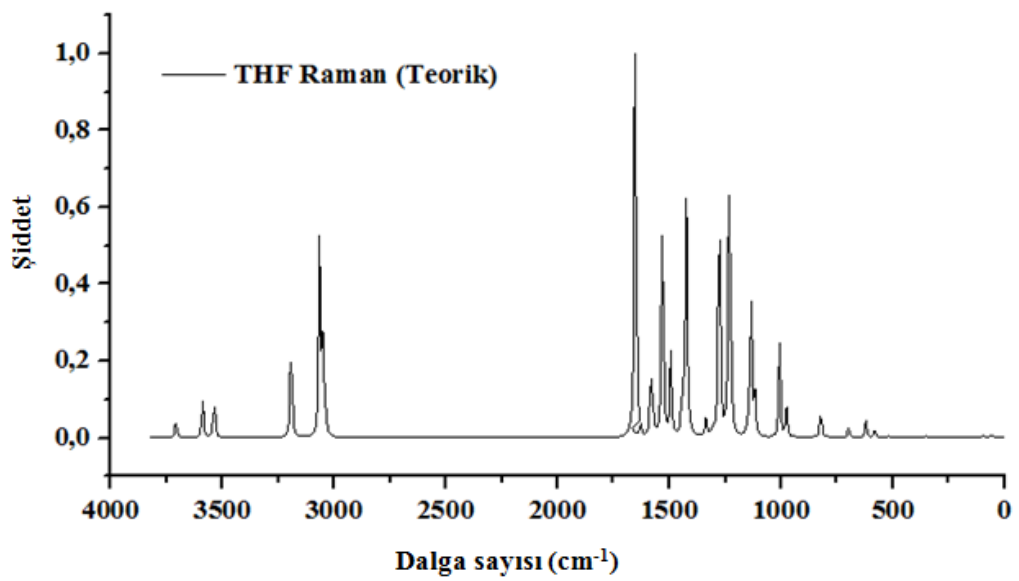
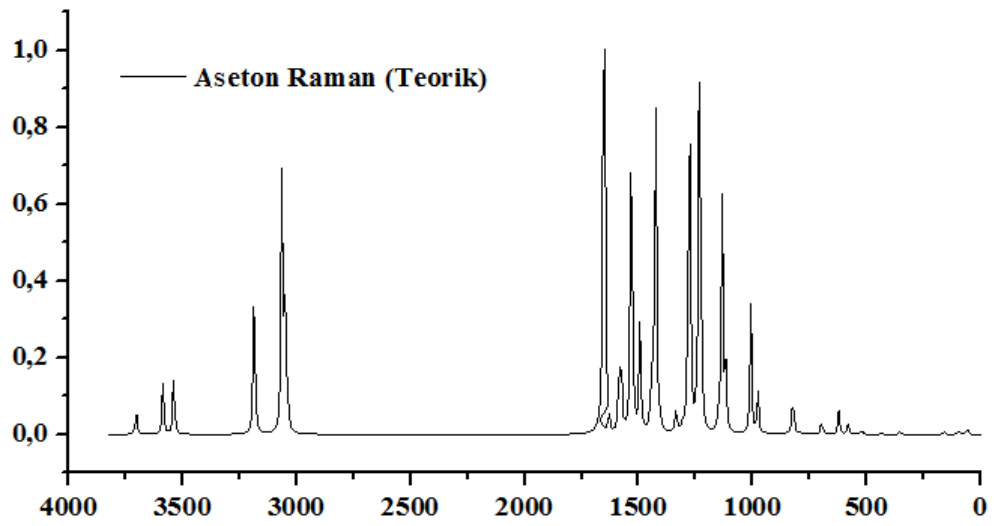
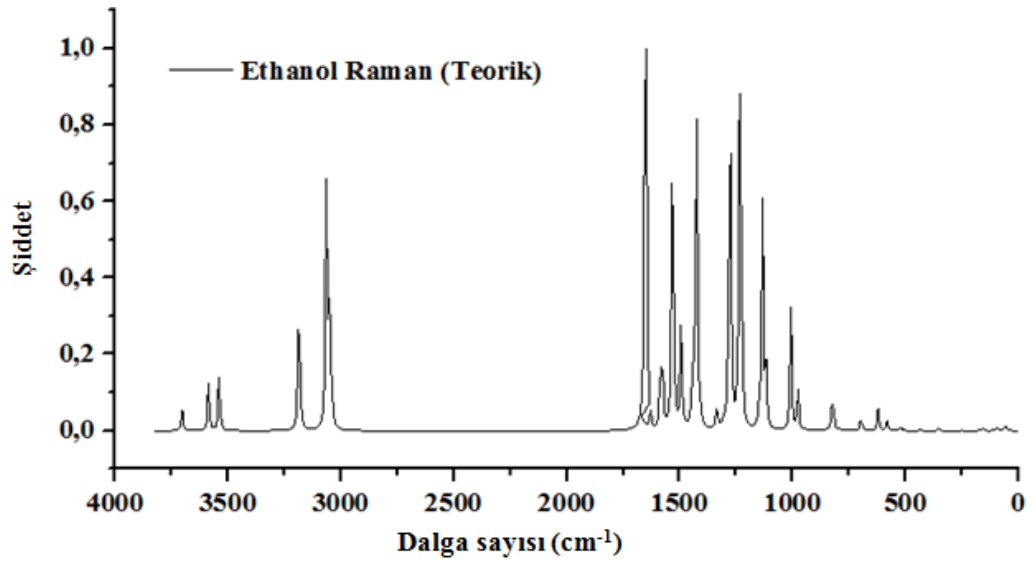


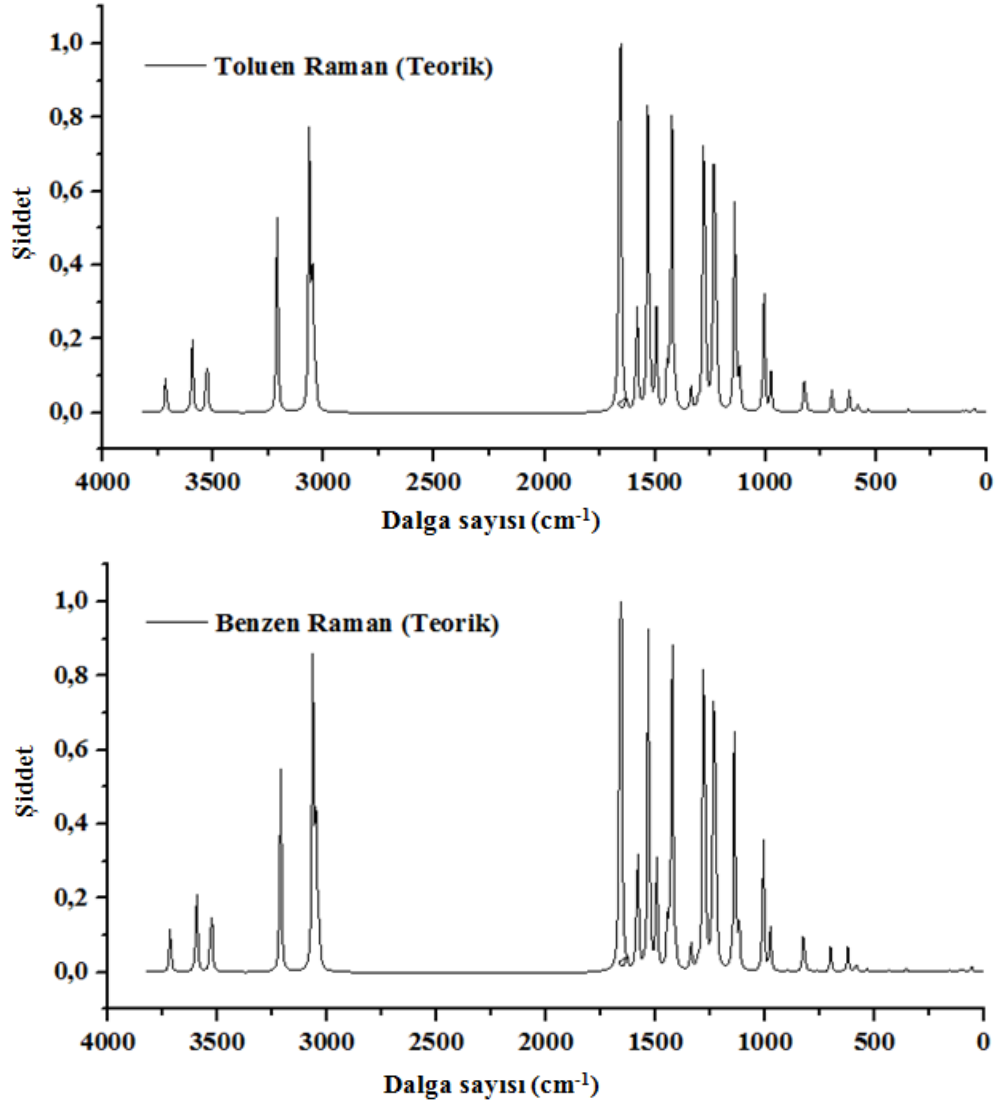
Şekil 5.1. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün çözücü ortamındaki teorik IR spektrumları

b) Teorik Raman Spektrumu









Şekil 5.2. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün çözücü ortamındaki teorik Raman spektrumları

1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün çözücü içerisindeki teorik olarak elde edilen Infrared ve Raman spektrumlarında gözlemlenen en kuvvetli C-O pikleri Tablo 5.8' e kaydedildi.

Tablo 5.8. Teorik olarak hesaplanan Infrared ve Raman spektrumlarında gözlenen en kuvvetli pikler

Teorik Infrared

En Kuvvetli N-H Pikleri

Gaz Faz	Su	DMSO	Asetonitril	Methanol
3236	3183	3184	3184	3184
Ethanol	Aseton	THF	Toluen	Benzen
3185	3186	3192	3211	3212

Teorik Raman

En Kuvvetli C-O Pikleri

Gaz Faz	H ₂ O	DMSO	Asetonitril	Methanol
1669	1651	1651	1651	1651
Ethanol	Aseton	THF	Toluen	Benzen
1651	1651	1653	1659	1659

5.5. HOMO-LUMO ENERJİLERİ

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir [62]. Moleküler orbitallerde boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO, dolu olan en yüksek enerjili orbitale de HOMO denilmektedir. HOMO enerjisi iyonlaşma potansiyeli ile LUMO enerjisi ise elektron ilgisi ile ilgilidir. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı enerji aralığı (energy gap) olarak isimlendirilir. 1H -Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün enerji aralığı değerleri Tablo 5.9' da verilmiştir.

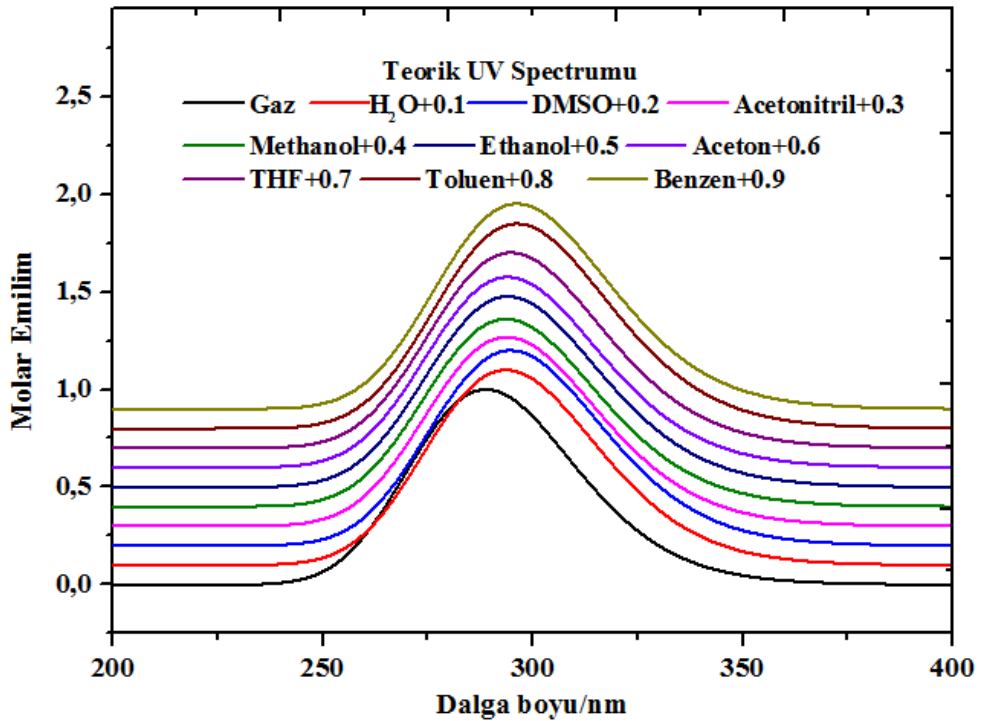
Tablo 5.9. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki enerji değerleri ve enerji aralıkları

Parameters	Gaz fazı	Su	DMSO	Asetonitril	Methanol
E_{total} (Hartree)	-645,077769	-645,092565	-645,092414	-645,092297	-645,092251
E_{HOMO} (eV)	-6,64	-6,78	-6,77	6,77	6,77
E_{LUMO} (eV)	-2,16	-2,25	-2,25	2,25	2,25
$E_{\text{HOMO}-1}$ (eV)	-6,76	-6,89	-6,89	6,89	6,89
$E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	-0,56	-0,42	-0,42	0,42	0,42
$E_{\text{LUMO}+2}$ (eV)	-0,31	-0,34	-0,34	0,34	0,34
$E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO gap}}$ (eV)	4,60	4,64	4,64	4,64	4,64
$E_{\text{HOMO}-\text{LUMO gap}}$ (eV)	4,48	4,53	4,52	4,52	4,52
$E_{\text{HOMO}-\text{LUMO}+2 \text{ gap}}$ (eV)	6,33	6,44	6,43	6,43	6,43
$E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO}+2 \text{ gap}}$ (eV)	6,45	6,55	6,55	6,55	6,55
Chemical hardness (h)	2,24	2,27	2,26	2,26	2,26
Electronegativity (χ)	4,40	4,52	4,51	4,51	4,51
Chemical potential (μ)	-4,40	-4,52	-4,51	-4,51	-4,51
Electrophilicity index (ω)	4,32	4,50	4,50	4,50	4,50
Parameters	Ethanol	Aseton	Toluen	THF	Benzen
E_{total} (Hartree)	-645,092084	-645,091935	-645,085896	-645,090470	-645,085604
E_{HOMO} (eV)	-6,77	-6,77	6,71	6,76	6,71
E_{LUMO} (eV)	-2,25	-2,25	2,21	2,24	2,21
$E_{\text{HOMO}-1}$ (eV)	-6,89	-6,89	6,83	6,87	6,83
$E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	-0,42	-0,42	0,43	0,41	0,44
$E_{\text{LUMO}+2}$ (eV)	-0,35	-0,35	0,36	0,36	0,36
$E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO gap}}$ (eV)	4,64	4,64	4,62	4,63	4,62
$E_{\text{HOMO}-\text{LUMO gap}}$ (eV)	4,52	4,52	4,50	4,52	4,50
$E_{\text{HOMO}-\text{LUMO}+2 \text{ gap}}$ (eV)	6,42	6,42	6,35	6,40	6,35
$E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO}+2 \text{ gap}}$ (eV)	6,54	6,54	6,47	6,51	6,47
Chemical hardness (h)	2,26	2,26	2,25	2,26	2,25
Electronegativity (χ)	4,51	4,51	4,46	4,50	4,46
Chemical potential (μ)	-4,51	-4,51	-4,46	-4,50	-4,46
Electrophilicity index (ω)	4,50	4,50	4,42	4,48	4,42

5.6. UV ANALİZİ

1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün ultraviyole spektrumu teorik olarak incelendi. Moleküllerin elektronik absorpsiyon spektrumu TD-DFT metodu B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde, gaz fazında, ve çözücü içerisinde Su, DMSO, Asetonitril, Methanol, Ethanol, Aseton, THF, Toluen, Benzen) hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan değerlerle çizdirilen UV grafiği Şekil 5. 3' de verilmiştir. Gaz fazı, H₂O (Su), DMSO, Asetonitril, Methanol, Ethanol, Aseton, THF, Toluen, ve Benzen çözücüsü için hesaplanan elektronik değerler örneğin; absorpsiyon dalga boyu (λ), uyarılma enerjisi (E) ve osilatör gücü (f), Tablo 5.10'da verilmiştir.

TD-DFT metoduyla teorik absorpsiyon bandları, gaz fazında 289 nm, su, Asetonitril, Methanol çözücülerinde 293 nm, DMSO, Ethanol, Aseton, THF çözücülerinde 294 nm, Toluen ve Benzen çözücülerinde 296 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.3. 1H -Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün TD-DFT metoduyla elde edilen UV spektrumu

Tablo 5.10. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanan absorpsiyon dalga boyu λ (nm), uyarılma enerjisi E (eV), absorbans ve osilatör şiddetleri (f)

λ (nm)	E (eV)	f	λ (nm)	E (eV)	f
GAZ FAZI			ETHANOL		
312,22	3,9710	0,0305	312,32	3,9697	0,0417
288,09	4,3036	0,4298	293,13	4,2296	0,5209
267,11	4,6418	0,0010	256,69	4,8302	0,0010
SU			ASETON		
312,16	3,9719	0,0410	312,34	3,9695	0,0416
292,72	4,2357	0,5136	293,12	4,2298	0,5207
256,19	4,8395	0,0009	256,83	4,8274	0,0010
DMSO			THF		
312,44	3,9683	0,0433	312,70	3,9649	0,0428
293,77	4,2205	0,5324	293,86	4,2192	0,5334
256,38	4,8360	0,0010	258,28	4,8003	0,0010
ASETONİTRİL			TOLUEN		
312,24	3,9709	0,0413	313,47	3,9552	0,0446
292,89	4,2331	0,5167	295,31	4,1985	0,5581
256,47	4,8343	0,0009	262,27	4,7274	0,0012
METHANOL			BENZEN		
312,19	3,9714	0,0408	313,51	3,9547	0,0447
292,70	4,2359	0,5132	295,38	4,1974	0,5594
256,51	4,8336	0,0009	262,49	4,7233	0,0012

5.7. MULLİKEN YÜK DEĞERLERİ

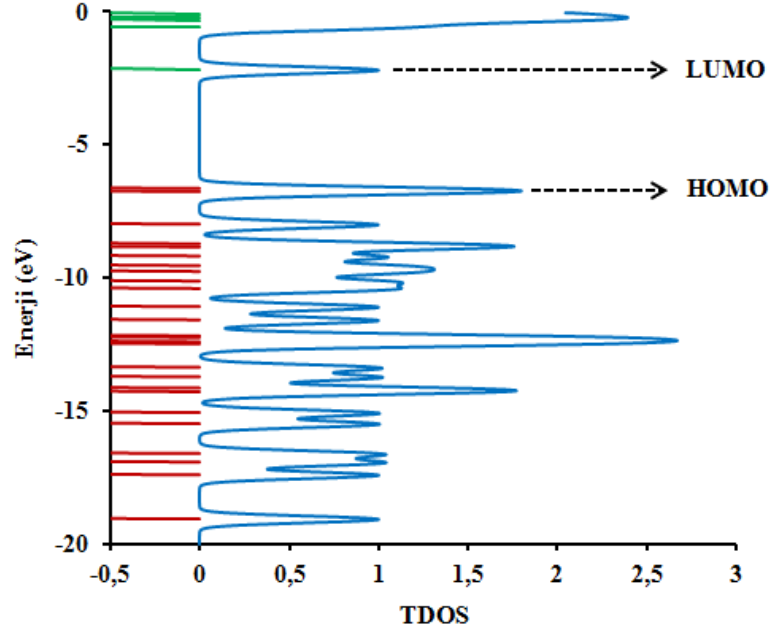
Mulliken yük dağılımı metodunun esası dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerlere eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan baz sete bağlıdır. Sonuç olarak mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır [63]. Mulliken yük dağılımı metodunun esası dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerlere eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır [64]. Gaz fazında en büyük pozitif mulliken yükü C1=0,767e, en küçük mulliken yükü C6=-0,617e olarak mulliken tablosunda görülmektedir.

Tablo 5.11. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözücü içerisindeki Mulliken yükleri

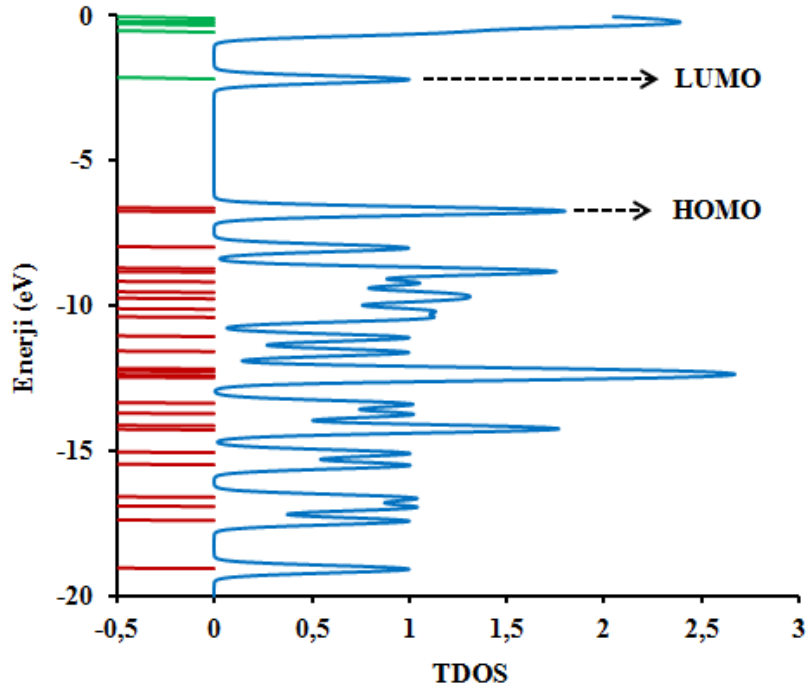
Atomlar	Gaz Fazı	Su	DMSO	Asetonitril	Methanol
C1	0,767	0,786	0,785	0,785	0,785
C2	-0,056	-0,061	-0,061	-0,061	-0,061
C3	-0,405	-0,467	-0,466	-0,465	-0,465
C4	-0,480	-0,512	-0,512	-0,512	-0,512
C5	-0,237	-0,301	-0,300	-0,300	-0,299
C6	-0,617	0,590	-0,590	-0,590	-0,591
C7	-0,065	-0,011	-0,012	-0,013	-0,013
H8	0,187	0,204	0,204	0,203	0,203
H9	0,163	0,193	0,193	0,193	0,193
H10	0,171	0,202	0,202	0,201	0,201
H11	0,165	0,201	0,201	0,201	0,201
N12	-0,076	-0,177	-0,175	-0,174	-0,174
N13	-0,305	-0,282	-0,282	-0,282	-0,282
H14	0,437	0,445	0,445	0,445	0,445
C15	0,529	0,557	0,557	0,557	0,557
O16	-0,364	-0,379	-0,379	-0,379	-0,379
O17	-0,133	-0,174	-0,173	-0,173	-0,173
H18	0,303	0,339	0,339	0,339	0,339
O19	-0,545	-0,574	-0,574	-0,574	-0,574
H20	0,283	0,294	0,294	0,293	0,293
H21	0,277	0,305	0,304	0,304	0,304
Atomlar	Ethanol	Aseton	THF	Toluen	Benzen
C1	0,785	0,785	0,783	0,776	0,776
C2	-0,061	-0,061	-0,061	-0,060	-0,060
C3	-0,464	-0,463	-0,456	-0,436	-0,435
C4	-0,511	-0,511	-0,508	-0,499	-0,498
C5	-0,299	-0,298	-0,292	-0,272	-0,270
C6	-0,591	-0,591	-0,594	-0,603	-0,604
C7	-0,014	-0,014	-0,021	-0,038	0,039
H8	0,203	0,203	0,202	0,197	0,197
H9	0,192	0,192	0,189	0,180	0,180
H10	0,201	0,201	0,198	0,188	0,188
H11	0,200	0,200	0,196	0,185	0,184
N12	-0,173	-0,172	-0,161	-0,128	-0,126
N13	-0,282	-0,283	-0,285	-0,292	-0,292
H14	0,445	0,445	0,443	0,440	0,439
C15	0,557	0,557	0,555	0,549	0,548
O16	-0,378	-0,378	-0,378	-0,375	-0,374
O17	-0,173	-0,172	-0,168	-0,155	-0,154
H18	0,338	0,338	0,334	0,323	0,323
O19	-0,573	-0,573	-0,571	-0,563	-0,562
H20	0,293	0,293	0,292	0,290	0,289
H21	0,304	0,304	0,301	0,293	0,292

5.8. TDOS, PDOS VE OPDOS DURUM YOĞUNLUKLARI

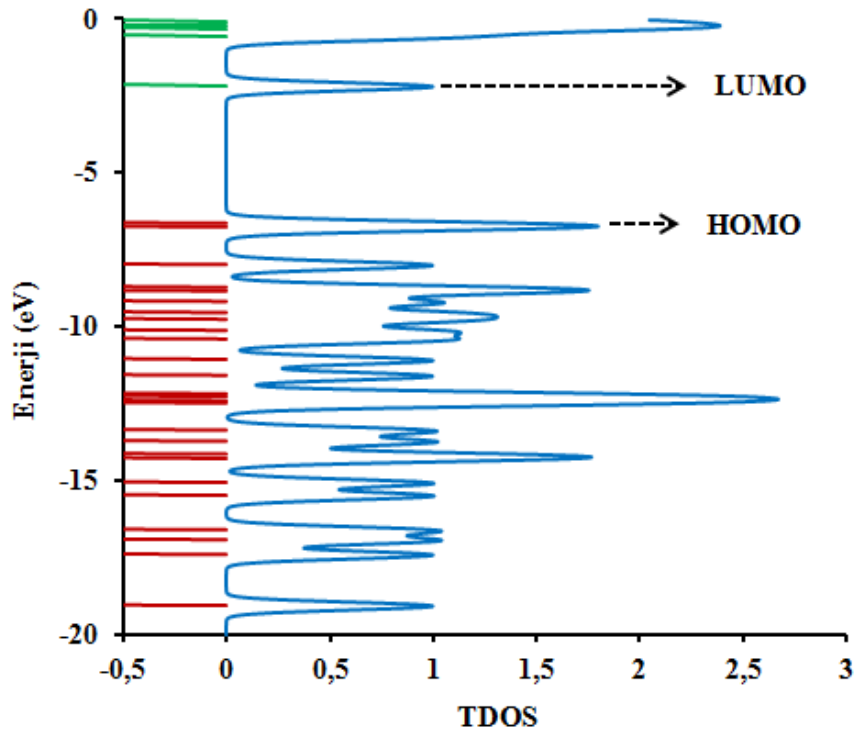
Molekülün gaz fazında ve çözücü içerisindeki toplam elektrostatik yük yoğunluğu TDOS grafiklerinde görülmektedir.



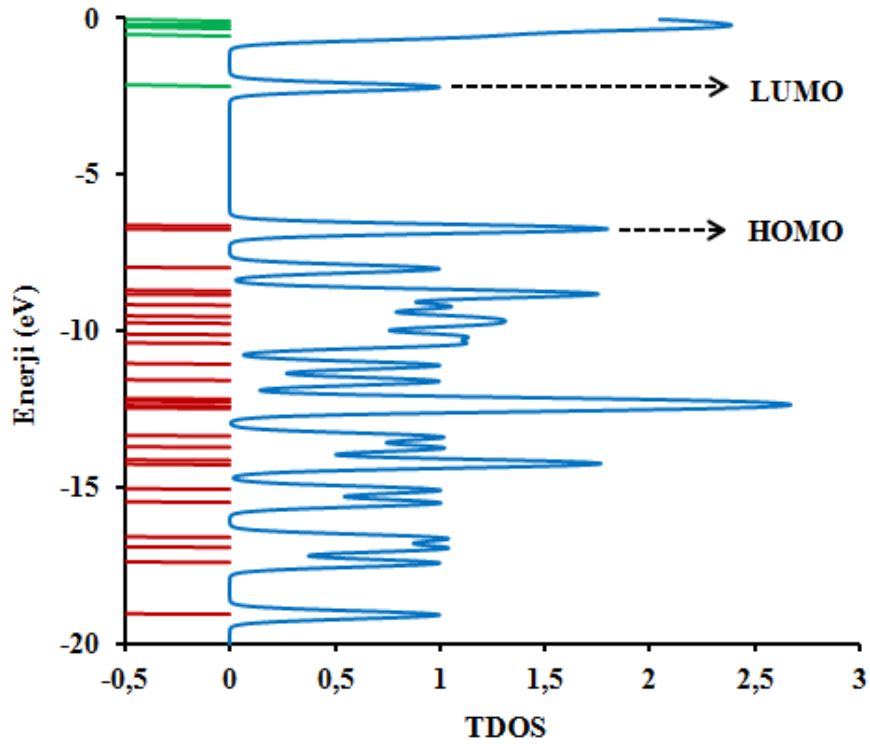
Şekil 5.4. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



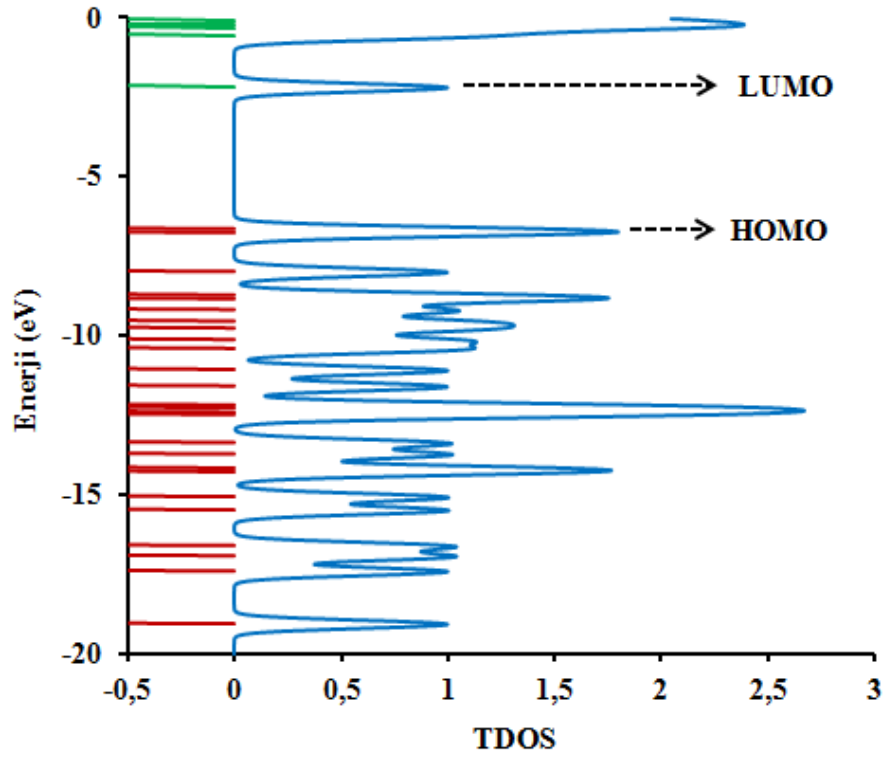
Şekil 5.5. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün su çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



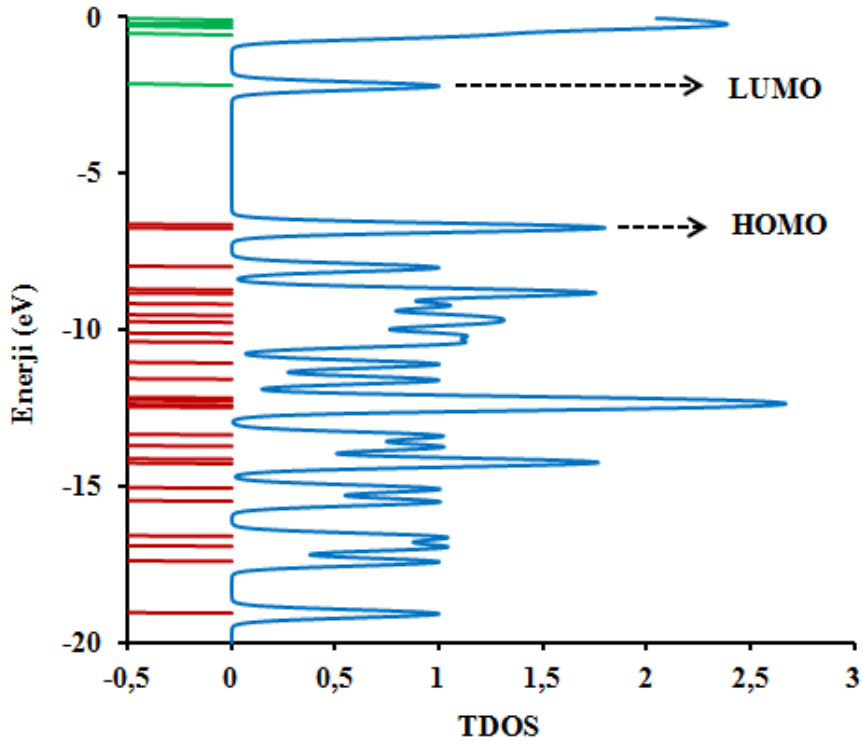
Şekil 5.6. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün DMSO çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



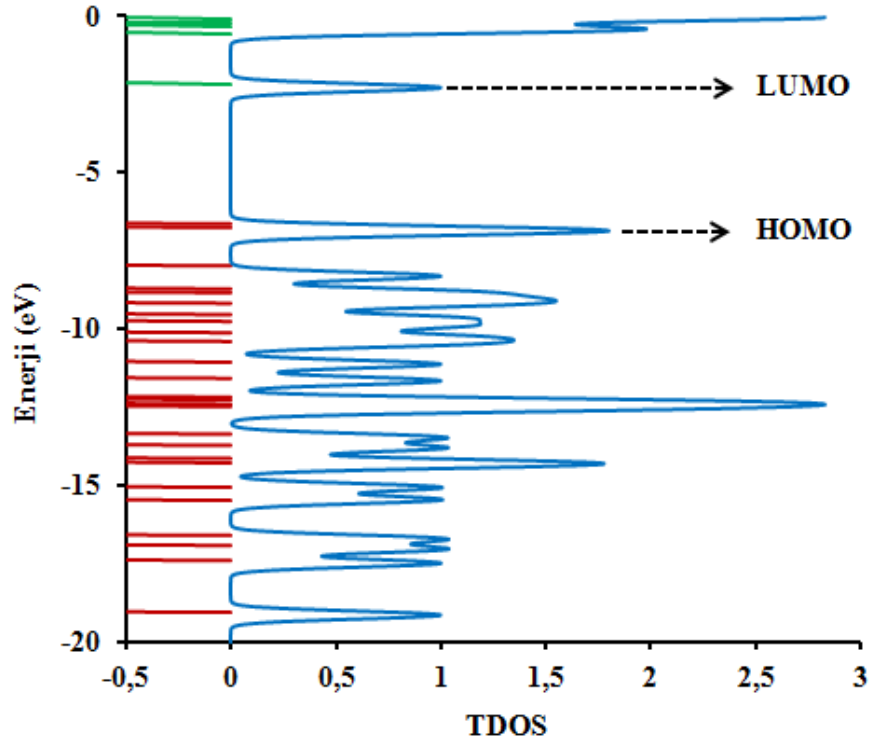
Şekil 5.7. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün asetonitril çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



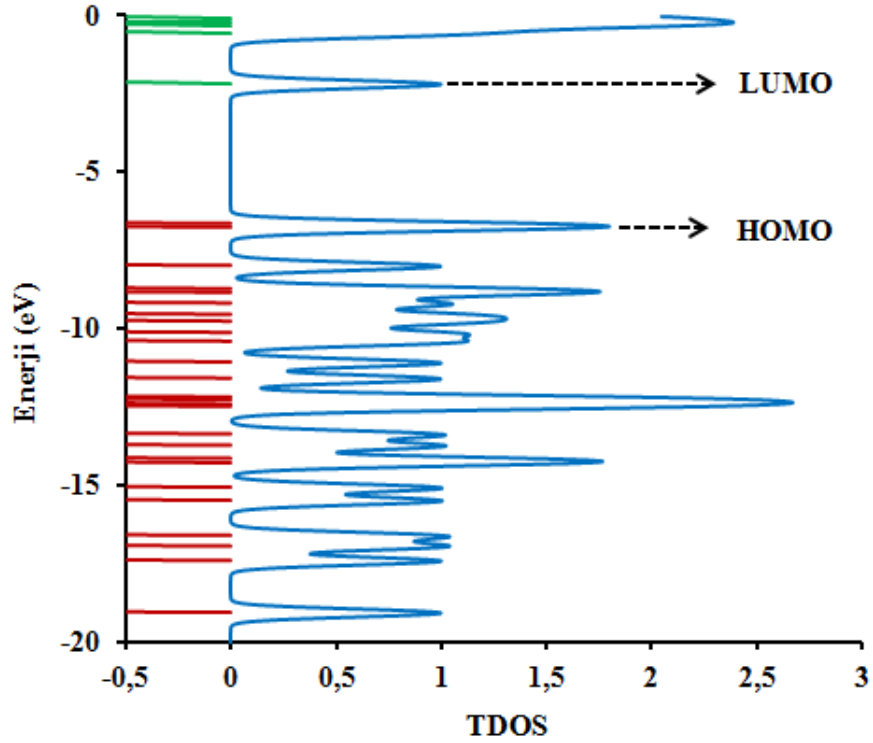
Şekil 5.8. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün metanol çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



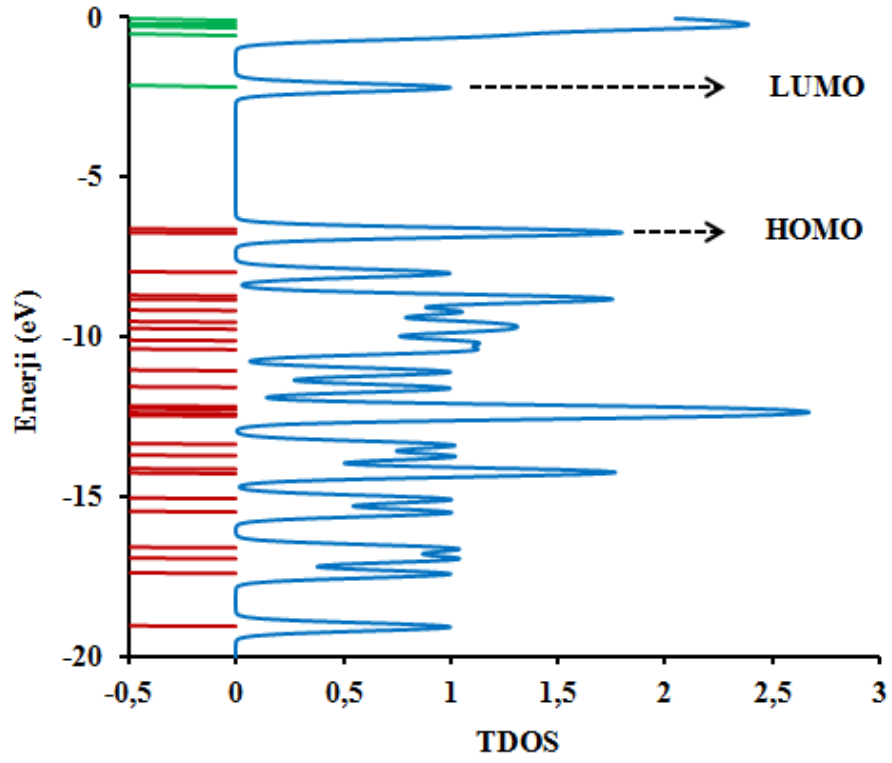
Şekil 5.9. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün ethanol çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



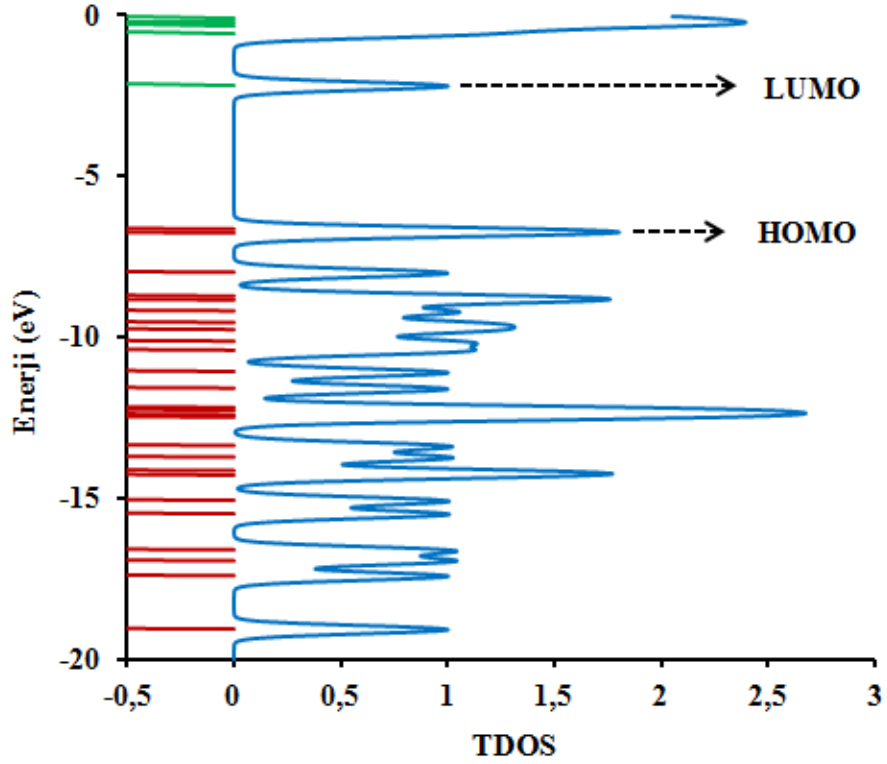
Şekil 5.10. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün aseton çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



Şekil 5.11. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün THF çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



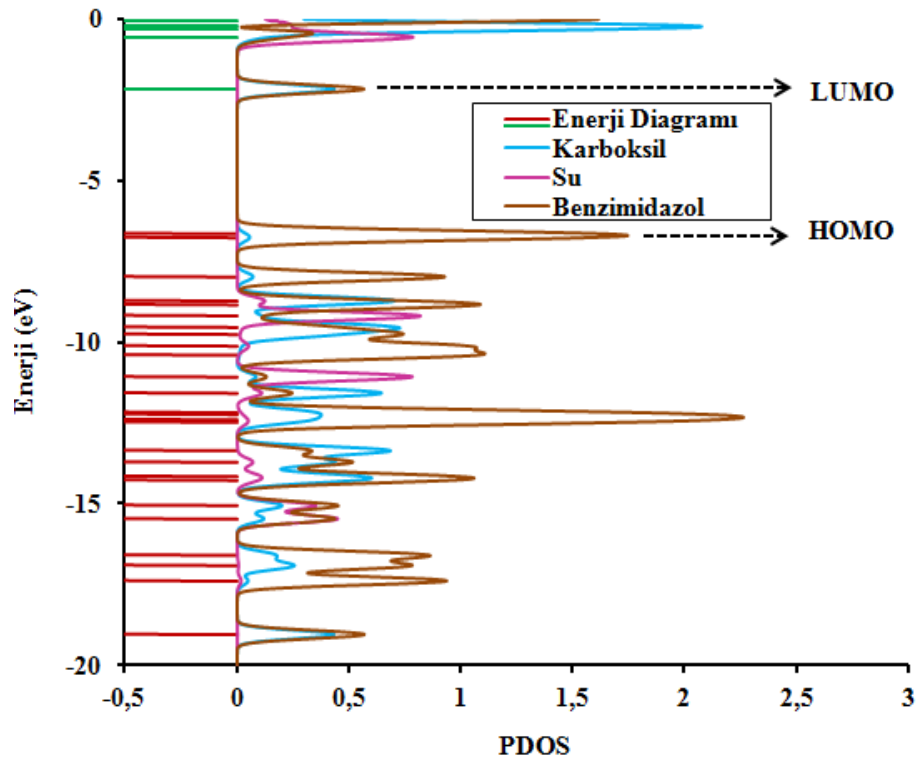
Şekil 5.12. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün tolüen çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)



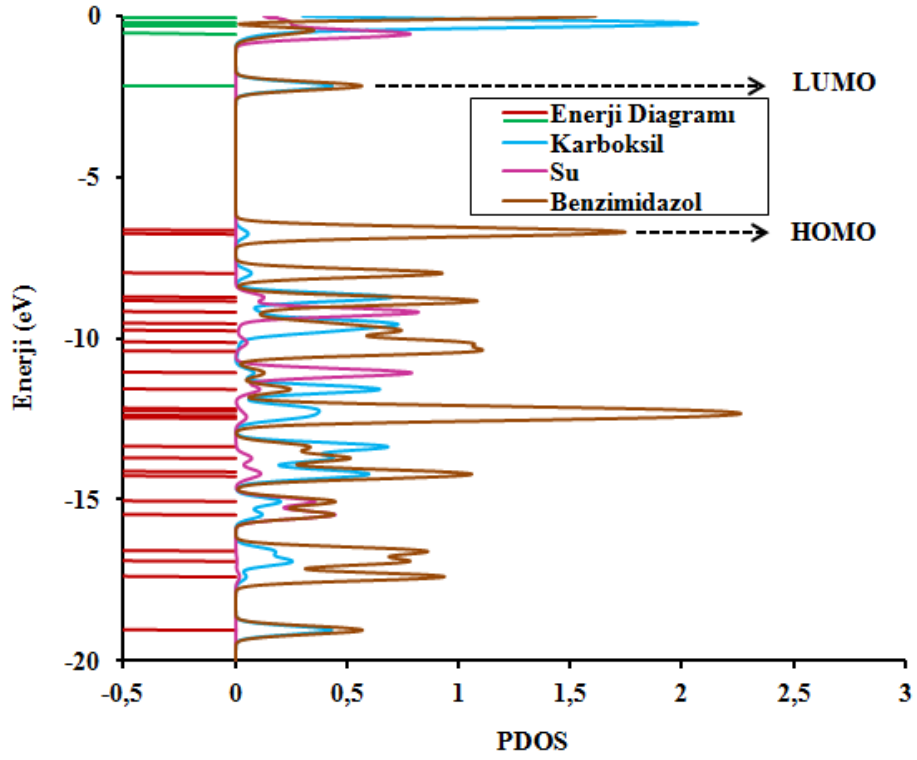
Şekil 5.13. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün benzen çözücüsündeki toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS)

Molekülün kısmi elektronik durum yoğunluğu Karboksil, Su ve Benzimidazol olarak üç gruba ayrılmıştır. Molekülün gaz fazında PDOS'u incelendiğinde, kısmi durum yoğunluğuna benzimidazol katkısının karboksil ve sudan daha fazla olduğu Şekil 5.18'de net olarak görülmektedir.

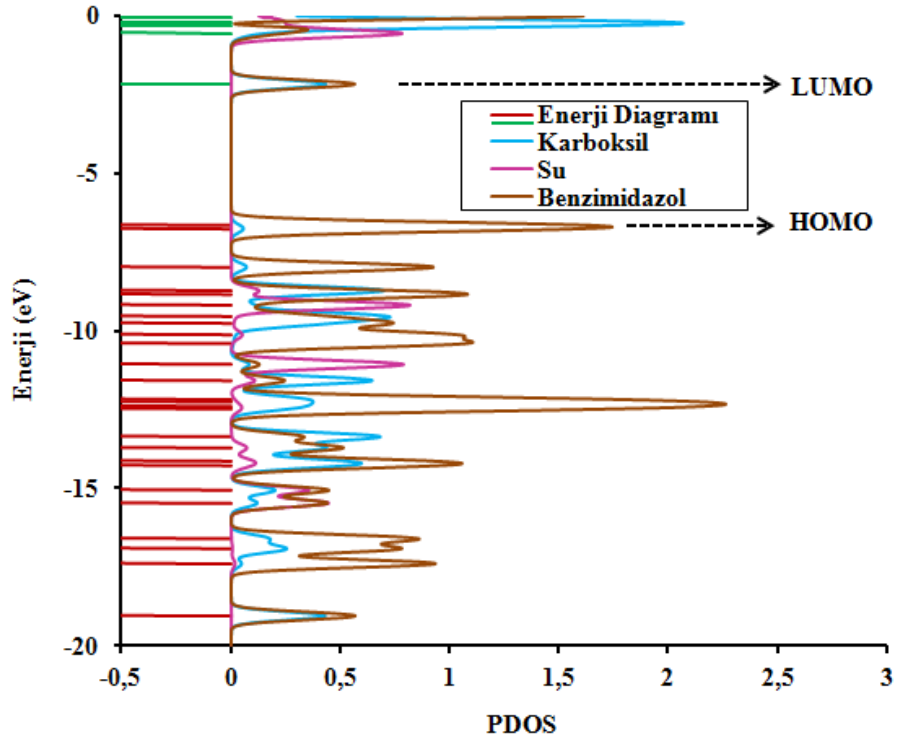
Su, DMSO, Asetonitril, Methanol, Ethanol, Aseton, THF, Toluen ve Benzen çözücüsü içerisindeki PDOS grafikleri incelendiğinde benzimidazolün katkısı gaz fazında olduğu gibi çözücü içerisinde de PDOS' a daha fazladır. PDOS grafikleri aşağıdaki şekillerde sırası ile verilmiştir.



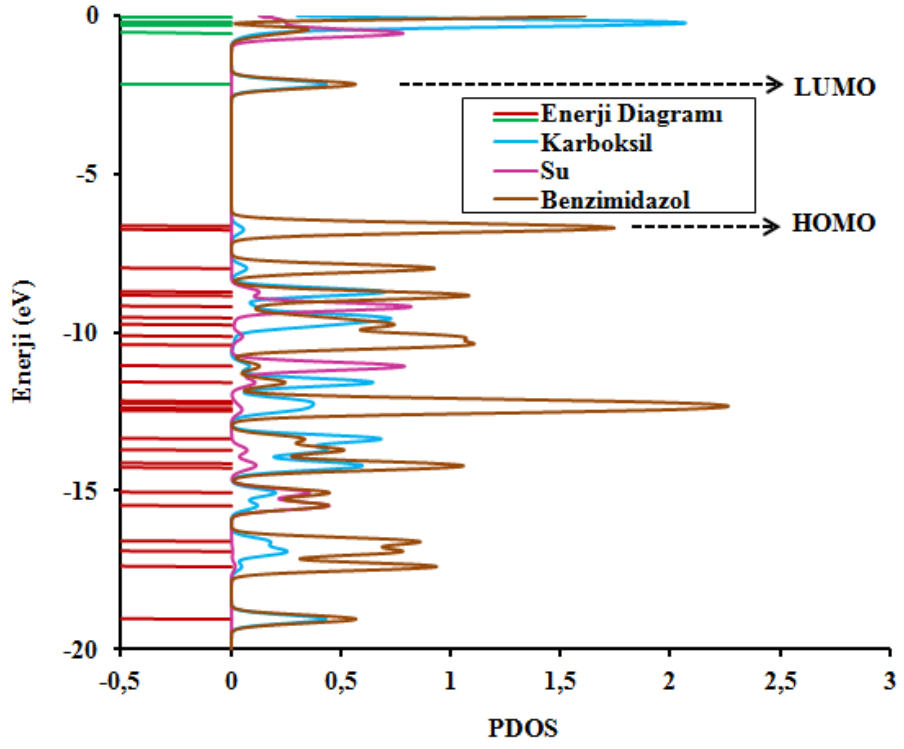
Şekil 5.14. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)



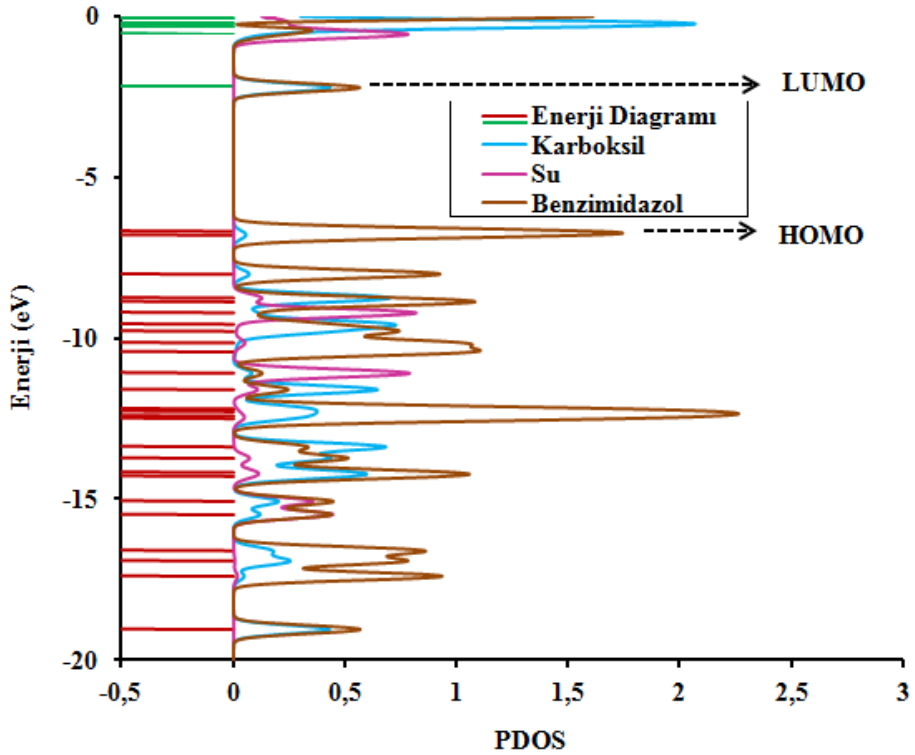
Şekil 5.15. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün su çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)



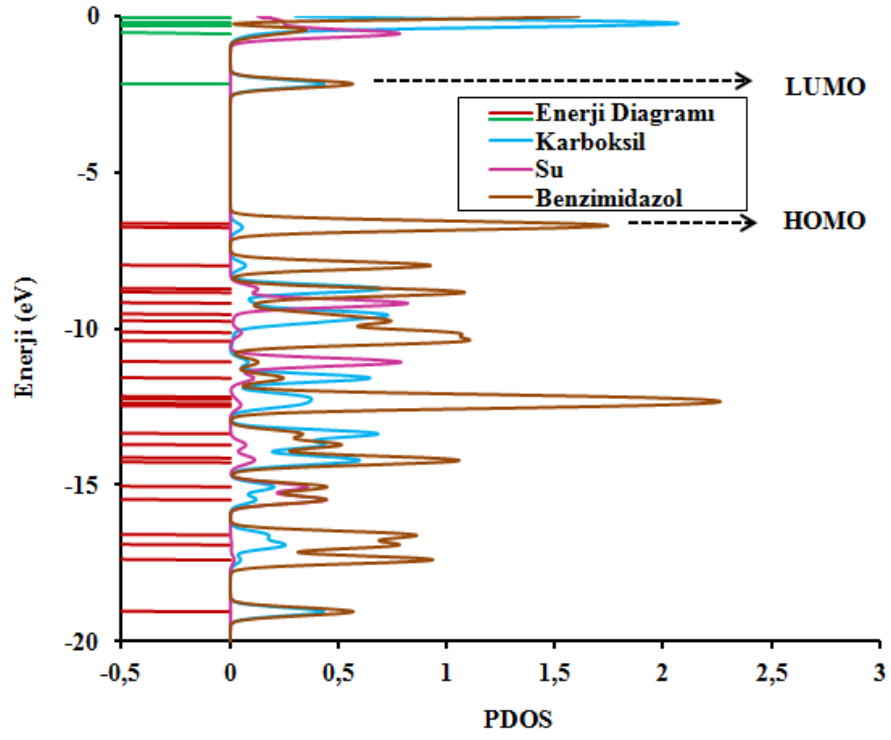
Şekil 5.16. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün DMSO çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)



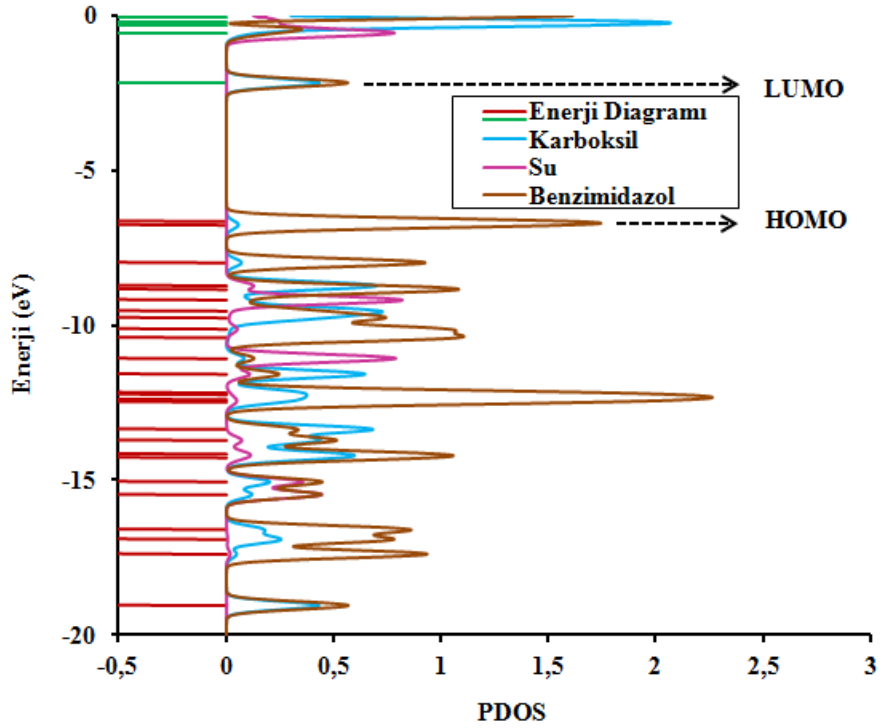
Şekil 5.17. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün asetonitril çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)



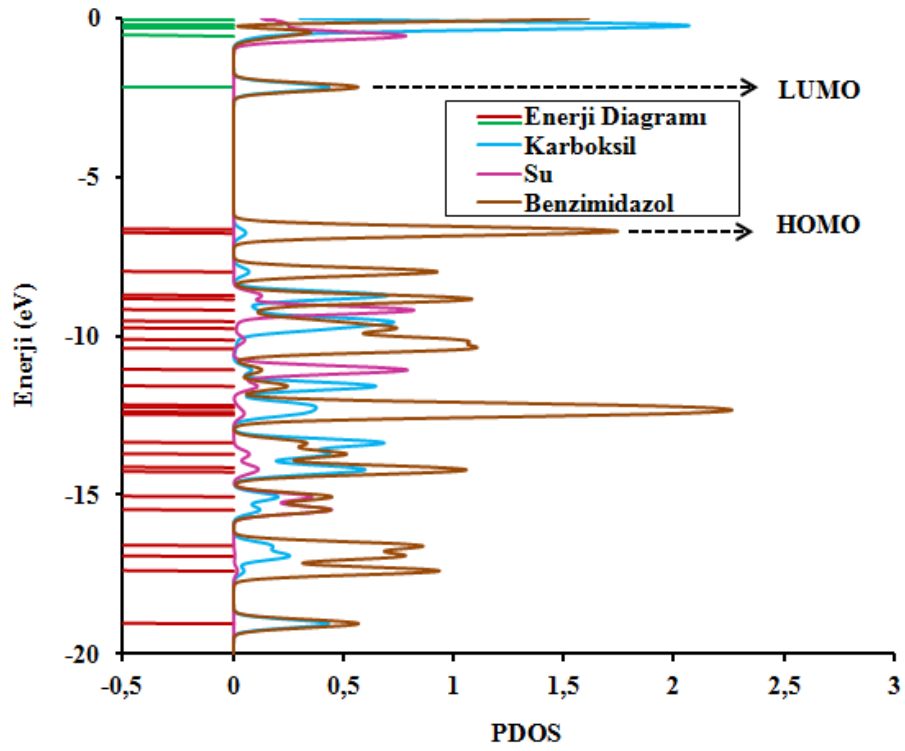
Şekil 5.18. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün methanol çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)



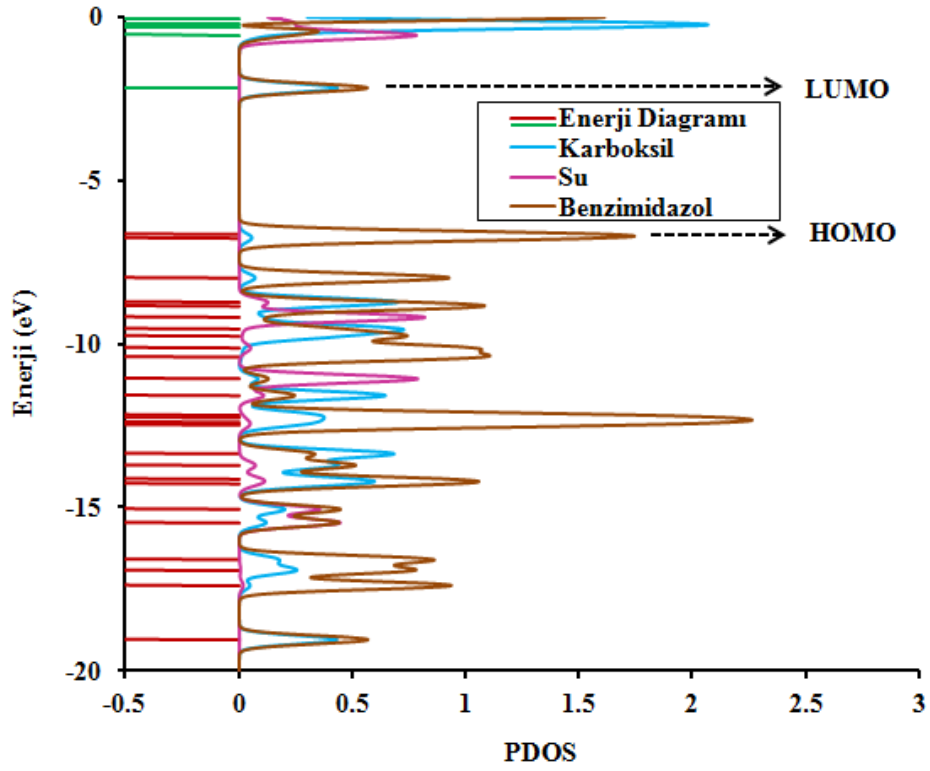
Şekil 5.19. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün ethanol çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)



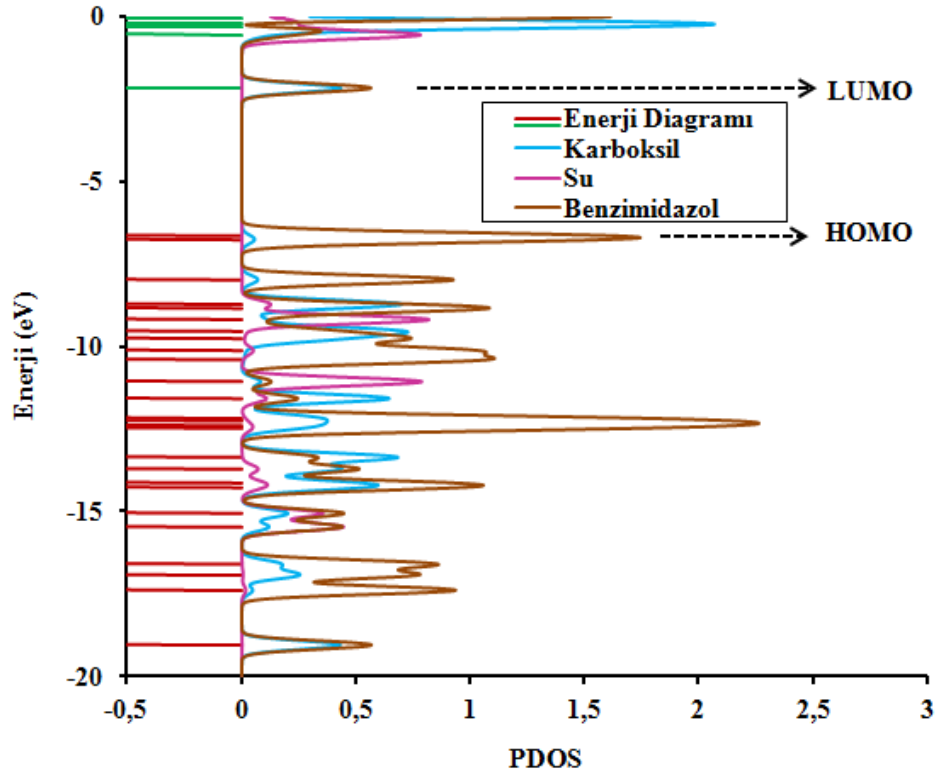
Şekil 5.20. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün aseton çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)



Şekil 5.21. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün THF çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)

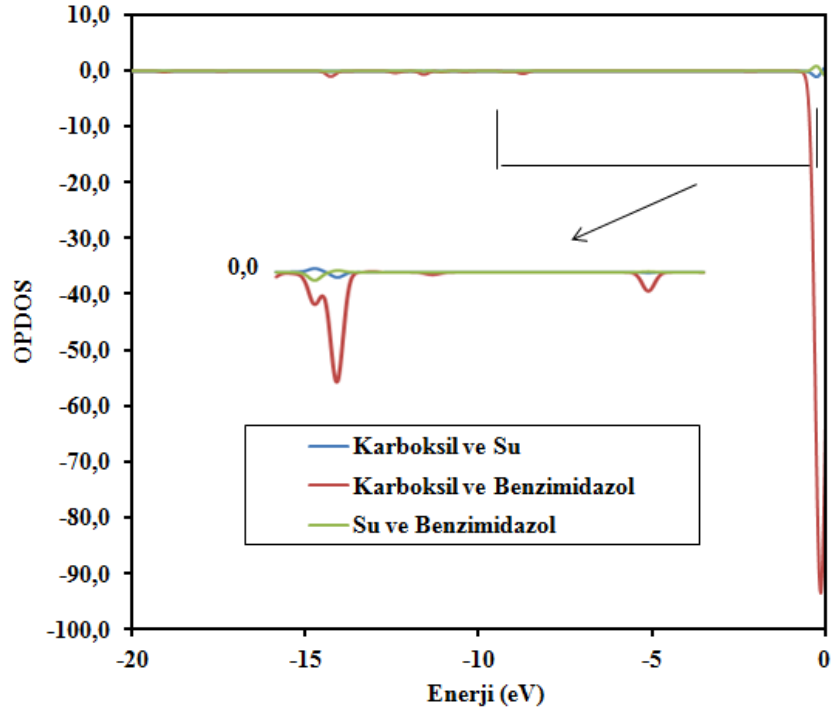


Şekil 5.22. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün toluen çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)

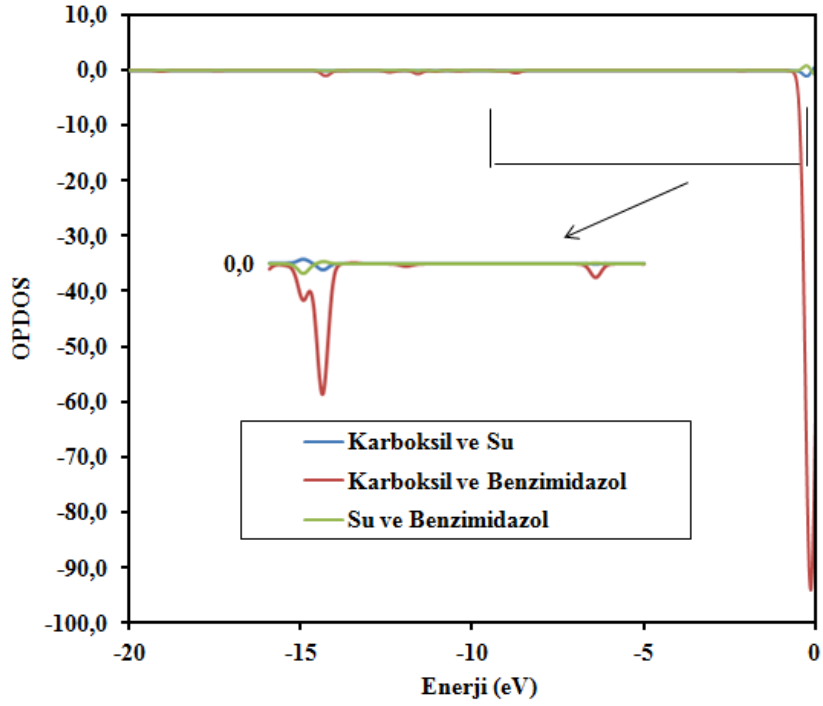


Şekil 5.23. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün benzen çözücüsündeki kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS)

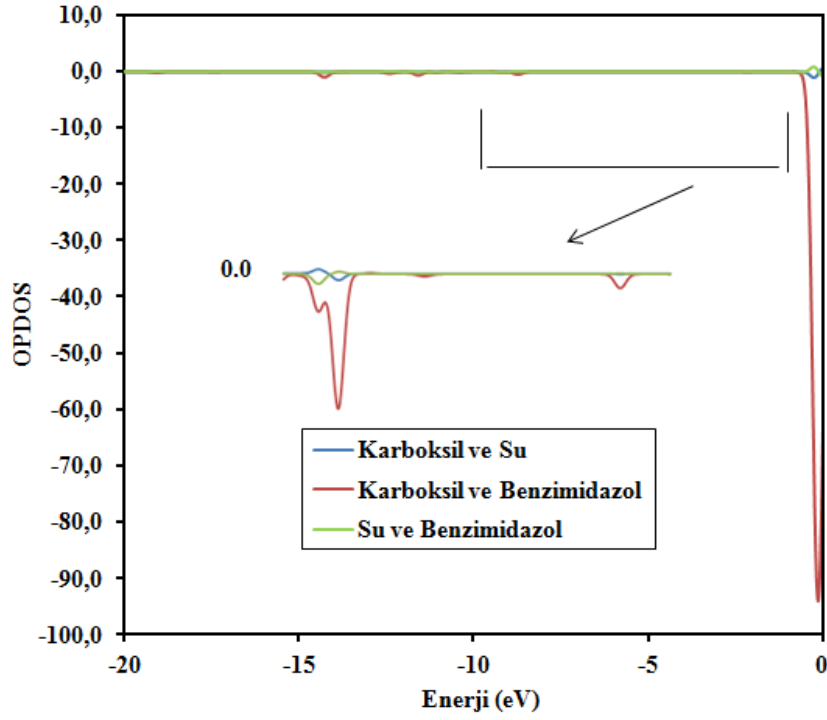
Gaz fazında ve çözücü içerisindeki OPDOS incelendiğinde, Sistemde Karboksil ve Benzimidazol halkası (kırmızı çizgi) (anti-bağ etkileşimi) negatif, benzimidazol ve su (yeşil çizgi) (bağ etkileşimi) pozitif etkileşim yaptıkları aşağıdaki OPDOS grafiklerinde görülmektedir.



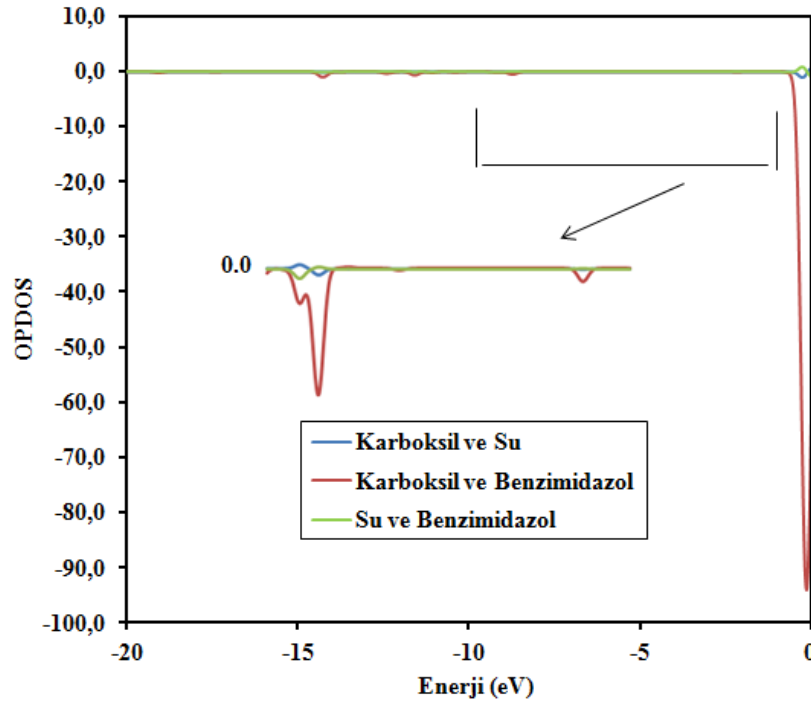
Şekil 5.24. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün gaz fazında overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



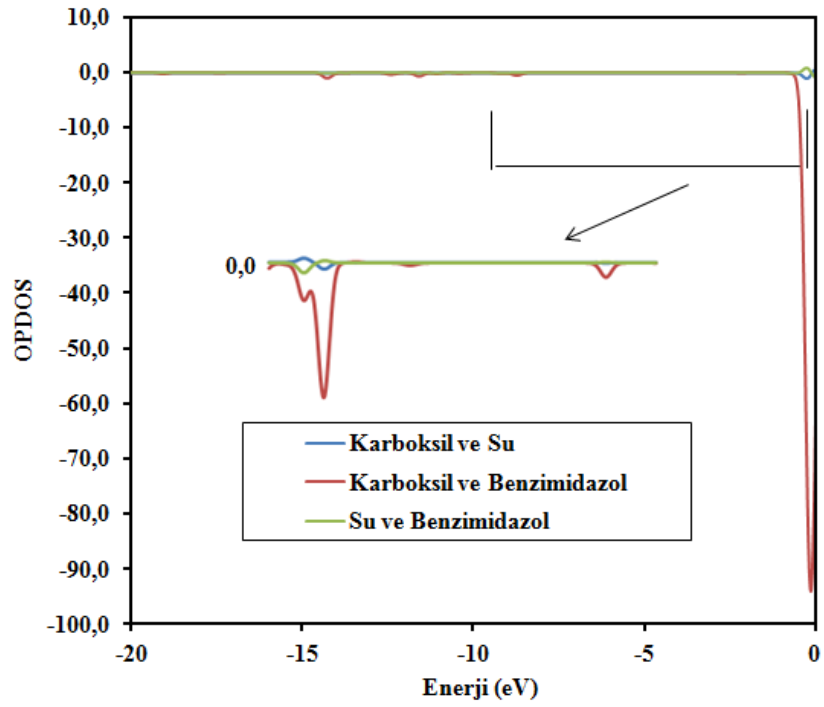
Şekil 5.25. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün su çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



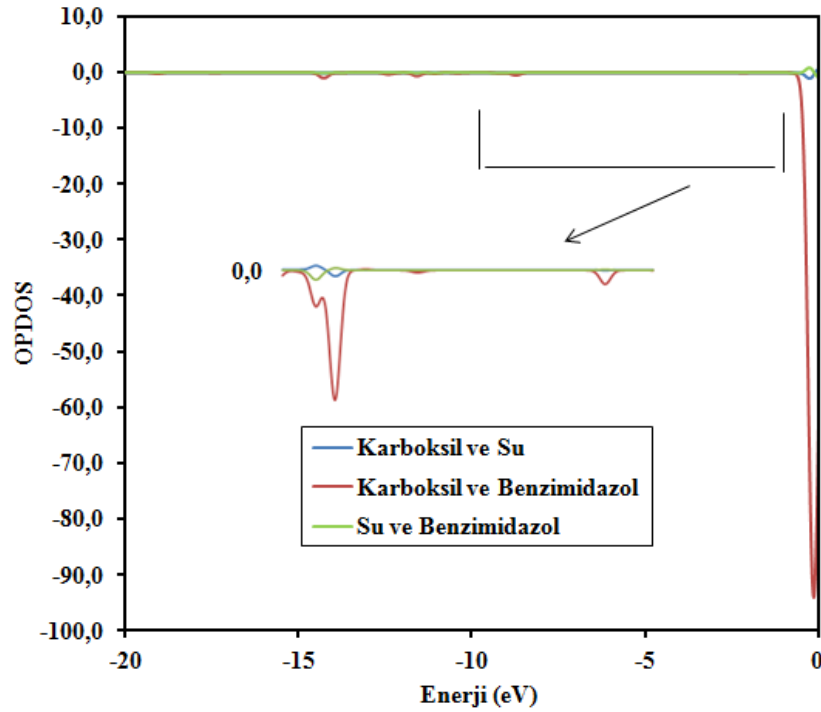
Şekil 5.26. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün DMSO çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



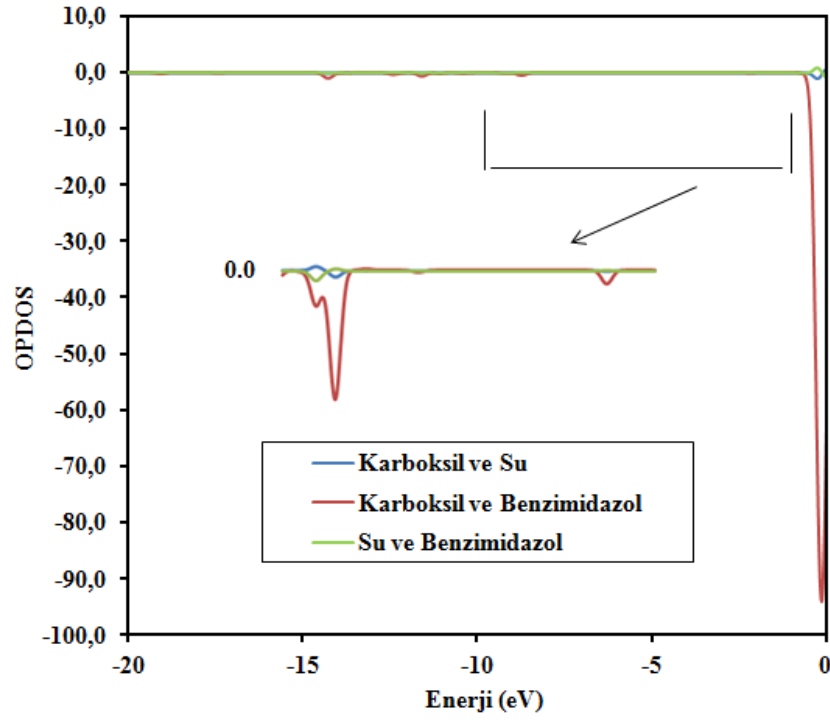
Şekil 5.27. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün asetonitril çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



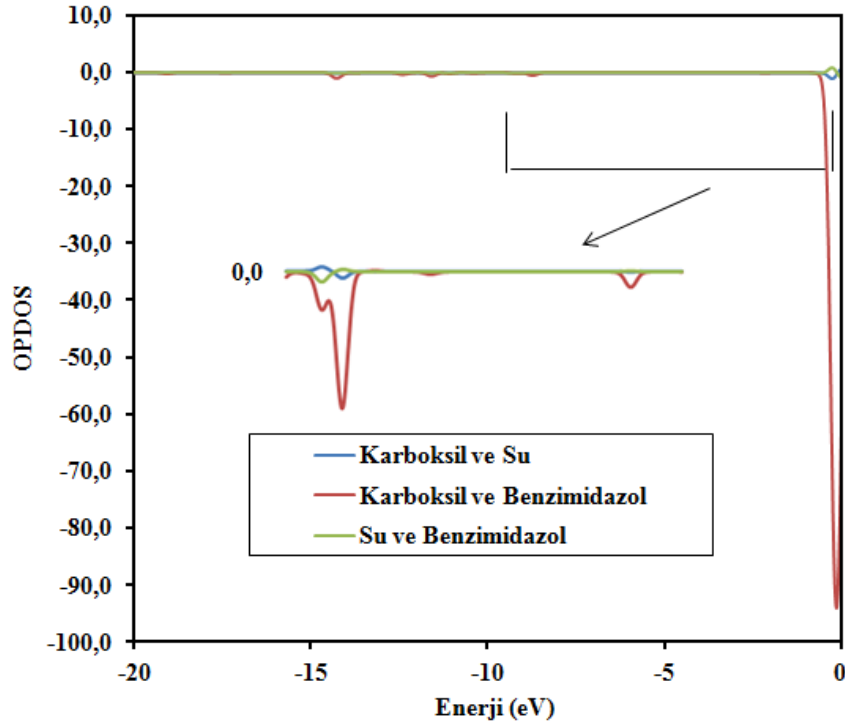
Şekil 5.28. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün methanol çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



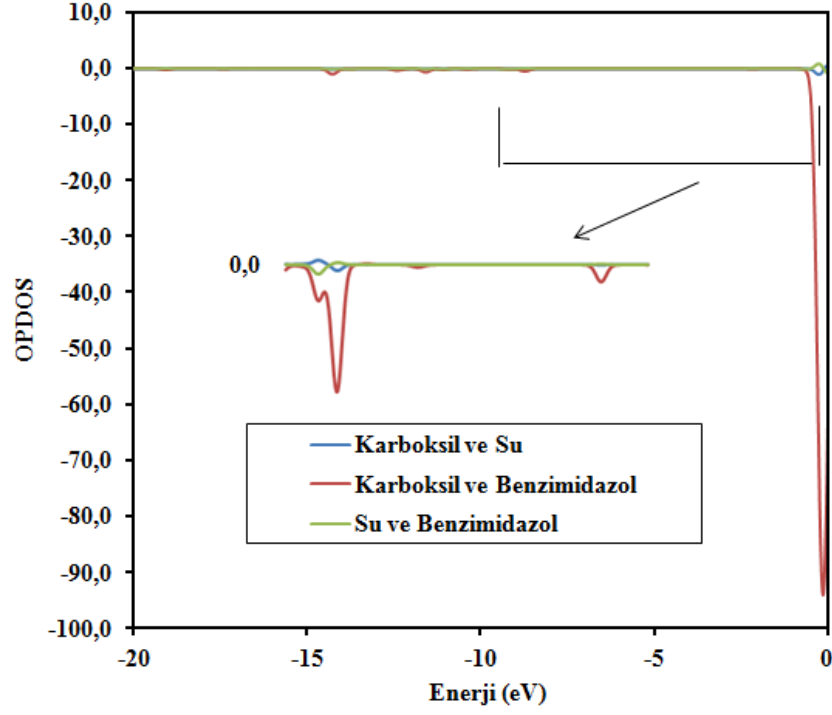
Şekil 5.29. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün ethanol çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



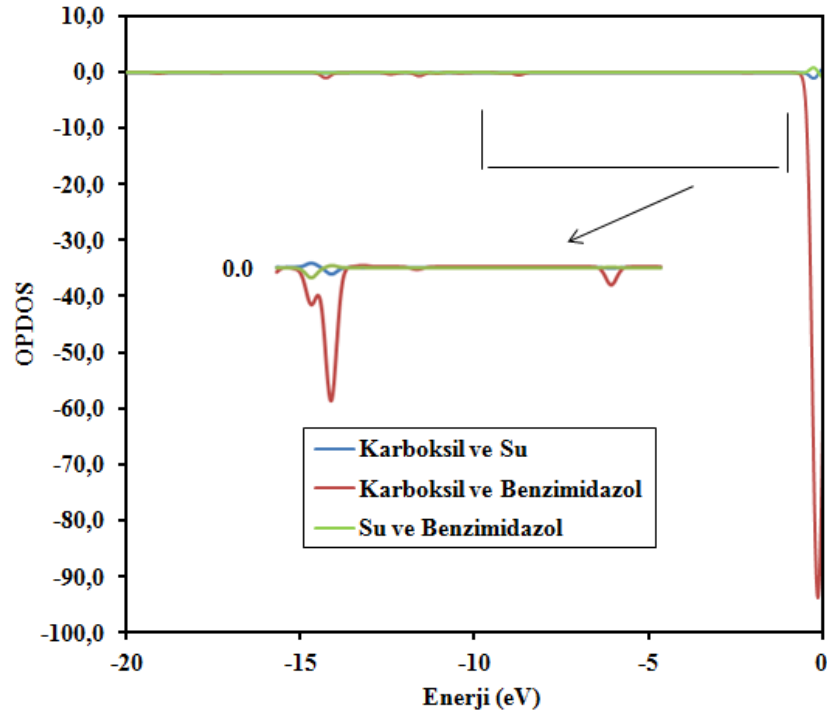
Şekil 5.30. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün aseton çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



Şekil 5.31. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün THF çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



Şekil 5.32. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün tolüen çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)



Şekil 5.33. 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün benzen çözücüsündeki overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS)

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

İlk olarak 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 paket programı yardımıyla oluşturuldu. Oluşturulan bu geometri Gaussian 09 paket programında DFT/B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi. Optimizasyon sonucunda molekülün optimize enerjileri bulundu. Sonuçlar tablolar halinde hazırlandı. Molekülün gaz fazında ve çözücüler içerisindeki enerji ve dipol momentleri Tablo 5.2’de gösterildi. Enerji değeri gaz fazında en kararlı değer olan -645,07776867 a.u.’dır. Çözeltilerin enerji değerlerine bakıldığında, en kararlı enerji -645,08560404 a.u. olan benzendedir. Benzenden sonra molekül sırasıyla, Toluene, THF, Aseton, Ethanol, Asetonitril, DMSO ve Su çözeltileri içerisinde en düşük enerji değerlerine sahiptir. Dipol momentler içinde benzer durum gözlenmiştir.

1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları), harmonik titreşim dalgasayıları hesaplamaları 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirildi. Bunlar tablolar halinde düzenlendi. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün gaz fazında ve çözelti içerisindeki bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları Tablo 5.3, Tablo 5.4 ve Tablo 5.5’te gösterildi. C-N bağı gaz fazında 1,317 Å, 1,371 Å ve 1,374 Å iken çözelti içerisinde bu bağ uzunlukları artarak sırasıyla 1,320 Å, 1,372 Å ve 1,377 Å olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde N-H bağı, gaz fazında 1,023 Å iken hesaplama yapılan tüm çözeltilerin içerisinde bu bağ uzunluklarının 1,025 Å -1,026 Å arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Benzen halkasındaki C-C-H bağ açıları 120,3° ve 121,5° iken çözelti içerisinde bu bağ açıları sırasıyla 120,5°-120,7° ve 121,6° kadar arttığı gözlenmiştir. Ayrıca imidazol halkasındaki C-C-N bağ açıları 104,7°, 106,3° ve 120,6° iken bu bağ açıları sırasıyla artarak 104,8°, 106,4°-106,6° ve 120,7° olduğu bulunmuştur.

1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünün gaz fazında yapılan teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen ölçeklenmiş frekansı Infrared ve Raman değerleri ve TED sonuçları Tablo 5.6’da gösterilmiştir. Tablo 5.6’da verilen temel titreşim kiplerinin atamaları, VEDA 4 programıyla [65] 1H-

Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülü için elde edilmiştir. Literatürde molekül ile ilgili DFT, ab-initio veya deneysel yöntemlerle yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak Yang ve arkadaşları, 1H-benzimidazole-carboxylic acid'in Y, Gd, Ce, Dy ve Er komplekslerini sentezlemişlerdir. Tek kristal yapısını, termal yöntemler ve fotoluminesans yöntemleriyle, sentezlenen komplekslerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ir spektrumlarında 1530 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} bandlarının karboksil gruplarının sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimleri olarak işaretlemişlerdir. Aynı çalışmada, 3140 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} civarlarındaki geniş piklerin de imidazol halkasındaki karakteristik N-H ve C-N absorpsiyonları olduklarını ifade etmişlerdir. $740\text{-}742\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bandı da benzen halkasındaki gerilme titreşimleri olarak işaretlemişlerdir [66]. Yaptığımız çalışmada, 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünde N-H gerilme titreşim frekansı 3236 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

QIAO ve ark. tarafından yapılan çalışmada; 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid molekülünün Gd ve Y komplekslerinde C-O pikleri deneysel olarak sırasıyla $1659(\text{s})\text{ cm}^{-1}$ ve $1647(\text{s})\text{ cm}^{-1}$ olarak gözlenmiştir [13]. Teorik olarak yaptığımız bu çalışmada C-O gerilme titreşimi gaz fazında 1669 cm^{-1} ve çözeltilerde 1651 cm^{-1} - 1659 cm^{-1} aralığında bulunmuştur. Gaz fazına göre bu titreşimlerin önemli miktarda değişiklik gösterdiği bulunmuştur.

Aromatik bileşiklerde C-H titreşim frekansları genellikle 3000 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir [67]. Yaptığımız çalışmada, bu titreşim frekansına bakıldığında, C-H gerilme titreşim frekansı 3036 cm^{-1} - 3065 cm^{-1} aralığında bulunmuştur. 1H-Benzimidazole-2-Carboxylic Acid Monohydrate molekülünde $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimleri, teorik olarak 3520 cm^{-1} – 3730 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Çözücülerin polarlığı dielektrik sabitlerine bağlı olarak artmaktadır. Çözeltilerin dielektrik sabitleri; Water (80,10), DMSO (47,24), Asetonitril (37,50), Methanol (32,70), Ethanol (24,50), Aseton (20,70), THF (7,58), Toluen (2,38) ve Benzen (2,27)' dir. Bu karşılaştırılmalar neticesinde görüldü ki; bir maddenin polarlığı arttıkça yapının içerisindeki elektron dağılımını değiştirdiği için, titreşim frekanslarında kaymalar meydana gelir. Bu yüzden de titreşimin dalga boyu değişir.

1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün çözücü ortamında teorik Infrared spektrumları Şekil 5.1, molekülün çözücü ortamında teorik Raman spektrumları Şekil 5.2’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplamaları kullanılan yapılar için gaz fazında ve çözücü içerisindeki en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri ve elektronik özellikleri (elektronegativite, kimyasal sertlik ve yumuşaklık) Tablo 5.9’da verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi bu farkların büyüklüğü sistemin iletkenlik ya da yalıtkanlığı hakkında bilgi vermektedir. Gaz fazında hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerden $E_{\text{HOMO-LUMO gap}}$ (eV) enerji farkı $\Delta E=4,48$ eV ve $E_{\text{HOMO-1-LUMO+1 gap}}$ (eV) enerji farkının $\Delta E=6,08$ eV olduğu görüldü.

1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün hem gaz fazında hem de Su, DMSO, Asetonitril, Methanol, Ethanol, Aseton, THF, Toluen ve Benzen UV spektrumları teorik olarak hesaplandı. UV spektrumu gaz fazında ve çözücü içerisinde 200-400 nm aralığında kaydedildi. Teorik absorpsiyon bandları TD-DFT metoduyla gaz fazında 289 nm, Su, Asetonitril, Methanol çözücülerinde 293 nm, DMSO, Ethanol, Aseton, THF çözücülerinde 294 nm, Toluene ve Benzene çözücülerinde 296 nm olarak hesaplanmıştır. Ve molekülün B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanan absorpsiyon dalga boyu λ (nm), uyarılma enerjisi E (eV), absorbans ve osilatör şiddetleri (f) Tablo 5.10’da verilmiştir.

Molekülün atomik yüklerini hesaplamak için Gaussian 09W programı yardımıyla B3LYP teorisinde 6-311++G(d,p) baz setinde optimize edilen en kararlı yapının Mulliken yük değerleri değerlendirilmiştir. Tablo 5.11’den de görüleceği gibi gaz fazında ve farklı çözücüler içerisindeki atomlar üzerine düşen yüklerin toplamının değeri sifıra eşittir.

Ayrıca TDOS, PDOS ve OPDOS analizleri GaussSum 2.2 programıyla incelendi. Gaz fazı ve çözücü içerisinde TDOS, PDOS ve OPDOS grafikleri gösterildi. Toplam elektrostatik yük yoğunluğu TDOS grafiğini incelediğimizde, moleküler orbital özdeğerlerinin (HOMO-LUMO), enerjileri grafiklerde gösterildi. PDOS grafiğinde enerji diagramı; karboksil, su ve benzimidazol olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Kısmi durum yoğunluğuna gaz ve çözücü içerisindeki en fazla

katkı benzimidazol halkasından geldiği PDOS şekillerinde net olarak görölmektedir. Molekülün OPDOS'u incelendiğinde, enerjisini (-20,0) aralığında aldık. Sistemde su ve benzimidazolün pozitif etkileşim ve sistemde benzimidazol ve karboksil halkalarının negatif etkileşim yaptıkları molekülün gaz ve çözücü içerisindeki OPDOS grafiklerinde net olarak gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kuş, C. *5-Fluoro-1,2,6-Trisüstitüe Benimidazol Karboksilat ya da Amid Türevlerinin Sentez, Yapı-Aydınlatılması ve Antimikrobiyal Etkileri Üzerinde Çalışmalar*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi-Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, 70-71, **1998**.
- [2] Sundaraganesan, N.; Ilakiamani, S.; Subramani, P.; Dominic Joshua, B. *Comparison of experimental and ab initio HF and DFT vibrational spectra of benzimidazole*, Spectrochim. Acta Part A 67, **2007**, 628-635.
- [3] Alagöz, Z. A. *Retinoidal Etkili Bazı Benzimidazol ve/veya İndol Türevi Bileşiklerin Sentezleri ve Yapı Tayini Çalışmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi-Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, **1998**, 47.
- [4] Vijayakumar, K.; Jafar Ahamed, A. *Synthesis, Anti-Tumor, Anti-Diabetic, and Anti- Asthmatic Activities of Some Novel Benzimidazole Derivatives*, J. Chem. Pharm. Res., **2010**, 2(4), 215-224.
- [5] Shehab, O. R.; Mansour, A. M. *Charge transfer complexes of 2-arylaminoethyl-1H-benzimidazole with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone: Experimental and DFT studies*, Journal of Molecular Structure, **2013**, 1047, 121-135.
- [6] Walker, R.W. *Anticorrosion*, **1970**, 17, 9.
- [7] Thiboult, S. *Corros. Sci.*, **1977**, 17, 359.
- [8] Mohan, S. *Spectrochim. Acta* 47A, **1991**, 1111.
- [9] Morsy, M. A. *J. Phys. Chem. A* 106, **2002**, 9196.
- [10] Yurdakul, S.; Yilmaz, C. *Vib. Spectrosc.*, **1999**, 21, 127.
- [11] Demirci, E., *Fungisitlere Karşı Dayanıklılığın Gelişimi ve Yönetimi*, Atatürk Üniversitesi, Zir. Fak. Der.,**1996**, 27 (4), 576-588.
- [12] Bakır, S.; Gun, R.; Fırat, U.; Yorgancılar, E.; Tekbas, G.; Topcu, İ. *An Unusual Mass of the Neck: Primary Hydatid Cyst*, **2011**, 16(4), 219-222.
- [13] Qiao, C.; Xia, Z.; Wei, Q.; Zhou, C.; Zhang, G., Chen, S.; Gao, S. *Journal of Coordination Chemistry*, **2013**, 1202-1210.
- [14] Krawczyk, S.; Gdaniec, M.; Saczewski, F., *Acta Cryst*, **2005**, 4185-4187.
- [15] Günay, N.; Pir, H.; Atalay, Y. *L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi*, SAÜ-Fen Edebiyat Dergisi, **2011**, 1, 15-32.
- [16] GaussView 5.0.8, M.J. Frisch, H. P. Hratchian, R. D. Dennington II, et al., GaussView, Version 5.0 , Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (**2009**).

- [17] Gaussian 09, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, FarkasForesman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J. Wallingford CT **2009**.
- [18] Kurt, M. *Bazı Metal(II) Benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı Spektroskopisi yöntemi ile araştırılması ve 1,2-bis (4-Pyridyl) Ethan Molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-12, **2003**.
- [19] Chang, R. *Basic Principles of Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, New York, **1971**, 1-100.
- [20] Yılmaz, C. *Bazı Metal (II) benzimidazol Tetraşyanonik Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopi İle incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13-19, **1999**.
- [21] Whiffen, D. H., *Spectroscopy* 2nd ed., Longman, London, **1971**, 50-60.
- [22] Parr, R. G.; Yang. W. *Density Functional Theory*, Oxford University Pres., England, **1989**, 105-136.
- [23] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinadion compounds*, 4thed., Wiley, New York, **1986**, 4.
- [24] Powell, H. M.; Rayner, J. H. *Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex*, Nature, **1949**, 163-566.
- [25] Gündüz, T. *Instrumental Analiz*, A.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, 12-85, **1992**.
- [26] Aygün, E.; Zengin, M. *Kuantum Fiziği*, A.Ü. Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara, 14-56, **1992**.
- [27] Güllüoğlu, M. T. *Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50-126, **2000**.
- [28] Bransden, B. H.; Joachim, C. J. *Physics of Atom and Molecules*, Longman, London, **1983**, 5-82.

- [29] Bischler, A.; Lang, M. *Zur Kenntniss der Phenmiazinderivative*, Ber. Deut. Chem. Ges., **1895**, 28-279.
- [30] Banwell, C. N. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd ed. Mc Graw-Hill Berkshire, London, **1983**, 72, 124-128.
- [31] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, London, **1970**, 297-332.
- [32] Woodward, L. A. *Introduction to the theory and molecular vibrational spectroscopy*, Longman, Oxford, **1972**, 21-77.
- [33] Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Mc Graw Hill, New York, **1955**, 2-92.
- [34] Barrow, G. M. *Introduction to Molecular Spectroscopy*, 13th printing, Mc Graw Hill, Tokyo, **1982**, 172.
- [35] Ağustoslu, Ş. *Bazı Organometalik Bileşiklerinin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Saptanması ve Yapı İçindeki Etkileşimlerinin İncelenmesi*, Hacettepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14, **1985**.
- [36] Bahat, M. *Qunazoline Molecule, Pstructural Parameters, Vibrational Force Field DFT, B3LYP, SQM, Hofmann-Type Complex. Vibrational Spectroscopy*, Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16-17, **2000**.
- [37] Morahouse R. L.; Aytaç K.; Ülkü D. *Unit-cell dimensions of Hofmann pyridine complexes*, Zeit. Kristallogr., **1977**, 145-157.
- [38] Selamet, Ö. F. *Pd_n (n=56-80) Atom Topaklarının Geometrik Yapıları ve Pd₇₈ topağının erime dinamiğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 54, **2006**.
- [39] Çelik, İ.; Akkurt, M.; İde, S.; Tutar, A.; Çakmak, O.; *C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması*, Gazi University Journal of Science, **2003**, 16(1), 27-35.
- [40] Donald, W. R. *Computational Chemistry Using the PC*, 3rd Ed., John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2003**, 68-97.
- [41] Höltje, H. D.; Sippl, W.; Rognan, D.; Folkers, G. *Molecular Modelling*, 2nd ed., Wiley-VCH, **2003**, 18-78.
- [42] Leach, A. E. *Molecular modelling principles and applications*, Paerson Education Limited, England, **2001**, 455-501.
- [43] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, **1999**, 440-462.

- [44] Pople, J. A.; Krishan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S. *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, **1979**, 13-225.
- [45] Pulay, P. *Analytical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry*, by K. P. Lawley 11nd ed., John Wiley&Sons Ltd, **1987**, 118-143.
- [46] Erdem, S. S. *Hesapsal Organik Kimya Ders Notları*, Marmara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya Programı, 17-19, **2006**.
- [47] Becke, A. D. *Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange*, *Journal of Chemical Physics*, **1993**, 98(7), 5648-5652.
- [48] Gill, P. M. W. *DFT, HF and The Self Consistent Field*, Enc. Of Comp. Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, **1996**, 65-87.
- [49] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules*, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54(2), 724-728.
- [50] Can, H. *İlaç Tasarımında Kuantum Kimya Uygulamaları-I*, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü, Gebze-Kocaeli, **2011**.
- [51] Gece, G. *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*, *Corrosion Science.*, **2008**, 50, 2981-2992.
- [52] Lewis, D. F. V.; Loannides, C.; Parke, D. V. *Xenobiotica*, **1994**, 24, 401-408.
- [53] Özdemir, M. *Benzensülfonikasit hidrazit'in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması*, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Temmuz, **2007**.
- [54] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of initio molecular potentials for the prevision of solvent effects*, *Chemical Physics*, **1981**, 55(1), 117-129.
- [55] Miertus, S.; Tomasi, J. *Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes*, *Chemical Physics*, **1982**, 65(2), 239-245.
- [56] Hui, L.; Jensen Jan, H. *Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation*, *J Comput Chem*, **2004**, 25(12): 1449-1462.
- [57] Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics*, *J Chem Phys*, **1997**, 107, 3032-3041.
- [58] Klamt, A.; Schuurmann, G. *COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1993**, 5, 199-805.

- [59] Chipman, D. M. *Comparison of Solvent Reaction Field Representations*, Theoret Chem Acc 107, **2002**, 80-89.
- [60] Foresman, B. J. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods 2nd Edition*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1996**.
- [61] Tzeng, W. B.; Narayanan, K. *Excited state structure and vibrations of p-diaminobenzene studied by ab initio calculations*, J. Mol. Struct.(THEOCHEM), **1998**, 434, 247-253.
- [62] Avcı, D. *Heteroatom İçeren Bazı Aromatik Moleküllerin Lineer Olmayan Optik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, **2009**.
- [63] Collier, W. B.; Clotts, T.D. *Spectrochim Acta* 51A, **1995**, 1291.
- [64] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B, **1964**, 136, 864-871.
- [65] Jamroz, M. H. *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4*, Warsaw, **2004**.
- [66] Xia, Z.; Wei, Q.; Yang, Q.; Qiao, C.; Chen, S.; Xie, G.; Zhang, G., Zhou, C.; Gao, S. *Lanthanide coordination compounds with 1H-benzimidazole-2-carboxylic acid: syntheses, structures and spectroscopic properties*, Electronic Supplementary Material (ESI) for CrystEngComm, This journal is The Royal Society of Chemistry, **2012**.
- [67] Vansanyi, G. *Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Adam Hilger, **1974**, 1-2.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÇİFÇİ, Songül
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.06.1989 - Giresun / Görele
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0 (554) 459 82 40
e-mail : sngl_cifci_cfc@hotmail.com

Eğitim

Yüksek Lisans : Ahi Evran Üniversitesi / Fizik Bölümü (2015)
Lisans : Ahi Evran Üniversitesi / Fizik Bölümü (2012)
Lise : Bağcılar Orhan Gazi Lisesi (2006)
Yabancı Dil : İngilizce