

2-Amino-6-(N-İzopropil) Amidinbenzotiyazol Hidroklorik (C₁₁H₁₅ClN₄S) Molekülünün Geometrik, Elektronik Ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

Selim KAYA^{1*}, Salih Mustafa KARABIDAK¹, Uğur ÇEVİK²

¹Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gümüşhane

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Trabzon

selimkaya@gumushane.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada Gaussian 03W ve GaussView 3.0 paket programları kullanılarak farklı yapıda benzotiyazol Schiff bazları içeren 2-Amino-6-(N-izopropil) Amidinbenzotiyazol Hidroklorik (C₁₁H₁₅ClN₄S) molekülünün elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak incelendi.

C₁₁H₁₅ClN₄S moleküler yapısı taban halde HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanıldı. Moleküllerin kararlı yapıları bulundu ve yapısal parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları hesaplandı. Bu molekülün, infrared titreşim frekans değerleri ve ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı. Ayrıca en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (εHOMO, eV), en düşük boş molekül orbital enerjileri (εLUMO, eV) denge durumunda HF ve DFT-B3LYP ve DFT-BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanılarak 12 farklı temel sette incelendi. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri hesaplandı. Elde edilen teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında, hesaplanan sonuçların deneysel sonuçlar ile iyi uyumlu oldukları görüldü.

Anahtar Kelimeler: C₁₁H₁₅ClN₄S, Titreşim İşaretleme, IR spektrumları, B3LYP, BLYP, HF, ¹H ve ¹³C, IR, Yapı Analizi,

The Theoretical Investigation Of Geometrical, Electronic And Spectroscopic Properties OF 2-Amino-6-(N-Isopropyl) Amidinobenzothiazole Hydrochloride (C₁₁H₁₅ClN₄S) Molecule

ABSTRACT

In this study electronic and spectroscopic property of some Schiff bases 2-amino-6-(n-isopropyl) amidinobenzothiazole hydrochloride (C₁₁H₁₅ClN₄S) molecule has been investigated by using gauss-view and gaussian 03w, revision 2004 e01, gaussian, inc., wallingford ct. package program.

The molecular structures of C₁₁H₁₅ClN₄S molecule at ground state have been found by HF, B3LYP and BLYP methods. The stable states of the molecule have been found by using geometrical optimization and the bond length and bond angles were calculated by using 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ and 6-31G⁺⁺(d,p) basic sets. The infrared vibration frequencies and ¹H and ¹³C NMR chemical shift values of these molecules were theoretically calculated. Obtained theoretical values were compared with experimental data. The most probable full molecular orbital energy states (εHOMO, eV), the least probable empty orbital molecular orbital energy states ((εLUMO, eV) have been investigated using HF and B3LYP and BLYP methods with 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ and 6-31G⁺⁺(d,p) basic sets at 12 different sets at stable state. The hardness (η) and electro negativity (χ) parameters were determined taking into account these energy values. It was observed that theoretical and experimental values were in a good agreement.

Key Words: C₁₁H₁₅ClN₄S, Vibration Labeling, IR Spectrums, B3LYP, BLYP, HF, ¹H and ¹³C, Structure Analysis

1. Giriş

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi ile madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi günümüzde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Tıptan ziraata olmak üzere birçok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin içyapısının çözümlenmesinde kullanılır. Elektromanyetik spektrum bölgesi aşağıda görüldüğü gibi belirli bölgelere ayrılmıştır.

Tablo 1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopi türü
Radyo Dalgaları	300 m - 3 m	NMR
Mikro Dalgalar	30 m - 0,3 m	ESR ve Moleküler Dönme
Kızıl-ötesi	300 µm - 1 µm	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Mor ötesi	1 µm - 30 nm	Elektronik Geçişler (Dış)
X-Işınları	10 nm - 30 pm	Elektronik Geçişler (İç)
Gama-Işınları	30 pm - 0,3 pm	Nükleer Geçişler

Bu çalışma, kızıl-ötesi bölgede teorik olarak yapılan bir çalışmadır. Moleküller kızıl-ötesi ışığı soğurduğu zaman molekülü oluşturan bağlar titreşim hareketi yaparlar. Bu hareketten kaynaklanan enerjiden yararlanarak molekülün titreşim modları hakkında bilgiye sahip olunur. Maddelerin özellikleri onları oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri (fiziksel ve kimyasal) de yapılarında buldukları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanmaktadır. Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Bu nedenle moleküllerin yapısının belirlenmesi ve yapı ile özellik arasındaki ilişkilerin araştırılması önemlidir. Kuantum teorisinin geliştirilmesiyle, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Bir bileşiğin yapısı ve kimyası deneysel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur.

Tiyazolün mono-benze-türevi Benzotiyazol olarak adlandırılır. Benzotiyazolün halka sistemi oluşturma eğilimi yüksektir. Benzotiyazolün halka kapanması çok çeşitli bileşiklerde kolaylıkla olurken, iyi verimlerde ürün elde edilmektedir. Böylece aromatik

aminlerle veya aromatik amin türevleri ile kükürdün yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan genellikle yeterli verimlerde Benzotiyazoller elde edilir (Şireci N., 2003).

Günümüzde tedavi amacıyla tüketilen ilaçlar arasında antimikrobiyal etkili olanların ilk sıralarda yer aldığı görülmektedir. Ancak kullanılan ilaçlara karşı mikroorganizmaların rezistans kazanması veya istenilmeyen yan etkilerinin bulunması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Benzotiyazol bileşiklerinin mevcut bakteriler ve bunların izolatlarına karşı mikrobiyolojik aktiviteleri araştırılmaktadır. Benzotiyazol bileşiklerinin bazı türevlerinin standart ilaçlardan dahi etkili olduğu bilinmektedir. Benzotiyazol türevleri antiviral, antibakteriyel, antimikrobiyal ve fungusidal (mantarları yok etme) aktiviteye sahip oldukları için büyük ilgi alanına sahip bileşiklerdir. Ayrıca antialerjik, ateş düşürücü ve sakinleştirici olarak, boyalar içerisinde ara reaktif olarak, bitki koruyucusu olarak, histamin H2 antagonisti olarak ve fotoğrafik hassaslaştırıcı olarak kullanılırlar (Selim,M.A vd., 2000). Örneğin, ilaç biliminde (farmakoloji) yeni ilaçların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgi elde edilir, ilaçta istenen özellikler belirlenir ve bu özelliklere uygun sentezler gerçekleştirilir. (Chengvd., 2001)

Moleküllerin yapısını anlamak için genelde modeller üzerinde çalışılır. Bazı modeller sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bilgisayar yardımıyla kimya hesaplamaları içinde moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır: moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramı. Elektronik yapı kuramı içinde yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her ikisi de temel hesaplamaları gerçekleştirir. Molekül modelleme programları sayesinde moleküller bilgisayar ekranında döndürülerek değişik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları elde edilebilir. (Dimoglo, ve Kandemirli, 2005)

Bu çalışmada Gauss-View (Frisch vd., Gaussian 03W, Revision 2004 E01) moleküler görüntüleme programı ve bilgisayarda Gaussian 03 (Foresman,1996) paket programı kullanılarak $C_{11}H_{15}ClN_4S$ moleküler yapısı taban halde HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanılarak moleküllerin geometrik kararlı durumu bulundu ve yapısal parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları hesaplandı.

Bu moleküllerin, infrared titreşim frekans değerleri ve ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı. Moleküllerin en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵHOMO , eV), en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵLUMO , eV) denge durumunda HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanılarak on iki farklı temel sette incelendi. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri tanımlandı.

2. Materyal ve Hesaplama Metotları

Bu çalışmada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 03W (Frisch vd., Gaussian 03W, Revision 2004 E01) paket programı kullanılmıştır.

Gaussian 03W (Frisch vd., Gaussian 03W, Revision 2004 E01) programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir.

GaussView programı ise, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren, Gaussian paket programlarına dâhil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür (Foresman,1996).

Bu program molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{S}$ molekülünün en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵHOMO) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵLUMO), HF ve DFT-B3LYP ve DFT-BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilmiştir.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için NMR değerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmıştır.

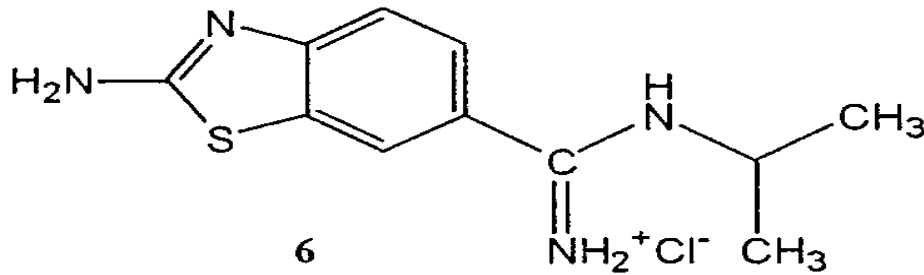
3. Bulgular Ve Tartışma

3.1. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülünün En Uygun Geometrileri

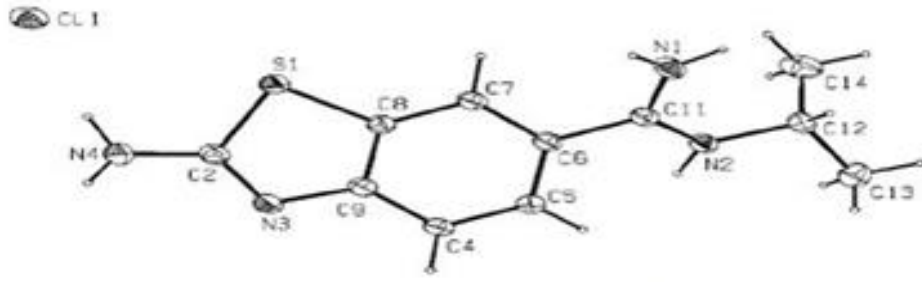
$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülün molekül yapısı taban halde HF ve DFT/B3LYP ve DFT/BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanılarak optimize edildi. Molekülün atomlarını tanımlayan bağ uzunlukları ve bağ açıları temel halde elde edildi. Madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. . Örneğin aseton molekülünün ((CH₃)₂-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm⁻¹, sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlar gaz fazında hesaplandığından deneysel sonuçların teorik sonuçlara uyması için setler sırayla HF metodunda 0,89, B3LYP metodunda 0,96 ve BLYP metodunda ise 0,94 uyum faktörleri ile çarpıldı.

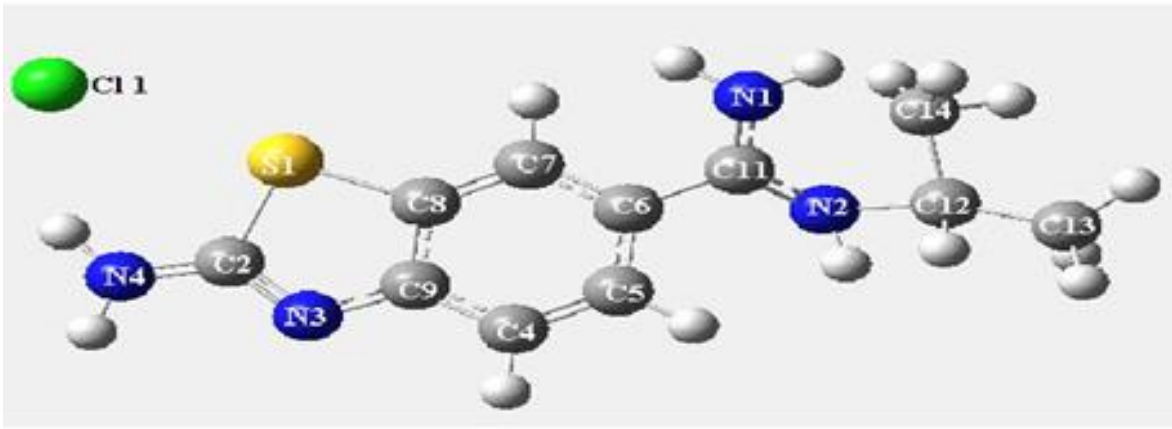
$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülün şematik gösterimi Şekil 1'de deneysel ve teorik geometrik yapısı ise Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 2-amino-6-(N-izopropil) amidinbenzotriazol hidroklorik ($C_{11}H_{15}ClN_4S$) molekülünün şematik gösterimi



Deneysel geometrik yapısı



HF-6-31 G+ Teorik geometrik yapısı

Şekil 2. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün deneysel ve teorik geometrik yapısı

Tablo 2 . C₁₁H₁₅ClN₄S molekülünün bağ uzunluklarının (Å) deneysel ve HF, B3LYP, BLYP metotları ile hesaplanan değerler ile karşılaştırılması

Uygulanan Metotlar		HF				B3LYP				BLYP			
Bağ	DeneySEL	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d-p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d-p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d-p)

uzunluklar I	(*)												
S1-C2	1,762	1,836	1,833	1,833	1,750	1,835	1,865	1,865	1,797	1,797	1,904	1,833	1,896
S1-C8	1,741	1,812	1,809	1,809	1,768	1,810	1,822	1,822	1,761	1,761	1,847	1,809	1,843
N3-C2	1,314	1,320	1,320	1,320	1,317	1,320	1,343	1,343	1,339	1,339	1,351	1,320	1,353
N3-C9	1,396	1,354	1,357	1,357	1,340	1,359	1,362	1,362	1,346	1,346	1,373	1,357	1,374
N4 -C2	1,343	1,303	1,305	1,305	1,304	1,306	1,315	1,315	1,314	1,314	1,326	1,305	1,327
C4-C9	1,389	1,401	1,401	1,401	1,406	1,402	1,415	1,415	1,416	1,416	1,426	1,401	1,425
C4-C5	1,390	1,371	1,374	1,374	1,370	1,373	1,384	1,384	1,380	1,380	1,392	1,373	1,394
C5-C6	1,403	1,409	1,409	1,409	1,409	1,409	1,426	1,426	1,424	1,424	1,438	1,409	1,439
C6-C7	1,398	1,408	1,408	1,408	1,408	1,408	1,426	1,426	1,423	1,423	1,439	1,408	1,439
C7-C8	1,387	1,362	1,364	1,364	1,364	1,363	1,376	1,376	1,376	1,376	1,384	1,364	1,387
C8-C9	1,409	1,413	1,412	1,412	1,418	1,413	1,436	1,436	1,438	1,438	1,449	1,412	1,448
C6-C11	1,481	1,447	1,450	1,450	1,448	1,447	1,441	1,441	1,437	1,437	1,444	1,450	1,448
N1-C11	1,320	1,333	1,333	1,334	1,328	1,338	1,357	1,357	1,350	1,350	1,371	1,333	1,372
N2-C11	1,316	1,325	1,324	1,324	1,319	1,324	1,349	1,349	1,342	1,342	1,367	1,324	1,367
N2-C12	1,474	1,479	1,480	1,480	1,472	1,479	1,485	1,485	1,474	1,474	1,497	1,480	1,502
C12-C13	1,517	1,530	1,530	1,530	1,528	1,530	1,540	1,540	1,536	1,536	1,553	1,530	1,553
C12-C14	1,522 [**]	1,528	1,527	1,527	1,525	1,528	1,536	1,536	1,532	1,532	1,548	1,527	1,547

[*] M.M. Canto-Cavalheiro, A. Echevarria, M.A.S. de Souza, L. Cysne-Finkelstein, M.A.D. Torres and L.L. Leon, Effect on amidine derivatives on leishmania amazonensis axenic amastigotes. *Arzneimittel-Forschung* 50 (2000), pp. 925

[**] K. Okumura, T. Shimazaki, Y. Aoki and H. Yamashita, New platelet fibrinogen receptor glycoprotein II B-III A antagonists-orallyactive series of N-alkylated amidines with A 6,6-bicyclic twemplate. *J. Med. Chem.* 41 (1998), pp. 4036-4052

Tablo 3. C₁₁H₁₅ClN₄S molekülünün bağ açılarının (°) deneysel ve HF, B3LYP, BLYP metodları ile hesaplanan değerler ile karşılaştırılması

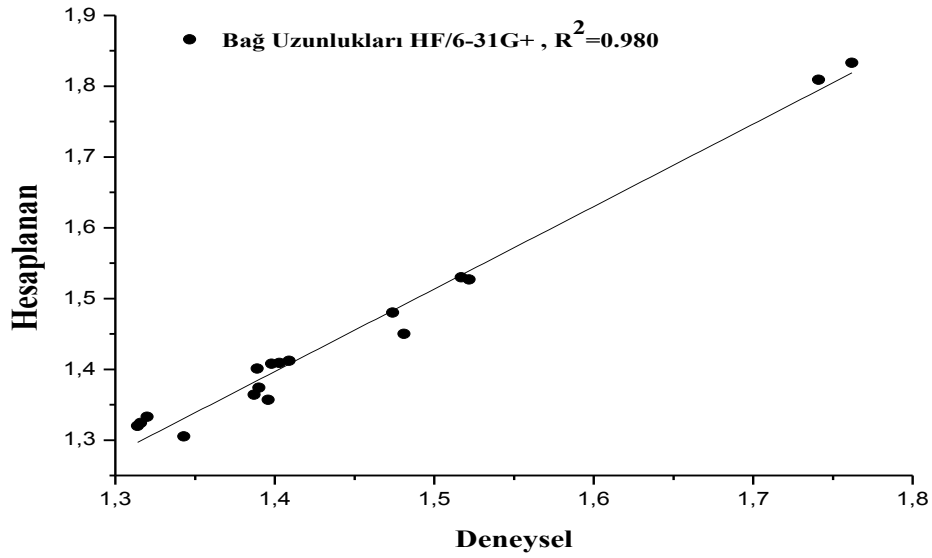
Uygulanan Metotlar		HF				B3LYP				BLYP			
Bağ açıları	Deneysel	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d-p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d-p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d-p)
N4-C2-S1	118,4	120,4	120,3	120,3	120,1	120,4	118,9	118,9	119,1	118,1	118,3	118,4	118,3
N4-C2-N3	124,9	124,8	124,9	124,9	123,9	124,8	126,0	126,0	124,8	126,5	126,4	126,4	126,4
C2-S1-C8	88,2	86,3	86,5	86,5	87,6	86,3	85,8	85,8	87,1	85,1	85,3	85,4	85,4
C2-N3-C9	109,7	112,4	112,8	112,8	110,9	112,8	112,2	112,2	110,6	112,1	112,1	112,1	112,2
N3-C2-S1	116,7	114,7	114,7	114,7	116,0	114,7	115,1	115,0	116,0	115,3	115,2	115,2	115,2
N3-C9-C8	115,1	116,3	116,3	116,3	116,1	116,3	116,5	116,5	116,1	116,8	116,7	116,7	116,7
N3-C9-C4	126,0	124,6	124,6	124,6	125,1	124,6	124,6	124,7	125,1	124,4	124,5	124,5	124,5
C4-C9-C8	118,8	118,9	119,0	119,0	118,8	118,9	118,8	118,8	118,7	118,7	118,8	118,8	118,7
C9-C8-S1	110,2	109,7	109,7	109,7	109,3	109,7	110,3	110,3	110,0	110,6	110,5	110,6	110,6
C9-C4-C5	119,7	119,6	119,5	119,5	119,5	119,5	119,8	119,9	119,8	120,0	119,9	120,0	119,9
C4-C5-C6	120,7	121,2	121,1	121,1	121,5	121,2	121,2	121,3	121,4	121,2	121,3	121,3	121,3
C5-C6-C7	120,4	119,7	119,2	119,2	119,2	119,1	119,1	119,0	119,1	118,9	118,8	118,9	118,8
C6-C7-C8	118,0	119,3	119,3	119,3	119,3	119,3	119,5	119,5	119,5	119,6	119,5	119,6	119,5
C7-C8-C9	122,3	121,7	121,6	121,6	121,6	121,6	121,4	121,5	121,4	121,4	121,5	121,4	121,5
C7-C8-S1	127,5	128,6	128,6	128,6	129,0	128,6	128,1	128,1	128,6	127,8	127,9	127,9	127,9
C7-C6-C11	118,4	120,1	120,0	120,0	120,1	120,0	120,2	120,2	120,2	120,3	120,3	120,3	120,3
C5-C6-C11	121,2	120,7	120,7	120,7	120,6	120,7	120,7	120,7	120,6	120,8	120,8	120,9	120,9
C6-C11-N1	118,2	119,9	119,7	119,7	119,7	119,8	120,3	120,4	120,4	120,7	120,5	120,6	120,6
C6-C11-N2	119,9	120,4	120,4	120,4	120,4	120,4	120,8	120,8	120,8	121,0	120,9	120,9	121,0
N1-C11-N2	122,0	119,6	119,8	119,8	119,8	119,6	118,8	118,8	118,7	118,3	118,4	118,4	118,4
C11-N2-C12	124,9	127,8	127,8	127,8	128,0	127,9	127,3	127,4	127,7	127,3	127,6	127,7	127,7
N2-C12-C13	108,1	107,8	107,9	107,9	108,0	107,8	108,5	108,5	108,6	108,7	108,0	108,2	108,1

N2-C12-C14	111,0	111,0	110,9	110,9	111,0	111,0	111,4	111,4	111,5	111,4	111,0	111,1	111,1
C13- C12-C14	111,0 [54]	112,1	112,2	112,2	112,2	112,1	111,9	112,0	112,0	112,0	112,3	112,4	112,4

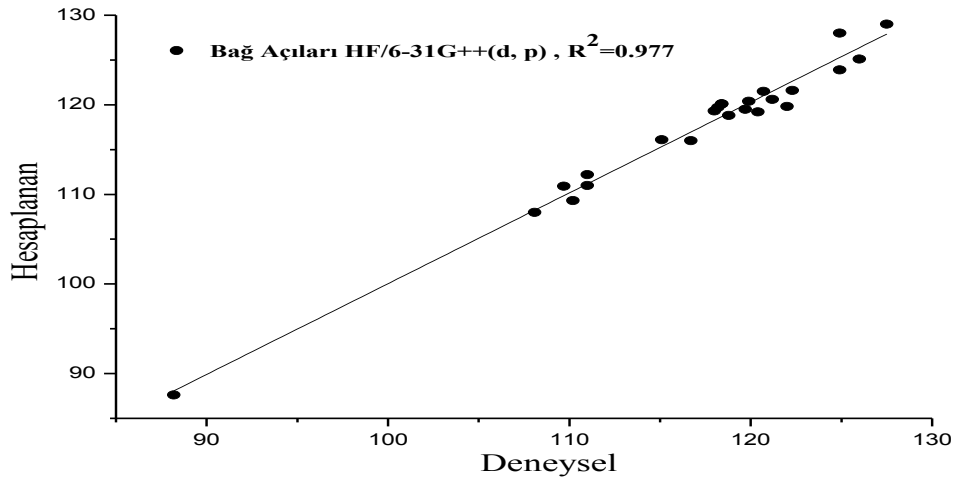
***] M.A.H. de Zwart, H. van der Goot and H. Timmerman, Synthesis and copper-dependent antimycoplasmal activity of 1-amino-3-(2-pyridyl)isoquinoline derivatives. 2. Amidines. *J. Med. Chem.* 32 (1989), pp. 487–493.

$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için HF, B3YLP ve BYLP metotları kullanılarak hidrojen bağlarına bakıldı. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için literatürde N4-H-Cl bağının bağ uzunluğu 3,29 Å, bağ açısı ise 168° olarak verildi (Caleta vd.,2003). Yapılan çalışmada $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için N4-H-Cl hidrojen bağının bağ uzunluğu 3,15 Å, bağ açısı ise $163,0^\circ$ olarak elde edildi.

Genel olarak $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için HF, B3YLP ve BYLP yöntemlerinde kullanılan toplam 12 set için deneysel ve teorik değerler arasında yapılan değerlendirme sonucunda bağ uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi HF/6-31G⁺ setinde, bağ açıları ise HF/6-31 G⁺⁺(d,p) setinde rastlanmıştır.



Şekil 3. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün bağ uzunluklarının deneysel verilere en uygun HF/6-31G⁺ seti ile lineer gösterimi



Şekil 4. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün bağ uzunluklarının deneysel verilere en uygun HF/6-31G⁺⁺(d,p) seti ile lineer gösterimi

3.2. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülü IR Spektrumu

$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün IR spektrumu 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde elde edilmiştir. Bununla birlikte bu moleküle ilgili teorik çalışma literatürde yoktur. Molekülün tam deneysel spektrumunun elimizde olmamasına rağmen referans olarak aldığımız literatürde önemli olan bağların titreşimleri deneysel olarak verilmiştir [(Caleta vd.,2003),(Caleta vd.,2004), (Racane vd., 2008) ve URL-1].

Eldeki deneysel IR değerleri ve moleküle benzer başka moleküllerin IR değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerler karşılaştırıldı. Yapılan teorik çalışmada HF ve DFT/B3LYP ve DFT/BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G⁺,6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanıldı. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum sağlaması için uyum faktörleri ile çarpıldı. Çünkü katı ortamdaki atomlar arası etkileşme daha fazladır. Deneysel sonuçlar katı ortamında, teorik sonuçlar ise gaz ortamında alındığından dolayı deneysel ve teorik sonuçlar arasında fark ortaya çıkmaktadır. Teorik IR titreşimleri gaz fazında hesaplandığından deneysel sonuçların teorik sonuçlara uyması için setler sırayla HF metodunda 0,89, B3LYP metodunda 0,96 ve BLYP metodunda ise 0,94 uyum faktörleri ile çarpıldı.

Serbest halde $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü 32 atomlu moleküllerdir. Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında, $3N - 6$ bağıntısı gereği 90 tane temel titreşim elde edilecektir. X-ışınları ve grup teorisi yardımıyla bu titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu ve hangilerinin IR spektroskopisinde

hangilerinin Raman spektroskopisinde gözleneceği bulunabilir. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün frekansları işaretlendi ve işaretlenen bantlar hassas bir şekilde incelenerek tablo 4’de verildi.

Tablo 4. C₁₁H₁₅ClN₄S molekülünün teorik titreşim frekanslarının (cm⁻¹) HF, B3LYP ve BLYP yöntemleri ile karşılaştırılması.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)
ν N-H ₂ asimetrik gerilme	3542	3539	3539	3544	3821	3595	3595	3595	3428	3420	3424	3424
ν N-H ₂ asimetrik gerilme	3471	3465	3465	3474	3744	3490	3490	3498	3311	3307	3309	3309
ν N-H ₂ asimetrik gerilme	3440	3436	3435	3445	3711	3476	3476	3476	3309	3306	3307	3307
ν N-H ₂ asimetrik gerilme	3430	3425	3425	3428	3700	3469	3469	3473	3303	3295	3301	3301
ν C-H bağ gerilmesi	3039	3033	3033	3016	3278	3106	3106	3089	2965	2961	2960	2960
ν C-H bağ gerilmesi	3009	3032	3029	2994	3246	3068	3068	3056	2929	2926	2926	2926
ν C-H bağ gerilmesi	2999	2995	2995	2984	3235	3066	3066	3055	2926	2925	2923	2923
ν C-H bağ gerilmesi	2991	2989	2989	2981	3227	3018	3017	3012	2885	2877	2878	2878
ν C-H ₂ asimetrik gerilme	2933	2927	2927	2920	3163	3008	3007	3001	2876	2868	2871	2871
ν C-H ₂ asimetrik gerilme	2925	2920	2919	2911	3155	2998	2998	2993	2866	2859	2867	2867
ν C-H ₂ gerilme	2919	2914	2914	2907	3148	2995	2995	2990	2862	2856	2859	2859
ν C-H ₂ simetrik gerilme	2915	2910	2909	2902	3144	2930	2929	2931	2800	2796	2798	2798
ν C-H ₂ simetrik gerilme	2853	2850	2850	2852	3078	2927	2926	2924	2796	2792	2794	2794
ν C-H ₂ simetrik gerilme	2851	2848	2847	2843	3075	2923	2923	2921	2793	2790	2763	2763
ν N-H bağ gerilmesi	2847	2844	2844	2838	3071	2634	2626	2540	2330	2386	2384	2384
δ ₃ N-H ₂ makaslama	1665	1660	1659	1624	1728	1645	1644	1605	1633	1631	1631	1631
δ ₃ N-H ₂ makaslama	1648	1640	1639	1614	1660	1618	1617	1600	1611	1619	1618	1618
ν C-N bağ gerilmesi.												

Tablo 4'ün devamı

Titreşim modlarının işaretlenmesi	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)
ν C-C bağ gerilmesi	1602	1592	1592	1580	1658	1578	1578	1566	1570	1564	1563	1563
ν C-N bağ gerilmesi												
ρ_r N-H sallanma	1576	1570	1569	1554	1650	1556	1555	1545	1567	1563	1561	1561
ν C-C bağ gerilmesi	1551	1544	1544	1531	1643	1533	1532	1503	1446	1442	1442	1442
ν C-N bağ gerilmesi	1517	1506	1505	1481	1636	1507	1506	1481	1424	1416	1418	1418
ρ_r C-H-sallanma	1486	1477	1476	1463	1603	1487	1486	1461	1422	1414	1415	1415
t C-H kıvrırma												
ρ_r C-H-sallanma	1476	1472	1472	1448	1592	1478	1477	1447	1406	1400	1400	1400
t C-H kıvrırma	1464	1460	1460	1437	1579	1466	1465	1436	1403	1397	1399	1399
δ_s C-H makaslama	1463	1460	1459	1433	1578	1463	1462	1433	1398	1393	1391	1391
ρ_r C-H-sallanma	1457	1451	1451	1431	1572	1458	1458	1429	1383	1375	1374	1374
ν C-C bağ gerilmesi	1424	1418	1418	1404	1536	1423	1423	1407	1348	1343	1344	1344
δ_s C-H ₃ makaslama	1420	1415	1415	1392	1532	1408	1408	1377	1340	1336	1336	1336
δ_s C-H ₃ makaslama	1405	1401	1401	1376	1515	1394	1393	1359	1331	1325	1325	1325
ρ_r C-H-sallanma	1370	1366	1365	1348	1478	1369	1368	1356	1303	1297	1295	1295
ρ_r C-H-sallanma	1342	1337	1338	1331	1447	1346	1346	1343	1272	1266	1264	1264

ρ_r C-H-sallanma 1333 1328 1328 1317 1438 1328 1327 1306 1267 1260 1260 1260

Tablo 4'ün devamı

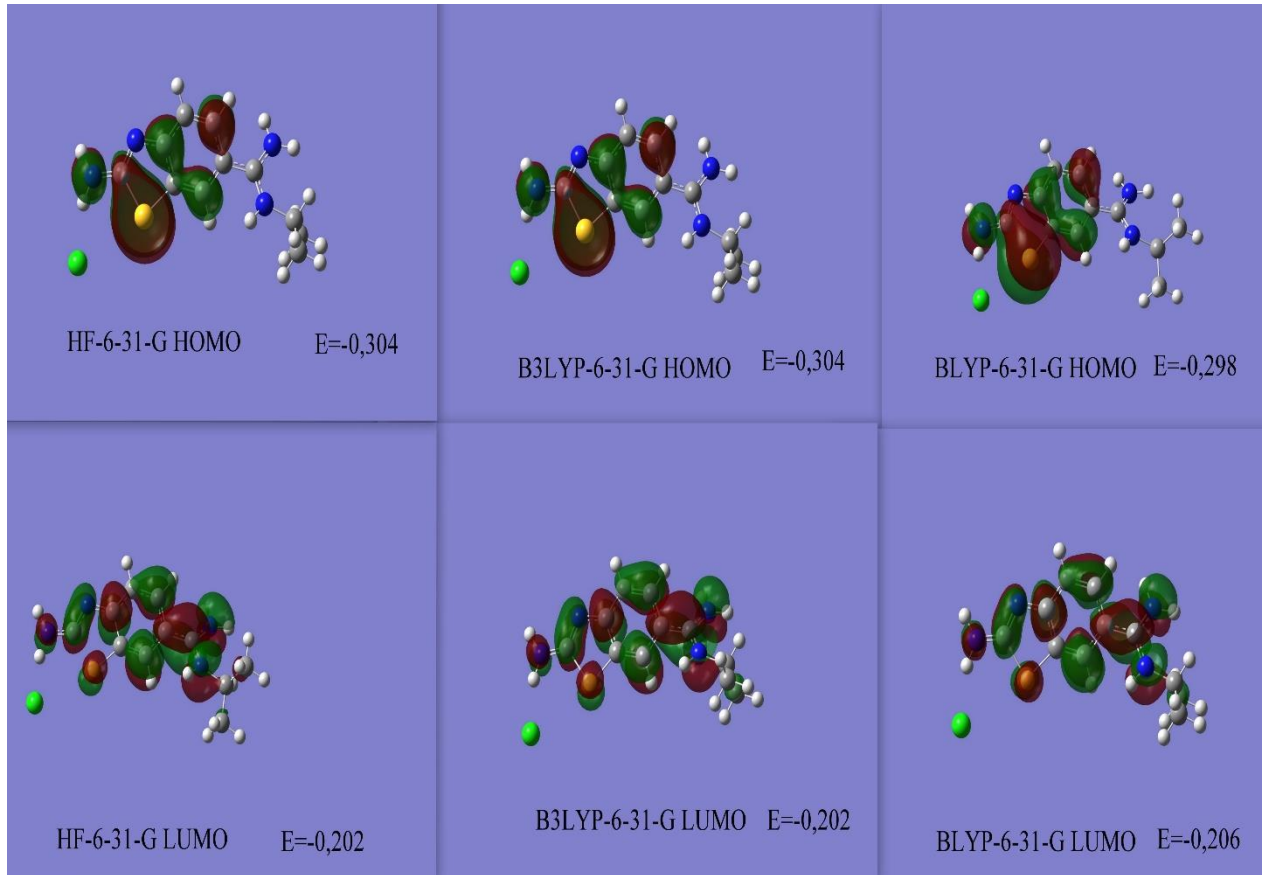
Titreşim modlarının işaretleme	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)
ρ_r C-H-sallanma	1329	1321	1321	1309	1434	1321	1321	1296	1255	1253	1246	1246
ρ_r C-H-sallanma	1290	1286	1285	1267	1392	1311	1311	1290	1245	1240	1240	1240
ρ_r C-H-sallanma	1285	1281	1280	1247	1386	1264	1263	1254	1199	1197	1197	1197
ρ_r N-H sallanma	1257	1252	1252	1226	1356	1263	1262	1236	1188	1187	1186	1186
ν C-C asimetric gerilme	1179	1177	1176	1154	1272	1170	1170	1149	1113	1109	1111	1111
δ_s C-H makaslama	1162	1159	1159	1145	1253	1161	1161	1142	1097	1092	1094	1094
ν C-N bağ gerilmesi	1133	1130	1130	1110	1223	1136	1136	1118	1081	1077	1078	1078
δ_s C-H makaslama	1123	1121	1121	1103	1211	1120	1120	1098	1061	1057	1056	1056
ν C-C asimetric gerilme	1120	1118	1118	1096	1209	1113	1113	1097	1052	1048	1051	1051
ν C-C bağ gerilmesi	1100	1096	1095	1085	1186	1077	1077	1068	1015	1012	1009	1009
ρ_r N-H ₂ sallanma												
ν N-C-N simetric gerilme	1091	1087	1087	1067	1177	1062	1061	1053	996	993	992	992
ρ_r N-H ₂ sallanma												
ν N-C-N simetric gerilme	1035	1034	1034	1028	1116	1019	1019	1014	957	957	958	958
ρ_r N-H ₂ sallanma												
ν S-C bağ gerilmesi	1016	1018	1018	961	1096	957	955	918	898	896	900	900

γ C-C-C açılı bükülmesi

$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için literatürde deneysel olarak karakteristik simetrik ve anti- simetrik C-N gerilmesi $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi (Caleta vd.,2003). Benzer 2-Aminobenzotiyazol ($C_7H_6N_2S$) molekülü için C-N gerilmesi $1530-1650\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi [URL-1]. Bu çalışmada $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için C-N gerilmesi $1570-1660\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlemlendi. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için C-N gerilmesi HF metodu için $1580-1650\text{ cm}^{-1}$, B3LYP metodu için $1580-1660\text{ cm}^{-1}$ ve BLYP metodunda ise $1570-1620\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlemlendi. Bu verilere bakılarak bir değerlendirme yapıldığında literatürdeki deneysel verilere en uyumlu sonucu veren metodun HF metodu olduğu görüldü.

3.3. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülünün HOMO ve LUMO Enerjileri

$C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için aynı metot ve aynı temel setler kullanılarak HOMO ve LUMO enerjileri elde edildi. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için teorik hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, sertlik parametresi (η) ve elektronegatiflik (χ) değerleri Tablo 5’de verilmiştir. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün HF/6-31G, B3LYP/6-31G ve BLYP/6-31G modellerinde HOMO ve LUMO gösterimleri Şekil 5’te verilmiştir.



Şekil 5. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülünün HF/6-31G, B3LYP/6-31G ve BLYP/6-31G modellerinde HOMO ve LUMO gösterimleri

Tablo 5. C₁₁H₁₅ClN₄S molekülü için teorik olarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, sertlik parametresi ve elektronegatiflik

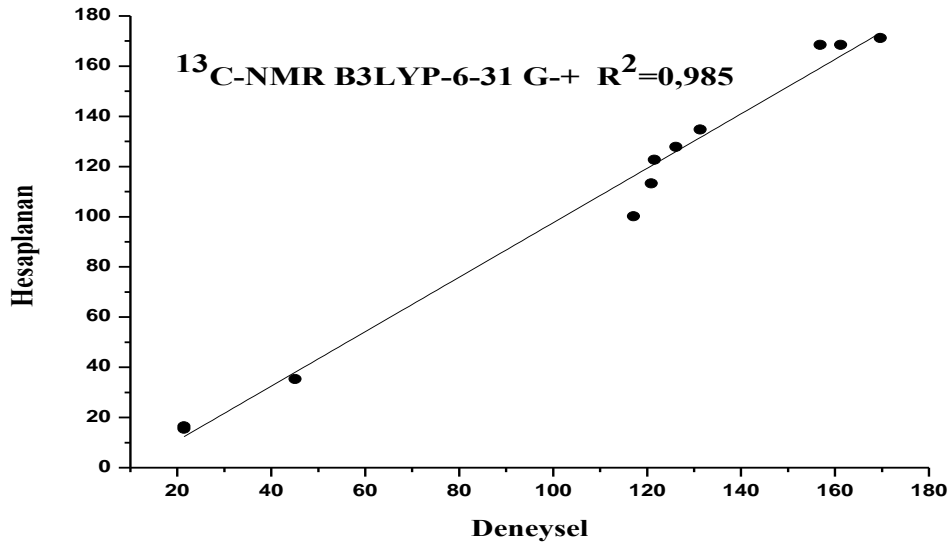
C ₁₁ H ₁₅ ClN ₄ S Molekülü için Teorik Olarak Hesaplanan HOMO ve LUMO Enerjileri												
Parametreler	6-31G Seti ile Hesaplanan											
	HF				B3LYP				BLYP			
	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G ⁺⁺ (d,p)
HOMO	-0,304	-0,304	-0,304	-0,310	-0,304	-0,305	-0,305	-0,306	-0,298	-0,298	-0,298	-0,304
LUMO	-0,202	-0,202	-0,202	-0,209	-0,202	-0,200	-0,200	-0,209	-0,206	-0,206	-0,206	-0,209
$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_{\text{LUMO}}$	-0,102	-0,102	-0,102	-0,101	-0,102	-0,105	-0,105	-0,097	-0,092	-0,092	-0,092	-0,095
Sertlik parametresi	0,051	0,051	0,051	0,0505	0,051	0,0525	0,0525	0,0485	0,046	0,046	0,046	0,0475
Elektronegatiflik	0,253	0,253	0,253	0,2595	0,253	0,2525	0,2525	0,2575	0,252	0,252	0,252	0,2565

3.4. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ Molekülünün ^{13}C ve 1H Kimyasal Kaymaları

Moleküllerin NMR değerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmıştır. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR değerleri ve 1H -NMR değerlerinin deneysel değerler ile kıyaslanması sırasıyla tablo 6 ve tablo 7’de verilmiştir. $C_{11}H_{15}ClN_4S$ molekülü için hesaplanan ^{13}C -NMR ve 1H -NMR değerlerinin deneysel verilere en uygun lineer gösterimi sırasıyla Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmiştir.

Tablo 6. Teorik Olarak Hesaplanan ^{13}C -NMR değerlerinin deneysel değerler ile kıyaslanması

Uygulanan Metotlar		HF			B3LYP			BLYP		
^{13}C NMR	Deneysel [ppm]	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺
C2	169,66	171,37	171,23	171,45	161,61	163,69	163,76	159,11	161,54	161,57
C9	161,22	168,97	168,47	168,42	145,06	145,65	145,67	142,52	143,70	143,70
C11	156,87	168,78	168,51	168,36	138,32	139,34	139,65	134,84	133,73	134,14
C8	131,29	135,14	134,72	134,92	131,48	130,60	130,81	131,34	133,35	133,58
C5	126,16	128,42	127,82	127,75	106,39	106,40	106,62	104,97	105,22	105,49
C4	120,89	113,10	113,29	113,11	102,78	104,71	104,23	104,08	106,35	105,84
C7	121,59	122,90	122,74	122,53	99,75	100,71	100,01	99,28	100,03	99,19
C6	117,09	99,55	100,19	100,25	93,27	94,13	94,69	96,28	97,18	97,79
C12	45,05	35,25	35,30	35,42	35,10	35,98	35,84	40,47	41,56	41,38
C13	21,45	16,59	16,46	16,92	15,09	15,84	15,80	15,43	15,05	14,89
C14	21,45	15,88	15,54	16,07	14,16	14,67	14,63	15,61	15,01	14,81

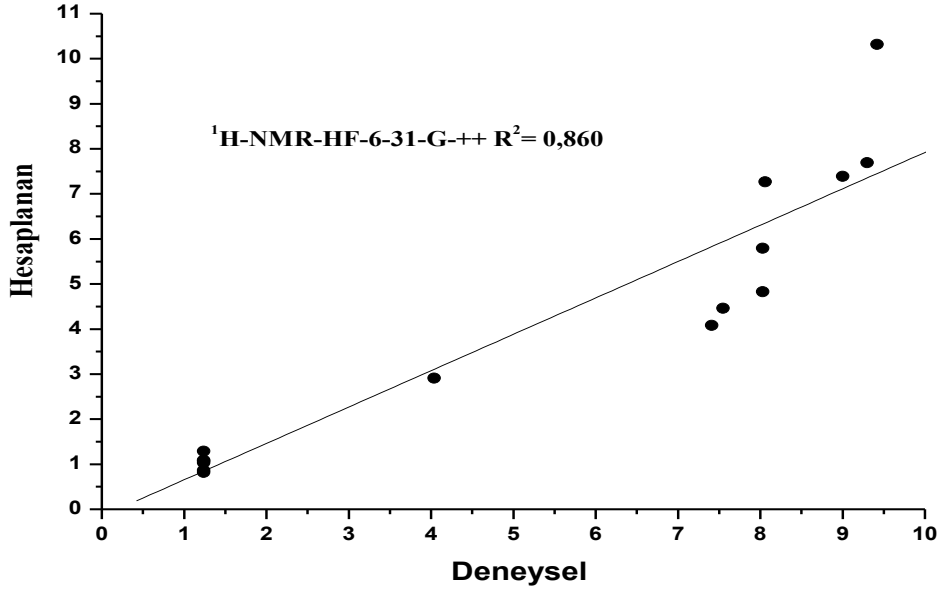


Şekil 6. C₁₁H₁₅ClN₄S molekülünü için hesaplanan ¹³C-NMR değerlerinin deneysel verilere en uygun B3LYP/6-31G⁺ seti ile lineer gösterimi

Tablo 7. Teorik Olarak Hesaplanan ¹H-NMR değerlerinin deneysel değerler ile kıyaslanması

Uygulanan Metotlar		HF			B3LYP			BLYP		
¹ H NMR	Deneysel [ppm]	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺	6-31G	6-31G ⁺	6-31G ⁺⁺
H32	9,42	10,32	10,37	10,32	10,32	10,33	10,33	10,36	10,37	10,36
H9	9,30	7,64	7,69	7,69	6,98	6,96	6,94	6,95	6,96	6,95
H8	9,00	7,34	7,39	7,39	6,94	6,90	6,92	6,93	6,90	6,90
H7	8,06	7,00	7,27	7,27	6,88	6,87	6,89	6,86	6,88	6,84
H14	8,03	5,70	5,86	5,79	5,65	5,55	5,68	5,68	5,67	5,65
H18	8,03	4,78	4,84	4,83	4,20	4,19	4,20	4,18	4,14	4,17
H20	7,55	4,12	4,43	4,46	3,56	4,05	4,09	3,53	3,88	4,01
H19	7,41	3,93	4,06	4,08	3,54	3,64	3,62	3,64	3,61	3,64
H31	4,04	2,78	2,86	2,91	2,90	2,90	2,96	2,91	2,88	2,90
H24	1,24	1,27	1,29	1,29	1,19	1,21	1,22	1,19	1,18	1,19
H27	1,24	1,08	1,09	1,09	1,09	1,09	1,10	1,06	1,06	1,05
H26	1,24	1,06	1,07	1,07	1,04	1,06	1,06	1,02	1,03	1,02
H25	1,24	0,97	1,03	1,03	0,96	0,96	0,97	0,93	0,95	0,95
H28	1,24	0,87	0,88	0,86	0,85	0,82	0,89	0,89	0,86	0,87

H29	1,24	0,79	0,82	0,82	0,78	0,79	0,76	0,75	0,74	0,72
-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------



Şekil 7. C₁₁H₁₅CIN₄S molekülünü için hesaplanan ¹H-NMR değerlerinin deneysel verilere en uygun HF/6-31 G⁺⁺ seti ile lineer gösterimi

4. SONUÇLAR

C₁₁H₁₅CIN₄S molekülünün moleküler yapısı taban halde (boşlukta) HF ve B3LYP ve BLYP metotları ile 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanılarak moleküllerin kararlı yapıları geometrik optimizasyonu yapılarak bulundu ve yapısal parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları hesaplandı. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir.

C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için HF yönteminde kullanılan 4 set sonucu bağ uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi HF/6-31 G⁺ setinde, bağ açıları ise HF/6-31G⁺⁺(d,p) setinde rastlanmıştır. C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için B3LYP yönteminde kullanılan 4 set sonucu bağ uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi B3LYP/6-31G⁺ setinde, bağ açıları ise B3LYP/6-31G⁺⁺(d,p) setinde rastlanmıştır. C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için BLYP yönteminde kullanılan 4 set sonucu bağ uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi BLYP/6-31G⁺⁺ setinde, bağ açıları ise BLYP/6-31G⁺ setinde rastlanmıştır. C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için genel olarak C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü

için HF, B3LYP ve BYLP yöntemlerinde kullanılan toplam 12 set için deneysel ve teorik değerler arasında yapılan değerlendirme sonucunda bağ uzunluklarında deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi HF/6-31G⁺ setinde, bağ açılarında ise HF/6-31G⁺⁺(d,p) setinde rastlanmıştır.

C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için 1600-1650 cm⁻¹ aralığında deneysel olarak literatürde gözlenen karakteristik simetrik ve antisimetrik C-N gerilmesi, bu çalışmada 1570-1660 cm⁻¹ civarında gözlemlendi. C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için C-N gerilmesi HF metodu için 1580-1650 cm⁻¹, B3LYP metodu için 1580-1660 cm⁻¹ ve BLYP metodunda ise 1570-1620 cm⁻¹ civarında gözlemlendi. Bu verilere bakılarak bir değerlendirme yapıldığında literatürdeki deneysel verilere en uyumlu sonucu veren metodun HF metodu olduğu görüldü. C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için 3600-1500 cm⁻¹ frekans aralığında gerilme, 1500-1260 cm⁻¹ frekans aralığında kıvrılma, sallanma, makaslama, gerilme, 1260-400 cm⁻¹ frekans aralığında ise gerilme, sallanma, makaslama, açı bükülmesi, dalgalanma ve kıvrılma hareketleri gözlemlenmiştir.

C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (εHOMO) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (εLUMO), HF ve B3LYP ve BLYP metodları ile 6-31G, 6-31G⁺, 6-31G⁺⁺ ve 6-31G⁺⁺(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilmiştir. Optimize edilmiş C₁₁H₁₅CIN₄S molekülü için 3 farklı metod ve 3 farklı temel setler kullanılarak NMR değerleri elde edilmiştir. Moleküllerin NMR değerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi kullanılmıştır.

Genel olarak C₁₁H₁₅CIN₄S molekülünde HF, B3LYP ve BYLP yöntemlerinde kullanılan toplam 9 set için NMR değerleri incelenmiştir. C₁₁H₁₅CIN₄S molekülünde HF, B3LYP ve BLYP yöntemlerinde kullanılan toplam 9 set için NMR değerleri incelenmiştir. Deneysel ve teorik değerler arasında yapılan değerlendirme sonucunda ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri için deneysel sonuçlara en uyumlu lineer regresyon denklemi sırasıyla B3LYP/6-31G⁺ ve HF/6-31G⁺⁺ setinde rastlanmıştır.

HF teorisiyle elde edilen sonuçlara göre deneysel değerlerden olan sapma miktarının daha az olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi; Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun anlık elektron-elektron etkileşmelerini gözardı etmesidir. Teorik ve deneysel sonuçların hata sınırları içinde uyumlu oldukları görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Cheng, L. T., Tam, W., Stevenson, S., H., Meredith, G.R., Rikken, G. ve Marder, S.R., Experimental Investigation of Organic Molecular Nonlinear Optical Polarizabilities. 1. Methods and Results on Benzene and Stilbene Derivatives, J. Phys. Chem., 95 (2001) 10631-10643.
- Dimoglo, A. ve Kandemirli, F., Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları Ders Notu, Gebze, Kocaeli, 2005.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cami, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzales, C. ve Pople, J.A., Gaussian 03W, Revision 2004 E01, Gaussian, Inc., Wallingford Ct.
- Foresman, B. J., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian Inc., 1996 261s.
- Canto-Cavalheiro, M.M., Echevarria, A., De Souza, M.A.S., Cysne-Finkelstein, L., Torres, M.A.D. ve Leon, L.L., Effect on Amidine Derivatives on Leishmania Amazonensis Axenic Amastigotes, Arzneimittel-Forschung, 50 (2000) 925–928.
- De Zwart, M.A.H., Van der Goot, H. ve Timmerman, H., Synthesis and Copper-Dependent Antimycoplasmal Activity of 1-amino-3-(2-pyridyl) Isoquinoline Derivatives. 2. Amidines, J. Med. Chem., 32 (1989) 487–493.
- Caleta, I., Cetina, M., Hergold-Brundic, Antonija., Nagl., Ante. ve Karminski-Zamola, G., Synthesis and Crystal Structure Determination of 6-(*N*-Isopropyl)Amidino-2-Methylbenzothiazole Hydrochloride Monohydrate and 2-Amino-6-(*N*-Isopropyl)Amidinobenzothiazole Hydrochloride, Structural Chemistry, 14 (2003) 587-595.
- Caleta, I., Grdiša, M., Mrvoš-Sermek, D., Cetina, M., Tralic-Kulenovic, V., Pavelic, K.ve Karminski-Zamola, G., Synthesis, Crystal Structure and Antiproliferative Evaluation of Some New Substituted Benzothiazoles and Styrylbenzothiazoles, IL FARMACO, 59 (2004) 297–305.
- Racane, L., Kulenovic, V. T., Mihalic, Zlatko., Pavlovic, G. ve Karminski-Zamola, G., Synthesis of New Amidino-Substituted 2-Aminothiophenoles: Mild Basic Ring Opening of Benzothiazole, Tetrahedron, 64 (2008) 11594-11602.
- Başoğlu, A., 4-Aminomorfolin Molekülünün Titreşim Frekanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
- Günay, N., Bromo ve Kloro Kumarin Karboksilatların Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009.
- Avcı, D., Heteroatom İçeren Bazı Aromatik Moleküllerin Lineer Olmayan Optik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2009.
- Sekerci, M., Atalay, Y., Yakuphanoglu, F., Avcı, D. ve Başoğlu, A., A Theoretical Study on 1-(thiophen-2-yl-methyl)-2-(thiophen-2-yl)-1*H*-Benzimidazole, Spectrochimica Acta Part A, 67 (2007) 503–50.

- Izgi, T., Alver, O., Parlak, C., Aytakin, M.T. ve Senyel M. FT-IR and NMR Investigation of 2-(1-cyclohexenyl) Ethylamine: A Combined eExperimental and Theoretical Study, Spectrochimica Acta Part A, 68 (2007) 55–62.
- Atalay, Y., Yakuphanoglu, F., Sekerci, M., Avcı, D. ve Basoglu, A., Theoretical Studies of Molecular Structure and Vibrational Spectra of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, Spectrochimica Acta Part A, 64 (2006) 68–72.
- Atalay, Y. ve Avcı, D., Theoretical Studies of Molecular structure and vibrational Spectra of Melaminium Citrate, Spectrochimica Acta Part A, 67 (2007) 327–333.
- Selim, M.A., Raslan M.A, Khalil M.A. ve Sayed S.M., Synthesis and Reactivity of 2-(2,2-Dicyano-1-methylvinyl)benzothiazole in Heterocyclic Synthesis: Convenient Route to Some Pyridazinone, Hydrazonoethyl, Thiophene, Phthalic Anhydride and Benzene Derivatives Incorporating a Benzothiazole Moiety J.Chim. Chem. Soc., 47 (2000) 527-533.
- Şireci N., Benzimidazol, Benzoksazol ve Benzotiyazol Türevlerinin Fosforillenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2003.
- Kaya, S., Karabıdak, S.M. VE Çevik, U., Bazı Benzotiyazol Schiff Bazları İçeren C₁₂H₁₈CIN₃OS Molekülünün Geometrik, Elektronik Ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi EÜFBED – Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Cilt-Sayı7-2 Yıl:2014 233-266
- URL-1 http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.Spectral Database for Organic Compounds, SDBS⁷.11 Temmuz 2012.