

KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ
Cilt: 5 Haziran-Aralık 2012

KAFKAS UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE JOURNAL
Volume: 5 June-December 2012



KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

KAFKAS UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE JOURNAL

Cilt: 5

Haziran-Aralık 2012

Volume: 5

June-December 2012

ISSN: 1300-6037

Kafkas Üniv. Fen Bil. Enst. Derg (Kafkas Univ.J.Sci.)
Cilt: 5 Haziran-Aralık 2012 (Volume: 5 June-December 2012)
<http://fbedergi.kafkas.edu.tr/kujs>.

Dergi Sahibi/Owner

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Adına
Doç. Dr. Muzaffer ALKAN
On behalf of Kafkas University Rectorship,
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Editör/Editor

Doç. Dr. Mehmet Ali KIRPIK

Yayın Kurulu

Prof. Dr. Arif BAYSAL Kafkas Üniversitesi
Prof. Dr. Hacıali NECEFOĞLU Kafkas Üniversitesi
Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT Kafkas Üniversitesi
Doç. Dr. Mitat KAYA Kafkas Üniversitesi
Doç. Dr. Nizami MUSTAFA Kafkas Üniversitesi
Doç. Dr. Mehmet Ali KIRPIK Kafkas Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr. Muhittin YILMAZ Kafkas Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Zafer OCAK Kafkas Üniversitesi

Yazışma Adresi

(Address for Correspondence)
Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
36100-Kars/ Türkiye
Phone: +90 474 2128850
Fax: +90 474 2123867
E-mail: fbedergi@kafkas.edu.tr

Bu dergi Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından Ocak-Haziran ve Temmuz-Aralık dönemlerinde olmak üzere yılda iki kez yayımlanır.

This journal is published biannually, in January-June and July-December, by the Institute of Science Institute, University of Kafkas

Önemli Not: Dergimizin adı, ilk sayısı (Cilt:1, Sayı:1) “Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi”; İkinci sayısı (Cilt:1, Sayı:2) “Fen Bilimleri Dergisi” ve üçüncü sayıdan itibaren (Cilt:2, Sayı:1) ise “Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi” olarak değiştirilmiştir.

Danışma Kurulu (Advisor Board)

Prof. Dr. Abdullah MENZEK Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Prof. Dr. Ahmet GÜL İstanbul Üniversitesi, İstanbul
Prof. Dr. Ali Osman SOLAK Ankara Üniversitesi, Ankara
Prof. Dr. Arif DAŞTAN Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Prof. Dr. Arif SALİMOV Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Prof. Dr. Birgül KARAN Hacettepe Üniversitesi, Ankara
Prof. Dr. David. W. STANLEY Agricultural Research Service, USA
Prof. Dr. Erkut KIVANÇ Ankara Üniversitesi, Ankara
Prof. Dr. Gabil YAGUBOV Kafkas Üniversitesi, Kars
Prof. Dr. Güler SOMER Gazi Üniversitesi, Ankara
Prof. Dr. Halis ÖLMEZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun
Prof. Dr. Hasan SEÇEN Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Prof. Dr. Kerim KOCA Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale
Prof. Dr. Abdullah HASBENLİ Gazi Üniversitesi, Ankara
Prof. Dr. Mustafa SÖZEN Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak
Prof. Dr. Mustafa ALTINBAŞ KTÜ, Trabzon
Prof. Dr. Nihat AKTAÇ Edirne Üniversitesi, Edirne
Prof. Dr. Oktay ASLAN Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir
Prof. Dr. Oktay MUHTAROĞLU Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat
Prof. Dr. Orhan ERMAN Fırat Üniversitesi, Elazığ
Prof. Dr. Ö.Faruk ALGUR Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Prof. Dr. Ramazan SEVER ODTÜ, Ankara
Prof. Dr. Ahmet AKSOY Akdeniz Üniversitesi, Antalya
Prof. Dr. Refige SOLTAN Selçuk Üniversitesi, Konya
Prof. Dr. Serap AKSOY Yale University, USA
Prof. Dr. Ten FEIZI Imperial College of science, UK
Prof. Dr. Uğur ÇELİK KTÜ, Trabzon
Prof. Dr. Vaqif FERZELİYEV Azerbaycan Milli Bilimler Akademisi, Bakü
Prof. Dr. Yalçın KÜÇÜK Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
Prof. Dr. Yaşar ÖNEL University of Iowa, USA
Prof. Dr. Yavuz ATAMAN ODTÜ, Ankara
Prof. Dr. Yavuz ONGANER Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Prof. Dr. Ahmet ALTINDAG Ankara Üniversitesi, Ankara
Prof. Dr. Sibel ATASAGUN Ankara Üniversitesi, Ankara
Doç. Dr. Halit ORHAN Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak
Prof. Dr. Kamil KOÇ Celal Bayar Üniversitesi, Manisa
Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak
Doç. Dr. Yüksel KELEŞ Mersin Üniversitesi, Mersin
Doç. Dr. Atilla YILDIZ Ankara Üniversitesi, Ankara
Yrd. Doç. Dr. Nagehan ERSOY Haliç Üniversitesi, İstanbul
Doç. Dr. Nizami MUSTAFA Kafkas Üniversitesi, Kars
Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KAPLAN Niğde Üniversitesi, Niğde
Asistant Prof. Dr. Greg GOSS University of Alberta Canada, Department of Biological Science
Assoc. Prof. Antonin LOJEK Academy of Sciences, Czech Republic.
Pavel HYRSL Masaryk University Czech Republic

İÇİNDEKİLER (CONTENTS)

- 3-Fenil-4-[3-(4-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'un Teorik ve Deneysel Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi** **1-18**
Haydar YÜKSEK, Özlem GÜRSOY KOL, Fevzi AYTEMİZ, Murat BEYTUR, Özlem AKTAŞ YOKUŞ
- Thiophin (Triflorfenil) İzomerlerinin Yapısal Parametrelerinin, Elektronik ve Nonlinear Optik Özelliklerinin Kuramsal İncelenmesi** **19-35**
Güventürk UĞURLU
- Amfiprotik ve Dipolar Aprotik Çözücülerde Bazı 3-Alkil-4-(2-hidroksietil/2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Asitlik Kuvvetleri** **36-46**
Fikret AKDENİZ, E. Şanlı AÇIKOL, Zafer OCAK, Murat BEYTUR, Onur AKYILDIRIM, Haydar YÜKSEK
- Sanal Katsayılı Gradyent İçeren Durgun ve Lineer Olmayan Schrödinger Denklemi İçin Başlangıç Sınır Değer Problemlerinin Çözümünün Varlığı ve Tekliği** **47-63**
Gabil YAGUB, Natig İBRAHİMOV, Matanat MUSAYEVA, Vugar YAGUBOV
- Theoretical Calculations of 3-(p-Methylbenzyl)-4-chloroacetylamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-one Using B3LYP and HF Basis Sets** **64-75**
Gül ÖZDEMİR, Gül KOTAN, Muzaffer ALKAN, Haydar YÜKSEK

3-Fenil-4-[3-(4-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'un Teorik ve Deneysel Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Haydar YÜKSEK¹, Özlem GÜRSOY KOL¹, Fevzi AYTEMİZ¹, Murat BEYTUR^{1*},
Özlem AKTAŞ YOKUŞ²

¹ Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars

² Kafkas Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Kars

Yayın Kodu: 5-1A

ÖZET: Bu çalışmada, 3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin teorik spektroskopik özellikleri incelenerek bazı deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Bu amaçla, öncelikle çalışılan bileşik B3LYP, HF yöntemleri ve 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen optimize yapı yardımıyla GIAO metoduna göre ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Gaussian G09W bilgisayar programı vasıtasıyla gaz fazında hesaplanmıştır. $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$ eşitliğine göre teorik değerler ile deneysel veriler SigmaPlot programı kullanılarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre teorik verilerin deneysel verilerle uyumlu oldukları görülmüştür. Çalışmanın teorik kısmında ayrıca, aynı metodlar ve temel set kullanılarak molekülün IR frekans değerleri hesaplanmış, bulunan değerler belirli uyum faktörleri ile çarpılmıştır. Teorik infrared spektrumları HF ve B3LYP yöntemlerine göre elde edilmiştir. Teorik olarak oluşturulan titreşim değerlerinin tanımlanması için Veda4f programı kullanılmıştır. İlâveten, molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri, toplam enerjileri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatifliği aynı metodlar ve aynı set kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: B3LYP, GIAO, HF, 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on, 6-311G(d,p)

Investigation of Theoretical and Experimental Spectroscopic Properties of 3-phenyl-4-[3-(4-nitrobenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one

ABSTRACT: In this study, spectroscopic properties of 3-phenyl-4-[3-(*p*-nitrobenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one has been compared theoretically and experimentally values. For this purpose, firstly studied compound has been optimized using B3LYP, HF method and 6-311G (d, p) the basic set. ¹H-NMR and ¹³C-NMR chemical shift values according to the method GIAO by obtained optimized structure were calculated using Gaussian G09W computer program in gas phase. Theoretically and experimentally values according to $\delta_{calc} = a + b \cdot \delta_{exp}$ Eq. were plotted by the SigmaPlot program. According to obtained conclusions, theoretical and experimental values were seen to be compatible. In the theoretical part of the study, Also, The synthesized compound of values calculated IR frequencies using the same methods and the basic set were calculated in gas phase. Which, founded values are multiplied by appropriate adjustment factors. Theoretical infrared spectrums were obtained according to HF and B3LYP methods. Veda4f program was used for theoretically identification of calculated IR data. Additionally, the molecule was found bond lengths, bond angles, the HOMO-LUMO energy, dipole moments, mulliken charges, total energy of the molecule, ionization potential, electron affinity, molecular softness, molecular hardness and electronegativity with from both methods.

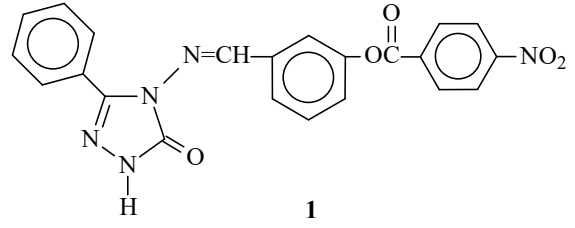
Keywords: B3LYP, GIAO, HF, 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one, 6-311G(d,p)

*(Corresponding author) e-mail: muratbeytur83@gmail.com

GİRİŞ

Deneysel çalışmaları desteklemek veya programları kullanılarak yapılmaktadır. çalışma yapmadan önce moleküllerin Bu tür hesaplamaların temelini kuantum analiz sonuçlarını tahmin edebilmek için mekaniği oluşturur. Bu programlar kuantum kimyasal hesaplamaları moleküllerin moleküler yapısı, uzaydaki moleküler modelleme gibi bilgisayar en kararlı durumu olan

optimize edilmiş geometrisi, toplam enerji, dipol moment, spektroskopik parametreler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve IR titreşim frekansları) gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Nitekim, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin spektroskopik (IR ve NMR) ve elektronik özellikleri Hartree-Fock (HF) ve density functional theory (B3LYP) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır (Yüksek ve ark., 2005a; Yüksek ve ark., 2005b). Bu çalışmada, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi olan 3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**1**) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) ve HF/6-311G(d,p) temel setleri kullanılarak teorik spektroskopik özellikleri incelenerek bazı deneysel parametrelerle (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) mukayese edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Molekülün kimyasal yapısı

MATERYAL VE YÖNTEM

Hesaplama Yöntemleri

Bu çalışmada, *ab-initio*, moleküler mekanik ve yarı-deneysel metotları gibi kapsamlı ve çok sayıda temel set seçeneğine sahip bilgisayar destekli hesaplama programı olan Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch et al., 2009). Bu program ile bileşikler için geometrik optimize işlemi yapılabilir, toplam enerjileri, IR frekans değerleri, mulliken atomik yükleri ve indüklenmiş dipol momentleri teorik olarak hesaplanabilir. İlaveten, kimyasal reaksiyonlarda oluşan geçiş durumları ve reaksiyon mekanizmaları da bu program ile taranabilir. Ayrıca, moleküllerin

teorik infrared ve UV-vis spektrumları, NMR kimyasal kayma değerleri ve manyetik titreşim şiddetleri, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgisi, elektron yoğunluğu ve hiperkutuplanma gibi birçok özelliği hesaplanabilir. Bütün bu teorik hesaplama işlemlerinde moleküllerin veya atomların temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Frisch et al., 2009; (Atalay, Avcı & Başoğlu, 2008).

Ab-initio metodu, deneysel veriler kullanılmadan Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanan bir yöntemdir. Buna karşın, yarı deneysel ve moleküler mekanik metotları, Planck sabiti ve elektron kütlesi sabitleri bu denklemlerle tam bağımlı değildir (Apaydın, 1991; Jensen, 1999). Schrödinger dalga denklemini tek elektronlu hidrojen atomuyla çözümü mümkündür. Ancak, çok elektronlu sistemlerde çözümü zor olduğundan dolayı Hartree-Fock öz uyumlu alan

teorisi (HF-SCF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) gibi matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonu teorisi metotları ile IR, NMR gibi spektroskopik özellikler ve elektronik özellikler yardımıyla moleküllerin yapıları tayin edilebilir. Teorik kimyanın son yıllarda giderek yaygın olmasının nedenlerinden biri de deneysel verilere ihtiyaç duyulmamasıdır (Apaydın, 1991).

Bu çalışmada, 3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1) molekülünün yapısı teorik olarak incelendi ve elde edilen teorik veriler bazı deneysel verilerle mukayese edildi, Öncelikle, molekülün üç boyutlu geometrisi Gaussview (Dennington et al., 2009) programında çizilerek GAUSSIAN 09W paket programında (Frisch et al., 2009) giriş verisi olarak kullanılarak gaz fazında optimize edildi. Titreşim frekansları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR,

kimyasal kayma değerleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, toplam enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatiflik özellikleri Hartree Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) (Becke, 1988; Lee et al., 1998) metotları ve 6-311G(d,p) temel seti yardımıyla hesaplanmıştır.

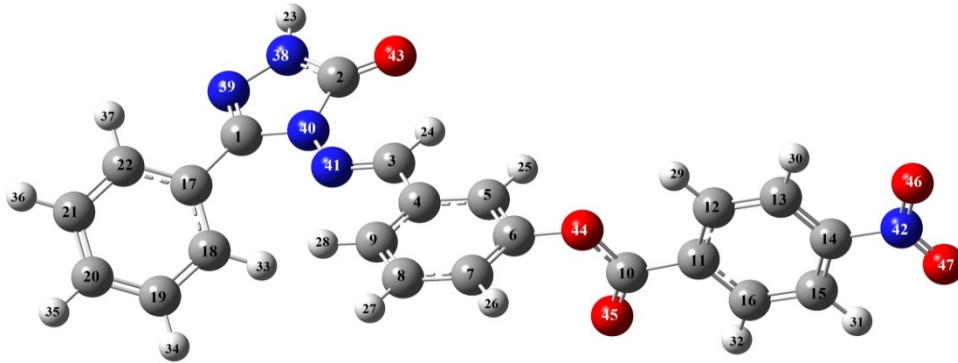
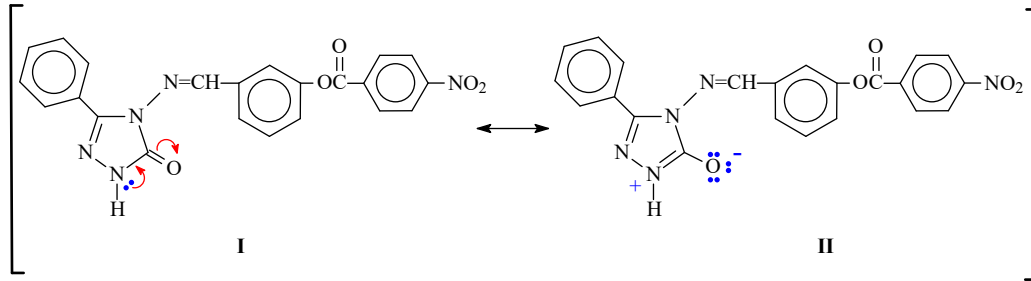
BULGULAR VE TARTIŞMA

Geometrik Optimizasyon

Molekülün üç boyutlu görsel olarak yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında (Dennington et al., 2009) çizildi. Çizilen bu geometriden Gaussian 09W programı kullanılarak Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G(d,p) temel seti ile optimize edilerek bileşikteki herbir atomun minimum enerjili, uzaydaki en kararlı

yerleşimleri ve uzay yapısı belirlenmiştir (Atalay, Avcı & Başoğlu, 2008) (Şekil 2). Böylece, bağ uzunlukları (Çizelge 1) ve bağ açıları (Çizelge 2) teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) verilerle uyumunu incelemek için 1 bileşiğinin C-3'e bağlı fenil halkarındaki C-C bağ uzunlukları ile C-H bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Literatürde benzen halkasındaki tüm C-C bağ uzunlukları 1.397 \AA , C-H bağ uzunlukları ise 1.084 \AA olarak ölçülmüştür (Gökçe ve ark., 2012;). 1 bileşiğinin yapısında bulunan iki fenil grubu C-C bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP 6-311(d,p) 1.392 \AA ve HF 6-311(d,p) 1.381 \AA olarak bulunmuştur. B3LYP temel setine göre bulunan ortalama C-C bağ uzunluğunun deneysel değere yakın, fakat biraz düşük olduğu görülmüştür ki bu sonuç literatürle uyumludur (Avcı ve Ark.,

2009). Aynı bileşikte aril C-H bağ deneysel C-N tek ve C=N çift bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP ve HF uzunlukları sırasıyla 1.49 Å ve 1.27 Å temel setlerine göre sırasıyla 1.084 Å ve olarak verilmiştir (İkizler, 1996). B3LYP ve HF metodlarına göre elde edilen ortalama bağ uzunluklarının deneysel C-N ortalama C-H bağ uzunluğu literatürdeki tek ve C=N çift bağ uzunluklarının değere yakın olduğu görülmüştür. Teorik arasında bir değere sahip olduğu bağ uzunluklarının incelenmesi sırasında görülmektedir. Dolayısıyla 4,5-dihidro- ilginç bir diğer sonuca da varılmıştır. 1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasında C(2)-NH C(2)-NH bağ uzunluğu B3LYP ve HF bağının kısmi çifte bağ karakteri taşıdığı temel setleri ile sırasıyla 1.369 Å ve söylenebilir. Bu durum aşağıdaki rezonans 1.345 Å olarak bulunmuştur. Literatürde strüktürleri ile açıklanabilir.



Şekil 2. Molekülün (6-311G (d,p)) gausview görünümü

Çizelge 1. Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å^0)

| | Bağ Tipi | B3LYP (Å^0) | HF (Å^0) | | Bağ Tipi | B3LYP (Å^0) | HF (Å^0) |
|----|-------------|------------------------|---------------------|----|-------------|------------------------|---------------------|
| 1 | C(1)-N(39) | 1.3064 | 1.2715 | 25 | C(5)-H(25) | 1.0829 | 1.0752 |
| 2 | C(1)-N(40) | 1.3973 | 1.3885 | 26 | C(5)-C(6) | 1.3922 | 1.3800 |
| 3 | C(1)-C(17) | 1.4699 | 1.4771 | 27 | C(6)-O(44) | 1.3984 | 1.3850 |
| 4 | C(17)-C(18) | 1.4040 | 1.3907 | 28 | C(6)-C(7) | 1.3915 | 1.3762 |
| 5 | C(17)-C(22) | 1.4055 | 1.3905 | 29 | C(7)-H(26) | 1.0846 | 1.0744 |
| 6 | C(18)-H(33) | 1.0822 | 1.0726 | 30 | C(7)-C(8) | 1.3976 | 1.3883 |
| 7 | C(18)-C(19) | 1.3941 | 1.3837 | 31 | C(8)-H(27) | 1.0855 | 1.0750 |
| 8 | C(19)-H(34) | 1.0860 | 1.0754 | 32 | C(8)-C(9) | 1.3897 | 1.3800 |
| 9 | C(19)-C(20) | 1.3953 | 1.3855 | 33 | C(9)-H(28) | 1.0840 | 1.0733 |
| 10 | C(20)-H(35) | 1.0860 | 1.0756 | 34 | O(44)-C(10) | 1.3656 | 1.3351 |
| 11 | C(21)-C(22) | 1.3968 | 1.3851 | 35 | C(10)-O(45) | 1.2092 | 1.1837 |
| 12 | C(21)-H(36) | 1.0859 | 1.0753 | 36 | C(10)-C(11) | 1.4940 | 1.4955 |
| 13 | C(22)-H(37) | 1.0844 | 1.0739 | 37 | C(11)-C(12) | 1.4021 | 1.3894 |
| 14 | N(39)-N(38) | 1.3741 | 1.3665 | 38 | C(11)-C(16) | 1.4022 | 1.3888 |
| 15 | N(38)-H(23) | 1.0072 | 0.9908 | 39 | C(12)-H(29) | 1.0840 | 1.0728 |
| 16 | N(38)-C(2) | 1.3692 | 1.3448 | 40 | C(12)-C(13) | 1.3900 | 1.3812 |
| 17 | C(2)-O(43) | 1.2222 | 1.2018 | 41 | C(13)-H(30) | 1.0824 | 1.0710 |
| 18 | N(40)-C(2) | 1.4198 | 1.3885 | 42 | C(13)-N(42) | 1.4761 | 1.3826 |
| 19 | N(40)-N(41) | 1.3710 | 1.3648 | 43 | N(42)-O(46) | 1.2296 | 1.1926 |
| 20 | N(41)-C(3) | 1.2888 | 1.2593 | 44 | N(42)-O(47) | 1.2299 | 1.1928 |
| 21 | C(3)-H(24) | 1.0876 | 1.0747 | 45 | C(14)-C(15) | 1.3931 | 1.3814 |
| 22 | C(3)-C(4) | 1.4677 | 1.4771 | 46 | C(15)-H(31) | 1.0824 | 1.0710 |
| 23 | C(4)-C(5) | 1.4028 | 1.3878 | 47 | C(15)-C(16) | 1.3914 | 1.3830 |
| 24 | C(4)-C(9) | 1.4063 | 1.3938 | 48 | C(16)-H(32) | 1.0829 | 1.0720 |

Çizelge 2. Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak elde edilen bağ açıları (0)

| | Bağ Açılı (0) | | HF | | Bağ Açılı (0) | | HF |
|----|--------------------|--------|--------|----|--------------------|--------|--------|
| 1 | C(1)-N(39)-N(38) | 105,11 | 105,35 | 38 | H(25)-C(5)-C(6) | 120,42 | 119,49 |
| 2 | C(1)-N(40)-N(41) | 122,53 | 122,08 | 39 | C(5)-C(6)-O(44) | 122,40 | 118,90 |
| 3 | C(1)-N(40)-C(2) | 108,26 | 107,94 | 40 | C(5)-C(6)-C(7) | 121,42 | 121,53 |
| 4 | C(1)-C(17)-C(18) | 122,84 | 122,03 | 41 | O(44)-C(6)-C(7) | 116,04 | 119,49 |
| 5 | C(1)-C(17)-C(22) | 117,90 | 118,30 | 42 | C(6)-C(7)-H(26) | 119,37 | 119,92 |
| 6 | C(17)-C(18)-H(33) | 119,85 | 120,19 | 43 | C(6)-C(7)-C(8) | 119,07 | 118,82 |
| 7 | C(17)-C(18)-C(19) | 120,04 | 119,97 | 44 | H(26)-C(7)-C(8) | 121,56 | 121,26 |
| 8 | H(33)-C(18)-C(19) | 120,11 | 119,83 | 45 | C(7)-C(8)-H(27) | 119,46 | 119,50 |
| 9 | C(18)-C(19)-H(34) | 119,45 | 119,62 | 46 | C(7)-C(8)-C(9) | 120,53 | 120,60 |
| 10 | C(18)-C(19)-C(20) | 120,48 | 120,25 | 47 | H(27)-C(8)-C(9) | 120,01 | 119,90 |
| 11 | H(34)-C(19)-C(20) | 120,07 | 120,13 | 48 | C(8)-C(9)-H(28) | 120,93 | 120,59 |
| 12 | C(19)-C(20)-C(21) | 119,70 | 119,92 | 49 | C(8)-C(9)-C(4) | 120,04 | 120,01 |
| 13 | C(19)-C(20)-H(35) | 120,15 | 120,09 | 50 | H(28)-C(9)-C(4) | 119,03 | 119,40 |
| 14 | H(35)-C(20)-C(21) | 120,15 | 120,06 | 51 | C(9)-C(4)-C(5) | 119,67 | 119,51 |
| 15 | C(20)-C(21)-C(22) | 120,19 | 120,05 | 52 | C(6)-O(44)-C(10) | 120,84 | 119,20 |
| 16 | C(20)-C(21)-H(36) | 120,17 | 120,21 | 53 | O(44)-C(10)-O(45) | 124,52 | 123,98 |

| | | | | | | | |
|----|-------------------|--------|--------|----|-------------------|--------|--------|
| 17 | H(36)-C(21)-C(22) | 120,15 | 119,75 | 54 | O(44)-C(10)-C(11) | 111,23 | 112,16 |
| 18 | C(21)-C(22)-C(17) | 119,65 | 120,20 | 55 | O(45)-C(10)-C(11) | 124,25 | 123,90 |
| 19 | C(21)-C(22)-H(37) | 120,66 | 120,41 | 56 | C(10)-C(11)-C(12) | 117,28 | 122,04 |
| 20 | H(37)-C(22)-C(17) | 118,96 | 119,39 | 57 | C(10)-C(11)-C(16) | 122,56 | 117,52 |
| 21 | N(39)-C(1)-N(40) | 110,70 | 110,61 | 58 | C(11)-C(12)-H(29) | 118,75 | 120,14 |
| 22 | N(39)-N(38)-H(23) | 120,39 | 120,95 | 59 | H(29)-C(12)-C(13) | 120,96 | 119,94 |
| 23 | N(39)-C(1)-C(17) | 122,61 | 123,40 | 60 | C(12)-C(13)-C(14) | 118,45 | 119,91 |
| 24 | H(23)-N(38)-C(2) | 124,97 | 125,32 | 61 | C(12)-C(13)-H(30) | 121,96 | 121,37 |
| 25 | N(38)-C(2)-N(40) | 101,42 | 102,16 | 62 | H(30)-C(13)-C(14) | 119,59 | 120,12 |
| 26 | N(38)-C(2)-O(43) | 129,76 | 129,37 | 63 | C(13)-C(14)-C(15) | 122,43 | 122,52 |
| 27 | O(43)-C(2)-N(40) | 128,82 | 128,47 | 64 | C(13)-C(14)-N(42) | 118,81 | 118,68 |
| 28 | C(2)-N(40)-N(41) | 128,70 | 129,19 | 65 | N(42)-C(14)-C(15) | 118,76 | 118,73 |
| 29 | N(40)-C(1)-C(17) | 126,69 | 125,75 | 66 | C(14)-N(42)-O(46) | 117,54 | 117,56 |
| 30 | N(40)-N(41)-C(3) | 119,20 | 120,02 | 67 | C(14)-N(42)-O(47) | 117,55 | 117,54 |
| 31 | N(41)-C(3)-H(24) | 122,45 | 122,71 | 68 | C(14)-C(15)-C(16) | 118,64 | 118,36 |
| 32 | N(41)-C(3)-C(4) | 119,51 | 119,73 | 69 | C(14)-C(15)-H(31) | 119,50 | 120,17 |
| 33 | H(24)-C(3)-C(4) | 118,04 | 117,57 | 70 | H(31)-C(15)-C(16) | 121,86 | 121,48 |
| 34 | C(3)-C(4)-C(5) | 117,93 | 118,15 | 71 | C(15)-C(16)-C(11) | 120,04 | 120,15 |
| 35 | C(3)-C(4)-C(9) | 122,40 | 122,34 | 72 | C(15)-C(16)-H(33) | 120,17 | 119,91 |
| 36 | C(4)-C(5)-H(25) | 120,31 | 120,98 | 73 | H(32)-C(16)-C(11) | 119,79 | 120,14 |
| 37 | C(4)-C(5)-C(6) | 119,27 | 119,53 | 74 | C(16)-C(11)-C(12) | 120,16 | 120,44 |

İnfrared Spektrum Analizi

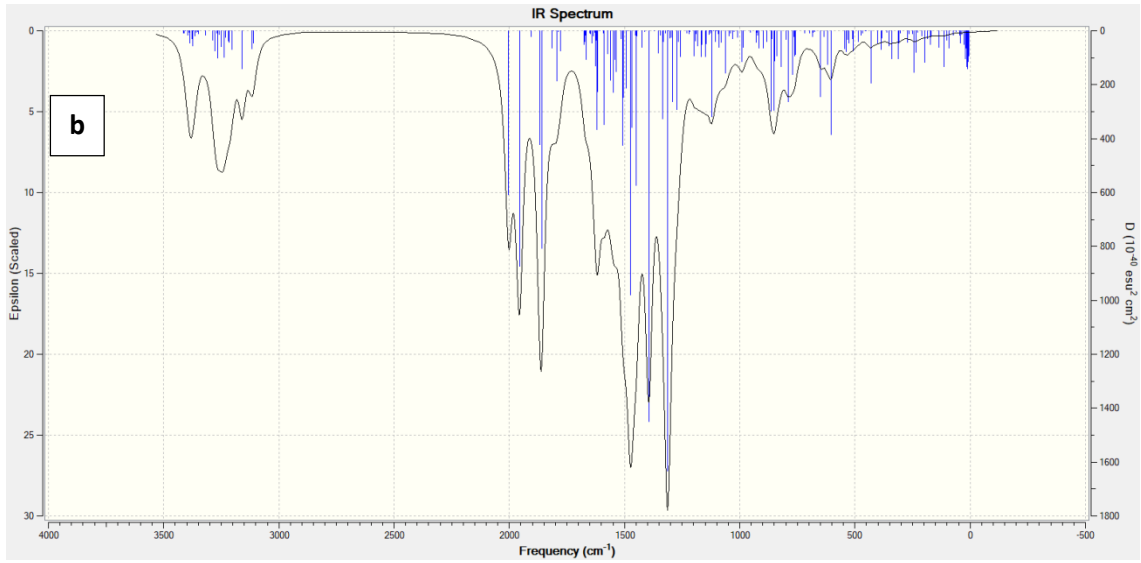
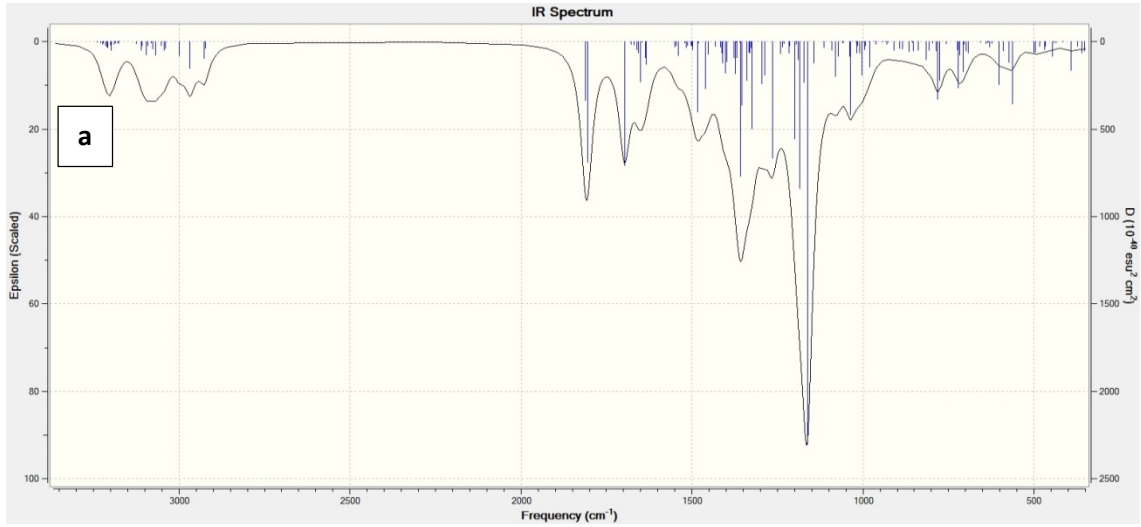
Molekülün (1) B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-311G(d,p) temel setine göre teorik titreşim frekansları gaz fazında hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamıştır. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. B3LYP ve HF'ye göre elde edilen değerler kullanılarak teorik IR spektrumları çizilmiştir (Şekil 3) ve titreşim frekansları B3LYP/6-311G(d,p) için 0,9516 ve HF/6-311G(d,p) metodu için 0,9905 katsayıları ile çarpılmıştır (Merrick et al.,

2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel IR spektral değerleri (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) mukayese edilmiştir. Bu karşılaştırma sonucu teorik bulguların deneysel verilerle ve literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (Lee, 1998; Akyıldırım ve ark., 2012; Gökçe ve ark., 2012; Kayalar, 2012). Teorik olarak elde edilen titreşim verilerinin belirlenmesinde veda4f yazılım programından yararlanılmıştır.

Çizelge 3. Molekülün deneysel ve seçilmiş teorik frekans değerleri ve titreşim türleri

| Titreşim türleri | Deneysel | Skalalı DFT | Skalalı HF |
|---|----------|-------------|------------|
| τ HCCC (49), | 803 | 829 | 839 |
| τ HCCC (94) | 841 | 857 | 909 |
| ν OC (34), ν CC (13), δ OCO (12) | 1264 | 1306 | 1343 |
| ν ON (76), δ ONO (10) | 1351 | 1393 | 1558 |
| ν ON (18), ν CC (47) | 1526 | 1587 | 1678 |
| ν NC (48) | 1577 | 1608 | 1777 |
| ν NC (54) | 1607 | 1641 | 1799 |
| ν OC (67), ν NC (14) | 1707 | 1726 | 1864 |
| ν OC (88) | 1736 | 1785 | 1910 |
| ν NH (100) | 3159 | 3452 | 3738 |

ν , gerilme; δ , bükülme; δ_s , makaslama; ρ , sallanma; γ , düzlem dışı bükülme τ , dönme

**Şekil 3.** Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) IR spektrumları

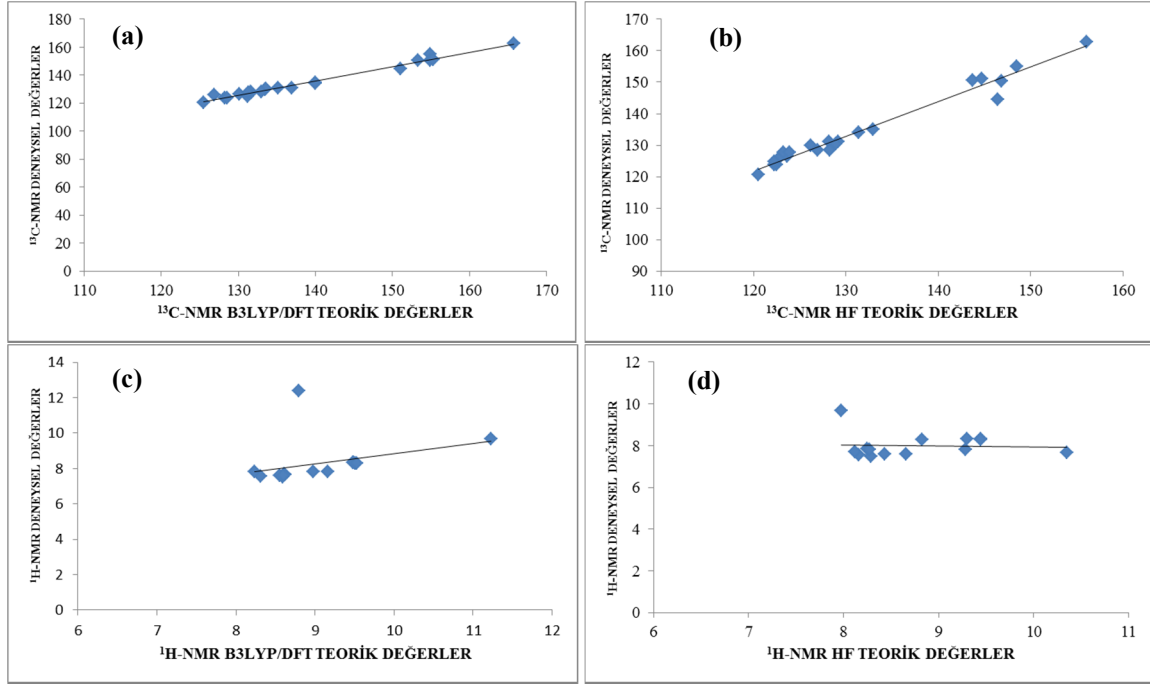
NMR Spektral Analiz

Bu çalışmada, 3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1) bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için öncelikle en minimum enerjili optimize edilmiş yapılar elde edilmiştir. Bu optimize yapılar sayesinde kimyasal kayma değerleri, HF ve B3LYP metotlarında GIAO NMR yaklaşımı (Wolinski, 1990) ile 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak DMSO'da oluşturulmuştur (Çizelge 4). Deneysel (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) ve teorik ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri regresyon analizi en küçük kareler yöntemine göre yapılarak bulunan R² değerlerinin son derece uyumlu olduğu görülmüştür. (Şekil 4). Elde edilen molekülün elde edilen R² değerleri; B3LYP/6-311G(d,p) (DMSO) için; ¹³C: 0.995, ¹H: 0.904 ve HF/6-311G(d,p) için; ¹³C: 0.992, ¹H: 0.876 olarak

hesaplanmıştır. $\delta_{calc} = a \delta_{exp} + b$ formülü ile ¹³C-NMR ve ¹H-NMR verilerinin standart hata oranları her iki yönetime göre hesaplanmıştır. ¹³C-NMR ve ¹H-NMR Kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak mukayese edilmiş ve bu oranlar arasında **a**, **b** ve **R** değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir (Şekil 4). Aynı metod ve temel setlere göre DMSO çözücülü ortamda incelenen molekülün deneysel olarak elde edilen (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında bir uyum olduğu görülmüştür. Ancak, 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H protonunun asidik özellik taşıdığından dolayı (Yüksek, 1992; Bahçeci ve ark., 2002) N-H protonu için elde edilen deneysel değer, hesaplanan teorik değer daha düşük alanda ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4. Molekülün TMS'ye göre deneysel ve teorik olarak ^{13}C ve ^1H -NMR (B3LYP/(DMSO) ve HF/(DMSO)) kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

| No | Deneysel | DFT/6-311G(d,p)/DMSO | Fark/DMSO | HF/6-311G(d,p)/DMSO | Fark/DMSO |
|-----|----------|----------------------|-----------|---------------------|-----------|
| C1 | 144,41 | 151,07 | -6,66 | 146,48 | -2,07 |
| C2 | 150,37 | 153,29 | -2,92 | 146,83 | 3,54 |
| C3 | 155,02 | 154,91 | 0,11 | 148,53 | 6,49 |
| C4 | 134,08 | 139,97 | -5,89 | 131,36 | 2,72 |
| C5 | 126,39 | 130,15 | -3,76 | 123,70 | 2,69 |
| C6 | 150,64 | 154,94 | -4,30 | 143,69 | 6,95 |
| C7 | 125,72 | 126,92 | -1,20 | 122,74 | 2,98 |
| C8 | 129,97 | 133,51 | -3,54 | 126,19 | 3,78 |
| C9 | 120,60 | 125,53 | -4,93 | 120,57 | 0,03 |
| C10 | 162,86 | 165,77 | -2,91 | 156,05 | 6,81 |
| C11 | 134,91 | 140,00 | -5,09 | 132,93 | 1,98 |
| C12 | 131,14 | 136,92 | -5,78 | 128,20 | 2,94 |
| C13 | 123,75 | 128,26 | -4,51 | 122,50 | 1,25 |
| C14 | 151,15 | 155,31 | -4,16 | 144,72 | 6,43 |
| C15 | 123,75 | 128,59 | -4,84 | 122,27 | 1,48 |
| C16 | 131,14 | 135,18 | -4,04 | 129,19 | 1,95 |
| C17 | 124,78 | 131,23 | -6,45 | 122,22 | 2,56 |
| C18 | 128,37 | 131,58 | -3,21 | 128,27 | 0,10 |
| C19 | 127,80 | 131,72 | -3,92 | 123,25 | 4,55 |
| C20 | 130,26 | 133,55 | -3,29 | 128,94 | 1,32 |
| C21 | 127,80 | 131,35 | -3,55 | 123,94 | 3,86 |
| C22 | 128,37 | 133,01 | -4,64 | 126,97 | 1,40 |
| H23 | 12,39 | 8,80 | 3,59 | 7,98 | 4,41 |
| H24 | 9,67 | 11,23 | -1,56 | 10,35 | -0,68 |
| H25 | 7,65 | 8,62 | -0,97 | 8,16 | -0,51 |
| H26 | 7,55 | 8,31 | -0,76 | 8,12 | -0,57 |
| H27 | 7,70 | 8,61 | -0,91 | 8,25 | -0,55 |
| H28 | 7,84 | 9,16 | -1,32 | 8,83 | -0,99 |
| H29 | 8,28 | 9,51 | -1,23 | 9,30 | -1,02 |
| H30 | 8,34 | 9,48 | -1,14 | 9,44 | -1,10 |
| H31 | 8,34 | 9,49 | -1,15 | 9,44 | -1,10 |
| H32 | 8,28 | 9,53 | -1,25 | 9,28 | -1,00 |
| H33 | 7,80 | 8,98 | -1,18 | 8,66 | -0,86 |
| H34 | 7,60 | 8,55 | -0,95 | 8,29 | -0,69 |
| H35 | 7,50 | 8,59 | -1,09 | 8,43 | -0,93 |
| H36 | 7,60 | 8,60 | -1,00 | 8,27 | -0,67 |
| H37 | 7,80 | 8,24 | -0,44 | 8,67 | -0,87 |

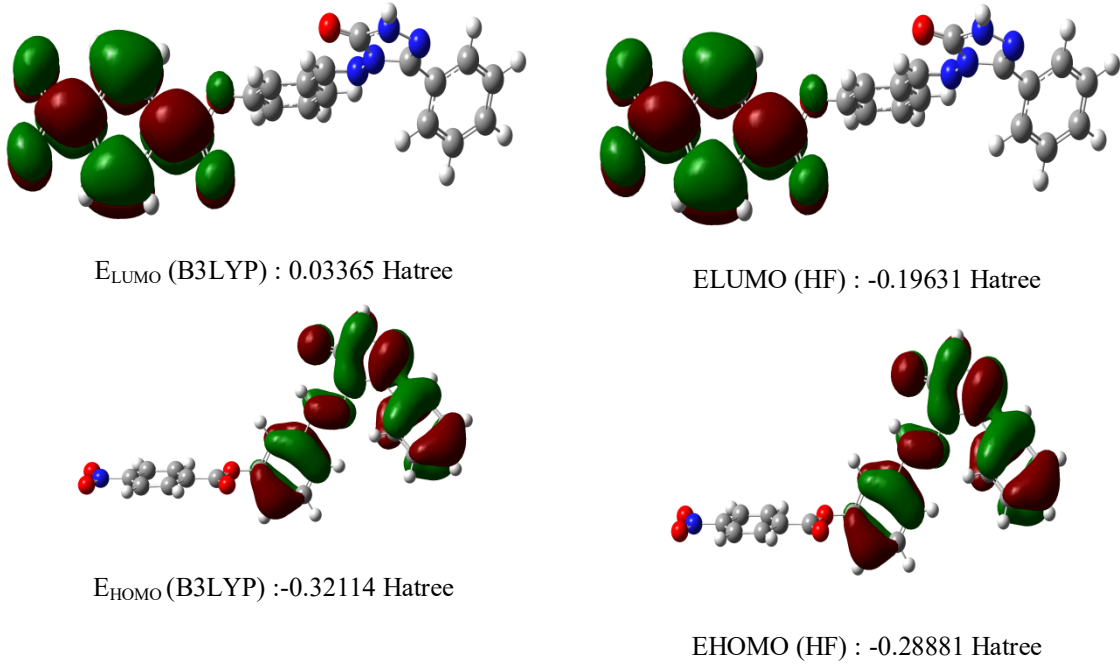


Şekil 4. Molekülün B3LYP(DMSO) ve HF(DMSO) yöntemleriyle deneysel ve teorik ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması

Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Dolu olan en yüksek enerjili orbitaller (E_{HOMO}) ve boş olan en düşük enerjili moleküler orbitaller (E_{LUMO}) reaksiyonların mekanizmasını oluşturan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi bu kimyasal reaksiyonlarda elektron verme eğilimi (π donor), LUMO enerjisi ise elektron alma eğilimi (π acceptor) olarak tanımlanır (Fukui, 1982) (Şekil 5). Moleküle 6-311G(d,p) polarize temel seti uygulanarak B3LYP ve HF yöntemleriyle

elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO-LUMO enerjilerinden moleküler parametreler (**I**; İyonlaşma potansiyeli, **A**; elektron ilgisi, η ; moleküler sertlik, **S**; moleküler yumuşaklık ve χ ; elektronegatiflik), toplam enerjiler, dipol moment ve Mulliken atomik yük (Mulliken, 1955) yük değerleri belirlenmiştir (Çizelge 5-7).



Şekil 5. Molekülün B3LYP 6-311G(d,p) ve HF 6-311G(d,p)'ye göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Çizelge 5. Molekülün atomlarının B3LYP ve HF'ye göre hesaplanan elektronik özellikleri

| | B3LYP | HF |
|----------------------------|-----------------|-----------------|
| I; İyonlaşma Potansiyeli | 0.22262 Hatree | 0.28881 Hatree |
| A; Elektron İlgisi | -0.10839 Hatree | 0.19631 Hatree |
| η ; Moleküler Sertlik | 0.16550 Hatree | 0.04625 Hatree |
| S; Moleküler Yumuşaklık | 3.30000 Hatree | 10.8000 Hatree |
| χ ; elektronegatiflik | 0.05712 Hatree | 0.24256 Hatree |
| Toplam Enerji | -1497.1641 a.u. | -1488.2975 a.u. |

Çizelge 6. Molekülün teorik (B3LYP/6-311G(d,p) (a) ve HF/6-311G(d,p) (b)) hesaplanan dipol moment değerleri

| Dipol Moment | B3LYP (debye) | HF (debye) |
|----------------|---------------|------------|
| μ_x | 4.2479 | 4.5465 |
| μ_y | -2.5295 | -3.3809 |
| μ_z | -0.9183 | -0.9542 |
| μ_{Toplam} | 5.0286 | 5.7455 |

Çizelge 7. Molekülün teorik (B3LYP/6-311G(d,p) (a) ve HF/6-311G(d,p) (b)) hesaplanan mulliken atomik yük değerleri

| | B3LYP | HF | | B3LYP | HF | | B3LYP | HF |
|------------|--------|--------|------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| C1 | 0.492 | 0.616 | C17 | 0.092 | -0.044 | H33 | 0.111 | 0.183 |
| C2 | 0.824 | 1.055 | C18 | -0.095 | 0.118 | H34 | 0.093 | 0.158 |
| C3 | 0.119 | 0.181 | C19 | -0.096 | 0.159 | H35 | 0.091 | 0.157 |
| C4 | 0.062 | -0.078 | C20 | -0.075 | 0.135 | H36 | 0.091 | 0.157 |
| C5 | -0.110 | -0.154 | C21 | -0.101 | 0.164 | H37 | 0.109 | 0.178 |
| C6 | 0.311 | 0.374 | C22 | -0.091 | 0.108 | N38 | -0.427 | -0.562 |
| C7 | -0.098 | -0.145 | H23 | 0.291 | 0.342 | N39 | -0.345 | -0.345 |
| C8 | -0.101 | -0.156 | H24 | 0.163 | 0.229 | N40 | -0.450 | -0.648 |
| C9 | -0.092 | -0.121 | H25 | 0.120 | 0.181 | N41 | -0.310 | -0.319 |
| C10 | 0.606 | 0.850 | H26 | 0.103 | 0.174 | N42 | 0.391 | 0.527 |
| C11 | 0.024 | -0.176 | H27 | 0.100 | 0.165 | O43 | -0.537 | -0.655 |
| C12 | -0.106 | -0.119 | H28 | 0.117 | 0.192 | O44 | -0.542 | -0.712 |
| C13 | -0.096 | -0.115 | H29 | 0.138 | 0.209 | O45 | -0.459 | -0.540 |
| C14 | 0.254 | 0.141 | H30 | 0.147 | 0.226 | O46 | -0.389 | -0.464 |
| C15 | -0.096 | -0.114 | H31 | 0.145 | 0.227 | O47 | -0.390 | -0.466 |
| C16 | -0.108 | -0.121 | H32 | 0.130 | 0.215 | | | |

SONUÇLAR

3-Fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**1**) molekülünün geometrik, IR ve NMR gibi spektroskopik özellikleri ve elektronik özellikleri teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve HF/6-311G(d,p) method ve temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle molekülün en kararlı yapısının ve minimum enerjili yapısının bulunabilmesi amacıyla,

B3LYP ve HF metodları kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen minimum enerjili geometrik yapıdan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenmiştir. Molekülün elde edilen en kararlı yapısından titreşim frekansları hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan IR frekanslarının titreşim türlerini belirleyebilmek için GaussView programında bulunan titreşim hareketlerinden ve Veda4f programından

yararlanılmıştır. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları uygun uyum faktörleriyle çarpılarak deneysel veriler ile uyumlu hale getirildi ve her iki yöneme göre IR spektrumları elde edilmiştir. Yine optimize yapıdan yola çıkarak $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri GIAO metodu kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen teorik veriler deneysel değerler ile mukayese edilerek uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, **1** tipi bileşiğin moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri her iki metoda göre hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları ve bu enerji farklarından moleküler parametreler (**I**; İyonlaşma potansiyeli, **A**; elektron ilgisi, **η** ; moleküler sertlik, **S**; moleküler yumuşaklık ve **χ** ; elektronegatiflik) ve Mulliken atomik yük değerleri belirlendi.

KAYNAKLAR

- Akyıldırım O, Yüksek H, Gökçe H, Bahçeli S 2012.** The molecular structure, spectroscopic properties and quantum chemical calculations of 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones molecule. 2nd International Conference on Computation for Science and Technology, Niğde.
- Apaydın F 1991.** Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 3: 6-8.
- Atalay Y, Avcı D, Başoğlu A 2008.** Molecular structure, vibrational and chemical shift assignments of 8-hydroxy-1-methylquinolinium iodide hydrate by density functional theory (DFT) and ab initio Hartree-Fock (HF) calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71 (3): 760-765.
- Avcı D, Atalay Y, Şekerci M, Dinçer M 2009.**

- Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 3-(2-Hydroxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5-(4*H*)-thione by DFT and *ab initio* HF calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73 (1), 212-217.
- Bahçeci Ş, Yüksek H, Ocak Z, Köksal C, Özdemir M 2002.** Synthesis and non-aqueous medium titrations of some new 4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one derivatives”, *Acta Chimica Slovenica*, 49; 783-794.
- Becke AD 1988.** Density-functional exchangeenergy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, pp. 3098-3100.
- Dennington R, Keith T, Millam J 2009.** GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, 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, Vreven TJ., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox D J, 2009.** Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Fukui K 1982.** Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, *Science*, pp. 747-

754.

Gans P 1971. Vibrating Molecules. Chapman and Hall, 18-59 .

Gökçe H, Bahçeli S, Akyıldırım O,

Yüksek H 2012. The molecular structure, spectroscopic properties and quantum chemical calculations of 3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzyliden-amino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones

molecule, 2nd International Conference on Computation for Science and Technology, PP-18, 9-11 temmuz 2012, Niğde.

Gürsoy-Kol Ö, Yüksek H 2010.

Synthesis and In-vitro Antioxidant Evaluation of Some Novel 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives. E-Journal of Chemistry, 7 (1): 123-136.

İkizler AA 1996. Organik Kimyaya Giriş, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, Türkiye, 398s.

Jamróz MH 2004. Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 program, Warsaw.

Jensen F 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., 26-38.

Kayalar MT 2012. Bazı 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin spektroskopik özelliklerinin deneysel ve bilgisayar destekli teorik incelenmesi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Lee C, Yang W, R. Parr G 1998. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B, 785-789.

Lee SY 1998. Molecular Structure and Vibrational Spectra of Biphenyl in the Ground and the lowest Triplet States. Density Functional Theory Study”, Bull. Korean chemical Society, 19 (1); 93-98.

- Merrick JP, Moran D, Radom L 2007.** An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *Journal of Physical Chemistry A*, 111 (45); 11683-11700.
- Mulliken RS 1955.** Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *Journal of Chemical Physics*, 23; 1833–1840.
- Wolinski K, Hilton JF, Pulay P 1990.** *Journal of the American Chemical Society*, 112; 8251.
- Yüksek H 1992.** 3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların bazı reaksiyonlarının incelenmesi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Yüksek H, Gürsoy Ö, Çakmak İ, Alkan M 2005.** Synthesis and GIAO NMR Calculation for Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ^1H and ^{13}C Chemical Shifts. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43; 585-587.
- Yüksek H, Çakmak İ, Sadi S, Alkan M 2005.** Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ^1H and ^{13}C Chemical Shifts. *International Journal of Molecular Sciences*, 6; 219-229.

Thiophin (Triflorfenil) İzomerlerinin Yapısal Parametrelerinin, Elektronik ve Nonlineer Optik Özelliklerinin Kuramsal İncelenmesi

Güventürk UĞURLU*

Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kars

Yayın Kodu: 5-2A

Özet

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen molekülünün fenil halkası üzerinde flor atomlarının konumları değiştirilerek oluşturulan 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinden 3-(2, 3, 4-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 3, 5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 3, 6-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 4, 5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 4, 6-triflorofenil) tiyofen, 3-(3, 4, 5-triflorofenil) tiyofen moleküllerinin yapısal parametreleri, elektronik enerjileri, dipol momentleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, polarizebiliteleri ve hiperpolarizebilite değerleri DFT B3LYP/6-31++G(d,p) ve HF/6-31++G(d,p) modelleri ile GAUSSIAN 98W paket programında hesaplandı. Elektronik enerji, dipol moment, HOMO-LUMO enerji farkı, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak elde edildi, dihedral açı 10° lik aralıklarla 0 dan 180° ye kadar değiştirildi. Her iki hesaplama modelinde, flor atomunun konumları 3-(triflorofenil) tiyofen izomerleri üzerindeki etkileri detaylı olarak tartışıldı. Moleküler orbital hesaplama sonuçları polarizebilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimleri arasında ters bir bağıntı olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: 3-(triflorofenil) tiyofen izomerleri, polarizebilite, hiperpolarizebilite ve HOMO-LUMO

Theoretical Investigation of Structural Parameters, Electronic and Nonlinear Optic Properties of 3- (Triflorophenyl) Thiophine Isomers

Abstract

In this study, the structure parameters, the electronic energies, the dipole moments, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, the polarizabilities and hyperpolarizabilities values of 3-(2, 3, 4-trifluorophenyl) thiophene, 3-(2,3,5-trifluorophenyl) thiophene, 3-(2,3,6-trifluorophenyl) thiophene, 3-(2,4,6-trifluorophenyl) thiophene, 3-(3,4,5-trifluorophenyl) thiophene molecules from 3-(trifluorophenyl) thiophene isomers formed by changing the positions of fluorine atoms on the phenyl ring of 3-phenylthiophene molecule were calculated with DFT B3LYP/6-31++G(d, p) and HF/6-31++G(d, p) methods and the GAUSSIAN 98W program package. The electronic energy, the dipole moment, the HOMO-LUMO energy difference, the polarizability and the hyperpolarizability values were obtained as a function of the dihedral angle which was varied from 0 to 180° intervals of 10°. In the both calculation methods, the effects of position of substituent fluorine atom over 3-(trifluorophenyl) thiophene isomers have been discussed in details. The results of molecular orbital calculations clearly show that there is the inverse relationship between the variation of polarizability and HOMO-LUMO energy differences by depending on dihedral angle.

Key Words: 3-(trifluorophenyl) thiophene isomers, polarizability, hyperpolarizability and HOMO-LUMO

*E-mail: gugurlu@kafkas.edu.tr

GİRİŞ

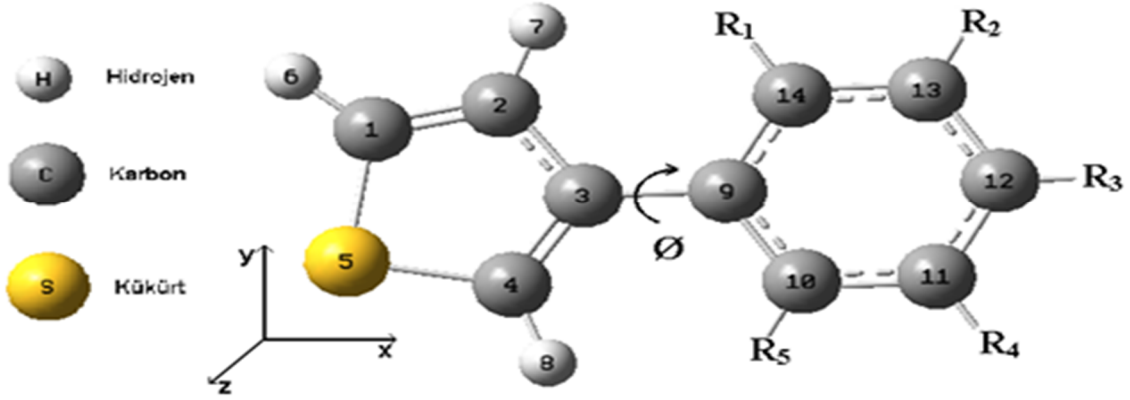
Polipirol, polianilin, polifuran ve politiyofen gibi polimerler iletkenlik özelliklerinden dolayı teknolojide transistor, foto diyot, ışık yayan diyot, batarya ve kondansatör gibi elektronik aygıtlarda temel malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanıldığı için son yıllarda büyük ilgi toplamışlardır (Kaneto *et al.*, 1983; Kaneto *et al.*, 1984). Tiyofen ve tiyofen türevlerine dayalı organik polimerler teknolojide kolay işlenmelerinden ve yüksek kararlılıklarından dolayı bu polimerlere artan bir ilgi vardır ve yeni malzeme biliminde çalışmalara konu olmuştur (Burroughes *et al.*, 1988; Dodabalapur ve Katz, 1995; Halss *et al.*, 1995). Araştırmacılar malzeme biliminde yeni malzeme üretimi için polimerleri oluşturan dimer ve moleküller üzerinde yaptıkları substitüent etkileri veya doplama işlemleri ile bu moleküllerin elektriksel ve optiksel özelliklerinin

değişebileceğini göstermişlerdir (Roncali, 1992; Roncali, 1997; Pokhodenko *et al.*, 1999). A. Rudge ve arkadaşları tiyofenin 3-konumuna fluorofenil grubunun bağlayarak oluşturdukları tiyofen türevlerinin n-katkı yoğunluğunu artırdığını ve tiyofen halkasının 3-konumuna bağlanan fenil halkası ile oluşan 3-Feniltiyofen (FT), fenil halkasındaki π -bağlarından dolayı, politiyofene göre daha kararlı olduğu ve teknolojide iletken polimer olarak kullanılabileceği yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir (Rudge *et al.*, 1994). J.P. Ferraris ve arkadaşları 3-feniltiyofen molekülünün fenil halkası üzerinde (F, SO₂Me, CN) gibi çeşitli substitüentler kullanarak elde edilen 3-feniltiyofen türevlerinin elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Ferraris *et al.*, 1998). 3-feniltiyofen ve onun türevlerinin elektro kimyasal özellikleri ile ilgili bir çok deneysel çalışmalar yapılmasına karşılık (Zhang ve Shi, 2004; Naudin *et al.*,

2002), bu moleküllerin yapısal özellikleri ile ilgili deneysel ve teorik olarak literatürde çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (Ando ve Ueda, 2002; Galasso ve De Alti, 1971; Hilal ve Abu-Eittah, 1988; Di Bari et al., 1988; Chidichimo et al., 1983)

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen molekülünün fenil halkasına bağlı flor atomlarının konumları sistematik olarak değiştirilerek oluşturulan florlu FT molekülünün 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinden 3-(2,3,4-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,3,5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,3,6-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,4,5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,4,6-triflorofenil) tiyofen, 3-(3,4,5-triflorofenil) tiyofen moleküllerinin geometrik optimizasyonları, dipol

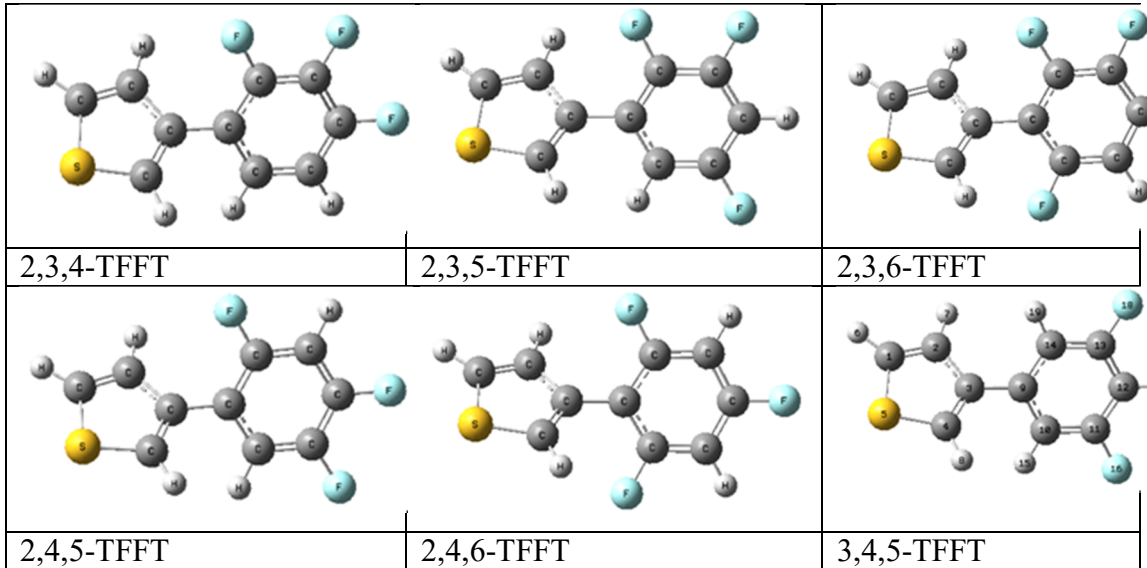
moment, elektronik enerji, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hem denge durumu geometrisinde hem de dihedral açının fonksiyonu olarak, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile 6-31++G(d, p) temel seti kullanılarak hesaplatıldı. Hesaplamalar GAUSSIAN 98W (Frisch et al., 1998) paket programında yapılmıştır. Bu çalışmada flor-süstitüe türevleri yerine florlu türevleri isimlendirmesi kullanıldı ve incelenen moleküllerin adlandırılmasında kullanılan sistematik Şekil 1'de, kimyasal ve geometrik yapı konfigürasyonları Şekil 2'de ve adlandırılmaları Çizelge 1'de verildi.



Şekil 1: 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinin adlandırılmasında kullanılan kimyasal ve geometrik yapı konfigürasyonu

Çizelge 1: 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinin adlandırılması ve kısaltmalar

| Molekül | Kısaltma | R | | | | |
|--------------------------------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ |
| 3-(2,3,4-triflorofenil)tiyofen | 2,3,4-TFFT | F | F | F | H | H |
| 3-(2,3,5-triflorofenil)tiyofen | 2,3,5-TFFT | F | F | H | F | H |
| 3-(2,3,6-triflorofenil)tiyofen | 2,3,6-TFFT | F | F | H | H | F |
| 3-(2,4,5-triflorofenil)tiyofen | 2,4,5-TFFT | F | H | F | F | H |
| 3-(2,4,6-triflorofenil)tiyofen | 2,4,6-TFFT | F | H | F | H | F |
| 3-(3,4,5-triflorofenil)tiyofen | 3,4,5-TFFT | H | F | F | F | H |



Şekil 2: 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinin konfigürasyonları

METOT

3-feniltiyofen molekülünün fenil halkasına bağlı flor atomlarının konumları sistematik olarak değiştirilerek oluşturulan florlu FT molekülünün 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinden 3-(2, 3,4-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,3,5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,3,6-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 4, 5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,4,6-triflorofenil) tiyofen, 3-(3,4,5-triflorofenil) tiyofen moleküllerinin geometrik optimizasyonları, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile 6-31++G(d, p) temel seti kullanılarak yapısal parametreleri; denge durumu geometrisi, bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları hesaplandı. Daha sonra bu moleküllerin dipol moment, elektronik enerji, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hem denge durumu geometrisinde hem de

dihedral açının fonksiyonu olarak 10° lik adımlarla 0° den 180° 'ye kadar taranarak her iki modelde hesaplanmıştır. Hesaplamalar GAUSSIAN 98W (Frisch et al., 1998) paket programında yapılmıştır. Hesaplanmış potansiyel eğrileri Fourier serisine uyarlanarak kosinüs terimleri cinsinden ifade edilerek potansiyel eğrilerin Fourier katsayıları bulunmuştur. Yapılan optimizasyonlar sonucu moleküllerin denge durumu yapısal parametreleri, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$), dihedral açıları ($^\circ$), elektronik enerjileri (a.u.) ve dipol momentleri (Debye) elde edildi.

SONUÇ**1. Yapısal Parametreler**

Bu çalışmada; Çizelge 1 'deki moleküllerin geometrik optimizasyonları HF/6-31++G(d, p) ve B3LYP/6-31++G(d, p) modelleri ile hiçbir sınırlama yapılmadan hesaplandı. Hesaplama sonuçlarında bütün

moleküllerin düzlemsel olmayan iki denge durumu olduğu belirlendi. Bunlardan birincisi 0-90° arasında (syn-form) ikincisi ise 90-180° arasında (anti-form) oldukları, syn- formundaki denge dihedral açısını θ_1 ile anti-form durumundaki denge dihedral açısı θ_2 ile gösterildi. Genellikle simetrik moleküllerde θ_1 ve θ_2 denge durum açılarının toplamı 180° 'ye eşit olmaktadır ($\theta_1 + \theta_2 = 180$) (Chidichimo *et al.*, 1983; Frisch *et al.*, 1998; Cramer, 2004; Veszpremi ve Feher, 1999; Specifying the geometry of molecules, 2005; Peng *et al.*, 1996; Introduction to Theoretical organic Chemistry, 2006; - Foresman ve Frisch, 1996; Computational Chemistry 3A1640, 2005; Koch ve Holthousen, 2001; Simons, 2003; Hehre *et al.*, 1972; Dill ve Pople, 1975; Francl *et al.*, 1982, Clark *et al.*, 1983; Krishnam *et*

al., 1980; Gill *et al.*, 1992; Frisch *et al.*, 1984; Aleman ve Julia, 1996; De Oliveira *et al.*, 2000). Fakat bu çalışmada 2,3,5-TFFT ve 2,4,5-TFFT molekülerinde iki denge durumu açısının toplamı 180° 'den yaklaşık 10° büyüktür ($\theta_1 + \theta_2 > 180$). Bu durum bahsi geçen moleküller için her iki modelde de görüldü (Çizelge 2.). Bu moleküller için elde edilen θ_2 denge durum açıları θ_1 'e göre düzlemselliğe daha yakındır. Denge durum açıları $\theta_1 + \theta_2 > 180$ şartını sağlayan moleküllerin syn-formu denge durumunda fenil halkası üzerinde orto-flor atomu bulunmaktadır. Her iki modelde de hesaplanmış moleküllerin denge durumu dihedral açıları ve elektronik enerjileri Çizelge 2 'de verildi

Çizelge 2: Denge durumları dihedral açıları ve elektronik enerji değerleri

| Molekülün adı | Dihedral açı (°) | | Elektronik enerji (a.u) | |
|---------------------|------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| | \varnothing_1 | \varnothing_2 | \varnothing_1 | \varnothing_2 |
| HF/6-31++G(d, p) | | | | |
| 2,3,4-TFFT | 47.1 | 142.2 | -1077.41173996 | -1077.41146490 |
| 2,3,5-TFFT | 42.3 | 144.8 | -1077.41739405 | -1077.41724348 |
| 2,3,6-TFFT | 44.1 | 135.4 | -1077.41509252 | -1077.41513039 |
| 2,4,5-TFFT | 46.2 | 143.4 | -1077.41690914 | -1077.41659758 |
| 2,4,6-TFFT | 47.9 | 131.8 | -1077.42242363 | -1077.42242077 |
| 3,4,5-TFFT | 40.6 | 139.6 | -1077.41349659 | -1077.41349612 |
| B3LYP/6-31++G(d, p) | | | | |
| 2,3,4-TFFT | 38.4 | 151.3 | -1081.793375710 | -1081.793497570 |
| 2,3,5-TFFT | 34.1 | 153.7 | -1081.799118880 | -1081.799416950 |
| 2,3,6-TFFT | 34.4 | 144.5 | -1081.797245190 | -1081.797255340 |
| 2,4,5-TFFT | 37.4 | 153.6 | -1081.798772170 | -1081.799000250 |
| 2,4,6-TFFT | 36.4 | 143.4 | -1081.803433160 | -1081.803437760 |
| 3,4,5-TFFT | 32.8 | 147.3 | -1081.795060030 | -1081.795057040 |

Denge durumu dipol moment değerleri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite HOMO-LUMO enerji farkları, değerleri Çizelge 3 'te verildi.

Çizelge 3: Denge dipol moment, HOMO-LUMO enerji farkı polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

| Molekülün adı | Dihedral açı (°) | | $\mu(D)$ | | $\Delta E_g (eV)$ | | $\alpha (a.u)$ | $\beta (a.u)$ |
|----------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | \varnothing_1 | \varnothing_2 | \varnothing_1 | \varnothing_2 | \varnothing_1 | \varnothing_2 | \varnothing_1 | \varnothing_1 |
| HF/6-31++G(d, p) | | | | | | | | |
| 2,3,4-TFFT | 47.1 | 142.2 | 2.99 | 3.54 | 9.90 | 9.73 | 122.35 | 385.00 |
| 2,3,5-TFFT | 42.3 | 144.8 | 1.35 | 1.87 | 10.11 | 9.95 | 122.72 | 153.85 |
| 2,3,6-TFFT | 44.1 | 135.4 | 1.56 | 2.01 | 9.93 | 9.93 | 122.69 | 225.26 |
| 2,4,5-TFFT | 46.2 | 143.4 | 1.63 | 1.61 | 9.96 | 9.81 | 122.26 | 244.53 |
| 2,4,6-TFFT | 47.9 | 131.8 | 0.45 | 0.45 | 9.91 | 9.91 | 121.89 | 109.07 |
| 3,4,5-TFFT | 40.6 | 139.6 | 3.33 | 3.33 | 9.94 | 9.94 | 122.71 | 384.60 |
| B3LYP/ 6-31++G(d, p) | | | | | | | | |
| 2,3,4-TFFT | 38.4 | 151.3 | 3.01 | 3.40 | 5.15 | 5.09 | 136.4 | 443.6 |
| 2,3,5-TFFT | 34.1 | 153.7 | 1.58 | 1.92 | 5.04 | 5.00 | 136.7 | 349.1 |
| 2,3,6-TFFT | 34.4 | 144.5 | 1.25 | 1.64 | 5.03 | 5.04 | 136.8 | 588.2 |
| 2,4,5-TFFT | 37.4 | 153.6 | 1.88 | 1.89 | 5.03 | 4.99 | 136.3 | 177.7 |
| 2,4,6-TFFT | 36.4 | 143.4 | 0.41 | 0.41 | 5.15 | 5.15 | 136.1 | 84.7 |
| 3,4,5-TFFT | 32.8 | 147.3 | 3.43 | 3.43 | 5.08 | 5.08 | 136.9 | 389.3 |

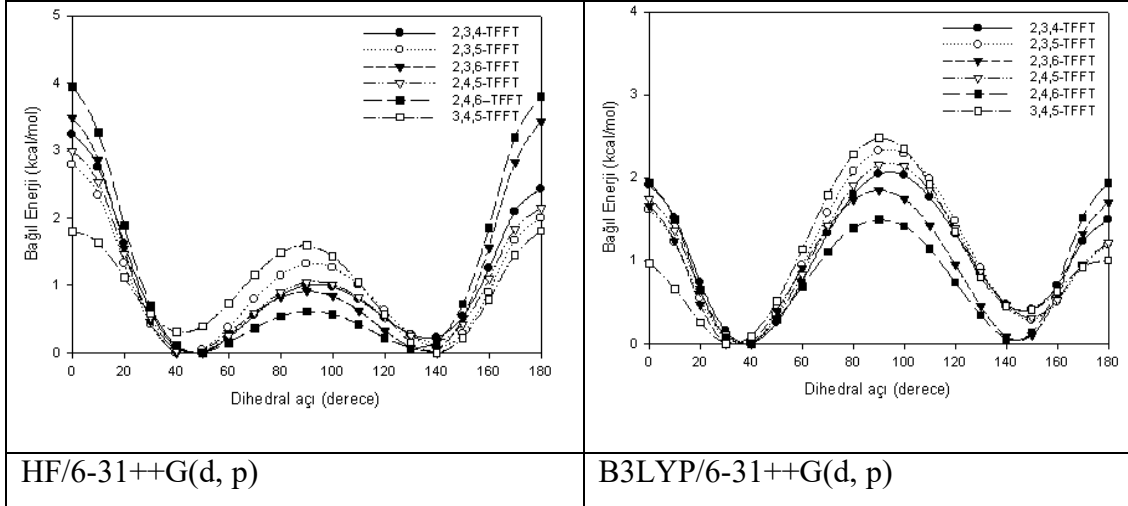
Dihedral açının değişmesi ile anti form denge durumuna geçen orto-flor fenil halkası üzerinde bulunan kükürt atomu ile aynı tarafta bulunmaktadır. İki denge durumu açısının toplamının 180° 'den büyük çıkmasının nedeni, flor atomunun hidrojen atomundan ve kükürt atomunun da karbon atomundan daha elektronegatif olmasından dolayı, anti-formdaki sterik etkinin syn-formdaki sterik etkiden küçük olması, olarak yorumlanabilir.

2. Kanformasyon Analizi

Moleküler sistemlerde, σ -bağı etrafında grupların dönmesinden meydana gelen geçici molekül şekline, molekülün konformasyonları, grupların σ -bağı etrafında dönmeleri sonucu molekülün

uğradığı enerji değişiminin analizine de konformasyon analizi denir.

Bu çalışmada, Çizelge 1 'de verilen bütün moleküllerin elektronik enerjileri dihedral açının fonksiyonu olarak HF/6-31++G(d, p) ve B3LYP/6-31++G(d, p) modelleri ile hesaplandı. Dihedral açısı ($C2-C3-C9-C14$) 0° den 180° 'ye kadar 10° 'lik aralıklarla değiştirildi. Her bir molekül için elde edilen en küçük enerjiye sahip durumunun (denge durumu) enerjisi sıfır kabul edilerek moleküllerin bağıl enerjilerinin dihedral açığa göre değişimleri, her iki modeli için Şekil 3 'te, verildi



Şekil 3: 2,3,4-TFFT, 2,3,5-TFFT, 2,3,6-TFFT, 2,4,5-TFFT, 2,4,6-TFFT, 3,4,5-TFFT

moleküllerin bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

Bu moleküllerin syn-form (0°) daki (ΔE_{90}) ve anti-form durumundaki (180°) bariyer yüksekliği (ΔE_0), ortogonal bariyer yüksekliği (ΔE_{180}) Çizelge 4 'te durumdaki (90°) bariyer yüksekliği verildi.

Çizelge 4: 8. Moleküllerin hesaplanan torsiyon bariyer yükseklikleri

| Molekül | B3LYP/6-31++G(d, p) | | | HF/6-31++G(d, p) | | |
|------------|---------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | ΔE_0 | ΔE_{90} | ΔE_{180} | ΔE_0 | ΔE_{90} | ΔE_{180} |
| 2,3,4-TFFT | 1.91 | 2.05 | 1.50 | 3.24 | 1.01 | 2.44 |
| 2,3,5-TFFT | 1.61 | 2.33 | 1.19 | 2.79 | 1.32 | 2.00 |
| 2,3,6-TFFT | 1.66 | 1.85 | 1.71 | 3.49 | 0.91 | 3.43 |
| 2,4,5-TFFT | 1.75 | 2.15 | 1.21 | 2.99 | 1.05 | 2.14 |
| 2,4,6-TFFT | 1.94 | 1.49 | 1.94 | 3.95 | 0.61 | 3.80 |
| 3,4,5-TFFT | 0.97 | 2.48 | 1.00 | 1.80 | 1.59 | 1.81 |

Moleküllerin potansiyel enerji moleküllerin ortogonal durumdaki (90°) yüzeylerinin iki minimuma ve üç geçiş bariyer yüksekliği (ΔE_{90}) için bulunan durumuna sahip oldukları görüldü. Bu değer B3LYP'de HF ye göre daha yüksek durum moleküller için benzer bir çıkmıştır, bunun tersine syn-formdaki (0°) davranıştır. Fakat potansiyel enerji bariyer yüksekliği (ΔE_0) ve anti-formdaki yüzeyleri için yapılan hesaplamalarda, (180°) bariyer yüksekliği (ΔE_{180}) ise

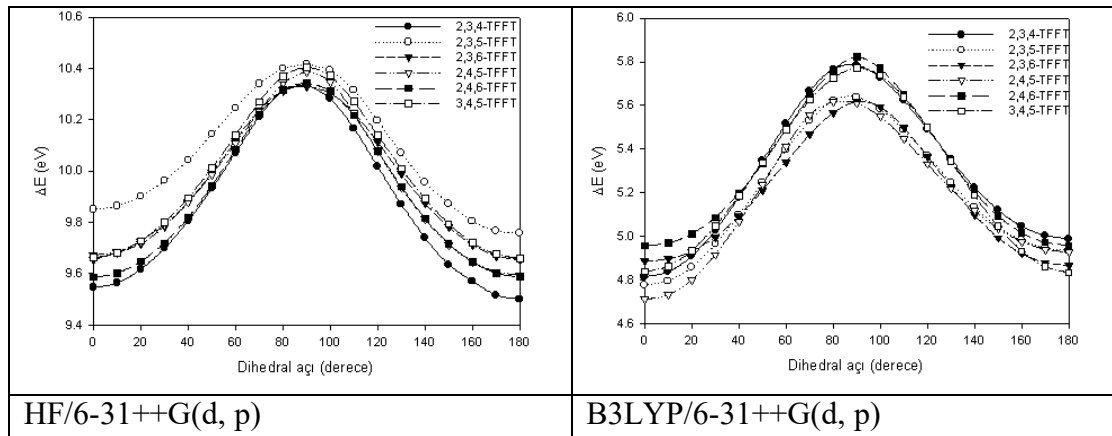
daha düşük çıkmıştır. B3LYP modeli, ortogonal durumunda π -elektron konjuge bağlar kırıldığından relatif enerjii daha yüksek hesaplar, düzlemsel durumlarda ise bağ kırılması oluşmadığından enerjileri daha düşük hesaplar (Hinchliffe ve Soscun, 1994).

2. Elektronik Özellikler

Çalışmanın bu kısmında, HF/6-31++G(d, p) modeli ve B3LYP/6-31++G(d, p)

modelleri ile moleküllerin en yüksek dolu moleküler orbital, en düşük boş moleküler orbital enerjileri dipol moment ve polarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak hesaplandı.

HF/6-31++G(d, p) ve B3LYP/6-31++G(d, p) modellerinde hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları Şekil 4 'te, dipol moment Şekil 5 'te ve polarizebilite değerleri Şekil 6 'da verilmiştir.

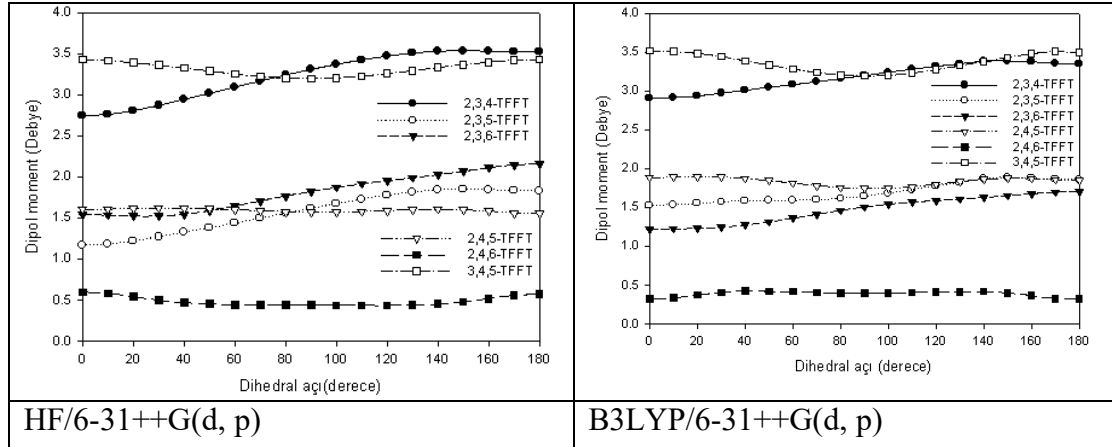


Şekil 4: 2,3,4-TFFT, 2,3,5-TFFT, 2,3,6-TFFT, 2,4,5-TFFT, 2,4,6-TFFT, 3,4,5-TFFT

moleküllerin HOMO-LUMO enerji farkları

HOMO-LUMO enerji farkları Şeklinde görüldüğü gibi her iki modelde de moleküllerin dihedral açığa bağlı davranışları aynı eğilimde olup 0° 'den 90° 'ye kadar enerji farkları

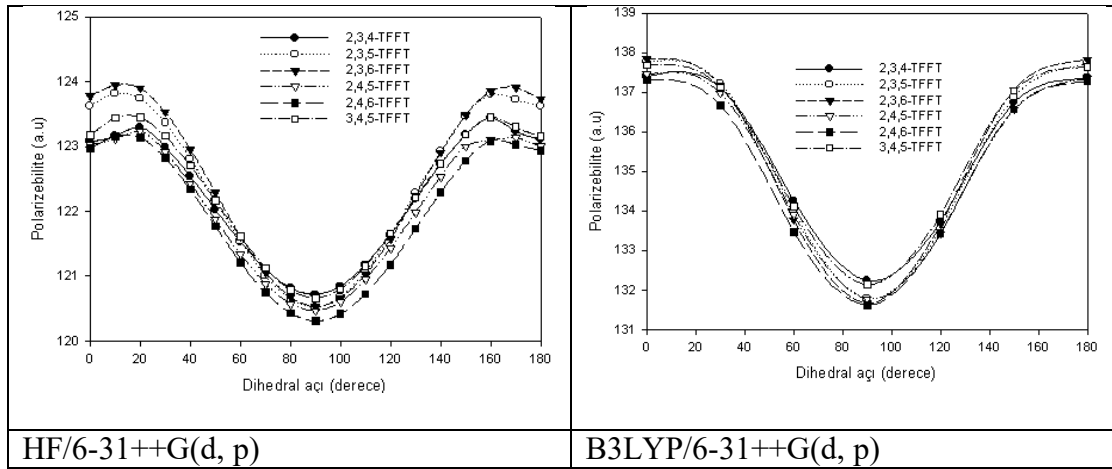
artmakta 90° 'den 180° 'ye kadar ise azalmaktadır.



Şekil 5: 3,4,6-TFFT, 2,4,6-TFFT 3,4,5-TFFT, 4,5,6-TFFT, 3,5,6-TFFT, 2,5,6-TFFT moleküllerin dipol momentlerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

Çalışmamızda moleküllerin her iki model ile hesaplanan indüklenmiş dipol

momentlerinin dihedral açının fonksiyonu olarak davranışları aynı eğilimdedir



Şekil 6: 2,3,4-TFFT, 2,3,5-TFFT, 2,3,6-TFFT, 2,4,5-TFFT, 2,4,6-TFFT, 3,4,5-TFFT moleküllerin polarizebilite değerlerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

Bir molekülün polarizebilitesi, molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği doğrusal tepki olarak tanımlanır. Bu moleküllerin polarizebilite değerlerinin dihedral açığa bağlı olarak

değişimleri HF/6-31++G(d, p) ve B3LYP/6-31++G(d, p) modelleri ile hesaplandı. Hesaplamalarda bütün moleküllerin polarizebilite değerlerinin dihedral açığa göre değişimi aynı

eğilimde olup, moleküllerin bu değerleri ortogonal durumlarında (90°) benzerdir. Çalışmamızda polarizebilite değerlerinin dihedral açığa göre değişimi ile HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa göre değişimi arasında ters bir orantı olduğu görüldü. Bu ters orantı literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Hinchliffe ve Soscun, 1994).

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen molekülünün fenil halkasına bağlı flor atomlarının konumları sistematik olarak değiştirilerek oluşturulan 3-(florofenil)tiyofen türevlerinin yapısal ve elektronik özellikleri HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modelleri ile hesaplandı. Bu moleküllerin denge durumları yapısal parametreleri hesaplandıktan sonra moleküllerin elektronik enerjileri, indüklenmiş dipol momentleri, HOMO-LUMO enerji farkları, ve polarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak

incelendi. Dihedral açının değişimi fenil halkası üzerindeki atomların, tiyofen halkası üzerindeki atomlara göre relatif konumlarını belirler. Flor atomlarının fenil halkası üzerinde konum değişikliği moleküllerin denge durumu dihedral açılarını etkiledikleri görüldü. Moleküllerin her birinin her iki hesaplama modelinde de torsiyon potansiyellerinin iki minimumu olduğu görüldü. Hesaplamalar sonucunda, moleküllerin HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açının fonksiyonu olarak değişimleri, her iki hesaplama modelinde de moleküllerin ortogonal durumda maksimum değere sahip olduklarını gösterdi. Moleküller ortogonal durumda buldukları zaman, düzlemsel konformasyonlarına göre π -elektronlarının delokalizasyonları azaldığı için HOMO-LUMO enerji farkı daha büyük değere sahip olur. Bu durum Jing-Fang ve arkadaşlarının tiyofen-fenil-tiyofen molekülü ile ilgili yapmış

oldukları teorik çalışma ile de uyum içerisindedir (Pan et al., 2002).

KAYNAKLAR

Aleman C, Julia L 1996

Characterization of the Quinoid Structure for the 2,2'-Bithiophene and 2,2',5',2"-Terthiophene Dications. *J Phys Chem*, 100 (35): 14661-14664.

Ando S, Ueda U 2002.

Density functional theory calculations of the local spin densities of 3-substituted thiophenes and the oligomerization mechanism of 3-methylsulfanyl thiophene. *Synthetic Metals*, 129: 207–213.

Burroughes JH, Jones CA, Friend RH

1988. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, 335: 137-141.

Chidichimo G, Liguori A, Longeri M,

Veracini C A 1983. Structure and

Internal Rotation in 3-Phentylthiophene Using NMR Spectra of Liquid-Crystalline Solution. *J Magn Reson*, 51: 438-445.

Clark T, Chandrasekhar J, Schleyer

PVR 1983. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F. *J Comp Chem*, 4: 294-301.

Computational Chemistry 3A1640

2005. <http://www.theochem.kth.se/courses/comp-chem/lecture-4.pdf>.

Cramer J C 2004.

Essential of Computational Chemistry, Theories and Models. *John Wiley&Sons*, USA, 100-101.

De Oliveira MA, Dos Santos F, De

Almeida WB 2000. Structure and

torsional potential of p-phenylthiophene : a theoretical comparative study. *Phys Chem Chem Phys*, 2: 3373-3380.

Di Bari L, Forte C, Veracini CA,

Zannoni C 1988. An internal order

approach to the investigation of intramolecular rotations in liquid crystals by NMR: 3-Phenyl-thiophene in PCH and phase IV. *Chem Phys Lett*, 143(3): 263-

- 269.
- Dill JD, Pople JA 1975.** Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron. *J Chem Phys*, 62: 2921-2923.
- Dodabalapur A, Katz HE 1995.** Organic heterostructure field-effect transistors. *Science*, 269: 1560-1562.
- Ferraris JP, Eissa MM, Brotherston ID, Loveday DC, Moxey AA 1998.** Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors. *J Electroanal Chem*, 459: 57-69.
- Foresman JB, Frisch A 1996.** Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition. Gaussian Inc., Pittsburgh, 276.
- Francel MM, Petro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFrees DJ, Pople JA 1982.** Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J Chem Phys*, 77: 3654-3665.
- Frisch MJ et. al. 1998.** Gaussian 98w Revision A.9 ed. and GaussWiev 2.1; *Gaussian Inc*: Pittsburgh, PA.
- Frisch MJ, Pople JA, Binkley JS 1984.** Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J Chem Phys*, 80: 3265-3269.
- Galasso V, De Alti G 1971.** MO Calculations on the Preferred Conformation and Electronic Structure of Phenyl-Derivatives of Pyrrole, Furan and Thiophene. *Tetrahedron*, 27: 4947-4951.
- Gill PMW, Johnson BG, Pople JA, Frisch MJ 1992.** The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets. *Chem Phys Lett*, 197: 499-505.
- Halls JJM, Walsh CA, Greenham NC, Marseglia EA, Friend RH, Moratti SC, Holmes AB 1995.** Efficient photodiodes from interpenetrating polymer Network. *Nature*, 376: 498-500.

- Pan JF, Chua SJ, Huang W 2002.** Conformational analysis (ab initio HF/3-21G*) and optical properties of poly(thiophene-phenylene-thiophene) (PTPT)”, *Chem Phys Lett*, 363: 18–24.
- Hehre WJ, Ditchfield R, Pople JA 1972.** Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J Chem Phys*, 56: 2257-2261.
- Hilal R, Abu-Eittah R 1977.** Molecular orbital treatment of the conformations of composite molecules: Phenylthiophenes. *Tetrahedron*, 34(6): 785-789.
- Hinchliffe A, Soscun MHJ 1994.** Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molekules. Part 2. Monocyclic azines. *J Mol Struct*, 304: 109-120.
- Introduction to Theoretical Organic Chemistry 2006.** <http://www.chem.elte.hu/departments/szerves/szerves/oktatas/ea/Perczel/Fund.Theor.Org.Chem.1.5.pdf>
- Kaneto K, Yoshino K, Inuishi, Y 1983.** **Characteristics of Polythiophene Battery.** *Jpn J Appl Phys*, 22(9): 567-568.
- Kaneto K, Ura S, Yoshino K, Inuishi Y 1984.** **Optical and Electrical Properties of Electrochemically Doped n- and p-Type Polythiophenes.** *J Appl Phys* 23(3): 189-191.
- Koch W, Holthausen MC 2001.** A Chemist Guide to Density Functional Theory. *Wiley-VCH*, 176-177
- Krishnam R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA 1980.** Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J Chem Phys*, 72: 650-654.
- Naudin E, Dabo P, Guay D, Bélanger D 2002.** X-ray photoelectron spectroscopy studies of the electrochemically n-doped state of a conducting polymer. *Synth Metals*, 132: 71–79.

- Peng C, Ayala PY, Schlegel HB, Frisch MJ 1996.** Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States. *J Comp Chem*, 17: 49-56.
- Pokhodenko VD, Krylov VA, Konoshchuk NV 1999.** Effect of the electrolyte nature on the electrochemical doping of poly-3-phenylthiophene. *Synthetic Metals*, 99: 91–95.
- Roncali J 1992.** Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem Rev*, 92(4): 711-738.
- Roncali J 1997.** Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear-Conjugated Systems. *Chem Rev*, 97(1): 173-206.
- Rudge A, Raistrick I, Gottesfeld S, Ferraris JP 1994.** Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors. *J Power Sources*, 47: 89-107.
- Simons J 2003.** An Introduction to Theoretical Chemistry. Cambridge, Utah, 188-191.
- Specifying the geometry of molecules 2005.** http://chemweb.ucc.ie/courses/RPB/CM3109/09_06_L2.doc.
- Veszpremi T, Feher M 1999.** Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications. Kluwer Academic, New York, 76-195.
- Zhang Z, Shi G 2004. Electrochemical polymerization of 3-phenyl thiophene. *J Electroanal Chem*, 569: 197–202.

**Amfiprotik ve Dipolar Aprotik Çözücülerde Bazı 3-Alkil-4-(2-hidroksietil)/
2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Asitlik Kuvvetleri**

Fikret AKDENİZ¹, E. Şanlı AÇIKOL¹, Zafer OCAK^{2,*}, Murat BEYTUR¹, Onur AKYILDIRIM³, Haydar YÜKSEK¹

¹Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

²Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi, Kars, Türkiye

³Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

Yayın Kodu: 5-3A

ÖZET: Bu çalışmada 5 adet 3-alkil-4-(2-hidroksietil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (II) ve 3 adet 3-alkil-4-(2-kloroetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (III) bileşiğinin asitlik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma susuz ortamda gerçekleştirilmiştir. Amfiprotik çözücülerden izopropil alkol ve *tert*-butil alkol, dipolar aprotik çözücülerden aseton ve *N,N*-dimetilformamid çözücü olarak tercih edilmiştir. Titrant olarak susuz ortam titrasyonlarında geniş kullanım alanı olan tetrabutylamonyum hidroksidin (TBAH) izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Titrimetrik analizlerde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılan potansiyometrik metod, asitliğin belirlenmesinde kullanılmıştır. Titrasyon sonucunda elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde S şeklinde tipik titrasyon eğrileri elde edildiği görülmüştür. Yarı nötralizasyon metoduyla elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak bileşiklerin çözücülerdeki asitlik sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bileşiklerin asitlik kuvvetlerinin çözücülerde genelde farklandırıldığı belirlenmiştir. Ayrıca, asitlikleri incelenen bileşiklerin değişik çözücülerdeki asitlik kuvvetleri çözücünün dielektrik sabiti, otoprotoliz sabiti ve seviyeleme-farklandırma etkileri incelenmiştir.

AnahtarKelimeler: 3,4-Disubstitie-4,5-dihidro-1H-1,2,4,-triazol-5-on Amfiprotik çözücü, Dipolaraprotik çözücü, Asitlik kuvveti, Yarı Nötralizasyon metodu

Acidity strength of Some 3-Alkyl-4-(2-hydroxyethyl/2-chloroethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones in amphiprotic and dipolaraprotic solvents

ABSTRACT: The acidic properties of five 3-alkyl-4-(2-hydroxyethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones and three 3-alkyl-4-(2-chloroethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones were investigated. This study was carried out in nonaqueous media. Tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) in isopropyl alcohol, a titrant widely used in non-aqueous titrations, was used as titrant in all titrations. Isopropyl alcohol and *tert*-butyl alcohol among the amphiprotic type, and acetone and *N,N*-dimethylformamide among the dipolar aprotic type were preferred as solvent. The potentiometric method used in determining the end-points in titrimetric analyses was utilized for the determination of acidity. The results obtained from the titrations are presented in tables and graphs. Typical S-shaped titration curves are observed in the graphs. The acidity constants of the compounds in the solvents chosen were calculated using the graphs and the data obtained with half-neutralization method. The acidity strength of the compounds was usually observed to differ from the information obtained. The acidity strength of the compounds with varying R groups in different solvents, dielectric constant of the solvents, autoprotolysis constant and leveling-differentiation effects were investigated.

Key Words: 3,4-Disubstitue-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Amphiprotic solvents, Dipolar Aprotic solvents, Acidity strength, Half-Neutralization Method

*E-mail: zafcak@gmail.com

Giriş

Bileşiklerin asidik ya da bazik özelliklerini tayin etmek için çözücü seçimi oldukça önemlidir. Su çözücü olarak ideale yakındır. Suda çözünmeyen ya da çok az çözünen maddeler de söz

konusudur. Bu tür durumlarda susuz ortam çözücüleri kullanılabilir. Fazla sayıda susuz ortam çözücüsü mevcut olduğundan çözücü seçimi denenerek yapılabilir, ancak bu seçim türü ideal değildir. Asit baz titrasyonlarında kullanılacak çözücülerde dipol

momentinin büyüklüğü, dengeleme etkisinin olmaması gibi bazı özellikleri taşınması önemlidir (Donald ve Clyde 1979; Hargis 1988, Gündüz 1988, Christion 1977, Açikkol 2007, Ocak 2003).

Susuz ortam çözücüleri genelde organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilirdiği gibi proton alış verişine göre de sınıflandırılabilir. Proton alan çözücüler bazik yada protofilik, proton veren çözücüler asidik yada protojenik, proton alabilen ve verebilen çözücüler amfiprotik, proton alış verışı olmayan çözücüler inert olarak adlandırılır.

Amfiprotik çözücüler kendi içinde üç grupta incelenir.

1. Otoprotolize uğrayan, küçük moleküllü alkollerini içeren ve hem asit hem de baz titrasyonunda çözücü olarak kullanılabilen nötral çözücüler,

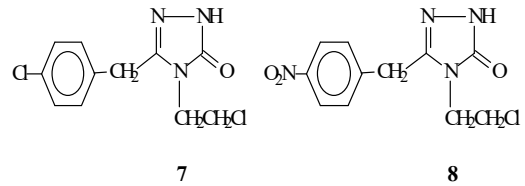
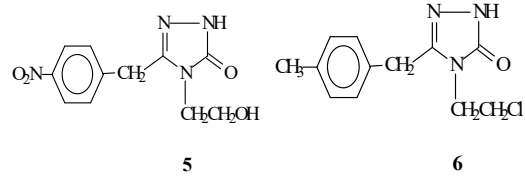
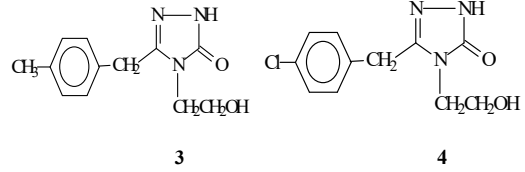
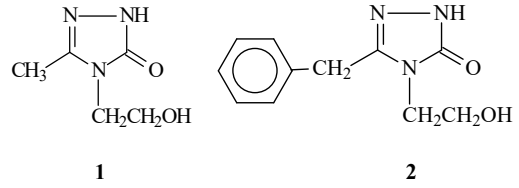
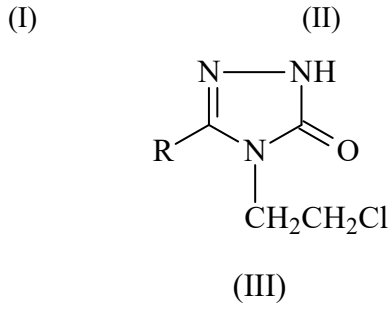
2. Proton verebilen, bazik maddeleri titre etmek için kullanılan asetik asit ve formik asit gibi protojenik çözücüler,

3. Etilendiamin örneğinde olduğu gibi proton alabilen bazik özelliği yüksek olan protofilik çözücülerdir.

Dipolar aprotik çözücüler dipol momentleri yüksek proton alabilen liyonyum iyonu verdiği halde liyat iyonu vermeyen çözücülerdir. Bu çözücüler dimetil süfoksit (DMSO) örneğinde olduğu gibi protofilik çözücüler ve asetonitril örneğinde olduğu gibi protofobik çözücü olarak iki bölümde incelenebilir (Gündüz et. al. 1988).

İnert çözücüler dielektrik sabitleri ve dipol momentleri düşük, asidik ve bazik gruplar içermeyen çözücülerdir (Gündüz 1988).

Bu çalışmada asitlikleri incelenen II ve III tipi bileşikler ester etoksikarbonilhidrazonların (I) etanolamin ve 2-kloroetanol ile reaksiyonundan literatür uyarınca sentezlenmiştir (İkizler ve Yüksek, 1992).



Çalışmada amfiprotik ve dipolaraprotik çözücülerde TBAH'in izopropil alkoldeki 0.05N çözeltisi ile titre edilmiştir. Dönüm noktası potansiyometrik titrasyon metodu ile belirlenmiştir (Gündüz et. al. 1988, Yüksek et. al. 2004).

Her bir ortam için asitlikleri yarı nötralizasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, bulunan sonuçlar çözücü etkisi, substituent etkisi, dielektrik sabiti etkisi ve her bir çözücüdeki asitlik kuvvetleri etkisi yönünden incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışılan Maddeler

Çalışmada asitlikleri incelenen 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevleri aşağıda verilmiştir:

2.2. Çözücüler

3-Alkil-4-(2-hidroksietil/2-kloroetil)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1-8)

bileşiklerinin asitlik sabitlerinin tayininde susuz ortam çözücülerinden izopropil alkol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamid (DMF) tercih edilmiştir.

Yapılan tercihte titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Çözücüler izopropil alkol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkol Merck firmasından temin edilmiştir.

2.3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olan TBAH kullanılmıştır. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutylamonyum hidroksit'in (TBAH) izopropil alkoldeki standart 0.1 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0.05 N'lik çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti Merck firmasından alınmıştır.

2. 4. Cihazlar

Yapılan çalışmada Jenway 3040 Model Ion Analyser kullanılmıştır. Kullanılan Ion Analyser, pH ölçümlerinde ± 0.001 hassasiyette ± 0.005 kesinlikte, mV ölçümünde ± 0.1 'lik hassasiyette ve ± 0.2

kesinliktedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle ingold kombine pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 50 μ L lik mikropipet kullanılmıştır.

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

3,4-disubstitie-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4,- triazol-5-on türevlerinin izopropil alkol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamiddeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın izopropil alkoldeki 0.1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

2.3. Yöntem

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği hazırlanmıştır. Tampon tabletler yardımıyla pH'sı 7.00 ± 0.02 (25°C) ve 10.00 ± 0.05 (25°C) olan iki adet tampon çözelti hazırlanmıştır. pH metre standart tamponlar yardımıyla

kalibre edilmiştir. Bütün bu çalışmalar 25°C'de yapıldı. 1-8 Bileşiklerinin hazırlanan 10⁻³ M'lık çözeltisinden 17 mL'lik bir beher içine alınmıştır. Çözelti magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Mikropipetten karışmakta olan asit çözeltisine her defasında 0.05 mL 0.05 N'lik TBAH'ın izopropil alkol çözeltisi ilâve edilmiştir. Cihazdan okunan pH ve mV değerleri sabit kalıncaya kadar titrasyona devam edilmiştir. pH metreden okundu titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirilmiştir.

2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini

2.4.1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Titrasyonlar sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilmiştir. Birinci ve ikinci türev grafiklerinden yararlanılarak dönüm noktaları bulunmuştur.

Zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki pH değeri pK_a değerlerine

eşit olduğu için pH değerleri pK_a değerleri olarak alınmıştır. Çünkü zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4)$$

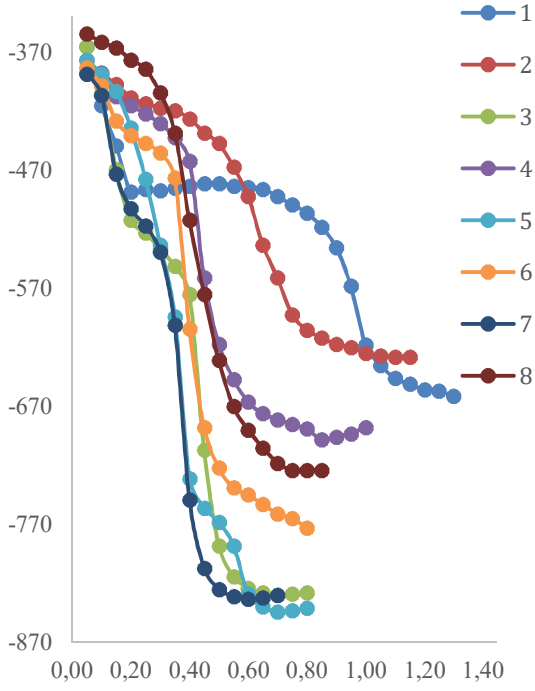
eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[\text{A}^-] = [\text{HA}] \quad (5)$$

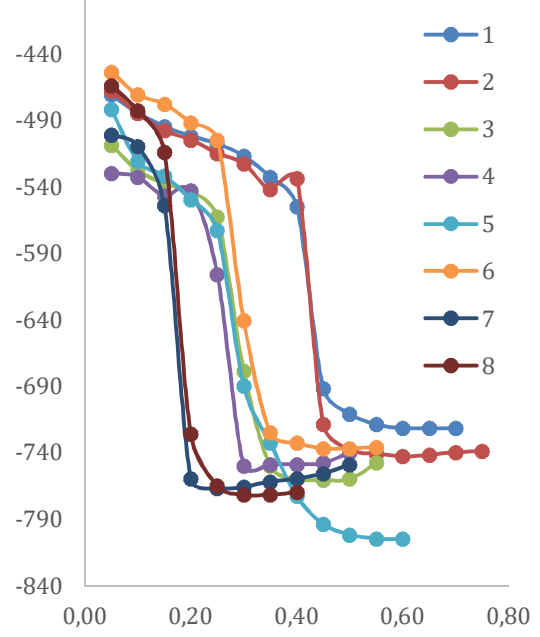
olduğundan pH = pK_a elde edilir [Gündüz, 2002].

3. Bulgular

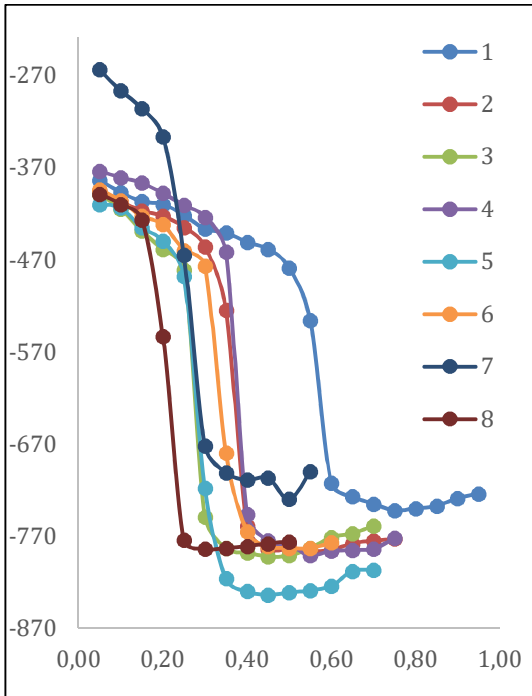
1-8 Bileşiklerinin asetonitril, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butil alkol, izopropil alkol çözücülerindeki 10⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak grafikleri çizilmiştir. Bileşiklerin *N,N*-dimetilformamid, asetonitril, *tert*-butil alkol ve izopropil alkoldeki titrasyon grafikleri “Şekil 1-4.”de verilmiştir.



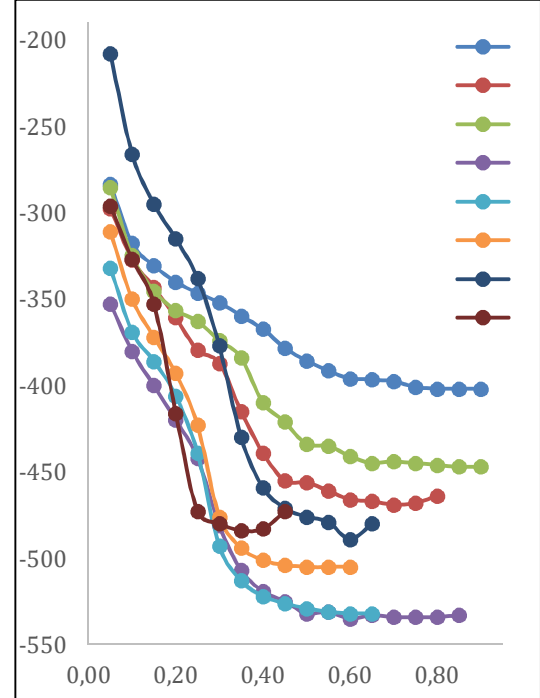
Şekil 1. 1-8 Bileşiklerinin N,N -dimetilformamiddeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 3. 1-8 Bileşiklerinin *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 2. 1-8 Bileşiklerinin asetonitrildeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri



Şekil 4. 1-8 Bileşiklerinin izopropil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Bu grafikler Excel programında çizilmiştir. metoduna göre hesaplanmıştır. Elde edilen Bileşiklerin asitlik sabitleri Yarı nötralizasyon sonuçları “Tablo 1.” de verilmiştir.

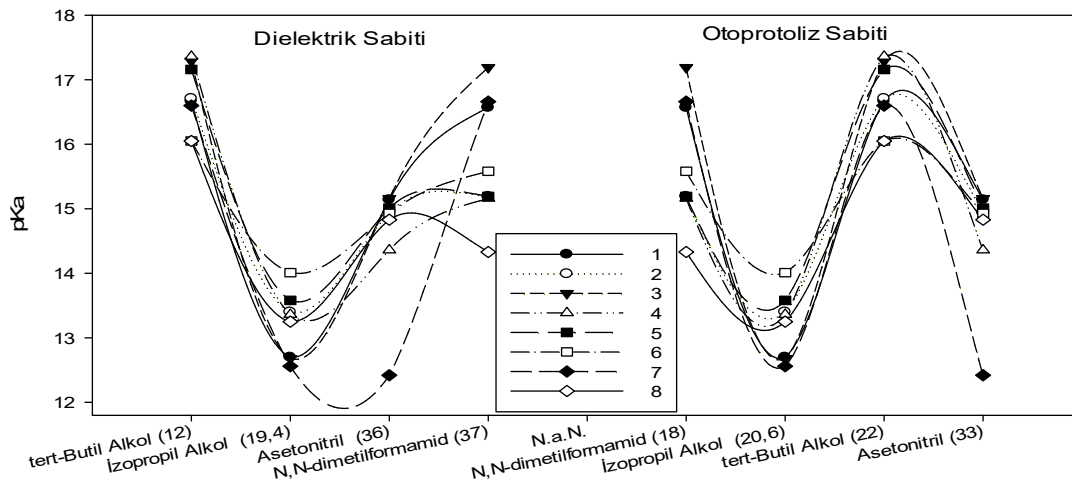
Tablo I. 1-8 Bileşiklerinin yarı nötralizasyon potansiyelleri (HNP) ve pK_a değerleri

| Bileşik No | 2-PROPANOL | | DMF | | tert-BUTİL ALKOL | | ASETONİTRİL | |
|------------|------------|--------|----------|--------|------------------|--------|-------------|--------|
| | HNP (mV) | pK_a | HNP (mV) | pK_a | HNP (mV) | pK_a | HNP (mV) | pK_a |
| 1 | -340,1 | 12,7 | -481 | 16,57 | -502 | 16,67 | -429 | 15,14 |
| 2 | -343,3 | 13,4 | -417 | 15,19 | -505 | 16,71 | -420 | 14,94 |
| 3 | -350,9 | 12,68 | -512 | 17,19 | -533 | 17,29 | -427 | 15,16 |
| 4 | -390,1 | 13,36 | -415 | 15,16 | -540 | 17,36 | -400 | 14,36 |
| 5 | -377,5 | 13,58 | -418,5 | 15,19 | -526 | 17,16 | -424,5 | 15,01 |
| 6 | -361 | 14,01 | -434 | 15,58 | -474,5 | 16,05 | -423 | 14,93 |
| 7 | -295 | 12,56 | -487,5 | 16,66 | -505,5 | 16,60 | -296,5 | 12,42 |
| 8 | -327 | 13,25 | -371 | 14,33 | 473,5 | 16,05 | -410 | 14,83 |

Tartışma ve Sonuç

Hesaplanan pK_a değerleri çözücülerin dielektrik sabiti ve otoprotoliz sabitine karşı grafiği çizilmiştir “Şekil 5”. Çözücülerin

dielektrik sabitine göre bileşiklerin asitlik kuvvetleri, otoprotoliz sabitine göre çalışılan bileşikleri seviyeleme ve farklılaştırma etkileri değerlendirilmiştir.



Şekil 5. 1-8 Bileşiklerinin pK_a değerlerinin dielektrik ve otoprotoliz sabitlerine göre değişim grafikleri

Çözücülerin dielektrik sabitine göre bileşiklerin asitlik kuvvetleri incelendiğinde: Teorik olarak dielektrik sabitindeki artışa paralel olarak bileşiklerin asitlik kuvvetleride artar. Sıralama aşağıdaki gibi verilebilir:

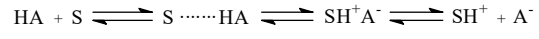
tert-butil alkol < izopropil alkol < asetonitril < *N,N*-dimetilformamid
Çalışmada tercih edilen amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerdeki asitlik kuvvetlerini ayrı ayrı incelenirse:

Amfiprotik çözücüler olan izopropil alkol ve *tert*-butil alkol incelendiğinde 7 bileşiği dışındaki tüm bileşiklerin teorik sıralama ile benzer sıralama gösterdiği elde edilen sonuçlardan tespit edilmiştir.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde yalnızca 8 bileşiğinin teorik sıralamaya uygun olduğu, diğer bileşiklerin uygun olmadığı tespit edilmiştir. Dipolar aprotik çözücülerde teorik sıralamanın elde edilememesi aşağıdaki şekilde açıklanabilir.

Dipolar aprotik çözücüler liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Moleküler asit HA ve çözücü S

olduğunda protofilik (*N,N*-dimetilformamid gibi) çözücülerde denge,



şeklinde dir. Yukarıdaki dengelerde protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest SH⁺ ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü profobik (asetonitril gibi) ise denge çok daha düşük oranda sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda meydana gelir. Böyle profobik çözücüde meydana gelen SH⁺ iyonu, protofilik çözücüde meydana gelenden çok daha kuvvetli asittir.

Çözücülerdeki bileşiklerin asitlik sıralaması incelendiğinde tüm çözücülerde teorik sıralamaya uygunluk tespit edilememiştir.

Otoprotoliz sabitine göre incelendiğinde kullanılan çözücülerde zayıf asidik özellik gösterdiği görülmüştür.

Yapılan çalışma sonucunda kullanılan çözücülerde 6 ve 8 bileşiğinin (tert-Butil alkolde), 2 ve 5 bileşiğinin (*N,N*-dimetilformamidde) seviyelendiği belirlenmiştir. Ayrıca C-3'e bağlı substituentlerin (molekül yapısının) asitlik üzerine etkisinin anlamlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

Açıkkol 2007. Bazı 3,4-disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin susuz ortamda pK_a degerlerinin tayini, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Kars 111s.

Christion 1977. Analytical Chemistry. Second Edition, John Wiley and Sons Inc., New York.

Donald ve Clyde 1979. Analytical Chemistry, Second Edition, Academic Press Inc. LTD, London.

Gündüz 1988. Susuz Ortam Reaksiyonları, Birinci Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.

Gündüz et. al. 1988 Part X. Potentiometric And Conductometric Titrations of Amino Acids With Tetrabutylammonium Hydroxide In Pyridine And Acetonitrile Solvents. *Analyst*, 113: 715-719.

Gündüz, T. 2002. İnrümental Analiz. 6. Baskı, Genişletilmiş ve Gözden Geçirilmiş, Gazi Kitabevi. Ankara, 1357s.

Hargis 1988. Analytical Chemistry Principles and Techniques, Prentice-Hall. Inch, New Jersey.

İkizler ve Yüksek 1992. Synthesis of 3-Alkyl-4-(2-Hydroxyethyl)- and 3-Alkyl-4-(2-Chloroethyl)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Doğa-Tr Journal of Chemistry*, **16**:284-288.

Ocak 2003. Bazı yeni triazol türevlerinin potansiyometrik Özellikleri , KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, KTÜ, Trabzon, 107s.

Yüksek at. al. 2004. Alkan, M., Ermiş, B., Mutlu, T., Ocak, M., “Synthesis of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”. Indian J. Heterocy. Ch., 13: 369-372.

Semboller

mV Milivolt

mL Mililitre

DMF *N,N*-dimetilformamid

TBAH Tetrabutyl Amonyum Hidroksit

°C Santigrat derece

pK_a -logaritma K_a

pH -logaritma H^+ konsantrasyonu

SH^+ Liyonyum iyonu

K_a Asitlik sabiti

μL Mikro litre

Sanal Katsayılı Gradyent İçeren Durgun ve Lineer Olmayan Schrödinger Denklemi İçin Başlangıç Sınır Değer Problemlerinin Çözümünün Varlığı ve Tekliği

Gabil YAGUB*, Natig IBRAHİMOV, Matanat MUSAYEVA, Vugar YAGUBOV

Department of Math, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey

Yayın Kodu: 5-4A

ÖZET: Bu çalışmada sanal katsayılı gradyent içeren bir boyutlu durgun ve lineer olmayan Schrödinger denklemi için birinci ve ikinci çeşit başlangıç sınır değer problemlerinin hemen hemen çözümünün varlığı ve tekliği ile ilgili sorular incelenmiştir. Denklemin katsayıları ölçülebilir sınırlı fonksiyonlardır. Galerkin yönteminden yararlanarak ele alınan birinci ve ikinci çeşit başlangıç sınır değer problemlerinin hemen hemen çözümünün varlığı ve tekliği teoremleri ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Schrödinger denklemi, Galerkin yöntemi, Sınır değer problemleri

Existence and Uniqueness of Resolution of Initial Boundary Value Problems for Static and Nonlinear Schrödinger Equation with Virtual Coefficient Gradient

ABSTRACT: In this study, the questions deal with the existence and uniqueness of the almost all solution of first and second type boundary value problems for one-dimensional stationary nonlinear Schrödinger equation included gradient with imaginary coefficient one examined. The coefficients of the equation are the bounded measurable functions. The existence and uniqueness theorems for the almost all solutions of the first and second type boundary value problems considered using Galerkin's method are proved.

*(Corresponding author) e-mail: gabilya@mail.ru

GİRİŞ

Bu çalışmada sanal katsayılı gradiyent içeren durgun ve lineer olmayan Schrödinger denklemi için başlangıç sınır değer problemlerinin iyi konulması ile ilgili sorular ele alınmıştır. Bilindiği üzere sanal katsayılı gradiyent içeren Schrödinger denklemi ve onun için başlangıç sınır değer problemleri kuantum mekaniğinde, nükleer fizikte, lineer olmayan optikte ortaya çıkar (Butkovskiy ve Samoilenko, 1984; Vorontsov ve Shmalgauzen, 1984). Özellikle kuantum mekaniğinde ve lineer olmayan optikte yüklü parçacıkların homojen olmayan ortamda hareketini incelediğimiz zaman sanal katsayılı gradiyent içeren Schrödinger denklemi ortaya çıkar ve bu denklem için başlangıç sınır değer problemlerinin incelenmesi gerek teorik, gerekse de pratik açıdan önem taşır. Söylemek gerekir ki lineer ve lineer olmayan Schrodinger denklemi için başlangıç sınır değer problemleri farklı

biçimlerde önceden (Iskenderov ve Yagubov, 1988; 1989; Yagubov ve Musayeva, 1997; Yajima ve Zhang, 2001; Baudouin, Kavian ve Puel, 2005; İsgandarov ve Yagubov, 2007; İskenderov ve Yagubov, 2012; Aksoy, Yıldız ve Yetişkin, 2012) ve son çalışmalarında geniş bir biçimde incelenmiştir. Ancak sanal katsayılı gradiyent içeren lineer Schrödinger denklemi için başlangıç sınır değer problemleri çok az incelenmiştir(Akbaba, 2011; Yagubov, Toyoğlu ve Subaşı, 2012). Söz konusu (Akbaba, 2011; Yagubov, Toyoğlu ve Subaşı, 2012) çalışmalarında sanal katsayılı gradiyent içeren bir ve iki boyutlu lineer Schrödinger denklemi için başlangıç sınır değer problemleri denklemin katsayıları karesel integrallenebilir fonksiyonlar olması halinde ele alınmış ve galerkin yönteminin yardımıyla varlık ve teklik teoremleri ispatlanmıştır. Sanal katsayılı gradiyent içeren durgun ve lineer olmayan

Schrödinger denklemi için başlangıç sınır değer problemleri hiç incelenmemiştir. Bu nedenle bu çalışmada ele alınan başlangıç sınır değer problemlerinin iyi konulmasının incelenmesi her açıdan bilimsel önem taşımaktadır.

1. Birinci çeşit başlangıç sınır değer probleminin çözümünün varlığı ve tekliği

Bu bölümde sanal katsayılı gradient içeren bir boyutlu durgun ve lineer olmayan Schrödinger denklemi için başlangıç sınır değer probleminin çözümünün varlığı ve tekliği ile ilgili soruları cevaplandırmaya çalışacağız.

Farz edelim ki $l > 0$, $T > 0$ – verilen sayılar, $0 \leq x \leq l$, $0 \leq t \leq T$,

$\Omega_t = (0, l) \times (0, t)$, $\Omega = \Omega_T$; $C^k([0, T], B)$ – uzayı $[0, T]$ aralığında $k \geq 0$ kez sürekli diferansiyellenebilir ve değerleri B

Banach uzayından olan fonksiyonların Banach uzayıdır; $L_p(0, l)$ uzayı $(0, l)$ aralığında mutlak değerinin $p \geq 1$ basamaktan integralenebilir fonksiyonların Lebesgue uzayıdır; $L_2(0, T; B)$ – uzayı $(0, T)$ aralığında tanımlı değerleri B Banach uzayından olan mutlak değerinin karesi ile integrallenebilir fonksiyonların Banach uzayıdır; $L_\infty(0, T; B)$ – uzayı $(0, T)$ aralığında tanımlı değerleri B Banach uzayından olan ölçülebilir sınırlı fonksiyonların Banach uzayıdır; $W_p^k(0, l), W_p^{k, m}(\Omega)$, $p \geq 1, k \geq 0, m \geq 0$ – Sobolev uzaylarıdır, mesela, (Ladyzenskaja, 1977) çalışmasında tanımlanmıştır.

Aşağıdaki başlangıç sınır değer problemini göz önüne alalım:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} + a_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + ia_1(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} - a(x)\psi + v(x)\psi + a_2 |\psi|^2 \psi = f(x, t), (x, t) \in \Omega, \quad (1)$$

$$\psi(x,0) = \varphi(x), x \in (0,l), \quad (2)$$

$$\psi(0,t) = \psi(l,t) = 0, t \in (0,T). \quad (3)$$

Burada $i = \sqrt{-1}$ sanal birim, $a_0 > 0$ verilen sayı; a_2 – verilen kompleks sayı olup aşağıdaki şartları sağlar:

$$a_2 = \operatorname{Re} a_2 + i \operatorname{Im} a_2, \operatorname{Re} a_2 < 0, \operatorname{Im} a_2 > 0; \operatorname{Im} a_2 \geq |\operatorname{Re} a_2| \quad (4)$$

$a(x), a_1(x), v(x)$ - reel değerli, ölçülebilir sınırlı fonksiyonlar olup

$$0 \leq a(x) \leq \mu_1, \forall x \in (0,l), \mu_1 = \text{sabit} > 0, \quad (5)$$

$$|a_1(x)| \leq \mu_2, \left| \frac{da_1(x)}{dx} \right| \leq \mu_3, \forall x \in (0,l), \mu_2, \mu_3 = \text{sabit} > 0, \quad (6)$$

$$|v(x)| \leq b_0, \forall x \in D, b_0 = \text{sabit} > 0 \quad (7)$$

şartını sağlar; - kompleks değerli ölçülebilir fonksiyonlar olup

$$\varphi \in W_2^2(0,l), f \in W_2^{0,1}(\Omega), \quad (8)$$

şartlarını sağlar.

Görüldüğü gibi (1)-(3) şartlarından fonksiyonunun bulunması problemi (1) denklemini için 1.çeşit başlangıç sınır değer problemidir. Bu problemin çözümü olarak uzayından olan ve (1)-(3) şartlarını için sağlayan fonksiyonu anlaşılır. Şimdi bu biçimde olan çözümün varlık ve teklik teoremini ispatlayalım.

Teorem 1. Farz edelim ki a_2 – kompleks sabiti ve $a(x)$, $a_1(x)$, $v(x)$, $\varphi(x)$, $f(x,t)$ fonksiyonları (4)-(8) şartlarını sağlasın. Bu taktirde (1)- (3) başlangıç sınır değer probleminin $W_2^{0,2,1}(\Omega)$ uzayına ait olan bir tek çözümü vardır ve bu çözüm için aşağıdaki kestirim geçerlidir:

$$\|\psi\|_{W_2^{0,2,1}(\Omega)}^2 \leq c_0 \left(\|\varphi\|_{W_2^{0,2}(0,l)}^2 + \|f\|_{W_2^{0,1}(\Omega)}^2 + \|\varphi\|_{W_2^{0,1}(0,l)}^6 \right). \quad (9)$$

Burada $c_0 > 0$ –bilinen sabittir. $W_2^{0,2,1}(\Omega)$ uzayında temel fonksiyonlar olarak

İspat: Teoremin ispatı için Galerkin aşağıdaki yöntemi kullanalım. Bu amaçla

$$LX = -a_0 \frac{d^2 X}{dx^2} + a(x)X = \lambda X, X(0) = X(l) = 0 \quad (10)$$

öz değer probleminin $\lambda = \lambda_k, k=1,2,\dots$ öz değerlerine karşılık gelen $X = u_k(x), k=1,2,\dots$ öz fonksiyonlarını alalım. Ladyzenskaja (1973) çalışmasından bilindiği gibi L operatörünün katsayısı olan $a(x)$ fonksiyonu $a(x) \geq 0$ olduğundan $\lambda_k, k=1,2,\dots$ öz değerleri reel ve pozitifler, bunun yanı sıra

$u_k = u_k(x), k=1,2,\dots$ öz fonksiyonları da reeldirler ve $L_2(0,l), W_2^1(0,l), W_2^0(0,l)$ uzayında ortogonalite şartlarını sağlar (Ladyzenskaja, 1973). Kolaylık olsun diye $u_k = u_k(x), k=1,2,\dots$ öz fonksiyonlarının $L_2(0,l)$ 'de ortonormal olduğunu varsayalım, yani

$$(u_k, u_m)_{L_2(0,l)} = \int_0^l u_k(x)u_m(x)dx = \delta_k^m, k, m=1,2,\dots \quad (11)$$

formülünün geçerli olduğunu varsayalım, burada

Kronecker sabitleridir. $W_2^0(0,l)$ ve

$$\delta_k^m = \begin{cases} 1, k=m \\ 0, k \neq m \end{cases}, k, m=1,2, \dots$$

$W_2^1(0,l)$ de ortogonalite aşağıdaki gibi

anlaşılır:

$$[u_k, u_m] = (u_k, u_m)_{W_2^1(0,l)} = \int_0^l \left[a_0 \frac{du_k}{dx} \frac{du_m}{dx} + a(x)u_k u_m \right] dx = \lambda_k \delta_k^m, k, m=1,2,\dots \quad (12)$$

$$\{u_k, u_m\} = (u_k, u_m)_{W_2(0,l)} = \int_0^l Lu_k Lu_m dx = \lambda_k^2 \delta_k^m, k, m=1,2,\dots \quad (13)$$

Ayrıca farz edelim ki $u_k(x), k=1,2,\dots$ fonksiyonları için aşağıdaki şart sağlasın:

$$\|u_k\|_{W_2(0,l)} \leq d_k, k=1,2,\dots \quad (14)$$

Burada $d_k > 0, k=1,2,\dots$ sabitlerdir.

Galerkin yöntemine göre (1)-(3) Burada $C_k^N(t) = (\psi^N(.,t), u_k)_{L_2(0,l)}$ başlangıç sınır değer probleminin $k = \overline{1, N}$ katsayıları aşağıdaki Cauchy çözümünün Galerkin yaklaşımlarını probleminin çözümüdür: aşağıdaki biçimde arayabiliriz:

$$\psi^N(x,t) = \sum_{k=1}^N C_k^N(t) u_k(x). \quad (15)$$

$$i \left(\frac{\partial \psi^N}{\partial t}, u_k \right)_{L_2(0,l)} = (L\psi^N(.,t), u_k)_{L_2(0,l)} - (v(\cdot)\psi^N(.,t), u_k)_{L_2(0,l)} - \left(ia_1(\cdot) \frac{\partial \psi^N(.,t)}{\partial x}, u_k \right)_{L_2(0,l)} - \left(a_2 |\psi^N|^2 \psi^N, u_k \right)_{L_2(0,l)} + f_k(t), k = \overline{1, N}, \quad (16)$$

$$C_k^N(0) = (\varphi, u_k)_{L_2(0,l)} = \varphi_k, k = \overline{1, N}. \quad (17)$$

Burada $f_k(t) = (f(.,t), u_k)_{L_2(0,l)}$ dir. diferansiyel denklemler teorisinden Görüldüğü gibi (16) denklemler sistemi bildiğimize göre (16), (17) Cauchy probleminin $W_2^1(0,T)$ uzayında en az bir homojen olmayan, sabit katsayılı lineer olmayan adi diferansiyel denklemler çözümü vardır (İskenderov ve Yagubov, 2012; Pontryagin, 1982; Vasilyev, 1986). $f_k \in W_2^1(0,T), k=1,2,\dots$ dir. Adi

Şimdi $C_k^N(t)$ katsayıları için başka bir yardımcıyla ispatlanan aşağıdaki lemmayı deyişle (16), (17) Cauchy probleminin N ifade edelim.
' e bağlı çözümleri için kestirim elde **Lemma 1.** (16), (17) Cauchy probleminin edelim. Bu amaçla integral özdeşliklerin çözümü için aşağıdaki kestirim geçerlidir:

$$\int_0^T \sum_{k=1}^N |C_k^N(t)|^2 dt + \int_0^T \sum_{k=1}^N \left| \frac{dC_k^N(t)}{dt} \right|^2 dt \leq \|\psi^N\|_{W_2^{0,2,1}(\Omega)}^2 \leq \leq c_0 (\|\varphi\|_{W_2^{0,2}(0,t)}^2 + \|f\|_{W_2^{0,1}(\Omega)}^2 + \|\varphi\|_{W_2^{0,1}(0,t)}^6). \quad (18)$$

Burada $c_0 > 0$ - bilinen sabit

Şimdi teoremin ispatını devam ettirelim.

Aşağıdaki gibi fonksiyonlar tanımlayalım:

$$l_{N,k}(t) = (\psi^N(.,t), u_k)_{L_2(0,t)}, k, N = 1, 2, \dots \quad (19)$$

Bu formülü, Cauchy-Bunjakovskii fonksiyonlarının ortonormallik şartını eşitsizliğini ve $u_k = u_k(x)$ kullanırsak aşağıdaki eşitsizliği elde ederiz:

$$|l_{N,k}(t)| \leq \|\psi^N(.,t)\|_{L_2(0,t)} \|u_k\|_{L_2(0,t)} = \|\psi^N(.,t)\|_{L_2(0,t)}, \forall t \in [0, T].$$

Burada

$$\|\psi^N(.,t)\|_{L_2(0,t)} \leq c_1 \|\psi^N\|_{W_2^{0,1}(\Omega)} \quad (20)$$

eşitsizliğini ve (18) kestirimini kullanırsak aşağıdaki bağıntıyı elde ederiz:

$$|l_{N,k}(t)| \leq c_2, \forall t \in [0, T], k, N = 1, 2, \dots \quad (21)$$

Bu bağıntı $l_{N,k}(t), k, N = 1, 2, \dots$ bu ailenin $[0, T]$ aralığında tespit edilmiş fonksiyonlar ailesinin $[0, T]$ aralığında k ve $\forall N \geq k$ için eş sürekli (aynı dereceden sürekli) fonksiyonlar ailesi düzgün sınırlı olduğunu gösterir. Şimdi

olduğunu gösterelim. Gerçekten (16) sisteminin k . denklemini $(t, t + \Delta t)$ aralığı üzerinden integralleyip kısmi integrasyon

formülünü uygularsak elde edilen eşitlikten kolaylıkla aşağıdaki eşitsizliği elde edebilir:

$$\begin{aligned}
 |l_{N,k}(t + \Delta t) - l_{N,k}(t)| \leq & a_0 \int_t^{t+\Delta t} \left\| \frac{\partial \psi^N(\cdot, \tau)}{\partial x} \right\|_{L_2(0,l)} d\tau \left\| \frac{du_k}{dx} \right\|_{L_2(0,l)} + \\
 & + \mu_2 \int_t^{t+\Delta t} \left\| \frac{\partial \psi^N(\cdot, \tau)}{\partial x} \right\|_{L_2(0,l)} d\tau \|u_k\|_{L_2(0,l)} + \mu_1 \int_t^{t+\Delta t} \|\psi^N(\cdot, \tau)\|_{L_2(0,l)} d\tau \|u_k\|_{L_2(0,l)} + \\
 & + b_0 \int_t^{t+\Delta t} \|\psi^N(\cdot, \tau)\|_{L_\infty(0,l)} d\tau \|u_k\|_{L_2(0,l)} + |a_2| \int_t^{t+\Delta t} \|\psi^N(\cdot, \tau)\|_{L_6(0,l)}^3 d\tau \|u_k\|_{L_2(0,l)} + \\
 & + \int_t^{t+\Delta t} \|f(\cdot, \tau)\|_{L_2(0,l)} d\tau \|u_k\|_{L_2(0,l)}, \quad \forall t \in [0, T]. \quad (22)
 \end{aligned}$$

Ladyzenskaja (1973), Lions ve Magenes (1972) çalışmalarından bildiğimize göre $W_2^{0,2,1}(\Omega)$ uzayı $L_2\left(0, T; W_2^{0,1}(0, l)\right)$ uzayına, $W_2^{0,1}(0, l)$ uzayı $L_\infty(0, l)$ uzayına gömüldüğünden

$\|\psi^N\|_{L_2(0,T;L_\infty(0,l))} \leq c_3 \|\psi^N\|_{W_2^{0,2,1}(\Omega)}$ (23) eşitsizliğini yazabiliriz. Bu eşitsizliği (18) kestirimini ve u_k lar için kabullendiğimiz (14) şartını kullanırsak (22)' den aşağıdaki eşitsizliği yazabiliriz:

$$|l_{N,k}(t + \Delta t) - l_{N,k}(t)| \leq c_4 d_k |\Delta t|^{\frac{1}{2}}, \quad \forall t \in [0, T], k, N = 1, 2, \dots \quad (24)$$

Burada $c_{23} > 0$ sabiti, N, k ve Δt ' den bağımsızdır. Sonuncu eşitsizlikten k tesbit edildiğinde $\forall N \geq k$ için $\{l_{N,k}(t)\}$ fonksiyonlar ailesinin $[0, T]$ aralığında eş sürekliliği elde edilir. Böylece $\{l_{N,k}(t)\}$ fonksiyonlar ailesinin $[0, T]$ aralığında düzgün sınırlı ve eş sürekliliği olduğu ispatlandı. Bu taktirde köşegen sürecin yardımıyla öyle $N_m, m = 1, 2, \dots$ alt

dizisi seçebiliriz ki bu alt dizi üzerinden $\{l_{N_m,k}(t)\}$ dizisi $[0, T]$ aralığında her bir $k = 1, 2, \dots$ için $l_k(t)$ fonksiyonuna yakınsar. $l_k(t)$ fonksiyonlarını kullanarak aşağıdaki gibi $\psi(x, t)$ fonksiyonunu tanımlayalım:

$$\psi(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} l_k(t) u_k(x) \quad (25)$$

Şimdi $\{\psi^{N_m}(x,t)\}$ alt dizisinin bu $\psi(x,t)$

fonksiyonuna $[0,T]$ aralığında düzgün

olarak $L_2(0,l)$ de zayıf yakınsak

olduğunu gösterebiliriz. Gerçekten

$\forall g \in L_2(0,l)$ için $\forall t \in [0,T]$ için [9]

çalışmasındaki yöntemi kullanarak

$\forall \varepsilon > 0$ verildiğinde

$$|(\psi^{N_m}(\cdot, t) - \psi(\cdot, t), g)_{L_2(0,l)}| < \varepsilon \quad (26)$$

yazabiliriz. Buradan gereken hükmü

kolaylıkla elde ederiz. (18) kestirimine

dayanarak $\{\psi^{N_m}(x,t)\}$ alt dizisinden (48)

formülüyle tanımlanan $\psi(x,t)$

fonksiyonuna $W_2^{2,1}(\Omega)$ uzayında zayıf

yakınsayan alt diziyi seçebiliriz. Kolaylık

olsun diye $W_2^{2,1}(\Omega)$ uzayında zayıf

yakınsayan alt diziyi $\{\psi^{N_m}(x,t)\}$ ile

gösterelim. Bu taktirde aşağıdaki limit

bağıntılarını yazabiliriz: $m \rightarrow \infty$ için

$$\psi^{N_m} \rightarrow \psi \quad L_2(\Omega) \text{ 'da zayıf,} \quad (27)$$

$$\frac{\partial \psi^{N_m}}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad L_2(\Omega) \text{ 'da zayıf,} \quad (28)$$

$$\frac{\partial^2 \psi^{N_m}}{\partial x^2} \rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad L_2(\Omega) \text{ 'da zayıf,} \quad (29)$$

$$\frac{\partial \psi^{N_m}}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad L_2(\Omega) \text{ 'da zayıf} \quad (30)$$

olur. Diğer yandan Ladyzenskaja (1973),

Lions ve Magenes (1972) çalışmasından

bildiğimiz kompakt gömülme teoremine

göre $W_2^{0,2,1}(\Omega)$ uzayı $L_2(0,T;L_\infty(0,l))$

uzayına kompakt gömülür. Bu taktirde

(27)-(30) limit bağıntılarını sağlayan

$\{\psi^{N_m}\}$ alt dizisi için aşağıdaki limit

bağıntılarını yazabiliriz: $m \rightarrow \infty$ için

$$\|\psi^{N_m} - \psi\|_{L_2(0,T;L_\infty(0,l))} \rightarrow 0. \quad (31)$$

Şimdi $\psi(x,t)$ limit fonksiyonunun (1)-

(3) probleminin çözümü olduğunu

ispatlayalım. İlk önce $\psi(x,t)$

fonksiyonunun (1) denklemini

$\forall (x,t) \in \Omega$ için sağladığını gösterelim. .

Bu amaçla (16) sisteminin k . denklemini

$[0,T]$ aralığında sürekli olan $\forall \bar{\eta}_k(t)$

fonksiyonuyla çarpıp k üzerinden $k=1$ '

den $k=N' \leq N$ ' e kadar toplayıp , $[0,T]$

aralığı üzerinden integralleyelim. Bu taktirde aşağıdaki integral özdeşliğini elde ederiz:

$$\int_{\Omega} \left[i \frac{\partial \psi^N}{\partial t} + a_0 \frac{\partial^2 \psi^N}{\partial x^2} - a(x) \psi^N + ia_1(x) \frac{\partial \psi^N}{\partial x} + v(x) \psi^N + a_2 |\psi^N|^2 \psi^N - f(x,t) \right] \bar{\eta}^N(x,t) dx dt = 0, \quad (32)$$

$$\forall \bar{\eta}^N(x,t) = \sum_{k=1}^N \eta_k(t) u_k(x). \quad (33)$$

(27)-(30) limit bağıntılarını kullanarak $m \rightarrow \infty$ için limite geçerse aşağıdaki

(32) integral özdeşliğinde $N = N_m$ alıp integral özdeşliğini elde ederiz:

$$\int_{\Omega} \left[i \frac{\partial \psi}{\partial t} + a_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - a(x) \psi + ia_1(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} + v(x) \psi + a_2 |\psi|^2 \psi - f_1(x,t) \right] \bar{\eta}^N(x,t) dx dt = 0.$$

(34)

Bilindiği üzere (33) biçiminde olan (34) integral özdeşliğinde limite geçerse

fonksiyonlar $L_2(\Omega)$ uzayında her yerde $\forall \eta \in L_2(\Omega)$ için

yoğundur. Bundan dolayı $N' \rightarrow \infty$ için

$$\int_{\Omega} \left[i \frac{\partial \psi}{\partial t} + a_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - a(x) \psi + ia_1(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} + v(x) \psi + a_2 |\psi|^2 \psi - f_1(x,t) \right] \bar{\eta}(x,t) dx dt = 0$$

özdeşliğini elde ederiz. Buradan da $C^0([0,T], L_2(0,l))$ uzayına kompakt

$\psi = \psi(x,t)$ fonksiyonunun (1) denklemini gömüldüğünden $m \rightarrow \infty$ için

$$\forall \bar{\eta}(x,t) \in \Omega \quad \text{için} \quad \text{sağladığını} \quad \left\| \psi^{N_m}(\cdot, t) - \psi(\cdot, t) \right\|_{L_2(0,l)} \rightarrow 0, \quad \forall t \in [0, T]$$

hükmedebiliriz.

limit bağıntısını yazabiliriz. $t = 0$ alırsak

Şimdi $\psi(x,t)$ fonksiyonunun (2) $m \rightarrow \infty$ için

$$\text{başlangıç şartını sağladığını ispatlayalım.} \quad \left\| \psi^{N_m}(\cdot, 0) - \psi(\cdot, 0) \right\|_{L_2(0,l)} \rightarrow 0$$

[13,16] çalışmasına göre $W_2^{0,2,1}(\Omega)$ uzayı

olur. Bu limit bağıntısını, göz önünde bulundurup

$\psi^{N_m}(x, 0) = \varphi_1^{N_m}(x), \quad x \in (0, l)$ eşitliğini

$$\|\psi(\cdot, 0) - \varphi\|_{L_2(0,l)} \leq \|\psi(\cdot, 0) - \psi^{N_m}(\cdot, 0)\|_{L_2(0,l)} + \|\psi^{N_m}(\cdot, 0) - \varphi_1\|_{L_2(0,l)}$$

eşitsizliğinde limite geçerse kolaylıkla

$$\|\psi(\cdot, 0) - \varphi\|_{L_2(0,l)} = 0$$

bağıntısını elde ederiz. Buradan da

$\psi(x, t)$ limit fonksiyonunun $\forall x \in (0, l)$

için (2) başlangıç şartını sağladığını görebiliriz.

Nihayet $\psi(x, t)$ limit fonksiyonunun (3)

sınır şartlarını sağladığını ispatlayalım.

$$\|\psi(s, \cdot)\|_{L_2(0,T)} \leq \|\psi(s, \cdot) - \psi^{N_m}(s, \cdot)\|_{L_2(0,T)} + \|\psi^{N_m}(s, \cdot)\|_{L_2(0,T)}$$

eşitsizliğinde $m \rightarrow \infty$ için limite geçerse

$$\psi(0, t) = \psi(l, t) = 0, \quad \forall t \in (0, T)$$

sınır şartlarını elde ederiz. Böylece

$\psi(x, t)$ fonksiyonunun (1)-(3) başlangıç

sınır değer probleminin $W_2^{0,2,1}(\Omega)$

sınıfından çözümü olduğu ispatlandı. (18)

kestiriminde $N = N_m$ alıp $m \rightarrow \infty$ için

$W_2^{0,2,1}(\Omega)$ uzayı $L_2(0, T)$ uzayına kompakt

gömüldüğünden (bak Ladyzenskaja,

1973; Lions ve Magenes, 1972) $m \rightarrow \infty$

için $\|\psi^{N_m}(s, \cdot) - \psi(s, \cdot)\|_{L_2(0,T)} \rightarrow 0, s=0, l$

olur. Bu limit bağıntılarını ve

$\psi^{N_m}(s, t) = 0, s = 0, l, t \in (0, T)$ eşitliğini

dikkate alıp

limite geçerse ve $W_2^{0,2,1}(\Omega)$ uzayında

normun alttan zayıf yarı sürekli olduğunu

dikkate alırsak (9) kestiriminin geçerli

olduğunu ispatlarız. Nihayet bu kestirimi

kullanarak çözümün bir tek olduğunu da

ispatlayalım. Bu amaçla farz edelim ki

$\psi(x, t)$ ve $\Phi(x, t)$ fonksiyonları (1)-(3)

başlangıç sınır değer probleminin

herhangi iki çözümü olsun. Bu taktide $w(x,t)$ fonksiyonunun fonksiyonların farkını aşağıdaki problemin çözümü olduğu $w(x,t) \equiv \psi(x,t) - \Phi(x,t)$ ile gösterelim. açıktır:

$$i \frac{\partial w}{\partial t} + a_0 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + ia_1(x) \frac{\partial w}{\partial x} - a(x)w + v(x)w + a_2 \left(|\psi|^2 + |\Phi|^2 \right) w + a_2 \psi \Phi \bar{w} = 0, (x,t) \in \Omega, \quad (35)$$

$$w(x,0) = 0, x \in (0,l), w(0,t) = w(l,t) = 0, t \in (0,T). \quad (36)$$

Bu problemin çözümünü fonksiyonuna çarpıp elde edilen eşitliği değerlendirmeye çalışalım. Bu amaçla $\Omega_t = (0,l) \times (0,t)$ bölgesi üzerinden (35) denkleminin her iki tarafını $\bar{w}(x,t)$ integralleyelim. Bu taktirde

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_t} \left(i \frac{\partial w}{\partial \tau} \bar{w} + a_0 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \bar{w} + ia_1(x) \frac{\partial w}{\partial x} \bar{w} - a(x)|w|^2 + v(x)|w|^2 \right) dx d\tau = \\ & = \int_{\Omega_t} a_2 \left(|\Phi|^2 + |\psi|^2 \right) |w|^2 dx d\tau + \int_{\Omega_t} a_2 \psi \Phi (\bar{w})^2 dx d\tau, \forall t \in [0,T] \end{aligned}$$

eşitliğini elde ederiz. Bu eşitliğin sol elde edilen eşitlikten onun kompleks tarafında yer alan ikinci terimde kısmi eşleniğini çıkarırsak, kolaylıkla aşağıdaki integrasyon formülünü uygulayıp (36)'da eşitliği elde ederiz: yer alan başlangıç ve sınır değer kullanıp

$$\begin{aligned} & \int_0^l |w(x,t)|^2 dx + 2 \operatorname{Im} a_2 \int_{\Omega_t} \left(|\psi|^2 + |\Phi|^2 \right) |w|^2 dx d\tau = \\ & = \int_{\Omega_t} \frac{da_1(x)}{dx} |w|^2 dx d\tau - 2 \int_{\Omega_t} \operatorname{Im} \left[a_2 \psi \Phi (\bar{w})^2 \right] dx d\tau, \forall t \in [0,T]. \end{aligned}$$

Buradan da (6) şartını kullanarak aşağıdaki eşitsizliği yaza biliriz:

$$\int_0^l |w(x,t)|^2 dx + 2 \operatorname{Im} a_2 \int_{\Omega_t} \left(|\psi|^2 + |\Phi|^2 \right) |w|^2 dx d\tau \leq$$

$$\leq \mu_3 \int_{\Omega_t} |w(x, \tau)|^2 dx d\tau + 2|a_2| \int_{\Omega_t} |\psi| |\Phi| |w|^2 dx d\tau \quad \forall t \in [0, T] \quad (37)$$

(4) şartından kolaylıkla $|a_2| \leq \frac{3}{2} \text{Im} a_2$ olarak (37)'den aşağıdaki eşitsizliği geçerli olduğunu elde ederiz:
eşitsizliğini buluruz. Bu eşitsizliği dikkate

$$\|w(\cdot, t)\|_{L_2(0, l)}^2 + \frac{1}{2} \text{Im} a_2 \int_{\Omega_t} (|\Phi|^2 + |\psi|^2) |w|^2 dx d\tau \leq \mu_3 \int_{\Omega_t} |w(x, \tau)|^2 dx d\tau, \quad \forall t \in [0, T] \quad .$$

Bu eşitsizlikten yararlanıp Gronwall lemmasını uygularsak aşağıdaki bağıntıyı buluruz:

$$\|w(\cdot, t)\|_{L_2(0, l)}^2 = 0, \quad \forall t \in [0, T].$$

Buradan $w(x, t) \equiv \psi(x, t) - \Phi(x, t) = 0$,
 $\forall x \in (0, l), \forall t \in [0, T]$ olduğu çıkar, yani

(1)-(3) başlangıç sınır değer probleminin çözümü tektir. Teorem 1 ispatlandı.

$\overset{0}{W}(\Omega) \equiv \left\{ \psi : \psi \in L_\infty \left(0, T; \overset{0}{W}_2(0, l) \right), \frac{\partial \psi}{\partial t} \in L_\infty(0, T; L_2(0, l)) \right\}$ fonksiyonel uzayına veya

$B_0 \equiv C^0 \left([0, T]; \overset{0}{W}_2(0, l) \right) \cap C^1([0, T]; L_2(0, l))$ fonksiyonel uzayına ait olduğu da

kolaylıkla ispatlana bilir.

2. İkinci çeşit başlangıç sınır değer probleminin çözümünün varlığı ve tekliği.

Not 1. Söylemek gerekir ki (İsgandarov ve Yagubov, 2007; İskenderov ve Yagubov, 2012) çalışmasındaki metodüğü kullanarak (1)-(3) başlangıç sınır değer probleminin $\overset{0}{W}_2^{2,1}(\Omega)$ uzayına ait olan $\psi = \psi(x, t)$ hemen hemen çözümünün

Teorem 1'in yardımıyla (1) denklemini için 1. çeşit başlangıç sınır değer probleminin

$W_2^{0,2,1}(\Omega)$ uzayından olan hemen hemen çözümün varlığı ve bir tekliği ispatlandı.

Şimdi 2.çeşit başlangıç sınır değer

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} + a_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + ia_1(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} - a(x)\psi + v(x)\psi + a_2 |\psi|^2 \psi = f(x,t), (x,t) \in \Omega, \quad (38)$$

$$\psi(x,0) = \varphi(x), \quad x \in (0,l), \quad (39)$$

$$\frac{\partial \psi(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial \psi(l,t)}{\partial x} = 0, \quad t \in [0,T]. \quad (40)$$

Burada $i = \sqrt{-1}$ sanal birim, $l > 0$, a_2 - verilen kompleks sayı olup (4)

$T > 0$, $a_0 > 0$ verilen sayılar; $0 \leq x \leq l$, şartını sağlar, $a(x)$, $a_1(x)$ - reel değerli,

$0 \leq t \leq T$, $\Omega_t = (0,l) \times (0,t)$, $\Omega = \Omega_T$, ölçülebilir sınırlı fonksiyonlar olup

$$0 < \mu_0 \leq a(x) \leq \mu_1, \quad \forall x \in (0,l), \quad \mu_0, \mu_1 = \text{sabit} > 0, \quad (41)$$

$$|a_1(x)| \leq \mu_2, \quad \left| \frac{da_1(x)}{dx} \right| \leq \mu_3, \quad \forall x \in (0,l), \quad a_1(0) = a_1(l) = 0, \quad \mu_2, \mu_3 = \text{sabit} > 0, \quad (42)$$

şartlarını sağlar; $v(x)$ -reel değerli $\varphi(x), f(x,t)$ -kompleks değerli ölçülebilir

fonksiyon olup (7) şartını sağlar; fonksiyonlar olup

$$\varphi \in W_2^2(0,l), \quad \frac{d\varphi(0)}{dx} = \frac{d\varphi(l)}{dx} = 0, \quad f \in W_2^{0,1}(\Omega), \quad (43)$$

şartlarını sağlar.

Görüldüğü gibi (38)-(40) şartlarından

$\psi = \psi(x,t)$ fonksiyonunun bulunması

problemi (38) denklemi için 2.çeşit

başlangıç sınır değer problemidir. Bu

problemi için teorem 1' in aynısını elde etmek için aşağıdaki problemi göz önüne alalım:

problemin çözümü olarak $W_2^{2,1}(\Omega)$

uzayından olan ve (61)-(63) şartlarını

$\forall (x,t) \in \Omega$ için sağlayan $\psi = \psi(x,t)$

fonksiyonu anlaşılır.

Teorem 2. Farz edelim ki a_2 – kompleks taktirde (38)-(40) başlangıç sınır değer sabiti ve $a(x)$, $a_1(x)$, $v(x)$, $\varphi(x)$, probleminin $W_2^{2,1}(\Omega)$ uzayına ait olan bir $f(x,t)$ fonksiyonları sırasıyla (4), (41), tek çözümü vardır ve bu çözüm için (42), (7), (43) şartlarını sağlasın. Bu aşağıdaki kestirim geçerlidir:

$$\|\psi^N\|_{W_2^{2,1}(\Omega)} \leq c_5 \left(\|\varphi\|_{W_2^2(0,l)} + \|f\|_{W_2^{0,1}(\Omega)} + \|\varphi\|_{W_2^1(0,l)}^3 \right) \quad (44)$$

Burada $c_5 > 0$ sabiti bilinen sabittir. Sadece $W_2^{2,1}(0,l)$ uzayında temel Bu teoremin ispatı teorem 1 de olduğu fonksiyonlar olarak gibi Galerkin yöntemi ile gerçekleştirilir.

$$LX = -a_0 \frac{d^2 X}{dx^2} + a(x)X = \lambda X, \frac{dX(0)}{dx} = \frac{dX(l)}{dx} = 0 \quad (45)$$

öz değer probleminin $\lambda = \lambda_k, k=1,2,\dots$ öz **Not 2.** Söylemek gerekir ki [8,9] değerine karşılık gelen öz fonksiyonları çalışmalarındaki metodüğü kullanarak alınır. Kalan işlemler, yani teoremin (38)-(40) başlangıç sınır değer probleminin $W_2^{2,1}(\Omega)$ uzayından olan ispatı uygun fonksiyonel uzaylar ve $\psi = \psi(x,t)$ hemen hemen çözümünün veriler üzerine konulan şartlar göz önünde bulundurularak teorem 1 deki gibi gerçekleştirilir.

$$W(\Omega) \equiv \left\{ \psi : \psi \in L_\infty(0,T;W_2^2(0,l)), \frac{\partial \psi}{\partial t} \in L_\infty(0,T;L_2(0,l)) \right\}$$

fonksiyonel uzayına veya fonksiyonel ait olduğu da kolaylıkla $B_1 \equiv C^0([0,T];W_2^2(0,l)) \cap C^1([0,T];L_2(0,l))$ ispatlana bilir.

KAYNAKLAR

Akbaba GD 2011. Sanal katsayılı gradiyent içeren Schrödinger denklemi için Lions fonksiyonelli optimal kontrol problemi, Yüksek Lisans tezi, Kars, 71 s.(Türkçe).

Aksoy NY, Yıldız B, Yetişkin H 2012. Variational Problem with complex coefficient of a nonlinear Schrödinger equation. Proceedings Mathematical Sciences, 122(3), pp. 469-484.

Baudouin L, Kavian O, Puel JP. 2005. Regularity for a Schrodinger equation with singular potentials and application to bilinear optimal control // J. Differential Equations, 216, p. 188-222.

Butkovskiy AG, Samoilenko YI 1984. Kuantum mekanik süreçlerin kontrolü. Moskova, Nauka, 256 s. (Rusça).

İsgandarov A, Yagubov G 2007. Optimal control problem with unbounded potential for multidimensional nonlinear and nonstationar Schrodinger equation // Proseedings of the Lankaran State

University, Natural sciences series, pp. 3-56.(in Russian)

İskenderov AD, Yagubov GY 1988. A variational method for solving of the inverse problem of determing the quantum-mechanical potential // Dokl. AN USSR, vol. 303, No 5, pp. 1044–1048. (in Russian)

İskenderov AD, Yagubov GY 1989. Optimal control of nonlinear the quantum-mechanical systems // Automatic and telemechanics, No12, pp. 27–38. (in Russian)

İskenderov AD, Yagubov GY, Musayeva MA 2012. Identification of quantum potentials. Baku, Çaşıoğlu, 548 p. (in Russian).

Ladyzenskaja OA 1973. Matematiksel Fiziğin Sınır Değer Problemleri. Moskova, Nauka, 408 s. (Rusça).

Lions JL, Magenes E 1972. Non-homogeneous boundary value problems and applications. vol. 2. Berlin, 307 p.

Pontryagin LS 1982. Adi diferansiyel denklemler. Moskova, Nauka, 332 s.(Rusça).

Vasilyev FP 1980. Ekstremal problemlerin nümerik çözüm metotları. Moskova, Nauka, 518 s.(Rusça).

Vorontsov MA, Shmalgauzen VI 1984. Adaptiv Optiğin Prensipleri. Moskova, Nauka, 336 s.(Rusça).

Yagubov G, Toyoğlu F, Subaşı M 2012. An optimal control problem for two-dimensional Schrödinger equation // Applied Mathematics and Computation, vol:218, iss.11, pp.6177-6187.

Yagubov GY, Musayeva MA 1997. On the identification problem for nonlinear Schrödinger equation // Differential equations, vol.3, No 12, pp. 1691–1698.(in Russian).

Yajima K, Zhang G 2001. Smoothing property for Schrodinger equations with potential super quadratic at infinity //Commun.Math.Phys., 231(3),p. 573-590.

Theoretical Calculations of 3-(*p*-Methylbenzyl)-4-chloroacetylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-one Using B3LYP and HF Basis Sets

Gül ÖZDEMİR¹, Gül KOTAN², Muzaffer ALKAN³, Haydar YÜKSEK¹,

¹ Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars

² Kafkas Üniversitesi, Kars MYO, Laboratuvar Teknolojisi Bölümü, Kars

³ Kafkas Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Kars

Yayın Kodu: 5-5A

ÖZET: Bileşik B3LYP/6311G (d,p) ve HF/6311G (d,p) temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR isotropic kayma değerleri Gaussian G09W paket programı kullanılarak GIAO metodu ile hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik değerler $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$ eşitliğine göre grafiğe geçirilmiştir. Standart hata değerleri a ve b sabitlerinin regresyon katsayısı ile SigmaPlot programı kullanılarak bulunmuştur. Analiz edilen moleküllerin IR absorpsiyon frekansları iki metod ile hesaplanmıştır. Veda 4f programı teorik hesaplamada IR verilerini belirlemede kullanılmıştır. Deneysel ve elde edilen teorik değerler karşılaştırılmış ve regresyon analizi ile bulunan değerleri doğrulamıştır. 3-(*p*-metilbenzil)-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülünün deneysel spektroskopik verileri literatürde tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: GIAO, 6311G (d,p), Mulliken charge, B3LYP, HF

Theoretical Calculations of 3-(*p*-Methylbenzyl)-4-chloroacetylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Using B3LYP And HF Basis Sets

ABSTRACT: The compound was optimized by using the B3LYP/6311G (d,p) and HF/6311G (d,p) basis sets. ¹H-NMR and ¹³C-NMR isotropic shift values were calculated by the method of GIAO using the program package Gaussian G09W. Experimental and theoretical values were inserted into the graphic according to equation of $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$. The standard error values were found via Sigma Plot program with regression coefficient of a and b constants. IR absorption frequencies of analyzed molecule were calculated by two methods. The veda4f program was used in defining IR data, which were calculated theoretically. The experimental and the obtained theoretical values were compared and found by regression analyses that are accurate. Experimental spectroscopic data of 3-(*p*-methylbenzyl)-4-chloroacetylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one molecule have been described in the literature.

Keywords: 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one, B3LYP/6311G (d,p), HF/6311G (d,p), GIAO.

e-mail: gulkemerkotan@gmail.com

Giriş moleküllerin kapsamlı bir şekilde Teorik çalışmaların amacı deneysel kimyasal hesaplamaları yapılabilir. olarak bulunan değerleri desteklemektir. Bunun için pek çok yöntem Bilgisayar ortamında yapılan teorik geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden olan hesaplamaların temelini kuantum Hartree-Fock (HF) (Öz Uyumlu Alan mekaniği oluşturur. Kuantum teorisi ile Teorisi) atom yörüngelerinde hareket

eden elektronların hareketlerinin incelenmesi için kullanılan bir yöntemdir (Apaydın, 1991; Jensen, 1999; Haken & Wolf, 2000). DFT Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, atom ve moleküllerin elektron yapılarını ve karşılıklı elektronların etkileşimini inceler (Apaydın, 1991; Haken, 2000; Parr & Yang, 1989; Bartolotti & Flurchick, 1989). Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) metotları 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik (IR ve NMR), elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metodlardır.

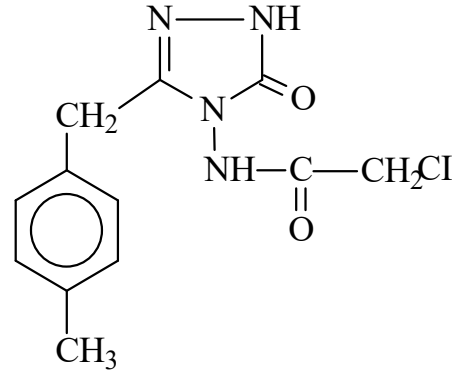
Materyal ve Method

Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Bu program ile atom ve moleküllerin geometrik optimizasyonları yapılabilir, tüm spektroskopik özellikleri (IR, NMR)

incelenebilir (Frisch ve ark., 2009). Çalışmada öncelikle B3LYP/6311G (d,p) ve HF/6311G (d,p) temel setleri ile molekül optimize edilmiştir (Frisch ve ark., 2009). Optimize olmuş yapının iki farklı set ile IR (infrared) absorpsiyon frekans değerleri gaz fazında hesaplanmış, bulunan değerler B3LYP/6311G(d,p) için: 0.9688 ve HF/6311G(d,p) için: 0.9059 uygun uyum faktörleri ile çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik olarak elde edilen değerler, deneysel değerler (Yüksek ve ark., 2004) ile karşılaştırılarak infrared spektrumları çizilmiştir. Teorik IR verilerinin tanımlanmasında veda4f (Jamróz, 2004) programı kullanılmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR isotropic kayma değerleri Gaussian G09W paket programı kullanılarak GIAO metodu ile hesaplanmıştır (Wolinski ve ark., 1990). Elde edilen bu değerler ile deneysel değerler (Yüksek ve ark., 2004) karşılaştırılarak aradaki fark değerleri bulunmuş ve bu değerler $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta$

calc. eşitliğine göre grafiğe geçirilmiştir.

Sigmaplot programı kullanılarak a ve b sabitleri regresyon katsayısı ile standart hata değerleri bulunmuştur.



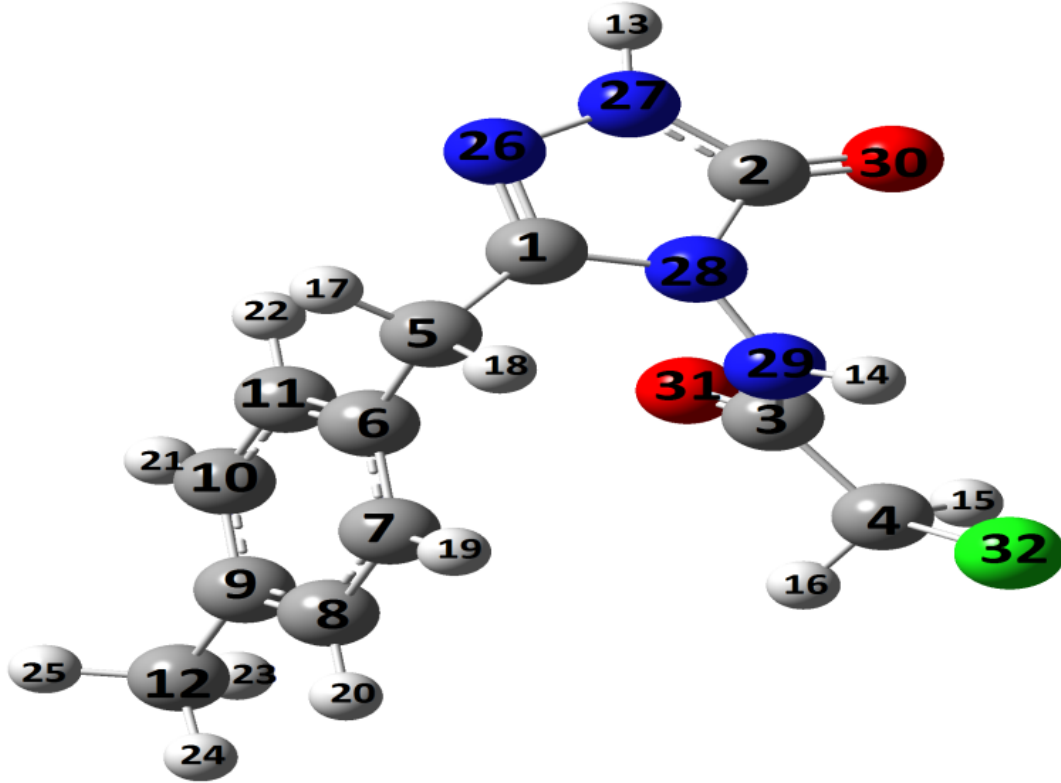
BULGULAR

3-(*p*-metilbenzil)-4-kloroasetilamino-

4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

Bileşiğinin Teorik Hesaplamaları

Şekil 1. Bileşiğin Kimyasal formülü



Şekil 2. Bileşiğin optimize edilmiş moleküler yapısının gausview görünümü

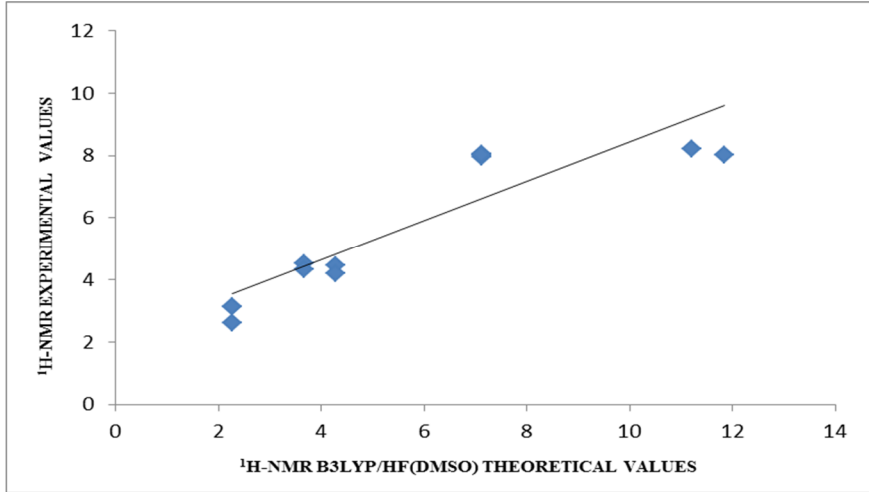
Tablo 1. Bileşiğin TMS'ye göre ¹H-NMR deneysel ve teorik (B3LYP, HF, B3LYP(DMSO) ve HF (DMSO)) kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

| No | DFT/dmso | HF/dmso | No | Deney. | DFT/dmso | HF/dmso | Fark./DFT | Fark/HF |
|-----|----------|---------|-----|--------|----------|---------|-----------|---------|
| C1 | 170,39 | 161,36 | H13 | 11,84 | 8,02 | 7,11 | 3,82 | 4,73 |
| C2 | 170,77 | 160,59 | H14 | 11,22 | 8,20 | 6,41 | 3,02 | 4,81 |
| C3 | 185,30 | 175,66 | H15 | 4,28 | 4,47 | 4,24 | -0,19 | 0,04 |
| C4 | 67,44 | 49,64 | H16 | 4,28 | 4,19 | 4,17 | 0,09 | 0,11 |
| C5 | 53,40 | 35,24 | H17 | 3,66 | 4,54 | 3,91 | -0,88 | -0,25 |
| C6 | 154,93 | 141,23 | H18 | 3,66 | 4,33 | 3,56 | -0,67 | 0,10 |
| C7 | 150,13 | 141,05 | H19 | 7,12 | 8,02 | 7,85 | -0,90 | -0,73 |
| C8 | 150,29 | 138,11 | H20 | 7,12 | 7,96 | 7,74 | -0,84 | -0,62 |
| C9 | 160,61 | 149,51 | H21 | 7,12 | 8,04 | 7,86 | -0,92 | -0,74 |
| C10 | 149,95 | 139,44 | H22 | 7,12 | 8,01 | 7,87 | -0,89 | -0,75 |
| C11 | 150,83 | 140,02 | H23 | 2,26 | 3,13 | 2,71 | -0,87 | -0,45 |
| C12 | 38,56 | 24,79 | H24 | 2,26 | 2,62 | 2,73 | -0,36 | -0,47 |
| | | | H25 | 2,26 | 3,12 | 2,29 | -0,86 | -0,03 |

Bileşiğin R² Değerleri: regresyon katsayısı ile Sigmaplot programı kullanılarak bulunmuştur. B3LYP/6311G(d,p): ¹³C: 0.9977, ¹H: 0.9853; HF/6311G(d,p): ¹³C: 0.9960, ¹H: 0.9867, B3LYP/6311G(d,p) (DMSO): ¹³C: 0.9974, ¹H: 0.9921; HF/6311G(d,p) (DMSO): ¹³C: 0.9954, ¹H: 0.9874. Bileşiklerin herbiri için bulunan bu değerler Tablo 2' de gösterilmiştir. **a**, **b** ve **R** değerlerine göre teorik ve deneysel karbon ve proton kimyasal kayma oranları arasında **a** korelasyon değeri lineer bir değişim göstermiştir. Deneysel ve teorik değerler $\delta_{exp}=a+b \cdot \delta_{calc}$ eşitliğine göre grafiğe edilmiş ve standart hata değerleri **a** ve **b** sabitlerinin

Tablo 2. Moleküllerinin Kimyasal Kayma Oranları İçin Korelasyon Değerleri

| ¹ H-NMR/DMSO | | | | |
|-------------------------|----------------|----------|--------|---------|
| | R ² | S. error | a | b |
| DFT | 0.7925 | 1.5298 | 1.2526 | -1.4855 |
| HF | 0.6451 | 0.6128 | 1.1566 | -0.3824 |

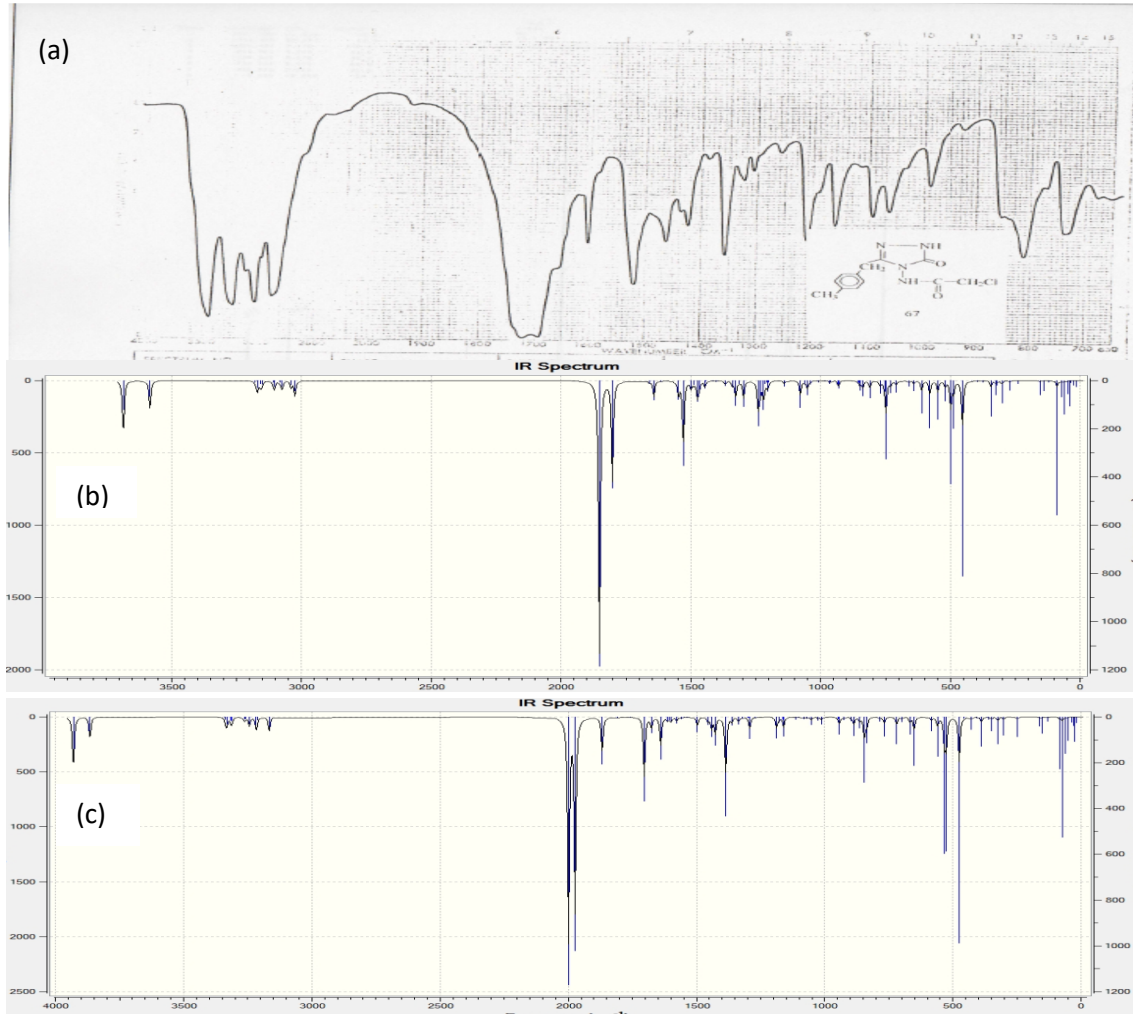


Şekil 3. Bileşiğin B3LYP(DMSO) ve HF(DMSO) yöntemleriyle deneysel ve teorik ^1H -NMR kimyasal kayma Değerlerinin karşılaştırılması

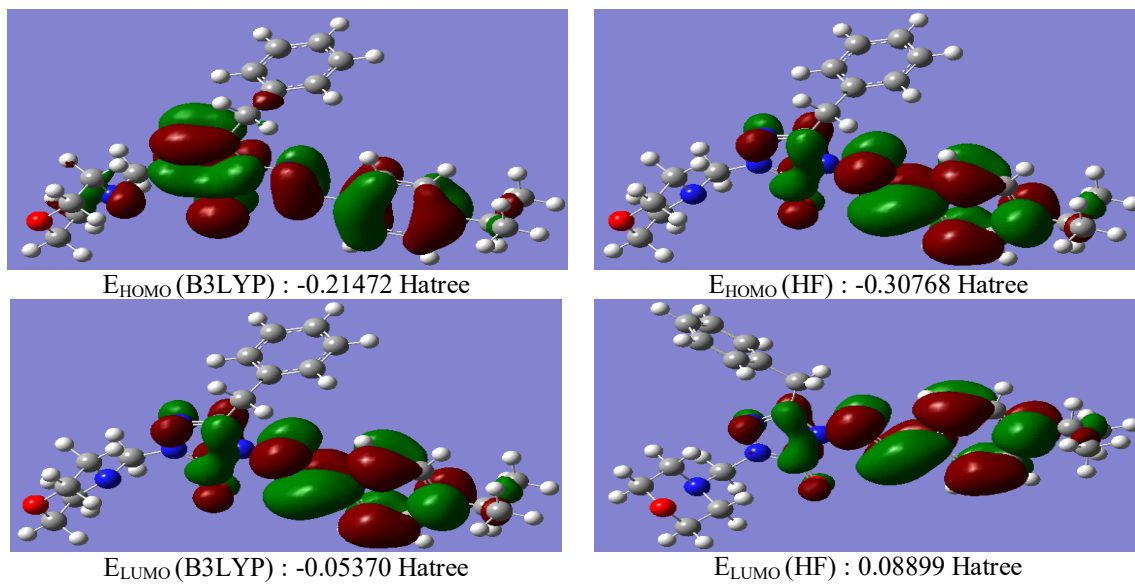
Tablo 3. Bileşiğin deneysel ve teorik DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) IR değerleri

| | Titreşim Türleri | B3LYP(cm^{-1}) | HF(cm^{-1}) |
|----|---|---------------------------|------------------------|
| 1 | τ NCCN(21) | 16 | 16 |
| 2 | τ CCCC(33) | 27 | 22 |
| 3 | τ HCCC(56) | 35 | 26 |
| 4 | τ CICC(46) | 39 | 34 |
| 5 | δ CCC(10), τ NNCC(15), τ CCCC(44) | 46 | 45 |
| 6 | δ NNC(12), τ CNNC(14), τ CCNN(20) | 62 | 56 |
| 7 | τ NCCN(45) | 70 | 67 |
| 8 | τ HCCN(12), τ CNNC(18), τ CNCC(37) | 87 | 76 |
| 9 | τ CCCC(17), τ NCNC(18) | 118 | 118 |
| 10 | δ NNC(21), CICC(25) | 135 | 139 |
| 11 | δ CCC(12), δ CICC(11), τ CCCC(12), τ CNNC(12) | 151 | 148 |
| 12 | δ NCC(24), δ CCC(27) | 233 | 226 |
| 13 | δ NCC(14), δ CCC(27) | 264 | 274 |
| 14 | δ CNN(15), τ HNNC(18) | 292 | 295 |
| 15 | δ CCC(10), τ HCCN(15), τ CCCC(21) | 311 | 315 |
| 16 | δ NNC(21) | 317 | 325 |
| 17 | δ OCN(15), δ CNN(18), δ CICC(10) | 334 | 352 |
| 18 | δ CCN(24), CICC(11) | 364 | 369 |
| 19 | ν CIC(27) | 385 | 390 |
| 20 | τ HCCC(21), τ CCCC(77) | 403 | 413 |
| 21 | τ HNNC(39) | 440 | 431 |
| 22 | τ CCCC(32) | 473 | 476 |
| 23 | τ HNNC(45) | 484 | 483 |
| 24 | δ OCN(11), τ CCCC(11) | 505 | 507 |
| 25 | δ OCN(10), δ CCC(14) | 532 | 528 |
| 26 | δ OCN(10), τ HCCN(14), τ ONNC(14) | 562 | 590 |
| 27 | δ OCN(11), τ HCCN(12), τ ONNC(12) | 592 | 604 |
| 28 | δ CCCC(14), τ NCNC(10) | 620 | 633 |
| 29 | δ CCCC(36) | 641 | 651 |
| 30 | τ CCCC(17), τ NCNC(10) | 688 | 695 |
| 31 | ν CC(10), δ NNC(13), τ CCCC(14) | 708 | 711 |
| 32 | ν CIC(49) | 725 | 7569 |
| 33 | ν CIC(10) | 730 | 766 |
| 34 | τ HCCC(20) | 748 | 782 |
| 35 | δ NNC(13), τ HCCC(29) | 786 | 803 |

| | | | |
|----|--|------|------|
| 36 | v CC(10), δ NNC(13), τ HCCC(17) | 811 | 813 |
| 37 | τ HCCC(11) | 822 | 839 |
| 38 | v OC(59), τ HCCC(63) | 825 | 854 |
| 39 | v CC(15), τ HCCC(23) | 829 | 859 |
| 40 | τ CCCI(11), τ HCCN(22), τ CICC(20), τ HCCC(36), τ ONNC(12) | 902 | 917 |
| 41 | τ HCCN(23) | 903 | 930 |
| 42 | τ HCCC(36), τ CCCC(14) | 931 | 954 |
| 43 | v NC(14) | 937 | 971 |
| 44 | τ HCCC(56), τ CCCC(12) | 952 | 980 |
| 45 | δ HCC(10), τ HCCC(52) | 976 | 998 |
| 46 | δ CCC(12), δ HCC(15), δ CCC(52) | 1007 | 1007 |
| 47 | v NC(10), δ NNC(28) | 1019 | 1051 |
| 48 | τ HCCC(55) | 1029 | 1053 |
| 49 | v NN(58), δ HNN(13) | 1045 | 1067 |
| 50 | v CC(22), δ HCC(51) | 1105 | 1076 |
| 51 | δ HCC(72), τ HCCN(14) | 1162 | 1150 |
| 52 | δ HCC(33), τ HCCN(10) | 1167 | 1171 |
| 53 | v CC(13), δ HCC(47) | 1170 | 1173 |
| 54 | v CC(27), δ HCC(24) | 1177 | 1176 |
| 55 | v NC(25), v CC(10) | 1182 | 1197 |
| 56 | v CC(18), δ HCC(18), δ CCC(10) | 1195 | 1210 |
| 57 | v NC(13), δ OCN(12), δ CNN(10) | 1202 | 1234 |
| 58 | τ HCCN(80) | 1257 | 1255 |
| 59 | v CC(17), δ HCC(16), τ HCCN(28) | 1273 | 1293 |
| 60 | v CC(25), v NN(10), δ CNN(11) | 1286 | 1306 |
| 61 | δ HCC(58) | 1298 | 1318 |
| 62 | δ HCC(20) | 1325 | 1356 |
| 63 | δ HNN(68) | 1359 | 1394 |
| 64 | δ HCH(88) | 1371 | 1404 |
| 65 | v CC(18), δ HCC(35) | 1399 | 1413 |
| 66 | δ HCH(79) | 1401 | 1429 |
| 67 | δ HCH(80), τ HCCN(14) | 1422 | 1448 |
| 68 | v NN(25) | 1429 | 1454 |
| 69 | δ HCH(42), τ HCCC(19) | 1442 | 1462 |
| 70 | δ HCH(33), τ HCCC(18) | 1453 | 1485 |
| 71 | δ HNC(70) | 1481 | 1518 |
| 72 | δ CCC(15), δ HCC(57) | 1499 | 1543 |
| 73 | v CC(26), δ CCC(10) | 1566 | 1593 |
| 74 | v NC(63) | 1591 | 1639 |
| 75 | v CC(55), δ HCC(19) | 1607 | 1692 |
| 76 | v CH(64) | 1746 | 1788 |
| 77 | v OC(59) | 1794 | 1811 |
| 78 | v CH(91) | 2930 | 2868 |
| 79 | v CH(97) | 2944 | 2911 |
| 80 | v CH(98) | 2978 | 2915 |
| 81 | v CH(97) | 2985 | 2939 |
| 82 | v CH(91) | 3006 | 2953 |
| 83 | v CH(100) | 3012 | 2957 |
| 84 | v CH(53) | 3053 | 3000 |
| 85 | v CH(50) | 3059 | 3004 |
| 86 | v CH(63) | 3070 | 3019 |
| 87 | v CH(100) | 3071 | 3022 |
| 89 | v NH(50) | 3471 | 3502 |
| 90 | v NH(50) | 3570 | 3560 |



Şekil 4. Bileşiğin deneysel (a) ve teorik (B3LYP(b) ve HF(c)) IR spektrumları



Şekil 5. Bileşiğinin DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Tablo 4. Bileşiğinin atomlarının DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan mulliken yük değerleri

| | DFT | HF | | DFT | HF |
|------------|--------|--------|-------------|--------|--------|
| C1 | 0.354 | 0.497 | H17 | 0.154 | 0.154 |
| C2 | 0.492 | 0.691 | H18 | 0.125 | 0.139 |
| C3 | 0.409 | 0.530 | H19 | 0.082 | 0.090 |
| C4 | -0.304 | -0.224 | H20 | 0.084 | 0.090 |
| C5 | -0.144 | -0.131 | H21 | 0.087 | 0.091 |
| C6 | -0.137 | -0.157 | H22 | 0.096 | 0.106 |
| C7 | -0.076 | -0.076 | H23 | 0.126 | 0.109 |
| C8 | -0.078 | -0.080 | H24 | 0.105 | 0.094 |
| C9 | -0.099 | -0.125 | H25 | 0.123 | 0.110 |
| C10 | -0.069 | -0.090 | N26 | -0.218 | -0.280 |
| C11 | -0.014 | -0.039 | N27 | -0.302 | -0.370 |
| C12 | -0.257 | -0.172 | N28 | -0.369 | -0.448 |
| C13 | 0.252 | 0.261 | N29 | -0.286 | -0.356 |
| C14 | 0.269 | 0.287 | O30 | -0.366 | -0.503 |
| C15 | 0.201 | 0.192 | O31 | -0.328 | -0.447 |
| C16 | 0.202 | 0.185 | CI32 | -0.114 | -0.131 |

Tablo 5. Bileşiğinin DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan teorik bağ uzunlukları

| No | Bond Lengths | B3LYP | HF | No | Bond Lengths | B3LYP | HF |
|-----------|--------------|-------|-------|-----------|--------------|-------|-------|
| 1 | C(1)-N(26) | 1.295 | 1.264 | 17 | C(5)-C(6) | 1.521 | 1.494 |
| 2 | C(1)-N(28) | 1.388 | 1.380 | 18 | C(5)-H(17) | 1.093 | 1.082 |
| 3 | C(1)-C(5) | 1.493 | 1.494 | 19 | C(5)-H(18) | 1.094 | 1.083 |
| 4 | N(26)-N(27) | 1.382 | 1.373 | 20 | C(6)-C(7) | 1.393 | 1.382 |
| 5 | N(27)-H(13) | 1.005 | 0.990 | 21 | C(7)-H(19) | 1.085 | 1.076 |
| 6 | N(27)-C(2) | 1.370 | 1.347 | 22 | C(7)-C(8) | 1.394 | 1.389 |
| 7 | C(2)-O(30) | 1.208 | 1.189 | 23 | C(8)-H(20) | 1.085 | 1.076 |
| 8 | C(2)-N(28) | 1.418 | 1.388 | 24 | C(8)-C(9) | 1.395 | 1.383 |
| 9 | N(28)-N(29) | 1.368 | 1.355 | 25 | C(9)-C(12) | 1.509 | 1.510 |
| 10 | N(29)-C(3) | 1.380 | 1.366 | 26 | C(12)-H(23) | 1.091 | 1.086 |
| 11 | N(29)-H(14) | 1.011 | 0.993 | 27 | C(12)-H(24) | 1.094 | 1.083 |
| 12 | N(29)-O(31) | 1.205 | 1.184 | 28 | C(12)-H(25) | 1.094 | 1.086 |
| 13 | C(3)-C(4) | 1.524 | 1.517 | 29 | C(9)-C(10) | 1.400 | 1.393 |
| 14 | C(4)-H(15) | 1.087 | 1.079 | 30 | C(10)-H(21) | 1.085 | 1.076 |
| 15 | C(4)-H(16) | 1.087 | 1.075 | 31 | C(10)-C(11) | 1.388 | 1.378 |
| 16 | C(4)-CI(32) | 1.816 | 1.789 | 32 | C(11)-H(22) | 1.084 | 1.076 |

Tablo 5. Bileşiğinin DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan teorik dipol moment değerleri

| | DFT/6311G | HF/631G |
|-----------------------|------------------|----------------|
| μ_x | 7.9855 | -7.1781 |
| μ_y | 0.1683 | 0.1882 |
| μ_z | -1.6051 | -0.2271 |
| μ_{Toplam} | 8.1470 | 7.1842 |

Sonuç

Molekülün geometrik ve spektroskopik özellikleri B3LYP/6311G(d,p) ve HF/6311G(d,p) yöntemleri kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Optimize olmuş yapıdan IR, ¹H-NMR gibi spektroskopik değerler hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Teorik ve deneysel karbon ve proton kimyasal kayma oranları arasında a, b ve R değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir. Deneysel ve teorik ¹H-NMR değerleri en küçük kareler yöntemine göre (teorik hesaplanan değerler/deneysel hesaplanan değerler) bulunan R değerleri arasında yakın bir ilişki bulunmuştur. Teorik IR frekans değerlerinde negatif değer bulunmamıştır. Bu sonuç bileşiklerin kararlı olduğunu göstermiştir. Teorik IR spektrumları ile deneysel olarak elde

edilen IR spektrumları mukayese edilmiştir. Bu karşılaştırma sonucu teorik bulguların deneysel verilerle uyumlu olduğu ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Apaydın F 1991.** Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 3, 6-8.
- Bartolotti LJ and Flurchick K 1996.** An Introduction to Density Functional Theory. *Reviews Computational Chemistry*, 7, 187-216.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson,GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao**

- O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA., Jr. Vreven, T. , Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S; Daniels AD, Farkas O; Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, & Fox DJ 2009. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- Haken H and Wolf HC 2000. Atom ve Kuantum Fiziği, çeviri: Okur İ, Değişim yayınları, 345-350.
- Jensen F 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., 26-38.
- Jamróz MH 2004. Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 program, Warsaw.
- Merrick JP, Moran D, Radom L 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. Journal of Physical Chemistry, 111 (45), 11683-11700.
- Parr R.G and Yang W 1989. Density Functional Theory, Oxford University Press.
- Yüksek H, Alkan M, Ocak Z, Bahçeci Ş, Ocak M. & Özdemir M. 2004. Synthesis and Acidic Properties of Some New Potential Biologically active 4-Acylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Indian J. of Chem.*, 43B. 1527-1531.
- Wolinski K; Hilton JF & Pulay PJ 1990. American Chemical Society, 112, 512.

DERGİ YAZIM KURALLARI

Kafkas Üniv. Fen Bilimler Dergisi, Fen Bilimleri alanında Türkçe ve İngilizce olarak araştırma makaleleri, araştırma notları, derleme ve gözleme dayalı çalışmaları yayınlamaktadır. Özet, Türkçe ve İngilizce olmalıdır. Araştırma Makaleleri bilimin çeşitli alanlarında önemli özgün araştırmaları temsil ediyor olmalıdır. Araştırma Notları ve gözlem çalışmaları bir ön doğa çalışması veya yeni kayıtları kapsayan konuların kısa sunuşları olmalıdır. Editör bir makalenin kısa bir haber olması gerektiğine karar verme hakkına sahiptir. Editöre mektuplar dergide yayınlanan makaleler hakkında diğer bilim adamlarının görüşlerini yansıtmaktadır. Editör enson gelişmelerin olduğu özel ilgi alanlarını göz önünde tutan inceleme makalelerini de kabul edebilir.

Yazılan metin kurallara uygun değilse veya derginin amacı dışında ise hakemlerin incelemesi olmadan reddedilebilir.

Tüm yazarlar dergiye ektaki talimatlarda bulunan Telif Devir Hakkı Formu ile birlikte gönderilmelidir. Bu formun tüm yazar/yazarlar tarafından doldurularak ve imzalanarak, yazılan metin ile birlikte gönderilmesi zorunludur.

Başkasına ait fikirlerin veya sözcüklerin kullanılması durumunda kullanılan objenin orijinal haliyle veya uygun referans verilmeden değiştirilerek kullanılması intihal olarak kabul edilir ve tolere edilmez. Alıntılara referans verilmiş olsa bile eğer kelimeler başkasının çalışmasından alınmışsa ve tırnak işareti (“ ”) içinde yazılmamışsa yazar hala intihal suçu işlemiş sayılır.

Yazılan metinler beyaz standart A4 kâğıdına (210 x 297 mm) 12 punto ile çift aralıklı ve kâğıda tek taraflı olarak daktilo yazısı ile yazılmalıdır. Yazarlar bildirin orijinal araştırma makalesi, araştırma notları, derleme, gözleme dayalı not veya Editöre bir mektup olup olmadığını belirtmelidirler. **Dergiye gönderilen makalelerden doğabilecek her türlü sorumluluk yazarlara aittir.**

Dergimizde Türkçe ve İngilizce metinler yayınlanabilir. Ancak, metin İngilizce yazılmış ise Türkçe özet, Türkçe yazılmış ise İngilizce abstract olmalıdır.

Anadili İngilizce olmayan yazarların İngilizce metin sunmaları durumunda, şayet İngilizcesi yeterli değilse, İngilizcesi akıcı olan birine eserlerini incelettirmeleri tavsiye edilir. İngilizce metinde kesinlikle argo kullanılmamalıdır. Pasif tens ve tekrarlanan uzun cümle kullanılmasından kaçınılmalıdır. Eserin bilgisayar ve dilbilgisi yazım kurallarına uygun olmalıdır.

Türkçe metinlerde, Türkçe yazım kurallarına uyulmalıdır. Bütün kısaltmalar ve akronimler ilk belirttikleri yerde tanımlanmalıdır. Okuyucunun daha kolay anlaması açısından kısaltmalar az kullanılmalıdır. Örneğin, et al. in situ, in vitro or in vivo gibi Latin terimleri italik yazılmamalıdır.

Derece sembolü (°) (Mikrosoft word da Ekle menüsündeki sembol listesi) kullanılmalı ve “o” veya “0” numarası üst simge olarak kullanılmamalıdır. **Çarpma sembolü küçük “x” harf gibi değil (x) olarak kullanılmalıdır.** Sayı ve matematiksel semboller (+, -, x, =, <, >), sayı ve birimler (örneğin 3 kg) arasına boşluklar konulmalı, sayı ve yüzdellik semboller (örneğin, %45) arasına boşluk konulmamalıdır.

Hakemlerin, tavsiye edilen düzeltmelerinden sonra eser yayın için kabul edildiğinde yazarların ek bir düzeltme yapmalarına izin verilmez.

Not: Metin yayınlanmadan önce ilk çıktılar düzeltilmek üzere yazarlara gönderilir. **Cilt: 4, Sayı: 1’den itibaren dergimizin sayıları elektronik olarak basılacağından yazarlardan herhangi bir ücret talep edilmeyecektir. Yazarlarımız makale çıktılarını dergi web adresinden edinebilirler.** Son baskılarda yapılan hatalar ve ihmallerin yanlış-doğru şekilde düzeltilmiş halleri bir sonraki sayıda belirtilecektir.

Başlık

Başlık kısa, bilgi verici olmalı ve ayrı bir sayfaya yazılmalıdır (örneğin, A Preliminary Study of the Food of the Dwarf Snake, *Eirenis modestus* (Martin, 1838) (Serpentes: Colubridae), in İzmir and Manisa Provinces). Başlık sayfası şunları içermelidir: a) eserin adı, b) yazar veya yazarların isimleri c) araştırmanın yapıldığı enstitü, laboratuvar ve üniversitenin adı ve adresi.

Özet

Kısa olmalı (150 kelimeyi geçmemeli), fakat elde edilen sonuçlar, metodoloji ve amaç hakkında açık bilgi vermelidir. Özet ve başlık hem İngilizce hem de Türkçe olarak verilmelidir. Anahtar sözcükler (Key words) özeti altında olmalı ve en fazla 3-10 kelime olmalıdır.

3. Bölümler ve alt bölümler:

Ana bölümler: Giriş, Materyal ve Metot, Sonuç, Tartışma ve Sonuçlar sıralı olarak verilmelidir. Örneğin; Giriş, Materyal ve Metot, Sonuç, Tartışma ve Sonuç şeklinde, alt bölümler ise 1,2,3,4 şeklinde olmalıdır.

Kaynaklar

Kaynaklar metnin içinde yazarların soyadına ve yayın yılına göre yazılmalı, örneğin, (Kosswig, 1957) veya (Birand ve Fiengun, 1989). Alıntılar için yazarlar 2 den fazla ise sadece ilk yazarın ismi ve "et al." ve yıl. Eğer alıntı cümlelerin konusu ise " Sokal et al. (1998) a göre olarak sadece yıl parantez içinde verilmelidir.

Kaynaklar, metin sonunda numaralandırılmaksızın alfabetik olarak listelenmeli. Metindeki yazar isminin yazılışının kaynak listesindeki ile tam olarak aynı olduğundan emin olunması için yazı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Tüm kaynakların doğru olması ile ilgili başlıca sorumluluk yazarlara aittir.

Kaynaklar aşağıda belirtilen örnekteki gibi yazılmalıdır.

Kaynak bir makale ise

Hsuing TS 1931. The protozoan fauna of the rumen of Chinese sheep. *J Gen Microbiol*, 20: 1-5.

Bağrıaçık N 2005. Niğde ili Eumenidae (Hymenoptera) faunası üzerine araştırmalar ve bazı ekolojik gözlemler, *Selçuk Üni Fen Edeb Fak Fen Derg*, 25:43-50

Kaynak bir kitap ise

Mayr E 1969. Principles of Systematic Zoology, McGraw-Hill Inc., New York.

Cochran, W.G. and Cox, G.M. 1957. Experimental Designs. John Wiley and Sons, New York.

Kaynak kitabın bir bölümü ise

Kence A and Tarhan S 1997. Status in Turkey. In: Wild Sheep and Goats and Their Relatives (ed. D.M. Shackleton), IUCN Gland, Switzerland, pp. 134-138.

Kaynak bir konferans ise

Tyler G 1975. Effect of heavy metal pollution on decomposition and mineralization in forest soils. In: Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment (Eds., B. Nath and J.P. Robinson), Vol. 2 WHO, Toronto, pp. 217-226.

Kaynak bir tez ise

Sezen Z 2000. Population viability analysis for reintroduction and harvesting of Turkish Mouflon Ovis gmelini anatolica, MSc thesis, METU, Ankara, 119 pp. Şeklinde yazılmalıdır.

5. Tables and Figures Tablolar ve Şekiller

Tablo içermeyen tüm örnekler (fotoğraflar, çizimler, grafikler vs.) “Şekil” olarak adlandırılmalıdır. Çalışmada her tablo ve şeklin doğru konumu açık bir şekilde gösterilmelidir.

Tüm tablo ve şekiller alt başlıklı ve/ya da açıklama olmalı ve numaralandırılmalı (Tablo 1, Şekil 1 vb.). Ancak, sadece bir tablo ya da bir şeklin olduğu durumlarda “Tablo” veya “Şekil” olarak adlandırılmalıdır. Tüm tablo ve şekiller ardı ardına numaralandırılmalı ve metnin sonunda verilmelidir.

Alt yazı, başlık, sütun yazısı ve dipnot içeren şekiller ve tablolar 16 x20 cm’i aşmamalı ve genişliği 8 cm den küçük olmamalıdır. Tablolar her biri ayrı bir kâğıdın üzerine ve çift aralıklı olacak şekilde anlaşılır biçimde çizilmelidir. Yukarıda belirtilen boyutların kullanılması şartıyla, gerektiği takdirde, tablolar bir diğer sayfada devam ettirilebilir. Alt yazı cümle halinde yazılmalıdır (Örneğin: Çalışma alanlarının haritası).

Resimlerin çözünürlükleri, genişlik 16 cm’ye ayarlandığında 118 piksel/cm’den az olmamalıdır.

Resimler 1200 dpi çözünürlüğünde taratılmalı ve jpeg ya da tiff formatında olmalıdır. Grafik ve diyagramlar genişliği 0,5 ve 1 nokta arasında olan bir hat ile çizilmelidir. Genişliği 0,5 den küçük ve 1 den büyük olan, taranan veya fotokopi olan grafik ve diyagramlar kabul edilmez.

MS Word’den başka bir program ile çizilen grafik ve diyagramlar, boş bir MS Word sayfasına yapıştırılmalı ve ayrı olarak sunulmalıdır. Şekiller MS Word’e dönüştürüldüğünde, resim dosyası formatına (jpeg, tiff, epd, pdf vb.) çevrilmemeli, basit bir şekilde, düzeltilebilen nesne olarak yapıştırılmalıdır.

Grafikler, kullanılan bilgi yazar tarafından gerekli görülmedikçe, 2 boyutta hazırlanmalıdır. Gereksiz yere, 3 boyutlu çizilen grafikler kabul edilmez.

7. Address:

Send articles to

fbedergi@kafkas.edu.tr

Makale Son Kontrol

— Makalenizi ve diğer notlarınızı göndermeden önce lütfen aşağıdaki kontrol listesini gözden geçiriniz

— Telif Devir Hakkı Formu bütün yazarlar tarafından doldurulup imzalanıp ekte gönderilmelidir.

— Heceleme ve dilbilgisi kontrolü yapılmalıdır.

— Bütün makale, özet, tablolar, referanslarda dahil olmak üzere, çift aralıklı olmalıdır.

— Kenar boşlukları her taraftan 3 cm olmalıdır.

— Yazı tipinin boyutu 12 punto olmalıdır

— Ondalık sayılar nokta ile gösterilmelidir (örnek: 10.24)

— Yüzdeler işaretini sayıdan sonra boşluk bırakmadan yazılmalıdır (örnek: 53%)

— Yazar isimleri tam olarak yazılmalıdır (Kısaltma yapılmamalıdır)

- Adres verilmelidir
- İngilizce ve Türkçe başlık verilmelidir
- Başlık, başlık formatında olmalıdır
- İngilizce ve Türkçe anahtar kelimeler verilmelidir
- Orijinal Şekiller eklenmelidir
- Şekiller kurallara göre hazırlanmalıdır
- Şekiller max. 16x20 cm, min 8 cm genişliğinde olmalıdır
- Şekiller sayfada sıralı bir şekilde olmalıdır
- Tablolar max. 16x20 cm, min 8 cm genişliğinde olmalıdır
- Tablolar sayfada sıralı bir şekilde olmalıdır
- Tablo veya Şekil başlıkları cümle formatında olmalıdır
- Referanslar kurala göre yazılmalıdır
- Referanslar alfabetik olarak sıralanmalıdır
- Sayfalar numaralandırılmalıdır

INSTRUCTIONS FOR CONTRIBUTORS (January 2009)

The Kafkas Univ. J.Sci accepts research articles and research notes in English and Turkish in the field of sciences; abstracts in both Turkish and English are required. Research Articles should present significant original research in various fields of sciences. Research Notes are shorter submissions of a preliminary nature or those including new records, etc. The editor reserves the right to decide that a paper be treated as a Short Communication. Letters to the Editor reflect the opinions of other researchers on the articles published in the Journal. The Editor may also invite review articles concerning recent developments in particular areas of interest.

Manuscripts may be rejected without peer review if they do not comply with the instructions to authors or are beyond the scope of the journal. All manuscripts must be accompanied by the Copyright Release Form, which can be found following the Instructions. This form must be completed and signed by all the authors before processing of the manuscript can begin.

The use of someone else's ideas or words in their original form or slightly changed without a proper citation is considered plagiarism and will not be tolerated. Even if a citation is given, if quotation Marks (“ ”) are not placed around words taken directly from another author's work, the author is still guilty of plagiarism.

Manuscripts must be typewritten on white A4 standard paper (210 x 297 mm) on one side of the page only in 12-point font, double-spaced throughout. Authors must state whether their submission is an original Research Article or a Letter to the Editor. The authors bear full responsibility for their articles.

Manuscripts should be written in English, together with an abstract written in Turkish.

Contributors who are not native Turkish speakers may submit their manuscripts with an abstract written in English only.

Contributors who are not native English speakers are strongly advised to ensure that a colleague fluent in the English language, if none of the authors is so, has reviewed their manuscript.

Concise English without jargon should be used.

Repetitive use of long sentences and passive tense should be avoided.

It is strongly recommended that the text be run through computer spelling and grammar programs.

Spelling should be British or American English and should be consistent throughout.

In general, the journal follows the conventions of Scientific Style and Format: The CSE Manual for Authors, Editors, and Publishers, Council of Science Editors, 7th ed., Reston, VA, USA, 2006.

Genellikle, makale geleneksel bilimsel sitili ve formatı takip eder: The CSE Manual for Authors, Editors, and Publishers, Council of Science Editors, 7th ed., Reston, VA, USA, 2006.

All abbreviations and acronyms should be defined at first mention.

To facilitate reader comprehension, abbreviations should be used sparingly. Latin terms such as *et al.*, *in situ*, *in vitro*, or *in vivo* should not be italicised.

Degree symbols (°) must be used (from the Symbol list on the Insert menu in Microsoft Word) and not superscript letter “o” or number “0”.

Multiplication symbols must be used (x) and not small “x” letters.

Spaces must be inserted between numbers and units (e.g., 3 kg) and between numbers and mathematical symbols (+, -, x, =, <, >), but not between numbers and percent symbols (e.g., 45%).

After the manuscript has been accepted for publication, i.e. after referee-recommended revisions are complete, the authors will not be permitted to make any additions.

Note: Before publication, the galley proofs are always sent to the authors for correction. Mistakes/omissions that occur due to some negligence on our part during the final printing will be rectified in an errata section in a later issue. However, this does not include those errors left uncorrected by the authors in the galley proofs.

1. Title page

Title should be short and informative and written on a separate page in title case (e.g., A Preliminary Study of the Food of the Dwarf Snake, *Eirenis modestus* (Martin, 1838) (Serpentes: Colubridae), in İzmir and Manisa Provinces). Title page must include the following: a) Name of the article, b) Name(s) of the author(s), c) Name and address of the university, laboratory or institute where the research was carried out.

2. Abstract

This must be brief (not exceeding 150 words) but give clear information about the objectives, the methodology and the results obtained. The abstract and title must appear in both English and Turkish. Below the abstract, authors must provide 3 to 10 key words.

3. Sections and Subsections

The main sections—introduction, materials and methods, results, discussion and conclusion—must be numbered consecutively, i.e., 1. Introduction, 2. Materials...3. etc. and subsections 1.1, 1.2, etc.

4. References

References should be cited in the text by the last name(s) of the author(s) and the year of publication, for example, (Kosswig, 1957) or (Birand and fiengun, 1989). For citations with more than 2 authors, only the first author's name should be given, followed by "et al." and the date. If the citation is the subject of a sentence, only the date should be given in parentheses, as in "According to Sokal et al. (1988)".

References should be listed alphabetically at the end of the text without numbering.

The manuscript should be carefully checked to ensure that the spellings of author's names are exactly the same in the text as in the reference list. Authors bear primary responsibility for the accuracy of all references.

References should appear as in the examples provided below:

Journal articles

Hsuing, T.S. 1931. The protozoan fauna of the rumen of Chinese sheep. *J. Gen. Microbiol.* 20: 1-5.

Gocmen, B. and Oktem, N. 1999. «İlkembe siliyat» *Entodinium longinucleatum* Dogiel, 1925 (Ciliophora:

Entodiniidae)'un evcil sığırlardaki taksonomik durumu. Turk. J. Zool. 23: 465-471.

Boks Mayr, E. 1969. Principles of Systematic Zoology, McGraw-Hill Inc., New York.

Cochran, W.G. and Cox, G.M. 1957. Experimental Designs. John Wiley and Sons, New York.

Chapter in Books

Kence, A. and Tarhan, S. 1997. Status in Turkey. In: Wild Sheep and Goats and Their Relatives (ed. D.M. Shackleton), IUCN Gland, Switzerland, pp. 134-138.

Proceedings

Tyler, G. 1975. Effect of heavy metal pollution on decomposition and mineralization in forest soils. In: Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment (Eds., B. Nath and J.P. Robinson), Vol. 2 WHO, Toronto, pp. 217-226.

Theses

Sezen, Z. 2000. Population viability analysis for reintroduction and harvesting of Turkish Mouflon *Ovis gmelini anatolica*, MSc thesis, METU, Ankara, 119 pp.

5. Tables and Figures

All illustrations (photographs, drawings, graphs, etc.) not including tables must be labelled "Figure". The correct position of each table and figure must be clearly indicated in the paper. All tables and figures must have a caption and/or legend and be numbered (e.g., Table 1, Figure 1), unless there is only one table or figure, in which case it should be labelled "Table" or "Figure". All tables and figures must be numbered consecutively and given at the end of the manuscript.

Figures and tables, including captions, titles, column heads, and footnotes, must not exceed 16 x20 cm and should be no smaller than 8 cm in width. Tables must be clearly typed, each on a separate sheet, and double-spaced. Tables may be continued on another sheet if necessary, but the dimensions stated above still apply. Captions must be written in sentence case (e.g., Map of the study area.)

The resolution of images should not be less than 118 pixels/cm when width is set to 16 cm. Images must be scanned at 1200 dpi resolution and submitted in jpeg or tiff format.

Graphs and diagrams must be drawn with a line weight between 0.5 and 1 point. Graphs and diagrams with a line weight less than 0.5 point and more than 1 point are not accepted. Scanned or photocopied graphs and diagrams are not accepted.

Graphs and diagrams drawn in a program other than MS Word should be pasted in a blank MS Word page and submitted separately. When figures are transferred into MS Word, they should not be converted into or exported as image file formats (jpeg, tiff, epd, pdf, etc.), but simply pasted as an editable object.

Charts must be prepared in 2 dimensions unless required by the data used. Charts unnecessarily drawn in 3 dimensions are not accepted.

7. Address:

Send articles to

fbedergi@kafkas.edu.tr

FINAL CHECKLIST

Before submitting your paper (and other writings as applicable), please make sure that the following requirements have all been met:

- Copyright Release form is enclosed, completed and signed by all authors
- Spell check and grammar check have been performed
- Entire paper is double-spaced (NOT 1.5) including abstract, tables, captions/legends, references
- Margins are 3 cm each side
- Font size is 12 pt
- Decimals are shown by a full stop (e.g., 10.24)
- Percent signs appear without a space after the number (e.g., 53%)
- Names of authors are written in full (not abbreviated)
- Address is given
- English title is given
- Turkish title is given (if possible)
- Title is in title case
- English abstract is given
- Turkish abstract is given (if possible)
- English key words are given
- Turkish key words are given
- Original figures are enclosed
- Figures are prepared according to the instructions
- Figures are max. 16 x20 cm; min. 8 cm wide
- Figures are referred to consecutively in the paper
- Tables are max. 16 x20 cm; min. 8 cm wide
- Tables are referred to consecutively in the paper
- Captions are written in sentence case
- References are typed according to the instructions
- References are listed alphabetically
- All pages are numbered

TELİF HAKKI DEVİR SÖZLEŞMESİ
Kafkas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü

Biz aşağıda adı- soyadı ve imzaları bulunan yazarlar (tüm yazarlar tarafından imzalanacaktır)

.....
.....
.....

türü (orjinal araştırma, derleme, gözlem vb.) makalemizin başka bir dergide yayınlanmadığını veya yayına sunulmadığını, tümü veya bir bölümü yayınlandı ise derginizde yayınlanabilmesi için gerekli iznin alındığını ve yayın içeriği ile ilgili her türlü sorumluluğun bize ait olduğunu garanti ederiz.

Aşağıdaki maddelerde belirtilen haklarımız saklı kalmak kaydı ile makalenin telif hakkını Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Dergisi'ne devrettiğimizi taahhüt ve imza ederiz.

- 1- Telif hakkı dışında kalan patent vb. bütün haklar,
- 2- Yazarların ders, kitap gibi çalışmalarında makaleyi ücret ödemeksizin kullanabilme hakkı,
- 3- Satmamak üzere kendi amaçları için makaleyi çoğaltma.

Adı - Soyadı – İmza Tarih

İlk isim yazarın yazışma adresi :

.....
.....

Telefon : Fax :E-mail :

.....@.....

(Form doldurulup imzalandıktan sonra; Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü, KARS adresine yollayınız)

