

**BAZI OKZADİAZOL VE TİYADİAZOL
TÜREVLERİNDE KİMYASAL AKTİVİTENİN
KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

Saadet BAHAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

2006

**INVESTIGATION OF CHEMICAL ACTIVITIES OF
SOME OXADIAZOLE AND THIADIAZOLE DERIVATIVES
BY QUANTUM MECHANIC METHODS**

Saadet BAHAR

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

2006

**BAZI OKZADIAZOL VE TIYADIAZOL TÜREVLERİNDE KİMYASAL
AKTİVİTENİN KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Saadet BAHAR

**Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER

2006

Saadet BAHAR' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Bazı Okzadiazol ve Tiyadiazol Türevlerinde Kimyasal Aktivitenin Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

06 / 03 / 2006

Üye: Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER (Danışman)

Üye: Prof.Dr. Gözen BEREKET

Üye: Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada çeşitli substitue okzadiazoller ve substitue tiyadiazollerin kararlılıkları kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmiş olup, seçilen substituentlerin ana moleküllerin çeşitli konumlarına yerleşmesi durumunda molekülün temel termodinamik özelliklerindeki değerler karşılaştırılmıştır.

Ayrıca seçilen substitue tiyadiazol türevlerinin dihedral açılarının farklılaşması ile elde edilen farklı konformasyonlarının moleküllerin kararlılıklarına etkisi incelenerek karşılaştırmalar yapılmıştır.

SUMMARY

In this study the relative stabilities of some substituted oxadiazoles and thiadiazoles were investigated by quantum mechanical methods and the changes in the fundamental thermodynamic properties when locating some selected substituents into different positions on the main molecules were discussed.

Furthermore the effects of different conformations which were obtained by changing dihedral angles between definite atoms on the stabilities of the molecules in the selected thiadiazole derivatives were investigated.

TEŞEKKÜR

“Bazı Okzadiazol ve Tiyadiazol Türevlerinde Kimyasal Aktivitenin Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi” konusundaki bu çalışma Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER danışmanlığında yürütülmüştür.

Çalışmam esnasında her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyerek çalışmalarımı olumlu yönde etkileyen, bilgilerini benimle paylaşan Danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER’ e sonsuz minnet ve şükranlarını sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Taner ARSLAN’a ve desteği, ilgisi ve yardımlarından dolayı sevgili eşim Sedat BAHAR’a teşekkür ederim.

Saadet BAHAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1.Moleküllerin Kararlılığı	2
2.1.1.Termodinamik Kararlılık.....	2
2.1.2.Kinetik Kararlılık	2
2.1.3.Enerji Profilleri.....	2
2.2. Okzadiazoller ve Tiyadiazoller.....	3
2.2.1.Okzadiazoller	4
2.2.2. Tiyadiazoller.....	5
2.3.Teorik Hesaplama Yöntemleri	5
2.4.Bilgisayarda Kimya Hesaplamaları	7
2.5.Bazı Kuantum Kimyasal Tanımlar	8
2.5.1.Atomik Yükler.....	9
2.5.2.Moleküler Orbital Enerjileri.....	10

İÇİNDEKİLER (devamı)

Sayfa

2.5.3.Sınır Orbital Yoğunluğu	11
2.6.Moleküler Mekanik.....	13
2.7.Elektronik Yapı Yöntemleri.....	14
2.8.MOPAC2002 Paket Programının Özellikleri.....	22
2.8.1.Geometri Optimizasyonu	23
2.8.2.Tepkime Yolları	23
3. YÖNTEM VE TEKNİK.....	24
4. SONUÇLAR.....	25
4.1.Okzadiazol Bileşikleri.....	25
4.1.1.Okzadiazol ve Türevlerinin Gaz ve Sıvı Fazı Termodinamik Verileri.....	25
4.2.Tiyadiazol Bileşikleri	29
4.2.1.Tiyadiazol Bileşiğinin Gaz ve Sıvı Faz İncelemesi.....	29
4.2.2.Tiyadiazol Türevlerinin Gaz Fazı İncelemesi.....	36
4.2.3 Tiyadiazol Türevlerinin Sıvı Faz İncelemesi.....	68
5.TARTIŞMA.....	108
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.3.1. İstemli bir tepkime için enerji profili.....	3
Şekil 2.2.1.1. Bir Okzadiazol Türevi: 2,5-Difenil-1,3,4 Okzadiazol.....	4
Şekil 2.2.2.1. Bir Tiyadiazol Türevi: 2,5-Difenil-1,3,4 Tiyadiazol.....	5
Şekil 4.2.1.1. 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülü	29
Şekil 4.2.1.2. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün AM1 yöntemiyle bulunan minimum enerjili hali (Açılar 30°-0°).....	29
Şekil 4.2.1.3. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre AM1 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış ΔG ye göre çizilen grafiği	31
Şekil 4.2.1.4. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre AM1 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış ΔH_f ye göre çizilen grafiği.....	31
Şekil 4.2.1.5. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre PM5 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış ΔG ye göre çizilen grafiği.....	33
Şekil 4.2.1.6. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre PM5 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış ΔH_f ye göre çizilen grafiği.....	33
Şekil 4.2.1.7. 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülü	34
Şekil 4.2.1.8. Sıvı faz 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	34
Şekil 4.2.1.9. Sıvı faz 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	34
Şekil 4.2.2.1. Tiyadiazol bileşiğinin orto-floro türevinin formu	36
Şekil 4.2.2.2. Gaz fazı 2o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	36
Şekil 4.2.2.3. Gaz fazı 2o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	36
Şekil 4.2.2.4. Tiyadiazol bileşiğinin meta-floro türevinin formu	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Sayfa

Şekil 4.2.2.5. Gaz fazı 2m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	37
Şekil 4.2.2.6. Gaz fazı 2m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	37
Şekil 4.2.2.7. Tiyadiazol bileşiğinin para-floro türevinin formu	38
Şekil 4.2.2.8. Gaz fazı 2p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	38
Şekil 4.2.2.9. Gaz fazı 2p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	38
Şekil 4.2.2.10 Tiyadiazol bileşiğinin orto-kloro türevinin formu	40
Şekil 4.2.2.11. Gaz fazı 3o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	40
Şekil 4.2.2.12. Gaz fazı 3o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	40
Şekil 4.2.2.13. Tiyadiazol bileşiğinin meta-kloro türevinin formu.....	41
Şekil 4.2.2.14 Gaz fazı 3m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	41
Şekil 4.2.2.15. Gaz fazı 3m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	41
Şekil 4.2.2.16. Tiyadiazol bileşiğinin para-kloro türevinin formu	42
Şekil 4.2.2.17. Gaz fazı 3p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	42
Şekil 4.2.2.18. Gaz fazı 3p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	42
Şekil 4.2.2.19. Tiyadiazol bileşiğinin orto-bromo türevinin formu	44
Şekil 4.2.2.20. Gaz fazı 4o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	44
Şekil 4.2.2.21. Gaz fazı 4o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	44
Şekil 4.2.2.22. Tiyadiazol bileşiğinin meta-bromo türevinin formu	45
Şekil 4.2.2.23. Gaz fazı 4m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	45
Şekil 4.2.2.24. Gaz fazı 4m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	45
Şekil 4.2.2.25. Tiyadiazol bileşiğinin para-bromo türevinin formu.....	46
Şekil 4.2.2.26. Gaz fazı 4p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	46
Şekil 4.2.2.27. Gaz fazı 4p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	46
Şekil 4.2.2.28. Tiyadiazol bileşiğinin orto-iyodo türevinin formu.....	48
Şekil 4.2.2.29. Gaz fazı 5o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	48
Şekil 4.2.2.30. Gaz fazı 5o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	48
Şekil 4.2.2.31. Tiyadiazol bileşiğinin meta-iyodo türevinin formu	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Sayfa

Şekil 4.2.2.32. Gaz fazı 5m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	49
Şekil 4.2.2.33. Gaz fazı 5m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	49
Şekil 4.2.2.34. Tiyadiazol bileşiğinin para-iyodo türevinin formu.....	50
Şekil 4.2.2.35. Gaz fazı 5p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	50
Şekil 4.2.2.36. Gaz fazı 5p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	50
Şekil 4.2.2.37 Tiyadiazol bileşiğinin orto-amino türevinin formu	52
Şekil 4.2.2.38. Gaz fazı 6o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	52
Şekil 4.2.2.39. Gaz fazı 6o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	52
Şekil 4.2.2.40. Tiyadiazol bileşiğinin meta-amino türevinin formu.....	53
Şekil 4.2.2.41. Gaz fazı 6m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	53
Şekil 4.2.2.42. Gaz fazı 6m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	53
Şekil 4.2.2.43. Tiyadiazol bileşiğinin para-amino türevinin formu	54
Şekil 4.2.2.44. Gaz fazı 6p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	54
Şekil 4.2.2.45. Gaz fazı 6p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	54
Şekil 4.2.2.46. Tiyadiazol bileşiğinin orto-nitro türevinin formu	56
Şekil 4.2.2.47. Gaz fazı 7o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	56
Şekil 4.2.2.48. Gaz fazı 7o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	56
Şekil 4.2.2.49. Tiyadiazol bileşiğinin meta-nitro türevinin formu	57
Şekil 4.2.2.50. Gaz fazı 7m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	57
Şekil 4.2.2.51. Gaz fazı 7m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	57
Şekil 4.2.2.52. Tiyadiazol bileşiğinin para-nitro türevinin formu	58
Şekil 4.2.2.53. Gaz fazı 7p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	58
Şekil 4.2.2.54. Gaz fazı 7p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	58
Şekil 4.2.2.55. Tiyadiazol bileşiğinin orto-metoksi türevinin formu	60
Şekil 4.2.2.56. Gaz fazı 8o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	60
Şekil 4.2.2.57. Gaz fazı 8o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	60
Şekil 4.2.2.58. Tiyadiazol bileşiğinin meta-metoksi türevinin formu	61
Şekil 4.2.2.59. Gaz fazı 8m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Sayfa

Şekil 4.2.2.60. Gaz fazı 8m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	61
Şekil 4.2.2.61. Tiyadiazol bileşiğinin para-metoksi türevinin formu	62
Şekil 4.2.2.62 Gaz fazı 8p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	62
Şekil 4.2.2.63. Gaz fazı 8p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	62
Şekil 4.2.2.64. Tiyadiazol bileşiğinin orto-hidroksi türevinin formu	64
Şekil 4.2.2.65. Gaz fazı 9o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	64
Şekil 4.2.2.66. Gaz fazı 9o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	64
Şekil 4.2.2.67. Tiyadiazol bileşiğinin meta-hidroksi türevinin formu.....	65
Şekil 4.2.2.68. Gaz fazı 9m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	65
Şekil 4.2.2.69. Gaz fazı 9m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	65
Şekil 4.2.2.70. Tiyadiazol bileşiğinin para-hidroksi türevinin formu	66
Şekil 4.2.2.71. Gaz fazı 9p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	66
Şekil 4.2.2.72. Gaz fazı 9p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	66
Şekil 4.2.3.1. Tiyadiazol bileşiğinin orto-floro türevinin formu	68
Şekil 4.2.3.2. Sıvı faz 2o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	68
Şekil 4.2.3.3. Sıvı faz 2o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	68
Şekil 4.2.3.4. Tiyadiazol bileşiğinin meta- floro türevinin formu	69
Şekil 4.2.3.5. Sıvı faz 2m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	69
Şekil 4.2.3.6. Sıvı faz 2m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	69
Şekil 4.2.3.7. Tiyadiazol bileşiğinin para- floro türevinin formu.....	70
Şekil 4.2.3.8. Sıvı faz 2p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	70
Şekil 4.2.3.9. Sıvı faz 2p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	70
Şekil 4.2.3.10. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen orto flor tiyadiazol türevinin enerji haritası..	72
Şekil 4.2.3.11. Tiyadiazol bileşiğinin orto-kloro türevinin formu.....	73
Şekil 4.2.3.12. Sıvı faz 3o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	73
Şekil 4.2.3.13. Sıvı faz 3o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	73
Şekil 4.2.3.14. Tiyadiazol bileşiğinin meta- kloro türevinin formu	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Sayfa

Şekil 4.2.3.15. Sıvı faz 3m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	74
Şekil 4.2.3.16. Sıvı faz 3m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	74
Şekil 4.2.3.17. Tiyadiazol bileşiğinin para- kloro türevinin formu.....	75
Şekil 4.2.3.18. Sıvı faz 3p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	75
Şekil 4.2.3.19. Sıvı faz 3p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	75
Şekil 4.2.3.20. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen para klor tiyadiazol türevinin enerji haritası	77
Şekil 4.2.3.21. Tiyadiazol bileşiğinin orto-bromo türevinin formu.....	78
Şekil 4.2.3.22. Sıvı faz 4o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	78
Şekil 4.2.3.23. Sıvı faz 4o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	78
Şekil 4.2.3.24. Tiyadiazol bileşiğinin meta-bromo türevinin formu	79
Şekil 4.2.3.25. Sıvı faz 4m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	79
Şekil 4.2.3.26. Sıvı faz 4m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	79
Şekil 4.2.3.27. Tiyadiazol bileşiğinin para-bromo türevinin formu.....	80
Şekil 4.2.3.28. Sıvı faz 4p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	80
Şekil 4.2.3.29. Sıvı faz 4p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	80
Şekil 4.2.3.30. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen orto brom tiyadiazol türevinin enerji haritası	82
Şekil 4.2.3.31. Tiyadiazol bileşiğinin orto-iyodo türevinin formu.....	83
Şekil 4.2.3.32. Sıvı faz 5o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	83
Şekil 4.2.3.33. Sıvı faz 5o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	83
Şekil 4.2.3.34. Tiyadiazol bileşiğinin meta- iyodo türevinin formu	84
Şekil 4.2.3.35. Sıvı faz 5m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	84
Şekil 4.2.3.36. Sıvı faz 5m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	84
Şekil 4.2.3.37. Tiyadiazol bileşiğinin para- iyodo türevinin formu.....	85
Şekil 4.2.3.38. Sıvı faz 5p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Sayfa

Şekil 4.2.3.39. Sıvı faz 5p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	85
Şekil 4.2.3.40. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen orto iyot tiyadiazol türevinin enerji haritası	87
Şekil 4.2.3.41. Tiyadiazol bileşiğinin orto- amino türevinin formu.....	88
Şekil 4.2.3.42. Sıvı faz 6o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	88
Şekil 4.2.3.43. Sıvı faz 6o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	88
Şekil 4.2.3.44. Tiyadiazol bileşiğinin meta- amino türevinin formu	89
Şekil 4.2.3.45. Sıvı faz 6m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	89
Şekil 4.2.3.46. Sıvı faz 6m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	89
Şekil 4.2.3.47. Tiyadiazol bileşiğinin para- amino türevinin formu.....	90
Şekil 4.2.3.48. Sıvı faz 6p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	90
Şekil 4.2.3.49. Sıvı faz 6p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	90
Şekil 4.2.3.50. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen para amino tiyadiazol türevinin enerji haritası	92
Şekil 4.2.3.51. Tiyadiazol bileşiğinin orto- nitro türevinin formu.....	93
Şekil 4.2.3.52. Sıvı faz 7o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	93
Şekil 4.2.3.53. Sıvı faz 7o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	93
Şekil 4.2.3.54. Tiyadiazol bileşiğinin meta- nitro türevinin formu	94
Şekil 4.2.3.55. Sıvı faz 7m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	94
Şekil 4.2.3.56. Sıvı faz 7m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	94
Şekil 4.2.3.57. Tiyadiazol bileşiğinin para- nitro türevinin formu.....	95
Şekil 4.2.3.58. Sıvı faz 7p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	95
Şekil 4.2.3.59. Sıvı faz 7p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	95
Şekil 4.2.3.60. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen meta nitro tiyadiazol türevinin enerji haritası	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Sayfa

Şekil 4.2.3.61. Tiyadiazol bileşiğinin orto- metoksi türevinin formu.....	98
Şekil 4.2.3.62. Sıvı faz 8o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	98
Şekil 4.2.3.63. Sıvı faz 8o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	98
Şekil 4.2.3.64. Tiyadiazol bileşiğinin meta- metoksi türevinin formu	99
Şekil 4.2.3.65. Sıvı faz 8m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	99
Şekil 4.2.3.66. Sıvı faz 8m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	99
Şekil 4.2.3.67. Tiyadiazol bileşiğinin para- metoksi türevinin formu.....	100
Şekil 4.2.3.68. Sıvı faz 8p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	100
Şekil 4.2.3.69. Sıvı faz 8p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	100
Şekil 4.2.3.70. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen para metoksi tiyadiazol türevinin enerji haritası	102
Şekil 4.2.3.71. Tiyadiazol bileşiğinin orto- hidroksi türevinin formu.....	103
Şekil 4.2.3.72. Sıvı faz 9o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	103
Şekil 4.2.3.73. Sıvı faz 9o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	103
Şekil 4.2.3.74. Tiyadiazol bileşiğinin meta- hidroksi türevinin formu	104
Şekil 4.2.3.75. Sıvı faz 9m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	104
Şekil 4.2.3.76. Sıvı faz 9m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali	104
Şekil 4.2.3.77. Tiyadiazol bileşiğinin para- hidroksi türevinin formu.....	105
Şekil 4.2.3.78. Sıvı faz 9p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali	105
Şekil 4.2.3.79. Sıvı faz 9p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali.....	105
Şekil 4.2.3.80. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen para hidroksi tiyadiazol türevinin enerji haritası	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.7.1. Yarı deneysel hesaplamalarda kullanılan yöntemler.....	18
Çizelge 4.1.1.1. Gaz fazı Okzadiazol ve Okzadiazol bileşiklerinin floro, kloro, bromo ve iyodo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri.....	25
Çizelge 4.1.1.2. Gaz fazı Okzadiazol bileşiklerinin amino, nitro ve metoksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri.....	26
Çizelge 4.1.1.3. Sıvı faz Okzadiazol ve Okzadiazol bileşiklerinin floro, kloro, bromo ve iyodo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri.....	27
Çizelge 4.1.1.4. Sıvı faz Okzadiazol bileşiklerinin amino, nitro ve metoksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri.....	28
Çizelge 4.2.1.1. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre AM1 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	30
Çizelge 4.2.1.2. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre PM5 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	32
Çizelge 4.2.1.3. Sıvı faz 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	35
Çizelge 4.2.1.4. Sıvı faz 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	35
Çizelge 4.2.2.1. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin floro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	39
Çizelge 4.2.2.2. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin floro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri	39
Çizelge 4.2.2.3. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin kloro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	43

ÇİZELGELER DİZİNİ(Devamı)

Sayfa

Çizelge 4.2.2.4. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin kloro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	43
Çizelge 4.2.2.5. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin bromo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	47
Çizelge 4.2.2.6. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin bromo türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri	47
Çizelge 4.2.2.7. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin iyodo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	51
Çizelge 4.2.2.8 Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin iyodo türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	51
Çizelge 4.2.2.9. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin amino türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	55
Çizelge 4.2.2.10. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin amino türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	55
Çizelge 4.2.2.11. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin nitro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	59
Çizelge 4.2.2.12. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin nitro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	59
Çizelge 4.2.2.13. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin metoksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	63
Çizelge 4.2.2.14. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin metoksi türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	63
Çizelge 4.2.2.15. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin hidroksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	67
Çizelge 4.2.2.16. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin hidroksi türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	67
Çizelge 4.2.3.1. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin floro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	71

ÇİZELGELER DİZİNİ(Devamı)

Sayfa

Çizelge 4.2.3.2. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin floro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	71
Çizelge 4.2.3.3. Florlanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri	72
Çizelge 4.2.3.4. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin kloro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	76
Çizelge 4.2.3.5. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin kloro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	76
Çizelge 4.2.3.6. Klorlanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri	77
Çizelge 4.2.3.7. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin bromo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	81
Çizelge 4.2.3.8. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin bromo türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	81
Çizelge 4.2.3.9. Bromlanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri	82
Çizelge 4.2.3.10. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin iyodo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	86
Çizelge 4.2.3.11. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin iyodo türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	86
Çizelge 4.2.3.12. İyotlanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri	87
Çizelge 4.2.3.13. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin amino türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	91

ÇİZELGELER DİZİNİ(Devamı)

Sayfa

Çizelge 4.2.3.14. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin amino türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	91
Çizelge 4.2.3.15. Aminolanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri	92
Çizelge 4.2.3.16. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin nitro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	96
Çizelge 4.2.3.17. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin nitro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri.....	96
Çizelge 4.2.3.18. Nitrolanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri	97
Çizelge 4.2.3.19. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin metoksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	101
Çizelge 4.2.3.20. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin metoksi türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri....	101
Çizelge 4.2.3.21. Metoksilenmiş Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri	102
Çizelge 4.2.3.22. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin hidroksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri	106
Çizelge 4.2.3.23. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin hidroksi türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri...	106
Çizelge 4.2.3.24. Hidroksilenmiş Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri	107

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Acıklama

ΔH_f	Oluşum ısısı (Heat of formation) (kcal / mol)
ΔS	Entropi (cal / K / mol)
ΔG_f	Gibbs serbest enerjisi (kcal / mol) (oluşum ısısı türünden)

Kısaltmalar

CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap (Differansiyel Örtüşmenin Tamamen ihmali)
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap (Differansiyel Örtüşmenin Kısmen İhmali)
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap (İki Atomlu Differansiyel Örtüşmenin İhmali)
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap (İki Atomlu Differansiyel Örtüşmenin Değiştirerek İhmali)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (En yüksek dolu moleküler orbital)
LUMO	Lowest unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Boş Moleküler Orbital)

1.GİRİŞ

Heterosiklik moleküller doğada yaygın olarak bulunan ve çok çeşitli alanlarda kullanılmakta olan, bu nedenle yaşamımızda önem taşıyan maddelerdendir. Özellikle ilaç ve boya endüstrisindeki vazgeçilmez yerleri, doğada bulunanların yanı sıra laboratuarlarda sentetik yolla da elde edilebilmeleri önemlerini daha da artırmıştır. Karbonhidratlar, nükleik asitler, peptidler ve proteinler her biri heterosiklik molekül örneği olarak verilebilecek madde gruplarıdır.

Boyar maddelerin, fotoğrafçılıkta kullanılan bazı moleküllerin yanı sıra, alkaloidler, terpenler ve steroidler gibi örnekler zincirini uzatacak diğer molekül grupları da katılınca heterosiklik maddelere ilişkin araştırmaların literatürde neden oldukça geniş bir yer kapladığını anlamak da pek zor olmamaktadır. Bu araştırmaların bir bölümü heterosiklik moleküllerin sentezlenmesine yönelik, azımsanmayacak sayıda olanı da üçüncü bölümde değineceğimiz biyolojik etkinlikler, anti korozif etkileri vb kullanım alanlarına ilişkin deneysel ve teorik çalışmalardır.

Kimyasal araştırmalarda moleküllerin yapılarını, enerjilerini ve çeşitli fizikokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan kimyasal hesaplamalar önemli bir ağırlığa ulaşmış durumdadır. Bazı durumlarda, yaygınlaşmakta olan birçok hesaplama yönteminin verdiği sonuçların güvenilirliğinin, deneysel yöntemlerle rekabet edebilir düzeyde oluşu nedeniyle bu tür çalışmaların ufkunun ne denli açık olduğu ortadadır.

Elinizdeki çalışmada da heterosiklik aromatik madde gruplarından, üçüncü bölümde ayrıca belirtilen oldukça geniş kullanım alanları nedeniyle oksadiazoller ve özellikle tiyadazoller ve bunların seçilen bazı substitue türevleri, kuantum mekaniksel yöntemle ele alınmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Moleküllerin Kararlılığı

Maddelerin kimyasal tepkimelere girme yatkınlıkları termodinamik ve kinetik olmak üzere iki yönden incelenmektedir.

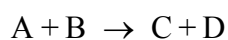
2.1.1. Termodinamik Kararlılık

Termodinamik bir kimyasal tepkimenin başlangıç ve son durumu ile ilgilenir. Buna göre ürünlerin serbest enerjileri, giren maddelerinkinden düşükse bu tepkime istemlidir ve koşullar uygun olduğunda kendiliğinden oluşur. Termodinamik açıdan istemli olarak yürüyen bir tepkimede de giren maddeler termodinamik yönden kararsız, ürünler ise termodinamik yönden kararlı maddelerdir.

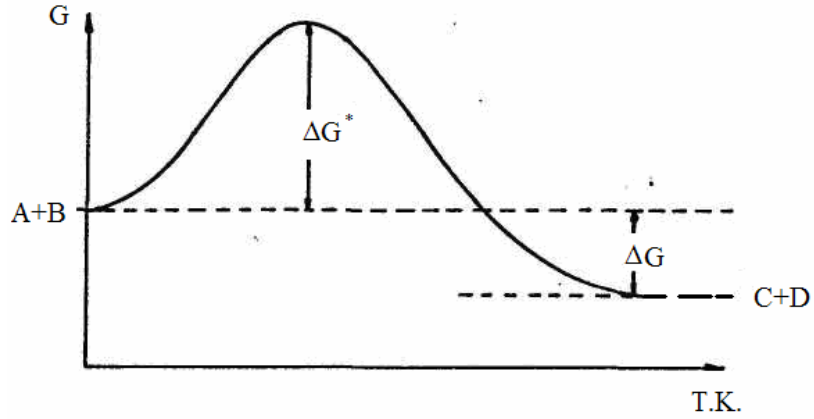
2.1.2. Kinetik Kararlılık

Termodinamik, olayların yalnızca başlangıç ve son halleri ile ilgilenirken, tepkimede izlenen yolu dikkate almaz. Termodinamik hal fonksiyonları adını alan termodinamik özellikler yoldan bağımsızdır. Bir tepkimenin istemli olarak yürüyeceğini termodinamik veriler gösteriyorsa o kimyasal dönüşüm gerçekleşir. Ancak dönüşümün hangi hızda yürüyeceği belirli değildir. İstemli olayların bazıları o koşullarda izlenemeyecek kadar yavaş yürür. Tepkimelerin hangi hızda yürüyecekleri kinetik ilkelerle belirlenir. Pratikçe hızlı şekilde tepkimeye giren maddeler kinetik yönden kararsız, izlenebilir bir hızda dönüşüme uğramayanlar ise inert kabul edilir.

2.1.3. Enerji Profilleri



Bir kimyasal dönüşüm genel olarak yukarıdaki şekilde ifade edilirse aşağıdaki Şekil 2.1.3.1. de bu tepkime için enerji profili gösterilmektedir.



Şekil 2.1.3.1. İstemli bir tepkime için enerji profili.

Bu profildeki yatay eksen tepkimenin ilerleme derecesini gösteren tepkime koordinatını belirtirken, düşey eksen serbest enerji düzeyini göstermektedir. ΔG , ürünlerle giren maddelerin temel durum serbest enerjileri arasındaki farkı gösterdiğinden termodinamik kararlılığı belirler. Aktivasyon serbest enerjisi ΔG^* ise kinetikçe kararlılık düzeyini belirler. Çünkü aktivasyon serbest enerjisi bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji engelini ifade eder. ΔG^* değerinin düşüklüğü oranında tepkime hızlı, yüksekliği oranında ise yavaştır.

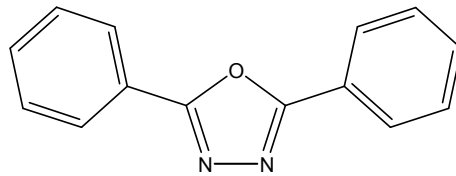
2.2.Okzadiazoller ve Tiyadiazoller

Gerek okzadiazoller ve gerekse tiyadiazoller giriş bölümünde değindiğimiz oldukça geniş kullanım alanları bulunan heteroaromatik bileşikler grubundandır. Literatürde yalnızca son bir iki yıl içinde yapılan çalışmalar incelendiğinde bile bu iki molekül grubunun taşıdığı önem yeterince anlaşılabilir.

2.2.1.Okzadiazoller

1,2,4 ve 1,3,4 okzadiazoller çeşitli türevleri ile oldukça ilgi toplayan bileşiklerdir. Öncelikle tarım ve gündelik yaşamda sorunlara neden olan canlılar için insektisid etkileri anılmaya değerdir. (Mohan , T.P ve arkadaşları , Ağustos 2004) . 2,5 – disubstitue okzadiazol türevlerinin antienflamatuar özellikler gösterdiği bilinmekte iken (Amir, M ve arkadaşları Temmuz 2004) ve okzadiazollerin son yılların önemli sorunlarından HIV-1 için proteaz inhibitörü olarak davranma potansiyelleri araştırma konusu olmuştur (Kim, R.M ve arkadaşları, Eylül 2004) . 1,3,4 okzadiazol türevlerinin antibakteriyel etkilerinin varlığı (Bhat,M.A ve arkadaşları ,Ocak 2005), antimikrobiyal etkileri (Undavia,N.K ve arkadaşları,Ağustos 2005) , mantar tedavisi için antifungal etkileri (Singh,D.V ve arkadaşları ,Haziran 2005) , tüberküloz tedavisinde kullanılabilecek özellikleri (Dhol,S.R ve arkadaşları, Eylül 2005) , ve hatta potansiyel antikanserojen ajan oluşturmaları (Zhang ,H.Z ve arkadaşları , Ağustos 2005) sağlıkla ilgili alanlardaki önemlerini vurgulamaya yeter görünmektedir.

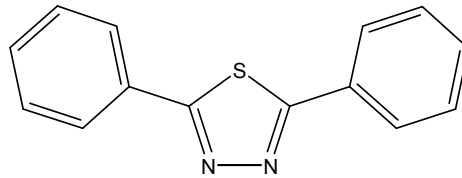
Öte yandan bu madde grubunun metallerin kanseri , korozyonla mücadelede inhibitör olarak kullanılabileceğine ilişkin çalışmaların varlığı da göz önüne alındığında bu bileşik grubunun geleceğin Kimya’ sındaki yeri daha iyi anlaşılır. (Sastri ,V.S ve arkadaşları ,Ekim 2005 ve Lebrini, M ve arkadaşları, Kasım 2005)



Şekil 2.2.1.1. Bir Okzadiazol Türevi: 2,5-Difenil-1,3,4 Okzadiazol

2.2.2.Tiyadiazoller

Çalışmamızın öncelikli konusunu oluşturan tiyadiazol türevleri, okzadiazollerden geri kalmayacak şekilde oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Az önce okzadiazol türevleri için sözü edilen korozyon önleyici etki bu madde grubunda da ele alınmıştır(Bentiss,F. ve arkadaşları, Eylül 2004 ve Aralık 2005 , Lebrini ve arkadaşları , Şubat 2005, ile Quraishi ,M.A ve arkadaşları , Eylül 2005). Antikanserojen etki göstermesi umulan (Bhat,K.S. ve arkadaşları,Ağustos 2004) tiyadiazol türevleri , tüberküloz tedavisinde (Oruc,E.E. ve arkadaşları,Aralık 2004), diüretik etkileri ile (Jain,S.K. ve arkadaşları , Mart 2005) , antiviral ve anti fungal etkileri ile (Pandey ,V.K ve arkadaşları, Eylül 2005) , antimikrobiyal etkileri (Mohan ,J., Haziran 2005), antienflamatuar etkileri (Krishna ,B.G. ve arkadaşları, Aralık 2005) ve tıptaki çeşitli kullanımları (Tam,T.F.ve arkadaşları , Nisan 2005) ile gelecekte de yoğun ilgi toplamaya aday bileşikler olarak gözükmektedir.



Şekil 2.2.2.1. Bir Tiyadiazol Türevi: 2,5-Difenil-1,3,4 Tiyadiazol

2.3.Theorik Hesaplama Yöntemleri

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanmıştır. Hatta bu hesaplamalar ile şimdiye kadar elde edilmemiş veya edilememiş ve gerçek koşullarda var olamayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir.

Bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları, vb. bir çok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bu tür verilerin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan bir çok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilir. Ayrıca bir alkanın perisiklik oluşum ısısının deneysel yöntem ile hesaplanması uzun ve oldukça zor bir yol olup büyük bir deneysel duyarlılık ve örnek saflığı gerektirir. En hassas deneysel çalışmalarda bile elde edilen değerlerin doğruluğu kişinin gözlem ve hassasiyeti doğrultusunda olacaktır. Reaksiyon ortamında oluşabilecek yan ürünlerin varlığı sonuçların güvenilirliğini daha da azaltacaktır. Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları almak oldukça kolaydır. Fakat hiçbir zaman teorik hesaplama deneysel hesaplamının yerini alamaz. Zira önemli olan sonuçların güncel yaşamda kullanılabilirliği olduğundan, her araştırmacı için gerçek ve güvenilir sonuç deneysel veri olacaktır. Teorik veri her zaman deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olmakta ve birkaç istisna dışında teorik çalışma ile deneysel çalışma kıyaslamalı olarak kullanılmaktadır. İki sonuç yorumlanarak deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem desteklenmektedir. Ayrıca deneysel çalışmalarda açıklanamayan veya soru işareti halinde bulunan bir sonuç teorik çalışma ile rahatlıkla yorumlanıp aydınlatılmaktadır.

Heteroaromatik maddelerin yapı-etki ve yapı-enerji ilişkilerinin incelenmesi kimyanın birçok dalında önemli bir yer almaktadır. Heteroaromatik maddelerin birçok fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, maddenin sıvı bir ortamda çözünmesi ve reaktiflerin bu ortama eklenmesi veya ortamda oluşturulmasını gerektirir. Oluşan reaksiyonun birçok fizikokimyasal özellikleri, fiziksel organik kimyanın dönüştürülebilir teknikler ile ölçülmesini gerektirir. Bu teknikler çok miktarda güvenilir veriler elde edilmesine karşın birçok karmaşa bunların uygulanabilme alanını sınırlamakta ve elde edilen verilerin değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Her şeyden önce verilen bir çözücüde incelenebilir yapısal etkiler heteroaromatik molekül ile reaksiyon ortamının etkileşmesi sonucu oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır.

Örneğin heteroaromatik maddelerin tautomerik dengeleri çözücünün proton donör veya proton akseptör özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Diğer taraftan asitli ortam ve katalizör varlığı normal olarak elektrofilik heteroaromatik süstitüsyonda istenmeyen yan ürün oluşumuna ve bir çok durumda kinetik olarak takip edilemeyecek bir mekanizma izlenmesine neden olur. Hatta birçok heteroaromatik nükleofilik süstitüsyon kuvvetli bazik ortamda bu reaksiyonun konjuge baz ve heteroaromatik substratın arasında oluşacak prototropik dengede etkilenebilir. Farklı çözücü sistemleri heteroaromatik süstitüsyon yönelmeleri saptar, ancak bu etkinin değerlendirilmesi çeşitli fiziksel olaylar tarafından engellenir. Örneğin, dipol moment gibi elektron yoğunluğu dağılımı ile ilgili bir özellik gözlenmek istendiğinde substrat molekülleri arasındaki olası hidrojen bağı göz önüne alınmalıdır.

Tüm bu güçlükleri yenmek için en iyi çözüm heteroaromatik maddelerin fizikokimyasal ölçümlerinin gaz fazında (vakum sistemlerinde) yapılmasıdır. Son yıllarda gaz fazında çok duyarlı incelemelerin yapılmasını sağlayan deneysel yöntemlerin, tatmin edici Moleküler Orbital hesaplama yöntemleri geliştirmek mümkün olmuştur. Gaz fazı reaktifliğinin çalışmasında iki yönlü yarar vardır. Birincisi, reaksiyonun hız sabitleri ve denge sabitlerinin gaz fazı değerleri ile sıvı fazdaki sabitlerinin direkt karşılaştırılması sonucu iyon solvasyonunun bulunabilmesi, ikincisi ise, gaz fazı reaktivlik verileri molekülün temel ve gerçek özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlaması ve yeni moleküllerin yapıları ile diğer özelliklerinin önceden belirlenmesini sağlamasıdır.

2.4.Bilgisayarla Kimya Hesaplamaları

Kimya eğitiminde moleküllerin yapılmasını anlamak için çoğu kez modeller üzerinde çalışılır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla da yetinilmeyip fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit ederek bilgisayarla kimya hesaplamaları adı verilen bir yöntem geliştirilmiştir. Bilgisayarla kimya hesaplamaları kimyacılar reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme

yerine kimyasal olayları bilgisayarla çalışma olanağı sağlar. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bu yolla gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bir bilgi elde etmiş oluruz. Bu nedenle bilgisayarla kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel çalışmalara çok önemli katkıları olan bir bilgisayarla kimya hesaplamaları içinde moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır. Moleküller mekanik ve elektronik yapı kuramı. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel (semi-empirik) moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi yada kötü olduğu durumlar mevcuttur. Bunlar:

- i. Belirli bir molekül yapısının enerjisini hesaplama
- ii. Geometrik optimizasyonu gerçekleştirme
- iii. Molekülde atomlar arasındaki titreşim frekanslarını hesaplama

2.5.Bazı Kuantum Kimyasal Tanımlar

Kuantum kimyasal metodlar ve moleküler modelleme teknikleri Karelson ve diğerlerinin (1996) makalelerinde belirttiği gibi, reaktiviteyi karakterize eden lokal miktarları ve molekül şeklinin,molekül parçalarının ve sübstitüentlerin bağlanma özelliklerinin tanımlanmasını sağlar.Birçok teorik çalışmada ,çok iyi tanımlanmış fiziksel parametrelerin kodlanmış olması nedeniyle ;

- a) Bileşikler çeşitli parçaları ve sübstitüentleriyle çok iyi karakterize edilebilir.
- b) Çalışılan bileşiklerin kimyasal reaktiviteleri bakımından amaçlanan mekanizma direkt olarak hesaplanabilir.

Sonuç olarak QSAR (Nicel Yapı Etki İlişkileri) modelleri,bileşiklerinbiyolojik yada diğer aktivitelerinin tayin edilmesine katılan intermoleküler güçlerin doğasıyla ilgili bilgiler içerecektir.

Kuantum kimyasal olarak türetilen tanımlar ,temelde deneysel olarak ölçülen miktarlardan farklıdır.Bu hesaplamalarda istatistiksel hatalar yoktur,hesaplamayı kolaylaştırmak için gerekli olan varsayımlara dayalı hatalar vardır (Karelson ve diğerleri, 1996).

Çok kullanılan bazı kuantum kimyasal tanımlar aşağıda verilmektedir;

2.5.1.Atomik Yükler

Klasik kimyasal teoriye göre (Karelson ve diğerleri, 1996), elektrostatik (polar) veya orbital (kovalent) tüm kimyasal etkileşimlerdir. Moleküldeki elektriksel yükler kesinlikle elektrostatik etkileşimlerin sürücü gücüdür. Gerçekte, bileşiklerin fizikokimyasal yapıları ve birçok kimyasal reaksiyonda lokal elektron yoğunlukları ve yüklerin önemli olduğu kanıtlanmıştır. Böylece yüke bağlı tanımlar genel anlamda zayıf intermoleküler etkileşimlerin ölçümü olarak ya da kimyasal reaktivite indisleri olarak kullanılır. Birçok kuantum kimyasal tanımlar, bir molekülde kısmi yük dağılımını ya da belirli atomlardaki elektron yoğunluklarından türetilir.

Bir molekülde yük dağılımının hesaplanması için çoğu semi-empirik metod Mullikan popülasyon analizini kullanır. Dahası, semi-empirik metodlar oluşum ısısını,iyonizasyon potansiyelini ve moleküllerin geometrik karakteristiklerini üretmek için parametrize edilmiştir. Bu nedenle, hesaplanan yükler az güvenilir olabilir. Bu nedenlerden dolayı, farklı semi-empirik metodlarla hesaplanmış yük değerleri bazen birbiriyle çok uyum içerisinde olmaz. Yinede, böyle birçok niceliğin elde edilmesi kolaydır ve yük dağılımının nicel bir analizini verir.

Atomik kısmi yükler, statik kimyasal reaktivite indisleri olarak kullanılır. Tek bir atomda hesaplanan σ ve π elektron yoğunlukları, kimyasal etkileşimlerin mümkün yönelmelerini de karakterize eder ve böylece sıklıkla reaktivite indisleri olarak dikkate alınır. Daha sonra atomdaki toplam elektron yoğunluğundan klasik valans kavramına göre, atoma bağlı valans elektronlarının sayıları çıkartılarak elde edilir. Böyle

hesaplanan net atomik yükler, klasik nokta yük elektrostatik modeline göre etkileşimlerin karakterize edilmesi için uygundur. Çeşitli kısmi yüklerin değerleri katı-çözücü arasındaki intermoleküler etkileşimleri tanımlamakta kullanılır. Diğer genel yük dayanaklı tanımlar en pozitif ve en negatif net yüklerdir. Atomik yükler ayrıca moleküllerin moleküler polarlıklarının tanımı için kullanılır.

2.5.2. Moleküler Orbital Enerjileri

Kuantum kimyasal tanımlarda Karelson ve diğerlerinin (1996) belirttiği gibi, HOMO ve LUMO enerjileri çok yaygındır. Bu da orbitallerin birçok kimyasal reaksiyonunun yönetilmesinde ve katıların elektronik band aralıklarının saptanmasında baskın rol oynadıklarını gösterir. Ayrıca birçok yük transfer komplekslerinin oluşumundan sorumludur. Kimyasal reaktivitenin, Frontier Moleküler Orbital Teorisine (FMO) göre geçiş durumunun oluşması, reaktif bölgelerin frontier orbitalleri (HOMO ve LUMO) arasındaki etkileşim nedeniyledir. Böylece, diğer orbitallerden farklı olarak frontier moleküler orbitallerin davranışları, kimyasal reaksiyonların doğasını yöneten genel prensiplere dayanır.

HOMO enerjisi direkt olarak iyonizasyon potansiyeliyle bağlantılıdır ve elektrofiller tarafından moleküle yapılan atağın hassaslığını karakterize eder. LUMO enerjisi, elektron affinitesi ile direkt bağlantılıdır ve nükleofiller tarafından moleküle yapılan atağın hassaslığını karakterize eder. HOMO ve LUMO enerjileri radikalik reaksiyonlarda da önemlidir. Yumuşak ve sert nükleofil ve elektrofil kavramı HOMO/LUMO orbitallerinin relatif enerjileriyle bağlantılıdır. Sert nükleofiller düşük enerjili HOMO, yumuşak nükleofiller yüksek enerjili HOMO, Sert elektrofiller yüksek enerjili LUMO ve yumuşak elektrofiller düşük enerjili LUMO'ya sahiptir.

HOMO ve LUMO aralığı (enerjileri arasındaki fark) kararlılık dizinidir. Yüksek HOMO LUMO aralığı, kimyasal reaksiyonlarda molekülün reaktivite bakımından yüksek kararlılığını belirtir. HOMO LUMO aralığı aynı zamanda molekülün en düşük uyarılma enerjisinin tahmini olarak kullanılır. Bu kavram yinede uyarılmış halde

elektronik reorganizasyonu ihmal eder ve böylece kavramsal olarak doğru olmayan sonuçlara neden olabilir.

Aktivasyon sertlik kavramı da HOMO-LUMO enerji aralığı temelleriyle tanımlanabilir. Aktivasyon sertlik, molekülün farklı konumları arasındaki reaksiyon oranlarını ayırır ve böylece tahmini yönelme etkileri için ayırddedicidir. Sertliğin nitel tanımını, polarlanabilmeye yakından ilgilidir, çünkü enerji aralığının düşüşü genellikle molekülün daha kolay polarlanabilmesine neden olur.

2.5.3.Sınır Orbital Yoğunluğu

Sınır orbital yoğunluğu, HOMO ve LUMO nun yakınındaki aktif orbitallerin elektron dağılımına dayanan reaktif bölgeleri belli eden elektron yoğunluğu yüzeyini yaratır. Bu, büyük moleküllerde bazı orbitallerin enerjilerinin, reaktiflikten sorumlu olabilecek HOMO ve LUMO enerjileriyle yakın değerlere sahip olduğunda kullanışlı olabilir. Fukui, moleküler katsayıların alanının ağırlaştırılmış bir alanı olan ve sınır elektron yoğunluğu diye isimlendirilen bir miktarı tanıtır. Bu miktar sınır orbitallerin (HOMO ve LUMO) enerjilerindeki farklılıkla ağırlaştırılır (Karelson ve diğerleri, 1996).

Fukui'nin orjinal ifadesi aşağıdaki gibi genellenebilir (CACHe Programı Yardım Dosyası);

$$f(x) = \frac{\sum_{j=1}^N (2-v_j) \phi_j(x)^2 e^{-\lambda(e_{\text{HOMO}} - e_j)}}{2 \sum_{j=1}^N v_j(x)^2 e^{-\lambda(e_{\text{HOMO}} - e_j)}} + \frac{\sum_{j=1}^N v_j (2-v_j) \phi_j(x)^2 e^{-\lambda(e_{\text{LUMO}} - e_j)}}{2 \sum_{j=1}^N (2-v_j) e^{-\lambda(e_{\text{HOMO}} - e_j)}}$$

Formülde;

- λ skala faktörüdür ve elektrofilik, nükleofilik ve radikal seçenekleriyle kurulur. Genellikle 3'e eşittir fakat 1'den 100'e kadar değerler ile değiştirilebilir.

- ν reaksiyonun tipini belirleyen bir numaradır ve bu numaralardan 0 elektrofilik reaksiyonu, 1 radikalik reaksiyonu ve 2 nükleofilik reaksiyonu belirtir.

- N orbitalerin toplam numarasıdır.

- N_j genellikle 0,1,2 olan orbital j deki elektronların numarasıdır.

- $\phi_j(x)$ x noktasındaki j orbitalinin değeridir.

- e_j j orbitalinin değeridir.

Atom üzerindeki sınır orbital elektron yoğunlukları donör-akseptör etkileşiminin detaylı karakterizasyonu için kullanışlı bir anlam sağlar. Sınır elektron reaktivitesi teorisine göre, kimyasal reaksiyonların çoğu, kendi reaktantlarının maksimuma ulaşabildikleri HOMO ve LUMO nun üst üste çakıştığı yönde meydana gelir. Donör molekül durumunda HOMO yoğunluk yük transferi (elektrofilik elektron yoğunluğu f_r^E) için kritiktir ve akseptör molekül durumunda LUMO yoğunluğu (Nükleofilik elektron yoğunluğu f_r^N) önemlidir. Bu indisler QSAR çalışmalarında drug-reseptör etkileşim durumlarını tanımlamakta kullanılır.

Sınır elektron yoğunlukları, aynı molekülün farklı atomlarının reaktivitelerini tanımlamakta da kullanılabilir. Farklı moleküllerin reaktivitelerinin karşılaştırılmasında, sınır orbital elektron yoğunlukları, etkileşimde bulunan sınır moleküler orbitallerin enerjileriyle normalize edilmelidir.

$$f_r^E = f_r^E / E_{(HOMO)} \quad f_r^N = f_r^N / E_{(HOMO)}$$

Örneğin, bir atomdaki HOMO'nun elektron yoğunluğu, HOMO'nun enerji seviyesi farklı moleküllerin relatif reaktivitesini yansıtırken, tek bir molekül içindeki bu atomda HOMO'nun relatif reaktivitesinin bir ölçüsüdür, böylece daha düşük iyonizasyon potansiyelleriyle ($-\epsilon_{HOMO}$) moleküllerin daha reaktif olması beklenir.

2.6.Moleküler Mekanik

Moleküler mekanikte benzer moleküllerin özelliklerini ve yapısını tahmin etmek için klasik fiziğin kanunları kullanılır. Moleküler mekanik yöntemler birçok bilgisayar programında mevcuttur. Örneğin, HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCHEM, MACMIMIC, PCMODEL, CHEM3D, MACROMODEL.

Birçok farklı moleküler mekanik yöntemler mevcuttur. Her biri kendine özgü ‘güç alanı’ karakterize edilir. Bir ‘güç alanı’ şunlardan oluşmuştur.

- i. Molekülü meydana getiren atomların yerleşimi ile bu molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitlikler verir.
- ii. Kendine özgü kimyasal şartlar içinde bir elementin karakteristik özelliğini tanımlar, bir karbon atomuna üç hidrojene bağlı bulunana bir karbon atomundan farklı işler yapar. Atom tiplerini, hibritleşmeye, yüke ve atomun bağlı olduğu diğer atomların tipine bağlı olarak oluşturur.
- iii. Bir veya daha fazla parametre seti. Bu, bağ uzunluğu, bağ açıları, enerji bileşenleri ile ilişkili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tayin eder.

Moleküler mekanik hesaplamalar bir molekül sistemindeki elektronlar ile açıkça ilgilenmez. Bunun yerine, çekirdekler arası etkileşimleri göz önüne alan hesaplamaları yapar. Elektronik etkiler parametreler vasıtasıyla ‘güç alanı’ içine tamamıyla dahil edilmişlerdir.

Bu basitleştirme ve yaklaşım moleküler mekanik hesaplamalarını oldukça ucuz hale getirir. Ayrıca binlerce atomdan meydana gelmiş çok büyük sistemleri bu yolla inceleme imkânı da vermiştir. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla beraber bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilememektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da bağ parçalanması içeren işlemler yapılamaz.

2.7. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri hesaplamalarda klasik fizikten daha çok kuantum mekaniğinin kanunları kullanır. Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin çözülmesiyle elde edilebileceğini ifade eder. (Bingham ve diğerleri, 1975).

$$H\Psi = E\Psi$$

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği çeşitli matematiksel yaklaşımlar ile çözümlenmeye çalışır ve bu yöntemler iki ana gruba ayrılır.

- a) Ab-initio yöntemler
- b) Yarı deneysel yöntemler

a) Ab-initio yöntemler: Ab-initio terimi temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Ancak bu tanım tamamen doğru değildir. Ab-initio teoride birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğrudur ve komplikedir.

Ab-initio teoride Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit olduğu elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınmaktadır. Bu da elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamına gelir. Bu yaklaşım tüm durumlara uygun bir yöntemdir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi moleküler orbital yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Doğru değerden sapmaları çok azdır.

Ab-initio, şu üç basamağı içeren hesaplamaları tanımlamada kullanılır.

1. Sistem için bir Hamilton işlemcisi, H, yazılır.
2. Değişken parametreler içeren dalga fonksiyonu, Ψ , seçilir.
3. Enerji minimumlaştırılır.

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau = \text{minimum}$$

Ab-initio Latince bir terimdir ve Türkçe olarak karşılığı “başlangıçtan” dır. Ab-initio yöntemler, sözü edilen basamakları içeren hesaplamaları incelenen sistemdeki tüm elektronları ve etkileşimleri hesaba katarak gerçekleştirilir. Bunu yaparken baştan sona kadar hiçbir ihmal ve yaklaşım kullanılmaz.

Moleküler bir sistem için Hamilton işlemcisi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Genelde bir moleküler sistem için tam bir Hamilton işlemcisi kullanılmaz. Tam Hamilton işlemcisi çalışıldan daha karmaşıktır.

Ab-initio ve diğer elektronik yapı hesaplamaların temeli özuyumlu alan, (SCF, self-consistent field) yöntemine dayalıdır. Bu yöntemde serbest tanecik modeli esas alınır ve her bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. İncelenen elektron dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının da bilinmesi gerekir.

Moleküler orbitaller, Ψ , matematiksel olarak atomik orbitallerin, χ , doğrusal bileşimi (LCAO, linear combination of atomic orbital) olarak yazılır.

$$\Psi = \sum_v c_v \chi_v$$

c_v : Atomik orbitallerin söz konusu molekül orbital (MO) oluşumuna katkı payını gösterir.

ψ 'ye karşılık gelen özdeğer eşitliği aşağıdaki şekildedir.

$$\hat{F}\Psi = E\Psi$$

Bu, Hartree-Fock eşitliği olarak da bilinir. \hat{F} , Hartree-Fock işlemcisidir ve şu şekilde tanımlanır.

$$F(1) = -1/2 \nabla_1^2 - \sum_{\mu} (Z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{\mu} (\hat{J}_i - \hat{K}_j)$$

\hat{J}_i ve \hat{K}_j \hat{H} daki $1/r_{ij}$ terimine karşılık gelir \hat{J}_i , elektron itme terimidir ve Coulomb işlemcisi olarak adlandırılır. \hat{K}_j ise değişim işlemcisidir. Bir

elektronun enerjisi fiziksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\mathcal{E}_i = \int \chi_i (-1/2 \nabla_1^2) \chi_i d\tau - \sum_m \int \chi_i (Z_{\mu} / r_{\mu 1}) \chi_i d\tau + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$J_{ij} = \int \chi_i \hat{J}_j \chi_i d\tau = \int \chi_i^{(1)} \chi_i \chi_j^{(1)} / r_{12} \chi_i^{(1)} \chi_j^{(2)} d\tau$$

$$K_{ij} = \int \chi_i \hat{K}_j \chi_i d\tau = \int \chi_i^{(1)} \chi_i \chi_j^{(1)} / r_{12} \chi_i^{(2)} \chi_j^{(1)} d\tau$$

b) Yarı deneysel yöntemler: Yarı deneysel moleküller orbital (SE-MO) yöntemleri ise bu ekstrem durum arasında yer alır. Ab-initio moleküller orbital yöntemleri gibi SE-MO yöntemleri de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküller özelliklerinin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi Ab-initio yöntemlerin hesaplama süresiyle karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük

kimyasal sistemler içinde kullanılabilir. SE-MO yöntemlerinden bazıları; AM1, PM3, PM5, MNDO, MINDO/3, CNDO' dur. Bunlar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM, HUCKEL, EXTENDET HUCKEL, HONDO ve GAUSSIAN 92 gibi program isimleri ile bulunmaktadır. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametrelere SE-MO yöntemlerde kullanılmaktadırlar. Bunlar Schrödinger eşitliğinin yaklaşık formunu çözmektedirler. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekir.

LCAO-SCF (Linear Combinations of Atomic Orbitals-Self Consistent Field) moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk yarı deneysel moleküler orbital yöntemi Pople ve Diğ. (1965) tarafından geliştirilen CNDO' dur. Bundan sonra yine aynı kişiler tarafından INDO ve NDDO yaklaşımları geliştirilmiştir. Bu yöntemler 1975 yılına kadar birçok organik bileşiğin hesaplanmasında kullanılmıştır. CNDO ve INDO yöntemleri moleküler özelliklerin hesaplanmalarında oldukça zayıftır. Dewar ve Diğ. Bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adını verdikleri yeni bir yöntem geliştirdiler. (Bingham, Dewar ve Lo, 1975). Sadece 10 element için geliştirilen bu yöntem, C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizliklere sahiptir. Diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle Dewar ve Diğ. (1977) tarafından NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirildi. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemde sadece atomik parametre kullanıldığı için, yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydı. Bundan sonraki sekiz yıl içinde C, H, N ve O elementlerine ek olarak 16 element için bu yöntem kullanılabilir hale geldi.

Çizelge 2.7.1. Yarı deneysel hesaplamalarda kullanılan yöntemler.

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	İntermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılmalarda iyi sonuçlar verir.
MINDO/ 3	Modified INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model 1 MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik ile oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerdendir.
PM5	Parametre metodu 5. Yeni geliştirilen semi empirik yöntemdir.

Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemine de yine Dewar ve Diğ. (1985) – tarafından MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO’ nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şekilde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

MINDO/3, MNDO, AM1, PM3 ve PM5 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerindeki deneysel oluşum ısısını (heat of formation) ve deneysel olarak

gözlenen geometrileri 25° C oluşturmak üzere optimize edilmişlerdir. Kesinlikle denge ve dengedeki geometrisini oluşturmak için değildir.

Bunlar organik çalışmalarda yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerdir. Bu yöntemler geliştirilmeden önce CNDO, INDO ve NDDO yöntemleri kullanılmaktaydı. Daha önceden kullanılan bu yöntemler moleküler geometri ve oluşum enerjisi hakkında bilgi vermiyordu. CNDO, atomik orbitalleri küresel simetri olarak kabul ediyor ve p orbitallerinin yönünü sadece bir elektron rezonans integrali içerdiğini savunuyordu. Elektron rezonans integralinin büyüklüğü orbitaller arası uzaklığa ve her bir çeşit bağ için belirlenmiş sabite bağlıdır. INDO yaklaşımında ise aynı atom üzerinde atomik orbitaller tek merkezli itme integrali içermektedir. NDDO, itme integrallerinin hesaplanması için de atomik orbitallerinin yönünü hesaba katan ilk yaklaşımdır. Bu durum aynı atom üzerinde atomik orbitaller arasında çakışan üç veya dört merkezli integralleri içermektedir.

MINDO/3, INDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Analitik olarak bir merkezli itme integralini geliştirmekten ziyade bunlara yakın parametreler kullanılır. MINDO/3, MINDO yöntemlerinin sonucusudur ve kimyada bir çok hesaplamaların temsilcisidir. Otomatik geometri optimizasyonu ile kullanımı kolay olan ilk paket programdır. MINDO/3 bir çok şekilde tartışıldığı halde, organik kimyasal araştırmalarda yapı ve enerji hesaplamaları inkar edilemez.

MNDO, MINDO/3 versiyonunun daha geliştirilmiş hali değildir. Fakat NDDO yaklaşımından daha bağımsız bir metottur. INDO'dan ziyade NDDO, moleküller için sistematik MINDO/3 hatalarından sakınmak için gereklidir.

Ab-initio hesaplamalarının yanında MINDO/3 ve MNDO'nun avantajı hızlı olmasının yanında (MINDO/3, MNDO' dan yaklaşık 1,5 kat hızlıdır) aynı zamanda büyük moleküllerin hesaplamalarını yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerle mümkün kılar.

MNDO' nun MINDO/3'den en önemli avantajı her bir element için özel parametrelere ihtiyaç duymasındır. Bunun anlamı, örneğin azot-lityum bağı bileşikleri hesaplamak için MNDO sadece lityum bileşik gruplarını parametrize etmeye ihtiyaç duyar. MINDO/3 ikinci sıra elementleri için yanlış sonuç verir. Geniş uygulama alanlarında yapı ve enerji hesaplamalarında çıkan problemlerin yanı sıra, rezonans kapling sabitinde, polarizebiliteler ve doğrusal olmayan optik sabitlerde titreşim frekanslarının hesaplanmasında problem çıkarır. Yayınlanmasından kısa bir süre sonra MINDO/3 ağır eleştirilere maruz kalmıştır. Çünkü ab-initio ile kıyaslandığında düşük performans göstermiştir. İyi sonuç verdiği alanlar ise karbokasyonlar, karbonil bileşiklerin proton ilgisi ve basit primer aminlerdir. MINDO/3 floropiridinlerin yarı deneysel moleküler orbital yöntemi ile hesaplanmalarında MNDO'ya tercih edilir. MINDO/3 üçlü bağların kararlılığı ve aromatik bileşiklerin kararlılığının tahmininde yetersiz kalır. Diğer eksikliği ise MNDO ile ortak olmasıdır. Yeniden hidrojen bağı üretmede başarısızdır. Bu durum biyolojik sistemlerin modellendirilmesini imkansız kılar.

Sistematik MINDO/3 hatalarını düzeltebilmek için sonuçlara düzenleme faktörü uygulanarak çok dallanmış alkan sistemlerinin kararlılığı altında tahmin yapılır. Çünkü dallanma hataları molekülün yapısıyla yakın ilişkilidir. Bu yaklaşım birçok kere iyi sonuç vermiştir.

MINDO/3 üzerinde en önemli gelişmeler doymamış moleküller bağ açıları hesaplamaları ve moleküler orbitallerin sıralanması dikkate alınarak Dewar ve diğerleri tarafından not edilmiştir. MINDO/3'ün problem teşkil ettiği ikili ve üçlü bağlanmış izomerlerde MNDO kısmi kararlılık gösterir. Dewar ve Diğ. aynı zamanda bağ açısı hesaplamada MINDO/3'e kıyasla önemli gelişme kaydetmişlerdir. Bunun sebebi NDDO' da yönsel etkinin tamamlanmasıdır. MNDO moleküler orbital diziliminin tahmininde çok esnektir. Dallanma hataları MNDO'da daha iyi performans gösterir. MINDO/3'ten en önemli avantajı daha polar moleküller için uygulanmasıdır.

Dewar'ın yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri MINDO/1, MINDO/2 MINDO/3 MNDO, AM1 ve PM3 organik kimyanın gelişmesinde çok önemli rol oynamıştır. PM3 yöntemi kuantum mekanik olarak AM1 ile aynıdır. Ancak parametrize edilmiştir. Modern NDDO temelli AM1 ve PM3 yöntemleri daha evvelkilerin dezavantajlarını içermediklerinden ve bilgisayar teknolojisinin süratle gelişmesinin sonucu olarak büyük moleküllere uygulanabilme olanakları ortaya çıkmış, deneysel ve teorik olarak kimyacıların odak noktası haline gelmiştir.

NDDO yaklaşımı MNDO, AM1 ve PM3 yarı deneysel teorinin temelini oluşturmaktadırlar. Bu yaklaşımda farklı ortamlardaki yükler arasındaki iki-elektron integrali ihmal edilmektedir. CNDO ve INDO'nun aksine NDDO temelli yöntemler p-orbitallerini içeren itme olayını doğru olarak hesaplama imkanı vermektedir. MNDO ise NDDO-temelli yöntem olup AM1 ve PM3'nin oluşmasını sağlamıştır. MNDO daha önceki INDO-temelli MINDO/3'ten birçok kimyasal problemlerin çözümünde ve özellikle moleküler geometri ve enerji hesaplamalarında daha başarılı uygulanmıştır. AM1 metodunun MNDO'ya avantajı çekirdek-çekirdek itmesinin bir seri Gauss çekirdek itme fonksiyonu ile prodifiye edilerek parametreler içermesidir. AM1 yöntemi sadece C, H, N ve O elementleri içeren organik moleküller için ideal olmakla birlikte komşu atomdaki ortaklanmamış elektron problemi olan NDDO yöntemlerinin bu noksanlığını taşır. P ve S içeren moleküller için ise PM3 yöntemi daha uygundur. PM3 ve AM1 yöntemleri MNDO ve MINDO/3 yöntemlerine göre daha güvenilir, fakat ab-initio SCF hesaplamalarına kıyasla oldukça az güvenilirdir.

PM3 parametreleştirilmesi Stewart tarafından Dewar'ın AM1 için kullandığı parametrelerde farklı bir şekilde yapılmıştır (Stewart,1989). PM3 yöntemi nitro türevleri ve yüksek değerli moleküller için AM1'dan çok başarılıdır.

c) Her iki yöntemin karşılaştırılması: Yarı deneysel moleküler orbital ve ab-initio yöntemleri elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ile

hesaplamalar oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan yapılar hakkında oldukça doğru tahmin verir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri molekülün toplam enerjisini verir. Toplam enerji, moleküllerin ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerine ilişkin izole edilmiş (titreşim olmadığı 0 K'de) vakum içindeki toplam enerjidir.

Ab-initio yöntemleri ile hesaplamalar ise bir çok sistem için yüksek nitelikte tahminlerde bulunur. İlk ab-initio programları ancak küçük moleküller ile uğraşıyordu, bugün daha büyük molekülleri inceleme olanağına sahiptirler.

Ab-initio ve yarı deneysel moleküller orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbital olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Hem ab-initio hem de yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri, molekülleri gaz fazında, çözültide, temel hal veya uyarılmış hallerde inceleme yapabilmektedir.

2.8. MOPAC2002 Paket Programının Özellikleri

Son bir kaç yıldır moleküler orbital yöntemlerin yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC VE MNDO88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, James J.P.Stewart tarafından geliştirilen son paket programlarından. Bunlara ilave olarak MOPAC6, MOPAC7 ve MOPAC2002'de geliştirilen diğer paket programlardır. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir.

MOPAC2002, kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve MNDO, MINDO/3, AM1, PM3, PM5 ve MNDOd gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir paket programdır. Böyle bir programla, moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için oluşum ısı gibi termodinamik özellikler, titreşim frekansı, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri vb. değerler hesaplanabilir. Tepkimeler için

geçiş hali yapıları ve bu yapılara ait özellikler bulunabilir. MOPAC2002 MOPAC' ın diğer versiyonlarında karşılaşılan Gradient düşürme problemini büyük oranda çözmüştür. Ayrıca kullanılan yeni algoritmalarla hesaplama hızı daha önceki MOPAC'lardan daha hızlıdır.

2.8.1 Geometri Optimizasyonu

Yarı deneysel moleküler orbital hesaplamaların en çok kullanılan fonksiyonu moleküler geometrileri optimize etmek ve bu optimize geometrilere karşı gelen ΔH_f (oluşum ısısı) gibi nicelikleri hesaplamaktır. Optimizasyondaki hesaplamalar molekülü tanımlayan kartezyen ya da internal koordinatlarla (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) verilmiş yaklaşık bir geometri optimize edilir ve enerji minimuma indirilir. Geometri, enerji değeri değişmeyinceye kadar değiştirilir. Bunun ölçüsü de gradient norm değerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Sıfır gradient değeri geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Gerçek gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. Program kullanılarak oluşum ısısı, iyonlaşma enerjisi, yük dağılımı ve dipol momentleri değerlerini vererek sonlanır. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir.

2.8.2. Tepkime Yolları

Geometri optimizasyonunun ve bu geometriye karşı gelen özelliklerin doğal sonucu tepkime şeklinin bulunmasıdır. Yaklaşık tepkime koordinatı olarak alınan belirli bir geometrik koordinat, belirli oranlarda değiştirilir ve sistemin enerjisindeki değişiklikler gözlenir. Örneğin, hidroksimetilenin formaldehite dönüşümünde O-C-H₁ bağ açısı, bu açının hidroksimetilendeki değerinden formaldehitteki değerine kadar farklı değerlerde verilir. Her bir değere karşı gelen enerji değerinin tepkime koordinatına karşı grafiği çizildiğinde yaklaşık bir tepkime profili elde edilir. Buradan aktivasyon enerjisi bulunabilir. (Bingham ve diğerleri, 1975).

3. YÖNTEM VE TEKNİK

Okzadiazol ve Tiyadiazol türevlerinin ana ve model formlarının semiempirik yöntemlerle fizikokimyasal özelliklerinin hesaplanması Intel Pentium 4 256MB RAM bilgisayarda CS ChemOffice ve CAChe Worksystem proversion 6.1 programları kullanılarak yapılmıştır.

Okzadiazol ve Tiyadiazol türevlerinin fizikokimyasal özelliklerinin hesaplanması için ilk önce her bir molekülün ana ve model yapıları CS ChemDraw programında çizilmiştir. Çizilen bu yapılar CAChe Worksystem Proversion 6.1 programına verilerek önce minimize edilmiş ve her bir yapı için molekül enerjisinin en küçük olduğu durum yani en kararlı geometrik yapı tespit edilmiştir. Üzerinde çalışılan her bir molekül için istenilen veriler doğrultusunda MOPAC2002 programında AM1 ve PM5 yöntemleri için enerjisi minimize edilen yapıların fizikokimyasal değerleri hesaplanmıştır.

MOPAC2002 Programından elde edilen verilerden, ΔH (entalpi), ΔH_f (oluşum ısısı), ΔS (entropi), Isı kapasiteleri, HOMO/LUMO enerjileri, dipol momentleri alınmış ve ΔH_f (oluşum ısısı) değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitlikle Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG_f) hesaplanmıştır. Mutlak sıcaklık (T) 298 K olarak alınmıştır.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$$

4. SONUÇLAR

4.1.Okzadiazol Bileşikleri

4.1.1.Okzadiazol ve Türevlerinin Gaz ve Sıvı Fazı Termodinamik Verileri

Çizelge 4.1.1.1. Gaz fazı Okzadiazol ve Okzadiazol bileşiklerinin floro, kloro, bromo ve iyodo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
Okzadiazol	AM1		
	50.507	116.316	85.169
	PM5		
	29.923	105.349	61.317
Orto F Meta F Para F Orto F Meta F Para F Orto Cl Meta Cl Para Cl Orto Cl Meta Cl Para Cl Orto Br Meta Br Para Br Orto Br Meta Br Para Br	AM1		
	-37.022	126.200	0.586
	-40.461	125.185	-3.156
	-41.958	124.829	-4.759
	PM5		
	-59.247	113.158	-25.526
	-60.998	113.488	-27.179
	-62.650	113.158	-28.929
	AM1		
	45.466	115.197	79.795
	33.501	130.996	72.538
	32.854	130.626	71.780
PM5			
17.748	118.160	52.960	
11.883	118.933	47.325	
10.854	119.512	46.468	
AM1			
70.588	120.545	106.510	
55.445	137.529	96.429	
55.738	135.656	96.164	
PM5			
40.709	123.439	77.494	
33.336	124.379	70.401	
32.821	124.969	70.062	

Çizelge 4.1.1.devamı

	AM1		
Orto I	93.879	124.252	130.906
Meta I	77.040	140.557	118.926
Para I	77.311	139.872	118.993
	PM5		
Orto I	64.804	135.603	105.214
Meta I	60.571	129.364	99.121
Para I	60.427	130.101	99.197

Çizelge 4.1.1.2. Gaz fazı Okzadiazol bileşiklerinin amino, nitro ve metoksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
	AM1		
Orto NH2	46.639	119.075	82.123
Meta NH2	44.478	128.215	82.686
Para NH2	41.375	129.029	79.826
	PM5		
Orto NH2	17.311	132.114	56.681
Meta NH2	16.213	133.585	56.021
Para NH2	13.912	133.071	53.567
	AM1		
Orto NO2	79.835	118.571	115.169
Meta NO2	52.369	147.516	96.329
Para NO2	55.471	138.047	96.609
	PM5		
Orto NO2	41.906	124.508	79.009
Meta NO2	21.109	123.570	57.933
Para NO2	21.190	123.752	58.068
	AM1		
Orto OCH3	-12.130	122.699	24.434
Meta OCH3	-32.491	143.671	10.323
Para OCH3	-33.828	141.748	8.413
	PM5		
Orto OCH3	-52.567	146.842	-8.808
Meta OCH3	-53.416	144.383	-10.390
Para OCH3	-56.478	147.595	-12.495

Çizelge 4.1.1.3. Sıvı faz Okzadiazol ve Okzadiazol bileşiklerinin floro, kloro, bromo ve iyodo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

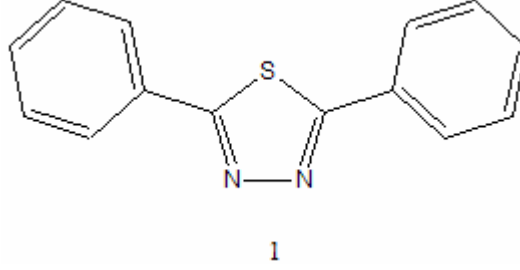
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
Okzadiazol	AM1		
	42.379	117.705	77.455
	PM5		
	19.074	105.577	50.536
AM1			
Orto F	-46.075	127.325	-8.132
Meta F	-40.574	125.565	-3.156
Para F	-49.218	123.214	-12.500
PM5			
Orto F	-73.262	113.384	-39.474
Meta F	-72.706	113.976	-38.741
Para F	-74.370	113.584	-40.522
AM1			
Orto Cl	31.597	128.593	69.918
Meta Cl	26.201	130.401	65.060
Para Cl	27.209	124.686	64.365
PM5			
Orto Cl	2.431	126.236	40.049
Meta Cl	1.670	119.333	37.231
Para Cl	0.751	119.690	36.418
AM1			
Orto Br	56.341	126.205	93.950
Meta Br	47.498	136.909	88.297
Para Br	47.591	136.250	88.193
PM5			
Orto Br	28.813	123.746	65.689
Meta Br	22.433	124.961	59.671
Para Br	21.580	127.531	59.584
AM1			
Orto I	81.465	124.230	118.485
Meta I	68.628	141.098	110.675
Para I	68.993	140.812	110.955
PM5			
Orto I	51.168	134.509	91.252
Meta I	47.772	129.804	86.454
Para I	49.857	124.310	86.901

Çizelge 4.1.1.4. Sıvı faz Okzadiazol bileşiklerinin amino, nitro ve metoksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

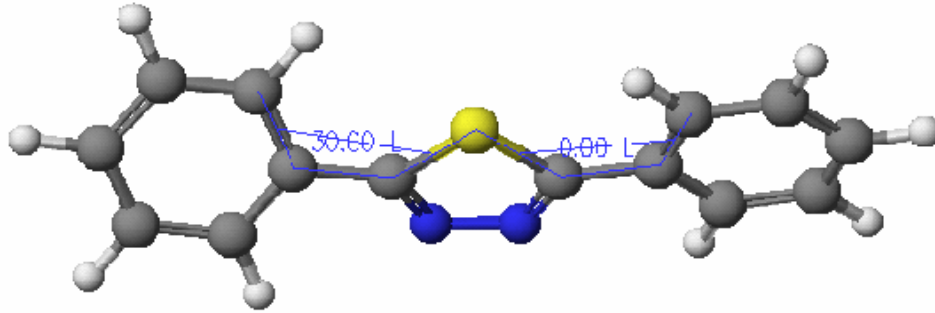
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1			
Orto NH ₂	32.465	118.617	67.813
Meta NH ₂	32.082	121.267	68.220
Para NH ₂	26.064	127.842	64.161
PM5			
Orto NH ₂	1.846	119.508	37.459
Meta NH ₂	-2.238	131.817	37.043
Para NH ₂	-7.830	137.318	33.091
AM1			
Orto NO ₂	44.852	142.213	87.231
Meta NO ₂	35.114	143.806	77.968
Para NO ₂	36.137	142.551	78.617
PM5			
Orto NO ₂	-4.887	146.593	38.798
Meta NO ₂	-4.615	137.690	36.417
Para NO ₂	-1.318	130.059	37.440
AM1			
Orto OCH ₃	-36.313	136.701	4.424
Meta OCH ₃	-43.629	145.612	-0.237
Para OCH ₃	-46.005	143.945	-3.109
PM5			
Orto OCH ₃	-69.824	138.774	-28.469
Meta OCH ₃	-65.258	134.151	-25.281
Para OCH ₃	-71.417	143.849	-28.550

4.2. Tiyadiazol Bileşikleri

4.2.1. Tiyadiazol Bileşiğinin Gaz ve Sıvı Faz İncelemesi



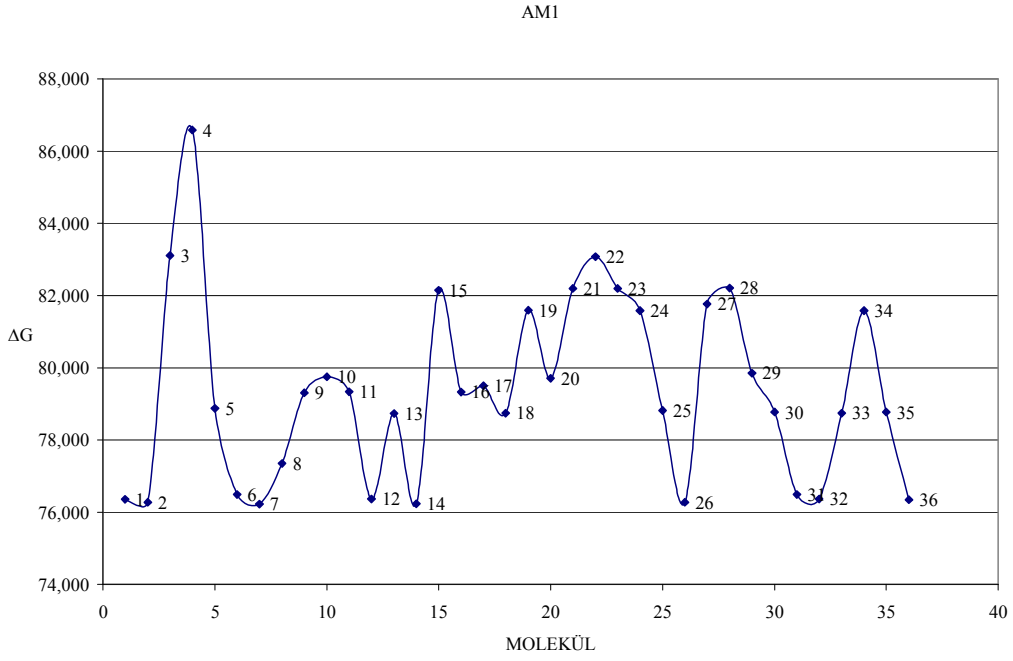
Şekil 4.2.1.1. 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülü



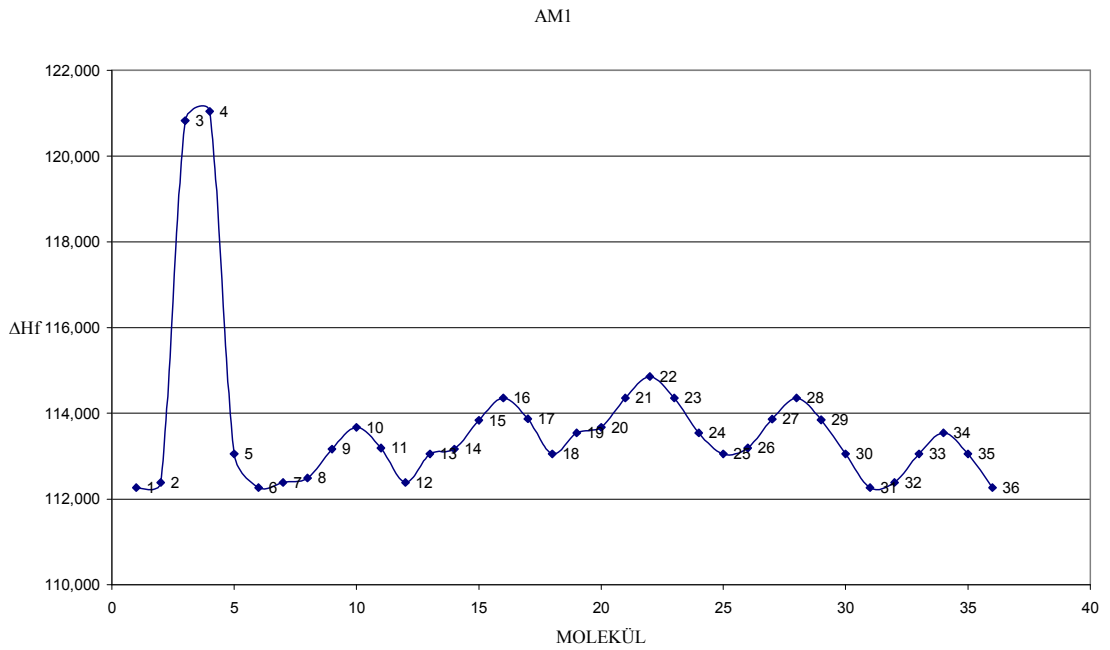
Şekil 4.2.1.2. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün AM1 yöntemiyle bulunan minimum enerjili hali (Açılar 30°-0°)

Çizelge 4.2.1.1. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre AM1 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

Molekül	Açılar		ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
1	0	0	76,354	8,796	120,507	112,265
2	0	30	76,275	8,795	121,168	112,383
3	0	60	83,110	9,140	126,545	120,821
4	0	90	86,587	8,535	115,619	121,042
5	0	120	78,875	8,251	114,691	113,053
6	0	180	76,489	8,792	120,053	112,265
7	30	0	76,220	8,795	121,351	112,383
8	30	30	77,347	8,779	117,928	112,490
9	30	60	79,310	8,247	113,586	113,159
10	30	90	79,748	8,256	113,839	113,672
11	30	120	79,340	8,247	113,592	113,190
12	30	180	76,367	8,791	120,858	112,383
13	60	0	78,736	8,256	115,142	113,048
14	60	30	76,239	8,834	123,894	113,159
15	60	60	82,151	7,710	106,324	113,836
16	60	90	79,329	8,304	117,527	114,352
17	60	120	79,504	8,287	115,311	113,867
18	60	180	78,747	8,256	115,105	113,048
19	90	0	81,597	7,682	107,212	113,546
20	90	30	79,704	8,261	113,985	113,672
21	90	60	82,196	7,720	107,906	114,352
22	90	90	83,084	7,726	106,626	114,858
23	90	120	82,197	7,720	107,916	114,356
24	90	180	81,588	7,683	107,242	113,546
25	120	0	78,817	8,253	114,878	113,051
26	120	30	76,278	8,832	123,866	113,190
27	120	60	81,770	7,711	107,704	113,866
28	120	90	82,206	7,719	107,887	114,356
29	120	120	79,857	8,280	114,052	113,844
30	120	180	78,773	8,255	115,028	113,051
31	180	0	76,489	8,792	120,053	112,265
32	180	30	76,367	8,791	120,858	112,383
33	180	60	78,747	8,256	115,105	113,048
34	180	90	81,588	7,683	107,242	113,546
35	180	120	78,773	8,255	115,028	113,051
36	180	180	76,350	8,796	120,522	112,265



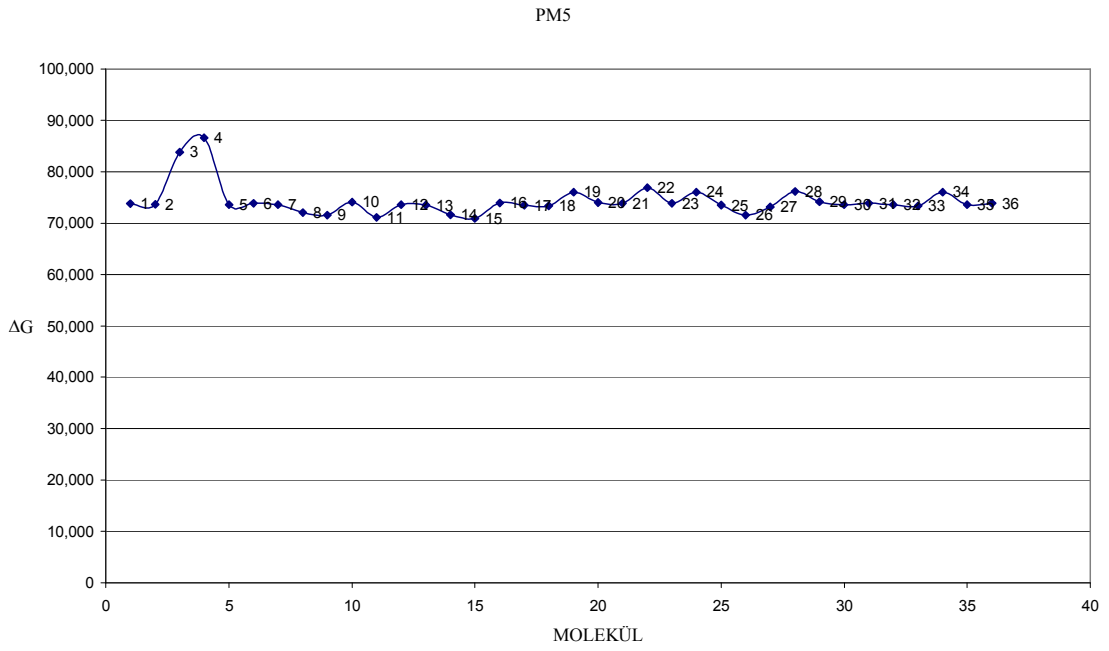
Şekil 4.2.1.3. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre AM1 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış ΔG ye göre çizilen grafiği



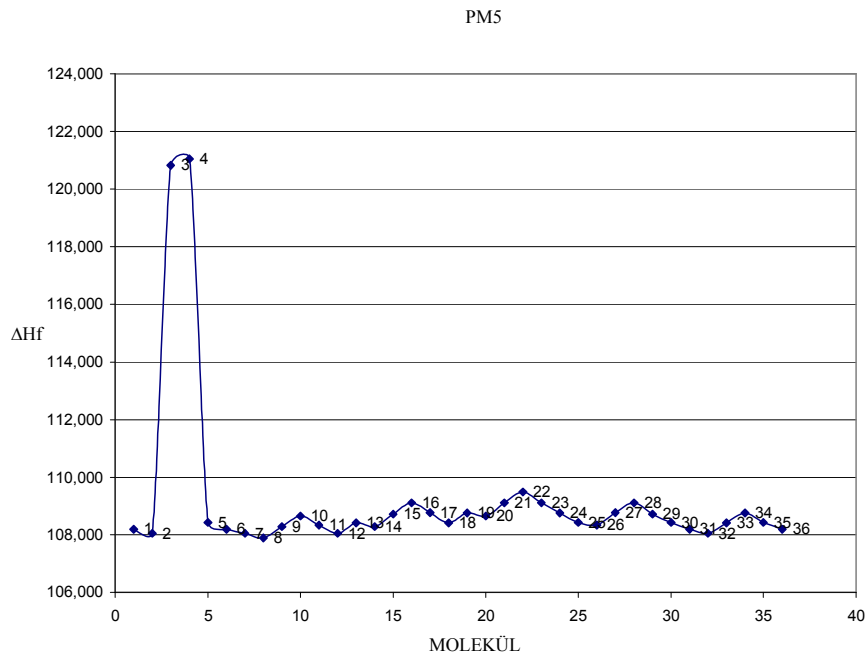
Şekil 4.2.1.4. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre AM1 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış ΔH_f ye göre çizilen grafiği

Çizelge 4.2.1.2. Gaz fazı 2,5 Difetil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre PM5 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

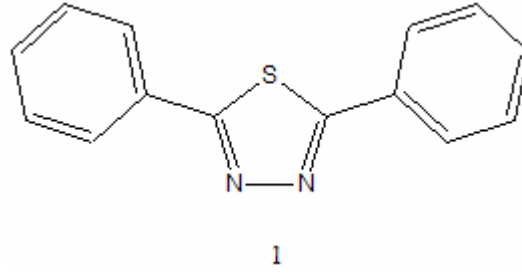
Molekül	Açılar		ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
1	0	0	73,771	8,678	115,504	108,191
2	0	30	73,636	8,671	115,487	108,051
3	0	60	83,816	9,130	124,174	120,820
4	0	90	86,604	8,533	115,568	121,043
5	0	120	73,612	8,707	116,822	108,425
6	0	180	73,831	8,676	115,301	108,191
7	30	0	73,578	8,675	115,686	108,052
8	30	30	72,051	9,232	120,286	107,896
9	30	60	71,571	9,271	123,203	108,285
10	30	90	74,077	8,707	116,044	108,658
11	30	120	71,162	9,284	124,770	108,343
12	30	180	73,562	8,675	115,737	108,052
13	60	0	73,511	8,713	117,147	108,421
14	60	30	71,637	9,269	122,985	108,286
15	60	60	70,918	9,332	126,821	108,711
16	60	90	73,969	8,754	117,906	109,105
17	60	120	73,504	8,752	118,338	108,769
18	60	180	73,378	8,718	117,593	108,421
19	90	0	76,023	8,142	109,847	108,757
20	90	30	74,040	8,710	116,167	108,658
21	90	60	73,890	8,755	118,167	109,104
22	90	90	76,922	8,190	109,272	109,485
23	90	120	73,866	8,756	118,265	109,109
24	90	180	76,012	8,144	109,884	108,757
25	120	0	73,525	8,711	117,114	108,425
26	120	30	71,529	9,275	123,540	108,344
27	120	60	73,143	8,760	119,551	108,769
28	120	90	76,176	8,182	110,516	109,110
29	120	120	74,148	8,739	116,020	108,722
30	120	180	73,582	8,709	116,926	108,426
31	180	0	73,831	8,676	115,301	108,191
32	180	30	73,562	8,675	115,737	108,052
33	180	60	73,378	8,718	117,593	108,421
34	180	90	76,012	8,144	109,884	108,757
35	180	120	73,582	8,709	116,926	108,426
36	180	180	73,879	8,674	115,140	108,191



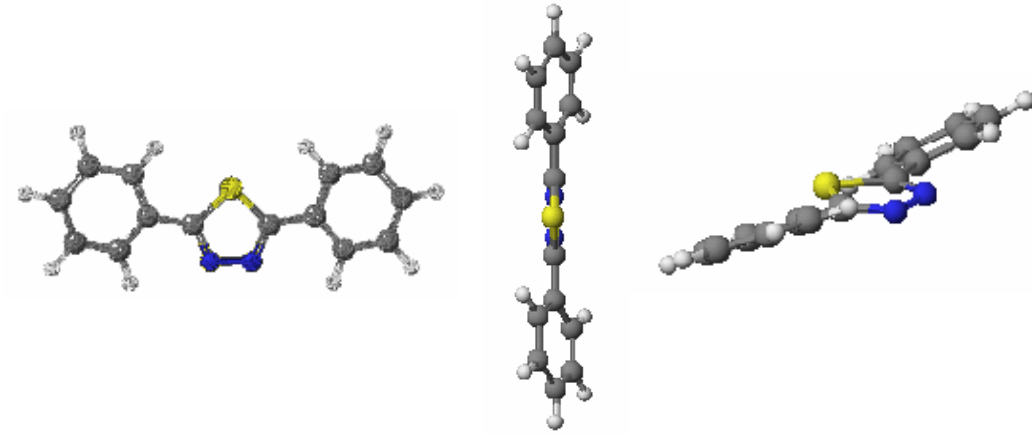
Şekil 4.2.1.5. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre PM5 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış ΔG ye göre çizilen grafiği



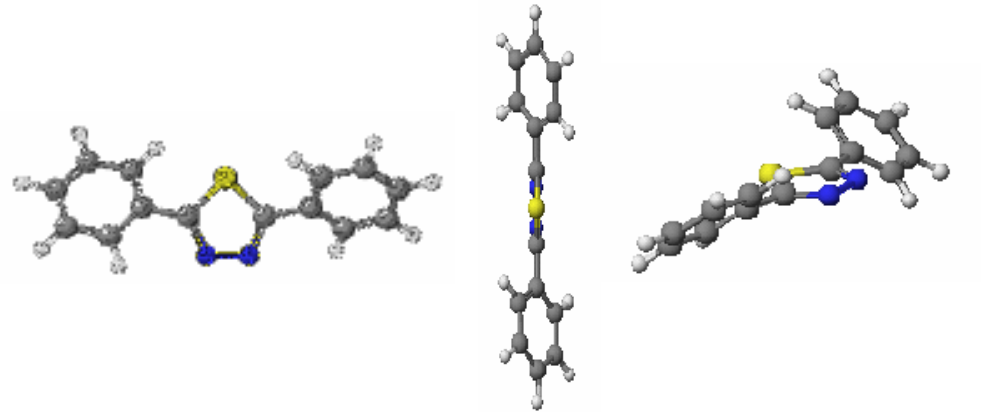
Şekil 4.2.1.6. Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün belirlenen açılara göre PM5 yöntemi ile teorik olarak hesaplanmış ΔH_f ye göre çizilen grafiği



Şekil 4.2.1.7. 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülü



Şekil 4.2.1.8. Sıvı faz 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.1.9. Sıvı faz 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

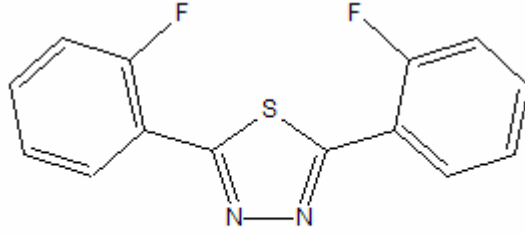
Çizelge 4.2.1.3. Sıvı faz 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
1	68.359	8.746	118.468	0.052	103.662
PM5					
1	63.110	8.688	113.726	0.054	97.000

Çizelge 4.2.1.4. Sıvı faz 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

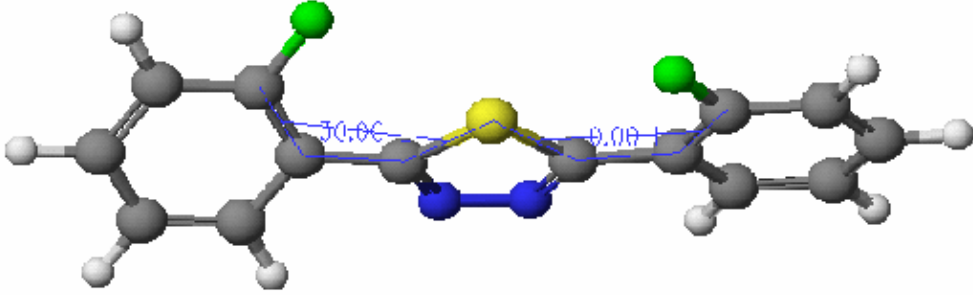
Molekül	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
1	-9.197	-1.374	-0.117	-0.116	0.628	5.771
PM5						
1	-9.456	-1.372	-0.189	-0.189	0.379	6.021

4.2.2. Tiyadiazol Türevlerinin Gaz Fazı İncelemesi

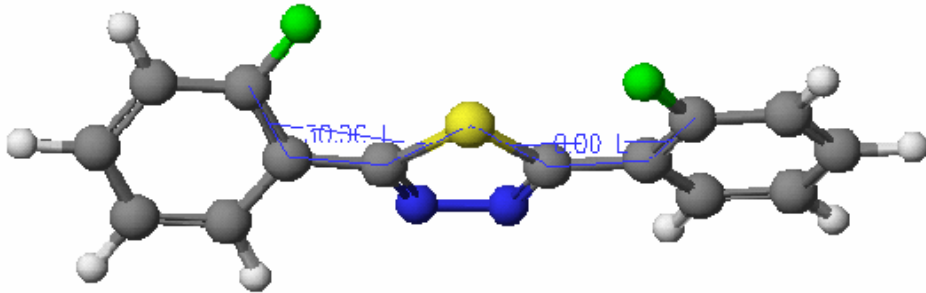


2o

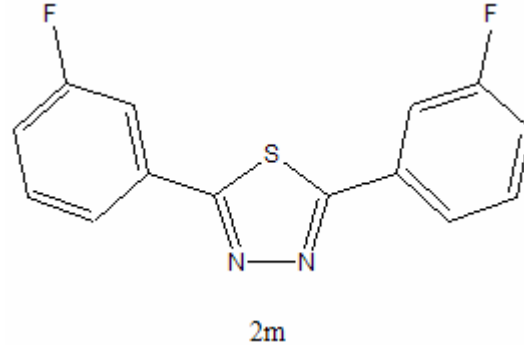
Şekil 4.2.2.1. Tiyadiazol bileşiğinin orto-floro türevinin formu



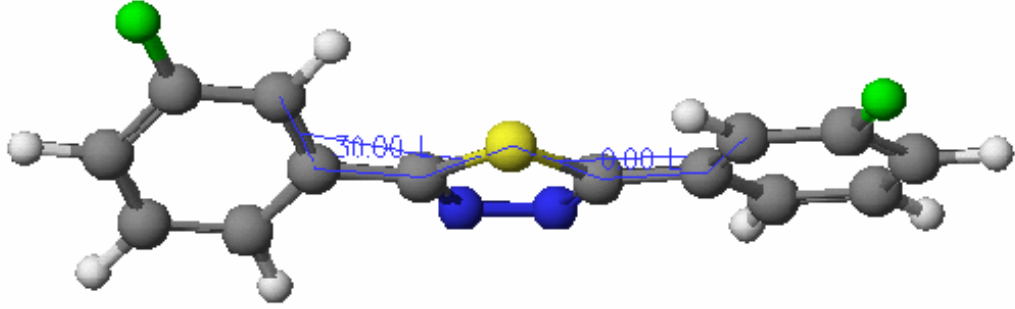
Şekil 4.2.2.2. Gaz fazı 2o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



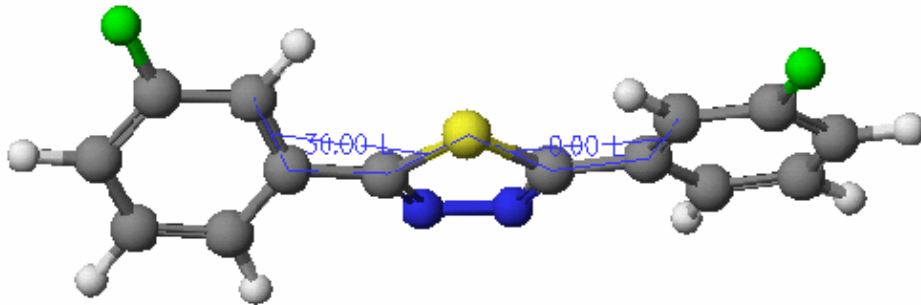
Şekil 4.2.2.3. Gaz fazı 2o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



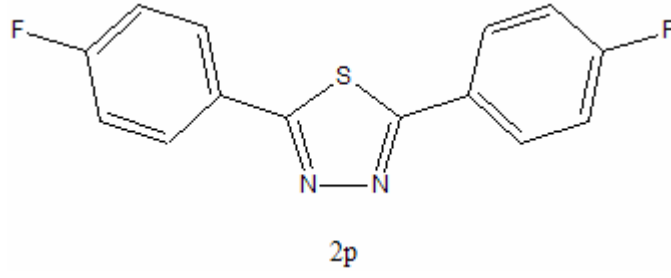
Şekil 4.2.2.4. Tiyadiazol bileşiğinin meta-floro türevinin formu



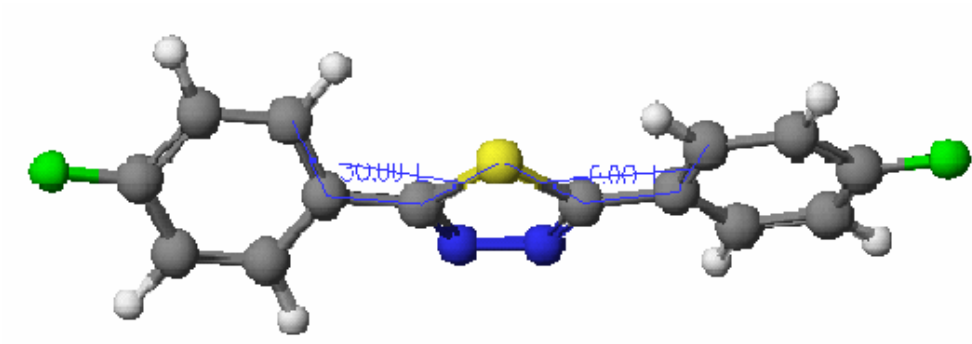
Şekil 4.2.2.5. Gaz fazı 2m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



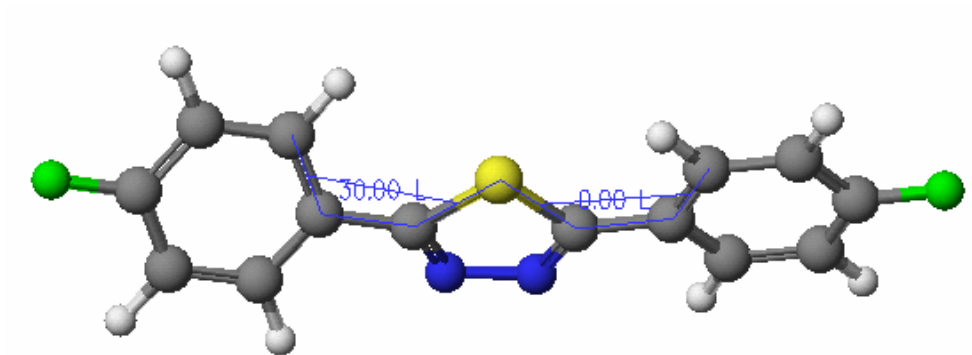
Şekil 4.2.2.6. Gaz fazı 2m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.7. Tiyadiazol bileşiğinin para-floro türevinin formu



Şekil 4.2.2.8. Gaz fazı 2p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



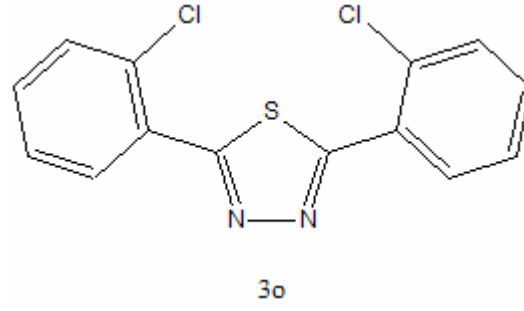
Şekil 4.2.2.9. Gaz fazı 2p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.2.1. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin floro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

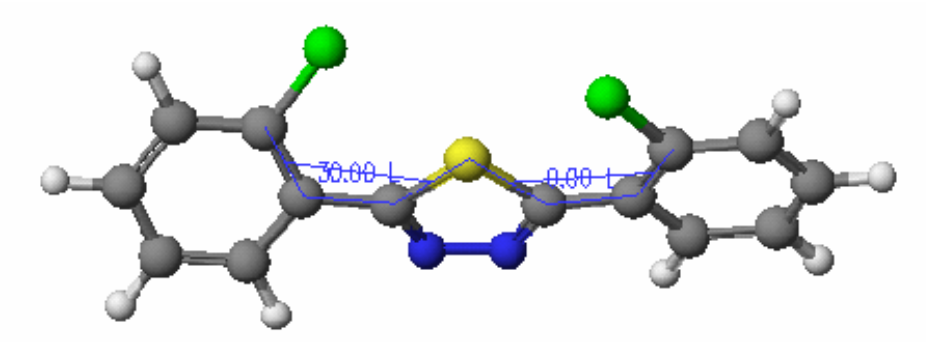
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
2o	-7.408	9.155	125.382	0.055	29.956
2m	-15.172	9.727	129.323	0.057	23.366
2p	-16.210	9.738	129.281	0.057	22.316
PM5					
2o	-13.407	9.577	123.106	0.059	23.279
2m	-18.221	9.609	123.386	0.059	18.548
2p	-19.545	9.627	124.040	0.059	17.419

Çizelge 4.2.2.2. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin floro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

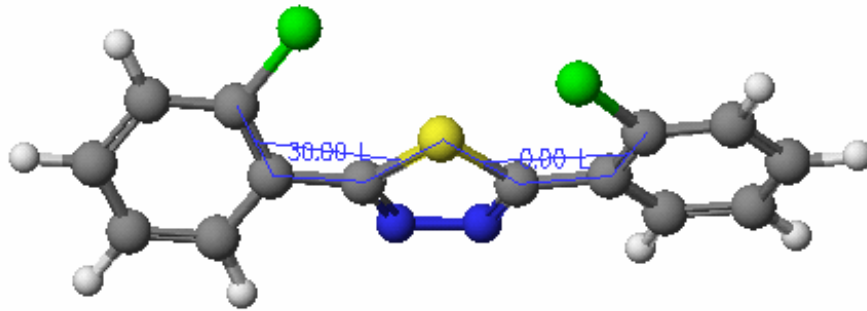
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
2o	-9.032	-1.378	-0.047	-0.056	0.600	1.673
2m	-9.274	-1.552	-0.042	-0.047	0.500	1.041
2p	-9.077	-1.527	-0.045	-0.051	0.472	2.801
PM5						
2o	-9.234	-1.409	-0.089	-0.103	0.404	1.240
2m	-9.523	-1.666	-0.076	-0.086	0.286	1.534
2p	-9.377	-1.643	-0.081	-0.092	0.243	2.308



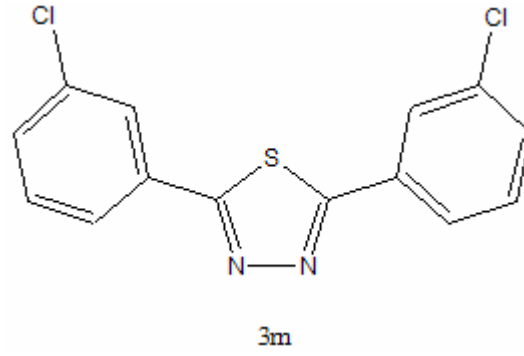
Şekil 4.2.2.10. Tiyadiazol bileşiğinin orto-kloro türevinin formu



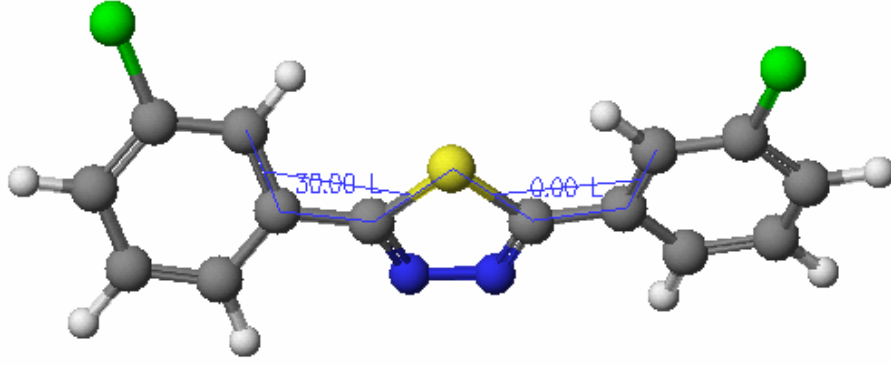
Şekil 4.2.2.11. Gaz fazı 3o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



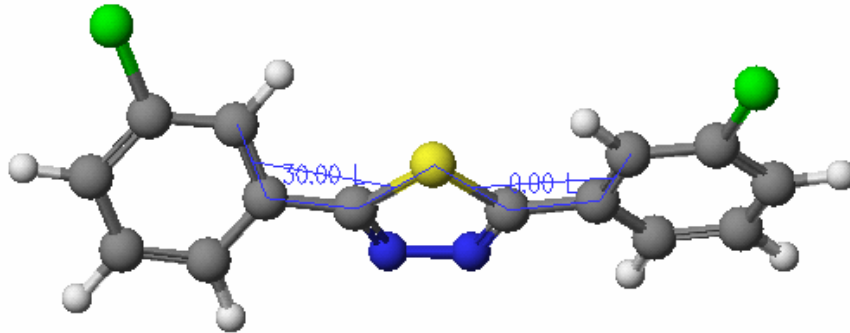
Şekil 4.2.2.12. Gaz fazı 3o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



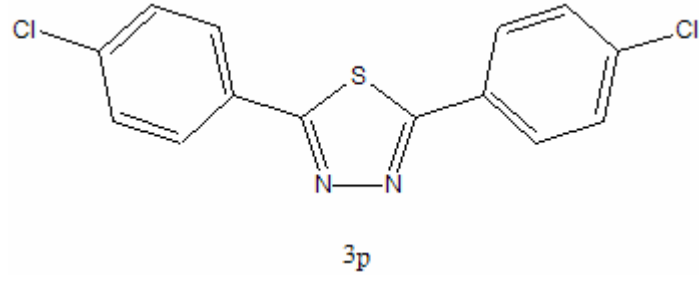
Şekil 4.2.2.13. Tiyadiazol bileşiğinin meta-kloro türevinin formu



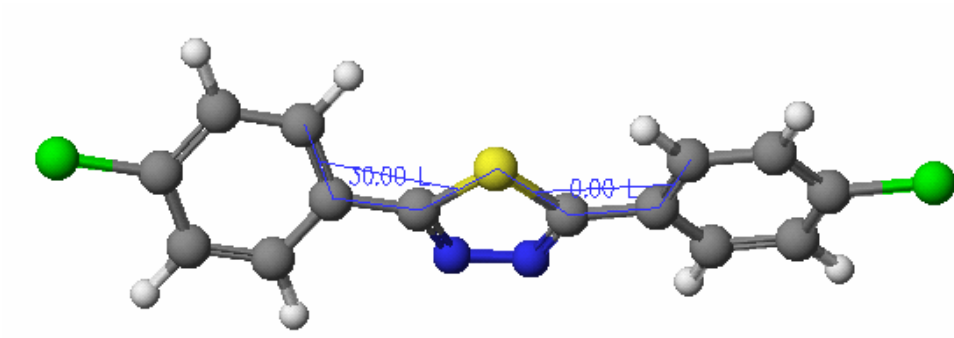
Şekil 4.2.2.14. Gaz fazı 3m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



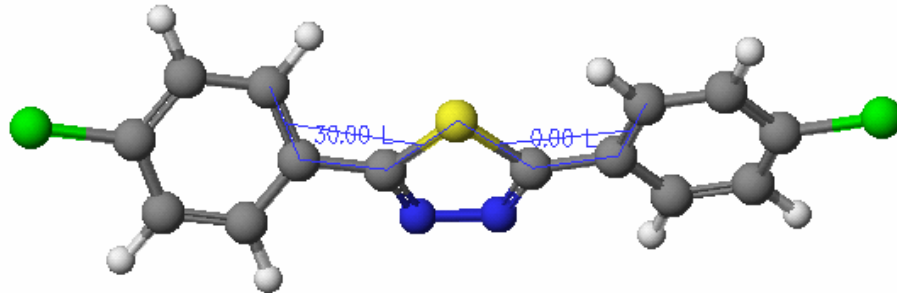
Şekil 4.2.2.15. Gaz fazı 3m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.16. Tiyadiazol bileşiğinin para-kloro türevinin formu



Şekil 4.2.2.17. Gaz fazı 3p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



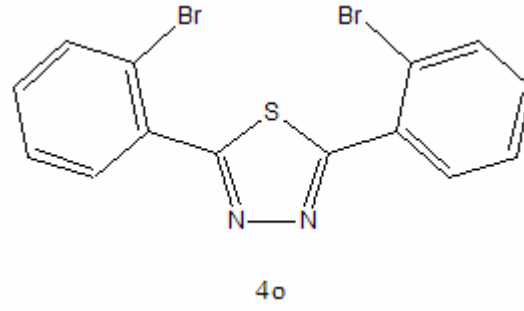
Şekil 4.2.2.18. Gaz fazı 3p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.2.3. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin kloro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

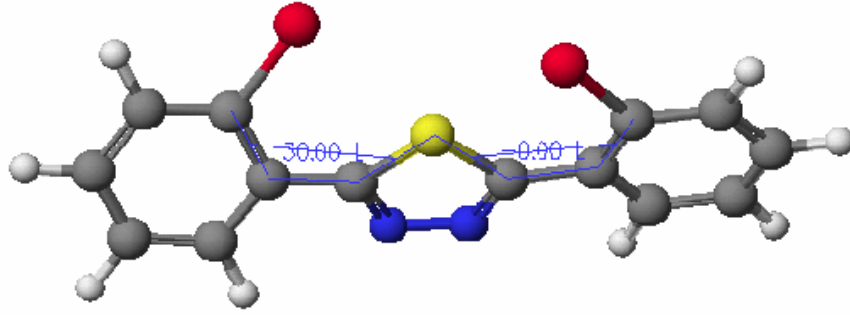
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
3o	61.484	10.115	131.030	0.059	100.531
3m	58.844	10.231	135.325	0.059	99.171
3p	58.555	10.247	134.789	0.059	98.722
PM5					
3o	55.657	10.671	134.305	0.063	95.680
3m	54.926	10.176	129.159	0.061	93.416
3p	54.179	10.198	130.000	0.061	92.919

Çizelge 4.2.2.4. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin kloro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

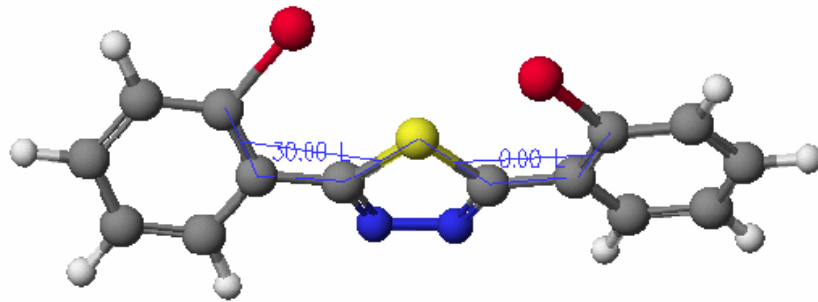
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
3o	-8.991	-1.318	-0.047	-0.053	0.615	2.322
3m	-9.230	-1.503	-0.043	-0.049	0.494	1.414
3p	-9.105	-1.537	-0.043	-0.049	0.480	2.930
PM5						
3o	-9.059	-1.260	-0.093	-0.099	0.359	2.146
3m	-9.314	-1.494	-0.080	-0.091	0.264	1.061
3p	-9.170	-1.502	-0.082	-0.094	0.242	2.719



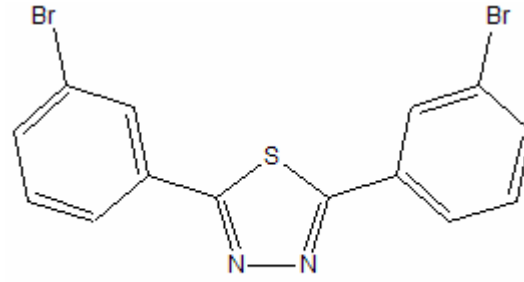
Şekil 4.2.2.19. Tiyadiazol bileşiğinin orto-bromo türevinin formu



Şekil 4.2.2.20. Gaz fazı 4o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali

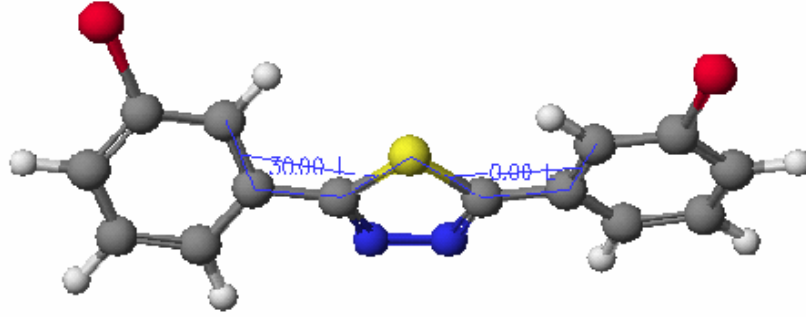


Şekil 4.2.2.21. Gaz fazı 4o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

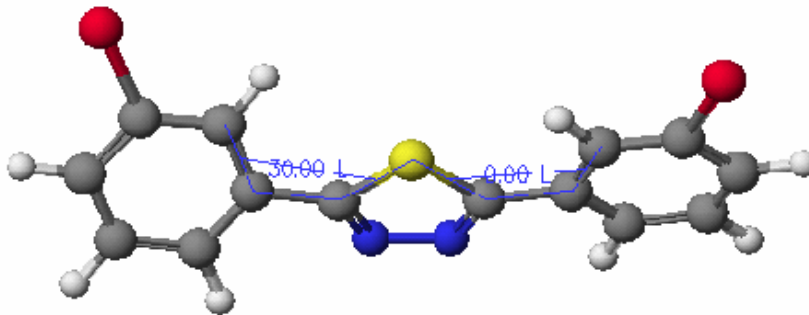


4m

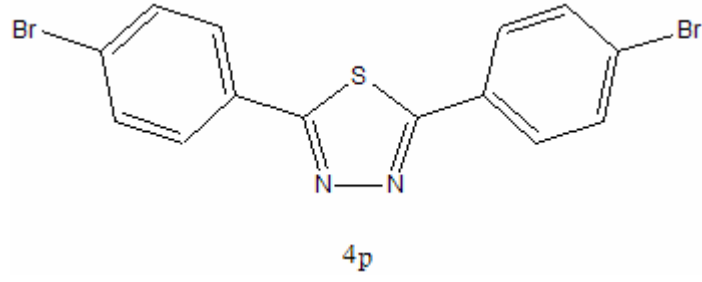
Şekil 4.2.2.22. Tiyadiazol bileşiğinin meta-bromo türevinin formu



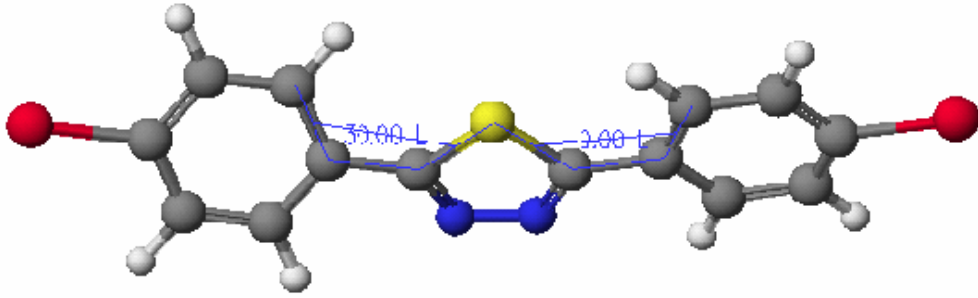
Şekil 4.2.2.23. Gaz fazı 4m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



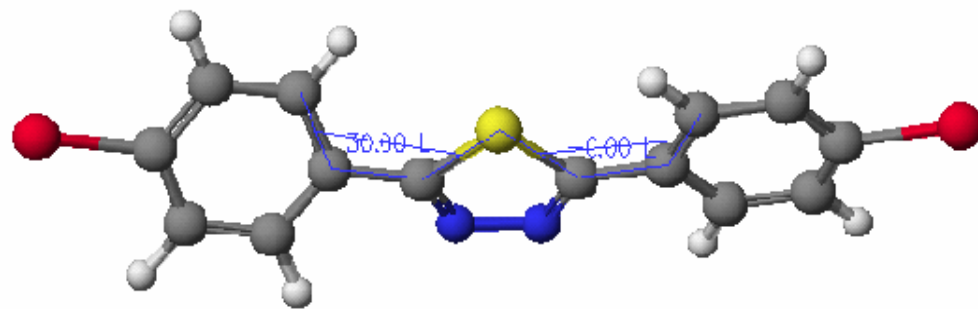
Şekil 4.2.2.24. Gaz fazı 4m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.25. Tiyadiazol bileşiğinin para-bromo türevinin formu



Şekil 4.2.2.26. Gaz fazı 4p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



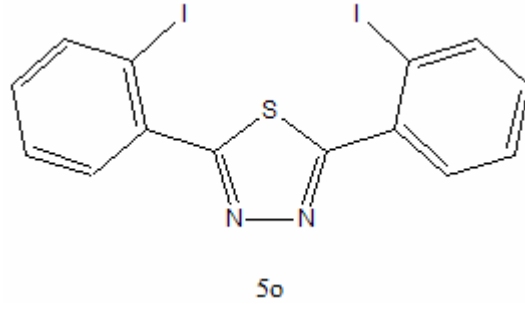
Şekil 4.2.2.27. Gaz fazı 4p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.2.5. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin bromo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

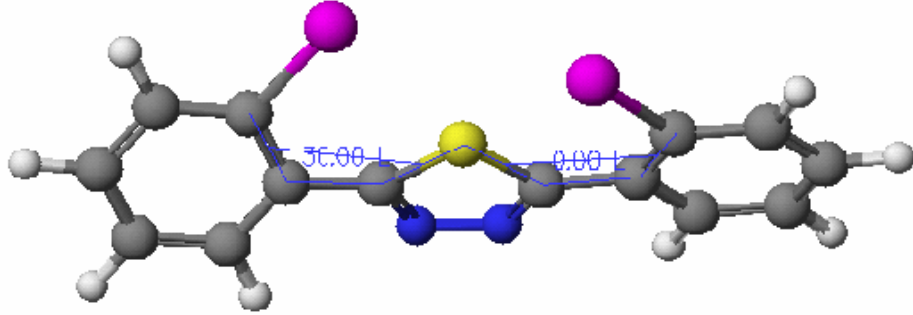
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
4o	80.736	10.490	135.535	0.060	121.125
4m	80.367	10.602	143.153	0.060	123.027
4p	81.099	10.624	140.390	0.060	122.935
PM5					
4o	75.557	11.010	138.232	0.064	116.750
4m	76.372	10.529	134.798	0.062	116.542
4p	75.904	10.566	136.044	0.062	116.445

Çizelge 4.2.2.6. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin bromo türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

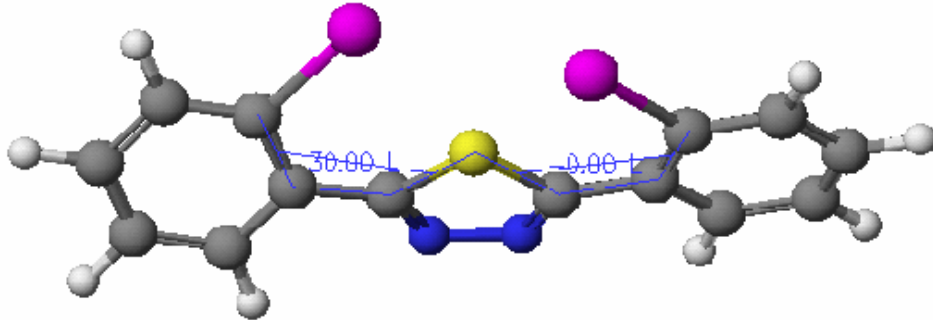
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
4o	-8.977	-1.306	-0.048	-0.050	0.624	2.465
4m	-9.260	-1.521	-0.043	-0.049	0.494	1.264
4p	-9.185	-1.614	-0.041	-0.047	0.489	2.872
PM5						
4o	-9.066	-1.242	-0.092	-0.098	0.323	2.483
4m	-9.318	-1.479	-0.081	-0.093	0.259	1.210
4p	-9.235	-1.526	-0.080	-0.091	0.248	2.754



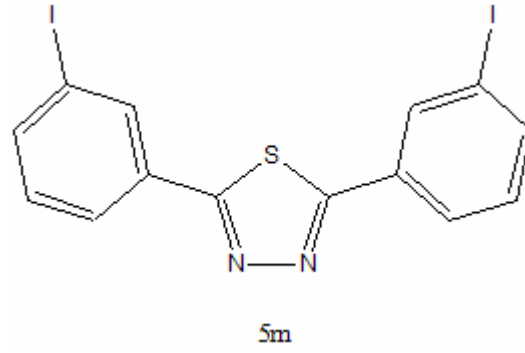
Şekil 4.2.2.28. Tiyadiazol bileşiğinin orto-iyodo türevinin formu



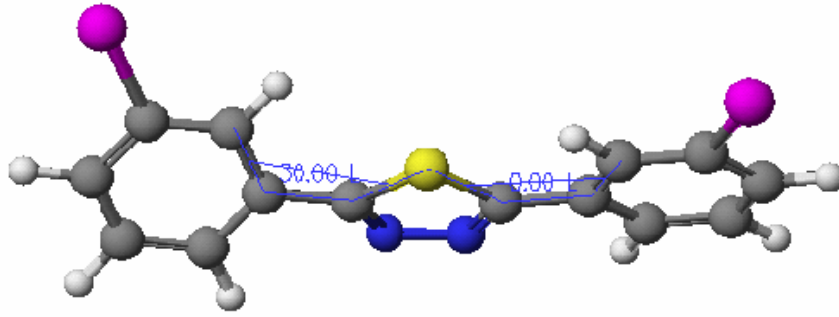
Şekil 4.2.2.29. Gaz fazı 5o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



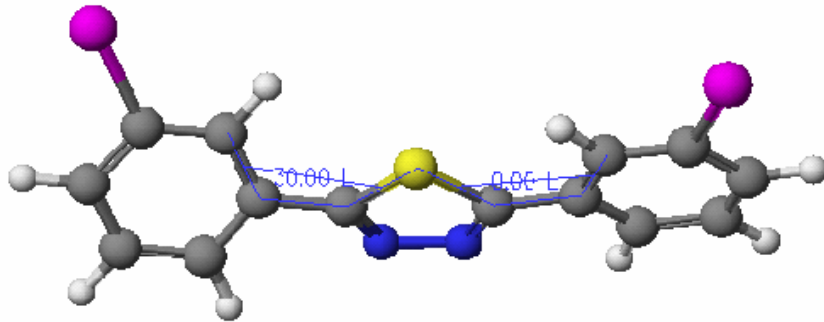
Şekil 4.2.2.30. Gaz fazı 5o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



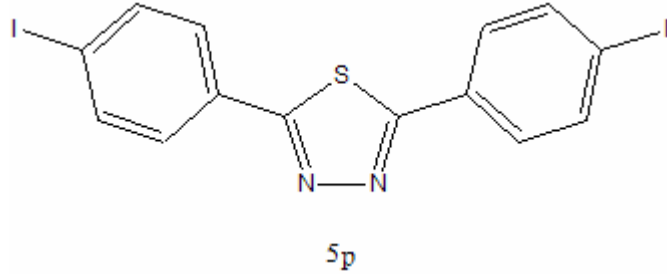
Şekil 4.2.2.31. Tiyadiazol bileşiğinin meta-iyodo türevinin formu



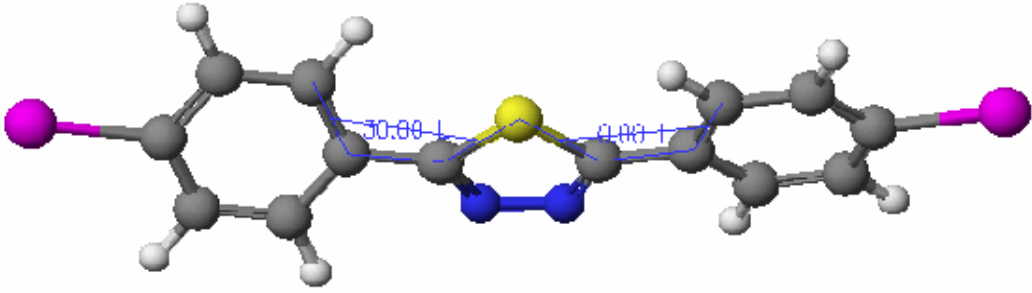
Şekil 4.2.2.32. Gaz fazı 5m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



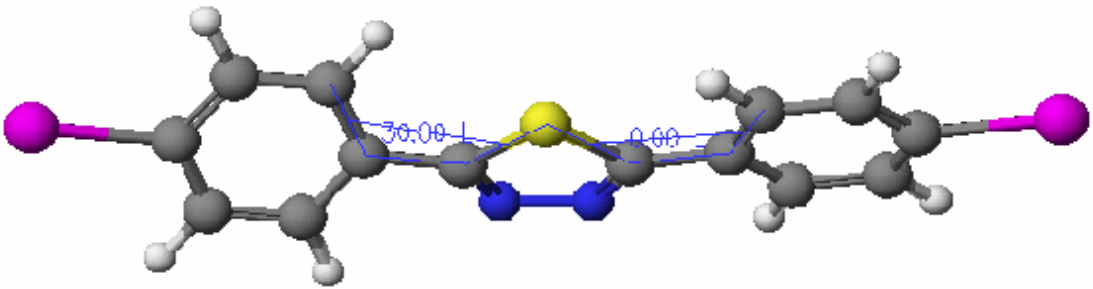
Şekil 4.2.2.33. Gaz fazı 5m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.34. Tiyadiazol bileşiğinin para-iyodo türevinin formu



Şekil 4.2.2.35. Gaz fazı 5p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



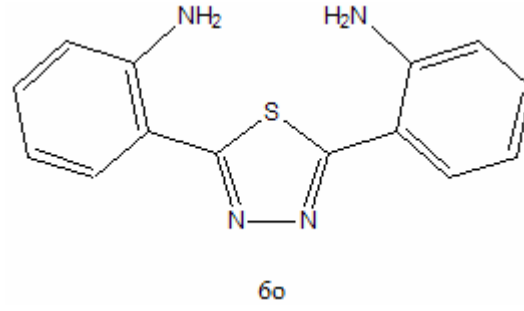
Şekil 4.2.2.36. Gaz fazı 5p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.2.7. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin iyodo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

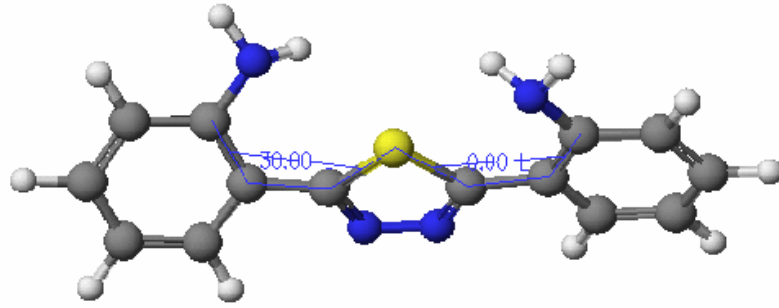
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
5o	99.527	10.614	136.904	0.060	140.324
5m	102.469	10.773	144.647	0.061	145.574
5p	102.686	10.815	144.433	0.060	145.727
PM5					
5o	92.227	11.263	142.836	0.065	134.792
5m	103.576	10.845	139.979	0.063	145.290
5p	103.573	10.889	141.109	0.063	145.624

Çizelge 4.2.2.8. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin iyodo türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

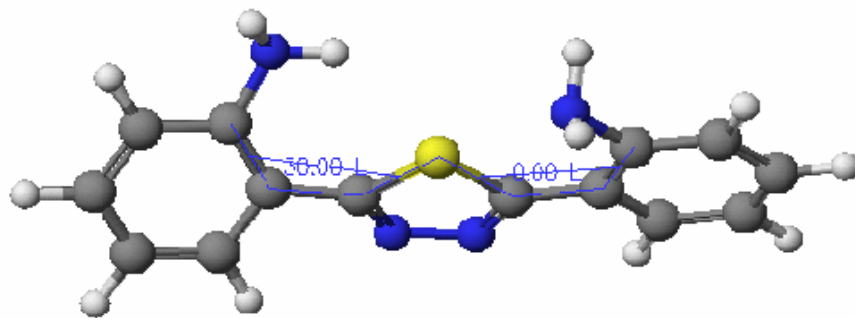
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
5o	-8.971	-1.287	-0.047	-0.050	0.573	2.612
5m	-9.257	-1.511	-0.043	-0.049	0.491	1.314
5p	-9.229	-1.616	-0.041	-0.046	0.491	2.880
PM5						
5o	-9.009	-1.802	-0.091	-0.101	0.217	3.302
5m	-9.220	-1.431	-0.083	-0.095	0.252	2.210
5p	-9.150	-1.456	-0.080	-0.092	0.247	3.014



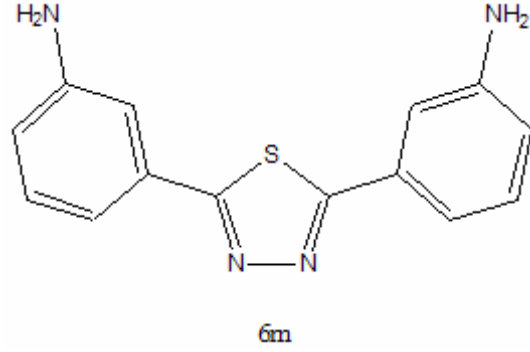
Şekil 4.2.2.37. Tiyadiazol bileşiğinin orto-amino türevinin formu



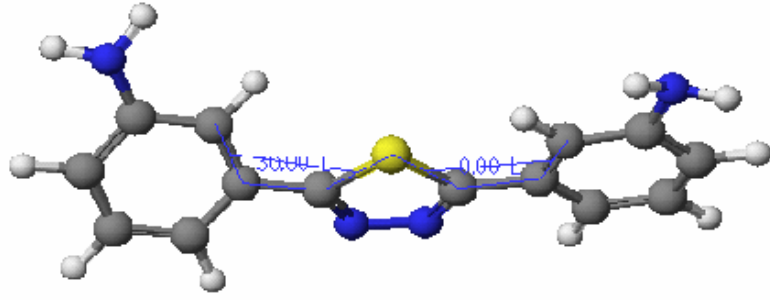
Şekil 4.2.2.38. Gaz fazı 60 Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



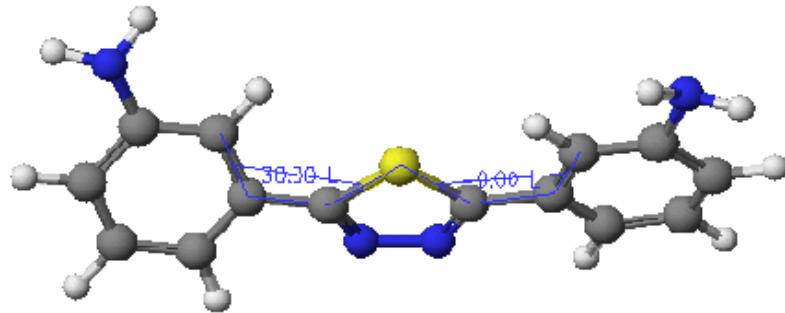
Şekil 4.2.2.39. Gaz fazı 60 Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



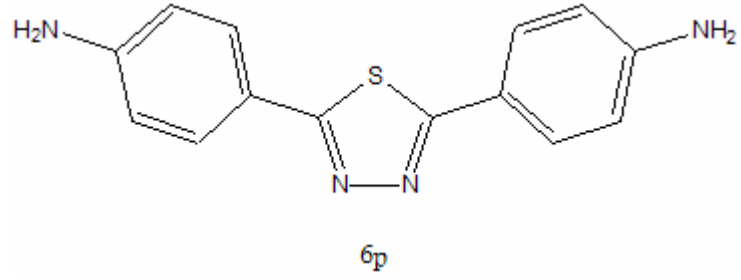
Şekil 4.2.2.40. Tiyadiazol bileşiğinin meta-amino türevinin formu



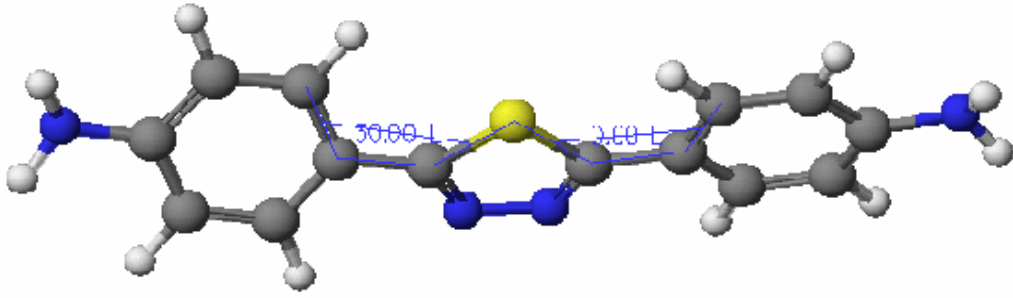
Şekil 4.2.2.41. Gaz fazı 6m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



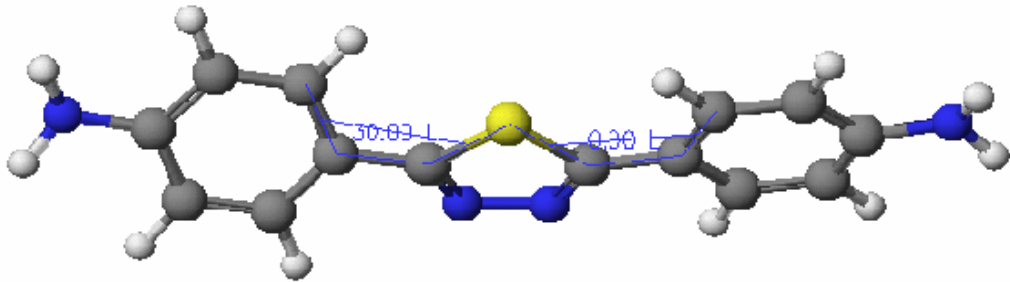
Şekil 4.2.2.42. Gaz fazı 6m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.43. Tiyadiazol bileşiğinin para-amino türevinin formu



Şekil 4.2.2.44. Gaz fazı 6p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



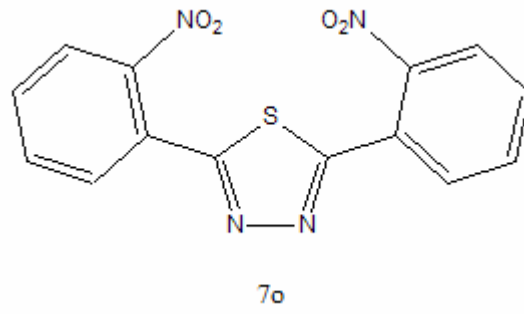
Şekil 4.2.2.45. Gaz fazı 6p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.2.9. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin amino türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

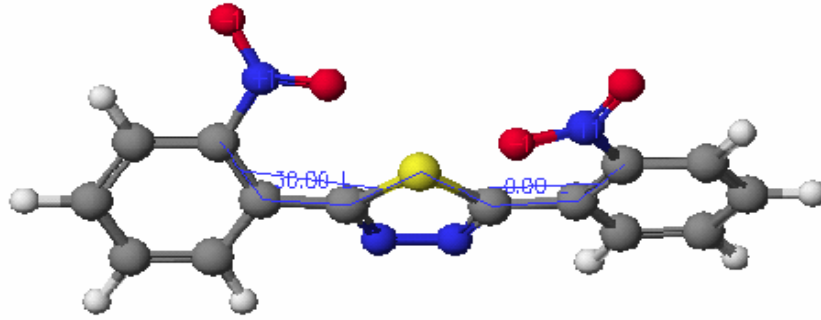
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
6o	76.192	9.727	122.351	0.060	112.652
6m	69.963	10.540	134.095	0.063	109.923
6p	67.931	10.618	133.818	0.063	107.809
PM5					
6o	67.017	11.120	135.323	0.067	107.343
6m	64.349	10.566	129.266	0.065	102.870
6p	64.856	10.426	128.059	0.064	103.018

Çizelge 4.2.2.10. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin amino türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

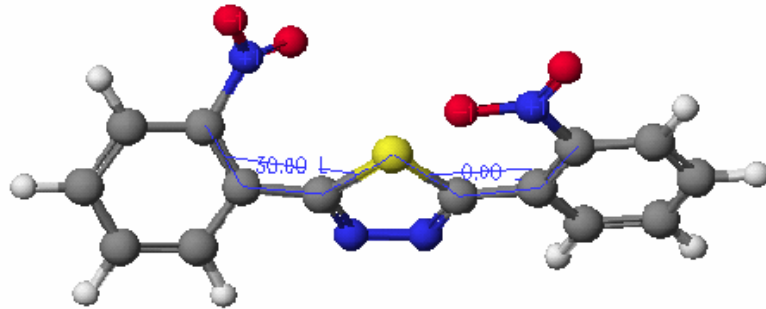
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
6o	-8.467	-1.054	-0.053	-0.067	0.526	4.965
6m	-8.619	-1.172	-0.046	-0.051	0.472	4.204
6p	-8.145	-0.954	-0.055	-0.064	0.427	4.946
PM5						
6o	-8.369	-0.995	-0.112	-0.096	0.307	6.430
6m	-8.671	-1.210	-0.083	-0.093	0.242	3.265
6p	-8.097	-0.903	-0.095	-0.119	0.168	4.972



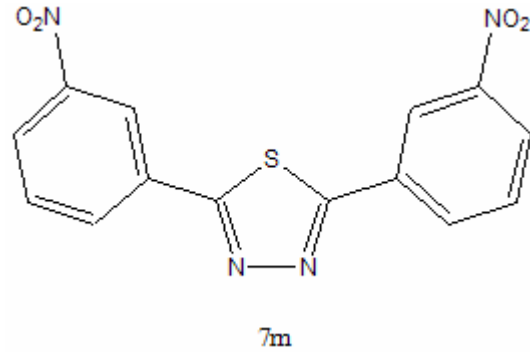
Şekil 4.2.2.46. Tiyadiazol bileşiğinin orto-nitro türevinin formu



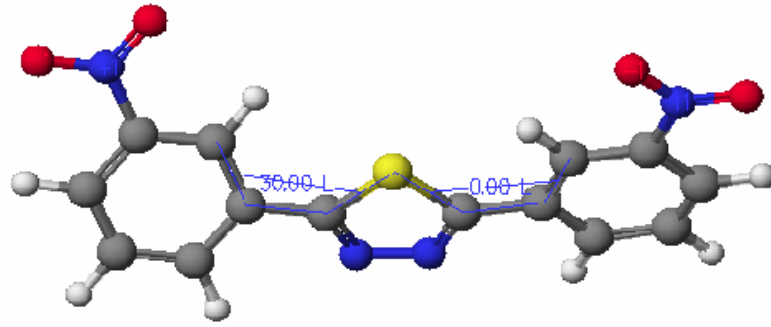
Şekil 4.2.2.47. Gaz fazı 7o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



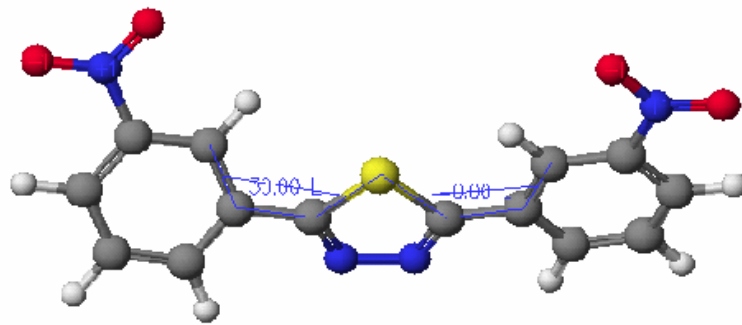
Şekil 4.2.2.48. Gaz fazı 7o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



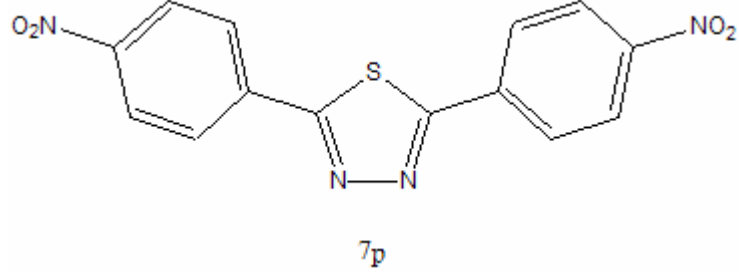
Şekil 4.2.2.49. Tiyadiazol bileşiğinin meta-nitro türevinin formu



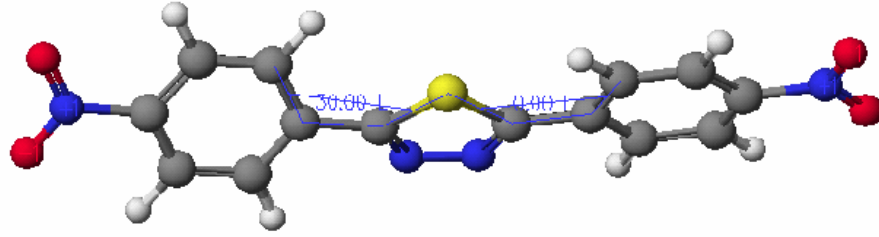
Şekil 4.2.2.50. Gaz fazı 7m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



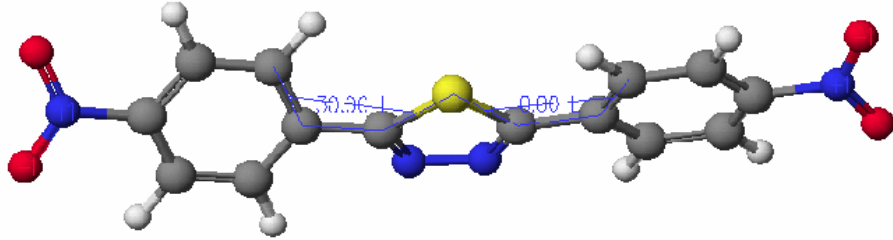
Şekil 4.2.2.51. Gaz fazı 7m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.52. Tiyadiazol bileşiğinin para-nitro türevinin formu



Şekil 4.2.2.53. Gaz fazı 7p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



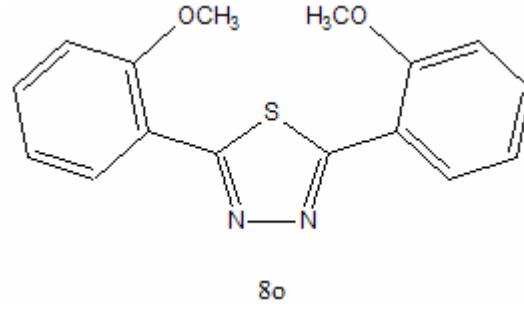
Şekil 4.2.2.54. Gaz fazı 7p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.2.11. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin nitro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

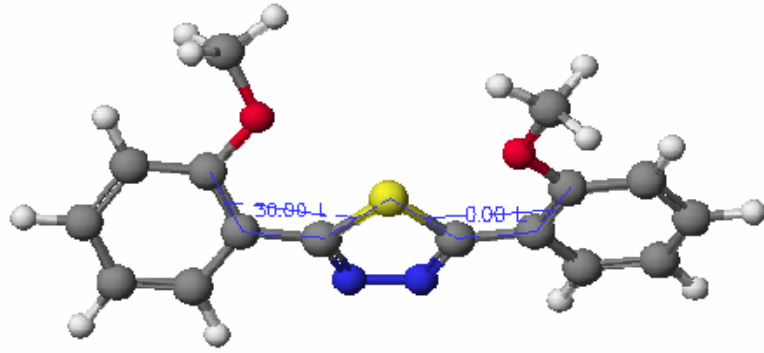
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
7o	95.368	11.097	136.066	0.066	135.916
7m	76.930	11.918	151.596	0.068	122.106
7p	77.946	11.927	149.355	0.068	122.454
PM5					
7o	76.577	11.773	140.454	0.071	118.432
7m	60.979	11.413	141.744	0.069	103.219
7p	59.801	11.949	145.846	0.071	103.263

Çizelge 4.2.2.12. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin nitro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

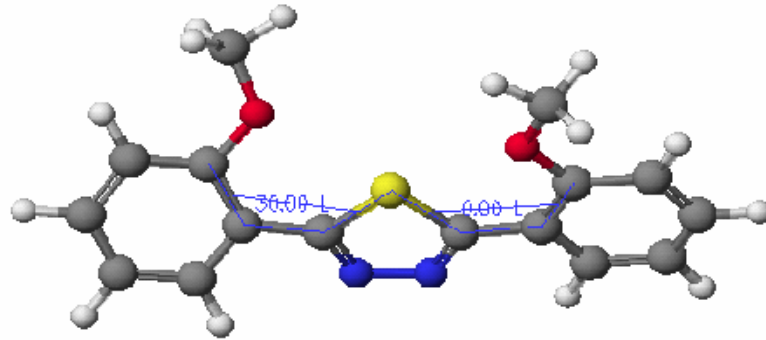
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
7o	-9.337	-1.790	-0.043	-0.050	0.966	3.937
7m	-9.856	-2.054	-0.038	-0.044	-0.541	5.980
7p	-10.031	-2.398	-0.030	-0.035	0.531	1.314
PM5						
7o	-9.551	-2.207	-0.085	-0.069	0.625	4.819
7m	-9.996	-2.081	-0.074	-0.086	0.311	6.532
7p	-10.181	-2.506	-0.062	-0.070	0.311	1.136



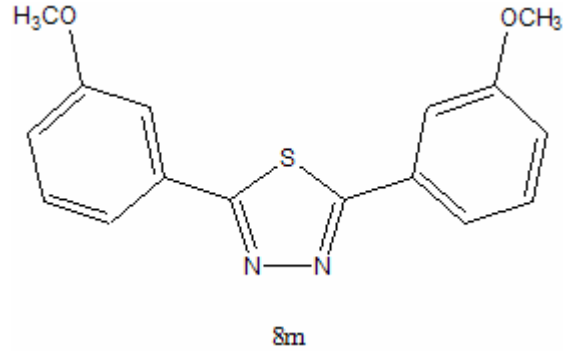
Şekil 4.2.2.55. Tiyadiazol bileşiğinin orto-metoksi türevinin formu



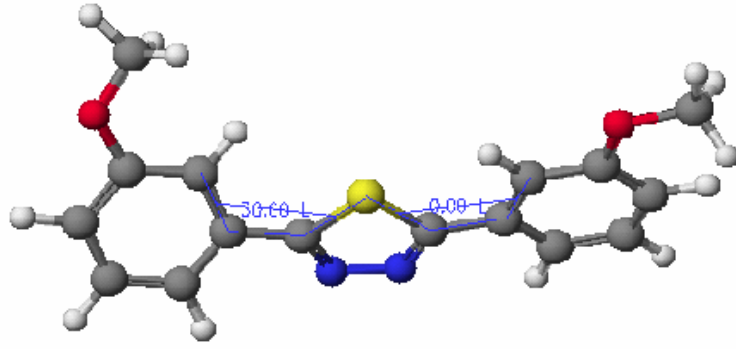
Şekil 4.2.2.56. Gaz fazı 80 Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



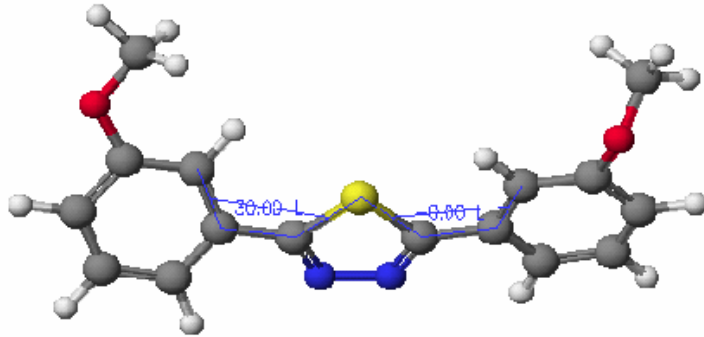
Şekil 4.2.2.57. Gaz fazı 80 Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



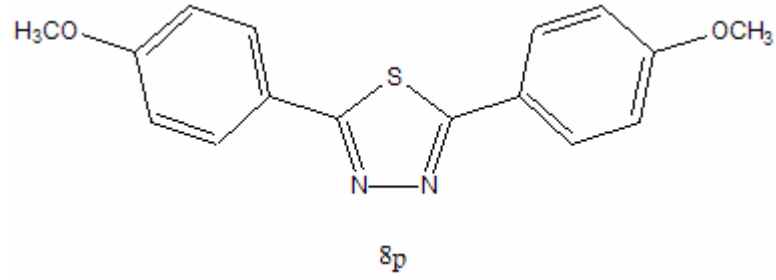
Şekil 4.2.2.58. Tiyadiazol bileşiğinin meta-metoksi türevinin formu



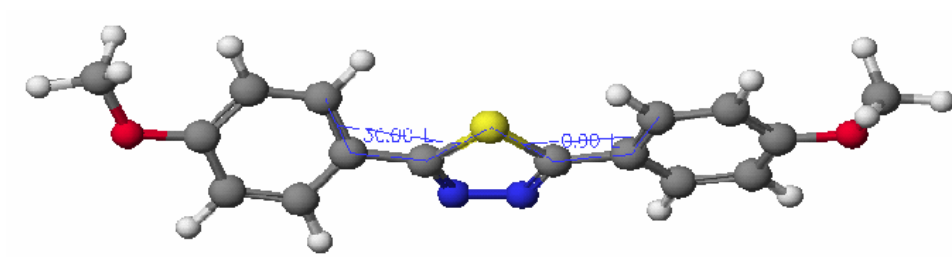
Şekil 4.2.2.59. Gaz fazı 8m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



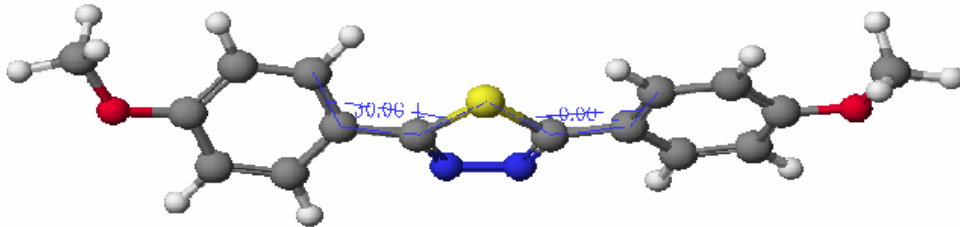
Şekil 4.2.2.60. Gaz fazı 8m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.61. Tiyadiazol bileşiğinin para-metoksi türevinin formu



Şekil 4.2.2.62. Gaz fazı 8p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.63. Gaz fazı 8p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.2.13. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin metoksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

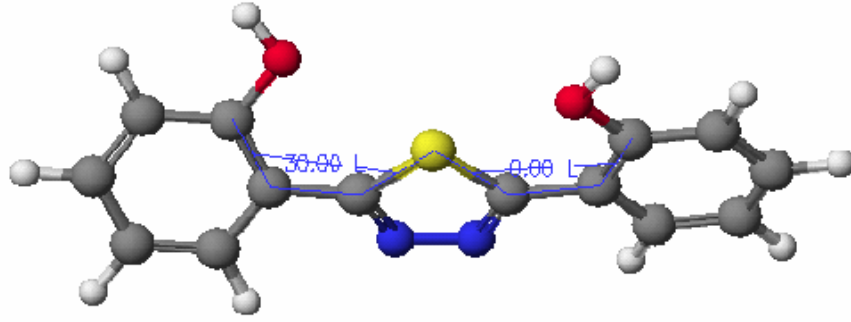
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
8o	0.904	11.506	140.418	0.068	42.749
8m	-6.432	12.121	148.131	0.070	37.711
8p	-7.954	12.092	147.626	0.070	36.038
PM5					
8o	-4.059	12.182	144.828	0.073	39.100
8m	-7.763	12.320	149.096	0.073	36.668
8p	-8.661	12.192	144.621	0.073	34.436

Çizelge 4.2.2.14. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin metoksi türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

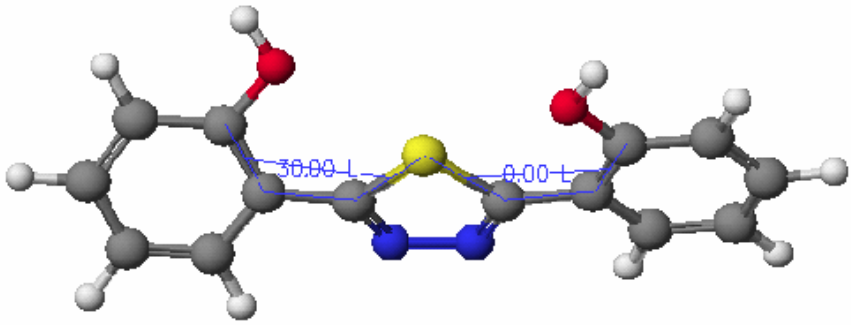
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
8o	-8.506	-0.899	-0.058	-0.065	0.645	5.631
8m	-8.941	-1.298	-0.045	-0.049	0.485	4.022
8p	-8.608	-1.161	0.050	0.057	0.442	5.860
PM5						
8o	-8.594	-0.909	-0.103	-0.120	0.379	5.375
8m	-9.029	-1.355	-0.080	-0.093	0.245	3.857
8p	-8.674	-1.184	-0.090	-0.103	0.202	5.969



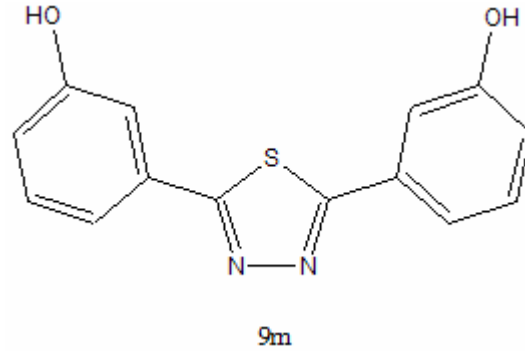
Şekil 4.2.2.64. Tiyadiazol bileşiğinin orto-hidroksi türevinin formu



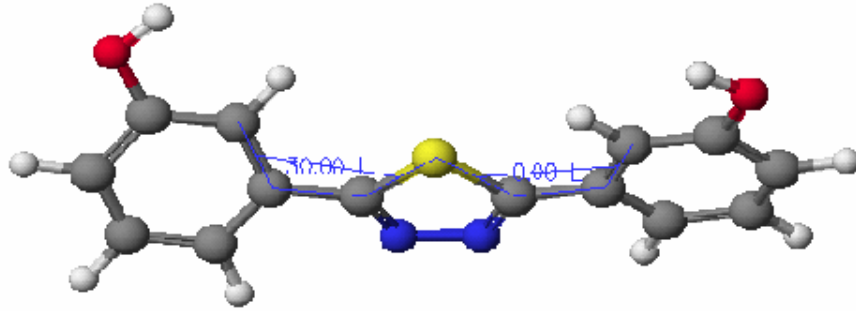
Şekil 4.2.2.65. Gaz fazı 9o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



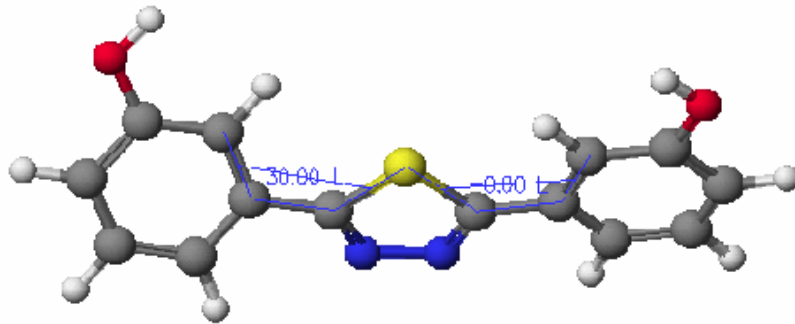
Şekil 4.2.2.66. Gaz fazı 9o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



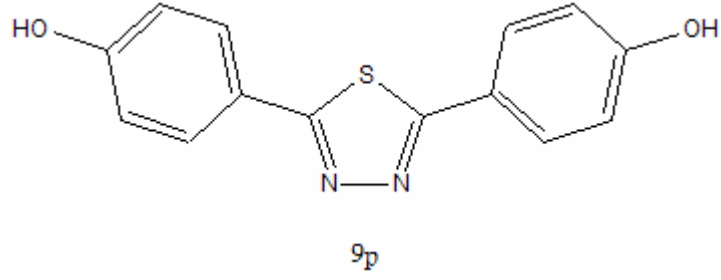
Şekil 4.2.2.67. Tiyadiazol bileşiğinin meta-hidroksi türevinin formu



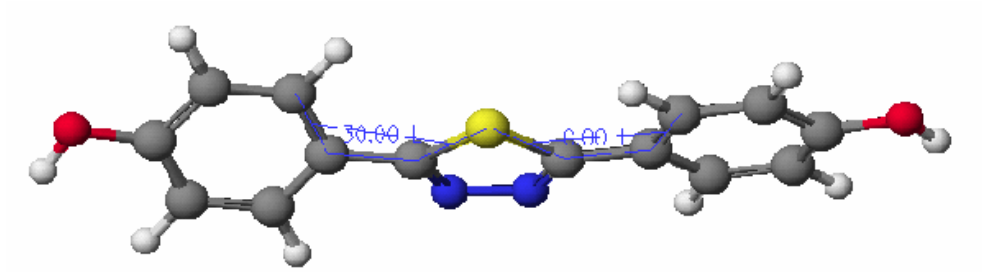
Şekil 4.2.2.68. Gaz fazı 9m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



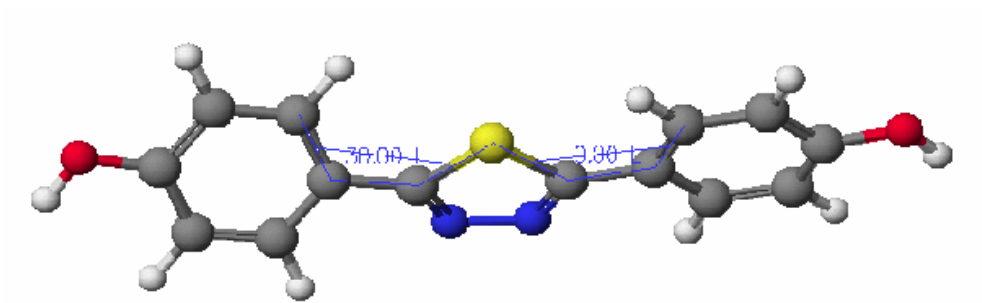
Şekil 4.2.2.69. Gaz fazı 9m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.70. Tiyadiazol bileşiğinin para-hidroksi türevinin formu



Şekil 4.2.2.71. Gaz fazı 9p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.2.72. Gaz fazı 9p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

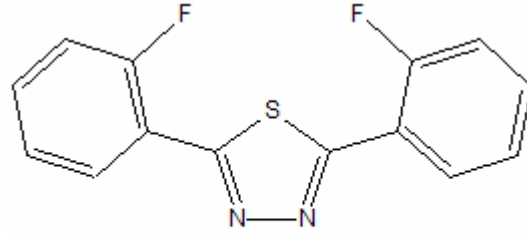
Çizelge 4.2.2.15. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin hidroksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
9o	-7.552	9.757	124.247	0.059	29.473
9m	-14.751	10.341	133.947	0.061	25.165
9p	-16.221	10.288	132.073	0.061	23.137
PM5					
9o	-14.454	10.325	127.342	0.063	23.494
9m	-16.655	10.358	127.878	0.063	21.453
9p	-18.723	10.292	127.738	0.063	19.343

Çizelge 4.2.2.16. Gaz fazı Tiyadiazol bileşiklerinin hidroksi türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

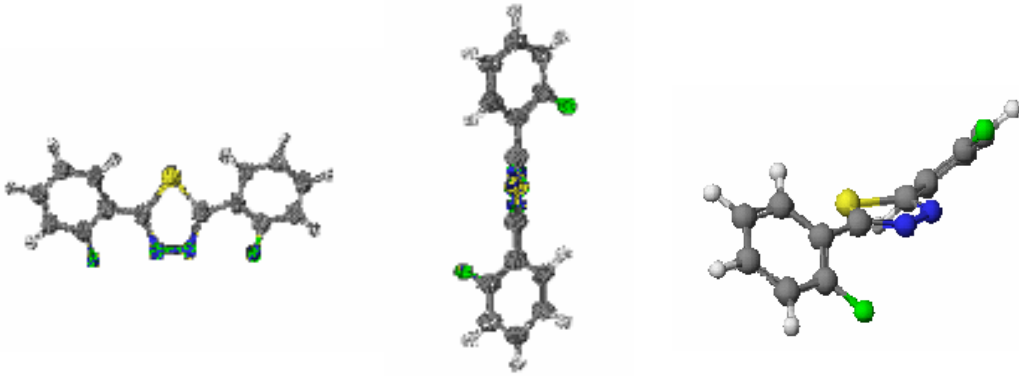
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
9o	-8.595	-0.966	-0.057	-0.063	0.650	4.722
9m	-9.027	-1.427	-0.042	-0.047	0.467	3.155
9p	-8.693	-1.228	-0.051	-0.058	0.455	1.427
PM5						
9o	-8.687	-0.985	-0.102	-0.116	0.380	4.430
9m	-9.089	-1.446	-0.078	-0.088	0.235	2.816
9p	-8.766	-1.261	-0.092	-0.105	0.217	1.203

4.2.3. Tiyadiazol Türevlerinin Sıvı Faz İncelemesi

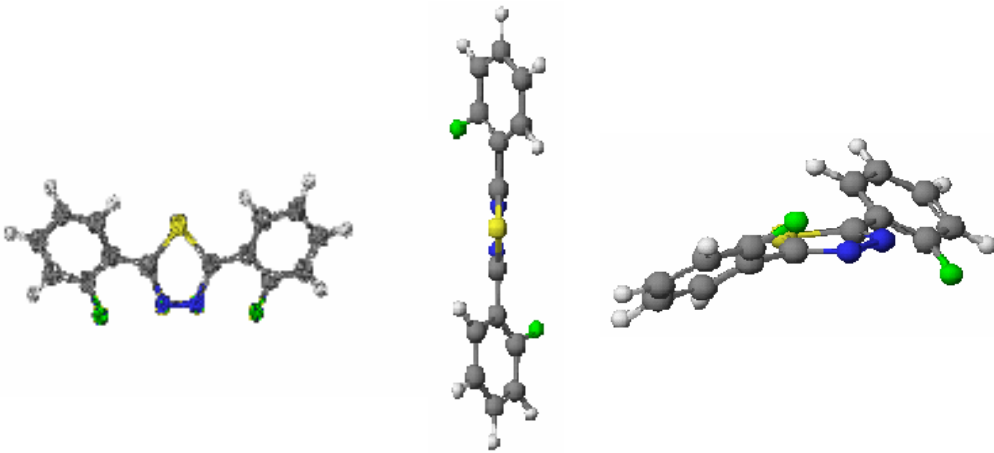


2o

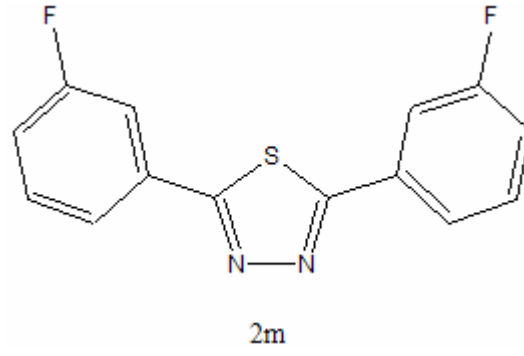
Şekil 4.2.3.1. Tiyadiazol bileşiğinin orto-floro türevinin formu



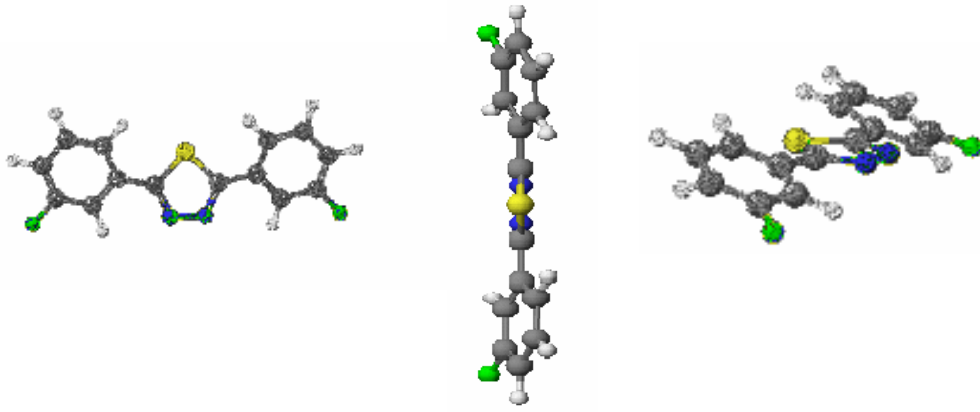
Şekil 4.2.3.2. Sıvı faz 2o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



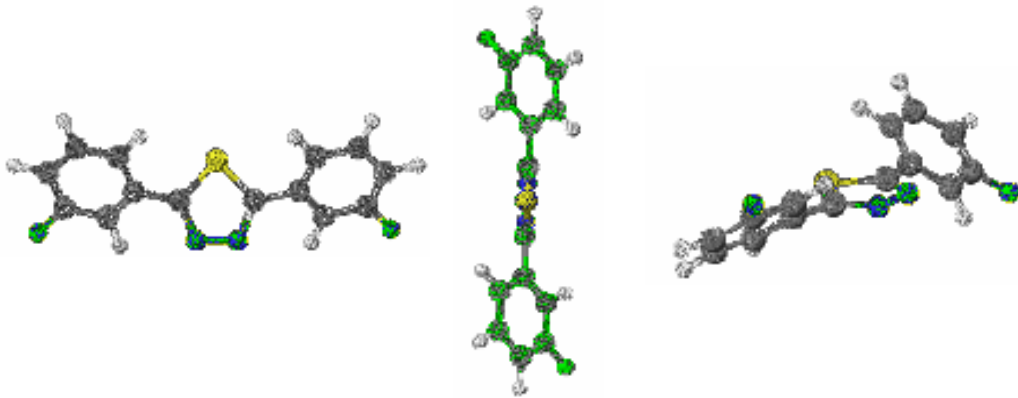
Şekil 4.2.3.3. Sıvı faz 2o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



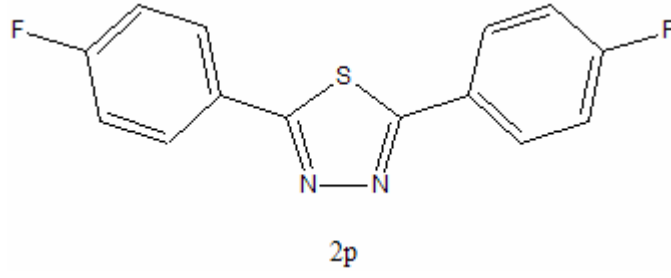
Şekil 4.2.3.4. Tiyadiazol bileşiğinin meta-floro türevinin formu



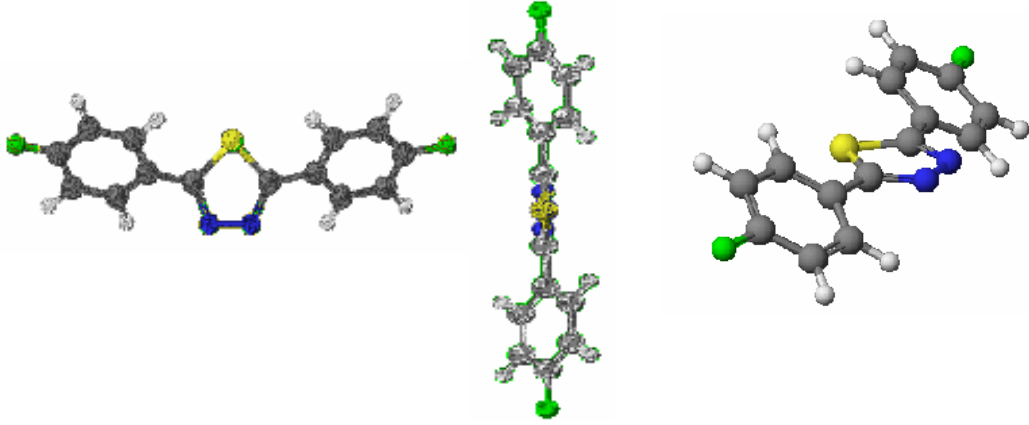
Şekil 4.2.3.5. Sıvı faz 2m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



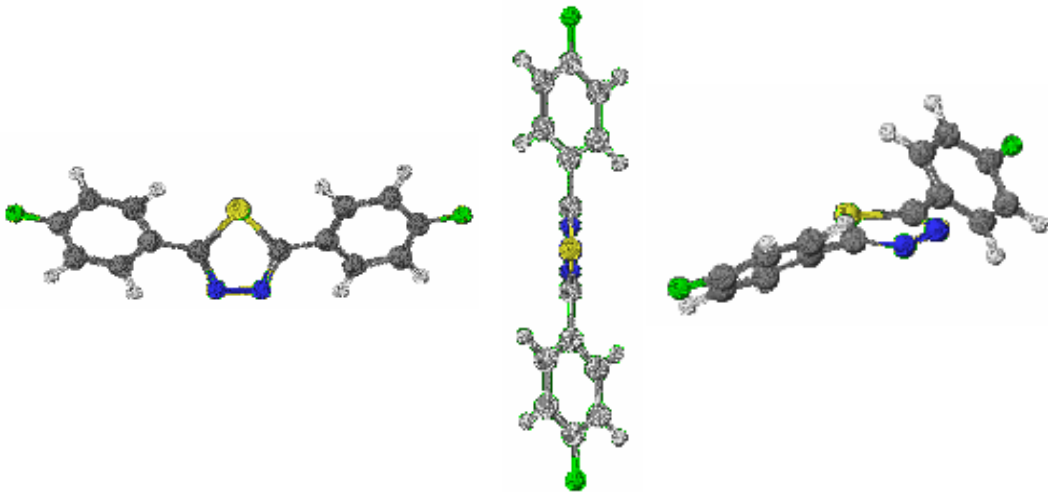
Şekil 4.2.3.6. Sıvı faz 2m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.7. Tiyadiazol bileşiğinin para-floro türevinin formu



Şekil 4.2.3.8. Sıvı faz 2p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.9. Sıvı faz 2p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.3.1. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin floro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

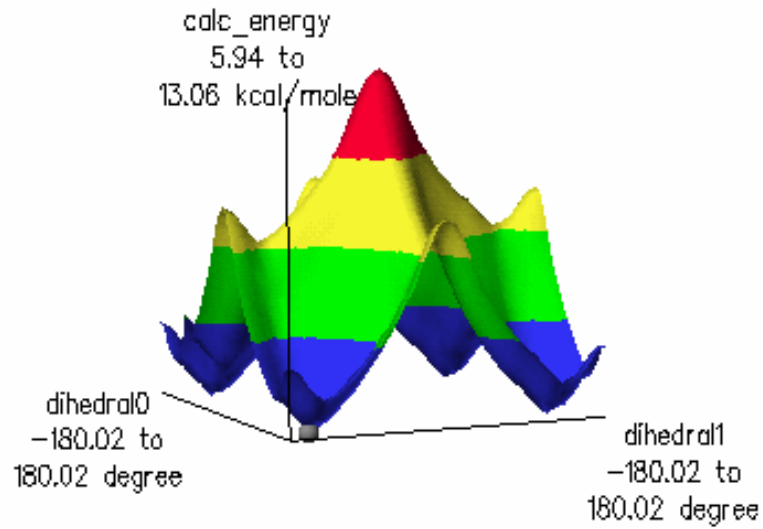
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
2o	-20.157	9.584	123.086	0.057	16.523
2m	-19.745	8.662	114.958	0.053	14.512
2p	-20.602	8.570	114.150	0.053	13.415
PM5					
2o	-31.154	10.078	124.700	0.061	6.007
2m	-30.916	10.076	124.367	0.061	6.145
2p	-30.908	9.561	120.508	0.059	5.003

Çizelge 4.2.3.2. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin floro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

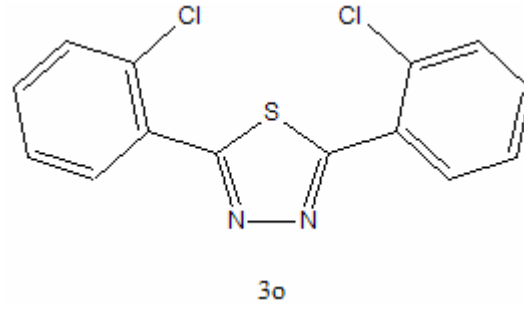
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
2o	-9.418	-1.380	-0.107	-0.107	0.670	8.726
2m	-9.310	-1.536	-0.108	-0.108	0.668	8.742
2p	-9.126	-1.492	-0.112	-0.113	0.645	4.955
PM5						
2o	-9.640	-1.578	-0.178	-0.179	0.446	11.031
2m	-9.702	-1.548	-0.171	-0.171	0.464	9.838
2p	-9.576	-1.504	-0.177	-0.178	0.433	4.796

Çizelge 4.2.3.3. Florlanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri

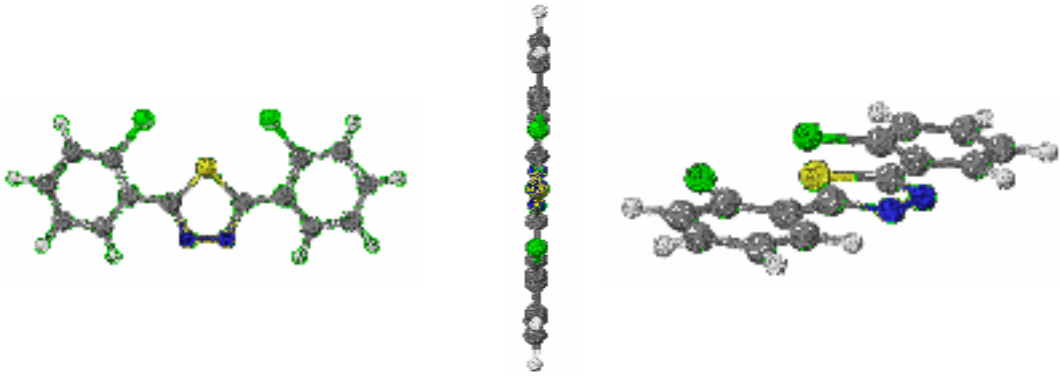
MOLEKÜL		ORTO		META		PARA	
		AÇILAR					
		A	B	A	B	A	B
2	AM1	130.02	130.02	150.02	-150.02	-30.00	30.00
		140.03	138.49	159.41	-159.94	-30.00	30.00
	PM5	140.02	140.02	-140.02	-140.02	50.01	40.01
		-143.02	-141.40	-141.42	-139.71	39.47	43.11



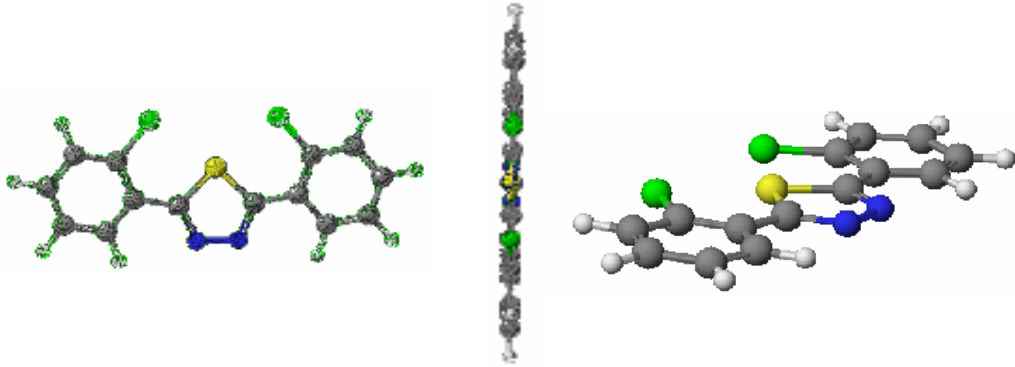
Şekil 4.2.3.10. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen orto flor tiyadiazol türevinin enerji haritası



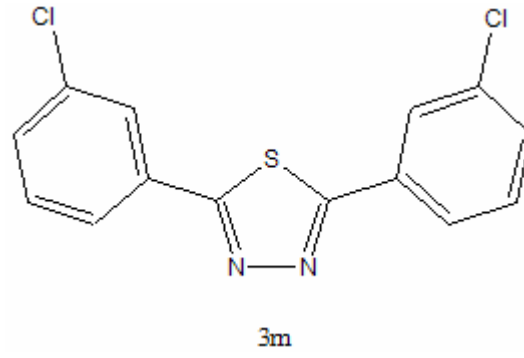
Şekil 4.2.3.11. Tiyadiazol bileşiğinin orto-kloro türevinin formu



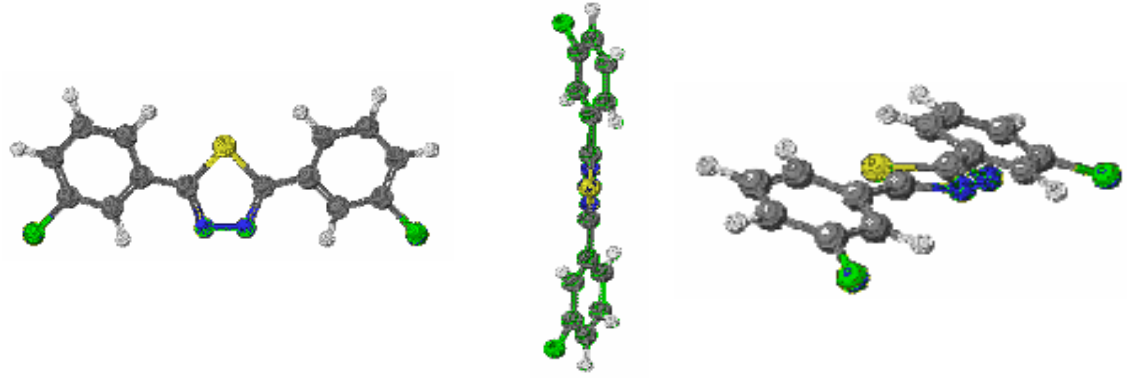
Şekil 4.2.3.12. Sıvı faz 3o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



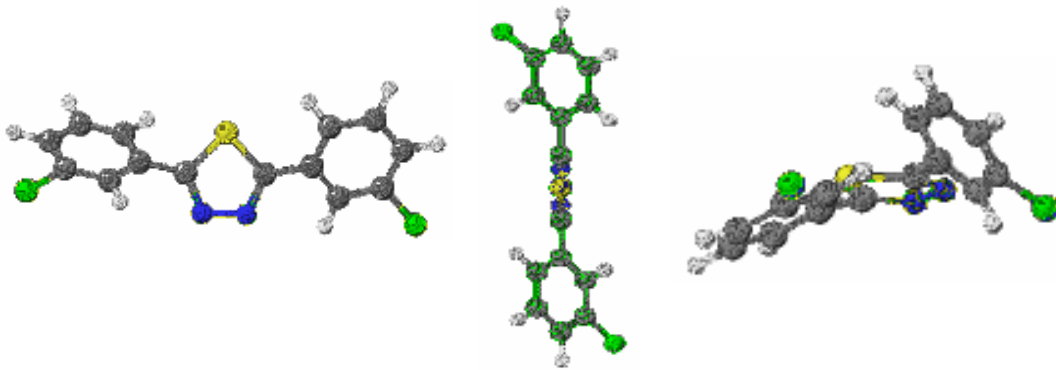
Şekil 4.2.3.13. Sıvı faz 3o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



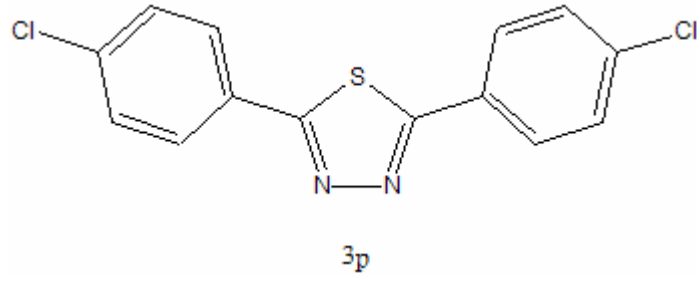
Şekil 4.2.3.14. Tiyadiazol bileşiğinin meta-kloro türevinin formu



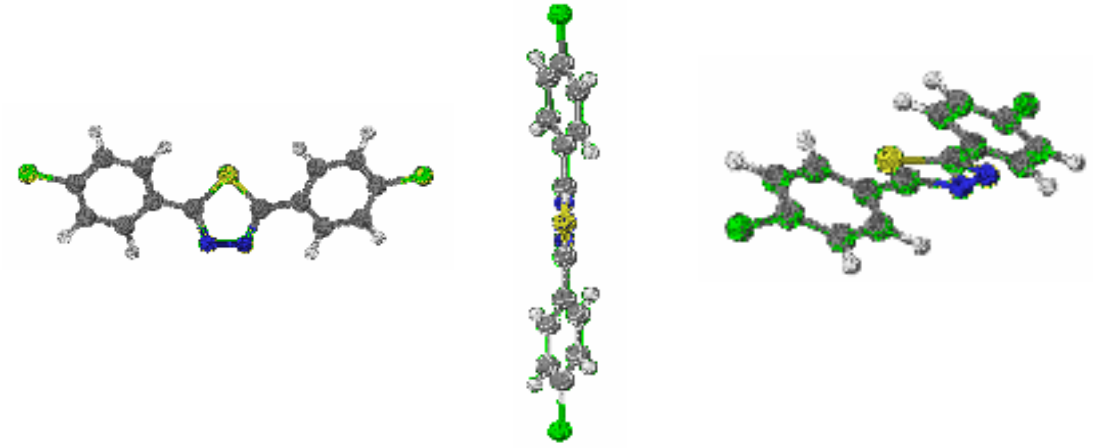
Şekil 4.2.3.15. Sıvı faz 3m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



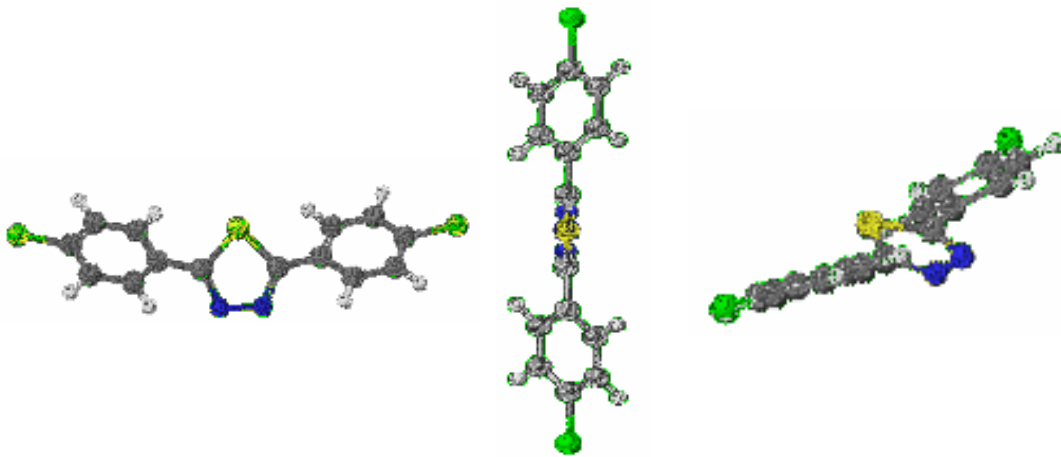
Şekil 4.2.3.16. Sıvı faz 3m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.17. Tiyadiazol bileşiğinin para-kloro türevinin formu



Şekil 4.2.3.18. Sıvı faz 3p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.19. Sıvı faz 3p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.3.4. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin kloro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

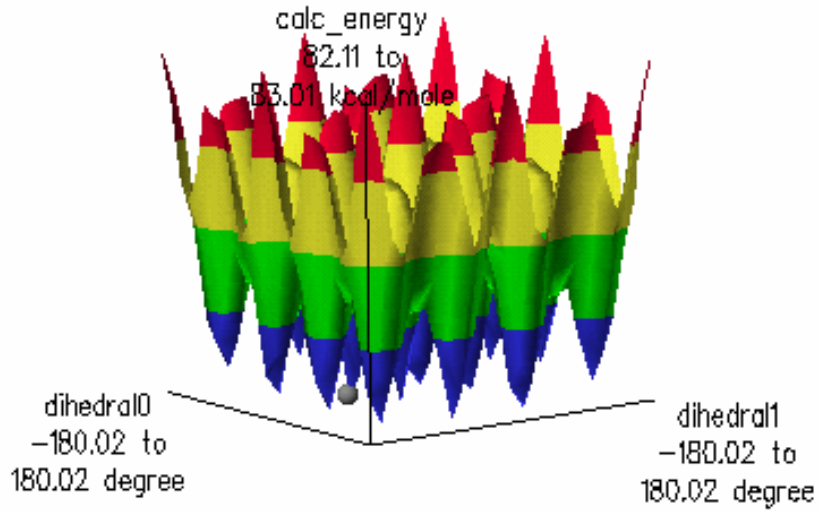
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
3o	53.921	10.089	127.975	0.059	92.058
3m	51.921	9.742	129.582	0.057	90.536
3p	54.206	9.110	120.331	0.055	90.065
PM5					
3o	45.453	10.674	131.499	0.063	84.640
3m	43.369	10.727	131.939	0.063	82.687
3p	40.991	10.825	138.294	0.063	82.203

Çizelge 4.2.3.5. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin kloro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
3o	-9.144	-1.531	-0.112	-0.113	0.695	3.783
3m	-9.303	-1.522	-0.109	-0.109	0.661	8.258
3p	-9.170	-1.542	-0.109	-0.110	0.657	5.078
PM5						
3o	-9.294	-1.592	-0.189	-0.191	0.401	3.832
3m	-9.598	-1.467	-0.175	-0.178	0.438	8.308
3p	-9.362	-1.497	-0.179	-0.179	0.422	5.249

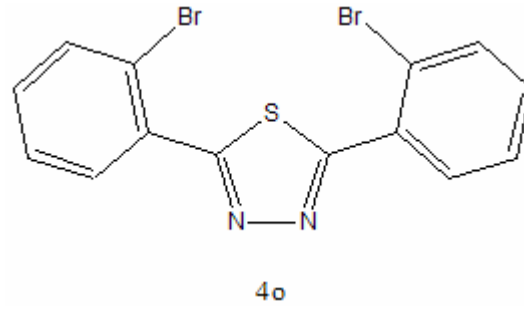
Çizelge 4.2.3.6. Klorlanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri

MOLEKÜL		ORTO		META		PARA	
		AÇILAR					
		A	B	A	B	A	B
3	AM1	0.00	0.00	150.02	-150.02	-30.00	30.00
		-0.16	0.28	158.48	-159.00	-21.72	21.18
	PM5	0.00	0.00	-135.02	-135.02	45.01	-45.01
		0.17	0.32	-139.86	-134.96	39.20	-39.37

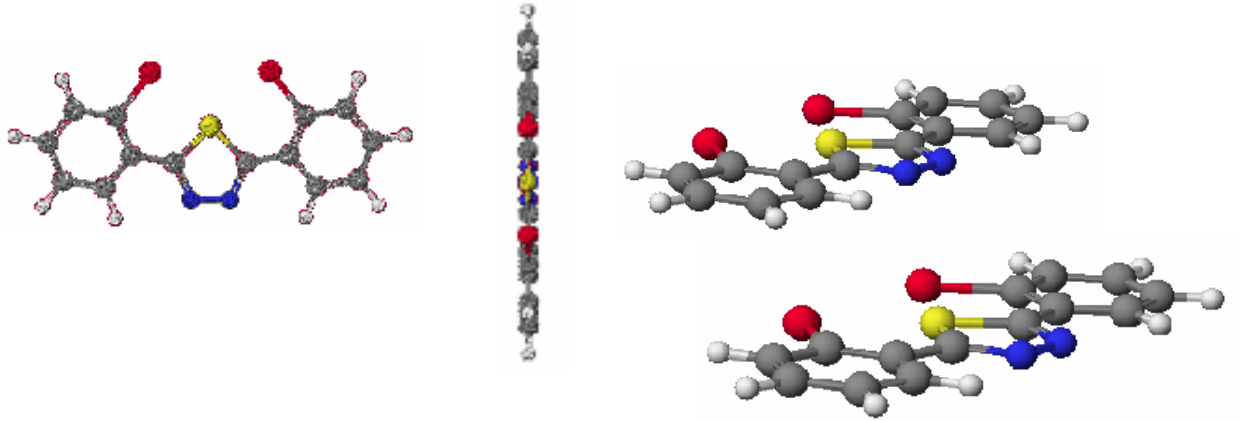


Şekil 4.2.3.20. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten

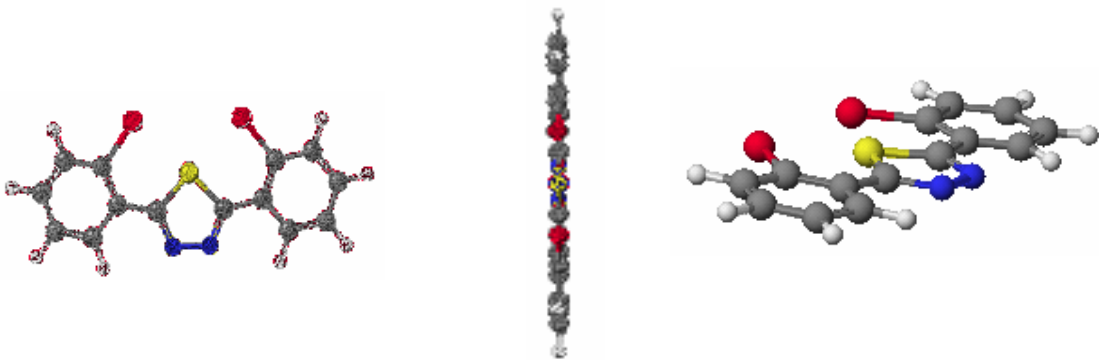
PM5 yöntemi ile elde edilen para klor tiyadiazol türevinin enerji haritası



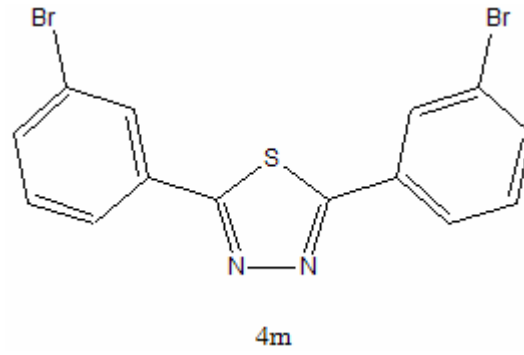
Şekil 4.2.3.21. Tiyadiazol bileşiğinin orto-bromo türevinin formu



Şekil 4.2.3.22. Sıvı faz 4o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



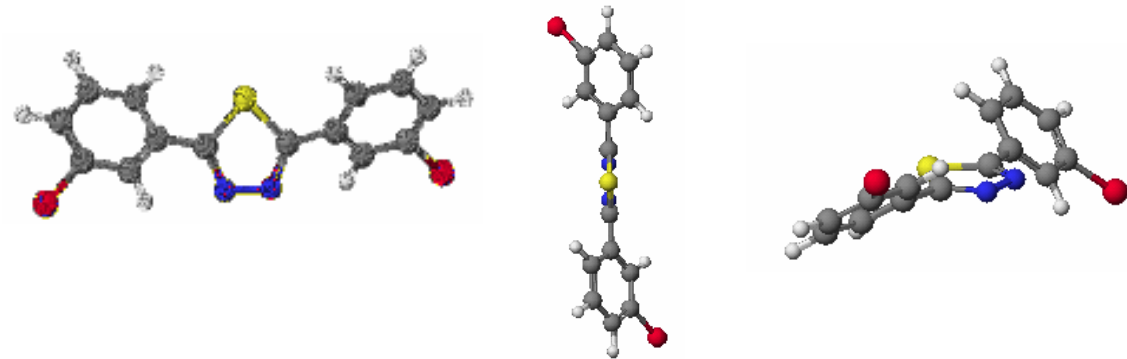
Şekil 4.2.3.23. Sıvı faz 4o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



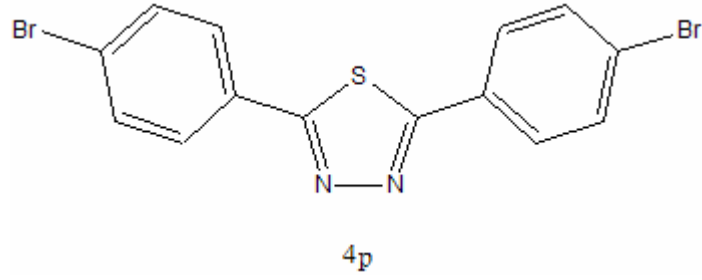
Şekil 4.2.3.24. Tiyadiazol bileşiğinin meta-bromo türevinin formu



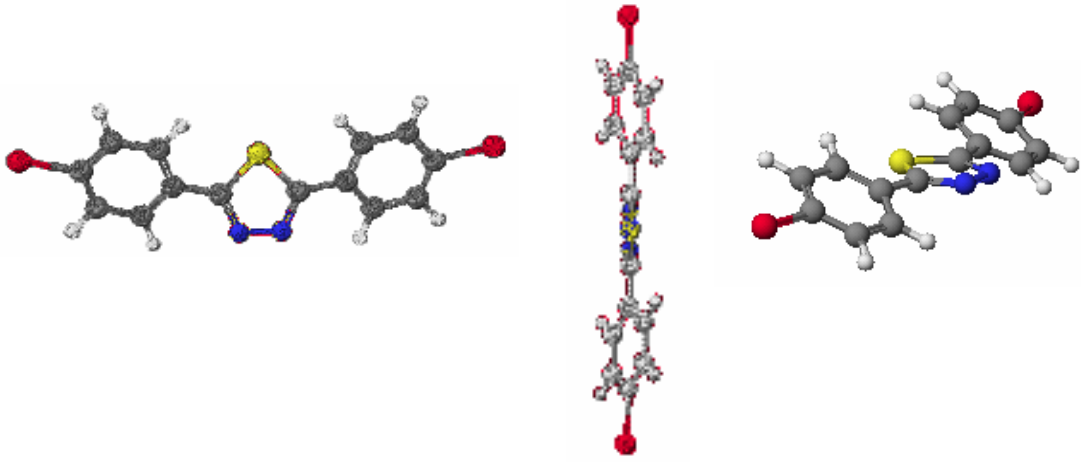
Şekil 4.2.3.25. Sıvı faz 4m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



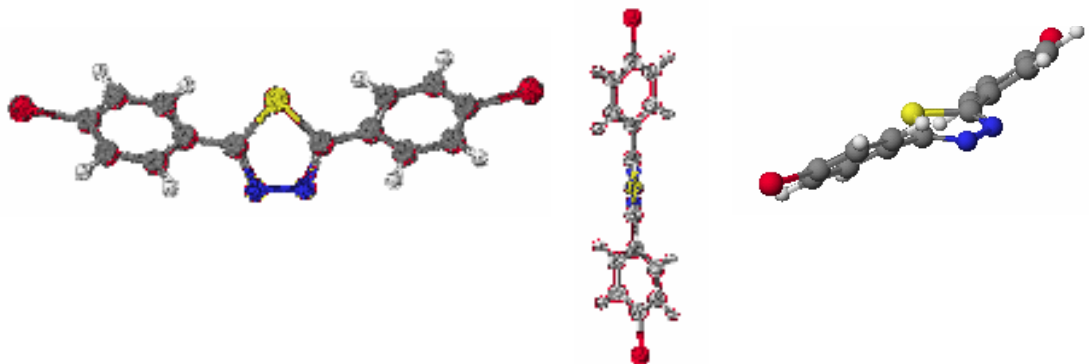
Şekil 4.2.3.26. Sıvı faz 4m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.27. Tiyadiazol bileşiğinin para-bromo türevinin formu



Şekil 4.2.3.28. Sıvı faz 4p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.29. Sıvı faz 4p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.3.7. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin bromo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

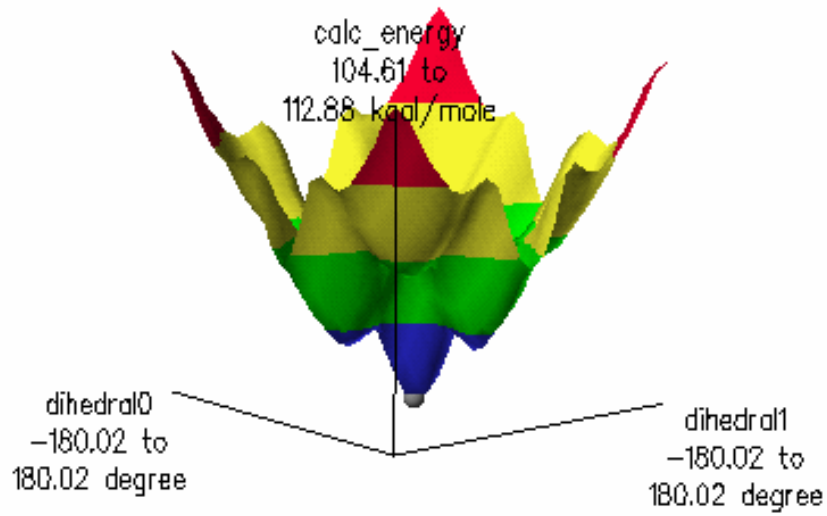
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
4o	71.945	10.476	132.440	0.060	111.412
4m	74.196	9.966	132.786	0.058	113.766
4p	74.506	9.995	131.156	0.058	113.591
PM5					
4o	63.540	11.038	137.708	0.064	104.577
4m	63.405	11.113	140.502	0.064	105.275
4p	66.623	10.049	129.439	0.060	105.196

Çizelge 4.2.3.8. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin bromo türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

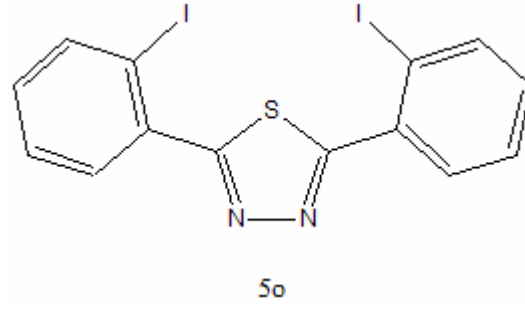
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
4o	-9.154	-1.525	-0.113	-0.114	0.677	4.154
4m	-9.329	-1.506	-0.109	-0.110	0.662	8.447
4p	-9.260	-1.556	-0.106	-0.108	0.673	5.043
PM5						
4o	-9.328	-1.605	-0.189	-0.191	0.340	4.435
4m	-9.609	-1.472	-0.176	-0.179	0.433	8.145
4p	-9.433	-1.515	-0.176	-0.177	0.431	5.300

Çizelge 4.2.3.9. Bromlanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri

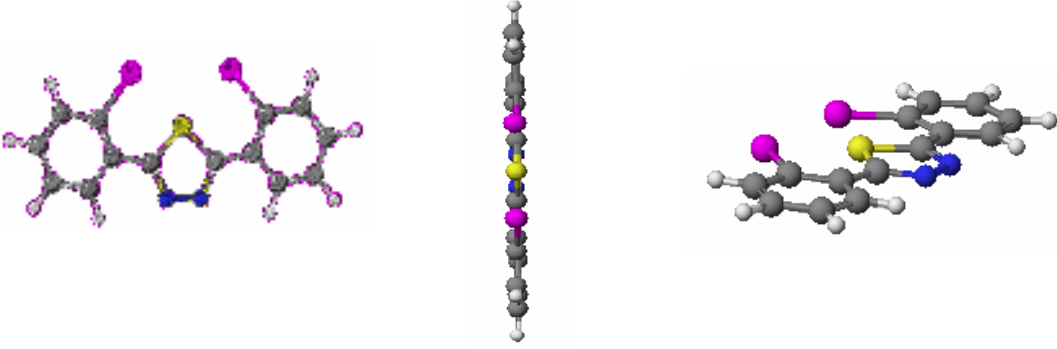
MOLEKÜL		ORTO		META		PARA	
		AÇILAR					
		A	B	A	B	A	B
4	AM1	0.00	0.00	150.02	-150.02	-30.00	30.00
		-0.01	-0.07	155.40	-156.03	-26.85	26.26
	PM5	0.00	0.00	-135.02	-135.02	45.01	-45.01
		-0.18	0.36	-141.55	-135.78	39.70	-39.39



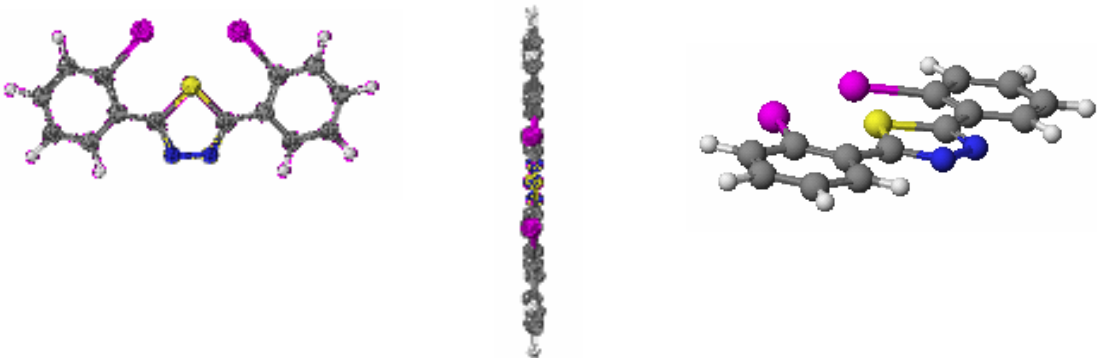
Şekil 4.2.3.30. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen orto brom tiyadiazol türevinin enerji haritası



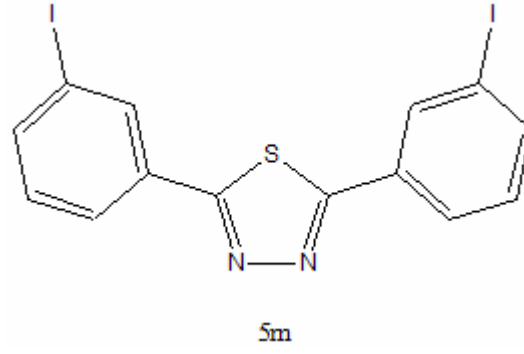
Şekil 4.2.3.31. Tiyadiazol bileşiğinin orto-iyodo türevinin formu



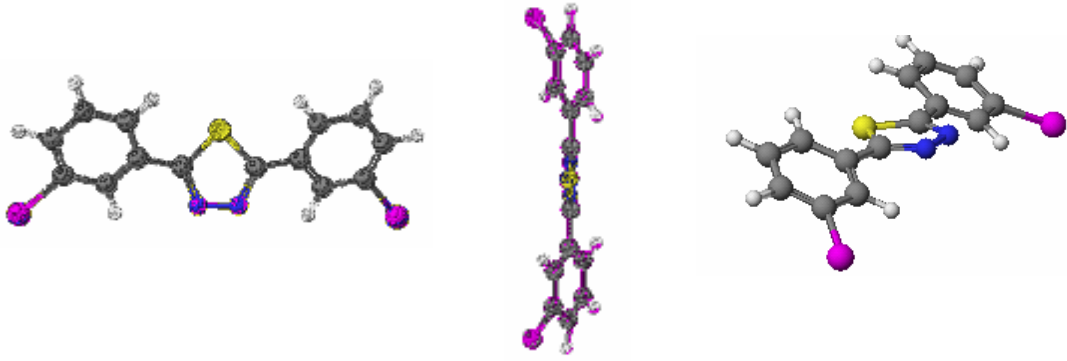
Şekil 4.2.3.32. Sıvı faz 5o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



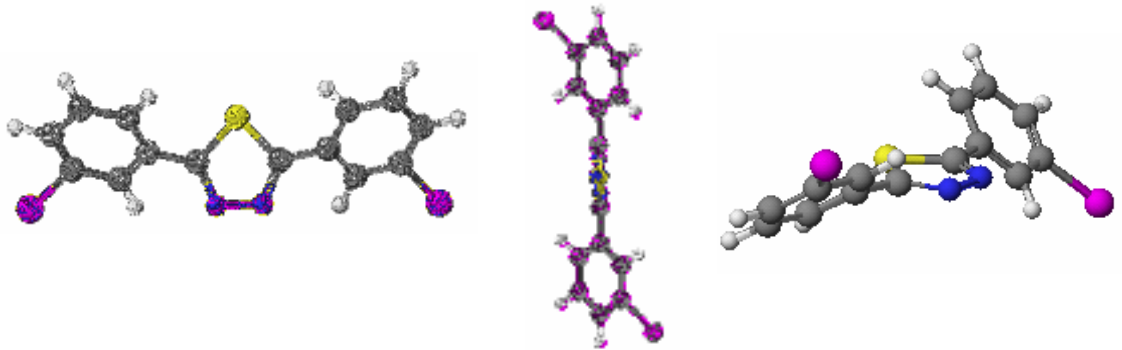
Şekil 4.2.3.33. Sıvı faz 5o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



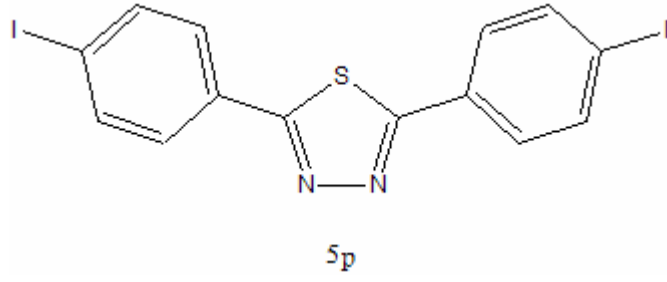
Şekil 4.2.3.34. Tiyadiazol bileşiğinin meta-iyodo türevinin formu



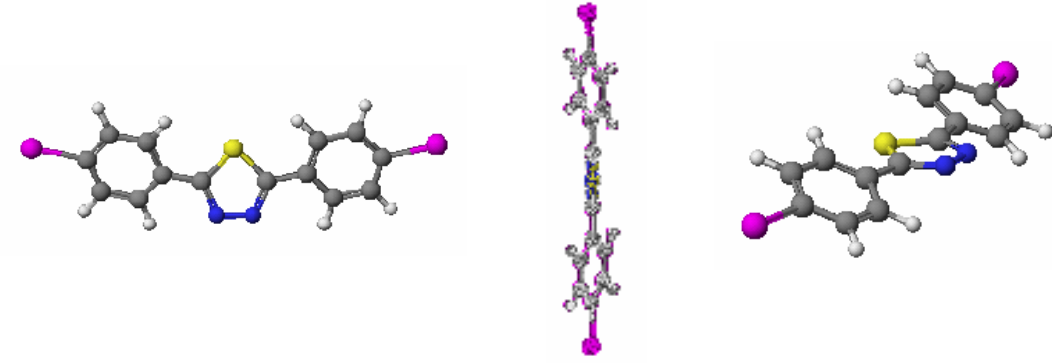
Şekil 4.2.3.35. Sıvı faz 5m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



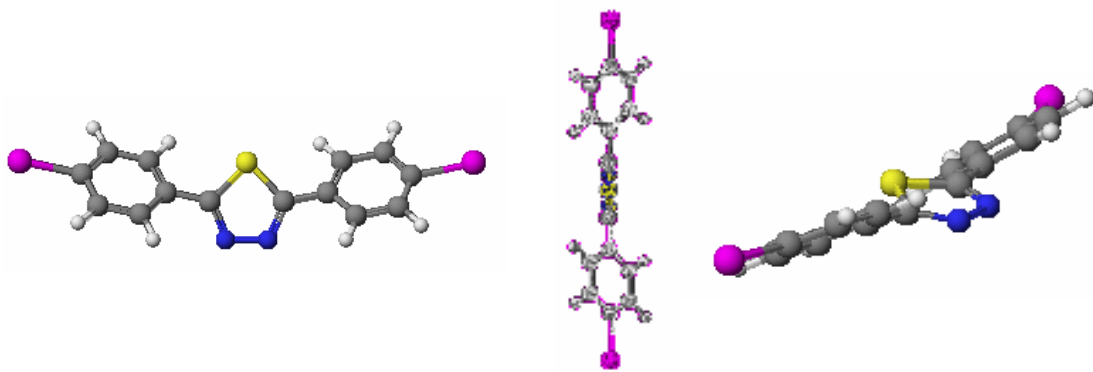
Şekil 4.2.3.36. Sıvı faz 5m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.37. Tiyadiazol bileşiğinin para-iyodo türevinin formu



Şekil 4.2.3.38. Sıvı faz 5p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.39. Sıvı faz 5p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.3.10. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin iyodo türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

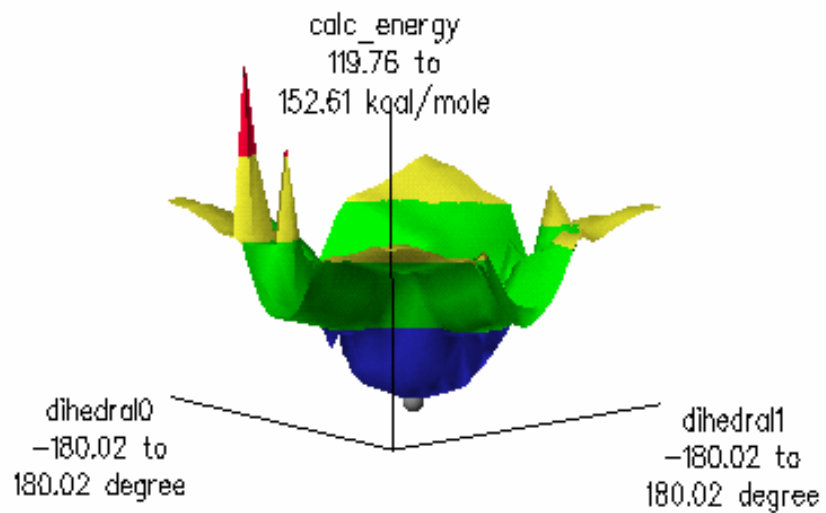
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
5o	89.813	10.589	134.541	0.060	129.906
5m	96.511	10.135	133.352	0.058	136.250
5p	97.358	9.686	130.725	0.057	136.314
PM5					
5o	78.311	11.264	139.407	0.065	119.854
5m	89.596	11.409	143.471	0.065	132.350
5p	88.555	11.487	147.926	0.065	132.637

Çizelge 4.2.3.11. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin iyodo türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

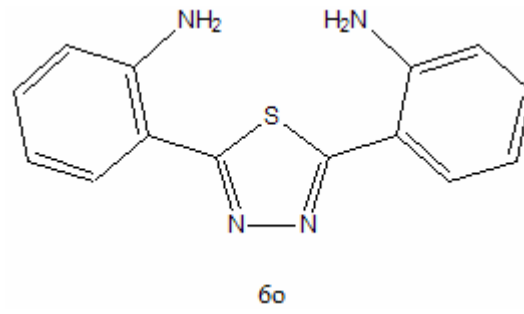
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
5o	-9.173	-1.534	-0.114	-0.114	0.605	4.283
5m	-9.336	-1.467	-0.109	-0.111	0.661	8.227
5p	-9.282	-1.566	-0.107	-0.108	0.671	5.072
PM5						
5o	-9.315	-2.031	-0.193	-0.194	0.227	5.674
5m	-9.540	-1.497	-0.181	-0.181	0.414	7.108
5p	-9.367	-1.492	-0.177	-0.178	0.425	5.671

Çizelge 4.2.3.12. İyotlanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri

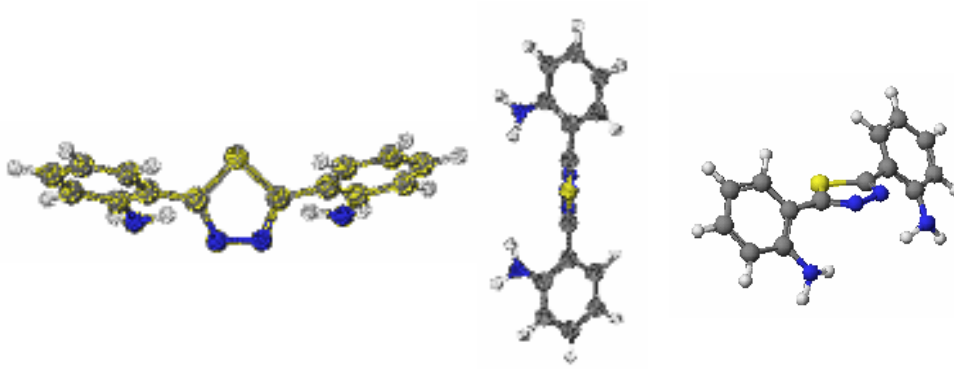
MOLEKÜL		ORTO		META		PARA	
		AÇILAR					
		A	B	A	B	A	B
5	AM1	0.00	0.00	150.02	-150.02	-30.00	30.00
		0.00	0.05	151.83	-151.85	-24.61	24.26
	PM5	0.00	0.00	-135.02	-135.02	45.01	-45.01
		0.57	0.67	-138.80	-137.92	39.82	-39.19



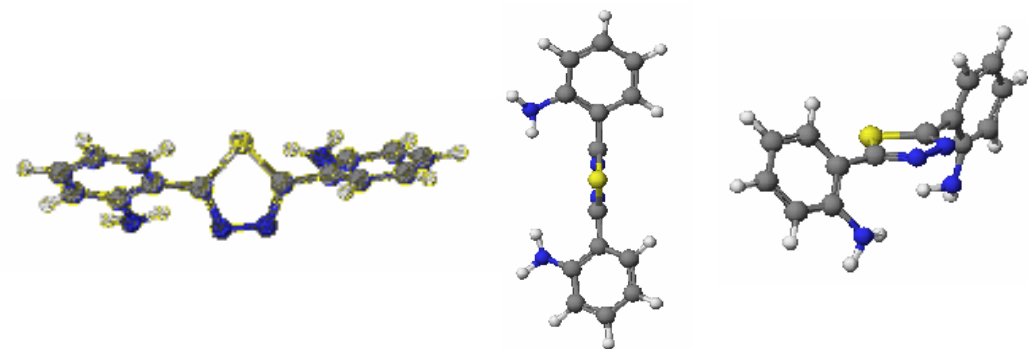
Şekil 4.2.3.40. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen orto iyot tiyadiazol türevinin enerji haritası



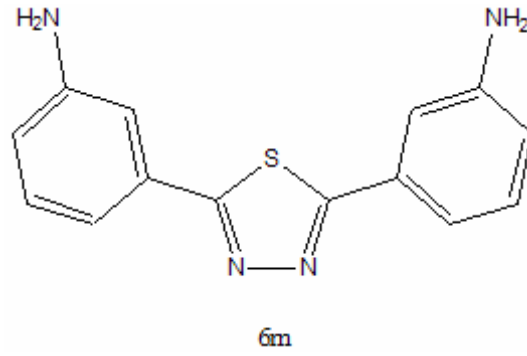
Şekil 4.2.3.41. Tiyadiazol bileşiğinin orto-amino türevinin formu



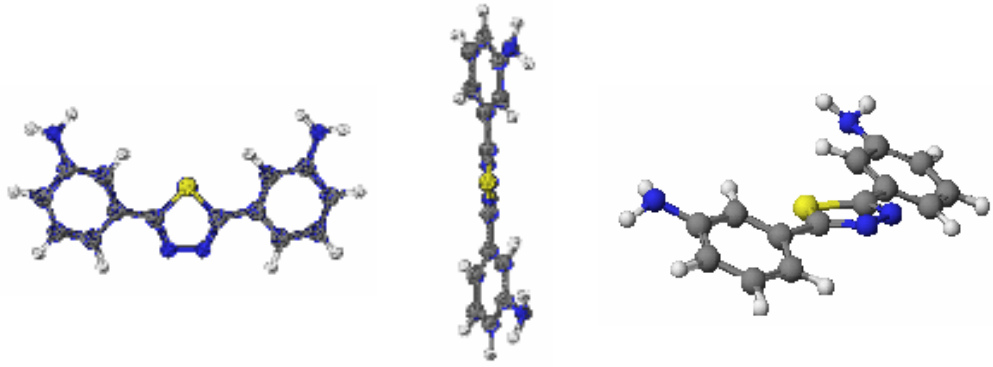
Şekil 4.2.3.42. Sıvı faz 6a Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



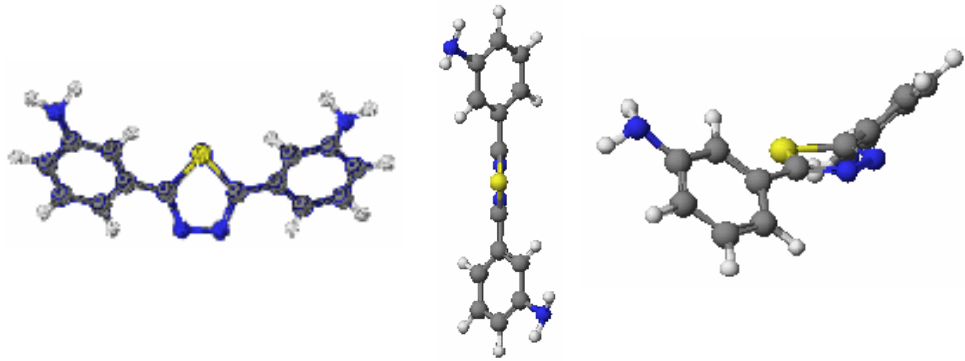
Şekil 4.2.3.43. Sıvı faz 6a Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



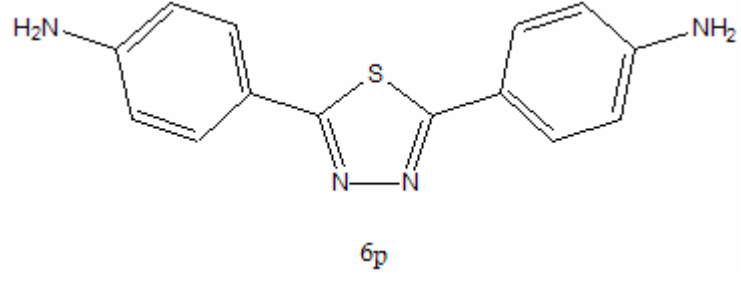
Şekil 4.2.3.44. Tiyadiazol bileşiğinin meta-amino türevinin formu



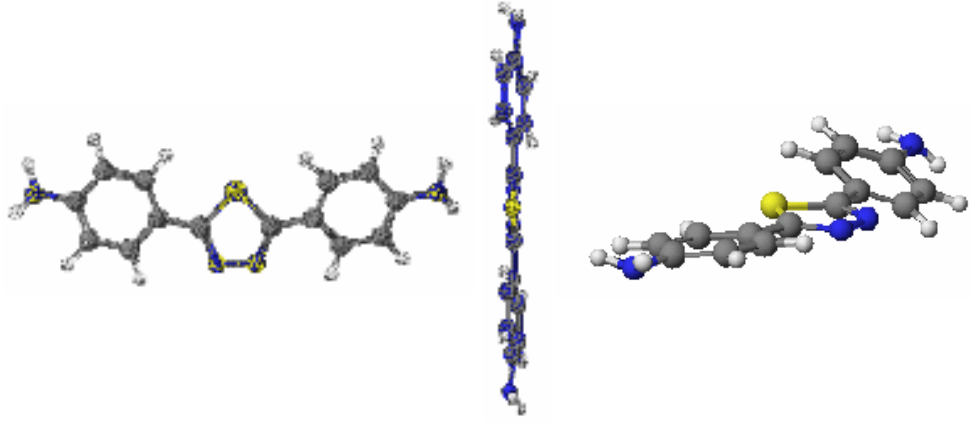
Şekil 4.2.3.45. Sıvı faz 6m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



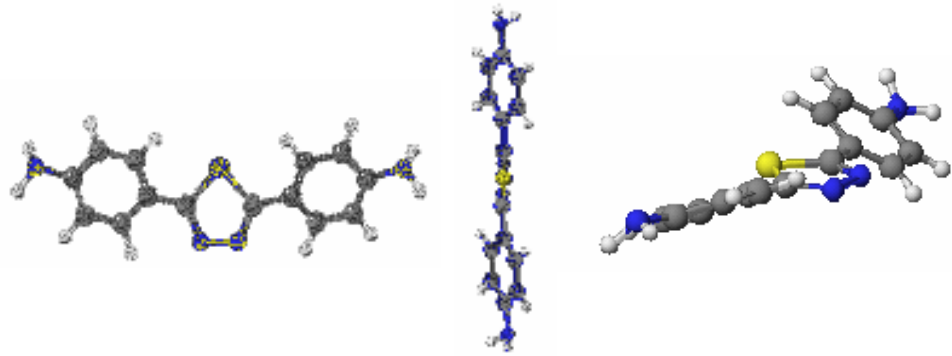
Şekil 4.2.3.46. Sıvı faz 6m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.47. Tiyadiazol bileşiminin para-amino türevinin formu



Şekil 4.2.3.48. Sıvı faz 6p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.49. Sıvı faz 6p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.3.13. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin amino türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

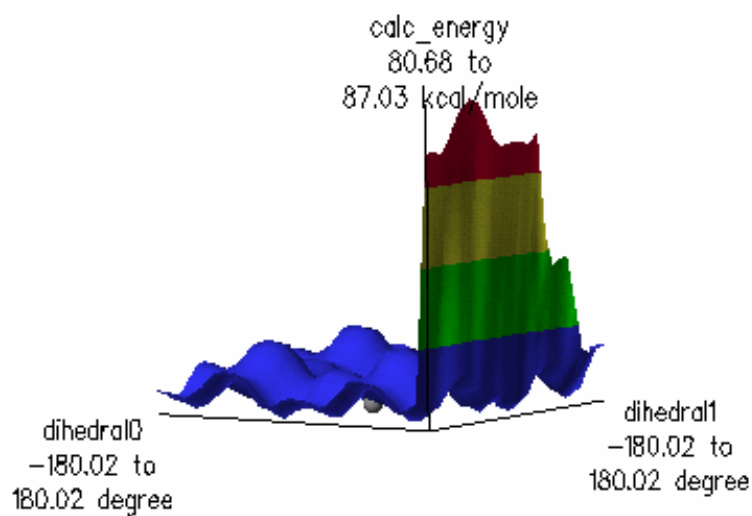
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
6o	60.748	8.772	112.951	0.057	94.407
6m	57.372	9.870	123.759	0.060	94.252
6p	56.141	9.336	118.862	0.059	91.562
PM5					
6o	68.399	10.752	132.274	0.065	107.817
6m	47.408	9.986	121.011	0.063	83.469
6p	46.735	8.995	114.041	0.058	80.719

Çizelge 4.2.3.14. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin amino türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

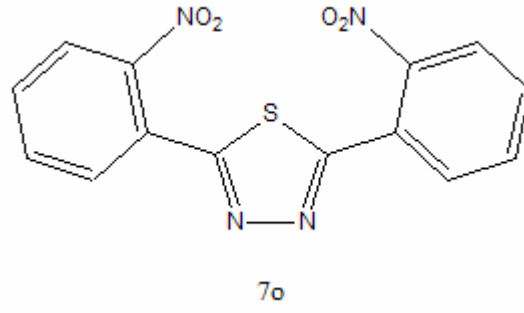
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
6o	-8.694	-1.087	-0.120	-0.122	0.608	7.482
6m	-8.793	-1.367	-0.113	-0.115	0.641	7.605
6p	-8.372	-1.290	-0.129	-0.130	0.563	7.158
PM5						
6o	-8.877	-1.385	-0.105	-0.115	0.326	6.677
6m	-8.861	-1.381	-0.182	-0.183	0.406	9.245
6p	-8.575	-1.362	-0.205	-0.208	0.313	4.802

Çizelge 4.2.3.15. Aminolanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri

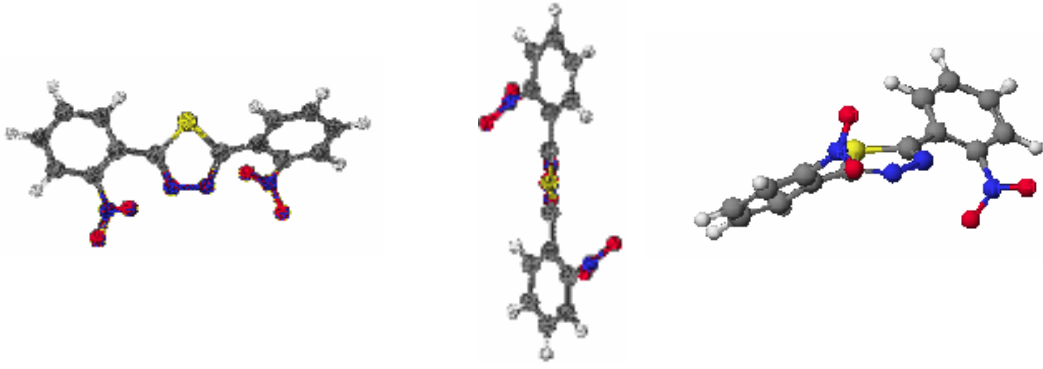
MOLEKÜL		ORTO		META		PARA	
		AÇILAR					
		A	B	A	B	A	B
6	AM1	120.02	-120.02	-30.00	30.00	-165.02	-165.02
		125.85	-125.90	-27.33	27.47	-170.00	-158.55
	PM5	135.02	-90.01	-45.01	-45.01	30.00	30.00
		122.96	-82.13	-43.03	-44.08	27.81	31.95



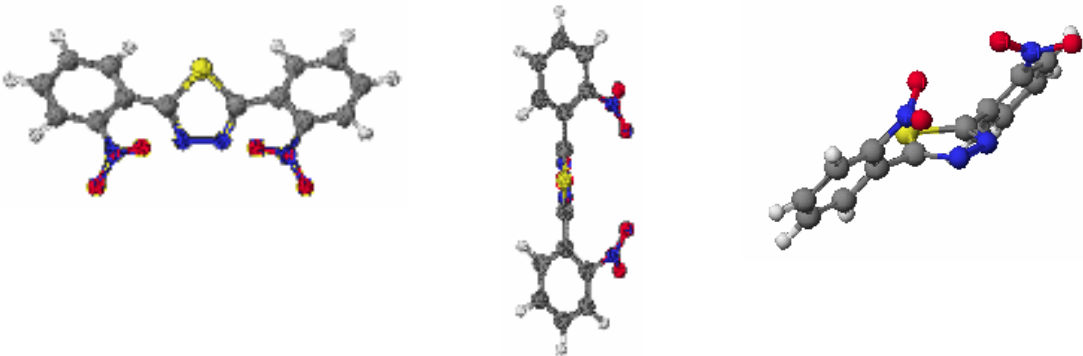
Şekil 4.2.3.50. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen para amino tiyadiazol türevinin enerji haritası



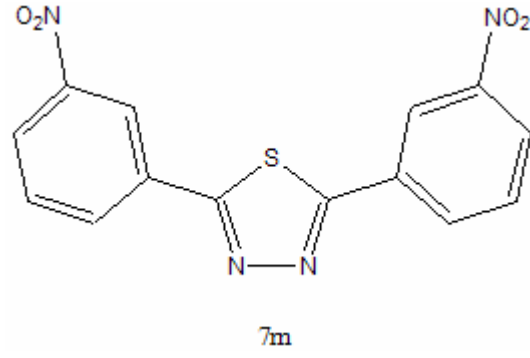
Şekil 4.2.3.51. Tiyadiazol bileşiğinin orto-nitro türevinin formu



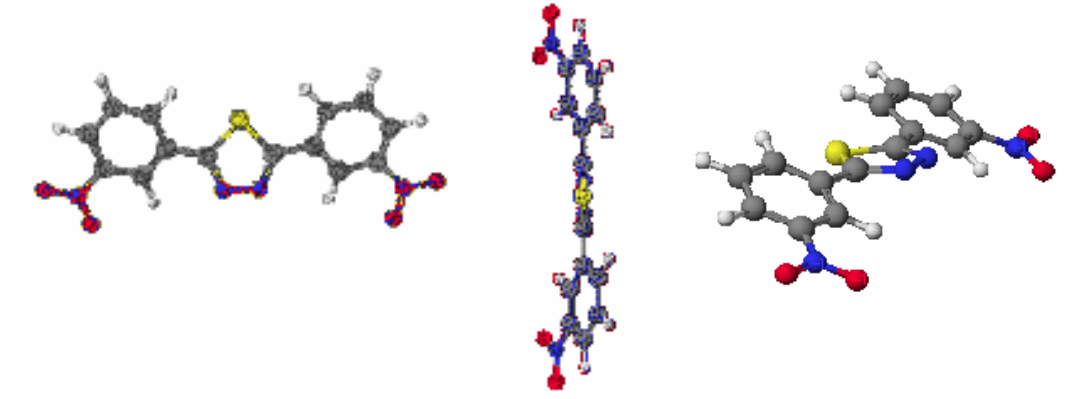
Şekil 4.2.3.52. Sıvı faz 7o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



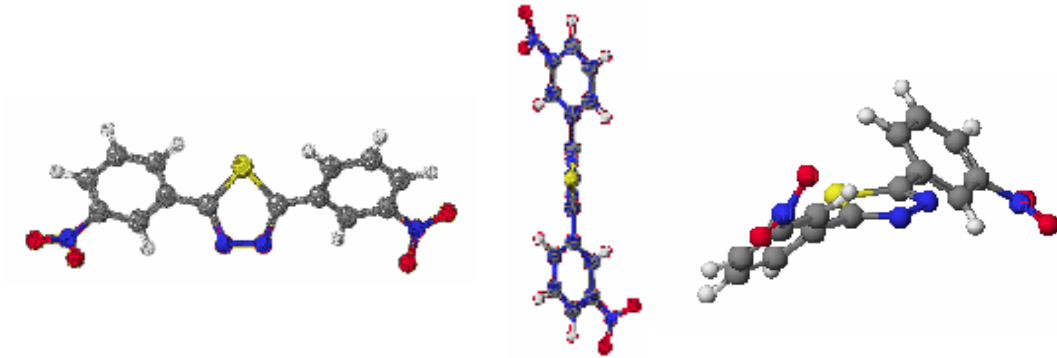
Şekil 4.2.3.53. Sıvı faz 7o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



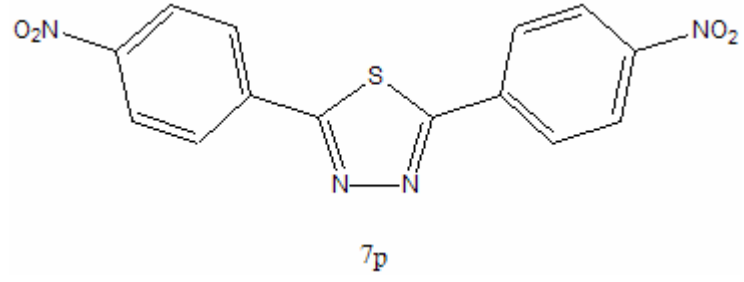
Şekil 4.2.3.54. Tiyadiazol bileşiğinin meta-nitro türevinin formu



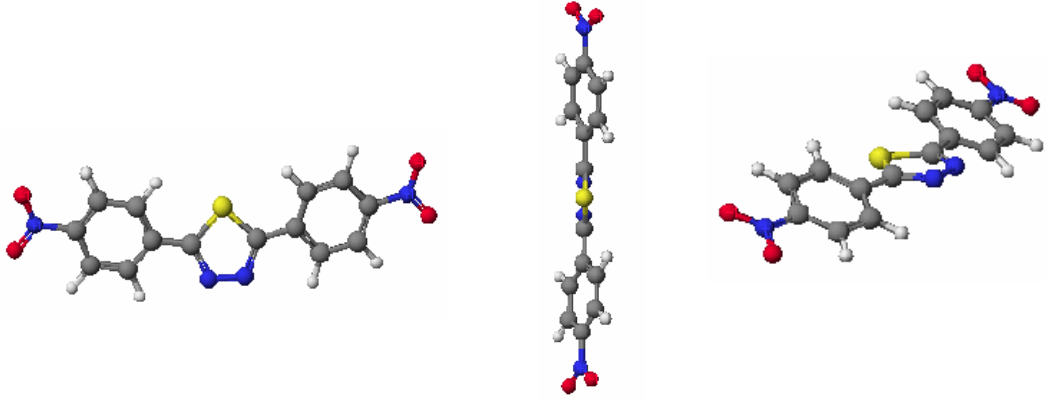
Şekil 4.2.3.55. Sıvı faz 7m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



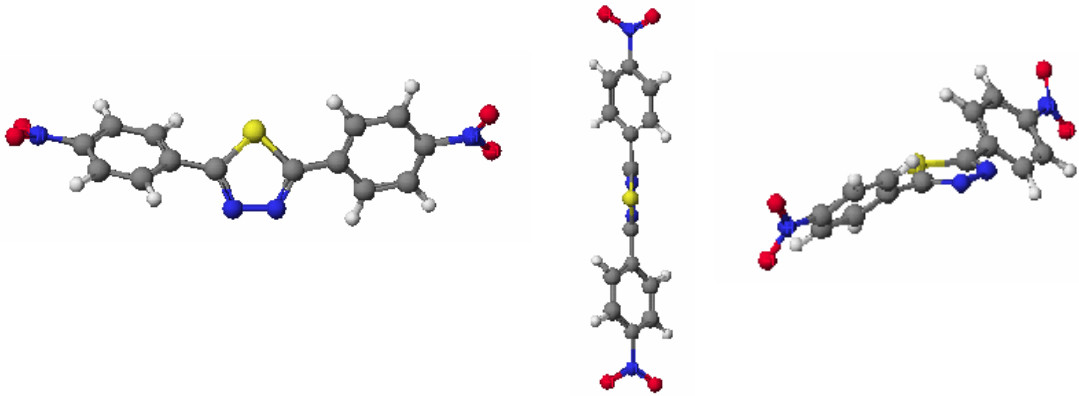
Şekil 4.2.3.56. Sıvı faz 7m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.57. Tiyadiazol bileşiğinin para-nitro türevinin formu



Şekil 4.2.3.58. Sıvı faz 7p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.59. Sıvı faz 7p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.3.16. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin nitro türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

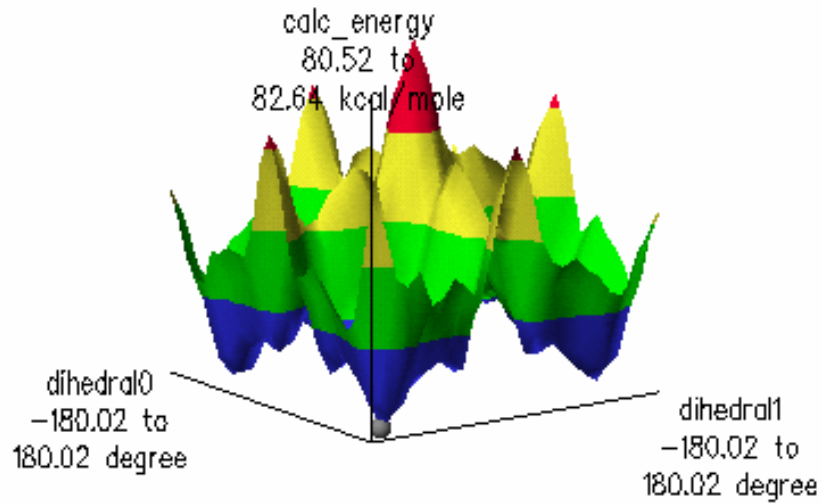
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
7o	67.752	11.286	136.664	0.066	108.478
7m	62.570	10.798	134.222	0.064	102.568
7p	63.632	10.263	130.869	0.062	102.631
PM5					
7o	41.241	11.556	140.475	0.070	83.103
7m	39.233	11.447	138.667	0.069	80.556
7p	41.735	10.851	130.769	0.067	80.704

Çizelge 4.2.3.17. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin nitro türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

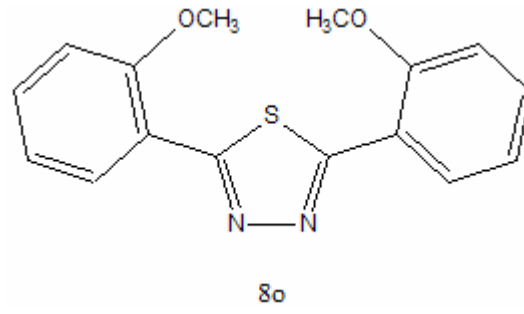
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
7o	-9.774	-1.748	-0.092	-0.093	0.792	15.675
7m	-9.570	-1.636	-0.101	-0.103	0.704	15.584
7p	-9.658	-1.980	-0.092	-0.094	0.739	3.174
PM5						
7o	-9.998	-2.133	-0.157	-0.157	0.578	18.089
7m	-9.976	-2.026	-0.166	-0.166	0.504	13.978
7p	-10.075	-2.219	-0.151	-0.152	0.550	3.427

Çizelge 4.2.3.18. Nitrolanmış Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri

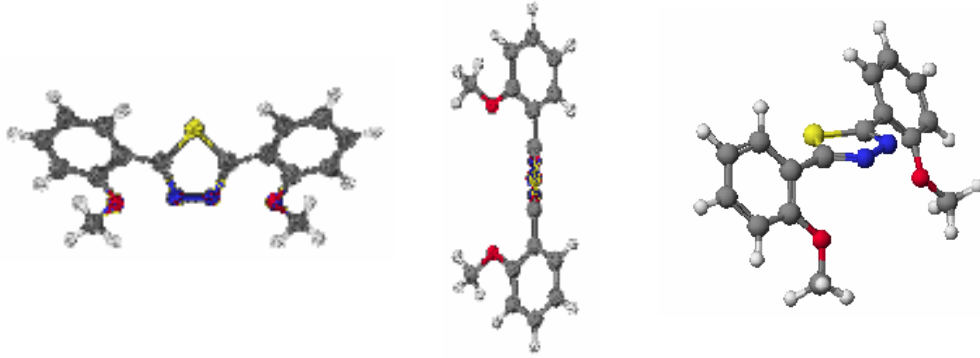
MOLEKÜL		ORTO		META		PARA	
		AÇILAR					
		A	B	A	B	A	B
7	AM1	-135.02	-150.02	150.02	-150.02	-30.00	-150.02
		-143.42	-141.98	151.78	-151.75	-25.51	-154.73
	PM5	-135.02	135.02	-135.02	-135.02	45.01	45.01
		-129.22	129.40	-136.22	-135.35	41.40	45.31



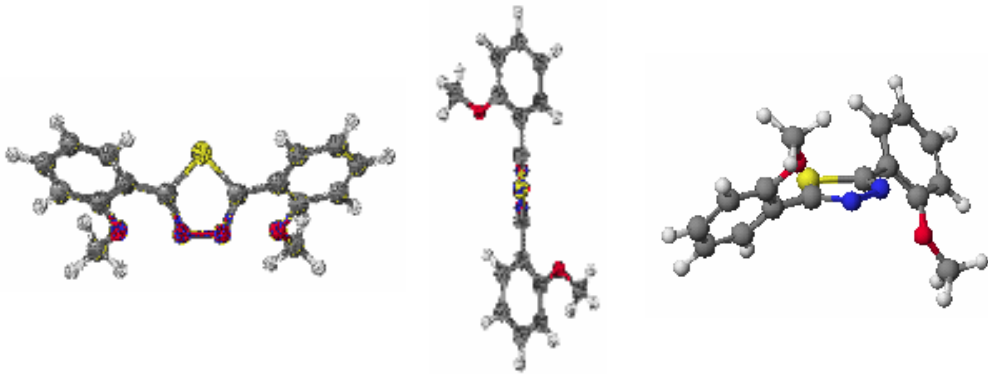
Şekil 4.2.3.60. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen meta nitro tiyadiazol türevinin enerji haritası



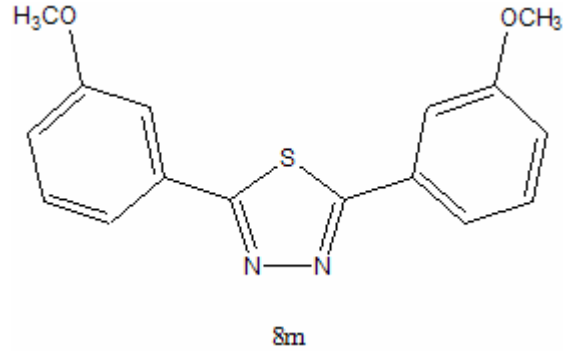
Şekil 4.2.3.61. Tiyadiazol bileşiminin orto-metoksi türevinin formu



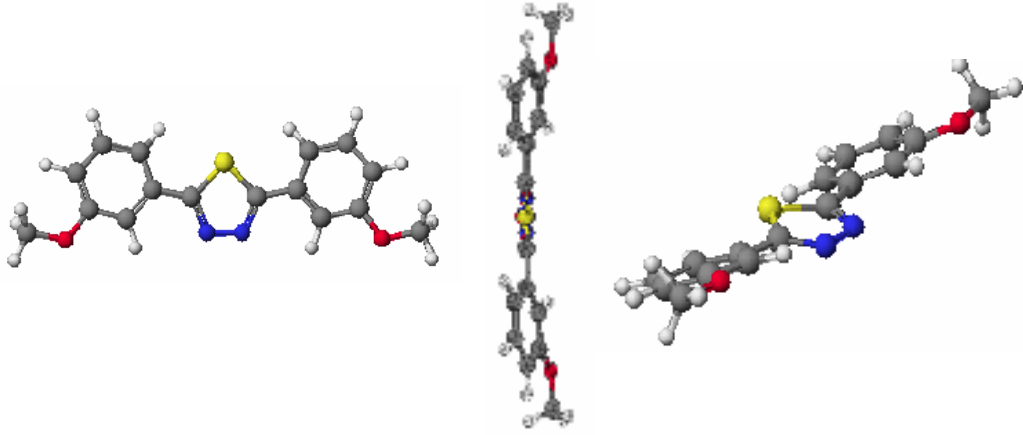
Şekil 4.2.3.62. Sıvı faz 8o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



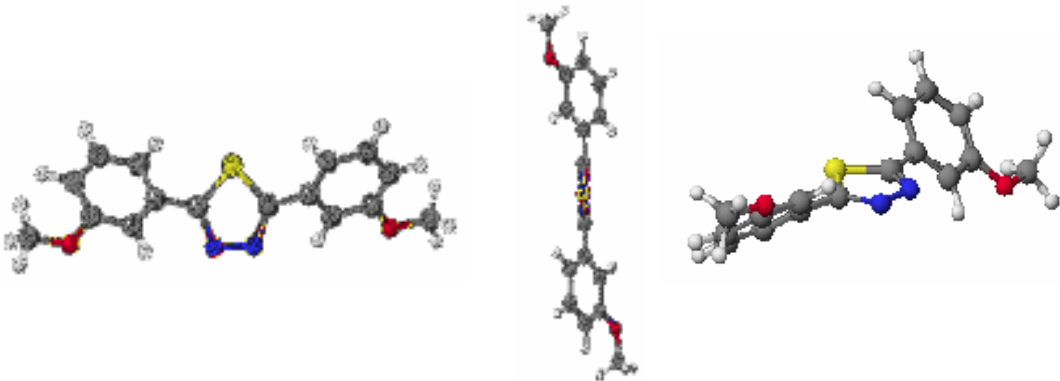
Şekil 4.2.3.63. Sıvı faz 8o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



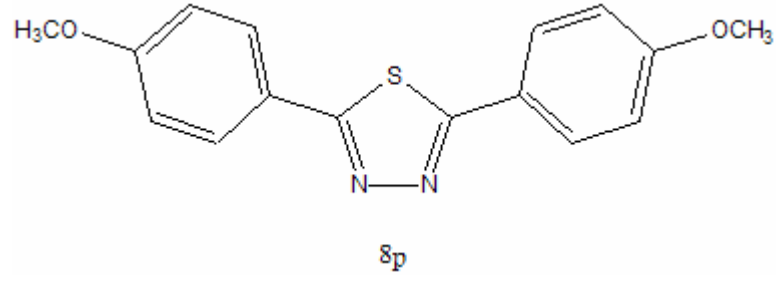
Şekil 4.2.3.64. Tiyadiazol bileşiğinin meta-metoksi türevinin formu



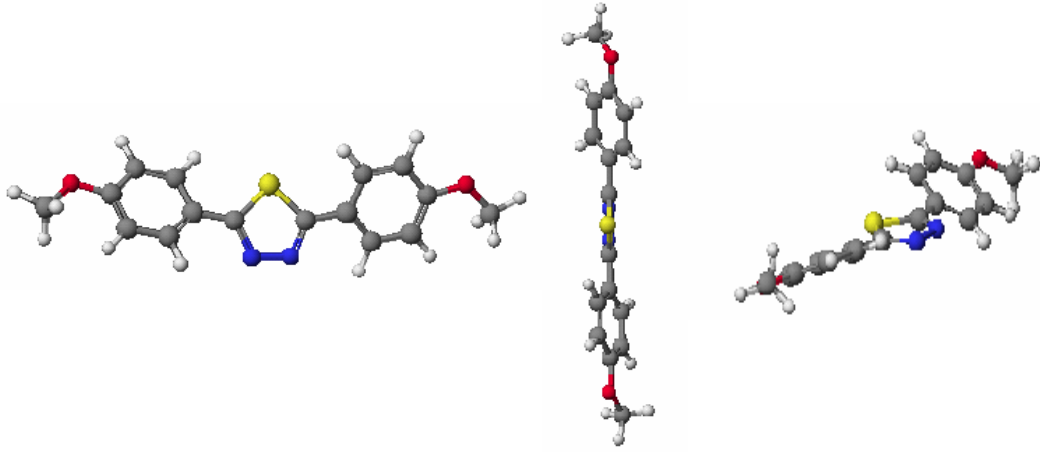
Şekil 4.2.3.65. Sıvı faz 8m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



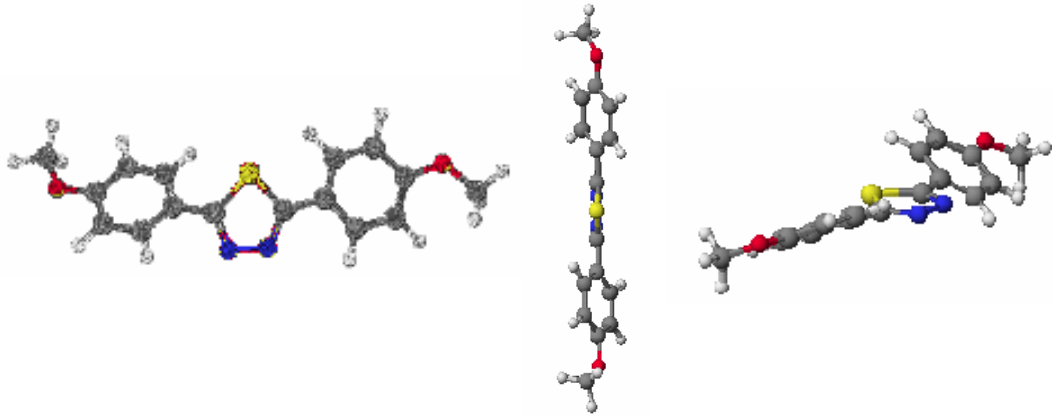
Şekil 4.2.3.66. Sıvı faz 8m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.67. Tiyadiazol bileşiğinin para-metoksi türevinin formu



Şekil 4.2.3.68. Sıvı faz 8p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.69. Sıvı faz 8p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.3.19. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin metoksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

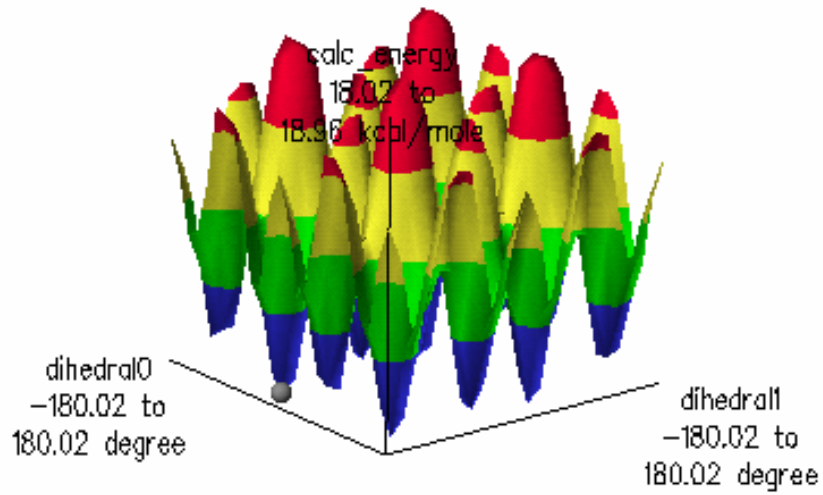
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
8o	-11.607	11.030	134.182	0.066	28.379
8m	-17.019	11.148	141.881	0.066	25.262
8p	-18.167	11.877	139.839	0.070	23.505
PM5					
8o	-24.008	12.294	144.599	0.073	19.083
8m	-19.589	11.490	133.253	0.071	20.120
8p	-25.209	12.225	145.066	0.073	18.021

Çizelge 4.2.3.20. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin metoksi türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

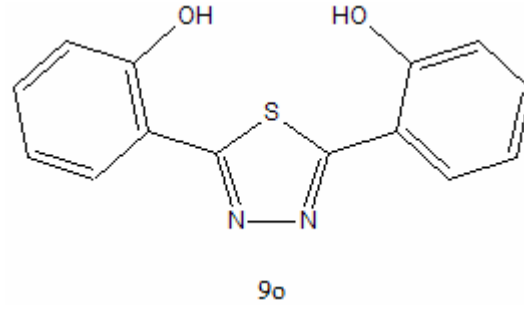
MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
8o	-9.161	-1.084	-0.114	-0.115	0.616	5.665
8m	-9.185	-1.461	-0.111	-0.111	0.658	8.088
8p	-8.877	-1.334	-0.120	-0.121	0.608	2.785
PM5						
8o	-9.275	-1.331	-0.188	-0.190	0.348	6.051
8m	-9.329	-1.469	-0.175	-0.178	0.436	8.735
8p	-9.018	-1.466	-0.192	-0.194	0.364	6.362

Çizelge 4.2.3.21. Metoksilenmiş Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri

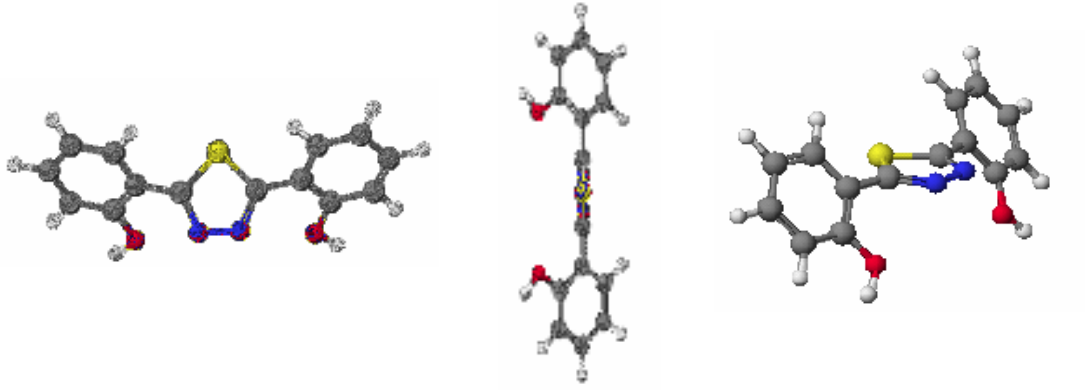
MOLEKÜL		ORTO		META		PARA	
		AÇILAR					
		A	B	A	B	A	B
8	AM1	120.02	-120.02	-150.02	150.02	-150.02	-150.02
		122.89	-122.93	-156.22	156.22	-157.54	-148.17
	PM5	-130.00	-130.00	-135.02	-135.02	30.00	-150.00
		-133.11	-123.74	-139.97	-134.45	28.38	-148.43



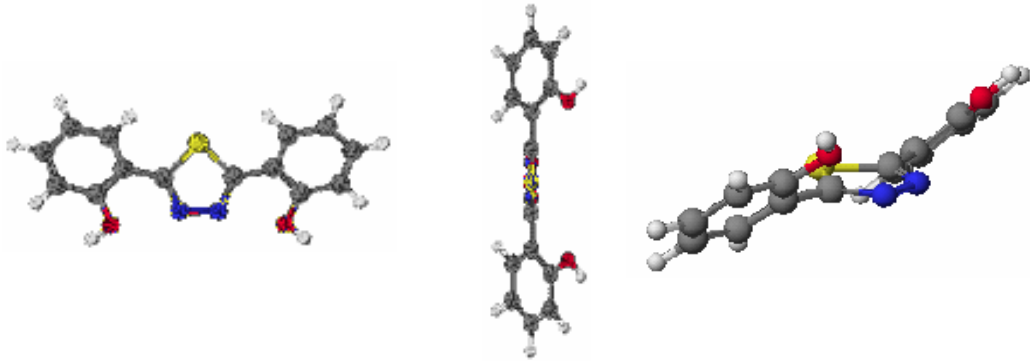
Şekil 4.2.3.70. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen para metoksi tiyadiazol türevinin enerji haritası



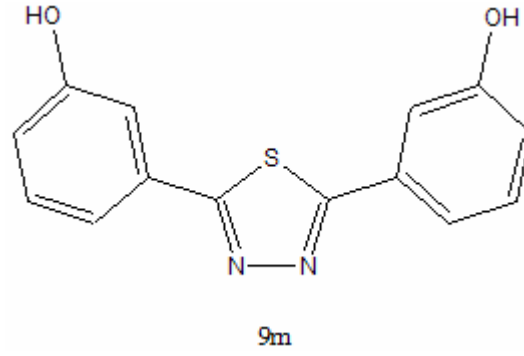
Şekil 4.2.3.71. Tiyadiazol bileşiğinin orto-hidroksi türevinin formu



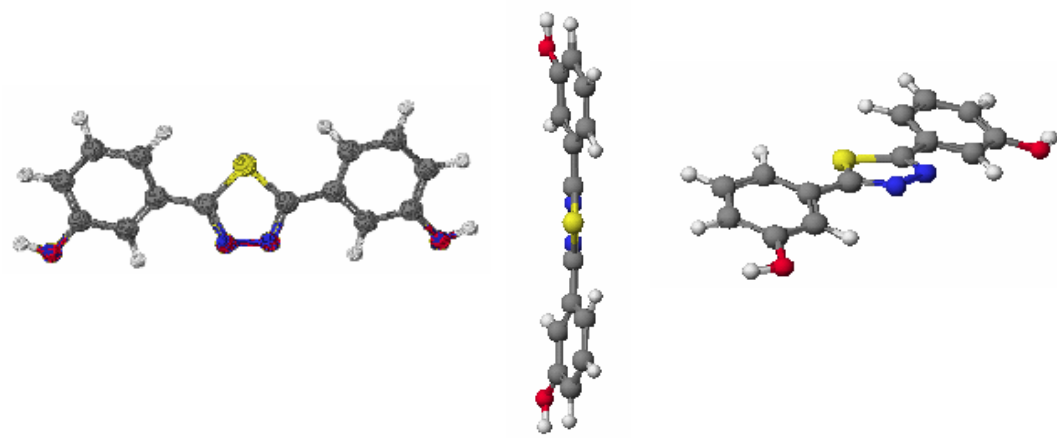
Şekil 4.2.3.72. Sıvı faz 9o Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



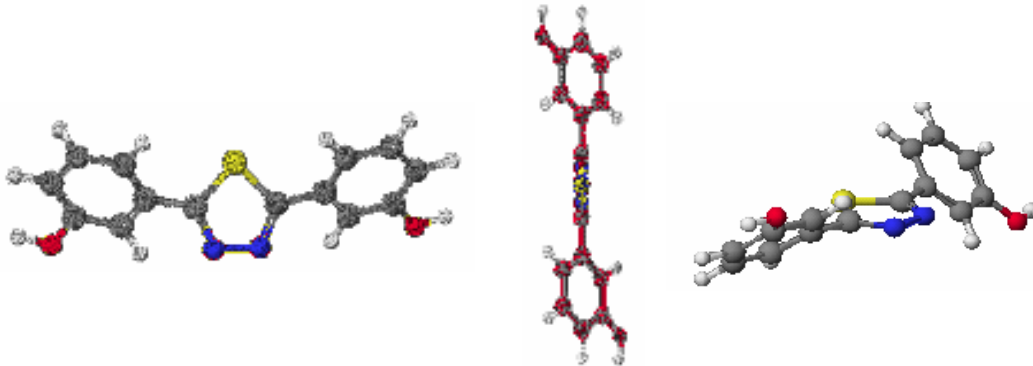
Şekil 4.2.3.73. Sıvı faz 9o Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



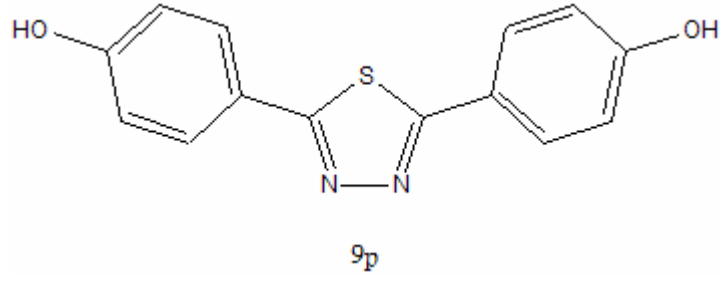
Şekil 4.2.3.74. Tiyadiazol bileşiğinin meta-hidroksi türevinin formu



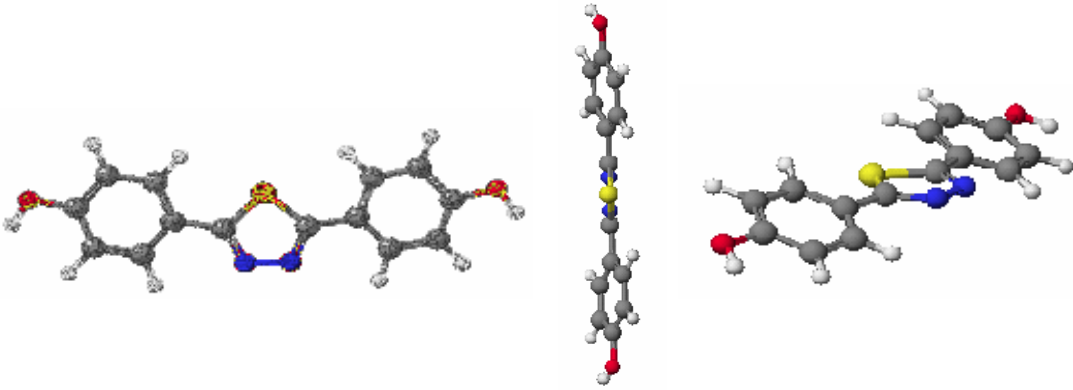
Şekil 4.2.3.75. Sıvı faz 9m Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



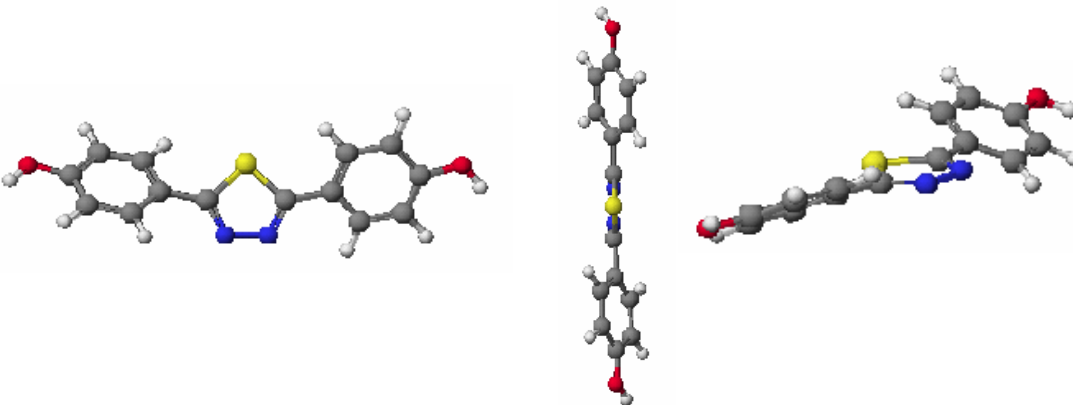
Şekil 4.2.3.76. Sıvı faz 9m Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.77. Tiyadiazol bileşiminin para-hidroksi türevinin formu



Şekil 4.2.3.78. Sıvı faz 9p Yapısının AM1 yöntemiyle optimize edilmiş hali



Şekil 4.2.3.79. Sıvı faz 9p Yapısının PM5 yöntemiyle optimize edilmiş hali

Çizelge 4.2.3.22. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin hidroksi türev formlarının teorik olarak hesaplanmış bazı termodinamik verileri

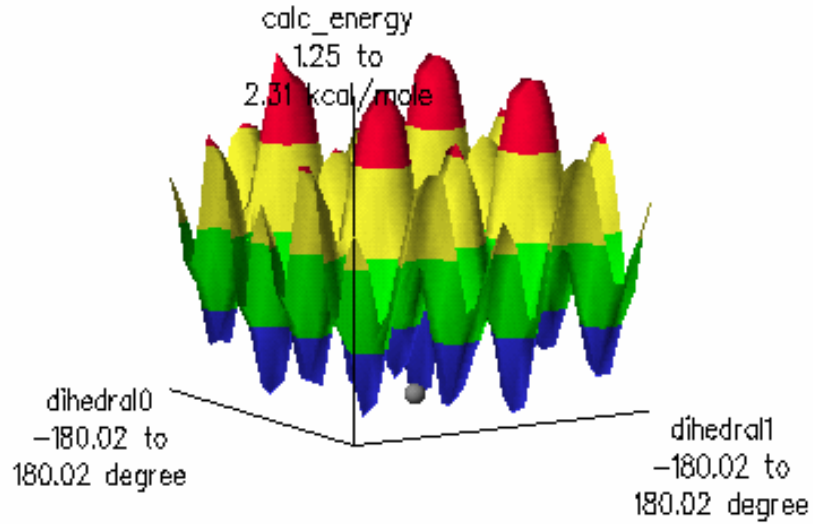
Molekül	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/ Kelvin)	Isı Kapasitesi (kcal/mol/ Kelvin)	ΔH_f (kcal/mol)
AM1					
9o	-20.963	9.004	115.392	0.056	13.424
9m	-23.178	8.678	113.692	0.055	10.702
9p	-26.474	9.215	118.492	0.057	8.837
PM5					
9o	-32.449	8.974	115.719	0.057	2.035
9m	-33.374	10.106	123.696	0.062	3.487
9p	-33.296	9.342	115.928	0.060	1.251

Çizelge 4.2.3.23. Sıvı faz Tiyadiazol bileşiklerinin hidroksi türev formlarının hesaplanan sınır orbital enerjileri, yük ve dipol moment değerleri

MOLEKÜL	HOMO Enerji (eV)	LUMO Enerji (eV)	YÜK N1	YÜK N2	YÜK S	Dipol Moment
AM1						
9o	-9.163	-1.083	-0.115	-0.115	0.613	5.902
9m	-9.163	-1.474	-0.110	-0.111	0.656	8.613
9p	-8.817	-1.357	-0.121	-0.122	0.603	2.987
PM5						
9o	-9.173	-1.374	-0.191	-0.192	0.339	6.395
9m	-9.330	-1.454	-0.176	-0.178	0.439	8.849
9p	-9.003	-1.460	-0.194	-0.196	0.357	2.662

Çizelge 4.2.3.24. Hidroksilenmiş Tiyadiazol türevlerinin konformasyon analizi ile ve konformasyon analizi ardından optimizasyon ile elde edilen merkez atomun iki farklı yanındaki dihedral açı değerleri

MOLEKÜL		ORTO		META		PARA	
		AÇILAR					
		A	B	A	B	A	B
9	AM1	120.02	-120.02	150.02	-150.02	-30.00	30.00
		124.25	-123.53	158.19	-158.65	-22.37	21.84
	PM5	-135.02	135.02	-135.02	-135.02	30.00	30.00
		-134.98	135.02	-136.29	-134.43	28.90	30.98



Şekil 4.2.3.80. Konformasyon analizi sonucu elde edilen, global minimum belirten PM5 yöntemi ile elde edilen para hidroksi tiyadiazol türevinin enerji haritası

5. TARTIŞMA

2,5-Difenil-1,3,4 Okzadiazol (çizelge ve şekillerde kolaylık için bu bileşik kısaca okzadiazol, 2,5-Difenil-1,3,4 tiyadiazol ise tiyadiazol şeklinde gösterilmiştir) ve çeşitli türevlerinin gaz fazı incelenmesinde, Çizelge 4.1.1.1 de görüldüğü gibi, Gibbs serbest enerji verileri fenil halkalarında çeşitli konumlarda yerleşmiş florlu türevler için hem AM1, hem de PM5 hesaplama sonuçlarına göre para konumunda en düşük, orto konumunda ise en yüksek değerleri vermektedir. Bu durum klorlu, bromlu ve iyotlu türevlerde de yaklaşık aynı seyri izlemektedir. Yine gaz fazı için amino türevlerine ilişkin AM1 ve PM5 hesaplamaları orto konumlarda en yüksek , para konumlarda en düşük serbest enerji değerlerini verirken, nitro türevlerinde orto en yüksek, meta en düşük konumları oluşturmuştur. Grubun yüksekçe elektron çekici karakteri göz önüne alındığına bu durum şaşırtıcı gözükmemektedir. Metoksi türevlerinde de her iki yöntemle de alınan sonuçlar, halojenli türevlerle paralellik göstermektedir.(Çizelge 4.1.1.2)

Sıvı faz hesaplamalarında Çizelge 4.1.1.3 den de izlenebileceği gibi, serbest enerji değerleri, florlu türevlerde her iki yöntemde de para substitue formları en düşük enerjili olarak göstermekte iken, klorlanmış türevlerde de yaklaşık olarak yine aynı formlar daha kararlı gözükmemektedir. Diğerlerine göre en büyük boyutta olan iyodun gösterdiği en kararlı hal gözükmediği meta konumları dışında, diğer halojenlenmiş türevlerde de her iki yöntem ortolarda en yüksek, para konumlarında ise en düşük enerjili hale işaret etmektedir.

Çizelge 4.1.1.4 ise bu maddenin amino türevlerinin hem AM1 , hem de PM5 yöntemlerine göre halojenlerdeki trende paralel şekilde kararlılık gösterdiğini , nitro türevlerinin AM1 sonucunun meta konumunda, diğerinin ise orto konumda daha kararlı olduğu gözükmemektedir. Gaz fazı sonuçlarında ise her iki yöntemde de meta konumunun kararlılıkta öne çıktığı göz ardı edilmemelidir.

Metoksi türevleri aynı çizelgeden izlenebileceği gibi, gaz fazı hesaplamalarındaki gibi, her iki yöntemde de para konumlarında ise en kararlı duruma işaret etmektedir.

2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol ve bu maddenin aynı substitüentleri içeren türevleri bu çalışmada daha ayrıntılı incelemelere tabi tutulmuştur. Bu çalışmada bu molekölün, okzadiaol benzerindeki gibi çeşitli substitue hallerinin AM1 ve PM5 yöntemleri ile oluşma entalpisi, entropi ve serbest enerji değerlerinin hesaplanması ile yetinilmemiş, bu moleköl gruplarının elinizdeki çalışmanın ikinci bölümünde belirtilmiş olan ve ektaki kaynakçada örnekleri verilen deneysel çalışmaların benzerlerine kuramsal bir ışık tutabilecek veriler elde edilebileceği umuduyla, substitue moleküllerin minimize edilmiş geometrilerinde çeşitli dihedral açıların belirlendiği konformasyonların araştırılması ile, tekrarlanan minimizasyon işlemlerinin verebileceği global minimize formlara ilişkin veriler sunulmaya çalışılmıştır.

2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekölünün AM1 yöntemiyle alınan hesaplama sonuçlarına göre 30° - 0° değerlerinde dihedral açılardaki moleköl en kararlı formu göstermekte iken, 0° - 90° değerlerindeki dihedral açılarda bulunan moleköl en kararsız formda bulunmaktadır. (Çizelge 4.2.1.1)

PM5 yöntemi sonuçlarında ise en kararsız form yine 0° - 90° değerlerindeki dihedral açılara sahip konformasyona ait iken, 60° - 60° değerlerindeki dihedral açılardaki yapı en kararlı yapı olarak belirlemiştir. (Çizelge 4.2.1.2)

Göreceli olarak en kararlı bulunan geometrideki 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün florlu türevlerine ilişkin hesaplamalar her iki yöntemde de yine para konumlarının en kararlı olması gerektiğine işaret etmektedir. (Çizelge 4.2.2.1)

Bu türevlerdeki HOMO ve LUMO enerji değerleri ve her iki azot atomu ile S üzerindeki yükler Çizelge 4.2.2.2 de verilmiştir. Her iki yöntemde de heteroatomlar üzerindeki yükler orto konumlarında belirgin şekilde yüksektir. Bu durum bu konumdaki kararsızlıkla ilişkili olmalıdır.

Yine en kararlı geometrideki 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün klorlu türevlerine ilişkin hesaplamalar, daha önce saptanan orto konumdaki en kararsız, para konumdaki en kararlı substitue türeve ilişkin termodinamik veriler (Çizelge 4.2.2.3) ve bunlara ait HOMO- LUMO enerji değerleri ile yükleri de veren Çizelge 4.2.2.4 deki verilerle, yukarıda belirtilen flor türevleri için gözlenen benzer bir uyum göstermektedir.

Bromla substitue olması halinde ise, Çizelge 4.2.2.5 deki gibi AM1 yönteminde orto konumlar para konuma göre az da olsa daha düşük serbest enerji değerleri vermiştir. Ne var ki Çizelge 4.2.2.6 daki yük ve HOMO – LUMO değerleri bununla pek uyumlu gözükmemektedir.

İyotla substitue edilmiş 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülündeki gaz fazı hesaplamaları Çizelge 4.2.2.7 den de görülebileceği gibi, her iki yöntemde de orto konumunu en düşük, para konumunu ise en yüksek enerjide göstermektedir. Bir sonraki çizelgede ise bu türevlerdeki heteroatomlar üzerindeki yüklerin, az önce değinilen bromlu türevlerde olduğu gibi orto konumlarda daha büyük değerlerde olduğuna işaret etmektedir.

Amino türevlerinde, Çizelge 4.2.2.9 verilerine göre, AM1 sonuçlarına göre yine orto konum en kararsız, para ise en kararlı düzeye işaret edecek serbest enerji değerleri vermektedir. Ardındaki çizelgede ise yine AM1 sonuçları bu duruma uyum gösterecek heteroatom yük değerleri vermektedir.

Nitro türevleri meta konumunu en kararlı, orto konumunu ise en kararsız şekilde gösteren enerji değerlerine işaret ederken (Çizelge 4.2.2.11), izleyen çizelgedeki verilere göre de heteroatomlar üzerindeki yükler gerçekten de orto konumlarda daha fazla gözükmektedir.

Gaz fazı 2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol metoksi türevleri incelemesinde ortodaki kararsızlık ve para konumlardaki kararlılık eğilimi yine gözlenmekte ve yüklerde de buna paralel durum kendini göstermektedir. (Çizelge 4.2.2.13 ve Çizelge 4.2.2.14)

Bu molekülün hidroksi türevleri de incelenmiş ve Çizelge 4.2.2.15 verileri elde edilmiştir. Buna göre de orto konumlarındaki kararsızlık ile para konumlarındaki kararlılık her iki hesaplama yönteminde de gözlenmiş olup, ardındaki Çizelge 4.2.2.16 da görülebileceği gibi, heteroatomlar üzerindeki yük değerleri bu değişime uyum göstermektedir.

2,5 Difenil-1,3,4 Tiyadiazol molekülünün en kararlı olduğu düşünülen geometrideki türevlerine ilişkin sıvı faz hesaplamaları flor türevleri için, AM1 da para, PM5 de ise orto konumlarını daha kararlı göstermektedir (Çizelge 4.2.3.1). Çizelge 4.2.3.2 de ise aynı türevlerdeki HOMO – LUMO enerji değerleri ve heteroatom yükleri verilmiştir. Görüldüğü gibi, heteroatom yükleri orto konumlarda daha yüksek değerlerdedir. Çizelge 4.2.3.3 de bu türevlerin incelenen çeşitli konformasyonlarda en uygun şekle sokma ile elde edilen global minimum belirtir forma ilişkin dihedral açı değerleri verilmektedir. Şekil 4.2.3.10 da ise bu türeve ilişkin enerji haritası verilmiş olup, en düşük enerji değerine karşılık gelen dihedral açılar $-180,02^{\circ}$ - $180,02^{\circ}$ şeklinde verilmiştir.

Klorlanmış türevlerde ise Çizelge 4.2.3.4 değerleri para konumlarda düşük, ortolarda yüksek serbest enerji eğilimini tekrar göstermiştir. Çizelge 4.2.3.5 verilerine göre de, AM1 sonuçları enerji değişimine paralel şekilde, orto konumlarda daha yüksek heteroatom yük değerleri göstermektedir. Çizelge 4.2.3.6 daki optimize hal dihedral açı değerleri ve Şekil 4.2.3.20 deki bu türeve ilişkin enerji haritası, global minimumlarda bir önceki türev çeşidi ile aynı dihedral açılara işaret etmektedir. Bromlanmış türevlere ait izleyen çizelge verilerinde de florda gözlenen paralel değişim gözlenmektedir.

İyotlanmış türevlerde ise, genel eğilim olarak ortoda en düşük parada en yüksek serbest enerji değerlerini gösterirken (Çizelge 4.2.3.10), Çizelge 4.2.3.11 değerleri her iki yöntemde de azotlar üzerindeki yüklerin orto, kükürt üzerindeki yüklerin ise para konumunda fazla olduğunu göstermektedir. Buna göre Şekil 4.2.3.40 da da global minimum belirten orto türevinin dihedral açıları aynı şekilde elde edilmiştir.

Amino türevleri Çizelge 4.2.3.13 de de görülebileceği gibi, para konumunda en kararlı formu vermiş, heteroatom yük değerleri ise, her iki yöntemde de azotlar için para, kükürt için ise meta konumunu en yüksek olarak göstermiştir (Çizelge 4.2.3.14). Enerji haritası bu türevin global minimum belirten formu için de (bundan sonrakilerde de olduğu gibi) aynı dihedral açıları göstermektedir. (Şekil 4.2.3.50)

Çalışmada ele alınan nitro türevleri gaz fazı hesaplamalarında da gözlemlendiği şekilde meta konumda en kararlı durumları göstermekte, bununla birlikte en yüksek heteroatom yükleri azotlar için yine meta konumlarında, kükürt için ise, ortolarda belirmektedir. (Çizelgeler 4.2.3.16 ve 4.2.3.17)

Metoksi ve hidroksi türevlerinde ise, para konumlarının en kararlı, orto konumlarının en kararsız olduğu genel trend gözlenmiş, azot atomlarındaki yüklerde para konumlarında, kükürtlerde ise metalarda yükseklik gözlenmiştir. Her iki substituent için de elde edilen global minimumlara ait dihedral açılar ve enerji haritaları çalışmamızda sunulmuştur. (Çizelgeler 4.2.3.19 – 20 ve Şekiller 4.2.3.70 ve 4.2.3.80)

Bu çalışma ile oldukça geniş bir kullanım alanına sahip bu bileşiklerin çeşitli türevlerine ilişkin kararlılık düzeylerinin mevcut yarı deneysel kuantum kimyasal yöntemlerden bazıları ile araştırılması ve bu moleküllerle yapılmış ya da yapılacak gelecek çalışmalar için ışık tutucu veriler elde edilmesi amaçlanmıştır. Alınan sonuçların bilimsel bilgi düzeyimizi daha ileriye götürebilecek deneysel ve teorik çalışmalara başlangıç oluşturması umulmaktadır.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Amir, M., Kumar, S., JUL-SEP 2004, Synthesis of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazole derivatives and their anti inflammatory activity, *Indian J. Heterocy. Ch.*, 14 (1): 51-54
- Atkins, P.W., 1998, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 857 p
- Bentiss, F., Lebrini, M., Vezin, H., et al., Sep 15 2004, Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Mater. Chem. Phys.*, 87 (1): 18-23
- Bentiss, F., Lebrini, M., Lagrenee, M., Dec 2005, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.*, 47 (12): 2915-2931
- Bhat, K.S., Prasad, D.J., Poojary, B., et al., Aug 2004, Synthesis of some new 1,2,4-triazolo[3,4-b]-thiadiazole derivatives as possible anticancer agents, *Phosphorus Sulfur*, 179 (8): 1595-1603
- Bhat, M.A., Khan, S.A., Siddiqui, N., JAN-MAR 2005, Synthesis and antibacterial activity of coumarin incorporated 1,3,4-oxadiazoles, *Indian J. Heterocy. Ch.*, 14 (3): 271-272
- CAChe Programı Yardım Dosyası
- Çınar, Z., 1994, *Kuantum Kimyası*, Çağlayan Kitabevi, 210s.
- Dhol, S.R., Bhimani, A.S., Khunt, R.C., et al., JUL-SEP 2005, Synthesis of certain 1,3,4-oxadiazoles as potential antitubercular and antimicrobial agents, *Indian J. Heterocy. Ch.*, 15 (1): 63-64
- Dimoglo, A., Kandemirli F., 2005, *Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları*, GYTE Basımevi, Gebze, Kocaeli.
- Jain, S.K., Mishra, P., Jan-Mar 2005, 2D-QSAR in 2-substituted acetamido-5-phenyl-1,3,4-thiadiazoles as diuretic agents, *Indian J. Heterocy Ch.*, 14 (3): 205-208
- Kim, R.M., Rouse, E.A., Chapman, K.T., et al., SEP 20 2004, P1 ' oxadiazole protease inhibitors with excellent activity against native and protease inhibitor-resistant HIV-1, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14 (18): 4651-4654

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Krishna, B.G., Venkatesham, A., Srinivas, B., Rao, J.V., Sarangapani, M., Oct-Dec 2005, Synthesis of-5-(2-substituted benzoxazol-5-yl)-2-methylthio/benzylthio/arylaminocarbonylmethylthio-1,3,4-thiadiazolesantiinflammatory agents, Indian Journal Of Heterocyclic Chemistry, 15 (2): 109-112
- Lebrini, M., Bentiss, F., Vezin, H., et al., NOV 15 2005, Inhibiting effects of some oxadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in perchloric acid solution, Appl. Surf. Sci., 252 (4): 950-958
- Lebrini, M., Lagrenee, M., Vezin, H., et al., Feb 2005, Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium, Corros. Sci., 47 (2): 485-505
- Mohan, J., Shikha, Apr-Jun 2005, Bridgehead nitrogen heterocyclic systems: Facile synthesis and antimicrobial activity of thiadiazolo [2',3':2,1] imidazolo [4,5-b] quinoxaline, imidazolo [2,1-b]-1,3,4-thiadiazoles and their brominated products, Indian J. Heterocy Ch., 14 (4): 365-366
- Mohan, T.P., Vishalakshi, B., Bhat, K.S., et al., AUG 2004, Synthesis and insecticidal activity of some 1,3,4-oxadiazole derivatives containing phenoxyfluorophenyl group, Indian J. Chem. B., 43 (8): 1798-1801
- Oruc, E.E., Rollas, S., Kandemirli, F., et al., Dec 30 2004, 1,3,4-thiadiazole derivatives. Synthesis, structure elucidation, and structure-antituberculosis activity relationship investigation, J. Med. Chem., 47 (27): 6760-6767,
- Pandey, V.K., Pathak, L.P., Mishra, S.K., Sep 2005, Synthesis and characterisation of isoquinolinyl quinazolines and a study of their antiviral and antifungal activities Indian J. Chem. B., 44 (9): 1940-1943
- Quraishi, M.A., Khan, S., Sep 2005, Thiadiazoles-A potential class of heterocyclic inhibitors for prevention of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution, Indian J. Chem. Techn., 12 (5): 576-581
- Sastri, V.S., Elboujdaini, M., Perumareddi, J.R., OCT 2005, Utility of quantum chemical parameters in the rationalization of corrosion inhibition efficiency of some organic inhibitors, Corrosion, 61 (10): 933-942

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Singh, D.V., Mishra, A.R., Mishra, R.M., APR-JUN 2005, Synthesis and antifungal activity of new 1,3,4-oxadiazolo [3,2-b]-s-triazine-5-ones and their thiones analogues, Indian J. Heterocy. Ch., 14 (4): 289-292
- Tam, T.F., Leung-Toung, R., Li, W.R., et al., Apr 2005, Medicinal chemistry and properties of 1,2,4-thiadiazoles, Mini-Rev. Med. Chem., 5 (4): 367-379
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 1999, *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 579s.
- Undavia, N.K., Trivedi, P.B., AUG 2005, Shanishchara, A.P., et al., Synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles as potential antimicrobial agents, J. Indian Chem. Soc., 82 (8): 746-747
- Wylen, G., Sonntag, R., Borgnakke, C., 1994, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Zhang, H.Z., Kasibhatla, S., Kuemmerle, J., et al., AUG 11 2005, Discovery and structure-activity relationship of 3-aryl-5-aryl-1,2,4-oxadiazoles as a new series of apoptosis inducers and potential anticancer agents, J. Med. Chem. 48 (16): 5215-5223