

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>	
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder	
	<u>Geliş/Received</u> 07.01.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 28.03.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.270275



2-metil-1h-benzimidazol-5-karboksilik asit molekülünün yapısal ve titreşimsel spektrumlarının teorik ve deneysel olarak incelenmesi

Emine Tanış*

ÖZ

Bu çalışmada, 2-metil-1h-benzimidazol 5 karboksilik asit (2M1HB5C) molekülü deneysel teknikler (FT-IR, Dispersive Raman, ¹H ve ¹³C NMR spektrumu) ve teorik (DFT metodu) hesaplamalar kullanılarak incelendi. Titreşimsel spektrumlar (FT-IR ve dispersive-Raman) gibi deneysel sonuçlar, DFT (B3LYP) metodu ve cc-pVDZ baz seti kullanılarak hesaplanmış teorik sonuçlar ile desteklendi. Uyarılma enerjileri, osilatör şiddeti, dalga boyları, HOMO ve LUMO enerjileri gibi elektronik özellikler araştırıldı. Ayrıca moleküler elektrostatik potansiyeli, termodinamik özellikleri hesaplandı ve natural bağ orbital analizi yapıldı. Sonuç olarak 2M1HB5C molekülünün teorik sonuçları, deneysel spektrumlar ile kıyaslandı ve aralarında iyi bir uyum olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: 2-metil-1h-benzimidazol-5-karboksilik asit, DFT metodu, NBO analizi, Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

Theoretical and experimental investigation structural and vibrational spectra of 2-methyl-1h-benzimidazole-5-carboxylic acid molecule

ABSTRACT

In this study, 2-methyl -1h-benzimidazole 5 carboxylic acid (2M1HB5C) molecule was investigated by using experimental (FT-IR, Dispersive Raman, ¹H and ¹³C NMR spectra) techniques and theoretical (DFT approach) calculations. Experimental results such as vibrational (FT-IR and Dispersive-Raman) spectra were supported by the theoretical results obtained from DFT (B3LYP) method and cc-pVDZ basis set calculations. Electronic characteristics, such as excitation energies, oscillator strengths, wavelengths, HOMO and LUMO energies were investigated for 2M1HB5C molecule. Furthermore, molecular electrostatic potential, natural bond orbital analysis and thermodynamic features were calculated. As a conclusion, the calculated results were compared with the experimental spectra of the 2M1HB5C molecule, which were in a good agreement with observed ones.

Keywords: 2-methyl-1h-benzimidazole-5-carboxylic acid, DFT method, NBO analysis, Molecular electrostatic potential (MEP)

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Ahi Evran Üniversitesi, Kaman Meslek Yüksekokulu, Kırşehir- eminetanis@yandex.com

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda, Benzimidazol ve türevleri, tedavi ajanları [1], antiparazit, serotonin antagonisti, antineoplastik ve antiflariyal [2], herbisit ve antihipertansif bileşenlerinin [3] tasarımı yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzimidazol türevleri göğüs ve akciğer kanseri gibi birkaç tümör hücresine karşı, antitümör aktivitesi sergilediği de bulunmuştur [4]. Yine birçok ümit verici antitümör etken ajanlarında benzimidazol halka sistemi içerdiği bulunmuştur [5-15]. Aynı zamanda B₁₂ vitamin bileşenlerinde ve kimya alanında bir ligand olarak kullanımı oldukça yaygındır. Çalıştığımız molekülün formülü: C₉H₈N₂O₂ olup; moleküler ağırlığı: 176.172 g/mol' dır.

Benzimidazol ve türevleri ile ilgili birçok çalışma vardır. 1998'de, Özbek ve çalışma arkadaşları tarafından [16] Benzimidazol kristal ve moleküler yapısı, Göker ve arkadaşları tarafından ise [17,18] benzimidazol molekülünün türevleri sentezlenip, onların Candida türlerine karşı potansiyel aktiviteleri belirlendi. Şahin ve arkadaşları [19] benzimidazoleZn(II) kompleksinin yapısını araştırdılar. Yurdakul ve çalışma arkadaşları tarafından [20] metal halidebenzimidazol'ünün titreşimsel spektroskopisi belirlendi. Sudha ve arkadaşları tarafından [21] 2-amino benzimidazol molekülünün moleküler yapısı, titreşimsel modlarını ve HOMO-LUMO analizi yapıldı. Sundaraganesan ve arkadaşları tarafından da [22] deneysel ve teorik olarak benzimidazolün titreşimsel spektrumu çalışıldı. Güllüoğlu ve arkadaşları tarafından [23,24] 2 ve 5-metil benzimidazol ve 4-phenylimidazole moleküllerinin moleküler yapıları araştırıldı. Son zamanlarda, Şaş ve arkadaşları tarafından [25] Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile 2-Bromo-1H-Benzimidazol molekülünün teorik hesaplamaları gerçekleştirildi.

Literatür gözden geçirildiğinde, 2M1HB5C molekülü ile ilgili herhangi bir kuantum mekaniksel çalışma mevcut değildir. Bu çalışmada ise 2M1HB5C molekülünün moleküler geometrik parametreleri, titreşimsel modları, kimyasal kaymaları, HOMO-LUMO, MEP, NMR spektral analizleri ve termodinamik özellikleri kuantum kimyasal DFT/B3LYP metod ve cc-pVDZ temel seti ile elde edilip, yorumlandı.

2. HESAPLAMA DETAYLARI (COMPUTATIONAL DETAILS)

2M1HB5C molekülü, Across Organics şirketinden %97 den fazla saf durumda ve katı durumda tedarik edildi. Molekülün FT-IR ve dispersive Raman spektrumları 4000-400 cm⁻¹ ve 3500 -10 cm⁻¹ bölgede kaydedildi. FT-

IR spektrumu, KBr disk tekniği yardımıyla Perkin Elmer BX spektrometresinden elde edildi. Dispersive Raman spektrumu da, 1064 nm boyutunda uyarılmış YAG lazerin kullanıldığı Bruker RFS 100/S FT-Raman cihazı kullanılarak elde edildi. 2M1HB5C molekülünün NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) (¹H ve ¹³C) spektrumu 300 K de VarianInfinity Plus spektrometresiyle gerçekleştirildi. Bileşenler DMSO da çözüldü. Kimyasal kaymalar, TMS (tetrametilsilane) e göre, ppm de kaydedildi.

Teorik olarak bütün hesaplamalar Gaussian 09 programı [26], DFT metodu [27] B3LYP hibrid fonksiyonu [28] cc-pVDZ baz setiyle gerçekleştirildi. İlk önce 2M1HB5C molekülü optimize edildi, ardından optimize sonuçlar kullanılarak, molekülün yapısal geometrik parametreleri, titreşimsel frekansları (FT-IR ve FT-Raman), (¹H ve ¹³C) NMR spektrumları hesaplandı. Hesaplanan titreşim frekanslarını deneysel titreşim frekanslarına yaklaştırmak için, bu frekanslar, belirli referanslardan alınan ölçeklendirme faktörüyle çarpıldı. Titreşim modları VEDA4 program [29] ına göre belirlendi. Raman saçılmasının yoğunluk teorisinden [30,31] türetilen relative Raman intensities (I^{ra}) ne dönüştürüldü. ¹H ve ¹³C NMR izotropik kimyasal kaymaları, GIAO methodu kullanılarak [32-33] B3LYP/cc-pVDZ temel setiyle DMSO, su, etanol çözeltilerinde ve gaz fazında hesaplandı.

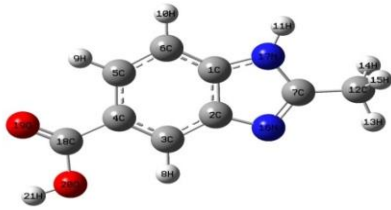
2M1HB5C molekülünün molekül içi ve moleküller arası bağlanma ve bağlar arasındaki etkileşimleri anlamak için Natural bağ orbital (NBO) hesaplamaları, yapıldı. GaussSum 2.2 programı [34] toplam durum yoğunluğu (TDOS veya DOS), kısmi durum yoğunluğu (PDOS) ve overlappopülasyon durum yoğunluğu (OPDOS veya COOP) spektrumlarını ve moleküler orbitallerin grup katkılarını analiz etmek için kullanıldı. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP), bir molekülün elektron yoğunluğunu gösteren yüzey haritası, 2D ve 3D boyutlarıyla gösterildi ve değerlendirildi. Başlık molekülünün farklı sıcaklıkları için (100 K den 700 K'e) sıcaklık kapasitesi, entropi ve entalpi değerleri araştırıldı. 2M1HB5C molekülünün dipol moment ve lineer olmayan optik (NLO) özellikleri hesaplandı ve yorumlandı.

3. SONUÇLAR (RESULTS)

4. 3.1. Geometrik Optimizasyon (Geometric Optimization)

Çalışılan molekülün kristal yapısı mevcut değildir. Bu yüzden, optimize edilmiş molekül, yapısal olarak benzer olan bir molekül [35] ile aşağıdaki sonuçlarda görüldüğü

gibi karşılaştırıldı. 2M1HB5C molekülü, bir benzen halkasına, bir de COOH (Karboksilik) ve CH₃ (metil) grubuna sahiptir. Molekülün geometrik yapısı atomik numaraları ile Şekil 1’de görülmektedir. Kaynak [35] teki 2-[4-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)fenil]-1H benzimidazol molekülü bir benzimidazol ve triazol halkasına bir de fenil grubuna sahiptir. 2M1HB5C molekülünün optimize edilmiş parametreleri (bağ uzunlukları ve açıları) karşılaştırmak amacıyla kaynak [35] teki molekülün deneysel X-ray verileri Tablo 1’de verilmiştir. Molekül geometrisinin teorik ve deneysel sonuçları arasında bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu farklılıklar teorik sonuçların molekülün gaz haline ait, deneysel sonuçların ise molekülün katı haline ait olduğundan dolayı olabilir.



Şekil 1.2M1HB5C in optimize geometrik yapısı (The optimized geometric structure of the 2M1HB5C)

Benzimidazol halkasındaki C-C bağ uzunluklarının hesaplanmış değeri, 2-[4-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)fenil]-1H benzimidazol molekülünün deneysel sonuçlarıyla uyumlu olduğu Tablo 1’den görülmektedir. Gözlenen farklılıklar Metil ve Karboksilik asit grubunun etkisinden olabilir. C-C’nin B3LYP/cc-pVDZ baz setiyle 1.390-1.492 Å aralığında hesaplanmış bağ uzunlukları, 1.374-1.400 Å aralığındaki deneysel değerler ile iyi uyumlu olduğu görülmektedir. Bazı bağ uzunlukları ve bağ açılarının deneysel verilerden daha büyük olduğu Tablo 1’den açıkça görülmektedir. Mevcut molekül için C-H bağ uzunluklarının kristalografik verileri (C₃-H₈ hariç) bulunamadı. Optimize edilmiş C₃-H₈ in bağ uzunluğu 1.089 Å olup, kaynak [35] de verilen 0.930 Å deneysel değerinden 0.159 Å daha büyük olduğu görülmektedir.

İmidazol halkasının optimize edilmiş bağ açıları deneysel değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Örneğin, C3-C2-N14 açısı teorik olarak 132.9°, deneysel olarak 131.2° olarak ölçülmüştür. Benzen halkası ve imidazole halkası arasındaki dihedral açı hesaplanmış değerleri C6-C1-C2-N14=180°, N14-C2-C3-C4=180° ve N12-C1-C2-C3=180° olup, sırasıyla deneysel 177.7°,

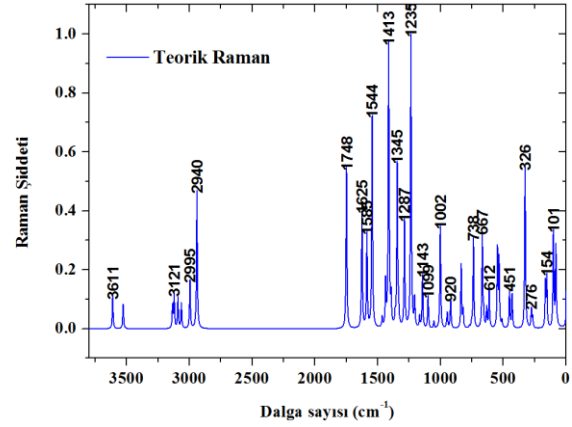
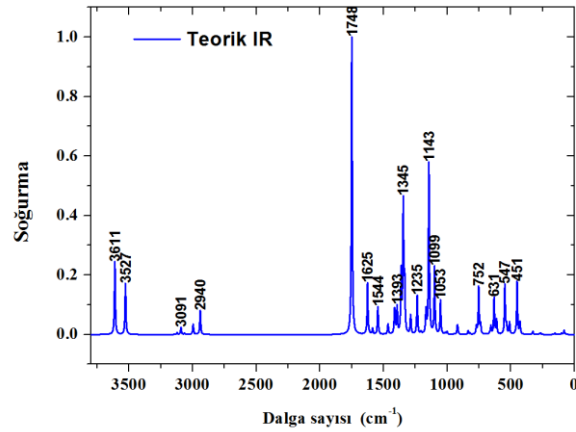
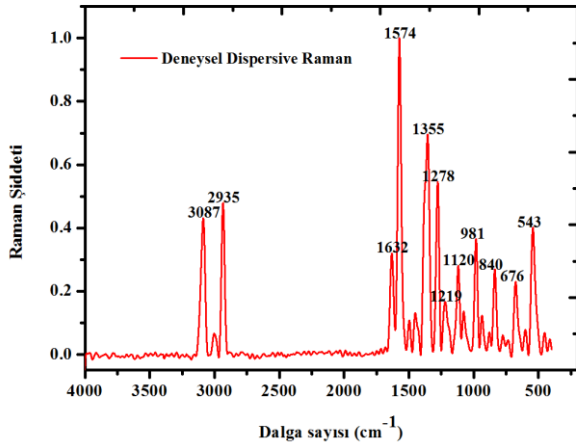
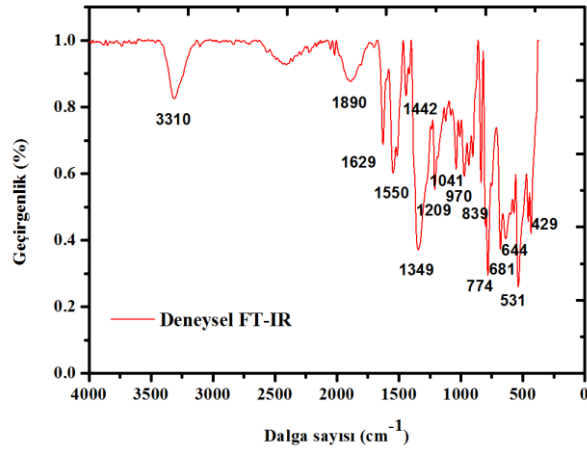
176.6° ve 176.2° değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo1. 2M1HB5C hesaplanan optimize parametreleri ve kaynak [35] X-ray verileri (Calculated optimized parameter values of the 2M1HB5C and X-ray data of the Reference [35])

Bağ Uzunluğu	2M1HB5C	x-ray	Bağ Açısı	2M1HB5C	x-ray
C1-C2	1.419	1.400	C2-C1-C6	122.6	121.3
C1-C6	1.400	1.387	C2-C1-N17	104.3	107.2
C1-N17	1.380	1.377	C6-C1-N17	133.1	131.5
C2-C3	1.397	1.386	C1-C2-C3	119.8	120.6
C2-N16	1.390	1.395	C1-C2-N16	110.4	108.1
C3-C4	1.400	1.368	C3-C2-N16	129.8	131.2
C3-H8	1.089	0.930	C2-C3-C4	118.1	117.8
C4-C5	1.416	1.392	C2-C3-H8	120.8	121.1
C4-C18	1.485	-----	C4-C3-H8	121.2	121.1
C5-C6	1.390	1.374	C3-C4-C5	121.2	121.7
C5-H9	1.090	0.930	C3-C4-C18	121.6	-----
C6-H10	1.091	0.930	C5-C4-H18	117.2	-----
C7-C12	1.492	-----	C4-C5-C6	121.6	121.4
C7-N16	1.312	1.352	C4-C5-H9	117.7	119.3
C7-N17	1.387	1.338	C6-C5-H9	120.7	119.3
H11-N17	1.011	0.860	C1-C6-C5	116.8	117.3
C12-H13	1.096	-----	C1-C6-H10	122.1	121.4
C12-H14	1.103	-----	C5-C6-H10	121.2	121.4
C12-H15	1.103	-----	C12-C7-N16	125.5	-----
C18-O19	1.215	-----	C12-C7-N17	122.0	-----
C18-O20	1.358	-----	N16-C7-N17	112.6	112.7
O20-H21	0.973	-----	C7-C12-H13	108.8	-----

3.2. Titreşim Spektrumlarının Analizi (Analysis of vibration spectra)

Titreşimsel spektroskopi, bir molekül tarafından absorplanan ışığın dalga boylarının ölçümünü sağlar. Bu çalışmada, titreşimsel spektrumları tayin etmek ve spektroskopik işaretlemeleri elde etmek için frekans analizleri yapıldı. DFT/B3LYP/cc-pVDZ baz setiyle hesaplanan teorik sonuçlar, deneysel olan sonuçlardan bazı sapmalar göstermiştir. Bu sapmaları minimize etmek için, hesaplanmış frekanslar, skala faktörüyle çarpılmıştır [36]. Bu deneysel ve hesaplanmış frekanslar arasındaki sapmalar iki durumdan dolayı olabilir. İlki, deneysel sonuçlar katı faza, teorik sonuçlar gaz fazına aittir. Diğer de harmonik olmayan salınımların ihmal edilmesi ve kısmen kuantum mekaniksel metodun kendi doğasından dolayı olmaktadır. 2M1HB5C molekülü için deneysel FT-IR, dispersive Raman spektrumunu ve teorik Infrared ve Raman spektrumunu Şekil. 2 de gösterilmektedir.



Şekil 2. 2M1HB5C deneysel IR-dispersive Raman ve teorik IR-dispersive Raman spektrumu (The experimental IR-dispersive Raman and calculated IR-dispersive Raman spectra of the 2M1HB5C)

C_1 simetri grubuna sahip olan 2M1HB5C molekülü, 21 atoma ve 57 temel titreşime sahiptir. Deneysel (FT-IR ve dispersive Raman) dalga sayıları, molekülün PED işaretlemesiyle birlikte teorik titreşimsel dalga sayıları karşılaştırmak amacıyla Tablo 2'de verildi. Deneysel ve teorik frekanslar arasındaki uyumu araştırmak için Şekil 3'te korelasyon grafiği çizildi. Aşağıdaki eşitlikler deneysel ve teorik dalga sayıları arasındaki bağlantıyı lineer olarak tanımlamaktadır.

$$v_{teorik} = 0.9745v_{deneysel} + 24.737 \quad (1)$$

(Toplam $R^2=0.9976$)

$$v_{teorik} = 0.9384v_{deneysel} + 50.454 \quad (2)$$

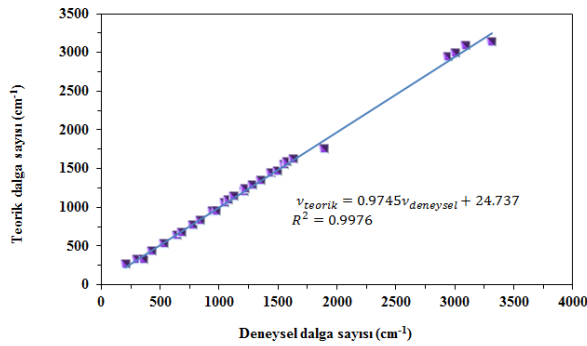
(Infrared- $R^2=0.9977$)

$$v_{teorik} = 0.995v_{deneysel} + 7.619 \quad (3)$$

(Raman- $R^2=0.9993$)

Tablo 2. 2M1HB5C molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim spektrumlarının karşılaştırılması (Comparison of the calculated and experimental vibrational spectra and proposal assignments of 2M1HB5C molecule)

No	Deneysel dalga sayısı		Teorik dalga sayısı			PED (10%) İşaretleme		
	FT-IR	Dispersive Raman	Skalandırılmış ^b	I _{IR}	S _{Ra}		I _{Ra}	
1			68	0.55	0.01	10.00	ΓOCCC(71)+ ΓCCCC(10)	
2			82	5.08	0.71	9.43	ΓCN(CN(15)+ ΓCCNC(15)+ ΓOCCC(13)+ ΓCCCC(11)+ ΓCN(CN(10)	
3			102	1.75	1.07	7.82	ΓHCCN(42)+ ΓCCNC(16)+ ΓCCCC(13)	
4			154	1.85	0.87	7.14	δCCC(53)+ δOCC(12)	
5			165	0.24	0.85	6.56	ΓCN(CN(40)+ ΓCN(CN(16)+ ΓCCCC(10)	
6		204	266	1.92	0.34	6.45	δCCN(57)+ δOCC(14)	
7			277	0.91	0.65	6.26	ΓCCCC(39)+ ΓCN(CN(23)	
8		303	327	3.27	6.60	5.70	νCC(33)+ δCCC(24)+ δOCO(13)	
9		360	331	0.85	0.11	5.57	ΓCCCN(32)+ ΓCN(CN(26)+ ΓCCCC(10)	
10			428	12.30	0.04	4.35	ΓCN(CN(42)+ ΓCCCC(21)+ ΓHCCC(10)	
11	429		430	3.19	1.94	3.68	δCCN(39)+ δOCC(29)	
12			451	64.88	2.38	3.52	ΓHNCC(85)	
13			510	14.59	0.51	3.33	δCCC(34)+ δOCC(33)	
14	531	544	534	10.67	5.24	2.93	νCC(21)+ νNC(13)+ δOCO(13)	
15			547	60.76	6.26	2.80	ΓHOCC(49)+ ΓCCCN(17)	
16			612	17.70	3.66	2.54	ΓHOCC(44)	
17	644		632	44.98	1.99	2.53	δOCO(44)+ νOC(10)+ δCNC(10)	
18			657	9.95	1.42	2.44	ΓCN(CN(24)+ ΓHCCN(20)+ ΓCN(CN(14)	
19	681	677	668	1.62	10.03	2.19	νCC(23)+ δCNC(22)+ δNCN(17)	
20			738	11.53	11.06	2.12	δCCC(17)+ δCNC(14)+ νCC(13)	
21			753	58.24	0.62	2.02	ΓOCOC(45)+ ΓHCCN(11)+ ΓCN(CN(13)	
22	774		771	9.23	0.27	2.00	ΓCN(CN(26)+ ΓCCCC(16)+ ΓHCCC(14)+ ΓOCOC(12)+ ΓCCNC(11)+ ΓCN(CN(13)	
23			820	1.64	2.50	1.77	ΓHCCN(50)+ ΓOCOC(18)+ ΓHCCC(13)	
24	839	837	835	4.58	9.55	1.7	νCC(25)+ δNCN(24)+ δCNC(11)	
25			916	4.98	1.05	1.66	ΓHCCC(72)	
26			920	9.28	4.56	1.65	δCCC(27)+ δCNC(10)	
27		937	946	0.96	2.73	1.59	νNC(37)+ ΓHCCN(30)	
28	970	982	953	0.09	0.48	1.49	ΓHCCC(62)+ ΓHCCN(28)	
29			1002	3.37	20.62	1.36	νNC(15)+ δNCN(13)+ νCC(11)	
30			1016	1.83	0.06	1.23	ΓHCCN(59)+ δHCH(28)+ ΓCN(CN(11)	
31	1041		1053	42.09	1.53	1.22	νOC(27)+ δHCC(15)+ νNC(13)	
32		1078	1099	82.29	7.62	1.21	δHCC(47)+ δCCC(13)+ νCC(10)	
33		1120	1144	210.0	13.45	1.08	δHOC(32)+ νOC(20)	
34			1167	28.10	3.05	1.07	δHNC(49)+ νCC(10)	
35	1209		1206	2.68	7.95	0.97	δHCC(52)+ νCC(10)	
36		1221	1236	47.24	86.02	0.96	δHOC(19)+ δHCC(13)+ δCCC(16)	
37		1278	1287	22.80	33.81	0.84	νNC(19)+ νCC(13)+ δHCC(13)	
38			1335	59.23	6.43	0.71	νNC(10)+ δHCH(15)	
39	1349	1356	1345	159.2	56	41	0.66	δHOC(21)+ νOC(18)+ νCC(15)+ δOCO(11)
40			1362	74.57	3.76	0.63	δHCH(34)+ νNC(23)	
41			1394	32.74	10.17	0.54	νNC(13)+ δHCH(13)+ νCC(12)	
42			1409	8.31	17.75	0.48	δHCH(78)+ ΓHCCN(15)	
43			1414	27.30	101.1	0.42	δHCH(27)+ νCC(23)	
44	1442	1451	43	0.37	17.56	0.40	δHCH(17)+ νNC(11)+ δHCC(12)	
45		1497	1465	12.62	4.04	0.39	νCC(34)+ νNC(10)	
46	1550		1545	34.23	98.24	0.37	νNC(38)+ νCC(19)	
47		1574	1586	7.23	46.48	0.35	δCCC(24)+ νCC(13)+ δCCN(10)	
48	1629	1632	1626	63.16	60.01	0.23	νCC(57)+ νNC(10)	
49	1890		1749	368.70	99.00	0.22	νCO(82)	
50		2935	2940	29.17	373.62	0.19	νCH(99)	
51		3003	2996	12.46	140.46	0.15	νCH(100)	
52			3064	1.89	79.91	0.11	νCH(88)	
53		3088	3091	8.75	100.11	0.09	νCH(94)	
54			3122	2.63	109.74	0.08	νCH(94)	
55	3310		3134	0.01	77	09	0.07	νCH(99)
56			3528	62.51	137.25	0.02	νNH(100)	
57			3611	89.81	199.80	0.01	νOH(100)	



Şekil 3.2M1HB5C teorik ve deneysel korelasyon grafiği (Correlation graphic of calculated and experimental frequencies for 2M1HB5C)

3.2.1. C–H titreşimleri (C-H vibrations)

C-H gerilme modları, karakteristik bir bölge olan 3000-3100 cm^{-1} aralığında gözlenir [37,38]. Bu çalışmada, C-H gerilme modları, DFT/B3LYP/cc-pVDZ metodu kullanılarak 3134-3094 cm^{-1} olarak hesaplanmış, FT-IR ile 3310 cm^{-1} ve dispersive Raman ile 3088 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu aromatik C-H gerilme modlarının PED katkıları, oldukça saf olarak hesaplanmıştır. C-H titreşimlerinin düzlem açılı bükülme titreşimleri genellikle 1000-1300 cm^{-1} aralığında görülmektedir [39,40]. C-H titreşimlerinin düzlem dışı açılı bükülme titreşimleri, güçlü bağlaşımlı titreşimler olup, 1000-750 cm^{-1} aralığında görülmektedir [41,42]. Benzimidazol'un C-H düzlem açılı bükülme titreşimleri, Tablo 2'nin PED sütununda görüldüğü gibi C=N ve C-C bağlarıyla bağlantılıdır. Bu çalışmada, C-H düzlem açılı bükülme titreşimleri 1437,1362, 1335,1016 cm^{-1} olarak tespit edildi ve FT-IR spektrumunda 1442 cm^{-1} , dispersive Raman'da 1451 cm^{-1} olarak gözlemlendi. C-H düzlem dışı açılı bükülme titreşimleri 1414, 1409,1394 cm^{-1} olarak hesaplandı.

3.2.2. C-C titreşimleri (C-C vibrations)

Benzenin spektrumunda C-C halka gerilme titreşimleri çok önemli olup, aromatik halka için oldukça karakteristik bir titreşimdir. Varsanyi [43] bu C-C gerilme bandını 1625-1590, 1575-1590, 1470-1540, 1430-1465 ve 1280-1380 cm^{-1} frekans bölgesinde beş bant arasında gözlemlendi. 2M1HB5C molekülü için, dalgasayıları B3LYP metodu kullanılarak, 1626-1465, 1414, 1394, 1345, 1287, 1206, 1167, 1099, 1002, 835, 738, 668, 534, 327 cm^{-1} olarak hesaplandı, FT-IR spektrumunda 1629, 1574, 1550, 1349, 1209, 839, 681, 531 cm^{-1} de, dispersive Raman spektrumunda ise 1632, 1574, 1550, 1349, 1078, 837, 677, 544, 303 cm^{-1} de ölçüldü. C-C gerilme titreşiminin en büyük %57 PED

katkısı, 1626 cm^{-1} bandında görülmektedir. Sonuçlardan teorik değerleri ile deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir. C-C-C düzlem içi açılı bükülme titreşim band modu genellikle 1000-600 cm^{-1} arasında görülmektedir [44]. Bu çalışmada, bu band B3LYP metoduyla 738, 920, 1099, 1236, cm^{-1} hesaplandı, dispersive Raman spektrumunda 1078, 1221, cm^{-1} gözlemlendi.

3.2.3. C-N ve C=N titreşimleri (C-N and C=N vibrations)

C-N ve C=N titreşimleri belirlemek zordur, çünkü benzimidazol halkasında diğer titreşimler ile bağlaşımlı halde bulunurlar. Fakat Karabacak ve arkadaşları [45] C-N ve C=N gerilmelerini FT-IR spektrumunda, sırasıyla 1689 ve 1302 cm^{-1} de kaydettiler. Sundaraganesan ve arkadaşları benzimidazol için C-N titreşim modunu 1281 cm^{-1} de gözlemlədiler [46]. Şimdiki çalışmada, C=N gerilme frekansı sırasıyla, 1629 cm^{-1} (FT-IR) ve 1632 cm^{-1} (dispersive Raman) da ölçüldü. Teorik olarak da C=N gerilme titreşimi 1626 cm^{-1} değerinde hesaplandı. C-N titreşim modu da dispersive Raman 937 cm^{-1} de gözlemlendi ve 946 cm^{-1} olarak hesaplandı.

3.2.4. N-H titreşimleri (N-H vibrations)

Genellikle N-H gerilme titreşimleri 3500–3300 cm^{-1} aralığında gözlenir [47,48,49]. Çalışılan molekül için deneysel titreşimler gözlenmedi fakat teorik olarak B3LYP metoduyla 3528 cm^{-1} değeri elde edildi. Bu bandın %100 katkısı PED sütununda saf modda işaretlendi.

3.2.5. CH₃ titreşimleri (CH₃ vibrations)

CH₃ de gerilmeler, aromatik halkanınkinden (3000-3100 cm^{-1}) daha düşük frekanslarda meydana gelir. 2M1HB5C molekülü bir tane CH₃ grubuna sahiptir. Daha önceki literatür çalışmalarından CH₃ ün asimetric C-H gerilim modu 2980 cm^{-1} civarında, simetric modu ise 2870 cm^{-1} de işaretlenmiştir [50-53]. Bu çalışmada, CH₃ ün asimetric C-H gerilim modu dispersive Raman spektrumunda 3003 cm^{-1} de ölçüldü, B3LYP metoduyla teorik olarak 2996 ve 3064 cm^{-1} olarak hesaplandı. Simetric gerilim modu ise 2940 da hesaplandı ve dispersive Raman da 2935 cm^{-1} de gözlemlendi. CH₃ ün makaslama titreşimleri %78 den daha fazla PED katkısıyla B3LYP metoduyla 1409 cm^{-1} de hesaplandı.

3.2.6. COOH titreşimleri (COOH vibrations)

2M1HB5C molekülünün COOH titreşim bandları C-O, C=O ve O-H olmak üzere 3 grup titreşim moduna sahiptir. Karboksilik asit grubunun titreşim analizi C=O grubu ve O-H grubu üzerinden yapıldı. C=O çift bağı, karbon ve oksijen arasındaki $\pi - \pi$ bağı ile oluşmaktadır. Karbon ve oksijen atomlarının farklı elektronegatifliğinden dolayı, bağ elektronları C ve O atomları arasında eşit bir şekilde dağılım göstermez [54]. Karboksilik asitin C=O gerilme bandı 1740-1660 cm^{-1} arası bölgede tek bir band halinde meydana gelir [55]. Bu çalışmada, bu band FT-IR spektrumunda 1890 cm^{-1} de tek band halinde gözlemlendi, cc-pVDZ temel seti yardımıyla %82 PED katkısıyla 1749 cm^{-1} de işaretlendi. Moleküle bağlı OH hidroksil grubu, 3550 ve 3200 cm^{-1} bölgede güçlü bir absorbanza sahiptir [56]. Fakat moleküller arası hidrojen bağ oluşumunun yoğunluk ve genişliğinin artmasıyla 3500-3200 cm^{-1} bölgesinde de oluşabilir [56,57]. 2M1HB5C molekülünün O-H gerilme titreşim modu, Tablo 1 de verildiği gibi, B3LYP metodu ile 3611 cm^{-1} olarak hesaplandı. O-H gerilme titreşimi PED hesaplamalarına göre saf bir mod halinde elde edildi.

3.3. NBO analizi (Natural bond orbital analysis)

Hesaplamalı kimyada, Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi, NBO analizindeki alıcı (boş)–verici (dolu) orbitaller arası etkileşimleri hesaplamak için kullanılır [58]. 2M1HB5C molekülünün DFT/B3LYP/cc-pVDZ baz setinde moleküller arası elektron yoğunluğunun (ED) delokalizasyonunu anlamak için NBO 3.1 programıyla [59] Gaussian 09W yazılımı [26] birlikte kullanılarak, molekülün elektron verici (dönör (i)), elektron alıcı (akseptör(j)) ve delokalizasyonla ilgili E(2) stabilizasyon enerjisi elde edildi ve Tablo 3'te verildi.

i-j kuantum durumları arasındaki geçiş için stabilizasyon enerjisi;

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_i F(i,j)^2 / C_j - \epsilon_j \quad (4)$$

Burada q_i , verici orbital doluluk oranı, ϵ_i ve ϵ_j diagonal elemanlar ve $F(i,j)$ NBO Fock Matris elemanlarının diagonal olmayan elemanını göstermektedir [60]. Molekül içi kuvvetli hiperkonjugatif etkileşim C1-C2 nin σ bağından C1-C6 ve C2-C3 σ^* anti bağ orbitaline geçişte 4.46 ve 3.68 KJ/mol'lük düşük bir stabilizasyon enerjisi olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu etkileşim C3-C4 ve C5-C6 nin π^* anti bağ orbitaline ~21.8 ve 16.98 KJ/mol'lük kuvvetli bir delokalizasyona neden olmuştur. C1-C2 nin π^* anti bağ orbitalinden C3-C4 π^* anti bağ orbitaline geçiş ise 301.8 kJ/mol'lük çok büyük bir stabilizasyon enerjisiyle sonuçlanmıştır. π C(18-O19) ve σ C(18-O20) bağlarından π^* C(3-C4) ve σ^* C(4-C5) bağlarına geçiş yaklaşık 4 ve 2 KJ/mol'lük düşük bir stabilizasyon enerjisi ile olmuştur. Bu da bize σ C(O)

bağlarının fenil halkasında herhangi bir değişikliğe sebep olmak için bir kararlılığa sahip olmadığını gösterir. Ancak C(18-O19) π^* bağından, C(3-C4) π^* bağına geçişte 101.25KJ/mol stabilizasyon enerjisini meydana getirmiştir.

3.4. ^1H ve ^{13}C NMR analizi (^1H and ^{13}C NMR analysis)

Kimyasal kayma analizi, organik bileşiklerin yapısal analizlerinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Aynı zamanda büyük biyomoleküllerin yapısını anlamak ve yorumlamak için NMR spektroskopik tekniği ile bilgisayar simülasyon teknikleri beraber kullanılmaktadır [61]. Bu yüzden biz de, molekül hakkında daha fazla bilgiye sahip olmak için, bu yaygın ve faydalı tekniği kullandık. 2M1HB5C molekülünün geometrik optimizasyondan sonra, ^1H ve ^{13}C NMR kaymaları GIAO [32,33] metodu, B3LYP fonksiyoneli, cc-pVDZ temel setiyle su, etanol, DMSO çözeltilerinde ve gaz fazında hesaplanmıştır. Molekülün deneysel ^1H , ^{13}C spektrumları DMSO çözücüsünde alınmış ve sırasıyla Şekil.5a ve Şekil.5b de gösterildi. DFT/B3LYP metoduyla elde edilen deneysel ve teorik kimyasal kaymalar (toplam) arasındaki korelasyon Şekil 6'da gösterildi.

^1H NMR kimyasal kayma değerleri DMSO, su ve etanol de 2.85-8.87 ppm aralığında, gaz fazı için 3.05-7.98 ppm aralığında hesaplandı. DMSO da hazırlanan çözücülerin deneysel kimyasal kaymaları 2.52-8.07 ppm de ölçüldü. H11 ve H21 deneysel değerleri gözlenmedi. Bu durum N17 ve O20 gibi elektronegatifliği fazla olan atomlara bağlı olduklarından dolayı olabilir.

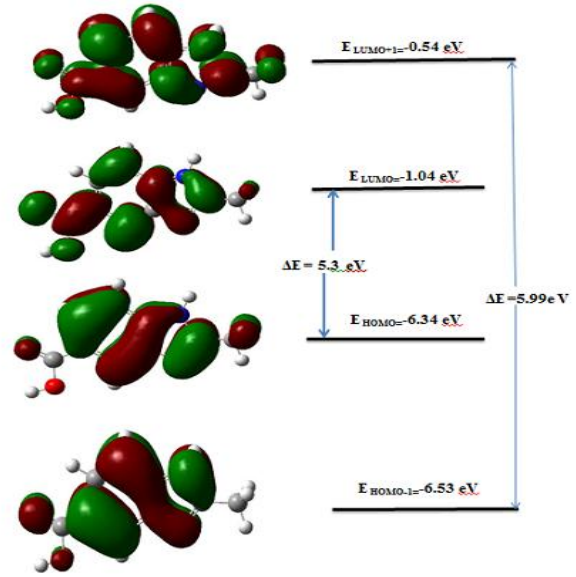
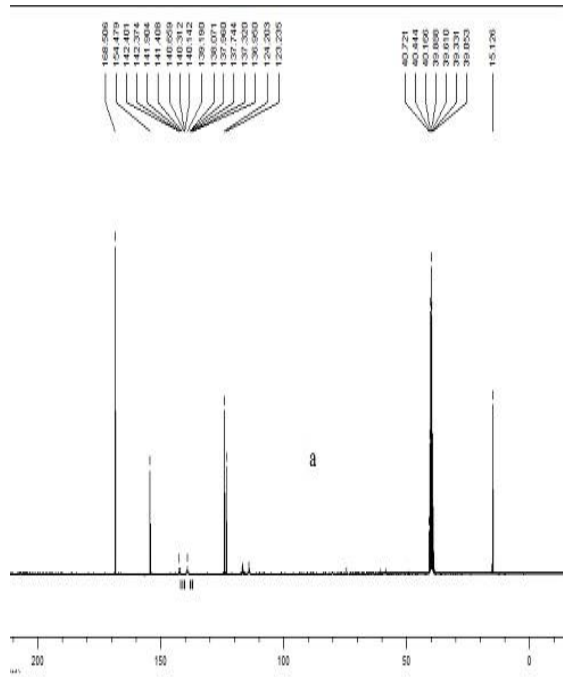
3.5. Sınır moleküler orbital analizi (Frontier molecular orbital analysis)

Bir molekülün elektronik ve optik özelliklerinde önemli rol oynayan sınır moleküler orbitaller (FMO), en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), bir molekülde en önemli orbitallerdir. HOMO enerjisi elektron verme potansiyeli ile LUMO enerjisi de elektron alma ilgisi ile ilgilidir [62]. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark, enerji aralığı, molekülün elektriksiz özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Enerji aralığı aynı zamanda molekülün kimyasal kararlılığını ve molekül içinde yer alan yük transferini açıklar. Temel olarak, enerji aralığı, molekül içinde en kararlı olan temel durumdan, uyarılmış bir duruma geçmek için sahip olunması gereken enerjiyi belirler [63]. 2M1HB5C molekülünün, sınır orbitalleri (HOMO, LUMO, LUMO+1, HOMO-1) ve enerji aralığı Şekil 6'da çizildi.

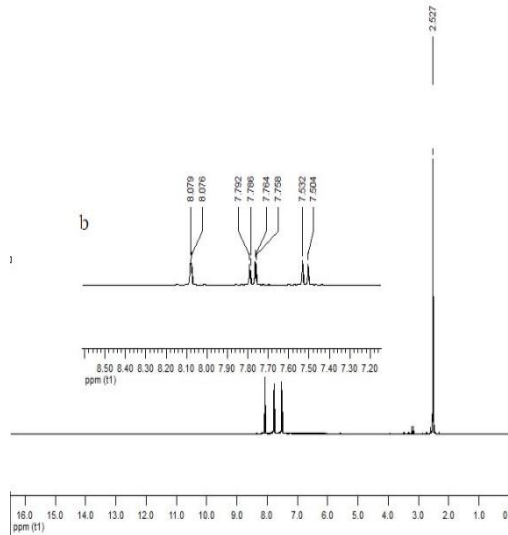
Tablo 3.2M1HB5C için NBO bazında Fock matrisinin ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analizi (Second order perturbation theory analysis of Fock matrix in NBO basis for 2M1HB5C)

Verici (i)	Tipi	ED/e	Alıcı(j)	Tipi	ED/e	E^{(2)a}(KJ mol⁻¹)	E(j)-E(i)^b (a.u)	F(i,j)^c (a.u)
C1-C2	σ	1.962	C1-C6	σ^*	0.02	4.46	1.26	0.067
C1-C2	σ	1.962	C2-C3	σ^*	0.02	3.68	1.28	0.061
	σ	1.962	H11-N17	σ^*	0.02	5.18	1.07	0.067
C1-C2	π	1.573	C3-C4	π^*	0.04	21.8	0.29	0.072
	π	1.573	C5-C6	π^*	0.03	16.98	0.29	0.064
	π	1.573	C7-N16	π^*	0.03	12.86	0.27	0.054
C1-C6	σ	1.974	C1-C2	σ^*	0.04	4.51	1.26	0.068
	σ	1.974	C1-N17	σ^*	0.03	2.15	1.15	0.044
	σ	1.974	C2-N16	σ^*	0.02	1.57	1.18	0.038
	σ	1.974	C5-C6	σ^*	0.01	2.68	1.31	0.053
	σ	1.974	C5-H9	σ^*	0.01	2.65	1.18	0.05
C1-N17	σ	1.983	C1-C2	σ^*	0.04	1.04	1.36	0.034
	σ		C1-C6	σ^*	0.02	2.06	1.4	0.048
	σ		C2-C3	σ^*	0.02	3.14	1.42	0.06
	σ		C2-N16	σ^*	0.02	0.6	1.28	0.025
	σ		C5-C6	σ^*	0.01	1.07	1.41	0.035
	σ		C7-C12	σ^*	0.02	3.75	1.24	0.061
	σ		C7-N17	σ^*	0.05	2.01	1.23	0.045
	σ		H11-N17	σ^*	0.01	0.96	1.21	0.03
C2-C3	σ	1.974	C1-C2	σ^*	0.04	3.57	1.25	0.06
	σ		C1-N17	σ^*	0.03	1.54	1.14	0.037
C2-N16	σ	1.974	C1-C2	σ^*	0.04	1.11	1.3	0.034
C3-C4	σ	1.971	C2-C3	σ^*	0.02	3.02	1.3	0.056
	σ		C2-N16	σ^*	0.02	5.53	1.15	0.071
C3-C4	π	1.678	C1-C2	π^*	0.47	17.59	0.28	0.065
	π		C3-C4	π^*	0.35	2.25	0.29	0.011
	π		C5-C6	π^*	0.3	21.53	0.29	0.07
	π		C18-O19	π^*	0.25	23.87	0.27	0.073
C3-H8	σ	1.977	C1-C2	σ^*	0.04	4.64	1.06	0.063
	σ		C4-C5	σ^*	0.02	4.84	1.08	0.065
C4-C5	σ	1.97	C3-C4	σ^*	0.02	4.18	1.27	0.065
	σ		C18-O20	σ^*	0.09	2.17	1.02	0.043
C4-C18	σ	1.972	C2-C3	σ^*	0.02	2.34	1.27	0.049
	σ		C3-C4	σ^*	0.02	2.55	1.26	0.051

	σ		C4-C5	σ^*	0.02	1.9	1.23	0.043
	σ		C5-C6	σ^*	0.01	2.82	1.27	0.054
	σ		O20-H21	σ^*	0.01	2.97	1.06	0.05
C5-C6	σ	1.973	C1-C6	σ^*	0.02	3.36	1.28	0.059
	σ		C1-N17	σ^*	0.02	7.08	1.13	0.08
C5-C6	π		C1-C2	π^*	0.47	21.22	0.28	0.073
	π		C3-C4	π^*	0.35	16.16	0.3	0.063
C5-H9	σ	1.977	C1-C6	π^*		4.2	1.09	0.06
	σ		C3-C4	π^*	0.35	4.94	1.1	0.066
	σ		C4-C5	π^*		0.69	1.07	0.024
	σ		C5-C6	π^*	0.3	0.74	1.11	0.026
C6-H10	σ	1.98	C1-C2	σ^*	0.04	4.55	1.08	0.063
	σ		C1-C6	σ^*	0.02	0.63	1.11	0.024
	σ		C4-C5	σ^*	0.02	4.11	1.09	0.06
	σ		C5-C6	σ^*	0.01	0.98	1.12	0.03
C7-C12	σ	1.983	C1-N17	σ^*	0.02	2.52	1.11	0.047
	σ		C2-N16	σ^*	0.02	2.97	1.14	0.052
	σ		C7-N16	σ^*	0.01	1.72	1.24	0.041
C7-N16	σ	1.982	C2-C3	σ^*	0.02	5.59	1.45	0.08
	σ		C2-N16	σ^*	0.02	1.06	1.31	0.033
	σ		C7-C12	σ^*	0.02	1.8	1.27	0.043
	σ		H11-N17	σ^*	0.01	2.58	1.24	0.05
C7-N16	π		C1-C2	π^*	0.47	18.24	0.34	0.077
C7-N17	σ		C1-C6	σ^*	0.02	5.24	1.4	0.077
C12-H13	σ	1.98	C7-N17	σ^*	0.05	7.06	0.93	0.073
C18-O19	π	1.99	C3-C4	π^*	0.35	4.31	0.41	0.041
O20-H21	σ	1.98	C4-C18	σ^*	0.06	4.94	1.19	0.069
C1-C2	π^*	1.57	C3-C4	π^*	0.35	301.8	0.01	0.085
C7-N16	π^*	1.98	C1-C2	π^*	0.47	119.01	0.01	0.057
C18-O19	π^*	1.98	C3-C4	π^*	0.35	101.25	0.02	0.073



Şekil 6. Gaz fazı için 2M1HB5C nin sınır molekül orbitalleri (The frontier molecular orbitals of the 2M1HB5C for gas phase)



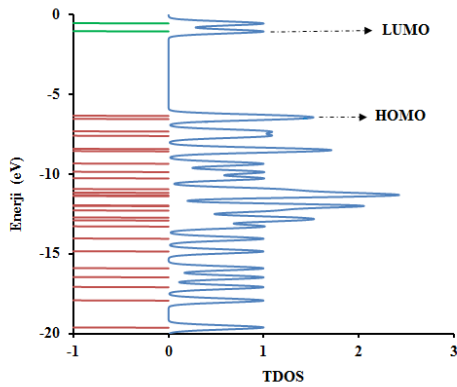
HOMO orbitalleri karboksilik asit grubu hariç, molekülün tamamında, LUMO orbitalleri de molekülün tamamında yerleşmiştir. Gaz, DMSO ve etanol için HOMO'nun enerji değerleri sırasıyla -6.34, -6.45 ve -6.45 eV olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde LUMO enerji değerleri -1.04, -1.25, -1.24 eV'dur. Çalışılan molekülde, HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı sırasıyla gaz, DMSO ve etanol için 5.3, 5.21, 5.21 eV olarak hesaplandı.

Molekül için ayrıca kimyasal sertlik, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel ve elektrofillik indeks değerleri de hesaplanmış ve sırasıyla gaz fazında kimyasal sertlik, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel ve elektrofillik değerleri 2.65, 3.69, 3.69, 2.57 eV olarak hesaplanıp Tablo 4'da listelenmiştir.

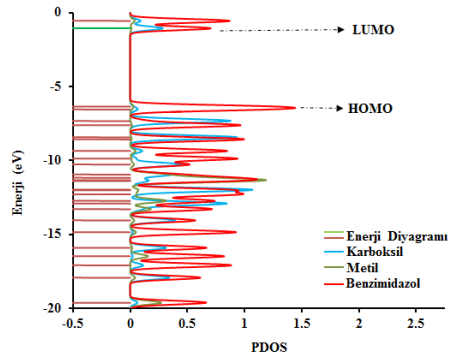
3.6. Toplam, kısmi ve overlap popülasyon durum yoğunluğu (Total, partial, and overlap population density-of-states)

Sınır bölgesinde birbirine yakın orbitaller yarı dejener enerji seviyeleri gösterebilirler. Bu gibi durumlarda sadece HOMO ve LUMO'nun dikkate alınması, sınır orbitallerinin gerçek tanımını sağlamayabilir. Bu sebeple TDOS, PDOS ve OPDOS (veya COOP) yoğunluk durumları [64-66] hesaplandı ve GaussSum2.2 programı [34] kullanılarak 0.3 eV'un yarı maksimumunda Full genişlik (FWHM) ve birim uzunluğun Gaussian eğrileri ile moleküler orbital bilgi karışımı yardımıyla oluşturuldu. TDOS, PDOS ve OPDOS grafikleri sırasıyla Şekil 8-10'da çizilmiştir. OPDOS (COOP) diyagramları

atom ya da gruplarda iki orbitalin bağ, anti bağ ve bağ yapmayan orbitallerin etkileşimini göstermektedir. Pozitif, negatif ve sıfır değerleri sırasıyla bağ, anti bağ ve bağ yapmayan orbitallerin etkileşimlerini göstermektedir [67]. Ayrıca OPDOS diyagramı bağ, bağ yapmayan PDOS esas olarak, moleküler orbitallere katkı sağlayan ayrı ayrı orbitallerin birleşiminden oluşur. HOMO orbitalleri benzimidazol halka ($C_7H_6N_2$ grup), metil (CH_3 grup) ve karboksil ($COOH$ grup) üzerine yayılmışken, LUMO orbitalleri benzimidazol halka ($C_7H_6N_2$ grup) ve karboksil ($COOH$ grup) üzerine yerleşmiştir. Fakat molekülde moleküler parçaların veya atomik orbitallerin yüzde paylaşımına göre, bağ ve anti bağ özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak çok zordur. Bu yüzden belirli gruplar arasındaki, orbital enerji değerlerinin bazılarını gösteren OPDOS diyagramı Şekil 10'da çizilmiştir. Bu etkileşimler örneğin benzimidazol halkasının metil grubuyla etkileşimi (yeşil çizgi) pozitif (bağ etkileşimi), karboksil grubunun benzimidazol halkası ile (kırmızı çizgi) negatif (anti bağ etkileşimi), diğer bir çizgi (mavi çizgi) karboksil ve metil grubunun etkileşimi sıfıra yakın (bağ olmayan) etkileşimlerdir.

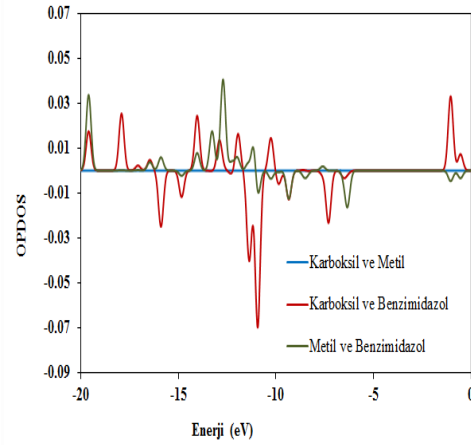


Şekil 8. 2M1HB5C toplam elektronik durum yoğunluğu (TDOS) (The total electronic density of states (TDOS) diagram of the 2M1HB5C)



Şekil 9. 2M1HB5C molekülünün kısmi toplam elektronik durum yoğunluğu (PDOS) (The partial electronic density of states (PDOS) diagram of the 2M1HB5C)

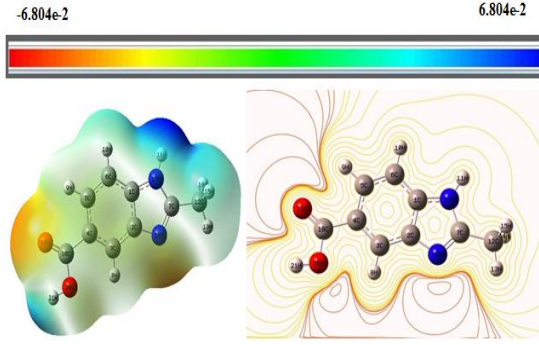
orbitalleri ortaya çıkarmaya ve ligandın verici-alıcı özelliklerini karşılaştırmaya yardımcı olur.



Şekil 10. 2M1HB5C molekülünün overlap popülasyonunun elektronik durum yoğunluğu (OPDOS) (The overlap population electronic density of states OPDOS diagram of the 2M1HB5C)

3.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) (Molecular Electrostatic Potential)

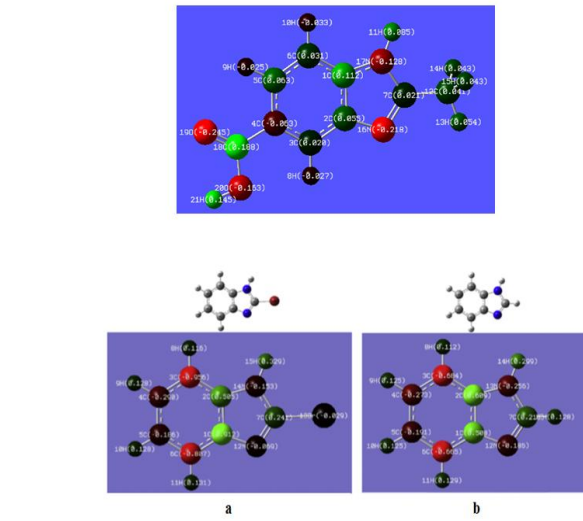
Moleküllerin MEP yüzey diyagramları, renk derecelendirilmesine bağlı olarak pozitif, negatif ve nötral elektrostatik potansiyel bölgeleri gibi görünüşünü göstermesi bakımından önemli ve fizikokimyasal özellikleriyle bağlantılı moleküler yapının araştırılmasında faydalı bir diyagramdır [68,69]. Yani bir moleküldeki nükleofilik ve elektrofilik ataklar gibi etkilere karar vermek için sıklıkla kullanılan bir hesaplama tekniğidir. Kimyasal aktivitenin bu görsel sunumunda, MEP in negatif (kırmızı) bölgeleri elektrofilik reaktivite (elektron verme reaksiyonu) ve pozitif (mavi) bölgeleri nükleofilik reaktiviteyle, (elektron alma reaksiyonu) ile ilgilidir. MEP çalışmaları B3LYP/cc-pVDZ temel seti kullanılarak gerçekleştirildi ve Şekil 11'de gösterildi. Kırmızıdan maviye bu aralıktaki bütün renkler kullanıldı. MEP yüzey haritasındaki farklı renkler elektrostatik potansiyelin farklı değerlerini göstermektedir. Potansiyel kırmızıdan maviye doğru artmaktadır. Negatif potansiyele sahip bölgeler O19 ve N16 atomları üzerinde yoğunlaşırken, pozitif potansiyele sahip bölgeler H atomları etrafında yoğunlaşmıştır.



Şekil 11.2M1HB5C molekülünün 3D moleküler elektrostatik potansiyeli ve 2D kontör haritası (Molecular electrostatic potential (MEPs) 3D map and 2D contour map for .2M1HB5C molecule)

3.9. Mulliken atomik yükleri (Mulliken atomic charges)

Molekülün Mulliken atomik yüklerinin değerleri Tablo 5'de listelenerek yük dağılımı Şekil 12'de gösterilmiştir. Moleküler sistemlerde, reaktif atomik yükler kuantum mekaniksel hesaplamaların uygulamalarında önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada birbirine benzer moleküllerin mulliken yükleri, farklı temel set kullanılarak hesaplanmış sonuçları birbirleriyle karşılaştırılarak yorumlandı. 2Br1HB ve benzimidazol'ün yük dağılımları B3LYP/6-311+G(d,p) temel setiyle, bu çalışmadaki 2M1HB5C molekülü için Mulliken atomik yükleri de DFT/B3LYP metodu ve cc-pVDZ temel setiyle hesaplandı. 2M1HB5C molekülü için sonuçlar, COOH grubunun fenil halkasının elektron yoğunluğunun yeni bir dağılıma sebep olduğu görüldü. Fenil halkası karbon atomu -0.063 e negatif yüke, benzimidazol için C3/C4/C5/C6 atomları -0.680, -0.189, -0.274, -0.687 e, 2Br1HB molekülü için ise aynı atomlar -0.807, -0.186, -0.290, -0.956 e negatif yüküne sahipken diğerleri pozitif yüke sahip oldukları görüldü. Aynı farklılıklar C1 ve C2 atomları üzerinde de görülmektedir. Bunun sebebi COOH ve CH₃ gruplarının etkisinden ve hesaplamada kullanılan temel setlerinden olabilir.



Şekil 12. 2M1HB5C a) 2Br1HB ve b) Benzimidazol için Mulliken yük dağılımı (The Mulliken charge distribution for 2M1HB5C a) 5Br1HB and b) 2Br1HB)

3.10. Termodinamik özellikler (Thermodynamic properties)

2M1HB5C molekülü için sabit basınçta ısı kapasitesi (C), entropi (S) ve entalpi parametreleri (ΔH) elde edildi. Termodinamik fonksiyonların değişimini görmek için sıcaklık 100 den 700 K e kadar artırıldı ve Tablo 6'da listelendi.

Moleküler titreşim yoğunlukları sıcaklıkla arttığından, termodinamik fonksiyonların da ısı artışıyla arttıkları gözlemlendi [70]. Bunların korelasyon grafikleri Şekil 13'te gösterildi. Isı kapasitesi, entropi ve entalpinin sıcaklıkla değişimleri aşağıda verilmiştir.

Uygun fit eşitlikleri;

$$C = -0.252 + 1.161T + 7 \times 10^{-5}T^2 \quad R^2 = 0.999$$

$$(5) \quad S = 54.6 + 1.170T +$$

$$4 \times 10^{-5}T^2 \quad R^2 = 1.000$$

$$(6)$$

$$\Delta H = -0.521 + 0.01T + 5 \times 10^{-5}T^2 \quad R^2 = 0.999$$

$$(7)$$

Tablo 4.2M1HB5C ün hesaplanan enerji değerleri (The calculated energies values of 2M1HB5C)

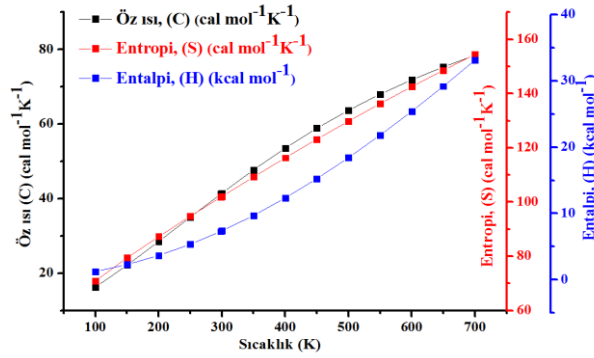
C₁simetri	Gaz	DMSO	Etanol
E _{toplam} (Hartree)	-474.5699	-474.5813	-474.4034
E _{HOMO} (eV)	-6.34	-6.45	-6.45
E _{LUMO} (eV)	-1.04	-1.25	-1.24
E _{HOMO-1} (eV)	-6.53	-6.62	-6.61
E _{LUMO+1} (eV)	-0.54	-0.62	-0.62
E_{HOMO-1-LUMO+1} fark (eV)	5.99	6.00	6.00
E_{HOMO-LUMO} fark (eV)	5.30	5.21	5.21
Kimyasal Sertlik (h)	2.65	2.60	2.61
Elektronegativite (χ)	3.69	3.85	3.84
Kimyasal Potansiyel (μ)	-3.69	-3.85	-3.84
Elektrofilik İndeks (ω)	2.57	2.85	2.83

Tablo 5. 2M1HB5C, 2Br1HB ve Benzimidazol için Mulliken yük dağılımı (The Mulliken charge distribution for 2M1HB5C, 2Br1HB and Benzimidazole molecule)

Atomlar	2M1HB5C	2Br1HB	Benzimidazol
C1	0.112	0.505	0.616
C2	0.055	0.912	0.515
C3	0.020	-0.807	-0.680
C4	-0.063	-0.186	-0.189
C5	0.063	-0.290	-0.274
C6	0.031	-0.956	-0.687
C7	0.021	0.241	0.230
H8	-0.027	0.131	0.129
H9	-0.025	0.128	0.125
H10	-0.033	0.116	0.113
H11	0.085	0.329	0.301
C12	0.041	—	—
H13	0.054	—	—
H14	0.043	—	—
H15	0.043	—	—
N16	-0.218	-0.069	-0.186
N17	-0.218	-0.153	-0.261
C18	0.188	—	—
O19	-0.245	—	—
O20	-0.163	—	—
H21	0.145	—	—

Tablo 6.2M1HB5C molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (Thermodynamic properties at different temperatures at the for 2M1HB5C)

T(K)	C (calmol⁻¹K⁻¹)	S(calmol⁻¹K⁻¹)	H(kcalmol⁻¹)
100	16.272	70.941	1.2474
150	22.195	79.449	2.3066
200	28.518	87.264	3.6727
250	35.035	94.770	5.3601
298.15	41.279	101.827	7.2940
300	41.516	102.095	7.3737
350	47.746	109.273	9.7062
400	53.569	116.300	12.3405
450	58.897	123.156	15.2534
500	63.709	129.824	18.4204
550	68.024	136.292	21.8152
600	71.886	142.552	25.4140
650	75.345	148.604	29.1954
700	78.451	154.451	33.1412



Şekil 13.2M1HB5C molekülü için sıcaklık kapasitesi, entropi, entalpi ve sıcaklık korelasyon grafiği (The correlation graphic of heat capacity, entropy, enthalpy and temperature for 2M1HB5C)

3.11. Lineer olmayan optik özellikleri ve dipol moment (Nonlinear optical properties and dipole moment)

Çalışmanın bu kısmında molekülümüz için dipol moment, moleküler polarizebilite, ortalama polarizebilite (α), polarizebilite anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve moleküler hiperpolarizebilite β gibi lineer olmayan özellikler hesaplandı. Molekülün polarizebilite ve hiperpolarizebilite tensörleri Gaussian çıktı dosyasından alınıp, birimleri atomik birimden (a.u.), elektronik birime (esu) çevrildi α , için; 1 a.u.= 0.1482×10^{-24} esu, β için; 1 a.u.= 8.6393×10^{-33} esu). Ortalama polarizebilite (α), polarizebilite anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve moleküler hiperpolarizebilite β değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplandı.

$$\alpha_{top} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (7)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + 6\alpha_{xz}^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$\langle\beta\rangle = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

2M1HB5C molekülü için üstte tanımlanan elektronik dipol moment μ_i ($i = x, y, z$) ve toplam dipol moment μ_{top} parametreleri Tablo 7 da listelendi. Toplam dipol moment aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\mu_{top} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Tablo 7. 2M1HB5C molekülünün dipol moment (D), polarizebilite (a.u.), ortalama polarizebilite ($\times 10^{-24}$ esu), polarizebilite anizotropisi ($\times 10^{-24}$ esu) ve hiperpolarizebilite ($\times 10^{-33}$ esu) değerleri (The dipole moments μ (D), the polarizability α (a.u.), the average polarizability α_o ($\times 10^{-24}$ esu), the anisotropy of the polarizability $\Delta\alpha$ ($\times 10^{-24}$ esu), and the first hyperpolarizability β ($\times 10^{-33}$ esu) of 2M1HB5C)

μ_x	3.0637	β_{xxx}	4027.3800
μ_y	2.4612	β_{xxy}	-1460.1447
μ_z	0.9252	β_{xyy}	-32.0729
μ_0	4.037296	β_{yyy}	544.8028
α_{xx}	27.89103353	β_{xxz}	0.7238
α_{xy}	0.350768785	β_{xyz}	-0.2412
α_{yy}	16.83841965	β_{yyz}	-0.3303
α_{xz}	0.002448205	β_{zzz}	-403.1734
α_{yz}	-0.002594152	β_{yzz}	138.6524
α_{zz}	7.242971501	β_{zzz}	-0.1433
α_{total}	17.32414156	β_x	3592.1337
$\Delta\alpha$	51.51715186	β_y	-776.6895
		β_z	0.2502
		β	3675.1423

Lineer olmayan optik (NLO) özelliklerinin daha aktif olması için dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin yüksek olması gerekir. 2M1HB5C molekülü homojen bir yük dağılımına sahiptir. Bu sebeple molekül büyük bir dipol momente sahip değildir. Dipol moment 4.0373 Debye olarak hesaplanmıştır. En yüksek dipol moment değeri μ_x (3.0637 Debye) bileşeninde ve en küçük dipol moment değeri μ_z (0.9252 Debye) bileşeninde gözlenmiştir. Moleküler hiperpolarizebilite değerinin büyüklüğü NLO sistemleri için önemli bir faktördür. Bu değer $3675.1423 \times 10^{-33}$ esu olarak B3LYP/cc-pVDZ metodu kullanılarak hesaplandı. 2M1HB5C molekülünün polarizebilite ve polarizebilite anizotropisi sırasıyla 17.3242×10^{-24} esu, 56.3182×10^{-24} esu olarak hesaplandı.

4. TARTIŞMA (DISCUSSION)

Bu çalışmada, 2M1HB5C molekülünün FT-IR, FT-Raman, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopileri ve titreşimsel işaretlemeleri tanımlayan kuantum kimyasal hesaplamalar, elektronik ve magnetik özellikler incelenmiştir. Optimize edilmiş geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) teorik olarak B3LYP/cc-pVDZ metoduyla belirlenmiş ve yapısal olarak benzer molekül ile karşılaştırılmıştır. Molekülün magnetik özellikleri ölçülmüş ve hesaplanmıştır. Kimyasal kaymalar DMSO çözücüsündeki deneysel sonuçlar karşılaştırılmış ve hem ^1H hem de ^{13}C için sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, molekülün sınır moleküler orbitalleri, durum

yoğunlukları (TDOS, PDOS ve COOP veya OPDOS), MEPs kontur/yüzey çizimleri yapıldı. İstatistiksel termodinamikler ve sıcaklık arasındaki korelasyonlar elde edildi. Isı kapasitesi, entropi ve entalpi değerlerinin sıcaklıkla arttığı görüldü.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] E. Palosi, K. Dezso, M. Erzsebet, I. Szvoboda, H. Laszlo, S. Gyorgy, V. Sandor, G. Vera, M. Katalin, European Patent Appl. EP. 324, 988, Chem. Abstr., vol. 112, pp. 55864, 1990.
- [2] S. Ram, D.S. Wise, L.L. Wotring, J.W. McCall, L.B. Townsend, "Synthesis and biological activity of certain alkyl 5-(alkoxycarbonyl)-1H-benzimidazole-2-carbamates and related derivatives: a new class of potential antineoplastic and antifilarial agents", J. Med. Chem., vol. 539, pp 539-547, 1992.
- [3] K. Kubo, Y. Inada, Y. Kohara, Y. Sugiura, M. Ojima, K. Itoh, Y. Furukawa, N. Nishikawa, T. Naka, "Nonpeptide angiotensin II receptor antagonists. Synthesis and biological activity of benzimidazole", J. Med. Chem., vol. 36, pp 1772-1784, 1993.
- [4] D. Kumar, M.R. Jacob, M.B. Reynolds, S.M. Kerwin, "Synthesis and evaluation of anticancer benzoxazoles and benzimidazoles related to UK-1", Med. Chem., vol. 10, 3997-4004, 2002.
- [5] M. Boiani, M. Gonzalez, "Imidazole and Benzimidazole Derivatives as Chemotherapeutic Agents", Mini Rev. Med. Chem. vol.25, pp. 409-424, 2005.
- [6] A. Hori, Y. Imaeda, K. Kubo, M. Kusaka, "Novel benzimidazole derivatives selectively inhibit endothelial cell growth and suppress angiogenesis in vitro and in vivo" M. Cancer Lett. vol. 183, pp. 53-60, 2002.
- [7] H.T. Abdel-Mohsen, F.A.F. Ragab, M.M. Ramla, H.I. Diwani, "Novel benzimidazole derivatives selectively inhibit endothelial cell growth and suppress angiogenesis in vitro and in vivo", Eur. J. Med. Chem, vol. 183, pp. 2336-2344, 2010.
- [8] U. Velaparthy, P. Liu, B. Balasubramanian, J. Carboni, R. Attar, M. Gottardis, A. Li, A. Greer, M. Zoeckler, M.D. Wittman, D. Vyas, "Imidazole moiety replacements in the 3-(1H-benzodimidazol-2-yl)pyridin-2(1H)-one inhibitors of insulin-like growth factor receptor-1 (IGF-1R) to improve cytochrome P450 profile", Bioorg. Med. Chem. Lett., vol. 17, pp. 3072-3076, 2007.
- [9] M.A. Pagano, M. Andrzejewska, M. Ruzzene, S. Sarno, L. Cesaro, J. Bain, M. Elliott, F. Meggio, Z. Kazimierczuk, L.A. Pinna, "Optimization of Protein Kinase CK2 Inhibitors Derived from 4,5,6,7-Tetrabromobenzimidazole", J. Med. Chem., vol. 47, pp. 6239-6247, 2004.
- [10] M.A. Pagano, F. Meggio, M. Ruzzene, M. Andrzejewska, Z. Kazimierczuk, L.A. Pinna, "2-Dimethylamino-4,5,6,7-tetrabromo-1H-benzimidazole: a novel powerful and selective inhibitor of protein kinase CK2", Biochem. Biophys. Res. Commun., vol. 321, pp. 1040-1044, 2004.
- [11] D.K. Neff, A. Lee-Dutra, J.M. Blevitt, F.U. Axe, M.D. Hack, J.C. Buma, R. Rynberg, A. Brunmark, L. Karlsson, G. Breitenbucher, "2-Aryl benzimidazoles featuring alkyl-linked pendant alcohols and amines as inhibitors of checkpoint kinase Chk2", Bioorg.Med.Chem.Lett., vol. 17, pp. 6467-6471, 2007.
- [12] K.L. Arienti, A. Brunmark, F.U. Axe, K. McClure, A. Lee, J. Blevitt, D.K. Neff, L. Huang, S. Crawford, C.R. Pandit, L. Karlsson, J.G. Breitenbucher, "Checkpoint Kinase Inhibitors: SAR and Radio protective Properties of a Series of 2-Arylbenzimidazoles", J. Med. Chem., vol. 48, pp. 1873-1885, 2005.
- [13] J.P. Hajduk, S. Boyd, D. Nettesheim, V. Nienaber, J. Severin, R. Smith, D. Davidson, T. Rockway, S.W. Fesik, "Privileged Molecules for Protein Binding Identified from NMR-Based Screening", J. Med. Chem., vol. 43, pp. 3443-3447, 2000.
- [14] D. Kumar, M.R. Jacob, M.B. Reynolds, S.M. Kerwin, "Synthesis and evaluation of anticancer benzoxazoles and benzimidazoles related to UK-1", Bioorg.Med.Chem., vol. 10, pp. 3997-4004, 2002.
- [15] A.S. Aboraia, H.M. Abdel-Rahman, N.M. Mahfouz, M.A. EL-Gendy, "Novel 5-(2-hydroxyphenyl)-3-substituted-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole-2-thione derivatives: Promising anticancer agents", Bioorg.Med.Chem., vol.14, pp. 1236-1246, 2006.
- [16] S. Ozbey, S. Ide, E. Kendi, "The crystal and molecular structure of two benzimidazole derivatives: 1-(phenylmethyl)-2-(4-methoxyphenylmethyl)-1H-benzimidazole-5-carboxylic acid (I) and 1,2-di-(phenylmethyl)-1H-benzimidazole-5-carboxylic acid (II)", Journal of Molecular Structure, vol. 442, pp. 23-30, 1998.
- [17] H. Göker, C. Kus, W.D. Boykin, S. Yildiz and N. Altanlar, "Synthesis of bi functionalised flavins for incorporation into well defined redox systems", Bioorganic and Medicinal Chemistry, vol.10, pp. 2589-2596, 2002.
- [18] S. Ozden, D. Atabey, S. Yildiz and H. Göker, "({4-[4-(1H-Benzimidazol-2-yl)phenyl]-1H-1,2,3-triazol-1-yl}methoxy) ethanol" Bioorganic and Medicinal Chemistry, vol.13, pp. 1587-1597, 2005.
- [19] E. Sahin, S. İde, M. Kurt, S. Yurdakul, "Structural investigation of dibromobis (benzimidazole) Zn(II) complex", Journal of Molecular Structure, vol. 616, pp. 259-264, 2002.

- [20] S. Yurdakul, M. Kurt, "Molecular structure and vibrational spectra of 1,2-bis(4-pyridyl) ethane by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations" *Journal of Molecular Structure*, vol. 650, pp. 181-190, 2003.
- [21] S. Sudha, M. Karabacak, M. Kurt, M. Cinar, N. Sundaraganesan, "FT-IR, FT-Raman, NMR and UV-vis spectra, vibrational assignments and DFT calculations of 4-butyl benzoic acid" *Spectrochim Acta A*, vol. 84, pp. 184-190, 2011.
- [21] M.T. Gulluoglu., M. Ozduran, M. Kurt, S. Kalaichelvan, N. Sundaraganesan, "Molecular structure and vibrational spectra of 2- and 5-methyl benzimidazole molecules by density functional theory", *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 76, 107-114, 2010.
- [22] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, P. Subramani, B.D. Joshua, "Molecular structure, vibrational, UV and NBO analysis of 4-chloro-7-nitrobenzofurazan by DFT calculations", *Spectrochimica Acta A*, vol. 67, pp. 628-635, 2007.
- [23] S. Sudha, M. Karabacak, M. Kurt, M. Cinar, N. Sundaraganesan, "Molecular structure, vibrational spectroscopic, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 2-amino benzimidazole", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.84, pp. 184-195, 2010.
- [24] M.T. Gulluoglu, Y. Erdogdu, J. Karpagam, N. Sundaraganesan, S. Yurdakul, "DFT, FT-Raman, FT-IR and FT-NMR studies of 4-phenylimidazole", *Journal of Molecular Structure*, vol. 990, pp. 14-20, 2011.
- [25] E. Babur Sas, M. Kurt, M. Karabacak, A. Poiyamozi, N. Sundaraganesan, "Structural investigation of a self-assembled monolayer material 5-[(3-methylphenyl) (phenyl) amino] isophthalic acid for organic light-emitting devices", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1081, pp. 506-518, 2015.
- [26] M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J. R. Cross, J.B. Cheeseman, Gaussian 09, Revision A. 1 edn, Gaussian. Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, vol. 136, pp. B864, 1964.
- [28] A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 5648, 1993.
- [29] M.H. Jamroz, "Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA):Scopes and limitations", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 114, pp. 220-230, 2013.
- [30] G. Keresztury, S. Holly, J. Varga, G. Besenyei, A.Y. Wang, J.R. Durig, "Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and *ab initio* calculations of S-methyl-N,N-dimethyl thiocarbamate", *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 49, pp. 1993, 2007.
- [31] G. Keresztury, J.M. Chalmers, P.R. Griffith (Eds.), "Raman Spectroscopy: Theory, Handbook of Vibrational Spectroscopy", vol. 1, John Wiley&Sons Ltd., New York, 2002.
- [32] R. Ditchfield, "Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility", *Journal of Chemical Physics*, vol. 56, pp. 5688-5691, 1972.
- [33] K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay, "Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, pp. 8251-8260, 1990.
- [34] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, "A library for package-independent computational chemistry algorithms", *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, pp. 839-845, 2008.
- [35] L-H. Cheng, Z. Zheng, Z-L. Han, Z-C. Wu, H-P. Zhou, "2-[4-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)phenyl]-1H-benzimidazole", *Acta Crystallographica Section E*, pp. 68, 2012.
- [36] P. Sinha, S. E. Boesch, C. Gu, R.A. Wheeler and A.K. Wilson, "Harmonic Vibrational Frequencies: Scaling Factors for HF, B3LYP, and MP2 Methods in Combination with Correlation Consistent Basis Sets", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 108, pp. 9213-9217, 2004.
- [37] J. Coates, R.A. Meyers, "Introduction to Infrared Spectrum, A Practical Approach", John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [38] M. Karabacak, M. Kurt, A. Atac, "Experimental and theoretical FT-IR and FT-Raman spectroscopic analysis of N1-methyl-2-chloroaniline", *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 22, pp. 321-330, 2009.
- [39] G. Thilagavathi, M. Arivazhagan, "Density functional theory calculation and vibrational spectroscopy study of 2-amino-4,6-dimethyl pyrimidine (ADMP)", *Spectrochimica Acta*, vol. 79A, pp. 389-395, 2010.

- [40] M. Govindarajan, K. Ganasan, S. Periandy, M. Karabacak, "Experimental (FT-IR and FT-Raman), electronic structure and DFT studies on 1-methoxynaphthalene" *Spectrochimica Acta A*, vol.79, pp. 646–653, 2011.
- [41] R. Shanmugam, D. Sathyanarayana, "Experimental (FT-IR and FT-Raman), electronic structure and DFT studies on 1-methoxynaphthalene", *Spectrochimica Acta*, vol.40A, pp. 757, 1984.
- [42] M. Govindarajan, M. Karabacak, A. Suwitha, S. Periandy, "FT-IR, FT-Raman, ab initio, HF and DFT studies, NBO, HOMO–LUMO and electronic structure calculations on 4-chloro-3-nitrotoluene", *Spectrochimica Acta A*, vol.89, pp. 137-148, 2012.
- [43] G. Varsanyi, "Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives", Halsted Press, 1974.
- [44] A. Fu, D. Du, Z. Zhou, "Density functional theory study of vibrational spectra of acridine and phenazine", *Spectrochimica Acta*, vol. 59, pp. 245, 2003.
- [45] M. Karabacak, E. Sahin, M. Cinar, I. Erol, M. Kurt, "X-ray, FT-Raman, FT-IR spectra and ab initio HF, DFT calculations of 2-[(5-methylisoxazol-3-yl)amino]-2-oxoethyl methacrylate", *Journal of Molecular Structure*, vol. 886, pp. 148-157, 2008.
- [46] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, P. Subramani, B.D. Joshua, "Comparison of experimental and ab initio HF and DFT vibrational spectra of benzimidazole", *Spectrochimica Acta*, vol. 67A, pp. 628-635, 2007.
- [47] Y. Wang, S. Saebo, C.U. Pittman, "The structure of aniline by ab initio studies", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 281, pp. 91-98, 1993.
- [48] A. Altun, K. Golcuk, M. Kumru, "Structure and vibrational spectra of *p*-methylaniline: Hartree-Fock, MP2 and density functional theory studies", *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, vol. 637 pp. 155–169, 2003.
- [49] T. Sivaranjini, S. Periandy, M. Govindarajan, M. Karabacak, A.M. Asiri, "Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and NMR) and computational studies on 3-methoxyaniline", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1056, pp. 176–188, 2014.
- [50] G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies Tables and Charts", 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [51] D.A. Kleinman, "Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media", *Physical Review*, vol. 126, pp. 1962, 1977.
- [52] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, Third Edition New York, 1990.
- [53] B. Venkataram Reddy, G. Ramana Rao, "Transferable valence force fields for substituted benzenes: Part I. Monohalogenated anisoles", *Vibrational Spectroscopy*, vol. 6, pp. 231-250, 1994.
- [54] P.B. Nagabalasubramanian, M. Karabacak, S. Periandy, "Vibrational frequencies, structural confirmation stability and HOMO–LUMO analysis of nicotinic acid ethyl ester with experimental (FT-IR and FT-Raman) techniques and quantum mechanical calculations", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1017, pp. 1-13, 2012.
- [55] D.L. Vein, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, San Diego, 1991.
- [56] R.M. Silverstein, F.X. Webster, "Spectroscopic Identification of Organic Compound", Sixth edition, John Willey&Sons, New York, 1998.
- [57] B. Smith, "Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach", CRC Press, Washington, DC, 1999.
- [58] C.R. Kumar, I.H. Joe, V.S. Jayakumar, "Charge transfer interactions and nonlinear optical properties of push–pull chromophore benzaldehyde phenylhydrazine: A vibrational approach", *Chemical Physics Letter*, vol. 460, pp. 552-558, 2008.
- [59] E.D. Glendening, C.R. Landis, F. Weinhold, "Natural bond orbital methods", *Computational Molecular Science*, vol. 2, pp. 1–42, 2011.
- [60] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint", *Chemical Review*, vol. 88, pp. 899, 1988.
- [61] T. Schlick, "Molecular Modeling and Simulation: An Inter disciplinary Guide", second edition, Springer, New York, 2010.
- [62] K. Fukui, "The Role of Frontier Orbitals in chemical reactions", *Science*, vol. 218, pp. 747–754, 1982.
- [63] M. Arivazhagan, D. Anitha Rexalin, "FT-IR, FT-Raman, NMR studies and ab initio-HF, DFT-B3LYP vibrational analysis of 4-chloro-2-fluoroaniline", *Spectrochimica Acta A*, vol. 96, pp. 668–676, 2012.
- [64] R. Hoffman, "Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures", Wiley- VCH Publisher, Newyork, 1988.
- [65] T. Hughbanks, R. Hoffmann, "Chains of trans-edge-sharing molybdenum octahedra: metal-metal bonding in extended systems", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, pp. 3528–3537, 1983.
- [66] J.G. Malecki, "Synthesis, crystal, molecular and electronic structures of thiocyanate ruthenium complexes with pyridine and its derivatives as ligands", *Polyhedron*, vol. 29, pp. 1973–1979, 2010.
- [67] M. Chen, U.V. Waghmare, C.M. Friend, E. Kaxiras, "A density functional study of clean and hydrogen-covered α -MoO₃(010): α -MoO₃(010):Electronic

structure and surface relaxation”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, pp. 6854–6860, 1998.

[68] J. Murray, K. Sen, “*Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications*”, 1 st edition, Elsevier, Amsterdam, 1996.

[69] E. Scrocco, J. Tomasi, “*Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials*”, *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 11, pp. 115-193, 1978.

[70] J.B. Ott, J. Boerio-Goates, “*Chemical Thermodynamics: Advanced Applications, Calculations from Statistical Thermodynamics*”, Academic Press, 2000.