

**T.C.**  
**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ YARDIMI İLE**  
**2,2'-ETHYLENEDIANİLİNE**  
**MOLEKÜLÜNÜN FT-IR, FT-Raman ve NMR**  
**HESAPLAMALARININ DENEYSEL VE TEORİK**  
**ÇALIŞMALARI**

**Hilal SAKARYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR**  
**EKİM 2015**

**T.C.**  
**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ YARDIMI İLE**  
**2,2'-ETHYLENEDIANİLİNE**  
**MOLEKÜLÜNÜN FT-IR, FT-Raman ve NMR**  
**HESAPLAMALARININ DENEYSEL VE TEORİK**  
**ÇALIŞMALARI**

**Hilal SAKARYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU**

**KIRŞEHİR**  
**EKİM 2015**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne**

Bu çalışma; jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : .....

Üye : .....

Üye : .....

**Onay**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.../.../2015

Prof. Dr. Levent KULA

Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hilal SAKARYA

**YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ YARDIMI İLE  
2,2'-ETHYLENEDIANILINE MOLEKÜLÜNÜN FT-IR, FT-  
Raman ve NMR HESAPLAMALARININ DENEYSEL VE  
TEORİK ÇALIŞMALARI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hilal SAKARYA**

**Ahi Evran Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Ekim 2015**

**ÖZET**

Bu çalışmada, 2,2'-Ethylenedianiline (22ethy) moleküler yapıları ile ilgili deneysel ve teorik sonuçlar sunulmaktadır. Bileşiklerin FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  ve 3500-0  $\text{cm}^{-1}$  bölgeleri arasında kaydedildi. 22ethy'nin moleküler geometri ve titreşim dalga sayıları, fonksiyonel B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar için Gaussian09 yazılımı kullanılmıştır. Molekülün içinde yük transferleri oluşumunu, hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri göstermektedir. DFT modeli yardımıyla 22ethy molekülünün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası (MESP) çizildi. 22ethy molekülün FT-IR, FT-Raman ve NMR spektrumu, ilk kez sunulmaktadır.

**Anahtar kelimeler: 2,2'-ethylenedianiline, DFT, TED, HOMO, LUMO, FT-IR, FT-Raman, MESP.**

**Sayfa Adedi: 100**

**Tez Yöneticisi: Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU**

**EXPERIMENTAL AND THEORETIC STUDY ON FT-IR,  
FT-Raman AND NMR SPECTRA BY USING DENSITY  
FUNCTIONAL METHOD SIMULATIONS OF  
2,2'-ETHYLENEDIANILINE**

**(Master's Thesis)**

**Hilal SAKARYA**

**Ahi Evran University**

**Institute of Science**

**October 2015**

**ABSTRACT**

In this study, the experimental and theoretical results on the molecular structures of 2,2'- ethylenedianiline (22ethy) are presented. The FT-IR and FT-Raman spectra of TFMPF have been recorded together for between 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  and 3500–0  $\text{cm}^{-1}$  regions, respectively. The molecular geometry and vibrational wavenumbers of the molecule have been also calculated in their ground states by using B3LYP functional with 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ and ccpV-QZ basis set used in calculations. All calculations were performed with Gaussian09 software. The calculated HOMO and LUMO energies show that the charge transfers occur with in the molecule. DFT using the 22ethy molecule electron potential surfaces of the model molecule shapes, sizes, and electrostatic potential values with a three-dimensional map of the surface of the izoelectron molecule density were drawn to the potential (MESP). FT-IR, FT-Raman and NMR spectra of TFMPF molecule are presented for the first time.

**Key Words: 2,2'-ethylenedianiline, DFT, TED, HOMO, LUMO, FT-IR, FT-Raman, MESP.**

**Number of pages: 100**

**Thesis Adviser: Assoc. Prof. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini ve yardımını benden esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOğLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Yusuf ERDOğDU, Doç. Dr. Semran SAğLAM, Yrd. Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN, Yrd. Doç. Dr. Emine BABUR ŐAŐ, Arő. Gör. Zühre ÇALIŐIR, Arő. Gör. Cihan KÜRKCÜ ve tüm bölüm hocalarım ile laboratuvarlarda görevli tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan kıymetli aileme, Abdullah ATILGAN, Demet KAHRAMAN, Sümeyra AKYÜZ, Özge BİŐİRGEN ve Buse KARAKULAK arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hilal SAKARYA

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	viii
<b>ÇİZELGELERİN LİSTESİ</b> .....	x
<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</b> .....	xi
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	xiii
<b>GİRİŞ</b> .....	1
<b>1. MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ</b> .....	2
1.1. Elektromanyetik Dalgalar.....	2
1.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	6
1.2.1. İnfrared (Kırmızı-Altı) Spektroskopisi.....	9
1.2.2. Raman Spektroskopisi.....	13
1.2.3. Karşılıklı Dışarlama İlkesi.....	18
1.3. Moleküler Simetri.....	18
1.3.1. Simetri Elemanları ve Simetri İşlemleri.....	19
1.3.2. Simetri Nokta Grupları.....	23
1.3.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	26
1.3.4. Molekül Titreşim Türleri.....	28
1.3.4.1. Gerilme Titreşimleri (Stretching).....	28
1.3.4.2. Açık Bükülme Titreşimleri (Bending).....	29
1.3.4.3. Burulma (Torsion).....	31
1.3.4.4. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (Out of Plane Bending).....	31
1.3.5. Grup Frekansları.....	32
1.3.6. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	35
1.3.6.1. Molekül İçi Etkiler.....	36
1.3.6.2. Molekül Dışı Etkiler.....	37
1.3.7. İzotropik Yer Değiştirme.....	37
<b>2. BİLGİSAYAR HESAPLAMA METOTLARI</b> .....	38
2.1. Moleküler Mekanik Metotlar.....	39
2.2. Kuantum Mekaniksel Metotlar.....	40
2.2.1. Yarı Deneysel (Semi-Empirical) Metotlar.....	41
2.2.2. Ab Initio Metotlar.....	42
2.3. Ab-initio Altında Kullanılan Hesaplama Metotları.....	44
2.3.1. Hartree-Fock (HF).....	44
2.3.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	46
2.3.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	47
2.3.4. Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi.....	48
2.4. Temel Setler.....	49
2.5. SQM Metodu.....	50
<b>3. KULLANILAN TEORİK METOTLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER</b> .....	52
3.1. Deneyde Kullanılan Cihazların Çalışma Sistemleri.....	56
3.1.1. İnfrared Spektrometresi.....	56
3.1.2. Raman Spektrometresi.....	59



3.1.3. NMR Spektrometresi .....	60
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	62
4.1. 22ETHY Molekülü ve Konformasyon Analizi .....	62
4.2. 22ETHY Molekülünün Geometrik Parametreleri .....	63
4.3. 22ETHY Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi.....	72
4.3.1. C-H Titreşimleri.....	76
4.3.2. C-C Titreşimleri.....	76
4.3.3. NH <sub>2</sub> Titreşimleri .....	77
4.3.4. CH <sub>2</sub> Titreşimleri.....	78
4.4. NMR Analizi .....	84
4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MESP).....	88
4.6. Homo-Lumo Analizi.....	91
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	93
<b>KAYNAKLAR</b> .....	94
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	100

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 1.1. Simetri Elemanları ve Simetri İşlemleri .....	20
Çizelge 1.2. Nokta Gruplarının Temel Elemanları .....	24
Çizelge 1.3. Grup Frekansları .....	33
Çizelge 2.1. Enerji Türevlerinden Fiziksel Büyüklüklerin Hesaplanması .....	43
Çizelge 4.1. 22ETHY Molekülünün Konformasyonlarının Bağlı Enerjileri .....	68
Çizelge 4.2. 22ETHY Molekülünün Taban Seviyesindeki Geometrik Parametreleri .....	69
Çizelge 4.3. C <sub>2</sub> Nokta Grubunun Karakter Çizelgesi.....	72
Çizelge 4.4. 22ETHY Molekülünün Titreşim Frekansları .....	80
Çizelge 4.5. 22ETHY Molekülünün <sup>13</sup> C-NMR ve <sup>1</sup> H-NMR için Deneysel ve Teoriksel Değerleri.....	85

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik Dalga Modeli.....	2
Şekil 1.2. Sinüs Dalga Fonksiyonu.....	3
Şekil 1.3. Elektromanyetik Spektrum .....	4
Şekil 1.4. İki Atomlu Bir Molekül İçin Elektronik, Titreşim ve Dönü Geçişleri .....	9
Şekil 1.5. İnfrared Spektroskopisi Bölgeleri .....	10
Şekil 1.6. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçılmaları İçin Enerji Seviye Diyagramı .....	17
Şekil 1.7. Özdeşlik İşlemi.....	20
Şekil 1.8. $C_n$ n-katlı Dönme İşlemi.....	21
Şekil 1.9. $\sigma$ Yansıma Düzlemi .....	22
Şekil 1.10. İ Terslenme İşlemi .....	22
Şekil 1.11. $S_n$ (n-katlı Dönü+Yansıma) İşlemi .....	23
Şekil 1.12. Moleküllerin Nokta Grubunun Belirlenmesi İçin Şematik Gösterim.....	25
Şekil 1.13.a. Simetrik Gerilme.....	28
Şekil 1.13.b. Asimetrik Gerilme .....	28
Şekil 1.13.c. Açık bükülmesi .....	29
Şekil 1.13.d. Makaslama .....	29
Şekil 1.13.e. Sallanma .....	30
Şekil 1.13.f. Dalgalanma .....	30
Şekil 1.13.g. Kıvrırma .....	31
Şekil 1.13.h. Burulma .....	31

<b>Şekil 1.13.1.</b> Düzlem Dışı Açık Bükülme .....	32
<b>Şekil 3.1.</b> Potansiyel Enerji Yüzeyindeki Lokal Minimum, Maksimum ve Eyer Noktası.....	53
<b>Şekil 3.2.</b> İnfrared Spektrometresinin Şematik Gösterimi.....	57
<b>Şekil 3.3.</b> Michelson İnterferometresin Şematik Gösterimi .....	58
<b>Şekil 3.4.</b> Raman Spektrometresi Şematik Gösterimi .....	59
<b>Şekil 3.5.</b> NMR Spektrometresi Şematik Gösterimi .....	60
<b>Şekil 4.1.</b> 22ETHY Molekülü .....	62
<b>Şekil 4.2.</b> 22ETHY Molekülünün Konformasyonları .....	63
<b>Şekil 4.3.</b> 22ETHY Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-IR <sup>a</sup> ve B3LYP/6-311++G(d,p) <sup>b</sup> , ccpV-DZ <sup>c</sup> , ccpV-TZ <sup>d</sup> ve ccpV-QZ <sup>e</sup> Baz Setlerindeki Teoriksel FT-IR Spektrumları .....	74
<b>Şekil 4.4.</b> 22ETHY Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-Raman <sup>a</sup> ve B3LYP/6-311++G(d,p) <sup>b</sup> , ccpV-DZ <sup>c</sup> , ccpV-TZ <sup>d</sup> ve ccpV-QZ <sup>e</sup> Baz Setlerindeki Teoriksel FT-Raman Spektrumları.....	75
<b>Şekil 4.5.</b> 22ETHY Molekülünün Deneysel <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	86
<b>Şekil 4.6.</b> 22ETHY Molekülünün Deneysel <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	86
<b>Şekil 4.7.</b> 22ETHY Molekülünün Deneysel ve Teoriksel <sup>13</sup> C-NMR <sup>a</sup> ve <sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup> Değerleri Arasındaki Korelasyon Katsayısı .....	87
<b>Şekil 4.8.</b> 22ETHY Molekülünün Çeşitli Açılardan MESP Haritası Görünümleri ...	89
<b>Şekil 4.9.</b> 22ETHY Molekülünün MESP Haritası.....	90
<b>Şekil 4.10.</b> 22ETHY Molekülünün HOMO ve LUMO Grafiği .....	92

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>B</b>	Dönüşüm matrisi
<b>h</b>	Planck sabiti
<b>E</b>	Molekülün toplam enerjisi
$\hat{H}$	Hamiltonyen işlemcisi
$\lambda$	Dalga boyu
$\nu$	Frekans
$\mu$	Elektriksel dipol moment
$\alpha$	Kutuplanabilme yatkınlığı
$\psi$	Dalga fonksiyonu
$\rho$	Elektron yoğunluğu
$E_{GER}$	Gerilme enerjisi
$E_{BÜK}$	Bükülme enerjisi
$E_{BUR}$	Burulma enerjisi
$E_{V.D.WAALS}$	Van Der Walls enerjisi
$E_{ELEK}$	Elektronik enerji
$E^T$	Toplam enerji
$E^V$	Çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri

	arasındaki itme potansiyel enerjisi
$E^J$	Elektron-elektron itme terimi
$E^X$	Değiş-tokuş enerjisi
$E^C$	Korelasyon enerjisi
$E^{XC}$	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{B3LYP}$	B3LYP enerjisi
$E_{B3LYP}^{XC}$	B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{LDA}^X$	Yerel değiş-tokuş enerjisi
$E_{B88}^X$	Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
$E_{VWN3}^C$	Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
$E_{LYP}^C$	LYP korelasyon enerjisi
$\gamma$	Gerilme titreşimi
$\delta$	Açı bükülme titreşimi
$\tau$	Burulma
<b>B3LYP</b>	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee Yang karma metodu
<b>HF</b>	Hartree-Fock metodu
<b>DFT</b>	Yoğunluk fonksiyon teorisi
<b>MM</b>	Moleküler mekanik metotlar
<b>SCF</b>	Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)
<b>SQM</b>	Scaled quantum mechanic
<b>TED</b> dağılımı)	Total energy distrubution (Toplam enerji)

<b>MESP</b>	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>MINDO</b>	Modified Neglect of Diatomic Overlap
<b>AM1</b>	Austin Model 1
<b>PM3</b>	Parametric Model 3
<b>Ab-initio</b>	Temel ilkelere dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar

## GİRİŞ

Günümüzde spektroskopik teknikler aracılığıyla madde hakkında bilgi elde etmek yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle kırmızıaltı (IR), Raman ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopileri kullanılarak maddenin molekül yapısı, titreşim geçişlerinin ve karbon ve proton kimyasal kaymalarının deneysel ve teorik çalışmaları oldukça ilgi çekici bir hale gelmiştir. Deneysel sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için bilgisayar programları geliştirilmiştir. Bu programlarda molekülün yaklaşık yapısı giriş parametresi verisi olarak girilir ve hesaplanması istenen veriler seçilerek işlem başlatılır. Bu programlar sayesinde ulaşılan teorik bilgiler deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak moleküller hakkında daha kesin bilgilere ulaşılabilir.

Bu çalışma iki ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde 2,2'-Ethylenedianiline(22ethy) molekülünün moleküler yapısı ve titreşimleri teorik olarak tartışıldı. İkinci bölümde ise 22ethy molekülünün deneysel yöntemler ile elde edilen sonuçları oluşturuldu. Sonuçta 22ethy molekülünün deneysel ve teorik kısımları karşılaştırılarak tartışıldı.

22ethy molekülünün serbest haldeki tüm olası konformasyonları Spartan'14 programı ile bulunup bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon yani minimum enerjili durum belirlendi. Bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian/09 kuantum kimyasal yazılımı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar B3LYP kullanılarak ana set olarak 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ fonksiyonları ile yapıldı. Temel titreşim modları DFT programı kullanılmasıyla TED analiz temelinde belirlendi. Deneysel veriler ile teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler karşılaştırıldı.

Çalışmanın ikinci bölümünde 22ethy molekülünün FT-IR spektrumları 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ve FT-Raman spektrumları 3500-0  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde alındı. Spektrumlar incelenerek, moleküle ait olabilecek geometrik yapılar tartışıldı. 22ethy molekülünün  $^{12}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları alındı. Teorik değerlerle deneysel olarak elde edilen titreşim frekansları karşılaştırılıp 22ethy molekülünün elektron potansiyel yüzey (MESP) haritası çizildi. Molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları yapıldı.

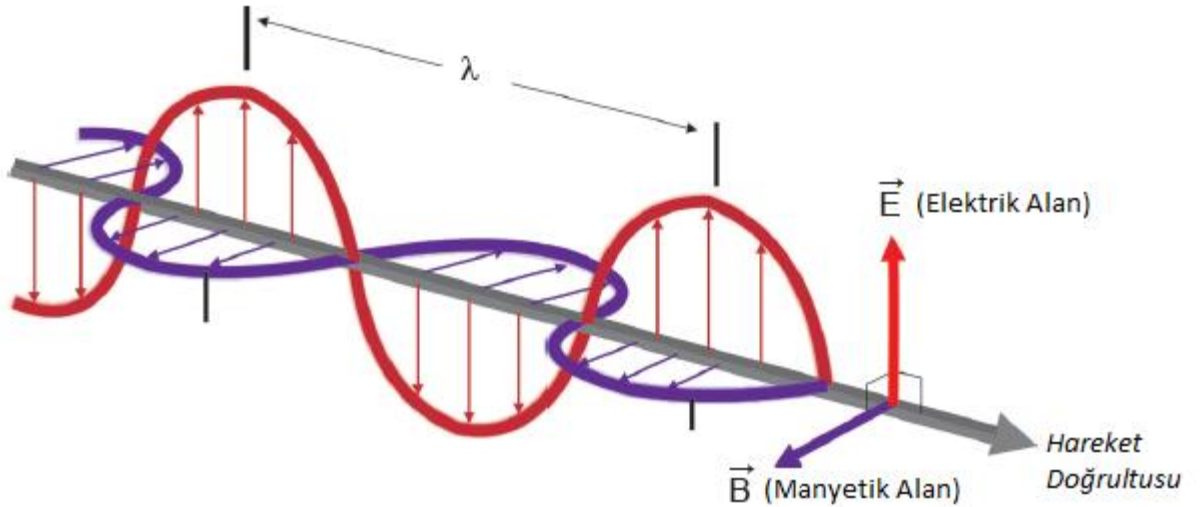


# 1. MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ

## 1.1 ELEKTROMANYETİK DALGALAR

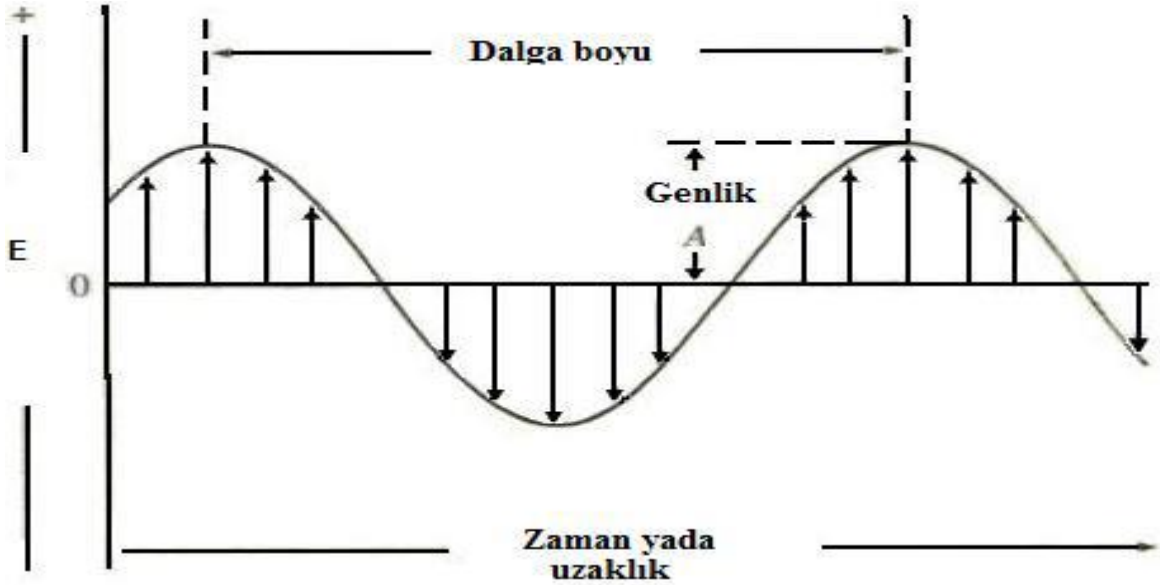
Dalga; ortama yapılan bir uyarının ortam boyunca ilerlemesidir. Uyarı ne olursa olsun uyarılan cisim bu uyarıyı alır ve ona göre tepki verir. Dalgalar titreşim doğrultusuna ve ortam ihtiyacına göre ikiye ayrılır. Titreşim doğrultusuna göre dalgalar enine ve boyuna dalgalar olarak sınıflandırılır. Eğer dalganın titreşim doğrultusu yayılma doğrultusuna dik ise ‘enine dalga’ titreşim doğrultusu yayılma doğrultusuna paralel ise ‘boyuna dalga’ adını alır. Ortam ihtiyacına göre dalgalar ise ‘mekanik dalga’ ve ‘elektronik manyetik dalga (emd)’ olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer dalga ilerlemek için ortama ihtiyaç duyuyorsa mekanik dalga, ortama ihtiyaç duymuyor ise elektromanyetik dalga (emd) adını alır.

Elektromanyetik dalgalar; birbirlerine ve dalganın yayılma doğrultusuna dik olan ve titreşen elektrik ve manyetik alanlardan ibarettir. Bu nedenle elektromanyetik dalgalar enine dalgalarıdır (Şekil 1.1). Ayrıca elektromanyetik dalgalar; enerji ve momentum taşırlar ve bu nedenle bir yüzey üzerine basınç uygularlar, üstüste binme ilkesine uyup boşlukta c ışık hızı ile yayılırlar [1-2].



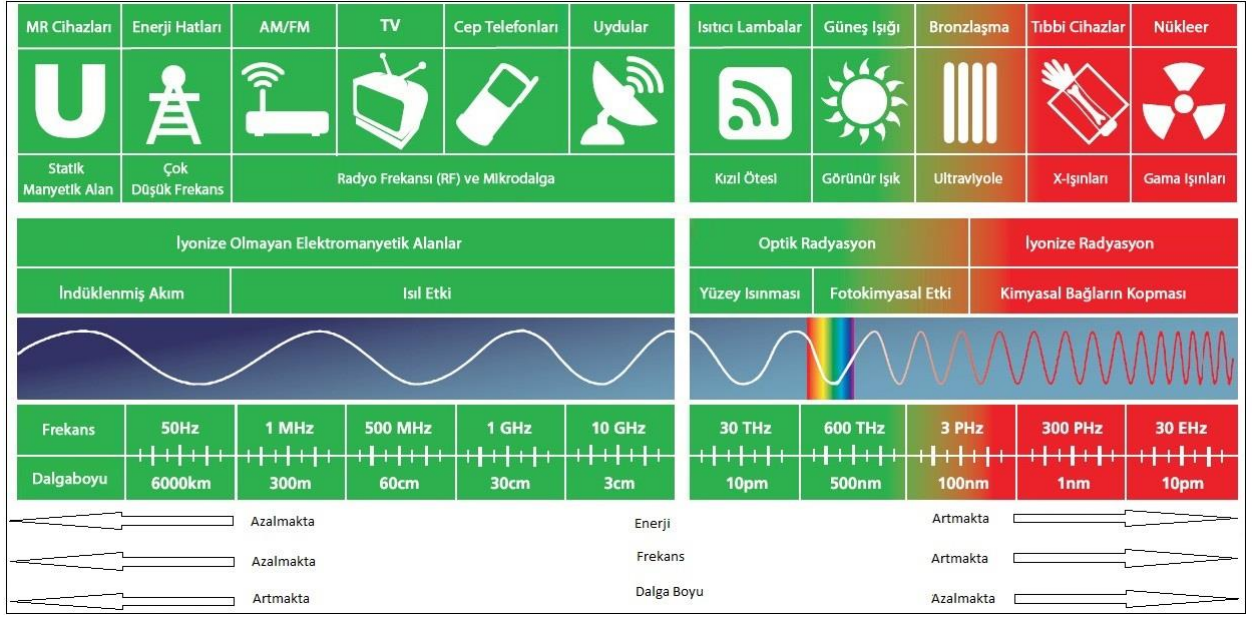
Şekil 1.1 Elektromanyetik dalga modeli

Elektromanyetik dalgaların dalga ve tanecik olmak üzere iki özelliği vardır. Dalga boyu ( $\lambda$ ), frekans ( $\nu$ ), periyot (T), elektrik alan **E** ve genlik (A) gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir (Şekil 1.2). Ancak dalga modeli ışınma enerjisinin soğurulması ve yayımlanması ile ilgili olayların açıklanmasında başarılı olmamıştır. Bu nedenle, tanecik modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromanyetik dalga, foton adı verilen ve enerjileri frekansıyla orantılı olan parçacık paketlerinden oluşmuş olarak görülür. Işımanın, parçacıklar ve dalgalar halinde, çift özellikle algılanması, birbirini dışlayan kavramlar değil, tamamlayan kavramlar olarak düşünülmelidir. Dalga-parçacık ikililiği elektron, proton ve öteki temel parçacıkların davranışlarını açıklamada kullanılmıştır [3].



Şekil 1.2 Sinüs dalga fonksiyonu

Elektromanyetik dalgalar, frekanslarına ve dalga boylarına bağlı olarak sınıflandırıldıklarında bir spektrum meydana getirirler ve spektrumda tüm ışınlar birbirlerinden frekansları ve dalga boyları ile ayırt edilirler (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Elektromanyetik spektrum

Spektroskopik çalışma bölgeleri;

**1.Radyo Frekans Bölgesi:**  $3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$ Hz frekans aralığında ve 1 m'den daha uzun dalgalarıdır. En uzun dalga boyuna sahip olduklarından en düşük enerjiye ve sıcaklığa sahiptirler. Bir çekirdeğin ya da elektronun spininin terslenmesinden gelen enerji değişimi 0,001-10 joule/mol mertebesindedir. Bu bölge, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir. Radyo dalgaları, yıldızlararası gaz ve toz bulutlarında, evrende arka alan ışınımında ve süpernova patlamalarının soğuk kalıntıları gibi her yerde bulunabilir. Radyodalgalarının kökenleri elektrik titreşimleridir. Elektromanyetik spektrumun bu bölümü, televizyonda, radyo haberleşmesinde ve radarda kullanılır.

**2.Mikrodalga Bölgesi:** Mikrodalga bölgesi UHF (ultra high frequency) adı ile de bilinir.  $3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$ Hz frekans aralığında 1 mm-1 m arası dalga boylarındaki bölgeyi kapsar. Dönme spektroskopisidir. Molekülün dönme seviyeleri arasındaki ayrılmalar, molekül başına 100 joule mertebesindedir. Mikrodalgalar, maddeleri oluşturan atom ve moleküllerle etkileşerek onların hareketlerinde meydana getirdikleri sürtünme nedeniyle ortaya ısı enerjisinin çıkmasına neden olmaktadır. Mikrodalga enerjileri hafif yağmurlu ve karlı ortamlara, sisli ortamlara, bulutlu ve sigara dumanının bulunduğu ortamlara çok iyi bir şekilde nüfuz edebilmektedir. Bu

nedenle bilgileri içinde bulunduran sinyalleri bir yerden başka bir yere taşımak için oldukça iyi bir taşıyıcı görevi yaparlar.

**3. İnfra-red (kızıl ötesi) Bölgesi:**  $3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$  Hz frekans aralığında  $710 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$  arası dalga boylarına sahip ışınları kapsamaktadır. Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Elektromanyetik dalganın madde tarafından soğurulması sonucunda atomlar arasında titreşim hareketleri gözlenir. Titreşim hareketleri sonucu, molekülde bir dipol değişimi oluşur ve spektrum elde edilir. Yani molekülün titreşim frekansları infrared bölgede spektrum verir. Enerji seviyeleri arasındaki fark,  $10^4$  joule/mol seviyelerindedir. Endüstri, tıp, astronomi v.b. alanlarda çoklukla kullanılırlar.

**4. Görünür ve Ultra-viole (Morötesi) Bölgesi:**  $3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$  Hz frekans aralığında ve  $1 \mu\text{m} - 10 \text{ nm}$  dalga boyu bölgesindedir. Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır. Valans elektronların enerjileri arasındaki ayrılmalar, molekül başına  $10^4$  kjoule mertebesindedir. Görünür bölge mor ile başlar, kırmızı ile biter. İnsan gözü  $400 \text{ nm}$  ile  $700 \text{ nm}$  aralığındaki elektromanyetik radyasyona duyarlıdır. Bütün renkler bu dalga boyu aralığında görünen gökkuşağında bulunur (menekşe, çivit, mavi, yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı). En kısa dalga boyları (en büyük foton enerjisi) menekşe rengi olarak algılanır, en uzun dalga boyu (en küçük foton enerjisi) ise kırmızı olarak algılanır. Mikro organizmalar morötesi ışınları soğurduklarında parçalanırlar. Bu nedenle, mor ötesi ışınlar tıpta sterilizasyon işleminde kullanılır. Yayılmış oldukları UV ışınlarının incelenmesi yıldız ve galaksiler hakkında çeşitli bilgiler verir.

**5. X – Işınları Bölgesi:**  $3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$  Hz frekans aralığında ve  $10 \text{ nm} - 100 \text{ pm}$  dalga boyu bölgesindedir. Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar.  $10.000$  kjoule mertebesindedir. Bu bölgedeki spektroskopi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır. X-ışınlarının ışığı, bir dalga etkisinden daha çok parçacık etkisi göstermektedir. Elektromanyetik spektrumun bu bölgesi 1895’de W. Roentgen tarafından, katot ışınları incelenirken keşfedilmiştir. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde; kristal yapı incelemelerinde de kullanılır.

**6.  $\gamma$  - Işınları Bölgesi:**  $3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$  Hz frekans aralığında ve  $100 \text{ pm} - 1 \text{ pm}$  dalga boyu bölgesindedir. Elektromanyetik spektrumun en fazla enerjiye ve en kısa dalga boyuna sahip

olduğu kısmına karşılık gelen bölgesidir. Radyoaktif çekirdekler tarafından nükleer tepkimelerde yayılırlar. Başka bir ifadeyle, çekirdekdeki parçacıkların yeniden düzenlenmesini içeren enerji değişimleridir. Atom, gram başına  $10^9 - 10^{11}$  joule mertebesinde enerjilere sahiptir. Bu ışınlar, çok girici olduklarından canlı dokular tarafından soğurulunca zarar verirler. Bu ışınlarla çalışanlar kurşun tabaka gibi soğurucularla korunmalıdırlar. Gamma-ışınları canlı hücreleri öldürebilir. Bu özelliği tıpta, kanserli hücreleri öldürmek için tedavi amaçlı kullanılmaktadır [2-4-5].

## 1.2 MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Moleküler titreşim spektroskopisi, maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili olan bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül simetrisi, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilebilir [6].

Moleküller için Schrödinger eşitliğinin çözümü oldukça komplekstir. Serbest bir molekülün kuantum mekaniksel toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı kalan terimlerin yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir. Bu yaklaşım elektronik kütle ve çekirdek kütlesi arasındaki oran yaklaşık  $m/M = 5 \times 10^{-4}$  olduğunda geçerlidir [7]. Dolayısı ile bir molekülün toplam enerjisini,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (1.1)$$

ifadesi ile verebiliriz. Burada  $E_{elek}$  elektronik enerjiyi,  $E_{tit}$  titreşimsel enerjiyi,  $E_{dönü}$  dönme enerjisini göstermektedir.

Dönme olayı  $10^{-10}$ s, titreşim hareketi ise  $10^{-12}$  s kadar sürede tamamlanırken, elektronun bir elektronik seviyeden başka bir elektronik seviyeye geçişi yaklaşık  $10^{-15}$ s'de gerçekleşir. Born–Oppenheimer yaklaşımına göre molekül enerjileri ayrı ayrı incelenebilir. Elektronik, titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki fark,

$$\Delta E_{\text{elek}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönü}} \times 10^6 \quad (1.2)$$

ile verilir.

Moleküllerin hakkında önemli bilgiler veren titreşim enerjileri deneysel olarak titreşim spektrometreleriyle; teorik olarak da kuantum mekanik yöntem olan ab-initio ve yarı-deneysel gibi yöntemlerle incelenebilir.

Titreşim spektroskopisi; maddenin infrared ışınlarını absorplaması veya saçması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Titreşim spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil, dalgasayılarıyla belirlenir. Moleküllerin saf dönü geçişleri  $1 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır ve bu geçişler mikrodalga spektroskopisiyle incelenir. Titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler ise  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Bu bölgedeki geçişler infrared (Kırmızı-Altı) ve Raman spektroskopileriyle incelenir. Raman spektrometreleri emisyon spektrumu verirken, IR spektrometreleri absorpsiyon spektrumu verir [2].

Titreşimsel enerji seviyeleri arasındaki geçişleri incelemek için ilk olarak bir molekülün titreşim enerjisi ifadesini bulmak gerekir. Bu amaçla molekül basit harmonik titreşici olarak düşünülür. Bu durumda Molekülün titreşim enerjisi,

$$E(v) = (v + 1/2)hv \quad (1.3)$$

olarak verilir.  $v$  titreşim enerji seviyelerini belirleyen kuantum sayılarıdır ( $v = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ ) ve enerji Joule cinsindedir.  $hv$  yerine  $\omega_e$  yazılırsa  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden enerji ifadesi,

$$E(v) = (v + 1/2)\omega_e \quad (1.4)$$

olur. Gerçek moleküller anharmonik potansiyele sahip olduğu için yüksek mertebeden de düzeltme terimlerini kullanarak enerji ifadesini aşağıdaki gibi düzeltmek gerekir.

$$E(v) = (v + 1/2)\omega_e - (v + 1/2)^2\chi\omega_e + (v + 1/2)^3\chi\omega_e + \dots \quad (1.5)$$

Pratikte harmonik enerjii veren ilk terimden sonraki  $\chi\omega_e$  'yi içeren terimdeki düzeltme kullanılır. Burada  $\chi$  anharmoniklik sabitidir.  $v = 0$  titreşimsel olarak taban enerji düzeyine  $v \geq 1$  ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelmektedir.  $v: 0 \rightarrow 1$  geçişine temel geçiş,  $v: 0 \rightarrow 2, 3, 4, \dots$  geçişlerine ise üstton geçişleri denilmektedir. Eş. 1.5'i düzenlersek,

$$(E_t - E_0)/hc = v\omega_e - \chi\omega_e(v^2 + v) + \dots \quad (1.6)$$

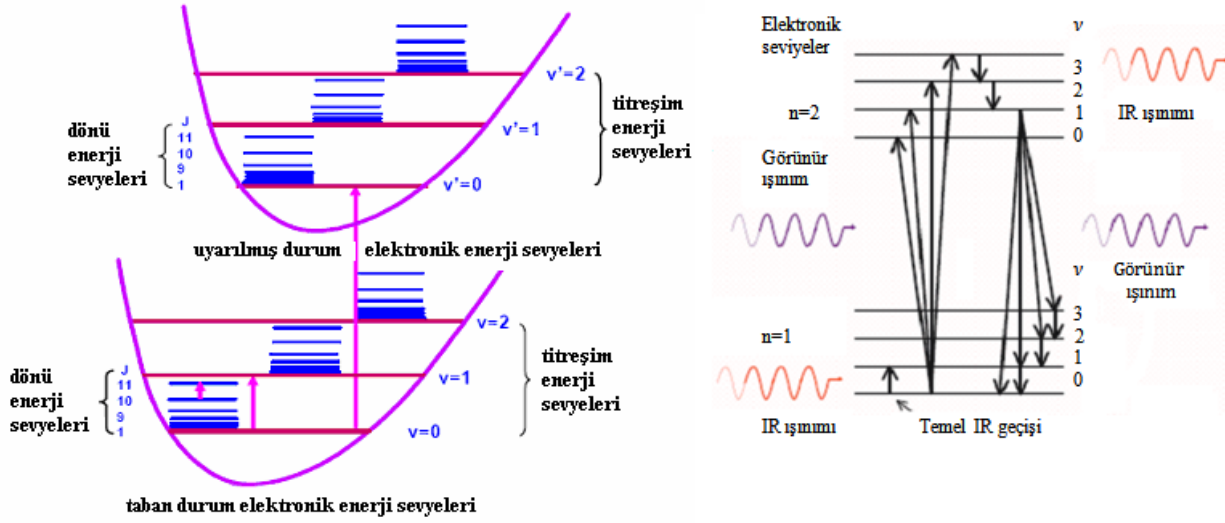
yazabiliriz. Bu eşitlikten yola çıkılırsa temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı,

$$v = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad (1.7)$$

eşitliği ile verilmektedir. Molekül mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşmektedir, bu titreşimin enerjisine sıfır nokta enerjisi denilmektedir ve

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu = \frac{1}{2}h\omega \quad (1.8)$$

eşitliği ile verilir [8].



Şekil 1.4 İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

Şekil 1.4 'te görüldüğü gibi j dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyesi artar. Aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktalı çizgilerle gösterilmiş eksenler mutlak sıfır sıcaklığında sıfır nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin izinli mi yasak mı olduğu ilgili seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu sırada molekülün simetrisi de belirlenebilir [9].

### 1.2.1 İNFRARED (KIRMIZI-ALTI) SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared (kırmızı-altı) spektroskopisi özellikle kimyasal bileşiklerin sentezlenmesi aşamalarında organik kimyada kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerinden biridir. İnfrared spektroskopisinin temel amacı; bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir.

Farklı fonksiyonel gruplar infrared ışıması altında farklı karakteristik soğrulma fonksiyonlarına sahiptirler. İnfrared spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin, katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.



0.7 $\mu\text{m}$  ile 500 $\mu\text{m}$  arasında dalga boyuna veya 10  $\text{cm}^{-1}$  ile 10.000  $\text{cm}^{-1}$  arasında dalga sayısına sahip olan fotonların oluşturduğu ışınımları içeren kırmızı-altı spektral bölge, dalga boyuna ve frekansına bağlı olarak üç kısımda incelenir [9-10].



Şekil 1.5 İnfared spektroskopisi bölgeleri

- Yakın İnfared (IR):  $3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$  Hz frekans aralığına,  $10.000 \text{cm}^{-1}$  ile  $4.000 \text{cm}^{-1}$  dalga sayısına,  $0,7$ - $2,5 \mu\text{m}$  arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.
- Orta İnfared (IR):  $1,2 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{12}$  Hz frekans aralığına,  $4.000$ - $400 \text{cm}^{-1}$  dalga sayısına,  $2,5 \mu\text{m}$ - $25 \mu\text{m}$  arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Molekülün temel titreşimleri incelenir. Çoğu molekülün titreşimleri orta infrared bölgeye düştüğü için bu bölge temel kırmızı-altı(infrared) bölge olarak bilinir.
- Uzak İnfared (IR):  $6,10^{12}$ - $3,10^{11}$  Hz frekans aralığına,  $400 \text{cm}^{-1}$  ile  $10 \text{cm}^{-1}$  dalga sayısına,  $25 \mu\text{m}$ - $500 \mu\text{m}$  arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Bu bölgede moleküllerin torsiyon ve düzlem dışı açılı bükülmesi modlarına ait temel bantlar, moleküllerin serbest dönü geçişleri kristallerdeki örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri gözlenir. Ayrıca bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir [11-12].

Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu molekülün bir dipol momentı vardır. Bu yükleri elektromanyetik ışına polarize eder ve nokta yükler titreşme sırasında denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol

momenti de değişir. Dipol momentin değişimi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve değişen bu alan elektromanyetik ışımının elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromanyetik ışımının frekansı, sistemdeki (molekülün bir bölümü veya tümü veya atom grubu) dipol moment değişikliğine neden olduğu alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışım soğurulur. Yani ışım sistemde dipol moment değişikliğine neden olmazsa soğurulamaz. Bu yüzden N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi homonükleer ve CCl<sub>4</sub> gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller IR ışınlarını soğurur. IR ışınlarını soğuran maddelere “IR aktif maddeler” denir [13].

Moleküllerin titreşimleri ile ilgili olan, infrared soğurma, iki kısımda incelenebilir. Bunlar; klasik kuram ve kuantum kuramıdır.

### KLASİK KURAM

$\vec{\mu}$ , molekülün elektrik dipol momentini kartezyen koordinat sisteminde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ve  $\mu_z$  şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen  $\nu$  frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini  $\vec{\mu}$  veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir [14]. Yani genel anlamda, bir molekülün  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için,  $\vec{\mu}$  dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Bu titreşim, spektrumun infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşıma göre molekülün dipol momentini, denge konumu etrafında  $\varphi$  titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak, Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \varphi_k \right\} + \frac{1}{2} \sum \left\{ \left( \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \varphi_k^2} \right) \varphi_k^2 \right\} + \dots \quad (1.9)$$

elde edilir. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentini, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için,  $\varphi_k$ ’nın , yüksek dereceden olan terimleri ihmal edilip birinci dereceden terimi alınır; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \varphi_k \right\} \quad (1.10)$$

olarak yazılır. Eş. 1.10'a göre bir molekülün bir titreşim modunun IR aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya elektriksel dipol moment bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_r}{\partial \varphi_k}\right)_0 \neq 0 \quad (r = x, y, z) \quad (1.11)$$

olmalıdır [9].

### KUANTUM KURAMI

Molekül infrared ışınımı soğurduğunda temel durum ve uyarılmış durumlar arası geçiş olur. Bu geçiş sonucu yayımlanan infrared ışınımın bir titreşime ait spektrum bandı verebilmesi, yani titreşimin infrared aktif olabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gereklidir. Kuantum kuramına göre infrared spektroskopisinde aktiflik şartı,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (1.12)$$

şeklinde verilir. Burada  $\vec{\mu}_{nm}$  geçiş olasılığı,  $\psi^{(n)}$  n. uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekülün dalga fonksiyonu,  $\psi^{(m)}$  taban titreşim enerji seviyesindeki molekülün dalga fonksiyonu,  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol moment vektörü,  $d\tau$  hacim elemanı olarak verilir. “Eş.1.10”, “Eş.1.12” de yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k}\right)_0 \int \psi^{(n)} \varphi_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (1.13)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  ortogonal olduklarından ( $n \neq m$ ) bu terim sıfır olur. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Bu nedenle,

infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşimi sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani;  $\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \neq 0$  ise, o titreşim IR de gözlenir. Buna infrared gözlem (aktiflik) şartı denir [15].

## 1.2.2 RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan fakat çalışma prensipleri farklı olan Raman spektroskopisi molekül üzerine görünür bölgede tek frekanslı (monokromatik) bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde saçılan ışınımı inceler. *Saçılma*, gelen fotonun moleküle çarparak  $360^\circ$ de küresel olarak yayınlanmasıdır. Raman saçılmasının incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler hakkında veriler elde edilebilir. Raman spektroskopisinin temelini oluşturan ışının saçılma olayı klasik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde incelenebilir.

### KLASİK KURAM

Bir maddeye  $\nu$  frekanslı ve elektrik alanı

$$\vec{E} = E_0 \sin 2\pi\nu t \quad (1.14)$$

olan bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, maddeyi oluşturan moleküllerin yapı taşları elektron ve çekirdekler, gelen elektromanyetik dalganın elektrik alanıyla etkileşirler. Elektrik alanın etkisiyle Coulomb Yasası gereği birbirlerine zıt yönlerde hareket eder. Yüklerin yer değiştirmeleri sonucunda molekül içindeki yük dağılımı yani kutuplanması değişir. Molekülün yük dağılımında meydana gelen değişim bir indüklenmiş elektriksel dipol oluşturur. Oluşan bu dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (1.15)$$

$\vec{\mu}$ : İndüklenen elektriksel dipol moment

$\alpha$ : Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilitesi) olup dokuz elemanlı simetrik bir tensördür.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

Eş.1.14 matris formatında aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

Eğer molekül elektronik olarak izotropik değilse indüklenmiş dipol momenti, elektrik alan bileşeni boyunca farklı olacaktır. Bu nedenle molekülün titreşim hareketi esnasında denge konumundan uzaklaştığı her küçük yer değiştirme için kutuplanma tensörü farklı bir değer alacaktır. Molekülün denge konumu civarındaki küçük titreşimleri göz önünde tutularak küçük yer değiştirmeler için kutuplanma tensörü, Taylor serisine açılabilir.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (1.18)$$

$\alpha_0$ : Molekülün denge konumundaki kutuplanma yatkınlığı

$q = r - r_0$ : İki atomlu molekül için denge konumundan ayrılma miktarı

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ : Kutuplanmanın  $q$  normal titreşim moduna göre 1. türevidir. (kutuplanma üzerinde titreşim modunun yaptığı değişim.) İkinci terimin katkısı diğerlerine göre daha az olduğundan ihmal edilir.

$\nu_0$  frekansında titreşen bir molekülün  $q$  denge konumundan ayrılma miktarı zamanın bir fonksiyonu olarak,

$$q = q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (1.19)$$

şeklinde yazılır.

(1.18) deki ifade de ilk iki terim dışındaki ifadeler ihmal edilip (1.19) ifadesi (1.18) ifadesinde yerine yazıldığında kutuplanma yatkınlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (1.20)$$

(1.14) ve (1.20) ifadeleri (1.15) ifadesinde yerine konulup

$$\sin A \cdot \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)] \quad (1.21)$$

özdeşliği yardımıyla düzenlenirse (1.22) deki elektrik alan etkisi altında moleküllerin indüklenmiş dipol momenti ifadesi elde edilir.

$$\vec{\mu} = \left[ \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \right] E_0 \sin 2\pi\nu t$$

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} q_0 E_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu + \nu_0)t] \quad (1.22)$$



Rayleigh saçılması

Stokes saçılması

Anti-stokes saçılması

Yukarıdaki ifade de titreşen elektriksel dipolün  $\nu$ (Rayleigh Saçılması),  $\nu - \nu_0$ (Stokes saçılması) ve  $\nu + \nu_0$  (anti-Stokes) frekanslarında elektromanyetik dalga yayınladığını göstermektedir. Bir titreşimin Raman'da gözlenebilmesi için gerekli olan aktiflik şartı;

$$\left[ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \right] \quad (1.23)$$

dır. Yani molekül titreşimi sırasında değişen bir kutuplanma yatkınlığı olması gerekmektedir [1-5-16].

## KUANTUM KURAMI

Kuantum kuramı, gelen radyasyon ve molekülleri kuantum parçacıkları olarak inceler. Burada, örnek molekül üzerine  $\nu$  frekanslı elektromanyetik dalga gönderilerek, elektromanyetik dalganın  $h\nu$  enerjili fotonlarıyla, örnek molekülün esnek ve esnek olmayan çarpışmaları incelenir. Söz konusu esnek çarpışma ise, enerji korunumu söz konusu olduğu için saçılan fotonun frekansı değişmez ve gelen fotonun enerjisine eşit olur. Esnek olmayan çarpışma söz konusu olduğunda ise  $h\nu$  enerjili fotonlar kuantum şartlarına uygun biçimde iki titreşim düzeyi arasındaki enerji farkı kadar molekülden enerji alır veya aktarır [1-15-16].

Enerjinin korunumundan fotonla molekülün çarpışmadan önceki ve sonraki durumları için enerji ifadeleri,

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad (1.24)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadede,

$E$  : Molekülün çarpışma öncesi titreşim, dönü ve elektronik enerjisi,

$h\nu$  : Gelen fotonun enerjisi,

$E'$  : Molekülün çarpışma sonrası titreşim, dönü ve elektronik enerjisi,

$h\nu'$ : Saçılan fotonun enerjisidir.

(1.24) ifadesinden yararlanarak gelen ve saçılan ışının frekansları arasında aşağıdaki gibi bir bağlantı yazılabilir.

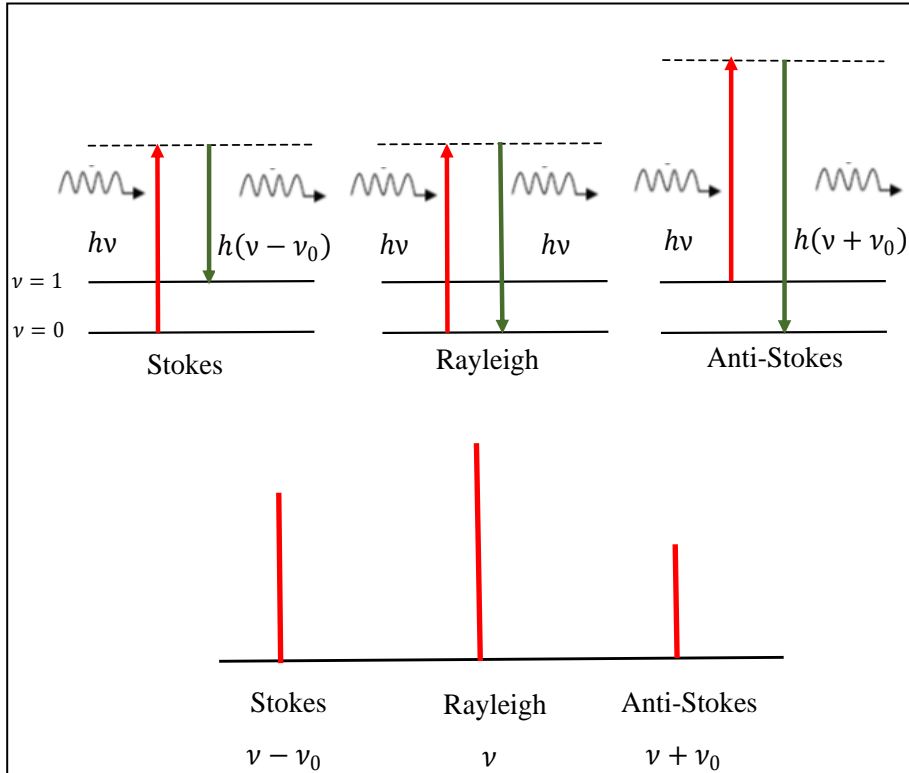
$$\nu - \nu' = \frac{E' - E}{h} \quad (1.25)$$

Eş.1.25'den faydalanarak gelen ve saçılan fotonun enerji değerlerinden saçılma türleri belirlenebilir.

**Rayleigh Saçılması:**  $E' = E, \nu = \nu'$  olduğu esnek çarpışma durumudur. Bu saçılmada bir molekül foton etkisiyle, taban titreşim düzeyinden daha yüksek bir titreşim düzeyine çıkıp tekrar ilk haline geri dönerken saçılan foton aynı frekansta saçılmaktadır.

**Stokes Saçılması:**  $E' > E, \nu > \nu'$  olduğu esnek olmayan çarpışma durumudur. Bu saçılmada taban titreşim seviyesindeki molekül uyarılarak daha yüksek bir titreşim enerji seviyesine geçtikten sonra uyarılmış bir titreşim seviyesine geri döner. Gönderilen foton molekülün en son bulunmuş olduğu uyarılmış titreşim enerji seviyesi ile temel titreşim enerji seviyesi arasındaki enerji farkı kadar enerji kaybederek saçılmaktadır. Yani saçılan fotonun frekansı gelen fotonun frekansına göre küçülmüştür.

**Anti-Stokes Saçılması:**  $E > E', \nu' > \nu$  olduğu esnek olmayan çarpışma durumudur. Bu saçılmada uyarılmış bir titreşim enerji seviyesindeki molekül foton tarafından uyarılarak daha yüksek bir titreşim enerji seviyesine geçer ve daha sonra temel titreşim enerji seviyesine döner. Molekülün ilk ve son durumdaki titreşim enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı gelen fotona aktarılarak saçılma gerçekleşir. Yani saçılan fotonun frekansı gelen fotonun frekansına göre büyümüştür [10-17-18-19].



Şekil 1.6 Rayleigh, stokes ve anti-stokes saçılmaları için enerji seviye diagramı



Raman saçılması için seçicilik kuralı,  $\Delta\nu = \pm 1$  dir. Stokes geçişleri  $\Delta\nu = +1$ , Anti-Stokes geçişleri  $\Delta\nu = -1$  durumunda gerçekleşir. Maxwell-Boltzmann dağılımına göre normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu nedenle Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir ve Stokes saçılmalarının gözlenmesi Anti-Stokes saçılmalarına göre daha fazladır.

### 1.2.3 KARŞILIKLI DIŞARLAMA İLKESİ

İnfrared ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenmeyebilir. Bir molekül i simetri merkezine sahipse infraredde gözlenen titreşimleri ramanda, ramanda gözlenen titreşimleri de infraredde gözlenmez. Bu “*karşılıklı dışlama kuralı*” (*rule of mutual exclusion*) olarak bilinir [20].

IR ve Raman spektroskopileri, bazen aynı titreşimleri verirler. Bazen de molekülün farklı titreşimlerini verirler ve birbirlerini tamamlarlar. Bu pikler, aynı enerjide olmalarına rağmen şiddet bakımından farklı olabilirler [21].

### 1.3 MOLEKÜLER SİMETRİ

Schrödinger denklemi atom ve moleküllerde sadece hidrojen atomu ve hidrojen iyonu için tamamen çözülebilir. Çok elektronlu molekül için hamiltonyen ifadesi yazılacak olursa hamiltonyende etkileşim terimleri (elektron-çekirdek etkileşmesi, elektron-elektron etkileşmesi, spin-orbital etkileşmesi, spin-spin etkileşmesi...) yer alır. Bunun için belirli yaklaşımlar yapmak gerekir.

Grup teori denilen özel matematiksel yöntem kullanılırsa Schrödinger denklemi çözülmeyen incelenen molekülün dalga fonksiyonu, enerji seviyeleri, hangi enerji seviyeleri arasında geçişlerin olabileceği hakkında yorum yapabiliriz.

Molekölün simetrisini molekölü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni oluşturmaktadır.

Bir molekölün denge konumundaki simetri özellikleri molekölün bir nokta grubuna ve simetri elemanlarına sahip oluşu ile ifade edilmektedir. Bir molekölün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekölün en az bir noktası yer değiştirmeden kalıyorsa bu gruplara nokta grupları denir. Nokta grupları aynı olan moleküllerin simetri elemanları ve işlemleri de aynıdır. Çok sayıda moleköl, simetri elemanlarının özelliklerine ve sayısına göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılır. Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanarak ortak özellikleri hakkında bilgi elde edebiliriz. İndirgeme formülü ve karakter tabloları yardımıyla hangi simetri türünde olduğu ve her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu bulunabilir. Bunun sonucunda simetrisi bilinen bir molekölün  $3N-6$  tane titreşiminden hangilerinin raman aktif, hangilerinin infared aktif olduğu tespit edilebilir [1-16-22].

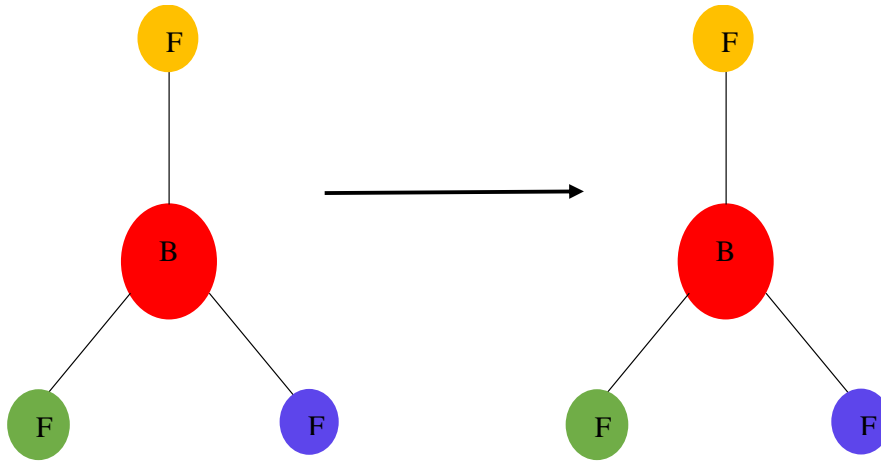
### 1.3.1 SİMETRİ ELEMANLARI VE SİMETRİ İŞLEMLERİ

Her moleköl en az bir simetri işlemine sahip olmalıdır bu da özdeşliktir. Simetri elemanına simetri işlemi uygulanır. Simetri işlemi uygulandığında moleköl hareket etmez, kütle merkezi yer değiştirmez, simetri elemanları molekölün kütle merkezinden geçer ve molekölde öteleme olmaz. Yani bu işlem sonunda moleköl ilk durumundan ayırt edilemeyecek (yani ilk durumuna eşit veya özdeş) bir duruma gelir. Simetri elemanı nokta, doğru, düzlem gibi geometrik niceliklerdir. Simetri işlemi ise yansıma, döndürme ve terslenme gibi bir hareketi tanımlar. Simetri elemanına birden fazla işlem uygulanabilir.

Çizelge 1.1 Simetri elemanları ve simetri işlemleri

SİMETRİ ELEMANI	SİMETRİ İŞLEMİ
Özdeşlik Elemanı	Özdeşlik İşlemi (E)
n Katlı Dönme Eksenı	n Katlı Dönme İşlemi ( $c_n$ )
Yansıma Düzlemi	Yansıma İşlemi ( $\sigma$ )
Simetrik Terslenme Merkezi	Terslenme İşlemi (i)
Tam Olmayan (Improper) Dönme Düzlemi	Improper Dönme İşlemi ( $S_n = c_n + \sigma$ )

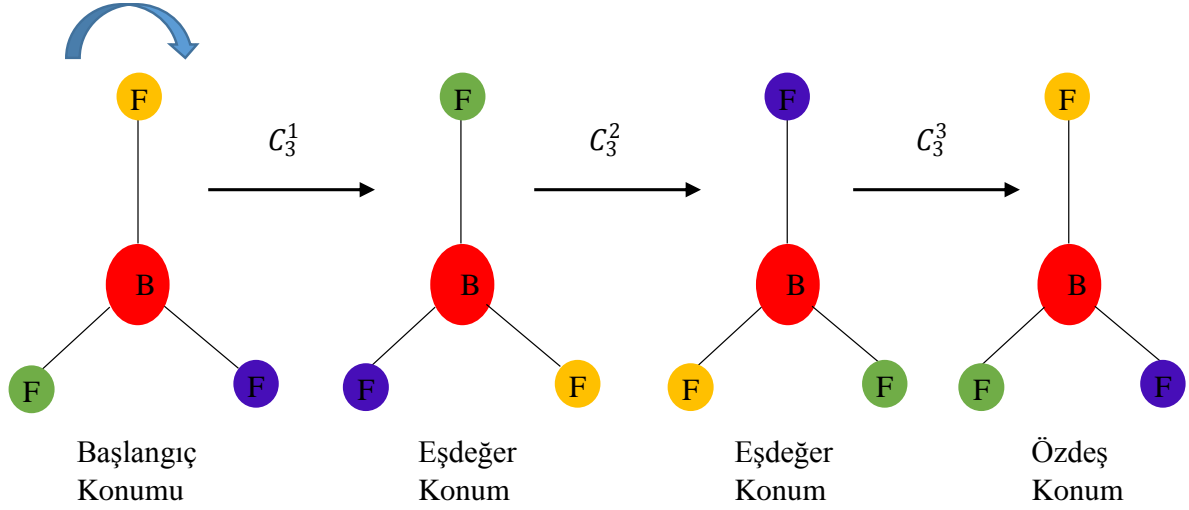
**ÖZDEŞLİK İŞLEMİ (E):** Tüm moleküllerin sahip olduğu bir simetri elemanıdır. Molekül, kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında, 360 derece döndürüldüğü zaman molekülün tüm atomlarının konumlarında herhangi bir değişiklik olmaz. Yani ilk durumu ve son durumu özdeş haldedir.



Şekil 1.7 Özdeşlik işlemi

**n KATLI DÖNME İŞLEMİ ( $C_n$ ):** Kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında molekülü saat ibreleri yönünde ya da ters yönde, n bir tam sayı olmak üzere  $2\pi/n$  radyan kadar döndürdüğümüzde molekülün şeklinde herhangi bir değişiklik olmuyorsa bu eksen molekülün n-katlı dönme eksenidir ve molekül n-katlı dönme eksenine sahiptir denir. Bu işlem verilen bir

eksende sadece dönme işlemi yapan bir simetri işlemidir. Molekül ilk durumuna özdeş duruma gelene kadar döndürülür. Bu işlem kaç döndürmede tamamlanıyorsa 'n' sayısı ona eşittir.



Şekil 1.8  $C_n$  n-katlı dönme işlemi

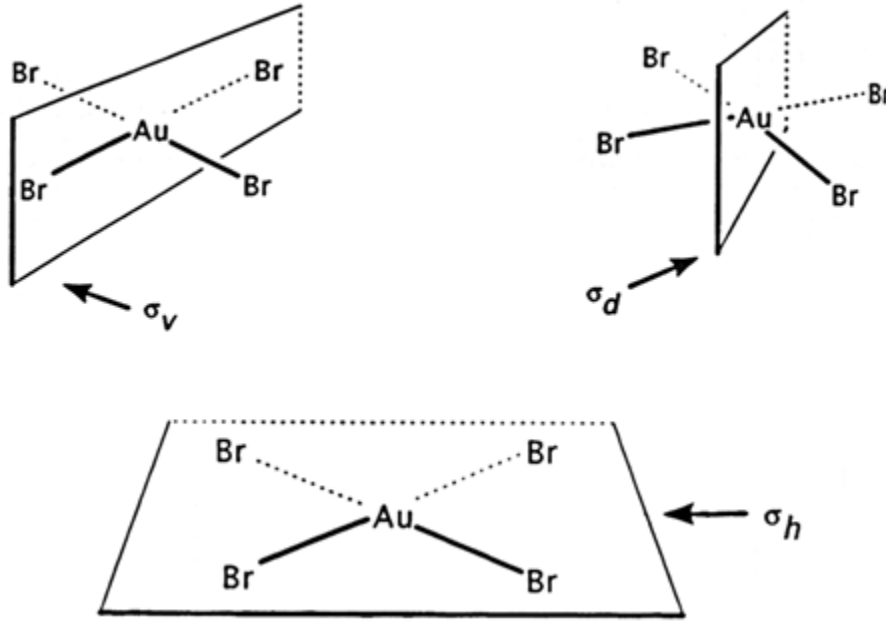
**YANSIMA İŞLEMİ ( $\sigma$ ):** Yansıma işlemi sonucunda molekülün bir noktası yansıma düzlemine dik ve eşit uzaklıkta başka bir noktaya hareket etmektedir. Yani molekülün kendisi ile ayırt edilemez bir ayna görüntüsü, molekülün tüm kısımlarının düzleme göre yansıması olarak oluşturulabiliyor demektir. Yansıma düzlemi üç şekilde ifade edilir. Eğer yansıma düzlemi baş dönme eksenine dik ise  $\sigma_h$ , baş dönme eksenini içine alıyorsa  $\sigma_v$ , baş dönme eksenini içine alıyor ve açıortaylardan geçiyorsa  $\sigma_d$  ile gösterilir.

Yansıma işleminde  $(x,y,z)$  vektör dönüşümleri aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\sigma(xy) : (x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$$

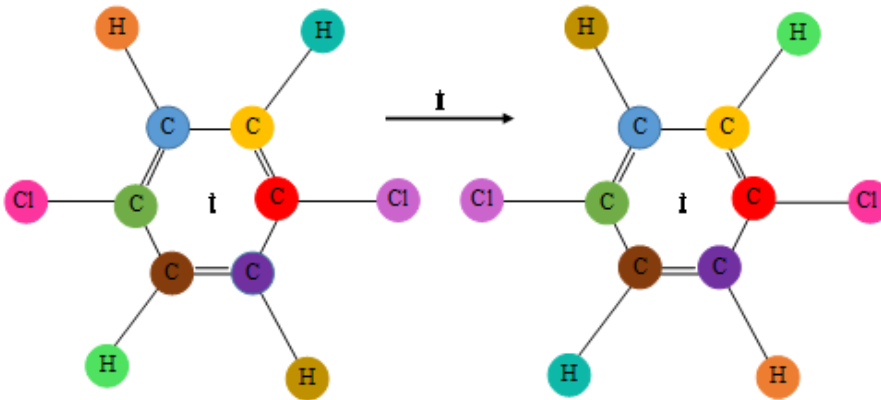
$$\sigma(xz) : (x, y, z) \rightarrow (x, -y, z)$$

$$\sigma(yz) : (x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$$



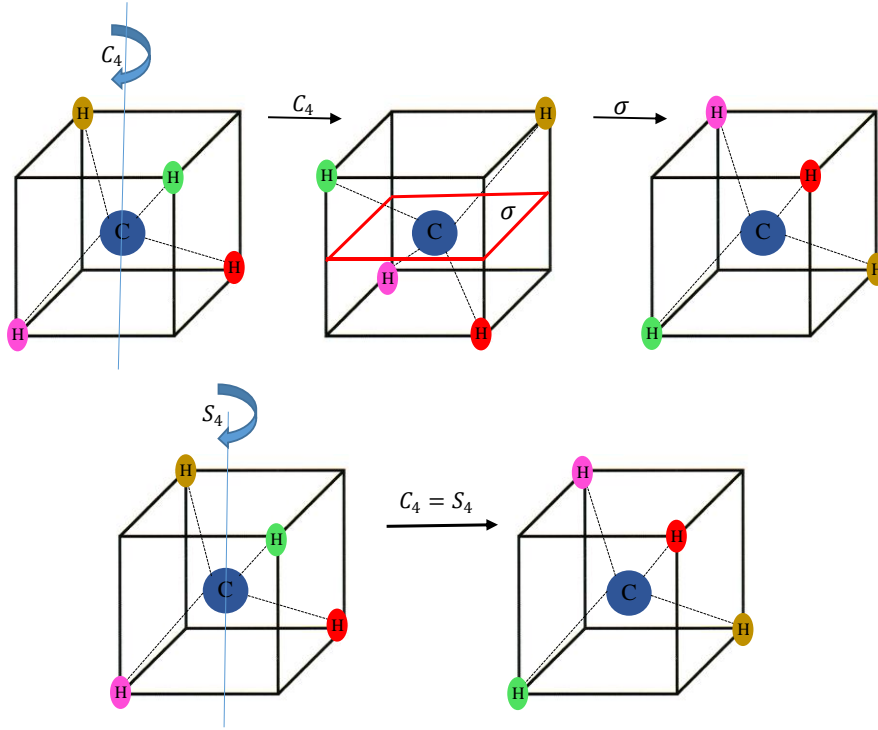
Şekil 1.9  $\sigma$  Yansıma Düzlemi

**TERSLENME (INVERSION) İŞLEMİ (i):** Terslenme merkezi olarak adlandırılan bir noktanın temel alınarak, molekülün bir noktasından başlayıp terslenme merkezinden geçtikten sonar eşit uzaklıkta ilerlendiğinde başlangıçtan ayırt edilemeyen bir noktaya gelinmesidir. (0,0,0) terslenme merkezi olduğu düşünülürse (x,y,z) vektör değişimi (-x,-y,-z) şeklinde olur.



Şekil 1.10 İ terslenme işlemi

**İmproper Dönme İşlemi ( $S_n = c_n + \sigma$ ):** n-katlı dönü eksenini etrafında molekül  $2\pi/n$  radyan kadar döndürülüp bu eksene dik bir düzlemden yansıtıldığı zaman molekülün başlangıçtan ayırt edilemez bir görünüme sahip olmasıdır.



Şekil 1.11  $S_n$  (n-katlı dönü+yansıma) işlemi

### 1.3.2 SİMETRİ NOKTA GRUPLARI

Bir molekülün tüm simetri elemanlarından oluşan gruba simetri nokta grubu denir. Simetri işlemlerinde molekülün ağırlık merkezi yer değiştiriyorsa molekülde nokta grubu oluşmaz. Nokta grubu bilinen bir molekül için o molekülde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceği belirlidir.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak oluşturulmuş her nokta grubu için ayrı karakter tabloları vardır. Karakter tabloları sayesinde nokta grubunu tayin edebilir, molekülün titreşimleri hakkında bilgi edinebiliriz. Örneğin bu tablolar yardımı ile titreşimlerin hangilerinin infrared aktif ve hangilerinin raman aktif olduğu bulunabilir. Spektrumlardaki hangi

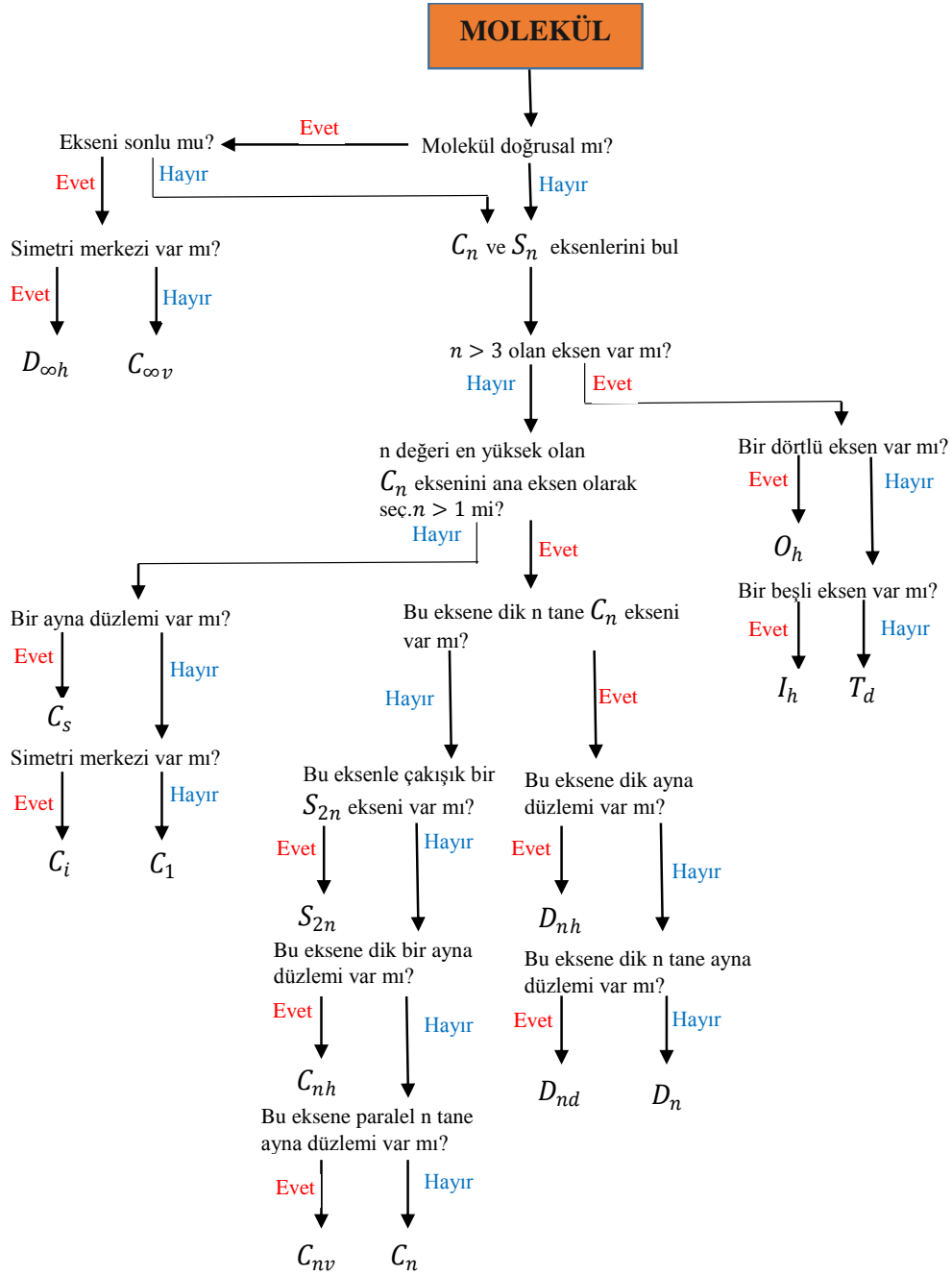
titreşim hareketinin hangi bandlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekül simetrisinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle özellikle infrared spektrumlarının açıklanmasında molekülün nokta grubunun ve simetri elemanlarının bilinmesi önemli bir role sahiptir.

Simetriye göre bir molekülün sınıflandırılması için tüm simetri işlemlerinin listelenmesi gerekir. Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Özel grup yüksek simetrik tetrahedral  $T_d$ , Oktahedral  $O_h$ , İkozahedral  $I_h$ , nokta gruplarını içerir. Nokta gruplarının temel elemanları çizelge 1.2’ de verilmiştir.

Çizelge 1.2 Nokta Gruplarının temel elemanları

Nokta Grupları	Temel Elemanlar
C Grupları	
$C_1$	E
$C_s$	E, Yansıma noktası
$C_i$	E, Terslenme
$C_n$	E, n-katlı dönme eksenini
$C_{nv}$	E, n-katlı dönme eksenini, n tane düşey düzlem
$C_{nh}$	E, n-katlı dönme eksenini, yatay düzlem
$C_{\infty v}$	E, $\infty$ katlı dönme eksenini, $\infty$ tane yatay düzlem (simetrik olmayan doğrusal moleküller)
D Grupları	
$D_n$	E, n-katlı dönme eksenini, n katlı dönme eksenine dik n tane $C_2$ eksenini
$D_{nh}$	E, n-katlı dönme eksenini, n katlı dönme eksenine dik n tane $C_2$ eksenini, yatay düzlem
$D_{nd}$	E, n-katlı dönme eksenini, n katlı dönme eksenine dik n tane $C_2$ eksenini ve bunların açıortaylarından geçen $\sigma_d$ düşey düzlem
$D_{\infty h}$	E, $\infty$ katlı dönme eksenini, ona dik $\infty$ tane $C_2$ eksenini, $\sigma_h$ yatay düzlem (doğrusal simetrik moleküller)
Özel Gruplar	
$T_d$	E, 4 tane $C_3$ , 3 tane $S_4$ , karşı kenarortay ve bir kenarı içeren 6 tane düzlem
$O_h$	E, 3 tane $C_4$ , 4 tane $C_3$ , 6 tane düzlem
$I_h$	E, 3 tane $C_4$ , 4 tane $C_3$ , 6 tane düzlem, 6 tane $C_5$

Molekül düzgün sekizyüzlü bir yapıya sahipse octahedral, düzgün dörtyüzlü bir yapıya sahipse tetragonal bir yapıya sahiptir. Verilen molekülün nokta grubu belirlenirken izlenmesi gereken aşamalar Şekil. 1.12 'de verilmiştir [16-23].



Şekil 1.12 Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesi için şematik gösterim



### 1.3.3 ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMLERİ

Mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklar için, bir moleküldeki tüm atomlar diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedirler. İki ve üç atomlu basit moleküllerdeki titreşimlerin sayısını, çeşidini ve bu titreşimlerin soğurmaya neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı artan karmaşık molekülde çeşitli tipte atomlar ve bağlar bulunabilir ve bu molekülde çok sayıda titreşim söz konusu olur. Bu nedenle çok atomlu molekülün titreşim hareketi diğer moleüllere göre karmaşıktır.

Bir moleküldeki tüm atomların aynı frekans veya aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler (normal modlar) denir. Çok atomlu molekülün titreşim sayıları atom sayılarına ve molekül yapılarına göre değişiklik göstermektedir.  $N$  atom sayısı olmak üzere bir molekülün, üç boyutlu uzayda her atomunun konumunu belirleyebilmek için ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) koordinatlarının bilinmesi gerekmektedir. Burada her atomun konumunu belirlemek için üç koordinata ihtiyaç olduğundan, bütün atomların konumu  $3N$  tane koordinatın bilinmesiyle belirlenebilir ve her atomun koordinatı diğer atomların koordinatlarından bağımsız olarak belirlendiği için molekülün  $3N$  tane serbestlik derecesi vardır diyebiliriz.

Molekülün sahip olduğu serbestlik derecesinden yola çıkarak çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir.

Bir molekülün hareketini tanımlamada molekülün uzayda kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi ya da başka bir deyişle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önünde bulundurulur.

Molekülün bir bütün olarak üç boyutlu uzaydaki öteleme hareketini belirlemek için kütle merkezi referans alınarak üç koordinat değerinin bilinmesi gerekmektedir bu nedenle ötelenme hareketi belirlenirken 3 serbestlik derecesi kullanılır ve geriye  $3N-3$  serbestlik derecesi kalır. Lineer olmayan moleüllerin dönme hareketleri birbirlerine dik üç eksen etrafında bileşenlere sahiptir. Bu eksenlerdeki bileşenlerin bilinmesi için 3 koordinatın bilinmesi gerekmektedir. Bunun için molekülün dönme hareketinin belirlenmesinde 3 serbestlik derecesi kullanılmaktadır. Sonuç olarak geriye  $3N-6$  serbestlik derecesi kalır. Geriye kalan  $3N-6$  serbestlik derecesi lineer olmayan bir molekülde iç titreşim hareketi sayısını vermektedir. Lineer molekülde ise bağıl eksen etrafında dönme hareketi olmadığı için bu moleüllerin üç boyutlu uzaydaki dönme

hareketleri 2 serbestlik derecesiyle belirlenmektedir ve  $3N-5$  tane farklı iç titreşime sahiptirler. Her iki durumda  $N$  atomlu bir moleküldeki atomlar arasında toplamda  $N-1$  bağ olduğu için iç titreşimlerin  $N-1$  tanesini bağ gerilme hareketi oluşturur. Lineer olmayan moleküller için geriye kalan  $2N-5$  titreşim sayısı açılı bükülme hareketidir. Bu durum Lineer moleküller için  $2N-4$  açılı bükülme titreşim hareketi olarak görülür. Titreşim hareketlerinin her biri normal mod olarak isimlendirilir.

Bir molekülün infrared spektrumunda temel titreşim frekansları, üst ton titreşim frekansı, fermi rezonansı, sıcak band titreşimi, kombinasyon titreşim bandları gözlenir.

- **Temel titreşim frekansları:** Maxwell-Boltzmann dağılımına göre normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu sebeple bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar taban enerji seviyesinden birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan geçişlerde gözlenir.  $\nu = 0 \rightarrow 1$  şeklinde temsil edilen geçiş temel geçiş olarak bilinmektedir ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denilmektedir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez.
- **Üst ton titreşim frekansları:** Temel titreşim frekanslarının iki, üç veya daha fazla katlarında ( $\nu : 0 \rightarrow 2, 3, 4, \dots$ ) oluşan geçişlerdir. Üst ton soğurmasının şiddeti genellikle düşüktür ve pikler gözlenmeyebilir.
- **Kombinasyon (fark ya da birleşim) titreşimi:** İki ya da daha fazla temel titreşim frekansının farkı ya da toplamı olarak ortaya çıkan bandlardır. Kombinasyon bandları bazen bir fotonun iki titreşim modunu aynı anda uyarması sonucunda ortaya çıkabilir.
- **Sıcak band titreşimi:** Üst uyarılmış titreşim düzeylerinden başlayan geçişlerde ( $\nu=1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 3, \dots$ ) ortaya çıkan bandlardır.
- **Fermi rezonansı:** Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üst ton ya da kombinasyon titreşim frekansı birbirlerine çok yakınlarsa aralarında bir etkileşme (rezonans) meydana gelir. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton ya da kombinasyon bandı yerine, temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış olan iki şiddetli titreşim bandı gözlenir. Bu durum ilk kez Fermi tarafından  $CO_2$  molekülünün frekanslarının incelenmesi sırasında gözleendiğinden bu etkileşme Fermi Rezonansı olarak bilinmektedir [17-20-22-24].

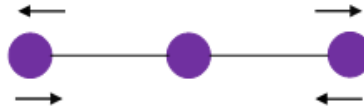
### 1.3.4 MOLEKÜL TİTREŞİM TÜRLERİ

Bir molekülün herhangi bir frekansta titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” denilmektedir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [25].

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa N-1 bağı olacağından  $3N-6$  titreşimden  $2N-5$  tanesi açı bükülme titreşimi geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir.  $3N-5$  titreşime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tanesi açı bükülme geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi dörde ayrılır [25-26].

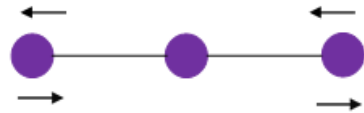
**1.3.4.1 Gerilme Titreşimleri (Stretching):** Moleküldeki atomlar arasındaki bağıın bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak aynı anda uzama ve kısılma hareketiyle oluşan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Simetrik gerilme ve asimetric gerilme olarak ikiye ayrılır. Bağ gerilme titreşimleri  $v$  ile gösterilir.

- a) **Simetrik gerilme:** Moleküle ait bağların periyodik olarak aynı anda uzaması ya da kısılması hareketidir ve  $v_s$  ile gösterilir.



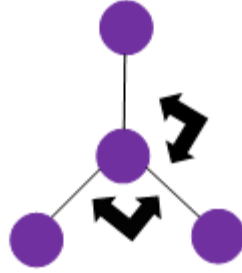
Şekil 1.13(a) Simetrik gerilme

- b) **Asimetric gerilme:** Moleküle ait bağların bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması hareketidir ve  $v_a$  ile gösterilir.



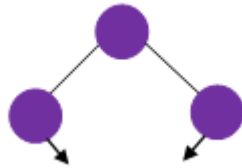
Şekil 1.13(b) Asimetric gerilme

1.3.4.2 **Açı Bükülme Titreşimleri (Bending):** Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağ uzunlukları değişmeden, arasındaki açının değişmesidir. Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şeklidir ve  $\delta$  ile gösterilir. Molekül içerisinde dört şekilde görülür.



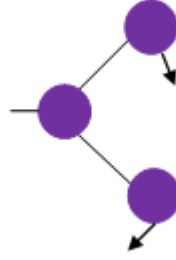
Şekil 1.13(c) Açı bükülmesi

- **Makaslama (Scissoring):** İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve  $\delta_s$  ile gösterilmektedir. Düzlem içi açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur.



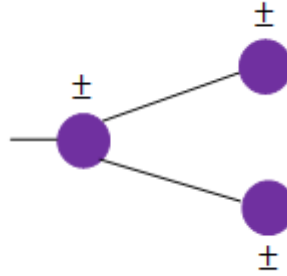
Şekil 1.13(d) Makaslama

- **Sallanma (Rocking):** Düzlem içi açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür. Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki ya da bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirlerini takip edecek yöndedir ve  $\rho_r$  ile gösterilir.



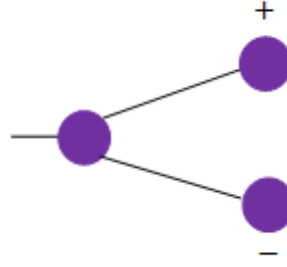
Şekil 1.13(e) Sallanma

- **Dalgalanma (Wagging):** Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine sebep olan titreşim hareketidir. Bağ uzunlukları ve bağların arasındaki açı değişmeden molekül düzlem dışına hareket etmektedir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür.  $w$  ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder.



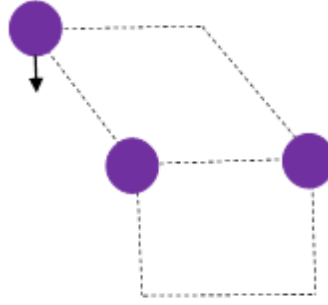
Şekil 1.13(f) Dalgalanma

- **Kıvrırma (Twisting):** Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine sebep olan titreşim hareketidir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür.  $t$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir.



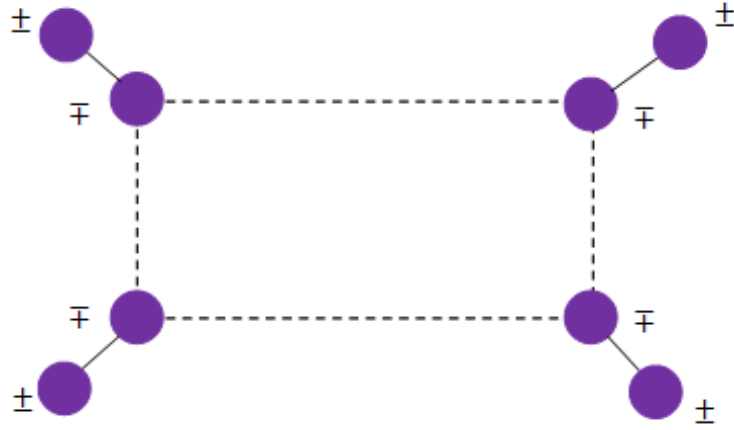
Şekil 1.13(g) Kırırma

**1.3.4.3 Burulma (Torsion):** İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozacak şekilde değişimine sebep olan titreşimdir ve  $\tau$  ile gösterilir.



Şekil 1.13(h) Burulma

**1.3.4.4 Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending):** Molekülün bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, molekülün atomlarının birbirlerine göre zıt yönde ve düzleme dik hareketidir. Genellikle kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülen hareket, biçiminden dolayı “şemsiye (umbrella) titreşimi” ismi ile anılır ve  $\gamma$  ile gösterilir [25-27-28].



Şekil 1.13(1) Düzlem dışı açılı bükülme

### 1.3.5 GRUP FREKANSLARI

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin infrared spektrumları incelendiği zaman bu atom gruplarının molekülün temel titreşiminden bağımsız olarak farklı şekilde titreştiği görülür. Aslında normal titreşimde molekülün tamamı bir salınım yapar. Bu durumda da çok atomlu moleküllerde bağımsız bir titreşim olduğu düşünülemez.

Grup frekansı, özel bir grubun titreşimlerinin molekülün geri kalan kısmından bağımsız olduğu varsayımına dayanmaktadır. Fakat normal titreşimde tüm çekirdekler harmonik salınım yapmaktadırlar. Yani grup frekansı gibi yalnız bırakılmış titreşimler normal titreşim tanımına ters düşmektedir. Eğer molekülde diğer atom gruplarına kıyasla daha ağır atomlar (CCl, CBr, Cl) ya da daha hafif atomlar (NH, OH, CH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>) varsa, yalnız bırakılmış titreşim fikri çok da yanlış olmaz. Çünkü daha ağır ya da daha hafif olan gruplara ait atomların harmonik titreşimlerinin genlikleri (ya da hızları) molekülün geri kalan atomlarından daha büyük ya da daha küçüktür. Bunun sebebi titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmasıdır. Bu nedenle bu frekanslara "grup frekansları" denilmektedir.

Harmonik titreşici frekansı  $k$ : kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş kütle olmak üzere,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.26)$$

ile ifade edilmektedir. Kuvvet sabiti büyük olduğunda atomların denge pozisyonunda hareketi zorlaşacağından, ikili ve üçlü bağların (C=O, C=C, C=N, C≡N, C≡C gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 1.3'de verilmiştir. Birçok organik ve inorganik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılmaktadır [17-26-29-30].

Çizelge 1.3 Grup frekansları [31]

GRUP	GÖSTERİM	TİTREŞİM DALGA SAYISI ARALIĞI (cm <sup>-1</sup> )
O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
C-H gerilme (aromatic halkalar)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10-2872±5
CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10-2853±10
C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
C≡O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Grup frekansları buldukları spektral bölgeye göre belirlenmektedirler. Bu spectral bölgeler 3750-2700 cm<sup>-1</sup> dalgasayısına sahip hidrojenik bağ gerilme bölgesi, 2500-2000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısına sahip üçlü bağ gerilme bölgesi, 2000-1500 cm<sup>-1</sup> dalga sayısına sahip ikili bağ gerilme bölgesi ve 1500-600 cm<sup>-1</sup> dalgasayısına sahip parmak izi bölgesi olmak üzere dört grupta incelenmektedir.

- **Hidrojenik Bağ Gerilme Bölgesi:** Organik kimyada karbon ve hidrojen atomlarından oluşan bileşikler alifatik ve aromatik bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılır. Alifatik bileşikler karbon atomlarının doğru biçiminde dallanarak veya halka biçiminde bir araya gelmesiyle oluşurken aromatik bileşikler benzen ve benzeri halkaları içerir. O-H gerilmesi 3700-3600 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı aralığında, N-H bağ gerilmesi 3400-3300 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı aralığında gerçekleşmektedir. N-H



bağ gerilmesi O-H bağ gerilmesine oranla daha keskin bir band yapısına sahiptir. C-H bağ gerilme titreşimleri alifatik bileşiklerde  $3000-2850\text{ cm}^{-1}$  dalgasayısı aralığında gerçekleşmektedirler.  $\text{CH}_3$  gruplarında antisimetrik titreşimler  $2965\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  gruplarında antisimetrik titreşimler  $2930\text{ cm}^{-1}$  dalgasayılarında gözlenmektedirler. C-H grubuna, komşu grupların elektronik etkileri bu bölgedeki bandların titreşim frekanslarını etkilemektedir. Aldehit ( $\text{H-C=C}$ ) grubunun C-H gerilme titreşimleri  $2850\text{ cm}^{-1}$  ve  $2750\text{ cm}^{-1}$  dalgasayılarında gözlenirler. C-H grubu aromatik halkaya bağlanmış ise gerilme titreşimleri yüksek frekanslara kayar,  $3000\text{ cm}^{-1}$  ve  $3100\text{ cm}^{-1}$  dalgasayılarında gözlenir [32-33-34].

- **Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi:** Bunlar büyük kuvvet sabitine sahip kimyasal bağlar olduklarından, üçlü bağlar üzerinde gerçekleşen bağ gerilme titreşim modlarına ait temel titreşim frekansları orta kırmızı-altı bölgenin yüksek frekans aralığında yer alırlar ( $2500\text{ cm}^{-1}$ ,  $2000\text{ cm}^{-1}$  dalgasayılarında gibi).  $\text{C}\equiv\text{N}$  bağ gerilme titreşimleri  $2300\text{ cm}^{-1}$  ve  $2200\text{ cm}^{-1}$  aralığında,  $\text{C}\equiv\text{C}$  bağ gerilme titreşimleri  $2300-2050\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir.  $\text{C}\equiv\text{C}$  grubunun titreşim bandının şiddeti, nitril grubunun titreşim bandının şiddetinden çok küçük olması nedeniyle bu iki titreşim birbirinden kolayca ayırt edilebilir.
- **İkili Bağ Gerilme Titreşimi Bölgesi:**  $\text{C=O}$  ve  $\text{C=C}$  bağ gerilme titreşimleri bu bölgede gözlenen temel titreşimlerdir. Spektrumda gözlenen en şiddetli bandlar karbonil titreşimleri olup  $1650-1830\text{ cm}^{-1}$  dalgasayısı aralığında gerçekleşir.  $\text{C=C}$  bağ gerilmeleriyle ilişkili bandlar da  $1650\text{ cm}^{-1}$  dalgasayısında gerçekleşmesine rağmen şiddetinin çok düşük olması nedeniyle IR spektrumunda zayıf olarak gözlenir ya da hiç gözlenmez.  $\text{N=C}$  bağ gerilme titreşimleri de yine  $\text{C=C}$  ile aynı spektrum bölgesinde ancak şiddetli bandlarla gözlenir. Amino gruplarına ait N-H açılı bükülme titreşimleri de  $1630-1500\text{ cm}^{-1}$  dalgasayısına sahip bölgede şiddetli bandlarla gözlenmektedir.
- **Parmak İzi Bölgesi:** Bu bölgede  $1500-600\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip titreşimler gözlenmektedir.  $1500\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısından daha yüksek değerlerde titreşimlere denk gelen kiplerin işaretlenmesi mümkündür. Ancak  $1500\text{ cm}^{-1}$ 'de tekli bağların çoğu birbirine çok yakın frekanslarda titreştiği için bu titreşimler çiftlenmektedirler. Bu çiftlenimlerden birbirine oldukça yakın frekanslarda

titreşen C-H bağ gerilmesi ve C-C açılı bükülme titreşimleridir. Bu nedenle  $1500\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen titreşimlerin işaretlenmesi oldukça zordur.

Moleküller için karakteristik özelliklerin yer aldığı parmak izi bölgesinde tekli açılı bükülme frekansları da yer almaktadır. Bu grubun üyeleri çoğunlukla X-H bükülme titreşim frekanslarından oluşur. Aromatik halka yapılı moleküllerde  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen düzlem içi C-H açılı bükülme frekansları  $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen C-H düzlem dışı açılı bükülme frekansları ve  $1650\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen N-H açılı bükülme frekansları ve  $1450\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgede gözlenen O-H bükülme frekansları bu grubun üyesidirler.

C-O bağ gerilme titreşimleri  $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  arasında gerçekleşen oldukça şiddetli titreşimlerdir. Bir molekülün spektrumunda bu bölgede şiddetli bandın görülmemesi C-O bağ gerilme titreşiminin olmadığını gösterir. Nitro grubu ( $\text{NO}_2$ ) ise  $1475\text{ cm}^{-1}$  ve  $1550\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde oldukça şiddetli iki pik verir.

**Dalgalanma Frekans Bölgesi:** Genellikle NH ve CH dalgalanma frekansları  $650\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgede gözlenmektedir. Dalgalanma frekansları molekülün geometrik yapısına bağlı olarak oldukça büyük farklılaşma gösterebilir. Bu sebeple çok da belirleyici değildirler.

**Sallanma Frekans Bölgesi:** Bu grup içerisinde yer alan NH sallanma frekansları ise  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  arasındaki, CH sallanma frekansları genel olarak  $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgede gözlenmektedirler. Halka yapılı moleküllerde NH ve CH sallanma frekansları biraz daha yüksek ( $1050\text{ cm}^{-1}$  gibi) dalga sayısı bölgesinde gözlenir.

### 1.3.6 GRUP FREKANSLARINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER [29-35-36]

Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

**1.3.6.1 Molekül İçi Etkiler:** Molekül içi etkiler, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi, bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik oluşturan elektronik etki ve bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülen titreşimsel çiftlenimdir.

- **Çiftlenim (coupling):** Bir molekülde frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında ya da bir atoma bağlı iki titreşim arasında gözlenir ve band ikiye yarılr. Örneğin  $Y=Z$  gibi bir bağa sahip olan molekülün gerilme titreşimi için temel titreşim frekansı  $\nu_1$  olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen  $Y=Z=Y$  bağı için  $\nu_2 < \nu_1$  ve  $\nu_3 > \nu_1$  frekanslarında iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni  $ZY_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemesiyle  $\nu_1$  frekanslı titreşimde  $\nu_2$  ve  $\nu_3$  frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denilmektedir. Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıda artışa bağlı olarak azalmaktadır.
- **Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi:** Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin büyümesi ya da küçülmesi o bağında kuvvet sabitinin sırayla büyümesine ya da küçülmesine sebep olur. Böylece titreşim frekansları yükselir veya düşer. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının yükselmesine veya düşmesine komşu bağ etkisi denilmektedir. Örneğin  $Y-Z$  gibi tek bağ içeren grupların gerilme titreşim frekansları  $C=O$ ,  $C=C$ ,  $C=N$  gibi çift bağ bulunan grupların gerilme titreşim frekanslarından daha küçüktür. Bunun sebebi çift bağın kuvvet sabitinin tek bağın kuvvet sabitinin yaklaşık iki katı olmasıdır.
- **Elektronik etki:** Herhangi bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkiye "elektronik etki" denilmektedir. Rezonans ve indüktif etki olmak üzere iki kısımda incelenmektedir. Rezonans etki sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanmaktadır. Rezonans etki çift bağın karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına sebep olur. Bu etki ile çift bağın tek bağa dönüşme olasılığı yüksektir. Bu sebeple düşük frekansa kayma olur ve grup titreşim frekansı azalır. İndüktif etki diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin bir gruba olan etkisi olarak tanımlanmaktadır. Pozitif ve negatif etki olarak ikiye ayrılmaktadır. Pozitif etki söz konusu bağın elektron yoğunluğunu artırır ve molekülün soğurma frekansı artar. Negatif etki ise bunun tam tersidir.

**1.3.6.2 Molekül Dışı Etkiler:** Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında elde edilir. Bunun sebebi madde gaz halinde iken bir molekülün yakınında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekülün yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki şekilde incelenebilir.

- **Dipolar (çift kutupsal) etkilenme:** Polar bir molekülün negatif ucuyla diğer bir polar molekülün pozitif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak tanımlanır. Örneğin aseton molekülünün ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm<sup>-1</sup>, sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. Bunun sebebi sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu şekilde meydana gelen kaymalar 25 cm<sup>-1</sup> civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşme olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir.
- **Hidrojen bağı ile etkilenme:** Dipolar etkilenme sonucunda meydana gelen kaymalar düşük olmasına karşın H bağı ile meydana gelen kaymalar büyük değerlerde olabilmektedir. H bağı basitçe Y-H...Z şeklinde gösterilebilir. Z atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunmaktadır. Y atomu ise hidrojenden daha elektronegatif bir atom içermektedir. Eğer bu etkileşme moleküller arasında gerçekleşiyorsa moleküller arası H bağı, aynı molekül içinde gerçekleşiyorsa molekül içi H bağı ismini alır. H bağının Y-H bağına zayıflatmasından dolayı Y-H gerilme titreşim frekansında azalma H...Z bağı nedeniyle Y-H bükülme titreşim frekansında artma meydana gelir.

### 1.3.7 İZOTOPIK YER DEĞİŞTİRME

Bir molekülde herhangi bir atom izotopu ile yer değiştirdiğinde bu molekülün titreşim frekansı, önceki frekans değerinden farklı olacaktır. Bu fark, sadece kütlede dolaydır. Frekans kaymaları spektrumların analizinde önemli bir yer tutmaktadır.

## 2. BİLGİSAYAR HESAPLAMA METOTLARI

Moleküllerin oluşması için birden çok atom bir araya gelerek kararlı bir yapı oluştururlar. Bu kararlı yapı oluşurken atomların son yörüngelerinde serbest halde gezinen elektronlar çekirdekler arasında bir yoğunluk oluşturarak iki veya daha fazla atomun birbirine bağlanmasını sağlamaktadırlar. Yani atomlar arasında elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla veya elektron değiş-tokuşu ile moleküller oluşur.

Molekülleri incelemek atomları incelemekten daha karmaşık olduğu için molekül yapısını incelemek üzere bilgisayar programları geliştirilmiştir. Bu programlar ile moleküllerin veya reaksiyonların bir çok özellikleri teorik olarak hesaplanabilmektedir. Hesaplanan bu fiziksel ve kimyasal özelliklerden bir kısmı;

- Moleküler enerjiler ve yapılar (Gibbs serbest enerji, konformasyon analizi vs.),
- Geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları (Sınır orbitalleri gibi),
- Bağ ve reaksiyon enerjileri,
- Moleküler orbitaller,
- Çok-kutuplu momentler,
- Atomik yükler,
- Elektrostatik potansiyeller,
- Kutuplanabilme yatkınlıkları,
- Elektronik geçişler (UV-spektrumu),
- Titreşim frekansları (IR-R spektrumları),
- Magnetik perdeleme etkisi (NMR spektrumu),
- Termokimyasal özellikler (entropi, entalpi gibi)

şeklindedir [27]. Molekül yapısının incelenmesi için iki ana yöntem vardır. “Moleküler mekanik metotlar” ve “Kuantum mekaniksel metotlar”. Her ikisinde de benzer temeller söz konusudur. Bunlar;

- **Geometri optimizasyonu:** En kararlı duruma karşılık gelen, başka bir ifadeyle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometri optimizasyonu enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanmaktadır.

- **Frekans hesabı:** Yapı içindeki atomların hareketlerinin göz önünde bulundurulmasıyla moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır. Bu hesap enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevine bağlıdır.

## 2.1 MOLEKÜLER MEKANİK METOTLAR

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşmeler bu metotta klasik fizik kuralları yani Newton mekaniği ile tanımlanır. Moleküler mekanik metotlarda bağlar birer yay, atomlar birer küre gibi düşünülür. Bu metotla yapılan hesaplamalarda çekirdek etkileşmeleri esas alınırken moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmamaktadır. Fakat bazı moleküler metotlarda elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak alınmaktadır. Bundan dolayı bu metota kuvvet alanı (force field) da denilmektedir.

- Moleküler mekanik metotlarda bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler;
  1. Bağ gerilmesinden kaynaklanan  $E_{str}$
  2. Açılı bükülmesinden kaynaklanan  $E_{bend}$
  3. Torsiyon açılarındaki değişimden kaynaklanan  $E_{tor}$
  4. İlk üç terimin birlikte görülmesinden kaynaklanan çapraz etkileşimler  $E_{cross}$
- Moleküler mekanik metotlarda bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler;
  1. Elektrostatik etkileşimden kaynaklanan  $E_{el}$
  2. Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan  $E_{vdw}$

Bu etkileşimlere göre moleküler mekanik metotlarda sistemin toplam enerjisi ( $E_t$ )

$$E_t = E_{str} + E_{bend} + E_{tor} + E_{cross} + E_{el} + E_{vdw} \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır. Moleküler bir sistem için bu toplam gerçek enerjiyi değil atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan **konformasyon enerjisini** verir. Hesaplanan enerjinin mutlak

değeri önemli değildir. Fakat molekülün farklı konformasyonlarına karşılık gelen enerji farkları önemlidir. Moleküler mekanik metotlar çok büyük ve simetrisi olmayan polimer, protein ve enzimler için de uygulanabilirler. İşlem süreleri diğer metotlara göre çok kısadır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler.

Bu metotun dezavantajı, molekül elektronları ve orbitalleri hesaba katılmadığından elektronik etkileşmelerin çoğunlukta olduğu moleküllerin elektronik yapısı hakkında bilgi veremeyip parametreleri için Ab-initio ya da deneysel verilere ihtiyaç duyuyor olmasıdır. **HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, AMBER, CHARMM, MMx** ve **OPLS** gibi programlar moleküler mekanik metotlar kullanan bazı programlardır [37-38].

## 2.2 KUANTUM MEKANİKSEL METOTLAR

Elektronların davranışları kuantum mekaniğinde uygun matematiksel ifadeler kullanılarak açıklanmıştır. Bu teori ile her bir atomun ya da molekülün özellikleri kesin olarak elde edilebilir ancak bu eşitliğin çözümü sadece tek elektronlu sistemler için elde edilebilmiştir. Tek elektronlu sistemler dışındaki sistemlerin çözümleri için bazı varsayımlar ya da yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Bu yaklaşımlar pertürbasyon ve varyasyon yaklaşımlarıdır. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. GAUSSIAN, GAMES, HYPERCHEM ab-initio metodların kullanıldığı bazı programlardır.

Kuantum mekaniği biri Heisenberg'in diğeri Schrödinger'in ortaya attığı iki ayrı eşitlikle açıklanır. Ancak neredeyse bütün hesapsal metotlarda Schrödinger'in eşitliği kullanılmaktadır. H; Hamilton operatörü, E; Enerji,  $\Psi$ ; Dalga fonksiyonu olmak üzere bu eşitlik;

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

şeklinindedir. Bu denklemin tam çözümü bir molekül için elde edilginde o moleküle ait enerji değeri elde edilir.

Burada elektronu bir dalga olarak düşünüp çekirdeğe göre konumunu belirten matematiksel fonksiyon  $\Psi$  dalga fonksiyonu olarak belirtilir. Söz konusu sistemin kinetik ve

potansiyel enerji ifadelerini içeren ve sistemin toplam enerjisinin hesaplanmasını ise Hamilton operatörü sağlar. Genel olarak bir Hamilton operatörü aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$H = - \sum_i^{tanecik} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{tanecik} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Burada;

$\nabla_i^2$ : i taneciğini temsil eden Laplace operatörü

$m_i$ : i taneciğinin kütlesi

$q_i$  ve  $q_j$ : i ve j taneciklerinin yükleri

$r_{ij}$ : i ve j tanecikleri arasındaki mesafeyi

ifade etmektedir.

Hamilton operatöründe ilk terim dalga formundaki taneciğin kinetik enerjisini ikinci terim tanecikler arasındaki itme ya da çekmeyi ifade eden Coulomb kuvvetlerini vermektedir. Hamilton operatörüne  $\Psi$  dalga fonksiyonun eklenmesiyle zamandan bağımsız göreceli olmayan Schrödinger denklemi elde edilir.

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü olmadığı için kullanımda olan yazılımların neredeyse hiçbiri Hamilton operatörünü tam haliyle kullanamamaktadırlar. Bunun yerine bazı yaklaşımlar yapılarak basitleştirilmiş bir operatör kullanırlar. Bu yaklaşımlardan en çok kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [10].

## 2.2.1 YARI DENEYSEL (SEMI-EMPIRICAL) METOTLAR

Yarı deneysel metotlar elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bunun yerine inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden deneysel olarak elde edilen verilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Başka bir ifadeyle yarı deneysel metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden oluşturulan parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözmektedirler. Avantaj olarak Ab-initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro



moleküller üzerinde gerçekleştirecek hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu olarak oldukça hızlı hesaplar gerçekleştirmeleri, Ab-initio metoduna göre daha az veriye ihtiyaç duymaları söylenebilir. Yarı deneysel metotta çok sayıda yaklaşıklık kullanılmaktadır. Fakat Ab-initio metodu kadar kesin sonuçlar vermezler [37].

**Yaygın olarak kullanılan bazı yarı deneysel metotlar:** Pople ve arkadaşları Coulomb ve overlap (örtüşme) terimlerinden oluşan seküler determinanttan örtüşme integrallerini çıkararak işlem yükünü hafifletmenin mümkün olabileceğini fark ederek **CNDO** (Complete Neglect of Differential Overlap)’yu geliştirmişlerdir. CNDO yöntemi electron-elektron itmesini dikkate alırken etkileşen elektronların aynı spinli ya da zıt spinli olmasını dikkate almaz. Elektron integrallerinin, aynı atom üzerindeki elektronların farklı örtüşmelerinin bir düzeltme faktörü olarak CNDO’ya eklenmesiyle **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Overlap) metodu geliştirilmiştir. Daha sonra yeni düzeltme parametrelerinin eklenmesiyle **MINDO** (Modified INDO) geliştirilmiştir. Austin Dewar ve arkadaşları tarafından 1985 yılında MINDO metodundan Model1 ismi verilen **AM1** metodu geliştirilmiştir. Bu metot esasen moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MINDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. En son geliştirilen metotlardan biri olan **PM3** MINDOPM olarak adlandırılan ve MINDO’ nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermektedir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır. Bu metotları yapısında bulunduran paket programlardan bazıları MOPAC, AMPAC, GAUSSIAN ve HYPERCHEM’ dir [38].

### 2.2.2 AB-INITIO METOTLAR

Latince ” başından beri, yeniden” anlamına gelen Ab-initio metodu moleküler mekanik ve yarı deneysel metotlardan farklı olarak deneysel (ampirik) katsayıları girdi olarak kullanmaz. Bu metotta yine yarı deneysel ve moleküler mekanik metotlardan farklı olarak ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdeğin yükleri ve kütleleri gibi temel fizik sabitleri kullanılır [39]. Hesaplama süresi diğer metotlara göre oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için bazı basitleştirmeler yapılsada böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde az da olsa sapmaya neden olabilmektedir [37].

Ab-initio metotlar ile moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının hesaplanması Pulay'ın 1969'daki çalışmasıyla başlamıştır [40]. Pulay'ın bu çalışmasında kuvvet metodu ya da gradyent metodu olarak isimlendirdiği bu metotlar çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında oldukça gerçekçi sonuçlar vermiştir. Pulay'ın, bu çalışmasıyla Ab-initio metotlarla atomlara etki eden kuvvetlere yani enerjinin atomik koordinatlarına göre birinci türevine (potansiyelin gradyenti) analitik olarak ulaşılabileceğini göstermesi sonucunda Hartree-Fock (HF) elde edilmiştir [41].

1970 yılından sonra Ab-initio metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu (DFT) ve Möller-Plesset teorileri (MP2) ile enerji ifadesinin birinci ve ikinci analitik türevlerinin alınmasıyla spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır [40-41].

Bu metot ile birinci türevin hesaplandığında geometrik optimizasyon yapılmış olur. Yani en kararlı duruma karşılık gelen moleküler yapının geometrisi bulunmuş olur. İkinci türevler hesaplandığında kuvvet sabitlerine dolayısıyla titreşim frekanslarına ulaşılır. Raman ve İnfrared şiddetlerini bulmak içinse dipol momentlerin türevleri kullanılmaktadır. Bir molekül için enerji ifadesinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması [42]

<b>Enerji Türevi</b>	<b>Hesaplanan Büyüklük</b>
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, İnfrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada;  $E_e$  toplam elektronik enerjiye,  $R$  atomik koordinatlara,  $\epsilon$  elektrik alan bileşenine karşılık gelir.

Geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması, bozulmuş veya uyarılmış durumları hesaplaması, birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar vermesi Ab-initio hesaplamalarının avantajları olarak sayılabilir. Süresi uzun bir metot olması ve bilgisayarda çok büyük hafıza kaplaması ise dezavantajları olarak sayılabilir [57].

Günümüzde bu hesaplamalar **GAUSSIAN XX**, **GAMESS**, **HONDO**, **Q-CHEM** gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılarak hesaplanmaktadır.

## 2.3 AB-INITIO ALTINDA KULLANILAN HESAPLAMA METOTLARI

### 2.3.1 HARTREE - FOCK(HF)

Öz uyumlu alan yaklaşıklığı olarak da bilinen hartree-fock metodu elektronların yer değişimi dikkate alınmadan Hartree tarafından ortaya atılmış teoriler daha sonra Fock tarafından bu eksiklik dikkate alınıp metot geliştirilmiş daha sonra bu gelişmeler ab-initio metodlarına temel olmuştur.

Hartree-Fock hesaplamaları merkezi alan yaklaşıklığı kullanmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba katılmaz. Daha sonra düzeltme olarak bu itme potansiyelinin net etkisi hesabı olarak katılır. Bu metot çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle uygulanmıştır. Hartree-fock metodunda molekül içindeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturduğu ortalama bir potansiyel alan içinde hareket edeceği kabul edilmiştir.

Molekülün dalga fonksiyonu Hartree-Fock hesaplamalarında baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Sonra Schrödinger dalga denklemi çözülerek enerji özdeğerleri bulunur ve daha sonra varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilip en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır.

Çok elektronlu sistemlerde, atom içindeki bir elektron için schrödinger denklemi çözülür ve ortalama küresel potansiyel hesaplanır. Atomdaki tüm elektronlar için bu yöntem tekrarlanır. Hesaplamaların döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir grubuna sahip

oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da, ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize en düşük enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu buluncaya kadar sürer. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve öteki elektronların varlığı nedeniyle oluşan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu Hartree-Fock yaklaşımında tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [43-44].

Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesine göre sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi göz önünde bulundurulduğunda antisimetrik olmalıdır. Bu nedenle Hartree-Fock yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilmektedir.

İki elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonunu yazmak kolaydır. Ancak elektron sayısı arttıkça dalga fonksiyonunu yazmak zorlaşır. Bunun için 1930 yılında Slater tarafından elektron sayısı  $N$  olan bir sistemin toplam antisimetrik dalga fonksiyonu için kullanılabilen Slater determinant Eş. 2.4 ile ifade edilmiştir [43-45].

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1)\cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2)\cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N)\cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

Slater determinantının temel özellikleri şunlardır:

1. Bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını satırlar gösterir.
2. Bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını sütunlar gösterir.
3. Determinanttaki iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişir. Bu durum dalga fonksiyonunun antisimetrikliğini gösterir.
4. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışarlama ilkesine karşılık gelir.
5. Çoğu uygulamada işlemi basitleştirmek için Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elamanları kullanılmaktadır. Bu Slater determinantının kısaltılmış şeklidir [38].

### 2.3.2 YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ (DFT)

Yoğunluk fonksiyon teorisinde dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu baz alınarak enerji hesaplamaları bu baz üzerinden yapılmaktadır. DFT’de ilk çalışmalar 1927 yılında ortaya atılan Thomas ve Fermi modeli ile başlamıştır. Bu teoride çekirdek-çekirdek ve elektron-elektron etkileşimleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir. İlk aşamada elektronlara ait korelasyon ve değiş tokuş terimleri dikkate alınmadığı için başarısız hesaplamalar ortaya çıkmıştır. Ancak Dirac tarafından 1928 yılında bu terimlerin eklenmesiyle kullanışlı bir hal almıştır. Daha sonra bir molekülün sadece temel hal elektronik enerjisini bulmaya yarayan Hohenberg-Kohn teoremiyle geliştirilmiştir. Kohn ve Sham’ın Hartree-Fock benzeri bir metodundan bu teoremin pratik uygulamaları türetilmiştir.

Elektron yoğunluğunun kullanılması Coulomb itme kuvvetlerinin ve elektron korelasyonunun ayrı bir hesaplama gerektirmeyen doğrudan eşitliğe ilave olmasını sağlamaktadır. Bu da işlem yükünü hafifleterek hesaplamaların Hartree-Fock metoduna göre daha hızlı yapılmasını sağlamaktadır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde bahsi geçen üç temel kavram şunlardır:

- 1) Elektron yoğunluğu ( $\rho$ ): Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.  $\rho = \rho(r)$  ile verilir.
- 2) Homojen elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının sisteme düzgün dağılmış N tane elektron ve sistemi nötr duruma getirecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealleştirilmiş bir modeldir. Enerji ifadeleri klasik DFT modellerinde elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu düşünülerek ve n ve V’nin sonsuza yaklaştığı faraziyesi ile elektron yoğunluğunun ( $\rho = n/V$ ) sabit olduğu kabul edilmiştir.
- 3) Fonksiyonel: Bağımsız bir x değişkenine bağlı değişkene fonksiyon denilmektedir ve f(x) ile ifade edilmektedir. Bir F fonksiyonu f(x)’e bağlı ise F x’e bağımlı bir fonksiyondur denilir ve F[f] ile ifade edilir [38].

DFT metodunda elektronik enerjiyi Eş.2.5 teki gibi birkaç kısma ayırarak yazabiliriz.

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.5)$$

Burada  $E^T$  elektronların hareketinden meydana gelen kinetik enerji terimini,  $E^V$  çekirdek-elektron arasındaki çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi belirten potansiyel enerji terimini,  $E^J$  elektron-elektron itme terimini,  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise  $E^C$  korelasyon  $E^X$  değiş tokuş terimi olup geriye kalan elektron-elektron etkileşmelerini ifade etmektedir.

Yoğunluk fonksiyon teorisini diğer teorilerden ayıran bazı özellikler; hesap kolaylığı açısından kullanışlı olması, 3-boyutlu elektronik yoğunluk dağılımı  $\rho(r)$ 'nin 3N-boyutlu dalga fonksiyonu  $\Psi$  'ye göre daha kolay ifade edilebilmesi, periyodik sistemlerden ziyade çok atomlu periyodik olmayan sistemleri de hesaplayabilmesi, manyetik özellik gösteren katılara da spin polarize etki hesabının ilave edilmesiyle uygulanabilir olmasıdır.

### 2.3.3 B3LYP KARMA YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi bir sonuç verememekte ve bu teori ile korelasyon enerjileri hesaplanamamaktadır. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade hesaplanabilmektedir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjileri için daha iyi bir sonuç vermektedir. Bu sebeple toplam elektronik enerji ifadesinde saf HF ya da saf DFT modellerini tek tek kullanmak yerine bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin kullanılmaları sonucunda karma modeller üretilmiştir.

Bu modeller toplam enerji, bağ açıları, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyonelleri:  $E_{H28}$ ,  $E_{TF27}$ , ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri:  $E_{F30}$ ,  $E_{D30}$ ,  $E_{B88}$ , ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri:  $E_{LYP}$ ,  $E_{VWN}$ , ...

gibi fonksiyonellerle sıklıkla karşılaşılmaktadır.

Bir karma modelde bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilmektedir.

Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi  $E^{XC}$  için Eş.2.6' daki karma modeli önermiştir [46].

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.6)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin BLYP ve B3LYP karma modellerini önermiştir. Bu karma modeller arasında Stephens P. J. ve arkadaşlarının önerdiği LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli (B3LYP karma modeli) en iyi sonuç verenlerden biridir [47-48]. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi Eş.2.7 ile ifade edilmektedir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.7)$$

Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  kat sayıları deneysel değerlerden türetilmiş sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8 olan sabitlerdir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.8)$$

ile ifade edilir [46].

DFT yöntemi ile yapılan hesapların sonuçları deneysel değerlere Hartree-Fock yöntemine göre daha yakın çıkar. Bunun sebebi DFT' de Hartree-Fock yönteminde hesaba katılmayan elektron-elektron etkileşmelerinin dahil edilmesidir.

#### 2.3.4 MOLLER-PLESSET PERTÜRBASYON TEORİSİ

Moller-Plesset pertürbasyon teorisi Ab-initio metotlardan biridir.

Hartree-Fock dalga fonksiyonu, elektronlar arasındaki etkileşimi sadece ortalama olarak hesaba eklemektedir [49]. Ancak elektronlar arasındaki anlık etkileşimler de göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü elektronlar birbirlerini itmekteler. Elektronların hareketlerinin birbirleriyle olan anlık etkileşimleri dalga fonksiyonuna dahil edildiği zaman anlık elektron korelasyonunun dalga fonksiyonuna dahil edildiği söylenebilir.

Hartree-Fock dalga fonksiyonu Pauli dışarlama ilkesine uymaktadır. Hartree-Fock dalga fonksiyonu aynı spinli elektronların hareketleri arasındaki etkileşimin bir kısmını içermektedir. Zıt spinli elektronların korelasyonunun ihmal edilmesi elektronik yapının tanımlanmasında nicel

eksikliğe neden olur. Bunlara bağlı olarak Hartree-Fock enerjisi ile gerçek enerji arasındaki farka korelasyon enerjisi denilmekte ve Eş.2.9 ile ifade edilmektedir.

$$E_{korelasyon} = E_{Hartree-Fock} - E_{gerçek} \quad (2.9)$$

Bu metot Hatree-Fock metodu üzerine elektron korelasyon etkisini de eklemektedir. Bunu Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisini kullanarak yapmaktadır. Moller-Plesset metodu genellikle ikinci, üçüncü ve dördüncü dereceden hesaplamalar için kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla MP2, MP3 ve MP4 ile simgelenmektedir [50].

## 2.4 TEMEL SETLER

Bir çok elektronik yapı hesaplama metotlarında bir baz seti, sistemin bilinmeyen moleküler orbitallerini (MO) temsil etmek için kullanılır. Her bir moleküler orbital, temel baz set olarak bilinen atomik orbital (AO) terimlerinin doğrusal toplamıyla (LCAO : Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu) ifade edilmekte ve bu setler orbitallerin şekline göre Gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanmaktadırlar. LCAO ve MO yönteminde molekülün dalga fonksiyonu, molekülü oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak Eş.2.10'daki gibi yazılır.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.10)$$

Burada  $\Psi_i$  moleküler orbital,  $c_{\mu i}$  moleküler orbital açılım katsayıları ve  $\phi_{\mu}$  atomik orbitallerin temel fonksiyonlarıdır [13].

Baz setleri iki ana kategoride incelenir. Bunlardan ilki küçük ölçekli baz setleridir (Minimal Basis Sets). Bunlar orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar. İkincisi ise genişletilmiş baz setleridir. Bunlar da orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde tanımlarlar. Küçük ölçekli baz setlerinde her bir atomik orbital yalnız bir fonksiyonla temsil edilirken genişletilmiş baz setlerinde bir orbital birden fazla fonksiyonla temsil edilmektedir. Küçük ölçekli baz setleri STO-NG'ler olarak bilinir. Genişletilmiş baz setleri ise; polarizasyon fonksiyonu içeren baz



setleri (Polarised Basis Sets), difüzyon fonksiyonu içeren baz setleri (Diffuse Basis Sets) şeklinde pek çok farklı baz setinden oluşmaktadır [51].

**Polarizasyon (kutuplanma) Fonksiyonu:** Molekül içerisinde atomlar ve atomik orbitaller birbirinden tam olarak ayırık düşünülemez. Atomlar birbirine yaklaştıkça yük dağılımları bir polarizasyon (kutuplanma) etkisine neden olur. Yani negatif yükler bir tarafta pozitif yükler başka bir tarafta yoğunlaşır. Bu durum atomik orbitallerin şeklini bozmaktadır. Polarizasyon fonksiyonları bu kutuplanmayı önlemek için kullanılmaktadır. Polarizasyon fonksiyonlarını belirtmek için G harfinden sonra parantez içinde karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” harfleri kullanılır. Örnek olarak 6-31G(d), 6-31G(d,p) verilebilir. Baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplama o kadar hassaslaşmaktadır [13-51].

**Difüzyon (dağılma) Fonksiyonu:** Ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde ve anyonlarda elektronlar çekirdekten daha uzakta yer aldığından atomik orbitaller geniş bir uzay bölgesini kaplayacağı için sadece sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalır. Baz setine difüzyon özelliğe sahip primitif Gaussian fonksiyonlarının ilave edilmesiyle bu yetersizlik giderilerek hassaslık artırılır. Hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete eklenirse temel baz sete “+” işareti gelir (6-31+G gibi). Hem hidrojen hem de ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete eklenirse temel baz sete “++” işareti gelir (6-31++G gibi).

Geniş baz setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verirken daha çok zamana ve daha fazla disk alanına ihtiyaç duymaktadır.

## 2.5 SQM METODU

SQM (Scaled Quantum Mechanic, Ölçekli Kuantum Mekanik) metodu, gözlenen frekans ve infrared şiddet değerlerine, titreşimsel hesaplama sonucu elde edilen harmonik frekansların yakın değerler vermesi için kuvvet sabitlerini ayarlama prensibine dayanmaktadır [8].

SQM metodunda moleküler geometri doğal iç koordinatlarla elde edilmekte ve bu doğal iç koordinatlar gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları ise bağ açılarını ve burulmalarını dikkate almaktadır. Doğal iç koordinatların sınıflandırılmasıyla her bir grup için skala faktörleri belirlenir. Dik koordinatlarda hesaplanan kuvvet sabitleri doğal iç

koordinatlara çevrilir [52]. SQM metodu, ilgili sistemin kendi deneysel titreşim frekanslarını hesaba katarak teorik titreşim frekanslarına değil kuvvet sabitlerinden oluşan matrise uygulanır.

$F_{ij}^{SQM}$  ölçeklenmiş kuvvet sabiti,  $F_{ij}^{teo}$  her hangi bir model ile hesaplanmış teorik kuvvet sabiti olmak üzere aralarındaki ilişki Eş.2.11 ile verilmiştir [8].

$$F_{ij}^{SQM} = \sqrt{s_i s_j} F_{ij}^{teo} \quad (2.11)$$

Burada  $s_i$  ve  $s_j$  sırasıyla i. ve j. doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçekleme faktörleridir.

Ölçekleme Pulay ve arkadaşları tarafından sistematik bir model olarak geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G\* için ölçeklemeyi sistematik hale getirerek HF/4-21 G tabanlı ve HF/4-21 G\* tabanlı SQM modeli olarak isimlendirilmelerini sağlamışlardır [53].

1995 yılında G. Rauhut ve P.Pulay tarafından DFT/B3LYP 6-31 G\* modeli için SQM metodu geliştirilmiştir [77]. C,H,N,O... içeren 20 tane basit organik molekül için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G\* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G\* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G\* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar, deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri  $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$ , SQM uygulandıktan sonra ise  $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$  kadardır. Bunun temel nedenleri arasında anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı sıralanabilir [54]. Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

### 3. KULLANILAN TEORİK METOTLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER

**Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi:** Teorik hesaplamalarda kuantum kimyasal Gaussian/09 paket programı kullanılmaktadır. Gaussian/09 paket programı kullanılarak moleküllerin üç boyutlu (3D) şekli oluşturularak moleküllerin geometrisi ve enerjisi (geometri optimizasyonu ile), moleküllerin bağ uzunlukları, bağ açıları, dipol momentleri, teorik IR, Raman, UV ve NMR frekansları, moleküllerin MO diyagramlarının hesabı, HOMO-LUMO enerji ve orbitallerinin şekli, moleküler elektrostatik potansiyel enerji hesabı (MESP), molekülün tek ve iki boyutlu konformasyon analizi hesabı ve ligant bir atoma sahip complex bir molekülün de optimize hesabı, NBO (naturel bağ analizi) hesaplanabilir. Gaussian/09 paket programı Ab-initio metotlar, ampirik ve yarı ampirik metotlar kullanır. Bu nedenle Gaussian/09 paket programı deneysel veriler olmadan hesaplamaları yapabilmektedir.

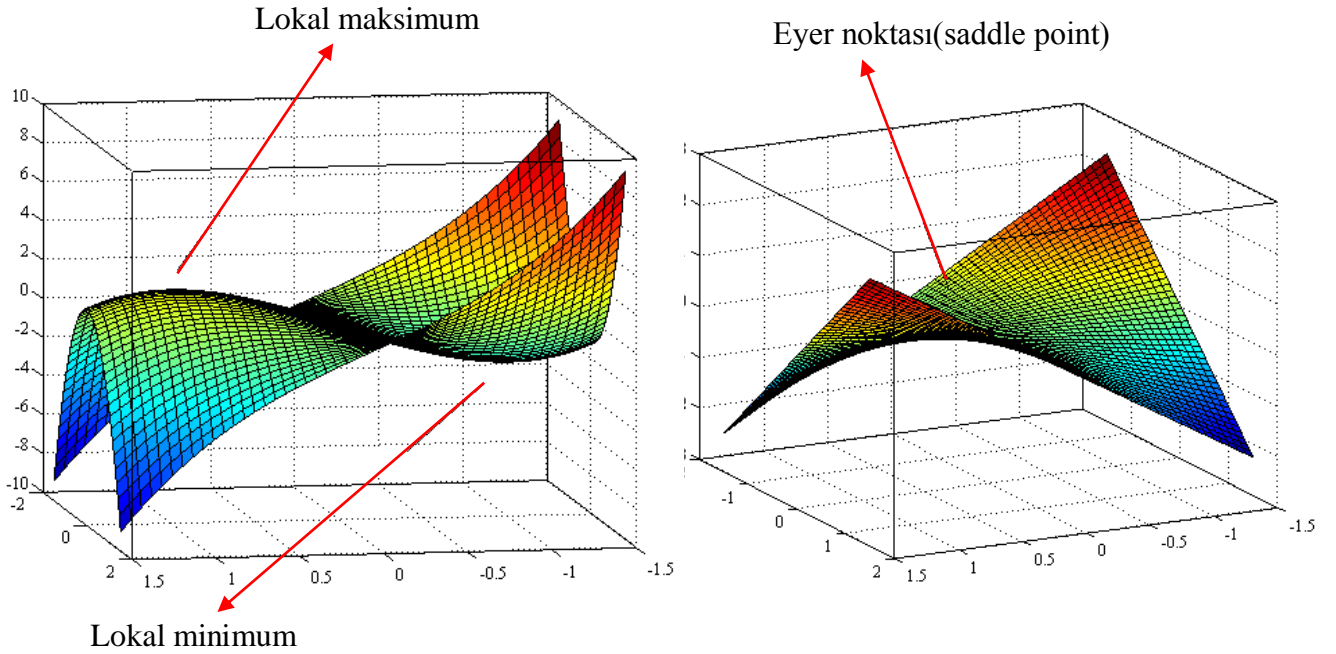
Gaussian/09 paket programı ile buna yardımcı program görevini yapan Gaussview/5.0 paket programı birlikte kullanılır. Gaussview/5.0 paket programı molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanması, Gaussian/09 paket programına göndereceğimiz başlangıç dosyalarının hazırlanması ve Gaussian sonuç dosyalarının grafiksel olarak incelemesi için tasarlanmıştır.

Gaussian/09 ve Gaussview/5.0 programları üç ana fayda sağlamaktadır.

1. Molekülü gözümüzde canlandırmamızda kolaylık sağlar. Gaussview, büyük molekülleri bile hızlı bir şekilde tasarlamamızı sağlar. Bu moleküllere basit bilgisayar faresi hareketleriyle; döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemlerini uygulayabiliriz.
2. Gaussview, Gaussian hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır. Optimizasyonlar, yapı geçişi hesaplamaları, periyodik sınır hesaplamaları ve daha başka ileri metodların kompleks başlangıç dosyalarını hazırlar.
3. Gaussview grafik tekniklerinin birçok çeşidini kullanan Gaussian sonuçlarını gözden geçirmemizi sağlar [55].

Spartan'14 paket programı Gaussian/09 ve Gaussview/5.0 programları gibi görev yapan birçok programdan biridir. Spartan'14 paket programı moleküle ait tüm kararlı noktaları hesaplayarak bu kararlı konformasyonlar içinden en kararlısını seçerek izole moleküler yapıya ait kararlılıkları, spektroskopik özellikleri ve spektrumları vermektedir.

**Geometrik Optimizasyon:** Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve buna bağlı özelliklerinde değişiklikleri meydana getirir. Potansiyel enerji yüzeyi (PES) molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı olarak tanımlanmaktadır. Molekül için potansiyel enerji eğrileri ya da yüzeyi bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi doğrusal olmayan moleküllerde  $3N-6$  doğrusal moleküllerde  $3N-5$  boyuta sahiptir ve bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içermektedir. Bu minimumlara “lokal minimum” lokal minimumların en düşük enerjili olanına “global minimum” denir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara ya da izomerlere karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bu noktalara eyer noktaları (saddle point) denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelmektedir [38].



Şekil 3.1 Potansiyel enerji yüzeyindeki lokal minimum,maksimum ve eyer noktası

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırmakta ve bunun sonucunda da moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin etmektedir. Bunun yanında optimizasyon geçiş yapılarını da araştırmaktadır. Ancak bu çalışmada sadece minimum optimizasyon geometrisi hesaplanmıştır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatifidir. Bu sebeple bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü  $g$ ' nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar denir. Tüm başarılı geometri optimizasyonlarının amacı bu kararlı noktaları bulmasıdır [9].

Kullanılan paket programlarda optimizasyon için molekölün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat ya da iç koordinat cinsinden girilir ve hesaplama için temel set seçilerek optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradyenti hesaplayarak hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya dek tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değer ise optimizasyon tamamlanmış olur [38].

**Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Metotlar:** Gaussian/09 paket programı ile yapılacak hesaplamalarda takip edilen yolun işlem sırası aşağıdaki gibidir.

- 1. Giriş Verileri:** İncelenecek molekölün yaklaşık geometrisi Gaussview/5.0 programıyla çizilerek giriş verileri olarak girilir. Bu işlem Spartan'14 programı ile de yapılabilir.
- 2. Geometri Optimizasyonunun Yapılması:** Öncelikle Gaussian/09 paket programının kullanacağı hesaplama metodu ve temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü  $g$  yi verir.  $g$  nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekölün yapısı hesaplanır.

3. **Molekülün Titreşim Frekansının Hesaplanması:** Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilerek hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
4. **Değerlendirme:** Hesaplama sonucundaki veriler değerlendirilerek titreşim frekansları seçilen metot ve temel setlere uygun olacak biçimde ölçekleme faktörleri ile çarpılarak ölçeklenir.

Bu hesaplamaların tümü 2,2'-ethylenedianiline (22ethy) molekülü için yapıldı. Optimize edilen 22ethy molekülünün teorik hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), karma fonksiyon B3LYP metodları ile 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setleri kullanılarak yapıldı. Bu hesaplama sonucunda 22ethy molekülünün titreşim frekansları hesaplanarak ölçeklendi. Moleküle ait IR ve Raman spektrum değerleri, Homo, Lumo ve elektronegatifliğini gösteren map haritası elde edildi.

**Deneysel Çalışma:** Bu tezde 22ethy molekülünün; **İnfrared spektrumu** Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında bulunan Vertex 80 Forier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektrofotometresi kullanılarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedilmiştir.

**Raman spektrumu** Ahi Evran Üniversitesi'nde bulunan Thermo Scientific firmasına ait DXR Raman Mikroskoplu ve Nd:YVO<sub>4</sub> DPSS Class IIIb lazer kaynağına sahip Raman spektrometresi ile 3500-0  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde 780 nm'lik lazer kullanılarak 6 tekrarlı şekilde kaydedilmiştir.

**<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları** Gazi Üniversitesi Merkezi Çalışma Laboratuvarlarında bulunan Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Kimyasal kaymalar DMSO-d<sub>6</sub> veya CDCl<sub>3</sub> ve bağlanma sabitleri (J), tetrametilsilan (TMS)'ye göre  $\delta$  ppm birimi cinsinden kaydedilmiştir.

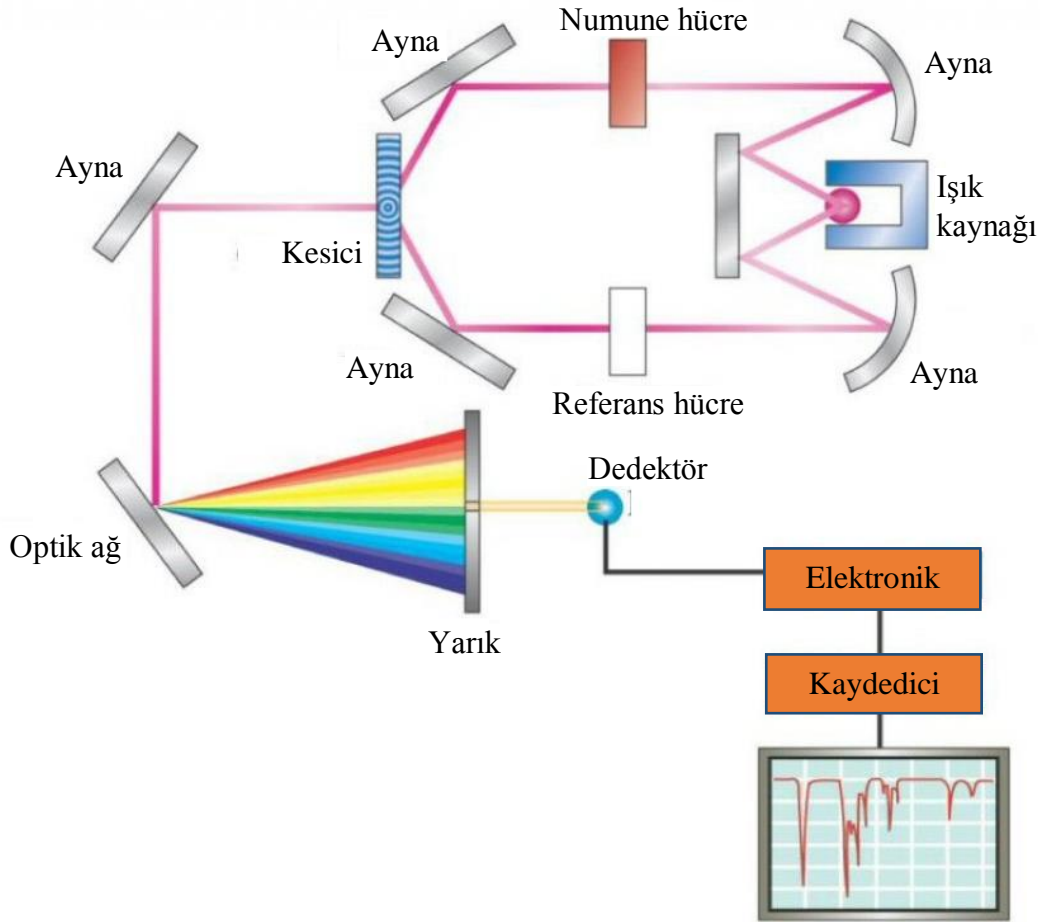
### 3.1 DENEYDE KULLANILAN CİHAZLARIN ÇALIŞMA SİSTEMLERİ

#### 3.1.1 INFRARED SPEKTROMETRESİ

Infrared spektrometreleri; ışık kaynağı, monokromatör ve dedektörler olmak üzere üç temel kısımdan meydana gelmektedir. **Işık kaynağı** olarak infrared ışınları yayan, elektrikle 1600-2000 Kelvine kadar ısınabilen ve ısıtıldıklarında siyah cisim ışınları yayan sert katı maddeler kullanılmaktadır. Bu ışık kaynaklarından en yaygın olarak kullanılan 2 mm çapında, 20 mm uzunluğunda, 1800 Kelvine kadar ısıtılabilen, zirkonyum, erbium gibi toprak metali oksitlerinin karışımından yapılmış olan Nernst Glover isimli çubuk ve 5 mm çapında, 50 mm uzunluğunda 1600 Kelvine kadar ısıtılabilen Globar isimli silisyum karbür çubuğudur. İnfrared spektrometresinde kullanılan bir başka ışık kaynağı olan nikel-krom alaşımından oluşan nikron telin yaydığı ışının şiddeti Globar ve Nern Glover kaynaklarına göre daha az olmasına rağmen uzun süre kullanılabilir oluşuyla diğerlerine oranla önemli bir üstünlüğe sahiptir. Bunların yanı sıra CO<sub>2</sub> lazerlerde infrared spektrometresinde ışık kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. **Monokromatörler**, istenilen dalga boyunda ışık elde edebilmek için kullanılmaktadırlar ve tek dalga boylu ışık elde edilmesini sağlamaktadırlar. Optikağ (Grating) ya da prizmalar monokromatör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek dereceli ışın tonlarının ışık yoluna geçmesini önlemek ve istenilen dalga boyunda ışığın geçmesini sağlayabilmek için filtreler kullanılır. **Dedektörler**, sinyal tespiti ve infrared ışınlarının şiddetini ölçmek için kullanılmaktadırlar. Çoğunlukla ısı etkisine dayalı termal dedektörler ve yarı iletken kristallerden yapılan fotoiletken dedektörler kullanılmaktadır. Fotoiletken dedektörler, ışınla etkileştikleri zaman iletken hale gelir ve devrede elektrik akımının geçmesini sağlar. Isısal dedektörlere göre daha duyarlı ve daha hızlıdır. Isısal dedektörler ise infrared fotonlarının soğurulması sonucunda ısınıp elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılmaktadırlar. En çok kullanılan termal dedektörler; Termo çiftler, Bolometreler ve Golay hücreleridir.

**Infrared spektrometresinin çalışma prensibi**, kaynaktan çıkan ışınların, numunenin üzerinden geçmesiyle maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak ışığın belirli dalga boylarını soğurması prensibi ile çalışmaktadırlar. Aynalar aracılığıyla kaynaktan çıkan beyaz ışık iki özdeş ışına ayrılarak ön yüzünde bir ayna bulunan ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilir ve

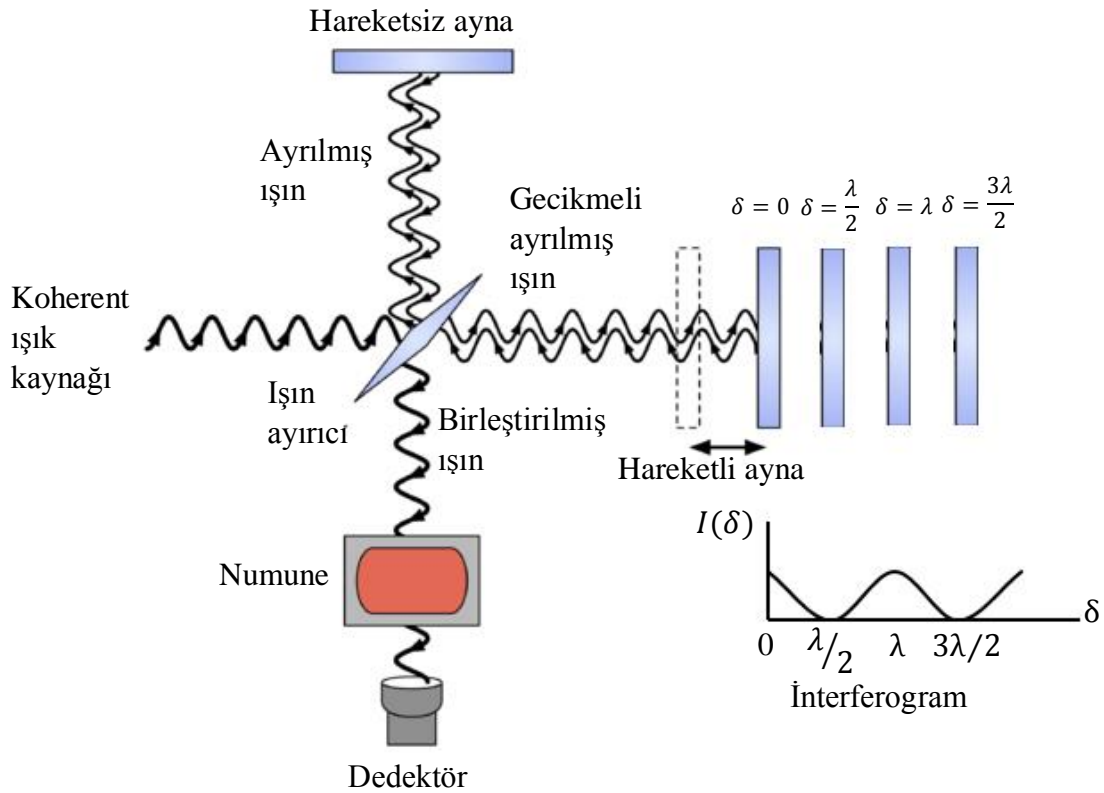
kesicideki özel bir sistem ile bir defasında referans hücresinden diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşır. Bu ışın yarıktan geçerek çift kırınım ağılı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Çıkış yarığında ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre gelir. Spektrometre cihazının numune ve referans ışınlarının şiddetleri eşitlendiği zaman dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Yavaşlatıcı tarağı, meydana gelen bu sinyalin amplifikatör ile yükseltilmesinden sonra numune ve referans ışınların şiddetleri eşitleninceye kadar senkronize motoru denilen özel bir motoru hareket ettirir. Senkronize motoru monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu çalışmaktadır. Bu ikinci motor ile üzerinde spektrum kağıdı bulunan tambur döndürülerek kağıda yazan kalem tarakla beraber aşıya iner ve numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığında ise tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2 İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi



Infrared spektrometreleri kullandıkları analizöre göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar dispersifspektrometreleri ve fourier transform infrared (FT-IR) spektrometresidir. Fourier transform infrared spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz. Spektroskopik yöntemlerde ışınma şiddeti, frekansın ya da dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FT-IR’da zamanın bir fonksiyonu olarak alınmaktadır. Bu spektrometreler IR ışınlarının tüm dalga boylarını eş zamanlı olarak toplayıp kaydeder. Zaman ölçeğinde elde edilen bu bilgiler interferogram ismini alır. FT-IR spektrometrelerinde Michelson interferometresi düzeneği kullanılır [56]. Bu düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.3’ te verilmiştir. Bu çalışmada FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

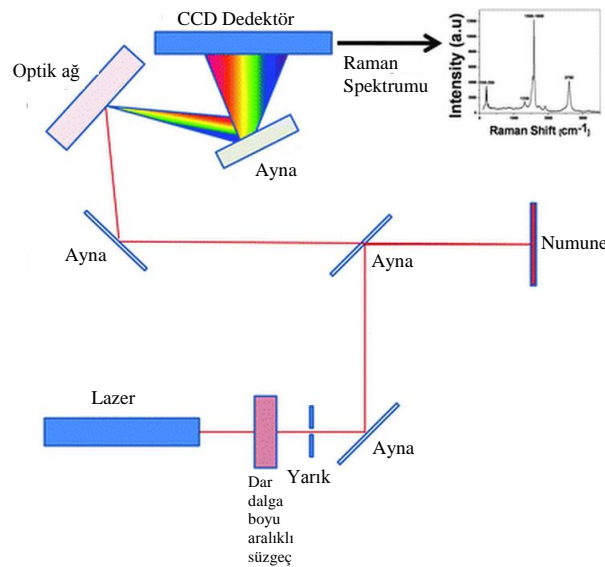


Şekil 3.3 Michelson interferometresi şematik gösterimi

### 3.1.2 RAMAN SPEKTROMETRESİ

Raman spektroskopisi infrared spektroskopisini tamamlayıcı niteliktedir. İnfrared spektroskopisinde gözlenmeyen titreşimler raman spektroskopisinde gözlenmektedir. Optik olarak ölçüm kolaylığının olması, görünür, yakın IR ve UV ışınların kullanılabilmesi, sulu ortamlarda rahatlıkla çalışılabilmesi ve dipol moment değişimine gerek duyulmadan yani simetrik gerilmelerin raman aktif olması gibi IR spektrometreye göre bir takım avantajları bulunmaktadır [57].

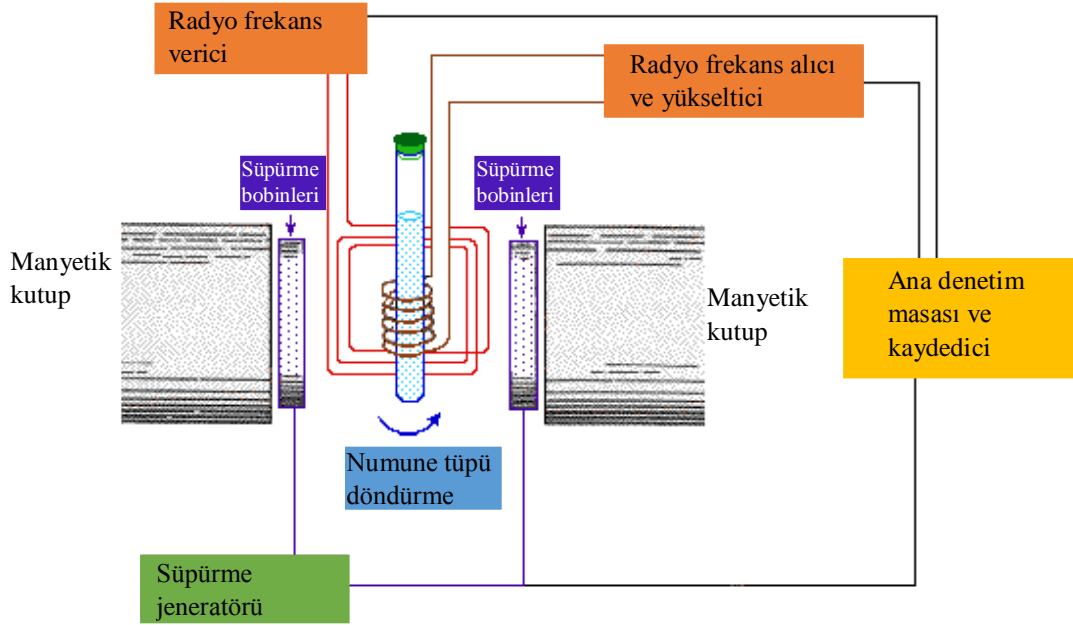
Işık kaynağı, numune ve aydınlatma sistemi olmak üzere raman spektrometresi üç kısımdan oluşur. Işık kaynağı olarak lazer kullanılır. Işık kaynağının çok şiddetli olması gerektiği için düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Civa ark lambası, numune üzerine düşen ışığın şiddetini daha da arttırmak için yay (helis) şeklinde yapılır. Bunun sonucunda numunenin emisyonu artırılmış olur. Cihazın fazla ısınmaması için lamba kısmı suyla soğutulur. Daha uzun dalga boylu ışın kullanıldığından numunede ki moleküllerin parçalanmaması ve numunenin floresans ışığı yaymaması gibi avantajlarından dolayı son yıllarda civa ark lambasının yerine daha şiddetli ışın veren Helyum Neon lambası kullanılmaya başlanmıştır. Raman spektrometresinde dedektör olarak foto çoğaltıcı tüp ya da CCD (yük-eşleşmiş dedektör) kullanılmaktadır [57]. Şekil 3.4' te raman spektrometresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.4 Raman spektrometresi şematik gösterimi

### 3.1.3 NMR SPEKTROMETRESİ

NMR spektrometresinin inceleme alanı çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan çekirdeklerdir [58]. Bir sistemin NMR spektrumu farklı sıcaklıklarda kaydedilmekte ve gözlenen değişimler analiz edilerek yorumlanmaktadır. NMR spektrometresi için 1 mm-30 cm arasındaki dalga boyuna sahip radyo dalgaları kullanılır. Organik moleküllerdeki belirli çekirdeklerin kuvvetli bir manyetik alanda, radyo dalgalarını absorblaması esasına dayanmaktadır. NMR spektroskopisinde radyo dalgaları, atom çekirdeği üzerinde etki etmektedir. NMR spektrometresi kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs, radyo frekans vericisi, radyo frekans alıcısı ve kaydedici olmak üzere 4 ana kısımdan oluşmaktadır. Şekil 3.5’ te NMR spektrometresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5 NMR spektrometresi şematik gösterimi

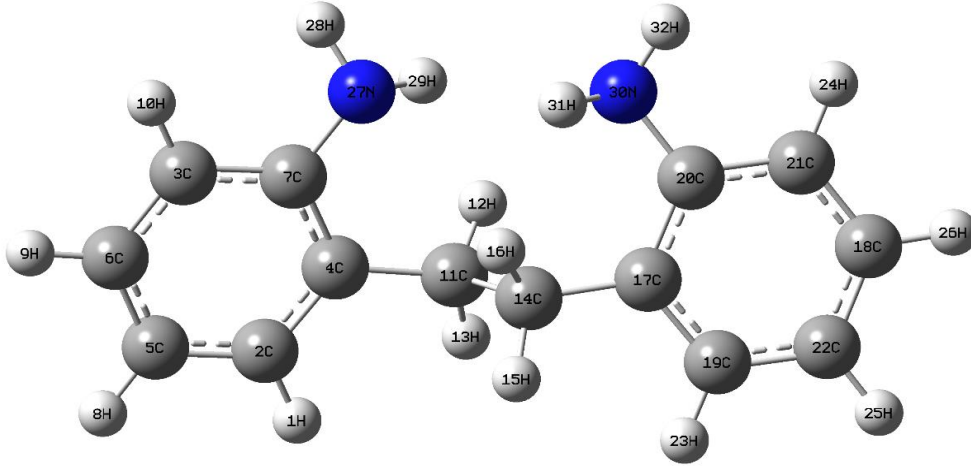
Bir NMR deneyinde numune sabit ve homojen bir manyetik alan içerisine konulmaktadır. Homojenliği daha da artırmak için numune döndürülmektedir. Bu manyetik alan içerisinde

proton farklı enerji seviyelerine dağılmaktadır. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alanın numune üzerine gönderilmesi sonucunda radyo frekans vericisinin meydana getirdiği değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı için ışıma enerjisi protonlar tarafından absorblanır ve protonlar alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine çıkar. Bu absorpsiyon sinyal olarak kaydedilir. Bu sinyallerin sayısı bizim kaç değişik çeşit proton olduğunu görmemizi sağlar. Sinyallerin pozisyonu, protonun ne miktarda perdelendiğini yani kimyasal kaymaya uğradığını sinyallerin şiddeti ise o tip protonlardan kaç tane olduğunu belirlememize yardımcı olur. Son olarak komşu atomların üzerinde kaç tane proton olduğunu anlamamızı sinyallerin yarılması sağlar.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 22ETHY MOLEKÜLÜ VE KONFORMASYON ANAZLİZİ

Kapalı formülü  $C_{14}H_{16}N_2$  olan 22ethy molekülü literatürde 2,2'-Ethylenedianiline olarak bilinmektedir. (Şekil 4.1)



Şekil 3.1 22ethy molekülü

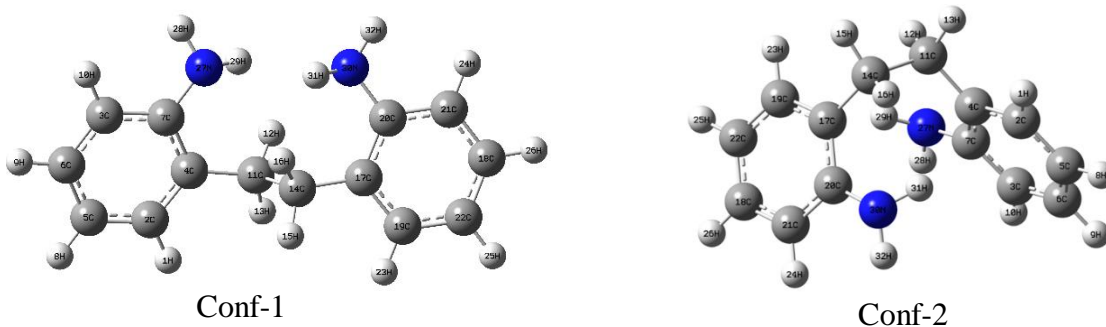
Bu molekül hakkında literatürde çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Kimyasal özelliklerine baktığımız zaman molekül ağırlığı 212.29 g/mol, yoğunluğu 1.132 g/cm<sup>3</sup>, erime noktası 72-77°C, kaynama noktası 382.4 °C, alevlenme noktası 221 °C, kırılma indisi 1.654, polarizebilitesi 27.3

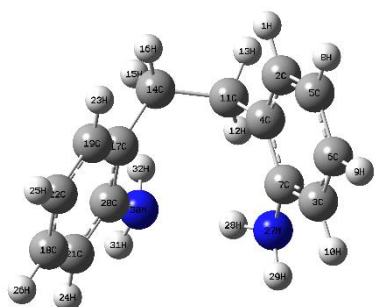
cm<sup>3</sup>, fiziksel hali ise sarımsı beyaz toz haldedir. Solunması, yutulması halinde ve cilt ile temasında sağlığa zararlıdır. Bu nedenle malzeme ile etkileşime geçerken uygun ve koruyucu giyisiler ile eldiven kullanılmalıdır [59-60-61-62].

22ethy molekülü çocuk ve yetişkinlerde kısmi ve kompleks kısmi nöbetleri tedavi etmekte kullanılan geniş spektrumlu ikinci nesil bir antikonvulsan ilaç olan “Oxcarbazepine”in sentezinde kullanılan bir reaktif maddedir [59]. Metilol bileşiklerinin sentezinde kullanılan hammaddelerden birinin sentezinde kullanılmaktadır. Metilol bir organik yarı iletken madde olup yük taşıma özelliğinden dolayı tercihen organik elektrografik photoreceptorler gibi organik cihazlarda film oluşturan bir materyal olarak kullanılmaktadır [63]. Ayrıca cam elyafı ile desteklenmiş poliamid filmlerin üretiminde kullanılan pekçok alternatifli diamine bileşiklerinden biridir. Cam elyafı ile desteklenmiş poliamid filmler cep telefonları, laptoplar vs. için bükülebilir, rulo haline getirilebilir ve katlanabilir ekranların (display) üretiminde kullanılması planlanmaktadır [64]. Elektrostatik sıvı geliştiricilerinde de destekleyici olarak kullanılan pekçok alternatif azot içeren aromatik bileşiklerden biridir [65].

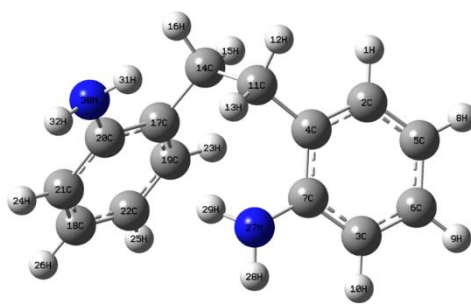
#### 4.2 22ETHY MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK PARAMETRELERİ

Spartan’14 programı kullanılarak 22ethy molekülünün mümkün olası denge konumlarının konformasyonları oluşturulmuştur. (Şekil 4.2)

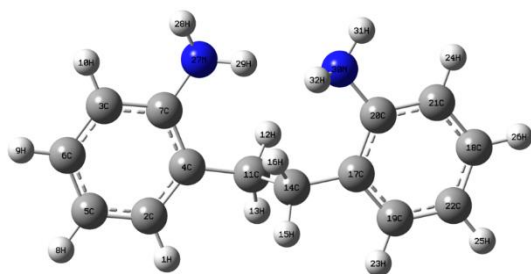




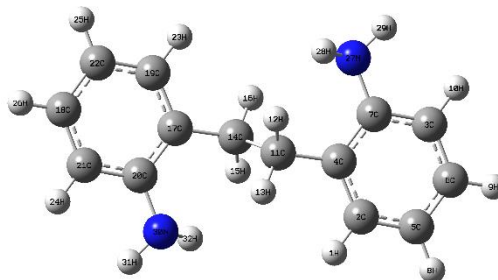
Conf-3



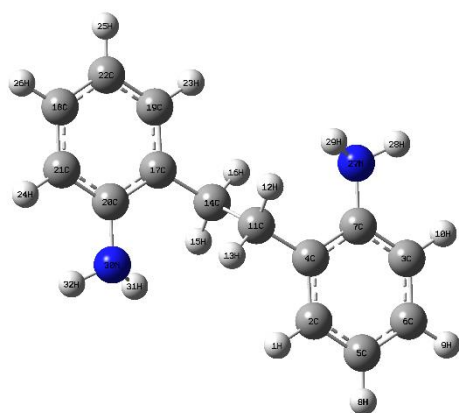
Conf-4



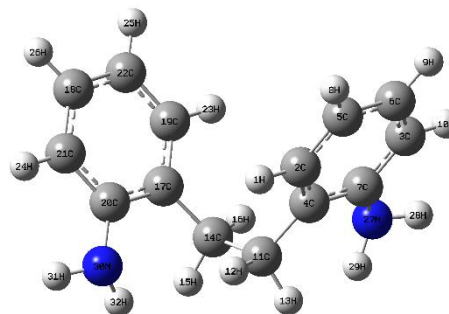
Conf-5



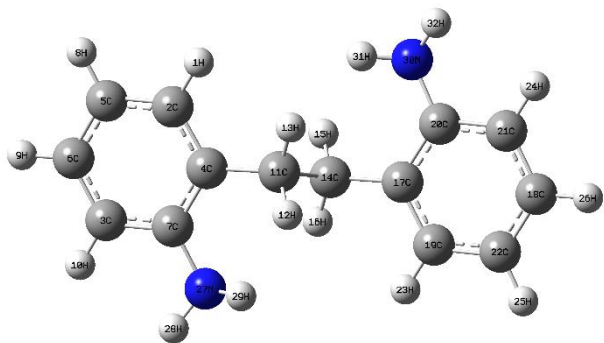
Conf-6



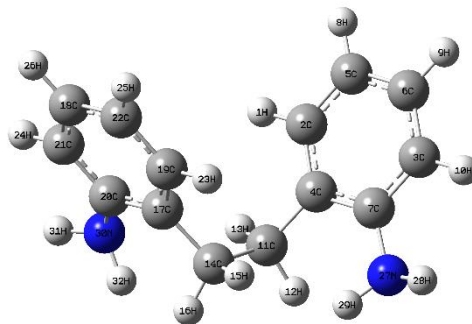
Conf-7



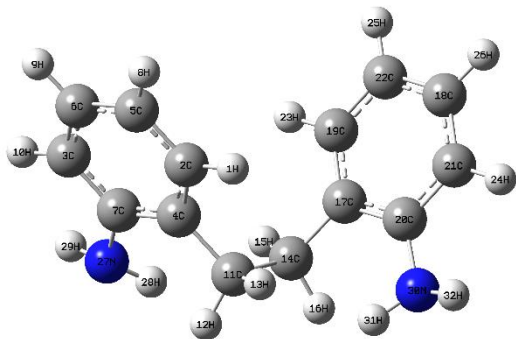
Conf-8



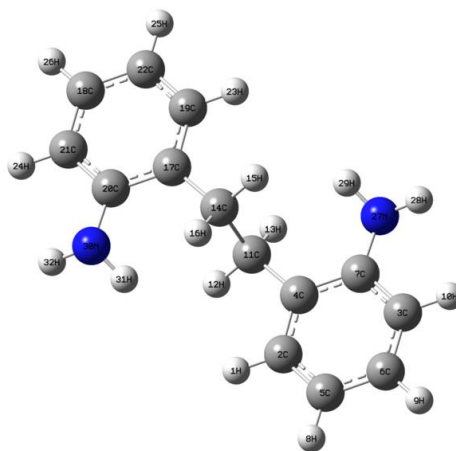
Conf-9



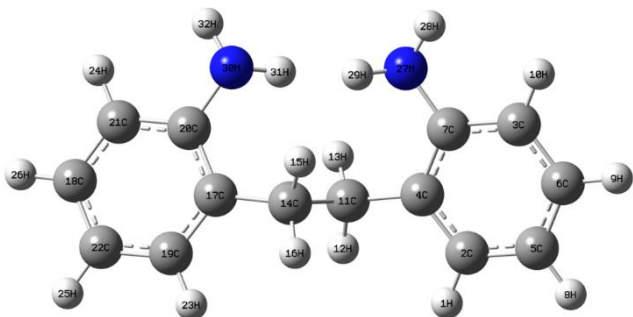
Conf-10



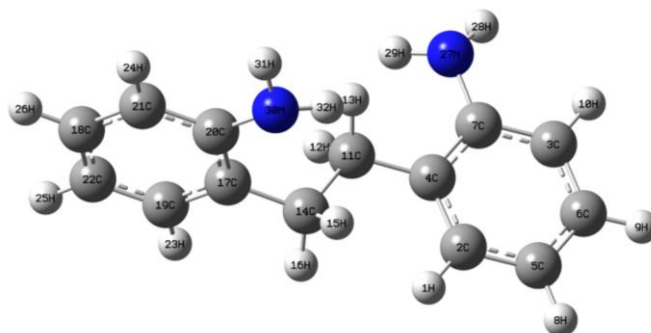
Conf-11



Conf-12

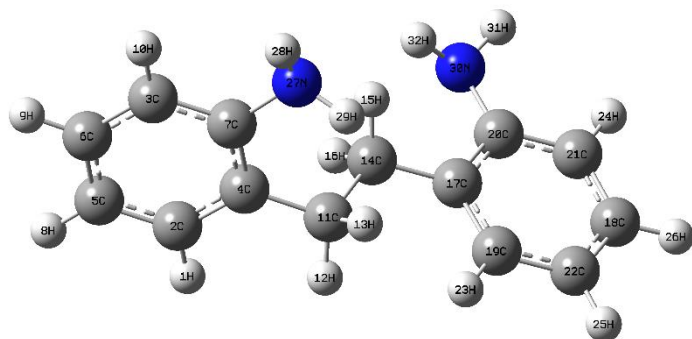


Conf-13

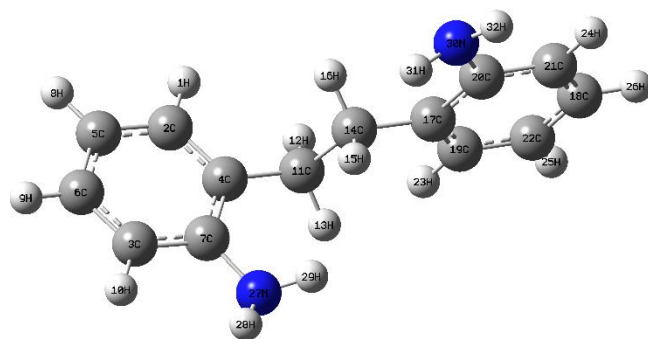


Conf-14

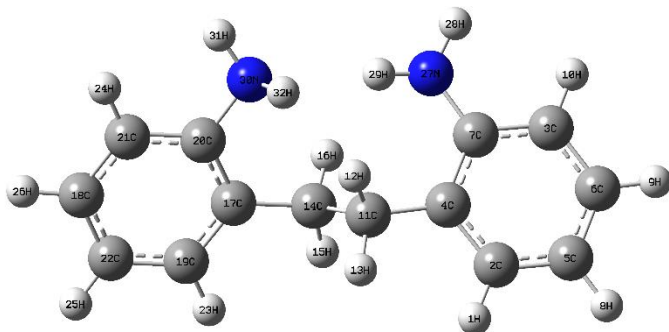




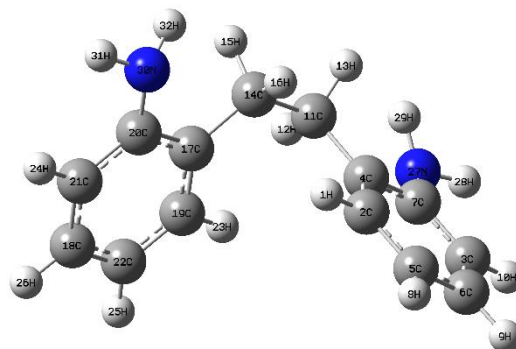
Conf-15



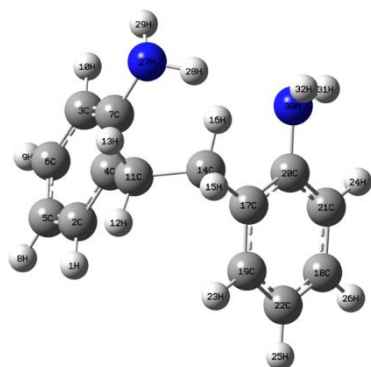
Conf-16



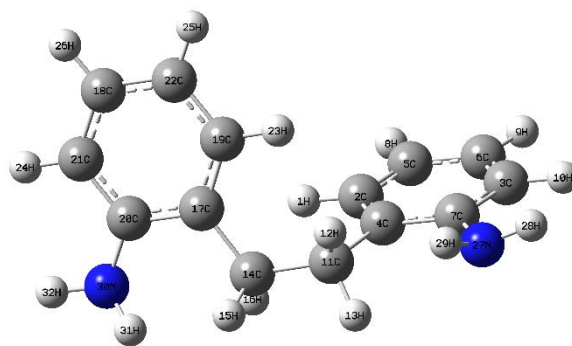
Conf-17



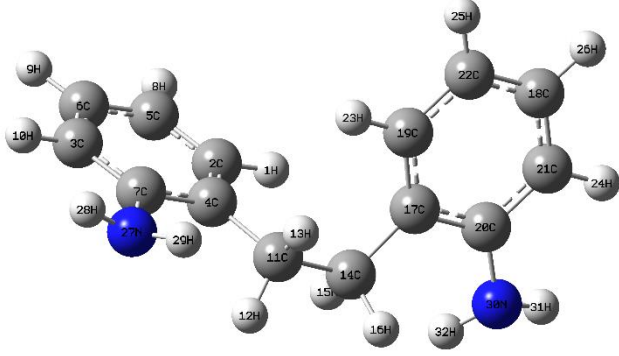
Conf-18



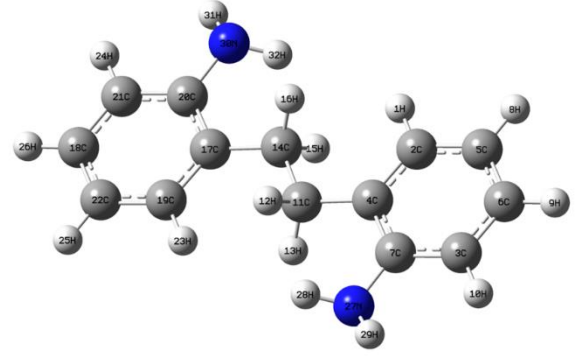
Conf-19



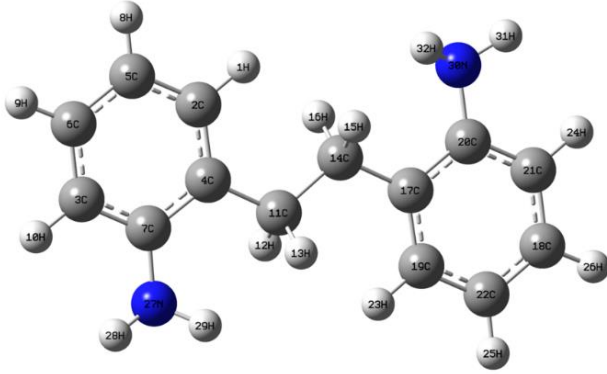
Conf-20



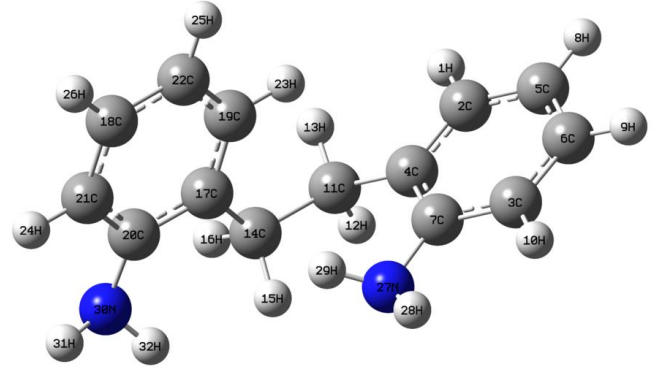
Conf-21



Conf-22



Conf-23



Conf-24

Şekil 4.2 22ethy molekülünün konformasyonları

Elde edilen bu konformasyonlar Gaussian/09 paket programında B3LYP/6-311G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Çizelge 4.1'de elde edilen sonuçlarla 22ethy molekülünün bağıl enerjileri, bu konformasyonlar içinde en kararlı yapıyı belirlemek için yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda konformasyon-1 durumunun en düşük enerjiye sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. 22ethy molekülünün konformasyonlarının bağıl enerjileri

Konformasyon	E(Hartree)	E(kcal/mol)	Rel E(kcal/mol)
1	-652.67007094	409557.00	0.00
2	-652.66893292	409556.28	0.71
3	-652.66729767	409555.26	1.74
4	-652.66621101	409554.57	2.42
5	-652.66777708	409555.56	1.44
6	-652.66665768	409554.85	2.14
7	-652.66667807	409554.87	2.13
8	-652.66502776	409553.83	3.16
9	-652.66566305	409554.23	2.77
10	-652.66425545	409553.35	3.65
11	-652.66382866	409553.08	3.92
12	-652.66497601	409553.80	3.20
13	-652.66664377	409554.85	2.15
14	-652.66472081	409553.64	3.36
15	-652.66509042	409553.87	3.13
16	-652.66410089	409553.25	3.75
17	-652.66333235	409552.77	4.23
18	-652.66182693	409551.82	5.17
19	-652.66072639	409551.13	5.86
20	-652.66188632	409551.86	5.14
21	-652.66212275	409552.01	4.99
22	-652.66291331	409552.50	4.49
23	-652.66276487	409552.41	4.58
24	-652.65724823	409548.95	8.05

22ethy molekülünün geometrik yapı parametreleri molekülün hesaplanan en kararlı yapısı dikkate alınarak bağ uzunluk, bağ açıları ve açı bükülmeleri teorik olarak detaylı bir şekilde hesaplandı. Bu hesaplamada B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinin teorik değerleri Çizelge 4.2’ de sunulmuştur. Teorik değerler 22ethy molekülüne ait bir kristal yapı çalışması literatürde bulunmadığı için karşılaştırılamamıştır.

Çizelge 4.2. 22ethy molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametreleri

Teorik (B3LYP)					
Parametreler	6-311++G(d,p)	cc-PVDZ	cc-PVTZ	cc-pVQZ	
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>					
H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.086	1.094	1.084	1.083	
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	1.397	1.400	1.393	1.393	
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	1.394	1.398	1.390	1.389	
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	1.391	1.395	1.387	1.387	
C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	1.401	1.405	1.398	1.398	
C <sub>3</sub> -H <sub>10</sub>	1.086	1.094	1.084	1.083	
C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	1.412	1.418	1.409	1.408	
C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	1.511	1.512	1.508	1.507	
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.393	1.397	1.389	1.389	
C <sub>5</sub> -H <sub>8</sub>	1.084	1.092	1.081	1.081	
C <sub>6</sub> -H <sub>9</sub>	1.084	1.093	1.082	1.081	
C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub>	1.407	1.408	1.403	1.402	
C <sub>11</sub> -H <sub>12</sub>	1.095	1.104	1.093	1.092	
C <sub>11</sub> -H <sub>13</sub>	1.093	1.101	1.091	1.090	
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	1.554	1.554	1.552	1.551	
C <sub>14</sub> -H <sub>15</sub>	1.093	1.101	1.091	1.090	
C <sub>14</sub> -H <sub>16</sub>	1.095	1.104	1.093	1.092	
C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub>	1.511	1.512	1.508	1.507	
C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>	1.397	1.400	1.393	1.393	
C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub>	1.412	1.418	1.409	1.408	
C <sub>18</sub> -C <sub>21</sub>	1.391	1.395	1.387	1.387	
C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub>	1.393	1.397	1.389	1.389	
C <sub>18</sub> -H <sub>26</sub>	1.084	1.093	1.082	1.081	
C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub>	1.394	1.398	1.390	1.389	
C <sub>19</sub> -H <sub>23</sub>	1.086	1.094	1.084	1.083	
C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub>	1.401	1.405	1.398	1.398	
C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub>	1.407	1.408	1.403	1.402	
C <sub>21</sub> -H <sub>24</sub>	1.086	1.094	1.084	1.083	
C <sub>22</sub> -H <sub>25</sub>	1.084	1.092	1.081	1.081	
N <sub>27</sub> -H <sub>28</sub>	1.011	1.017	1.008	1.008	
N <sub>27</sub> -H <sub>29</sub>	1.012	1.019	1.010	1.009	
N <sub>30</sub> -H <sub>31</sub>	1.012	1.019	1.010	1.009	
N <sub>30</sub> -H <sub>32</sub>	1.011	1.017	1.008	1.008	
<b>Bağ Açılımları (°)</b>					
H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	118.4	118.3	118.4	118.4	
H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	119.5	119.6	119.5	119.5	
C <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	122.1	122.1	122.1	122.1	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	120.9	121.0	121.0	121.0	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>10</sub>	119.9	119.9	119.9	119.9	
C <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>10</sub>	119.2	119.1	119.1	119.1	
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	118.4	118.4	118.4	118.4	
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	120.6	121.0	120.7	120.6	
C <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	120.9	120.6	120.9	121.0	
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	119.0	119.0	119.0	119.0	
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>8</sub>	120.3	120.3	120.3	120.3	
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>8</sub>	120.6	120.7	120.6	120.6	
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	120.1	120.1	120.1	120.1	
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>9</sub>	119.6	119.5	119.6	119.6	
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>9</sub>	120.4	120.4	120.4	120.4	
C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>4</sub>	119.5	119.4	119.4	119.5	
C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub>	119.8	120.0	119.8	119.8	
C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub>	120.6	120.5	120.7	120.7	

C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -H <sub>12</sub>	111.0	110.6	110.9	111.0
C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -H <sub>13</sub>	109.6	109.8	109.6	109.6
C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	113.0	113.2	113.1	113.1
H <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -H <sub>13</sub>	105.6	105.6	105.6	105.6
H <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	108.9	108.7	108.8	108.9
H <sub>13</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	108.5	108.7	108.4	108.4
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>15</sub>	108.5	108.7	108.4	108.4
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>16</sub>	108.9	108.7	108.8	108.9
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub>	113.0	113.2	113.1	113.1
H <sub>15</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>16</sub>	105.6	105.6	105.6	105.6
H <sub>15</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub>	109.6	109.8	109.6	109.6
H <sub>16</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub>	111.0	110.6	110.9	111.0
C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>	120.6	121.0	120.7	120.6
C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub>	120.9	120.6	120.9	121.0
C <sub>19</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub>	118.4	118.4	118.4	118.4
C <sub>21</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub>	120.1	120.1	120.1	120.1
C <sub>21</sub> -C <sub>18</sub> -H <sub>26</sub>	119.6	119.5	119.6	119.6
C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub> -H <sub>26</sub>	120.4	120.4	120.4	120.4
C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub>	122.1	122.1	122.1	122.1
C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> -H <sub>23</sub>	118.4	118.3	118.4	118.4
C <sub>22</sub> -C <sub>19</sub> -H <sub>23</sub>	119.5	119.6	119.5	119.5
C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub>	119.5	119.4	119.4	119.5
C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub>	120.6	120.5	120.7	120.7
C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub>	119.8	120.0	119.8	119.8
C <sub>18</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	120.9	121.0	121.0	121.0
C <sub>18</sub> -C <sub>21</sub> -H <sub>24</sub>	119.9	119.9	119.9	119.9
C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub> -H <sub>24</sub>	119.2	119.1	119.1	119.1
C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub> -C <sub>19</sub>	119.0	119.0	119.0	119.0
C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub> -H <sub>25</sub>	120.6	120.7	120.6	120.6
C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub> -H <sub>25</sub>	120.3	120.3	120.3	120.3
C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub> -H <sub>28</sub>	113.8	113.0	113.7	113.9
C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub> -H <sub>29</sub>	115.3	114.4	115.2	115.4
H <sub>28</sub> -N <sub>27</sub> -H <sub>29</sub>	110.9	109.9	110.9	111.1
C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub> -H <sub>31</sub>	115.3	114.4	115.2	115.4
C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub> -H <sub>32</sub>	113.8	113.0	113.7	113.9
H <sub>31</sub> -N <sub>30</sub> -H <sub>32</sub>	110.9	109.9	110.9	111.1
<b>Dihedral Açılar (°)</b>				
H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	179.3	179.4	179.3	179.3
H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	-2.543	-2.305	-2.364	-2.412
C <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	-0.728	-0.499	-0.696	-0.701
C <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	177.5	177.8	177.6	177.6
H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	-179.8	-179.8	-179.8	-179.8
H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>8</sub>	0.037	0.101	0.030	0.030
C <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0.193	0.127	0.213	0.221
C <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>8</sub>	-180.0	-180.0	-180.0	-180.0
C <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	-0.422	-0.496	-0.394	-0.402
C <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>9</sub>	-180.0	-180.0	-180.0	-180.0
H <sub>10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	179.6	179.5	179.6	179.6
H <sub>10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>9</sub>	0.020	0.029	0.019	0.018
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>4</sub>	-0.126	0.114	-0.100	-0.089
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub>	-177.4	-177.1	-177.3	-177.4
H <sub>10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>4</sub>	179.9	-179.9	179.9	179.9
H <sub>10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub>	2.600	2.939	2.729	2.644
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>3</sub>	0.685	0.374	0.629	0.625
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub>	178.0	177.5	177.8	177.9
C <sub>11</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>3</sub>	-177.5	-177.9	-177.7	-177.7
C <sub>11</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub>	-0.231	-0.749	-0.516	-0.404
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -H <sub>12</sub>	138.9	137.7	138.8	139.2

C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -H <sub>13</sub>	22.65	21.61	22.51	22.97
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	-98.44	-100.1	-98.62	-98.10
C <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -H <sub>12</sub>	-42.97	-44.02	-42.93	-42.52
C <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -H <sub>13</sub>	-159.0	-160.1	-159.2	-158.8
C <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	79.71	78.19	79.68	80.16
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	0.389	0.375	0.339	0.338
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>9</sub>	179.9	179.8	179.9	179.9
H <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	-179.4	-179.5	-179.5	-179.5
H <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>9</sub>	0.088	-0.046	0.071	0.093
C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub> -H <sub>28</sub>	-19.96	-21.13	-20.18	-20.14
C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub> -H <sub>29</sub>	-149.7	-147.9	-149.8	-150.4
C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub> -H <sub>28</sub>	162.8	161.7	162.6	162.6
C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> -N <sub>27</sub> -H <sub>29</sub>	33.00	34.94	33.00	32.34
C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>15</sub>	70.10	71.99	70.77	69.97
C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>16</sub>	-44.39	-42.44	-43.69	-44.49
C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub>	-168.2	-165.7	-167.5	-168.3
H <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>15</sub>	-166.1	-164.7	-165.5	-166.2
H <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>16</sub>	79.43	80.86	80.08	79.36
H <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub>	-44.39	-42.44	-43.69	-44.49
H <sub>13</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>15</sub>	-51.58	-50.28	-51.00	-51.73
H <sub>13</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>16</sub>	-166.1	-164.7	-165.5	-166.2
H <sub>13</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub>	70.10	71.99	70.77	69.97
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>	-98.44	-100.1	-98.62	-98.10
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub>	79.71	78.19	79.68	80.16
H <sub>15</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>	22.65	21.61	22.51	22.97
H <sub>15</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub>	-159.2	-160.1	-159.2	-158.8
H <sub>16</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>	138.9	137.7	138.8	139.2
H <sub>16</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub>	-42.97	-44.02	-42.93	-42.52
C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub>	177.5	177.8	177.6	177.6
C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> -H <sub>23</sub>	-2.543	-2.305	-2.364	-2.412
C <sub>20</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub>	-0.728	-0.499	-0.696	-0.701
C <sub>20</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> -H <sub>23</sub>	179.3	179.4	179.3	179.3
C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub>	-177.5	-177.9	-177.7	-177.7
C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub>	-0.231	-0.746	-0.516	-0.404
C <sub>19</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub>	0.685	0.374	0.629	0.625
C <sub>19</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub>	178.0	177.5	177.8	177.9
C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	-0.422	-0.495	-0.394	-0.402
C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>21</sub> -H <sub>24</sub>	179.6	179.5	179.6	179.6
H <sub>26</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	-180.0	-180.0	-179.9	-180.0
H <sub>26</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>21</sub> -H <sub>24</sub>	0.020	0.029	0.019	0.018
C <sub>21</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub> -C <sub>19</sub>	0.389	0.375	0.339	0.338
C <sub>21</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub> -H <sub>25</sub>	-179.4	-179.5	-179.5	-179.5
H <sub>26</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub> -C <sub>19</sub>	179.9	179.8	179.9	179.9
H <sub>26</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub> -H <sub>25</sub>	0.088	-0.046	0.071	0.093
C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub>	0.193	0.127	0.213	0.221
C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub> -H <sub>25</sub>	-180.0	-180.0	-180.0	-180.0
H <sub>23</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub>	-179.8	-179.8	-179.8	-179.8
H <sub>23</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>22</sub> -H <sub>25</sub>	0.037	0.101	0.030	0.030
C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>18</sub>	-0.126	0.114	-0.100	-0.089
C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub> -H <sub>24</sub>	179.9	-179.9	179.9	179.9
N <sub>30</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>18</sub>	-177.4	-177.1	-177.3	-177.4
N <sub>30</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub> -H <sub>24</sub>	2.601	2.939	2.729	2.644
C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub> -H <sub>31</sub>	33.00	34.94	33.00	32.34
C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub> -H <sub>32</sub>	162.8	161.7	162.6	162.6
C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub> -H <sub>31</sub>	-149.7	-147.9	-149.8	-150.4
C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub> -N <sub>30</sub> -H <sub>32</sub>	-19.96	-21.13	-20.18	-20.14

### 4.3 22ETHY MOLEKÜLÜNÜN FREKANSLARININ İŞARETLENMESİ

22ethy molekülü 32 atomlu Lineer olmayan bir yapıya sahip olduğundan  $N=32$  olmak üzere  $3N-6 = 3.(32)-6 = 90$  titreşim kipi bulunmaktadır. Molekül şekli ve simetri elemanları dikkate alındığında  $C_2$  simetri grubuna sahiptir. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 4.3'te verilmiştir. İndirgenebilir temsillerin oluşturulmasından sonra Eş.4.1 yardımıyla indirgenemez gösterimleri elde ederiz [66].

$$n_i = \frac{1}{h} \sum n_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (4.1)$$

Burada;  $n_i$ : İndirgenebilir temsilde  $i$ . indirgenemez temsilin sayısı  $h$ : grubun derecesi (simetri eleman sayısı),  $n_R$ :  $R$  sınıftaki işlem sayısı,  $\chi_i(R)$ :  $i$ . simetri türündeki  $R$  simetri elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri,  $\chi(R)$ :  $R$  simetri elemanına ait indirgenebilen temsilin karakteri ve  $\Gamma$  molekülün indirgenebilen gösterim sayısıdır.

Çizelge 4.3.  $C_2$  nokta grubunun karakter çizelgesi

$C_2$	E	$C_2$	IR	Raman
A	1	1	$T_z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
B	1	-1	$T_x, T_y, R_x, R_y$	$xz, yz$
$\Gamma_{3N}$	96	0		

$$\Gamma_{tit} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{öteleme} + \Gamma_{dönü}) \quad (4.2)$$

ve

$$\Gamma_{3N} = n_A A + n_B B \quad (4.3)$$

eşitliklerini kullanarak  $\Gamma_{tit}$ ' i bulalım.

$$n_A = \frac{1}{2} [96.1.1 + 0.1.1] = 48$$

$$n_B = \frac{1}{2} [96.1.1 + 0.(-1).1] = 48$$

$$\Gamma_{3N} = 48A + 48B$$

$$\Gamma_{\text{öteleme}} = A + 2B$$

$$\Gamma_{\text{dönü}} = A + 2B$$

$$\Gamma_{\text{tit}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{öteleme}} + \Gamma_{\text{dönü}})$$

$$\Gamma_{\text{tit}} = 48A + 48B - (A + 2B + A + 2B)$$

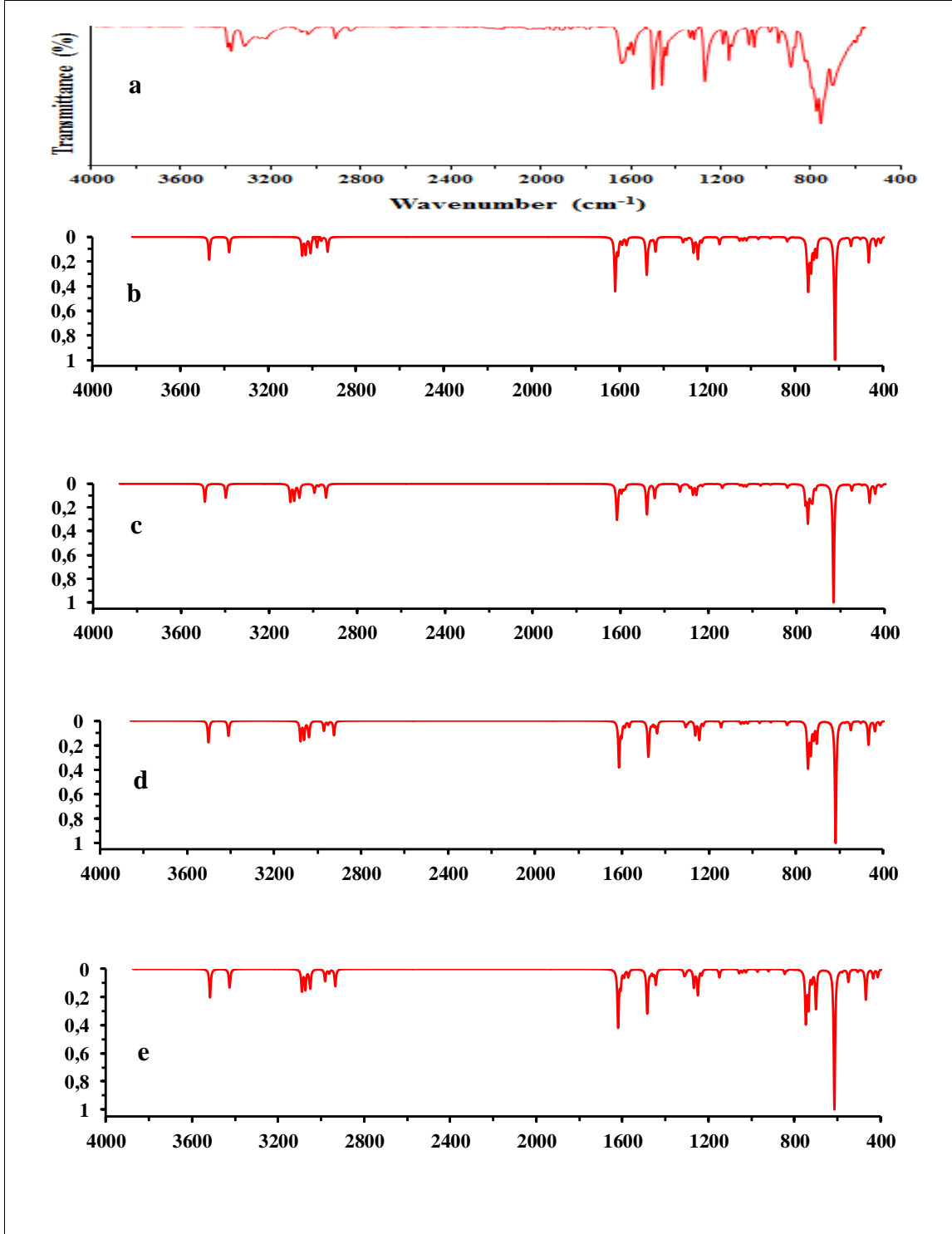
$$\Gamma_{\text{tit}} = 46A + 44B$$

Molekül 90 adet titreşim kipine sahip ve molekülün tüm titreşimleri IR ve Raman aktiftir.

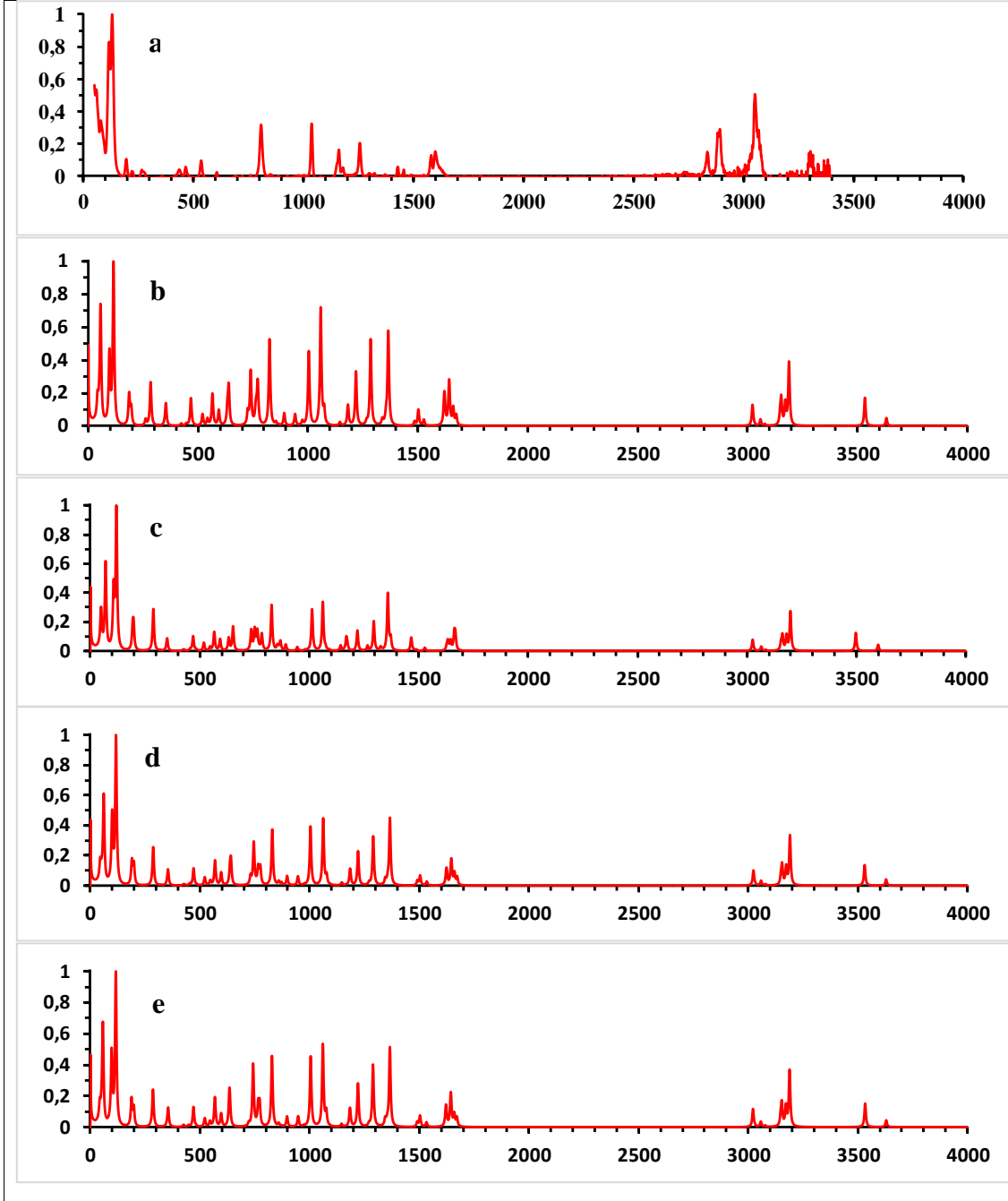
DFT metodu kullanılarak B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde tüm frekanslar hesaplanarak ölçeklendirildi. Teorik hesaplamalar kullanılan temel set dikkate alınarak ölçeklenmiştir. Bu molekülün titreşim frekanslarının belirlenmesi için Paralel Quantum Solution (PQS-SQM) paket programı ile GaussView/5.0 programının animasyon seçeneği kullanılmıştır.

22ethy molekülünün sırasıyla deneysel FT-IR ve B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerindeki teoriksel FT-IR spektrumları Şekil 4.3'te ve 22ethy molekülünün sırasıyla deneysel FT-Raman ve B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerindeki teoriksel FT-Raman spektrumları Şekil 4.4'te verilmiştir. IR ve Raman şiddetleri, ölçeklenmiş dalga sayıları ve TED sonuçları ile birlikte Çizelge 4.4'de verilmiştir.





Şekil 4.3 22ethy molekülünün sırasıyla deneysel FT-IR<sup>a</sup> ve B3LYP/6-311++G(d,p)<sup>b</sup>, ccpV-DZ<sup>c</sup>, ccpV-TZ<sup>d</sup>, ccpV-QZ<sup>e</sup> baz setlerindeki teoriksel FT-IR spektrumları



Şekil 4.4 22ethy molekülünün sırasıyla deneysel FT-Raman<sup>a</sup> ve B3LYP/6-311++G(d,p)<sup>b</sup>, ccpV-DZ<sup>c</sup>, ccpV-TZ<sup>d</sup>, ccpV-QZ<sup>e</sup> baz setlerindeki teoriksel FT-Raman spektrumları

#### 4.3.1 C-H TİTREŞİMLERİ

Literatüre göre CH gerilme ve düzlemi içi bükülme titreşimleri sırasıyla 3000-3050  $\text{cm}^{-1}$  ve 1200-1560  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde gözlenirken düzlem dışı bükülme titreşimleri 800-1000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında meydana gelmektedir.

Bu çalışmamız da 22ethy molekülünün C-H gerilme titreşimleri deneysel olarak FT-IR spektrumunda 3056 ve 3026  $\text{cm}^{-1}$  ; FT-Raman spektrumunda 3076, 3068, 3056 ve 3033  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. C-H gerilme titreşimleri B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 3045, 3029, 3011 ve 3006  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-DZ baz setinde 3103, 3085, 3067 ve 3061  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-TZ baz setinde 3079, 3062, 3044 ve 3039 ; ccpV-QZ baz setinde 3090, 3073, 3055, 3050 teorik olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerler ile iyi bir uyum içerisinde.

Düzlem içi C-H bükülme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1580, 1494, 1434, 1263, 1182, 1157, 1143, 1067 ve 1043  $\text{cm}^{-1}$  ; FT-Raman spektrumunda 1580, 1429, 1256, 1180, 1161 ve 1037  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Düzlem içi C-H bükülme titreşimleri B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 1587, 1477, 1436, 1263, 1178, 1174, 1144, 1143, 1053 ve 1038  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-DZ baz setinde 1587, 1482, 1422, 1272, 1184, 1177, 1139, 1135, 1057 ve 1042  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-TZ baz setinde 1587, 1481, 1439, 1264, 1178, 1174, 1145, 1143, 1054 ve 1040  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-QZ baz setinde 1592, 1486, 1444, 1268, 1183, 1178, 1149, 1147, 1057 ve 1042  $\text{cm}^{-1}$  teorik olarak hesaplanmıştır.

Düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri FT-IR spektrumunda 936, 880, 863, 816, 766 ve 747  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında gözlenmiştir. FT-Ramanda herhangi bir pik gözlenmemiştir. Düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 943, 910, 863, 826, 746 ve 740  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-DZ baz setinde 952, 917, 866, 828, 760 ve 749  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-TZ baz setinde 944, 913, 866, 828, 748 ve 745  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-QZ baz setinde 945, 918, 869, 832, 748 ve 747  $\text{cm}^{-1}$  teorik olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar düzlem içi ve düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerinin deneysel dalga sayılarının ve teorik hesaplamalarının uyumlu olduğunu gösterir.

#### 4.3.2 C-C TİTREŞİMLERİ

Literatürde, C-C halka gerilme titreşimleri 1600-740  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenmiştir. [26,31,33].

Bu çalışmamız da 22ethy molekülünün C-C gerilme titreşimleri deneysel olarak FT-IR spektrumunda 973 ve 1494  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında gözlenmiştir. FT-Ramanda herhangi bir pik gözlenmemiştir. C-C gerilme titreşimleri B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 971,1477,1566 ve 1568  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-DZ baz setinde 983,1482,1580 ve 1584  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-TZ baz setinde 969,1481,1566 ve 1568  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-QZ baz setinde 974,1486,1570 ve 1573  $\text{cm}^{-1}$  teorik olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar C-C gerilme titreşimlerinin deneysel dalga sayılarının ve teorik hesaplamalarının uyumlu olduğunu gösterir.

#### 4.3.3 NH<sub>2</sub> TİTREŞİMLERİ

NH<sub>2</sub> grubu titreşimleri, molekül içinde halkaya bağlı olarak -NH<sub>2</sub> grubu şeklinde bağlanmıştır. NH<sub>2</sub>' nin simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri frekansları sırasıyla NH<sub>2</sub> gerilme için 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  , NH<sub>2</sub> makaslama gerilmesi için 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  , NH<sub>2</sub> sallanma deformasyonları için 1150-900  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde gözlenmektedir [67].

22ethy molekülünün NH<sub>2</sub> grubunun asimetric gerilmeleri sırasıyla B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 3468  $\text{cm}^{-1}$  (mod:89,90) , ccpV-DZ baz setinde 3491 ve 3492  $\text{cm}^{-1}$  , ccpV-TZ baz setinde 3502  $\text{cm}^{-1}$  (mod:89,90) , ccpV-QZ baz setinde 3517  $\text{cm}^{-1}$  (mod:89,90) olarak hesaplandı. Deneysel FT-IR spektrumunda 3369 ve 3383  $\text{cm}^{-1}$ , FT-Raman spektrumunda 3304  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında gözlenmiştir.

22ethy molekülünün NH<sub>2</sub> grubunun simetrik gerilmeleri sırasıyla B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 3375 ve 3378  $\text{cm}^{-1}$  , ccpV-DZ baz setinde 3392 ve 3396  $\text{cm}^{-1}$  , ccpV-TZ baz setinde 3407 ve 3410  $\text{cm}^{-1}$  , ccpV-QZ baz setinde 3424 ve 3426  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. Deneysel FT-IR spektrumunda 3215 ve 3309  $\text{cm}^{-1}$ , FT-Raman spektrumunda 3298  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında gözlenmiştir.

22ethy molekülünün NH<sub>2</sub> makaslama titreşimi B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 1587, 1589, 1606 ve 1619  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-DZ baz setinde 1587, 1597, 1613 ve 1618  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-TZ baz setinde 1587, 1589, 1602 ve 1614  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-QZ baz setinde 1592, 1593, 1608 ve 1620  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. Bu hesaplamalar beklenen karakteristik değer 1600  $\text{cm}^{-1}$  [26] ile iyi bir uyum içerisindedir. Deneysel FT-IR spektrumunda 1580, 1599 ve 1632  $\text{cm}^{-1}$  ; FT-Raman spektrumunda 1580 ve 1599  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında gözlenen değerler p-aminoasetanilid durumunda 1608  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen FT-IR bandı ile uyum içerisindedir [68].

NH<sub>2</sub> grubunun dalgalanma modu 600-800 cm<sup>-1</sup> aralığında görünür [69]. 22ethy molekülünün NH<sub>2</sub> dalgalanma modu B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 619, 702 ve 715 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-DZ baz setinde 632, 713 ve 728 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-TZ baz setinde 619, 705 ve 719 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-QZ baz setinde 617, 700 ve 719 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Deneysel FT-IR spektrumunda 694 cm<sup>-1</sup> (mod:25) bandında gözlenmiştir. FT-Ramanda herhangi bir pik gözlenmemiştir.

#### 4.3.4 CH<sub>2</sub> TİTREŞİMLERİ

Asimetrik CH<sub>2</sub> gerilme titreşimleri genelde 2900-3000 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenirken simetrik gerilme 2850-2900 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir [70]. CH<sub>2</sub> bükülme modları azalan dalga sayısı şeklinde seyrederek, genel sıralama CH<sub>2</sub> bozulma(deformation)>CH<sub>2</sub> dalgalanma(wagging)>CH<sub>2</sub> kıvrırma(twisting)>CH<sub>2</sub> sallanma (rocking) şeklindedir.

Ancak metilen grubunun C-H gerilme titreşimleri aromatik C-H halka gerilmelerinden daha düşük frekanslarda gözlenir.

22ethy molekülünün B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 2923 ve 2929 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-DZ baz setinde 2935 ve 2940 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-TZ baz setinde 2918 ve 2924 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-QZ baz setinde 2928 ve 2935 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanan teorik değerlerle deneysel verilerin büyük bir uyuşması metilen (-CH<sub>2</sub>) fonksiyonel grubunun simetrik genel titreşimi FT-IR spektrumunda 2839 ve 2905 cm<sup>-1</sup>, B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 2958 ve 2977 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-DZ baz setinde 2973 ve 2993 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-TZ baz setinde 2951 ve 2971 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-QZ baz setinde 2963 ve 2982 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanan teorik değerlerle deneysel verilerin büyük bir uyuşması metilen (-CH<sub>2</sub>) fonksiyonel grubunun asimetrik genel titreşimi FT-Raman spektrumunda 2835 ve 2892 cm<sup>-1</sup> bulundu. Benzer bir eğilim Tasal ve arkadaşları tarafından [34] 3-(piperindin-1-yl-methyl)-1, 3-benzoxazol-2(3H)-one molekülü için gözlenmiştir. Temel CH<sub>2</sub> titreşimleri makaslama, dalgalanma, kıvrırma ve sallanma modlarını gösterebiliyordu ve frekans aralığı 1500-800 cm<sup>-1</sup> olarak bekleniyordu [71].

22ethy molekülünün FT-IR spektrumunda 1453 cm<sup>-1</sup>'deki bant CH<sub>2</sub> makaslama titreşimine işaretlendi. Aynı titreşim FT-Raman'da 1456 cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlendi. CH<sub>2</sub> makaslama titreşimlerinin teorik dalga sayısı B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 1453 ve 1466 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-DZ baz setinde 1445 ve 1446 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-TZ baz setinde 1451 ve 1463 cm<sup>-1</sup> ; ccpV-

QZ baz setinde 1457 ve 1469  $\text{cm}^{-1}$  deneysel değerler ile çok iyi bir şekilde uyum içindedir. Bu atanmış frekanslar Güllüoğlu ve arkadaşları [72]'nin çalışmalarında ve Vedal arkadaşları [71] tarafından verilen değerlerle uyum içindedir.

$\text{CH}_2$  'ye karşılık gelen 1329  $\text{cm}^{-1}$  deki FT-IR ve 1161  $\text{cm}^{-1}$  deki FT-Raman dalgalanma modunun B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 1174, 1252 ve 1320  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-DZ baz setinde 1177, 1256 ve 1331  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-TZ baz setinde 1174, 1252 ve 1318  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-QZ baz setinde 1178, 1257 ve 1324  $\text{cm}^{-1}$  olduğu hesaplandı. Hesaplamalar literatürdeki mevcut değerlerle uyum içindedir [72].

Bu çalışmada 1043, 1157 ve 1310  $\text{cm}^{-1}$  da gözlenen FT-IR değerleri  $\text{CH}_2$  kıvrıma titreşimlerinde gözlenmiştir. Titreşimler 1037  $\text{cm}^{-1}$  olarak FT-Raman spektrumunda gözlenir. B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 1038, 1107, 1144 ve 1311  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-DZ baz setinde 1042, 1109, 1139 ve 1330  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-TZ baz setinde 1040, 1107,1145 ve 1309  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-QZ baz setinde 1042, 1110, 1149 ve 1312  $\text{cm}^{-1}$  de hesaplanan teorik değerler deneysel verilerle uyumluluk göstermektedir. Bu veriler Sebastian ve Sundaraganesan [73] in, 4-hydroxy piperidine ile yaptığı çalışmalarla desteklenir.

B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 94 ve 967  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-DZ baz setinde 103 ve 964  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-TZ baz setinde 96 ve 968  $\text{cm}^{-1}$  ; ccpV-QZ baz setinde 94 ve 972  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmış  $\text{CH}_2$  sallanma titreşim değerleri de Raman spektrumunda 395  $\text{cm}^{-1}$  kaydedilmiş değer ile mkemmел uyumluluk göstermektedir. Bu Güllüoğlu ve arkadaşları [72] ile uyumluluğu gösterir.

Çizelge 4.4 22ethy molekülünün titreşim frekansları

Teorik (B3LYP)							Deneysel			
6-311++G(d,p)				cc-PVDZ	cc-PVTZ	cc-PVQZ	IR	Raman	TEDd (%)	İşaretleme
Normal Modlar	Freq <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>Raman</sub> <sup>c</sup>	Freq <sup>a</sup>	Freq <sup>a</sup>	Freq <sup>a</sup>			OK	
v <sub>1</sub>	42	0.080	55.780	47	43	42			$\tau_{CCCC} (20) + \tau_{CCCH} (34) + \tau_{CCNH} (16) + \tau_{HCCH} (12)$	CCCH Burulma
v <sub>2</sub>	48	1.186	86.386	49	49	49			$\tau_{CCCC} (29) + \tau_{CCCH} (30) + \tau_{CCNH} (16)$	CCCH Burulma
v <sub>3</sub>	55	0.001	100.000	68	59	55		79 ms	$\tau_{CCCC} (20) + \tau_{CCCH} (36) + \tau_{CCNH} (12) + \tau_{HCCH} (13)$	CCCH Burulma
v <sub>4</sub>	94	0.214	49.028	103	96	94		116 s	$\tau_{CCCC} (32) + \tau_{CCCH} (48)$	CH <sub>2</sub> Sallanma
v <sub>5</sub>	112	0.016	44.572	116	113	113		130 vs	$\tau_{CCCC} (33) + \tau_{CCCH} (26) + \tau_{CCNH} (15)$	CCCC Burulma
v <sub>6</sub>	180	0.023	23.237	188	183	182		195 w	$\tau_{CCCC} (24) + \tau_{CCCH} (19) + \tau_{CCCN} (15) + \tau_{CCNH} (19)$	CCCC Burulma
v <sub>7</sub>	190	2.798	24.728	192	192	192		221 vw	$\tau_{CCCC} (29) + \tau_{CCCH} (25) + \tau_{CCCN} (20) + \tau_{CCNH} (10)$	CCCH Burulma
v <sub>8</sub>	253	53.638	17.576	258	269	268		265 vw	$\tau_{CCNH} (70)$	CCNH Burulma
v <sub>9</sub>	275	0.608	17.287	279	277	277			$\tau_{CCCC} (29) + \tau_{CCCH} (19) + \tau_{CCCN} (13) + \tau_{CCNH} (17)$	CCCC Burulma
v <sub>10</sub>	310	4.448	15.887	309	310	312			$\tau_{CCCC} (35) + \tau_{CCCH} (34)$	CCCC+CCCH Burulma
v <sub>11</sub>	336	3.135	15.415	336	336	337			$\tau_{CCCC} (30) + \tau_{CCCH} (33)$	CCCC+CCCH Burulma
v <sub>12</sub>	342	0.027	16.362	340	342	344			$\delta_{CCC} (14) + \tau_{CCCC} (12) + \tau_{CCCH} (29) + \tau_{NCCH} (22)$	CCCH+NCCH Burulma
v <sub>13</sub>	408	0.279	13.552	411	409	411			$\delta_{CCC} (17) + \delta_{CCN} (12) + \tau_{CCCC} (11) + \tau_{NCCH} (26)$	NCCH Burulma+CCN Bükülme
v <sub>14</sub>	411	4.546	14.435	416	414	413			$\tau_{CCCC} (20) + \tau_{CCCH} (17) + \tau_{HCCH} (10) + \tau_{CCNH} (27)$	CCNH Burulma
v <sub>15</sub>	432	6.925	14.357	443	438	434		436 vw	$\tau_{CCCH} (12) + \tau_{CCNH} (49)$	CCNH Burulma
v <sub>16</sub>	452	0.120	14.320	456	454	456			$\tau_{CCCC} (25) + \tau_{CCCH} (34) + \tau_{CCNH} (14)$	CCCH+CCNH Burulma
v <sub>17</sub>	464	20.766	14.637	469	467	468		465 vw	$\tau_{CCCC} (29) + \tau_{CCCH} (37) + \tau_{CCNH} (11)$	CCCC+CCCH+CCNH Burulma
v <sub>18</sub>	503	1.645	13.768	503	504	506			$\delta_{CCC} (24) + \delta_{CCH} (13) + \tau_{CCCC} (10) + \tau_{CCCH} (22)$	CCCH Burulma+CCC Bükülme
v <sub>19</sub>	525	0.069	13.655	530	528	528		535 w	$\tau_{CCCC} (23) + \tau_{CCCH} (28) + \tau_{CCNH} (11) + \tau_{CCCN} (11)$	CCCC+CCCH Burulma
v <sub>20</sub>	546	6.703	13.578	549	549	549			$\delta_{CCC} (11) + \tau_{CCCC} (22) + \tau_{CCCH} (27)$	CCCH Burulma

V <sub>21</sub>	547	0.515	14.219	550	549	550			$\tau_{\text{CCCC}}(31)+\tau_{\text{CCCH}}(35)+\tau_{\text{CCNH}}(10)$	CCCH Burulma
V <sub>22</sub>	575	0.563	13.859	575	576	578	576 vw		$v_{\text{CC}}(10)+\delta_{\text{CCC}}(29)+\delta_{\text{CCH}}(21)+\tau_{\text{CCCH}}(10)$	CCC Bükülme
V <sub>23</sub>	613	0.669	13.213	613	614	614	591 w	606 vw	$\delta_{\text{CCC}}(20)+\delta_{\text{CCH}}(16)+\tau_{\text{CCCC}}(22)+\tau_{\text{CCCH}}(22)$	CCCH Burulma+CCC Bükülme
V <sub>24</sub>	619	100.000	13.596	632	619	617			$\delta_{\text{CNH}}(11)+\tau_{\text{CCCC}}(14)+\tau_{\text{CCCH}}(14)+\tau_{\text{CCNH}}(34)$	NH <sub>2</sub> Dalgalanma
V <sub>25</sub>	702	14.743	11.820	713	705	700	694 s		$\tau_{\text{CCCC}}(27)+\tau_{\text{CCCH}}(28)$	NH <sub>2</sub> Dalgalanma
V <sub>26</sub>	715	14.110	11.973	728	719	719			$\tau_{\text{CCCH}}(48)+\tau_{\text{CCNH}}(15)$	NH <sub>2</sub> Dalgalanma
V <sub>27</sub>	727	22.534	12.139	734	732	735			$\tau_{\text{CCCC}}(25)+\delta_{\text{CCH}}(43)$	O CCH Bükülme
V <sub>28</sub>	731	4.887	12.490	737	733	735			$v_{\text{CC}}(12)+\delta_{\text{CCH}}(45)$	O CCH Bükülme
V <sub>29</sub>	737	0.128	12.785	740	739	742			$\tau_{\text{CCCC}}(15)+\delta_{\text{CCH}}(40)+\tau_{\text{HCCH}}(16)$	O CCH Bükülme
V <sub>30</sub>	740	38.986	13.148	749	745	747	747 vs		$\tau_{\text{CCCC}}(22)+\delta_{\text{CCH}}(37)$	O CCH Bükülme
V <sub>31</sub>	746	8.552	13.429	760	748	748	766 vs		$\delta_{\text{CCH}}(31)+\delta_{\text{CNH}}(19)+\tau_{\text{HCCH}}(12)$	O CCH+O CNH Bükülme
V <sub>32</sub>	798	0.272	12.576	803	801	803		807 ms	$\delta_{\text{CCH}}(11)+\tau_{\text{CCCH}}(36)+\tau_{\text{HCCH}}(15)$	C-CH <sub>2</sub> Bükülme
V <sub>33</sub>	826	0.030	12.336	828	828	832	816 ms		$\delta_{\text{CCC}}(11)+\delta_{\text{CCH}}(13)+\tau_{\text{CCCH}}(37)$	O CCH+ CCC Bükülme
V <sub>34</sub>	827	0.789	12.687	833	831	835			$\delta_{\text{CCH}}(45)+\tau_{\text{HCCH}}(12)$	O CCH Bükülme
V <sub>35</sub>	836	3.509	12.856	842	841	845			$\tau_{\text{CCCC}}(14)+\delta_{\text{CCH}}(41)+\tau_{\text{HCCH}}(11)$	O CCH Bükülme
V <sub>36</sub>	863	0.081	12.623	866	866	869	863 w		$\delta_{\text{CCC}}(11)+\tau_{\text{CCCC}}(15)+\delta_{\text{CCH}}(23)+\tau_{\text{HCCH}}(12)$	O CCH Bükülme
V <sub>37</sub>	910	0.041	12.001	917	913	918	880 ms		$\tau_{\text{CCCC}}(10)+\delta_{\text{CCH}}(48)+\tau_{\text{HCCH}}(23)$	O CCH Bükülme
V <sub>38</sub>	912	1.412	12.285	919	916	921			$\tau_{\text{CCCC}}(11)+\delta_{\text{CCH}}(50)+\tau_{\text{HCCH}}(24)$	O CCH Bükülme
V <sub>39</sub>	942	0.002	12.018	952	943	945			$\tau_{\text{CCCC}}(13)+\delta_{\text{CCH}}(39)+\tau_{\text{HCCH}}(37)$	O CCH Bükülme
V <sub>40</sub>	943	0.004	12.306	952	944	945	936 w		$\tau_{\text{CCCC}}(13)+\delta_{\text{CCH}}(40)+\tau_{\text{HCCH}}(36)$	O CCH Bükülme
V <sub>41</sub>	967	1.696	12.150	964	968	972			$\delta_{\text{CCH}}(22)+\tau_{\text{CCCH}}(42)$	CH <sub>2</sub> Sallanma
V <sub>42</sub>	971	0.222	12.370	983	969	974	973 vw		$\tau_{\text{CCCC}}(22)+\tau_{\text{CCCH}}(34)+\tau_{\text{HCCH}}(10)$	CC Gerilme (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )
V <sub>43</sub>	1021	2.754	11.742	1028	1023	1025			$v_{\text{CC}}(27)+\delta_{\text{CCC}}(12)+\delta_{\text{CCH}}(28)+\delta_{\text{CNH}}(15)$	CCH+CNH Bükülme
V <sub>44</sub>	1023	0.158	11.980	1030	1025	1027			$v_{\text{CC}}(26)+\delta_{\text{CCC}}(11)+\delta_{\text{CCH}}(34)+\delta_{\text{CNH}}(11)$	CCH+CNH Bükülme



V45	1038	2.626	11.984	1042	1040	1042	1043 w	1037 ms	$v_{CC}(13)+\delta_{CCC}(16)+\delta_{CCH}(30)+\tau_{CCCH}(11)$	CCH Bükülme+CH <sub>2</sub> Kıvrırma
V46	1053	3.028	11.985	1057	1054	1057	1067 w		$v_{CC}(12)+\delta_{CCH}(30)+\delta_{CNH}(12)+\tau_{CCCH}(19)$	CCH Bükülme
V47	1107	0.024	11.339	1109	1107	1110			$\delta_{CCH}(36)+\delta_{CNH}(11)+\tau_{CCCH}(16)+\tau_{HCCH}(16)$	CH <sub>2</sub> Kıvrırma
V48	1128	0.039	11.246	1126	1129	1133			$v_{CC}(11)+\delta_{CCH}(47)+\delta_{CNH}(12)+\tau_{CCCH}(11)$	CCH Bükülme
V49	1142	0.198	11.262	1134	1143	1147			$v_{CC}(10)+\delta_{CCH}(74)$	CCH Bükülme
V50	1143	0.465	11.476	1135	1143	1147	1143 w		$v_{CC}(11)+\delta_{CCH}(75)$	CCH Bükülme
V51	1144	5.457	11.689	1139	1145	1149	1157 ms		$\delta_{CCH}(53)+\tau_{CCCH}(11)+\tau_{HCCH}(13)$	CCH Bükülme+CH <sub>2</sub> Kıvrırma
V52	1174	0.156	11.443	1177	1174	1178		1161 w	$v_{CC}(13)+\delta_{CCC}(19)+\delta_{CCH}(28)+\tau_{CCCH}(13)$	CH <sub>2</sub> Dalgalanma+CCC Bükülme
V53	1178	0.031	11.600	1184	1178	1183	1182 w	1180 vw	$v_{CC}(17)+\delta_{CCC}(22)+\delta_{CCH}(24)$	CCH Bükülme
V54	1225	3.819	11.105	1228	1227	1231			$v_{CC}(10)+\delta_{CCH}(36)+\tau_{CCCH}(28)$	CCH Bükülme
V55	1243	17.575	11.048	1243	1245	1249			$\delta_{CCH}(33)+\tau_{CCCH}(26)$	CCH Bükülme
V56	1252	0.537	11.119	1256	1252	1257			$v_{CC}(14)+\delta_{CCC}(12)+\delta_{CCH}(35)$	CH <sub>2</sub> Dalgalanma
V57	1263	12.348	11.158	1272	1264	1268	1263 s	1256 w	$v_{CC}(13)+\delta_{CCH}(37)+\tau_{CCCH}(16)$	CCH Bükülme
V58	1294	1.911	10.914	1286	1298	1303			$\delta_{CCH}(55)$	CCH Bükülme
V59	1300	0.148	11.018	1292	1303	1307			$\delta_{CCH}(57)+\tau_{CCCH}(14)$	CCH Bükülme
V60	1307	1.338	11.106	1318	1305	1308			$\delta_{CCH}(37)+\tau_{CCCH}(30)$	CCH Bükülme
V61	1311	3.459	11.235	1330	1309	1312	1310 vw		$v_{CC}(35)+\delta_{CCH}(32)+\tau_{CCCH}(10)$	CH <sub>2</sub> Kıvrırma
V62	1320	0.016	11.291	1331	1318	1324	1329 vw		$v_{CC}(35)+\delta_{CCH}(30)$	CH <sub>2</sub> Dalgalanma
V63	1436	8.870	9.957	1422	1439	1444	1434 s	1429 vw	$\delta_{CCH}(19)+\delta_{HCH}(13)+\tau_{CCCH}(36)+\tau_{HCCH}(14)$	CCH Bükülme
V64	1437	2.915	10.103	1434	1441	1446			$\delta_{CCH}(22)+\delta_{HCH}(12)+\tau_{CCCH}(32)+\tau_{HCCH}(11)$	CCH Bükülme
V65	1453	1.642	10.067	1445	1451	1457	1453 s	1456 vw	$v_{CC}(16)+\delta_{CCC}(10)+\delta_{CCH}(31)+\tau_{CCCH}(13)$	CH <sub>2</sub> Makaslama
V66	1466	2.911	10.066	1446	1463	1469			$v_{CC}(13)+\delta_{CCH}(30)+\tau_{CCCH}(20)$	CH <sub>2</sub> Makaslama
V67	1475	17.838	10.111	1480	1478	1483			$v_{CC}(25)+\delta_{CCH}(46)$	CCH Bükülme
V68	1477	15.615	10.238	1482	1481	1486	1494 s		$v_{CC}(23)+\delta_{CCH}(45)$	CC Gerilme+CCH Bükülme

V <sub>69</sub>	1566	1.680	9.371	1580	1566	1570			$v_{CC}(19)+\delta_{CCH}(20)+\delta_{HNH}(11)+\tau_{CCNH}(13)$	CC Gerilme+CCH Bükülme
V <sub>70</sub>	1568	4.968	9.485	1584	1568	1573			$v_{CC}(27)+\delta_{CCC}(15)+\delta_{CCH}(27)$	CC Gerilme+CCH Bükülme
V <sub>71</sub>	1587	3.084	9.415	1587	1587	1592	1580 ms	1580 w	$v_{CC}(16)+\delta_{CCH}(15)+\delta_{HNH}(13)+\tau_{CCNH}(17)$	NH <sub>2</sub> Makaslama+CCH Bükülme
V <sub>72</sub>	1589	2.339	9.526	1597	1589	1593			$v_{CC}(17)+\delta_{CCH}(15)+\delta_{HNH}(13)+\tau_{CCNH}(17)$	NH <sub>2</sub> Makaslama+CCH Bükülme
V <sub>73</sub>	1606	11.843	9.474	1613	1602	1608	1599 w	1599w	$v_{CC}(24)+\delta_{CCC}(13)+\delta_{CCH}(28)$	NH <sub>2</sub> Makaslama
V <sub>74</sub>	1619	43.604	9.464	1618	1614	1620	1632 ms		$v_{CC}(19)+\delta_{CCC}(11)+\delta_{CCH}(22)+\tau_{CCNH}(14)$	NH <sub>2</sub> Makaslama
V <sub>75</sub>	2923	0.234	2.592	2935	2918	2928	2839 vw		$v_{CH}(70)$	Sim. CH <sub>2</sub> Gerilme
V <sub>76</sub>	2929	12.048	2.611	2940	2924	2935	2905 vw		$v_{CH}(71)$	Sim. CH <sub>2</sub> Gerilme
V <sub>77</sub>	2958	2.789	2.574	2973	2951	2963		2835 w	$v_{CH}(63)+\tau_{CCCH}(11)$	Asim. CH <sub>2</sub> Gerilme
V <sub>78</sub>	2977	8.301	2.561	2993	2971	2982		2892 w	$v_{CH}(73)$	Asim. CH <sub>2</sub> Gerilme
V <sub>79</sub>	3006	0.553	2.620	3061	3039	3050			$v_{CH}(78)$	CH Gerilme
V <sub>80</sub>	3006	11.209	2.653	3061	3039	3050		3033 w	$v_{CH}(78)$	CH Gerilme
V <sub>81</sub>	3011	2.131	2.674	3067	3044	3055			$v_{CH}(78)$	CH Gerilme
V <sub>82</sub>	3011	0.601	2.707	3067	3044	3055		3052 ms	$v_{CH}(77)$	CH Gerilme
V <sub>83</sub>	3029	4.907	2.695	3085	3062	3073	3026 vw		$v_{CH}(83)$	CH Gerilme
V <sub>84</sub>	3029	8.790	2.727	3085	3062	3073		3068 w	$v_{CH}(83)$	CH Gerilme
V <sub>85</sub>	3045	11.322	2.720	3102	3079	3090			$v_{CH}(84)$	CH Gerilme
V <sub>86</sub>	3045	3.197	2.752	3103	3079	3090	3056 vw	3076 w	$v_{CH}(84)$	CH Gerilme
V <sub>87</sub>	3375	2.308	2.049	3392	3407	3424	3215 vw		$v_{NH}(86)$	Sim. NH <sub>2</sub> Gerilme
V <sub>88</sub>	3378	11.078	2.067	3396	3410	3426	3309 vw	3298 w	$v_{NH}(86)$	Sim. NH <sub>2</sub> Gerilme
V <sub>89</sub>	3468	13.825	1.921	3491	3502	3517	3369 w	3304 w	$v_{NH}(84)$	Asim. NH <sub>2</sub> Gerilme
V <sub>90</sub>	3468	5.010	1.942	3492	3502	3517	3383 w		$v_{NH}(84)$	Asim. NH <sub>2</sub> Gerilme

vs: çok güçlü, ms: orta güçlü, s: güçlü, w: zayıf, vw: çok zayıf + v: gerilme, t: kıvrıma,  $\gamma$ : düzlem dışı açılı bükülme,  $\delta$ : düzlem içi açılı bükülme.

<sup>a</sup>B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayıları 0.967 faktör (3100  $cm^{-1}$  altındaki dalga sayısı için) ve 0.955 faktör (3100  $cm^{-1}$  üzerindeki dalga sayısı için), ccpV-DZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.970 faktör, ccpV-TZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.965 faktör, ccpV-QZ için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.969 faktör ile ölçeklenmiştir.

<sup>b,c</sup>Göreceli IR ve Raman şiddetlerinin en yüksek pikleri 100'e eşitlenerek normalize edildi.

<sup>d</sup>Toplam enerji dağılımı hesaplamaları B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setleri kullanılarak yapıldı. Sadece  $\geq 10\%$  olan değerler tabloya işlendi.

#### 4.4 NMR ANALİZİ

22ethy molekülünün moleküler yapısı optimize edilmiştir. Daha sonra, 22ethy molekülünün <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymalarının teoriksel hesaplamaları, atomik orbitallerinin ölçülmesi dahil (GIAO), B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NMR spektrumlarının hesaplamaları Gaussian/09 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar IEF-PCM modeli kullanılarak DMSO çözeltisi içinde yapılmıştır, DMSO çözeltisinde deneysel kimyasal kayma değerleri bulunmuştur.

<sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H atomlarının deneysel ve teoriksel olarak hesaplanan NMR değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. 22ethy molekülünün gözlenen deneysel <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 4.5'te ve deneysel <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 4.6'da sunulmuştur. Sırasıyla 22ethy deneysel ve teoriksel <sup>13</sup>C-NMR değerleri arasındaki korelasyon katsayısı ve 22ethy deneysel ve teoriksel <sup>1</sup>H-NMR değerleri arasındaki korelasyon katsayısı Şekil 4.7' de verilmiştir.

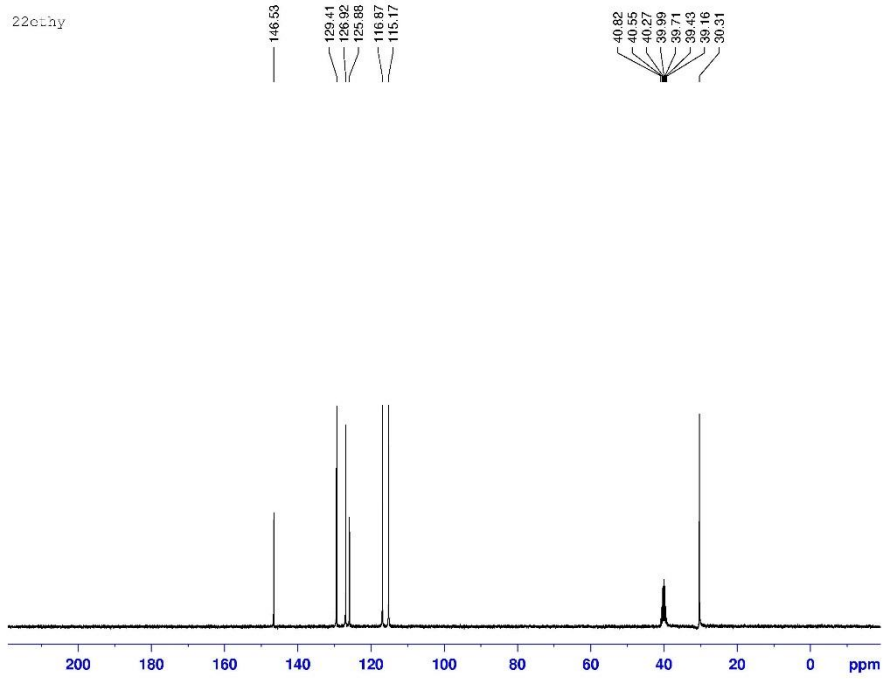
Buradaki sinyaller deneysel olarak 6.99 ppm (H<sub>1</sub> - H<sub>23</sub>), 6.96 ppm (H<sub>9</sub> - H<sub>26</sub>), 6.91 ppm (H<sub>10</sub> - H<sub>24</sub>), 6.85 ppm (H<sub>8</sub> - H<sub>25</sub>), 4.8 ppm (H<sub>29</sub> - H<sub>31</sub>), 3.31 ppm (H<sub>28</sub> - H<sub>32</sub>), 2.64 ppm (H<sub>12</sub> - H<sub>16</sub>)

ve 2.5 ppm (H<sub>13</sub> - H<sub>15</sub>) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 7.35 ppm (H<sub>1</sub> - H<sub>23</sub>), 7.23 ppm (H<sub>9</sub> - H<sub>26</sub>), 7 ppm (H<sub>10</sub> - H<sub>24</sub>), 6.82 ppm (H<sub>8</sub> - H<sub>25</sub>), 4.24 ppm (H<sub>29</sub> - H<sub>31</sub>), 3.64 ppm (H<sub>28</sub> - H<sub>32</sub>), 2.79 ppm (H<sub>12</sub> - H<sub>16</sub>) ve 2.51 ppm (H<sub>13</sub> - H<sub>15</sub>) olarak gözlenmiştir.

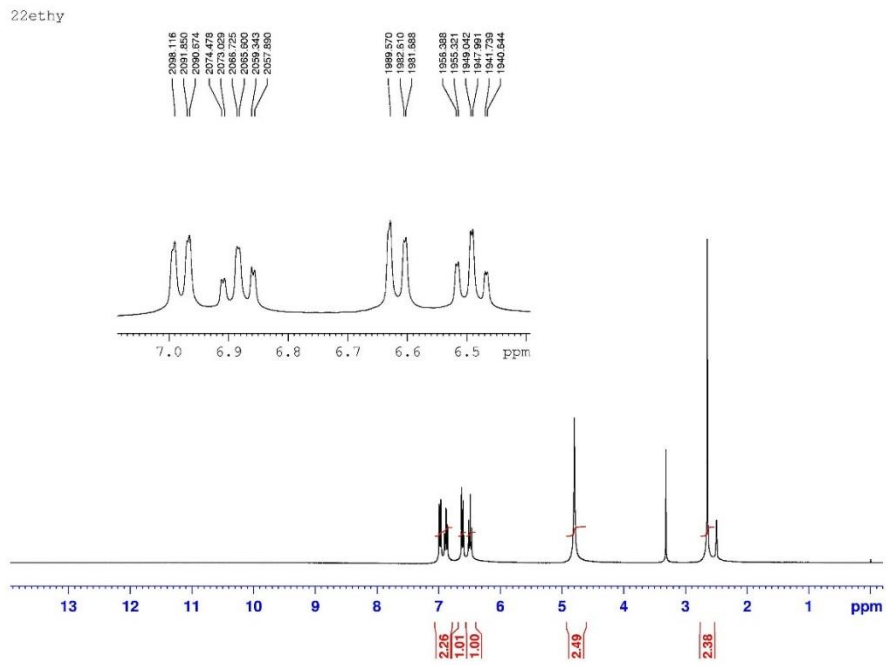
Buradaki sinyaller deneysel olarak 146.5 ppm (C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub>), 129.4 ppm (C<sub>2</sub> - C<sub>19</sub>), 126.9 ppm (C<sub>4</sub> - C<sub>17</sub>), 125.8 ppm (C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub>), 116.8 ppm (C<sub>5</sub> - C<sub>22</sub>), 115.1 ppm (C<sub>3</sub> - C<sub>21</sub>), 30.31 ppm (C<sub>11</sub> - C<sub>14</sub>) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 152.6 ppm (C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub>), 134.5 ppm (C<sub>2</sub> - C<sub>19</sub>), 132.3 ppm (C<sub>4</sub> - C<sub>17</sub>), 131.8 ppm (C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub>), 122.1 ppm (C<sub>5</sub> - C<sub>22</sub>), 118.9 ppm (C<sub>3</sub> - C<sub>21</sub>), 35.81 ppm (C<sub>11</sub> - C<sub>14</sub>) olarak gözlenmiştir.

Çizelge 4.5 22ethy molekülünün <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR için deneysel ve teoriksel değerleri

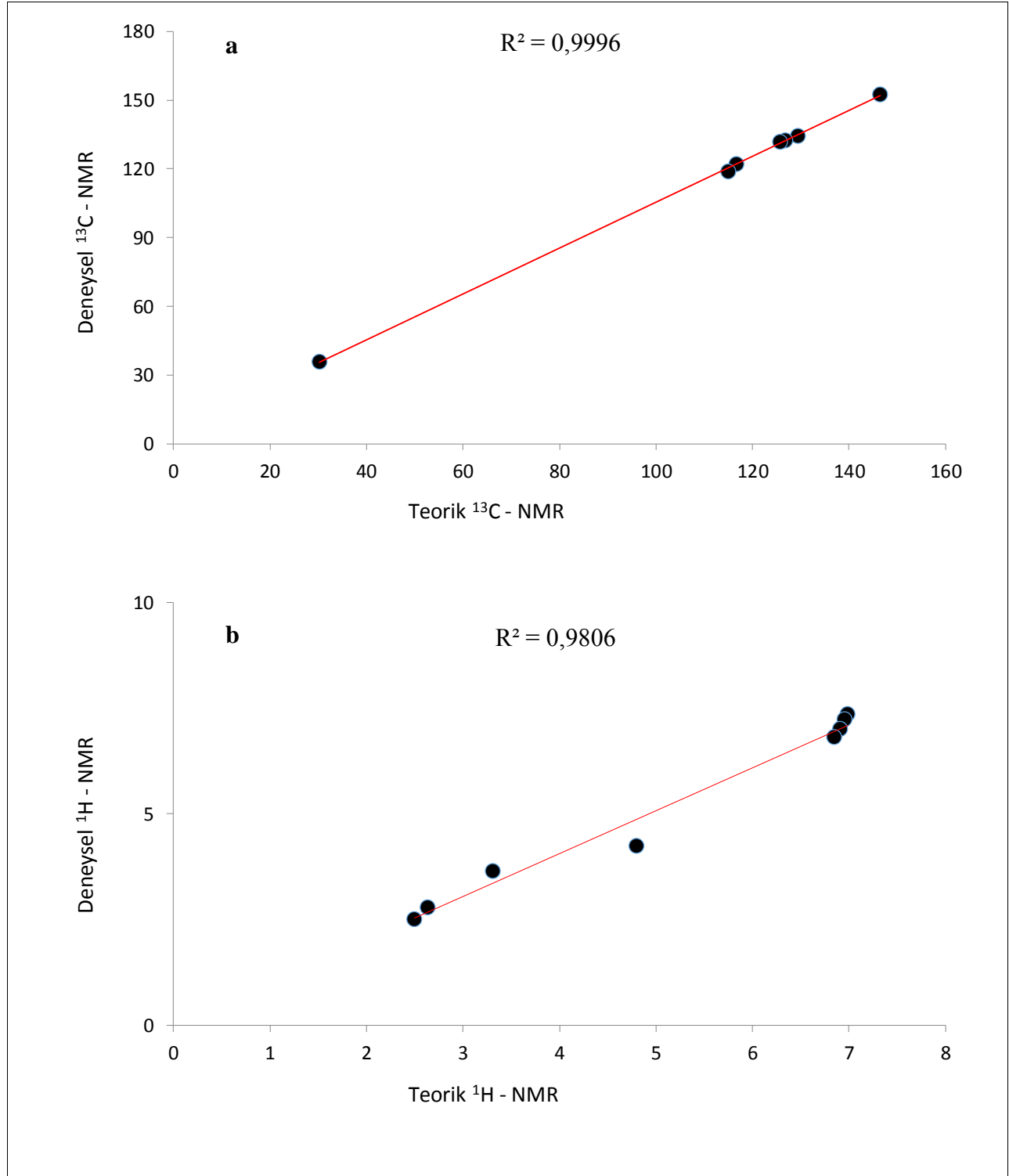
<b>C</b>	Teoriksel B3LYP/6-311++G(d,p)	Deneysel	<b>H</b>	Teoriksel B3LYP/6-311++G(d,p)	Deneysel
C <sub>7</sub> - C <sub>20</sub>	152.6	146.5	H <sub>1</sub> - H <sub>23</sub>	7.35	6.99
C <sub>2</sub> - C <sub>19</sub>	134.5	129.4	H <sub>9</sub> - H <sub>26</sub>	7.23	6.96
C <sub>4</sub> - C <sub>17</sub>	132.3	126.9	H <sub>10</sub> - H <sub>24</sub>	7	6.91
C <sub>6</sub> - C <sub>18</sub>	131.8	125.8	H <sub>8</sub> - H <sub>25</sub>	6.82	6.85
C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub>	122.1	116.8	H <sub>29</sub> - H <sub>31</sub>	4.24	4.8
C <sub>3</sub> - C <sub>21</sub>	118.9	115.1	H <sub>28</sub> - H <sub>32</sub>	3.64	3.31
C <sub>11</sub> - C <sub>14</sub>	35.81	30.31	H <sub>12</sub> - H <sub>16</sub>	2.79	2.64
			H <sub>13</sub> - H <sub>15</sub>	2.51	2.5



Şekil 4.5 22ethy molekülünün deneysel  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



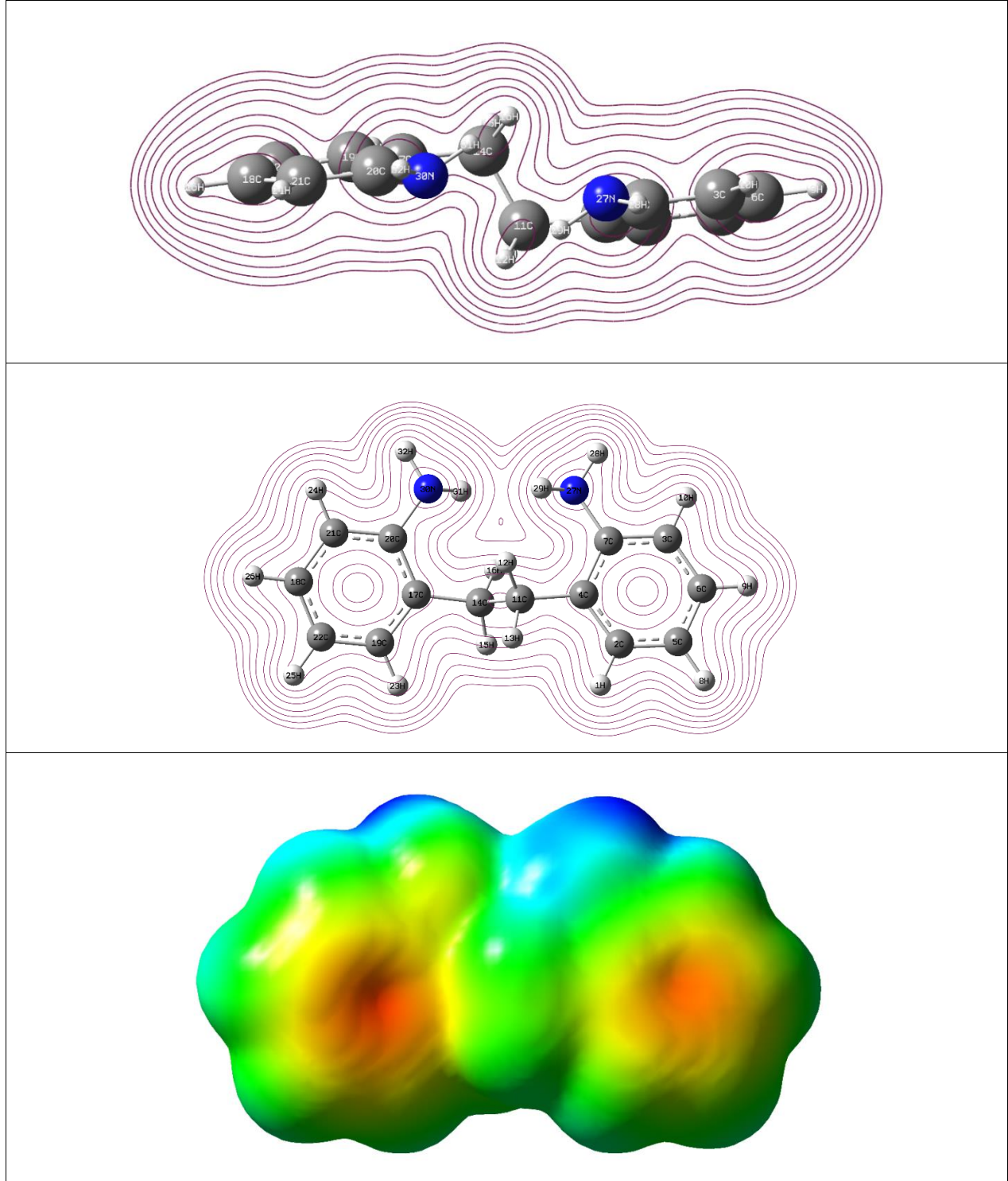
Şekil 4.6 22ethy molekülünün deneysel  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.7 22ethy molekülünün deneysel ve teoriksel  $^{13}\text{C}$ -NMR<sup>a</sup> ve  $^1\text{H}$ -NMR<sup>b</sup> değerleri arasındaki korelasyon katsayısı

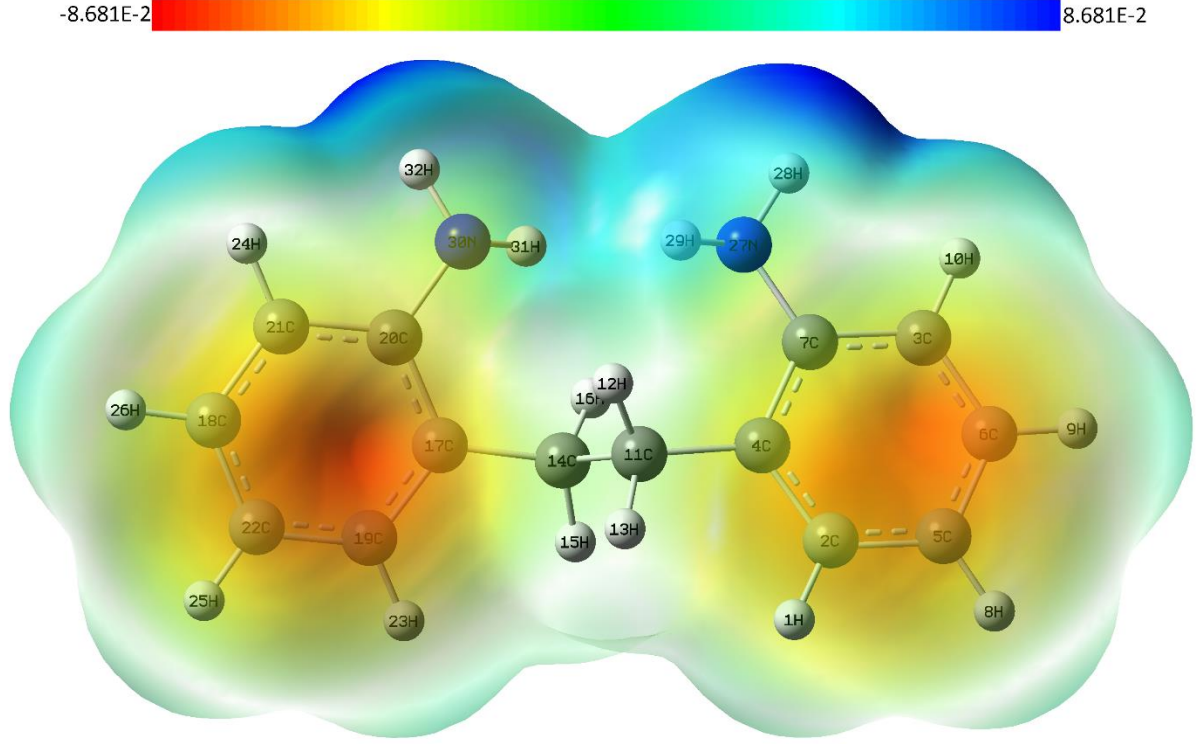
#### 4.5 MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL (MESP)

MESP haritaları bir molekül üzerindeki elektronik yoğunluk ile ilgilenir. Elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlar için hidrojen bağı yerlerinin belirlenmesinin yanı sıra hidrojen bağı etkileşimleri anlamak çok yararlı bir tanımlayıcıdır [74-75].



Şekil 4.8 2,2ethy molekülünün çeşitli açılardan MESP haritası görünümüleri





Şekil 4.9 22ethy molekülünün MESP haritası

DFT modeli kullanılarak 22ethy molekülünün elektron potansiyel yüzeyleri molekülün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile molekülün izoelektron yoğunluk yüzeyinin MESP haritası Şekil 4.9’da çizilmiştir. Bu haritada 22ethy molekülüne ait renkler dikkate alındığında, kırmızı bölgelerde elektron fazlalığı olduğu görünür yani bu bölgelerin negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Mavi bölgelerde ise elektron eksikliği olduğu görünür yani bu bölgelerin pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Elektronun azaldığı bölgelerde renk yavaşça maviye doğru kayar ya da elektron alan bölgeler kırmızıya doğru kayar. Negatif (kırmızı) bölgeler elektrofilik reaktivite ve pozitif (mavi) bölgeler nükleofilik reaktivite ile ilişkilidir. 22ethy molekülünün MESP haritası elektron dağılımının nasıl olduğunu açıkça göstermektedir. 22ethy molekülünde azot atomlarının yerlerine bakılarak mavi ve kırmızıya kaymaları bu bilgiler üzerinden tartışılabilir. Bu sonuçlar bileşik metalik moleküller arası etkileşimi ve bölgenin bağ yapısıyla ilgili de bilgi sağlar.

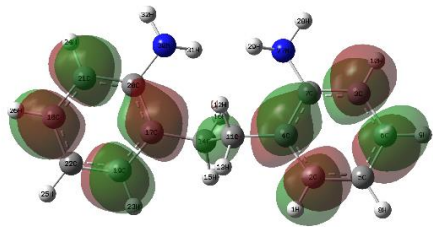
#### 4.6 HOMO-LUMO ANALİZİ

Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitalleri kullanılmaktadır. Burada sınır orbitalleri ile anlatılmak istenen en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'dur.

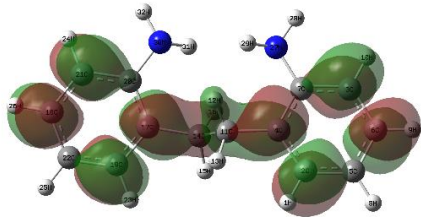
Kimyasal tepkimelerin birçoğu elektron alınarak ya da verilerek gerçekleştiği için HOMO ve LUMO molekülün kimyasal davranışlarına doğrudan etki etmektedir. Alınacak elektronun yerleşeceği yörünge olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'nin enerjisi ne kadar düşük ise elektronun alınması o kadar kolay olmaktadır. Elektron verilirken ise en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO)'nden verileceği için bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek olursa elektron verme yatkınlığı da o kadar fazla olacaktır.

Gaussian/09 paket programları gibi programlarla bazı yaklaşımların kullanılmasıyla moleküllerin en düşük enerjili halleri tahmin edilip elektron dağılımı çıkarılmaktadır. İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından elektron dağılımı oldukça önemlidir. Molekülden koparılacak elektronun hangi orbitalden geleceği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu gibi bilgiler ortaya çıkmaktadır. HOMO'da ki elektronlar iyonlaşma sırasında ilk olarak kopacak elektronlardır. Elektronun sonsuzdaki enerjisi sıfır ve molekülde iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla bir yeni düzenleme olmadığında kabul edilirse, iyonlaşma enerjisi =  $-HOMO$  ve elektron ilgisi =  $-LUMO$  olduğu görülür [76].

22ethy molekülünün üç boyutlu HOMO-LUMO grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir. 22ethy molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde hesap edildi. Hesaplamaya göre molekülün taban durum ile birinci uyarılmış seviyeleri arasındaki enerji bant boşluğu -5.28 eV civarındadır. Aynı molekülün HOMO-LUMO'sunun tekrar uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı -5.48 eV civarındadır. Uyarılan ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun dağınklaşması yani aktifleşmesi, molekülü güçsüz duruma düşürecektir ve dolayısıyla moleküller arasındaki etkileşim de zayıflayacaktır. Molekülün daha üst seviyelere uyarılması halinde HOMO-LUMO arasındaki enerji bant boşluğu değerindeki azalmanın sebebi budur.



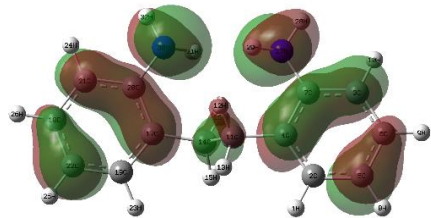
$$E_{LUMO+1} = -0.41eV$$



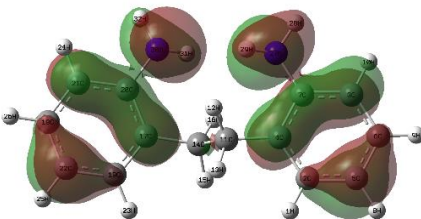
$$E_{LUMO} = -0.45eV$$

$$\Delta E_{gap} = -5.28eV$$

$$\Delta E_{gap} = -5.48eV$$



$$E_{HOMO} = -5.73eV$$



$$E_{HOMO-1} = -5.89eV$$

Şekil 4.10 22ethy molekülünün HOMO ve LUMO grafiği

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada serbest 22ethy molekülünün geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde teorik ve deneysel olarak incelendi. Deneysel çalışma kısmında numunenin FT-IR-spektrumu, FT-Raman spektrumu ve NMR spektrumu deneysel veriler alınarak elde edildi. Teorik çalışma kısmında ise Gaussian/09 paket programı içinde bulunan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile molekülünün geometrik yapısı, titreşim modları, IR-spektrumu, Raman spektrumu ve NMR spektrumu teorik olarak belirlendi. Çalışmada moleküle ait bütün olası konformasyon durumları Spartan'14 programı yardımıyla belirlendi. Bu belirlenen konformasyonlar B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu ile optimize edildi. Bu optimizasyon sonucunda en kararlı konformasyon belirlenerek, bu konformasyonlar için titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Gaussian/09 paket programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setleri kullanılarak yapıldı. Bu hesaplamalardan sonra DFT modeli kullanılarak elektronun yük yoğunluğunun üç boyutlu haritası çizildi (MESP). Bu haritaya göre kırmızı bölgede elektron fazlalığı, mavi bölgede elektron eksikliği söz konusudur. Böylece molekül hakkında yorum yapabilmemiz sağlanmaktadır. Molekülümüzün diğer moleküllerle etkileşimini incelemek için HOMO-LUMO çalışması yapıldı. Bu kuantum kimyası için önemli bir çalışma olup elektron alıp-verme ile ilgili bize bilgi sağlamıştır.

Serbest 22ethy molekülünün deneysel yollarla elde edilen verileri, teorik olarak hesaplanan veriler ile karşılaştırıldı. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

1. Haken H., Wolf H.C., **1995**, *Molecular Physics and Elements of QUANTUM Chemistry*, New York, p:123, 124 ISBN 3-540-58363-7 and ISBN 0-387-58363-7
2. Gören, Y. *Fenazopridin Molekülünün Konformasyon Analizi ve AB INITIO DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,105s,**2009**
3. Skoog. D. A. , Holler, F. J. And Nieman, T.A. , **1998**. Enstrümental analizin ilkeleri. (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz). Bilim Yayıncılık, İstanbul, 846s.
4. Barlaz Us, S. *RF-Mikrodalga Frekans Aralığındaki Elektromanyetik Dalgaların Biyolojik Dokular Üzerine Etkisinin FDTD Simülasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 120s,**2013**
5. Banwell, C.N., McCash, E.M., **1994**. *Fundamental of Molecular Spectroscopy*, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, ISBN 0-07-707976-0, 305p. New Delhi.
6. Woodward, L.A. , *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spec.*, Oxford, **1972**
7. Whiffen ,D.H.,1971, "Spectroscopy, Second Edition", Longman, London, 3-61 (**1971**).
8. Başköse, Ü. C. *Rasajilin ve Tuzlarının Moleküler Yapıları ve Titreşimşel Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 73s, **2011**
9. Yaman, T. *Biyolojide Önemli Bazı Donör Moleküllerin Yapı ve Titreşim Parametrelerinin DFT Metodu ile Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 92s, **2011**
10. Kecel, S. *PRO-TYR, GLU-ASN ve ALA-GLN Dipeptitlerinin Konformasyon Analizi ve AB INITIO DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 184s, **2009**
11. George W.O, Mcintyre P.S., **1990**, *Infrared spectroscopy*, John Willey and Sons, London-England, ISBN: 0471913820
12. Kendal D.N., **1966**, *Applied Infrared Spectroscopy* Reinhold Publishing Co., New York.

13. Kaya, M. F. *Bazı Prolidin Türevlerinin Titreşim Spektroskopisi ile Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 87s, **2013**
14. Bransden, B. H., Joachim, C. J., “Physics of Atom and Molecules”, **Logman**, London, 386-505 (**1983**).
15. Ertuğrul, R. *AB INITIO ve DFT Metodlarını Kullanarak Tıpta Önemli Bazı Moleküllerin Yapı ve Titreşimlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 166s, **2011**
16. Chang, R.,(1971) *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Kogakusha Ltd.,Japan , ISBN:0882756133
17. Nakamoto, K., **2009**, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, London.
18. Köksal, F., Köseoğlu, R., **2010**. *Spektroskopi ve Lazerlere Giriş*. Nobel Yayın Dağıtım, 310s, Ankara.
19. Gündüz, T., **2002**. *Instrümental Analiz*. Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Yayını, 1357s, Ankara.
20. Banwell, C. N., “Fundamentals of Molecular Spectroscopy”, **Mc Graw- Hill**, London, 72 -210 (**1983**).
21. Nakamoto, K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 5th ed., **Wiley**, New York, 51 -179 (**1997**).
22. Cotton, F. A., “Chemical Applications of Group Theory”, 2th ed., **Wiley**, London, 128-151 (**1971**).
23. Can, A. *Hydralazine Molekülünün Titreşim Frekanslarının ve Kiplerinin Hesaplanması*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 88 s. İstanbul, **2004**
24. Sertbakan, T. R. *Bazı Konak Konuk Bileşiklerinin Titreşim Spektroskopisi ile İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 197s, **2000**
25. Gans, P., “Vibrating Molecules”, Chapman and Hall, London, 4-59, (**1971**).
26. Kutlu, N. *4-Amino-1H-Benzof[4,5]imidazo[1,2a]primidin-2-one bileşiğinin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussian 03 ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 61s, **2007**

27. Parlak, C. *1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, **2009**
28. Alpert, N. L., Keiser, W. E., Szymanski, H. A., **1964**. IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. Plenum Press, 370p., New York.
29. Gündüz T., **1999**, İnrümentel analiz, Gazi kitapevi, 5. Baskı, Ankara
30. Foresmen, J.B. and Frisch A.E., **1996**, *Explohalka Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p: 114,115, ISBN: 09636769-3-8
31. Rao, C., “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, Academic Press Inc., NewYork, 50-85 (**1963**)
32. Stuart, B., George, W.O. ve Mcintyre, P.S., **1996**, *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, University of Grenwich, Chichester, England, ISBN: 0471959162
33. Herzberg, G., **1945**, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York
34. Atkins, P.W., Friedman, R.S., **1997**, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Malta, ISBN:0-19-855948-8
35. Colthoup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. **1964**. İntroduction of İnrared and Raman Spectroscopy ,Academic press, New York, 75-80
36. Davies, M. **1963**. İnrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, London, 90-95
37. Kecel, S. *Kinaldin (quinaldine) molekülünün titreşimsel spektrumunun, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle yorumlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2005**
38. Özdemir, M. *Benzensülfonikasit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması*, Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2007**
39. Jensen, F., **1999**, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley and Sons Inc., NewYork
40. Pulay, P., **1969**, Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *Moleculer Physic*, 17(2), 197-204p.

41. Pulay, P., **1987**, Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio methods in quantum chemistry, John Wiley and Sons Ltd., New York.
42. Albert.,N.L., Keiser.,W.E., Szymanski.,H.A., “IR Theory and Practica Of İnfrared Spectroscopy, 2nd ed.”, Plenum pres, New York, 57-61 (**1970**)
43. Levine, I. N., **2000**. Quantum Chemistry. Prentice Hall, 5. Ed., 739 p. New jersey
44. McQuarrie, D. A., **1983**. Quantum Chemistry. University Science Books, Oxford University Press, 518 p. Oxford.
45. Atkins, P. W., Friedman R. S., **1996**. Molecular Quantum Mechanics. 3. Ed., 562p. Oxford.
46. Becke Axel D., “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange” *Journal of Chemical Physics* 98(7): 5648-5652 (**1993**)
47. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F., Frisch, M. J., “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields.” *Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623-11627 (**1994**).
48. Stephens P. J., Devlin F. J., Ashvar C. S., Bak K. L., Taylor P. R., Frisch M. J., “Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy.” *ACS Symposium Series* 629(Chemical Applications of Density-Functional Theory), 105-113, (**1996**).
49. Levine I. N., "Quantum Chemistry", *Prentice-Hall International, Inc.* New Jersey, 281-288, 511-515 (**1991**)
50. Moller Chr. and Plesset M. S., “Note on the approximation treatment for many-electron systems” *Physical Review* 46: 618-622 (**1934**).
51. Taşdemir, H.U. *Bazı Moleküllerin NMR Parametrelerinin HF POST HF ve DFT metodları ile hesaplanması*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 105s, **2010**
52. Baker, J., Kessi, A., Delley, B., **1996**, J. Chem. Phys., 105, 192-199p
53. Pulay, P., “Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(24): 7037-7047 (**1983**).



54. Çatıkkaş B., *MLCl<sub>2</sub> [M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg; L=Etilendiamin, 2,2'-Bipiridin, 1, 10-Fenantrolin] Donör-Akseptör Bileşiklerinin Yapı ve Titreşim Parametrelerinin HF ve DFT metotları ile İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**
55. Frisch, E., Dennington II, R. D., Keith, T. A., Nielsen, B. A., Holder A. J., "GaussView Reference", *Gaussian Inc.*, U.S.A., (2003).
56. Absoluteastronomy, Infrared spectroscopy, Erişim tarihi: 27.07.2015, [http://www.absoluteastronomy.com/topics/Infrared\\_spectroscopy](http://www.absoluteastronomy.com/topics/Infrared_spectroscopy)
57. Köse, E. *5-Florosalisilik ve 5-Klorosalisilik Asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 105s, **2009**
58. Apaydın, A. **1961**. Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Çağdaş Fizik
59. Clearsynth, 2,2'-Ethylenedianiline molekülü, Erişim tarihi: 27.07.2015, <http://www.clearsynth.com>
60. Chemical Book, 2,2'-Ethylenedianiline molekülü, Erişim tarihi: 27.07.2015 <http://www.chemicalbook.com>
61. LookChem, 2,2'-Ethylenedianiline molekülü, Erişim tarihi: 27.07.2015 <http://www.lookchem.com>
62. ChemSpider, 2,2'-Ethylenedianiline molekülü, Erişim tarihi: 27.07.2015 <http://www.chemspider.com>
63. <https://www.google.com/patents/US20110081607>, 2,2'-Ethylenedianiline molekülü, Erişim tarihi: 27.07.2015
64. <https://www.google.com/patents/US20140238594>, 2,2'-Ethylenedianiline molekülü, Erişim tarihi: 27.07.2015
65. <https://www.google.com/patents/US5009980>, 2,2'-Ethylenedianiline molekülü, Erişim tarihi: 27.07.2015
66. Botschvina P., Bleicher W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals", *Molecular Physics*, 30(4):1029-1036 (1975).
67. G. Socrates, Infrared, Raman Characteristic Group Frequencies, in: Tables and Charts, 3rd edition, Wiley, Chichester, **2001**.

68. J.P. Abraham, D. Sajan, I. Hubert Joe, V.S. Jayakumar, *Spectrochim. Acta A* 71 (2008) 355–367.
69. M. Ramalingam, N. Sundaraganesan, H. Saleem, J. Swaminathan, *Spectrochim. Acta A* 71 (2008) 23–30.
70. V. Krishnakumar, R.J. Xavier, T. Chidambarathanu, *Spectrochim. Acta A* 62 (2005) 931.
71. D. Vedal, O. Ellestad, P. Klaboe, G. Hagen, *Spectrochim Acta A* 32 (1976) 877.
72. M.T. Gulluoglu, Y. Erdogan, S. Yurdakul, *J. Mol. Struct.* 834 (2007) 540.
73. S. Sebastian, N. Sundaraganesan, *Spectrochim. Acta A* 75 (2010) 941.
74. Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1976.
75. Yesilkaynak, T., Binzet, G., Mehmet Emen, F., Florke, U., Kulcu, N., Arslan, H., *European Journal of Chemistry*, 1, 1., 2010.
76. Mcnaught, A. D. and Wilkinson, A., 1997, *Compendium Of Chemical Terminology The Gold Book*, Second Edition Blackwell Science.
77. Rauhut G. and Pulay P., “Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields”, *J. Phys. Chem.*, 99(10), 3094 (1995).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SAKARYA, Hilal  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 14/10/1988 ANKARA / Altındağ  
e-mail : [hilal\\_sakarya\\_hilal@hotmail.com](mailto:hilal_sakarya_hilal@hotmail.com)  
[sakaryahl@gmail.com](mailto:sakaryahl@gmail.com)

### Eğitim

Lise : Ankara 50.Yıl Lisesi  
Lisans : Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü  
Yüksek lisans : Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü

**Yabancı Dil :** İngilizce