

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

**3-BROMOFENİL BORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN**  
**MOLEKÜLER YAPI PARAMETRELERİ VE TİTREŞİM**  
**FREKANSLARINA ÇÖZÜCÜ ETKİSİNİN DENEYSEL**  
**VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Onur DİRLİK**

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

**KIRŞEHİR**

**Ekim 2013**

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

**3-BROMOFENİL BORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN**  
**MOLEKÜLER YAPI PARAMETRELERİ VE TİTREŞİM**  
**FREKANSLARINA ÇÖZÜCÜ ETKİSİNİN DENEYSEL**  
**VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Onur DİRLİK**

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

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Mustafa KURT**

**KIRŞEHİR**  
**Ekim 2013**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne**

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mustafa KURT

Üye: Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK

Üye: Doç. Dr. Sıtkı EKER

**Onay**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.../.../2013

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ  
Enstitü Müdürü

## ÖZ

### 3-BROMOFENİL BORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜLER YAPI PARAMETRELERİ VE TİTREŞİM FREKANSLARINA ÇÖZÜCÜ ETKİSİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Onur DİRLİK

Bu çalışmada, 3-Bromofenilboronik asit (3-Brfba) molekülünün Raman ve FT-IR spektrumları katı fazda kaydedildi. 3-Brfba molekülünün yapısal ve spektroskopik analizleri gerçekleştirilmiş ve 3-Brfba kararlı bir şekilde belirlenmiştir. 3-Brfba molekülünün teorik titreşim frekansları ve molekül geometrisi Yoğunluk Fonksiyonu Metodu (B3LYP 6-311G(d,p) baz setinde) kullanılarak Gaussian 09 programında hesaplandı. 3-Brfba molekülünün kararlı konformasyonu DFT/B3LYP 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak belirlendi. Molekülün ölçeklendirilmiş infrared spektrum değerleri molekülün deneysel infrared spektrumu ile mukayese edildi. Gözlenen ve hesaplanan frekanslar arasında iyi bir uyum olduğu gözlemlendi.

Çözücü etkisini araştırmak için 18 farklı çözücü kullanılarak deneysel ve teorik datalar elde edildi. 3-Brfba molekülünün molekül geometrisi ve titreşim frekansları gaz fazında B3LYP/6-311G(d,p) ve çözücülerde B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM metodu kullanılarak hesaplandı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. IR titreşim frekansları ve şiddetleri de gaz fazında DFT B3LYP/6-311G(d,p) metodu ve çözücülerde B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM metodu kullanılarak hesaplandı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Son olarak 3-Brfba molekülünün geometrik parametreleri İnfrared ve Raman bandları şiddetleri molekülün deneysel sonuçları ile kıyaslanarak yorumlandı.

**Anahtar Kelimeler:** 3-bromo fenilboronik asit, Gaussian09, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi, İnfrared ve Raman, Titreşim Spektroskopisi, PCM modeli.

## ABSTRACT

### THE MOLECULAR STRUCTURE PARAMETERS OF 3-BROMOPHENYLBORONIC ACID MOLECULE AND EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF SOLVENT EFFECT ON THE VIBRATIONAL FREQUENCIES

Onur DİRLİK

In this study, the Raman and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra of 3-Bromophenylboronic acid (3-Brpba) molecule was recorded in the solid phase. The structural and spectroscopic analysis of 3-Brpba molecules, has been carried out and stable conformation of 3-Brpba were determined. The theoretical vibrational frequencies and the molecular geometry of 3-Brpba molecule were calculated by using the density functional methods ( B3LYP with 6-311G(d,p) basis sets) on the GAUSSIAN 09 software. The stable conformers of 3-Brpba molecules, have been determined using DFT/B3LYP level with the 6-311 G(d,p) basis set. For the 3-Brpba molecule, only one form was determined to be the most stable structure. The scaled values have been compared and interpreted with experimental FT-IR spectra of the molecule. Between the observed and calculated frequencies are found to be in good agreement.

In addition to we investigated 18 different solvent effect on the vibrational frequencies of the related molecule. The molecular geometry and vibrational frequencies of 3-Brpba molecule have been calculated gas phase B3LYP/6-311G(d,p) level and in solvents by B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM method and correlated with the experimental. IR frequency and intensity are also calculated by DFT B3LYP/6-311G(d,p) level for gas phase and B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM level in solvents and compared with corresponding experimental results. Finally, geometric parameters of the 3-Brpba molecule, infrared and raman bands and intensities were compare with result of experimental data of the 3-Brpba molecule.

**Keywords:** 3-Bromophenylboronic acid, Gaussian 09, DFT (Density Functional Theory), IR and Raman, Vibrational Spectroscopy, PCM.

## TEŐEKKÜR

Bu tezin hazırlanması ve tüm alıőmalarım sırasında bilgi ve tecrubesinden yararlandığım ve benden manevi desteğini esirgemeyen, büyük bir özveri ile çalıőmalarıma ışık tutan tez danıŐmanım değerli hocam Fakülte Dekanımız Sayın Prof. Dr. Mustafa KURT' a teŐekkür ederim.

Ayrıca çalıőmalarım sırasında bana her zaman destek olup yardımlarını esirgemeyen Bölüm BaŐkanımız Doç. Dr. Sıtkı EKER'e, Asistan hocalarımız Zhre ÇALIŐIR' a, Cihan Kürkçü' ye ve diğer bölüm hocalarıma teŐekkürü bir borç bilirim.

Benden hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, göstermiŐ oldukları fedakarlıktan dolayı sevgili aileme en içten duygularım ile sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Bu tez "Ahi Evran niversitesi" tarafından desteklenmiŐtir.

Proje No: PYO.FEN.4003.12.009

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLOLAR DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.2. BU KONUDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	4
1.3. BU ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	4
<b>2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ</b> .....	<b>6</b>
2.1. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ .....	10
2.1.1. Klasik Kuram .....	11
2.1.2. Kuantum Kuramı .....	12
2.2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ .....	14
2.2.1. Klasik Kuram .....	14
2.2.2. Kuantum Kuramı .....	18
2.3. İNFRARED VE RAMAN AKTİFLİK .....	19
2.4. MOLEKÜLER SİMETRİ .....	20
2.5. MOLEKÜL TİTREŞİM TÜRLERİ .....	21
2.6. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERDE TİTREŞİMLER.....	24
<b>3. MOLEKÜLER MODELLEME</b> .....	<b>27</b>
3.1. MOLEKÜLER MEKANİK METODLAR .....	27
3.2. ELEKTRONİK YAPIYA DAYALI METODLAR.....	28
3.2.1. Yarı Deneysel Metotlar.....	28
3.2.2. <i>ab Initio</i> Metotları.....	29
3.3. YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ.....	30
3.3.1. Enerji Fonksiyonelleri.....	32

3.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi .....	33
3.4. TEMEL SETLER .....	33
3.5. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU VE PES .....	36
3.6. HOMO-LUMO ANALİZİ .....	41
<b>4. HESAPLAMALARDA ÇÖZÜCÜ ETKİSİ .....</b>	<b>42</b>
4.1. POLARIZABLE CONTINUUM MODEL (PCM) .....	42
<b>5. MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEM .....</b>	<b>45</b>
5.1. MATERYAL .....	45
5.2. YÖNTEM .....	47
5.2.1. Gaussian 09 .....	47
5.2.2. GaussView 5.0 .....	47
5.3. BULGULAR .....	49
5.4. DENEYSEL OLARAK YAPILANLAR .....	52
5.5. TEORİK HESAPLAMALAR .....	54
5.5.1. Gaz Fazı Hesaplamaları .....	54
<b>6. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>	<b>95</b>
<b>7. KAYNAKLAR .....</b>	<b>98</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>106</b>



## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablolar</b>	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1 Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri .....	7
Tablo 2.2 İnfrared Spektral Bölge.....	10
Tablo 3.1 Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler. ....	30
Tablo 3.2 Gaussian 09 programında kullanılan temel setlerin bazıları.....	35
Tablo 5.1 3-Brfba molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	45
Tablo 5.2 3-Brfba molekülünün tc, ct, tt, cc formlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları. ....	49
Tablo 5.3 3-Brfba molekülünün optimize edilmiş cc-ct-tc-tt konformasyonlarının bağ uzunlukları.....	55
Tablo 5.4 3-Brfba molekülünün optimize edilmiş cc-ct-tc-tt konformasyonlarının bağ açıları.....	56
Tablo 5.5 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ uzunlukları. ....	58
Tablo 5.6 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ açıları.....	62
Tablo 5.7 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücü içindeki dipol momentleri. ....	66
Tablo 5.8 3-Brfba molekülünün gaz faz ve çözümlerdeki enerji / bağıl enerji değerleri. ....	67
Tablo 5.9 Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları. .	68
Tablo 5.10 Deneysel ve teorik Raman spektrumlarında gözlenen en kuvvetli pikler. ....	90

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekiller	Sayfa
Şekil 1.1 Oksijenli organoboron bileşikleri. ....	2
Şekil 2.1 İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	9
Şekil 2.2 Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi.....	19
Şekil 2.3 Moleküler titreşim türleri.....	23
Şekil 2.4 Molekül için simetri, asimetri ve makaslama hareketi. ....	24
Şekil 2.5 CO <sub>2</sub> molekülündeki simetrik, asimetric, açı bükülmesi gösterimleri. ....	25
Şekil 2.6 CO <sub>2</sub> molekülünün titreşim modları.....	26
Şekil 5.1 Bruker Vertex 70/70v FT-IR Spektrometresi. ....	52
Şekil 5.2 Bruker Senterra Dispersive Raman mikroskopi.....	53
Şekil 5.3 DXR Raman mikroskopi.....	53
Şekil 5.4 3-Brfba molekülünün gaz faz ve çözücülerdeki teorik IR spektrumları.....	83
Şekil 5.5 3-Brfba molekülünün katı faz deneysel IR spektrumu. ....	84
Şekil 5.6 3-Brfba molekülünün Katı Faz, Acetonitrile, Methanol, Ethanol, Acetone ve THF teorik Raman spektrumları. ....	87
Şekil 5.7 3-Brfba molekülünün Katı Faz, Acetonitrile, Methanol, Ethanol, Acetone ve THF deneysel Raman spektrumları. ....	89
Şekil 5.8 3-Brfba molekülünün gaz faz ve H <sub>2</sub> O (Su), DMSO (Dimethyl sulfoxide), Acetonitrile, Methanol çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği. ....	91
Şekil 5.9 3-Brfba molekülünün gaz faz ve Ethanol, Acetone çözücülerindeki HOMO- LUMO grafiği. ....	92
Şekil 5.10 3-Brfba molekülünün gaz faz ve Dichloro-Methane, Dichloro-Ethane çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği. ....	92
Şekil 5.11 3-Brfba molekülünün gaz faz ve THF (Tetrahydrofuan), Aniline, Chlorobenzene çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği. ....	93
Şekil 5.12 3-Brfba molekülünün gaz faz ve Chloroform, Diethlyether çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği. ....	93
Şekil 5.13 3-Brfba molekülünün gaz faz ve Cyclohexane, Heptane çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği.....	94

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

$\nu$

$\lambda$

$E$

$H$

$E_{B3LYP}$

$E^C$

$E^X$

$E^J$

$\hat{H}$

$\Psi$

$\Psi_i$

$\Phi_i$

$\rho$

### Açıklamalar

Frekans

Dalga sayısı

Molekülün toplam enerjisi

Manyetik alan

B3LYP Enerjisi

Korelasyon enerjisi

Değiş-tokuş enerjisi

Korelasyon enerjisi

Hamiltoniyen işlemcisi

Dalga fonksiyonu

Moleküler orbital

Atomik orbital

Elektron yoğunluğu

### Kısaltmalar

**DFT**

**NMR**

**IR**

**FT-IR**

**B3LYP**

**MP2**

**PES**

### Açıklamalar

Yoğunluk fonksiyon teorisi

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

İnfrared

Fourier transform infrared spektrometresi

LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri

Becke-Lee-Yang karma metodu

2 parametrelili Möller-Plesset pertürbasyon teorisi

Potansiyel Enerji Yüzeyi

# 1. GİRİŞ

## 1.1. GENEL BİLGİLER

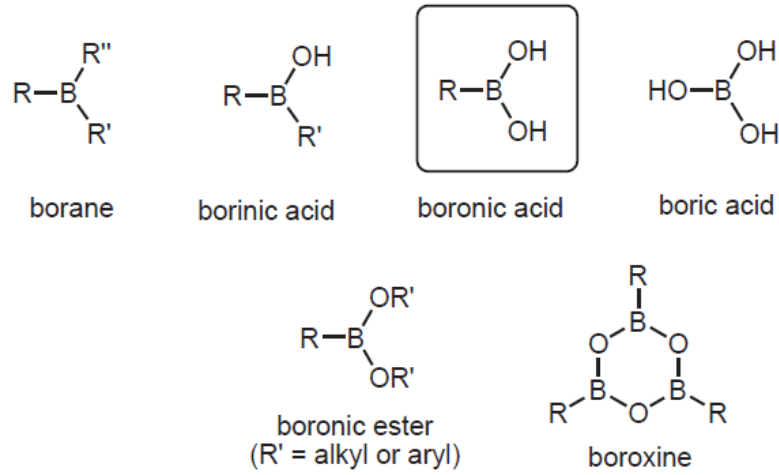
Bor, atom numarası 5 ve kimyasal sembolü B olan kimyasal elementtir. Elemental bor doğada bulunmaz. Yüksek saflıkta bor endüstride zorlukla elde edilebilir, çünkü bor yapısı gereği karbon ve başka elementlerle bileşik oluşturur. Elmastan sonra bilinen en sert malzemelerden biridir. Bor mineralleri, sanayide sayısız denecek kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor minerallerinden elde edilen boraks ve borik asit; özellikle nükleer alanda, savunma sanayisinde, jet ve roket yakıtında, sabun, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, tekstil boyaları, cam elyafı ve genellikle kağıt sanayisinde kullanılır.

Savunma sanayisinde boron carbide bileşiğinin olağanüstü sertliğinden dolayı tank zırhında ve kurşungeçirmez yeleklerde kullanılmaktadır. Cam sanayisinde özel camların yapımında borik asit vazgeçilmeyen bir unsurdur. Ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun vizkozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Cam elyafı yapımında ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci, sertliği ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle binalarda yalıtım amacıyla, plastiklerde, sıai elyaflarda, kağıtlarda, spor malzemelerinde (kayaklar, tenis raketleri vb.), otomotivlerin üzerine poliyester paneller monte edilen metal şasi imalatlarında, elektrik enerjisi üreten rüzgargüllerinin kanat ve gövde yapımında kullanılmaktadır. Sabun ve deterjanlarda; beyazlatıcı, mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle kullanılmaktadır.

Boronik asit türleri farklı oksidasyon basamaklarından dolayı biyolojik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Bunun nedeni ise kolaylıkla  $sp^2$ - $sp^3$  formlarına dönüşebilmeleri, diol içeren bileşiklerle güçlü etkileşime girmeleri, Lewis asiti oluşları ve nötron bombardımanı altında çok iyi davranış sergileyebilmeleridir.

Yapısal olarak boronik asitler, bor atomlarındaki kalan valansları doldurmak için, bir alkil yerine geçen (örneğin C-B bağı gibi) ve iki adet hidroksil grubuna sahip üç değerlikli organik bileşiklerdir (Şekil 1.1). Sadece altı adet valans (değerlik) elektron ve iki elektron eksikliğinin sonucu ile  $sp^2$  hibritleşmiş bor atomu bir boş p orbitali içermektedir. Bu düşük enerjili orbital, üçgensel bir düzlemsel geometriye uyumlu ortogonal yapıya sahiptir [1].

Karboksil asitlerin aksine karbon benzeri boronik asitler doğada bulunmazlar. Bu inorganik bileşikler karbondioksitle boraksın asitleşmesiyle oluşan borik asit gibi boronun ilk kaynağından sentetik olarak elde edilir.



Şekil 1.1 Oksijenli organoboron bileşikleri.

Son zamanlarda Boronik asit molekülü ve bunun türevlerinin birçok uygulama alanı olduğu bilinmektedir. Bunlar arasında örnek olarak; endüstri, mühendislik, eczacılık, organik sentezleme, biyoloji, katalizleme gibi alanlar gösterilebilir. Bunun yanısıra boronik asit molekülleri kimyasal inşa blokları ve ara eleman olarak organik kimyada yoğun olarak kullanılır. En bilinen kullanım örneği ise Suzuki-Miyaura çiftlenimidir [2,3]. Antihipertansiyon ilacı olan Losartan'ın sentezinde Suzuki-Miyaura çiftlenim reaksiyonu kullanılmaktadır [4]. Suzuki-Miyaura çiftlenim reaksiyonu; aril boronik asit ile aril halojenürün paladyum

kataliziyle kenetlenmesi reaksiyonudur [5]. Kaydedilen bilimsel ilerlemelerle bu reaksiyonun uygulama alanlarının genişlediği bilinmektedir [6].

Radyoterapi alanında Boronik asit ligandları BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) olarak adlandırılan bor nötron yakalama terapisi tekniği ile kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Kanser tedavisinde kullanılması bor bileşiklerinin sentezine olan ilginin yeniden başlamasına neden oldu [7,8]. Özellikle beyin kanserinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih sebebi olabilmektedir [9,10]. Çok çeşitli boronik asit türevleri kanser risklerini önlemede anti metabolit olarak sentezlenmekte ve kullanılmaktadır [11]. Boronik asit ligandları BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) olarak adlandırılan bor nötron yakalama terapisi tekniği ile kanser tedavisinde kullanılmaktadır [12,13].

BNCT, çeşitli tümörlerin, özellikle glioblastoma ve melanoma beyin tümörlerinin tedavisinde kullanılan iki bileşenli radyasyon tedavi yöntemidir. Birinci bileşeni tümör hücrelerinde toplanan kararlı bor izotopudur (B-10), ikinci bileşeni ise düşük enerjili nötron kaynağıdır [14]. BNCT' de radyoaktif olmayan bir bor bileşiği (B-10 taşıyan) damar yoluyla kana verilir ve hedef tümör hücreleri tarafından tercihli olarak hücre içine alınması sağlanır. Daha sonra tümör hücrelerinin içindeki veya hemen bitişiğindeki kararlı bor izotopuna (B-10), nötron kaynağından çıkan düşük enerjili veya termal nötronlar ışınlandığında Helyum-4 ( $\alpha$  partikülü) ve Lityum-7 çekirdekleri meydana gelir. Bu yüksek enerjili yüklü parçacıklar çok uzağa hareket edemezler ve tümör hücresine tüm enerjilerini bırakırlar, böylece direk DNA' ya zarar vererek hücrelerin yeniden üremesine engel olurlar. Bu parçacıklar sadece tümör hücrelerine zarar verir ve çoğunlukla normal hücreler zarar görmez [15,16]. Günümüzde BNCT' nin klinik denemeleri nükleer reaktörlerde yapılmaktadır [14].

Kuivila ve arkadaşları tarafından 1954 yılında polyols' li esterin hızlı ve tersinir oluşumu bulundu ve bu olay şekerler için boronik asitlerin moleküler reseptör olarak kullanımının ve sulu çözeltiler içinde bu moleküllerin tespit edilebilmesini mümkün kıldı [11,17].

Boronik asitler ve bu molekülün türevleri diğer alanlarda da kullanılır. Örneğin podand çözücüler [18] veya iletken polimerler [19] için katkı olarak kullanılır. Molekül içinde bor atomuna bağlı bulunan hidroksil grubu, hidrojen atomlarının birbirleri ile ve molekül içindeki diğer atomlarla bağ oluşturması sonucu boronik asitlerin özelliklerini kuvvetli bir şekilde etkiler. Reaktivite, fiziksel özellikler, bileşik oluşturma kabiliyeti, biyolojik fonksiyonları ve bu bileşiğin diğer özellikleri molekülün yapısı ile ilişkilidir [6].

## 1.2. BU KONUDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Santuci ve Gilman [20] arilboronik asitin titreşimsel spektrumunu rapor etmişlerdir. Fenilboronik asitin infrared spektrumu Faniran ve Shurvell [21] tarafından elde edilmiştir. M. Kurt 4-kloro ve 4-bromofenil boronik asit [6] ve pentaflorofenil boronik asit [22] moleküllerinin titreşimsel spektrumunu ve molekül yapısını deneysel ve teorik olarak DFT ile çalışmıştır. M. Kurt ve arkadaşları 3 pridin ve 4 pridin boronik asit moleküllerinin titreşimsel spektrumunun teorik ve deneysel hesaplamasını gerçekleştirmiştir [23]. Güllüoğlu ve arkadaşları 2-florofenil boronik asit molekülünün DFT, IR, Raman ve NMR çalışmasını gerçekleştirmişlerdir [24]. Sundaraganesan ve arkadaşları 3,5-diklorofenil boronik asit molekülünün DFT metodu ile titreşimsel spektrumunu ve molekül yapısını çalışmışlardır [25].

## 1.3. BU ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ele alınan bir molekülün karakteri, yapısı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde spektroskopik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Molekülün moleküler yapı parametreleri ve titreşim frekansları deneysel ve teorik yöntemlerle hesaplanabilir. Daha sonra bu veriler çalışmanın özgünlüğü açısından karşılaştırılarak değerlendirilebilir. Deneysel olarak İnfrared(IR) ve Raman titreşim spektrometreleriyle, teorik olarak ise kuantum mekaniksel yöntem ab-initio ve yarı deneysel (semi-empirical) yöntemlerle hesaplanabilir [26].

Tez çalışmasının birinci bölümünde bor ve boronik asit molekülünün özellikleri, kullanım alanları, bu molekül ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar, ikinci bölümünde spektroskopi, simetri işlemleri hakkında bilgiler verildi. Üçüncü bölümde moleküler modelleme çeşitleri, HOMO-LUMO analizi, DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) hakkında bilgiler verildi. Dördüncü bölümde ise hesaplamalardaki çözücü etkisi anlatıldı.

Beşinci bölümde gerçekleştirilen çalışmalardaki teorik ve deneysel hesaplamalar anlatıldı. Altıncı bölümde bulunan sonuçları yorumlandı. Gaussian 09 [27] ve Gaussview 5.0 [28] paket programı kullanılarak 3-Bromofenilboronik asit molekülünün Yoğunluk Fonksiyon Teorisi metodu çalışıldı. Geometri optimizasyonu Ab-initio yöntem içerisindeki DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı. En kararlı yapıya ait titreşimsel kipler ve onlarla ilişkili dalgasayıları, 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan dalga sayıları, molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri tablolar halinde verildi. 3Bfba molekülünün FT-IR spektrumları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ve Raman spektrumları 0-3500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedildi. Spektrumlar incelenerek, moleküle ait olabilecek mümkün geometrik yapılar tartışıldı. Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Ayrıca Gaussian 09 paket programı yardımıyla 3-Brfba molekülünün en kararlı yapıya sahip TC (trans-cis) konformasyonunun titreşim frekanslarına 18 farklı çözücünün etkisi araştırıldı. 3-Brfba molekülünün molekül geometrisi, IR titreşim frekansları ve şiddetleri gaz fazında B3LYP/6-311G(d,p) ve çeşitli çözücülerde B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM metodu kullanılarak hesaplandı. Molekülün 18 farklı çözücü etkisinde kalarak hesaplanan dalga sayıları, molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları yapıldı ve tablolar halinde verildi. Teorik olarak hesaplanan değerler deneysel verilerle karşılaştırılarak yorumlandı.



## 2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Molekül titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini inceler [29]. Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler elde edilebilir [30].

Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğurulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşme ve bu etkileşme sonucunda, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, soğurulan elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir (Tablo 2.1) [30].

$$\Delta E = E'' - E' = h\Delta \nu \quad (2.1)$$

$\Delta E$ : İki seviye arasındaki enerji farkı

$E''$ : Üst titreşim seviyesinin enerjisi

$E'$ : Alt titreşim seviyesinin enerjisi

$E'' \rightarrow E'$ : Işığın yayınımı

$E' \rightarrow E''$ : Işığın soğrulması

Tablo 2.1 Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1cm-100 $\mu$ m	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	100 $\mu$ -1 $\mu$ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve Morötesi	1 $\mu$ m-10nm	Elektronik geçişler
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler
$\gamma$ -ışınları	100pm-	Nükleer geçişler

Radyodalgaları Bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin yön değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu Radyodalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönme hareketinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

İnfrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Bu bölgede bir molekülün titreşim frekansları, İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür-Morötesi Bölgesi: Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektrokopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır.

X-ışınları Bölgesi: 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. Bu bölgedeki spektrokopi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır.

$\gamma$ -ışınları Bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Geçişler sırasında çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopisi türü ise “Mössbauer spektroskopisi”dir.

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Bu durumda çekirdekler arası etkileşim ise nükleer hamiltoniyene dahil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen ( $H_e$ ) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinden 1840 kat daha büyüktür, bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinmektedir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir [31]. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönme enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dönü} \quad (2.3)$$

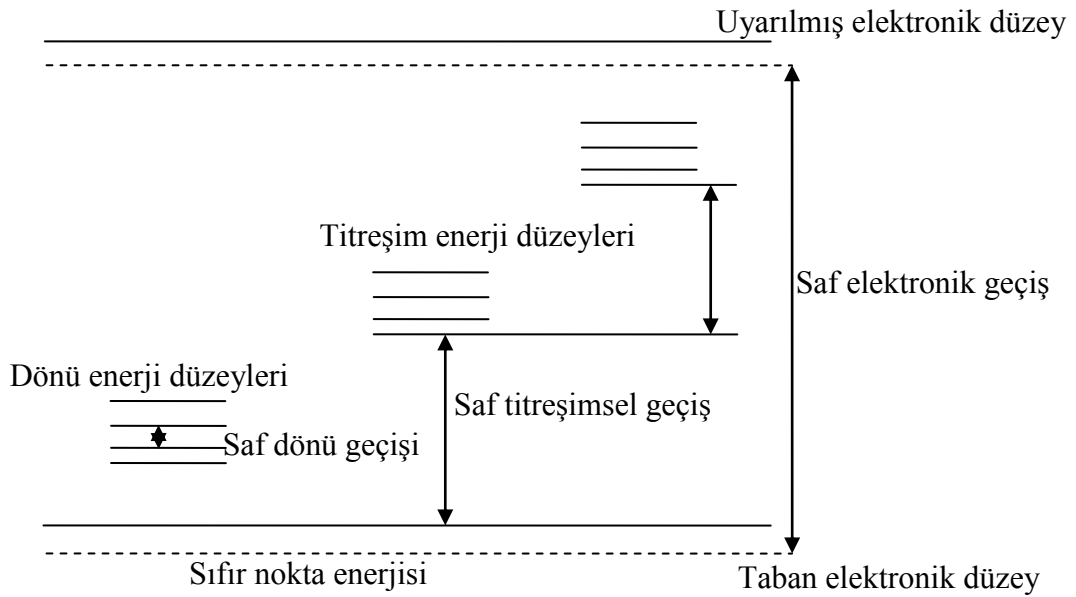
ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{\text{elek}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönü}} \times 10^6 \quad (2.4)$$

şeklinde verilir [31].

Yukarıdaki enerji ifadelerinden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri, 1cm - 1µm dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler ise 100µm - 1µm dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya morötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 2.1. de verilmiştir.



Şekil 2.1 İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri.

## 2.1. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

Bu spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek geçen (soğurulan) ışık incelenir.

Tablo 2.2 İnfrared Spektral Bölge.

BÖLGE	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik spektrumunun infrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [32]. Bunlar Tablo 2.2’de verilmiştir.

*Yakın İnfrared:* Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.

*Orta İnfrared:* Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir.

*Uzak İnfrared:* Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir.  $200-10 \text{ cm}^{-1}$  arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır.

### 2.1.1. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlatabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünölebilir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [33,34].

Molekülün elektrik dipol momentini  $\vec{\mu}$ , kartezyen koordinat sisteminde  $\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$  şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir molekül, üzerine düşen  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentini veya bileşenlerinden en az biri, etkileşme sonucunda bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için,  $\vec{\mu}$  elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Molekülün bu titreşimi, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentinin titreşim genliği, bütün  $Q$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek der. terimler} \quad (2.5)$$

şeklinde olacaktır. Burada toplamın  $k$  üzerinden alınması, dipol momentinin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla  $Q_k$  'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ise elektrik dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir.

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [35]. Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\left( \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.7)$$

### 2.1.2. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniğine göre,  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınımın soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Geçiş dipol momentini,

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;  $\Psi^{(n)}$  : n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu;  $\Psi^{(m)}$  : taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $d\tau$  hacim elemanı,  $\bar{\mu}$  ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eş. 2.6, Eş. 2.8' de yerine konursa

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede ilk terimdeki  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  fonksiyonları ortogonal fonksiyonlar olduklarından ( $n \neq m$ ) bu terim sıfır olur.

Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Bu nedenle infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

Genel olarak m. ve n. düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(Q_1)\psi_2^{(n)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.10)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(Q_1)\psi_2^{(m)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikler kullanılarak Eş. 2.9 tekrar yazılırsa,

$$\int (\pi_k \psi_k^{(n)}) Q (\pi_k \psi_k^{(m)}) d\tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} dQ_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} dQ_2 \cdots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} dQ_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \quad (2.12)$$

şeklinde olacaktır.

Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için;

- a) k modu hariç bütün modların aynı olması,
- b) k'inci mod için n-m=1 olması gerekir.

Sonuç olarak,  $\nu_k$  frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani Eş. 2.12 harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n



düzeyine geçiş olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak  $n-m=1$  ( $n$ =tek,  $m$ =çift) olması durumunda mümkündür [29].

## 2.2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Raman spektroskopisi ile molekülerin titreşimleri incelendiğinden, bu spektroskopisi dalı, infrared spektroskopisinin tamamlayıcısıdır. Bu spektroskopisi dalında, örnek numune üzerine görünür bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir.

Bir molekül üzerine  $\nu_0$  frekanslı bir ışık gönderildiğinde, saçılan ışık  $\nu_0$  frekansından farklıdır. Gelen ve saçılan ışıklar arasındaki fark, elektromanyetik spektrum bölgesinde infrared bölgeye karşılık gelir. Raman spektroskopisi tekniği bu frekans farklarına bağlıdır. Bu sebeple bu spektroskopisi türünde de molekülün titreşim hareketleri incelenir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden bu spektroskopisi türünde infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedirler. Ancak bu iki metodun aktiflik şartlarında farklılıklar vardır. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen  $\bar{\mu}$  dipol momenti ile ilgilidir. Raman spektroskopisinde ise dış elektrik alanın etkisinde molekülde indüklenmiş dipol momentine bağlı olarak kutuplanma yatkınlığına bağlıdır. Bu dipol momenti dış elektrik alanla doğrudan orantılı olarak değişir. Raman spektroskopisi değişen kutuplanma yatkınlığına bağlı olarak gözlenir. Raman spektroskopisinde, infrared spektroskopisi tekniği de olduğu gibi klasik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

### 2.2.1. Klasik Kuram

Klasik kurama göre,  $\nu_0$  frekansına sahip ve elektrik alan ifadesi,

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.13)$$

olan bir elektromanyetik dalga örnek moleküller üzerine gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanının, molekülün elektron ve çekirdeklerine etki ettirdiği dış kuvvet sebebiyle moleküller değişime uğrar. Bu nedenle molekül başlangıçta bir elektrik dipol momentine sahip olmasa bile molekül üzerinde bir elektriksel dipol momenti oluşur. Molekül başlangıçta bir elektrik dipol moment varsa bu dipol moment değişime uğrar. Oluşan veya değişen dipol moment ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı arasında bir etkileşme oluşur. Dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.14)$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada;  $\vec{\mu}$  : indüklenen elektriksel dipol momentini,  $\vec{E}$  : uygulanan elektrik alan vektörünü ve  $\alpha$  : katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkinliğini (polarizabilitesini) göstermektedir. Bu ifade  $\alpha$  kutuplanabilme yatkinliğinin dokuz elemanlı simetrik bir tensör olduğunu gösterir. Bundan dolayı genellikle  $\vec{\mu}$  vektörü,  $\vec{E}$  vektörü ile farklı doğrultudadır. Eş. 2.14 matris formunda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Böylece indüklenen  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentini, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Klâsik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta ( $\nu_0$ ) bir elektromanyetik dalga yayar. Bu yayılım Rayleigh saçılmasının klasik açıklamasıdır. Molekülün titreşimi veya dönmesi sonucu kutuplanma yatkinliği değişiyorsa, dipol moment, hem bu değişimin hem de elektrik alandaki değişiminin etkisiyle titreşecektir. Molekülün polarizabilitesi tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden  $\alpha$  kutuplanma yatkinliği ilgili

koordinatlarda, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada;  $\alpha_0$ : denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı tensörünü,  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$  ise, k'inci normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanma yatkınlığının değişimini gösterir.

Raman spektroskopisinde, molekül görünür bölgede  $\nu_0$  frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında oluşan indüklenmiş dipol momentini;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \vec{E} \quad (2.17)$$

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\mu_x = (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \left\{ \left[ \left( \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left( \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left( \frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \quad (2.18)$$

şeklindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa,  $\alpha_0$ 'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, Elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının  $\nu_0$  frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınlar yayınlanacaktır. Yayınlanan ışınlar, Raman saçılmasını oluştururlar.

Eşitliğin sağ tarafındaki terimler tensörün türevinin her bileşeni için  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0$  basit bir sabittir. Burada  $Q_k$  zamana bağlı faktör olan normal koordinatlardır. Bu durumda, elektrik alan  $E$ ,  $\nu_0$  frekansı ile titreşirken,  $Q_k$  normal koordinatlar normal titreşim frekansı olan  $\nu_{it}$  ile titreşir. Yani normal koordinat için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$Q_k = Q_0 \text{Sin}(2\pi\nu_{it}t) \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.17 ve Eşitlik 2.19 kullanarak  $\bar{\mu}$  elektriksel dipol momentini

$$\bar{\mu} = \left[ \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \text{Sin}(2\pi\nu_{it}t) \right] E_0 \text{Sin}(2\pi\nu_0t) \quad (2.20)$$

olarak yazılır. Eşitlik trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = & \alpha_0 E_0 \text{Sin}(2\pi\nu_0t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 E_0 Q_0 \\ & [\text{Cos}2\pi(\nu_0 - \nu_{it})t - \text{Cos}2\pi(\nu_0 + \nu_{it})t] \end{aligned} \quad (2.21)$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmasına karşılık gelir.

Bir titreşim frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Yani  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)$  türevi sıfırdan farklı olmalıdır. Bu, Raman aktiflik için seçim kuralıdır ve daha genel bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, x) \quad (2.22)$$

İnfrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre,  $\psi^{(m)}$  ve  $\psi^{(n)}$  dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasında Raman geçişi olabilmesi için ışığın saçılma şiddeti ile orantılı olan  $\bar{\mu}_{nm}$  geçiş dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir.

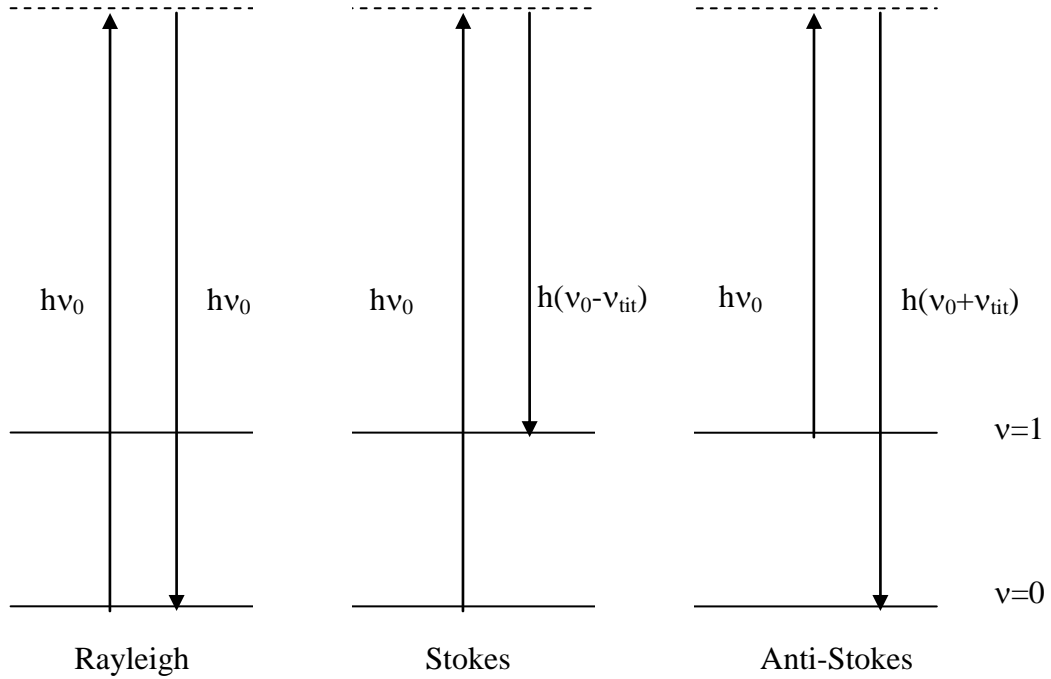
$$\begin{aligned} \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau &= \bar{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \\ &= \bar{E} \alpha_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \bar{E} \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dalga fonksiyonlarının ortagonallığından dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi  $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$  olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır [29].

### 2.2.2. Kuantum Kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Başka bir deyişle,  $\nu_0$  frekanslı elektromanyetik dalganın  $h\nu_0$  enerjili fotonları örnek moleküller ile iki tür çarpışma yapabilir. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı yine  $\nu_0$  olacaktır. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise, örnek moleküller ile  $h\nu_0$  enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olur. Bundan dolayı, kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Moleküller, taban titreşim enerji seviyesinde iken  $h\nu_0$  enerjisini alarak, üst kararsız titreşim enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde  $h(\nu_0 - \nu_{tit})$  enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaklardır.  $h(\nu_0 - \nu_{tit})$

$\nu_{\text{tit}}$ ) frekanslı bu saçılmaya “Stokes saçılması” denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde  $h\nu_0$  enerjisi olan moleküller daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller,  $h(\nu_0+\nu_{\text{tit}})$  enerjili fotonlar yayınlamaya taban titreşim düzeyine geçeceklerdir.  $(\nu_0+\nu_{\text{tit}})$  frekanslı bu saçılmaya ise “Anti Stokes saçılması” denir. Raman spektrumlarında Stokes saçılmaları Anti Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Çünkü taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından fazladır. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 2.2.’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi

### 2.3. İNFRARED VE RAMAN AKTİFLİK

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared ve Raman’da aktif olabilmesi için; infrared ve Raman metodlarının geçiş dipol momentlerinin verildiği Eş. 2.24 ve Eş. 2.25 ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir [29].

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.24)$$

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \quad (2.25)$$

İki düzey arasındaki geçiş olasılığı, her iki teknikte de geçiş dipol momentini ifadesinin karesi  $([\bar{\mu}_{nm}]^2)$  ile orantılıdır.

Bir moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bundan dolayı Eş. 2.9 ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu  $\{\psi^{(n)}\}$  tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu  $\{\psi^{(m)}\}$  ise,  $Q_k$  ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infrared aktif olması için  $\bar{\mu}$  dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerinin simetrisi aynı olmalıdır [36]. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman'da aktif olabilmesi için ise,  $\alpha$  kutuplanma yatkınlığı tensörünün  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$  bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerinin simetrisi aynı türden olmalıdır. İnfrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse infrared'de gözlenen titreşimler Raman'da gözlenmez. Raman'da gözlenen titreşimler de infrared'de gözlenmez. Bu olaya “karşılıklı dışarlama ilkesi” denir.

#### 2.4. MOLEKÜLER SİMETRİ

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer

değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta grupları” denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmışlardır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün  $3N-6$  tane titreşiminden, hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur [37].

## 2.5. MOLEKÜL TİTREŞİM TÜRLERİ

Molekülün titreşim hareketlerinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi çok karmaşıkta olabilir. Molekül temel titreşim hareketlerinden sadece birini yapabildiği gibi bir temel titreşim hareketini yaparken başka bir temel titreşim hareketide oluşturabilir. Bu şekilde oluşan karmaşık titreşim hareketi, temel titreşimlerine ayrılarak incelenmelidir [38]. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 2.3’ te verilmiştir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

*1. Gerilme Titreşimi (Stretching) “v”*: Bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısılması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzaması veya kısılması “simetrik gerilme titreşimi”dir. Asimetrik gerilme titreşiminde ise bağlardan biri uzarken diğeri kısılır. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşimin enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri  $v_s$ ,  $v_{as}$  ile gösterilir.

*2. Açık Bükülme Titreşimleri (Bending) “δ”*: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve  $\delta$  ile gösterilir.

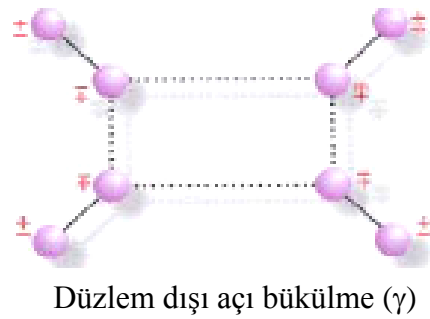
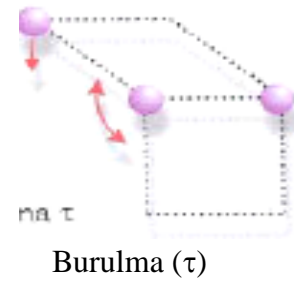
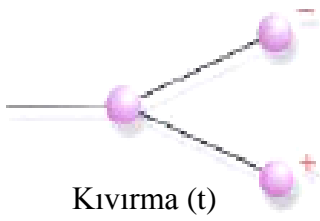
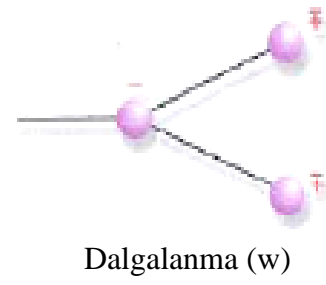
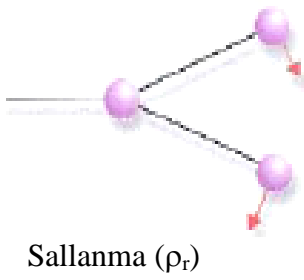
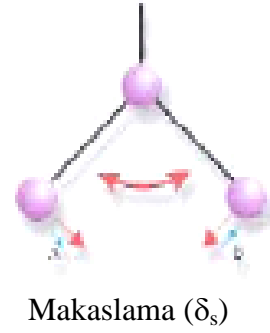
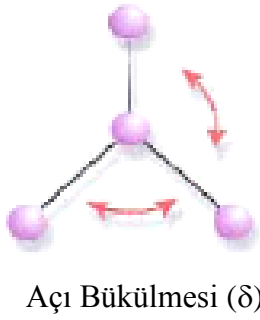
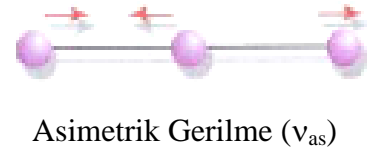
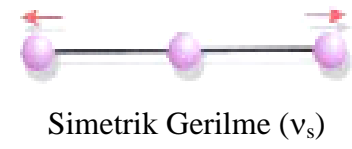


Açı bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:

- a. *Makaslama (Scissoring)* “ $\delta_s$ ” : İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Bu titreşim hareketi  $\delta_s$  ile gösterilir.
- b. *Sallanma (Rocking)* “ $\rho_r$ ” : Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi  $\rho_r$  ile gösterilir.
- c. *Dalgalanma (Wagging)* “ $\rho_w$ ” : Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlem içinde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi  $w$  ile gösterilir.
- d. *Kıvrıma (Twisting)* “ $\rho_t$ ” : Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi  $t$  ile gösterilir.

3.*Burulma (Torsion)* “ $\tau$ ” : İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişimi hareketidir. Bu titreşim hareketi  $\tau$  ile gösterilir.

4.*Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending)* “ $\gamma$ ” : Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı, “şemsiye titreşimi” olarak bilinir. Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile gösterilir.



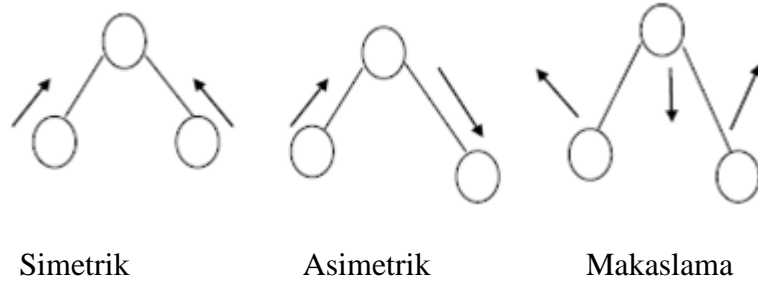
Şekil 2.3 Moleküler titreşim türleri

## 2.6. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERDE TİTREŞİMLER

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y ve z yer koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün  $3N$  tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa,  $3N-6$  tane (molekül lineer ise  $3N-5$ ) temel titreşim elde edilir [36]. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi,  $2N-5$  açılı bükülme (lineer ise  $2N-4$ ) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi  $3N-6$  temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [26].

Moleküllerin gerçekleştirdiği titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerinden ibarettir. Gerilme hareketi simetrik ve asimetrik olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Düzlem içi eğilme, makaslama ve yana sallama şeklinde gerçekleşirken düzlem dışı eğilme ve öne arkaya sallanma hareketi şeklinde gerçekleşir [26].

Bu titreşimlerin hepsi tüm moleküllerde gerçekleşmek zorunda değildir. Örneğin  $H_2O$  (Su) molekülünde tüm titreşimler düzlem içi olup 3 titreşim hareketi mevcuttur [26].

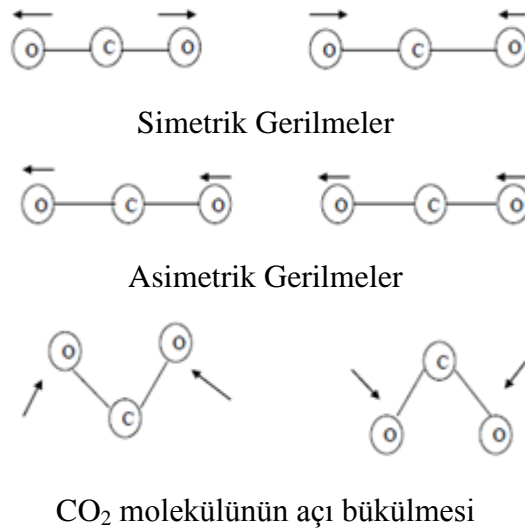


Şekil 2.4 Molekül için simetri, asimetri ve makaslama hareketi.

Bunlar yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi simetrik asimetric ve makaslama hareketidir. Bu hareketlerin titreşim frekansları birbirinden farklıdır. Asimetric gerilme titreşim frekanslarında birbirinden farklıdır. Asimetric gerilme titreşiminin frekansı en büyük, makaslama titreşiminin frekansı ise en küçüktür. Simetrik ve asimetric titreşim frekansı su türü moleküllerde aradaki açığa göre değişmektedir. Açının  $90^0$  derece olması durumunda bu iki titreşimin frekansı eşit olmakta,  $90^0$  'den küçük açılarda simetrik titreşimin frekansı büyük ve  $90^0$  'nin altındaki açılarda ise asimetric titreşimin frekansı büyük olmaktadır [26].

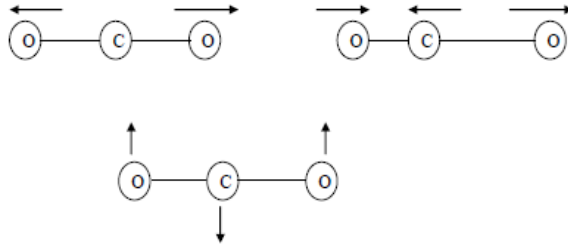
Su molekülü için yukarıda belirttiğimiz 3 titreşim normal titreşim modudur. Normal titreşim modu genellikle molekölün bütün atomlarının aynı frekansta osilasyon hareketi yaptığı ve denge konumlarından aynı zamanlarda geçtiği hareket olarak tanımlanmaktadır [26].

Lineer olmayan su molekölünden sonra lineer bir moleköl olan  $CO_2$  molekölü incelendiğinde lineer moleküllerde titreşim sayısı  $3N-5$  olmaktadır, dolayısıyla  $CO_2$  molekölünde  $3N-5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$  adet titreşim bulunur. Bu titreşimlerin  $N-1 = 2$  tanesi bağ gerilmesi,  $2N-4 = 2$  tanesi de açı bükülmesidir [26].



Şekil 2.5  $CO_2$  molekölündeki simetrik, asimetric, açı bükülmesi gösterimleri.

Molekölün titreşiminin infrared aktif olması için simetri eksenini boyunca paralel ya da simetri eksenine dik dipol moment değişiminin olması gerekmektedir. CO<sub>2</sub> molekülünde simetrik gerilmelerde dipol moment değişmez. Bu yüzden simetrik gerilmenin olduğu titreşim infrared aktif değildir. CO<sub>2</sub> molekülünün titreşim modları aşağıdaki gibidir [26].



Şekil 2.6 CO<sub>2</sub> molekülünün titreşim modları.

CO<sub>2</sub> molekülünün 4 titreşimi olduğu söylenmişti. İlk üçü şekilde görüldüğü gibidir. Dördüncü Titreşim modu ise oksijen atomlarının düzlemin içine ve dışına aynı zamanda hareket ettiği durumdur [26].

### 3. MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküler modelleme bir moleküler sistemin yapısal, elektronik ve spektroskopik büyüklükleri hesaplama yöntemlerini ihtiva eder. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi Metotları olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar [39,40].

#### 3.1. MOLEKÜLER MEKANİK METODLAR

Moleküler sistemdeki hesaplamalar elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Bu hesaplamada moleküller, yaylarla birbirine bağlanmış kütleler gibi harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada; kütleler elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini; yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder. Molekülün yapısını ve enerjisini belirlemek için kullanılan bu yöntemde molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı belirlenir. Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır [40]. Bunlar;

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler
  - a. Gerilme
  - b. Açık bükülme
  - c. Burulma
  - d. Düzlem dışı açı bükülme
2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler
  - a. Van der Waals etkileşmeleri
  - b. Elektrostatik etkileşmeler

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağımlı olduklarından bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi yaptıklarında, komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür etkileşim enerjisi, genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür.

Bu tür çiftleşme etkileşmelerine; burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimler örnek olarak verilebilir. Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{TOP.} = E_{GER.} + E_{BÜK.} + E_{BUR.} + E_{V.D.WAALS} + E_{ELEK.} \quad (3.1)$$

Burada  $E_{GER.}$ : gerilme enerjisi,  $E_{BÜK.}$ : açılı bükülme enerjisi,  $E_{BUR.}$ : burulma (torsiyon) enerjisi,  $E_{V.D.WAALS}$ : Van der Waals enerjisi,  $E_{ELEK.}$ : elektrostatik enerji terimidir [41,42].

### 3.2. ELEKTRONİK YAPIYA DAYALI METODLAR

Elektronik yapı metotları, klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

denklemleri ile belirlenir. Bu Schrödinger denklemi sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümünü yapabilmektedir. Bu nedenle çok atomlu sistemlerin çözümleri için farklı yaklaşım metotları kullanılmalıdır. Bu yaklaşımlardan biri olan elektronik yapı metotları değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilerek; yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır [43].

#### 3.2.1. Yarı Deneysel Metotlar

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır.

### 3.2.2. *ab Initio* Metotları

Ab initio metotları, yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullandığı için deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [43].

1969 yılında Pulay tarafından başlatılan bu çalışmalar; moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır [44]. Bu çalışmalar “kuvvet” veya “gradyent” metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay’ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini gösterdi. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirildi. 1970 yılından sonra enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları kullanılarak spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [45,46]. Bu yöntemde, birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon, ikinci türevler ise kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu hesaplar kullanılarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak içinde dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Bunun yanı sıra kristal yapıların özelliklerinin araştırılmasında da *ab initio* yöntemlere dayanan SIESTA, ABINIT, VASP ve Wien2k gibi bilgisayar yazılımlı paket programları kullanılmaktadır. Bu tür programlar ile oldukça karmaşık yapılardaki moleküllerin elektronik yapı hesaplarını yapmak kolaylaşarak zamandan tasarruf sağlanabilmiştir. Bu hesaplara yönelik yeni teoriler geliştirilmiş ve bu programların yazılımları güncellenmiştir. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemleri kullanan programlar GAUSSIAN, GAMESS, HONDO ve Q-CHEM gibi paket programları bulunmaktadır. Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Tablo 3.1.’de [46] enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.



$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F + n_B + n_I + n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (3.3)$$

Tablo 3.1 Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.

Türev	Hesaplanabilen Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi ve kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, Titreşim genlikleri, Infrared ve Raman spektrumları
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri ve Harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, Harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada;  $E_e$ : Toplam enerji,  $\varepsilon$ : Elektrik Alan Bileşeni,  $R$ : Atomik koordinatlara karşılık gelir.

### 3.3. YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Teorik çalışmalarda molekülün yapısının anlaşılmasında genellikle kuantum mekaniksel yollar kullanılır. Çünkü kuantum mekaniksel bir dalga fonksiyonu fiziksel sistem hakkında gerekli bilgiler içermektedir. Tek atomlu moleküllerde dalga fonksiyonunu Schrödinger denkleminde çözerek sistemin izinli tüm enerji seviyelerini bulabilmektedir. Çok atomlu moleküllerde ise Schrödinger denklemini tam olarak çözmek imkansızdır. Bu yüzden bu tür problemlerin çözümünde bazı yaklaşımlar kullanılır. Çok atomlu moleküllerde Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ( DFT ) 'dir [46].

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi ve korelasyon enerjilerini hesaplamada yetersiz kalmasına rağmen kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade vermektedir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verirken kinetik enerji ifadesi için iyi sonuçlar vermez. Bu nedenle tam enerji ifadelerinin hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Moleküllerin hareketi kuantum mekaniksel olarak çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünölebilmektedir. Bu *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinir [43]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E^V$  çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi,  $E^J$  elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşim olarak da tanımlanır),  $E^{XC}=E^X+E^C$  ise değiş-tokuş enerjisi ( $E^X$ ) ve korelasyon enerjisi ( $E^C$ ) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Neon atomunun hesaplanmış enerjileri:  $E_e = -129.4$ ,  $E^T=129$ ,  $E^V = -312$ ,  $E^J=66$ ,  $E^C = -0.4$ ,  $E^X = -12$  atomik birim hartree'dir (1 hartree  $H=27,192$  eV dur) [43,47].

Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\Psi$ 'ye bağımlıdır. Bunun yanı sıra bu modelde korelasyon enerjileri dikkate alınmaz. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağlıdır. Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda verilmiştir[43]. Bunlar;

1. *Elektron yoğunluğu  $\rho(r)$* : Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.

2. *Homojen elektron gaz modeli*: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış  $n$  tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının  $V$  hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho=n/V$  ile verildiği sistemde  $n, V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılır. Burada  $\rho$  sabit kabul edilmiştir.

3. *Fonksiyonel*: DFT'de sıkça kullanılan Fonksiyonel kavramıdır. Bağımsız  $x$  değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve  $f(x)$  ile gösterilir. Bir  $F$  fonksiyonu  $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve  $F[f]$  ile gösterilir [46,48].

### 3.3.1. Enerji Fonksiyonelleri

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir kısmı aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27, ...

Değiş tokuş enerji fonksiyonları: F30, D30, B88, ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP, VWN, ...

### 3.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Bir karma model yukarda sözü edilen enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Bu yöntemde Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi  $E_{XC}$  için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (3.5)$$

Burada  $c_{HF}$  ve  $c_{DFT}$ 'ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.6)$$

olarak elde edilmiştir [49]. Bu modeller incelendiğinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [43,50,51].

### 3.4. TEMEL SETLER

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler. Standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşimini kullanır. Gaussian 09 programı, içerdiği fonksiyon türü ve sayısına göre sınıflandırılabilen birçok temel seti yapısında bulundurur [52].

Minimal temel setler

Split valans temel setler

Polarize temel setler

Diffuse fonksiyonlar

Yüksek açısal momentumlu temel setler şeklinde sınıflandırılabilir [52].

Ayrıca temel setler fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 6-31G, 6-31G\*, 6-31+G\*.....gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel settaki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Minimal temel setler aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi her bir atom için gerekli olan minimum sayıda temel fonksiyon içerir [52].

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki “3G” terimi temel fonksiyon başına 3 tane gaussian tipi atomik orbital kullanıldığını, “STO” terimi ise Slater-tipi orbitallerin kullanıldığını belirtir [52].

Split valans temel setler ise minimal temel setlerden farklı olarak bir atomun değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar.

H:1s, 1s

C: 1s, 2s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p

Örneğin. Split valans temel set olan 6-31G temel seti 3 farklı temel fonksiyonun doğrusal bileşiminden oluşur. Birinci temel fonksiyonun 6 tane s-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından, ikinci temel fonksiyonun 3 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından, üçüncü temel fonksiyonun ise 1 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından oluştuğunu belirtir [52].

Polarize temel setler yukarıda tanımlanan temel setlerden farklı olarak bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonların dışındaki orbitalleri de hesaba katar. Bu temel setler karbon atomlarına d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve bir kısmı da hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını ekler. Örneğin, 6-31G(d) temel seti ağır atomlara (C, N, O....) d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G\* sembolüyle de gösterilir [52].

Diffuse fonksiyonları içeren temel setler elektronların nispeten çekirdekten uzak olduğu ( anyonlar, uyarılmış haller gibi) sistemler için daha doğru sonuçlar verir. Örneğin, 6-31+G\* [6-31G(d)] temel seti 6-31G\* temel setine ağır atomlara diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir. Buradaki '+' işareti diffuse fonksiyonların ilave edildiğini belirtir. Benzer şekilde temel fonksiyon sayısı artırılarak daha büyük temel setler elde edilir. Gaussian 09 programında kullanılan temel setlerin bir kısmı Tablo 3.2 de gösterilmiştir [52] .

Tablo 3.2 Gaussian 09 programında kullanılan temel setlerin bazıları.

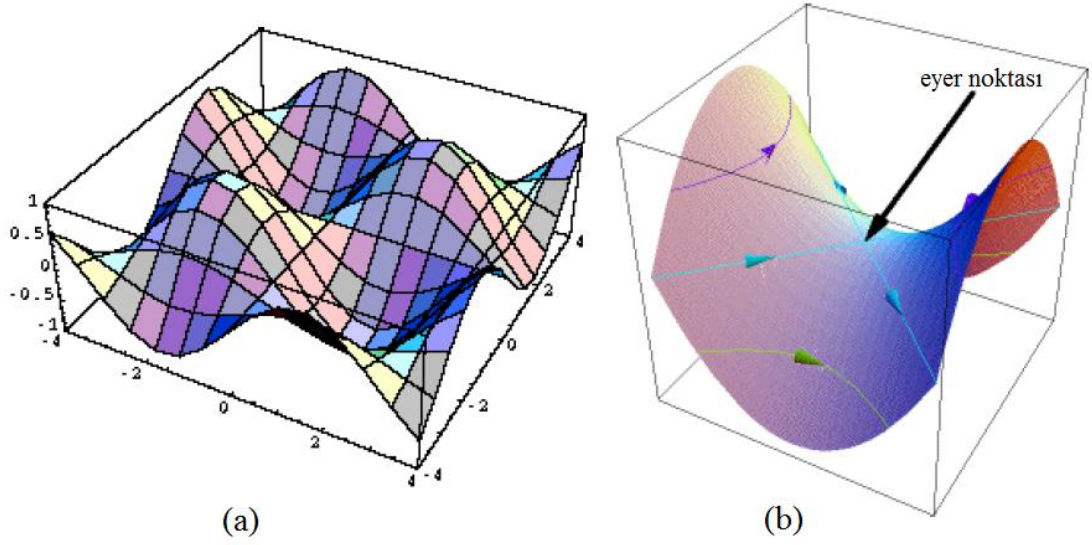
Temel Set	Tanımı
STO-3G	Minimal bir temel settir ve büyük sistemler için nicel sonuçların elde edilmesinde kullanılır.
6-31G(d)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir.
6-31G(d,p)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklemenin dışında hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarının eklendiğini gösterir.
6-31+G(d)	6-31G(d) temel setine diffuse fonksiyonların ilave edildiğini belirtir.
6-31++G(d)	Ağır atomlara diffuse fonksiyonlarını eklemenin dışında hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir.
6-311+G(d,p)	6-31+G(d) temel setine s ve p tipi valans fonksiyonlarının katıldığını belirtir. Ayrıca hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonları ekler.
6-311+G (2d,p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara iki tane d-fonksiyonunun ve hidrojen atomlarına 1 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.
6-311+G (2df,2p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d fonksiyonu ve 1 tane fonksiyonun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.

Genelde atomik orbitali tam ifade edebilmek için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Kullanılan temel fonksiyon sayısı arttıkça orbital daha iyi tanımlanır. Bunun için molekül sisteminin yapısal, elektronik ve spektroskopik özellikleri hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek doğruluğu arttırılır.

Temel fonksiyon sayısı fazlalaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir. Bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca uygun temel set seçilmelidir.

### 3.5. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU VE PES

Bütün hesaplamalar moleküler yapı belirli bir geometride iken yapılır. Molekülün yapısında meydana gelen değişiklikler molekülün enerjisinde ve buna bağlı özelliklerinde değişikliklere neden olur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu ortaya çıkan enerjinin koordinata bağımlılığı “potansiyel enerji yüzeyi (PES)” olarak tanımlanır. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi  $3N-6$  boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde  $3N-5$ ). Sonuç olarak, bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir bu minimumlara “lokal minimum” denir, lokal minimumların en düşük enerjili olanına “global minimum” adı verilir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları (saddle point) denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir [62].



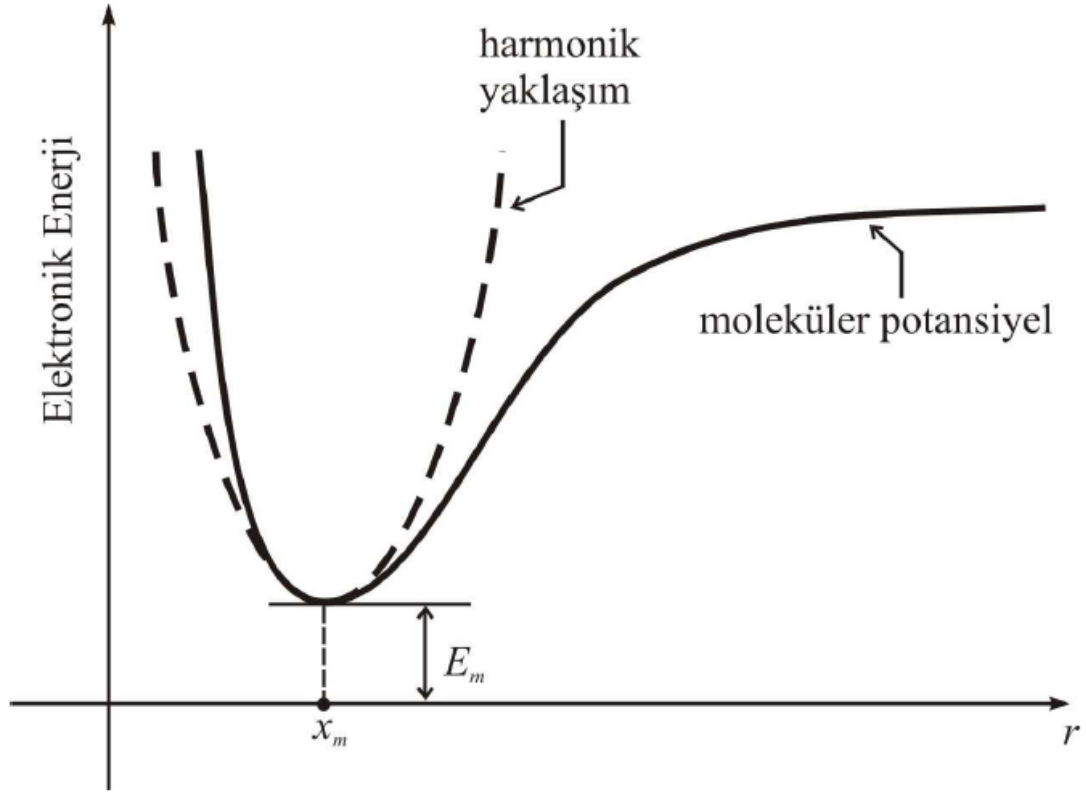
Şekil 3. 1 a) Potansiyel enerji düzeyi. b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası.

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatifidir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır. Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitifdir, eyer noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bunlardan bir tane negatif kuvvet sabiti içerenler önemlidir çünkü birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş halini gösterir. Geçiş hallerinde, kuvvet sabitlerinden biri negatiftir bu nedenle bir tane “imaginary” titreşim frekansı bulunacaktır, bu titreşime karşılık gelen özvektöre “geçiş vektörü” adı verilir ve reaksiyon koordinatındaki geçiş halini temsil eder. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.2’deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerji  $E_m$  ve buna karşılık gelen konum  $X_m$  ile gösterilmiştir. Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir [53];

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (3.7)$$

Burada G enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır.





Şekil 3. 2 İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı ( $E_m$  : Minimum enerji,  $x_m$  : Enerjiye karşılık gelen konum).

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke Yasası şöyle yazılabilir;

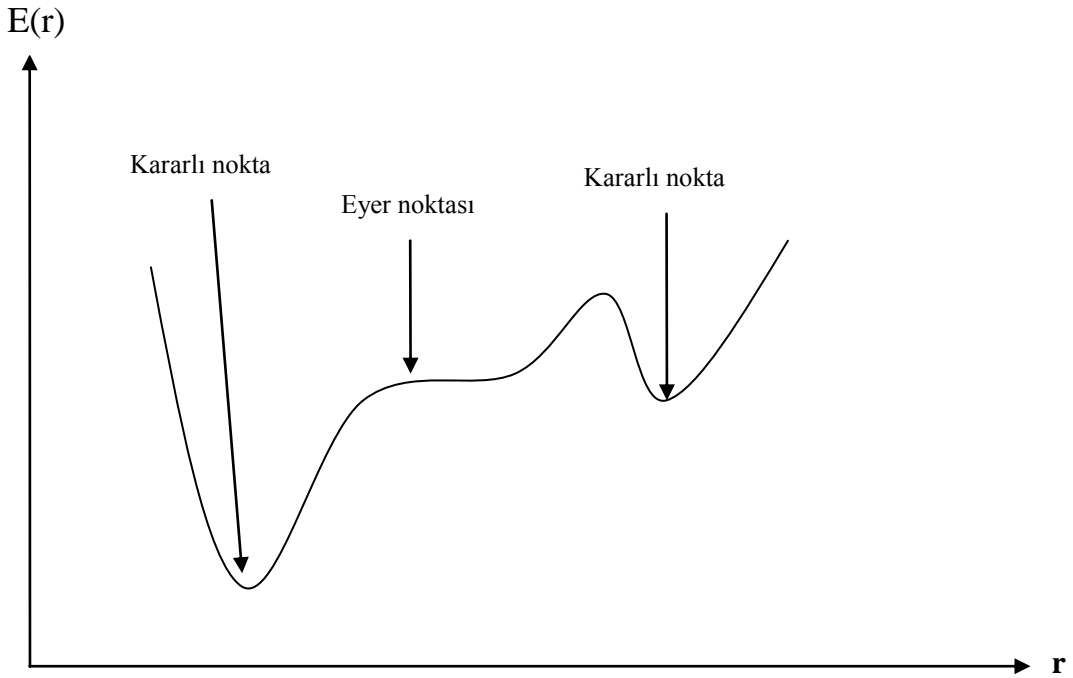
$$E = E_m + \frac{1}{2} ([x_1 - x_1^m][x_2 - x_2^m] \dots [x_n - x_n^m]) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ & G_{22} & \dots & G_{2n} \\ & & \ddots & \\ & & & G_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 - X_1^m \\ X_2 - X_2^m \\ \vdots \\ X_n - X_n^m \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Burada  $(x-x^m)$  yer değiştirme vektörü, G elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Moleküler geometri optimizasyonu  $x_1^m, x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerjili

noktaları bulmayı amaçlar. İlk aşamada gradiyent vektörü  $g$  bulunur, sonra bu vektörü sıfır yapan noktalar tayin edilir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad \langle g | \equiv g = (0, 0, \dots) \quad (3.9)$$

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi bir çok maksimum ve minimum değerler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlere karşılık gelir. Bir molekül için bir çok farklı minimumlar bulunabilir ve bu minimumlar molekülün farklı konfigürasyonlarına karşılık gelir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinde bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimuma karşılık gelir. Bu tür noktalar eyer noktaları olarak tanımlanır. Bu noktalar iki denge yapısı arasındaki geçişlere karşılık gelir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.

Genel olarak geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder.

Optimizasyon geometrisi hesaplanırken, geçiş yapıları hesaplanabilir. Bu çalışmada sadece minimum optimizasyon geometrisi hesaplatıldı. Kullanılan paket programlarda optimizasyon için molekülün yaklaşık başlangıç geometrisi çizilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu, kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradiyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar 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.

Bu çalışmada Gaussian 09 paket programında Berny Hard Schlegel tarafından geliştirilen Berny Algoritması kullanılır [54]. Berny algoritmasında moleküler sistemin toplam enerjisinin birinci türevi (gradyant) ve ikinci türevi (Hessian Matrisi) hesaplanarak sistemin minimum enerjili yapısı bulunur. Potansiyel enerji yüzeyi (PES) bir molekülün yapısındaki değişikliklere karşı sistemin enerjisinin değişim grafiği olarak bilinir. Şekil 3.3’de görüldüğü gibi potansiyel enerji yüzeyinde birden çok maksimum, minimum ve eğer noktaları bulunabilir. Belirlenen noktalara karşılık gelen yapılar kararlı olarak bilinir. Bu kararlı noktalar enerjinin birinci ve ikinci türevi ile belirlenir. Belirlenen kararlı noktalarda enerjinin birinci türevi sıfırdır. Eğer ikinci türevlerinin tamamı pozitif ise o nokta yerel minimum, tamamı negatif ise yerel maksimum, yalnızca bir tanesi negatif ise eyer noktası adı verilir [55].

### 3.6. HOMO-LUMO ANALİZİ

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) kuantum kimyası için çok önemli parametreler arasında yer alır. Bir molekülün diğer moleküllerle etkileşimini, elektron verme ya da alma yatkınlığını yani elektriksel iletkenliğini bu yollarla belirleriz. Bu orbitallere öncelikli orbitaller denir.

Molekülün elektron içeren en dıştaki orbitali HOMO, elektronları verme eğiliminde, elektronu olmayan en içteki orbital LUMO, elektron alma eğilimindedir [61].

HOMO-LUMO arasındaki etkileşimlerden dolayı moleküler orbital teoriye göre geçiş durumlarında  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri gözlenir. [75] HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı enerji bant boşluğu olarak isimlendirilir. Yapıların kararlılığı için önemli bir parametredir.

#### 4. HESAPLAMALARDA ÇÖZÜCÜ ETKİSİ

Bu bölüme kadar gaz fazında yapılan optimizasyonlar ve teorik hesaplamalar üzerinde duruldu. Bir molekül için yapılan hesaplamalara çözücü etkisini de dahil etmek mümkündür. Bu bölümde ise bu amaçla geliştirilmiş olan Onsager metodu ve PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemleri üzerinde durulacaktır [62].

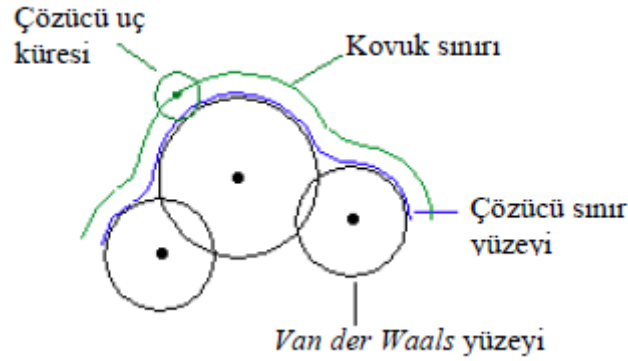
Çözünen molekül ile çözücü arasındaki etkileşimi hesaplamak için kullanılan en basit yöntem Onsager modelidir. Bu modelin temel kabulü çözünenin, çözücü içerisinde küresel bir kovukta bulunduğudır. Bu modelde kovuğun yarıçapı, çözünenin dipol momenti ve çözücünün dielektrik sabitine bağlı bir etkileşim hesaplanır. Model pek çok sınırlamaya sahiptir; kovuk tamamen küresel kabul edilir ancak bu pek az molekül için doğrudur, dipol momenti sıfır olan moleküllerde herhangi bir etkileşim hesaplanamaz. Onsager modeli çok basit bir yaklaşımdır ve nicel olarak doğru sonuçlar vermez. Ancak hesaplanması çok basittir ve işlem süresinde ciddi bir değişikliğe neden olmaz. Genellikle büyük biyolojik moleküller için kullanılır [62].

##### 4.1. POLARIZABLE CONTINUUM MODEL (PCM)

İlk olarak Tomasi ve arkadaşları tarafından önerilen [63, 64] PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemi çözücü etkileşimlerini modellemek için en çok kullanılan metottur. Bu yöntem çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM teorisi üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. PCM yöntemlerinde çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç (probe) küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir.

Hesaplamalarda yapılması gereken ilk iş molekül yüzeyini belirlemektir. Bunun için UAHF (United Atom for Hartree-Fock), UAO (United Atom Topological Model) ya da molekülün yük dağılımından belirlenen eş yoğunluk yüzey *isodensity surface* yaklaşımları kullanılır.

UAHF (United Atom for Hartree-Fock) modelinde hidrojen dışındaki tüm atomlar birer merkez olarak kabul edilir ve *van der Waals* yarıçapları çözücüye bağlı bir sabit (su için 1,2) ile genişletilerek atomik yüzey elde edilir. Hidrojen atomlarının bağlı olduğu merkez atomun yarıçapı proton sayısı ile orantılı olarak artar. Daha sonra bu atomik yüzeylerin birleştirilmesiyle moleküler yüzey oluşturulur. Moleküler yüzeyin dışında çözücünün ulaşabileceği sınır yüzeyi belirlenir. Bu sınır yüzeyi dışında birde çözücü için belirlenmiş olan uç (probe) kürelerinin merkezleri birleştirilerek çözücü içerisindeki kovuk (cavity) belirlenir (Şekil 4.1).



Şekil 4. 1 Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk.

IEF-PCM (Integral Equation Formalism-PCM): Klasik PCM teorisinin elektrostatik etkileşimlerindeki sorunları düzeltmek amacıyla 1997 yılında Tomasi ve arkadaşları teorisinin integral operatörünü değiştirerek bu metodu hazırlamıştır [65]. IEF-PCM modeli izotropik, anizotropik çözücüler için ve iyonik çözeltiler içinde aynı derecede başarılı bir metottur ancak çok uzun matris inversiyonları gerektirir.

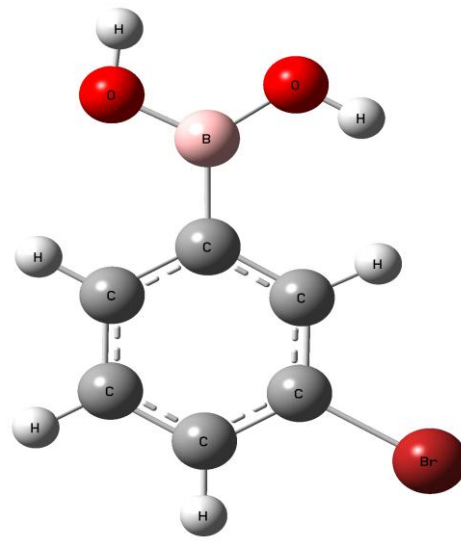
C-PCM (COSMO-PCM): Barone ve Cossi 1998 yılında Klamt'ın 1993' te ortaya attığı devamlı iletken metal fikrini “COSMO (Conductor-like screening model) [66]” temel alarak elektrostatik problemler için sıradışı bir çözüm ürettiler [67]. C-PCM modelinin en önemli yönü molekülü çevreleyen çözücüye dielektrik sabiti kullanılan sınır yüzeyi yerine bir iletken metal gibi düşünmesidir. Bu varsayım ile çevrenin bir iletken olarak modellenmesi elektrostatik hesaplamalar ve düzeltmeleri kolaylaştırır. C-PCM modelinde çok sıradışı bir yaklaşım kullanılmış olmasına karşın model özellikle dielektrik sabiti yüksek çözücüler için yapılan hesaplamalarda en az IEF-PCM modeli kadar iyi sonuçlar verir. Ayrıca hesaplama süresi IEF-PCM modelinden çok daha kısadır [68].

## 5. MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEM

### 5.1. MATERYAL

3-Bromofenilboronik asit molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 5.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 3-Brfba molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Molekül Formülü	$C_6H_6BBrO_2$
Moleküler Ağırlık	200,83
Moleküler Yapı	
Yoğunluk	1,67 gr/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	109-114 C <sup>0</sup>
Kaynama Noktası	329 C <sup>0</sup> (760 mmHg’ de)
Flash Noktası	152 C <sup>0</sup>
Görünüşü	Kirli beyaz toz

(Tablo [www.lookchem.com](http://www.lookchem.com) sayfasından alınmıştır.)

Literatürde yapılan araştırmalara dayanarak daha önce 3-Bromofenilboronik asit (3-Brfba) molekülü için şu ana kadar teorik Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) hesaplamaları veya detaylandırılmış titreşimsel infrared (IR) ve Raman analizi yapılmamış ve bu molekülün moleküler yapı parametreleri ve titreşim frekanslarına çözücü etkisi araştırılmamıştır.



Detaylı kuantum kimyasal çalışma ile 3-Brfba molekülüne çözücü etkisinin araştırılması, bu molekülün titreşimsel modlarını anlamamıza yardım edecek ve deneysel verilerini aydınlatacaktır. Temel set kusurları ve anharmonik etkileşmelerinin elektron korelasyonları davranışlarındaki eksiklikleri giderildiğinde yani hesaplanan dalgasayıları ölçeklendirildiğinde DFT hesaplamalarının organik bileşiklerin titreşim dalgasayılarını mükemmel sağladığı bilinmektedir. DFT, moleküler yapıyı hesaplamak için HF yaklaşımı sonrası popüler bir yaklaşım olarak kabul edilir [6, 49].

Yapılan bu çalışmada B3LYP metodu kullanılarak 3-Brfba molekülünün kararlı yapıda titreşimsel dalgasayıları hesaplandı. Teorik olarak 3-Brfba molekülünün olası konformasyon modları, frekansları, bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açıları gaz fazda Gaussian 09W programı ile hesaplandı. 3-Brfba molekülünün olası konformasyonları arasında en minimum enerjiye sahip en kararlı yapı tespit edildi. Yine Gaussian 09W Programı yardımıyla 3-Brfba molekülüne ait bu en kararlı konformasyonun en kararlı olan yapısını tespit etmek için Potansiyel Enerji Yüzeyi Taraması (PES) hesabı yapıldı.

3-Boromofenilboronik asit molekülünün bazı özelliklerini ab-initio moleküler orbital ve karma yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemleri kullanılarak gaz fazında incelenmesi ve bu özelliklere çözücü etkisinin araştırılması amaçlandı.

3-Brfba molekülünün en kararlı konformasyonun 18 farklı çözücü etkisi altındaki frekansları, şiddetleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları, dipol momentleri ve HOMO-LUMO analizleri Gaussian 09 programı ile hesaplandı. Deneysel titreşimsel dalgasayıları ve geometrik parametrelerden hesaplanan değerler arasındaki farklar gösterildi. Bu hesaplamalar titreşimsel spektrum ve moleküler parametreleri anlama şartıyla değerlidir.

## 5.2. YÖNTEM

### 5.2.1. Gaussian 09

Gaussian 09 Moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime yollarını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir [62].

### 5.2.2. GaussView 5.0

GaussView 5.0 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyalarını hazırlayabilmek ve gaussian çıkış dosyalarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür [69]. GaussView molekülleri görsel hale getirmemize, onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre maddeler halinde aşağıda verilmiştir [77].

- 1) İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin GaussView 5.0 programında çizilerek veri olarak girilir.
- 2) Geometri optimizasyonunun yapılması; Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü  $\mathbf{g}$  yi verir ve  $\mathbf{g}$  nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
- 3) Molekülün titreşim frekansının hesaplanması; Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
- 4) Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir [59].

Bu çalışmada 3-Brfba molekülünün titreşim frekanslarını, bağ uzunluklarını, bağ açılarını, dihedral açılarını, dipol momentlerini ve iletkenliğini teorik olarak elde etmek için Gaussian 09 programı kullanıldı [58]. 3-Brfba molekülünün geometrisi GaussView 5.0 programında çizilerek Gaussian 09 programında giriş verileri olarak aktarıldı. Gaussian 09 programı yardımıyla molekülün kararlı haldeki konformasyonu için bağ uzunlukları, bağ açıları, İnfrared ve Raman titreşim dalga sayıları hesaplandı. Hesaplamalarda DFT/B3LYP fonksiyoneli için 6-311G(d,p) temel seti kullanıldı.

3Bromofenilboronik asit molekülünün en kararlı konformasyonun; H<sub>2</sub>O (Su), DMSO (Dimethyl sulfoxide), Acetonitrile, Methanol, Ethanol, Acetone, Dichloromethane, Dichloro-ethane, THF (Tetrahydrofuan), Aniline, Chlorobenzene, Chloroform, Diethyl ether, Toluene, Benzene, CCl<sub>4</sub> (Carbontetrachloride),

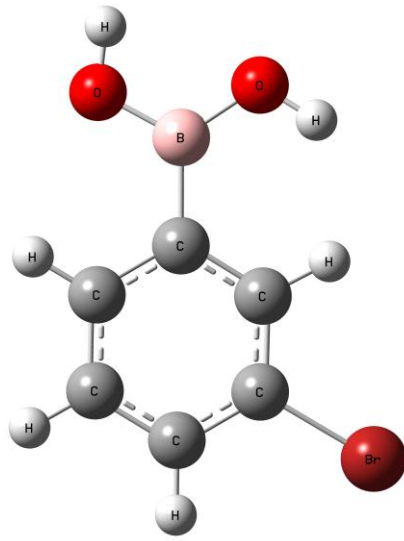
Cyclohexane ve Heptane çözücülerindeki giriş dosyaları GaussView 5.0 paket programında hazırlandı. Hazırlanan giriş dosyalarının Gaussian 09W paket programı sayesinde hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalarda DFT/B3LYP/C-PCM metodu 6-311G(d,p) temel seti kullanıldı. Molekülün 18 farklı çözücü etkisindeki; bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, dipol momentleri, İnfrared ve Raman titreşim dalga sayıları, HOMO-LUMO değerleri hesaplandı.

### 5.3. BULGULAR

3-Bromofenilboronik asit molekülünün yaklaşık geometrik şekli GaussView 5.0 paket programı yardımıyla oluşturuldu[27]. Molekül DFT/B3LYP teorisinde 6-311G(d,p) baz setinde molekülün en kararlı halini elde edebilmek için optimize edildi. Molekülün mümkün olan 4 konformasyonun trans-cis özelliklerine göre; cc, ct, tt, tc formlarının GaussView 5.0 paket programı yardımı ile şekilleri çizilerek enerjileri hesaplandı (Şekil 5.1) [28]. Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda en düşük enerjili konformasyonunun tc yapı olduğu bulundu (Tablo 5.2).

Tablo 5.2 3-Brfba molekülünün tc, ct, tt, cc formlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları.

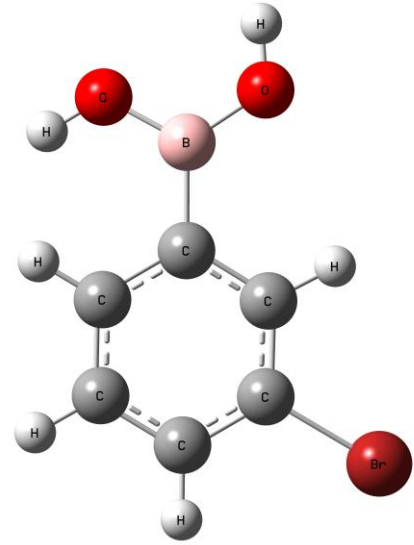
	Molekül Konformasyonları			
	Trans-Cis	Cis-Trans	Trans-Trans	Cis-Cis
Enerjisi (au)	-2981,92809936	-2981,92795172	-2981,92495473	-2981,92203244
Enerjisi (kcal/mol)	-1871168,83	-1871168,74	-1871166,85	-1871165,02
Bağıl fark (au)	0,0000	0,0001	0,0031	0,0061
Bağıl fark (kcal/mol)	0,0000	0,0926	1,9733	3,8070



Trans-Cis (tc)

Enerji = -2981,92809936 a.u.

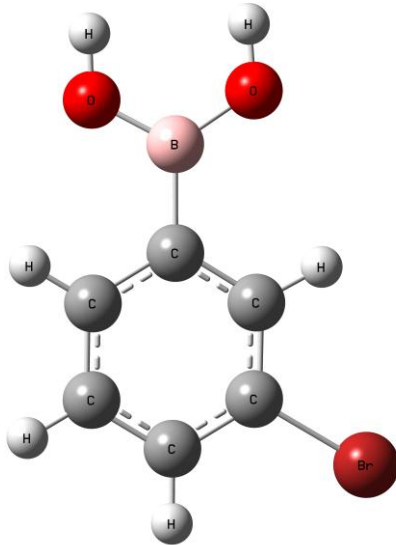
(C<sub>s</sub> nokta grubu)



Cis-Trans (ct)

Enerji = -2981,92795172 a.u.

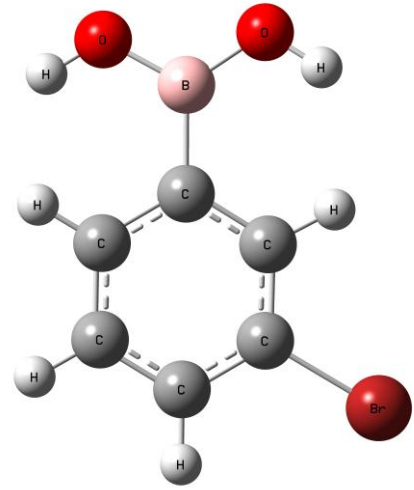
(C<sub>s</sub> nokta grubu)



Trans-Trans (tt)

Enerji = -2981,92495473 a.u.

(C<sub>s</sub> nokta grubu)



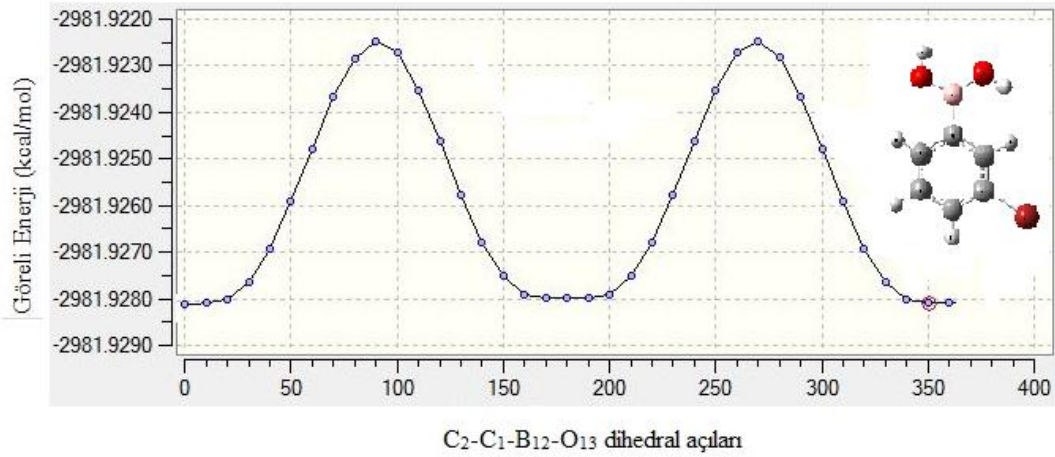
Cis-Cis (cc)

Enerji = -2981,92203244 a.u.

(C<sub>s</sub> nokta grubu)

Şekil 5. 1 3-Brfba molekülünün ct, cc, tc ve tt konformasyonlarının üç boyutta modellenmiş yapıları, her konformasyonun nokta grubu ve enerjileri.

Gaussian 09 Programı yardımıyla en kararlı konformasyonu olan TC yapıda molekülün bütün olası konformasyonlarını tespit etmek için  $C_2-C_1-B_{12}-O_{13}$  dihedral açısında Potansiyel Enerji Yüzeyi Taraması (Potential Energy Scanning) yapıldı. Tarama dihedral bağ açısı üzerinde  $360^{\circ}$  lik bir rotasyon için her  $10^{\circ}$  lik burulma açısını değiştirerek bütün potansiyel geometrik parametreleri minimize ederek optimizasyonu gerçekleştirildi [Şekil 5.2]. Potansiyel kuyuda belirlediğimiz bütün noktalar için tekrar frekans ve optimize hesabı yapıldı. Bu hesaplama sonucunda tc yapıda  $10^{\circ}$  ar derecelik toplam 36 adımın 35' incisinde en minimum enerjiye sahip en kararlı konformasyon tespit edildi. Tespit edilen bu konformasyon yeniden optimize edildi.



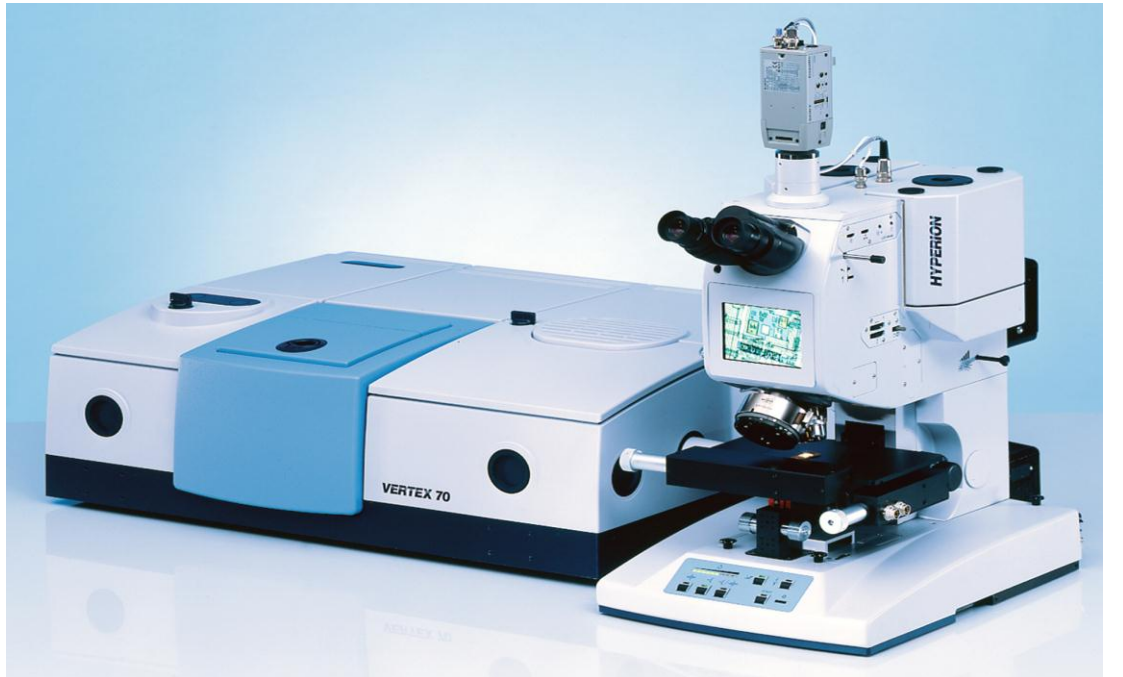
Şekil 5. 2 Dihedral açı – Görelî enerji değışimi.

En düşük enerjili yapının en kararlı yapı olması nedeniyle tüm hesaplamalar tc formu üzerinde gerçekleştirildi.

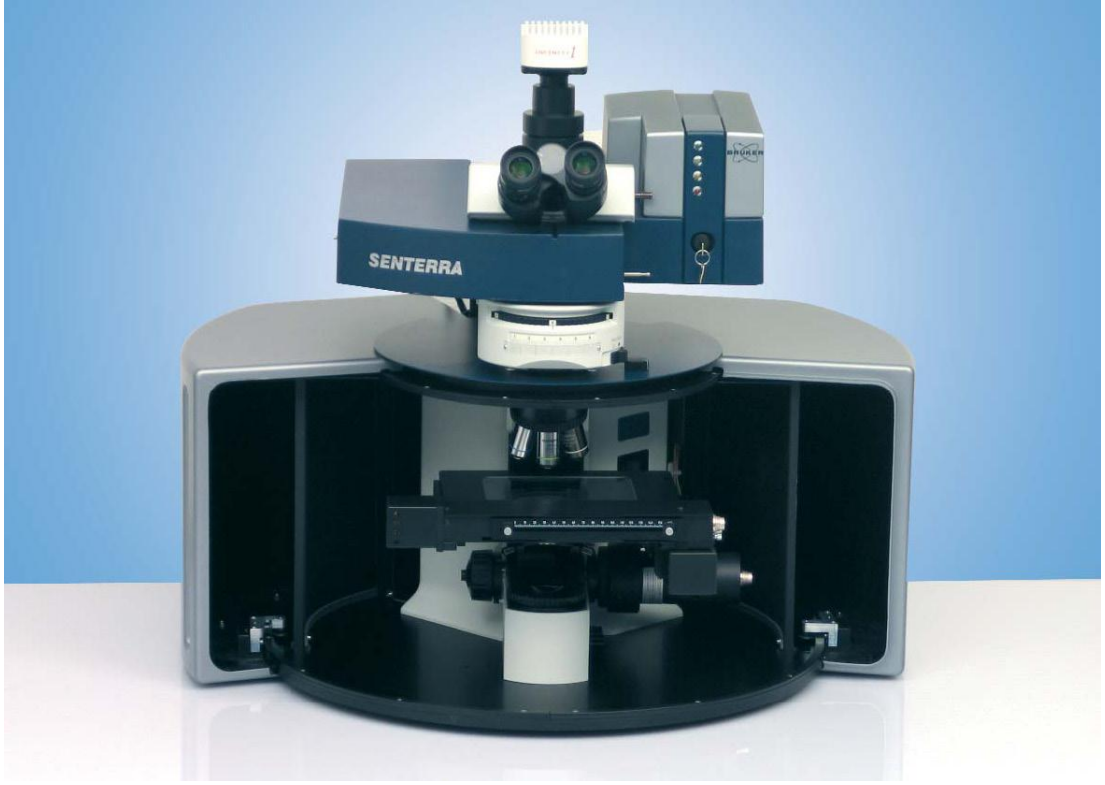
#### 5.4. DENEYSEL OLARAK YAPILANLAR

3-Bromofenilboronik asit numunesi kirli beyaz toz görünümündedir. % 98 saflıkta ve daha fazla saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Acros firmasından temin edilmiştir. Numune oda sıcaklığında katı haldedir. 3-Bfba numunesinin IR spektrumu polistiren bandlar kullanılarak kalibre edilen Bruker Vertex 70/70v FT-IR (Şekil 5.1) spektrometresi ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  arasında KBr disk yöntemi ile MIT (Mit infrared) bölgede, Raman spektrumu Nd:YAG lazerden 532 nm eksitasyonu kullanan Bruker Senterra Dispersive Raman mikroskopyu (Şekil 5.2) cihazı ile 4000-0  $\text{cm}^{-1}$  aralığında Kırıkkale Üniversitesi Merkez laboratuvarlarında alınarak kaydedildi. Dedektör sıvı-azot soğutmalı Germanyum' dur. Cihaz 2mW ile 20mW gücünde lazere ve 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlüğe sahiptir.

3Bromofenilboronik asit numunesinin Acetonitril, Methanol, Ethanol, Acetone, THF (Tetrahydrofuan) çözücülerindeki Raman spektrumu DXR Raman mikroskopyu (Şekil 5.3) ile 532nm' de 4000-0  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi. Cihaz 5mW gücünde lazere ve 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlüğe sahiptir.



Şekil 5.1 Bruker Vertex 70/70v FT-IR Spektrometresi.



Şekil 5.2 Bruker Senterra Dispersive Raman mikroskoku.



Şekil 5.3 DXR Raman mikroskoku.



## 5.5. TEORİK HESAPLAMALAR

### 5.5.1. Gaz Fazı Hesaplamaları

Gaz fazındaki hesaplamalarda tc konformasyonu B3LYP/6-311G(d,p) temel seti ile optimize edildi. Aynı temel set üzerinden optimize edilen yapıların frekans hesaplamaları yapıldı. Elde edilen sonuçlar değerlendirildi.

Becke'nin üç parametrelili hibrit yoğunluk fonksiyonu olan B3LYP metodu, 6-311G(d,p) temel setleri ile 3-Brfba molekülünün harmonik titreşimsel dalgasayıları hesaplandı. Kuantum kimyasal literatürde uygun fonksiyonlar arasında B3LYP fonksiyoneli küçük ve orta büyüklükteki moleküller için harmonik titreşimsel dalgasayılarının iyi bir tarifini sunduğu bilinmektedir.

3-Brfba molekülü için titreşimsel dalgasayıları ilgili skala faktörleri kullanılarak ölçekleme faktörü ile ölçeklendi. Molekülün titreşimsel dalgasayıları tablolarını oluştururken B3LYP/6-311 G(d,p) için 0,967 skala değeri [78] kullanıldı. 3-Brfba molekülünün tüm olası konformasyonlarının (cc-ct-tc-tt) optimize edilmiş yapı parametreleri B3LYP/6-311G(d,p) temel seti ile hesaplandı ve molekülün atomları arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları kaydedildi. 3-Brfba molekülünün x ışını dataları şu ana kadar literatürde bulunmadığından benzer moleküller olan Fenilboronik asit molekülünün deneysel verilerinden yararlandı. Teorik ve deneysel veriler karşılaştırmalı olarak gösterildi (Tablo 5.3 ve Tablo 5.4).

Tablo 5.3 3-Brfba molekülünün optimize edilmiş cc-ct-tc-tt konformasyonlarının bağ uzunlukları.

		Deneysel Pba[78]	CC Konf.	CT Konf.	TC Konf.	TT Konf.
		B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
<b>Bağ uzunluğu (Å)</b>		--				
R1	C1-C2	1,404	1,404	1,405	1,403	1,404
R2	C1-C6	1,402	1,403	1,402	1,403	1,402
R3	C1-B12	1,568	1,579	1,571	1,571	1,564
R4	C2-C3	1,389	1,390	1,389	1,390	1,389
R5	C2-H7	--	1,084	1,082	1,085	1,082
R6	C3-C4	1,378	1,391	1,392	1,391	1,392
R7	C3-Br11	--	1,920	1,921	1,922	1,924
R8	C4-C5	1,384	1,393	1,393	1,394	1,394
R9	C4-H8	--	1,082	1,082	1,082	1,082
R10	C5-C6	1,390	1,392	1,392	1,391	1,391
R11	C5-H9	--	1,084	1,084	1,084	1,084
R12	C6-H10	--	1,086	1,087	1,083	1,084
R13	B12-O13	1,378	1,365	1,364	1,370	1,370
R14	B12-O14	1,362	1,364	1,370	1,364	1,371
R15	O13-H15	--	0,960	0,963	0,960	0,961
R16	O14-H16	--	0,960	0,960	0,963	0,961

Tablo 5.4 3-Brfba molekülünün optimize edilmiş cc-ct-tc-tt konformasyonlarının bağ açıları.

		Deneysel Pba[78] B3LYP	CC Konf. B3LYP	CT Konf. B3LYP	TC Konf. B3LYP	TT Konf. B3LYP
<i>Bağ açıları (°)</i>						
A1	C2-C1-C6	117,2	118,0	118,1	118,1	118,6
A2	C2-C1-B12	120,8	120,7	119,1	121,8	120,3
A3	C6-C1-B12	122	121,4	122,8	120,1	121,1
A4	C1-C2-C3	121,8	120,4	120,1	120,4	119,9
A5	C1-C2-H7	--	120,4	119,5	121,1	119,8
A6	C3-C2-H7	--	119,2	120,4	118,5	120,3
A7	C2-C3-C4	119,5	121,4	121,5	121,3	121,5
A8	C2-C3-Br11	--	119,4	119,4	119,4	119,4
A9	C4-C3-Br11	--	119,2	119,1	119,3	119,1
A10	C3-C4-C5	120,3	118,7	118,7	118,7	118,8
A11	C3-C4-H8	--	120,4	120,5	120,4	120,4
A12	C5-C4-H8	--	120,9	120,8	120,9	120,8
A13	C4-C5-C6	120,1	120,4	120,2	120,5	120,4
A14	C4-C5-H9	--	119,4	119,4	119,3	119,3
A15	C6-C5-H9	--	120,3	120,4	120,3	120,3
A16	C1-C6-C5	121,1	121,2	121,3	121,0	120,9
A17	C1-C6-H10	--	119,8	120,5	118,9	119,2
A18	C5-C6-H10	--	119,0	118,2	120,0	120,0
A19	C1-B12-O13	118,7	122,0	118,1	124,2	118,0
A20	C1-B12-O14	125	122,3	124,2	118,1	118,0
A21	O13-B12-O14	116,3	115,7	117,6	117,7	124,0
A22	B12-O13-H15	--	113,0	112,0	114,7	115,7
A23	B12-O14-H16	--	113,2	114,7	111,8	115,8

### **Çözücü Ortamındaki Hesaplamalar:**

Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda C-PCM (Cosmo-Polarizable Continuum Model) yönteminden yararlanıldı. Çözücü olarak H<sub>2</sub>O (Su), DMSO (Dimethyl sulfoxide), Acetonitrile, Methanol, Ethanol, Acetone, Dichloro-methane, Dichloro-ethane, THF (Tetrahydrofuan), Aniline, Chlorobenzene, Chloroform, Diethyl ether, Toluene, Benzene, CCl<sub>4</sub> (Carbontetrachloride), Cyclohexane ve Heptane kullanıldı. Çözücülü ortamda değişik hesaplama yöntemleri vardır [70, 71, 72]. Bu çalışma Wong ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemlerden faydalanıldı [73]. Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda, veri girişi olarak gaz fazındaki optimize geometriler alındı. Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda yapılan hesaplamalar sonunda, her bir yapının toplam enerjileri, optimize geometrilere ait yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, dipol momentleri) elde edildi. Bağ uzunlukları angstrom (Å), bağ açıları derece, dipol momentleri debye (D) birimiyle verildi. Bağ açıları ve bağ uzunluklarının teorik ve deneysel verileri karşılaştırmalı olarak gösterildi (Tablo 5.5 ve Tablo 5.6).

Tablo 5.5 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ uzunlukları.

Parametreler	Deneysel	Gaz faz	H <sub>2</sub> O(Su)	DMSO	Acetonitrile
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Bağ uzunluğu (Å)					
C(1)-C(2)	1,404	1,403	1,404	1,404	1,404
C(1)-C(6)	1,402	1,403	1,404	1,404	1,404
C(1)-B(12)	1,568	1,571	1,573	1,573	1,573
C(2)-C(3)	1,389	1,390	1,390	1,390	1,390
C(2)-H(7)	--	1,085	1,084	1,084	1,084
C(3)-C(4)	1,378	1,391	1,391	1,391	1,391
C(3)-Br(11)	--	1,922	1,927	1,927	1,927
C(4)-C(5)	1,384	1,394	1,395	1,395	1,395
C(4)-H(8)	--	1,082	1,082	1,082	1,082
C(5)-C(6)	1,390	1,391	1,392	1,392	1,392
C(5)-H(9)	--	1,084	1,084	1,084	1,084
C(6)-H(10)	--	1,083	1,083	1,083	1,083
B(12)-O(13)	1,378	1,370	1,368	1,368	1,368
B(12)-H(14)	1,362	1,364	1,366	1,366	1,366
O(13)-H(16)	--	0,960	0,961	0,961	0,961
H(14)-O(15)	--	0,963	0,964	0,964	0,964

Tablo 5.5(Devam) 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ uzunlukları.

Parametreler	Deneysel	Methanol	Ethanol	Acetone	Dichloro- Ethane
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Bağ uzunluğu (Å)					
C(1)-C(2)	1,404	1,404	1,404	1,404	1,404
C(1)-C(6)	1,402	1,404	1,404	1,404	1,404
C(1)-B(12)	1,568	1,573	1,573	1,573	1,573
C(2)-C(3)	1,389	1,390	1,390	1,390	1,390
C(2)-H(7)	--	1,084	1,084	1,084	1,084
C(3)-C(4)	1,378	1,391	1,391	1,391	1,391
C(3)-Br(11)	--	1,927	1,927	1,927	1,927
C(4)-C(5)	1,384	1,395	1,395	1,395	1,395
C(4)-H(8)	--	1,082	1,082	1,082	1,082
C(5)-C(6)	1,390	1,392	1,392	1,392	1,392
C(5)-H(9)	--	1,084	1,084	1,084	1,084
C(6)-H(10)	--	1,083	1,083	1,083	1,083
B(12)-O(13)	1,378	1,368	1,368	1,368	1,368
B(12)-H(14)	1,362	1,366	1,366	1,366	1,366
O(13)-H(16)	--	0,961	0,961	0,961	0,961
H(14)-O(15)	--	0,964	0,964	0,964	0,964

Tablo 5.5(Devam) 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ uzunlukları.

Parametreler	Deney.	THF	Aniline	Chloro- benzene	Chloro- form	Diethyl ether
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Bağ uzun. (Å)						
C(1)-C(2)	1,404	1,404	1,404	1,404	1,404	1,404
C(1)-C(6)	1,402	1,404	1,404	1,404	1,404	1,404
C(1)-B(12)	1,568	1,573	1,573	1,573	1,573	1,573
C(2)-C(3)	1,389	1,390	1,390	1,390	1,390	1,390
C(2)-H(7)	--	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
C(3)-C(4)	1,378	1,391	1,391	1,391	1,391	1,391
C(3)-Br(11)	--	1,927	1,926	1,926	1,926	1,926
C(4)-C(5)	1,384	1,395	1,395	1,395	1,395	1,395
C(4)-H(8)	--	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082
C(5)-C(6)	1,390	1,392	1,392	1,392	1,392	1,392
C(5)-H(9)	--	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
C(6)-H(10)	--	1,083	1,083	1,083	1,083	1,083
B(12)-O(13)	1,378	1,368	1,368	1,369	1,369	1,369
B(12)-H(14)	1,362	1,366	1,366	1,366	1,366	1,366
O(13)-H(16)	--	0,961	0,961	0,961	0,961	0,961
H(14)-O(15)	--	0,964	0,964	0,964	0,964	0,964

5.5(Devam) 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ uzunlukları.

Parametreler	Deney.	Toluene	Benzene	CCl4	Cyclo- hexane	Heptane
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Bağ uzun. (Å)						
C(1)-C(2)	1,404	1,404	1,404	1,404	1,403	1,403
C(1)-C(6)	1,402	1,404	1,404	1,404	1,404	1,404
C(1)-B(12)	1,568	1,572	1,572	1,572	1,572	1,572
C(2)-C(3)	1,389	1,390	1,390	1,390	1,390	1,390
C(2)-H(7)	--	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
C(3)-C(4)	1,378	1,391	1,391	1,391	1,391	1,391
C(3)-Br(11)	--	1,925	1,925	1,925	1,924	1,924
C(4)-C(5)	1,384	1,395	1,394	1,394	1,394	1,394
C(4)-H(8)	--	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082
C(5)-C(6)	1,390	1,391	1,391	1,391	1,391	1,391
C(5)-H(9)	--	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
C(6)-H(10)	--	1,083	1,083	1,083	1,083	1,083
B(12)-O(13)	1,378	1,369	1,369	1,369	1,369	1,369
B(12)-H(14)	1,362	1,365	1,365	1,365	1,365	1,365
O(13)-H(16)	--	0,961	0,961	0,961	0,961	0,961
H(14)-O(15)	--	0,964	0,964	0,964	0,964	0,964



Tablo 5.6 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ açıları.

Parametreler	Deneysel	Gaz faz	H <sub>2</sub> O(Su)	DMSO	Acetonitrile
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Bağ açısı (°)					
C(2)-C(1)-C(6)	117,2	118,1	118,1	118,1	118,1
C(2)-C(1)-B(12)	120,8	121,8	121,9	121,9	121,9
C(6)-C(1)-B(12)	122	120,1	120,0	120,0	120,0
C(1)-C(2)-C(3)	121,8	120,4	120,1	120,1	120,1
C(1)-C(2)-H(7)	--	121,1	121,1	121,1	121,1
C(3)-C(2)-H(7)	--	118,5	118,8	118,8	118,8
C(2)-C(3)-C(4)	119,5	121,3	121,7	121,7	121,7
C(2)-C(3)-Br(11)	--	119,4	119,2	119,2	119,2
C(4)-C(3)-Br(11)	--	119,3	119,1	119,1	119,1
C(3)-C(4)-C(5)	120,3	118,7	118,5	118,5	118,5
C(3)-C(4)-H(8)	--	120,4	120,7	120,7	120,7
C(5)-C(4)-H(8)	--	120,9	120,7	120,7	120,7
C(4)-C(5)-C(6)	120,1	120,5	120,4	120,4	120,4
C(4)-C(5)-H(9)	--	119,3	119,3	119,3	119,3
C(6)-C(5)-H(9)	--	120,3	120,3	120,3	120,3
C(1)-C(6)-C(5)	121,1	121,0	121,2	121,2	121,2
C(1)-C(6)-H(10)	--	118,9	119,1	119,1	119,1
C(5)-C(6)-H(10)	--	120,0	119,6	119,6	119,6
C(1)-B(12)-O(13)	118,7	124,2	124,5	124,5	124,5
C(1)-B(12)-H(14)	125	118,1	117,7	117,7	117,7
O(13)-B(12)-H(14)	116,3	117,7	117,8	117,8	117,8
B(12)-O(13)-H(16)	--	114,7	115,3	115,3	115,3
B(12)-H(14)-O(15)	--	111,8	112,3	112,3	112,3

Tablo 5.6(Devam) 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ açıları.

Parametreler	Deneysel	Methanol	Ethanol	Acetone	Dichloro- Ethane
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Bağ açısı (°)					
C(2)-C(1)-C(6)	117,2	118,1	118,1	118,1	118,1
C(2)-C(1)-B(12)	120,8	121,9	121,9	121,9	121,9
C(6)-C(1)-B(12)	122	120,0	120,0	120,0	120,0
C(1)-C(2)-C(3)	121,8	120,1	120,1	120,1	120,1
C(1)-C(2)-H(7)	--	121,1	121,1	121,1	121,1
C(3)-C(2)-H(7)	--	118,8	118,8	118,8	118,8
C(2)-C(3)-C(4)	119,5	121,7	121,7	121,7	121,7
C(2)-C(3)-Br(11)	--	119,2	119,2	119,2	119,2
C(4)-C(3)-Br(11)	--	119,1	119,1	119,1	119,1
C(3)-C(4)-C(5)	120,3	118,5	118,5	118,5	118,5
C(3)-C(4)-H(8)	--	120,7	120,7	120,7	120,7
C(5)-C(4)-H(8)	--	120,7	120,7	120,8	120,8
C(4)-C(5)-C(6)	120,1	120,4	120,4	120,4	120,4
C(4)-C(5)-H(9)	--	119,3	119,3	119,3	119,3
C(6)-C(5)-H(9)	--	120,3	120,3	120,3	120,3
C(1)-C(6)-C(5)	121,1	121,2	121,2	121,2	121,2
C(1)-C(6)-H(10)	--	119,1	119,1	119,1	119,1
C(5)-C(6)-H(10)	--	119,6	119,6	119,7	119,7
C(1)-B(12)-O(13)	118,7	124,5	124,5	124,5	124,5
C(1)-B(12)-H(14)	125	117,7	117,7	117,7	117,7
O(13)-B(12)-H(14)	116,3	117,8	117,8	117,8	117,8
B(12)-O(13)-H(16)	--	115,3	115,3	115,3	115,3
B(12)-H(14)-O(15)	--	112,3	112,3	112,3	112,3

Tablo 5.6(Devam) 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ açıları.

Parametreler	Deney.	THF	Aniline	Chloro- benzene	Chloro- form	Diethyl ether
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Bağ açısı (°)						
C(2)-C(1)-C(6)	117,2	118,1	118,1	118,1	118,1	118,1
C(2)-C(1)-B(12)	120,8	121,9	121,9	121,9	121,9	121,9
C(6)-C(1)-B(12)	122	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0
C(1)-C(2)-C(3)	121,8	120,1	120,1	120,1	120,2	120,2
C(1)-C(2)-H(7)	--	121,1	121,1	121,1	121,1	121,1
C(3)-C(2)-H(7)	--	118,8	118,8	118,8	118,8	118,8
C(2)-C(3)-C(4)	119,5	121,7	121,6	121,6	121,6	121,6
C(2)-C(3)-Br(11)	--	119,2	119,2	119,2	119,2	119,3
C(4)-C(3)-Br(11)	--	119,1	119,1	119,1	119,1	119,1
C(3)-C(4)-C(5)	120,3	118,5	118,5	118,5	118,6	118,6
C(3)-C(4)-H(8)	--	120,7	120,7	120,7	120,7	120,7
C(5)-C(4)-H(8)	--	120,8	120,8	120,8	120,8	120,8
C(4)-C(5)-C(6)	120,1	120,4	120,4	120,4	120,4	120,4
C(4)-C(5)-H(9)	--	119,3	119,3	119,3	119,3	119,3
C(6)-C(5)-H(9)	--	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3
C(1)-C(6)-C(5)	121,1	121,2	121,2	121,2	121,2	121,2
C(1)-C(6)-H(10)	--	119,1	119,1	119,1	119,1	119,1
C(5)-C(6)-H(10)	--	119,7	119,7	119,7	119,7	119,7
C(1)-B(12)-O(13)	118,7	124,5	124,5	124,5	124,5	124,5
C(1)-B(12)-H(14)	125	117,7	117,8	117,8	117,8	117,8
O(13)-B(12)-H(14)	116,3	117,8	117,8	117,8	117,8	117,8
B(12)-O(13)-H(16)	--	115,2	115,2	115,2	115,2	115,2
B(12)-H(14)-O(15)	--	112,2	112,2	112,2	112,2	112,2

Tablo 5.6(Devam) 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücülerdeki bağ açıları.

Parametreler	Deney.	Toluene	Benzene	CCl4	Cyclo hexane	Heptane
	X-ray	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Bağ açısı (°)						
C(2)-C(1)-C(6)	117,2	118,1	118,1	118,1	118,1	118,1
C(2)-C(1)-B(12)	120,8	121,8	121,8	121,8	121,8	121,8
C(6)-C(1)-B(12)	122	120,1	120,1	120,1	120,1	120,1
C(1)-C(2)-C(3)	121,8	120,2	120,2	120,2	120,2	120,2
C(1)-C(2)-H(7)	--	121,1	121,1	121,1	121,1	121,1
C(3)-C(2)-H(7)	--	118,7	118,7	118,7	118,7	118,7
C(2)-C(3)-C(4)	119,5	121,5	121,5	121,5	121,5	121,5
C(2)-C(3)-Br(11)	--	119,3	119,3	119,3	119,3	119,3
C(4)-C(3)-Br(11)	--	119,2	119,2	119,2	119,2	119,2
C(3)-C(4)-C(5)	120,3	118,6	118,6	118,6	118,6	118,6
C(3)-C(4)-H(8)	--	120,6	120,6	120,6	120,6	120,6
C(5)-C(4)-H(8)	--	120,8	120,8	120,8	120,8	120,8
C(4)-C(5)-C(6)	120,1	120,4	120,4	120,4	120,4	120,4
C(4)-C(5)-H(9)	--	119,3	119,3	119,3	119,3	119,3
C(6)-C(5)-H(9)	--	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3
C(1)-C(6)-C(5)	121,1	121,2	121,1	121,1	121,1	121,1
C(1)-C(6)-H(10)	--	119,0	119,0	119,0	119,0	119,0
C(5)-C(6)-H(10)	--	119,8	119,8	119,8	119,8	119,9
C(1)-B(12)-O(13)	118,7	124,4	124,4	124,4	124,4	124,3
C(1)-B(12)-H(14)	125	117,9	117,9	117,9	117,9	117,9
O(13)-B(12)-H(14)	116,3	117,7	117,7	117,7	117,7	117,7
B(12)-O(13)-H(16)	--	115,0	115,0	115,0	115,0	115,0
B(12)-H(14)-O(15)	--	112,1	112,1	112,1	112,1	112,1

Ayrıca yine gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen dipol momentlerinin teorik sonuçları ve çözücülere ait dielektrik sabitleri ( $\epsilon$ ) Tablo 5.7' te gösterildi.

Tablo 5.7 3-Brfba molekülünün gaz fazda ve çözücü içindeki dipol momentleri.

Gaz Faz ve Çözücüler	Dipol Momentleri				Çözücülere ait Dielektrik Sabitleri ( $\epsilon$ )	
	X	Y	Z	TOPLAM		
<i>Gaz Faz</i>	0,8603	-0,0492	0,3768	0,9404		
<i>H<sub>2</sub>O (Su)</i>	1,0018	-0,1984	0,4402	1,1121	<i>H<sub>2</sub>O (Su)</i>	80,10
<i>DMSO</i>	1,0004	-0,1965	0,4394	1,1101	<i>DMSO</i>	47,24
<i>Acetonitrile</i>	0,9994	-0,1951	0,4388	1,1088	<i>Acetonitrile</i>	37,50
<i>Methanol</i>	0,9989	-0,1944	0,4385	1,1081	<i>Methanol</i>	32,70
<i>Ethanol</i>	0,9973	-0,1923	0,4375	1,1059	<i>Ethanol</i>	24,50
<i>Acetone</i>	0,9960	-0,1905	0,4367	1,1040	<i>Acetone</i>	20,70
<i>Dichloro-Ethane</i>	0,9879	-0,1799	0,4321	1,0932	<i>Dichloro-Ethane</i>	10,36
<i>Dichloro-Methane</i>	0,9858	-0,1772	0,4310	1,0904	<i>Dichloro-Methane</i>	8,93
<i>THF</i>	0,9823	-0,1726	0,4290	1,0857	<i>THF</i>	7,58
<i>Aniline</i>	0,9806	-0,1705	0,4281	1,0835	<i>Aniline</i>	7,30
<i>Chloro-benzene</i>	0,9759	-0,1645	0,4257	1,0773	<i>Chloro-benzene</i>	5,62
<i>Chloroform</i>	0,9702	-0,1575	0,4228	1,0700	<i>Chloroform</i>	4,81
<i>Diethyl ether</i>	0,9665	-0,1531	0,4210	1,0653	<i>Diethyl ether</i>	4,33
<i>Toluene</i>	0,9389	-0,1213	0,4089	1,0312	<i>Toluene</i>	2,38
<i>Benzene</i>	0,9361	-0,1183	0,4077	1,0279	<i>Benzene</i>	2,27
<i>CCl<sub>4</sub></i>	0,9349	-0,1170	0,4073	1,0264	<i>CCl<sub>4</sub></i>	2,24
<i>Cyclohexane</i>	0,9281	-0,1099	0,4046	1,0184	<i>Cyclohexane</i>	2,02
<i>Heptane</i>	0,9243	-0,1059	0,4030	1,0138	<i>Heptane</i>	1,92

Gaussian 09W paket programı yardımıyla B3LYP/6-311G(d,p)/C-PCM metodu kullanılarak 3-Brfba molekülünün en kararlı yapıya sahip olan tc konformasyonun; H<sub>2</sub>O (Su), DMSO (Dimethyl sulfoxide), Acetonitrile, Methanol, Ethanol, Acetone, Dichloro-methane, Dichloro-ethane, THF (Tetrahydrofuan), Aniline, Chlorobenzene, Chloroform, Diethyl ether, Toluene, Benzene, CCl<sub>4</sub> (Carbontetrachloride), Cyclohexane ve Heptane çözücülerindeki enerjileri hesaplandı ( Tablo 5.8).

Tablo 5.8 3-Brfba molekülünün gaz faz ve çözülerdeki enerji / bağıl enerji değerleri.

Gaz Faz ve Çözücüler	Enerji		Bağıl Enerji Farkları		Dielektrik Sabitleri (ε)
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)	
<i>Gaz Faz</i>	-2981,92809936	-1871168,83	0,0000	0,0000	
<i>H<sub>2</sub>O (Su)</i>	-2981,93638335	-1871174,03	-0,0083	-5,1982	80,10
<i>DMSO</i>	-2981,93630482	-1871173,98	-0,0082	-5,1490	47,24
<i>Acetonitrile</i>	-2981,93625011	-1871173,94	-0,0082	-5,1146	37,50
<i>Methanol</i>	-2981,93621991	-1871173,92	-0,0081	-5,0957	32,70
<i>Ethanol</i>	-2981,93613271	-1871173,87	-0,0080	-5,0410	24,50
<i>Acetone</i>	-2981,93605490	-1871173,82	-0,0080	-4,9921	20,70
<i>Dichloro-Ethane</i>	-2981,93560315	-1871173,54	-0,0075	-4,7087	10,36
<i>Dichloro-Methane</i>	-2981,93548436	-1871173,46	-0,0074	-4,6341	8,93
<i>THF</i>	-2981,93528117	-1871173,33	-0,0072	-4,5066	7,58
<i>Aniline</i>	-2981,93518733	-1871173,28	-0,0071	-4,4477	7,30
<i>Chloro-benzene</i>	-2981,93491723	-1871173,11	-0,0068	-4,2782	5,62
<i>Chloroform</i>	-2981,93459258	-1871172,90	-0,0065	-4,0745	4,81
<i>Diethyl ether</i>	-2981,93438513	-1871172,77	-0,0063	-3,9443	4,33
<i>Toluene</i>	-2981,93278527	-1871171,77	-0,0047	-2,9404	2,38
<i>Benzene</i>	-2981,93262251	-1871171,67	-0,0045	-2,8383	2,27
<i>CCl<sub>4</sub></i>	-2981,93255130	-1871171,62	-0,0045	-2,7936	2,24
<i>Cyclohexane</i>	-2981,93215507	-1871171,37	-0,0041	-2,5450	2,02
<i>Heptane</i>	-2981,93191405	-1871171,22	-0,0038	-2,3937	1,92

3-Brfba molekülünün gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda yapılan teorik hesaplamalar sonunda elde edilen ölçeklenmiş frekans, İnfrared ve Raman değerlerindeki kayma miktarları Tablo 5.9' da gösterildi.

Tablo 5.9 Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

Gaz Faz				<i>H<sub>2</sub>O (Su)</i>				<i>DMSO</i>			
<i>Freq</i>	<i>Scaled</i>	<i>I<sub>Infrared</sub></i>	<i>I<sub>Raman</sub></i>	<i>Freq</i>	<i>Scaled</i>	<i>I<sub>Infrared</sub></i>	<i>I<sub>Raman</sub></i>	<i>Freq</i>	<i>Scaled</i>	<i>I<sub>Infrared</sub></i>	<i>I<sub>Raman</sub></i>
31	30	3,1	0,3	5	5	1,7	0,2	5	5	1,6	0,2
113	109	1,7	1,1	4	4	1,2	0,9	4	4	1,1	0,8
123	119	1,2	3,2	2	2	0,2	5,4	2	2	0,2	5,3
179	173	0,3	2,7	-1	-1	0,2	4,5	-1	-1	0,2	4,4
244	236	2,5	2,5	1	1	1,0	2,3	1	1	1,0	2,3
296	286	0,7	4,8	-2	-2	1,0	5,1	-2	-2	0,9	5,0
341	329	8,2	2,3	1	1	5,5	2,0	0	0	5,4	2,0
408	394	2,3	0,6	2	2	1,4	0,4	2	1	1,4	0,4
441	426	3,9	0,8	1	1	4,8	0,9	1	1	4,7	0,9
471	455	32,5	1,6	-5	-5	117,0	0,8	-5	-5	115,0	0,8
487	471	119,7	0,8	-11	-11	-4,9	0,3	-11	-11	-4,4	0,3
536	518	47,5	2,8	-2	-2	25,6	1,7	-2	-2	25,3	1,7
582	563	37,6	2,8	-18	-18	7,3	0,2	-18	-17	7,4	0,2
669	647	29,6	2,8	-8	-8	5,6	-1,7	-8	-7	5,5	-1,7
673	651	22,1	2,8	-5	-5	13,2	11,9	-5	-5	13,0	11,7
718	694	67,0	2,8	-4	-4	14,9	-2,7	-4	-4	14,8	-2,7
775	750	12,2	2,8	-6	-6	12,0	1,5	-6	-6	11,8	1,4
807	781	16,7	2,8	0	0	8,5	-2,6	0	0	8,4	-2,6
893	864	4,5	2,8	10	10	2,9	-2,5	10	10	2,8	-2,5
940	909	0,2	2,8	2	2	0,1	-2,7	2	2	0,1	-2,7
993	960	84,7	2,8	-3	-3	49,1	5,9	-3	-3	48,4	5,8
1005	972	0,8	2,8	5	4	1,5	-0,7	5	4	1,4	-1,0
1012	979	18,1	2,8	-2	-2	14,9	86,9	-2	-2	14,8	86,2
1035	1001	156,5	2,8	-5	-5	35,9	2,1	-5	-5	35,5	2,1
1088	1052	56,3	2,8	-6	-6	58,2	44,1	-6	-6	57,4	43,5
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	7,5	-1,2	-1	-1	7,4	-1,2
1139	1101	48,6	2,8	-4	-3	20,3	9,1	-4	-3	20,1	9,0
1196	1156	0,7	2,8	-4	-4	0,9	0,8	-4	-4	0,8	0,7
1294	1251	8,5	2,8	-1	-1	3,4	5,6	-1	-1	3,4	5,5
1336	1292	17,3	2,8	1	1	134,6	4,1	1	1	130,2	3,9
1370	1324	444,5	2,8	-18	-17	117,3	34,0	-18	-17	118,7	33,8
1395	1349	122,8	2,8	-20	-19	133,9	0,3	-19	-19	132,3	0,3
1445	1397	190,6	2,8	-8	-8	21,1	1,1	-8	-8	20,9	1,1
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	8,5	0,4	-1	-1	8,4	0,3
1596	1543	12,3	2,8	-6	-6	12,8	13,5	-6	-6	12,7	13,3
1632	1578	8,2	2,8	-3	-3	3,9	105,3	-3	-3	3,9	104,1
3164	3060	10,7	2,8	13	12	2,2	63,4	13	12	3,0	54,6
3172	3067	5,6	2,8	6	6	-0,5	234,3	6	5	-1,2	240,7
3194	3089	5,1	2,8	-1	-1	9,5	306,7	-1	-1	9,4	303,2
3203	3097	4,7	2,8	2	2	2,5	336,6	2	2	2,4	333,6
3844	3718	80,5	2,8	-18	-18	39,9	283,5	-18	-18	39,5	282,5
3884	3756	37,4	2,8	-14	-13	47,1	92,0	-14	-13	46,4	91,1

Tablo 5.9(Devam) Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

Gaz Faz				Acetonitrile				Methanol			
Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$
31	30	3,1	0,3	5	5	1,6	0,2	5	5	1,6	0,2
113	109	1,7	1,1	4	4	1,1	0,8	4	4	1,1	0,8
123	119	1,2	3,2	2	2	0,2	5,2	2	2	0,2	5,2
179	173	0,3	2,7	-1	-1	0,2	4,3	-1	-1	0,2	4,3
244	236	2,5	2,5	1	1	1,0	2,2	1	1	1,0	2,2
296	286	0,7	4,8	-2	-2	0,9	5,0	-2	-2	0,9	5,0
341	329	8,2	2,3	0	0	5,4	2,0	0	0	5,4	2,0
408	394	2,3	0,6	2	1	1,4	0,4	2	1	1,4	0,4
441	426	3,9	0,8	1	1	4,7	0,9	1	1	4,7	0,9
471	455	32,5	1,6	-5	-5	113,4	0,8	-5	-5	112,8	0,8
487	471	119,7	0,8	-11	-11	-4,1	0,3	-11	-11	-4,0	0,3
536	518	47,5	2,8	-2	-2	25,0	1,6	-2	-2	24,9	1,6
582	563	37,6	2,8	-18	-17	7,5	0,2	-18	-17	7,5	0,2
669	647	29,6	2,8	-8	-7	5,5	-1,7	-8	-7	5,5	-1,7
673	651	22,1	2,8	-5	-5	12,8	11,6	-5	-5	12,8	11,6
718	694	67,0	2,8	-4	-4	14,7	-2,7	-4	-4	14,6	-2,7
775	750	12,2	2,8	-6	-6	11,7	1,4	-6	-6	11,6	1,4
807	781	16,7	2,8	0	0	8,3	-2,6	0	0	8,3	-2,6
893	864	4,5	2,8	10	10	2,8	-2,5	10	10	2,8	-2,5
940	909	0,2	2,8	2	2	0,1	-2,7	2	2	0,1	-2,7
993	960	84,7	2,8	-3	-3	47,9	5,8	-3	-3	47,7	5,8
1005	972	0,8	2,8	4	4	1,3	-1,2	4	4	1,2	-1,3
1012	979	18,1	2,8	-2	-2	14,8	85,7	-2	-2	14,7	85,5
1035	1001	156,5	2,8	-5	-5	35,2	2,1	-5	-5	35,1	2,1
1088	1052	56,3	2,8	-6	-6	56,7	43,1	-6	-6	56,5	42,9
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	7,3	-1,3	-1	-1	7,3	-1,3
1139	1101	48,6	2,8	-4	-3	19,9	8,9	-4	-3	19,8	8,9
1196	1156	0,7	2,8	-4	-4	0,8	0,7	-4	-4	0,8	0,7
1294	1251	8,5	2,8	-1	-1	3,4	5,4	-1	-1	3,4	5,4
1336	1292	17,3	2,8	1	1	126,8	3,7	1	1	125,5	3,6
1370	1324	444,5	2,8	-17	-17	119,7	33,6	-17	-17	120,0	33,6
1395	1349	122,8	2,8	-19	-19	131,0	0,3	-19	-18	130,5	0,3
1445	1397	190,6	2,8	-8	-8	20,6	1,1	-8	-8	20,6	1,1
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	8,3	0,3	-1	-1	8,2	0,3
1596	1543	12,3	2,8	-6	-6	12,5	13,2	-6	-6	12,5	13,1
1632	1578	8,2	2,8	-3	-3	3,9	103,2	-3	-3	3,8	102,8
3164	3060	10,7	2,8	13	12	3,6	47,7	13	12	3,8	45,0
3172	3067	5,6	2,8	5	5	-1,9	245,8	5	5	-2,1	247,9
3194	3089	5,1	2,8	-1	0	9,3	300,4	-1	0	9,2	299,4
3203	3097	4,7	2,8	2	2	2,4	331,4	2	2	2,4	330,5
3844	3718	80,5	2,8	-18	-17	39,1	281,7	-18	-17	39,0	281,4
3884	3756	37,4	2,8	-13	-13	45,9	90,4	-13	-13	45,7	90,2



Tablo 5.9(Devam) Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

Gaz Faz				<i>Ethanol</i>				<i>Acetone</i>			
<i>Freq</i>	<i>Scaled</i>	<i>I<sub>Infrared</sub></i>	<i>I<sub>Raman</sub></i>	<i>Freq</i>	<i>Scaled</i>	<i>I<sub>Infrared</sub></i>	<i>I<sub>Raman</sub></i>	<i>Freq</i>	<i>Scaled</i>	<i>I<sub>Infrared</sub></i>	<i>I<sub>Raman</sub></i>
31	30	3,1	0,3	5	5	1,6	0,2	5	5	1,6	0,2
113	109	1,7	1,1	4	4	1,1	0,8	4	4	1,1	0,8
123	119	1,2	3,2	2	2	0,2	5,1	2	2	0,2	5,0
179	173	0,3	2,7	-1	-1	0,2	4,2	-1	-1	0,2	4,2
244	236	2,5	2,5	1	1	1,0	2,2	1	1	0,9	2,2
296	286	0,7	4,8	-2	-2	0,9	4,9	-2	-2	0,9	4,8
341	329	8,2	2,3	0	0	5,3	1,9	0	0	5,2	1,9
408	394	2,3	0,6	1	1	1,3	0,4	1	1	1,3	0,4
441	426	3,9	0,8	1	1	4,6	0,9	1	1	4,6	0,9
471	455	32,5	1,6	-5	-5	110,6	0,7	-5	-5	108,6	0,7
487	471	119,7	0,8	-11	-11	-3,6	0,3	-11	-11	-3,2	0,3
536	518	47,5	2,8	-2	-2	24,6	1,6	-2	-2	24,2	1,6
582	563	37,6	2,8	-18	-17	7,7	0,2	-17	-17	7,8	0,2
669	647	29,6	2,8	-8	-7	5,5	-1,7	-7	-7	5,5	-1,7
673	651	22,1	2,8	-5	-5	12,5	11,4	-5	-5	12,3	11,3
718	694	67,0	2,8	-4	-4	14,4	-2,7	-4	-3	14,3	-2,7
775	750	12,2	2,8	-6	-6	11,4	1,3	-6	-5	11,3	1,3
807	781	16,7	2,8	0	0	8,2	-2,6	0	0	8,1	-2,6
893	864	4,5	2,8	10	9	2,8	-2,5	10	9	2,7	-2,4
940	909	0,2	2,8	2	2	0,1	-2,7	2	2	0,1	-2,7
993	960	84,7	2,8	-3	-3	47,0	5,7	-3	-3	46,3	5,6
1005	972	0,8	2,8	4	4	1,1	-1,5	4	4	1,0	-1,6
1012	979	18,1	2,8	-2	-2	14,6	84,6	-2	-2	14,5	83,9
1035	1001	156,5	2,8	-5	-5	34,7	2,0	-5	-5	34,3	2,0
1088	1052	56,3	2,8	-6	-6	55,6	42,3	-6	-6	54,8	41,7
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	7,2	-1,3	-1	-1	7,1	-1,3
1139	1101	48,6	2,8	-3	-3	19,5	8,8	-3	-3	19,3	8,7
1196	1156	0,7	2,8	-4	-4	0,8	0,7	-4	-4	0,8	0,7
1294	1251	8,5	2,8	-1	-1	3,3	5,3	-1	-1	3,3	5,2
1336	1292	17,3	2,8	1	1	120,9	3,3	1	1	117,0	3,1
1370	1324	444,5	2,8	-17	-17	121,2	33,3	-17	-16	122,2	33,1
1395	1349	122,8	2,8	-19	-18	128,7	0,3	-19	-18	127,1	0,3
1445	1397	190,6	2,8	-8	-8	20,2	1,1	-8	-8	20,0	1,1
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	8,1	0,3	-1	-1	8,0	0,3
1596	1543	12,3	2,8	-6	-5	12,3	12,9	-6	-5	12,1	12,7
1632	1578	8,2	2,8	-3	-3	3,8	101,6	-3	-3	3,7	100,4
3164	3060	10,7	2,8	13	12	4,7	35,5	13	12	5,5	28,2
3172	3067	5,6	2,8	5	5	-3,0	254,7	5	5	-3,8	259,8
3194	3089	5,1	2,8	-1	0	9,1	295,5	0	0	8,9	292,1
3203	3097	4,7	2,8	2	2	2,4	327,3	2	2	2,3	324,5
3844	3718	80,5	2,8	-18	-17	38,6	280,4	-18	-17	38,2	279,4
3884	3756	37,4	2,8	-13	-13	44,9	89,3	-13	-13	44,3	88,4

Tablo 5.9(Devam) Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

Gaz Faz				Dichloro-Methane				Dichloro-Ethane			
Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$
31	30	3,1	0,3	4	4	1,5	0,2	4	4	1,5	0,2
113	109	1,7	1,1	3	3	1,0	0,8	4	3	1,0	0,8
123	119	1,2	3,2	2	2	0,2	4,4	2	2	0,2	4,5
179	173	0,3	2,7	-1	-1	0,1	3,7	-1	-1	0,1	3,8
244	236	2,5	2,5	1	1	0,9	1,9	1	1	0,9	2,0
296	286	0,7	4,8	-2	-2	0,8	4,3	-2	-2	0,8	4,4
341	329	8,2	2,3	0	0	4,8	1,7	0	0	4,9	1,8
408	394	2,3	0,6	1	1	1,3	0,4	1	1	1,3	0,4
441	426	3,9	0,8	1	1	4,2	0,8	1	1	4,3	0,8
471	455	32,5	1,6	-4	-4	95,0	0,7	-4	-4	97,7	0,7
487	471	119,7	0,8	-11	-10	-0,6	0,2	-11	-10	-1,1	0,2
536	518	47,5	2,8	-2	-2	22,0	1,4	-2	-2	22,4	1,5
582	563	37,6	2,8	-16	-16	8,4	0,1	-16	-16	8,3	0,2
669	647	29,6	2,8	-7	-7	5,4	-1,7	-7	-7	5,4	-1,7
673	651	22,1	2,8	-4	-4	10,9	10,4	-4	-4	11,2	10,5
718	694	67,0	2,8	-3	-3	13,1	-2,7	-3	-3	13,4	-2,7
775	750	12,2	2,8	-5	-5	10,1	1,0	-5	-5	10,4	1,0
807	781	16,7	2,8	0	0	7,4	-2,6	0	0	7,5	-2,6
893	864	4,5	2,8	9	8	2,5	-2,4	9	9	2,6	-2,4
940	909	0,2	2,8	2	2	0,1	-2,7	2	2	0,1	-2,7
993	960	84,7	2,8	-3	-3	41,7	5,2	-3	-3	42,6	5,2
1005	972	0,8	2,8	4	4	0,7	-2,2	4	4	0,7	-2,1
1012	979	18,1	2,8	-2	-2	13,3	78,0	-2	-2	13,6	79,3
1035	1001	156,5	2,8	-5	-5	31,5	1,8	-5	-5	32,1	1,8
1088	1052	56,3	2,8	-5	-5	49,3	37,8	-6	-5	50,5	38,6
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	6,5	-1,4	-1	-1	6,7	-1,4
1139	1101	48,6	2,8	-3	-3	17,6	8,1	-3	-3	17,9	8,2
1196	1156	0,7	2,8	-4	-4	0,7	0,6	-4	-4	0,7	0,6
1294	1251	8,5	2,8	-1	-1	3,1	4,5	-1	-1	3,1	4,6
1336	1292	17,3	2,8	1	1	91,9	1,6	1	1	96,6	1,9
1370	1324	444,5	2,8	-16	-15	125,7	31,5	-16	-16	125,4	31,8
1395	1349	122,8	2,8	-17	-17	115,7	0,2	-18	-17	118,1	0,2
1445	1397	190,6	2,8	-8	-7	18,0	1,0	-8	-7	18,4	1,0
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	7,2	0,1	-1	-1	7,4	0,1
1596	1543	12,3	2,8	-5	-5	10,9	11,4	-5	-5	11,1	11,6
1632	1578	8,2	2,8	-3	-3	3,4	92,6	-3	-3	3,5	94,2
3164	3060	10,7	2,8	12	11	6,8	33,5	12	12	7,1	26,5
3172	3067	5,6	2,8	5	5	-5,2	238,3	5	5	-5,5	248,6
3194	3089	5,1	2,8	0	0	8,0	268,6	0	0	8,2	273,3
3203	3097	4,7	2,8	2	2	2,1	304,7	2	2	2,2	308,7
3844	3718	80,5	2,8	-16	-16	35,2	272,4	-16	-16	35,8	273,8
3884	3756	37,4	2,8	-12	-12	39,7	82,7	-12	-12	40,6	83,9

Tablo 5.9(Devam) Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

Gaz Faz				THF				Aniline			
Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$
31	30	3,1	0,3	4	4	1,5	0,2	3	3	1,4	0,2
113	109	1,7	1,1	3	3	1,0	0,7	3	3	0,9	0,7
123	119	1,2	3,2	2	2	0,2	4,2	2	2	0,2	4,1
179	173	0,3	2,7	-1	-1	0,1	3,5	-1	-1	0,1	3,5
244	236	2,5	2,5	1	1	0,8	1,9	1	1	0,8	1,8
296	286	0,7	4,8	-2	-2	0,7	4,1	-2	-2	0,7	4,0
341	329	8,2	2,3	0	0	4,6	1,6	0	0	4,5	1,6
408	394	2,3	0,6	1	1	1,3	0,4	1	1	1,3	0,3
441	426	3,9	0,8	0	0	4,1	0,7	0	0	4,0	0,7
471	455	32,5	1,6	-4	-4	90,4	0,7	-4	-4	88,3	0,7
487	471	119,7	0,8	-10	-10	0,1	0,2	-10	-10	0,5	0,2
536	518	47,5	2,8	-2	-2	21,2	1,4	-2	-2	20,8	1,3
582	563	37,6	2,8	-16	-15	8,5	0,1	-16	-15	8,6	0,1
669	647	29,6	2,8	-7	-7	5,4	-1,6	-7	-6	5,4	-1,6
673	651	22,1	2,8	-4	-4	10,4	10,0	-4	-4	10,1	9,9
718	694	67,0	2,8	-3	-3	12,7	-2,7	-3	-3	12,6	-2,7
775	750	12,2	2,8	-5	-5	9,7	0,9	-5	-5	9,6	0,8
807	781	16,7	2,8	0	0	7,1	-2,5	0	0	7,0	-2,5
893	864	4,5	2,8	8	8	2,4	-2,4	8	8	2,4	-2,4
940	909	0,2	2,8	2	2	0,1	-2,7	2	2	0,1	-2,7
993	960	84,7	2,8	-3	-3	40,1	5,0	-3	-3	39,4	4,9
1005	972	0,8	2,8	4	4	0,6	-2,3	4	4	0,6	-2,3
1012	979	18,1	2,8	-2	-2	12,8	76,0	-2	-2	12,6	75,1
1035	1001	156,5	2,8	-5	-5	30,6	1,7	-5	-4	30,1	1,7
1088	1052	56,3	2,8	-5	-5	47,4	36,6	-5	-5	46,6	36,0
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	6,3	-1,5	-1	-1	6,2	-1,5
1139	1101	48,6	2,8	-3	-3	17,0	7,9	-3	-3	16,7	7,8
1196	1156	0,7	2,8	-4	-4	0,7	0,6	-4	-4	0,7	0,6
1294	1251	8,5	2,8	-1	-1	3,0	4,2	-1	-1	3,0	4,1
1336	1292	17,3	2,8	1	1	84,3	1,2	1	1	81,1	1,0
1370	1324	444,5	2,8	-16	-15	125,7	30,8	-15	-15	125,5	30,5
1395	1349	122,8	2,8	-17	-16	111,8	0,2	-16	-16	110,0	0,2
1445	1397	190,6	2,8	-7	-7	17,4	1,0	-7	-7	17,1	1,0
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	7,0	0,0	-1	-1	6,9	0,0
1596	1543	12,3	2,8	-5	-5	10,5	10,9	-5	-5	10,3	10,7
1632	1578	8,2	2,8	-3	-3	3,3	90,0	-3	-3	3,2	88,8
3164	3060	10,7	2,8	12	11	6,1	44,9	11	11	5,8	49,4
3172	3067	5,6	2,8	5	4	-4,6	221,4	4	4	-4,3	214,5
3194	3089	5,1	2,8	0	0	7,6	260,8	0	0	7,5	257,3
3203	3097	4,7	2,8	2	2	2,0	298,0	2	2	2,0	295,0
3844	3718	80,5	2,8	-16	-15	34,2	270,0	-15	-15	33,7	268,8
3884	3756	37,4	2,8	-12	-11	38,1	80,8	-12	-11	37,4	79,9

Tablo 5.9(Devam) Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

Gaz Faz				Chlorobenzene				Chloroform			
Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$
31	30	3,1	0,3	3	3	1,3	0,2	3	3	1,3	0,2
113	109	1,7	1,1	3	3	0,9	0,7	3	3	0,9	0,7
123	119	1,2	3,2	1	1	0,1	3,6	1	1	0,1	3,6
179	173	0,3	2,7	-1	-1	0,1	3,0	-1	-1	0,1	3,0
244	236	2,5	2,5	0	0	0,7	1,6	0	0	0,7	1,6
296	286	0,7	4,8	-2	-2	0,6	3,6	-2	-2	0,6	3,6
341	329	8,2	2,3	0	0	4,0	1,4	0	0	4,0	1,4
408	394	2,3	0,6	1	1	1,2	0,3	1	1	1,2	0,3
441	426	3,9	0,8	0	0	3,7	0,6	0	0	3,7	0,6
471	455	32,5	1,6	-4	-3	75,9	0,6	-4	-3	75,9	0,6
487	471	119,7	0,8	-10	-9	2,4	0,2	-10	-9	2,4	0,2
536	518	47,5	2,8	-2	-2	18,7	1,2	-2	-2	18,7	1,2
582	563	37,6	2,8	-14	-14	8,8	0,0	-14	-14	8,8	0,0
669	647	29,6	2,8	-6	-6	5,2	-1,6	-6	-6	5,2	-1,6
673	651	22,1	2,8	-4	-4	8,7	9,0	-4	-4	8,7	9,0
718	694	67,0	2,8	-3	-3	11,4	-2,7	-3	-3	11,4	-2,7
775	750	12,2	2,8	-5	-4	8,5	0,6	-5	-4	8,5	0,6
807	781	16,7	2,8	0	0	6,3	-2,5	0	0	6,3	-2,5
893	864	4,5	2,8	7	7	2,2	-2,4	7	7	2,2	-2,4
940	909	0,2	2,8	2	2	0,1	-2,8	2	2	0,1	-2,8
993	960	84,7	2,8	-3	-3	35,0	4,5	-3	-3	35,0	4,5
1005	972	0,8	2,8	4	3	0,4	-2,5	4	3	0,4	-2,5
1012	979	18,1	2,8	-2	-2	11,3	69,4	-2	-2	11,3	69,4
1035	1001	156,5	2,8	-4	-4	27,3	1,5	-4	-4	27,3	1,5
1088	1052	56,3	2,8	-5	-5	41,3	32,5	-5	-5	41,3	32,5
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	5,6	-1,6	-1	-1	5,6	-1,6
1139	1101	48,6	2,8	-3	-3	15,0	7,2	-3	-3	15,0	7,2
1196	1156	0,7	2,8	-3	-3	0,6	0,5	-3	-3	0,6	0,5
1294	1251	8,5	2,8	-1	-1	2,7	3,5	-1	-1	2,7	3,5
1336	1292	17,3	2,8	1	1	63,4	0,1	1	1	63,4	0,1
1370	1324	444,5	2,8	-14	-14	122,0	28,6	-14	-14	122,0	28,6
1395	1349	122,8	2,8	-15	-14	98,8	0,1	-15	-14	98,8	0,1
1445	1397	190,6	2,8	-7	-6	15,3	1,0	-7	-6	15,3	1,0
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	6,1	-0,1	-1	-1	6,1	-0,1
1596	1543	12,3	2,8	-5	-4	9,1	9,5	-5	-4	9,1	9,5
1632	1578	8,2	2,8	-2	-2	2,9	81,7	-2	-2	2,9	81,7
3164	3060	10,7	2,8	10	10	4,2	65,7	10	10	4,2	65,7
3172	3067	5,6	2,8	4	4	-2,8	182,9	4	4	-2,8	182,9
3194	3089	5,1	2,8	0	0	6,6	236,3	0	0	6,6	236,3
3203	3097	4,7	2,8	2	2	1,8	276,7	2	2	1,8	276,7
3844	3718	80,5	2,8	-14	-13	30,6	261,9	-14	-13	30,6	261,9
3884	3756	37,4	2,8	-10	-10	33,0	74,6	-10	-10	33,0	74,6

Tablo 5.9(Devam) Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

Gaz Faz				Diethyl ether				Toluene			
Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$
31	30	3,1	0,3	2	2	1,3	0,1	0	0	1,0	0,1
113	109	1,7	1,1	3	3	0,8	0,7	2	2	0,6	0,5
123	119	1,2	3,2	1	1	0,1	3,4	1	1	0,1	2,2
179	173	0,3	2,7	-1	-1	0,1	2,9	-1	-1	0,1	1,9
244	236	2,5	2,5	0	0	0,7	1,5	0	0	0,5	1,1
296	286	0,7	4,8	-2	-2	0,6	3,4	-1	-1	0,4	2,3
341	329	8,2	2,3	0	0	3,9	1,4	0	0	2,7	0,9
408	394	2,3	0,6	1	1	1,2	0,3	0	0	0,9	0,2
441	426	3,9	0,8	0	0	3,5	0,6	0	0	2,5	0,4
471	455	32,5	1,6	-3	-3	71,9	0,6	-2	-2	44,7	0,5
487	471	119,7	0,8	-9	-9	2,9	0,2	-7	-7	5,8	0,1
536	518	47,5	2,8	-2	-1	17,9	1,1	-1	-1	12,6	0,8
582	563	37,6	2,8	-14	-13	8,8	0,0	-10	-10	8,0	-0,1
669	647	29,6	2,8	-6	-6	5,2	-1,6	-4	-4	4,6	-1,4
673	651	22,1	2,8	-4	-4	8,3	8,7	-3	-3	5,0	6,6
718	694	67,0	2,8	-3	-3	11,0	-2,7	-2	-2	8,0	-2,7
775	750	12,2	2,8	-4	-4	8,1	0,5	-3	-3	5,6	-0,1
807	781	16,7	2,8	0	0	6,1	-2,5	0	0	4,4	-2,4
893	864	4,5	2,8	7	7	2,1	-2,4	5	5	1,5	-2,3
940	909	0,2	2,8	2	2	0,1	-2,8	1	1	0,0	-2,8
993	960	84,7	2,8	-3	-2	33,5	4,3	-2	-2	23,1	3,3
1005	972	0,8	2,8	4	3	0,4	-2,5	3	3	0,2	-2,7
1012	979	18,1	2,8	-2	-2	10,8	67,6	-1	-1	7,5	54,8
1035	1001	156,5	2,8	-4	-4	26,4	1,4	-3	-3	19,2	0,9
1088	1052	56,3	2,8	-5	-4	39,5	31,4	-3	-3	27,0	24,0
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	5,4	-1,7	-1	-1	3,9	-1,9
1139	1101	48,6	2,8	-3	-3	14,4	7,0	-2	-2	10,2	5,6
1196	1156	0,7	2,8	-3	-3	0,5	0,5	-2	-2	0,3	0,2
1294	1251	8,5	2,8	-1	-1	2,6	3,3	0	0	2,0	1,9
1336	1292	17,3	2,8	1	1	58,2	-0,1	0	0	30,0	-1,4
1370	1324	444,5	2,8	-14	-13	120,0	27,9	-10	-10	95,6	22,9
1395	1349	122,8	2,8	-14	-14	95,0	0,0	-10	-10	67,3	-0,3
1445	1397	190,6	2,8	-6	-6	14,6	0,9	-5	-5	10,3	0,8
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	5,9	-0,2	-1	-1	4,1	-0,6
1596	1543	12,3	2,8	-4	-4	8,8	9,1	-3	-3	6,0	6,5
1632	1578	8,2	2,8	-2	-2	2,8	79,4	-2	-2	2,0	63,7
3164	3060	10,7	2,8	10	10	3,8	68,2	8	7	2,1	68,7
3172	3067	5,6	2,8	4	4	-2,5	175,3	3	3	-1,1	139,5
3194	3089	5,1	2,8	0	0	6,3	229,4	0	0	4,2	183,8
3203	3097	4,7	2,8	2	2	1,7	270,7	1	1	1,2	229,4
3844	3718	80,5	2,8	-13	-13	29,6	259,5	-10	-9	21,6	241,8
3884	3756	37,4	2,8	-10	-10	31,6	72,9	-7	-7	21,5	60,9

Tablo 5.9(Devam) Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

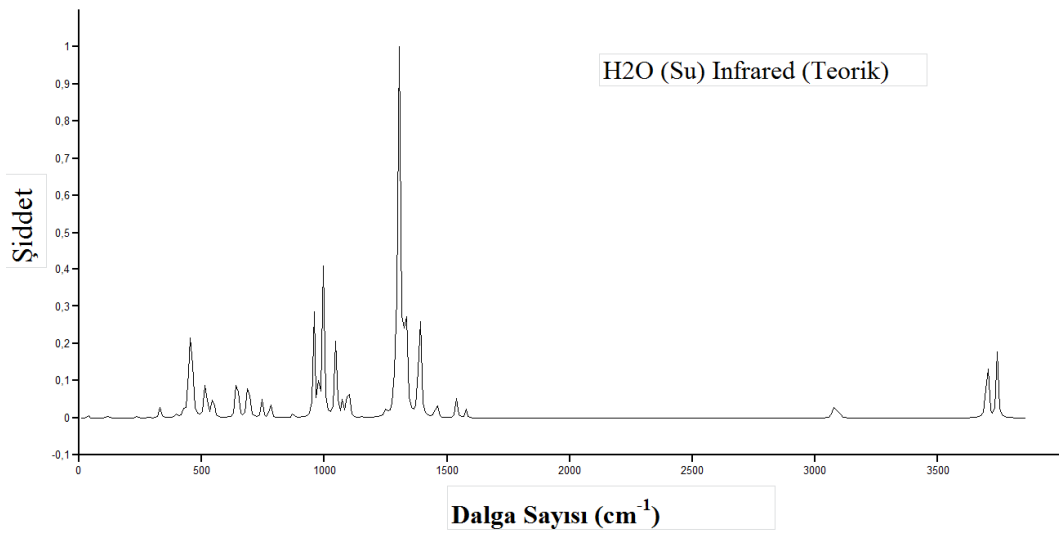
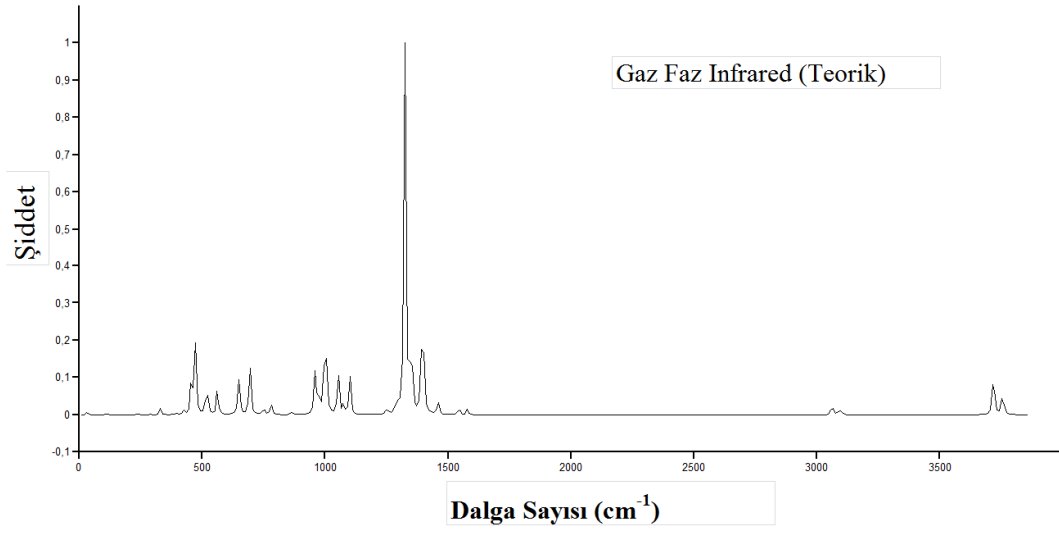
Gaz Faz				Benzene				CCl4			
Freq	Scaled	I <sub>Infrared</sub>	I <sub>Raman</sub>	Freq	Scaled	I <sub>Infrared</sub>	I <sub>Raman</sub>	Freq	Scaled	I <sub>Infrared</sub>	I <sub>Raman</sub>
31	30	3,1	0,3	0	0	1,0	0,1	0	0	1,0	0,1
113	109	1,7	1,1	2	2	0,6	0,5	2	2	0,5	0,5
123	119	1,2	3,2	1	1	0,1	2,1	1	1	0,1	2,0
179	173	0,3	2,7	-1	-1	0,1	1,8	-1	-1	0,1	1,8
244	236	2,5	2,5	0	0	0,5	1,0	0	0	0,5	1,0
296	286	0,7	4,8	-1	-1	0,4	2,2	-1	-1	0,3	2,1
341	329	8,2	2,3	0	0	2,6	0,9	0	0	2,6	0,9
408	394	2,3	0,6	0	0	0,9	0,2	0	0	0,9	0,2
441	426	3,9	0,8	0	0	2,4	0,4	0	0	2,4	0,4
471	455	32,5	1,6	-2	-2	42,3	0,4	-2	-2	41,3	0,4
487	471	119,7	0,8	-7	-7	6,0	0,1	-7	-7	6,1	0,1
536	518	47,5	2,8	-1	-1	12,1	0,8	-1	-1	11,8	0,7
582	563	37,6	2,8	-10	-9	7,9	-0,2	-10	-9	7,8	-0,2
669	647	29,6	2,8	-4	-4	4,5	-1,3	-4	-4	4,5	-1,3
673	651	22,1	2,8	-3	-3	4,8	6,4	-3	-3	4,6	6,3
718	694	67,0	2,8	-2	-2	7,7	-2,7	-2	-2	7,6	-2,7
775	750	12,2	2,8	-3	-3	5,3	-0,2	-3	-3	5,2	-0,2
807	781	16,7	2,8	0	0	4,2	-2,4	0	0	4,1	-2,4
893	864	4,5	2,8	5	5	1,5	-2,3	5	5	1,4	-2,3
940	909	0,2	2,8	1	1	0,0	-2,8	1	1	0,0	-2,8
993	960	84,7	2,8	-2	-2	22,1	3,2	-2	-2	21,7	3,2
1005	972	0,8	2,8	3	2	0,2	-2,7	2	2	0,2	-2,7
1012	979	18,1	2,8	-1	-1	7,2	53,7	-1	-1	7,1	53,2
1035	1001	156,5	2,8	-3	-3	18,5	0,9	-3	-3	18,2	0,9
1088	1052	56,3	2,8	-3	-3	25,9	23,4	-3	-3	25,4	23,1
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	3,8	-1,9	-1	-1	3,7	-1,9
1139	1101	48,6	2,8	-2	-2	9,8	5,4	-2	-2	9,7	5,4
1196	1156	0,7	2,8	-2	-2	0,3	0,2	-2	-2	0,3	0,2
1294	1251	8,5	2,8	0	0	1,9	1,8	0	0	1,9	1,7
1336	1292	17,3	2,8	0	0	28,0	-1,5	0	0	27,1	-1,5
1370	1324	444,5	2,8	-10	-10	92,6	22,4	-10	-9	91,2	22,2
1395	1349	122,8	2,8	-10	-10	64,6	-0,3	-10	-10	63,5	-0,3
1445	1397	190,6	2,8	-5	-5	9,9	0,7	-5	-5	9,8	0,7
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	3,9	-0,6	-1	-1	3,8	-0,6
1596	1543	12,3	2,8	-3	-3	5,8	6,3	-3	-3	5,6	6,2
1632	1578	8,2	2,8	-2	-2	1,9	62,3	-2	-2	1,8	61,7
3164	3060	10,7	2,8	7	7	2,0	67,9	7	7	2,0	67,6
3172	3067	5,6	2,8	3	3	-1,0	137,0	3	3	-1,0	136,0
3194	3089	5,1	2,8	0	0	4,0	179,8	0	0	3,9	178,1
3203	3097	4,7	2,8	1	1	1,1	225,6	1	1	1,1	224,0
3844	3718	80,5	2,8	-9	-9	20,8	240,0	-9	-9	20,5	239,3
3884	3756	37,4	2,8	-7	-7	20,5	59,8	-7	-7	20,1	59,4

Tablo 5.9(Devam) Gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekanslarındaki kayma miktarları.

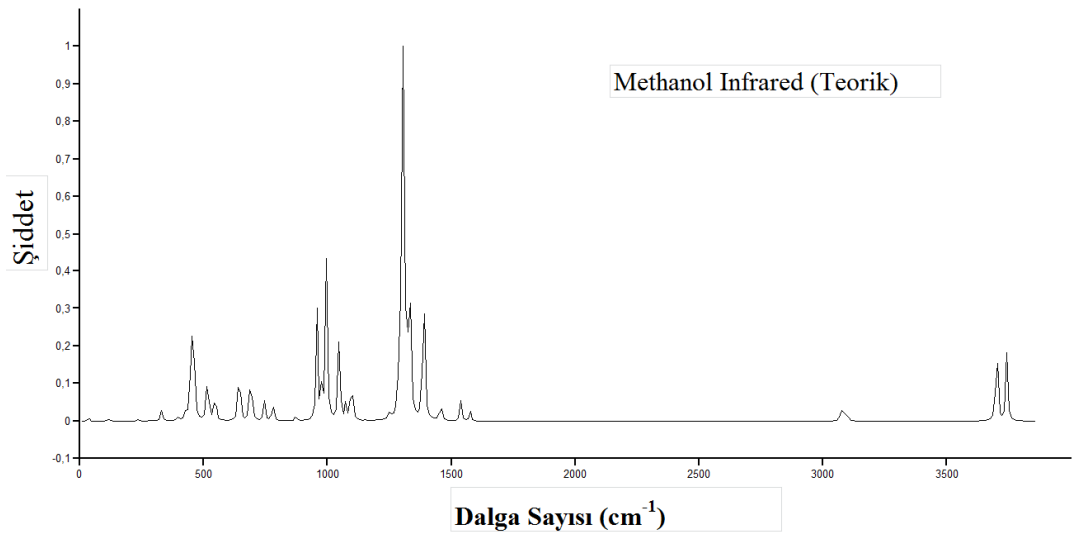
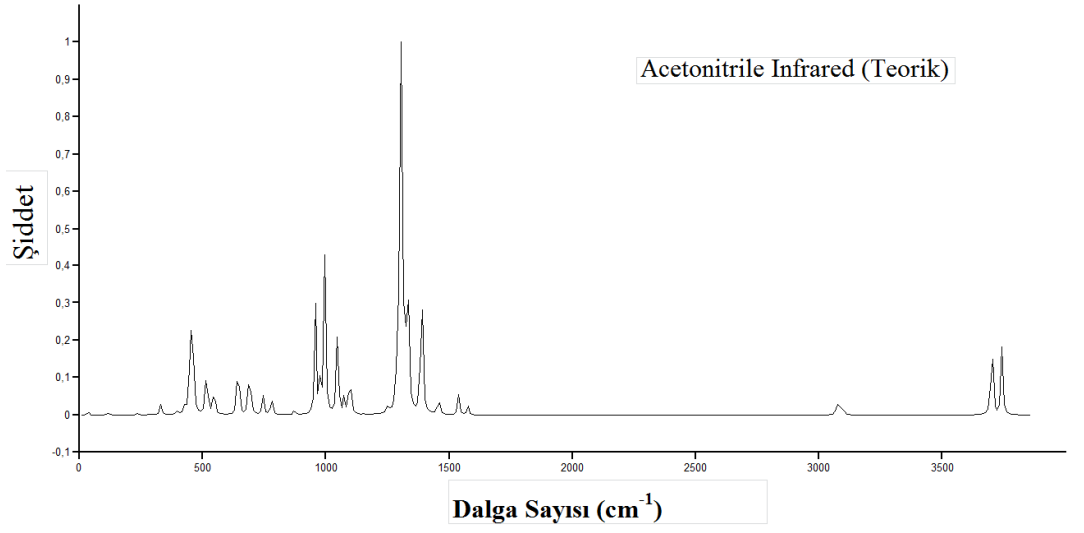
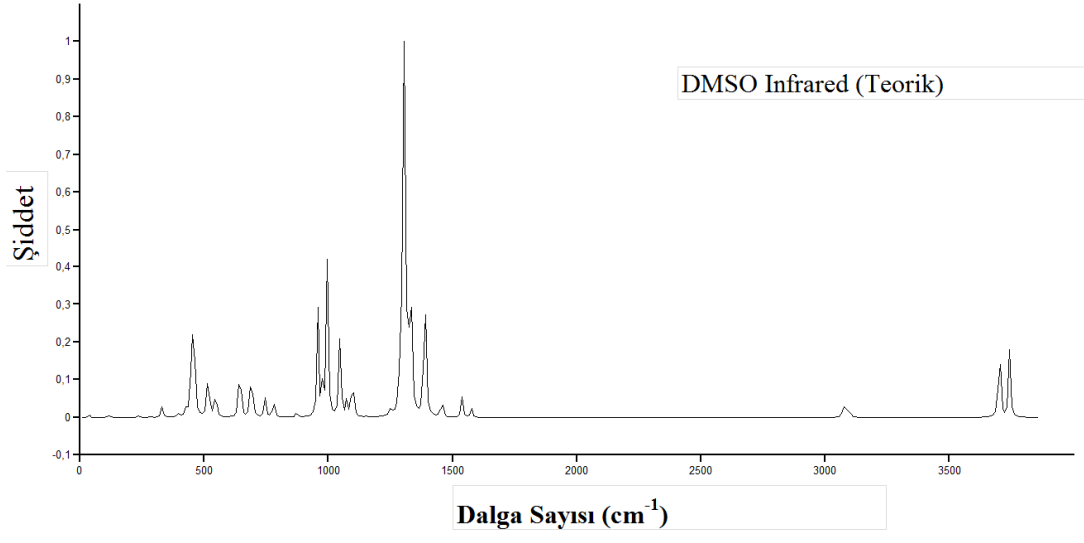
Gaz Faz				Cyclohexane				Heptane			
Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$	Freq	Scaled	$I_{Infrared}$	$I_{Raman}$
31	30	3,1	0,3	0	0	0,9	0,1	0	0	0,8	0,1
113	109	1,7	1,1	1	1	0,5	0,4	1	1	0,5	0,4
123	119	1,2	3,2	1	1	0,1	1,8	1	1	0,1	1,6
179	173	0,3	2,7	0	0	0,1	1,6	0	0	0,1	1,5
244	236	2,5	2,5	0	0	0,4	0,9	0	0	0,4	0,8
296	286	0,7	4,8	-1	-1	0,3	1,9	-1	-1	0,3	1,8
341	329	8,2	2,3	0	0	2,3	0,8	0	0	2,2	0,7
408	394	2,3	0,6	0	0	0,8	0,2	0	0	0,7	0,2
441	426	3,9	0,8	0	0	2,1	0,3	0	0	2,0	0,3
471	455	32,5	1,6	-2	-2	36,1	0,4	-2	-2	33,3	0,4
487	471	119,7	0,8	-7	-6	6,0	0,1	-6	-6	5,9	0,1
536	518	47,5	2,8	-1	-1	10,6	0,7	-1	-1	9,9	0,6
582	563	37,6	2,8	-9	-8	7,4	-0,2	-8	-8	7,1	-0,2
669	647	29,6	2,8	-4	-4	4,3	-1,2	-4	-3	4,2	-1,2
673	651	22,1	2,8	-3	-2	4,0	5,8	-2	-2	3,6	5,6
718	694	67,0	2,8	-2	-2	6,9	-2,7	-2	-2	6,5	-2,7
775	750	12,2	2,8	-3	-3	4,7	-0,3	-3	-2	4,4	-0,4
807	781	16,7	2,8	0	0	3,7	-2,4	0	0	3,5	-2,4
893	864	4,5	2,8	4	4	1,3	-2,3	4	4	1,2	-2,3
940	909	0,2	2,8	1	1	0,0	-2,8	1	1	0,0	-2,8
993	960	84,7	2,8	-2	-1	19,4	3,0	-1	-1	18,1	2,9
1005	972	0,8	2,8	2	2	0,2	-2,7	2	2	0,2	-2,7
1012	979	18,1	2,8	-1	-1	6,3	50,5	-1	-1	5,9	49,1
1035	1001	156,5	2,8	-3	-3	16,4	0,7	-3	-3	15,5	0,7
1088	1052	56,3	2,8	-3	-3	22,6	21,6	-3	-3	21,1	20,8
1113	1076	14,1	2,8	-1	-1	3,4	-2,0	-1	-1	3,2	-2,0
1139	1101	48,6	2,8	-2	-2	8,7	5,1	-2	-2	8,2	4,9
1196	1156	0,7	2,8	-2	-2	0,3	0,2	-2	-2	0,3	0,1
1294	1251	8,5	2,8	0	0	1,8	1,4	0	0	1,7	1,3
1336	1292	17,3	2,8	0	0	22,8	-1,7	0	0	20,6	-1,7
1370	1324	444,5	2,8	-9	-9	83,5	21,0	-8	-8	79,0	20,4
1395	1349	122,8	2,8	-9	-9	57,1	-0,4	-8	-8	53,5	-0,5
1445	1397	190,6	2,8	-4	-4	8,8	0,7	-4	-4	8,2	0,7
1507	1457	19,2	2,8	-1	-1	3,4	-0,7	-1	-1	3,2	-0,7
1596	1543	12,3	2,8	-3	-3	5,0	5,7	-3	-3	4,7	5,4
1632	1578	8,2	2,8	-1	-1	1,7	58,4	-1	-1	1,5	56,6
3164	3060	10,7	2,8	6	6	1,7	65,6	6	6	1,6	64,4
3172	3067	5,6	2,8	3	3	-0,8	130,3	2	2	-0,7	127,3
3194	3089	5,1	2,8	0	0	3,5	168,8	0	0	3,2	163,7
3203	3097	4,7	2,8	1	1	1,0	215,3	1	1	0,9	210,5
3844	3718	80,5	2,8	-8	-8	18,5	235,1	-8	-8	17,4	232,8
3884	3756	37,4	2,8	-6	-6	17,9	56,9	-6	-6	16,7	55,5

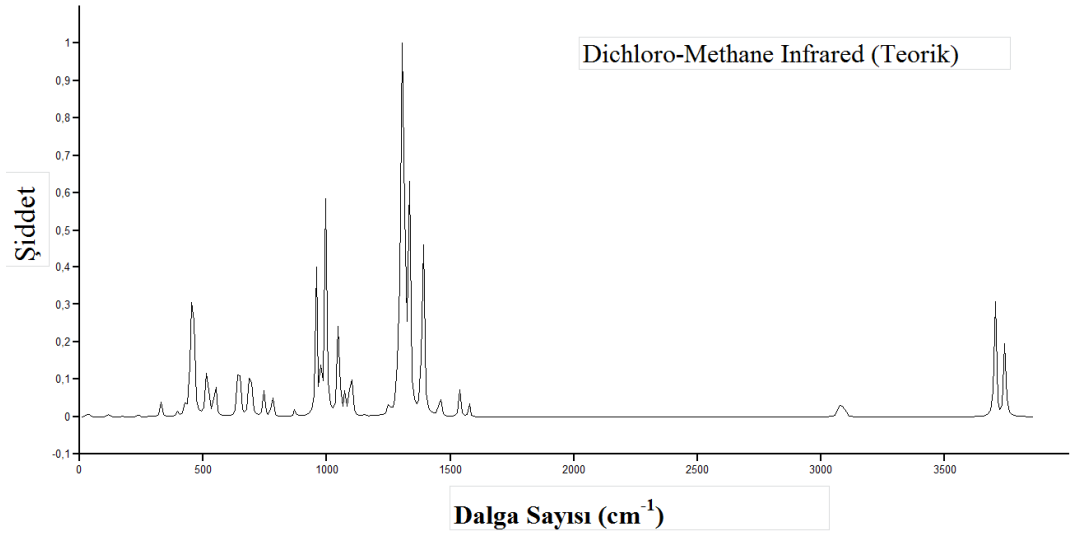
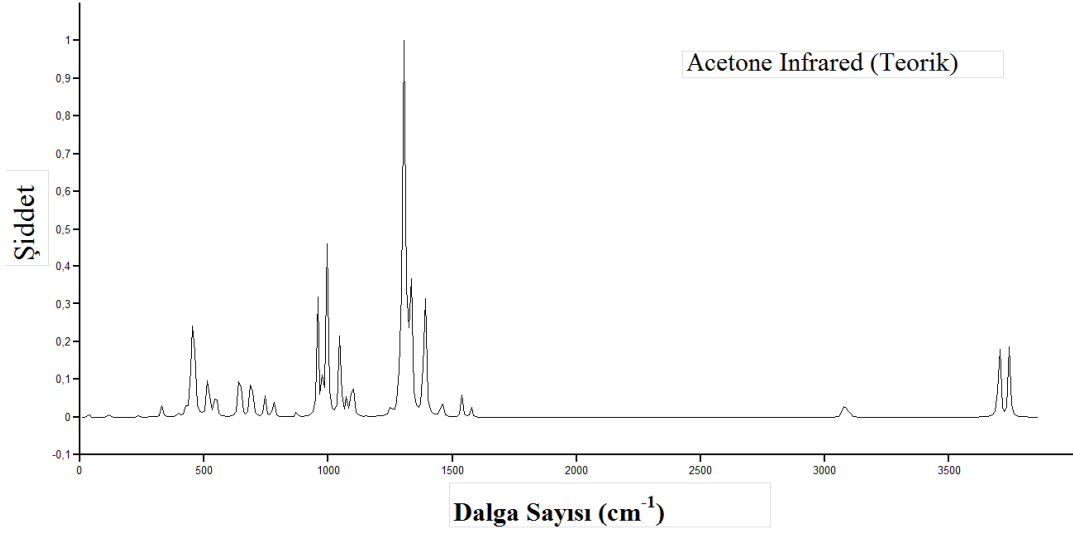
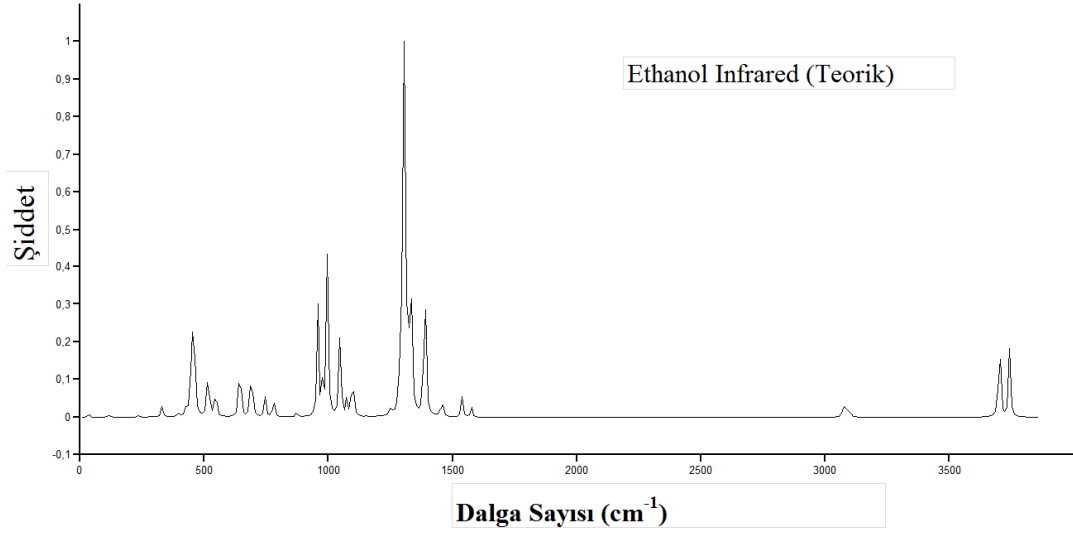
Bununla birlikte hem gaz fazında hem de çözücü ortamında optimize edilen en kararlı tc yapının deneysel ve teorik İnfared ve Raman spektrumları karşılaştırıldı (Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7).

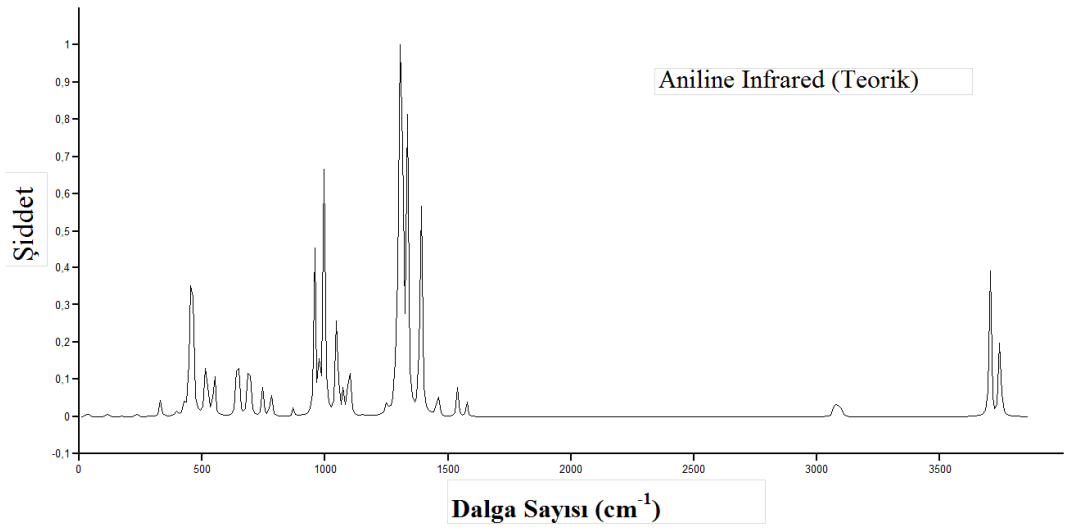
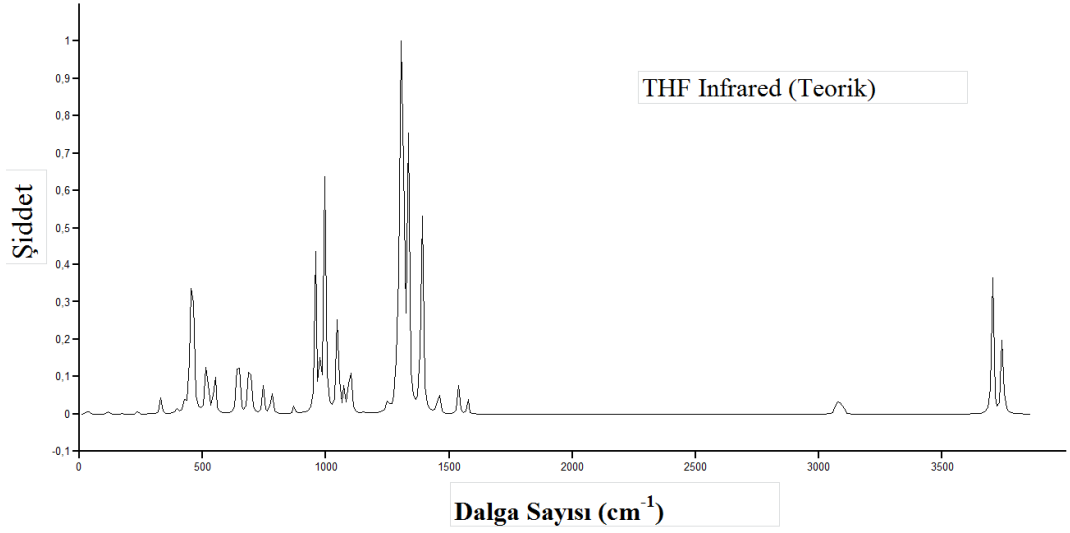
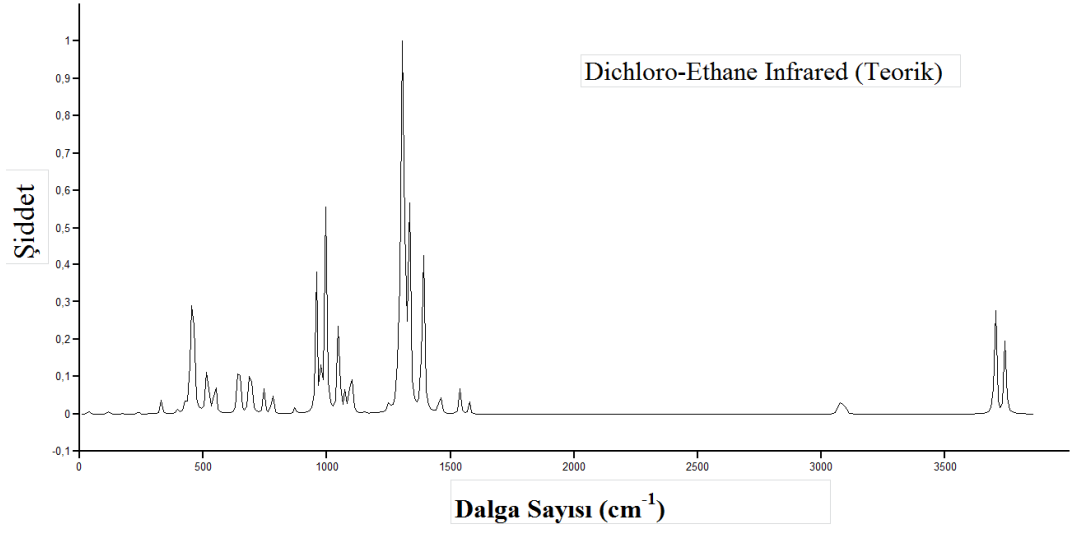
a) Teorik IR-Spekturmu

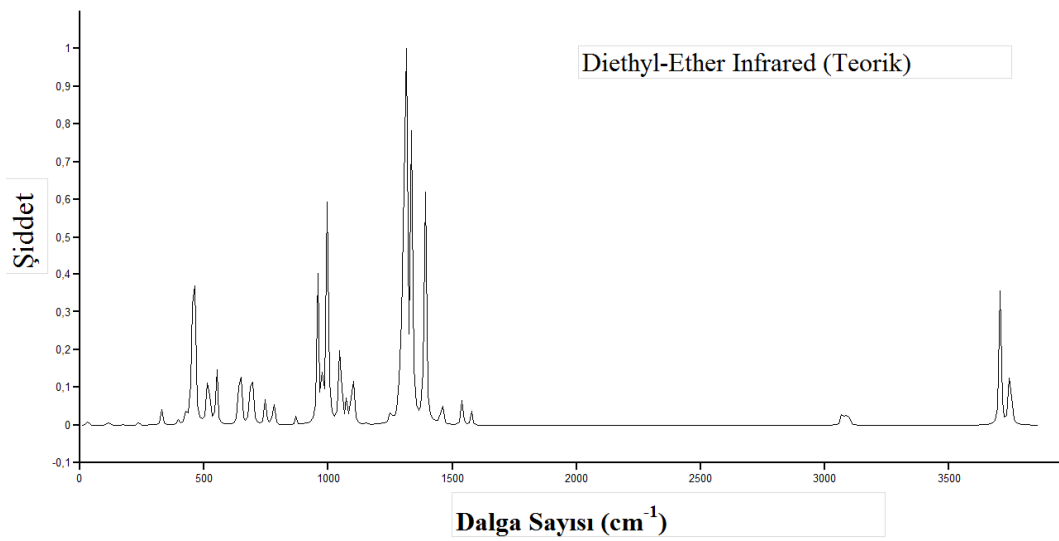
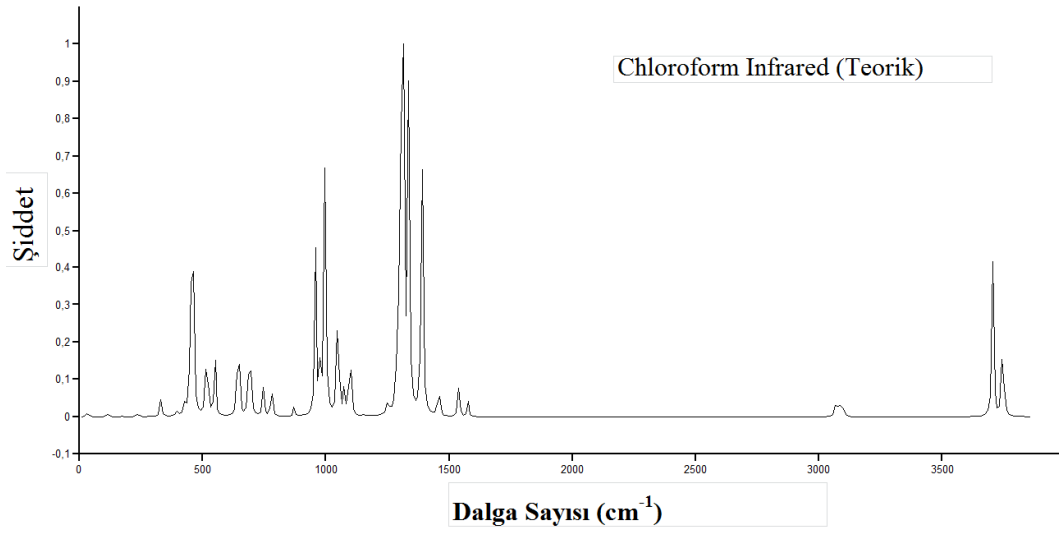
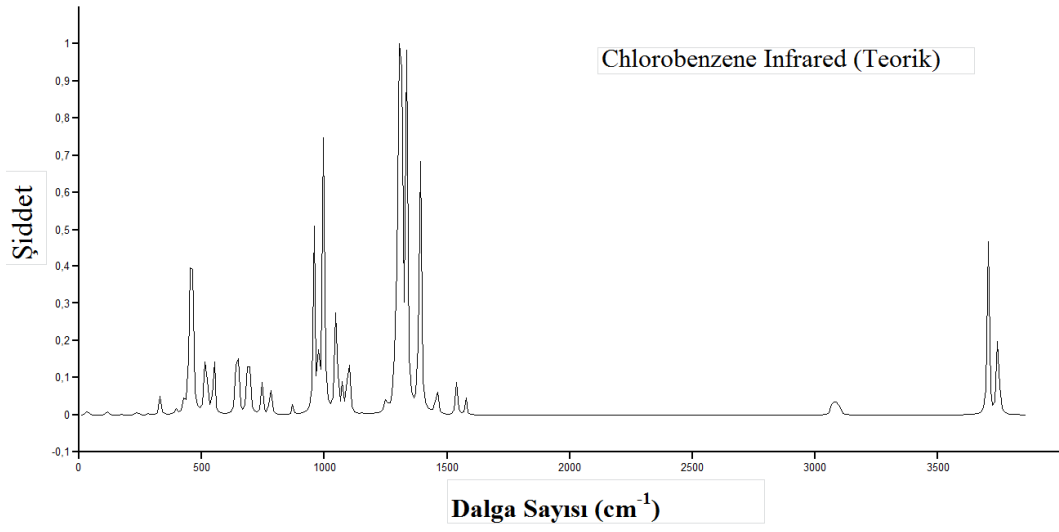


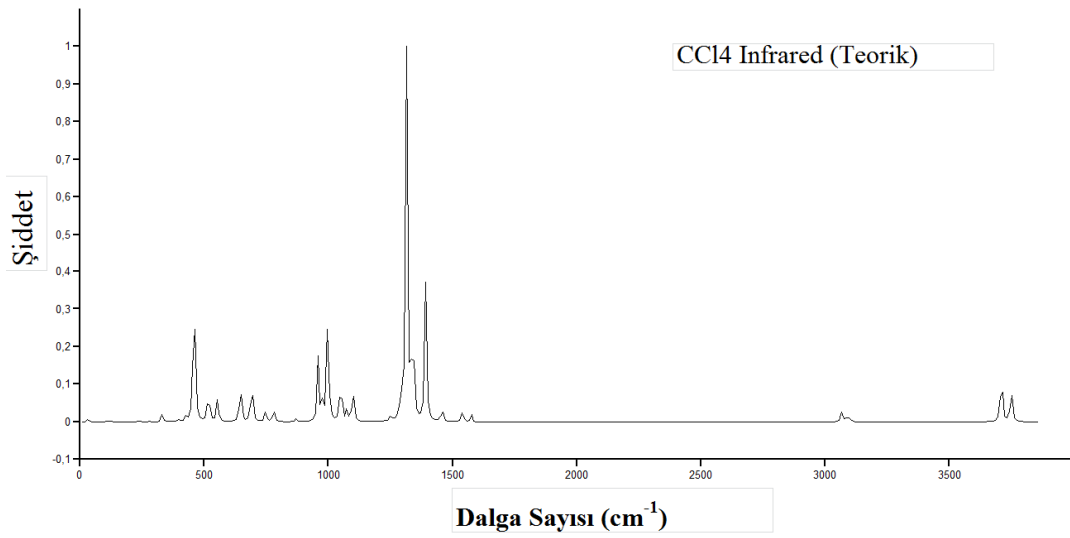
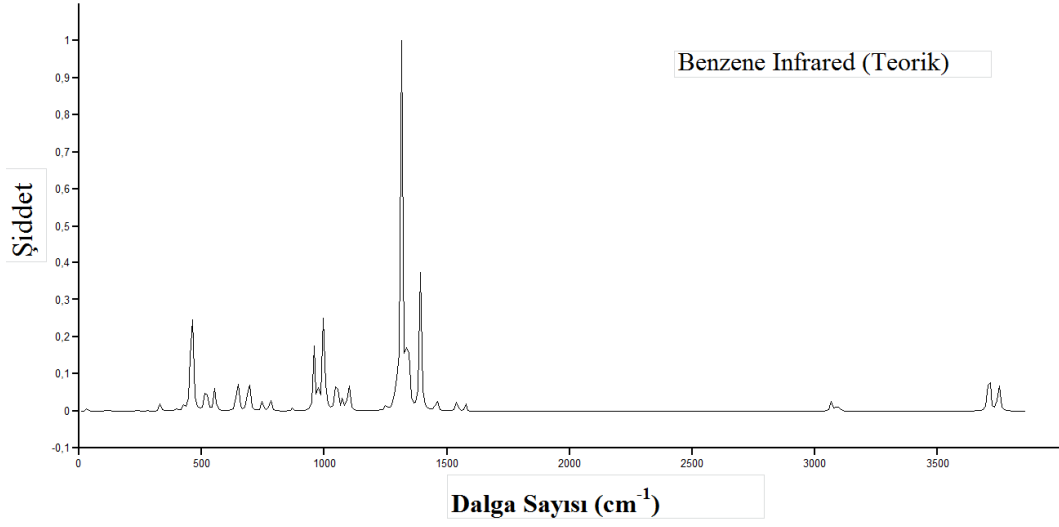
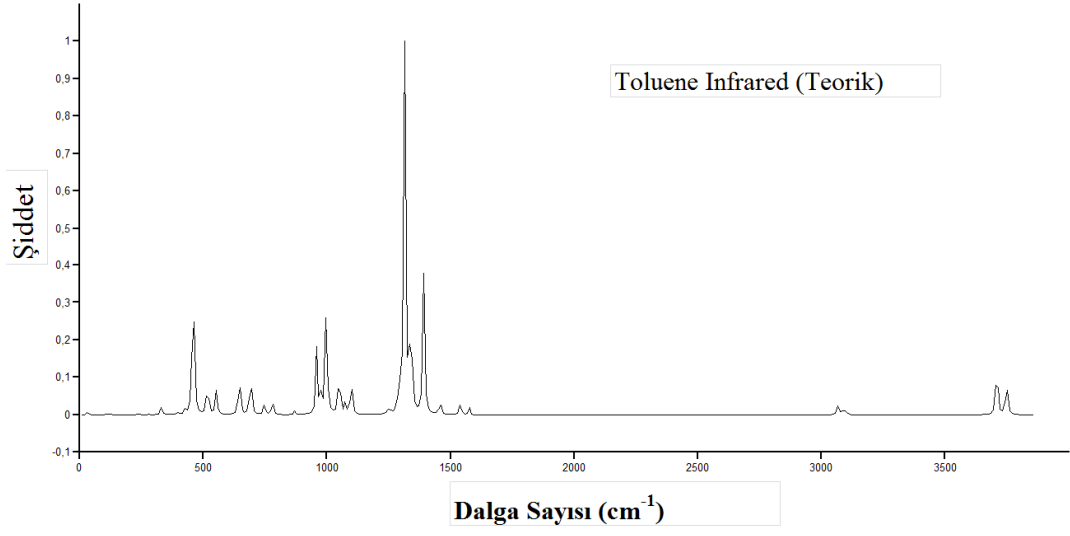


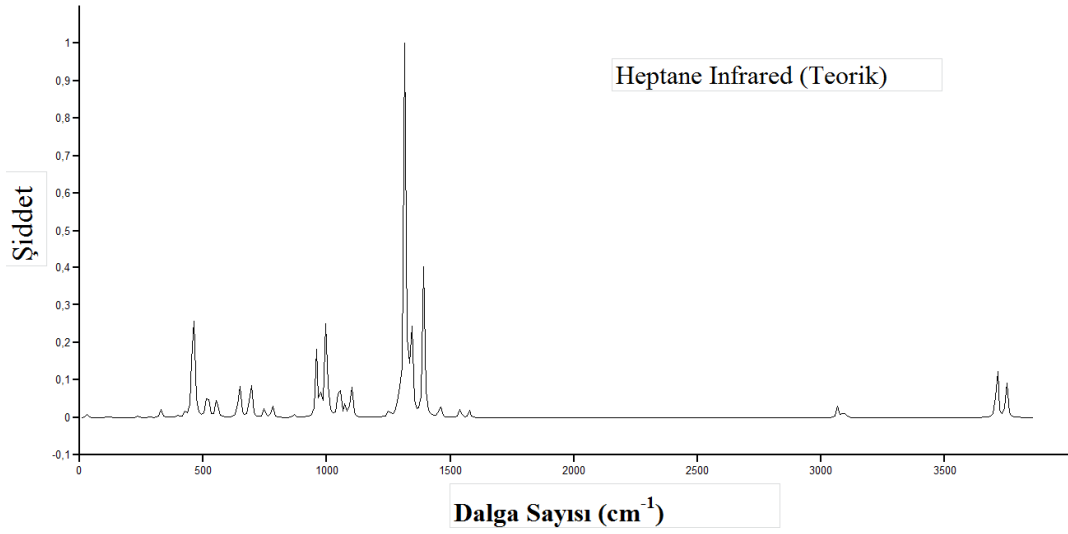
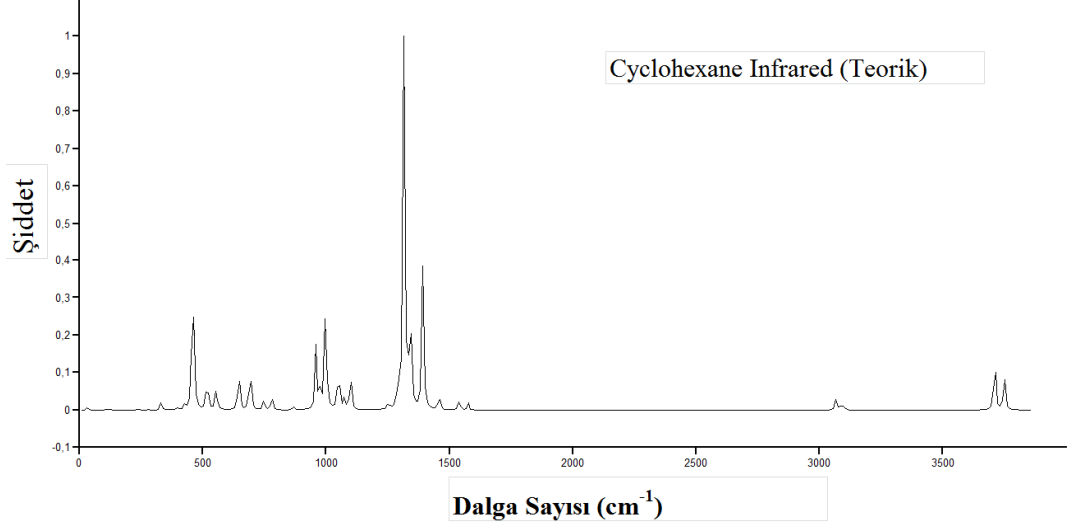






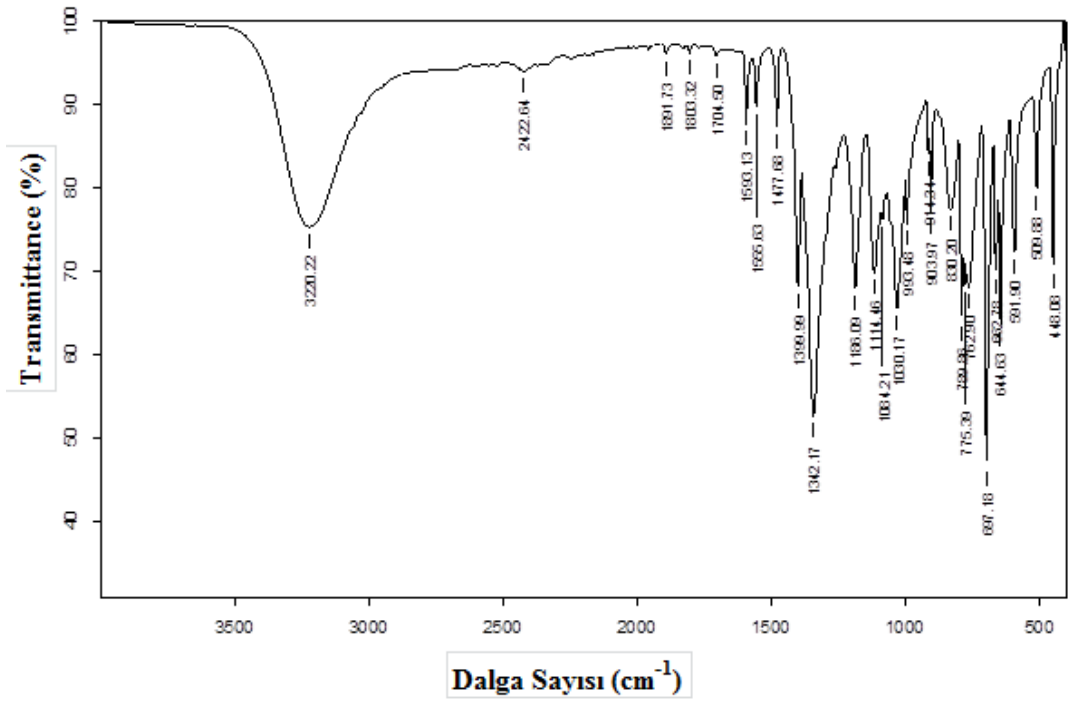






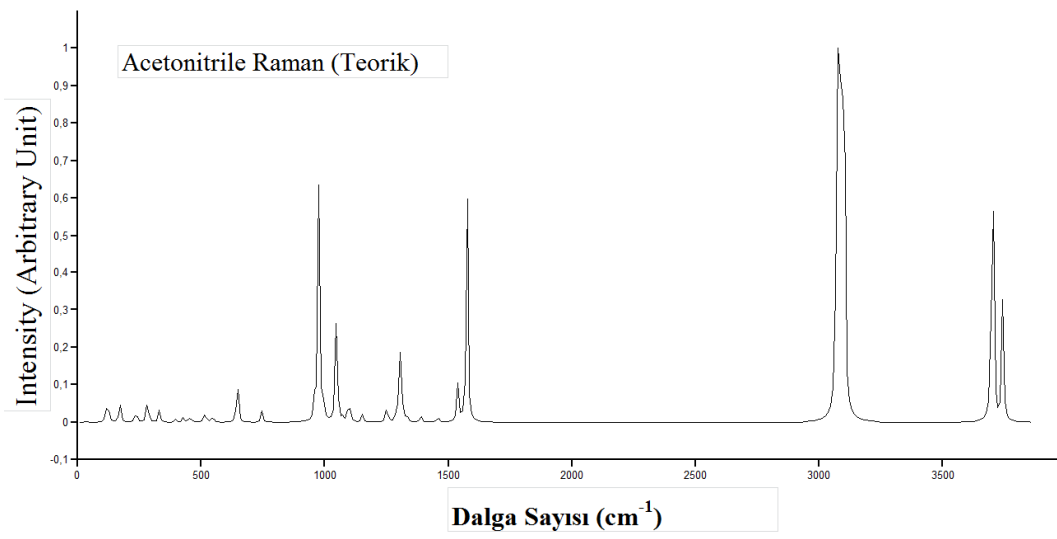
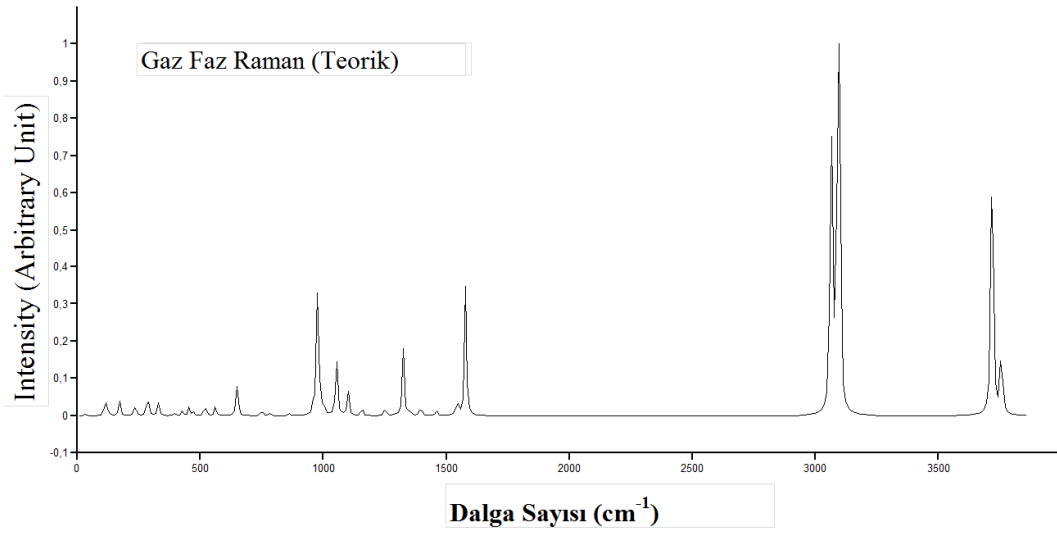
Şekil 5.4 3-Brfba molekülünün gaz faz ve çözücülerdeki teorik IR spektrumları.

b) Deneysel IR-Spektrumu

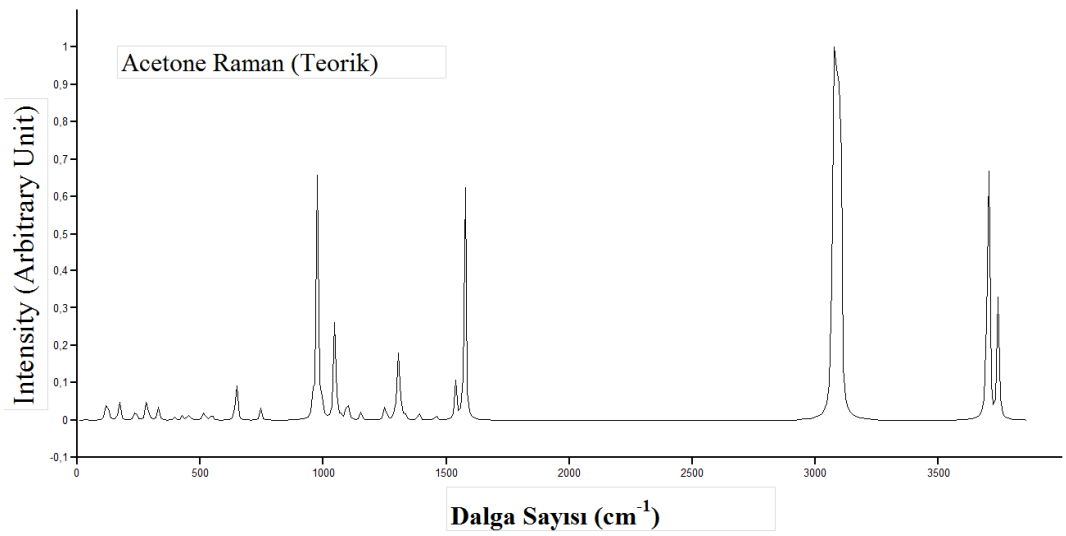
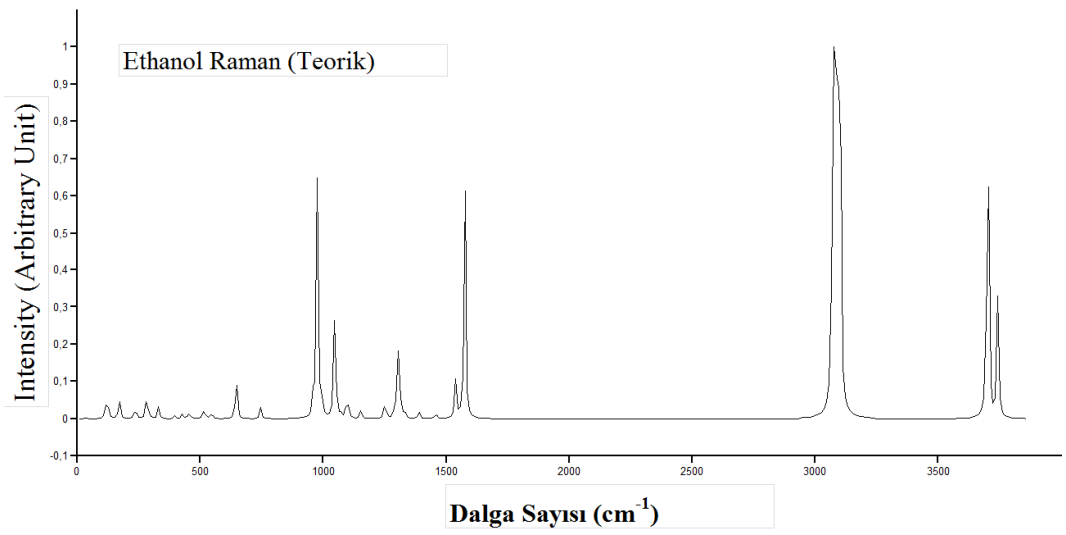
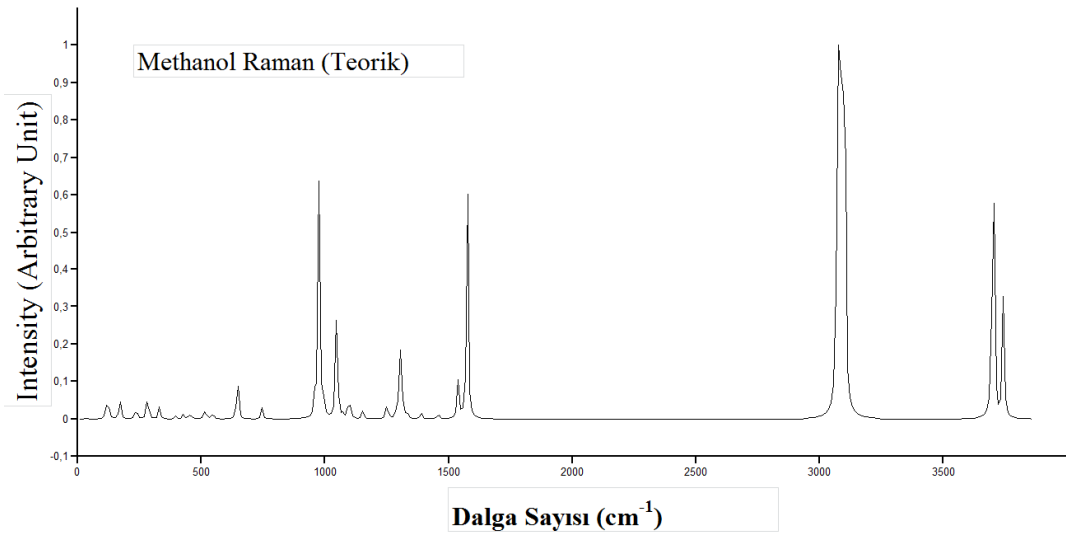


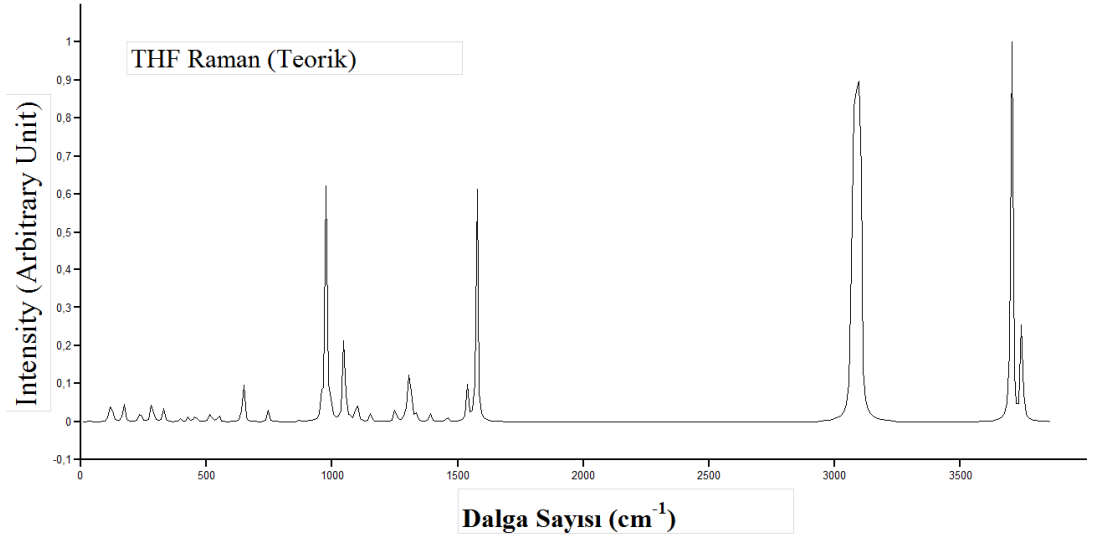
Şekil 5.5 3-Brfba molekülünün katı faz deneysel IR spektrumu.

c) Teorik Raman-Spektrumu



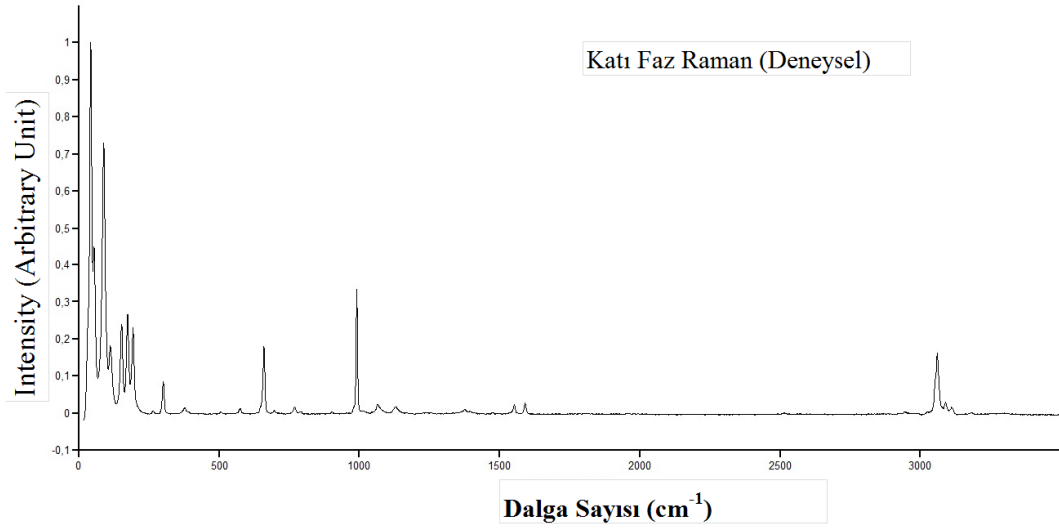


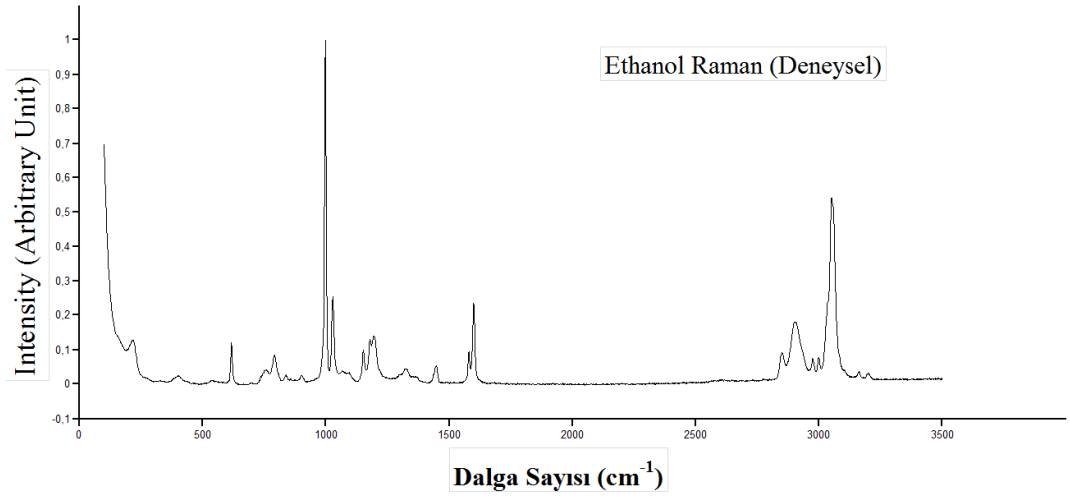
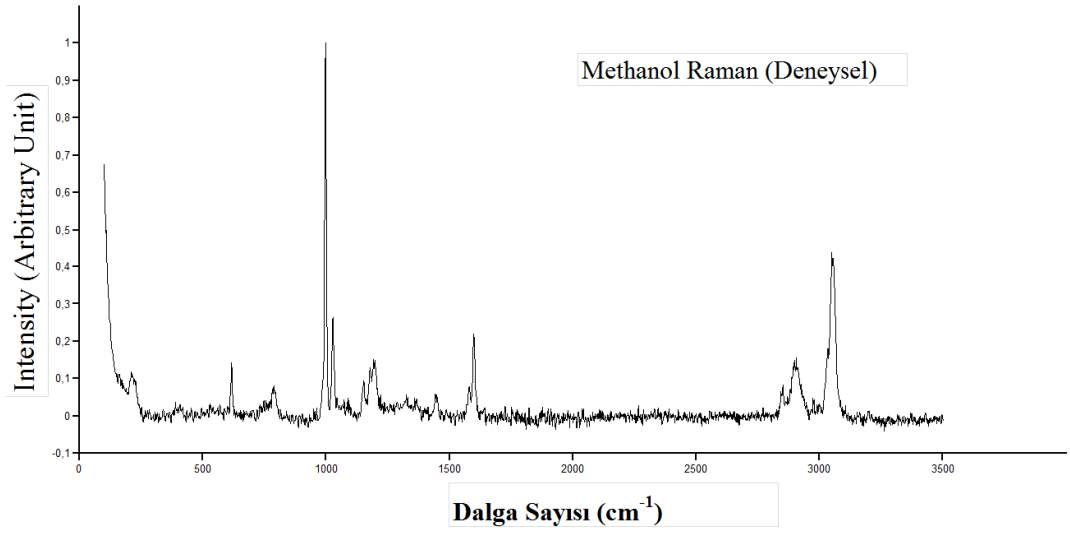
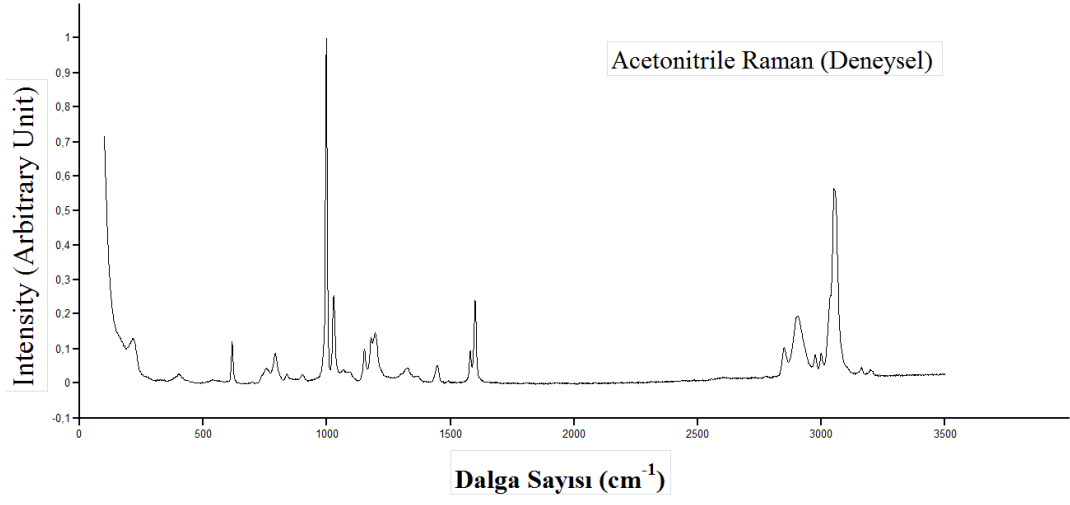


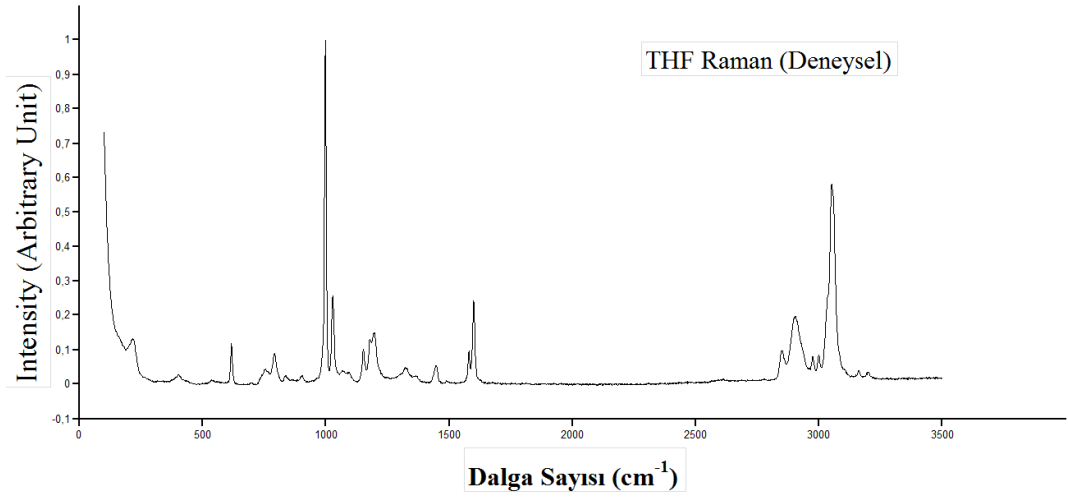
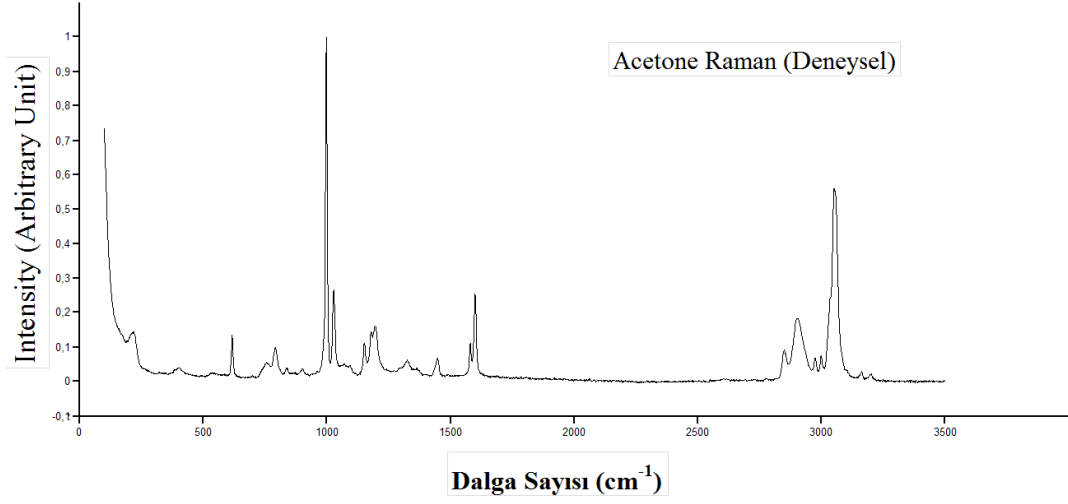


Şekil 5.6 3-Brfba molekülünün Katı Faz, Acetonitrile, Methanol, Ethanol, Acetone ve THF teorik Raman spektrumları.

d) Deneysel Raman Spektrumu







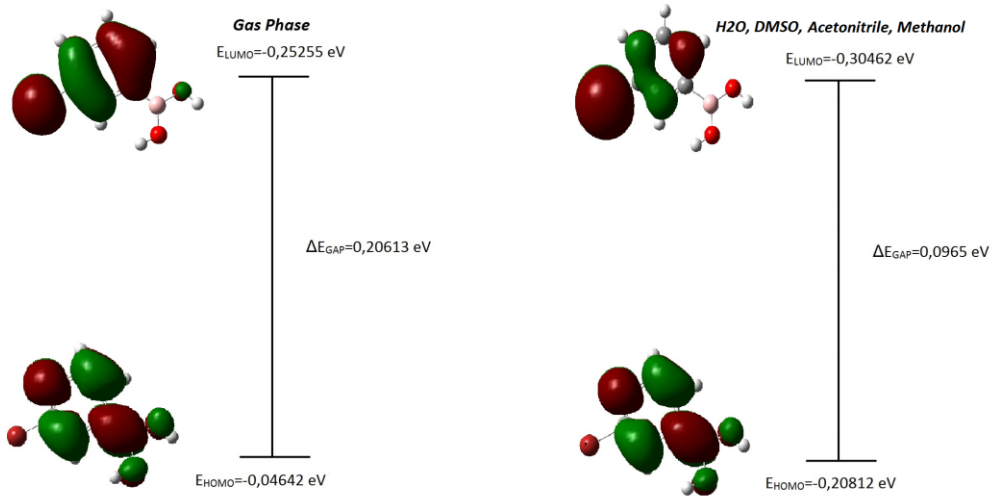
Şekil 5.7 3-Brfba molekülünün Katı Faz, Acetonitrile, Methanol, Ethanol, Acetone ve THF deneysel Raman spektrumları.

3-Brfba molekülünün katı faz, gaz faz ve çözücü içerisindeki deneysel ve teorik olarak elde edilen Raman spektrumlarında gözlemlenen en kuvvetli pikler Tablo 5.10' a kaydedildi.

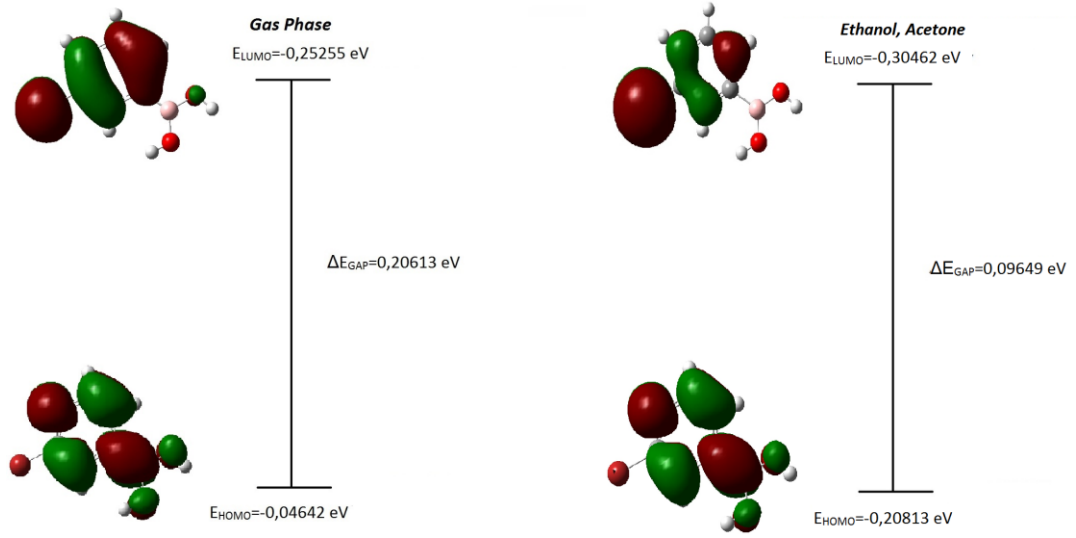
Tablo 5.10 Deneysel ve teorik Raman spektrumlarında gözlenen en kuvvetli pikler.

<i>Deneysel</i>	En Kuvvetli O-H Pikleri		<i>Teorik</i>	En Kuvvetli O-H Pikleri	
Katı Faz	3060,53	990,87	Gaz Faz	3094,4	976,67
Acetonitrile	3050,52	997,88	Acetonitrile	3075,1	976,67
Ethanol	3050,69	997,88	Ethanol	3075,1	976,67
Methanol	3049,67	997	Methanol	3075,1	976,67
Acetone	3050,52	997,88	Acetone	3075,1	976,67
THF	3050,96	997,9	THF	3094,4	976,67

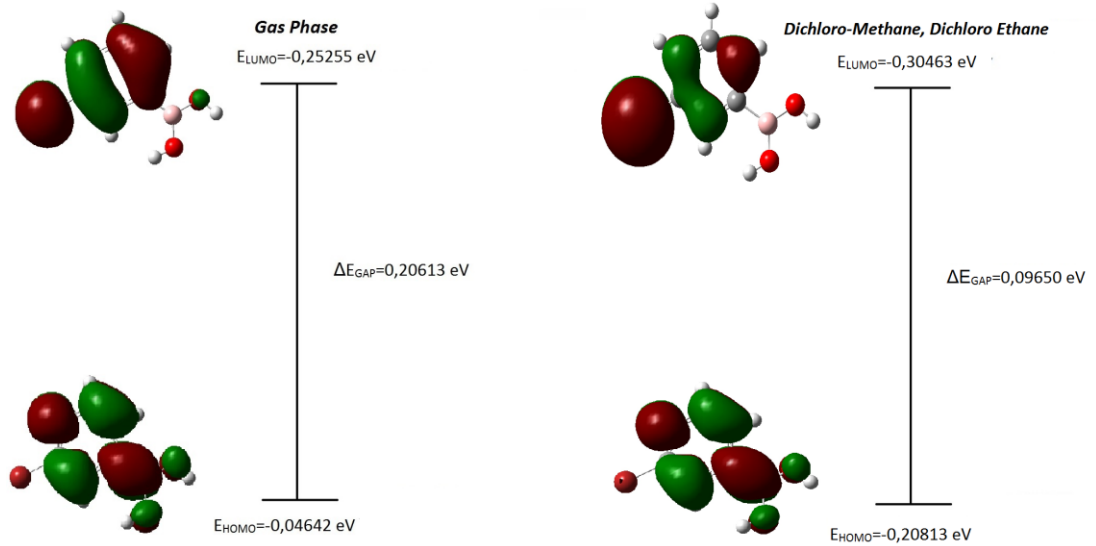
3Bfba molekülünün çözücü içerisindeki HOMO ve LUMO üç boyutlu grafikleri Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’ da gösterilmiştir. 3Bfba molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamalarına göre molekülün gaz fazında enerji bant boşluğu 0.20613 eV civarındadır [76].



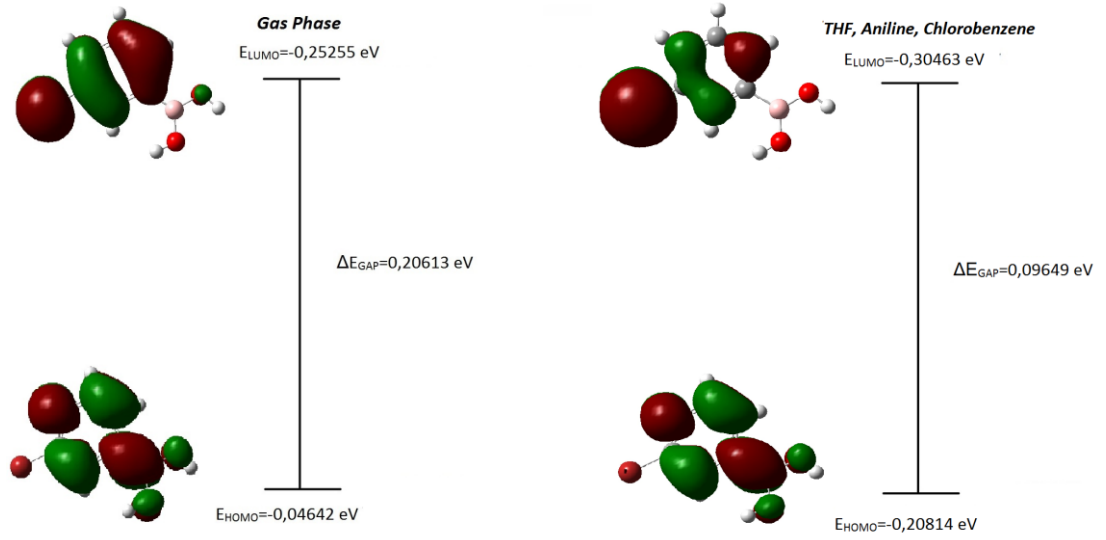
Şekil 5.8 3-Brfba molekülünün gaz faz ve H<sub>2</sub>O (Su), DMSO (Dimethyl sulfoxide), Acetonitrile, Methanol çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği.



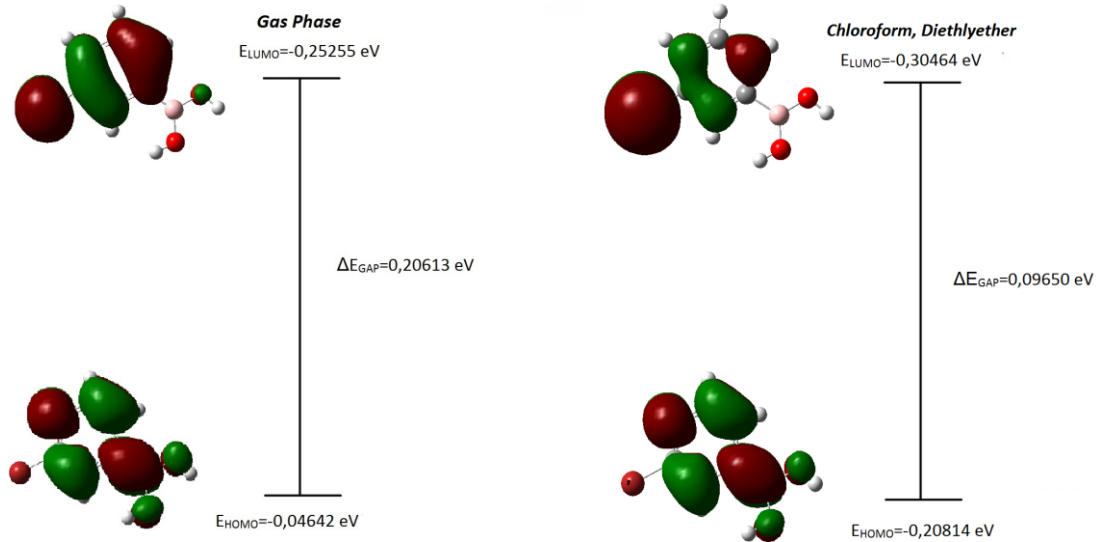
Şekil 5.9 3-Brfba molekülünün gaz faz ve Ethanol, Acetone çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği.



Şekil 5.10 3-Brfba molekülünün gaz faz ve Dichloro-Methane, Dichloro-Ethane çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği.

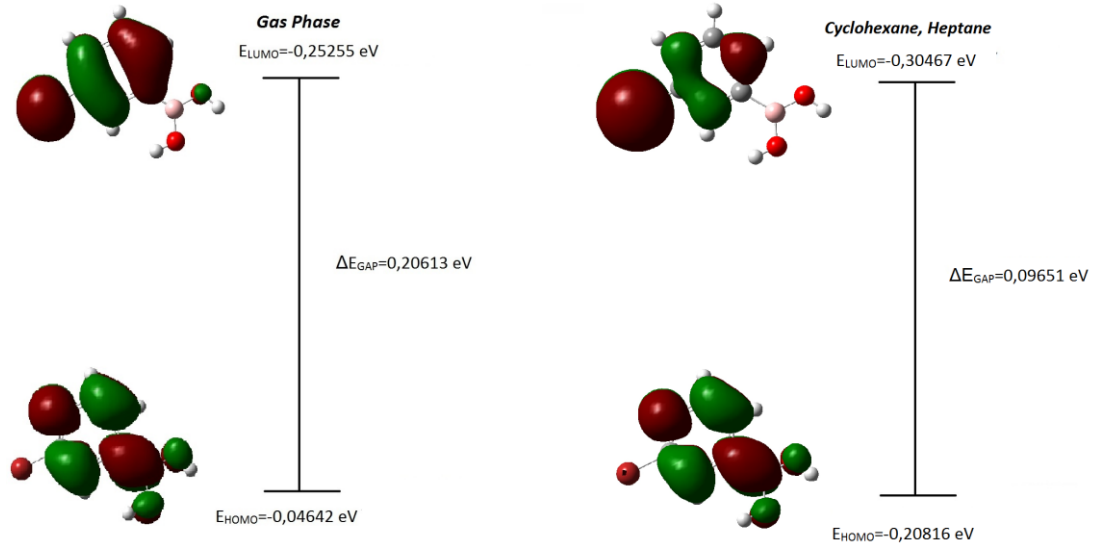


Şekil 5.11 3-Brfba molekülünün gaz faz ve THF (Tetrahydrofuan), Aniline, Chlorobenzene çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği.



Şekil 5.12 3-Brfba molekülünün gaz faz ve Chloroform, Diethlyether çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği.





Şekil 5.13 3-Brfba molekülünün gaz faz ve Cyclohexane, Heptane çözücülerindeki HOMO-LUMO grafiği.

## 6. TARTIŞMA ve SONUÇ

İlk olarak 3-Brfba molekülünün olası konformasyonları araştırıldı. Molekülün dört farklı konformasyonunun bulunduğu tespit edildi. İlk kısımda molekülün başlangıç geometrileri GaussView 5.0 arayüz programında oluşturuldu. Oluşturulan bu geometriler Gaussian 09 paket programında DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Dört farklı konformasyon için ayrı ayrı hesaplamalar yapıldı. Optimizasyon sonucunda optimize enerjileri, moleküler yapı parametreleri, titreşim frekansları, elektronik ve yapısal özellikleri bulundu. Sonuçlar tablolar halinde hazırlandı. Bu konformasyon yapıları ve enerjileri Şekil 5.1' de gösterildi. Şekillerde benzen halkasına doğru ya da ondan uzağa yönelmiş oksijen'e bağlı hidrojen atomunun aldığı pozisyonlar gözlenmektedir. Moleküle ait dört farklı konformasyon bu şekilde oluşmaktadır. Hesaplamalarda dört farklı konformasyonun enerjilerinin birbirine çok yakın olduğu görüldü. Fakat molekülün trans-cis, cis-trans, trans-trans ve cis-cis konformasyonları arasında en düşük enerjiye sahip olanın trans-cis (tc) formu olduğu bulundu. Böylelikle molekülün en kararlı halinin tc hali olduğu tespit edildi ve sonrasındaki hesaplamalar bu konformasyon üzerinden yürütüldü. Genellikle trans konformasyonlarının enerjileri trans konformasyonlarınıninkine göre daha yüksektir. Bu nedenle temel hal için moleküllerde cis konformasyonları tercih edilir. Ayrıca dördüncü bölümde molekülün bağ açıları ve bağ uzunlukları DFT /B3LYP metodu 6- 311G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Molekülün optimize edilmiş yapı parametreleri ve titreşim frekansları hesaplamaları 6-311G(d,p) temel seti ile gerçekleştirildi. Bunlar tablolar halinde düzenlendi, sonrasında infrared deneysel hesaplamalar yoluyla elde edilen grafik şekil olarak verildi. Hesaplanan teorik infrared ve Raman değerleri için grafikler çizildi. Tablolar hazırlanırken titreşim frekansları ölçekleme faktörleri ile çarpılarak yazıldı. 3-Brfba molekülü 16 atom içerir ve bu nedenle 3 boyutta  $3N-6=3 \cdot 16-6=42$  normal titreşim modu bulunmaktadır. 3-Brfba molekülünün tc konformasyonunun 42 temel titreşimi  $13A''+29A'$  şeklinde dağılım gösterir. Molekül şekillerinden tc, ct, tt ve cc konformasyonlarında boronik asit ve halkası aynı düzlemedir. Cs yapısı bütün seviyelerde en düşük enerjidedir.

3-Brfba molekülü için geometrik parametreler ve titreşimsel dalgasayıları hesaplandı ve bu molekülün kristal yapısı için gözlenen bağ uzunlukları ve bağ açıları karşılaştırıldı. Titreşimsel işaretleme B3LYP/6-311G(d,p) de gerçekleştirildi. Molekülün tc formu için hesaplanan dalgasayıları gözlenen IR ve Raman spektrumu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4' de gösterildi. Ayrıca 18 farklı çözücü içerisindeki bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, dipol momentleri değerleri karşılaştırıldı. 18 farklı çözücü içerisindeki FT-IR ve Raman spektrumları karşılaştırıldı.

O-H bağı gaz fazında 0.961 Å ve 0.963 Å iken çözelti içerisinde bu bağ uzunluklarının artarak 0.964 Å olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde C-Br bağı, gaz fazında 1.922 Å iken hesaplama yapılan tüm çözeltilerin içerisinde bu bağ uzunluklarının 1.924 Å - 1.927 Å' a kadar arttığı gözlemlenmiştir. Dipol momentler için de benzer durum gözlenmiştir (bakınız Tablo 5.7.3).

Çözücülerin polarlığı dielektrik sabitlerine bağlı olarak artmaktadır. Bu karşılaştırmalar neticesinde görüldü ki; bir maddenin polarlığı arttıkça yapının içerisindeki elektron dağılımını değiştirdiği için, titreşim frekanlarında kaymalar meydana gelir. Bu yüzden de titreşimin dalga boyu değişir.

Deneysel ve teorik olarak elde edilen Raman spektrumlarında gözlemlenen en kuvvetli pikler Tablo 5.10' da görüldüğü gibidir. 3-Brfba molekülünün çözücülerdeki piklerinde fazla bir değişme olmadığı görüldü. O-H piklerinden düşük piklerin kırmızı bölgeye doğru kaydığı gözlemlendi.

3-Brfba molekülünün gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda yapılan teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen ölçeklenmiş frekans, İnfrared ve Raman değerlerindeki kayma miktarları, gaz faz ve çözücü içerisindeki elde edilen değerler arasında kıyaslanarak incelendi. Ölçeklenmiş frekans değerlerine bakıldığında, Gaz Fazında  $1349 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında iken, en yüksek kayma miktarının  $19 \text{ cm}^{-1}$  ile H<sub>2</sub>O (Su), DMSO ve Acetonitrile çözücülerinde olduğu görüldü (Bakınız Tablo 5.9).

İnfrared şiddetlerine bakıldığında, Gaz Fazında 17,3 şiddetinde iken, en yüksek kayma miktarının 134,6 ile H<sub>2</sub>O (Su) çözücüsünde olduğu görüldü. Raman şiddetlerine bakıldığında, Gaz Fazında 2,8 şiddetinde iken, en yüksek kayma miktarının 336,6 ile H<sub>2</sub>O (Su) ve DMSO çözücülerinde olduğu görüldü (Bakınız Tablo 5.9).

B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamaları kullanılan yapılar için moleküllerin elektronik enerjileri en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO) belirlendi. Hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerden HOMO-LUMO enerji farkı ( $\Delta E$ ) nın en düşük değerinin 0,09649 eV, en büyük değerinin ise 0,09651 eV olduğu görüldü. Bu farkların büyüklüğü molekülün veya sistemin iletkenlik ya da yalıtkanlıkları hakkında bilgi vermektedir (Şekil 5.5 – Şekil 5.10).

## 7. KAYNAKLAR

- [1] Dennis G. Hall, Boronic Acids, "Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp 1-2, **2005**.
- [2] MIYAURA, N., SUZUKI, A., Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 19, pp 866-867, **1979**.
- [3] MIYAURA, N., SUZUKI, A., Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chemical reviews.* 95, 7, pp 2457- 2483, **1995**.
- [4] LARSEN, R. D., KING, A. O., CHEN, C. Y., CORLEY, E. G., FOSTER, B. S., Roberts, F. E., Yang, C., LIEBERMAN, D. R., REAMER, R. A., Efficient synthesis of Losartan, a nonpeptide angiotensin II receptor antagonist. *J. Org. Chem.* 59, 21, pp 6391–6394, **1994**.
- [5] MIYAURA, N., YANAGI, T., SUZUKI, A., The Palladium-catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases. *Synth. Commun.* 11, 7, pp 513-519, **1981**.
- [6] KURT, M., DFT simulations and vibrational spectra of 4-chloro and 4-bromophenylboronic acid molecules. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40,1, pp 67-70, **2009**.
- [7] KHAN, S., KHAN, A., MORRIS, J. H., HARMAN, M., HURSTHOUSE, M. B., Substituted monocarbon carboranes involving thiol, disulfide or dimethyl sulfide ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp 119-126, **1992**.
- [8] MORRIS, J.H., Boron neutron-capture therapy. *Chemistry in Britain*, 27, 4, pp 331-334, **1991**.
- [9] Yamamoto Y., "Molecular Design and Synthesis of B-10 Carriers for Neutron-Capture Therapy", *Pure Applied Chemistry*, 63, 423-426, **1991**.
- [10] Tjarks W., Anisuzzaman A. K. M., Liu L., Soloway S. H., Barth R. F., Perkins D. J. And Adams D. M.; "The Chemistry of Neutron Capture Therapy", *Journal of Medicinal Chemistry*, 35, 16228-11633, **1992**.
- [11] Matthews 1975 MATTHEWS, D. A., ALDEN, R. A., BIRKTOFT, J. J., FREER, S. T., KRAUT, J., X-ray crystallographic study of boronic acid

- adducts with subtilisin BPN' (Novo). A model for the catalytic transition state. , J. Biol. Chem., 250, 18, 7120, **1975**.
- [12] SOLOWAY, A. H., TJARKS, W., BARNUM, B. A., RONG, F. G., BARTH, R. F., CODOGNI, I. M., WILSON, J. G., The Chemistry of neutron capture therapy. Chem. Rev. , 98, 4, pp 1515–1562, **1998**.
- [13] KINDER, D. H., FRANK, S. K., AMES, M. M., Analogs of carbamyl aspartate as inhibitors of dihydroorotase: preparation of boronic acid transition-state analogs and a zinc chelator carbamylhomocysteine J. Med. Chem. 33, 2, 819, **1990**.
- [14] KAHRAMAN, G., Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Teknoloji Dairesi.
- [15] Terlizzi, R., Colonna, N., Bisceglie, E., Colongeleo, P., Marrone, S., Raino, A., Tagliente, G., Variale, V., “Feasibility of an epithermal neutron source for BNCT based on RFQ accelerator”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 213, 210-213, **2004**.
- [16] “What is BNCT”. ISU Research: Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) web sayfası. [www.physics.isu.edu/~rajat/bnct.html](http://www.physics.isu.edu/~rajat/bnct.html)
- [17] YANG, W., GAO, X., WANG, B., Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents. Medicinal Research Reviews, 23, 3, pp 346–368, **2003**.
- [18] SPORZYŃSKI, A., MIOEKIEWICZ, A., GIERCZYK, B., PANKIEWICZ, R., SCHROEDER, G., BRZEZINSKI, B., Polyoxaalkyl esters of phenylboronic acids as new podands, J. Mol. Struct. 791, 1-3, pp 111-116, **2006**.
- [19] LEE, H. S., MA, Z. F., YANG, X. Q., SUN, X., MCBREEN, J., Synthesis of a series of fluorinated boronate compounds and their use as additives in lithium battery electrolytes. J. Electrochem. Soc. 151, 9, pp. A1429-A1435, **2004**.
- [20] SANTUCI, L., GILMAN, H., Some Bromine-containing and Sulfurcontaining aromatic boronic acids, J. Am. Chem. Soc., 80, 1, pp 193–196, **1958**.

- [21] FANIRAN, J. A., SHURVELL, H. F., Infrared spectra of phenylboronic acid (normal and deuterated) and diphenyl phenylboronate, *Can. J. Chem.*, 46, 12, pp 2089-2095, **1968**.
- [22] KURT, M, An experimental and theoretical study of molecular structure and vibrational spectra of pentafluorophenylboronic acid molecule by density functional theory and ab initio hartree fock calculations, *Journal of Molecular Structure*, 874, 1-3, pp 159-169, **2008**.
- [23] KURT, M., SERTBAKAN, T.R., ÖZDURAN, M., An experimental and theoretical study of molecular structure and vibrational spectra of 3- and 4-pyridineboronic acid molecules by density functional theory calculations” *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 3, pp 664-673, **2008**.
- [24] ERDOĞDU, Y., GULLUOĞLU, M. T., KURT, M., Dft, ft-raman, ft-ir and nmr studies of 2-fluorophenylboronic acid, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40, 11, pp 1615-1623, **2009**.
- [25] AYYAPHAN, S., SUNDARAGANESAN, N., KURT, M., SERTBAKAN, T.R., ÖZDURAN, M., Molecular structure,vibrational spectroscopic studies and nbo analysis of 3,5-dichlorophenylboronic acid molecule by density functional methods, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, pp1379-1387, **2010**.
- [26] ALTINTAŞ, Y., 2-Bromofenilboronik asit molekülünün spektroskopik ve geometrik özelliklerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi, Y. Lisans, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs **2011**.
- [27] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin,

- R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [28] Firsch, A., Nielsen, A. B., Holder, A. L., Gaussview Users Manual Gaussian Inc. Pitsburg, **2000**.
- [29] Woodward, L. A., "Introduction Woodward, L. A., "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", Longman, Oxford, 21-77, **1972**.
- [30] Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", Mc Graw-Hill, New York, 1-100, **1971**.
- [31] Whiffen, D. H., "Spectroscopy 2<sup>nd</sup> ed. ", Longman, London, 50-60, **1971**.
- [32] Atkins, P. W., "Quanta" Oxford University Clarendon press, Oxford, 25-70, **1985**.
- [33] Kurt, M., "Bazı metal(II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl) ethan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi ", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-86, **2003**.
- [34] Güllüoğlu, M. T., " Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50-126, **2000**.
- [35] Bransden, B. H., Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules", Longman, London, 5-82, **1983**.
- [36] Wilson, E. B., Decius, J. C. and Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", Mc Graw Hill, NewYork, 2-92, **1955**.
- [37] Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory, 2<sup>nd</sup> ed." Wiley, London, 27-64, **1971**.
- [38] Gans, P., "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London, 18-59, **1971**.
- [39] Selamet, Ö.F. Pd<sub>n</sub> (n=56-80) Atom Topaklarının Geometrik Yapıları ve Pd<sub>78</sub> topağının erime dinamiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 54, **2006**.



- [40] Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., “C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub> molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması”, Gazi University Journal of Science, 16 (1): 27-35, **2003**.
- [41] Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., “Molecular Modelling, 2<sup>nd</sup> ed. ”, Wiley-VCH, 18-78, **2003**.
- [42] Leach, A. E., “Molecular modelling principles and applications”, Paerson Education Limited, England, 455-501, **2001**.
- [43] Jensen, F. , “Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley & Sons Ltd, 440–462, **1999**.
- [44] Pulay, P., “Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules”, Molecular Physic, 17(2): 197-204, **1969**.
- [45] Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., International Journal of Quantum Chemistry Symposium, 13: 225, **1979**.
- [46] Pulay, P., “Analitical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry”, by K. P. Lawley 11<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Ltd, 118-143, **1987**.
- [47] Hohenberg, P., Kohn. W., “Inhomogeneous Electron Gas”, Phys. Rew., 136: 864, **1964**.
- [48] Koch, W., Holthausen, M. C., “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, Wiley-VCH, Amsterdam, 40-90, **2000**.
- [49] Becke, A. D., “Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange”, Journal of Chemical Physics, 98(7): 5648-5652, **1993**.
- [50] Gill, P. M. W., “DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry”, John Wiley&Sons Ltd, New York, 80-105, **1996**.
- [51] Parr, R.G., Yang, W., “Density Functional Theory”, Oxford University Press, England, 60-101, **1989**.
- [52] Ditchfield, R; Hehre, W.J; Pople, J. A., "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules". *J. Chem. Phys.* **54**(2): 724–728, **1971**.

- [53] Csizmadia, G. L., "Computational Adv. In organic chem., Moleculer str. And reactivity", Edit by Öğretim. C. Csizmadia, G. L., NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers, USA, 15-74 **1981**.
- [54] Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; and Frisch, M. J., "Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States", *J. Comp. Chem.*, 17: 49-56 , **1996**.
- [55] Güventürk Uğurlu, 3-feniltiyofen molekülü ve florlu türevlerinin yapısal parametreleri, elektronik ve lineer olmayan optik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi , Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi , **2006**.
- [56] Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A., "Combinational and 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", *Journal of the American Chemical Society*, 105(24): 7037-7047, **1983**.
- [57] Pulay, P., Meyer, W., "Comparasion of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene", *Molecular Physics*, 27(2): 473-490, **1974**.
- [58] Botschvina, P., Bleicher, W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals", *Molecular Physics*, 30(4): 1029-1036, **1975**.
- [59] Blom, C. E., Altona, C.," Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations", *Molecular Physics*, 31(5): 1377-1391, **1976**.
- [60] Rauhut, G., Pulay, P., "Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", *Journal of Physical Chemistry*, 99(10): 3094, **1995**.
- [61] Gece, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*. 50, 2981-2992, **2008**.
- [62] ÖZDEMİR, M., Benzensülfonikasit hidrazit' in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz **2007**.
- [63] Miertus S., Scrocco E. and Tomasi J., "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects" *Chemical Physics* 55(1): 117-129, **1981**.

- [64] Miertus S. and Tomasi J., "Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes". *Chemical Physics* 65(2): 239-245, **1982**.
- [65] Li Hui, Jensen Jan H., "Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation", *J Comput Chem* 25(12): 1449-1462 **2004**.
- [66] Cancès E., Mennucci B., Tomasi J., "A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics" *J Chem Phys*, 107: 3032-3041, **1997**.
- [67] Klamt A., Schuurmann G., "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1972-1999, (5):799-805, **1993**.
- [68] Chipman D. M., "Comparison of Solvent Reaction Field Representations" *Theoret Chem Acc* 107, 80-89, **2002**.
- [69] Foresman B. J., "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods 2<sup>nd</sup> Edition" Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1996**.
- [70] Rinaldi D., Ruiz-Lopez, Rivail J.L.. Ab initio SCF calculations on electrostatically solvated molecules using a deformable three axes ellipsoidal cavity: *J.Chem. Phys.*, 78-834-838, **1983**.
- [71] Rivail, J.L., Terryn B., Rinaldi D., Ruiz-Lopez. Liquid state quantum chemistry: A cavity model: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 120, 387, **1985**.
- [72] Rinaldi D., Rivail J. L. And Rguini N., *J. Comp. Chem.* 13, 675, **1992**.
- [73] Wong M. W., Wiberg K. B. and Frisch M. J.. Solvent effect 2. medium effect on the structure, energy, charge density, and vibrational frequencies of sulfamic acid: *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 523-529, **1992**.
- [74] Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereo Selection*. Springer-Verlag, Berlin, **1975**.
- [75] Lewis, D.F.V.; Ioannides, C.; Parke, D.V., *Xenobiotica*. 24,401-408, **1994**.
- [76] KURT, M., Bazı metal(I I) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-pridyl) ethan

molekülün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi, G.Ü. Fen Bilimleri E., Doktora T., 112, Ankara, **2003**.

- [77] AYYAPHAN, S., SUNDARAGANESAN, N., KURT, M., SERTBAKAN, T.R., ÖZDURAN, M., Molecular structure, vibrational spectroscopic studies and nbo analysis of 3,5-dichlorophenylboronic acid molecule by density functional methods, Journal of Raman Spectroscopy, 41, pp1379- 1387, **2010**.
- [78] S. J. RETTIG and J. TROTTER, Can j. Department of Chem., 55, 958, **1977**.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kırşehir’ de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Diyarbakır, Nevşehir, Kırşehir ve Antalya illerinde sürdürerek Antalya Kale Çok Programlı Lisesi’ nden 1998 yılında mezun oldu. 2000 yılında İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümünde öğrenim görmeye hak kazandı. 2008 yılında bu bölümden mezun oldu. 2008 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezsiz Yüksek Lisans Orta Öğretim Alan Öğretmenliği bölümünde öğrenim görmeye hak kazandı. 2009 yılında bu bölümden mezun oldu. 2009 yılında Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programını kazandı. 2012-2013 yılları arasında Avrupa Birliği Bakanlığı Erasmus Programı bünyesinde İsveç Ülkesine giderek, Linnaeus Üniversitesi’ nde Yüksek Lisans eğitimine bir yıl bu ülkede devam etti. 2013 yılında Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’ nda Yüksek Lisans eğitimini tamamladı.