

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-METİLİSATİN VE 7-FLUOROİSATİN'İN KARAKTERİSTİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK VE DENEYSEL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

İlknur ARICAN

**Danışman
II. Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Turgay POLAT
Yrd. Doç. Dr. Gürcan YILDIRIM
Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ
Doç. Dr. Ahmet Tolga TAŞÇI
Doç. Dr. Cihan PARLAK**

**YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANABİLİM DALI**

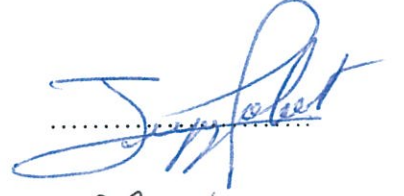
KASTAMONU –2015

TEZ ONAYI

İlknur ARICAN tarafından hazırlanan **1-Metilisatin ve 7-Fluoroisatin'in Karakteristik Özelliklerinin Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği / oy çokluğu** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

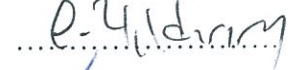
Danışman

Yrd.Doç.Dr. Turgay POLAT
Kastamonu Üniversitesi



II. Danışman

Yrd.Doç.Dr. Gürçan YILDIRIM
Abant İzzet Baysal Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof.Dr. Fatma KANDEMİRLİ
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç.Dr. A. Tolga TAŞÇI
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç.Dr. Cihan PARLAK
Abant İzzet Baysal Üniversitesi



15/06/2015

Enstitü Müdürü

Prof.Dr. Ömer KÜÇÜK



TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

İlknur ARICAN



ÖZET

Yüksek Lisans / Doktora Tezi

1-METİLİSATİN VE 7-FLUOROİSATİN'İN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK VE DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

İlknur ARICAN
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Turgay POLAT

II. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gürcan YILDIRIM

Bu çalışmada çözücülerin 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin molekülleri üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin molekülleri ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalar FT-IR ve FT-Raman spektrumları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geometrik parametreler ve titreşim frekansları DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır.

7-Fluoroisatin molekülü için elde edilen beş farklı tautomerik yapıya ait enerjiler hesaplanmıştır. Boltzmann dağılım istatistiği kullanılarak tautomerik yapıların bulunma yüzdeleri hesaplanmış en kararlı yapı bulunmuştur.

Moleküllere ait geometrik parametreler, titreşim frekansları, HOMO-LUMO enerjileri ve yük dağılımları farklı ortamlarda (gaz fazı, benzen, toluen, kloroform, anilin, THF, aseton, etanol, asetonitril, DMSO ve su) incelenmiştir. Çözücü etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 7-Fluoroisatin, 1-Metilisatin, çözücü etkisi, titreşim analizi, DFT, HOMO-LUMO, yük analizi

2015, 123sayfa
Bilim Kodu: 202

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF CHARACTERISTIC PROPERTIES OF 1-METHYLISATIN AND 7-FLUOROISATIN USING THEORETICAL AND EXPERIMENTAL METHODS

İlknur ARICAN
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Turgay POLAT

Co-Supervisor: Asist. Prof. Dr. Gürcan YILDIRIM

Abstract:In this study solvent effect on 7-Fluoroisatin and 1-Methylisatin molecules has been investigated in detail. This study was performed using FT-IR and FT-Raman spectra about experimental and theoretical studies of 7-Fluoroisatin and 1-Methylisatin compounds. Geometrical parameters and vibrational frequencies have been calculated with DFT/B3LYP method and 6-311++G(d,p) basis set.

Energies related to five different tautomers which are obtained for 7-Fluoroisatin molecule have been calculated. The relative abundances of tautomer have been calculated using Boltzmann distribution and the most stable structure have been found.

Geometrical parameters, vibrational frequencies, HOMO-LUMO energies and charge distributions have been investigated in different medias (gas phase, benzene, toluene, chloroform, aniline, THF, acetone, ethanol, acetonitrile, DMSO and water).Solvent effect has been examined.

Key Words: 7-Fluoroisatin, 1-Methylisatin, solvent effect, vibrational analysis, DFT, HOMO-LUMO, charge analysis

2015, 123 pages

Science Code: 202

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince bana rehberlik eden ve yardımını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Turgay POLAT'a ve Yrd. Doç. Dr. Gürcan YILDIRIM'a teşekkürü bir borç bilirim. Değerli katkılarından dolayı arkadaşım Fatih BULUT'a teşekkür ederim.

Ayrıca desteklerinden dolayı amirlerim Nihal YILMAZ'a, Şule SOLAKOĞLU'na, Erdem ZENGİN'e, Mehmet Salih YARIM'a ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Aynur ARICAN'a, babam İsmail ARICAN'a, kardeşlerim Öznur ŞİMŞEK, Gökhan ARICAN, Fatih ŞİMŞEK, Zeynep ARICAN'a ve bilgisayarını benimle paylaşan sevgili yeğenim Nehir Zehra ARICAN'a teşekkür ederim.

İlknur ARICAN
Kastamonu, Haziran, 2015

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	3
2.1. Moleküler Titreşim Spektroskopisi	3
2.1.1. Moleküler Titreşim	3
2.1.2. İnfrared Spektroskopisi.....	6
2.1.2.1. <i>Klasik Kuram</i>	7
2.1.2.2. <i>Kuantum Kuramı</i>	8
2.1.3. Raman Spektroskopisi	9
2.1.3.1. <i>Klasik Kuram</i>	9
2.1.3.2. <i>Kuantum Kuramı</i>	11
2.1.4. İnfrared ve Raman Spektroskopilerinin Karşılaştırılması	13
2.1.5. İnfrared ve Raman Aktiflik.....	14
2.1.6. Moleküler Simetri.....	15
2.1.7. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	15
2.1.8. Grup Frekansları	16
2.1.9. Moleküler Titreşim Türleri	18
2.1.9.1. <i>Gerilme Titreşimi (Stretching)</i>	18
2.1.9.2. <i>Açı Bükülme Titreşimleri (Bending)</i>	18
2.1.9.3. <i>Burulma Titreşimi (Torsion)</i>	19
2.1.9.4. <i>Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (Out of Plane Bending)</i>	19
2.2. Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi.....	21
2.2.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı	23
2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT).....	25
2.2.2.1. <i>Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi</i>	25
2.2.2.2. <i>B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi</i>	25
2.2.3. Geometrik Optimizasyon ve Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)	26
2.2.4. Temel Setler.....	28
2.2.5. SQM Metodu	31
2.3. Tautomerizm	32
2.4. Çözücü Etkisi	33

2.5. HOMO-LUMO Enerjileri.....	34
2.6. Yük Analizi	35
2.7. Boltzmann Dağılımı	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. 7-Fluoroisatin Molekülünün Tautomerik Formlarının Teorik Hesaplama Sonuçları ve Enerji Analizi	37
4.2. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin Moleküllerinin Üzerindeki Çözücü Etkisi ve Enerji Analizi	46
4.3. Çözücülerin Yapısal Parametreler Üzerindeki Etkisi.....	48
4.4.7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin Moleküllerinin Gaz Fazında Titreşim Frekanslarının Değerlendirilmesi	52
4.4.1.C=O Titreşimleri.....	59
4.4.2.C-H Titreşimleri.....	59
4.4.3.C-C Titreşimleri.....	61
4.4.4.C-N Titreşimleri.....	62
4.4.5.N-H Titreşimleri	62
4.4.6.C-F Titreşimleri	63
4.5. Titreşim Frekansı Üzerine Çözücü Etkisi	64
4.6. HOMO-LUMO Enerjileri.....	72
4.7. Çözücülerin HOMO-LUMO Enerjileri Üzerine Etkisi	77
4.8. Yük Analizi	82
4.9. Çözücülerin Yük Dağılımı Üzerine Etkisi	84
5. SONUÇLAR	89
KAYNAKLAR	91
EKLER.....	100
EK 1- (7-Fluoroisatin Molekülüne Ait Tautomerik Yapılarının Mulliken ve NBO Yük Dağılımları)	101
EK 2- (7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Hesaplanan Bağ Uzunluklarının Karşılaştırılması)	102
EK 3- (1-Metilisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Hesaplanan Bağ Uzunluklarının Karşılaştırılması)	103
EK 4- (7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Hesaplanan Bağ Açılarının Karşılaştırılması)	104
EK 5- (1-Metilisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Hesaplanan Bağ Açılarının Karşılaştırılması)	105
EK 6- (7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Hesaplanan Dihedral Açılarının Karşılaştırılması).....	107
EK 7- (1-Metilisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Hesaplanan Dihedral Açılarının Karşılaştırılması).....	109
EK 8- (7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Ortamlarda Frekans, I_{IR} , I_{RA} Değerleri)	111

EK 9- (1-Metilisatin Molekülünün Farklı Ortamlarda Frekans, I_{IR} , I_{RA} Değerleri)	115
ÖZGEÇMİŞ	123

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E_c	Molekülün toplam enerjisi
E^c	Korelasyon enerjisi
E^x	Değiş-Tokuş enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
ν	Gerilme titreşimi
δ	Düzlemiçi açılı bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi
τ	Burulma
m	Orta şiddetli band
w	Zayıf band
νw	Çok zayıf band
s	Şiddetli band
νs	Çok şiddetli band
Ψ_i	Moleküler orbital
Φ_i	Atomik orbital
μ	Dipol Moment
ϵ	Dielektrik sabiti
B3LYP	LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli
CPCM	Conductor-like screening reaction field model polarized continuum model
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
DMSO	Dimetil sülfoksit
GTO	Gaussian tipi orbital
LYP	Lee, Yang, Parr korelasyon enerjisi
NBO	Naturel bond orbital
STO	Slater tipi orbital
THF	Tetrahidrofur

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. İki Atomlu Bir Molekül İçin Elektronik, Titreşim ve Dönü Geçişleri.....	6
Şekil 2.2. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçımlarına Ait Şiddetlerin Şematik Gösterimi	12
Şekil 2.3. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçımlarının Şematik Gösterimi	12
Şekil 2.4. Moleküler Titreşim Türleri	20
Şekil 2.5. İki Atomlu Bir Molekülde Elektronik Enerji Grafiği	27
Şekil 2.6. İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyindeki Eyer Noktaları.....	27
Şekil 2.7. Tautomerik Denge	33
Şekil 3.1. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin Bileşiklerinin Görünümü	36
Şekil 4.1. 7-Fluoroisatin Molekülünün Tautomerik Formları.....	38
Şekil 4.2. En Kararlı Yapı Olarak Hesaplanan 7F1-1'in Moleküler Yapısı ve Atom Numaraları	41
Şekil 4.3. 1-Metilisatin Molekülünün Molekül Yapısı ve Atom Numaraları	47
Şekil 4.4. 7-Fluoroisatin molekülüne ait a) deneysel b) teorik IR spektrumları	55
Şekil 4.5. 7-Fluoroisatin molekülüne ait a) deneysel b) teorik Raman spektrumları ..	56
Şekil 4.6. 1-Metilisatin molekülüne ait a) deneysel b) teorik IR spektrumları	57
Şekil 4.7. 1-Metilisatin molekülüne ait a) deneysel b) teorik Raman spektrumları ...	58
Şekil 4.8. 7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Teorik (B3LYP/6-311++G(d,p) (a) IR ve (b) Raman Spektrumları	65
Şekil 4.9. 1-Metilisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Teorik (B3LYP/6-311++G(d,p) (a) IR ve (b) Raman Spektrumları	67
Şekil 4.10. 7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde C=O Gerilme Titreşimlerinin (a) IR ve (b) Raman Spektrumları.....	69
Şekil 4.11. 1-Metilisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde C=O Gerilme Titreşimlerinin (a) IR ve (b) Raman Spektrumları.....	70
Şekil 4.12. 7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde N-H Gerilme Titreşimlerinin (a) IR ve (b) Raman Spektrumları.....	71
Şekil 4.13. 7-Fluoroisatin Molekülünün Gaz Fazına Ait HOMO-LUMO Değerleri.....	73
Şekil 4.14. 1-Metilisatin Molekülünün Gaz Fazına Ait HOMO-LUMO Değerleri.....	74
Şekil 4.15. 7-Fluoroisatin Molekülünün Sulu Ortama Ait HOMO-LUMO Değerleri.....	76
Şekil 4.16. 1-Metilisatin Molekülünün Sulu Ortama Ait HOMO-LUMO Değerleri.....	77
Şekil 4.17. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin Moleküllerinin LUMO-HOMO Enerji Farkları	81

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri	32
Tablo 2.2. İnfrared Spektral Bölge.....	35
Tablo 2.3. IR ve Raman Spektroskopilerinin Karşılaştırılması	36
Tablo 2.4. Grup Frekansları	37
Tablo 2.5. Enerji Türevlerinden Fiziksel Büyüklüklerin Hesaplanması.....	39
Tablo 4.1. Tautomerler için hesaplanan toplam enerji, enerji farkları, sıfır noktası doğrulama enerji ve dipol moment değerleri.....	37
Tablo 4.2. Tautomerlerin Bulunma Yüzdeleri	41
Tablo 4.3. 7-Fluoroisatin Molekülünün Tautomerlerine Ait Bağ Uzunluğu ve Açı Değerleri	43
Tablo 4.4. 7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Hesaplanan Enerji ve Dipol Moment Değerleri	47
Tablo 4.5.1-Metilisatin Molekülünün Farklı Çözücüler İçinde Hesaplanan Enerji ve Dipol Moment Değerleri	47
Tablo 4.6. 7-Fluoroisatin İçin Deneysel ve Hesaplanan Titreşim Frekansları (cm^{-1}) Değerlerinin Karşılaştırılması.....	53
Tablo 4.7.1-Metilisatin İçin Deneysel ve Hesaplanan Titreşim Frekansları (cm^{-1}) Değerlerinin Karşılaştırılması.....	54
Tablo 4.8. 7-Fluoroisatin Molekülünün HOMO-LUMO Orbitallerinin Enerjileri	79
Tablo 4.9.1-Metilisatin Molekülünün HOMO-LUMO Orbitallerinin Enerjileri	80
Tablo 4.10. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin Moleküllerinin NBO ve Mulliken Yükleri.....	83
Tablo 4.11.7-Fluoroisatin Molekülünün Farklı Ortamlardaki NBO ve Mulliken Yükleri.....	85
Tablo 4.12. 1-Metilisatin Molekülünün Farklı Ortamlardaki NBO ve Mulliken Yükleri	87

1.GİRİŞ

İsatin en çok bilinen indol türevlerindedir. 19. yüzyıl ortalarında Erdmann ve Laurent tarafından çivit boyasının kromik asit oksidasyonundan elde edilmiştir [1-3]. İsatin, memelilerin beyinlerinde, periferik dokularda, vücut sıvılarında bulunur. Ayrıca isatin, insan vücudunda adrenalinin metabolik türevi olarak da bulunmaktadır [1,4-6]. İsatin türevlerin antibakteriyel, anti mikrobiyal, antifungal ve anti-HIV gibi çeşitli çeşitli biyolojik aktiviteleri gösterdiği bilinmektedir [7]. Aynı şekilde bazı isatin türevleri kanser ve tümör tedavilerinde kullanılmaktadır [1,8].

İsatin türevleri farmakoloji endüstrisinde çok geniş bir uygulama alanına sahip olmasına rağmen, bazı türevlerinin (1-Metilisatin, 7-Fluoroisatin gibi) yapısal ve titreşim özellikleri hakkında literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır. Özellikle ilaç sektöründe 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin çözücü içerisindeki kimyasal davranışları ilaç etkileşimleri açısından önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlarla; kimya, moleküler biyoloji ve farmakolojik endüstrine yararlı bilgileri kazandırılması hedeflenmiştir.

Bu tez teorik ve deneysel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Tezin deneysel kısmında, moleküllerin FT-IR ve FT-Raman spektrumları incelenmiştir. Bu tezin teorik kısmında yapılan tüm hesaplamalarda Gaussian 09 [9] ve Gaussview (5.0) [10] paket programı kullanılmıştır. Bu programda yapılan hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) ile birlikte B3LYP (Becke 3-Lee Yang Parr) karma yoğunluk fonksiyon teorisi ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır.

İlk olarak 7-Fluoroisatin molekülünün beş ayrı tautomerik formu elde edilmiştir. Yapılan enerji analizi sonucunda bu tautomerik formlar arasından en kararlı yapı seçilerek diğer hesaplamalara bu yapı ile devam edilmiştir. 1-Metilisatin molekülünün tautomerik formu bulunmadığından bu işlem bu molekül için yapılmamıştır.

7-Fluoroisatin için en kararlı yapı olarak bulunan 7Fl-1 ile 1-Metilisatin molekülünün yapısal parametreleri; bağ uzunlukları, bağ açıları, dehidral açılar,

temel titreşim frekansları, IR ve Raman şiddetleri, hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. 7Fl-1 yapısı ile 1-Metilisatin molekülünün yapısal parametreleri ve frekansları ayrıca farklı ortamlarda da incelenmiştir. Titreşim frekansları hesaplanırken dalga sayısı 1700 cm^{-1} den az olanlar için 0,983, fazla olanlar için de 0,958 düzeltme çarpanı kullanılmıştır [11-13]. Teorik sonuçların deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu saptanmıştır. TED ve SQM programı kullanılarak titreşim spektrumları açıklanmıştır. Son olarak da bu moleküllerin yük dağılımları, dipol momentleri ve HOMO-LUMO orbitalleri hem gaz fazında hem de farklı ortamlarda hesaplanmış ve karşılaştırma yapılmıştır.

Bu çalışmada 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin molekülleri yukarıda da belirtildiği üzere benzen, toluen, kloroform, anilin, THF, aseton, etanol, asetonitril, DMSO ve su içinde yeniden optimize edilerek hesaplamalar tekrarlanmıştır. Yapılan hesaplamaların sonuçları karşılaştırılmış, böylece 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin molekülleri üzerine çözücü etkisi araştırılmıştır. Ortam değiştikçe moleküllerin bağ uzunluklarında, bağ açılarında, titreşim frekanslarında, dipol momentlerinde, HOMO-LUMO enerjilerinde ve yük dağılımında meydana gelen değişimler araştırılmıştır.

Bu moleküllerin kararlı yapılarının FT-IR spektrumları oda sıcaklığında $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ arasında, Raman spektrumları da $3500-200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunmuştur.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Moleküler Titreşim Spektroskopisi

2.1.1. Moleküler Titreşim

Madde ve elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimi moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur [14,15]. Madde ile etkileşim içinde bulunan elektromanyetik dalgaların titreşim hareketlerinde değişimler meydana gelir. Titreşim hareketlerinde meydana gelen bu değişimler İnfrared Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. İnfrared ve Raman Spektroskopi yöntemleri moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir. Elde edilen bilgiler arasında; bağ kuvvetleri, molekül içi veya moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı sayılabilir [16,17].

Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğurulduğunda, elektromanyetik dalga ile molekül arasında etkileşme meydana gelir, bu etkileşme molekülün enerji düzeyleri arasında geçişlere sebep olur. Bu geçişler, soğurulan elektromanyetik dalganın enerjisi ile bağlantılı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılır (Tablo2.1)[16,17].

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

ΔE : Seviyeler arasındaki enerji farkı

E'' : Üst titreşim seviyesinin enerjisi

E' : Alt titreşim seviyesinin enerjisi

$E'' \rightarrow E'$: Işığın yayınıcı

$E' \rightarrow E''$: Işığın soğurulması

Tablo 2.1. *Elektromanyetik spektrum bölgeleri*

Bölgeler	Dalga Boyu (λ)	Spektroskopi Türleri
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve ESR
Mikrodalga	1cm-100 μ m	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	100 μ -1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve Morötesi	1 μ m-10nm	Elektronik geçişler
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler
γ -ışınları	100pm-	Nükleer geçişler

Radyodalgaları Bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaretinin değişiminin neden olduğu enerji değişimlerinin spektrumu Radyodalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönmesinin araştırıldığı bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişler mikrodalga bölgesinde gözlemlenir. Çiftleşmiş elektrona sahip olan bir sistem var ise, sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

İnfrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde spektrum verir. Yani molekülün titreşim frekansları bu bölgede gözlemlenir.

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

X-ışınları Bölgesi: Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri bu bölgede meydana gelir. Bir başka deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji düzeylerinin değişmesine neden olur. Bu bölgedeki spektroskopi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır.

γ -ışınları Bölgesi: Çekirdekteki enerji düzeyleri arasındaki geçişler γ -ışınları bölgesinde incelenir. Bu bölgedeki spektroskopi türü “Mössbauer spektroskopisi” adını alır.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi (E_T); öteleme enerjisi ($E_{\text{öteleme}}$), nükleer dönme enerjisi ($E_{\text{nükleer dönme}}$), dönme enerjisi ($E_{\text{dönme}}$), titreşim enerjisi (E_{tit}) ve elektronik enerji (E_{elek}) olarak beş kısımdan oluşur.

$$E_T = E_{\text{öteleme}} + E_{\text{nükleer dönme}} + E_{\text{dönme}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{elek}} \quad (2.2)$$

Öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olduğundan dikkate alınmaz. Protonun kütlesi elektronun kütlesinden yaklaşık 1840 kat daha büyüktür. Bunun sonucu olarak elektronun hareketi çekirdeğin hareketinden daha hızlıdır. Başka bir deyişle elektronun kinetik enerjisinin yanında çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinen bu durum elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını gösterir. Buna göre molekülün toplam enerjisi;

$$E_T = E_{\text{elek}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{dönme}} \quad (2.3)$$

toplam enerji değişimi ise;

$$\Delta E_T = \Delta E_{\text{elek}} + \Delta E_{\text{tit}} + \Delta E_{\text{dönme}} \quad (2.4)$$

ifadesi ile verilebilir.

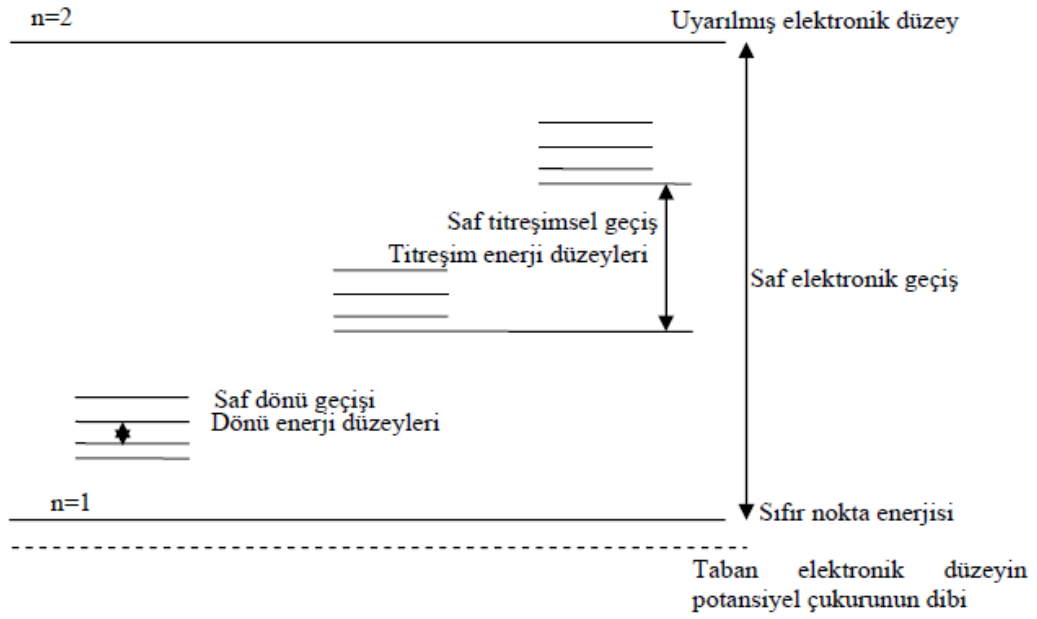
Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranları;

$$\Delta E_{\text{elek}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönme}} \times 10^6 \quad (2.5)$$

şeklinde verilir [16,18].

Bir molekülün titreşim enerji seviyelerini incelemek için İnfrared spektroskopisi ile Raman Spektroskopisi teknikleri kullanılır. Bunlardan İnfrared spektroskopisi infrared bölgede ($1300-30 \text{ cm}^{-1}$) bulunur ve pratikte $4000-10 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kullanılır. Raman spektroskopisi ise görünür bölgede kullanılır ve moleküler sistemin genel olarak $4000-2 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşen titreşimlerini inceler [19].

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlemlenebilir. Görünür veya morötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atoma sahip bir moleküle ait elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 2.1 de verilmiştir [20].



Şekil 2.1. İki atoma sahip bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.

2.1.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi dalında, infrared bölgede bütün frekansları içeren elektromanyetik dalga numune üzerine düşürür ve geçen veya soğurulan ışık incelenir [21,22].

ν frekanslı bir ışın molekül tarafından soğurulduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini veya bileşenlerinden en az biri ν frekansında titreşecektir. Bu titreşim elektromanyetik spektrumunun infrared bölgesinde gözlemlenir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak üç kısımda incelenir [16,21,22]. Bu bölgeler Tablo 2.2. de verilmiştir.

Tablo 2.2. İnfrared spektral bölge [16].

Bölge	λ (μm)	ν (cm^{-1})	ν (Hz)
Yakın IR	0,78-2,5	12 800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	200-10	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

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

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Başka bir deyişle infrared spektroskopisi denilince akla bu bölge gelir.

Uzak İnfrared: Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Bu bölge mikrodalga bölgesine yakındır ve bundan dolayı moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır, ancak kristal örgü titreşimleri de bu bölgede incelenir.

2.1.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin radyasyon yayabilmesi için elektrik dipol momentinde bir değişme olması gerekir. Dipol titreşimlerinin frekansı yayınlanan radyasyonun frekansı ile aynıdır. Soğurma yayınlamanın tam tersidir ve sistem, yayınlayabildiği frekansın aynı olan frekansta bir ışınımı soğurabilir [16,23,24].

Molekülün dipol momenti $\vec{\mu}$ kartezyen koordinat sisteminde μ_x , μ_y , μ_z olmak üzere üç bileşene sahiptir. Eğer bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurursa, moleküle ait μ elektriksel dipol moment (veya bileşenlerinden biri) bir etkileşme sonucunda aynı frekansta titreşecektir [25,26]. Başka bir deyişle, genel olarak, bir molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için μ elektrik dipol momentinin bu frekansta titreşim yapması gerekir. Molekülün bu titreşimi, spektrumun infrared bölgesinde olur [22,24]. Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, tüm Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. $\vec{\mu}$ dipol momenti, molekül denge konumu civarında iken Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_o + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_o Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (2.6)$$

Bu ifade de k tüm titreşim koordinatları üzerinden toplamı gösterir. Genliği küçük salınımlarda Q_k nın birinci dereceden terimi alınıp, daha yüksek mertebeden terimleri ihmal edersek molekülün dipol momentini;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_o + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_o Q_k \quad (2.7)$$

olarak ifade edilebilir.

Klasik teoriye göre, titreşimlerin infrared aktif olabilmesi; ilgili molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin veya dipol moment bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olmasına bağlıdır. Bu durumda;

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (i=x, y, z) \quad (2.8)$$

olmalıdır [21,27]

2.1.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğinde, Ψ_n ve Ψ_m dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m benzeri iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi, μ_{nm} geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olmasına bağlıdır.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi_n \vec{\mu} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.9)$$

Bu denklemde

Ψ_n : n. uyarılmış enerji düzeyinde bulunan molekülün titreşim dalga fonksiyonu,

Ψ_m : taban enerji düzeyinde bulunan molekülün titreşim dalga fonksiyonu,

$d\tau$: hacim elemanı,

$\vec{\mu}$: elektriksel dipol moment operatörü olarak ifade edilir.

Eşitlik (2.7)'yi eşitlik (2.9)'da yerine koyarsak;

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \Psi_n \Psi_m d\tau + \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \int \Psi_n Q_k \Psi_m d\tau + \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \int \Psi_n Q_k^2 \Psi_m d\tau \quad (2.10)$$

elde edilir. Bu ifadede Ψ_n ve Ψ_m fonksiyonları ortogonal fonksiyonlardır ($n \neq m$), bu nedenle bu terim sıfıra eşittir. Taban enerji seviyesinde bulunan bir molekülün, uyarılmış enerji seviyesine geçme olasılığı μ_{nm}^2 ile orantılı olarak ifade edilir. Bundan dolayı, IR spektroskopisinde herhangi bir molekülde bir titreşim gözlemlenebilmesi için, molekülün o titreşimini sırasında elektriksel dipol momentindeki değişim sıfırdan farklı olmalıdır. Buna ek olarak $\int \Psi_n Q_k \Psi_m d\tau$ integralinin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani $\int \Psi_n Q_k \Psi_m d\tau \neq 0$ olmalıdır [14,16,21,25].

2.1.3. Raman Spektroskopisi

Raman güneş ışığını kaynak, teleskobu toplayıcı ve gözlerini de kaydedici olarak kullanarak Raman saçılımını keşfetmiştir. 1928’de Hintli Fizikçi C.V. Raman, belirli moleküllerce saçılan ışının ufak bir kesrinin görünür alandaki dalga boyunun, gelen ışığın dalga boyundan farklı olduğunu ve buna ilaveten dalga boylarındaki kaymaların, saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu. Bu buluşundan ve olguyu sistematik incelemesinden dolayı 1931 Nobel Fizik ödülünü aldı. Aslında Raman Spektroskopisi, moleküler titreşimleri incelediğinden İnfrared tekniğinin bir tamamlayıcısıdır. Raman Spektroskopisinde örnek moleküller üzerine görünür bölgede monokromatik bir manyetik dalga gönderilerek saçılan ışın incelenir. Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur [28].

İnfrared spektroskopisindeki gibi klasik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.1.3.1. Klasik mekanik

Numune üzerine ν_0 frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde molekülün pozitif ve negatif yükleri ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı etkileşecektir. Başlangıçta molekülün bir dipol momenti yoksa dış alanın etkisiyle molekülün + ve – yük merkezleri birbirinden ayrılacak, dolayısıyla bir dipol moment oluşacaktır. Eğer başlangıçta molekülün bir dipol moment varsa yani molekülde + ve – yük merkezleri bulunuyorsa dipol, uygulanan alanın etkisiyle değişecektir [29]. Bu etkileşme;

$$\vec{\mu} = \alpha E \quad (2.11)$$

ile ifade edilir. Burada μ ve E vektörel, α ise tensördür.

$\vec{\mu}$: indüklenmiş dipol moment

α : molekülün polarize olma yatkınlığı

Eşitlik (2.11)’deki terimler daha açık yazılırsa;

$$\mu_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (2.12)$$

$$\mu_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (2.13)$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (2.14)$$

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 \quad (2.15)$$

ifadesi elde edilir.

$\alpha_{i,j}$: j doğrultusundaki elektrik alan bileşeninin i doğrultusunda indüklediği dipol moment kat sayısıdır. Polarize olma yatkınlığı Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_o Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}\right)_o Q^2 + \dots \quad (2.16)$$

elde edilir. Burada;

α_e : Molekülün denge konumundaki kutuplanabilirliği,

$Q \equiv r - r_e$: Titreşim koordinatı

r: Verilen bir anda çekirdekler arası uzaklık

Eğer molekül v_{tit} frekansıyla titreşiyorsa, Q'nun kendisi, zamanın fonksiyonu olmalıdır.

$$Q = Q_o \sin(2\pi v_{tit} t) \quad (2.17)$$

(2.16) denkleminde ilk iki terim alınıp, (2.17) de kullanılırsa;

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_o Q_o \sin(2\pi v_{tit} t) \quad (2.18)$$

Bu ifade (2.12) eşitliğinde yerine yazılırsa ve $E = E_o \sin(2\pi v_o t)$;

$$\vec{\mu} = E_o \alpha_e \sin(2\pi v_o t) + E_o \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_o Q_o [\sin(2\pi v_o t) \cdot \sin(2\pi v_{tit} t)] \quad (2.19)$$

elde edilir. Bu ifade trigonometri kullanılarak yeniden düzenlenecek olursa;

$$\vec{\mu} = E_o \alpha_e \sin(2\pi v_o t) + E_o Q_o \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_o [\cos 2\pi (v_{tit} - v_o)t \cdot \cos 2\pi (v_{tit} + v_o)t] \quad (2.20)$$

bulunur. Eğer moleköl titreşimi sırasında α değişiyorsa, bu titreşim raman spektroskopisinde gözlemlenebilir [29].

2.1.3.2. Kuantum kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ve moleküllerin çarpışması ile açıklanabilir. Örnek moleküller ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonlarıyla esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler.

Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından moleköl tarafından saçılan fotonun frekansı ν_0 olacaktır. Bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Rayleigh saçılmasında sadece bir pik gözlenir ve titreşim geçişleri ile ilgili bilgi vermez.

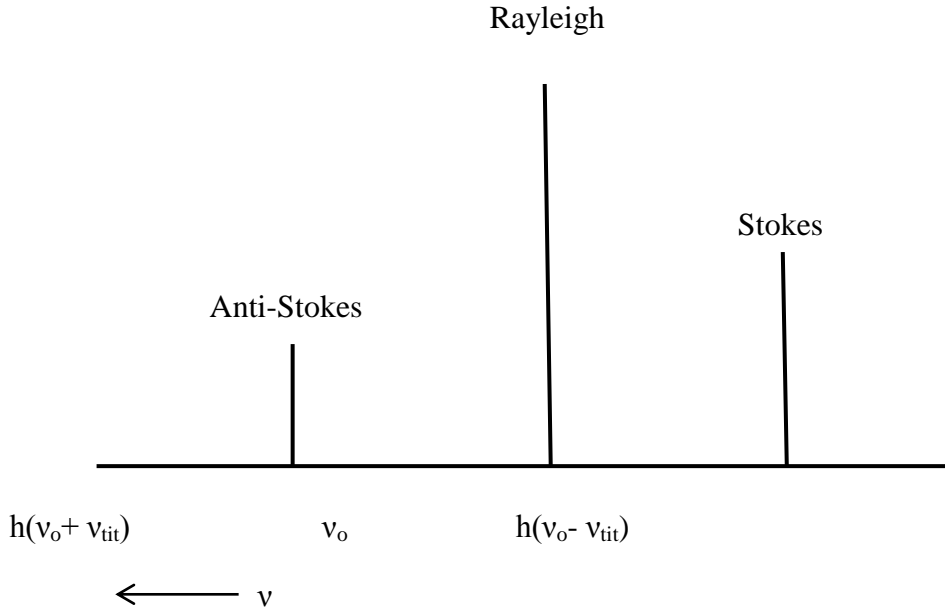
Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu_0$ enerjili fotonlarla örnek moleküller arasında bir enerji alışverişi olur. Bunun sonucunda kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir.

Eğer moleköl, başlangıçta taban titreşim enerji seviyesinde ise, fotondan belirli bir enerji soğurarak uyarılmış duruma geçer. Saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ olacaktır. Bu saçılmaya Stokes saçılması denir.

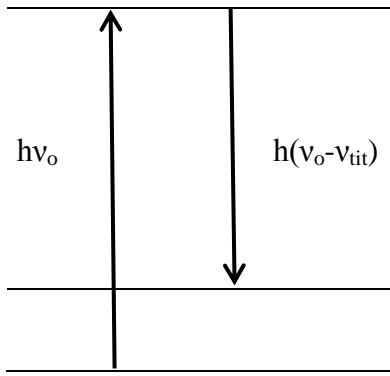
Moleköl başlangıçta uyarılmış enerji seviyesinde ise, fotona enerji aktararak taban durumuna geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ dir. Bu saçılmaya da Anti-Stokes saçılması denir.

Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları Raman saçılmaları olarak da bilinir [29].

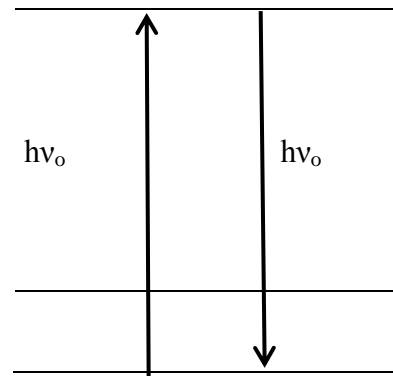
Taban titreşim enerji seviyesindeki moleköl sayısı; oda sıcaklığında, birinci uyarılmış enerji seviyesindeki moleköl sayısından fazla olduğu için Raman Spektrumlarında Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Bu nedenle titreşimsel Raman Spektroskopisinde Stokes çizgileri incelenir [21]. Bu saçılmalar Şekil 2.2 ve Şekil 2.3 de verilmiştir [29].



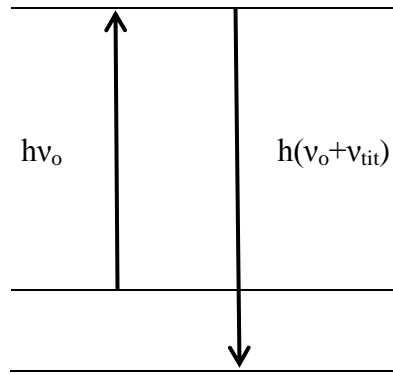
2.2. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılımlarına ait şiddetlerin şematik gösterimi



a) Stokes Saçılması



b) Rayleigh Saçılması



c) Anti-Stokes Saçılması

Şekil 2.3. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi.

2.1.4. İnfared ve Raman Spektroskopilerinin Karşılaştırılması

IR ve Raman Spektroskopileri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.3 de verilmiştir.

Tablo2.3. IR ve Raman Spektroskopilerinin karşılaştırılması [29].

IR	RAMAN
Soğurulan veya geçen ışık incelenir.	Saçılan ışık incelenir
Kaynak olarak beyaz ışık kullanılır.	Kaynak olarak görünür ve morötesi bölgede monokromatik bir E.M. Dalga kullanılır.
$\partial\mu/\partial r \neq 0$ ise titreşim IR aktiftir.	$\partial\alpha/\partial q \neq 0$ ise titreşim Raman aktiftir.
Eşit iki atom moleküllerinin IR spektrumu gözlenmez.	Eşit iki atomlu moleküller Raman'da gözlenir.

Örnek hazırlamada Raman Spektroskopisi IR ye göre daha avantajlıdır. Çünkü Raman Spektroskopisinde pencereler, mercekler ve diğer optik bileşenler için cam hücreler kullanılırken, IR de daha kırılğan ve atmosferik olarak daha az dayanıklı kristal halojenürler kullanılır [30].

Raman spektroskopisinde lazer kaynağı, numunenin küçük bir alanına kolaylıkla odaklanabilir. Bunun sonucunda çok ufak numuneler bile incelenebilir.

Raman Spektroskopisi tekniğinde, çözünürlüğü sınırlı olan maddeler ince toz halinde ezilir ve bir tarafı açık bir çukurluk içine konularak analiz edilebilir. Polimerler ise herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan analize alınabilir; oysa bu tip örneklerin IR çalışmalarında polimerin analizden önce film veya kalıp halinde standart bir şekilde hazırlanması gerekir [31].

Raman Spektroskopisi tekniğinin İnfared tekniğine göre numune hazırlamada temel üstünlüğü sulu çözeltilerin kullanımına olanak vermesidir. Suyun Raman ışını ile saçılması çok zayıf, IR absorpsiyonu ise çok kuvvetlidir. Bu nedenle sulu çözeltiler IR ile değil Raman Spektroskopisiyle incelenir. Bu özellik biyolojik ve inorganik sistemler için ve su kirliliği sorunlarına ilişkin çalışmalarda önemlidir [31].

Raman spektrumlarında, IR spektrumlarından daha az çakışmış pik bulunur. Bunun sonucu olarak kantitatif ölçümler daha kolay yapılır.

Raman numune düzenekleri nemden etkilenmez.

Raman Spektroskopisi numuneye zarar vermeyen bir yöntemdir. Bu sayede aynı örnek diğer analizlerde de kullanılabilir [32].

IR spektrumunda moleküllerin yapısında bulunan ve şiddeti az olan bazı bantlar (-C=C-, -C≡C-, -N=N-, -S-S-, -C-O-C-) Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir.

2.1.5. İnfrared ve Raman Aktiflik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared veya raman aktif olabilmesi şartı 2.21 ve 2.22 denklemlerinde verilmiştir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi_n \vec{\mu} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.21)$$

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.22)$$

İki düzey arasındaki geçiş olasılığı, infrared tekniğinde de raman tekniğinde de geçiş dipol momentinin karesi ($[\mu_{nm}]^2$) ile orantılıdır.

Bir moleküle sahip olduğu simetri işlemi uygulanırsa, molekül ilk durumuna göre değişmez. Bundan dolayı 2.21 ve 2.22 denklemlerindeki integral terimine bir simetri işlemi uygulanırsa değişmemesi gerekir. Yani integral içindeki üç terim de ayrı ayrı indirgenemez temsile karşılık gelir. Bu üç indirgenemez temsilin direkt çarpımı tamamen simetrik olan indirgenemez temsile karşılık gelmeli veya onu içermelidir. Taban titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu $\{\Psi_m\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu $\{\Psi_n\}$ ise Q_k ile aynı simetri türündendir. Bir temel geçişin infrared aktif olabilmesi için μ dipol momentinin x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi normal kiplerin simetrisi ile aynı olmalıdır. Moleküler titreşimlerin raman aktif olabilmesi için ise α polarize olma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az birinin normal kiplerin simetrisi ile aynı türden olması gerekir [14,21,33].

İnfrared ve raman aktiflik şartları birbirinden farklı olduğu için infrared spektroskopisinde gözlemlenmeyen bir titreşim raman da gözlemlenebilir. Bunun tersi de geçerlidir. Bunların yanı sıra bazı titreşim frekansları her iki spektroskopi tekniğinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse

infraredde gözlenen titreşimler ramanda gözlenmez ya da raman da gözlenen titreşimler infraredde gözlenmez. Bu olaya “karşılıklı dışarlama ilkesi” denir [16].

2.1.6. Moleküler Simetri

Molekülün simetrisi, molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni ile oluşur. Bir moleküle ait nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri işlemleri sonunda moleküle ait en az bir noktanın yeri değişmeden kalırsa bu gruplara “nokta grupları” adı verilir.

Moleküllerin simetri özelliğinden yararlanılarak karakter tabloları oluşturulmuştur. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle bir molekülün simetrisi biliniyorsa, molekülün $3N-6$ tane titreşiminden infrared aktif olanlar bulunabilir [16,25,33].

2.1.7. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Temel titreşimler; bir moleküle ait tüm atomlarının özdeş faz ve özdeş frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlerdir. N tane atoma sahip bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Temel titreşim serbestlik derecesi ise $3N-6$ (doğrusal molekül için $3N-5$)’dir. Çünkü üç eksen etrafındaki ötelenme ve üç eksen etrafındaki dönme serbestlik derecelerini çıkarmamız gerekir. N atomlu molekülün sadece $3N-6$ (doğrusal ise $3N-5$) tane titreşim modu vardır. Çok atomlu bir moleküle ait herhangi bir titreşim $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [19].

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde bulunurken, çok az bir kısmı ise uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunur. Bundan dolayı bir molekülün infrared spektrumlarında en şiddetli bandlara temel titreşim düzeyinden birinci titreşim düzeyine geçişlerde rastlanılır. Çünkü en fazla geçiş olasılığı bu seviyeler arasındadır. Bu geçişlerin olduğu frekanslara “temel titreşim frekansları” denir. Temel titreşim bandlarına ek olarak üst ton, birleşim ve fark bandları da gözlenebilir. Temel titreşim frekansının iki veya üstü katlarında (2ν , 3ν) üst ton geçişleri ortaya çıkar. İki veya daha fazla

temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark frekansları ortaya çıkar. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır.

Aynı simetri türünde etkileşme oluşması için bir temel titreşim ile bir üst ton ya da birleşim frekansı birbirlerine çok yakın olması gerekir. Böyle bir durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözlenmez, bunların yerine temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerinden sapmış iki şiddetli band gözlenir [19,34]. Bu etkileşmeyi ilk defa Fermi CO₂ molekülünün frekanslarının incelenmesi sırasında gözlemlediğinden bu etkileşme “Fermi Rezonansı” olarak bilinir.

2.1.8. Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok başvurulan yöntemlerden biri grup frekansı yöntemidir. Moleküle ait tüm atomlarının özdeş faz ve frekansta hareket etmesi olarak tanımladığımız temel titreşimlerin genlikleri birbirinden farklıdır. Çünkü titreşim frekansları kütle ile ters orantılıdır.

Molekülün yapısındaki bir grup, moleküldeki diğer atomlara göre daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) ya da daha ağır atomlardan (CCl, CBr, Cl gibi) oluşuyorsa, bu grupların harmonik titreşim genlikleri (veya hızları) moleküle ait diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasından dolayı, bu tür grupların, molekülünün geri kalan kısmından bağımsız hareket ettiği varsayılır. Başka bir deyişle bir molekülde bir grup titreşirken, bu grubun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün diğer kısmının titreşimlerinin potansiyele katkısı birbirinden olabildiğince farklıdır. Bu yüzden; titreşen grup, molekülün diğer bölümünden bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Harmonik osilatörün frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.23)$$

denklemleri ile verilir. Bu ifadede

k : kuvvet sabiti,

μ : İndirgenmiş küttedir.

Eğer kütle sabiti büyük ise; atomların denge pozisyonundaki hareketleri zorlaşır. Bundan dolayı, çift veya üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlara göre daha yüksektir [14,16,21,25].

Bazı grup frekansları Tablo2.4' de verilmiştir.

Tablo2.4. Grup Frekansları [16,35].

Gruplar	Gösterimleri	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
C-H gerilme (Aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 - 2872±5
CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 - 2853±10
C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
C≡O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Moleküllerin normal titreşimlerini iki gruba ayırabiliriz:

a) İskelet titreşimleri

b) Grup titreşimleri

1400-700 cm⁻¹ dalga aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine “parmak izi bölgesi” adı verilir [16,20].

2.1.9. Molekül Titreşim Türler

Bir molekülün herhangi bir frekansta titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” denir. Titreşim hareketlerinin belirlenmesi çok basit de olabilir, çok karmaşık da olabilir. Eğer bir titreşim hareketi karmaşık ise, temel titreşimlere bölünerek incelenebilir [3,12,13]. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 2.4’de verilmiştir. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört temel titreşim türüne ayrılabilir.

2.1.9.1. Gerilme titreşimi (*Stretching*)

Bağın eksen doğrultusunda periyodik olarak yaptığı uzama ve kısalma hareketidir. v ile gösterilir. Bağ uzunluğundaki değişim yer değiştirme vektörleri ile verilir. Molekülün tüm bağları periyodik olarak uzuyorsa ya da kısalıyorsa bu harekete “simetrik bağ gerilmesi”, bağlardan biri uzarken diğeri kısalıyorsa buna da “asimetrik bağ gerilmesi” adı verilir.

2.1.9.2. Açı bükülme titreşimleri (*Bending*)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. δ ile gösterilir. Açı bükülme titreşimlerinin özel şekilleri şunlardır:

Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açı, bağlar tarafından kesiliyor ve bu nedenle periyodik olarak değişiyor ise bu harekete makaslama denir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultudadır ve yönleri ise terstir.. δ_s ile gösterilir.

Sallanma (Rocking) : Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bağlar arasındaki ya da bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının değişmesi hareketidir. Bu titreşim hareketinde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. ρ_r ile gösterilir.

Dalgalanma (Wagging) : Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Tüm atomlar denge konumunda aynı düzlemdeyken bir atomun düzleme dik hareket etmesi durumunda gözlenir. Bu titreşim hareketi w ile sembolize edilir.

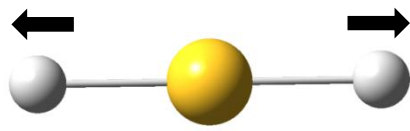
Kıvrırma (Twisting) : Moleküllerin doğrusal ve düzlemsel olmadığı durumlardabağların, atomlar tarafından bükülmesidir. Bağlardan biri ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Bu titreşim hareketinde bağdeforme olmaz. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile sembolize edilir.

2.1.9.3. Burulma titreşimi (Torsion)

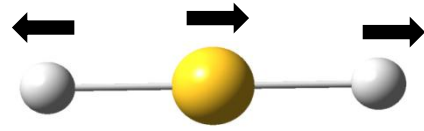
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak, periyodik olarak değişimi hareketidir. τ harfi ile sembolize edilir.

2.1.9.4. Düzlem dışı açı bükülmesi (Out of plane bending)

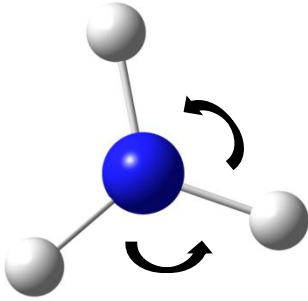
Atomların hareketi ile düzlemin deforme edilmesi hareketidir. Genellikle kapalı halka oluşturan moleküllerde gözlemlenir. Hareketin şeklinden ötürü “şemsiye titreşimi” olarak bilinir. γ ile sembolize edilir.



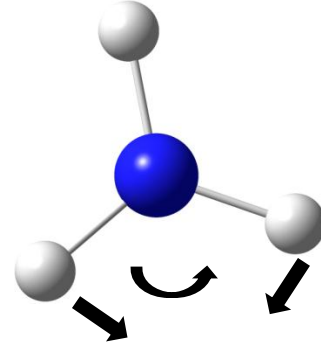
Simetrik Gerilme



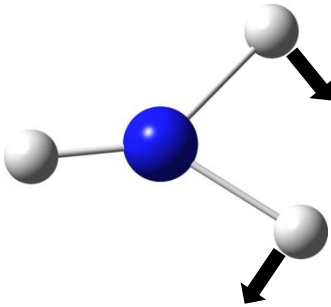
Asimetrik Gerilme



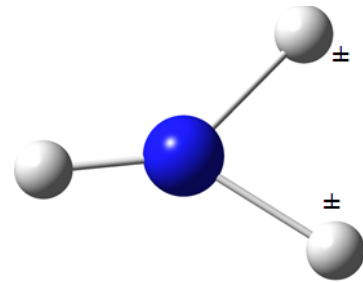
Açı Bükülmesi



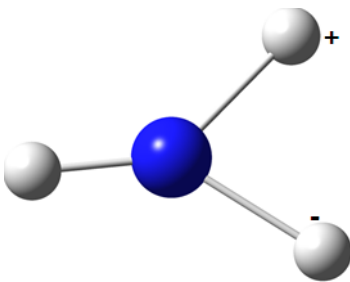
Makaslama



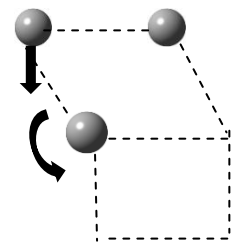
Sallama



Dalgalanma

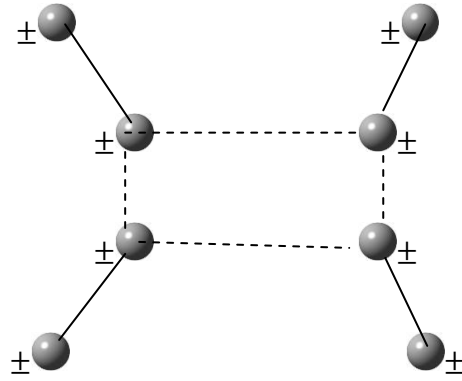


Kıvrırma



Burulma

Şekil 2.4. Molekül titreşim türleri



Düzlem Dışı Açık Bükülmesi

Şekil 2.4.'ün devamı

2.2. Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri temel fizik yasalarına dayanarak hesaplar. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi yöntemleri, moleküllerin yapısını ve spektroskopik özelliklerini incelerken, iki gruba ayrılır:

- Moleküler Mekanik
- Elektronik yapı teorisi

Bu iki metotta da birbirine benzer hesaplamalar yapılır. Bu hesaplamalar;

- Belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplamaktır.
- Geometrik optimizasyon yapmaktır. Geometrik optimizasyon denge durumu geometrisini diğer bir ifadeyle, en düşük enerjiye sahip moleküler yapıyı bulmaktır. Geometrik optimizasyon temelde enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine dayanır.
- Molekülün titreşim frekanslarını hesaplamaktır. Moleküldeki atomların hareketlerinden kaynaklanan molekülün titreşim frekanslarının hesabı, enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden elde edilir [14].

Moleküler mekanik hesaplamaları molekülün yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik yasalarının kullanırken, elektronik yapı metodları ise kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniğinde bir molekülün enerjisi ve diğer büyüklükleri;

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.24)$$

Schrödinger denklemi ile verilir. Burada H, hamiltonyen işlemcisidir. Schrödinger denkleminin çok büyük atomlu sistemler için tam çözümü mümkün olmadığından yaklaşık çözümler yapılır. Bu denklem kullanılarak hidrojen atomunun tam çözümü yapılmıştır. Elektronik yapı metodları, değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir. Bu metotlar iki ana sınıfta toplanır:

- a) Yarı deneysel metotlar.
- b) Ab initio metotlardır.

Yarı deneysel metotlar: Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda, oldukça fazla deneysel veri kullanılır. MINDO, AM1, MP3, PM6 hesaplama metodları yarı deneysel metotlardandır.

Ab initio metotları: Bu metotlar, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine, ilgili molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel değer kullanmaz [14,36]. Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektumlarının kuantum mekaniksel ab initio metodlar ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 yılında yaptığı klasik çalışmalarına dayanır [14,37]. Bu çalışmalarında Pulay "kuvvet" ya da "gradyent" metodu adı verilen yöntemi önermiştir. Pulay'ın bu konuya temel katkısı, enerjinin birinci türevinin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci türevler kullanılarak ab initio metotları kullanılarak spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT), Möller-Plesset Teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanmaktadır [25,38,39].

Birinci türevler geometrik optimizasyonu, ikinci türevler kuvvet sabitini ve titreşim frekanslarını, dipol momentlerin türevleri ve IR şiddetlerini verir. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS,

HONDO, Q-CHEM, AMPAC gibi paket programların tamamı farklı mertebelerden analitik türevler kullanır. Tablo 2.5’de enerjinin türevlerinden nelerin hesaplanabileceği verilmiştir. Bu tabloda

E_e : Toplam Enerji

R : Atomik Koordinatlar

ϵ : Elektrik Alan Bileşenine karşılık gelir [14,25,40].

Tablo 2.5. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması [14,25,41].

Türev	Hesaplanan Büyüklük
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$	Polarizasyon türevleri, harmonik yaklaşımda raman şiddeti

2.2.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Protonun kütlesi (1.673×10^{-24} g) elektronun kütlesinden yaklaşık (0.109×10^{-28} g) 1840 kat daha büyüktür. Bunun sonucu olarak elektronun hareketi çekirdekte daha fazladır. Böylece çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisinin yanında ihmal edilebilir. Bu yaklaşıma “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” adı verilir. Bu yaklaşımda çekirdekler arası etkileşim nükleer hamiltonyene dahil edilir. Nükleer hamiltonyen dışında kalan kısım “elektronik hamiltonyen (H_e)” olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır [26]. Bu durumda Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.25)$$

Sistemin toplam enerjisi de aşağıdaki eşitlikteki gibi ifade edilir.

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.26)$$

Burada;

E^T : Elektronların hareketinin sebep olduğu kinetik enerji,

E^V : Çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi,

E^J : Elektron-elektron itme terimi

E^{XC} : Değiş-tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir. Bu terim elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalanını içerir. Değiş-tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir ve kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti-simetriğinden meydana gelir. Farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisi ise korelasyon enerjisi olarak ifade edilir..

Çekirdek ve elektronların hareketi birbirinden bağımsız olduğu varsayılırsa, çok elektronlu sistemin toplam dalga fonksiyonu, Ψ , elektron ve çekirdek dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir [42].

$$\Psi = \Psi_e \Psi_\zeta \quad (2.27)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımından kaynaklanan hatalar, ilk üç periyottaki atomlar için ihmal edilebilecek düzeydeyken, dördüncü ve beşinci periyotlar için önemli hale gelir [42].

2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde (DFT) [44, 45] enerji, elektron yoğunluğuna (ρ) bağlıdır. Bu teoride sıkça kullanılan kavramların tanımları aşağıdaki gibidir.

Elektron Yoğunluğu: Bir noktadaki elektronların yoğunluğudur.

Tekdüze Elektron Gazı Modeli: Bir bölgedeki elektron dağılımının, sisteme düzgün şekilde dağılmış n tane elektron ve sistemi nötr hale getirebilecek miktarda pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayanan idealize edilmiş bir modeldir. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımı V hacimli bir küp içinde olduğu, elektron yoğunluğunun da $\rho = n/V$ ile ifade edildiği ve ρ 'nun sabit kaldığı kabul edilir [42].

Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir [27,43]. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve $F(f)$ ile gösterilir. Elektronun konuma bağlı olarak yoğunluğundaki değişim fonksiyoneldir.

2.2.2.1. Karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Dalga mekaniğinde HF teorisi değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri açısından iyi sonuç vermez. Ancak kinetik enerji hesaplamalarında çok iyi sonuç vermektedir. DFT modeli ise kinetik enerjiden ziyade değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç vermektedir. Bundan dolayı HF ve DFT yerine iki hesaplama yönteminin de iyi sonuç verdiği noktaları göz önünde bulunduran karma hesaplama modeli türetilmiştir ve iyi sonuç vermektedir. Bu yöntemlerin iyi sonuç verdiği noktalar; bağ enerjileri, toplam enerjiler, iyonizasyon enerjileri gibi büyüklüklerdir [16,44-49].

2.2.2.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Becke, HF ve DFT enerji ifadelerini birleştirerek farklı bir enerji ifadesi yazılabilir düşüncesi ile değiş-tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi için bir karma model önermiştir. Bu karma model aşağıdaki gibidir [25,46].

$$E_{\text{karma}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{X}} \quad (2.28)$$

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

$$E_{\text{B3LYP}} = E^{\text{T}} + E^{\text{V}} + E^{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (2.29)$$

olarak elde edilmiştir.

2.2.3. Geometrik Optimizasyon ve Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)

Geometrik optimizasyon, moleküllerde denge durum geometrisinin hesaplanma yöntemidir. Bu metot “gradyent metodu” ya da “kuvvet alanı metodu” olarak da ifade edilir. Hesaplamalar moleküler sistem belli bir geometrideyken yapılır. Geometrik yapının değişmesi enerji de dahil birçok parametreyi değiştirir. Molekülün yapısında meydana gelen çok küçük değişiklikler sonucu enerjinin koordinatlara bağımlılığına “potansiyel enerji yüzeyi (PES)” adı verilir [25,36]. Kısaca PES; moleküler yapı ile enerji arasındaki bağıdır. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi bilindiği takdirde, denge durumundaki geometriye karşılık gelen en az enerjili nokta bulunabilir.

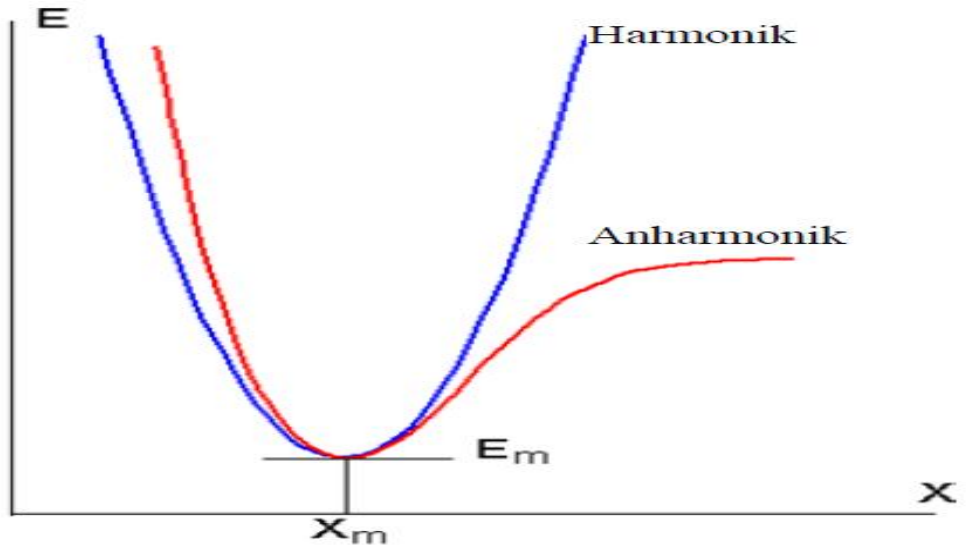
Denge konumuna karşılık gelen minimum enerjili noktaları hesaplamak için önce aşağıdaki ifadede görülen gradyent vektörü g hesaplanır.

$$\langle g | = \rho = (\partial E / \partial X_1, \partial E / \partial X_2, \dots) \quad (2.30)$$

Daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır.

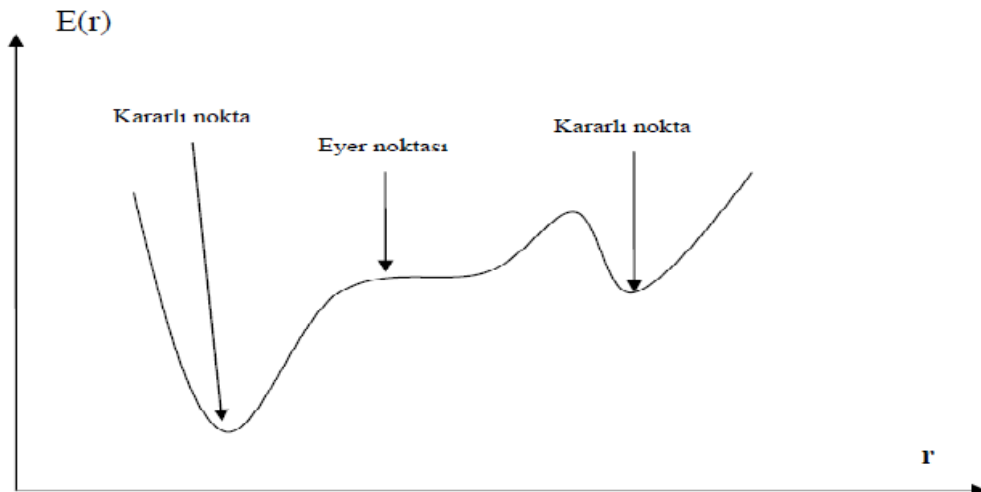
$$\langle g | = (0, 0, 0, \dots) \quad (2.31)$$

Bu geometri, molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır.



Şekil 2.5. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği [42].

PES'deki minimumlar, sistemin dengede olduğu bölgelere karşılık gelmektedir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi birçok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Bu minimumlara "lokal minimum" denir, lokal minimumların en düşük enerjili olanına "global minimum" adı verilir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan yerler vardır. Bunlara eyer noktaları denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş halini karşılamaktadır[42]. PES'deki eyer noktaları Şekil 2.6.'da verilmiştir [16].



Şekil 2.6. Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktaları[16].

2.2.4. Temel Setler

Temel set, atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir molekül orbitali atom orbitallerinin doğrusal toplamları şeklinde yazılabilir. Bu yazım şeklinin dayanağı ise, atomların molekülü oluşturması ve aynı tür atomların farklı moleküllerde benzer özellikler gösterdikleri varsayımdır [14,19,42]. Ψ_i molekül orbitali ile Φ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_\mu \quad (2.32)$$

Burada;

$c_{\mu i}$: Molekül orbital açılım katsayısı

Φ_μ : Tek elektron dalga fonksiyonudur.

Tek elektronlu H atomu için Φ_{nlm} atom orbitali küresel koordinat sisteminde radyal fonksiyon $R_{nl}(r)$ ve küresel fonksiyon $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ olmak üzere ikiye ayrılır. Küresel harmonik terim θ ve φ açılarına bağlı iki kısma ayrılır.

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \times Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.33)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \times \Phi(\varphi) \quad (2.34)$$

2.31'deki eşitliğindeki radyal terim, çekirdekten ortalama uzaklığı gösterir ve orbitalin enerjisini belirler. Küresel harmonik terim ise, sabitleri verir ve orbitalin şeklini belirler. Yapılan hesaplamalarda önemli olan orbitalin enerjisi olduğu için çoğu zaman radyal fonksiyon ifadesi orbital olarak adlandırılır ($\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)$) [19,42].

J.C. Slater en küçük kareler yöntemini kullanarak temel setleri kolayca açıklayan bir algoritma geliştirmiştir. Slater'in geliştirmiş olduğu bu eşitliğe "Slater Tipi Orbitaller (STO)" adı verilir. Önceleri temel fonksiyon olarak, H atomunun atom orbitallerine benzerliği nedeniyle STO'lar kullanılmıştır. STO eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$STO = R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.35)$$

Burada;

$$\zeta = \frac{z-s}{n^*} \quad (2.36)$$

ζ : Orbital sabiti

z : Çekirdek yükü

s : Perdeleme sabiti

n^* : düzeltilmiş baş kuantum sayısıdır.

STO eşitliği molekül orbitallerinin hesaplanmasında çok iyi sonuçlar vermesine karşın integral hesaplamaları çok uzun zaman alıyordu. Bu sorunu gidermek için 1950 yılında S.F. Boys Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) kullanarak atomik orbitallerin doğrusal birleşimi (LCAO) yöntemi ile STO benzeri orbitaller oluşturmuştur [19,42,50]. Boys'un GTO'leri aşağıdaki şekilde verilir. Bunlar gerçek orbitaller değil, sadece basit fonksiyonlardır.

$$g(\alpha, r) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.37)$$

Burada;

α : Fonksiyon genişliğini belirleyen bir sabit,

c : l, n, m'ye bağlı bir sabittir.

s , p_y , d_{xx} tipi gaussian fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, r) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, r) &= \left(\frac{204\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} x y e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Bu ifadeler “ilkel gaussianlar” olarak adlandırılır. Sınıflandırılmış gaussianlar ise aşağıda verilmiştir.

$$\Phi_\mu = \sum d_{\mu p} g_p \quad (2.39)$$

Burada;

$d_{\mu p}$: Herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitler,

g_p : İlkel gaussianlardır.

Sonuçta bir moleküler orbital aşağıdaki gibi verilir.

$$\Psi_i = \sum c_{\mu i} \Phi_{\mu} = \sum c_{\mu i} (\sum d_{\mu p} g_p) \quad (2.40)$$

Bir molekül orbitali veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

Farklı üs ve katsayılar içeren çok sayıda GTO'ların toplanması ile STO benzeri fonksiyonlar elde edilebilir. Buna göre STO-3G temel fonksiyonu gaussian tipi fonksiyonlarla şöyle tanımlanabilir.

$$\text{STO-3G} = c_1 e^{-\alpha_1 r^2} + c_2 e^{-\alpha_2 r^2} + c_3 e^{-\alpha_3 r^2} \quad (2.41)$$

Burada α ve c sabitlerdir ve varyasyon hesabında kullanılmazlar. 6 GTO kullanılıyorsa STO-6G elde edilir. Daha çok fonksiyon kullanılmasına rağmen, hesaplamalar daha hızlı fakat sonuçlar çok da doğru değildir. Daha doğru sonuç elde etmek için ilkel gaussian fonksiyonlarının sayısını artırmak gerekir.

Atom orbitallerini tanımlamak için birçok temel set önerilmiştir. Bu temel setlerden bazıları aşağıda verilmiştir.

Minimal Temel Setler : (STO-nG) olarak gösterilebilir. Burada n; bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan ilkel gaussianların sayısıdır. Örneğin STO-3G temel setinde, 3 tane ilkel gaussianın toplamı bir STO'ya karşılık gelir. Minimal temel setler herhangi bir atom için iç kabuk (core) ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda temel fonksiyon içerir.

Split Valans Temel Setleri : Pople tipi temel set olarak da bilinir. K-nlmG genel yapısına sahiptir. Burada

K : İç orbitalleri temsilen kaç tane ilkel gaussian kullanıldığını gösterir.

nlm : Valans orbitallerinin kaç tane temel fonksiyona yarıldığını ve bunları temsilen kaç tane ilkel gaussian kullanıldığını verir. nl split valans, nlm triple valans olarak

adlandırılır. Bu simgelerin kuantum sayıları ile ilgili yoktur. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüklerini değiştirirken şekillerini değiştirmez [42].

3-21G temel setinde core orbitalleri üç tane GTO'dan oluşur. Valans orbitallerinin iç kısmı 2 GTO'dan, dış kısmı 1 GTO'dan meydana gelir. Valans orbitalleri iki fonksiyona ayrılmıştır.

6-31G temel setinde core orbitalleri altı tane GTO'dan oluşur. Valans orbitallerinin iç kısmı üç tane ilkel gaussianın daraltılmasından meydana gelir, dış kısmı ise 1 tane ilkel gaussian ile temsil edilir. Valans orbitalleri iki fonksiyona ayrılmıştır.

6-311G temel setinde, iç orbitaller 6 tane ilkel gaussianın daralmasından meydana gelirken, değerlik orbitalleri üç fonksiyona ayrılmıştır. 3,1,1 ilkel gaussian içerir.

Polarize Temel Setler : Bir atomun temel halini belirlerken, gerekli olandan daha çok açısal momentumu orbitallere ekler ve onların şeklini değiştirir. Polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da hesaba katar. 3-21G* [3-21G(d)] gibi, temel set hidrojen atomu için p orbitallerini de göz önüne alıyorsa 6-311** [6-31G(d,p)] gibi gösterilir.

Difüz Fonksiyonlu Temel Setler : s- ve p- fonksiyonlarının daha küçük versiyonlarıdır. Orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüz fonksiyonlu temel setler elektron yoğunluğu çekirdekten uzaktaki sistemler, eksi yüklü sistemler, düşük iyonlaşma enerjili sistemler, ayrılmış haller için önemlidir. Difüz fonksiyonları + ile gösterilir. Örneğin 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüz fonksiyonları eklenmiş anlamına gelir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu eklenmiş halidir [19,42].

2.2.5. SQM Metodu

Pulay'ın [37] gradyent metodunda, enerjinin koordinatlara göre birinci türevi sıfır olduğunda molekülün denge durumu geometrisi bulunur. Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi de kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinin hesaplanmasıyla molekülün titreşim frekansları bulunur. 1970'li yıllarda çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitleri ilk sistematik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki hata miktarı titreşim frekanslarını etkiler bu nedenle ölçülen frekans

ile hesaplanan frekans arasındaki farkı azaltmak için ölçekleme yöntemi geliştirilmiştir. Bu konudaki ilk çalışmalara bakıldığında 1974'te Pulay ve Meyer tarafından kullanılan basit ölçekler karşımıza çıkmaktadır [51]. Hesaplanan kuvvet sabitleri sistematik olarak gerçeğinden büyük değerler verdiği için, hesaplanan değer sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmıştır. Farklı gruplar tarafından aynı dönemde benzer çalışmalar yapılmıştır [52,53].

DFT/B3LYP 6-31G(d) modeli için SQM metodunu 1995 yılında P. Pulay ve G. Rauhut geliştirmiştir [54].

SQM metodu ile hesaplamalarında izlenen yol aşağıda özetlenmiştir.

i) İlk olarak incelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin kartezyen koordinatları veri olarak girilir.

ii) Geometrik optimizasyon yapılır: Geometrik optimizasyon için hesaplama yöntemi ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci türevi gradyent vektörünü verecek olup, bu vektörün sıfır olması moleküler sistemin denge durumuna karşılık gelecektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.

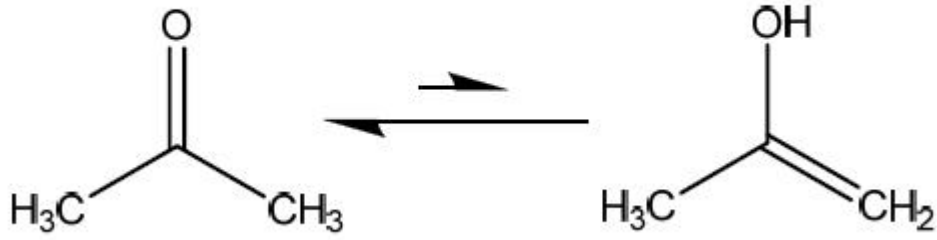
iii) Molekülün titreşim frekansları hesaplanır: Geometrik optimizasyon yapıldıktan sonra elde edilen geometrinin kartezyen koordinatları veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen model ile enerjinin ikinci türevi hesaplanır, bu türev kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımında hesaplanır. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

2.3. Tautomerizm

Atomlarının farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına karşın, hızlı bir denge ile birbirlerine dönüşebilen izomerlere "tautomer", bu olaya da "tautomerizm" denir [19,55].

Tautomerde bir hidrojen atomu farklı yerde bulunduğu için iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir. Bunlar Şekil 2.7'de gösterildiği gibi dengede olan iki

farklı yapıdır. Rezonans yapılar da yalnızca elektronların yeri değiştir [55]. Tautomerler rezonans sınır formülleri değillerdir. Enerji düzeyleri birbirlerine çok yakın ve atomların uygun hareketleriyle birbirlerine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. Tautomerik değişmeyi bir kimyasal tepkime gibi kabul etmek doğru bir düşüncedir [56].



Şekil 2.7. Tautomerik denge

Tautomerizm iki grupta incelenebilir.

a) Valans Tautomerizmi: Valans tautomerizmi bir molekülde atomlar arası mesafenin değişmesidir. Bu değişme sırasında herhangi bir atomun molekülden ayrıldığı bir ara ürün yoktur [56].

b) Proton Tautomerizmi: Proton tautomerizminde proton molekülün bir ucundan ayrılıp hızla başka bir ucundaki atoma bağlanması söz konusudur. Organik kimyada en çok kullanılan tautomerizm türüdür [57].

2.4.Çözücü Etkisi

Bu bölüme kadar gaz fazında yapılan hesaplamalardan bahsedildi fakat bir molekül için yapılan hesaplamalarda çözücü etkisini de hesaba katmak mümkündür. Molekül ile çözücü arasındaki etkileşimi hesaplamak için kullanılan yöntemlerden biri öz uyumlu olan (SCRF/CPCM) yöntemidir. Çözücü dielektrik ortamı hesaplamalar için önemlidir. SCRF/CPCM metodu ile hesaplanabilecek parametreler arasında; suyun tautomerizme etkisi, su içinde bulunan molekülün çevresel etkilerle değişen dipol momenti ve molekül geometrisi bulunmaktadır. Ayrıca bu yöntem molekülün genel

yapı özelliklerini ve kararlılık durumunu su içinde en verimli şekilde hesaba dayalı olarak veren bir yöntemdir [58].

2.5. HOMO-LUMO Enerjileri

Moleküler orbital teorisinde, moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaşırlar ve molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Moleküle ait bu orbitaller, moleküldeki elektronların bulunma olasılığının yüksek olduğu yerler olarak düşünülebilir [59,60]. Kimyasal reaksiyona katılan temel orbitaller HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) orbitalleridir. HOMO enerjisi (E_{HOMO}) molekülün elektron verme (π_{donor}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}) molekülün elektron alma (π_{acceptor}) yeteneği olarak tanımlanır [59].

HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır [59,61]. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri birbirine yaklaştıkça etkileşim de daha kolay olacaktır. Başka bir ifadeyle ΔE enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi, Elektronegatiflik ve Kimyasal sertlik gibi parametreler hesaplanabilir. Bu parametrelerden İyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{\text{HOMO}}$); gaz fazında bir molekülden bir elektron koparmak için gerekli enerji, Elektron ilgisi ($A = -E_{\text{LUMO}}$); gaz fazında bir moleküle bir elektron eklendiği zaman enerji miktarındaki artış olarak ifade edilir. Elektronegatiflik ($x = \frac{I+A}{2}$); moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücü olarak tanımlanırken, Kimyasal sertlik ($\eta = \frac{I-A}{2}$) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik derecesi yüksek olan moleküllerde molekül içi yük transferi ya hiç gerçekleşmiyordur, ya da çok az gerçekleşiyordur [59,62].

2.6.Yük Analizi

Atomik yükler, elektron yoğunluğunun aksine kuantum mekaniksel olarak tam olarak hesaplanamazlar. Bu nedenle yük analizi için kullanılan bütün metotlar belli ölçülerde rastgelelik ihtiva ederler [15,59]. Yük analizinde en çok kullanılan Mulliken yük dağılımı ile Natural (Doğal) Yük Analizi (NBO) yöntemleridir.

Mulliken yük dağılımı yönteminin temelinde dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken yükleri eşit olarak dağıtmasına dayanır. Yani bu yöntemde iki orbitalin çakışması ihmal edilmiştir. Mulliken yük dağılımı metodu eksikliklerine rağmen çok yaygın olarak kullanılır. Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır [44,59].

NBO metodu HOMO-LUMO etkileşimleri, molekül içi ve moleküller arası bağlar, yük transferi ve konjugative etkileşimler hakkında bilgi verir.

2.7. Boltzmann Dağılımı

Temel halde bulunan atomlar enerji absorblayarak uyarılmış hale geçer. Bu olaya “absorbsiyon” denir. Absorbsiyon şiddetinde temel halde bulunan atomların sayısına göre değişim gösterir [63,64]. Sistem dengede iken herhangi bir uyarılmış enerji düzeyindeki atom ve moleküllerin sayısı “Boltzmann Dağılımı” ile verilir [65,66].

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left[\frac{-(E_i - E_j)}{RT}\right] \quad (2.42)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = 1 \quad (2.43)$$

Burada; N, tautomer sayısı; E enerji, i ve j sırasıyla en yüksek ve en düşük enerjilere karşılık gelen alt indisler ve g ise dejenereliktir [66].

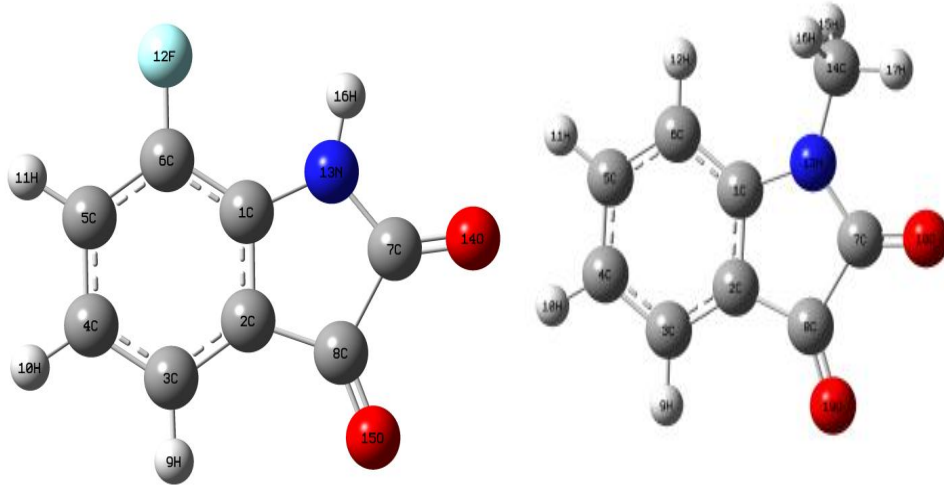
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez kapsamında incelenen 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin bileşikleri katı halde Alfa Aesar firmasından alınmıştır. İki bileşiğin de saflık derecesi %97 olup, bu kimyasalların görüntüleri Şekil3.1. de verilmiştir. Moleküllerin FT-IR spektrumları Kırıkkale Üniversitesi Merlab laboratuvarlarında bulunan Bruker FT-IR spektrometresi ile 4000–400 cm^{-1} aralığında, oda sıcaklığında ve 2 cm^{-1} spektral çözünürlük ile kaydedilmiştir. FT-Raman spektrumları ise yine Kırıkkale Üniversitesi Merlab laboratuvarlarında 4.0 cm^{-1} çözünürlüğe sahip, 1064 dalga boyu kullanan NXR FT-Raman aleti ile 3500-200 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.



7-Fluoroisatin

1-Methylisatin



Şekil3.1. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin bileşiklerinin yapısı

Bu tezin teorik hesaplamalarında Gaussian 09[9] ve Gaussview 5.0 [10] paket programları kullanılmıştır. Hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu ile B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 7-Fluoroisatin Molekülünün Tautomerik Formlarının Teorik Hesaplama Sonuçları ve Enerji Analizi

Bir bileşiğe ait farklı moleküler yapılar bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ciddi bir şekilde etkiler [67,68]. Bu tez çalışmasında 7-Fluoroisatin molekülünün 5 farklı tautomerik formu elde edilmiştir. Bu moleküle ait tautomerlerin atomik yapıları ve uzayda dizilişleri Şekil 4.1.'de, toplam enerji değerleri, enerji farkları ZPE (sıfır noktası doğrulama enerjisi) enerjileri ve dipol moment değerleride Tablo 4.1.'de verilmiştir. Tautomerler sırası ile 7Fl-1, 7Fl-2, 7Fl-3, 7Fl-4 ve 7Fl-5 olarak adlandırılmıştır. Yapılan hesaplamalar, 7-Fluoroisatinin, 5 tautomerik yapısı içerisinde en düşük enerji değerinin 7Fl-1'e (-612.4712505 Hartree) ait olduğunu göstermektedir. Bu durum 7Fl-1'in en kararlı form olduğunu göstermektedir.

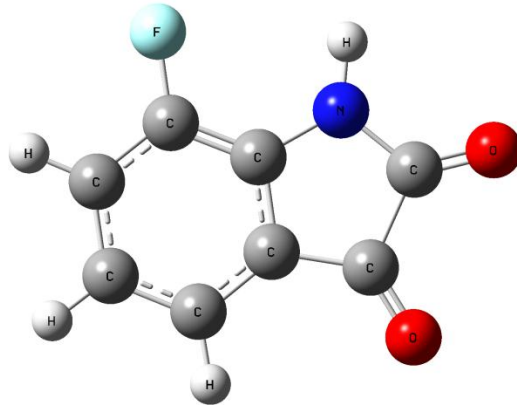
Tablo 4.1. *Tautomerler için hesaplanan toplam enerji, enerji farkları, sıfır noktası doğrulama enerji ve dipol moment değerleri*

Yapı	E_{tot} (Hartree)	ΔE^a (Hartree)	Zero-point correction (Hartree/Parçacık)	Dipol moment (Debye)
7Fl-1	-612,4712505	0.00	0,106528	5,3928
7Fl-2	-612,4479234	0,0233271	0,106504	1,8737
7Fl-3	-612,4474812	0,0237693	0,106490	3,4006
7Fl-4	-612,4184789	0,0527716	0,105789	5,7287
7Fl-5	-612,4078708	0,0633797	0,105255	7,9368

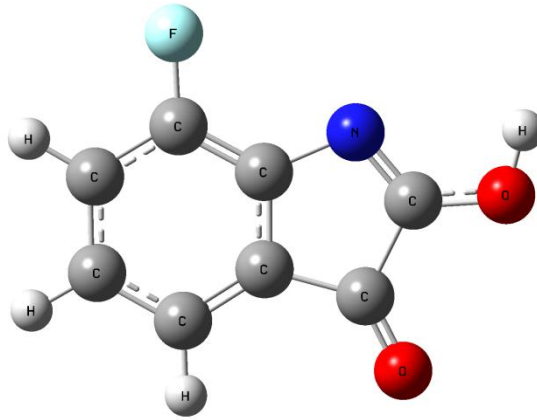
^a $\Delta E = |E_n - E_1|$ tautomerin enerjisi ile en kararlı form arasındaki enerji farkı

Tablo 4.1'de de görüldüğü üzere molekülün tautomerik formlarının toplam enerjileri 7Fl-1 için -612.4712505 Hartree, 7Fl-2 için -612.4479234 Hartree, 7Fl-3 için -612.4474812 Hartree, 7Fl-4 için -612,4184789Hartree ve 7Fl-5 için de -612.4078708 Hartree olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu hesaplamalara göre kararlılık sıralaması 7Fl-1>7Fl-2>7Fl-3>7Fl-4>7Fl5 şeklinde bulunmuştur. Bu gösterime göre yukarıda da belirtildiği üzere en kararlı form 7Fl-1 olmuştur. Tautomerik yapılarda en kararlı yapı (7Fl-1) ile en kararlı ikinci yapı (7Fl-2)

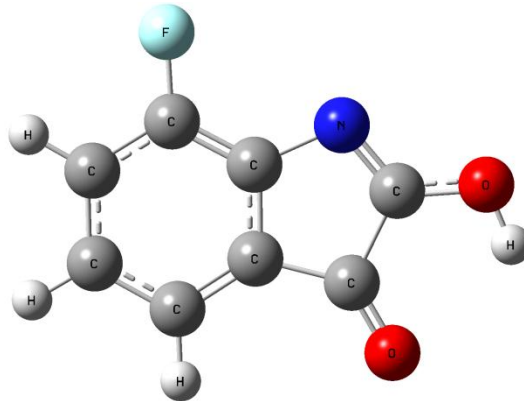
arasındaki enerji farkı 0,0233271Hartreeolarak hesaplanmıştır. 7F1-1 ile kararlılığı en az olan yapı (7F1-5) arasındaki enerji farkı da 0,0633797Hartree, 7F1-1 formunda Hidrojen atomu Azot atomuna bağlıyken 7F1-2 formunda Oksijen atomun bağlanmıştır. Bu da bize en kararlı iki yapı arasındaki enerji farkının Hidrojen atomunun yer değiştirmesinden kaynaklandığını göstermektedir. 7F1-3 ile 7F1-4 formları arasındaki enerji farkları da Hidrojen atomunun yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. 7F1-2 ile 7F1-3 ve7F1-4 ile 7F1-5 arasındaki enerji farkları da Hidrojen atomunun yöneliminden oluşmaktadır.



7-Fluoroisatin-1 (7FI-1)

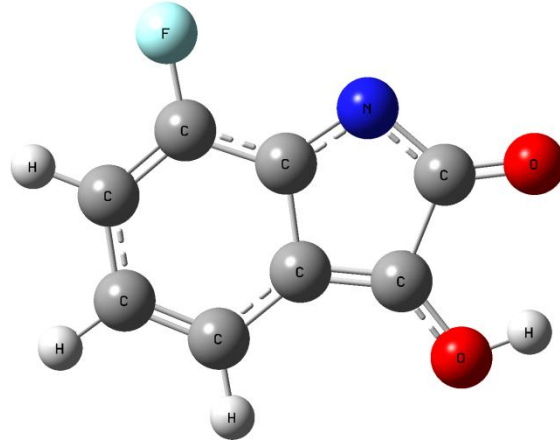


7-Fluoroisatin-2 (7FI-2)

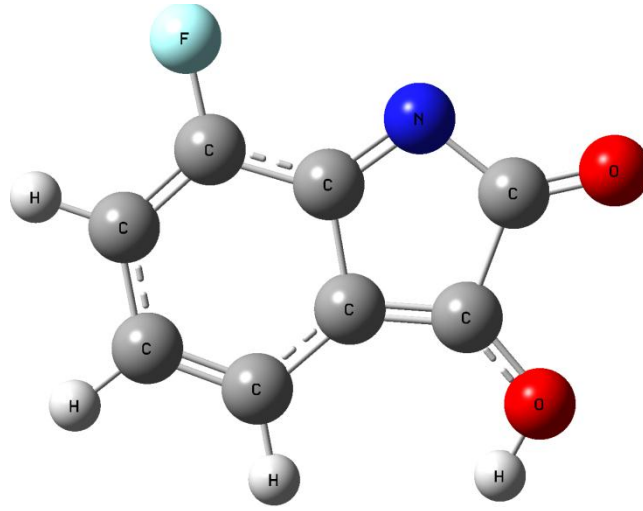


7-Fluoroisatin-3 (7FI-3)

Şekil 4.1. 7-Fluoroisatin molekülünün tautomerik formları



7-Fluoroisatin-4 (7FI-4)



7-Fluoroisatin-5 (7FI-5)

Şekil 4.1.'in devamı

Boltzman dağılımı kullanılarak tautomerlerin bulunma yüzdeleri hesaplanmıştır. Boltzman dağılımına ait bağıntı aşağıda verilmiştir. Yapılan hesaplamaların sonucu Tablo 4.2.'de verilmiştir. Tablo 4.2. incelendiğinde 7F1-1 formu % 99.99'luk bulunma yüzdesine sahiptir. 7F1-2 formu da % 1.862×10^{-9} bulunma yüzdesi ile ikinci sırada yer almaktadır.

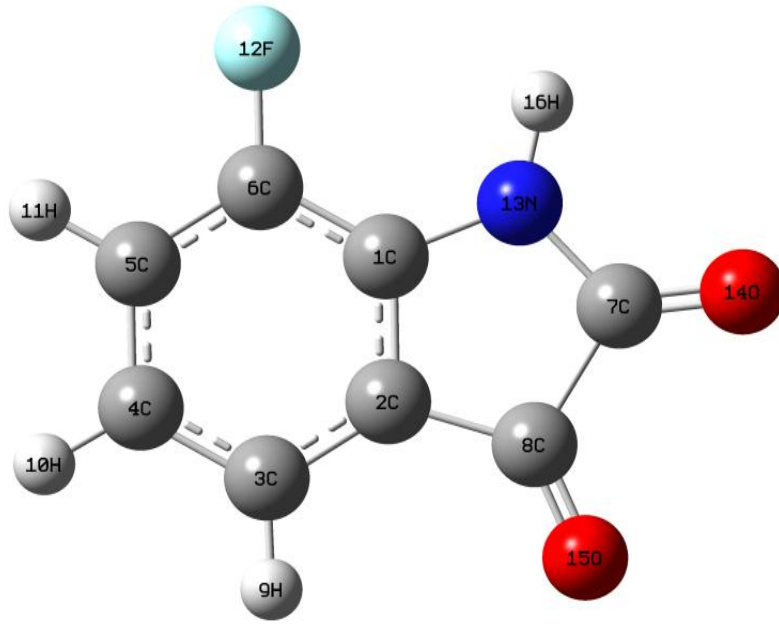
$$N_i/N_j = g_i/g_j \exp [-(E_i-E_j)/RT] \quad (4.1)$$

Burada $R = kN_0$ olup, k ; Boltzman sabiti, N_0 ise Avagadro sayısıdır.

Tablo 4.2. *Tautomerlerin bulunma yüzdeleri*

No	Toplam Enerji (Hartree)	Bulunma Yüzdesi (%)
7F1-1	-612.471251	99.99
7F1-2	-612.447923	1.862×10^{-9}
7F1-3	-612.447481	1.166×10^{-9}
7F1-4	-612,418479	5.333×10^{-23}
7F1-5	-612.407871	7.042×10^{-28}

En kararlı yapıya sahip 7F1-1 formunun atom numaraları Şekil 4.2.'de, DFT metodu ve B3LYP/6-311++G(d,p)temel seti kullanılarak tautomerler için hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları da Tablo 4.3.'de, verilmiştir. Tautomerlerde aynı atomlar arasında Hidrojen atomunun yer değiştirmesi veya yöneliminin değişimi sonucu farklı bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. En kararlı yapı olarak hesaplanan 7FI-1'in moleküler yapısı ve atom numaraları

Tablo 4.3. 7-Fluoroisatin molekülünün tautomerlerine ait bağ uzunluğu ve açı değerleri

	X-ray	7F1-1	7F1-2	7F1-3	7F11-4	7F1-5
Bağ uzunluğu (Å^o)						
C(1)—C(2)	1,403 ^a	1,405	1,406	1,410	1,480	1,485
C(2)—C(3)	1,385 ^a	1,391	1,384	1,385	1,429	1,434
C(3)—C(4)	1,395 ^a	1,395	1,401	1,401	1,361	1,358
C(4)—C(5)	1,374 ^a	1,399	1,393	1,393	1,438	1,446
C(5)—C(6)	1,388 ^a	1,389	1,399	1,399	1,364	1,357
C(6)—C(1)	1,380 ^a	1,383	1,380	1,380	1,423	1,434
C(2)—C(8)	1,448 ^a	1,475	1,484	1,474	1,362	1,359
C(8)—C(7)	1,464 ^a	1,578	1,546	1,540	1,561	1,563
C(7)—N(13)	1,353 ^b	1,387	1,280	1,278	1,368	1,398
C(1)—N(13)	1,413 ^a	1,397	1,428	1,430	1,333	1,313
C(7)—O(14)	1,241 ^b	1,202	1,325	1,326	1,213	1,201
C(8)—O(15)	-	1,203	1,202	1,209	1,307	1,320
C(6)—F(12)	-	1,355	1,346	1,344	1,343	1,341
Açılar (°)						
C(1)—C(2)—C(3)	-	121,310	122,665	122,878	122,366	121,783
C(2)—C(3)—C(4)	-	118,593	117,793	117,758	118,195	118,456
C(3)—C(4)—C(5)	-	120,379	120,373	120,262	120,546	120,919
C(4)—C(5)—C(6)	-	120,274	120,625	120,828	122,396	122,083
C(5)—C(6)—C(1)	-	120,158	119,942	120,004	120,878	121,004
C(5)—C(6)—F(12)	-	120,511	119,043	118,897	120,252	120,630
C(1)—C(6)—F(12)	-	119,331	121,015	121,099	118,870	118,366
C(6)—C(1)—N(13)	-	129,156	127,740	127,427	127,119	127,232
C(2)—C(1)—N(13)	-	111,558	113,658	114,303	117,262	117,013
C(1)—N(13)—C(7)	110,0 ^b	111,554	105,856	105,117	104,277	104,888
N(13)—C(7)—C(8)	107,3 ^b	104,871	113,925	114,083	109,178	108,139
C(7)—C(8)—C(2)	-	104,992	101,290	102,094	106,754	106,624
C(8)—C(2)—C(1)	-	107,025	105,271	104,403	102,529	103,336
C(8)—C(2)—C(3)	-	131,665	132,064	132,719	135,106	134,882
C(2)—C(8)—O(15)	-	130,568	131,550	133,683	132,937	133,663
C(7)—C(8)—O(15)	-	124,440	127,160	124,223	120,309	119,713
N(13)—C(7)—O(14)	126,5 ^b	127,359	125,938	125,602	131,727	128,350
C(8)—C(7)—O(14)	-	127,770	120,136	120,314	119,095	123,510

^a : Kaynak [69]'den alınmıştır.

^b : Kaynak[70]'den alınmıştır.

En kararlı iki yapı arasındaki bağ uzunlukları incelendiğinde bağlar arasındaki en büyük fark Karbon ve Oksijen atomları arasında oluşmuştur. C(7)-O(14) arasındaki bağ 7F1-1 de 1,202 Å⁰ iken 7F1-2 de 1,325 Å⁰ olarak ölçülmüştür. Diğer dikkate değer fark ise Karbon ve Azot atomları arasında ölçülmüştür. C(7)-N(13) arasındaki bağ uzunluğu 7F1-1’de 1,387 Å⁰ olurken aynı bağ uzunluğu 7F1-2’de 1,280 Å⁰ olarak gözlenmiştir. İki form arasındaki bu farklılık 7F1-1’deki Azota bağlı Hidrojen atomunun 7F1-2’de Oksijen atomuna bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu farklılık incelendiğinde Hidrojen atomunun bağlandığı atom ile komşusu arasındaki bağ uzunluğunu artırdığı gözlenmiştir. İki form arasındaki bağ uzunluklarında oluşan diğer dikkate değer farklar ise yer değiştiren Hidrojen atomunun bağlandığı/koptuğu atomlara komşu atomlar arasında gerçekleşmiştir. Örneğin, C(1)-(N13) arasındaki bağ uzunluğu 7F1-1 ve 7F1-2 formlarında sırasıyla 1,397 Å⁰ ve 1,428 Å⁰ elde edilmiştir. C(8)-C(7) arasındaki bağ uzunlukları ise 7F1-1’de 1,578 Å⁰, 7F1-2 ‘de ise 1,546 Å⁰ olarak elde edilmiştir.

En kararlı iki yapı arasındaki bağ açıları incelendiğinde en büyük fark N(13)-C(7)-C(8) arasında meydana gelmiştir. Bu atomlar arasındaki açı 7F1-1 ve 7F1-2 için sırasıyla 104,871⁰ ve 113,925⁰ olmuştur. Kayda değer diğer fark da C(1)-N(3)-C(7) arasında gözlenmiştir. Bu açı 7F1-1 için 111,554⁰ 7F1-2 için 105,856⁰’dir.

Tautomerlere ait hesaplanan ve deneysel parametreler karşılaştırıldığında farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu farklılık deneysel veriler elde edilirken molekülün katı hali, yapılan hesaplamalar da ise molekülün gaz hali kullanıldığından kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlara literatürde rastlanmaktadır.[25,71].

Tautomerdeki atomların değişen yük dağılımları Mulliken ve NBO yöntemleri ile incelenmiş olup, sonuçlar EK 1’de verilmiştir. Tüm tautomerlerde, her iki yöntemde de Flor, Azot ve Oksijen atomları negatif yüke sahiptir. Bu durum F, N ve O atomlarının elektronegatifliğinin yüksek olmasına bağlanabilir. Aynı şekilde her iki yöntemde de Hidrojen atomları pozitif yüke sahiptir.

En kararlı iki tautomerik yapı incelendiğinde Mulliken yönteminde en büyük fark C(1) ile C(6) atomlarında görülmüştür. 7F1-1 formu için C(1) ve C(6) atomlarının

yükleri sırasıyla; $-1,083 e^-$, $-0,698 e^-$ olarak elde edilmiştir. Bu değerler 7Fl-2 için sırasıyla; $-1,353 e^-$ ve $-0,386 e^-$ 'dir. Yük dağılımı NBO yöntemi ile incelendiğinde N(13) ve O(14) atomları 7Fl-1 ile 7Fl-2 formlarında büyük farklılıklar göstermektedir. 7Fl-1'deki N(13) atomu $-0,617 e^-$ değerine sahipken, aynı atomun 7Fl-2'deki değeri $-0,513 e^-$ olarak gözlenmiştir. O(14) atomunu yük dağılımını incelediğimizde ise 7Fl-1 ve 7Fl-2 formlarında sırasıyla $-0,524 e^-$ ve $-0,625 e^-$ olarak hesaplanmıştır. Buradan da anlaşılacağı gibi Hidrojen atomu Azot atomuna bağlı iken Azot atomunun, Oksijen atomuna bağlı iken ise Oksijen atomunun negatif yük değeri artmaktadır. Başka bir deyişle Hidrojen atomu olduğunda bu atomdan Azot ve Oksijen atomlarına yük geçişi olmaktadır. Bunun sonucu olarak EK 2 incelendiğinde de görüleceği üzere NBO yönteminde Azot ve Oksijen atomlarının negatif yüklerinin diğer atomlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum literatüre de uygundur [25,71].

7-Fluoroisatin molekülünün tautomer yapıları ile ilgili yaptığımız hesaplamalar sonucu yukarıda da belirtildiği üzere 7Fl-1 formu en kararlı yapı olarak bulunmuştur. Bundan sonra 7-Fluoroisatin ile ilgili yapılan tüm hesaplamalarda 7Fl-1 formu kullanılmıştır.

4.2.7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin Moleküllerinin Üzerindeki Çözücü Etkisi ve Enerji Analizi

Çözücü, bileşiğin yapısı ve kimyasal özellikleri üzerinde büyük rol oynar [67,72]. Molekülün üzerindeki çözücü etkisi Tomasi ve yardımcıları tarafından geliştirilmiş PCM (Polarizable Continuum Model), Barone ve yardımcılarının uyarladığı COSMO (Conductor-Like Screen Model) yöntemiyle (CPCM) incelenmiştir [42].

Bu bölümde 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin farklı çözücüler (benzen, toluen, kloroform, anilin, THF, aseton, etanol, asetonitril, DMSO ve su) içindeyken enerji ve dipol momentlerindeki değişimler incelenmiştir. Yapılan hesaplamalarda B3LYP modeli ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. 7-Fluoroisatin için elde edilen sonuçlar Tablo 4.4.'de ve 1-Metilisatin için ise Tablo 4.5.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. dielektrik sabitindeki artışa göre hazırlanmıştır. Tablolardan da görüleceği üzere dielektrik sabiti artarken sistemin(molekül + çözücü) enerjilerinde düşüş meydana gelmiştir. Örneğin 7-Fluoroisatin molekülü gaz fazında ($\epsilon=1$) iken enerjisi -612,47125046 Hartree, Aseton ($\epsilon=20,49$) içindeyken enerjisi -612,48493927 Hartree ve Su ($\epsilon=78,36$) içindeyken enerjisi -612,48559245 Hartree olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde 1-Metilisatin molekülü gaz fazında ($\epsilon=1$) iken enerjisi -552,52896246 Hartree, Aseton ($\epsilon=20,49$) içindeyken enerjisi -552,54253532 Hartree ve su ($\epsilon=78,36$) içindeyken enerjisi -552,54321154 Hartree olarak ölçülmüştür. Bu da bize çözücü içerisinde sistemin(molekül + çözücü) kararlılığının arttığını göstermektedir. Başka bir ifade ile çözücü polaritesindeki artış, çözücü-molekül arasındaki etkileşimi de artırmaktadır [67,73,74].

Moleküllerin dipol momentlerindeki değişimi incelersek, dipol moment değerlerinin dielektrik sabitini ile birlikte arttığı görülmektedir. Çevresel polaritedeki artışla birlikte 7-Fluoroisatin molekülünün dipol momentleri 5,3928 Debye ile 7,6175 Debye arasında 1-Metilisatin molekülünün dipol momentleri de 6,3706 Debye ile 9,1337 Debye arasında kademeli bir şekilde artış göstermektedir. Ortamın polarlığı arttıkça yük merkezleri arasındaki uzaklık da artmaktadır. Bu da dipol momentte artışa sebep olmaktadır. Çözücü etkisinin araştırılmasında CPCM iyi sonuçlar vermektedir.

Tablo 4.4. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözümler içinde hesaplanan enerji ve dipol moment değerleri

Çözücü	$E_{tot}(\text{Hartree})$	$\Delta E_{\text{çözünme}}(\text{Hartree})$	Dipol Moment (Debye)	Dielektrik sabiti (ϵ)
Gaz Fazı	-612,47125046	-	5,3928	1,00
Benzen	-612,47859279	0.00734233	6,4341	2,27
Toluen	-612,47887637	0.00762591	6,4783	2,37
Kloroform	-612,48213525	0.01088479	7,0103	4,11
Anilin	-612,48325609	0.01200563	7,1981	6,89
THF	-612,48343532	0.01218486	7,2294	7,42
Aseton	-612,48493927	0.01368881	7,4979	20,49
Etanol	-612,48509318	0.01384272	7,5259	24,85
Asetonitril	-612,48531421	0.01406375	7,5663	35,69
DMSO	-612,48543545	0.01418499	7,5886	46,83
Su	-612,48559245	0.01434199	7,6175	78,36

$$\Delta E_{\text{çözünme}} = |\Delta E_{\text{çözücü içinde}} - \Delta E_{\text{gaz fazında}}|$$

Tablo 4.5.1-Metilisatin molekülünün farklı çözümler içinde hesaplanan enerji ve dipol moment değerleri

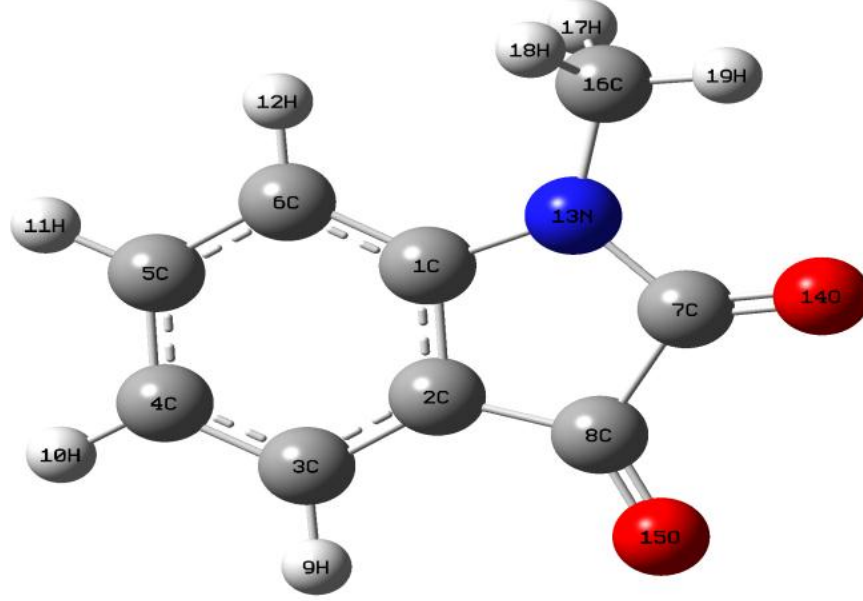
Çözücü	$E_{tot}(\text{Hartree})$	$\Delta E_{\text{çözünme}}(\text{Hartree})$	Dipol Moment (Debye)	Dielektrik sabiti (ϵ)
Gaz Fazı	-552.52896246	-	6.3703	1,00
Benzen	-552.53611092	0.00714846	7.6487	2,27
Toluen	-552.53639275	0.00743029	7.7034	2,37
Kloroform	-552.53966543	0.01070297	8.3642	4,11
Anilin	-552.54080635	0.01184389	8.6055	6,89
THF	-552.54098954	0.01202708	8.6448	7,42
Aseton	-552.54253532	0.01357286	8.9825	20,49
Etanol	-552.54269440	0.01373194	9.0178	24,85
Asetonitril	-552.54292312	0.01396066	9.0690	35,69
DMSO	-552.54304872	0.01408626	9.0971	46,83
Su	-552.54321154	0.01424908	9.1337	78,36

$$\Delta E_{\text{çözünme}} = |\Delta E_{\text{çözücü içinde}} - \Delta E_{\text{gaz fazında}}|$$

4.3. Çözücülerin Yapısal Parametreler Üzerindeki Etkisi

7-Fluoroisatin molekülünün yapısı ve atom numaraları Şekil 4.2.'de verilmiştir.

1-Metilisatin molekülünün yapısı ve atom numaraları Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. 1-Metilisatin molekülünün molekül yapısı ve atom numaraları

7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücü ortamlar içindeki bağ uzunlukları EK 2’de verilmiştir. Karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarına bakarsak, EK 2’de verilen tablo incelendiğinde genel olarak ortamın dielektrik sabitindeki artış ile C(1)-C(2), C(2)-C(3) ve C(5)-C(6) atomları arasındaki bağ uzunluklarının değerlerinin arttığı, C(3)-C(4), C(4)-C(5), C(1)-C(6), C(2)-C(8) ve C(8)-C(7) atomları arasındaki bağ uzunluklarının değerleri ise azaldığı görülmektedir. Gaz fazı ile sulu ortam karşılaştırıldığında C(1)-C(2) ve C(8)-C(7) atomları arasındaki bağ uzunlukları $0,0014 \text{ \AA}$, C(2)-C(3) arasındaki bağ uzunluğunun ise $0,0015 \text{ \AA}$ olduğu görülmektedir. Gaz fazından sulu ortama geçerken Karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının değerlerinde azalma görülen atom çiftlerine baktığımızda en fazla azalma $0,026 \text{ \AA}$ ile C(8)-C(7) atomları arasındaki bağda görülmüştür. En az azalma ise; $0,0004 \text{ \AA}$ ile C(3)-C(4) atomları arasında hesaplanmıştır. Karbon-Azot atomları arasındaki bağ uzunluklarını incelersek, C(7)-N(13) atomları arasındaki bağ uzunluğunun değeri azalırken, C(1)-N(13) atomları arasındaki bağ uzunluğunun değerinin arttığı saptanmıştır. C-O atomları arasındaki tüm bağ uzunluklarının değerlerinde artış gözlenirken C-H atomları arasındaki tüm bağ uzunluklarının değerlerinde azalma gözlenmiştir.

C(3)-C(4) bağları arasındaki bağın uzunluğu gaz fazı, kloroform, benzen, toluen, anilin, THF, aseton, etanol, asetonitril, DMSO ve su sıralaması ile C(4)-C(5) arasındaki bağın uzunluğugaz fazı, benzen, toluen, anilin, THF, aseton, etanol, kloroform, asetonitril, DMSO ve su sıralaması ile, C(1)-C(6) ve C(6)-F(12) atomları arasındaki bağların uzunlukları gaz fazı, benzen, toluen, , anilin, THF, aseton, kloroform, etanol, asetonitril, DMSO ve su sıralaması ile ile azalmaktadır.

1-Metilisatin molekülünün farklı ortamlardaki bağ uzunlukları EK 3’te verilmiştir. C(1)-C(2) atomları arasındaki bağ uzunluğu ortamın artan dielektrik sabiti ile birlikte artış göstermektedir. İki atom arasındaki bağ uzunluğu en az gaz fazında ($1,4079 \text{ \AA}$), en fazla sulu ortamda ($1,4085 \text{ \AA}$) olarak ölçülmüştür. C(2)-C(3) atomları arasındaki bağın uzunluğu da $1,3884 \text{ \AA}$ olarak en az gaz fazında; $1,3912 \text{ \AA}$ olarak sulu ortamda kaydedilmiştir. Aynı şekilde C(4)-C(5) ve C(5)-C(6) atomlarının aralarındaki bağlarda artan dielektrik sabitine paralel olarak artış göstermektedir. Bu iki bağ uzunluğunun gaz fazı ile sulu çözelti arasındaki fark sırasıyla $0,0013 \text{ \AA}$ ve

0,0012 Å olarak hesaplanmıştır. C(3)-C(4), C(2)-C(8) ve C(8)-C(7) arasındaki bağların uzunlukları ise ortamın dielektrik sabiti artarken azalmaktadır. Bu bağ uzunlukları gaz fazında sırasıyla 1,3961 Å, 1,4702 Å ve 1,5710 Å olarak, sulu ortamda ise 1,3952 Å, 1,4609 Å ve 1,5695 Å olarak hesaplanmıştır.

C-N atomları arasındaki bağ uzunluklarını incelediğimizde, 7-Fluoroisatinde olduğu gibi, C(7)-N(13) arasında azalırken, C(1)-N(13) arasında artmış olduğunu görmekteyiz. C(16)-N(13) arasındaki bağ uzunluğu ise artış göstermektedir. 7-Fluoroisatin molekülünde olduğu gibi 1-Metilisatin molekülünde de ortamın dielektrik sabiti artarken C-O arasındaki bağ uzunluklarının arttığı, C-H arasındaki bağ uzunluklarının da azaldığı saptanmıştır.

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinde C(8)-C(7) bağları en uzun bağlardır ve α -dikarbonil bileşiklerin en büyükleri arasındadır. Bu literatüre de uygundur. [75,76].

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin bağ açıları EK 4. ve EK 5.'de verilmiştir. Benzen halkasının deneysel CCC bağ açıları 120° civarındadır [77,78]. 7-Fluoroisatin molekülünün bağ açılarına bakacak olursak; C(3)-C(4)-C(5), C(4)-C(5)-C(6) ve C(5)-C(6)-C(1) bağ açılarının her ortamda 120° civarında iken, C(2)-C(3)-C(4) bağ açısı 120° 'den daha düşük, C(1)-C(2)-C(3) bağ açısı ise daha büyüktür. Benzen halkası dışında kalan CCC bağ açıları ise 104° ile 107° arasında değerler almıştır. 1-Metilisatin molekülündeki CCC bağ açıları ise; C(2)-C(1)-C(6) bağ açısı 120° civarındadır. C(1)-C(2)-C(3) ve C(4)-C(5)-C(6) bağ açıları 120° den daha büyükken, C(5)-C(6)-C(1), C(2)-C(3)-C(4) ve C(3)-C(4)-C(5) bağ açıları daha küçüktür. Benzen halkası dışındaki CCC bağ açıları ise; 104° - 131° arasında değer almaktadır. En büyük CCC bağ açısı değeri sulu ortamda $131,756^\circ$ olarak ölçülen C(8)-C(2)-C(3) bağ açısına aittir.

7-Fluoroisatin molekülünde en büyük açı değeri C(2)-C(8)-O(15) bağ açısına aittir. Bu bağ açısı gaz fazında $130,568^\circ$ iken sulu ortamda $131,303^\circ$ olarak ölçülmüştür. Aynı molekülde bağ açılarının değerleri ortam değişikçe çok az farklılıklar göstermiştir. En büyük açı değeri farkı C(8)-C(7)-O(14) açısında hesaplanmıştır. Bu

açı faz fazında $127,770^\circ$ olarak hesaplanırken, sulu ortamda $126,507^\circ$ 'ye düştüğü görülmüştür.

1-Metilisatin molekülünde en büyük açı değeri, C(8)-C(2)-C(3) atomları arasındaki açıya aittir. Bu açı faz fazında $131,397^\circ$, sulu ortamda $131,756^\circ$ hesaplanmıştır. 7-Fluoroisatin molekülünde en büyük bağ açısı değerine sahip olan C(2)-C(8)-O(15) atomları arasındaki açı 1-Metilisatinde de 130° civarında hesaplanmış olup, bu değer en büyük ikinci değerdir. En büyük açı değeri farkı ise 7-Fluoroisatin molekülünde olduğu gibi C(8)-C(7)-O(14) atomları arasında hesaplanmıştır. Bu bağ açısı gaz fazında $127,547^\circ$ iken, sulu ortamda $126,148^\circ$ olduğu saptanmıştır. Bu bağ açısı her iki molekülde de ortamın artan dielektrik sabitinin tersine düşüş göstermiştir.

EK 6. Ve EK 7.'de sırasıyla 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin molekülüne ait dihedral açılar verilmiştir. EK 6. incelendiğinde görüleceği üzere 7-Fluoroisatin molekülünün dihedral açı değerleri 0° ve 180° olarak hesaplanmıştır. Bu değerler 7-Fluoroisatin molekülünün düzlemsel olduğunu göstermektedir. 1-Metilisatin molekülünün dihedral açıları 0° ve 180° dışında; $-60,7^\circ$ (C1-N13-C14-H15), $60,7^\circ$ (C1-N13-C14-H16), $119,3^\circ$ (C7-N13-C14-H15) ve $-119,3^\circ$ (C7-N13-C14-H16) değerlerini almıştır. Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere, Azot atomuna bağlı Metil grubu 1-Metilisatin molekülünün düzlemselliğini bozmuştur.

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatinin farklı ortamlardaki bağ uzunlukları bağ açlarına göre daha fazla değişmiştir. Ayrıca iki molekül farklı ortamlarda iken bağ uzunlukları deneysel değerlerle farklılık göstermektedir. Bu farklılığı deneysel verilerin moleküller katı halde iken, teorik verilerin de moleküller gaz fazında ve sıvı halde iken elde edilmesine bağlayabiliriz. Ortamın artan polaritesinin (1-78,36 arasında) etkisiyle yük dağılımı en verimli şekilde yeniden olmakta ve bu durumda bağ uzunlukları ile bağ açılarında değişiklik meydana getirmektedir. Bu da bağ uzunluklarındaki farklılığın diğer bir sebebidir.

4.4. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin Moleküllerinin Gaz Fazında Titreşim Frekanslarının Değerlendirilmesi

Gaz fazında bulunan 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin titreşim frekansları sırasıyla Tablo 4.6. ve Tablo 4.7.'de verilmiştir. Tablolarda teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bileşiklerin titreşim frekansları B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanarak hesaplanmıştır. Tablolarda görüldüğü üzere teorik sonuçlarla deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında aralarında iyi bir korelasyon olduğu görülmüştür. 7-Fluoroisatin molekülünün deneysel ve hesaplanan FT-IR ve FT-Raman spektrumları da sırasıyla Şekil 4.4. ve Şekil 4.5'de verilmiştir. 1-Metilisatin molekülünün deneysel ve hesaplanan FT-IR ve FT-Raman spektrumları da Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

7-Fluoroisatin molekülü Cs simetrisine sahiptir ve 16 atomdan oluşmaktadır. Molekülün toplam 42 tane normal titreşim frekansı vardır. 1-Metilisatin molekülü de 7-Fluoroisatin molekülü gibi Cs simetrisine sahiptir. 19 atoma sahip 1-Metilisatin molekülünün 51 tane de normal titreşim frekansı bulunmaktadır. Hem 7-Fluoroisatin hem de 1-Metilisatin moleküllerinin sahip oldukları tüm frekanslar İnfrared ve Raman aktiftir. SQM programı kullanılarak TED dağılımları elde edilmiş ve bu şekilde frekans işaretlemeleri yapılabilmektedir.

Flor atomu ile Metil grubunun frekanslara etkisini açıklamak için, 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin'in önemli titreşim modları karşılaştırılmıştır. 1-Metilisatin molekülünün C=O gerilme titreşimleri 7-Fluoroisatin'e göre daha düşük bir bölgede gözlenmiştir. Bu -CH₃'ün elektron veren yapısından kaynaklanmaktadır. C-C gerilme titreşimleri karşılaştırıldığında 1-Metilisatin'in C-C gerilme titreşimi 7-Fluoroisatin ile karşılaştırıldığında beklenen değerden biraz düşük olduğu görülmüştür. Bu da Flor ve CH₃'ün pozisyonu ve yapısından kaynaklanmaktadır. 7-Fluoroisatin'in C-N gerilme titreşimi beklenen bölgeden daha düşük dalga sayılı bölgede gözlemlenmiştir. Bu şekilde gözlemlenmesinin sebebi Flor atomunun etkisi ve diğer gruplarla karıştırılması olabilir. C-H gerilme titreşimlerinde -F ile -CH₃ grubunun etkisi ihmal edilebilir derecededir.

Tablo 4.6. 7-Fluoroisatin için deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları(cm^{-1}) değerlerinin karşılaştırılması

No	Deneysel		Uns. freq.	Scal. freq	I _{IR}	I _{RA}	Deneysel (TED≥%10)
	IR	Raman					
v ₁	3265 m	3279 sh	3631	3478	18,45	0,05	99 v N13-H16
v ₂	3136 m	3078 m	3206	3071	0,70	9,02	99 v CHbenzen halka
v ₃	3066vw	-	3197	3063	0,30	9,40	99 v CHbenzen halka
v ₄	-	-	3187	3053	0,24	7,29	99 v CHbenzen halka
v ₅	1758 sh	1739 vs	1836	1759	74,47	20,33	78 v C7-O14
v ₆	1734 vs	1729 vs	1816	1740	100,00	100,00	82 v C8-O15
v ₇	1634 vs	1636 s	1674	1646	61,48	0,79	62 v CCbenzen halka
v ₈	1598 s	1600 w	1634	1606	9,10	43,94	69 v CCbenzen halka
v ₉	1492 s	1494 m	1525	1499	25,73	0,29	37 δ CCHbenzen halka + 31 v CCbenzen halka
v ₁₀	1425 m	1454 w	1477	1452	11,72	1,26	32 δ CCHbenzen halka + 21 v CC
v ₁₁	1390 m	1398 m	1403	1379	8,28	0,34	38 δ CNH + 21 v CC
v ₁₂	1321 s	-	1334	1311	27,15	0,64	42 v CCbenzen halka + 16 δ CNH + 15 δ CCH
v ₁₃	1253 s	1281 m	1300	1278	10,15	3,33	33 v CC +22 δ CCH + 18 v CN
v ₁₄	1215 m	1259 vs	1270	1248	18,98	37,43	36 δ CCHbenzen halka + 28 v CF + 20 v CC
v ₁₅	-	-	1232	1211	15,06	14,47	24 v CC + 14 δ CNH + 11 δ CCC
v ₁₆	-	-	1179	1159	4,96	1,35	66 δ CCHbenzen halka + 22 v CC
v ₁₇	1188 vs	1190 s	1160	1140	27,84	7,15	48 v CN + 16 v CC + 11 δ CCH
v ₁₈	1054 w	1055 m	1075	1057	3,40	1,15	49 v CCbenzen halka + 36 δ CCHbenzen halka
v ₁₉	999 m	-	1000	983	8,57	0,46	41 v CC + 19 v CF
v ₂₀	976 m	-	982	965	0,13	0,80	57 γ HCCH + 30 γ CCCH
v ₂₁	-	-	934	918	0,07	0,19	49 γ CCCH + 26 γ HCCH + 16 γ HCCF
v ₂₂	909 m	911 w	910	895	1,17	0,44	26 v CC + 18 δ CCO + 13 v CN
v ₂₃	866 m	868 m	875	860	6,74	1,20	33 δ CCC + 13 δ CCH + 11 v CC
v ₂₄	823 m	-	831	817	1,72	0,38	17 γ OCCO + 15 γ CCCH + 13 γ CCCN + 11 γ CCCO
v ₂₅	774 s	781 w	782	769	9,46	0,20	55 γ CCCH
v ₂₆	-	-	734	722	3,43	0,38	32 γ CCCO + 19 γ CCCH + 11 γ FCCN
v ₂₇	703 m	704 m	689	677	0,66	4,20	39 v CC + 12 δ CCO
v ₂₈	653 vs	655 m	662	651	1,50	11,33	23 δ CCC + 15 δ CCO + 15 δ NCO
v ₂₉	583 m	-	585	575	2,44	2,17	41 δ CCC
v ₃₀	-	566 m	570	560	1,92	16,50	24 v CC + 18 δ CCF + 12 δ CCN
v ₃₁	564 s	-	559	549	3,36	17,46	35 γ CCCO + 13 γ CCCH
v ₃₂	534 m	-	543	534	2,26	10,63	18 γ CCCO + 13 γ CCCO + 12 γ CCCN + 10 γ CCCH
v ₃₃	-	-	492	484	24,87	0,83	34 γ CCNH + 30 γ HNCO
v ₃₄	468 m	470 m	468	460	0,45	3,86	37 δ CCC
v ₃₅	420 m	-	399	392	2,25	1,63	57 γ CCNH + 16 γ CCCO + 10 γ NCCO
v ₃₆	-	377 m	374	368	0,81	6,48	33 δ CCF + 26 v CC
v ₃₇	-	320 s	306	301	0,65	13,51	58 δ CCO + 20 v CC
v ₃₈	-	-	290	285	0,11	11,25	24 γ CCCF + 19 γ CCCN + 19 γ CCCO
v ₃₉	-	218 m	218	214	0,01	11,53	29 γ CCCO + 16 γ CCCF + 12 γ FCCN + 11 γ CCCN
v ₄₀	-	-	211	207	1,19	27,96	25 δ CCF + 24 δ CCC + 22 δ CCN
v ₄₁	-	-	119	117	0,48	3,43	24 γ CCCO + 23 γ CCNC
v ₄₂	-	-	92	90	0,35	4,73	22 γ CCCO + 16 γ CCCO + 14 γ CCCN

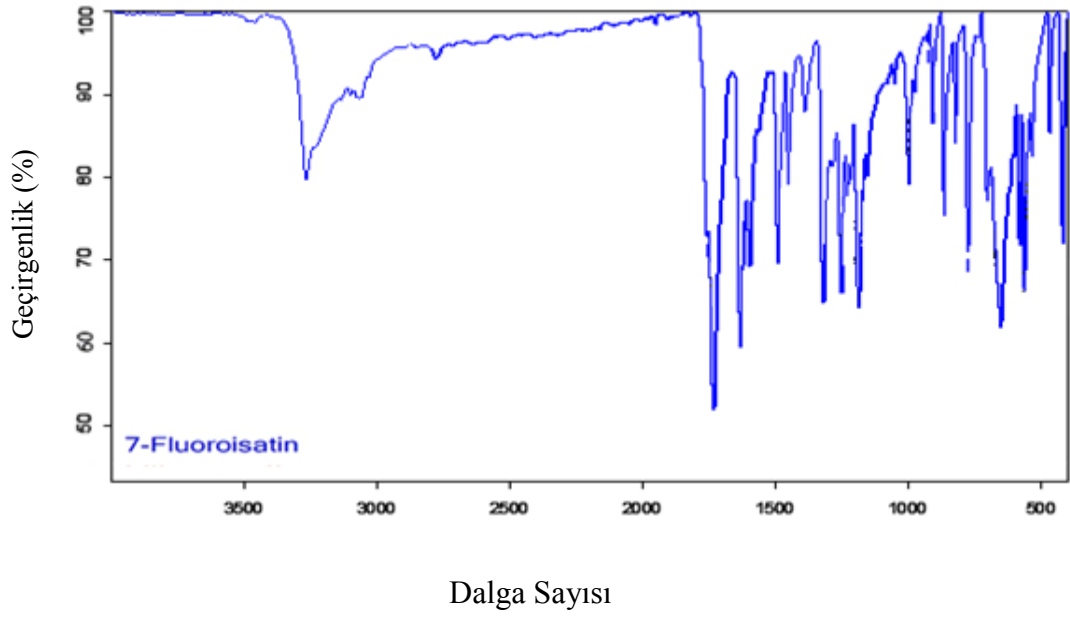
Düzeltilme Çarpanı : 4000–1700 cm^{-1} aralığı için 0,958 ve 1700 cm^{-1} 'den daha küçük frekanslar için 0,983
v; gerime. δ; düzlemiçi açı bükülmesi. γ; düzlem dışı açı bükülmesi. v; çok. s; şiddetli. w; zayıf. m; orta. sh; omuz

Not: I_{IR} ve I_{RA} değerlerinde maksimum değerler 100'e eşitlenmiş diğer değerler de bu orana göre değerlendirilmiştir.

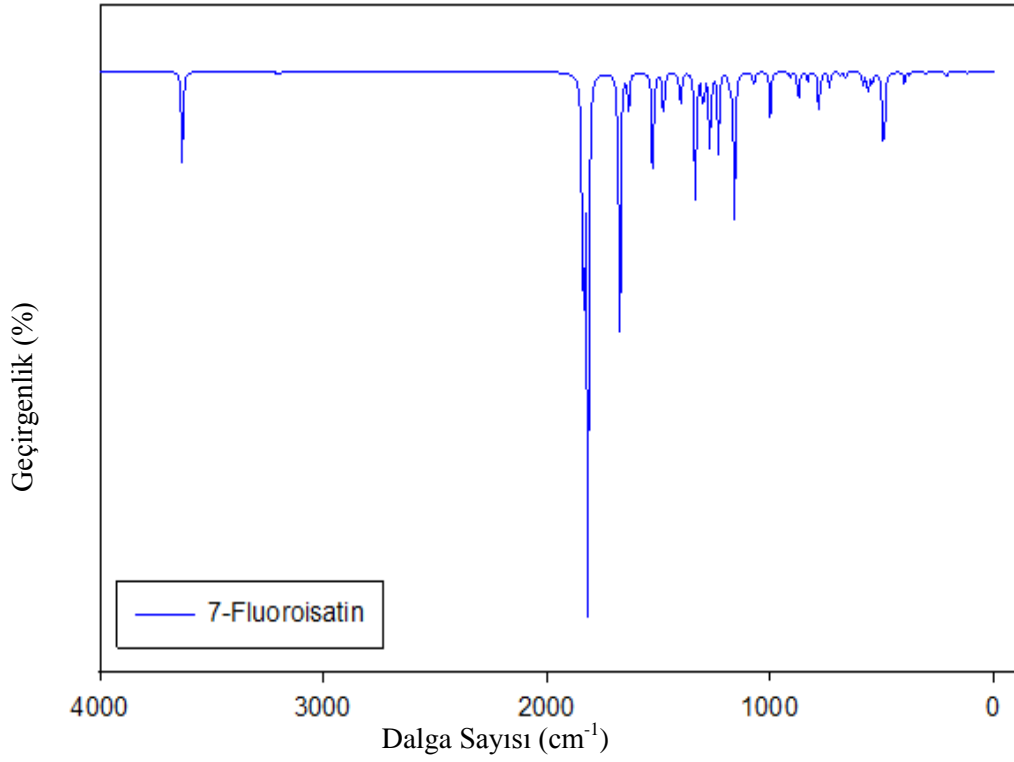
Tablo 4.7.1-Metilistatin için deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerlerinin karşılaştırılması

No	Deneysel		Uns .freq.	Scal. freq	I_{IR}	I_{RA}	Assigment (TED \geq %10)
	IR	Raman					
v ₁	3060 w	3060 s	3200	3066	1,22	0,31	99 v CHbenzen halka
v ₂	-	-	3195	3061	1,83	0,34	98 v CHbenzen halka
v ₃	-	-	3184	3050	0,41	0,18	99 v CHbenzen halka
v ₄	-	-	3173	3040	0,49	0,06	99 v CHbenzen halka
v ₅	-	-	3140	3008	0,07	0,10	100 v CH ₃ (C-H) asimetrik
v ₆	2948 w	2950 m	3080	2951	3,90	0,10	100 v CH ₃ (C-H) asimetrik
v ₇	-	-	3025	2898	7,26	0,22	100 v CH ₃ (C-H) simetrik
v ₈	1743 s	1740 vs	1816	1740	18,86	52,54	54 v C8-O15 + 33 v C7-O14
v ₉	1718 vs	1717 s	1807	1731	100,00	100,00	53 v C7-O14 + 35 v C8-O15
v ₁₀	1603 vs	1610 vs	1650	1622	62,62	1,08	61 v CC benzen halka
v ₁₁	-	-	1632	1604	4,29	2,44	70 v CC benzen halka
v ₁₂	1486 sh	-	1520	1494	2,01	0,43	47 ρ CH ₂ of CH ₃
v ₁₃	1467 vs	-	1501	1475	27,58	0,51	40 δ CCH benzen halka + 25 v CC
v ₁₄	-	1488 w	1499	1474	2,18	0,68	21 ρ CH ₂ of CH ₃ + 20 δ CHH + 14 v CC
v ₁₅	-	1456 w	1495	1470	2,16	1,12	58 α CH ₃ + 21 γ CNCH
v ₁₆	-	-	1452	1427	0,47	3,13	87 CH ₃ şemsiye
v ₁₇	1364 s	-	1388	1364	13,61	0,56	36 v CN + 24 v CC + 11 δ CCH
v ₁₈	1325 vs	1328 s	1353	1330	17,52	17,37	42 δ CCH + 19 v CN + 17 v CC
v ₁₉	-	1308 w	1334	1311	4,49	2,12	36 v CC + 32 δ CCH + 14 v CN
v ₂₀	1253 m	1253 vs	1262	1241	2,07	1,44	19 v CN + 19 δ CCH + 13 δ NCH + 12 v CC
v ₂₁	1192 m	1194 m	1207	1186	1,69	3,16	59 v CC + 30 δ CCH
v ₂₂	1161 m	1161 m	1183	1163	2,73	26,76	67 δ CCH + 22 v CC
v ₂₃	-	-	1146	1127	0,06	4,91	99 t CH ₂ (CH ₃)
v ₂₄	1114 s	1117 s	1130	1111	2,32	3,09	29 v CC + 27 δ CCH
v ₂₅	1089 vs	1091 sh	1106	1087	12,45	35,83	27 v CC + 22 δ CCH + 13 δ CCC
v ₂₆	1035 m	-	1042	1024	9,39	2,11	37 v CN + 22 v CC
v ₂₇	-	1019 s	1039	1021	0,38	2,99	40 v CC benzen halka + 10 δ CCH
v ₂₈	-	-	996	979	0,002	5,03	86 γ CH benzen halka
v ₂₉	993 sh	-	968	952	0,31	1,23	77 γ CH benzen halka
v ₃₀	955 m	956w	956	940	1,96	0,87	32 v CC + 23 δ CCO
v ₃₁	880 m	865w	877	862	2,90	0,18	17 δ CCC + 12 δ CCO + 12 v CN + 11 δ NCO
v ₃₂	863 s	-	875	860	0,11	0,17	83 γ CCH benzen halka
v ₃₃	816 m	817w	826	812	0,59	0,15	21 γ OCCO + 14 γ CCCN + 11 γ CCCC
v ₃₄	757 vs	-	766	753	12,20	0,40	67 γ CH benzen halka
v ₃₅	-	-	732	720	0,48	1,21	39 γ CC + 26 γ CH
v ₃₆	701 s	703 vs	712	700	0,56	5,55	29 v CC + 26 δ CCC
v ₃₇	684 m	685m	698	686	0,32	76,00	23 δ CCC + 17 δ CCO + 10 δ NCO
v ₃₈	556 m	560 m	560	550	0,18	5,39	43 δ CCC + 10 δ CCN
v ₃₉	543 m	-	553	544	0,08	16,46	32 γ CCCC + 14 γ CCCH + 11 γ CCCN
v ₄₀	-	527 s	530	521	2,14	8,29	24 δ CCN + 17 v CC + 17 v CN + 15 δ CNC
v ₄₁	-	483 vs	485	477	0,32	9,39	26 v CC + 19 δ CCC + 17 v CN
v ₄₂	473 vs	-	481	473	5,09	34,28	36 γ CCCC + 23 γ CNCO
v ₄₃	-	-	405	398	0,16	1,20	46 γ CCCC + 24 γ CCCH
v ₄₄	-	328 m	329	323	1,07	5,44	40 δ CCO +21 δ CNO + 15 v CC
v ₄₅	-	296 m	295	290	0,53	8,69	32 δ CCO + 29 δ N-CH ₃ + 14 v CC
v ₄₆	-	252 w	271	266	0,01	4,27	28 γ CCCC + 21 γ CCCN + 12 γ CNCH
v ₄₇	-	171 m	239	235	0,19	5,96	36 δ C-N-CH ₃ + 24 δ CCC + 14 δ CCN
v ₄₈	-	161 m	144	142	0,04	16,00	37 t CH ₃ + 17 γ CCCC
v ₄₉	-	138 sh	134	132	0,07	18,94	61 t CH ₃ + 10 γ CCCC
v ₅₀	-	-	122	120	0,39	26,21	61 γ N-CH ₃ sallanma
v ₅₁	-	-	101	99	0,02	7,40	22 γ CNCC + 20 γ CCCC + 16 γ CCCC + 14 γ CCCN

Düzeltilme Çarpanı : 4000–1700 cm^{-1} aralığı için 0,958 ve 1700 cm^{-1} 'den daha küçük frekanslar için 0,983
v; gerime. δ ; düzlemiçi açı bükülmesi. γ ; düzlem dışı açı bükülmesi. v; çok. s; şiddetli. w; zayıf. m; orta. sh;
omuzNot: I_{IR} ve I_{RA} değerlerinde maksimum değerler 100'e eşitlenmiş diğerleri de bu orana göre değerlendirilmiştir.

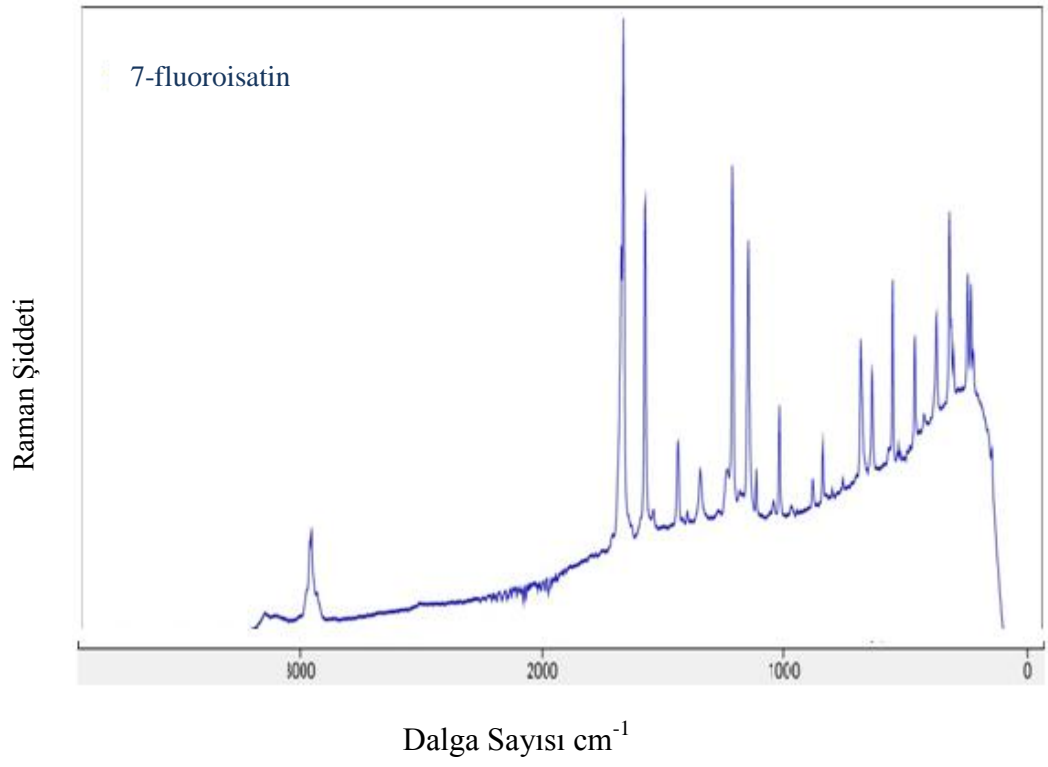


(a)

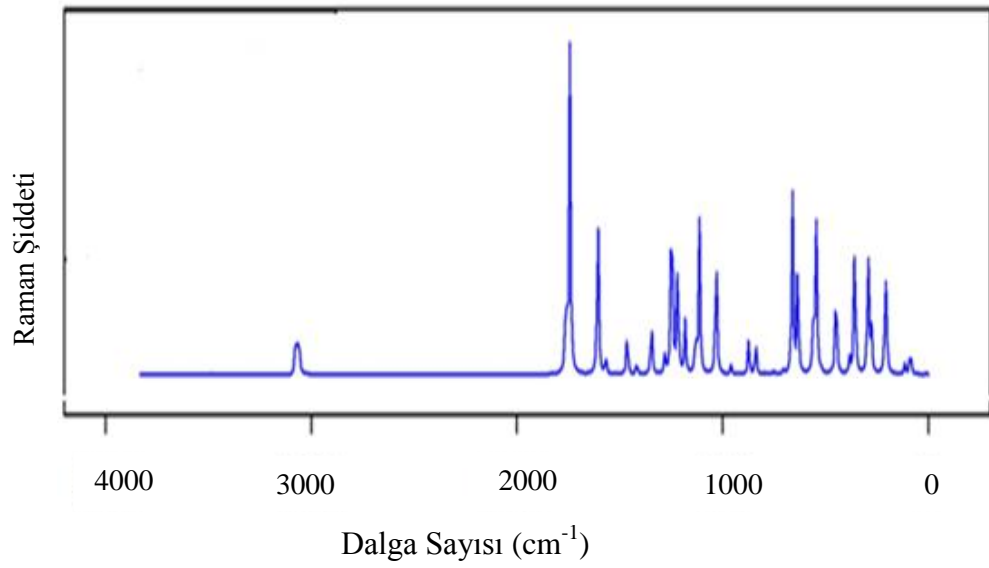


(b)

Şekil 4.4. 7- Fluoroisatin molekülüne ait a) deneysel b) teorik IR spektrumları

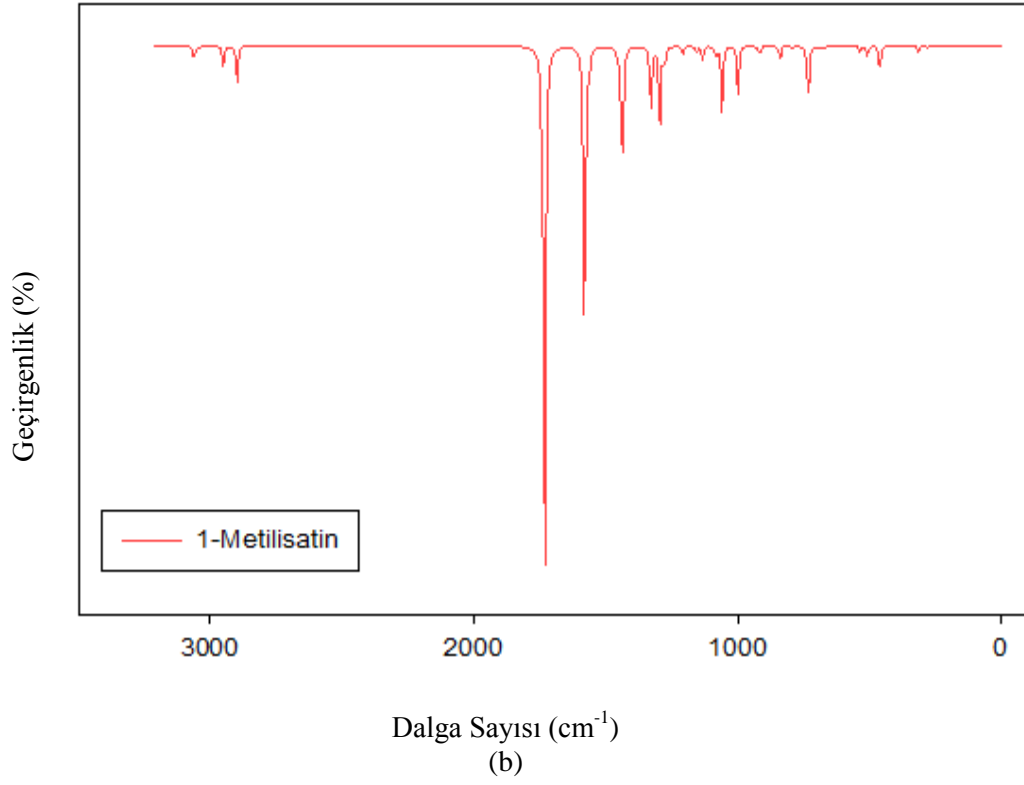
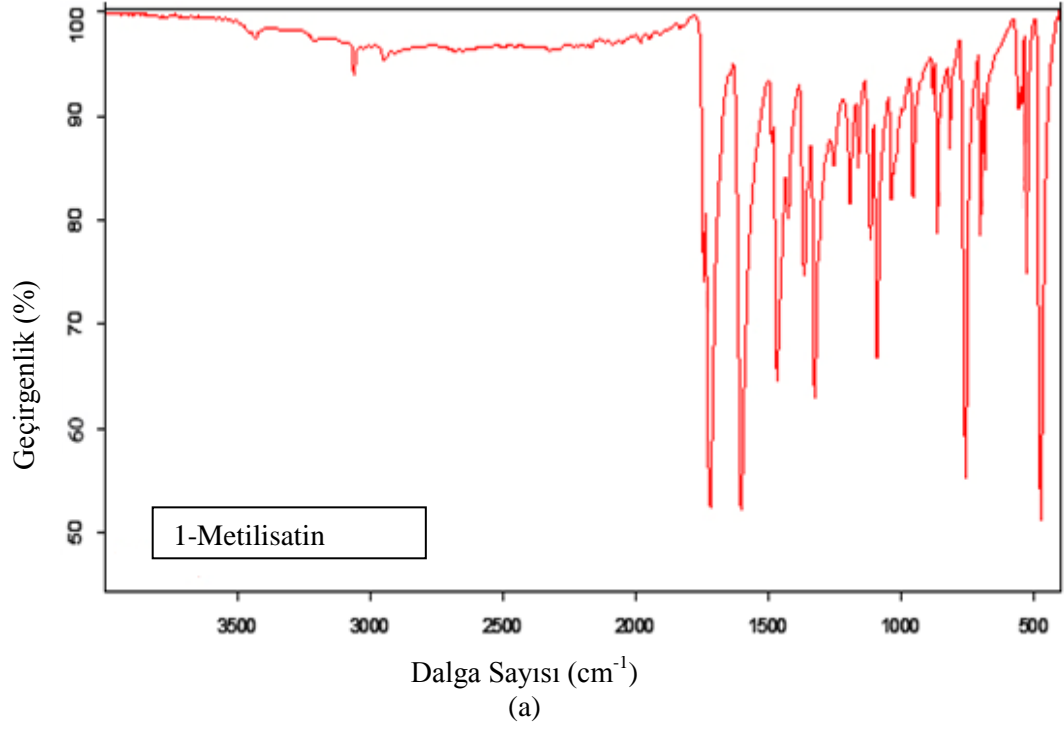


(a)

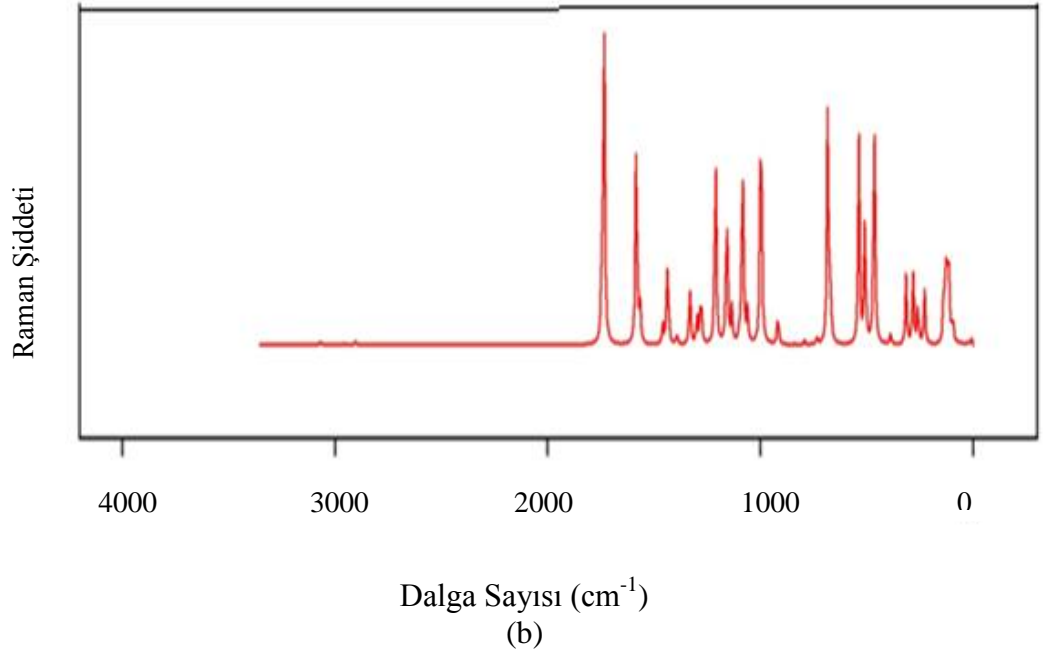
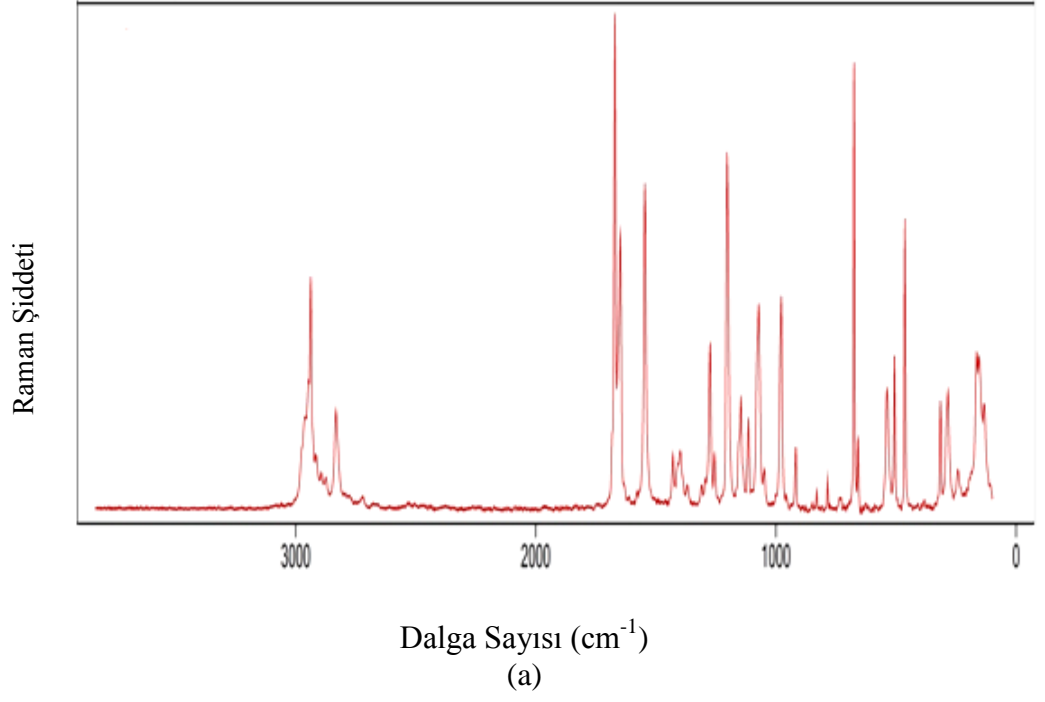


(b)

Şekil 4.5 7- Fluoroisatin molekülüne ait a) deneysel b) teorik Raman spektrumları



Şekil 4.6. 1-Metilisatin molekülüne ait a) deneysel b) teorik IR spektrumları



Şekil 4.7. 1-Metilisatin molekülüne ait a) deneysel b) teorik Raman spektrumları

4.4.1. C=O Titreşimleri

Karbonil gerilme C=O titreşimleri [79] 1850-1600 cm^{-1} bölgesinde beklenilmektedir. Naumov ve diğerleri [75] tarafından bu titreşimler FT-IR spektrumunda 5-Fluoroisatin için 1762,1750 cm^{-1} de, 5-Methylisatin için 1757,1745 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 7-Fluoroisatin'in iki karbonil grubu titreşiminin C=O gerilme bantları FTIR'de 1758 ve 1734 cm^{-1} 'de ve FT Raman'da 1739 ve 1729 cm^{-1} olarak saptanmış şiddetli bantlardır. Bu frekanslar teorik olarak 1759 cm^{-1} 'de %78'lik TED ile (düzletilmemiş frekansı 1836 cm^{-1}) ve 1740 cm^{-1} de %82'lik bir TED ile (düzletilmemiş frekansı 1816 cm^{-1}) olarak hesaplanmıştır. 7-Fluoroisatin için C=O titreşimleri çok şiddetli yoğunluğa sahiptir. IR ve Raman spektrumlarında, bu titreşimler yüksek yoğunlukta ve şiddetli piklere sahip oldukları görülmektedir.

1-Metilisatin'in C=O karbonil grubunun titreşimleri 5-Metilisatin ve 7-Fluoroisatin ile karşılaştırıldığında beklenen değerlerin çok az altındadır. Bu durum Metil grubunun pozisyonundan ve yapısından kaynaklanmaktadır. Bu titreşimler FT-IR spektrumunda 1743 ve 1718 cm^{-1} , Raman spektrumunda 1740 ve 1717 cm^{-1} da gözlemlenmiştir. Teorik olarak ise bu titreşimler 1740 cm^{-1} (düzletilmemiş frekansı 1816 cm^{-1}) ve 1731 cm^{-1} (düzletilmemiş frekansı 1807 cm^{-1}) olarak hesaplanmıştır. C=O düzlemiçi ve düzlem dışı frekansları diğer frekanslarla diğer frekanslarla çiftleşmiştir. 1-Metilisatin'deki C=O gerilme titreşimlerinin küçük olması, Metil grubunun elektron veren yapısından kaynaklanıyor olabilir.

4.4.2. C-H Titreşimleri

C-H gerilme titreşimleri aromatik bileşiklerde 3000-3100 cm^{-1} civarında gözlenmektedir [80,81]. 5-Fluoroisatin ve 5-Metilisatin için bu titreşimler FT-IR spektrumunda sırasıyla 3014 ve 3059 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir [75]. C-H gerilme titreşimleri 7-Fluoroisatin için FT-IR'da 3136,3066 cm^{-1} 'de FT-Raman'da 3078 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. 1-Metilisatin için benzen halkası C-H gerilme titreşimi FT-IR'da 3060 cm^{-1} 'de FT-Raman'da 3060 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu gerilme titreşimleri -F ve -CH₃'ün pozisyonundan ve yapısından çok fazla etkilenmemiştir.

7-Fluoroisatin için FT-IR'da 1215 cm^{-1} ve FT-Raman'da 1259 cm^{-1} 'de C-H düzlemiçi açılı bükülmesi gözlenmiştir. C-H düzlem içi açılı bükülme titreşimleri genellikle $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde keskin bantlar şeklinde gözlenir [82-84]. 1-Metilisatin için C-H düzlem içi açılı bükülmeleri FT-IR'de 1161 cm^{-1} ve FT-Raman'da 1161 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

$1000-675\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H düzlem dışı açılı bükülmesi titreşimleri görülmektedir [85]. 7-Fluoroisatin'de C-H düzlem dışı açılı bükülmesi FT-IR'de 774 cm^{-1} 'de, FT-Raman'da ise 781 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler 1-Metilisatin'in benzen halkası için FT-IR'de $993, 863$ ve 757 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

1-Metilisatin molekülde bulunan Metil grubu için simetrik C-H gerilme titreşimleri $2840-2970\text{ cm}^{-1}$ aralığında, asimetrik C-H gerilme titreşimleri $2940-3010\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir [86]. Tablo 4.5 incelendiğinde mod 7 simetrik Metil grubu gerilme titreşimine, 5 ve 6. modlarda asimetrik Metil grubu gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Simetrik Metil grubu gerilme titreşimi 2898 cm^{-1} 'de, asimetrik Metil grubu titreşimleri ise 3008 ve 2951 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. FT-IR spektrumunda 2948 cm^{-1} 'de görülen zayıf bant Metil grubu asimetrik gerilme titreşimi göstermektedir. Bu titreşim FT-Raman'da 2950 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. CH_3 asimetrik gerilme titreşimleri için deneysel ve teorik sonuçlar birbiriyle oldukça uyumludur. Asimetrik ve simetrik değerler arasındaki farklar elektronik etkiden kaynaklanmaktadır [87].

CH_3 şemsiye açılı bükülmesi titreşimi değeri 1427 cm^{-1} 'de, deformasyon titreşimi ise 1470 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Bu iki titreşim FT-Raman'da 1456 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve zayıf pik vermiştir. N- CH_3 düzlem dışı açılı bükülmesi (sallanma) titreşimi 120 cm^{-1} 'de, CH_3 kıvrım titreşimi 142 ve 132 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Bu titreşimler deneysel FT-Raman'da 161 ve 138 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

4.4.3. C-C Titreşimleri

İsatin ve türevlerinin spektrumlarında Karbon-Karbon halka titreşimleri önemli titreşimlerdendir. Bu titreşimler heteroaromatik halkanın karakteristik bölgesinde yer alır [75]. Benzen in C=C gerilme titreşimlerinin 1200-1650 cm^{-1} aralığındagözlenmesi beklenir [88,89]. Benzen halkasında, 1612 cm^{-1} (4-hydroxyquinazoline için) [90] ve 1639 cm^{-1} 'de (2-hydroxyquinazoline için) [77] gözlenen deneysel şiddetli IR bantları C-C gerilme titreşimlerine aittir. Bu titreşimler quinaxaline için 1623 cm^{-1} olarak bulunmuştur [91,92]. Singh ve diğerleri tarafından PiroI halkasında C-C gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1546 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [93]. Metil 4-(trifluoromethyl)-1H-pirol-3-carboxylate için, C-C gerilme titreşimleri İnfraredde 1563, 1543 ve 1343 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşimler Raman'da sırasıyla 1566,1543 ve 1345 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [94].

Aromatik halkalar için bazı bantlar daha düşük frekanslarda gözlenebilir. Bu bantlar eklenen atom ya da grupların pozisyonundaki ve yapısındaki değişimlere karşı oldukça hassastır [95,96]. Bazı bantlar eklenen atom ya grubun sayısına, kimyasal yapısına veya kütesine bağlı olmasına rağmen, eklenen atom ya da grubun pozisyonu aromatik halka titreşimlerini tanımlamak için oldukça yararlıdır [95,97].

7-Fluoroisatin molekülünün C-C gerileme titreşim frekansları, IR'de 1634, 1598, 1321, 1253, 1054, 999, 909 ve 703 cm^{-1} 'de, Raman spektrumunda 1636, 1600, 1282, 1055, 911, 704 ve 566 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. C-C titreşimlerinin hesaplanan değerlerini şiddetlerine göre çoktan aza doğru sıralarsak; 1646, 1606, 1311, 1278, 1211, 1057, 983, 895, 677 ve 560 cm^{-1} şeklindedir (Tablo 4.6.).

1-Metilisatin molekülünün C-C gerilme titreşimleri Ir spektrumunda 1603, 1192, 1114, 1089, 955, 775 ve 701 cm^{-1} 'de , Raman spektrumunda 1610, 1308, 1194, 117, 1091, 1019, 956 ve 703 cm^{-1} 'de bulunmuştur (Tablo 4.7.). Bu gerilme titreşimlerini Metil grubunun eklenmesi etkilediğinden daha düşük sayıda gerilme görülmüştür. Bu işaretlemeler literatürle de uygundur [75, 80, 82].

C-C-C açI burulması genelde 600 cm^{-1} değerinin altında olmaktadır [82, 98]. 7- Fluoroisatin molekülü için İnfrared'de 583 ve 468 cm^{-1} 'de, Raman'da 470 cm^{-1} 'de

C-C-C düzlem içi açılı bükülmesi; Raman'da 218 cm^{-1} 'de düzlem dışı açılı bükülmesi olmaktadır. 1-Metilisatin molekülünde, C-C-C- düzlem içi açılı bükülmesi IR'de 684 , ve 556 cm^{-1} 'de, Raman'da 685 ve 560 cm^{-1} 'de bulunmuştur. Aynı molekül için düzlem dışı açılı bükülmeleri İnfrared'de 543 cm^{-1} 'de, Raman'da 252 cm^{-1} 'de oluşmuştur. Her iki molekül için C-C-C açılı bükülmelerinin değerleri farklıdır. Bu da bize açılı bükülmelerinin $-F$ ve $-CH_3$ 'ün eklenmesinden etkilendiğini göstermektedir. Bu değerler literatürdeki değerlerle de örtüşmektedir [82, 99].

4.4.4. C-N Titreşimleri

C-N gerilme titreşimleri genellikle diğer titreşimlerle karıştırılır. Bu titreşimler genelde $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde olur [100,101]. Bu titreşimler C-C ve C-C-H bantları ile karıştığından şiddetli yoğunluğa sahiptir. 5-Fluoroisatin ve 5-Metilisatin moleküllerinde C-N gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda sırasıyla 1283 ve 1293 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [75]. Polat ve diğerleri [100] imidazole halkası için bu titreşimi $1300-1350\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulmuşlardır. Benzotriazole için iki C-N gerilme titreşimi 1307 ve 1382 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [102]. Benzamide için C-N gerilme titreşimi 1368 cm^{-1} olarak bildirilmiştir [103]. 7-Fluoroisatin için bu değerler 1253 , 1188 , ve 909 cm^{-1} olarak FT-IR spektrumunda, 1281 , 1190 ve 911 cm^{-1} olarak da Raman spektrumunda bulunmuştur. Bu işaretlemeler TED değerleri ile uyumludur. 7-Fluoroisatin için elde edilen bu değerler beklenen değerlerden daha küçüktür. Bu C-N gerilme titreşimi ile aynı frekansta olan C-C titreşimi ile karışmasından kaynaklanıyor olabilir. 1-Metilisatin için FT-IR'de 1364 , 1325 , 1253 ve 1035 cm^{-1} 'e, FT-Raman'da ise 1328 , 1308 ve 1253 cm^{-1} 'e karşılık gelen titreşimler C-N gerilme titreşimleridir.

4.4.5. N-H Titreşimleri

N-H gerilme titreşimleri genellikle $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkar [88,104]. 5-Fluoroisatinde Pirool grubunun N-H gerilme modu İnfrared spektrumunda 3440 cm^{-1} olarak bulunmuştur [75]. Metil 4-(trifluorometil)-1H-pirol-3-carboxylate molekülünde pirol grubunun N-H gerilme titreşimleri deneysel FT-IR spektrumunda 3333 cm^{-1} olarak gözlenmiş, DFT-B3LYP metodu kullanılarak yapılan

hesaplamalarda ise 3518 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır [94]. 7-Fluoroisatin için N-H gerilme titreşimi IR'de 3265 cm^{-1} , Raman'da 3279 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu titreşim, aynı molekül için DFT/B3LYP metodu kullanılarak yapılan hesaplamada ise 3478 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu işaretlemeleri TED'de desteklemektedir. N-H gerilme titreşimi %99'lük bir katkı ile saf bir titreşim olmuştur. 7-Fluoroisatin için IR ve Raman'da görülen değerler yukarıda belirtilen bölgenin altında kalmaktadır. Bunun nedeni teorik sonuçların gaz fazında elde edilirken, deneysel sonuçların katı halde elde edilmesi olabilir.

7-Fluoroisatin için IR'de 1390 cm^{-1} ve Raman'da 1398 cm^{-1} 'de orta derecede gözlenen bantlar N-H düzlem içi açı titreşimlerine aittir. N-H düzlem dışı açı bükülmeleri ise IR'de 420 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu titreşim 472 ve 397 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

4.4.6. C-F Titreşimi

C-F gerilme titreşimleri diğer bantlarda çift oluşturdukları için tanımlaması oldukça zordur. C-X (X=F, Cl, Br, I) grup titreşimleri Mooney tarafından $1129-480\text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [105]. C-F gerilme modları birçok fluoro-benzens için $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ olarak belirtilmiştir [106,107]. 7-Fluoroisatin bir tane flor atomun sahiptir ve bu flor atomu benzen halkasına bağlanmıştır. FT-IR'de bu titreşim 1215 ve 999 cm^{-1} 'de orta derecede bir titreşim olarak kaydedilmiştir. Bu titreşim FT-Raman'da ise 1259 cm^{-1} olarak diğer titreşimlerle birlikte kaydedilmiştir. Tek florlu benzen için C-F düzlem içi açı titreşimi $250-350\text{ cm}^{-1}$ olarak gözlenmiştir [108,109]. Bu çalışmada C-F düzlem içi açı bükülmesi titreşimi FT-Raman spektrumunda orta dereceli titreşim olarak 377 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu titreşimin hesaplanan değeri 368 cm^{-1} 'dir. Bu işaretleme TED değerleri ile desteklenmektedir. C-F düzlem dışı açı bükülmesi titreşimi ise FT-Raman'da 218 cm^{-1} olarak gözlenmiş ve 214 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatür ile uyumludur [110,111].

4.5. Titreşim Frekansı Üzerine Çözücü Etkisi

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin farklı çözücülerde titreşim spektrumları B3LYP yöntemi ile 6-311++G(d,p) temel seti ve CPCM modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.8. ve Şekli 4.9.'de sırasıyla 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin'in farklı çözücüler içinde teorik IR ve Raman spektrumları verilmiştir. Titreşim frekansları üzerine çözücü etkisi, IR yoğunluğu, Raman Yoğunluğu ve gaz fazı ile çözücü fazı arasında frekans farkı ($\Delta\nu$) 7-Fluoroisatin için EK 8. ve 1-Metilisatin için EK 9.'da verilmiştir. Gaz fazından çözücüye geçerken titreşim frekanslarında meydana gelen bu değişiklik önemli ölçüdedir. Bu değişikliğin çevresel etkenlerden kaynaklandığını söylemek mümkündür[100,112]. Ortamın değişen dielektrik sabiti moleküle ait dipol momentte net bir değişime sebep olmaktadır. Bu da moleküle ait titreşim frekanslarında değişikliğe neden olur.

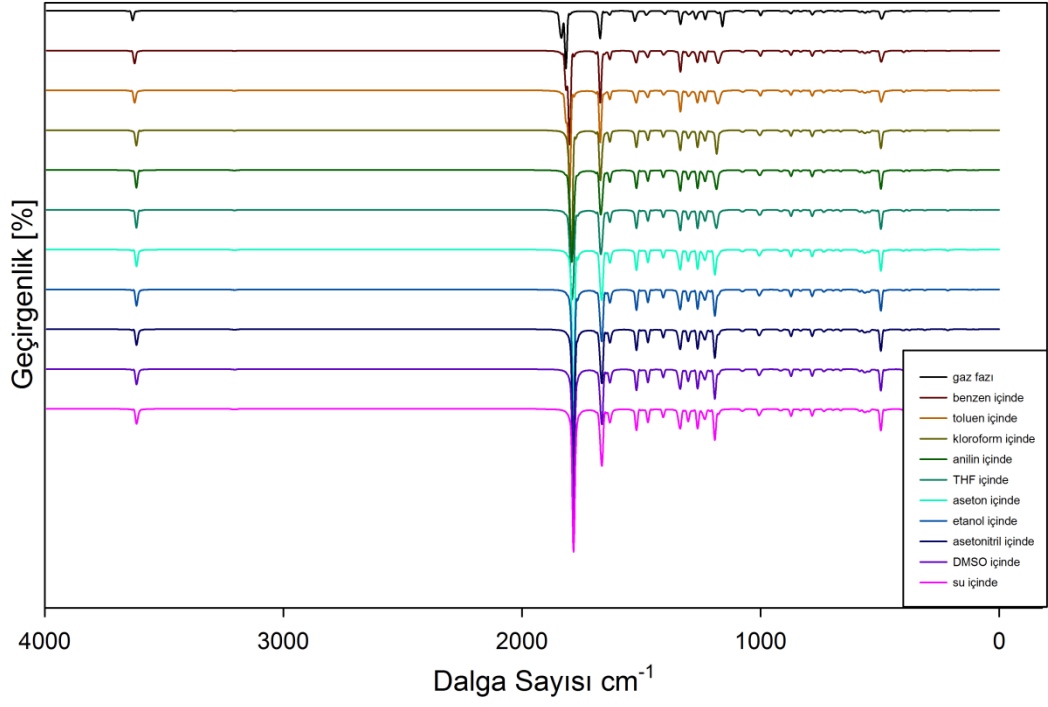
7-Fluoroisatin molekülünde gaz fazından farklı ortamlara geçilirken ν_{13} , ν_{15} , ν_{18} , ν_{23} , ν_{24} , ν_{26} , ν_{28} , ν_{29} , ν_{30} , ν_{31} , ν_{32} , ν_{34} , ν_{36} , ν_{38} , ν_{39} ve ν_{42} modlarında çok az değişiklik olurken ν_1 , ν_5 , ν_6 , ν_{16} , ν_{17} , ve ν_{20} modlarında önemli ölçüde değişiklikler olmuştur. EK 8. incelendiğinde en büyük değişikliğin ν_5 ve ν_6 modlarında olduğu görülmektedir. Bu frekanslar C=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. C=O gerilme titreşim frekanslarında meydana gelen bu kayma gaz fazından sulu ortama geçerken 30 cm^{-1} 'den daha büyüktür. Sulu ortamda 1714 , 1707 cm^{-1} olarak hesaplanan bu titreşim frekansı gaz fazında 1759 , 1740 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C=O titreşim frekanslarında meydana gelen bu kaymalar elektronegatifliği yüksek olan Oksijen atomundan kaynaklanmaktadır. C=O düzlem içi açılı titreşimleri incelendiğinde gerilme titreşimlerindeki gibi büyük kaymalar görülmemektedir. Gaz fazından sulu ortama geçişlerde C=O düzlem içi açılı titreşimleri 5 cm^{-1} civarında bir değişim göstermektedir. Gaz fazında bu titreşimler 895 , 677 , 651 , 301 cm^{-1} bölgesinde hesaplanırken su içindeyken 900 , 683 , 653 , 306 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C=O düzlem dışı açılı titreşimlerinde ise 1 ile 4 cm^{-1} arasında bir kayma görülmektedir. Bu titreşimler gaz fazında 817 , 534 , 484 , 392 ve 90 cm^{-1} bölgesinde, sulu ortamda ise 818 , 535 , 488 , 396 ve 94 cm^{-1} bölgesinde hesaplanmıştır. N-H titreşim frekansları en fazla kayma tespit edilen frekanslardandır. Bu gerilme titreşimi gaz fazında 3478 cm^{-1} bölgede iken, su içinde 3462 cm^{-1} bölgesinde hesaplanmıştır. N-H düzlem

içi açi titreşimleri ise gaz fazında 1379, 1311 cm^{-1} bölgesinde hesaplanmıştır. Sulu ortamda aynı titreşim 1384 ile 1316 cm^{-1} bölgelerinde hesaplanmıştır. N-H düzlem dışı açi titreşimi gaz fazında 392 cm^{-1} bölgesinde hesaplanırken sulu ortamda 396 cm^{-1} bölgesinde hesaplanmıştır. N-H bandlarında meydana gelen bu kaymalar elektronegatifliği yüksek olan Azot atomdan kaynaklanmaktadır. 7-Fluoroisatin molekülünün frekanslarında meydana gelen değişiklikler bağ uzunluklarını da etkilemiştir. EK 2. incelendiğinde ortamlar değişirken bağ uzunluklarında en fazla değişimlerden biri C-O arasındaki bağ uzunluklarında görölmektedir. C=O gerilme titreşimleri ortamın polarlığı artarken daha küçük frekanslara kayarken C-O arasındaki bağ uzunlukları değerlerinde de artış görölmektedir. Aynı şekilde N-H titreşim frekansı ortamın artan dielektrik sabiti ile daha düşük frekanslara kayarken bağ uzunluklarındaki değerde artmaktadır. N-H bandlarında meydana gelen kaymalar Şekil 4.12.'de verilmiştir. Bağ uzunluklarında kayda değer diğer değişiklikler ise pirol halkasındaki C2-C8 ve C7-C8 atomları arasında görölmektedir. Bu bağ uzunluğundaki değişimin nedeni ise C8 atomuna bağlı olan Oksijen atomundan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.10. incelendiğinde C=O titreşimlerinin, ortamın dielektrik sabiti artarken, daha düşük frekanslara kaydığını gözleyebiliriz. Bu oksijen atomunun elektronegatifliğinin çözücü polaritesiyle birlikte artma eğilimi göstermesinden kaynaklanmaktadır [100]. Çevresel polarite artarken Oksijen atomunun üstünde daha fazla negatif yük kutuplanmaktadır. Böylece C=O grupları ile çözücünün uygun grupları arasında hidrojen bağı oluşmaktadır. Bu literatüre de uygundur [67,100].

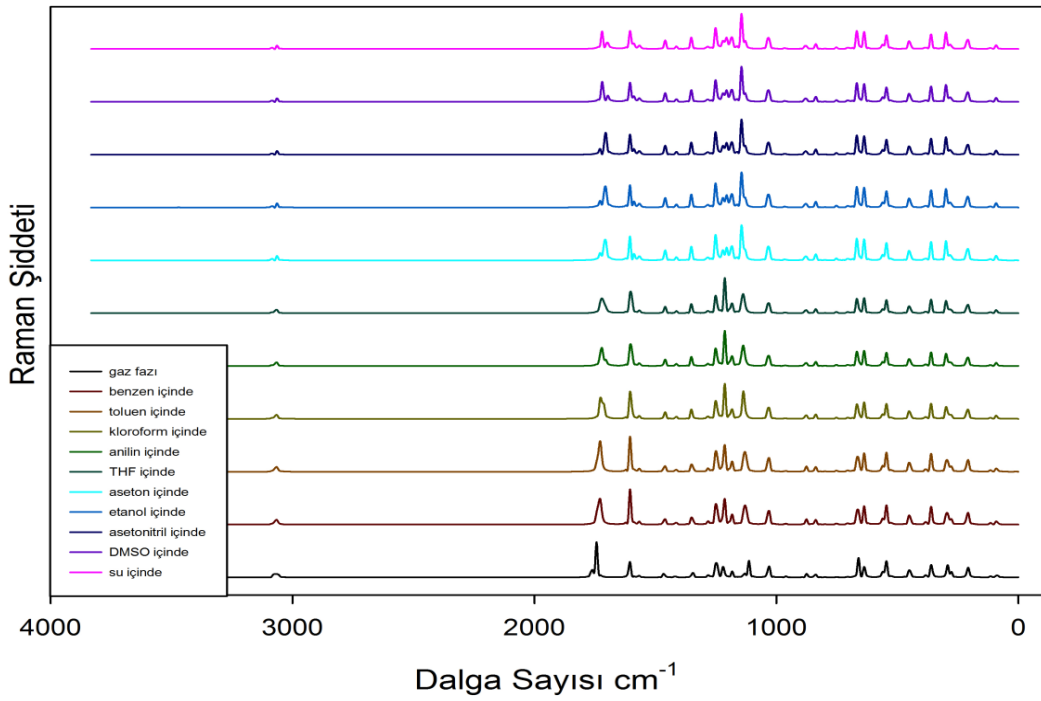
1-Metilisatin molekülü ortam değiştirirken frekanslarda meydana gelen kaymalar EK 9.'da verilmiştir. Bu tabloya göre ν_{11} , ν_{12} , ν_{16} , ν_{17} , ν_{18} , ν_{19} , ν_{23} , ν_{24} , ν_{25} , ν_{32} , ν_{33} , ν_{35} , ν_{37} , ν_{38} , ν_{40} , ν_{42} , ν_{43} , ν_{45} , ν_{47} , ν_{48} ve ν_{51} modlarında çok az değişiklik olurken, ν_5 , ν_6 , ν_7 , ν_8 , ν_9 , ν_{10} , ν_{15} , ν_{20} , ve ν_{28} modlarından önemli ölçüde kaymalar olmuştur. ν_{22} , ν_{26} , ν_{27} , ν_{34} , ν_{36} , ν_{39} , ν_{41} ve ν_{44} modlarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. En fazla kayma ν_8 , ν_9 modlarına karşılık gelen C=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 7-Fluoroisatin'de olduğu gibi bu kaymalar 30 cm^{-1} 'in üstündedir. C=O gerilme titreşimi sulu ortamda 1701, 1687 cm^{-1} olarak hesaplanırken, aynı titreşim gaz fazında 1740, 1731 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Frekanslarda meydana gelen bu değişiklikler moleküler ile çözücüler arasında hidrojen bağı oluşumuna

bağlanabilir. C=O düzlem içi titreşimleri 940, 862, 290 cm^{-1} bölgesinde iken sulu ortamda 945, 868, 293 cm^{-1} bölgelerinde hesaplanmıştır. Gaz fazından sulu ortama geçerken C=O düzlem içi açılı titreşimlerindeki kaymalar 3 ile 6 cm^{-1} 'lik bir kayma görülmektedir. C=O düzlem dışı açılı titreşimleri gaz fazında 812, 473, 99 cm^{-1} bölgesinde hesaplanmıştır. Sulu ortamda aynı titreşimler 814, 476 ve 102 cm^{-1} bölgelerinde hesaplanmıştır. Bu titreşimlerdeki kaymalar da 3 cm^{-1} civarındadır. 1-Metilisatin molekülünde C-O atomları arasındaki bağ uzunlukları da 7-Fluoroisatide olduğu gibi C=O titreşimleri daha düşük frekanslara kayarken artmıştır. Yine pirol halkasında bulunan C2-C8 ve C7-C8 atomları arasındaki bağlar elektronegatifliği yüksek olan Oksijen atomunun etkisiyle uzunluğu en çok değişen bağlardan olmuşlardır. Şekil 4.11.'de 1-Metilisatin molekülünde C=O titreşim frekanslarında meydana gelen kaymalar yer almaktadır. Tablolar incelendiğinde de anlaşılacağı gibi, titreşim frekansları sadece moleküllerin yapısına bağlı değildir. Titreşim frekansları aynı zamanda çevresel faktörlerden de etkilenmektedir. Bunu en güzel çözücünün dielektrik sabitinin değişimi ile frekanslarda oluşan kaymalar açıklar.

EK 8. ve EK 9. incelendiğinde değişen dielektrik sabiti ile birlikte IR ve Raman yoğunluklarının da değiştiğini görebiliriz.



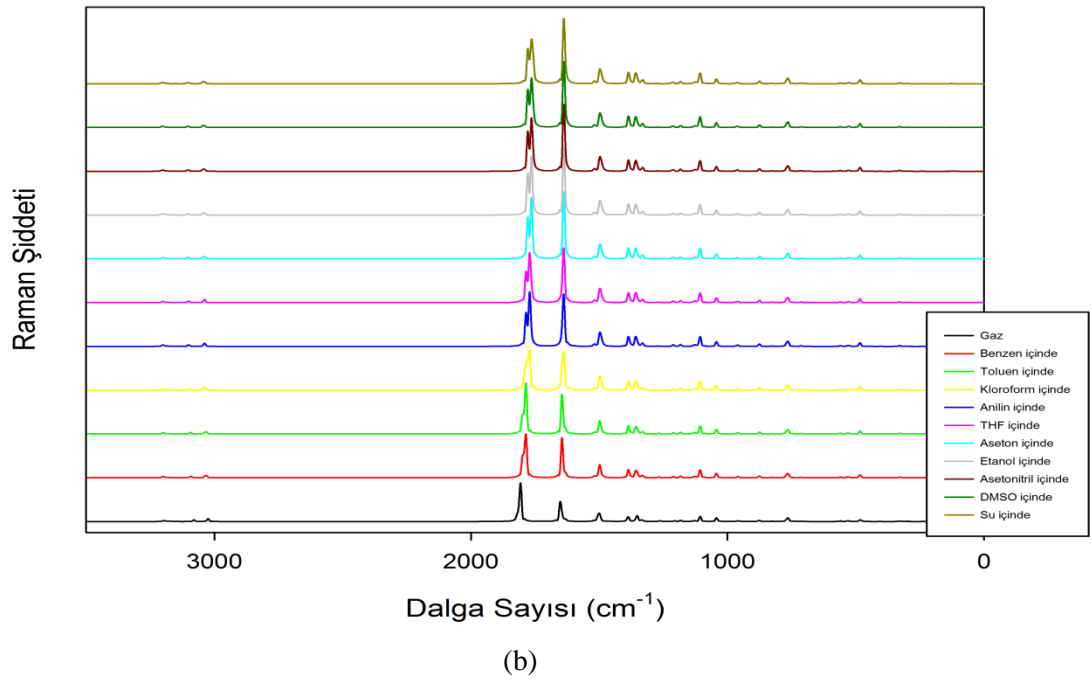
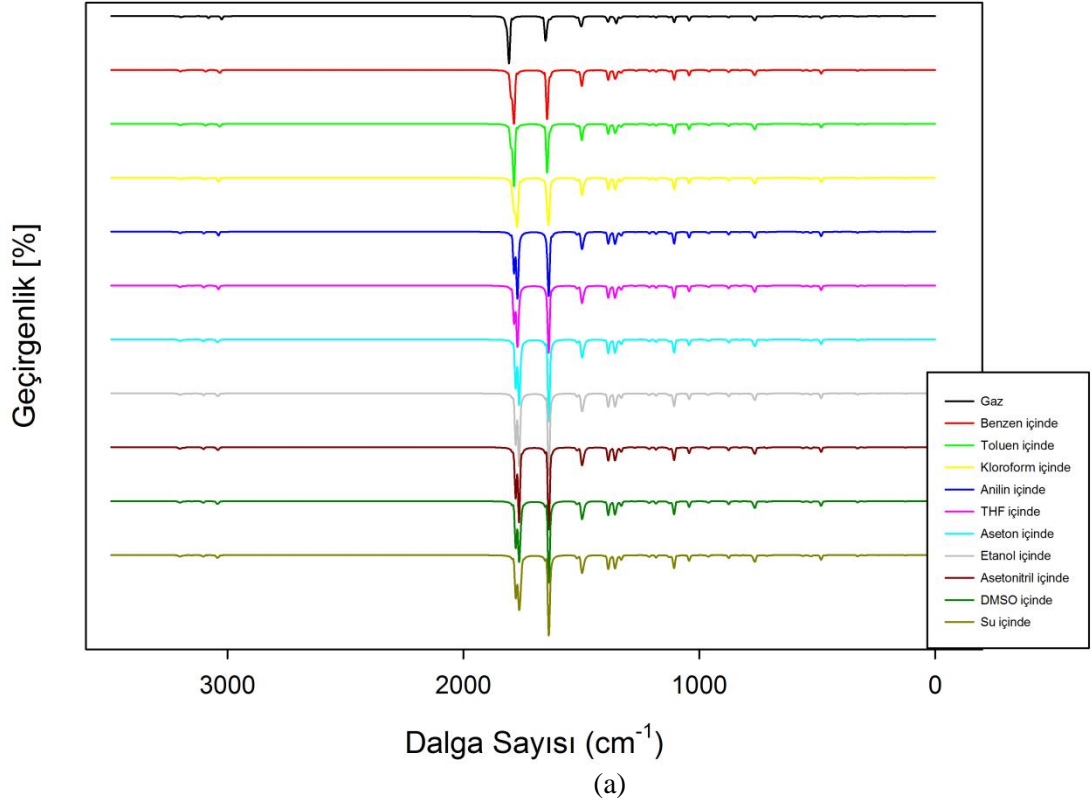
(a)



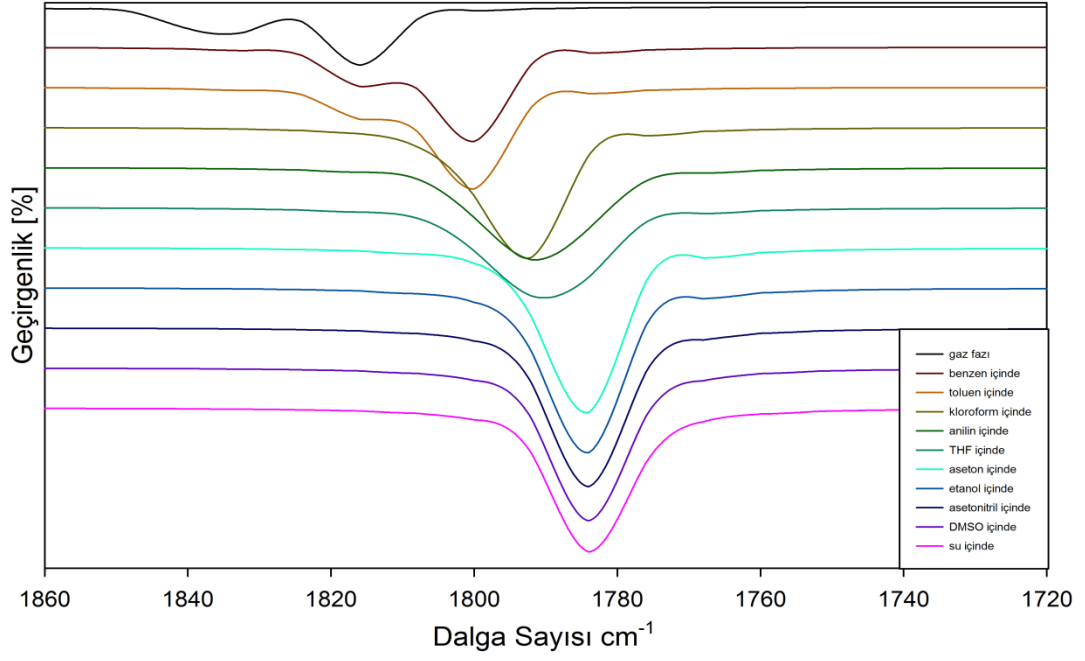
(b)

Şekil 4.8. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)

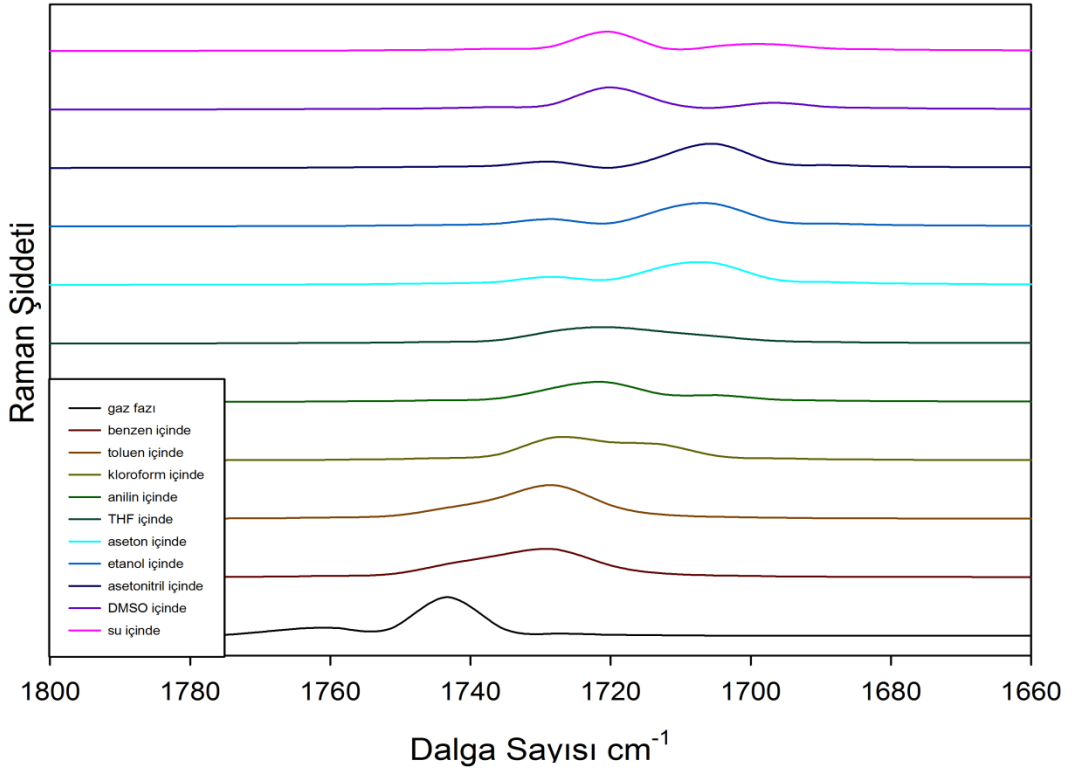
(a) IR ve (b)Raman Spekturumları



Şekil 4.9. 1-Metilisatin molekülünün farklı çözücüler içinde teorik (B3LYP/6-311++G(d,p))
(a) IR ve (b)Raman Spekturumları

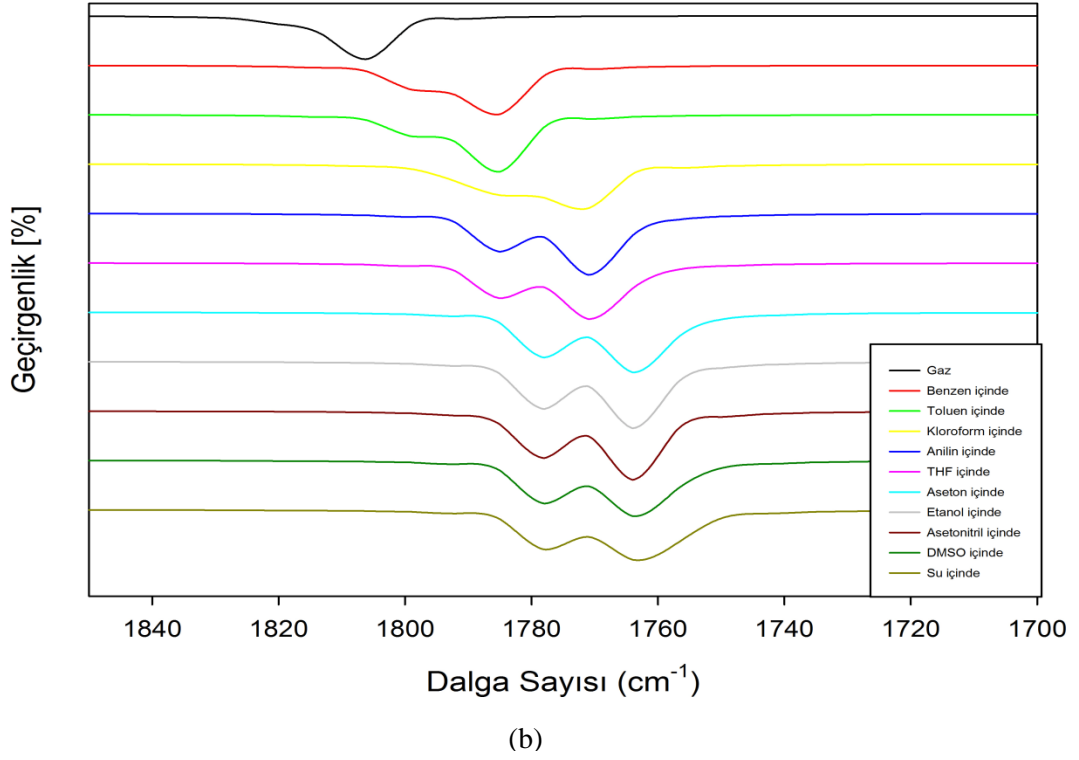
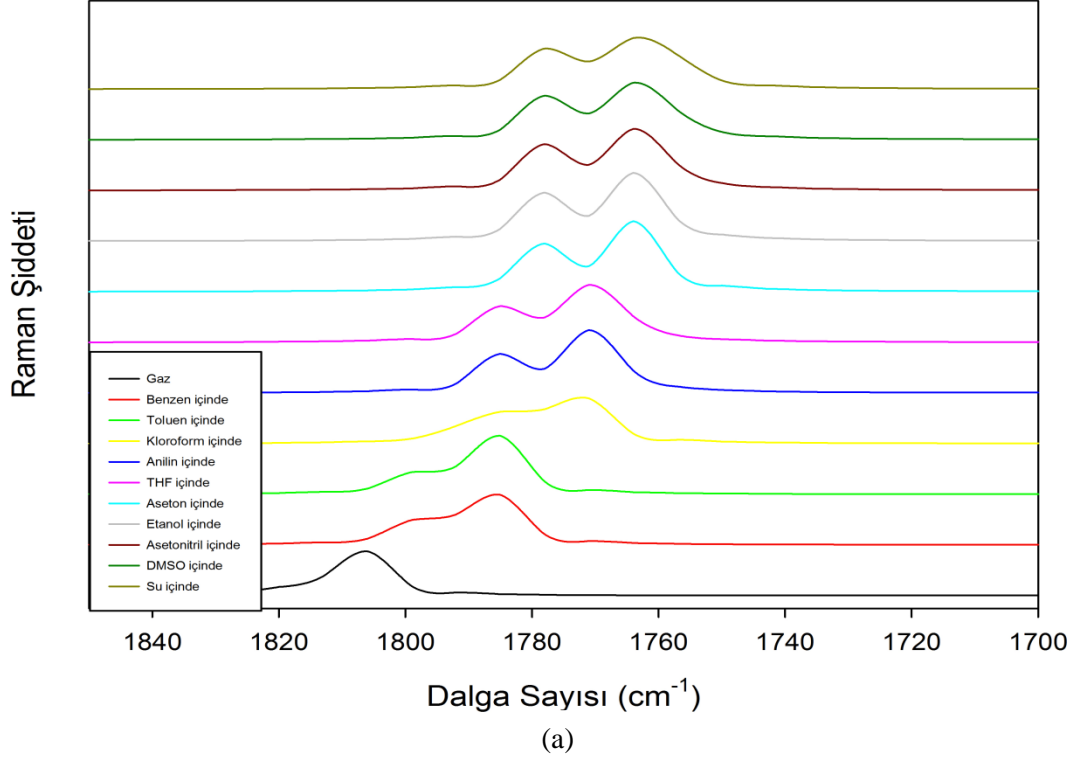


(a)

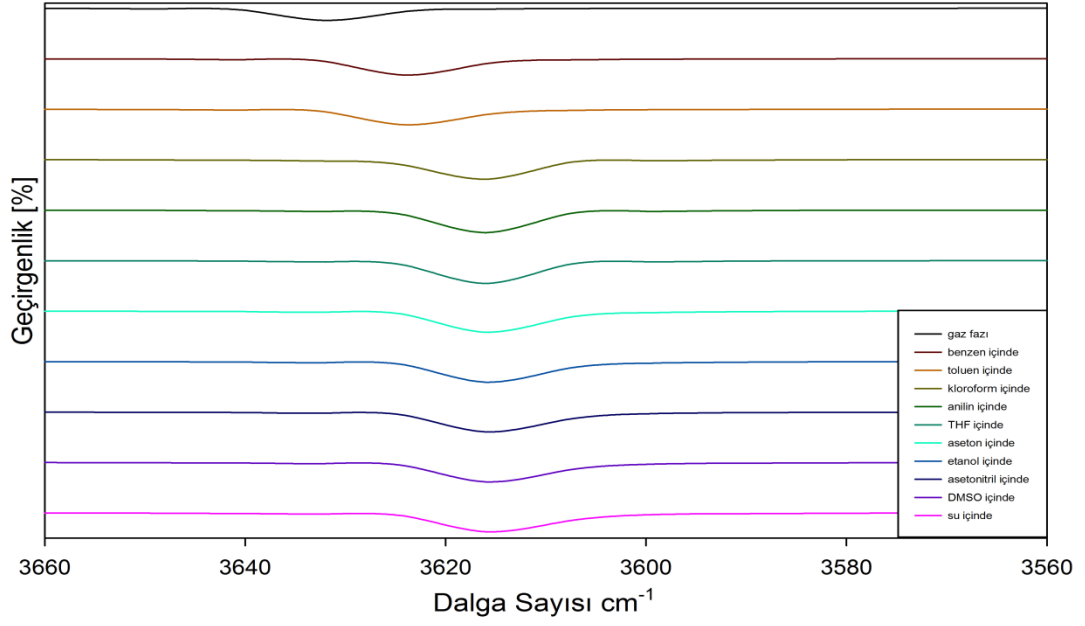


(b)

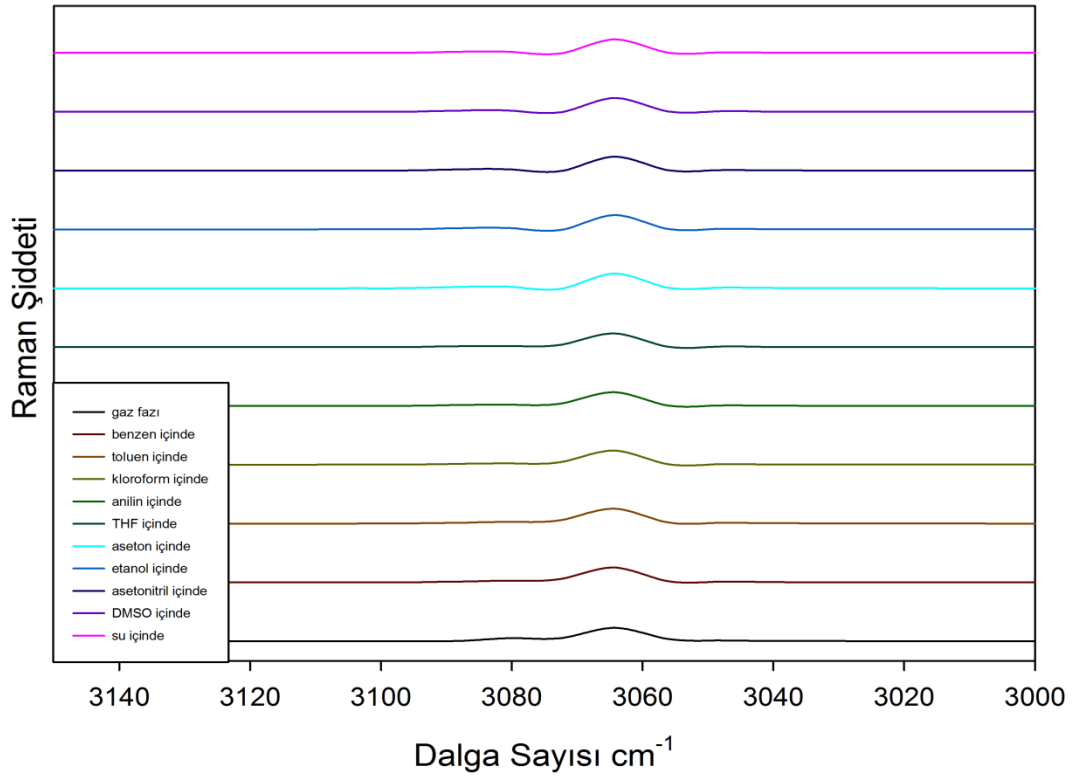
Şekil 4.10. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde C=O gerilme titreşimlerinin (a) IR ve (b)Raman Spekturumları



Şekil 4.11. 1-Metilsatin molekülünün farklı çözücüler içinde C=O gerilme titreşimlerinin (a) IR ve (b)Raman Spektrumları



(a)



(b)

Şekil 4.12. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde N-H gerilme titreşimlerinin

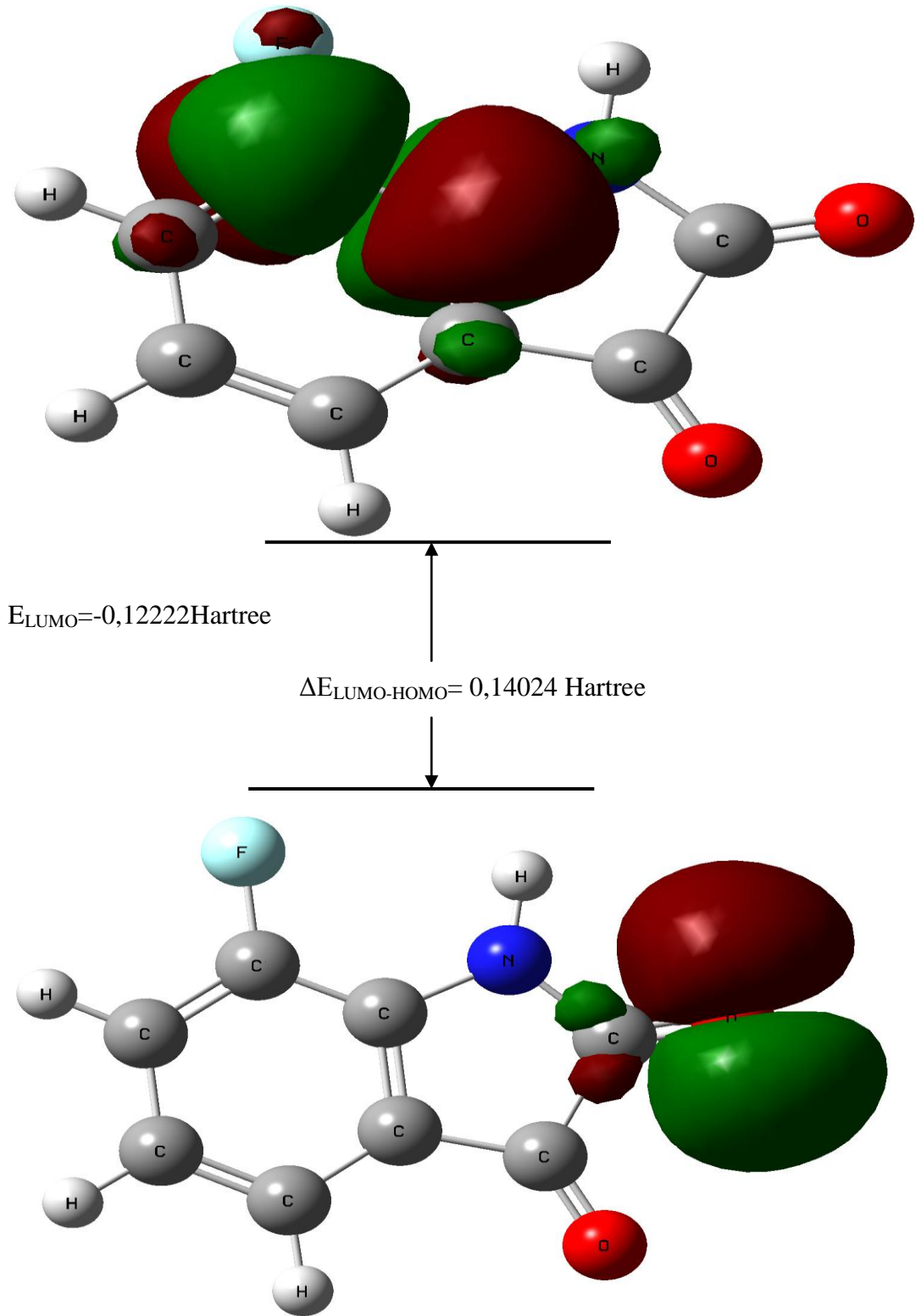
(a) IR ve (b)Raman Spekturumları

4.6. HOMO-LUMO Enerjileri

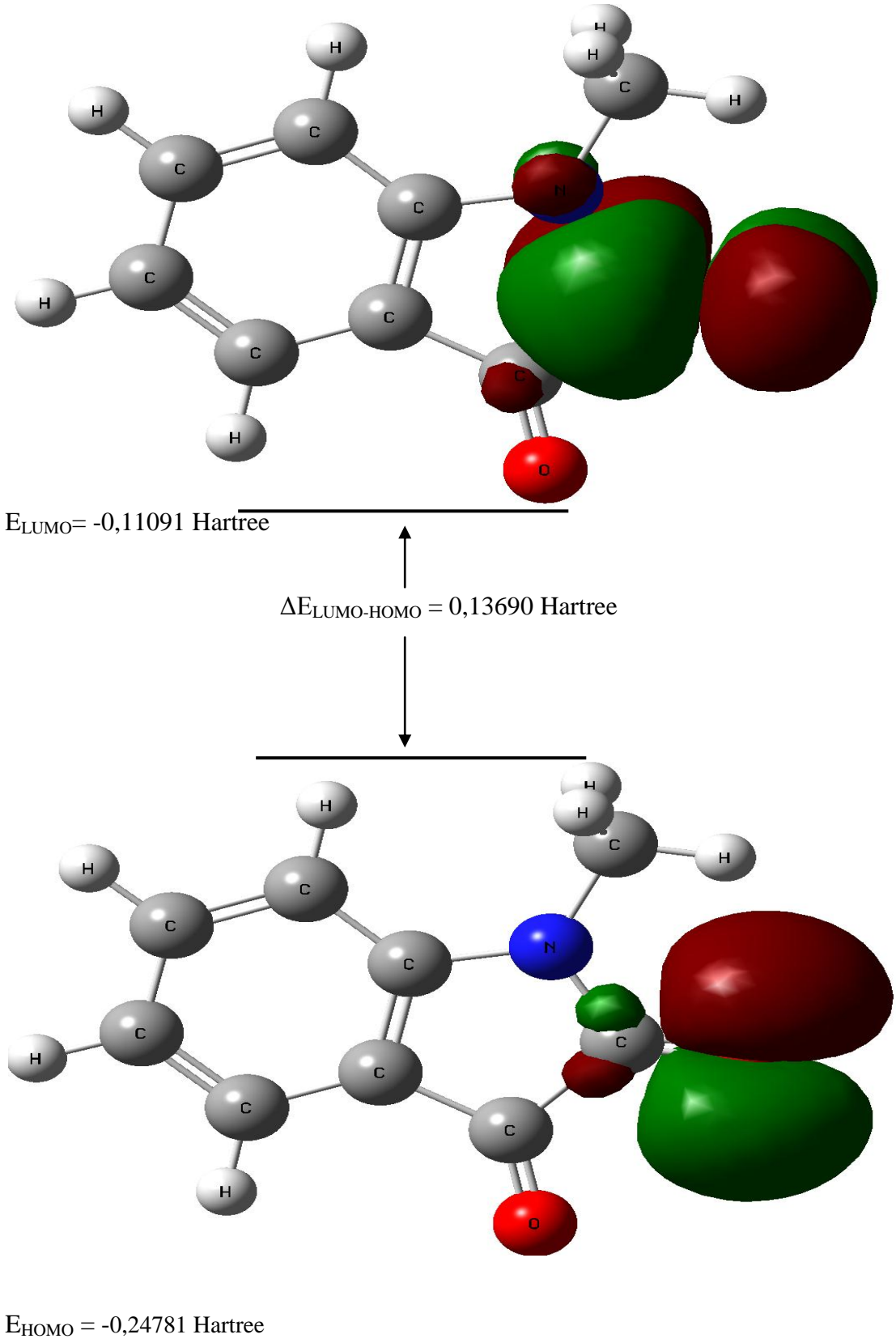
Bir molekülde bulunan en önemli orbitaller sınır moleküler orbitallerdir. Bu orbitaller en küçük enerjili boş orbital (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) ve en yüksek enerjili dolu orbital (highest occupied molecular orbital; HOMO) olarak da bilinmektedir. HOMO enerjisi elektron verme kabiliyetini, LUMO enerjisi ise elektron alma kabiliyetini göstermektedir. Ayrıca HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken, LUMO enerjisi ise elektron ilgisi ile ilgilidir. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark kimyasal kararlılık ve moleküllerin elektriksel özelliklerini tanımlar [113]. Eğer HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark düşükse, bu molekülde kutuplaşma yüksektir [114]. Şekillerdeki kırmızı renk pozitif bölge, yeşil renk ise negatif bölgeye karşılık gelmektedir.

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin HOMO-LUMO şekilleri sırasıyla Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir. Şekil 4.12. ve Şekil 4.13. incelendiğinde HOMO'nun O(14) üzerinde odaklandığı görülmektedir. Ayrıca C(7) üzerinde de HOMO görülmektedir. LUMO'yu inceleyecek olursak; 7-Fluoroisatin molekülünde C(6) ve C(1) üzerinde odaklandığı, ancak N(13), C(5) ve C(2) üzerinde de LUMO gözlenmektedir. 1-Metilisatin için ise LUMO O(14) ve C(7) üzerinde odaklanmış, ayrıca N(13) ve C(8) üzerinde de bulunmuştur. İstatin molekülüne eklenen Flor atomu ile CH₃ grubu nedeniyle LUMO; 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin'de farklı atomlarda odaklanmıştır.

Şekil 4.12 ve 4.13.'de 7-Fluoroisatin ile 1-Metilisatin moleküllerine $E_{LUMO-HOMO}$ farkı da verilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki fark incelendiğinde 1-Metilisatine ait değer 7-Fluoroisatine göre daha düşüktür. HOMO-LUMO arasındaki farkın düşük olması kimyasal reaksiyonlarda molekülün daha reaktif olduğunu göstermektedir [115]. Bu nedenle 1-Metilisatinin moleküler reaktivitesi 7-Fluoroisatin molekülüne göre daha fazladır. Bu da 1-Metilisatin molekülündeki yük transferinin 7-Fluoroisatin molekülüne göre daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. 7-Fluoroisatin molekülünün gaz fazına ait HOMO-LUMO değerleri



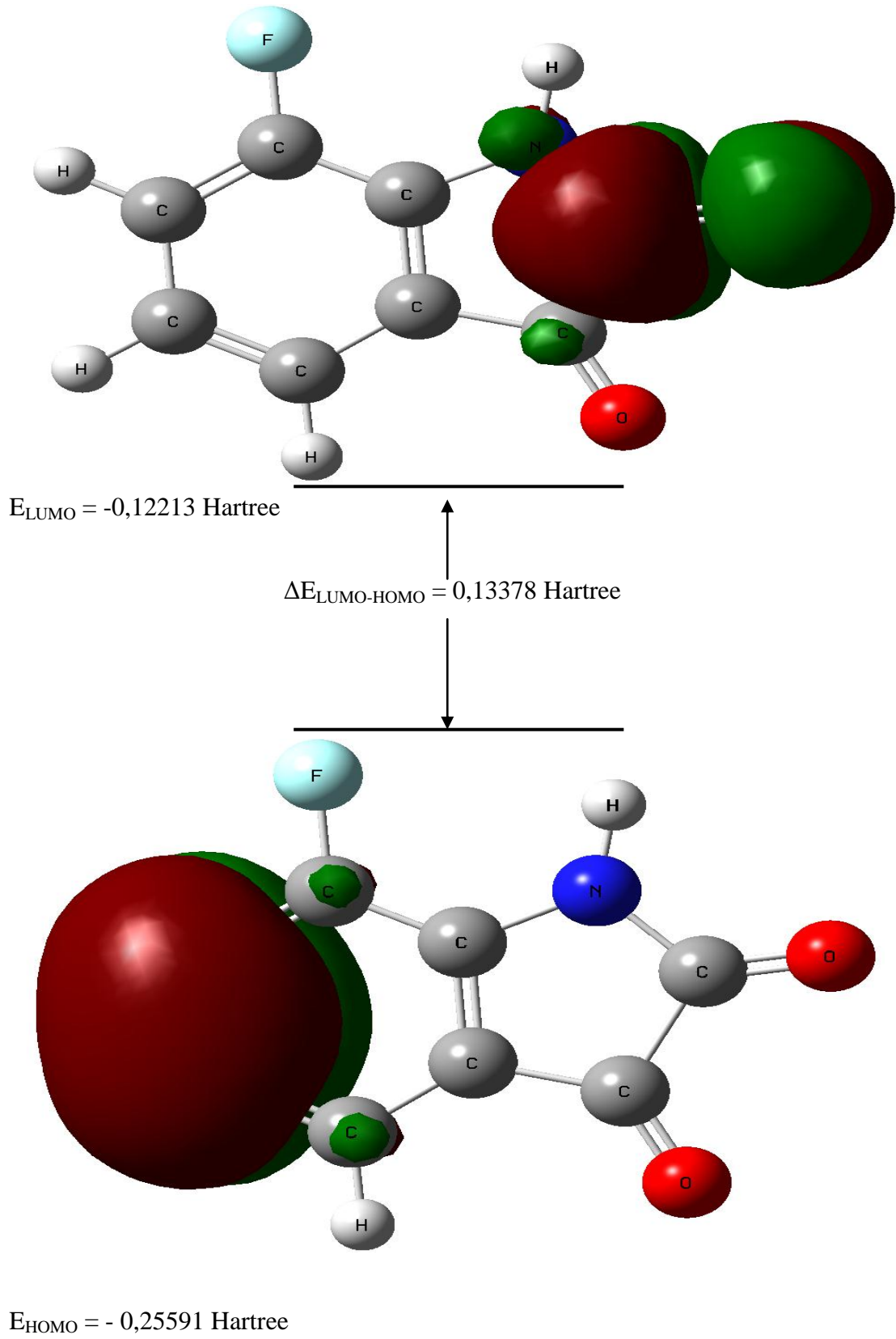
Şekil 4.14. 1-Metilisatin molekülünün gaz fazına ait HOMO-LUMO değerleri

4.7.Çözücülerin HOMO-LUMO Enerjileri Üzerine Etkisi

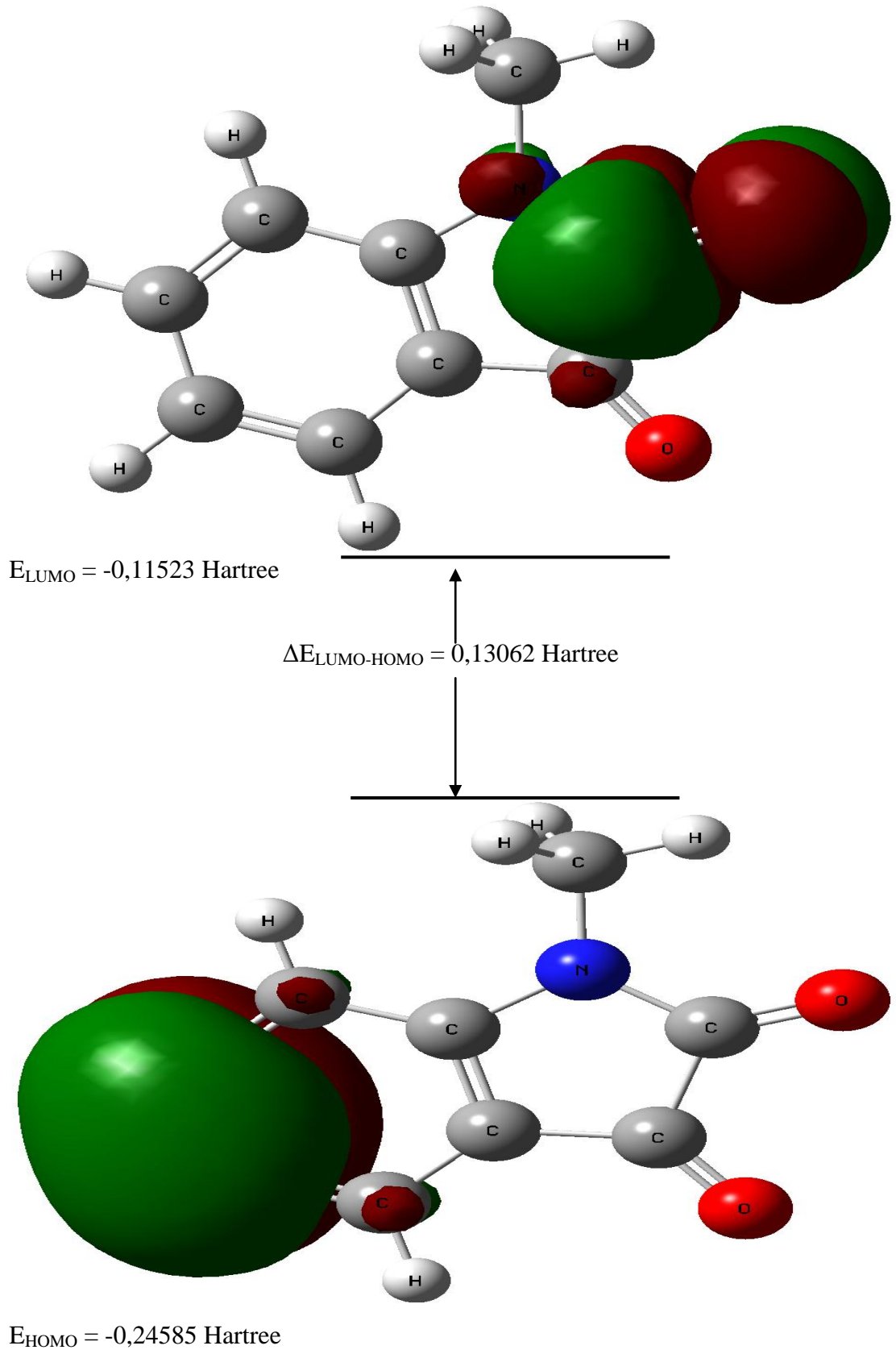
7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin gaz fazındaki HOMO-LUMO enerji değerleri Şekil 4.12. ve 4.13.'de verilmişti. Aynı moleküllerin sulu ortamdaki HOMO-LUMO enerji değerleri ve $E_{LUMO-HOMO}$ değerleri ise sırasıyla Şekil 4.14. ve 4.15.'de verilmiştir. Burada su en yüksek dielektrik sabiti değerine sahip olduğu için seçilmiştir.

Moleküller gaz fazında iken HOMO değerleri O(14) ve C(7) atomları üzerinde odaklanmıştı. Moleküller sulu ortamda iken HOMO değerleri C(4) ve C(5) atomları üzerinde odaklanmıştır. Ayrıca C(3) ve C(6) atomları üzerinde de HOMO değerleri bulunmuştur. 7-Fluoroisatin molekülü gaz fazında iken LUMO C(6) ve C(1) üzerinde odaklanmış, N(13), C(5) ve C(2) atomları üzerinde de LUMO bulunmuştu. Aynı molekül sulu ortamda iken LUMO değerleri O(14) ve C(7) atomları üzerinde odaklanmış N(13) ve C(8) atomları üzerinde de aynı değerlere rastlanılmıştır. 1-Metilisatin molekülü gaz fazında iken LUMO O(14) ve C(7) üzerinde odaklanmış, N(13) ve C(8) üzerinde de LUMO gözlenmiştir. Molekül sulu ortamda iken LUMO yine aynı atomlar üzerinde gözlemlenmiştir. Çevresel polarite kademeli olarak artarken (1-78,36) bağ açıları ve dipol momentte değişikliğe sebep olduğu gibi HOMO-LUMO enerji değerlerinde de değişikliğe sebep olmuştur. Ayrıca çevresel polaritenin artışı HOMO ve LUMO orbitallerinin moleküller üzerinde yer değiştirmesine de sebep olmuştur.

7-Fluoroisatin gaz fazındayken HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark 0,14024 Hartree iken sulu ortamda bu fark 0,13378 Hartree olarak hesaplanmıştır. 1-Metilisatin gaz fazında iken aynı enerji farkı 0,13690 Hartree iken sulu ortamda 0,13062 Hartree olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda da görüleceği üzere moleküller gaz fazından sulu ortama geçerken $E_{LUMO-HOMO}$ enerjileri azalmış, dolayısıyla kimyasal reaktiviteleri artmıştır.



Şekil 4.15. 7-Fluoroisatin molekülünün insulu ortama ait HOMO-LUMO değerleri



Şekil 4.16. 1-Metilisatin molekülünün sulu ortama ait HOMO-LUMOdeğerleri

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin farklı ortamlarda B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 ve enerji farkları sırasıyla Tablo 4.8. ve Tablo 4.9.'da verilmiştir. İlgili tablolar incelendiğinde moleküllerin hesaplanan $E_{\text{HOMO-1}}$, E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{\text{LUMO+1}}$ enerjilerinin ortam değıştikçe değıştiği görölmektedir. Hesaplanan HOMO enerjileri artan dielektrik sabiti ile artış göstermiştir. LUMO enerjileri ise ortamın dielektrik sabiti artarken azalmıştır. Sadece 7-Fluoroisatin molekülünün gaz fazında hesaplanan LUMO enerjisi bu genellemeyi bozmaktadır. İlgili molekül gaz fazında iken en düşük LUMO enerjisine sahiptir. LUMO-HOMO arasındaki enerji farkları ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) ortamın dielektrik sabiti artarken azalmıştır. Bu da moleküllerin çözücü içerisinde daha reaktif olduklarını göstermektedir. $\Delta E_{\text{(LUMO+1)-(HOMO)}}$ ve $\Delta E_{\text{(LUMO+1)-(HOMO-1)}}$ enerjileri de ortamın dielektrik sabiti ile birlikte artış göstermektedir.

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin farklı ortamlardaki $E_{\text{LUMO-HOMO}}$ enerji farkı Şekil 4.16.'de verilmiştir. Çözücülerin HOMO ve LUMO enerjilerini değıştirmesi iki faktöre bağlıdır: Çözünen maddenin elektronik dağılımının polarizasyonu ve çözünen maddenin geometrisindeki değışim [100,116].

Tablo 4.8. 7-Fluoroisatin molekülünün HOMO-LUMO enerjileri (Hartree)

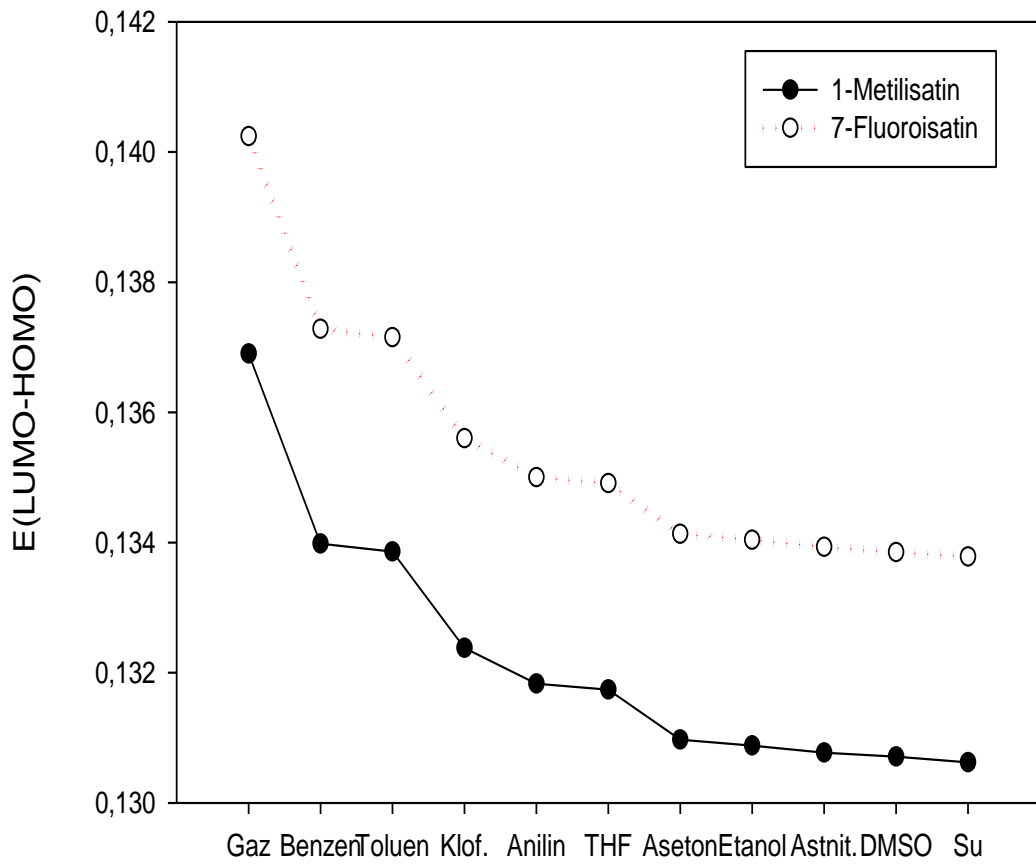
Enerji	Ortam										
	Gaz	Benzen	Toluen	Kloroform	Anilin	THF	Aseton	Etanol	Asetonitril	DMSO	Su
LUMO	-0,12222	-0,12175	-0,12175	-0,12184	-0,12192	-0,12193	-0,12206	-0,12208	-0,12210	-0,12212	-0,12213
HOMO	-0,26246	-0,25903	-0,25890	-0,25744	-0,25692	-0,25684	-0,25619	-0,25612	-0,25603	-0,25597	-0,25591
$\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$	0,14024	0,13728	0,13715	0,13560	0,13500	0,13491	0,13413	0,13404	0,13393	0,13385	0,13378
LUMO+1	-0,04214	-0,03778	-0,03761	-0,03568	-0,03502	-0,03491	-0,03403	-0,03394	-0,03381	-0,03374	-0,03365
HOMO-1	-0,27053	-0,27297	-0,27309	-0,27455	-0,27514	-0,27523	-0,27604	-0,27612	-0,27625	-0,27631	-0,27640
$\Delta E_{(LUMO+1-HOMO)}$	0,22032	0,22125	0,22129	0,22176	0,22190	0,22193	0,22216	0,22218	0,22222	0,22223	0,22226
$\Delta E_{(LUMO+1-HOMO-1)}$	0,22839	0,23519	0,23548	0,23887	0,24012	0,24032	0,24201	0,24218	0,24244	0,24257	0,24275

Tablo 4.9. 1-Metilisatin molekülünün HOMO-LUMO enerjileri (Hartree)

Enerji

Ortami

	Gaz	Benzen	Toluen	Kloroform	Anilin	THF	Aseton	Etanol	Asetonitril	DMSO	Su
LUMO	-0,11091	-0,11269	-0,11278	-0,11385	-0,11427	-0,11434	-0,11495	-0,11502	-0,11511	-0,11516	-0,11523
HOMO	-0,24781	-0,24667	-0,24664	-0,24623	-0,24610	-0,24608	-0,24592	-0,24590	-0,24588	-0,24587	-0,24585
$\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$	0,13690	0,13398	0,13386	0,13238	0,13183	0,13174	0,13097	0,13088	0,13077	0,13071	0,13062
LUMO-1	-0,03916	-0,03673	-0,03663	-0,03551	-0,03510	-0,03503	-0,03447	-0,03441	-0,03432	-0,03428	-0,03422
HOMO-1	-0,26057	-0,26513	-0,26533	-0,26774	-0,26865	-0,26880	-0,27007	-0,27020	-0,27039	-0,27050	-0,27064
$\Delta E_{(LUMO-1)-HOMO}$	0,20865	0,20994	0,21001	0,21072	0,21100	0,21105	0,21145	0,21149	0,21156	0,21159	0,21163
$\Delta E_{(LUMO-1)-HOMO-1}$	0,22141	0,22840	0,22870	0,23223	0,23355	0,23377	0,23560	0,23579	0,23607	0,23622	0,23642



Şekil 4.17. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin LUMO-HOMO enerji farkları.

4.8.Yük Analizi

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküllere ait yükler Tablo 4.10.'da verilmiştir. İki molekülde de bütün hidrojen atomları pozitif yüke sahiptir. Hidrojen atomunun Mulliken yükleri 0,169-0,344 arasında, NBO yükleri ise 0,197-0,420 arasında değerler almaktadır. Pirel halkasındaki Karbon atomları (C7 ve C8) elektronegatifliği yüksek bir atom olan Oksijene (O14 ve O15) bağlandıklarından NBO yükleri pozitifdir. Aynı şekilde Benzen halkasındaki C1 atomu elektronegatif olan N13 atomuna bağlandığı için pozitif yüklüdür. C2, C3, C4, C5 ve C16 atomlarının NBO yükleri ise negatiftir. C6 atomunun NBO yükü 7-Fluoroisatinde pozitif değer alırken, 1-Metilisatinde negatif değer almıştır. Buna sebep olarak C6 atomuna 7-Fluoroisatin molekülünde elektronegatifliği yüksek Flor (F12) atomunun bağlı olmasını gösterebiliriz. 1-Metilisatin de ise C6 atomuna H12 atomu bağlıdır. C1, C3, C5, C6 ve C8 atomlarının Mulliken yükleri negatiftir, C2, ve C7 atomlarının Mulliken yükleri pozitifdir. C5 atomu ise 7-Fluoroisatin molekülünde pozitif değer alırken 1-Metilisatin molekülünde negatif değer almıştır. Buna benzer sonuçlara literatürde de bulunmaktadır [80,82]. Tablo 4.8. incelendiğinde de görüleceği üzere NBO yük analizi Mulliken yöntemine göre daha doğru sonuçlar vermektedir. Ancak, Mulliken dipol moment değişiminden daha fazla etkilenmektedir. Yani, moleküller arası yük değişiminin moleküldeki varlığını daha fazla ortaya koyar.

Tablo 4.10. 7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin NBO ve Mulliken yükleri (e^-)

Atom	7-Fluoroisatin		1-Metilisatin	
	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken
C1	0,146	-1,083	0,228	-1,250
C2	-0,178	2,011	-0,192	1,845
C3	-0,138	-0,508	-0,122	-0,190
C4	-0,214	-0,025	-0,233	-0,205
C5	-0,209	0,142	-0,142	-0,394
C6	0,369	-0,068	-0,258	-0,214
C7	0,612	0,234	0,622	0,369
C8	0,476	-0,066	0,483	-0,457
H9	0,228	0,184	0,224	0,193
H10	0,216	0,186	0,212	0,171
H11	0,228	0,208	0,209	0,184
N13	-0,617	-0,187	0,218	0,061
O14	-0,524	-0,298	-0,546	-0,303
O15	-0,473	-0,252	-0,481	-0,253
H(16)	0,420	0,344	-	-
F(12)	-0,348	-0,194	-	-
C16	-	-	-0,367	-0,263
H17	-	-	0,197	0,169
H18	-	-	0,197	0,169
H19	-	-	0,234	0,197

4.9.Çözücülerin Yük Dağılımı Üzerine Etkisi

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin farklı ortamlarda sahip oldukları Mulliken ve NBO yükleri sırasıyla Tablo 4.11. ve Tablo 4.12.'de verilmiştir.

İki tablo da incelendiğinde Hidrojen atomlarının tümünün NBO ve Mulliken yükleri pozitifdir. H19 atomu hariç bütün Hidrojen atomlarının yükleri ortamın artan dielektrik sabiti ile birlikte artmıştır. Sadece H19 atomunun yük değerlerinde azalma gözlenmiştir. Her iki molekülde de bulunan Oksijen atomları (O14 ve O15) negatif yüklüdür ve ortamın dielektrik sabiti artarken bu atomların NBO ve Mulliken yük değerleri de artmıştır. N13 atomu 7-Fluoroisatinde negatif değer alırken dielektrik sabiti arttıkça yük değeri hem NBO'da hem de Mulliken'de azalmıştır. 1-Metilisatinde ise Mulliken'de pozitif değer alırken NBO'da negatif değer almıştır. Ortamın polaritesi arttıkça yük değerleri Mullikende artarken NBO'da azalmıştır.

C1, C7 ve C8 atomları pozitif NBO yüküne sahip olup, ortamın dielektrik sabiti arttıkça bu atomların yüklerinde de artış görülmüştür. C2, C3, C4, C5 ve C16 atomlarının NBO yükleri negatif olarak hesaplanmıştır. Bu atomlardan C3'ün yükü dielektrik sabiti artarken artmış, diğerleri (C4 hariç) ise azalmıştır. C4 atomunun NBO yükü 7-Fluoroisatin molekülünde artan dielektrik sabiti ile azalmış, 1-Metilisatin molekülünde ise önce artma daha sonra azalma görülmüştür. C6 atomunun NBO yükü ise 7-Fluoroisatin de pozitif olarak ölçülmüştür ve ortamın artan dielektrik sabitiyle birlikte artış göstermiştir. 1-Metilisatinde ise bu atomun NBO yükü negatif olarak ölçülmüş ve ortamın artan dielektrik sabitinin aksine azalmıştır.

C2 ve C7 atomlarının Mulliken yükleri pozitif olarak hesaplanmıştır. Bu iki atomun Mulliken yükleri ortamın dielektrik sabiti arttıkça artmaktadır. C1, C3, C4, C6, C8 ve C16 atomları negatif Mulliken yüküne sahiptir. Bu atomlardan C6'nın Mulliken yükü artan dielektrik sabitinin tersine azalmış, diğerlerinin ise artmıştır. C5 atomu ise 7-Fluoroisatin molekülünde pozitif Mulliken yüküne sahipken, 1-Metilisatin molekülünde negatif Mulliken yüküne sahiptir. 7-Fluoroisatin molekülünde C5 atomunun Mulliken yükü dielektrik sabiti artarken azalmış, 1-Metilisatin molekülünde ise aynı atomun yükü dielektrik sabiti artarken artmıştır.

Tablo 4.11. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı ortamlardaki NBO ve Mulliken yükleri (e^-)

Atom	Gaz		Benzen		Toluen		Kloroform		Anilin		THF	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
C1	-1,083	0,146	-1,091	0,151	-1,092	0,151	-1,092	0,153	-1,094	0,154	-1,094	0,154
C2	2,011	-0,178	2,047	-0,181	2,048	-0,181	2,061	-0,183	2,067	-0,184	2,067	-0,184
C3	-0,508	-0,138	-0,521	-0,135	-0,521	-0,134	-0,528	-0,133	-0,530	-0,132	-0,530	-0,132
C4	-0,025	-0,214	-0,051	-0,214	-0,052	-0,213	-0,062	-0,213	-0,064	-0,212	-0,065	-0,212
C5	0,142	-0,209	0,134	-0,204	0,134	-0,204	0,131	-0,200	0,131	-0,199	0,131	-0,199
C6	-0,698	0,369	-0,680	0,371	-0,679	0,371	-0,671	0,372	-0,668	0,372	-0,668	0,372
C7	0,234	0,612	0,261	0,620	0,261	0,620	0,273	0,623	0,277	0,624	0,278	0,624
C8	-0,066	0,479	-0,067	0,489	-0,067	0,490	-0,068	0,494	-0,070	0,495	-0,070	0,496
H9	0,184	0,228	0,192	0,231	0,193	0,231	0,195	0,232	0,195	0,232	0,197	0,232
H10	0,186	0,216	0,203	0,222	0,204	0,222	0,211	0,225	0,214	0,226	0,214	0,226
H11	0,208	0,228	0,225	0,234	0,225	0,235	0,232	0,237	0,234	0,238	0,235	0,238
H16	0,344	0,420	0,361	0,429	0,362	0,430	0,368	0,434	0,370	0,435	0,371	0,435
F12	-0,194	-0,348	-0,198	-0,350	-0,198	-0,350	-0,200	-0,350	-0,200	-0,350	-0,200	-0,350
N13	-0,187	-0,617	-0,176	-0,607	-0,175	-0,607	-0,169	-0,603	-0,167	-0,601	-0,167	-0,601
O14	-0,298	-0,524	-0,346	-0,556	-0,348	-0,557	-0,371	-0,572	-0,379	-0,577	-0,380	-0,578
O15	-0,252	-0,473	-0,291	-0,501	-0,293	-0,502	-0,311	-0,515	-0,318	-0,519	-0,319	-0,520

Tablo 4.11.'in devamı

Atom	Aseton		Etanol		Asetonitril		DMSO		Su	
	Mutliken	NBO	Mutliken	NBO	Mutliken	NBO	Mutliken	NBO	Mutliken	NBO
C1	-1,094	0,155	-1,094	0,155	-1,094	0,155	-1,094	0,155	-1,094	0,155
C2	2,073	-0,185	2,073	-0,185	2,074	-0,185	2,074	-0,185	2,075	-0,185
C3	-0,533	-0,131	-0,534	-0,131	-0,534	-0,131	-0,534	-0,131	-0,535	-0,130
C4	-0,068	-0,212	-0,068	-0,212	-0,069	-0,212	-0,069	-0,212	-0,069	-0,212
C5	0,130	-0,197	0,130	-0,197	0,130	-0,197	0,130	-0,197	0,130	-0,197
C6	-0,663	0,373	-0,663	0,373	-0,662	0,373	-0,662	0,373	-0,662	0,373
C7	0,283	0,625	0,283	0,625	0,284	0,625	0,284	0,625	0,285	0,625
C8	-0,070	0,497	-0,071	0,498	-0,071	0,498	-0,071	0,498	-0,071	0,498
H9	0,198	0,233	0,198	0,233	0,198	0,233	0,198	0,233	0,198	0,233
H10	0,217	0,227	0,218	0,227	0,218	0,227	0,218	0,227	0,219	0,228
H11	0,238	0,239	0,238	0,240	0,239	0,240	0,239	0,240	0,239	0,240
H16	0,374	0,437	0,374	0,437	0,374	0,437	0,375	0,438	0,375	0,438
F12	-0,201	-0,350	-0,201	-0,350	-0,201	-0,350	-0,201	-0,350	-0,201	-0,350
N13	-0,164	-0,598	-0,164	-0,598	-0,163	-0,598	-0,163	-0,598	-0,163	-0,597
O14	-0,391	-0,586	-0,392	-0,586	-0,394	-0,587	-0,394	-0,588	-0,396	-0,589
O15	-0,328	-0,526	-0,329	-0,527	-0,330	-0,528	-0,331	-0,529	-0,332	-0,529

Tablo 4.12.1-Metilisatin molekülünün farklı ortamlardaki NBO ve Mulliken yükleri (e^-)

Atom	Gaz		Benzen		Toluen		Kloroform		Anilin		THF	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
C1	-1,250	0,228	-1,282	0,231	-1,283	0,231	-1,295	0,233	-1,298	0,234	-1,299	0,234
C2	1,846	-0,192	1,900	-0,197	1,902	-0,197	1,923	-0,200	1,930	-0,201	1,931	-0,201
C3	-0,190	-0,122	-0,204	-0,121	-0,204	-0,121	-0,212	-0,121	-0,215	-0,120	-0,215	-0,120
C4	-0,205	-0,233	-0,218	-0,235	-0,219	-0,235	-0,222	-0,235	-0,223	-0,235	-0,223	-0,235
C5	-0,394	-0,142	-0,422	-0,139	-0,423	-0,139	-0,433	-0,136	-0,437	-0,135	-0,438	-0,135
C6	-0,214	-0,258	-0,202	-0,256	-0,201	-0,256	-0,193	-0,254	-0,189	-0,253	-0,189	-0,253
C7	0,369	0,622	0,396	0,628	0,398	0,628	0,409	0,630	0,413	0,631	0,414	0,631
C8	-0,457	0,483	-0,459	0,493	-0,459	0,494	-0,461	0,498	-0,461	0,499	-0,461	0,499
C16	-0,263	-0,367	-0,269	-0,367	-0,269	-0,367	-0,272	-0,368	-0,273	-0,368	-0,273	-0,368
H9	0,193	0,224	0,200	0,227	0,200	0,227	0,203	0,228	0,203	0,228	0,203	0,228
H10	0,171	0,212	0,188	0,218	0,188	0,218	0,195	0,220	0,197	0,221	0,198	0,221
H11	0,184	0,209	0,202	0,215	0,202	0,215	0,210	0,218	0,213	0,219	0,213	0,219
H12	0,170	0,218	0,191	0,226	0,192	0,226	0,201	0,230	0,204	0,231	0,205	0,231
H17	0,169	0,197	0,180	0,204	0,180	0,204	0,185	0,207	0,187	0,208	0,188	0,209
H18	0,169	0,197	0,180	0,204	0,180	0,204	0,185	0,207	0,187	0,208	0,188	0,209
H19	0,197	0,234	0,193	0,232	0,192	0,231	0,190	0,230	0,188	0,229	0,188	0,229
N13	0,061	-0,484	0,074	-0,475	0,074	-0,475	0,080	-0,470	0,082	-0,468	0,083	-0,468
O14	-0,303	-0,546	-0,353	-0,577	-0,355	-0,579	-0,378	-0,594	-0,386	-0,599	-0,388	-0,600
O15	-0,253	-0,481	-0,294	-0,510	-0,295	-0,511	-0,316	-0,525	-0,323	-0,530	-0,324	-0,531

Tablo 4.12.'nin devamı

Atom	Aseton		Etanol		Asetonitril		DMSO		Su	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
C1	-1,303	0,235	-1,303	0,235	-1,304	0,235	-1,304	0,235	-1,305	0,235
C2	1,940	-0,202	1,941	-0,203	1,942	-0,203	1,943	-0,203	1,944	-0,203
C3	-0,220	-0,120	-0,220	-0,120	-0,221	-0,120	-0,221	-0,120	-0,222	-0,120
C4	-0,224	-0,234	-0,224	-0,234	-0,224	-0,234	-0,224	-0,234	-0,224	-0,234
C5	-0,442	-0,133	-0,443	-0,133	-0,444	-0,133	-0,444	-0,132	-0,444	-0,132
C6	-0,184	-0,251	-0,184	-0,251	-0,183	-0,251	-0,183	-0,251	-0,182	-0,251
C7	0,420	0,631	0,420	0,631	0,421	0,632	0,422	0,632	0,422	0,632
C8	-0,462	0,501	-0,463	0,501	-0,463	0,502	-0,463	0,502	-0,463	0,502
C16	-0,274	-0,368	-0,274	-0,368	-0,274	-0,368	-0,274	-0,368	-0,274	-0,368
H9	0,204	0,228	0,204	0,228	0,204	0,228	0,204	0,228	0,205	0,228
H10	0,201	0,222	0,201	0,222	0,202	0,222	0,202	0,223	0,202	0,223
H11	0,217	0,221	0,217	0,221	0,217	0,221	0,218	0,221	0,218	0,221
H12	0,209	0,233	0,209	0,233	0,210	0,234	0,210	0,234	0,211	0,234
H17	0,190	0,210	0,190	0,210	0,191	0,210	0,191	0,211	0,191	0,211
H18	0,190	0,210	0,190	0,210	0,191	0,210	0,191	0,211	0,191	0,211
H19	0,187	0,228	0,187	0,228	0,186	0,228	0,186	0,228	0,186	0,228
N13	0,085	-0,466	0,086	-0,465	0,086	-0,465	0,086	-0,465	0,086	-0,465
O14	-0,399	-0,608	-0,400	-0,608	-0,402	-0,610	-0,403	-0,610	-0,404	-0,611
O15	-0,334	-0,538	-0,335	-0,539	-0,337	-0,540	-0,337	-0,541	-0,339	-0,541

5. SONUÇLAR

7-Fluoroisatin molekülünün beş farklı tautomer yapısı bulunmuştur. Bu tautomerlerden en kararlısı 7F1-1 olarak tespit edilmiştir. Beş farklı tautomer için yapılan toplam enerji analizine göre kararlılık sıralaması $7F1-1 > 7F1-2 > 7F1-3 > 7F1-4 > 7F1-5$ şeklindedir.

7-Fluoroisatin molekülünün beş farklı tautomer yapısı için Boltzman dağılımı kullanılarak bulunma yüzdeleri hesaplanmıştır. 7F1-1 yapısı %99,99'lük bir oranla en yüksek bulunma olasılığına sahiptir.

7-Fluoroisatin molekülünün tautomerlerinin geometrik parametreleri karşılaştırıldığında Hidrojen atomunun yer değiştirmesi sonucunda farklı bağ uzunlukları ve bağ açıları elde edilmiştir.

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin molekülleri farklı çözücüler içinde iken yapılan hesaplamalar sonucu çözücü içerisindeyken sistemin enerjisinin daha düşük olduğu görülmüştür. Başka bir deyişle moleküller çözücü içerisinde iken sistemin kararlılığı artmaktadır.

7-Fluoroisatin ve 1-Metilisatin moleküllerinin farklı ortamlarda bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları hesaplanmıştır. C(8)-C(7) bağları en uzun bağlardır. Benzen halkasında bulunan CCC bağ açıları 120° civarında hesaplanmıştır. 7-Fluoroisatin molekülünün dihedral açıları 0° ve 180° olarak hesaplanmıştır. Bu açılarda 7-Fluoroisatin molekülünün düzlemsel olduğunu göstermektedir. 1-Metilisatin molekülünde ise Metil grubu düzlemselliği bozmaktadır.

1-Metilisatin molekülünün C=O gerilme titreşimleri 7-Fluoroisatine göre daha düşük bir bölgede tespit edilmiştir. 1-Metilisatin molekülünün C-C gerilme titreşimi 7-Fluoroisatin molekülünün değeri ile karşılaştırıldığında beklenen değerden daha düşük bulunmuştur. 7-Fluoroisatin molekülünde C-N gerilme titreşimi daha düşük bir bölgede gözlenmiştir. Bu değişiklikler İsatın molekülüne bağlanan -F atomu ve

CH₃ grubundan kaynaklanmaktadır. C-H titreşimleri ise moleküle bağlanan –F atomu ve CH₃ grubundan fazla etkilenmemektedir.

Moleküller farklı çözücü içindeyken en fazla C=O titreşiminde değişme meydana gelmiştir. C=O titreşimlerinin, ortamın dielektrik sabiti artarken, daha düşük frekanslara kaydığı gözlenmiştir. Bu oksijen atomunun elektronegatifliğinin çözücü polaritesiyle birlikte artma eğilimi göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Titreşim frekansları çevresel faktörlerden de etkilenmektedir. Bunu en güzel çözücünün dielektrik sabitinin değişimi ile frekanslarda oluşan kaymalar açıklar.

HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark hesaplandığında 1-Metilisatin molekülünün enerji farkı 7-Fluoroisatine göre daha düşük bulunmuştur. Başka bir deyişle 1-Metilisatin molekülünün, 7-Fluoroisatin molekülüne göre daha reaktif olduğu görülmüştür.

Moleküller farklı ortamlarda iken E_{LUMO-HOMO} farkı daha düşük olarak hesaplanmıştır. Moleküllerin reaktivliği ortamın dielektrik sabiti arttıkça artmaktadır.

Moleküllerin yük dağılımı çevresel polaritedeki artışla birlikte değişmiştir. Oksijen atomu her ortamda (NBO ve Mulliken yükleri) negatif değer alırken, hidrojen atomu pozitif değer almıştır.

Moleküllerin ortamları değiştiğinde molekülü oluşturan atomların yük dağılımı yenilenmektedir. Yani değişen ortamla birlikte atomlar yeni yük değerlerine sahip olmaktadır. Atomların yük dağılımındaki bu değişim bağ uzunlukları ile dipol momentlerinde değişime, frekanslarda ise kaymalara neden olmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Deparati, R., Bijan, K.P., Nikhil, G. (2013). Differential Binding Modes of Anti-cancer, anti-HIV Drugs Belonging to Isatin Family with a Model Transport Protein: A Joint Refinement From Spectroscopic and Molecular Modeling Approaches. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 127, 18-27.
2. Erdmann, O.L. (1840). Untersuchungen über den Indigo. *Journal für Praktische Chemie, J. Prak Chem*, 19, 321-362.
3. Laurent, A., (1840). Recherches sur l'indigo. *Ann. Chim. Phys*, 3, 393-434.
4. Ischia, M., Palumbo, A., Prota, G. (1988). Adranalin Oxidation Revisited. New Products Beyond the Adrenochrome Stage. *Tetrahedron*, 44, 6441-6446
5. Palumbo, A., Ischia, M., Misuraca, G., Prota, G. (1989). A New Look at the Rearrangement of Adrenochrome Under Biomimetic Conditions. *Biochimica et Biophysica Acta*, 990, 297-302
6. Halket, J.M., Watkins, P.J., Przyborowska, A., Goodwin, B.L., Clow, A., Glover, V., Sandler, M. (1991). Isatin (indole-2,3-dione) in Urine and Tissues: Detection and Determination by Gas Chromatography-mass Spectrometry. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences Applications*, 562, 279-287.
7. Ferrali, M. B., Pelizzi, C., Pelosi, G. Rodriguez-Argüelles, M.C. (2002). Preparation, Characterization and X-Ray Structures of 1-Methylisatin 3-thiosemicarbazone Copper, Nickel and Cobalt Complexes. *Polyhedron*, 21, 2593-2599.
8. Prene, H., Cools, J., Mentens, N., Folens, C., Sciote, R., Schoffski, P., Van Oosterom, M., Marynen, P., Debicq-Rychter, M. (2006). Efficacy of the Kinase Inhibitor SU11248 Against Gastrointestinal Stromal Tumor Mutants Refractory to Imatinib Mesylate. *Clinical Cancer Research*, 12, 2622-2627.
9. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2010.
10. Dennington, R.D., Keith, T.A., Millam, J.M., GaussView 5.09, Gaussian Inc., 2008.
11. Karabacak, M., Sinha, L., Prasad, O., Asiri, A.M., Cinar, M., Shukla, V.K. (2014). FT-IR, FT-Raman, NMR, UV and quantum chemical studies on monomeric and dimeric conformations of 3,5-dimethyl-4-

methoxybenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 352-362.

12. Karabacak, M., Kurt, M., Cinar, M., Coruh, A. (2009) Experimental (UV, NMR, IR and Raman) and theoretical spectroscopic properties of 2-chloro-6-methylanilin. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 107, 253-264.
13. Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Saleem, H., Wojciechowski, P.M., Michalska, D. (2005). FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomelecular Spectroscopy*, 61, 2995-3001.
14. Özhamam, Z. (2007). 1,2-bis(2-pridil)etilen ve trans 1,2-bis(4-pridil)etilen moleküllerinin serbest halde ve kompleks yapıdaki titreşim frekanslarının hesaplanması. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.Ankara.
15. Woodward, L.A. (1972). *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*. Oxford: Longman.
16. Eroğlu, Y. (2008). 1,3-Bis(4-Piperidyl) propane molekülü ve 1,3-bis(4-pyridyl)propane molekülünün serbest ve metal (II) halide komplekslerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.Ankara.
17. Chang, R. (1971). *Basic Principles of Spectroscopy*. New York: Mc Graw-Hill.
18. Whiffen, D.H. (1971). *Spectroscopy 2nded*. London: Longman.
19. Polat, T. (2003). Hofmann- tdtipi bazı konak konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.Ankara.
- 20.Nakamoto, K. (1997). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Wiley
21. Sertbakan, T.R. (2000). Hofmann-dadn ve hofmann-td-tipi bazı konak-konuk ve konak bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.Ankara.
22. Arkins, P.W. (1985). *Quanta*. Oxford: Oxford University Clarendon Press.
23. Kurt, M. (2003). 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.

24. Güllüoğlu, M.T. (2000). Bazı metal(II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
25. Polat, T. (2010). 2-Hydroxyquinoxaline ve 4-hydroxyquinazoline moleküllerinin teorik ve deneysel incelenmesi. doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.Ankara.
- 26.Gans, P. (1971). *Vibrating Molecules*. London: Chapman and Hall.
- 27.Bransden, B.H., Joachim, C.J. (1983). *Physics of Atom and Molecules*. London: Longman.
- 28.Deniz, K. Buzlukdağı (Kırşehir) alkali magmatik kayaların jeolojisi, petrolojisi ve konfokal raman spektroskopisi ile incelenmesi. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
29. Yurdakul, Ş. (2010). *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları*.Ankara: Gazi Kitabevi.
30. URL-1 file:///C:/Users/win7/Downloads/TiRYAKi%20(1).pdf. adresinden alınmıştır. 14.03,2014
- 31.URL-2 www. bayar.edu.tr/besergil/raman_spektroskopi.pdf. adresinden alınmıştır. 14.03.2014
32. URL-3www.imzabilirkisi.com/.../5-dokuman-incelemede-murekkep-analizleriadresinden alınmıştır. 14.03.2014
- 33.Cotton, F.A. *Chemical Applications of Grup Theory*. London: Wiley.
34. Banwell, C. (1983). *Fundamentals of Molacular Spectroscopy*. London: McGrawHill.
35. Rao, C. (1963). *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*. New York: Academic Press Inc.
- 36.Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. New York: Jhon Wiley and Sons.
37. Pulay, P. (1969). Molecular Structure of Prydine. *Mol. Phys*, 17, 197.
- 38.Pople, J.A., Krishan, R., Schlegel, H.B., Binkley, J.S. (1979). *International Journal of Quantum Symposium*, 13. 225

39. Pulay, P. (1987). *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*. New York: John Wiley and Sons.
40. Gi Xue, Juenfong, Gaoquan Shi, Yipei Wu, Biao Shuen. (1989). spectroscopic studies on the polymerization of benzimidazole with metallic copper. *J.Chem. Soc.Perkin Trans,II*, 40.
41. Albert, N.L., Keiser, W.E., Szymanski, H.A. (1970). *IR Theory and Practica of Infrared Spectroscopy*. New York: Plenum Pres.
42. Özdemir, M. (2007) benzensülfonikasıit hidrazit'in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin dft metodu ile hesaplanması.Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
43. Koch, W., Holthausen, M.C.(2000). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Amsterdam: Wiley-VCH.
- 44.Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, (3B), 864-871.
45. Kohn, W., Sham, L.J. (1965). Self consistent equations including exchange and correlation affects.*Physical Review*, 140 (4A), 1113-1138.
46. Becke, A.D. (1988). Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review*, A, 38(6), 3098-3100.
47. Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M. (1980). Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200-1211.
48. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation energy formula in to a functional of the elektron density. *Physical Review*, B37(2), 785-789.
49. Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss,H. (1989). Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr.*Chemical Physics Letter*, 157(3), 200-206.
50. East Allan, L.L., Leo, R. (1996). A comparison of high-quality ab initio basis sets: the inversion barrier in ammonia. *Journal of Molecular Structure*, 376,437-447.
51. Pulay, P., Meyer, W. (1974). Comparasion of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene.*Molecular Pyhsics*, 27(2), 473-490.

52. Botschvina, P., Bleicher, W. (1975). Quantum chemical calculations of formyl radicals. *Molecular Physics*, 30(4), 1029-1036.
53. Bloom, C.E., Altona, C. (1976). Geometry of the substituted cyclohexane ring: x-ray structure determinations and empirical valence-force calculations. *Molecular Physics*, 31(5), 1377-1391.
54. Rauhut, G., Pulay, P. (1995). Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force field. *Journal of Physical Chemistry*, 99(10), 3094.
55. Fessenden, R.J., Fessenden J.S. (1997). Organic chemistry. *University of Montana*. 627-637.
56. Uyar, T. (1981). *Organik kimya temel kavramlar*. Ankara: Gazi Üniversitesi.
57. Zor, L. (1991). Kimya, *Organik Kimya*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi lisans tamamlama programı, 18-80.
58. Joo Cho, S., Mohamed, A.A., Elroby, S.A.K. (2007). Theoretical investigation of the tautomerism of isoorotic acid in gaseous and aqueous phases. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2006 Wiley Periodicals, Inc. 107, 63-71.
59. Günay, N., Pir, H., Atalay, Y. (2011). L-Asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 2011-1, 15-32.
60. Avcı, D. (2009). Heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Sakarya.
61. Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218, 747-754.
62. Pearson, R. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *J. Org. Chem*, 54, 1423-1430.
63. Çevik, S.İ. (2012). Sulardaki antimonun özenginleştirilmesi ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi (HGAAS) ile tayini. Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
64. Kürekçi, E. (2011). Sulardaki arsenigin hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmesi. yüksek lisans tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.

65. URL-4 Yaman, M. *Enstrumental Ders Notları* http://www.bayar.edu.tr/besergil11_BOLUM_8.pdf. Erişim Tarihi: 01.04.2015.
66. Çatıkkaş, B., Aktan, E., Seferoğlu, Z. (2013). DFT, FT-Raman, FTIR, NMR, and UV-Vis studies of a heteroarylazo indole dye. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113, 683-689. Doi: 10.1002/qua.24043.
67. Polat, T., Yıldırım, G. (2014). Investigation of solvent polarity effect on molecular structure and vibrational spectrum of xanthine with the aid of quantum chemical computations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 98-109.
68. Padmaja, L., Amalanathan, C., Ravikumar, C., Joe, I.H. (2009). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74, 349-356.
69. Rodriguez-Argüelles, M.C., Sanchez, A., Ferrari, M.B., Fava, G.G., Pelizzi, C., Pelosi, G., Albertini, R., Lunghi, P., Pinelli, S. (1997). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 73,7.
70. Zhong, T.H., Min, W.W., Li, S.J., Bin, S.H., Ming, L.Z., Guo, W.J. (2011) *Chinese J. Struct. Chemistry*, 30,502.
71. Padmaja, L., Amalanathan, C., Ravikumar, C., Joe, I.H. (1987). Structure of 5-methylcytosine hydrochloride. *Acta Cryst. C*, 43, 2157-2160.
72. Karaboğa, F., Soykan, U., Doğruer, M., Öztürk, B., Yıldırım, G., Çetin, S., Terzioğlu, C. (2013). Experimental and theoretical approaches for identification of p-benzophenoneoxycarbonylphenyl acrylate. *Spectrochimica Acta Part A*, 113, 80-91.
73. Yıldırım, G., Şenol, S.D., Doğruer, M., Öztürk, Ö., Şenol, A., Taşçı A.T., Terzioğlu, C. (2012). Theoretical investigations of α,α,α -trifluoro-3-, -p and o-nitrotoluene by means of density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A*, 112, 271-282.
74. Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005) *Chem. Rev.* 105, 2999-3093.
75. Naumov, P., Anastasova, F. (2001). Experimental and theoretical vibrational study of isatin, Its 5-(NO₂, F, Cl, Br, I, CH₃) analogues and the isatinato anion. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 469-481.
76. Palmer, M.H., Blake, A.J., Gould, R.O. (1987). *Chem. Physics*, 115, 219.
77. Yurdakul, Ş., Polat, T. (2010). FT-IR, FT-Raman spectra, density functional computation of the vibrational spectra and molecular geometry of 2-hydroxyquinoxaline. *Journal of Molecular Structure*, 963, 194-201.

78. Kurt, M., Yurdakul, Ş. (2005). Molecular structure and vibrational spectra of lepidine and 2-chlorolepidine by density functional theory and ab initio hartree fock calculations. *Journal of Melecular Structure Thechem.* 730, 59-67.
79. Prasad, R.L., Kushwaha, A., Suchita, Kumar, M., Yadav, R.A. (2008) Infrared and ab initio studies of conducting molecules: 2,5-diamino-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 69, 304.
80. Arjunan, V., Jayaprakash, A., Carthigayan, K., Periandy, S., Mohan, S. (2013) Conformational, structural, vibrational and quantum chemical analysis on 4-aminobenzohydrazide and 4-hydroxybenzohydrazide--a comparative study. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 108, 100.
81. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. (1981). *Spectrometric Indentification of Organic Compounds, fifth ed.* New York: JohnWiley&Sons,Inc.
82. Balachandran, V., Lakshmi, A., Janaki, A. (2012) Conformational stability, vibrational spectral studies, HOMO–LUMO and NBO analyses of 2-hydroxy-4-methyl-3-nitropyridine and 2-hydroxy-4-methyl-5-nitropyridine based on density functional theory. *J. Mol. Struc.* 75.
83. Socrates, G. (2001). *Infrared and raman characteristic group frequencies, third ed.* New York: Wiley.
84. Varsanyi, G. (1969). *Vibrational spectra of benzene derivatives.* New York: Academic Press.
85. Smith, B. (1999). *Infrared spectral interpretation, a systematic approach.* Washington DC: CRC Press.
86. Roages, N.P.G. (1994). *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures.* New York: Wiley.
87. Govindarajan, K., Ganasan, K., Periandy, S., Karabacak, M., Varsanyi, G. (2011). Experimental (FT-IR and FT-Raman), electronic structure and DFT studies on 1-methoxynaphthalene. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79, 646.
88. Bellamy, L.J. (1975). *The infrared spectra of complex molecules, third ed.* New York: Wiley.
89. Versanyi, G. (1974). *Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives, Vol I.* Londra: Adam Hilher.

90. Polat, T., Yurdakul, Ş. (2011) Structure and vibrational assignment of tautomerism of 4-hydroxyquinazoline in gaseous and aqueous phases. *J. Mol. Struct.* 1001,16.
91. Mitchell, R.J., Glass, R.W., Merrith, J.A. (1970). *J. Mol. Spectrosc.* 36, 310.
92. Kessler, R.J., Tripatti, G.N.R. (1987). *J. Chem. Phys.* 86 (8), 4347.
93. Singh, R.N., Kumar, A., Tiwari, R.K., Rawat, P., Gupta, V.P. (2013). A combined experimental and quantum chemical (DFT and AIM) study on molecular structure, spectroscopic properties, NBO and multiple interaction analysis in a novel ethyl 4-[2-(carbamoyl)hydrazinylidene]-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate and its dimer. *J. Mol. Struct.* 1035, 427.
94. Sert, Y., Sreenivasa, S., Dogan, H., Manojkumar, K.E., Suchetan, P.A., Ucu, F. (2014). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 127, 122.
95. Gulluoglu, M.T., Erdogdu, Y., Karpagam, J., Sundaraganesan, N., Yurdakul, Ş. (2011). DFT, FT-Raman, FT-IR and FT-NMR studies of 4-phenylimidazole. *J. Mol. Struct.* 990, 14.
96. Jakobsen, R.J., Bentely, F.F. (1964). *Spectros.* 18, 88.
97. Silverstein, M., Bassler, G.C., Morill, C. (1981). *Spectrometric Identification of Organic Compounds, fifth ed.* New York: Wiley.
98. Gunasekaran, S., Sailatha, E. (2009). Vibrational analysis of pyrazinamide. *Indian J. Pure Appl. Phys.* 47, 259.
99. Fu, A., Du, D., Zhou, Z. (2003). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59, 245.
100. Polat, T., Yurdakul, Ş. (2014). Quantum Chemical and Spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) Investigations of 3-Methyl-3h-imidazole-4-carbaldehyde. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 133, 683-696.
101. Arivazhagan, M., Jeyavijayan, S. (2011). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79, 161.
102. Sundaraganesan, N., Ayyappan, S., Umamaheswari, H., Joshua, B.D. (2011). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 66A, 17.

103. Shanmugan, R., Sathyanarayana, D. (1984) *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 40A, 764.
104. Spire, A., Barthes, M., Kallouai, H., De Nunzio, G. (2000). *Physics D.* 137, 392.
105. Mooney, E.F. (1964) *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 20, 1021.
106. Pearce R.A.R., Steel, D., Radcliffe, K.J. (1973). *J. Mol. Struct.* 15, 409.
107. Kumpawat, M.P., Ojha, A., Patel, N.D. (1980). *Canadian Journal of Spectroscopy*, 25,1.
108. Honda, M., Fujji, A., Fujimaki, E., Ebata, T., Mikami, N. (1969). *Journal of Physics*, 7,250.
109. Shashidar, K., Suryanarayana, R.K., Jayadevappa, E.S. (1970). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 26, 2373.
110. Ramalingam, S., Periandy, S., Elanchezhian, B., Mohand, S. (2011). FT-IR and FT-Raman spectra and vibrational investigation of 4-chloro-2-fluoro toluene using ab initio HF and DFT (B3LYP/B3PW91) calculations. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78, 429.
111. Navti, M.S., Shashidar, M.A. (1994). *Indian Journal of Physics*, 668, 371.
112. Halim, M.A., Shaw, D.M., Poirler, R.A. (2010). Medium effect on the equilibrium geometries, vibrational frequencies and solvation energies of sulfanilamine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 960, 63-72.
113. Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218, 747.
114. Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrossien Science*, 50, 2981.
115. Sert, Y., Puttaraju, K.B., Keskinoglu, s., Shivashankar, K., Uzun, F. (2015). FT-IR and Raman vibrational analysis, b3lyp and m06-2x simulations of 4-bromomethyl-6-tert-butyl-2h-chromen-2-one. *Journal of Molecular Structure*, 1079, 194.
116. Martins-Costa, M.T.C., Ruiz-Lopez, M.F. (2007). Molecular dynamics of hydrogen peroxide in liquid water using a combined quantum/classical force field. *Chemical Physics*, 332, 341-347.

EKLER

- EK 1** 7-Fluoroisatin molekülüne ait tautomerik yapıların Mulliken ve NBO yük dağılımları
- EK 2** 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde bağ uzunluklarının karşılaştırılması
- EK 3** 1-Metilisatin molekülünün farklı çözücüler içinde bağ uzunluklarının karşılaştırılması
- EK 4** 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan bağ açılarının karşılaştırılması
- EK 5** 1-Metilisatin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan bağ açılarının karşılaştırılması
- EK 6** 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan dihedral açılarının karşılaştırılması
- EK 7** 1-Metilisatin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan dihedral açılarının karşılaştırılması
- EK 8** 7-Fluoroisatin molekülünün farklı ortamlarda hesaplanan frekans, I_{IR} , I_{RA} değerleri
- EK 9** 1-Metilisatin molekülünün farklı ortamlarda hesaplanan frekans, I_{IR} , I_{RA} değerleri

EK 1. 7-Fluoroisatin molekülüne ait tautomerik yapılarının Mulliken ve NBO yük (e⁻) dağılımları

Atomlar	7Fl-1		7Fl-2		7Fl-3		7Fl-4		7Fl-5	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
C(1)	-1,083	0,146	-1,353	0,113	-1,229	0,123	-0,851	0,258	-0,895	0,249
C(2)	2,011	-0,178	1,777	-0,177	1,699	-0,187	1,562	-0,231	1,815	-0,235
C(3)	-0,508	-0,138	-0,378	-0,143	-0,386	-0,136	-0,526	-0,137	-0,609	-0,173
C(4)	-0,025	-0,214	-0,035	-0,206	-0,015	-0,209	-0,019	-0,231	0,041	-0,214
C(5)	0,142	-0,209	0,166	-0,214	0,181	-0,206	0,185	-0,178	0,166	-0,204
C(6)	-0,698	0,369	-0,386	0,396	-0,441	0,396	-0,595	0,366	-0,478	0,381
C(7)	0,234	0,612	0,266	0,521	0,273	0,511	0,426	0,618	0,335	0,632
C(8)	-0,066	0,479	-0,178	0,502	-0,190	0,491	-0,248	0,410	-0,448	0,384
H(9)	0,184	0,228	0,180	0,224	0,178	0,223	0,168	0,221	0,113	0,206
H(10)	0,186	0,216	0,183	0,214	0,184	0,214	0,188	0,216	0,188	0,214
H(11)	0,208	0,228	0,208	0,226	0,207	0,226	0,212	0,226	0,209	0,227
H(16)	0,344	0,420	0,301	0,489	0,298	0,491	0,307	0,502	0,283	0,481
F(12)	-0,194	-0,348	-0,177	-0,336	-0,171	-0,333	-0,162	-0,330	-0,157	-0,328
N(13)	-0,187	-0,617	-0,110	-0,513	-0,116	-0,472	-0,143	-0,585	-0,137	-0,562
O(14)	-0,298	-0,524	-0,223	-0,625	-0,201	-0,620	-0,333	-0,532	-0,255	-0,466
O(15)	-0,252	-0,473	-0,241	-0,471	-0,273	-0,511	-0,169	-0,592	-0,169	-0,592

EK 2. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan bağ uzunluklarının (A⁰) karşılaştırılması

Bağ Uzunlukları	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su $\epsilon=78,36$
C(1)-(C2)	1,4050	1,4057	1,4057	1,4062	1,4062	1,4062	1,4063	1,4064	1,4064	1,4064	1,4064
C(2)-(C3)	1,3907	1,3914	1,3915	1,3917	1,3919	1,3919	1,3921	1,3922	1,3922	1,3922	1,3922
C(3)-C(4)	1,3946	1,3945	1,3945	1,3946	1,3944	1,3944	1,3943	1,3943	1,3943	1,3943	1,3943
C(4)-C(5)	1,3989	1,3988	1,3988	1,3985	1,3986	1,3986	1,3986	1,3986	1,3985	1,3985	1,3985
C(5)-C(6)	1,3885	1,3891	1,3891	1,3897	1,3896	1,3896	1,3898	1,3898	1,3899	1,3899	1,3899
C(1)-C(6)	1,3826	1,3818	1,3818	1,3811	1,3812	1,3812	1,3810	1,3809	1,3809	1,3809	1,3809
C(2)-C(8)	1,4750	1,4707	1,4705	1,4683	1,4678	1,4676	1,4665	1,4664	1,4662	1,4661	1,4660
C(8)-C(7)	1,5779	1,5766	1,5766	1,5760	1,5757	1,5757	1,5754	1,5754	1,5754	1,5754	1,5753
C(7)-N(13)	1,3867	1,3782	1,3779	1,3737	1,3726	1,3724	1,3706	1,3704	1,3701	1,3700	1,3698
C(1)-N(13)	1,3970	1,3991	1,3992	1,4003	1,4006	1,4006	1,4012	1,4013	1,4013	1,4014	1,4014
C(7)-O(14)	1,2015	1,2057	1,2059	1,2080	1,2087	1,2088	1,2100	1,2101	1,2103	1,2104	1,2105
C(8)-O(15)	1,2028	1,2054	1,2055	1,2069	1,2074	1,2075	1,2081	1,2081	1,2082	1,2083	1,2083
C(6)-F(12)	1,3549	1,3553	1,3553	1,3552	1,3553	1,3553	1,3552	1,3551	1,3551	1,3551	1,3551
C(3)-H(9)	1,0833	1,0831	1,0831	1,0830	1,0830	1,0830	1,0830	1,0830	1,0830	1,0830	1,0830
C(4)-H(10)	1,0827	1,0825	1,0825	1,0824	1,0824	1,0824	1,0823	1,0823	1,0823	1,0823	1,0823
C(5)-H(11)	1,0834	1,0834	1,0834	1,0833	1,0833	1,0833	1,0833	1,0833	1,0833	1,0833	1,0833
N(13)-H(16)	1,0094	1,0102	1,0102	1,0106	1,0107	1,0107	1,0109	1,0109	1,0109	1,0109	1,0109

EK 3. 1-Metilisinin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan bağ uzunluklarının (A^0) karşılaştırılması

Bağ Uzunlukları	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su $\epsilon=78,36$
C(1)-C(2)	1,4079	1,4082	1,4082	1,4083	1,4084	1,4084	1,4085	1,4085	1,4085	1,4085	1,4085
C(2)-C(3)	1,3884	1,3897	1,3898	1,3904	1,3906	1,3907	1,3910	1,3911	1,3912	1,3912	1,3912
C(3)-C(4)	1,3961	1,3958	1,3958	1,3956	1,3954	1,3954	1,3953	1,3953	1,3952	1,3952	1,3952
C(4)-C(5)	1,3968	1,3975	1,3975	1,3978	1,3979	1,3979	1,3980	1,3980	1,3980	1,3981	1,3981
C(5)-C(6)	1,4007	1,4013	1,4014	1,4016	1,4017	1,4017	1,4018	1,4018	1,4019	1,4019	1,4019
C(2)-C(8)	1,4702	1,4658	1,4656	1,4634	1,4626	1,4624	1,4613	1,4611	1,4610	1,4609	1,4607
C(8)-C(7)	1,5710	1,5701	1,5700	1,5702	1,5699	1,5499	1,5696	1,5696	1,5695	1,5695	1,5695
C(7)-N(13)	1,3859	1,3771	1,3767	1,3726	1,3712	1,3709	1,3690	1,3688	1,3685	1,3683	1,3681
C(1)-N(13)	1,4051	1,4081	1,4082	1,4098	1,4104	1,4105	1,4113	1,4114	1,4116	1,4116	1,4117
C(7)-O(14)	1,2057	1,2101	1,2103	1,2127	1,2135	1,2136	1,2147	1,2149	1,2150	1,2151	1,2152
C(8)-O(15)	1,2043	1,2073	1,2074	1,2089	1,2095	1,2096	1,2104	1,2105	1,2106	1,2107	1,2108
N(13)-C(16)	1,4507	1,4530	1,4531	1,4539	1,4542	1,4543	1,4548	1,4548	1,4549	1,4549	1,4550
C(3)-H(9)	1,0840	1,0838	1,0834	1,0838	1,0837	1,0837	1,0837	1,0837	1,0837	1,0837	1,0837
C(4)-H(10)	1,0830	1,0829	1,0829	1,0828	1,0828	1,0828	1,0828	1,0828	1,0828	1,8080	1,0828
C(5)-H(11)	1,0844	1,0842	1,0842	1,0841	1,0841	1,0840	1,0840	1,0840	1,0840	1,0840	1,0840
C(6)-H(12)	1,0828	1,0825	1,0825	1,0823	1,0822	1,0822	1,0822	1,0822	1,0822	1,0821	1,0821
C(16)-H(17)	1,0937	1,0928	1,0928	1,0925	1,0923	1,0923	1,0921	1,0921	1,0921	1,0921	1,0920
C(16)-H(18)	1,0937	1,0928	1,0928	1,9250	1,0923	1,0923	1,0921	1,0921	1,0921	1,0921	1,0920
C(16)-H(19)	1,0892	1,0886	1,0886	1,0883	1,0882	1,0882	1,0881	1,0881	1,0881	1,0881	1,0881

EK 4. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan bağ açılarının (derece) karşılaştırılması

Açılar	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su 78,36
C(1)-C(2)-C(3)	121,310	121,365	121,367	121,390	121,403	121,404	121,410	121,410	121,411	121,411	121,412
C(2)-C(3)-C(4)	118,593	118,536	118,534	118,500	118,493	118,492	118,478	118,477	118,475	118,474	118,473
C(3)-C(4)-C(5)	120,379	120,379	120,379	120,382	120,382	120,382	120,384	120,384	120,384	120,385	120,385
C(4)-C(5)-C(6)	120,274	120,311	120,313	120,344	120,347	120,348	120,363	120,364	120,366	120,368	120,369
C(5)-C(6)-C(1)	120,158	120,161	120,160	120,137	120,146	120,144	120,133	120,132	120,130	120,129	120,127
C(5)-C(6)-F(12)	120,511	120,365	120,360	120,290	120,278	120,275	120,251	120,249	120,245	120,243	120,241
C(1)-C(6)-F(12)	119,331	119,474	119,480	119,574	119,577	119,581	119,616	119,620	119,625	119,628	119,632
C(6)-C(1)-N(13)	129,156	129,213	129,215	129,235	129,240	129,241	129,248	129,248	129,249	129,250	129,250
C(1)-N(13)-C(7)	111,554	111,444	111,439	111,391	111,362	111,359	111,333	111,331	111,327	111,325	111,322
N(13)-C(7)-C(8)	104,871	105,093	105,102	105,209	105,247	105,252	105,296	105,301	105,307	105,311	105,315
C(7)-C(8)-C(2)	104,992	105,042	105,044	105,072	105,081	105,083	105,101	105,103	105,106	105,107	105,109
C(8)-C(2)-C(1)	107,026	106,882	106,877	106,811	106,780	106,777	106,749	106,747	106,743	106,741	106,738
C(2)-C(8)-O(15)	130,568	130,915	130,929	131,093	131,169	131,179	131,265	131,274	131,286	131,294	131,303
C(7)-C(8)-O(15)	124,440	124,044	124,027	123,835	123,750	123,738	123,634	123,623	123,608	123,599	123,588
N(13)-C(7)-O(14)	127,359	127,754	127,771	127,960	128,028	128,039	128,135	128,145	128,159	128,167	128,177
C(8)-C(7)-O(14)	127,770	127,152	127,127	126,831	126,726	126,709	126,569	126,554	126,533	126,522	126,507
C(2)-C(3)-H(9)	119,977	120,176	120,184	120,289	120,313	120,318	120,362	120,367	120,373	120,377	120,381
C(6)-C(5)-H(11)	118,583	118,657	118,659	118,663	118,679	118,680	118,690	118,691	118,692	118,693	118,694
C(5)-C(4)-H(10)	119,277	119,272	119,272	119,278	119,268	119,268	119,265	119,264	119,264	119,263	119,263
C(4)-C(5)-H(11)	121,143	121,032	121,028	120,994	120,975	120,972	120,948	120,945	120,942	120,940	120,937
C(4)-C(3)-H(9)	121,430	121,288	121,282	121,211	121,193	121,190	121,159	121,156	121,152	121,149	121,146
C(3)-C(4)-H(10)	120,344	120,349	120,349	120,339	120,350	120,350	120,352	120,352	120,352	120,352	120,352
C(1)-N(13)-H(16)	124,809	124,736	124,732	124,696	124,692	124,688	124,661	124,658	124,654	124,652	124,649
C(7)-N(13)-H(16)	123,637	123,821	123,829	123,913	123,947	123,953	124,006	124,011	124,019	124,023	124,029

EK 5. 1-Metilistin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan bağ açılarının (derece) karşılaştırılması

Bağ Uzunlukları	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su $\epsilon=78,36$
C1-C2-C3	121,008	121,007	121,007	121,005	121,002	121,001	120,995	120,994	120,993	120,993	120,992
C8-C2-C1	107,596	107,415	107,409	107,332	107,305	107,301	107,267	107,264	107,259	107,256	107,253
C1-N13-C7	111,105	110,964	110,958	110,885	110,858	110,854	110,817	110,814	110,808	110,805	110,801
C1-N13-C16	125,143	124,874	124,863	124,758	124,713	124,706	124,643	124,637	124,628	124,623	124,616
C1-C6-H12	121,770	121,846	121,849	121,907	121,925	121,928	121,954	121,957	121,961	121,963	121,966
C5-C6-C1	117,571	117,485	117,481	117,435	117,417	117,414	117,389	117,387	117,383	117,381	117,378
C2-C1-C6	120,862	120,958	120,962	121,007	121,028	121,031	121,031	121,064	121,068	121,071	121,074
C2-C1-N13	111,004	111,023	111,023	111,040	111,037	111,036	111,030	111,030	111,029	111,028	111,027
C2-C8-O15	130,790	131,121	131,135	131,314	131,373	131,383	131,464	131,472	131,485	131,491	131,500
C7-C8-C2	104,710	104,795	104,799	104,835	104,853	104,856	104,882	104,885	104,889	104,891	104,894
C2-C3-H9	119,882	120,097	120,106	120,202	120,237	120,243	120,290	120,294	120,301	120,305	120,301
C2-C3-C4	118,658	118,577	118,573	118,533	118,519	118,517	118,498	118,496	118,493	118,491	118,485
C8-C2-C3	131,397	131,577	131,585	131,663	131,693	131,698	131,738	131,742	131,748	131,751	131,756
C3-C4-H10	120,231	120,204	120,203	120,193	120,190	120,190	120,186	120,186	120,186	120,185	120,185
C3-C4-C5	119,922	119,949	119,950	119,965	119,970	119,970	119,978	119,978	119,979	119,980	119,981
H9-C3-C4	121,460	121,326	121,321	121,264	121,244	121,240	121,213	121,210	121,206	121,204	121,201
H10-C4-C5	119,848	119,848	119,847	119,843	119,841	119,840	119,836	119,836	119,835	119,835	119,834
C4-C5-H11	119,289	119,276	119,276	119,270	119,267	119,267	119,264	119,263	119,263	119,262	119,262
C4-C5-C6	121,979	122,025	122,037	122,055	122,065	122,066	122,080	122,081	122,084	122,085	122,086

EK 5.'in devamı

Bağ Üzumlükleri	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su $\epsilon=78,36$
H11-C5-C6	118,732	118,699	118,698	118,676	118,668	118,667	118,657	118,655	118,654	118,653	118,652
C5-C6-H12	120,659	120,669	120,670	120,659	120,658	120,658	120,657	120,657	120,656	120,656	120,656
C6-C1-N13	128,134	128,020	128,015	127,953	127,935	127,932	127,909	127,906	127,903	127,901	127,899
N13-C16-H17	110,876	110,679	110,671	110,591	110,560	110,554	110,512	110,508	110,501	110,498	110,493
N13-C16-H18	110,876	110,679	110,671	110,591	110,560	110,554	110,512	110,508	110,501	110,498	110,493
N13-C16-H19	107,530	107,717	107,724	107,800	107,828	107,832	107,870	107,873	107,879	107,882	107,886
C16-N13-C7	123,752	124,163	124,180	124,357	124,429	124,441	124,539	124,549	124,564	124,572	124,583
N13-C7-O14	126,867	127,327	127,346	127,583	127,660	127,673	127,779	127,790	127,806	127,815	127,826
N13-C7-C8	105,585	105,804	105,813	105,909	105,946	105,952	106,003	106,009	106,063	106,021	106,026
C8-C7-O14	127,547	126,869	126,842	126,509	126,393	126,375	126,217	126,201	126,178	126,165	126,148
C7-C8-O15	124,500	124,085	124,067	123,851	123,774	123,761	123,654	123,643	123,627	123,618	123,607

EK 6. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan dihedral açılarının (derece) karşılaştırılması

Dihedral Açılar	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su $\epsilon=78,36$
C2-C1-C5-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C1-C6-F12	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C1-C2-C3-C4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C3-C4-H10	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C2-C8-C7-N13	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C8-C7-O14	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C2-C1-N13-C7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C1-N13-H16	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C1-C6-C5-C4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C6-C5-H11	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C1-C2-C3-C4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C2-C3-H9	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C-C2-C8-C7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C2-C8-O15	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C1-N13-C7-C78	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-N13-C7-O14	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C6-C5-C4-C3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C6-C5-C4-H10	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C3-C2-C1-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C6-C1-C2-C3	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C6-C1-N13-H16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

EK 6.'nın devamı

Dihedral Açılar	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su $\epsilon=78,36$
C6-C1-N13-C7	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
F12-C6-C1-N13	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
F12-C6-C5-H11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H9-C3-C4-H10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H10-C4-C5-H11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C2-C8-C7	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C3-C2-C8-O15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C8-C7-N13-H16	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C8-C2-C3-H9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O15-C8-C7-N13	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
O15-C8-C7-O14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O14-C7-N13-H16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

EK 7. 1-Metilstatin molekülünün farklı çözücüler içinde hesaplanan dihedral açıların (derece) karşılaştırılması

Dihedral Açılar	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su $\epsilon=78,36$
C1-C2-C3-H9	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C1-C2-C3-C4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C2-C8-O19	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C1-C2-C8-C7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-N13-C7-C8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-N13-C7-O18	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C1-N13-C14-H15	-60,7	-60,7	-60,7	-60,6	-60,6	-60,6	-60,6	-60,6	-60,6	-60,6	-60,7
C1-N13-C14-H16	60,7	60,7	60,7	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,7
C1-N13-C14-H17	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C2-C8-C7-N13	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C8-C7-O18	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C2-C3-C4-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C3-C4-H10	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C3-C2-C8-O19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C2-C8-C7	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C3-C4-C5-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3-C4-C5-H11	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
H9-C3-C2-C8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H9-C3-C4-H10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H9-C3-C4-C5	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C4-C3-C2-C8	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C4-C5-C6-C1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4-C5-C6-H12	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0

Dihedral Açılar	Gaz $\epsilon=1$	Benzen $\epsilon=2,27$	Toluen $\epsilon=2,37$	Kloroform $\epsilon=4,71$	Anilin $\epsilon=6,89$	THF $\epsilon=7,42$	Aseton $\epsilon=20,49$	Etanol $\epsilon=24,85$	Asetonitril $\epsilon=35,69$	DMSO $\epsilon=46,83$	Su $\epsilon=78,36$
H10-C4-C5-H11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H10-C4-C5-C6	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C5-C6-C1-C2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C5-C6-C1-N13	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
H11-C5-C6-H12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H11-C5-C6-C1	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
H12-C6-C1-N13	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H12-C6-C1-C2	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C6-C1-N13-C14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C6-C1-N13-C7	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C6-C1-C2-C3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C6-C1-C2-C8	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C7-N13-C14-H15	119,3	119,3	119,3	119,4	119,4	119,4	119,4	119,4	119,4	119,4	119,3
C7-N13-C14-H16	-119,3	-119,3	-119,3	-119,4	-119,4	-119,4	-119,4	-119,4	-119,4	-119,4	-119,3
C7-N13-C14-H17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14-N13-C7-O18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14-N13-C7-C8	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N13-C1-C2-C3	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
O18-C7-C8-O19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N13-C7-C8-O19	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N13-C1-C2-C8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

EK 8. 7-Fluoroisatin molekülünün farklı ortamlarda frekans, I_{IR}, I_{RA} değerleri

Mod	Benzen ($\epsilon=2,27$)				Toluen ($\epsilon=2,37$)				Kloroform ($\epsilon=4,71$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$
v ₁	3470	106,6	4,4	8	3470	108,0	4,4	8	3465	124,7	4,3	13
v ₂	3074	3,6	12,2	-3	3074	3,6	12,1	-3	3075	4,0	11,8	-4
v ₃	3065	2,0	4,0	-2	3065	2,0	4,0	-2	3066	2,5	3,9	-3
v ₄	3056	0,7	2,9	-3	3056	0,8	2,9	-4	3058	0,6	2,9	-5
v ₅	1737	357,1	13,3	22	1736	356,7	13,2	23	1726	355,9	12,7	33
v ₆	1725	688,9	74,7	14	1725	704,2	75,9	15	1716	887,1	90,6	23
v ₇	1643	398,7	43,8	3	1643	406,0	44,5	3	1641	502,8	53,8	4
v ₈	1604	60,5	3,2	2	1604	61,9	3,2	2	1603	83,7	3,9	3
v ₉	1497	135,9	10,4	2	1497	137,2	10,6	2	1496	150,5	12,2	3
v ₁₀	1450	71,2	3,4	2	1450	72,3	3,5	2	1449	84,7	3,9	3
v ₁₁	1381	47,0	14,4	-2	1381	47,5	14,5	-2	1383	53,9	16,6	-4
v ₁₂	1314	158,3	4,1	-2	1314	160,5	4,1	-2	1315	189,9	4,3	-4
v ₁₃	1278	63,0	46,3	-0	1279	64,1	46,2	0	1279	79,3	43,8	-1
v ₁₄	1245	106,9	45,5	3	1244	108,2	46,6	4	1243	124,3	61,1	5
v ₁₅	1213	90,3	15,8	-2	1213	91,4	16,1	-2	1213	101,8	21,0	-2
v ₁₆	1161	108,5	28,7	-1	1161	116,2	30,8	-1	1165	192,4	54,2	-6
v ₁₇	1152	80,2	30,2	-	1153	74,9	28,9	-13	1155	29,6	14,8	-
				12								15
v ₁₈	1057	18,9	36,7	-1	1057	19,1	36,8	-1	1057	21,7	37,7	-1
v ₁₉	985	52,6	1,7	-2	985	53,4	1,3	-2	987	63,2	1,8	-4
v ₂₀	970	0,5	0,2	-5	970	0,5	0,2	-5	972	0,5	0,2	-7
v ₂₁	921	0,4	0,0	-4	922	0,4	0,0	-4	923	0,4	0,1	-5
v ₂₂	898	10,6	11,0	-3	898	10,9	11,0	-3	899	15,0	11,8	-4
v ₂₃	859	39,7	10,5	1	859	40,2	10,6	1	859	46,9	11,3	1
v ₂₄	818	9,0	0,5	-1	818	9,1	0,5	-1	818	10,0	0,6	-1
v ₂₅	769	47,2	2,5	-1	769	47,5	2,6	-1	769	51,2	3,4	-1
v ₂₆	721	19,3	2,8	0	721	19,5	2,8	0	721	22,2	3,6	0
v ₂₇	680	5,0	58,6	-3	680	5,2	58,5	-3	682	6,7	57,8	-4
v ₂₈	652	8,5	42,9	-1	652	8,7	43,2	-1	653	9,9	46,0	-2
v ₂₉	576	13,6	14,6	-0	576	13,8	14,5	0	576	15,7	14,0	0
v ₃₀	560	11,8	56,4	0	560	12,0	56,1	0	560	14,3	52,0	0
v ₃₁	549	19,4	3,4	1	548	19,7	3,5	1	548	24,5	3,9	2
v ₃₂	534	12,2	1,8	-1	534	12,3	1,8	-1	535	13,8	1,5	-1
v ₃₃	484	129,6	0,1	-1	485	130,7	0,1	-1	486	143,8	0,0	-3
v ₃₄	461	2,3	47,7	-0	461	2,3	47,6	0	461	2,5	47,3	0
v ₃₅	393	12,3	7,3	-1	393	12,4	7,3	-1	395	12,5	6,9	-3
v ₃₆	368	4,9	76,5	-1	368	5,0	76,3	-1	369	5,9	73,5	-1
v ₃₇	303	4,5	93,4	-2	303	4,5	93,6	-2	304	5,7	95,8	-3
v ₃₈	286	0,4	35,2	-1	286	0,4	35,1	-1	287	0,3	34,1	-2
v ₃₉	215	0,1	100,0	-1	215	0,1	100,0	-1	216	0,2	100,0	-1
v ₄₀	209	6,7	20,1	-2	209	6,8	20,1	-2	210	7,7	21,0	-3
v ₄₁	119	2,8	18,5	-2	119	2,8	18,5	-2	120	3,4	18,6	-3
v ₄₂	92	2,0	65,7	-1	92	2,0	65,9	-1	93	2,3	67,9	-2

EK 8.'in devamı

Mod	Anilin ($\epsilon=6,89$)				THF ($\epsilon=7,42$)				Aseton ($\epsilon=20,49$)			
	Freq.	I_{IR}	I_{RA}	Δu	Freq.	I_{IR}	I_{RA}	Δu	Freq.	I_{IR}	I_{RA}	Δu
v ₁	3465	131,1	4,2	14	3464	132,1	4,2	14	3463	140,9	4,1	16
v ₂	3075	4,1	11,7	-4	3075	4,2	11,6	-4	3076	4,3	11,1	-5
v ₃	3066	2,7	3,9	-3	3066	2,7	3,9	-3	3066	3,0	3,8	-4
v ₄	3058	0,6	2,9	-6	3058	0,6	2,9	-6	3059	0,5	2,9	-6
v ₅	1722	364,5	12,8	37	1721	356,8	12,8	37	1716	293,9	14,6	43
v ₆	1713	945,0	96,0	26	1713	963,4	97,0	26	1709	1119,8	100,0	30
v ₇	1640	542,1	58,0	5	1640	548,7	58,6	6	1639	607,7	62,6	6
v ₈	1603	91,8	4,2	4	1603	93,5	4,3	4	1602	110,3	4,9	4
v ₉	1496	156,8	12,7	4	1496	157,6	12,8	4	1495	164,6	13,4	4
v ₁₀	1448	89,5	4,0	3	1448	90,2	4,0	3	1448	96,9	4,0	4
v ₁₁	1383	55,9	17,1	-4	1383	56,3	17,2	-4	1384	59,0	17,6	-5
v ₁₂	1316	199,1	4,5	-4	1316	200,9	4,6	-4	1316	216,5	4,6	-4
v ₁₃	1279	86,5	43,9	-1	1279	87,6	43,8	-1	1280	97,6	41,3	-2
v ₁₄	1243	129,9	65,5	5	1243	130,9	66,4	5	1242	139,6	72,3	6
v ₁₅	1213	107,3	23,7	-2	1214	107,7	24,1	-2	1214	111,1	27,3	-3
v ₁₆	1167	208,2	58,9	-8	1167	210,7	59,7	-8	1170	230,6	63,5	-10
v ₁₇	1155	26,2	13,2	-15	1155	25,7	13,0	-15	1155	24,0	11,2	-15
v ₁₈	1058	22,9	38,0	-1	1058	23,1	38,1	-1	1058	24,6	37,3	-1
v ₁₉	987	66,9	2,0	-4	987	67,5	2,0	-4	987	72,8	2,3	-5
v ₂₀	973	0,5	0,2	-8	973	0,5	0,2	-8	974	0,5	0,2	-9
v ₂₁	923	0,5	0,1	-6	923	0,5	0,1	-6	924	0,5	0,2	-6
v ₂₂	900	16,6	12,0	-5	900	16,8	12,0	-5	900	19,2	12,0	-5
v ₂₃	858	49,4	11,6	1	858	49,8	11,6	1	858	53,4	11,7	1
v ₂₄	818	10,4	0,6	-1	818	10,4	0,6	-1	818	10,9	0,6	-1
v ₂₅	769	52,5	3,7	-1	769	52,7	3,8	-1	769	54,3	4,1	-1
v ₂₆	721	23,1	3,9	1	721	23,3	4,0	1	721	24,6	4,3	1
v ₂₇	682	7,2	57,6	-4	682	7,3	57,6	-5	682	8,2	55,7	-5
v ₂₈	653	10,4	47,0	-2	653	10,5	47,1	-2	653	11,1	47,2	-2
v ₂₉	576	16,4	13,9	0	576	16,5	13,9	0	576	17,4	13,6	-1
v ₃₀	560	15,2	50,5	0	560	15,4	50,3	0	559	16,6	47,0	1
v ₃₁	548	25,9	4,0	2	548	26,2	4,0	2	548	29,2	4,1	2
v ₃₂	535	14,1	1,5	-1	535	14,2	1,5	-1	535	14,7	1,2	-1
v ₃₃	486	148,5	0,1	-3	487	149,2	0,1	-3	487	155,4	0,1	-4
v ₃₄	461	2,5	47,4	0	461	2,5	47,4	0	461	2,6	46,2	0
v ₃₅	395	13,0	6,8	-3	395	13,0	6,7	-3	396	13,0	6,4	-4
v ₃₆	369	6,3	72,5	-2	369	6,3	72,3	-2	369	6,8	68,9	-2
v ₃₇	305	6,1	96,7	-4	305	6,2	96,9	-4	305	6,9	95,6	-5
v ₃₈	287	0,3	33,7	-2	287	0,3	33,7	-2	287	0,2	32,2	-2
v ₃₉	216	0,3	100,0	-1	216	0,3	100,0	-1	216	0,4	97,2	-2
v ₄₀	210	8,1	21,3	-3	210	8,1	21,4	-3	211	8,7	21,2	-4
v ₄₁	121	3,6	18,5	-3	121	3,6	18,5	-3	121	3,8	17,9	-4
v ₄₂	93	2,4	69,0	-2	93	2,4	69,1	-2	93	2,7	68,4	-3

EK 8.'in devamı

Mod	Etanol ($\epsilon=24,85$)				Asetonitril ($\epsilon=35,69$)				DMSO ($\epsilon=46,83$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$
v ₁	3462	141,8	4,1	16	3462	143,1	4,0	16	3462	143,9	4,0	16
v ₂	3076	4,3	11,1	-5	3076	4,4	11,0	-5	3076	4,4	11,0	-5
v ₃	3066	3,0	3,8	-4	3066	3,1	3,7	-4	3066	3,1	3,7	-4
v ₄	3059	0,5	2,8	-6	3059	0,5	2,8	-6	3059	0,5	2,8	-7
v ₅	1715	288,7	15,1	43	1715	282,1	15,9	44	1714	278,9	1,6	45
v ₆	1709	1134,7	100,0	31	1708	1155,3	100,0	32	1708	1166,3	100,0	32
v ₇	1639	614,2	63,0	7	1639	623,6	63,7	7	1639	628,8	64,1	7
v ₈	1602	112,2	5,0	4	1602	115,1	5,2	4	1602	116,7	5,2	4
v ₉	1495	165,3	13,4	4	1495	166,4	13,5	4	1495	166,9	13,6	4
v ₁₀	1448	97,6	4,0	4	1448	98,6	4,0	4	1448	99,2	4,0	4
v ₁₁	1384	59,3	17,6	-5	1384	59,7	17,7	-5	1384	59,9	17,7	-5
v ₁₂	1316	218,2	4,6	-4	1316	220,6	4,6	-4	1316	222,0	4,6	-5
v ₁₃	1280	98,7	41,0	-2	1280	100,3	40,7	-2	1280	101,1	40,5	-2
v ₁₄	1242	140,5	72,9	6	1242	141,9	73,9	6	1242	142,7	74,4	6
v ₁₅	1214	111,3	27,6	-3	1214	111,7	28,2	-3	1214	111,9	28,5	-3
v ₁₆	1170	232,6	63,8	-11	1170	235,4	64,3	-11	1170	236,9	64,6	-11
v ₁₇	1155	24,0	11,0	-15	1155	24,1	10,9	-15	1155	24,1	10,8	-15
v ₁₈	1058	24,7	37,2	-1	1058	25,0	37,1	-1	1058	25,1	37,0	-1
v ₁₉	988	73,3	2,3	-5	988	74,1	2,3	-5	988	74,6	2,4	-5
v ₂₀	974	0,5	0,2	-9	974	0,5	0,2	-9	974	0,4	0,2	-9
v ₂₁	925	0,5	0,2	-7	924	0,5	0,2	-6	924	0,5	0,2	-6
v ₂₂	900	19,4	12,0	-5	900	19,8	12,0	-5	900	20,0	12,0	-5
v ₂₃	858	53,8	11,7	1	858	54,3	11,7	1	858	54,6	11,7	1
v ₂₄	818	11,0	0,6	-1	818	11,0	0,6	-1	818	11,1	0,6	-1
v ₂₅	769	54,5	4,1	-1	769	54,7	4,1	-1	769	54,8	4,2	-1
v ₂₆	721	24,8	4,3	1	721	25,0	4,4	1	721	25,1	4,4	1
v ₂₇	683	8,3	55,4	-5	683	8,4	55,2	-5	683	8,5	55,1	-5
v ₂₈	653	11,2	47,2	-2	653	11,3	47,2	-2	653	11,3	47,3	-2
v ₂₉	576	17,5	13,5	-1	576	17,7	13,5	-1	576	17,7	13,5	-1
v ₃₀	559	16,8	46,7	1	559	17,0	46,2	1	559	17,1	46,0	1
v ₃₁	548	29,5	4,1	2	548	30,0	4,2	2	548	30,3	4,2	2
v ₃₂	535	14,7	1,2	-1	535	14,8	1,2	-1	535	14,8	1,2	-1
v ₃₃	487	156,0	0,1	-4	461	156,9	0,1	23	488	157,4	0,1	-4
v ₃₄	461	2,6	46,1	0	461	2,6	45,9	-1	461	2,6	45,7	-1
v ₃₅	396	13,0	6,4	-4	396	12,9	6,3	-4	396	12,9	6,3	-4
v ₃₆	369	6,9	68,5	-2	369	7,0	68,1	-2	369	7,0	67,9	-2
v ₃₇	305	6,9	95,4	-5	306	7,0	95,3	-5	306	7,1	95,3	-5
v ₃₈	288	0,2	32,1	-2	288	0,2	31,9	-2	288	0,2	31,8	-3
v ₃₉	216	0,4	96,9	-2	216	0,4	96,5	-2	216	0,4	96,6	-2
v ₄₀	211	8,7	21,1	-4	211	8,8	21,1	-4	211	8,8	21,1	-4
v ₄₁	121	3,8	17,8	-4	121	3,9	17,7	-4	121	3,9	17,7	-4
v ₄₂	93	2,7	68,3	-3	94	2,7	69,8	-3	94	2,8	68,3	-3

EK 8.'in devamı

Mod	Su ($\epsilon=78,36$)			Δu
	Freq.	I_{IR}	I_{RA}	
v_1	3462	144,8	4,0	17
v_2	3076	4,4	11,0	-5
v_3	3066	3,1	3,7	-4
v_4	3059	0,5	2,8	-7
v_5	1714	275,4	17,1	45
v_6	1707	1179,8	100,0	32
v_7	1639	635,6	64,7	6,9
v_8	1602	118,9	5,3	4,5
v_9	1495	167,7	13,7	4,2
v_{10}	1448	99,9	4,0	4,1
v_{11}	1384	60,2	17,8	-5
v_{12}	1316	223,8	4,7	-5
v_{13}	1280	102,3	40,3	-2
v_{14}	1242	143,6	75,2	6,3
v_{15}	1214	112,2	28,9	-3
v_{16}	1171	238,9	64,9	-11
v_{17}	1155	24,2	10,7	-15
v_{18}	1058	25,3	37,0	-1
v_{19}	988	75,1	2,4	-5
v_{20}	974	0,4	0,2	-9
v_{21}	924	0,5	0,2	-7
v_{22}	900	20,3	12,0	-5
v_{23}	858	55,0	11,7	1,5
v_{24}	818	11,1	0,6	-1
v_{25}	769	55,0	4,2	-1
v_{26}	721	25,2	4,5	0,9
v_{27}	683	8,6	55,0	-5
v_{28}	653	11,4	47,4	-2
v_{29}	576	17,8	13,5	-1
v_{30}	559	17,2	45,7	0,6
v_{31}	548	30,6	4,2	2,3
v_{32}	535	14,9	1,2	-2
v_{33}	488	158,0	0,1	-4
v_{34}	461	2,6	45,8	-1
v_{35}	396	12,9	6,3	-4
v_{36}	370	7,0	67,6	-2
v_{37}	306	7,2	95,3	-5
v_{38}	288	0,2	31,7	-3
v_{39}	216	0,4	96,2	-2
v_{40}	211	8,9	21,1	-4
v_{41}	121	3,9	17,6	-4
v_{42}	94	2,8	68,3	-3

EK 9. 1-Metilisatin molekülünün farklı ortamlarda frekans, I_{IR}, I_{RA} değerleri

Mod	Benzen ($\epsilon=2,27$)				Toluen ($\epsilon=2,37$)				Kloroform ($\epsilon=4,71$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$
v ₁	3069	6,3	18,0	-3	3069	6,3	18,0	-3	3071	5,6	15,4	-5
v ₂	3064	14,2	4,9	-3	3064	14,4	5,1	-4	3065	16,7	6,3	-5
v ₃	3053	3,4	6,2	-2	3053	3,5	6,3	-2	3054	4,5	5,9	-3
v ₄	3043	3,0	4,4	-4	3043	3,0	4,5	-4	3045	3,1	4,2	-6
v ₅	3014	1,0	3,6	-6	3015	1,1	3,7	-7	3017	1,6	3,4	-9
v ₆	2962	23,0	6,0	-11	2962	23,1	6,0	-12	2967	23,3	5,5	-17
v ₇	2906	44,1	14,8	-8	2907	44,2	14,9	-9	2910	45,6	13,7	-12
v ₈	1722	259,8	56,3	18	1721	269,5	58,7	19	1712	408,0	79,7	28
v ₉	1712	712,0	50,8	19	1711	716,7	51,0	20	1699	753,7	44,6	32
v ₁₀	1616	565,3	67,1	6	1616	577,0	69,0	6	1613	733,1	81,4	9
v ₁₁	1604	31,4	8,4	0	1604	31,6	8,5	0	1604	37,1	8,5	1
v ₁₂	1493	17,7	3,7	1	1493	18,0	3,7	1	1493	22,1	3,7	1
v ₁₃	1474	155,1	2,1	2	1473	155,5	2,2	2	1473	163,6	1,9	3
v ₁₄	1469	56,6	11,3	4	1469	58,2	11,5	4	1467	75,6	12,1	6
v ₁₅	1462	15,5	7,6	7	1462	15,6	7,6	7	1459	17,4	6,8	10
v ₁₆	1426	2,2	1,7	1	1426	2,2	1,7	1	1426	1,9	1,5	1
v ₁₇	1362	114,0	10,8	3	1362	115,9	10,7	3	1361	139,2	8,0	3
v ₁₈	1332	142,8	15,6	-2	1332	144,7	16,1	-2	1332	167,8	20,7	-3
v ₁₉	1310	34,4	16,9	1	1309	34,9	17,2	1	1309	41,5	18,0	2
v ₂₀	1246	9,4	77,0	-5	1246	9,2	79,0	-5	1248	7,1	92,3	-8
v ₂₁	1189	16,0	44,2	-3	1189	16,3	44,8	-3	1191	20,4	44,0	-5
v ₂₂	1162	20,2	8,0	0	1162	20,4	8,1	0	1162	23,4	7,5	0
v ₂₃	1126	0,3	1,4	1	1126	0,3	1,4	1	1125	0,3	1,1	1
v ₂₄	1110	17,4	72,9	1	1110	17,6	74,4	1	1110	19,3	80,2	1
v ₂₅	1088	108,2	13,4	-1	1088	110,1	13,8	-1	1088	133,3	16,2	-1
v ₂₆	1025	60,6	21,0	-1	1025	60,8	21,1	-1	1025	63,6	19,8	-1
v ₂₇	1021	0,3	68,0	0	1021	1038,4	69,2	0	1021	0,1	72,0	0
v ₂₈	985	0,1	0,3	-6	985	1002,5	0,3	-7	988	0,2	0,2	-9
v ₂₉	956	2,1	0,0	-4	956	972,3	0,0	-4	958	2,2	0,0	-6
v ₃₀	943	16,3	15,6	-3	943	959,4	16,0	-3	944	20,1	19,2	-4
v ₃₁	864	1,2	1,0	-2	864	879,2	1,1	-2	866	1,7	1,8	-4
v ₃₂	861	24,1	1,3	-1	861	875,7	1,4	-1	860	29,0	2,4	0
v ₃₃	813	5,1	2,6	-1	814	827,6	2,7	-1	814	6,3	3,1	-2
v ₃₄	753	87,0	7,5	-0	753	765,9	7,8	0	753	97,6	10,3	0
v ₃₅	720	2,2	0,2	-0	720	732,7	0,2	-1	720	1,8	0,2	-1

EK 9.'ün devamı

Mod	Benzen ($\epsilon=2,27$)				Toluen ($\epsilon=2,37$)				Kloroform ($\epsilon=4,71$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$
v₃₇	686	2,7	23,1	0	686	698,0	23,6	0	686	3,3	25,9	0
v₃₈	551	8,6	97,6	-1	551	560,6	98,9	-1	551	9,7	100,0	-1
v₃₉	544	0,9	0,5	-0	544	553,0	0,5	0	543	1,3	0,5	0
v₄₀	520	15,8	54,9	1	520	529,2	55,2	1	520	18,2	49,8	2
v₄₁	477	2,8	100,0	-0	477	485,2	100,0	0	477	3,6	85,7	0
v₄₂	474	38,5	7,3	-2	474	482,3	7,4	-2	475	44,5	6,9	-2
v₄₃	398	1,1	5,5	0	398	405,0	5,5	0	398	1,1	5,0	0
v₄₄	323	9,2	57,7	0	323	328,2	58,6	0	322	11,4	60,7	1
v₄₅	292	4,4	59,5	-1	292	296,7	60,1	-1	292	5,3	58,7	-2
v₄₆	270	0,0	35,8	-4	270	274,7	36,1	-4	272	0,0	34,3	-5
v₄₇	236	1,4	39,7	-1	236	239,7	39,6	-1	236	1,5	33,1	-1
v₄₈	140	0,4	0,5	2	140	142,3	0,5	2	140	0,3	0,4	1
v₄₉	123	0,0	0,3	9	123	125,2	0,2	9	123	3,5	1,7	9
v₅₀	122	3,1	2,0	-2	122	124,2	2,1	-2	118	0,1	0,6	2
v₅₁	101	0,3	0,1	-1	101	102,3	0,1	-1	101	0,4	0,1	-2

EK 9.'un devamı

Mod	Anilin ($\epsilon=6,89$)				THF ($\epsilon=7,42$)				Aseton ($\epsilon=20,49$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$
v ₁	3072	5,5	14,6	-6	3072	5,5	14,4	-6	3073	5,3	12,9	-7
v ₂	3066	17,4	6,6	-5	3066	17,6	6,6	-5	3067	18,6	6,7	-6
v ₃	3054	4,9	5,8	-4	3054	5,0	5,8	-4	3055	5,7	5,4	-4
v ₄	3046	3,0	4,1	-6	3046	3,0	4,0	-7	3047	2,8	3,7	-8
v ₅	3018	1,8	3,3	-10	3018	1,9	3,3	-10	3019	2,2	3,1	-11
v ₆	2969	23,2	5,3	-19	2970	23,2	5,3	-19	2972	23,1	4,8	-21
v ₇	2911	45,9	13,2	-13	2912	45,9	13,1	-14	2913	46,3	12,0	-15
v ₈	1709	450,6	85,4	31	1708	457,6	86,4	32	1704	519,0	91,0	36
v ₉	1695	775,5	43,7	36	1695	778,9	43,6	36	1690	807,0	40,8	42
v ₁₀	1612	801,8	86,7	10	1611	813,6	87,6	10	1610	922,7	92,8	12
v ₁₁	1604	36,3	7,9	1	1604	36,1	7,8	1	1604	32,6	6,2	1
v ₁₂	1493	23,6	3,7	1	1493	23,9	3,7	1	1493	26,2	3,7	1
v ₁₃	1472	167,5	1,8	3	1472	168,1	1,8	3	1472	174,5	1,5	4
v ₁₄	1466	81,0	12,2	7	1466	81,9	12,2	7	1465	88,8	11,8	8
v ₁₅	1458	18,1	6,5	11	1458	18,2	6,5	11	1457	19,2	5,9	12
v ₁₆	1426	1,8	1,5	1	1426	1,8	1,5	1	1426	1,7	1,4	1
v ₁₇	1361	148,4	6,9	3	1361	150,0	6,7	3	1361	163,4	5,1	3
v ₁₈	1333	175,4	22,2	-3	1333	176,6	22,4	-3	1333	186,5	23,2	-3
v ₁₉	1309	44,5	18,2	2	1309	45,1	18,2	2	1309	49,8	17,7	2
v ₂₀	1249	6,2	96,8	-8	1249	6,1	97,5	-9	1250	4,9	100,0	-10
v ₂₁	1192	22,1	43,2	-5	1192	22,4	43,1	-5	1193	25,0	40,2	-6
v ₂₂	1162	24,5	7,3	0	1162	24,7	7,2	0	1163	26,3	6,7	0
v ₂₃	1125	0,3	1,0	1	1125	0,3	1,0	1	1125	0,3	0,9	2
v ₂₄	1110	19,8	81,8	1	1110	19,9	82,1	1	1110	20,3	81,3	1
v ₂₅	1088	142,4	17,1	-1	1088	143,9	17,2	-1	1088	157,2	17,8	-2
v ₂₆	1025	64,3	19,1	-1	1025	64,4	19,0	-1	1025	65,3	17,7	-1
v ₂₇	1021	0,1	72,6	0	1021	0,1	72,6	0	1021	0,1	70,3	0
v ₂₈	989	0,2	0,2	-10	989	0,3	0,2	-11	991	0,3	0,2	-12
v ₂₉	958	2,3	0,0	-7	958	2,3	0,0	-7	959	2,4	0,0	-8
v ₃₀	944	21,3	20,4	-5	945	21,5	20,5	-5	945	23,2	21,4	-5
v ₃₁	867	1,8	2,1	-5	867	1,8	2,1	-5	867	2,1	2,4	-5
v ₃₂	860	30,7	2,8	0	860	31,0	2,9	0	860	33,3	3,4	1
v ₃₃	814	6,6	3,3	-2	814	6,7	3,3	-2	814	7,3	3,3	-2
v ₃₄	753	101,0	11,1	0	753	101,5	11,2	0	753	106,2	11,8	0
v ₃₅	720	1,7	0,2	-1	720	1,7	0,2	-1	720	1,4	0,2	-1

EK 9.'un devamı

Mod	Anilin ($\epsilon=6,89$)				THF ($\epsilon=7,42$)				Aseton ($\epsilon=20,49$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$
v₃₇	686	3,5	26,6	0	686	3,5	26,7	0	686	3,8	26,6	1
v₃₈	551	10,1	100,0	-1	552	10,1	100,0	-1	552	10,6	96,4	-1
v₃₉	543	1,4	0,5	0	543	1,4	0,5	0	543	1,6	0,5	0
v₄₀	519	19,0	47,8	2	519	19,1	47,4	2	519	20,2	43,1	2
v₄₁	477	3,8	80,4	0	477	3,9	79,5	0	477	4,3	70,0	0
v₄₂	475	46,6	6,7	-3	475	47,0	6,6	-3	475	49,9	6,1	-3
v₄₃	398	1,2	4,9	0	398	1,2	4,8	0	398	1,2	4,4	1
v₄₄	322	12,2	60,9	1	322	12,3	61,0	1	323	13,5	58,9	1
v₄₅	292	5,6	58,0	-2	292	5,7	57,9	-2	293	6,2	54,9	-2
v₄₆	273	0,0	33,5	-6	273	0,0	33,4	-6	273	0,0	31,1	-7
v₄₇	236	1,6	30,9	-1	236	1,6	30,6	-1	236	1,6	26,8	-1
v₄₈	141	0,3	0,4	1	141	0,3	0,4	1	141	0,2	0,4	1
v₄₉	123	3,7	1,8	9	123	3,7	1,8	9	123	4,0	1,7	9
v₅₀	117	0,0	0,5	4	116	0,0	0,5	4	114	0,0	0,4	6
v₅₁	102	0,4	0,1	-2	102	0,4	0,1	-2	102	0,5	0,1	-2

EK 9.'un devamı

Mod	Etanol ($\epsilon=24,85$)				Asetonitril ($\epsilon=35,69$)				DMSO ($\epsilon=46,83$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$
v ₁	3073	5,2	12,7	-7	3073	5,2	12,4	-7	3073	5,2	12,3	-7
v ₂	3067	18,7	6,7	-6	3067	18,8	6,6	-6	3067	18,9	6,6	-6
v ₃	3055	5,7	5,3	-4	3055	5,9	5,3	-4	3055	5,9	5,2	-4
v ₄	3047	2,8	3,7	-8	3047	2,8	3,6	-8	3047	2,8	3,6	-8
v ₅	3020	2,2	3,0	-12	3020	2,3	3,0	-12	3020	2,3	3,0	-12
v ₆	2972	23,1	4,8	-22	2973	23,1	4,7	-22	2973	23,0	4,7	-22
v ₇	2914	46,3	11,9	-16	2914	46,3	11,7	-16	2914	46,4	11,6	-16
v ₈	1703	525,5	91,2	37	1702	534,9	91,5	38	1702	540,1	91,7	38
v ₉	1689	809,8	40,5	42	1688	813,7	39,9	43	1688	815,9	39,6	43
v ₁₀	1610	934,9	93,1	12	1609	952,9	93,7	13	1609	962,9	94,0	13
v ₁₁	1604	32,1	6,0	1	1604	31,4	5,7	1	1604	30,9	5,5	1
v ₁₂	1493	26,4	3,7	1	1493	26,7	3,7	1	1493	26,9	3,7	1
v ₁₃	1472	175,2	1,5	4	1472	176,2	1,5	4	1472	176,8	1,4	4
v ₁₄	1465	89,5	11,7	8	1465	90,5	11,6	8	1465	91,1	11,6	8
v ₁₅	1457	19,3	5,8	12	1456	19,4	5,7	13	1456	19,5	5,6	13
v ₁₆	1426	1,7	1,4	1	1426	1,6	1,4	1	1426	1,6	1,4	1
v ₁₇	1361	164,9	4,9	3	1361	167,0	4,7	3	1361	168,1	4,6	3
v ₁₈	1333	187,5	23,3	-3	1333	188,9	23,3	-3	1333	189,7	23,3	-3
v ₁₉	1309	50,3	17,6	2	1309	51,0	17,4	2	1308	51,5	17,3	2
v ₂₀	1250	4,7	100,0	-10	1251	4,6	100,0	-10	1251	4,5	100,0	-10
v ₂₁	1193	25,3	39,8	-6	1193	25,7	39,2	-6	1193	25,9	38,9	-7
v ₂₂	1163	26,5	6,6	0	1163	26,8	6,5	0	1163	26,9	6,4	0
v ₂₃	1125	0,3	0,9	2	1125	0,3	0,9	2	1125	0,3	0,8	2
v ₂₄	1110	20,3	81,0	1	1110	20,4	80,6	1	1110	20,4	80,3	1
v ₂₅	1088	158,6	17,8	-2	1088	160,7	17,8	-2	1089	161,8	17,8	-2
v ₂₆	1025	65,4	17,5	-1	1025	65,5	17,3	0	1025	65,6	17,1	0
v ₂₇	1021	0,1	69,8	0	1021	0,1	69,2	0	1021	0,1	68,8	0
v ₂₈	991	0,3	0,2	-12	991	0,3	0,2	-12	991	0,3	0,2	-12
v ₂₉	959	2,4	0,0	-8	959	2,4	0,0	-8	959	2,4	0,0	-8
v ₃₀	945	23,3	21,4	-5	945	23,6	21,4	-5	945	23,7	21,5	-6
v ₃₁	867	2,1	2,4	-6	868	2,1	2,4	-6	868	2,2	2,4	-6
v ₃₂	860	33,5	3,4	1	860	33,9	3,5	1	860	34,1	3,5	1
v ₃₃	814	7,3	3,3	-2	814	7,4	3,3	-2	814	7,4	3,3	-2
v ₃₄	753	106,6	11,8	0	753	107,3	11,9	0	753	107,7	11,9	0
v ₃₅	750	1,4	0,2	-30	720	1,4	0,2	-1	720	1,4	0,2	-1

EK 9.'un devamı

Mod	Etanol ($\epsilon=24,85$)				Asetonitril ($\epsilon=35,69$)				DMSO ($\epsilon=46,83$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	$\Delta\nu$
v₃₇	686	3,9	26,6	1	686	3,9	26,5	1	686	4,0	26,4	1
v₃₈	552	10,6	95,8	-1	552	10,7	94,9	-1	552	10,7	94,5	-1
v₃₉	543	1,6	0,4	0	543	1,7	0,4	0	543	1,7	0,4	0
v₄₀	519	20,3	42,6	2	519	20,5	41,8	2	519	20,6	41,4	2
v₄₁	477	4,3	68,9	0	477	4,4	67,4	0	477	4,4	66,6	0
v₄₂	475	50,2	6,0	-3	476	50,7	5,9	-3	476	50,9	5,8	-3
v₄₃	398	1,2	4,4	1	398	1,2	4,3	1	398	1,2	4,2	1
v₄₄	323	13,7	58,6	0	323	13,8	58,0	0	323	14,0	57,8	0
v₄₅	293	6,2	54,4	-2	292	6,3	53,8	-2	293	6,4	53,5	-3
v₄₆	274	0,0	30,8	-7	274	0,0	30,4	-7	274	0,0	30,1	-7
v₄₇	236	1,7	26,4	-1	236	1,7	25,8	-1	236	1,7	25,5	-1
v₄₈	141	0,2	0,4	1	141	0,2	0,4	1	141	0,2	0,4	1
v₄₉	124	4,0	1,7	8	124	4,0	1,7	8	124	4,0	1,7	8
v₅₀	114	0,0	0,4	7	113	0,0	0,4	7	113	0,0	0,4	7
v₅₁	102	0,5	0,0	-2	102	0,5	0,0	-2	102	0,5	0,0	-2

EK 9.'un devamı

Mod	Su ($\epsilon=78,36$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	Δv
v ₁	3073	5,2	12,1	-7
v ₂	3067	19,0	6,6	-6
v ₃	3055	6,0	5,2	-4
v ₄	3047	2,8	3,5	-8
v ₅	3020	2,4	2,9	-12
v ₆	2973	23,0	4,6	-23
v ₇	2914	46,4	11,5	-16
v ₈	1701	546,8	91,9	39
v ₉	1687	818,7	39,3	44
v ₁₀	1609	976,1	94,4	13
v ₁₁	1604	30,4	5,3	1
v ₁₂	1493	27,2	3,7	1
v ₁₃	1472	177,6	1,4	4
v ₁₄	1465	91,8	11,5	8
v ₁₅	1456	19,6	5,6	13
v ₁₆	1426	1,6	1,4	1
v ₁₇	1361	169,6	4,4	3
v ₁₈	1333	190,7	23,3	-3
v ₁₉	1308	52,0	17,2	2
v ₂₀	1251	4,3	100,0	-10
v ₂₁	1193	26,2	38,5	-7
v ₂₂	1163	27,1	6,3	0
v ₂₃	1125	0,3	0,8	2
v ₂₄	1110	20,4	80,0	1
v ₂₅	1089	163,3	17,8	-2
v ₂₆	1025	65,6	17,0	0
v ₂₇	1021	0,1	68,4	0
v ₂₈	991	0,3	0,2	-12
v ₂₉	959	2,4	0,0	-8
v ₃₀	945	23,9	21,5	-6
v ₃₁	868	2,2	2,5	-6
v ₃₂	860	34,3	3,6	1
v ₃₃	814	7,5	3,3	-2
v ₃₄	753	108,2	11,9	0
v ₃₅	720	1,4	0,2	-1

EK 9.'un devamı

Mod	Su ($\epsilon=78,36$)			
	Freq.	I _{IR}	I _{RA}	Δv
v₃₇	686	4,0	26,3	1
v₃₈	552	10,8	93,9	-1
v₃₉	543	1,7	0,4	0
v₄₀	519	20,7	40,9	2
v₄₁	477	4,5	65,5	0
v₄₂	476	51,2	5,8	-3
v₄₃	397	1,2	4,2	1
v₄₄	323	14,1	56,4	0
v₄₅	293	6,4	53,1	-3
v₄₆	274	0,0	29,9	-7
v₄₇	236	1,7	25,1	-1
v₄₈	141	0,2	0,4	1
v₄₉	124	4,1	1,6	8
v₅₀	113	0,0	0,4	8
v₅₁	102	0,5	0,0	-2

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İlknur ARICAN
Doğum Yeri ve Yılı : Mengen -1982
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : iarican@kastamonu.edu.tr



Eğitim Durumu

Lise : Sincan Lisesi
Lisans : Abant İzzet Baysal Üniversitesi/Fizik Bölümü

Mesleki Deneyim

Özel Enis Furat Dershanesi	2005-2006
Cemal Yüksel İlköğretim Okulu	2008-2009
Sincan İMKB Ticaret ve Anadolu Tic. Lisesi	2009-2010
Kastamonu Üniversitesi	2010-(halen)

Yayınları

Polat, T., Kandemirli, F., Vurdu, C.D., Arıcan, İ. (2013). Ab Initio Studies of Solvent Effect on Molecular Structure and Vibrational Spectra of Isatin. *BSW2013 Fourth Bozok Science Workshop: Studies on Structure and Dynamics From Nucleus to Clusters*, 10, Yozgat.

Muğlu, H., Vurdu, C.D., Polat, T., Arıcan, İ., Uludağ, L., Kandemirli, F. (2013) *Quantum Chemical Investigation of 5-Fluoroisatin. BSW2013 Fourth Bozok Science Workshop: Studies on Structure and Dynamics From Nucleus to Clusters*, 19, Yozgat.