

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

**7-BROMOİSATİN BİLEŞİĞİNİN KUANTUM KİMYASAL VE  
DENEYSEL YÖNTEMLER KULLANILARAK YAPISAL VE  
SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ**

**Fatih BULUT**

**Danışman  
Jüri Üyesi  
Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Turgay POLAT  
Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK  
Yrd. Doç. Dr. Gürcan YILDIRIM**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**KASTAMONU – 2015**

## TEZ ONAYI

Fatih BULUT tarafından hazırlanan "7-Bromoisatin Bileşiminin Kuantum Kimyasal Ve Deneysel Yöntemler Kullanılarak Yapısal Ve Spektroskopik 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 (Jüri)

Yrd.Doç.Dr. Turgay POLAT  
Kastamonu Üniversitesi




Jüri Üyesi

Doç.Dr. Özgür ÖZTÜRK  
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd.Doç.Dr. Gürcan YILDIRIM  
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.

İmza

Fatih BULUT

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 7-BROMOİSATİN BİLEŞİĞİNİN KUANTUM KİMYASAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER KULLANILARAK YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ

Fatih BULUT  
Kastamonu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Turgay POLAT

Bu çalışmada 7-Bromoisatin molekülünü deneysel ve teorik incelemesi yapılarak, moleküler yapı analizi, frekans analizi, yük analizi ve geometrik yapı ve frekanslar üzerine moleküller arası hidrojen bağı etkisi araştırılmıştır. Molekülün FT-IR spektrumu Bruker FT-IR spektrometresinde 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 2,0  $\text{cm}^{-1}$  spektral çözünürlükte oda sıcaklığında çekilmiştir. FT-Raman spektrumu ise 2000-3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 4,0  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte 1064 nm'lik dalga boylu lazer kullanılarak NXR FT-Raman cihazı ile elde edilmiştir. Hesaplamalar Gaussian 09 programı yardımıyla ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) ve Becke3LeeYangPar (B3LYP) yöntemi ile yapılmıştır. Baz seti olarak 6-311++G(d,p) kullanılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda elde edilen bağ açısı, bağ uzunluğu, titreşim frekansları gibi değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. 7-bromoisatin ve su molekülleri kullanılarak elde edilen kompleks yapıların hidrojen bağı etkileşimleri teorik olarak hesaplanarak literatürdeki benzer yapılarla karşılaştırması yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar sonucunda molekülün fiziksel, kimyasal ve moleküler arası etkileşimleri incelenmiştir. Yaptığımız bu çalışmada deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** 7-Bromoisatin, DFT, IR, Raman, hidrojen bağı, dimerleşme, MEP, frekans analizi

**2015, 104 sayfa**  
**Bilim Kodu: 202**

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF 7-BROMOISATIN COMPOUND USING QUANTUM CHEMICAL AND EXPERIMENTAL METHODS

Fatih BULUT

Kastamonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Turgay POLAT

In this study, experimental and theoretical data of 7-bromoisatin have investigated and structural analysis, frequency analysis, charge analysis and geometric analysis and hydrogen bonding on frequencies have researched. Infrared spectrum of the molecule was recorded between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  on Bruker FT-IR spectrometer with a resolution of 2,0  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature. FT-Raman spectrum was obtained using NXR FT-Raman spectrometer with 1064 nm laser having 4,0  $\text{cm}^{-1}$  resolutions in spectral region of 2000-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Calculations have been performed with the Gaussian 09 program using Density Functional Theoretical (DFT) method with Becke3LeeYangPar (B3LYP) function. 6-311++G(d,p) basis set was used. Bond length, bond angle and vibrational frequencies which driven from calculations was compared with experimental results. Hydrogen bonding interactions of complexes which made by using 7-bromoisatin and water molecules were calculated and compared with similar structures in literature. In consequence of this compares; physical, chemical an intermolecular interactions of molecule was inspected. In this study, it can be seen good agreement between experimental and theoretical results.

**Key words:** 7-Bromoisatin, DFT, IR, Raman, hydrogen bonding, dimerisation, MEP, frequency analysis

**2015, 104 pages**

**Science Code: 202**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve çalışmalarım sırasında çok değerli fikir ve tecrübeleri ile bana destek sağlayan, emek ve yardımlarının esirgemeyen saygı değer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Turgay POLAT'a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatımda olduğu gibi çalışmalarım sırasında da yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen tüm aileme ve dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından (Proje no: KÜBAP – 01/2013-05) finansal olarak desteklenmiştir. Bu desteklerinden ötürü Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Fatih BULUT  
Kastamonu, Haziran, 2015

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. IŞIĞIN POLARİZASYON ÖZELLİĞİ.....	3
2.1. Elektromanyetik Işınımın Doğası.....	3
2.2. Polarizasyon Durumları.....	4
2.2.1. Lineer Polarizasyon .....	4
2.2.2. Eliptik Polarizasyon.....	5
3. GENEL BİLGİLER .....	6
3.1. Elektromanyetik Dalga.....	6
3.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi .....	7
3.3. İnfrared Spektroskopisi .....	11
3.3.1. Yakın İnfrared Bölge .....	11
3.3.2. Orta İnfrared Bölge.....	11
3.3.3. Uzak İnfrared Bölge .....	11
3.3.4. Klasik Kuram.....	12
3.3.5. Kuantum Kuramı .....	13
3.3.6. Fourier Transform IR Spektrometre .....	13
3.4. Raman Spektroskopisi.....	15
3.5. Moleküler Simetri.....	17
3.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	17
3.7. Moleküler Titreşim Türleri.....	18
3.7.1. Gerilme Titreşimleri (Stertching).....	18
3.7.2. Açık Bükülme Titreşimi (Bending).....	19
3.7.2.1. Sallanma (Rocking) .....	19

3.7.2.2. Makaslama ( <i>Scissoring</i> ).....	19
3.7.2.3. Dalgalanma ( <i>Wagging</i> ).....	20
3.7.2.4. Kıvrılma ( <i>Twisting</i> ).....	20
3.7.3. Burulma Titreşimi (Torsiyon) .....	21
3.7.4. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (Out of Plane Bending) .....	21
3.8. Grup Frekansları.....	22
3.9. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	23
3.9.1. Molekül İçi Etkiler.....	23
3.9.1.1. Çiftlenim ( <i>Coupling</i> ) .....	23
3.9.1.2. Komşu bağ kuvvet sabiti etkisi.....	23
3.9.1.3. Elektronik etki .....	24
3.9.2. Molekül Dışı Etkiler .....	24
3.9.2.1. Dipolar etkilenme .....	24
3.9.2.2. Hidrojen bağı ile etkilenme .....	24
3.10. Elektronik Özellikler .....	25
3.10.1. HOMO-LUMO Enerjileri.....	25
3.10.2. MESP (Molecular Electrostatic Potential) – ESP (Electrostatic Surface Potential).....	26
3.10.3. Mullikan Yük Dağılımı .....	27
3.10.4. NBO (Natural Bond Orbital) Analizi .....	27
3.10.5. Dipol Moment.....	27
3.11. Tautomerizim .....	29
3.12. Hidrojen Bağı .....	30
4. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ.....	33
4.1. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar .....	33
4.1.1. Ab-initio Moleküler Orbital Yöntemleri .....	33
4.1.2. Hartre-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF).....	34
4.1.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	34
4.1.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi .....	35
4.1.5. Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Yöntemler .....	36
4.1.6. LCAO/MO Metodu .....	37
4.2. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması .....	37
4.3. Geometrik Optimizasyon ve PES.....	40



4.4. SQM (Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekanik) Metodu .....	42
5. MATERYAL VE METOT .....	43
6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....	44
6.1. Tautomerizim ve Konformasyonel Analiz .....	44
6.2. Geometrik Analiz .....	49
6.3. Dipol Moment Etkisi .....	51
6.4. Yük Dağılımı .....	54
6.4.1. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi .....	54
6.4.2. Mullikan Analizi .....	57
6.5. Frekans Analizi .....	60
6.5.1. N-H Titreşimleri .....	61
6.5.2. C-C Titreşimleri .....	62
6.5.3. C-H Titreşimleri .....	63
6.5.4. C-N Titreşimleri .....	64
6.5.5. C-Br Titreşimleri .....	64
6.5.6. C=O Titreşimleri .....	65
6.6. HOMO-LUMO Analizi .....	67
6.7. MEP, ESP ve ESP+Kontur .....	70
6.8. Dimer Yapı Analizi .....	73
6.9. Hidrojen Bağı Etkileşimi .....	84
7. GENEL SONUÇLAR .....	93
KAYNAKLAR .....	95
ÖZGEÇMİŞ .....	104

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$c$	Işık hızı
$E$	Elektrik alan
$\theta_x$	Faz açısı
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
$w$	Açısal frekans
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$\text{nm}$	Nanometre
DFT	Yoğunluk Teorisi Fonksiyonu (Density Functional Theory)
HF	Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi
TED	Toplam Enerji Dağılımı
SQM	Scaled Quantum Mechanical Force Field programı
B3LYP	Becke 3 Lee Yang Par Fonksiyoneli
NBO	Doğal Bağ Orbitali (Natural Bond Orbital)
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
ESP	Elektronik Yüzey Potansiyeli

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalgada $E_x$ ve $H_y$ 'nin zamanla değişimi .....	3
Şekil 2.2. z-yönünde (kağıt düzleminden dışa doğru) ilerleyen eliptik polarize dalganın elektrik vektörü için titreşen elips.....	5
Şekil 3.1. Elektromanyetik dalganın şematik gösterimi .....	6
Şekil 3.2. Dönü hareketi.....	8
Şekil 3.3. Atom sayısı iki olan bir molekülün elektronik, titreşim ve dönme geçişleri.....	10
Şekil 3.4. Fourier Transform IR spektrometre Şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.5. Raman saçılması enerji geçişleri.....	16
Şekil 3.6. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri .....	16
Şekil 3.7. Simetrik ve asimetrik gerilme .....	18
Şekil 3.8. Açık bükülme titreşimleri .....	19
Şekil 3.9. Sallanma.....	19
Şekil 3.10. Makaslama .....	20
Şekil 3.11. Dalgalanma .....	20
Şekil 3.12. Kıvrılma .....	21
Şekil 3.13. Burulma .....	21
Şekil 3.14. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	21
Şekil 3.15. Dipol momentin vektörel gösterimi .....	28
Şekil 3.16. Asetonun keto-enol tautomer dengesi.....	29
Şekil 3.17. Tautomerizasyon örnekleri .....	30
Şekil 3.18. Çatallanmış hidrojen bağı .....	31
Şekil 3.19. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı .....	32
Şekil 4.1. Temel Setlerin adlandırılması .....	39
Şekil 4.2. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	40
Şekil 6.1. Tautomerik konformasyonel yapıları.....	45
Şekil 6.2. 7-br-1 yapısının atomlar arası bağ uzunluklarının deneysel ve teorik veri grafiği .....	51
Şekil 6.3. 7-bromoisatin molekülünün farklı tautomerik yapılarının dipol momentleri.....	52
Şekil 6.4. 7-br-1 yapısının NBO yüklerinin şekil üzerinde gösterimi.....	55
Şekil 6.5. Karbon atomlarının NBO değerleri .....	57
Şekil 6.6. Beş farklı tautomerin atomlarının NBO değerlikleri .....	57
Şekil 6.7. 7-br-1 yapısının Mullikan yük değerleri .....	58
Şekil 6.8. Karşılaştırmalı Raman grafikleri.....	61
Şekil 6.9. Karşılaştırmalı IR grafikleri .....	63
Şekil 6.10. 7-br-1 yapısı için HOMO-LUMO değerleri ve yük dağılımları .....	69
Şekil 6.11. Tüm yapılar için MEP gösterimi .....	72
Şekil 6.12. 7-br-1 yapısı için farklı gösterimler .....	73
Şekil 6.13. N(13)-H(16) bağının dimer yapılarıdaki bağ gerilmesi titreşimi frekansları.....	77
Şekil 6.14. C=O bağ bağ gerilmesi titreşimlerinin dimer yapılarıdaki frekans kaymaları.....	78

Şekil 6.15. Dimer yapılar .....	79
Şekil 6.16. Monomer ve dimer yapı Mullikan yük karşılaştırması.....	81
Şekil 6.17. Dimer A ve 7-br-1 yapılarına ait NBO yük değerleri.....	82
Şekil 6.18. Dimer A yapısının MEP, ESP ve ESP+Contour gösterimi .....	83
Şekil 6.19. Kompleks yapılar ve hidrojen bağı uzunlukları.....	85
Şekil 6.20. Kompleks yapılara ait bağı uzunlukları değişimi .....	89
Şekil 6.21. 7-br-1, C1, C2, C3, C4 yapılarına ait bazı bağı açısı değişimleri .....	90
Şekil 6.22. C=O titreşim frekanslarındaki kayma.....	91
Şekil 6.23. N-H frekansındaki kayma .....	92

## TABLolar DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 3.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	8
Tablo 3.2. İnfrared spektral bölgeleri.....	11
Tablo 3.3. IR ve Raman spektroskopilerinin karşılaştırılması.....	17
Tablo 3.4. Grup frekansları.....	22
Tablo 6.1. 7-bromoisatin için tautomerik formların B3LYP / 6-311++G(d,p) metodu ve baz seti ile hesaplanan enerji değerleri.....	44
Tablo 6.2. 7-bromoisatin molekülünün tautomerlerinin Boltzman dağılımında göre yüzdelik bulunma olasılıkları.....	47
Tablo 6.3. Farklı yapıların bağ uzunlukları.....	48
Tablo 6.4. 7-br-1 yapısının bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	50
Tablo 6.5. 7-bromoizatin molekülünün farklı tautomerlerinin dipol momenteri	52
Tablo 6.6. 7-br-1 molekülünün farklı tautomerlerine ait NBO yükleri.....	56
Tablo 6.7. Tüm yapılar için Mullikan değerlikleri.....	59
Tablo 6.8. Seçilmiş atomlar için NBO ve Mullikan değerleri.....	60
Tablo 6.9. 7-br-1 titreşim frekansı tablosu ve TED analizi.....	66
Tablo 6.10. Tüm yapılar için HOMO-LUMO değerleri.....	67
Tablo 6.11. 7-br-1 molekülünün hesaplanan kimyasal özellikleri.....	70
Tablo 6.12. Dimer yapılar için enerji ve dipol moment tablosu.....	74
Tablo 6.13. Dimer A ve 7-br-1 yapılarının karşılaştırmalı bağ açısı ve bağ uzunluğu.....	75
Tablo 6.14. Dimer A ve 7-br-1 yapılarına ait frekanslar.....	76
Tablo 6.15. Dimer A yapısının NBO ve Mullikan yükleri.....	80
Tablo 6.16. Kompleks yapıların toplam enerji değerleri.....	86
Tablo 6.17. Kompleks yapıların molekül içi ve moleküller arası bağ uzunlukları.....	87
Tablo 6.18. Kompleks yapılar ve 7-br-1 yapısına ait bağ uzunlukları.....	88
Tablo 6.19. Kompleks yapılar ve 7-br-1 yapısına ait bağ açı değerleri.....	89
Tablo 6.20. Seçili bağlara ait frekans ve bağ uzunluğu değerleri.....	91

## 1. GİRİŞ

İsatin; kimyasal adı, 2indoline-2-3dione olan ve kurutulmuş *isatin tinctoria* yapraklarından elde edilen, sarıdan kırmızıya renk alabilen bioaktif doğal bir bileşiktir [1]. İlk sentezinden bu yana yaklaşık yüz yıl geçmesine rağmen yakın zamanda yapılan araştırmalarda memeli dokularında ve vücut sıvılarında da keşfedilmiştir [2, 3]. İsatın ve türevleri ile alakalı literatürde çok sayıda çalışma olmasına rağmen, 7-bromoisatin molekülüne ait herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışma ile 7-bromoisatin molekülünün yapısal, elektronik ve titreşim analizinin detaylı olarak yapılması hedeflenmiştir. Ayrıca isatin molekülü üzerine –Br atomunun kütle etkisini de araştırılmıştır.

Bu çalışma, teorik ve deneysel olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Teorik kısımda Gaussian 09W [4] ve Gaussview 5.0 [5] paket programları kullanılmıştır. Teorik hesaplamalar; bu programdaki Yoğunluk Fonksiyonun Teorisi (DFT) metodunun Becke3LeeYangPar (B3LYP) fonksiyonelinin 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilmiştir. 7-Bromoisatin molekülünün tautomerleri Gaussview 5.0 programında oluşturularak Gaussian 09W programında geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Bu optimizasyon sonucunda 7-Bromoisatin molekülünün en kararlı hali saptanmıştır. Bu en kararlı yapının titreşim frekansları, dipol momentleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, IR ve Raman spektrumları elde edilmiştir. Teorik olarak elde edilen bu veriler deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Bu yapının NBO ve Mullikan yük analizleri yapılarak sonuçlar grafiksel olarak sunulmuştur. 7-Bromoisatin molekülünün TED analizi SQM [6, 7] (Scaled Quantum Mechanical Force Field) programı ile yapılmıştır.

7-Bromoisatin molekülünün dimer yapıları Gaussview 5.0 programı ile çizilerek Gaussian 09W programı yardımıyla optimizasyonları yapılmıştır. Bu optimizasyonlar sonucunda en kararlı dimer yapı seçilmiştir. Bu en kararlı dimer yapının bağ uzunlukları, bağ açıları, hidrojen bağları gibi yapısal özellikleri incelenerek literatürdeki benzerleri ile karşılaştırılmıştır. NBO ve Mullikan yük analizleri yapılarak grafiklere yansıtılmıştır.

Bu hesaplama ve incelemelere ilaveten 7-Bromoisatin molekülünün hidrojen bağı etkileşimi teorik olarak çalışılmış olup yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen kararlı kompleks yapıların geometrik ve titreşimsel analizi yapılmıştır. Ayrıca hidrojen bağı etkileşimlerini incelemek için referans olarak seçilen C=O ve H–O titreşimlerinin detaylı analizi yapılarak tablo ve grafiklerle desteklenmiştir.

## 2. IŞIĞIN POLARİZASYON ÖZELLİĞİ

### 2.1. Elektromanyetik Işınının Doğası

Maxwell denklemleri sonuçlarına göre uzayda +z yönünde ilerleyen elektromanyetik bir dalganın boyuna bileşeni olmayıp sadece enine bileşene sahiptirler. Elektrik alan x ekseninde ise,

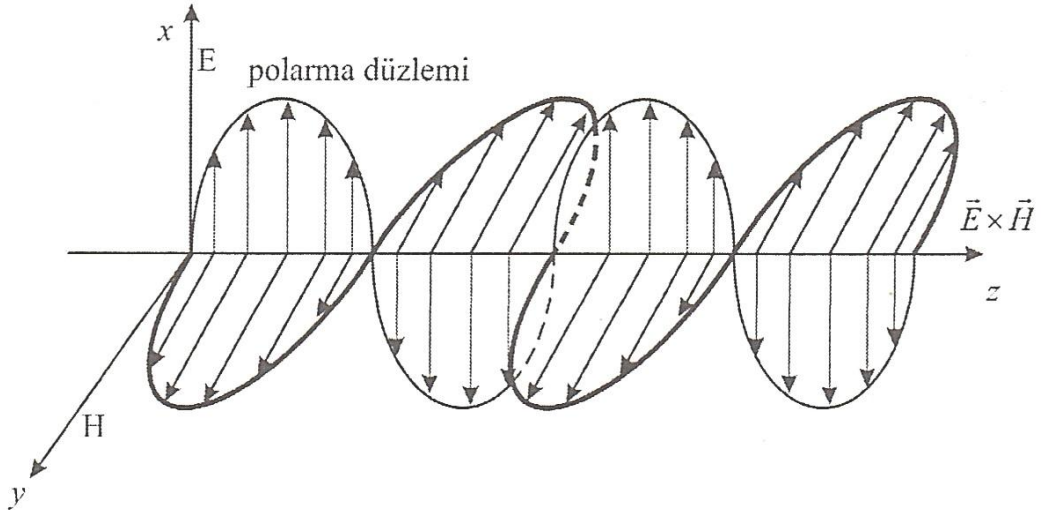
$$E_x = E_{x0} \cos \left[ w \left( t - \frac{z}{c} \right) + \theta_x \right] \quad (2.1)$$

formülü ile verilir. Burada  $E_{x0}$ ,  $E_x$ 'in maksimum değeri veya genliği,  $w$  açısal frekans,  $\theta_x$  faz açısıdır.

$\bar{v} = \lambda^{-1}$  dalga sayısı,  $v = c\bar{v}$  ve  $w = 2\pi c\bar{v}$  dir. Manyetik alan vektörü elektrik alan vektörüne diktir.

$$H_y = H_{y0} \cos \left[ w \left( t - \frac{z}{c} \right) + \theta_x \right], \quad \theta_x = \theta_y \quad (2.2)$$

$H_{y0}$ ,  $H_y$ 'nin genliğidir. Şekil 2.1'de elektromanyetik dalga şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.1. Elektromanyetik dalgada  $E_x$  ve  $H_y$ 'nin zamanla değişimi [3].

Zaman içinde bütün noktalara  $E_x$  ve  $H_y$ 'nin aynı bağımlı sabit oranlı büyüklüklere sahip olduğu görülebilir. Buna serbest uzayın empedansı denir.



Yani,

$$\frac{E_x}{H_y} = c = \mu_0^{1/2} \varepsilon_0^{-1/2} = 377\Omega \quad (2.3)$$

$c$  ışık hızıdır. Böylece Maxwell denklemlerinin sonucu  $\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$  olur. Burada,  $\mu_0$  serbest uzayın manyetik geçirgenliği,  $\varepsilon_0$  serbest uzayın elektrik geçirgenliğidir.

Çok sayıda uygulamada sadece E veya H'nin zamanla değişimi ile ilgilenilir.  $z = 0$  iken,

$$E_x = E_{x0} \cos[wt + \theta_x] \quad (2.4)$$

olur. Eğer faz da önemli değil ise,

$$E_x = E_{x0} \cos(wt) \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Düzlem dalga üstel formda,

$$E_x = \text{Re}(E_{x0}) \exp[-i(wt + \theta_x)] \quad (2.6)$$

şeklinde gösterilir [8, 9].

## 2.2. Polarizasyon Durumları

### 2.2.1. Lineer Polarizasyon

$z$ -yönünde ilerlemekte olan düzlem dalga;  $x$ -eksenine paralel bir elektrik alan ve  $y$ -eksenine paralel bir manyetik alan vektörüne sahiptir. Böyle bir dalga düzlem polarize olarak adlandırılır (Şekil 2.1). Elektrik alan vektörü  $x$ -yönünde ve elektrik vektörünün titreşim düzlemi de  $xz$ -düzleminde olan dalgalara çizgisel (lineer) kutuplanmış da denir [8].

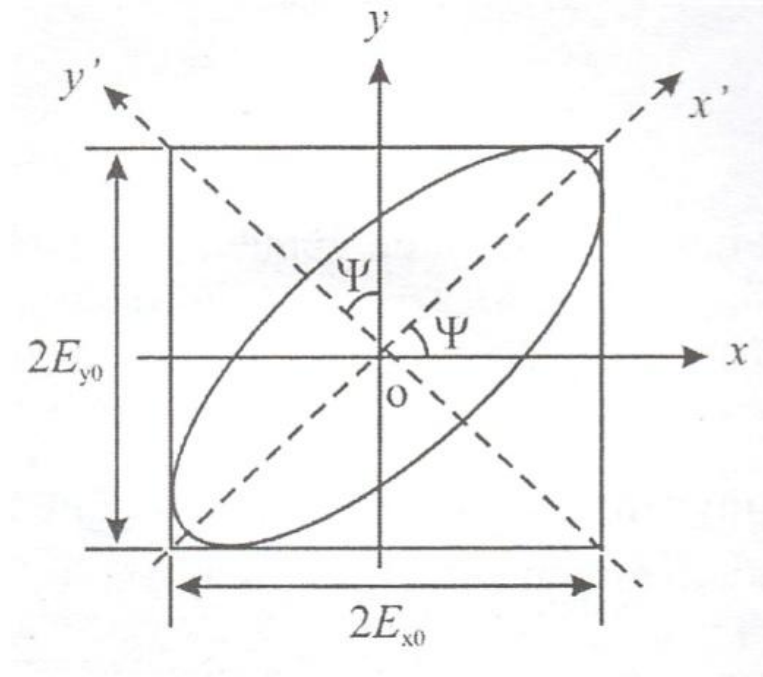
### 2.2.2. Eliptik Polarizasyon

Dalgaların diğerk polarizasyon durumları, aynı yönde ilerleyen aynı ve frekanslı iki düzlem dalğanın bileşimi ile olur. Örneğın z-yönünde ilerleyen iki dalğanın birinde x ekseninde elektrik vektörü titreşirken, diğerkinde y-ekseninde elektrik vektörü titreşiyor olabilir. Sonuçta polarizasyon durumu, iki düzlem dalğanın genliğı ile fazlarına bağılıdır. Böyle iki dalga,

$$E_x = E_{x0} \cos 2\pi \left[ \frac{z}{\lambda} - vt + \theta_x \right] \quad (2.7)$$

$$E_y = E_{y0} \cos 2\pi \left[ \frac{z}{\lambda} - vt + \theta_y \right] \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda  $E_x$  ve  $E_y$ 'nin çizeceğı şekil eliptir. Böyle dalğalar eliptik olarak kutuplanmışır denir (Şekil 2.2) [8, 10].



Şekil 2.2. z-yönünde (kağıt düzleminden dışı doğru) ilerleyen eliptik polarize dalğanın elektrik vektörü için, titreşen elips [8].



ile veya maddenin manyetik dipol gibi manyetik özelliklerinin dalğanın manyetik alan bileşeni ile olacaktır [8, 11].

### **3.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi**

Molekül ve molekül sistemleri iki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir düzen kurmalarıyla oluşur. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığı, molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler gibi araştırmalar için “Moleküler Spektroskopisi” kullanılmaktadır [12].

Moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu elektromanyetik ışınımların madde ile etkileşmesi sonucu, moleküllerin titreşimlerinde meydana gelen değişimler oluşturur [13].

Spektrumun incelenmesi moleküllerin simetrisi, elektronik yapıları, bağ uzunlukları, bağ açıları, üç boyutlu geometrik yapıları, moleküler titreşim enerjileri ve moleküler dönme enerjileri hakkında bize birçok bilgi verir. Bu tür özellikler, elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerindeki spektroskopik çalışmalarla ortaya çıkar. Görünür bölgede elektronik geçişlere ve moleküllerin elektronik yapı durumlarına ulaşılırken, morötesi bölgede molekülün bağ yapısı, kızılötesi ve uzak-kızılötesi bölgede moleküllerin dönme enerjileri ve bağ titreşimleri hakkında bilgilere ulaşılabilir.

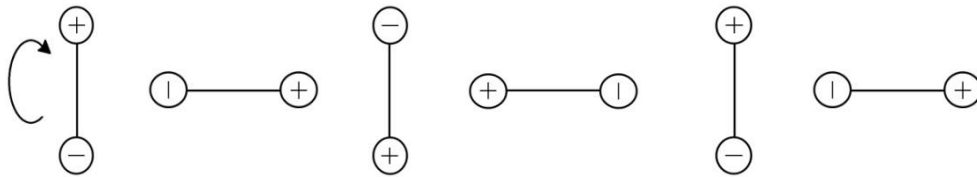
Elektromanyetik dalğanın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesinin sebep olduğu enerji düzeyleri arasındaki geçişler, gelen elektromanyetik dalğanın sahip olduğu enerji ile ilişkili olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Tablo 3.1) [14].

Tablo 3.1. *Elektromanyetik spektrum bölgeleri [3].*

<b>Bölge</b>	<b>Spektroskopi</b>	<b>Frekans (Hz)</b>	<b><math>\lambda</math> (dalga boyu)</b>
Radyo Frekans	NMR, NQR	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^8$	10 m - 100 cm
Moleküler dönme enerji geçişleri	ESR, Moleküler dönme	$3 \times 10^8 - 3 \times 10^{12}$	100 cm - 100 $\mu$ m
Kırmızı altı (infrared)	Moleküler dönme, Moleküler titreşim	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	100 $\mu$ m - 1 $\mu$ m
Görünür ve Morötesi	Elektronik geçişler (dış kabuktaki elektron)	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	1 $\mu$ m - 10 nm
X-ışınları	Elektronik geçişler (iç kabuktaki elektron)	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	10 nm - 100 pm
$\gamma$ -ışınları	Nükleer geçişler	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{22}$	100 pm - 0.1 pm

*Radyo frekansı bölgesi*; sahip olduğu spinden dolayı manyetik dipol oluşturan proton yüklü ve elektromanyetik dalganın spini ile manyetik alanının meydana getirdiği manyetik dipol uygun frekansta etkileşen parçacıktır. Değişen spin işaretine bağlı enerji değişimleri incelenir.

*Moleküler dönme enerji geçişleri*; HCl molekülü sürekli elektrik dipol momenti olan bir moleküldür. Bu molekülün dönü hareketi yaptığı varsayılırsa bu dönüler (dalgalanmalar) düzenlidir ve bir elektrik alan oluşturur. Bu alanla, gönderilen elektromanyetik dalganın elektrik alanı etkileşir. Elektron spininin yönelim değiştirmesiyle enerji değişimi incelenmesi de bu bölgede gözlenir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Dönü hareketi [3].

*Kırmızı altı (infrared) bölgesi*; burada titreşimsel hareket vardır. Örneğin; CO<sub>2</sub> molekülünün dört tane temel titreşim modu vardır. Bunlar; simetrik gerilme, asimetrik gerilme ve iki tane açılı bükülme modlarıdır.

*Görünür ve morötesi bölge*; elektronik geçişlerle ilgili spektroskopidir. Molekül ya da atomlarda en dış yörüngedeki elektronların uyarılmasıyla oluşur.

*X-ışınları bölgesi*; bir molekül ya da atomda alt yörüngedeki elektronlarının koparılması ve oluşan boşluğun bir üst yörüngedeki elektronla doldurulmasıyla iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit enerjili foton yayınlanmasıyla oluşan enerji geçişleriyle ilgilenen spektroskopidir.

*γ-ışınları bölgesi*; çekirdek parçacıklarının yeniden düzenlenmesi ile ilgilidir [3, 10].

Serbest halde bulunan bir molekülün toplam enerjisini; titreşim, elektronik, dönme, öteleme ve nükleer dönme enerjisi olmak üzere beş kısımda incelenir. Nükleer dönme enerjisi diğerlerinden çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. Öteleme enerjisi ise sürekli bir enerji olmadığı için dikkate alınmaz. Titreşim, elektronik ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı enerjiler olduğunu varsayan Born-Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji,

$$E_T = E_{elekt} + E_{tit} + E_{dön} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_T = \Delta E_{elekt} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} \quad (3.4)$$

$$\Delta E_{elekt} = 10^3 \cdot \Delta E_{tit} = 10^6 \cdot \Delta E_{dön} \quad (3.5)$$

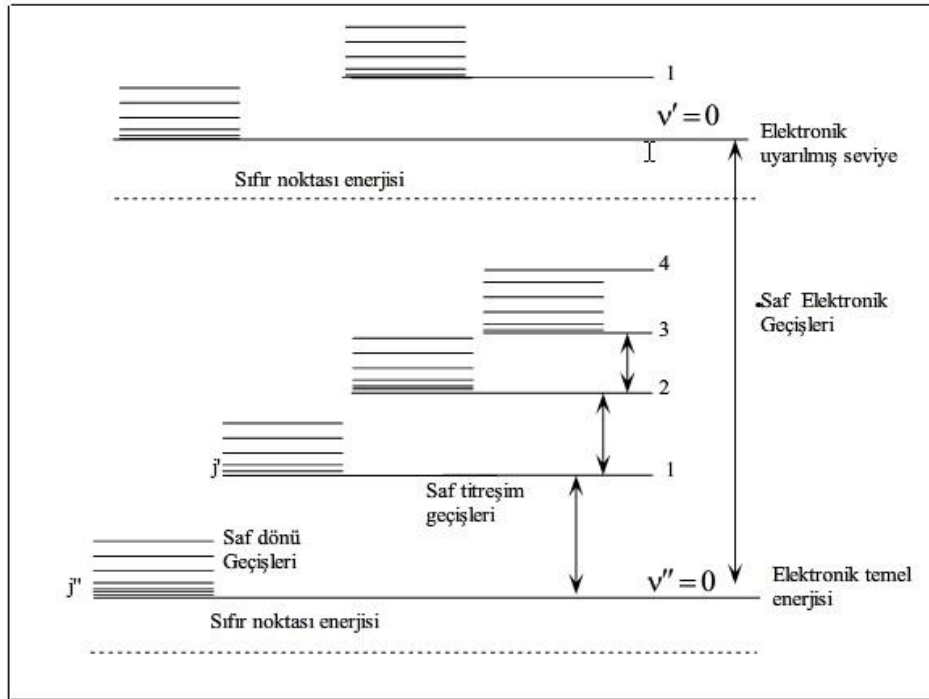
şeklinde ifade edilir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler  $100\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$  dalga boyu aralığında Infrared ve Raman Spektroskopisi ile incelenir [13, 14].

Dönme enerjisi ( $E_{dön}$ ) molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönmesiyle oluşur. Titreşim enerjisi ( $E_{tit}$ ) molekülün kararlı durumları arasında gerilme veya iç bağları etrafında dönme hareketi sonucunda molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılıp periyodik olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Elektronik enerji ( $E_{elekt}$ ) ise moleküldeki elektronların sürekli hareketinden kaynaklanır.

Bir molekül yeteri kadar uyarılabilirse dönme hareketiyle birlikte titreşim hareketi de yapar. Molekülün bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden titreşim enerji düzeyleri arasında büyük enerji farkları oluşur. Bunun sonucunda geçişler daha yüksek frekanslarda (daha kısa dalga boylarında) gözlenir. Titreşim enerji düzeyleri kimyasal bağın kuvvetine, açılmasına, kütlelerine ve titreşimin şiddetine bağlıdır.

Moleküllerde elektronlar çekirdeğe olan uzaklıklarına göre farklı enerji seviyelerinde yer alırlar. Elektronların enerji seviyeleri moleküler orbital yapısına, dolu veya boş olma durumuna göre değişiklik gösterir. Moleküldeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan elektronik enerji düzeyleri arasında çok büyük enerji farkları vardır.

Bir moleküle ait enerji seviyelerindeki geçişler Şekil 3.3'te görülmektedir [15]. Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşim ve bir titreşim düzeyine ait birçok dönme düzeyi meydana gelir [16].



Şekil 3.3. Atom sayısı iki olan bir molekülün titreşim, elektronik ve dönme geçişleri [16].

### 3.3. İnfared Spektroskopisi

İnfared (IR) spektroskopisinde incelenecek olan örnek, infrared(IR) bölgesinde bütün frekansları barındıran elektromanyetik dalgayla ışınımaya maruz bırakılarak örnekten geçen veya örnek tarafından soğurulan ışık incelenir [17]. Molekül içi veya moleküller guruplar tarafında, mikrodalga bölgesiyle görünür bölge arasında kalan enerjinin soğrulmasının ölçülmesine dayanan bir metottur. Örnek herhangi bir  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurursa,  $\mu$  elektriksel dipol momentinin en az bir bileşeni bu frekansta titreşir. Bu oluşan titreşim spektrumu IR bölgesinde gözlenir. IR spektroskopisi frekansa, dalga boyuna veya dalga sayısına bağlı olarak; uzak, orta ve yakın bölge olmak üzere üçe ayrılır Tablo 3.2'de bu bölgeler görülmektedir [18].

Tablo 3.2. İnfared spektral bölgeleri [18].

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

#### 3.3.1. Yakın infrared bölge

Moleküler titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözleendiği bu bölgenin frekans aralığı  $12800-4000 \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

#### 3.3.2. Orta infrared bölge

En çok molekül titreşimi gözlenen bölgedir. Bu bölge  $4000-200 \text{ cm}^{-1}$  frekans aralığındadır.

#### 3.3.3. Uzak infrared bölge

Bu bölgede örgü titreşimle ve ağır atomlara ait titreşimler gözlenir. Moleküldeki fönü hareketi, bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için burada incelenebilir. Dalga sayısı  $200-10 \text{ cm}^{-1}$  arasında yer alır [18].



### 3.3.4. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre; herhangi bir sisteme ait elektriksel dipol momentte değişim olursa, bu sistemin radyasyon yaydığıdır. Değişen dipol momentin frekansı yayınlanan radyasyona ait frekansa eşittir. Yayınlayabildiği frekansla eş frekanslı bir ışını soğurabilmesine soğurma denir. Yani yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Molekülün elektrik dipol momentini  $\mu$ , kartezyen koordinat sisteminde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ve  $\mu_z$  şeklinde üç bileşen ile tanımlanır. Üzerine gelen  $\nu$  frekans değerine sahip bir ışığı soğuran bir molekülde; moleküle ait  $\mu$  elektriksel dipol moment ya da onun bileşenlerinden en az biri, bu frekans değerinde titreşir. Oluşan bu titreşime ait spektrum infrared(IR) bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentin titreşim genliği tüm Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekül denge konumundayken  $\mu$  dipol momentinin Taylor serisinin açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{d\vec{\mu}}{dQ_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{d^2\vec{\mu}}{dQ_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (3.6)$$

şeklinde olur. Burada k; tüm titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli titreşimlere göre bir yaklaşık için  $Q_k$ 'nin birinci dereceden olan kısmını alıp, yüksek mertebeden terimleri ihmal edersek; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{d\vec{\mu}}{dQ_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (3.7)$$

şeklini alır.

Klasik teoride, herhangi bir titreşimin aktif olabilmesi, molekülün elektriksel dipol momentindeki (ya da bileşenlerinden en az birine ait) değişimin sıfırdan farklı olmasına bağlıdır. Yani,

$$\left( \frac{d\vec{\mu}_i}{dQ_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.8)$$

olması gerekir [20, 21].

### 3.3.5. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğinde; ışınım soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olarak tanımlanan elektriksel dipol momenti ( $\mu$  nm) ya da onun bileşenlerinden en azından birinin sıfıra eşit olmaması  $\psi^n$  ve  $\psi^m$  dalga fonksiyonlarıyla tanımlanan n. ve m. titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişi mümkün kılar.

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu} \int \psi^n \vec{\mu} \psi^m \partial\tau \neq 0 \quad (3.9)$$

Burada  $\psi^n$ ; n. uyarılmış enerji düzeyindeki,  $\psi^m$  ise taban enerji düzeyindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonudur.  $\partial\tau$  hacim elemanı,  $\mu$  ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik (3.7), eşitlik (3.6) da yerine konulursa;

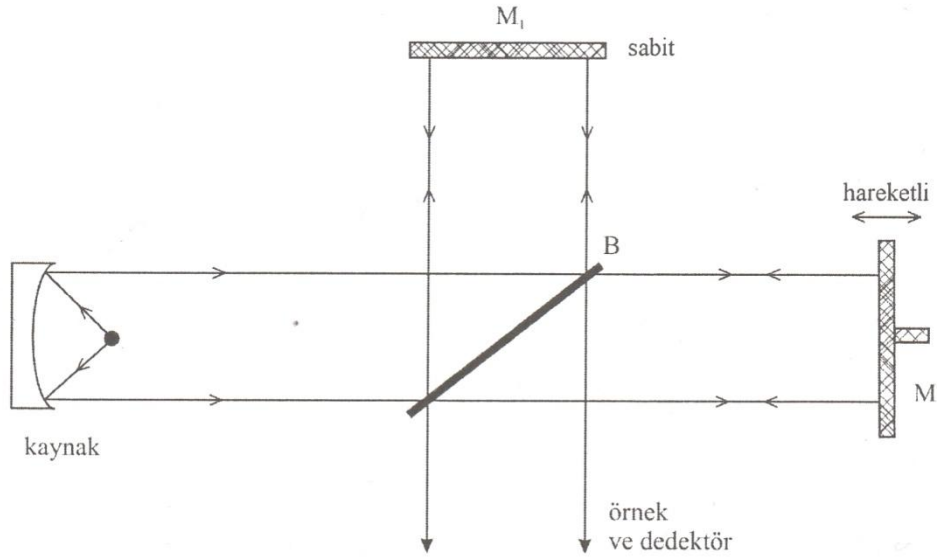
$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu} \int \psi^n \vec{\mu} \psi^m \partial\tau + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^n Q_k \psi^m \partial\tau \right\} \quad (3.10)$$

ifadesine ulaşılır.

$n \neq m$  durumunda ilk kısımdaki ortogonal olan  $\psi^n$  ve  $\psi^m$  bu kısmı sıfır yapar. Taban enerji seviyesinden, uyarılmış enerji seviyesine geçiş olasılığı  $\mu_{nm}$  2 ile orantılıdır. Bu yüzden, infrared (IR) spektroskopisinde titreşimi gözlenmek istenen molekülün, söz konusu titreşim esnasında, moleküle ait elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [18, 22].

### 3.3.6. Fourier transform IR spektrometre (FT-IR)

Bu tür spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz. Böylece kaynaktan gelen bütün frekanslar eş zamanlı olarak numune ile etkileşme girer. Bütün frekansların bulunduğu bilgilerin zamanla değişimleri incelenir. Bu uygulamada spektrum, frekans ölçeğinde değil zaman ölçeğinde elde edilir [8].



Şekil 3.4. Fourier transform IR spektrometre şematik gösterimi [23].

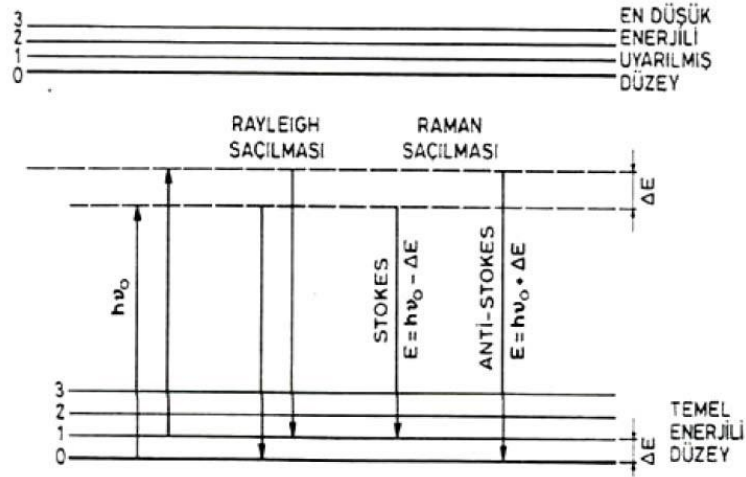
Şekil 3.4'te gösterildiği gibi, kaynaktan çıkan tek düze (monokromatik) radyasyon B'de, B'nin  $M_1$  ve  $M_2$  aynalarına olan uzaklıklarıyla ilişkili olarak yapıcı ya da yıkıcı girişim oluşturur. Yol farkı; dalga boyunun tam katları şeklinde ise B'de yapıcı yani parlak saçak, yarı katları ise yıkıcı yani yok edici girişim oluşur.  $M_2$  aynasıyla B mesafesi değiştiğinde radyasyon şiddetinde olan değişim detektör tarafından algılanır. Kaynağın  $\nu_1$  ve  $\nu_2$  olan iki farklı monokromatik frekans yaydığı kabul edilsin.  $M_1$  ve  $M_2$  aynaları tarafından gerçekleştirilen girişim olay  $\nu_1$  ve  $\nu_2$ 'nin farklı olması ile daha karmaşık hale gelir.  $M_2$  hareket ettikçe şiddet dalgalanmaları daha karmaşık hale gelir. Bu ise Fourier dönüşümü yapılarak sadeleştirilir. Gözlenen dalgalanmalardan ve  $\nu_1$  ve  $\nu_2$ 'nin şiddetlerinden giderek orijinal frekansları hesaplamak mümkündür. Bu arada aynanın zamana karşı yaptığı hareket, çok kanallı bilgisayarlarla detektör sinyalini toplamayı sağlar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgilere soğurma spektrumunun Fourier dönüşümü olan interferogram adı verilir. Cihazdaki bilgisayar ters Fourier dönüşümüyle zaman ölçeğindeki bilgileri frekans ölçeğine dönüştürür. Böylece alınan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde tutmak, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Fourier Transform spektrometrenin en büyük avantajı hızlıdır. Tüm spektrum interferogramda toplandığından bilgisayar ile bir

saniyede spektrum alınır. Bunun için bu aletlerde hızlı sinyal üreten piezoelektrik detektörler kullanılır [8, 23].

### 3.4. Raman Spektroskopisi

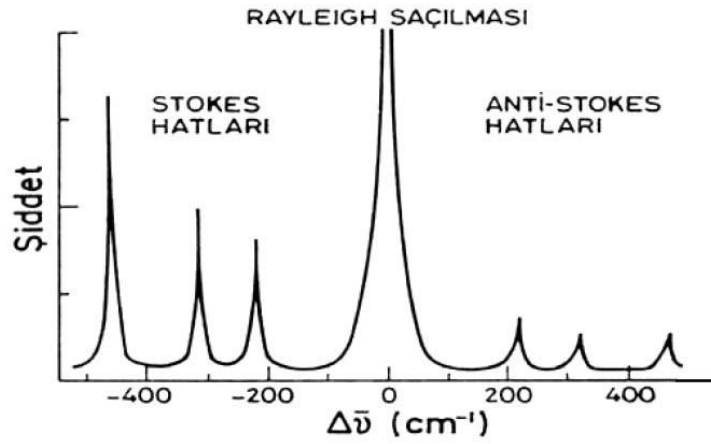
Raman spektroskopisi, moleküllerin dönme ve titreşim spektrumlarının incelenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Çalışma ilkesi olarak bir numunenin görünür bölge veya yakın IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu(soğurulması) olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise Raman Saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre  $10^4 - 10^5$  kez daha şiddetli bir saçılma oluşur. Raman saçılması esnasında saçılan ışığın enerjisi gelen ışığıkinden farklıdır. Bu farklılık, gelen ışık ile etkileşime giren molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu sayede Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesiyle moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntem Raman Spektroskopisi denir.

Şekil 3.5'te Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir.  $h\nu_0$  enerjili ve molekülün absorblamadığı (soğurmadığı) bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.



Şekil 3.5. Raman saçılması enerji geçişleri [13].

Stokes saçılmasının pikleri Rayleigh piklerine göre daha negatif, anti-Stokes türü saçılma pikleri ise daha pozitif  $\Delta\nu$  değerlerine sahiptirler. Stokes veya anti-Stokes türü piklerin mutlak  $\Delta\nu$  değerleri aynıdır [13, 18].



Şekil 3.6: Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri [13].

Tablo 3.3. IR ve Raman spektroskopilerinin karşılaştırılması.  $\mu$  : İndüklenmiş dipol moment,  $\alpha$ : Molekülün kutuplanma (polarize olma) yatkınlığı [20].

<b>İnfrared</b>	<b>Raman</b>
Soğurulan veya geçen ışık incelenir	Yansıyan ışık incelenir
Kaynak olarak beyaz ışık kullanılır (çift ışıklı alette)	Kaynak olarak görünür ve morötesi bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga kullanılır
$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0$ ise o titreşim IR aktiftir	$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$ ise o titreşim Raman aktiftir
Eşit iki atomlu moleküllerin IR spektrumu gözlenmez	Eşit iki atomlu moleküller Raman'da gözlenir
Moleküllerin bazı titreşimleri IR'de gözlenir	Moleküllerin bazı titreşimleri Raman'da gözlenir

### 3.5. Moleküler Simetri

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenleri molekül simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara *nokta grupları* denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmışlardır [20].

### 3.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atom sayısı olmak üzere, lineer olmayan moleküllerde  $3N-6$  serbestlik derecesi vardır. Lineer moleküllerde ise bu sayı  $3N-5$ 'tir. Kapalı bir halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün,

$$\begin{array}{l}
 N-1 \quad \text{tane bağ gerilmesi,} \\
 \left. \begin{array}{l} 2N - 4 \\ \text{(lineer ise)} \\ 2N - 5 \end{array} \right\} \text{tane açı bükülmesi vardır}
 \end{array}$$

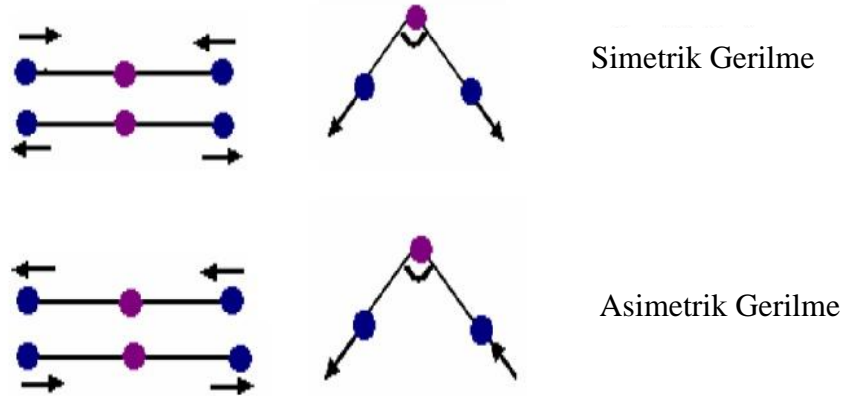
İki atomlu moleküllerde  $3N-5$  serbestlik derecesi olduğundan 1 tane bağ gerilme titreşimi vardır. Molekül üç atomlu ise 2 bağ gerilme ve 1 açı bükülme titreşimi vardır [8, 23].

### 3.7. Moleküler Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine *işaretleme* adı verilir. Titreşim hareketleri bazen oldukça kolay belirlenirken bazen de karmaşık olabilir. Bu karmaşıklık titreşim hareketlerini, temel titreşimlere ayrılarak ortadan kaldırılabılır. Bir molekülde oluşabilecek temel titreşim hareketleri şu şekildedir [13].

#### 3.7.1. Gerilme titreşimleri (Stretching)

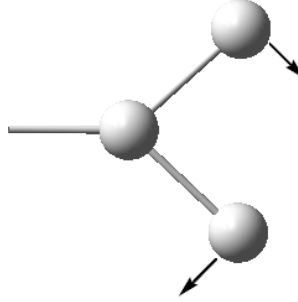
Bağ eksenini doğrultusunda atomlar arası bağların periyodik olarak uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu titreşim hareketlerinde bağ açısı değişmez ve sembolik olarak  $\nu$  ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetric gerilme olmak üzere ikiye ayrılır. Simetrik gerilme titreşimi molekülün tüm bağlarının eş zamanlı uzama veya kısalması şeklinde oluşur. Bağlardan bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısalması da asimetric gerilme titreşimidir. Asimetric gerilme titreşiminin enerjisi (frekansı) genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden (frekansından) büyüktür (Şekil 3.7) [14].



Şekil 3.7. Simetrik ve asimetric gerilme [14].

### 3.7.2. Açık Bükülme Titreşimi (Bending)

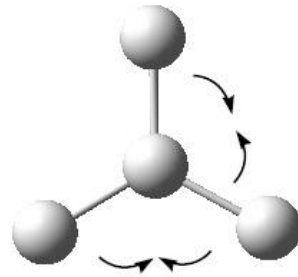
İki bağ arasındaki açının periyodik değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına dik konumdadır. Açık bükülme titreşiminin özel şekilleri aşağıda verilmiştir [12].



Şekil 3.8. Açık bükülme titreşimleri [12].

#### 3.7.2.1. Sallanma (Rocking)

Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Düzlem içi açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir ve  $\rho_r$  ile ifade edilir [12].



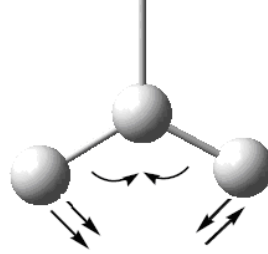
Şekil 3.9. Sallanma [12].

#### 3.7.2.2. Makaslama (Scissoring)

İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından küçültülmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve  $\delta_s$  ile gösterilir. Düzlem içi açı bükülme titreşiminin simetrik



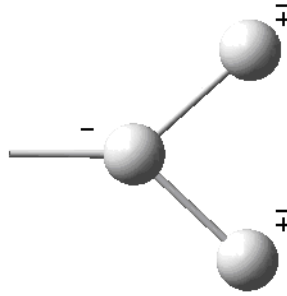
bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur [16].



şekil 3.10. Makaslama [12].

### 3.7.2.3. Dalgalanma (Wagging)

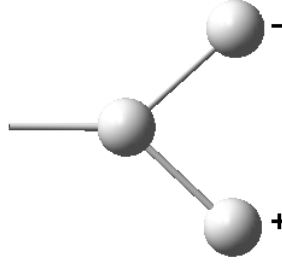
Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve  $w$  ile gösterilir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. Molekülün bütün atomları denge konumunda düzlemselken bir atomu bu düzleme dik hareket eder [12].



şekil 3.11. Dalgalanma [12].

### 3.7.2.4. Kıvrılma (Twisting)

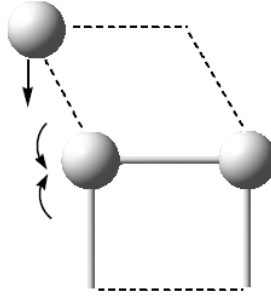
Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve  $t$  ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin asimetric bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir [16].



Şekil 3.12. Kıvrılma [12].

### 3.7.3. Burulma Titreşimi (Torsion)

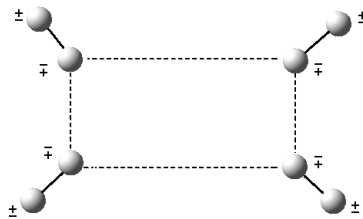
İki düzlem arasındaki açının bir açıyı veya bağı bozacak şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve  $\tau$  ile gösterilir [12].



Şekil 3.13. Burulma [12].

### 3.7.4. Düzlem Dışı Açılı Bükülmesi (Out of Plane Bending)

Genellikle simetrik düzlemlerdeki atomların hareketiyle var olan düzlemin bozulması hareketidir. Genellikle kapalı halka moleküllerinde görülür ve yaptığı hareketin şeklinden ötürü şemsiye (umbrella) titreşimi adını alır [24]. Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile gösterilir [12].



Şekil 3.14. Düzlem dışı açılı bükülmesi [12].

### 3.8. Grup Frekansları

Bir molekülde temel bir titreşim için bir fonksiyonel grubu potansiyel enerjiye katkısı, molekülün geri kalan kısmına göre çok yüksek ise bu gruptaki atomların genliği o kadar büyük olur ki, sanki molekülün geri kalan kısımları değil de bu grup titreşiyormuş gibi görünür. Bu titreşime o grubun karakteristik titreşimi, frekansına da o gruba ait “grup frekansı” denir [25].

Grup frekansı, molekülün yapısından ayrı ve temel titreşimlerin altında veya üstünde bir değere sahiptir. Molekülün uçlarında bağlı olan ağır atomların grup frekansları düşük, hafif atomların grup frekanslarının yüksek değere sahip olduğu,

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.11)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş küttedir. Tekli bağlarda hareketi zorlaştırıcı kuvvet sabitinin etkisi ikili ve üçlü bağlardan daha yüksek olacağından, tekli bağların gerilme frekansları ikili ve üçlü bağlarınkine oranla daha düşüktür [13, 26].

Tablo 3.4. Grup frekansları [26].

Grup	Gösterim	Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )
-OH- 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 <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 - 2872±5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 - 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260 - 2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200 - 2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800 - 1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600 - 1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465 - 1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450 - 1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150 - 850
-C-H düzlem dışı açı bükülmesi	$\gamma(\text{CH})$	800 - 650

### 3.9. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir.

#### 3.9.1. Molekül İçi Etkiler

Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülen titreşimsel çiftlenim, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik oluşturan elektronik etki molekül içi etkilerdir.

##### 3.9.1.1. Çiftlenim (Coupling)

Bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında gözlenir ve band ikiye yarılr. Örneğin X=Y gibi bir bağa sahip olan molekülün gerilme titreşimi için temel titreşim frekansı  $\nu_1$  olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen X=Y=X bağı için  $\nu_2 < \nu_1$  ve  $\nu_3 > \nu_1$  frekanslarında iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni  $YX_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirini etkileyerek  $\nu_1$  frekanslı titreşimde  $\nu_2$  ve  $\nu_3$  frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denir. Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıda artışa bağlı olarak azalmaktadır [26].

##### 3.9.1.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi veya büyümesi o bağında kuvvet sabitinin sırayla küçülmesine ya da büyümesine neden olur. Böylece titreşim frekansları düşer veya yükselir. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının düşmesine veya yükselmesine komşu bağ etkisi denir. Örneğin C=C, C=O, C=N gibi çift bağ içeren grupların gerilme titreşim frekansları X—Y gibi tek bağ içeren grupların gerilme titreşim frekanslarından daha büyüktür. Bunun nedeni, çift bağın kuvvet sabitinin tek bağın kuvvet sabitinin yaklaşık iki katı olmasıdır [16].

### **3.9.1.3. Elektronik etki**

Herhangi bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkidir. İndüktif ve rezonans etki olarak iki kısımda incelenir. İndüktif etki diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin bir gruba olan etkisi olarak tanımlanarak pozitif ve negatif etki olarak ikiye ayrılır. Pozitif etki konu olan bağın elektron yoğunluğunu artırır ve molekülün soğurma frekansı artar. Negatif etki ise tam tersidir. Rezonans etki ise çift bağın karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına neden olur. Bu etki ile çift bağın tek bağa dönüşme olasılığı yüksektir. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur ve grup titreşim frekansı azalır [26].

### **3.9.2. Molekül dışı etkiler**

Dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme ise molekül dışı etkilerdir.

#### **3.9.2.1. Dipolar etkilenme**

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak tanımlanır. Bir maddenin en iyi spektrumu gaz fazındaki spektrumudur. Çünkü madde gaz halindeyken, bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Buna karşılık, madde sıvı haldeyken aynı molekül yakınında bulunan başka molekülden etkilenir. Bu etki molekül dışı dipolar etkilenmedir.

#### **3.9.2.2. Hidrojen bağı ile etkilenme**

Dipolar etkilenme sonucu meydana gelen kaymalar düşük olmasına rağmen, H bağı ile meydana gelen kaymalar büyük değerlerde olabilir. H bağı basitçe X-H---Y şeklinde gösterilir. Y atomunun üzerine ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X atomu ise hidrojenden daha elektronegatif bir atom içerir. Eğer bu etkileşme aynı molekül içinde gerçekleşiyorsa molekül içi H bağı, moleküller arasında gerçekleşiyorsa moleküller arası H bağı adını alır. H bağının X-H bağını

zayıflatmasından dolayı X-H gerilme titreşim frekansı azalırken, H---Y bağı nedeniyle X-H bükülme titreşim frekansında artma meydana gelir [16].

### 3.10. Elektronik Özellikler

#### 3.10.1. HOMO-LUMO Enerjileri

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar, gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir[16]. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ( $E_{HOMO}$ ) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi ( $E_{LUMO}$ ) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme ( $\pi_{donor}$ ), LUMO enerjisi molekülün elektron alma ( $\pi_{acceptor}$ ) yeteneği olarak tanımlanır [27].

HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır[18]. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani  $\Delta E$  enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreleri hesaplayabiliriz: İyonizasyon potansiyeli ;

$$I = -E_{HOMO} \quad (3.12)$$

gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi;

$$A = -E_{LUMO} \quad (3.13)$$

gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik;

$$\chi \frac{I+A}{2} \quad (3.14)$$

moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal sertlik;

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (3.15)$$

molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [21]. Kimyasal yumuşaklık;

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (3.16)$$

formülü ile verilir[28].

### 3.10.2. MESP (Molecular Electrostatic Potential) – ESP (Electrostatic Surface Potential)

Atomik yükleri hesaplamak için, tahmini atomik yükler tanımlanır. En küçük kareler yönteminden türetilen atomik yükler elektrostatik potansiyele uygun olduğunda ise, incelenen molekül çevresinde çok sayıda noktalar tanımlayarak elektrostatik potansiyeli (ESP) hesaplanır. Elektrostatik potansiyelin hesaplandığı uzaysal noktaların yerleşimini genelleştirmeye dayandığından dolayı bu yükler bazı farklılıklar gösterebilirler. ESP kısmi yükler ve elektronegatiflik ile ilişkilidir [27].

Yük tarafından molekül etrafında bulunan boşluktaki bir noktanın moleküler elektrostatik potansiyeli

$$V_r = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (3.17)$$

formülü ile hesaplanır. Burada  $\rho(\vec{r}')$  elektronik yoğunluk fonksiyonu,  $Z_A$ ; A çekirdeğinin  $R_A$  uzaklığındaki yükünü temsil eder [29].

Molekülün tümünde elektron yoğunluğu düzgün bir dağılım göstermektedir. MEP haritasında ortaya çıkan yüzey, aynı zamanda moleküler büyüklük, şekil ve elektrostatik potansiyel değerini göstermektedir. MEP haritasında nötral molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli olarak

görülmektedir. Her zaman olduğu gibi, kırmızı bölgeler en negatif potansiyelleri ve elektronca en zengin bölgeleri belirtir [27].

### 3.10.3. Mullikan Yük Dağılımı

Elektron yoğunluğundan farklı olarak atomik yükler kuantum mekaniksel olarak kesin bir şekilde hesaplanamaz. Bu durumda bu niceliği hesaplamak için geliştirilen bütün metotlar belli ölçülerde rastgelelik ihtiva eder [30]. Mulliken yük dağılımı metodu bazı eksikliklerine rağmen çok yaygın olarak kullanılır. Mulliken yük dağılımı metodunun esası dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan baz setine bağlıdır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır [31, 27].

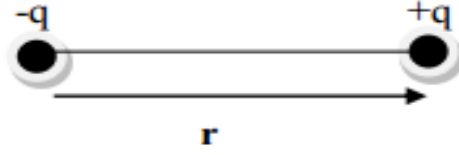
### 3.10.4. NBO (Natural Bond Orbital) analizi

NBO analiz yöntemi, Lewis ve Lewis olmayan kimyasal bağlarda bulunan elektronik dalga fonksiyonunu anlamaya yarayan matematiksel algoritmanın özel bir kategorisidir[32]. NBO'lar elektron çiftlerinin ya da açık kabukta tek elektronun en iyi kompakt formundaki orbital kabuklarda bulur. Daha kesin bir ifadeyle, NBO'lar toplam elektron yoğunluğunun en olası Lewis-like açıklamasını veren "maksimum doluklu" orbitallerde bulunan bir ortanormal settir [33].

### 3.10.5. Dipol Moment

Birbirlerinden "r" kadar uzak +q ve -q yükleri elektrik dipolünü oluşturur. Şekil 3.15'te görüleceği üzere dipolün yönünü, eksi yükten artı yüke doğru giden bir vektör temsil eder.  $\mu$  ile gösterilen vektörel büyüklük  $q_r$ 'dir ve elektrik dipol moment ( $\mu$ ) olarak adlandırılır. Genellikle dipol moment birimi Debye (D) olarak verilir.  $1\text{Debye} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$ 'dir.





Şekil 3.15. Dipol momentin vektörel gösterimi [34].

Debye birimi, moleküllerin dipol momentlerini ilk kez inceleyen bilim insanı olan Peter DEBYE'den sonra kullanılmıştır. Aralarında 1 Å olan bir çift elektronun dipol momentini  $1,6 \times 10^{-29}$  cm, yani 4,8 D'dir. HCl ve HBr benzeri küçük moleküllerin dipol momentleri çoğunlukla 1D civarındadır [34].

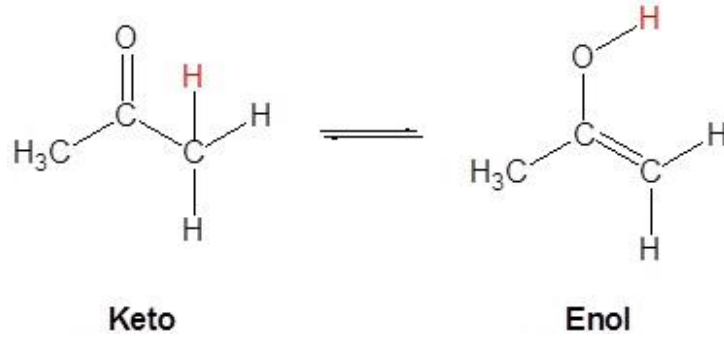
Atomları polar bağlarla birbirine bağlı olan ve barındırdığı kısmi yüklerden dolayı bir elektrik dipol momente sahip olan moleküllere polar molekül denir [35]. Aslında bir molekül birden fazla dipol momente sahiptir. Toplam dipol moment bağ dipolleri gibi vektörlerin toplamına eşittir. Benzer biçimde çözücüler de polar moleküllerden oluştuğu takdirde polar çözücü olarak ifade edilirler. Böyle moleküller ve çözücüler dipolar olarak açıklanır [36]. Elektrik dipol momentini sıfır olan moleküller polar olmayan moleküllerdir [35].

Uyarılmış ve temel haldeki moleküllere ait; geometrik yapı, bağ uzunlukları ve yük dağılımlarında oluşan değişimlerden kaynaklı bazı farklılıklar bulunur [37]. Böylece uyarılmış molekül ile temel haldeki molekülün dipol momentlerinde farklılıklar görülür.

Moleküllerin uyarılmış hallerinin dipol momentini floresans spektroskopisi tekniğiyle; güçlü bir elektriksel alan içerisinde ilgili molekülün floresansını lineer polarizasyonla ölçerek ya da uyarılmış halinin dipol momentinin çözücü polaritesiyle etkileşmesi neticesinde absorpsiyon ve floresans spektrumlarının bantlarında kaymaları dikkate alınarak tayin edilebilir [38, 39, 40].

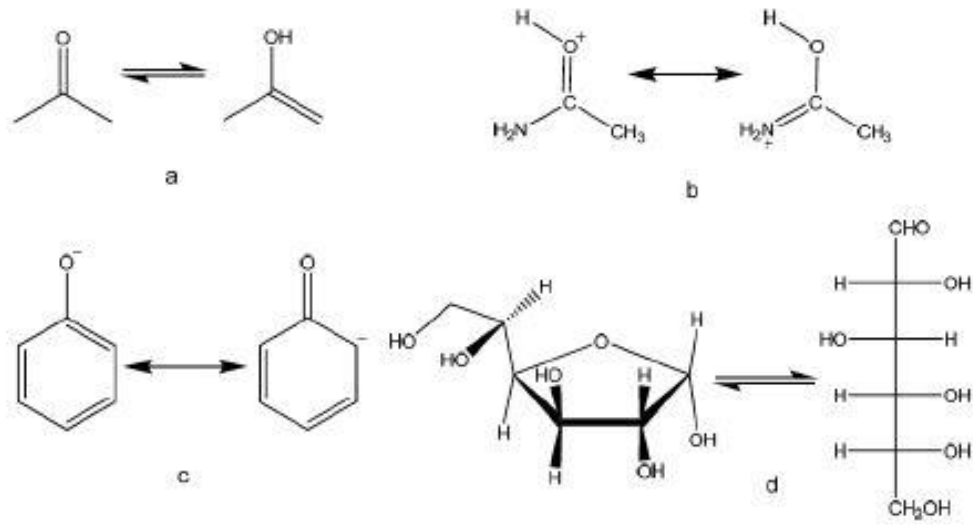
### 3.11. Tautomerizim

Tautomer farklı oksijen ve N-imino atomları arasındaki proton transferi ile açıklanır ve optikal veri depolama aygıtlarının bir temeli olarak kullanım potansiyeline sahiptir [41, 42]. Ayrıca tautomer kelimesi Yunanca tauto-aynı ve meros-parça kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur. Proton (hidrojen) transferi organik moleküllerde genel bir olaydır ve özellikle kimya ve biyokimyada önemli bir rol üstlenir [43]. Bir molekülün, yapısındaki en az bir çift bağın ve bir hidrojen atomunun yer değiştirmesiyle başka bir moleküle dönüşmesine tautomerleşme, bu moleküllere de tautomerler denir. (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Asetonun keto-enol tautomer dengesi [20].

Tautomerleşme, izomerleşmenin özel bir çeşididir ve modern organik kimyada, biyokimyada, farmakolojide, moleküler biyolojide çok önemli bir rolü vardır. Tautomerik dönüşüm çoğu zaman moleküller arası bir mekanizma üzerinden yürüse de molekül içi gerçekleştiği durumlarda vardır. Prototropik (Şekil 3.17a), katyonotropik (Şekil 3.17b), anyonotropik (Şekil 3.17c) ve halka zincir tautomerizasyonu (Şekil 3.17d) bazı tautomerizasyon çeşitleridir [44]. Kristallerde moleküler çift bağ oluşturan bağlarıyla etkileşir.



Şekil 3.17. Tautomerizasyon örnekleri; a: Prototropik, b: kationotropik, c: anyonotropik, d: halka zincir [41].

Boltzman dağılımına göre tautomerlerin bulunma yüzdeleri hesaplanabilir. Bunun için,

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp [-(E_i - E_j)/RT] \quad (3.18)$$

formülü kullanılmıştır. Burada N tautomer sayısı, E enerji, g dejenerelik olup i yüksek enerjili, j düşük enerjili tautomere karşılık gelen alt indislerdir.  $R=kN_0$  olup, k Boltzman sabiti,  $N_0$  avagadro sayısıdır [45].

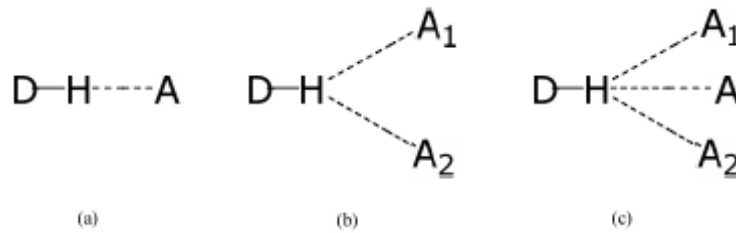
### 3.12. Hidrojen Bağı

Molekülle olan etkileşimi ve sayısız özelliklerinden dolayı hidrojen bağı etkileşimleri ilginin merkezidir [46]. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı molekülün yapısı ve fonksiyonunda kritik bir rol oynar [47]. Normal hidrojen bağlarının gerilimi yaklaşık 1-4 kcal/mol ve genellikle de 10 kcal/mol'den azdır. Donör ve akseptör atomlar arası mesafe ise yaklaşık 2,5 Å'dur [48, 49].

Bir molekülün kısmi pozitif yüklü H atomu, diğer molekülün elektronegatif atomun ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilir ve aralarında güçlü bir etkileşim meydana gelir ki bu etkileşim hidrojen bağı olarak adlandırılır.

Hidrojen bağı genel olarak  $D - H \cdots A$  şeklinde tanımlanır. Bu gösterimde; D:Donör (verici) A:Akseptör (alıcı) şeklinde ifade edilir. Hidrojen bağının oluşabilmesi için  $H \cdots A$  mesafesinin, H ve A atomlarının van der Waals yarıçapının toplamından daha büyük olması gerekir [50].

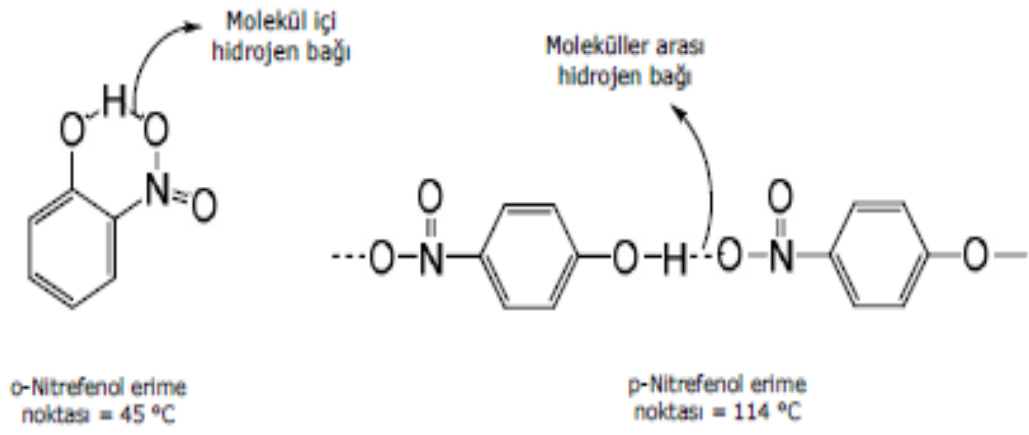
Basit bir hidrojen bağında verici atom bir alıcı atom ile etkileşir. Hidrojen bağı uzun mesafeli olduğunda, bir verici aynı anda iki veya üç alıcı ile etkileşebilir. Teorik olarak üçten fazla alıcılı hidrojen bağı olabilir, ancak bunlara çok nadiren rastlanabilir. Çünkü alıcı atomların büyük uzaysal sıklıkta bulunmalarına ihtiyaç vardır. İki kola ayrılmış veya çatallanmış (bifurcated) ve üç kola ayrılmış (trifurcated) terimleri bu tür hidrojen bağları için sıkça kullanılmaktadır (Şekil 3.18) [51].



Şekil 3.18. Hidrojen bağı çatallanması a) Bir alıcılı hidrojen bağı, b) çatallanmış hidrojen bağı, c) üç kola ayrılmış hidrojen bağı [51].

Hidrojen Bağının Bazı Özellikleri:

- Hidrojen bağları bir bileşiğin kaynama noktasının yükselmesine neden olur.
- Hidrojen bağları yalnız moleküller arasında meydana gelmezler, molekül içi hidrojen bağları da oluşabilir. Molekülde hidrojen bağlarını oluşturacak atomlar mevcut ve uygun geometride bulunuyorlarsa molekül içi hidrojen bağları meydana gelebilir. Bu tür moleküller, moleküller arası hidrojen bağları yapan izomerlerine göre daha düşük kaynama ve erime noktası gösterilir (Şekil 2.4).



Şekil 3.19. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı [51]

- Hidrojen bağları bileşiklerin suda çözünürlüğünü artırır. Büyük moleküllerin kendilerine özgü düzenli biçimlerinde tutulmalarını sağlar [52].

## 4. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

### 4.1. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisini veren Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün olmadığından simülasyonla molekülün enerjisi için yaklaşık çözümler yapılır [53].

#### 4.1.1. Ab-İnitio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab-initio Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Ab-initio moleküler orbital yöntemlerinin temeli kuantum mekaniğin temelleridir. Bu yöntemlerle yapı ve yapıya ait özellikler hesaplanabilir. Ab-initio metodlar ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanır [39]. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan, Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır [52].

Ab-initio hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar ve kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntem olması ve bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplamasıdır. Ayrıca hesaplama süresi de moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır [52, 53].

Ab-initio metotları olan Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir [52].

#### **4.1.2. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF)**

Hartree-Fock hesaplama yönteminde moleküle ait dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Bulunan enerji değeri varyasyon yöntemiyle minimize edilip en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları hesaplanır. Bu hesaplamaları Türkçe karşılığı “Öz Uyumlu Alan Teorisi” olan SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Hartree-Fock hesaplamalarında; Coulomb elektron-elektron itmesi başta hesaplara dâhil etmeyip daha sonra düzeltme olarak hesaba katılan merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Bir elektron; kendisi haricindeki bütün elektronların ve çekirdeğin, kendi oluşturduğu küresel ortalama potansiyel alanı içinde hareket edeceğini kabul etmesi bu yöntemin temelidir [53].

#### **4.1.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)**

Hartree-Fock yönteminden daha az sürede çok sayıdaki atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılır. Walter Kohn, 1964 yılında P. Hohenberg ile yapmış olduğu çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun, belirli bir yaklaşıklık içinde, temel bir değişken olarak alınmasının problemi daha da güçleştirdiğini öne sürerek; onun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel değişken olarak almıştır. Böylece yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory) yöntemi geliştirilmiştir [13]. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), 1970’lerde katı hal hesaplamaları için kullanılan popüler bir metottur. Kuantum kimyasında 1990’lara kadar yeteri derecede doğru bir metot olarak kabul edilmedi. Bugünlerde ise DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir metottur [54].

Hartree-Fock yönteminin aksine karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT yönteminin en temel dayanak noktası; elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir. DFT yönteminin popülaritesinin artma sebeplerinden biri de daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için yapılan DFT hesaplamaları, HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir [13, 54].

#### 4.1.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verirken değiş tokuş enerjisine dair güzel sonuç vermediği için bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar. Bu yüzden tam enerji ifadesi için sade HF veya sade DFT modelleri yerine, toplam elektronik enerji ifadesinde bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin kullanılan karma modeller geliştirilmiştir. Geliştirilen modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü sade modellerden daha iyi hesaplamaktadır [52].

Kinetik enerji fonksiyonelleri (H28, TF27,...), değiş tokuş enerji fonksiyonelleri (F30, D30,...) ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP,VWN,...) gibi çok sık karşılaşılan enerji fonksiyonelleri bir karma modelde birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, XC ile ifade edilen, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli bulmuştur.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (4.1)$$

burada c sabittir. BLYP ve B3LYP, Becke'nin önerdiği karma modellerdendir. Bu karma modeller içinde en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP (Lee Yang Pak) korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_1(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (4.2)$$



şeklinde ifade edilmektedir. Burada  $c_0$  ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları 0,2, 0,7 ve 0,8 değerlikli, deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (4.3)$$

şeklinde olur [55].

#### 4.1.5. Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Moleküler Yöntemler

Yarı-deneysel metodlar, deneysel sonuçların yanı sıra Ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara ve çok sayıda yaklaşıklığa dayanmaktadır. Yarı-deneysel yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Bir başka deyişle yarı-deneysel metodlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözerler [52, 53].

Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab-initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır. Ab-initio hesaplama metodlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilen gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

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

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması şu basamakları içerir:

- i) Sistem için bir hamiltoniyen ( H ) yazılır,
- ii) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu ( $\psi$ ) seçilir,
- iii) Enerji minimumlaştırılır.

Bu metodlarda Ab-initio metodlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ancak deneysel verilere veya Ab-initio verilerine ihtiyaç duyarlar ve Ab-initio metodları kadar kesin sonuçlar vermezler. Yarı-deneysel metodlardan en çok kullanılanları AM1, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO vb... [52, 53].

#### 4.1.6. LCAO/MO Metodu

Molekül sistemini tanımlayan toplam dalga fonksiyonu  $\psi$  anti simetrik olmalıdır. Bir elektronik dalga fonksiyonu için, elektronların fermiyon olmasından kaynaklanan dalga fonksiyonunun anti simetrik olması fiziksel bir gerekliliktir. Moleküldeki her bir elektron için tek elektron dalga fonksiyonunu tanımlamalıyız. Molekül içindeki her elektron  $(x_i, y_i, z_i)$  koordinatlarının bir fonksiyonu olan  $\Phi_i(x_i, y_i, z_i)$  tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonuyla tanımlanır. Bu moleküler orbitallerden toplam dalga fonksiyonu  $\psi$ 'yi oluşturmanın en basit yolu, n elektronlu sistem için tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonlarının Hartree çarpımı ile birbirleriyle çarpılarak bir kombinasyon oluşturulmasıdır. Böylece toplam dalga fonksiyonu

$$\Psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (4.4)$$

şeklinde verilir [55, 56].

#### 4.2. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamalar molekül özelliklerini matematiksel olarak açıklama amacındadır. Bu özelliklerin en önemlilerinden biri moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Daha genel bir ifade kullanacak olursak temel setler; matematiksel olarak elektronların bulunabilecekleri yerleri hesaplayan sayılar çizelgesidir. Bir moleküler orbital; moleküllerin atomlardan oluşması, aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir. Moleküler orbital  $\psi_i$  ile atomik orbital  $\phi_\mu$  arasındaki ilişki,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (4.5)$$

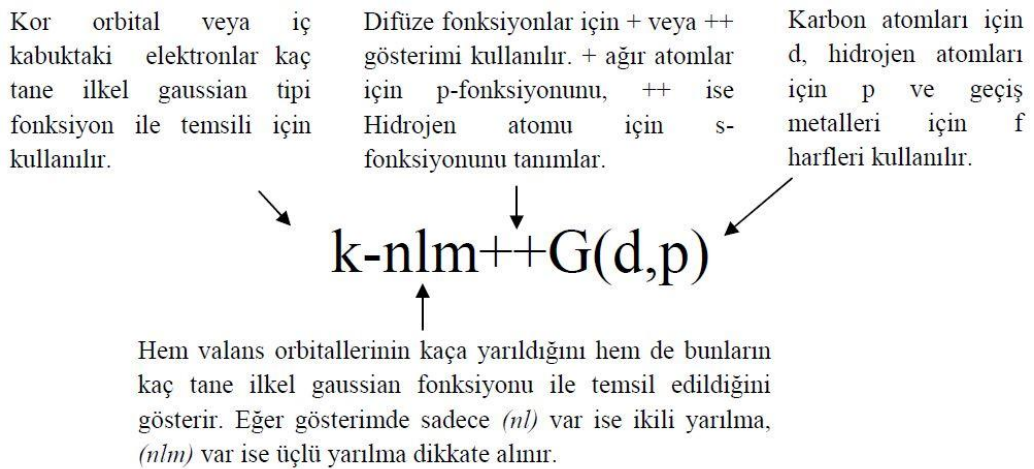
ifadesi ile verilir. Burada  $c_{\mu i}$  moleküler orbital açılım katsayıları olarak adlandırılır,  $\Phi_{\mu}$  atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. Atomik orbitaller çok sayıda temel set önerilmiştir. Minimal temel setler, orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar ve herhangi bir atom için gereken sayıda temel fonksiyon içerirler. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar, böylece orbitallerin çok daha detaylı bir şekilde ifade edilmesini sağlarlar [57].

*Polarize temel fonksiyonlar;* molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s,p,d,f... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar.

*Difüze fonksiyonlar:* Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalın çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem de hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel

setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklidir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Anyonlar ile ilgilenilmesi durumunda difüze fonksiyonunun kullanılması önerilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır [53, 57].

Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set vardır. Temel setlerin okunuşlarını anlamak önemlidir. k-nlmG temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarımla, (nlm) var ise üçlü yarımla dikkate alınır. Daha önce belirtildiği gibi temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde d, df, p, pd harfleri kullanılır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Temel setlerin adlandırılması [40]

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizebilite, vb.) hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek (6-31+G(d), 6-31++G(d), 6-31++G(d, p) ve 6-311++G(d, p) vb) doğruluğu artırılır. Ancak, kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlalaştıkça daha fazla hesaplama

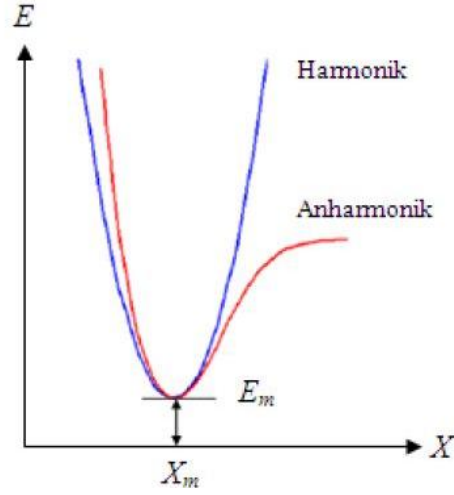
süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir [52, 53].

### 4.3. Geometrik Optimizasyon ve PES

Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometri oluşturularak başlar. Bir koordinat sistemindeki atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisiyle birlikte diğer birçok özelliklerinde hatırı sayılır değişmelere neden olur. Molekülün yapısındaki değişikliklere göre enerjinin koordinata bağımlılığı “Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)” olarak tanımlanır. Bu bağımlılık moleküler yapıyla molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Herhangi bir moleküle ait eğrileri veya potansiyel enerji yüzeyi biliniyorsa denge konumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi  $3N - 6$  boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde  $3N - 5$ ). Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir. Tek bir molekül için farklı izomere veya konformasyonlara karşılık gelen farklı minimumlar vardır.

Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar eyer noktaları (saddle point) olarak adlandırılır. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçişe karşılık gelir [57].

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta  $E_m$  ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat nokta  $X_m$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.2. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjisinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı[57]

Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_n)^2 \quad (4.6)$$

G; kuvvet sabiti olup enerjinin koordinat üzerinden ikinci türevidir. Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2}([x_1 - x_1^m][x_2 - x_2^m] \dots [x_n - x_n^m]) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ \dots & G_{22} & \dots & G_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{1n} & \dots & \dots & G_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \dots \\ x_n - x_n^m \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Burada  $(x - x_1)$  yer değiştirme vektörü, G elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Moleküler geometri optimizasyonu  $x_1^m, x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Sistemin dengede olduğu yerler potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlardır. Bu ilk aşamada gradyent vektörünü bulup sonra da bu vektörü sıfır vektör yapan noktaların bulunmasına tekabül eder.

$$\langle g | \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad \langle g | = (0,0, \dots) \quad (4.8)$$

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatiftir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır.

Paket programlarda geometrik optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat veya iç koordinat ( $z$ -matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradyenti hesaplayarak hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verirken kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Yani optimizasyon; hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve hesaplanan değerler ile bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri arasındaki fark ihmal edilebilir değerde ise tamamlanmış olur [52, 57, 58].

#### **4.4. SQM ( Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekanik ) Metodu**

Harmonik IR spektrumu standart bir şekilde hesaplanır. Anharmonik etkileri yok edilmeyecek kadar büyük olan moleküllerde çalışılması gerektiğinde harmonik titreşimsel spektrum yeterli olmaz. Deneysel sonuçlarla uyum gösteren hesaplanmış spektrum elde etmek için, Ab-initio hesaplamalarından elde edilen bilgilerin ölçeklendirilmesi gerekmektedir. Bunu yapmak için SQM yaklaşımı kullanılır. Bu yöntem herhangi bir bilgiye sahip olmadığımız moleküller için kullanılabilir şekilde otomatikleştirilmiştir [53].

Tek bir ölçeklendirme çarpanı harmonik frekansları ölçeklendirmektedir. Bu yöntem titreşimin doğasına önem vermemektedir (gerilmeler (stretching), burulma (torsion)... vb). Burada kullanılan çarpanlar genelde 0,89–0,97 aralığında bulduklarından spektrum üzerinde fark edilir etkiye sahiptirler. Nadir bir durum olmasına rağmen, başlangıçta kullanılan tek ölçeklendirme çarpanı 100 dalga sayısından fazla hatayı sonraki durumlara taşıyabilir.

Spektrumlar arasındaki farklar oldukça büyüktür. Hesaplanmış spektrumlar arasındaki farklılıklar farklı ölçeklendirme çarpanları ve farklı dalga fonksiyonları

kullanılmasından kaynaklanmaktadır. RHF yöntemi molekül için iyi bir seçim değildir. Sonuç olarak spektrumunun kalitesinin hesaplanma yöntemine ve ölçeklendirme yöntemine güçlü bir şekilde dayanmaktadır.

SQM yönteminin temel prensibi, harmonik frekansların ölçeklendirilmesinden çok kuvvet sabitlerinin ölçeklendirilmesidir. Bunu yapabilmesi için kuvvet sabitleri matrisini kartezyen koordinatlardan daha anlamlı olan iç koordinatlara dönüştürmemiz gerekir. Bu yöntemin avantajlarından biri de frekanslardan çok kuvvet sabitlerinin ölçeklendirilmesi sadece temel durumlarını değil şiddetlerini de etkiler [53, 57].



## 5. MATERYAL VE METOT

7-bromoisatin molekülü KÜBAP–01/2013-05 nolu BAP projesi kapsamında giderleri karşılanarak %97 saflıkla Alfa Aesar firmasından katı halde satın alınmış ve daha sonra saflaştırma uygulanmamıştır. Bu molekülün FT-IR spektrumu BAP projesi kapsamında Kırıkkale Üniversitesi'nde Bruker FT-IR spektrometresinde 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 2,0  $\text{cm}^{-1}$  spektral çözünürlükte oda sıcaklığında çekilmiştir. Molekülün FT-Raman spektrumu ise BAP projesi kapsamında Kırıkkale Üniversitesi'nde 2000-3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 4,0  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlüğe sahip, 1064 nm'lik NXR FT-Raman cihazı ile elde edilmiştir.

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

7-bromoisatin molekülü brom molekülü eklenmiş bir benzen ve bir pirol halkasından oluşan bir indoldür [59]. Yapılan literatür taramalarında 7-bromoisatin molekülünün IR ve Raman spektrumlarına rastlanmamıştır.

Bu tez kapsamında 7-bromoisatin molekülünün IR ve Raman spektrumları, yapısal analizi, dipol moment, yük dağılımı, bağ uzunluğu, bağ açısı, HOMO-LUMO değerleri, teorik frekanslarının analizi, tautomerizmi, MEP ve ESP analizi, hidrojen bağı etkileşimleri ve dimerizasyonu bunların yanı sıra brom atomunun indole halkasına, özellikle de benzen halkasının karakteristiğine olan etkisi incelenmiştir. Bu incelemelerde B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. 7-bromoisatin molekülü için beş farklı tautomerik yapı elde edilerek enerji analizi yapılmıştır. En kararlı yapı 7-br-1 olarak saptanmıştır. 7-br-1 yapısı kullanılarak moleküller arası hidrojen bağı etkileşmesi araştırılmıştır ve üç farklı dimer yapıdan Dimer A en kararlı yapı olarak saptanmıştır.

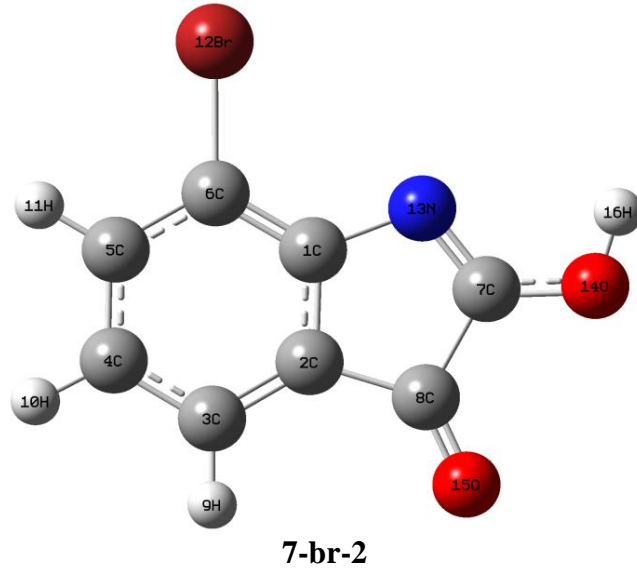
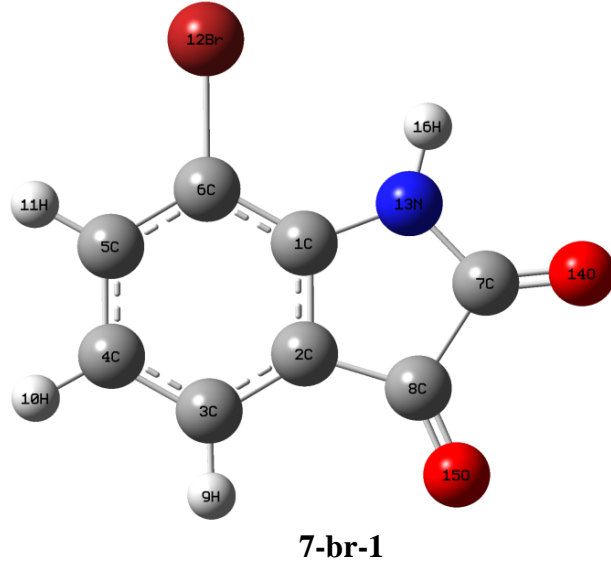
### 6.1. Tautomerizim ve Konformasyonel Analiz

7-bromoisatin molekülünün üç tautomerik ve bunlara ait konformasyonları Şekil 6.1'de verilmiştir. Elde edilen bu beş farklı form için taban durum enerjileri Tablo 6.1'de verilmiştir. Yapılan hesaplamalarda bu beş farklı yapıdan 7-br-1'in en düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür ( $E = -3086,748118$  a.u.).

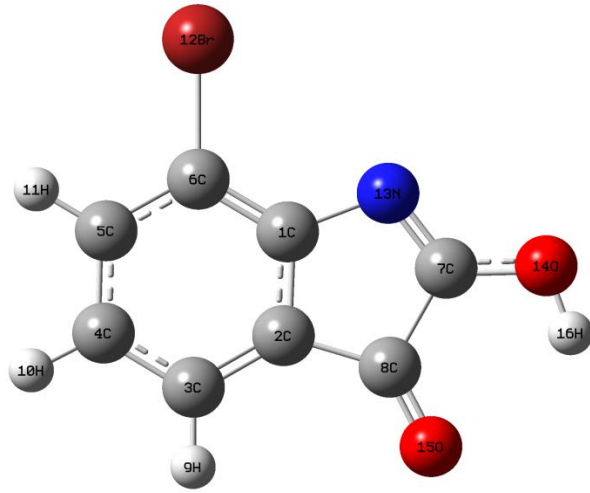
Tablo 6.1. 7-bromoisatin için tautomerik formların B3LYP / 6-311++G(d,p) metodu ve baz seti ile hesaplanan enerji değerleri.

Tautomerler	$E_{tot}$ (hartree)	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Dipol moment (Debye)
7-br-1	-3086,748118	0,00	5,4799
7-br-2	-3086,723823	15,25	1,6876
7-br-3	-3086,723348	15,54	3,0821
7-br-4	-3086,694902	33,39	5,4329
7-br-5	-3086,684270	40,07	7,6470
$\Delta E = E_n - E_1$			

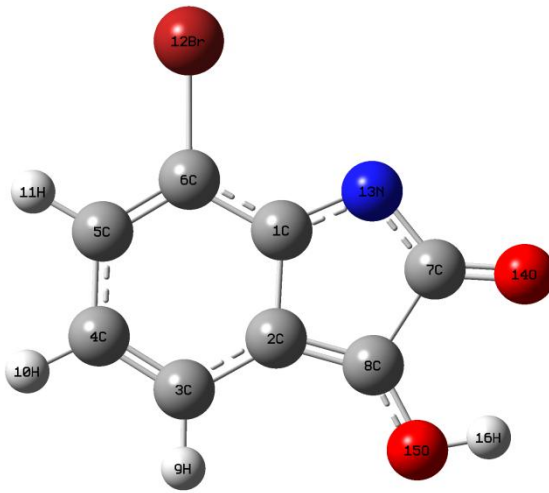
Şekil 6.1'deki isimlendirmeye göre elde edilen yapıların enerji sıralaması 7-br-1>7-br-2>7-br-3>7-br-4>7-br-5 şeklinde olup en kararlı yapının Tablo 6.1'de görüldüğü gibi 7-br-1 yapısı olduğu saptanmıştır.



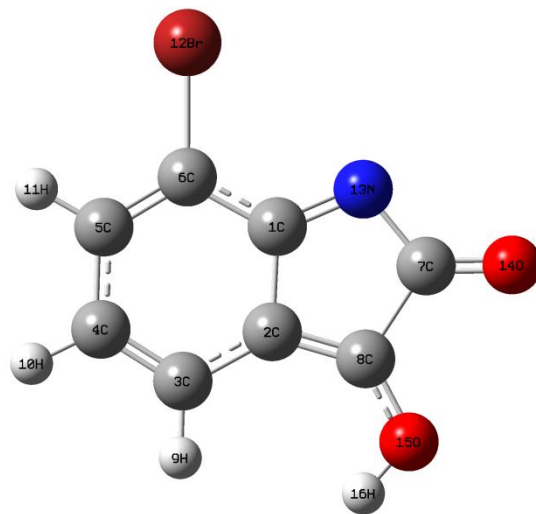
Şekil 6.1. Tautomerik ve konformasyonel yapılar



**7-br-3**



**7-br-4**



**7-br-5**

Şekil 6.1'in devamı

Boltzman dağılımı ile tautomerlerin doğada bulunma yüzdelerini kullanarak da en kararlı yapının 7-br-1 olduğunu teyit edilmiştir. Boltzman dağılımı hesaplanırken;

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp \left[ -\frac{(E_i - E_j)}{RT} \right] \quad (6.1)$$

eşitliği kullanılmıştır[59, 60]. Tablo 6.2'de 7-br-1 yapısının %99,99 gibi yüksek bir bulunma yüzdesine sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 6.2. 7-bromoisatin molekülünün tautomerlerinin Boltzman dağılımında göre yüzdellik bulunma olasılıkları

Tautomerler	Toplam enerji (a.u.)	Yüzdellik oran (%)
7-br-1	-3086,748118	99,99
7-br-2	-3086,723823	0,668 x 10 <sup>-9</sup>
7-br-3	-3086,723348	0,404 x 10 <sup>-9</sup>
7-br-4	-3086,694902	0,333 x 10 <sup>-22</sup>
7-br-5	-3086,684270	0,4 x 10 <sup>-27</sup>

Burada N tautomer sayısı, E enerji, g dejenereliktir, i yüksek enerjili, j düşük enerjili tautomere karşılık gelen alt indislerdir.  $R=kN_0$  ve k Boltzman sabiti,  $N_0$ ; Avagadro sayısıdır.

Elde ettiğimiz yapıların bağ uzunlukları yine aynı şekilde (B3LYP / 6-311++G(d,p) metodu ve baz seti ile) hesaplanarak Tablo 6.3'te sunulmuştur. Bu yapılar düzlemsel olduğu için C(1)—N(13)—C(7)—O(14), C(1)—C(2)—C(8)—O(15), C(2)—C(8)—C(7)—O(14), ve C(2)—C(1)—C(6)—Br(12) dörtlü (dihedral) açıları 180,0° olarak bulunmuştur. Farklı atomlara transfer olan hidrojen atomundan kaynaklı bağ uzunlukları değişimi gözlenmiştir. 7-br-1 yapısında C(7)=O(14) çift bağ uzunluğu 1,202 Å iken, 7-br-2 yapısında C(7)—O(14) tek bağ uzunluğu 1,324 Å olarak saptanmıştır. Ayrıca C(7)—N(13) tek bağ uzunluğu 7-br-1 yapısında 1,387 Å iken 7-br-2 yapısında C(7)=N(13) çift bağı 1,280 Å olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde 7-br-1 yapısında C(8)—C(7) bağı 1,576 Å, 7-br-2 yapısında C(8)—C(7) bağının 1,545 Å olduğu görülmüştür. Ayrıca 7-br-1 yapısında C(1)—N(13) bağ uzunluğu 1,396 Å iken 7-br-2 yapısında C(1)—N(13) bağ uzunluğu 1,428 Å olarak gözlenmiştir. 7-br-1 yapısında C(5)—C(6) ve C(2)—C(8) bağ uzunlukları sırasıyla 1,397 Å ve 1,475 Å iken aynı bağ uzunlukları 7-br-2 yapısında sırasıyla 1,405 Å ve 1,482 Å olarak

gözlenmiştir. Bu farklılıkların N(13) atomuna bağlı olan H atomunun tautomer ve konformasyonelleşme sonucu transferinden kaynaklandığı saptanmıştır. Bağ uzunluklarındaki değişimlere bağlı olarak titreşim frekanslarında da değişiklikler kaydedilmiştir.

Tablo 6.3. Farklı yapıların bağ uzunlukları

	7-br-1	7-br-2	7-br-3	7-br-4	7-br-5
Bağlar					
C(1)—C(2)	1,408	1,408	1,412	1,483	1,488
C(2)—C(3)	1,388	1,383	1,383	1,426	1,431
C(3)—C(4)	1,395	1,401	1,401	1,362	1,358
C(4)—C(5)	1,397	1,392	1,392	1,437	1,445
C(5)—C(6)	1,397	1,405	1,407	1,370	1,363
C(6)—C(1)	1,387	1,383	1,383	1,427	1,439
C(2)—C(8)	1,475	1,482	1,473	1,361	1,360
C(8)—C(7)	1,576	1,545	1,539	1,558	1,561
C(7)—N(13)	1,387	1,280	1,278	1,368	1,396
C(1)—N(13)	1,396	1,428	1,430	1,332	1,313
C(7)—O(14)	1,202	1,324	1,325	1,214	1,202
C(8)—O(15)	1,203	1,203	1,209	1,308	1,320
C(6)—Br(12)	1,912	1,907	1,905	1,902	1,900

N(13) atomunun NBO yük değeri 7-br-1 yapısında -0,617 iken 7-br-2 yapısında bu değer -0,514 olup 7-br-2 yapısından tek farkı H(16) atomunun yönelimi olan 7-br-3 yapısında ise -0,473 olmuştur. 7-br-3 ile 7-br-2 yapısı arasında oluşan bu yük farkının tek sebebi H(16) atomunun O(15) atomu ile etkileşmesi olarak öngörülmüştür. Benzer şekilde 7-br-4 yapısı ile 7-br-5 yapısı arasındaki tek fark da H(16) atomunun yönelimidir. Bu durumda da iki yapının yük değerleri arasında fark olduğu saptanmıştır (Bakınız Tablo 6.6). O(14) atomu için farklı yapılardaki NBO yük değerleri incelendiğinde aynı tautomer yapının farklı konformasyonları olan 7-br-2 (-0,624) ile 7-br-3(-0,619) ve 7-br-4(-0,531) ile 7-br-5(-0,467) yapılarının yük değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmüş ayrıca benzer farklılığın O(15) atomuna ait yük değerlerinde de olduğu saptanmıştır (7-br-2 (-0,470) iken 7-br-3

(-0,510) ve 7-br-4 (-0,592) iken 7-br-5 (-0,592)). Bununla birlikte Br(12) atomunun NBO yükleri 7-br-2 yapısında -0,624 iken 7-br-3 yapısında -0,619 ve 7-br-4 yapısında -0,531 iken 7-br-5 yapısında -0,467 olarak hesaplanmıştır. Böylece molekül içi hidrojen bağı etkileşmesinin (O---H) atomik yüklere etki ettiği görülmüştür [61].

## 6.2. Geometrik Analiz

Teorik hesaplamalar sonucunda 7-Bromoisatin molekülünün beş ayrı yapısı içinden en kararlı halinin 7-br-1 olduğunu tespit edilmiştir. 7-br-1 için taban durum enerjisi, bağ uzunlukları ve bağ açıları DFT yöntemi ile B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 6.4'te birlikte verilmiştir.

Literatürde 7-Bromoisatin molekülünün x-ray değerleri bulunmadığından benzer moleküllere ait verilerle karşılaştırılmıştır. Deneysel verilerle kıyaslandığında C(3)–C(4) ve C(1)–C(2) bağ uzunluklarının uyum içerisinde oldu görülmüştür. Bununla birlikte deneysel verilerden az miktarda da olsa farklılık içeren sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin; C(2)–C(3), C(1)–N(13), C(6)–C(1) bağ uzunlukları deneysel verilere göre sırasıyla 0,003 Å, 0,017 Å, 0,003 daha uzun olarak bulunmuştur. Benzer şekilde C(4)–C(5), C(5)–C(6) bağ uzunluklar sırasıyla 0,005 Å, 0,004 Å daha kısa olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte C-Br bağ uzunluğu 1,912 Å olarak hesaplanmıştır. Literatür taramasında bu bağ uzunluğunun 1,904 ile 1,920 Å arasında olabileceği görülmüştür[66]. Yapılan bu karşılaştırmalardaki oluşan küçük farklılıkların sebebi; kaynaklardaki verilerin, 7-Bromoisatin molekülüne benzer moleküller olmaması ve teorik hesaplamaların gaz fazında yapılabilecek deneysel verilerin katı fazda elde edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde görülmüştür[62, 47].

7-br-1 yapısının hesaplanan bağ açılarının [63], [64], [65], [66] ve [67] kaynaklarından kısmi olarak elde edilen deneysel verilerle yüksek oranda uyuma sağladığı gözlenmiştir. Tablo 6.4'ten de görülebileceği gibi en büyük farklılık C(2)–C(1)–N(13) ve C(7)–C(8)–C(2) açılarında görülmüştür. C(2)–C(1)–N(13) açısı için

hesaplanan değer 111,999° iken, [66] referansından elde edilen deneysel değer 108,70° ve C(7)–C(8)–C(2) açısı için hesaplanan 104,888° değerine karşın referans [66]’te 101,60° olduğu görülmüştür. Küçük de olsa bu uyumsuzluğun sebebi brom atomunun kütle etkisidir. Çünkü brom atomu diğer atomlara nazaran daha büyük bir kütle sahiptir(79,904 g/mol) [68].

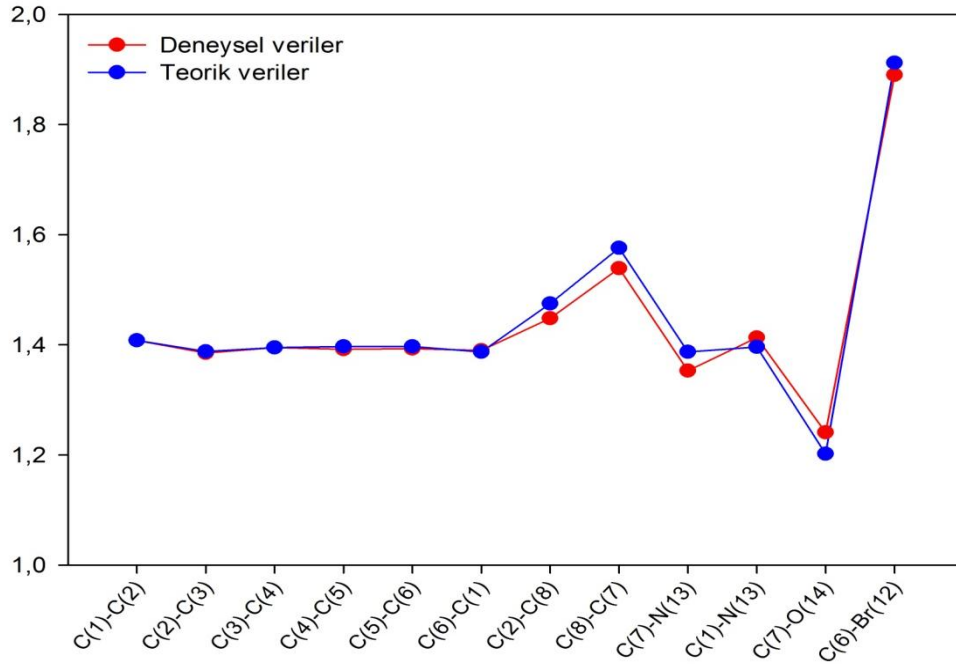
Tablo 6.4. 7-br-1 yapısının bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları			Bağ açıları		
	x-ray	7-br-1		x-ray	7-br-1
C(1)—C(2)	1,408 <sup>c</sup>	1,408	C(1)—C(2)—C(3)	119,7 <sup>d</sup>	121,367
C(2)—C(3)	1,385 <sup>a</sup>	1,388	C(2)—C(3)—C(4)	118,8 <sup>d</sup>	118,530
C(3)—C(4)	1,395 <sup>a</sup>	1,395	C(3)—C(4)—C(5)	120,6 <sup>d</sup>	120,332
C(4)—C(5)	1,392 <sup>d</sup>	1,397	C(4)—C(5)—C(6)	121,4 <sup>d</sup>	120,981
C(5)—C(6)	1,393 <sup>d</sup>	1,397	C(5)—C(6)—C(1)	117,0 <sup>d</sup>	118,954
C(6)—C(1)	1,390 <sup>d</sup>	1,387	C(5)—C(6)—Br(12)	-	120,909
C(2)—C(8)	1,448 <sup>a</sup>	1,475	C(1)—C(6)—Br(12)	-	120,137
C(8)—C(7)	1,539 <sup>d</sup>	1,576	C(6)—C(1)—N(13)	129,9 <sup>c</sup>	129,188
C(7)—N(13)	1,353 <sup>b</sup>	1,387	C(2)—C(1)—N(13)	108,7 <sup>d</sup>	110,975
C(1)—N(13)	1,413 <sup>a</sup>	1,396	C(1)—N(13)—C(7)	111,8 <sup>d</sup>	111,999
C(7)—O(14)	1,241 <sup>b</sup>	1,202	N(13)—C(7)—C(8)	107,3 <sup>b</sup>	104,785
C(8)—O(15)	-	1,203	C(7)—C(8)—C(2)	101,6 <sup>d</sup>	104,887
C(6)—Br(12)	1,904 <sup>d</sup>	1,912	C(8)—C(2)—C(1)	106,8 <sup>c</sup>	107,354
			C(8)—C(2)—C(3)	130,4 <sup>d</sup>	131,279
			C(2)—C(8)—O(15)	-	130,481
			C(7)—C(8)—O(15)	-	124,632
			N(13)—C(7)—O(14)	126,5 <sup>b</sup>	127,355
			C(8)—C(7)—O(14)	-	127,861

a; [63], b; [64], c; [65], d; [66] ve d; [67] numaralı kaynaklardan alınmış deneysel verilerdir.

Küçük farklılıklara rağmen teorik veriler ile deneysel veriler arasında oldukça güzel bir uyum yakalanmıştır. Elde edilen bağ uzunluklarının deneysel veriler ile teorik verilerin birbiri ile olan uyumları Şekil 6.2’de daha net bir şekilde anlaşılmaktadır.





Şekil 6.2. 7-br-1 yapısının atomlar arası bağ uzunluklarının deneysel ve teorik veri grafiği

### 6.3. Dipol Moment Etkisi

Birbirlerine polar bağlarla bağlı atomlara sahip ve atomları üzerinde kısmi yüklerden kaynaklanan belirli bir elektrik dipol momentli olan moleküle polar molekül denir [68]. Toplam dipol moment; molekülün sahip olduğu birkaç dipol moment (bağ dipolleri) vektörünün toplamına eşittir[39]. Dipol moment vektörünün yönü pozitif ve negatif yük merkezlerine bağlıdır [69].

7-bromoisatin molekülünün bütün yapılarının dipol momentleri vektörel olarak Şekil 6.3'te verilmiştir. Beş yapı arasında en yüksek dipol momente 7-br-5 yapısı (7,6470 D) en düşük dipol momente ise 7-br-2 yapısının (1,6876 D) sahip olduğu görülmüştür. En kararlı yapı olan 7-br-1 yapısının dipol moment değeri 5,4799 D olarak görülmüştür. Elde ettiğimiz yapıların dipol moment değerlerine göre sıralanışının 7-br-5>7-br-1>7-br-4>7-br-3>7-br-2 şeklinde olduğu Tablo 6.5 üzerinde de görülmektedir.

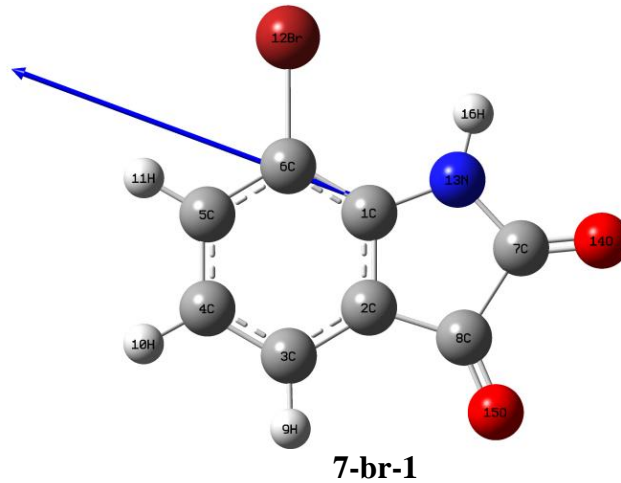
Tablo 6.5. 7-bromoizatin molekülünün farklı tautomerlerinin dipol momenteri.

Tautomerler	$E_{\text{tot}}$ (hartree)	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Dipol moment (Debye)
7-br-1	-3086,748118	0,00	5,4799
7-br-2	-3086,723823	15,25	1,6876
7-br-3	-3086,723348	15,54	3,0821
7-br-4	-3086,694902	33,39	5,4329
7-br-5	-3086,684270	40,07	7,6470
$\Delta E=E_n-E_1$			

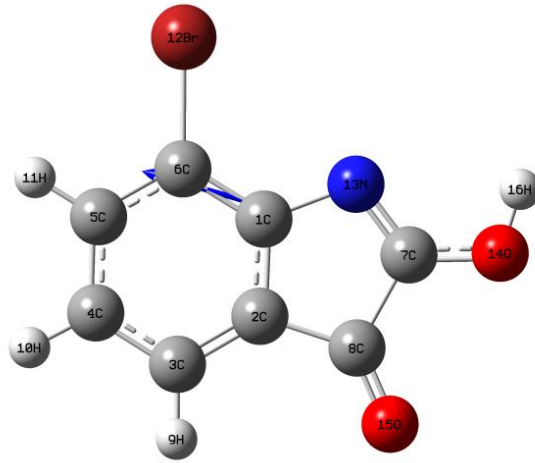
7-br-2 ile 7-br-3 yapıları aynı tautomerin iki konformasyonu olmasına karşın dipol momentlerindeki yönelim ve sayısal değer farklılıkları göze çarpmaktadır. Bu farklılığın oluşabilmesi için tek geçerli sebep H(16) atomunun yönelimindeki farklılıktır ve bundan kaynaklanan yük değişimleridir.

Benzer şekilde 7-br-4 ile 7-br-5 formları da bir tautomerin iki farklı konformasyonudur. Burada da aynı durum söz konusudur. Sadece H(16) atomunun yöneliminin değişmesi ile dipol moment hem yönelim hem de değer olarak farklılık göstermiştir.

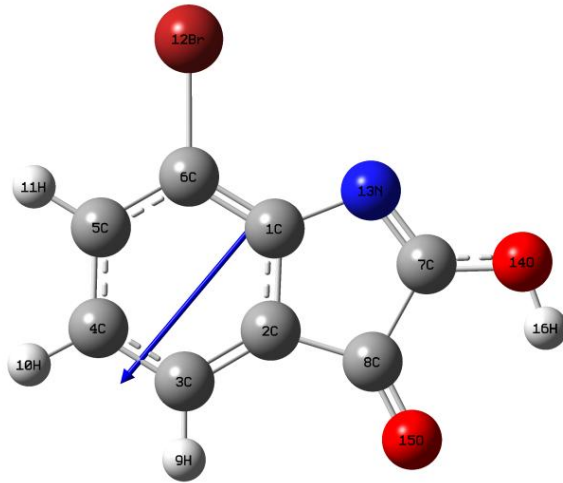
Literatürde olduğu gibi; dipol moment büyüklüğünün tautomerik ve konformasyonel farklılıklar ve çevresel faktörlerin etkisiyle değiştiği bir kez daha gözlemlenmiştir [47].



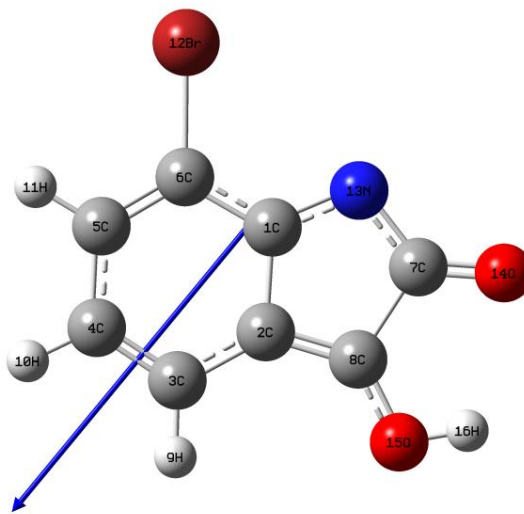
Şekil 6.3. 7-bromoizatin molekülünün farklı tautomerik yapılarının dipol momentleri



**7-br-2**

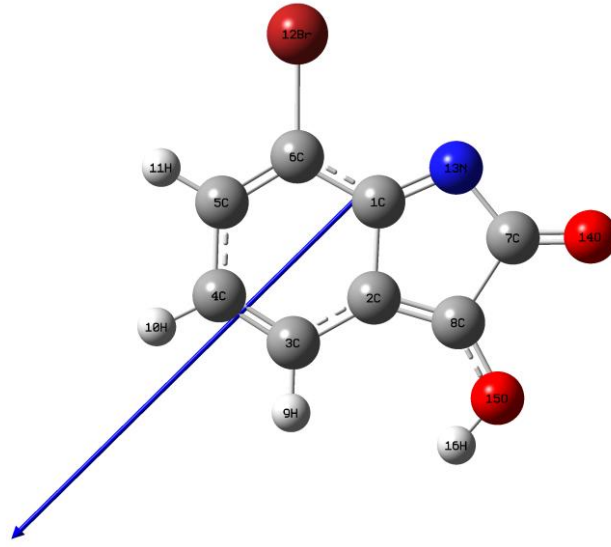


**7-br-3**



**7-br-4**

Şekil 6.3'ün devamı



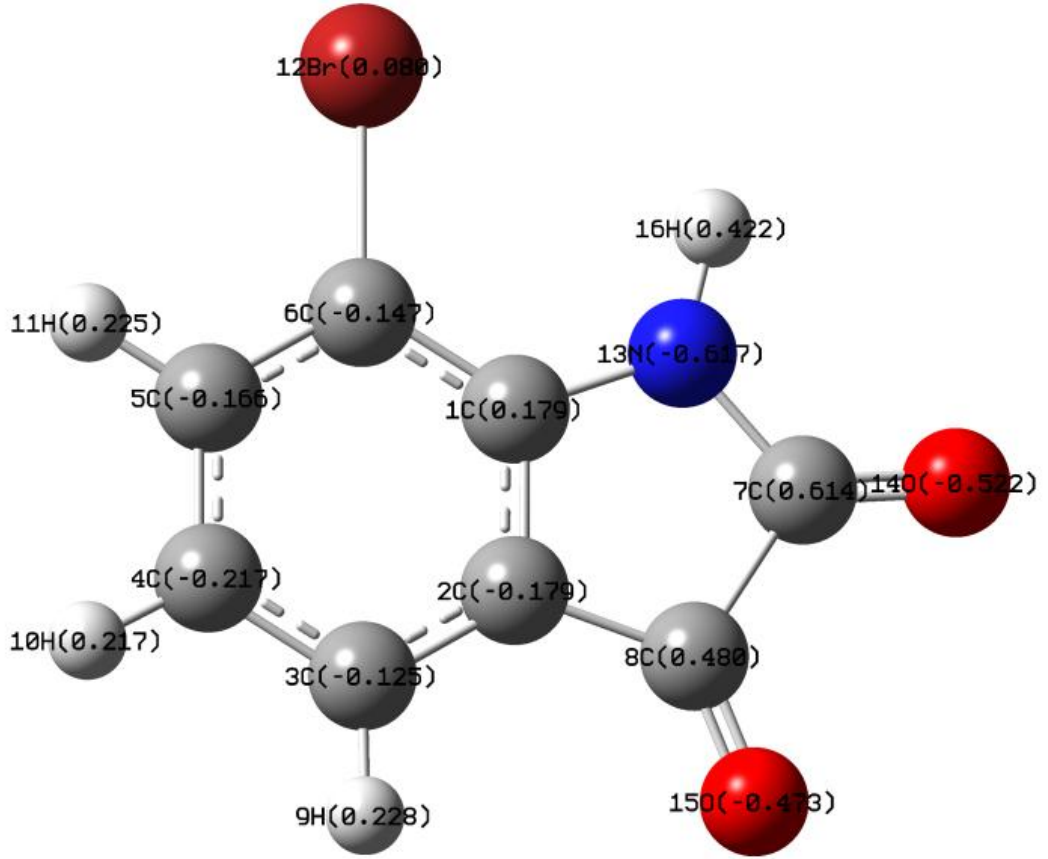
**7-br-5**

Şekil 6.3'ün devamı

## 6.4. Yük Dağılımı

### 6.4.1. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

7-bromoisatin molekülünün beş farklı yapısının NBO ve Mullikan yükleri B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. NBO analizi moleküler sistemde bağlı yapılar arasındaki bağ etkileşimlerini açıklar. Dolu ve boş orbitaller arasındaki etkileşim NBO analizi tarafından doğru bir şekilde açıklanır. Ayrıca NBO analizi molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin daha iyi analiz etmemizi sağlayan bir yöntemdir [70]. Hesaplamalar sonucunda elde edilen NBO yükleri Tablo 6.6 ve Şekil 6.6'de verilmiştir. En kararlı yapı olan 7-br-1 yapısına ait NBO yükleri Şekil 6.4'te verilmiştir.



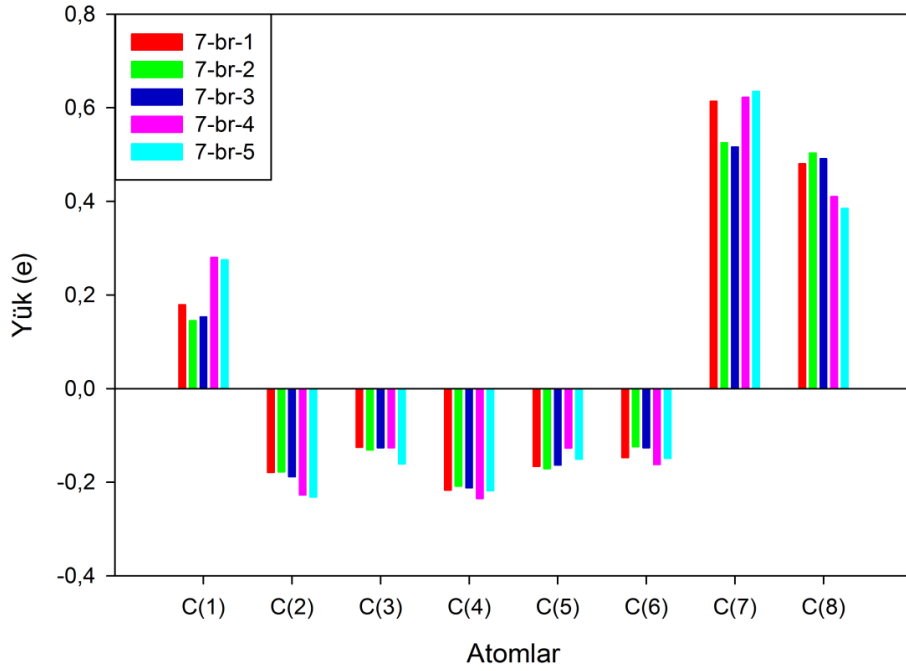
Şekil 6.4. 7-br-1 yapısının NBO yüklerinin şekil üzerinde gösterimi

NBO analizinde azot atomu (N(13)) ve oksijen atomları (O(14) ve O(15)) tüm yapılarda en yüksek negatif yüke sahip atomlar olarak saptanmıştır. Bu sonuç azot ve oksijen atomları için beklenen bir durumdur [71, 72]. Şekil 6.6'da görüleceği üzere; C(2), C(3), C(4), C(5) ve C(6) atomları tüm tautomerik yapılarda negatif yüke sahiptirler. Bu durum halkalı sistemlerdeki karbon atomları için normal bir durumdur [71, 72]. Teorik hesaplamalarımızda elektronegatifliği yüksek olan N ve O atomları ile bağ yapan karbon atomları (C(1), C(7), C(8)) pozitif yüklüdür. Böylece N ve O atomları ile bağ yapan karbon atomlarının pozitif değerlik aldığı saptanmıştır. Bu duruma literatürde de rastlanmaktadır [47, 71, 72].

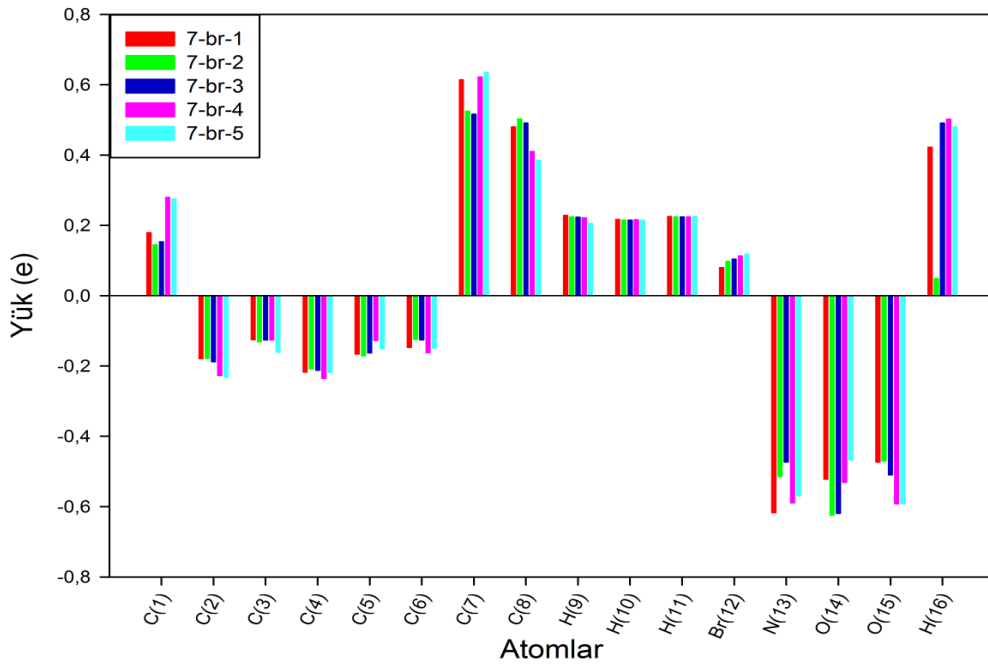
Tablo 6.6. 7-br-1 molekülünün farklı tautomerlerine ait NBO yükleri.

	<b>7-br-1</b>	<b>7-br-2</b>	<b>7-br-3</b>	<b>7-br-4</b>	<b>7-br-5</b>
<b>C(1)</b>	0,179	0,145	0,153	0,280	0,275
<b>C(2)</b>	-0,179	-0,178	-0,188	-0,227	-0,232
<b>C(3)</b>	-0,125	-0,131	-0,126	-0,126	-0,161
<b>C(4)</b>	-0,217	-0,208	-0,212	-0,235	-0,218
<b>C(5)</b>	-0,166	-0,171	-0,163	-0,127	-0,151
<b>C(6)</b>	-0,147	-0,124	-0,126	-0,162	-0,149
<b>C(7)</b>	0,614	0,525	0,516	0,622	0,635
<b>C(8)</b>	0,480	0,503	0,491	0,410	0,385
<b>H(9)</b>	0,228	0,224	0,223	0,221	0,205
<b>H(10)</b>	0,217	0,215	0,215	0,216	0,215
<b>H(11)</b>	0,225	0,224	0,224	0,224	0,225
<b>Br(12)</b>	0,080	0,097	0,104	0,113	0,118
<b>N(13)</b>	-0,617	-0,514	-0,473	-0,589	-0,569
<b>O(14)</b>	-0,522	-0,624	-0,619	-0,531	-0,467
<b>O(15)</b>	-0,473	-0,470	-0,510	-0,592	-0,592
<b>H(16)</b>	0,422	0, 489	0,491	0,502	0,480

Tablo 6.6 ve Şekil 6.6'dan görüleceği gibi teorik hesaplamalarımız sonucunda elde edilen tüm yapılarda N(13), O(14) ve O(15) atomlarına ait NBO yükleri negatif iken bütün hidrojen atomlarının NBO yükleri pozitifdir. Bu durum literatürde de benzer şekildedir [75]. En kararlı yapıya göre daha düşük enerji değerine sahip yapılarda Br(12) atomu üzerindeki pozitif yükte artış hesaplanmıştır. Tablo 6.6'daki sonuçlara göre en kararlı yapı için Br(12) atomunun daha fazla elektrona sahip olması gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.5. Karbon atomlarının NBO değerleri



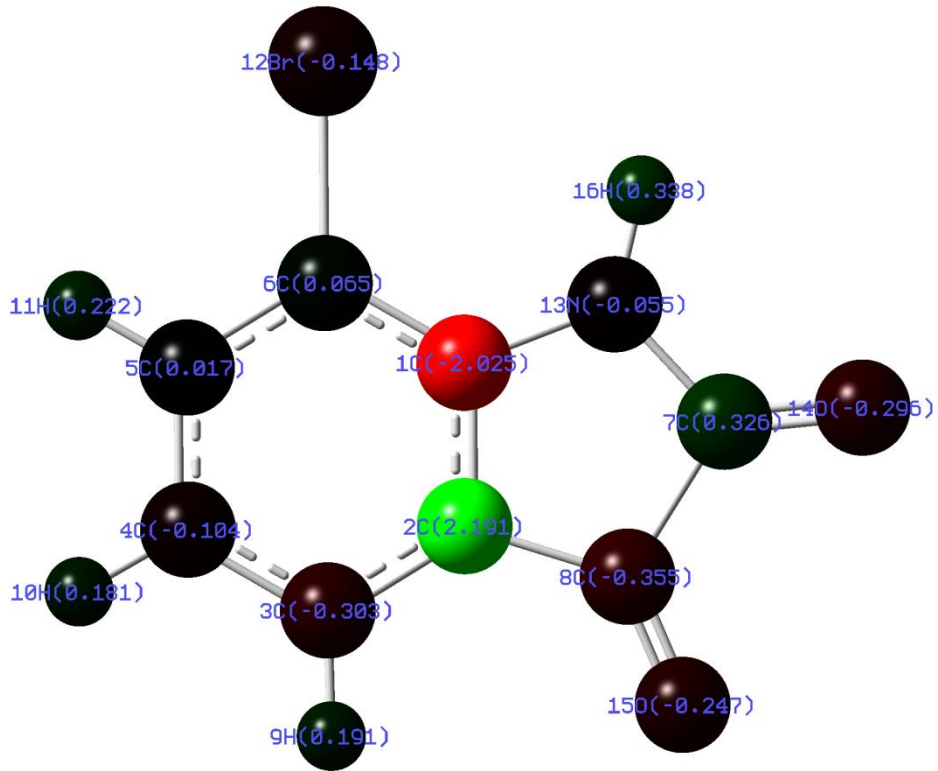
Şekil 6.6. Beş farklı tautomerin atomlarının NBO değerlikleri

#### 6.4.2. Mullikan Analizi

Moleküllerdeki atomik yükler kimyasal açıdan temel öneme sahiptir. Atomik yük, kimyasal reaksiyonlardaki yük transferi ve elektronegatif dengeyi tanımlamada kullanılan önemli unsurlardan biridir [73]. Mullikan yük dağılımı yoğunluk analizine

dayanır. Mullikan yoğunluk analizi, ya orbital yoğunluğu ya da toplam yük yoğunluğunun paylaşılmasını sağlar. Mullikan yük dağılımına göre, A ve B atomlarının yük yoğunluk fazlalıkları iki atom arasında yarı yarıya paylaşılır. Bu durum, teorinin bir zayıf noktasıdır. Bir diğer zayıf noktası ise uygulanan baz setine güçlü bağlıdır [74]. Değişen baz seti ile Mullikan yük değerlerinde büyük değişimler gözlenmektedir.

7-bromoisatin molekülünün tüm yapılarının Mullikan yük değerleri Tablo 6.7’de verilmiştir. Tablo 6.7’de görüleceği üzere; Br(12) atomunun Mullikan yük değeri tüm yapılarda negatif olarak hesaplanmıştır. Bu literatürde görülen bir sonuçtur [67]. Tüm yapılar incelendiğinde; en kararlı yapıya göre enerjisi düşük olan yapılarda, Br(12) atomuna ait Mullikan yük değerlerinin artarak sifıra yaklaştığı görülmüştür.



Şekil 6.7. 7-br-1 yapısının Mullikan yük değerleri

Şekil 6.7’de 7-br-1 yapısının merkezindeki C(1) ve C(2) atomlarının Mullikan yük değerleri görülmektedir. En kararlı yapı olan 7-br-1’de C(1)’in Mullikan değeri en düşük iken C(2)’nin değeri en yüksektir(7-br-5 hariç). Genellikle benzen halkası karbon atomlarının pozitif yüklü olması beklenir [75]. 7-br-1 yapısının benzen



halkasındaki karbon atomlarının bu literatüre uymamalarının başında C(1) ve C(2)'nin pirol halkası ile ortaklaşa kullanılması olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında; benzen halkasına normalde hidrojen atomunun bağlandığı yerden ona göre çok daha büyük kütleyle sahip Br atomunun bağlanmasından dolayı yük dağılımının tekrar düzenlendiği saptanmıştır [75].

Tablo 6.7. Tüm yapılar için Mullikan değerlikleri

	<b>7-br-1</b>	<b>7-br-2</b>	<b>7-br-3</b>	<b>7-br-4</b>	<b>7-br-5</b>
<b>C(1)</b>	-2,025	-1,937	-1,776	-1,501	-1,726
<b>C(2)</b>	2,191	2,102	1,889	1,952	2,204
<b>C(3)</b>	-0,303	-0,113	-0,106	-0,105	-0,315
<b>C(4)</b>	-0,104	-0,100	-0,090	-0,131	-0,039
<b>C(5)</b>	0,017	-0,243	-0,192	-0,236	-0,290
<b>C(6)</b>	0,065	0,046	-0,023	-0,004	0,261
<b>C(7)</b>	0,326	0,484	0,448	0,578	0,537
<b>C(8)</b>	-0,355	-0,587	-0,500	-0,860	-0,940
<b>H(9)</b>	0,191	0,186	0,185	0,176	0,120
<b>H(10)</b>	0,181	0,179	0,180	0,185	0,183
<b>H(11)</b>	0,222	0,221	0,221	0,227	0,225
<b>Br(12)</b>	-0,148	-0,094	-0,083	-0,073	-0,069
<b>N(13)</b>	-0,055	0,011	0,012	-0,017	-0,010
<b>O(14)</b>	-0,295	-0,221	-0,196	-0,334	-0,260
<b>O(15)</b>	-0,247	-0,235	-0,267	-0,162	-0,162
<b>H(16)</b>	0,338	0,300	0,297	0,304	-0,280

Tablo 6.8 incelendiğinde ise tüm yapılarda seçilmiş bazı atomlara ait NBO ve Mullikan yük değerlerinin kıyaslaması görülmektedir. Burada brom atomunun tüm yapılarda Mullikan yük analizinde negatif değer aldığı görülmüştür.

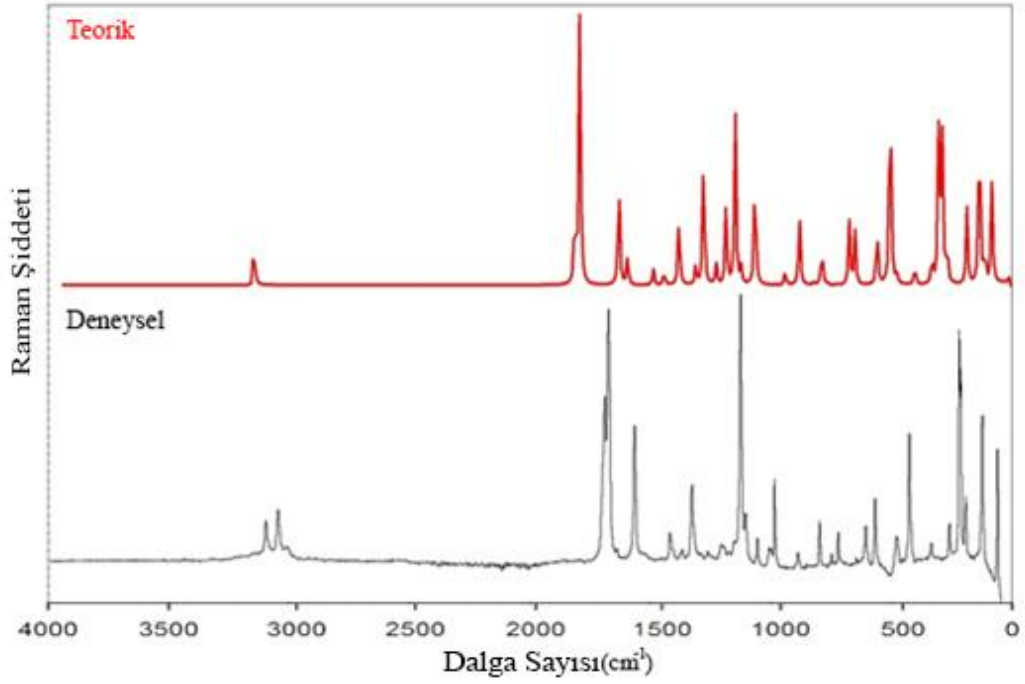
Tablo 6.8. Seçilmiş atomlar için NBO ve Mullikan değerleri

Yapı	Br(12)		N(13)		O(14)		O(15)	
	NBO	Mullikan	NBO	Mullikan	NBO	Mullikan	NBO	Mullikan
7-br-1	0,08	-0,148	-0,617	-0,055	-0,522	-0,296	-0,473	-0,247
7-br-2	0,104	-0,083	-0,473	0,012	-0,619	-0,196	-0,51	-0,267
7-br-3	0,097	-0,094	-0,514	0,011	-0,624	-0,221	-0,47	-0,235
7-br-4	0,113	-0,073	-0,589	-0,017	-0,531	-0,334	-0,592	-0,162
7-br-5	0,118	-0,069	-0,569	-0,01	-0,467	-0,26	-0,592	-0,162

Literatürde NBO yük analizinin Mullikan yük analizine göre daha güvenilir olduğu kaydedilmiştir [66, 76]. Elde edilen verilerde Br atomu için; NBO yük analizinde pozitif değer elde edilirken Mullikan yük yoğunluğunda negatif değer elde edilmiştir. NBO analizinin daha güvenilir olduğu dikkate alınarak Br atomunun pozitif yüke sahip olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

### 6.5. Frekans Analizi

16 atom içeren 7-bromoisatin molekülünün en kararlı yapısı olarak hesaplanan 7-br-1 yapısı için elde edilmiş 42 normal mod ( $3N-6=42$ ) vardır. Bu normal modların 29 tanesi ( $2N-3=29$ ) düzlem içi iken 13 tanesi ( $N-3=13$ ) düzlem dışı titreşimlerdir. Bu modların tümü IR ve Raman aktiftir. Frekansların analizi ve eşleştirilmesinde TED (Total Energy Distribution) analizinden yararlanılmıştır. TED analizi sonuçları, IR ve Raman Intensity (şiddet) değerleri ve düzeltme faktörü uygulanan frekans değerleri Tablo 6.8’de verilmiştir. Teorik ve deneysel verilerin karşılaştırıldığı Raman ve IR grafikleri de Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6.8. Karşılaştırmalı Raman grafikleri

### 6.5.1. N–H Titreşimleri

Literatürde; pirol halkasında bulunan  $\nu$ N–H titreşim frekansı değerleri genellikle  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunduğu saptanmıştır [77]. Namunov P. ve arkadaşları [78], 5-Bromoisatin molekülünün  $\nu$ N–H titreşimini  $3203\text{ cm}^{-1}$  olarak rapor etmiş olup Sert Y. ve ark. [79] pirol halkası N–H bağ gerilmesi titreşimlerini deneysel olarak FT-IR spektrumunda  $3333\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlediklerini rapor etmişlerdir. 7-bromoisatin için N-H bağ gerilmesi titreşimi teorik hesaplamalarımızda  $3470\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplarken, deneysel verilerimizde bu titreşimin  $3452(\text{IR})\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf bir pik verdiği görülmüştür. TED analizi sonuçlarına göre bu frekans %99 N-H bağ gerilmesi titreşimi olarak işaretlenmiştir.

Sert Y. ve ark. [79] düzlem içi  $\delta$ CN–H titreşiminin değerlerini  $1563(\text{IR})$ ,  $1566(\text{Ra})\text{ cm}^{-1}$  ve  $1445(\text{IR})$ ,  $1420(\text{Ra})\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlediklerini ve teorik olarak  $1537$ ,  $1417$  ve  $1413\text{ cm}^{-1}$ 'de hesapladıklarını kaydetmişlerdir [79].  $\delta$ CNH titreşiminin frekans değeri deneysel verilerimizde  $1383(\text{IR})\text{ cm}^{-1}$  de zayıf,  $1312(\text{IR})\text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette ve  $1391(\text{Ra})\text{ cm}^{-1}$  de zayıf pik olarak gözlemlenmiştir. Teorik hesaplamalarımızda ise bu titreşimin  $1373$ ,  $1304$  ve  $1220\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Karşılaştırma yaptığımız

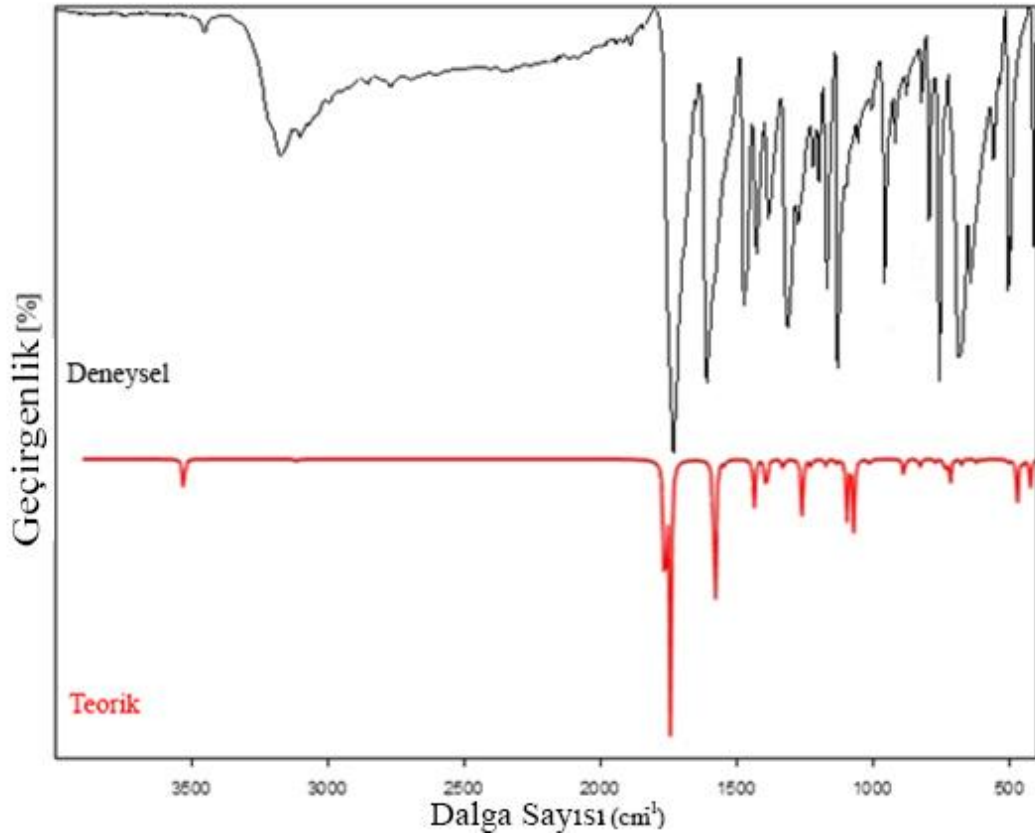
kaynaklardaki moleküllerde brom atomu bulunmamaktadır. Bu durumda titreşime ait frekans değerlerindeki bu farklılıkların sebebi Br(12) atomudur.

### 6.5.2. C–C Titreşimleri

Benzen halkasının  $\nu\text{C–C}$  titreşim değerlerinin genellikle  $1400\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında olduğu literatürde görülmüştür [67]. Prabhu T. ve ark. [80]  $\nu\text{C–C}$  titreşim frekanslarını FT-Raman spektrumunda  $1390, 1420$  ve  $1430\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\nu\text{C=C}$  titreşim frekansları FT-IR spektrumunda  $1470, 1560$  ve  $1580\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlemlenmişlerdir. Pirel halkası için  $\nu\text{C–C}$  titreşim frekanslarının  $1546\text{ cm}^{-1}$  civarında olduğu Singh ve ark. [81] tarafından rapor edilmiştir. Bu titreşim frekansı 2-carboxyldehide molekülü için FT-IR spektrumunda  $1404$  ve  $1446\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiş olup  $1450$  ve  $1478\text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplandığı rapor edilmiştir [81].

7-br-1 yapısının  $\nu\text{C–C}$  titreşim frekansı IR spektrumunda sırasıyla  $1609, 1312, 1275, 1129$  ve  $794\text{ cm}^{-1}$  frekanslarında gözlemlenmiştir. Raman spektrumunda ise  $1624, 1125, 1055$  ve  $796\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bir pik olarak şekilde görülmüştür. Bu değerler TED analizi ile de desteklenmiştir. Teorik hesaplamalarımız bu değerler ile oldukça iyi bir uyum göstermiştir (Tablo 6.8). Bunların yanı sıra Raman spektrumunda  $1125$  ve  $1055\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf pikler olarak da  $\nu\text{C–C}$  titreşimine rastlanmıştır. C–C bağ gerilmesi titreşiminde oluşan bu farklılıkların sebebi; saf benzen halkasında H atomu olması gereken yere bağlanan brom atomunun kütle etkisi olduğu düşünülmektedir.

C–C–C düzlem içi ve düzlem dışı bükülmesi genellikle  $600\text{ cm}^{-1}$  civarında olduğu literatürde verilmiştir [69]. 7-br-1 yapısına ait C–C–C düzlem içi bükülme titreşimleri IR spektrumunda  $642$  ve  $557\text{ cm}^{-1}$ 'de, Raman spektrumunda ise  $648$  ve  $560\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiş olup teorik hesaplamalarda  $645$  ve  $553\text{ cm}^{-1}$ 'de bu titreşimler kaydedilmiştir. Ayrıca C–C–C düzlem dışı bükülme titreşimleri  $541$  ve  $78\text{ cm}^{-1}$ 'de de hesaplanmıştır.



Şekil 6.9. Karşılaştırmalı IR grafiği

### 6.5.3. C–H Titreşimleri

$\nu$ C–H titreşimlerinin genellikle  $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında olması beklenir [67, 82]. Literatürde rastlanan deneysel verilerde 5-bromoisatin molekülü için  $\nu$ C–H titreşim frekansları sırasıyla  $3099$ ,  $3075$  ve  $2994\text{ cm}^{-1}$  şeklindedir [78]. 7-br-1 yapısı için elde edilen deneysel verilerde  $\nu$ C–H titreşim frekanslarının IR spektrumunda  $3172$ ,  $3101\text{ cm}^{-1}$  ve Raman spektrumunda  $3119$ ,  $3069$ ,  $3034\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu görülmüştür. Teorik hesaplamalarımızda ise TED analizinin %99'luk oranla gösterdiği C–H bağ gerilmesi titreşimleri sırasıyla  $3070$ ,  $3062$  ve  $3051\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

C–H düzlem içi bükülme frekansları genellikle  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunur [80]. Deneysel verilerimizde C–H düzlem içi bükülme frekansları  $1198$ (IR) ve  $1193$ (Ra)  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüş olup teorik hesaplamalarımızda bu titreşim  $1179\text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır. C–H düzlem dışı bükülmelerinin  $750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülür [80]. Literatürde 5-Bromoisatin molekülüne ait C–H düzlem dışı bükülmesinin  $963$

$\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde olduğu kaydedilmiştir [78]. 7-bromoisatin için C–H dzelem dışı bükülmesi IR spektrumunda 957, 919 ve  $756 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüş, teorik hesaplamalarımızda ise bu titreşimler frekansları sırasıyla 972, 927 ve  $764 \text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır.

#### 6.5.4. C–N Titreşimleri

C–N bağ gerilmesi ( $\nu\text{C–N}$ ) titreşimleri genellikle diğer titreşimlerle karışık olarak ortaya çıktığı için gözlemlenmesi zor titreşimlerdir [77].  $\nu\text{C–N}$  titreşimleri genellikle  $1400\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunur [70]. 7-bromoisatin molekülü için  $\nu\text{C–N}$  titreşimleri 1426, 1383, 1312, 1275, 1220, 1168 ve  $878 \text{ cm}^{-1}$ 'de IR spektrumunda ve 1391, 1270, 1173 ve  $873 \text{ cm}^{-1}$ 'de Raman spektrumunda gözlemlenmiştir. Teorik hesaplamalarımızda ise bu titreşim frekansları 1435, 1373, 1304, 1272, 1220, 1141 ve  $875 \text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplanmış ve TED analizi ile bu sonuçlar desteklenmiştir (Tablo 6.6).  $\nu\text{C–N}$  titreşimlerinin genellikle C–N–H düzlem içi bağ bükülmesi, C–C bağ gerilmesi ve C–C–H düzlem içi bağ bükülmesi ile birlikte aynı frekansta gözlemlenmiştir. Karışık olarak birkaç farklı titreşim ile birlikte aynı frekansı paylaşmasından dolayı  $\nu\text{C–N}$  titreşimleri, öngörülen frekans aralığı dışındaki frekanslarda da gözlemlenmiştir.

#### 6.5.5. C–Br Titreşimleri

Benzen halkasına eklenmiş olan brom molekülünün karbon atomu ile olan  $\nu\text{C–Br}$  titreşiminin literatürde birden fazla aralık belirtilmiştir.  $\nu\text{C–Br}$  titreşimini; Mooney [83]  $480\text{-}1129 \text{ cm}^{-1}$  aralığında, Varsanyi [84]  $200\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$  olduğunu, bazı kaynaklarda ise  $485\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  [85, 84] ve  $140\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$  [85, 86] aralığında tanımlamıştır. Literatürde 4-bromo-3nitroanisol molekülü [73] için deneysel verilerde C–Br bağ gerilmesi titreşimine IR spektrumunda  $621 \text{ cm}^{-1}$  ve Raman spektrumunda  $618 \text{ cm}^{-1}$ 'de rastlanmıştır. 7-bromoisatin molekülü için C–Br bağ gerilmesi titreşimi Raman spektrumunda  $301$  ve  $280 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Teorik hesaplamalarda ise sırasıyla  $298, 284 \text{ cm}^{-1}$  de kaydedilmiştir. Ayrıca  $794(\text{IR})$  ve  $796(\text{Ra}) \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde farklı titreşimlerle karışık olarak da  $\nu\text{C–Br}$  titreşimi gözlenmiştir. Teorik hesaplamalarda ise bu değerin  $783 \text{ cm}^{-1}$  olduğu grlmştir.

$\nu$ C–Br titreşimi teorik hesaplamalarda 298, 284  $\text{cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır. Titreşimlerdeki bu frekans kaymaları brom atomunun büyük kütleli oluşundan kaynaklanmıştır. C–Br düzlem içi bükülmesi Raman spektrumunda 150  $\text{cm}^{-1}$ 'de olup IR spektrumunda gözlenmemiştir. C–Br düzlem içi bükülmesi teorik hesaplamalarda 130  $\text{cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır. C–Br düzlem dışı bükülmesi teorik hesaplamalarda 182  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu işaretlemeler TED analizi kullanılarak teyit edilmiştir.

#### 6.5.6. C=O Titreşimleri

Literatürde C=O piklerinin 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde karakteristik pikler verdiği gözlemlenmiştir [79]. Literatürde 5-bromoisatin için C=O titreşimlerinin deneysel olarak 1762 ve 1752  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş olduğu rapor edilmiştir [78]. 7-bromoisatin molekülünün yapısında bulunan C=O titreşimlerinden; C(7)=O(14) piki IR spektrumunda 1732  $\text{cm}^{-1}$ , Raman spektrumunda ise 1745  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş olup teorik hesaplamalar sonucundaki 1759  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte C(8)=O(15) piki Raman spektrumunda 1729  $\text{cm}^{-1}$  olup teorik hesaplamalardaki 1739  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Burada deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının, literatür değerleri dışına çıkmaksızın nasıl bir uyum içinde olduğu net bir şekilde görülmüştür. Bununla birlikte elde ettiğimiz diğer bir sonuç; brom atomunun kütle etkisi C=O titreşimine kayda değer bir etkide bulunmamıştır.

Tablo 6.8. 7-br-1 titreşim frekansı tablosu ve TED analizi

No	Experimental		Monomeric				Assignment (TED≥%10)
	IR	Raman	Uns.fre.	Scal.fre.	I <sub>IR</sub>	I <sub>RA</sub>	
ν <sub>1</sub>	3452vw	-	3622	3470	13,30	0,05	99 ν N13-H16
ν <sub>2</sub>	3172vw	3119vw	3205	3070	0,92	0,002	99 ν CH benzene ring
ν <sub>3</sub>	3101vw	3069vw	3196	3062	0,10	9,97	97 ν CH benzene ring
ν <sub>4</sub>	-	3034vw	3185	3051	0,15	2,05	99 ν CH benzene ring
ν <sub>5</sub>	1732vs	1745s	1836	1759	69,67	18,21	77 ν C7-O14
ν <sub>6</sub>	-	1729vs	1815	1739	100	100,00	81 ν C8-O15
ν <sub>7</sub>	1609s	1624m	1651	1623	70,20	0,65	64 ν CC benzene ring
ν <sub>8</sub>	-	-	1614	1587	1,915	15,85	71 ν CC + 10 δ CCH
ν <sub>9</sub>	1473m	1480vw	1505	1479	18,41	0,20	43 δ CCH + 29 ν CC
ν <sub>10</sub>	1426w	-	1460	1435	15,42	1,14	33 δ CCH + 27 ν CC + 10 ν CN
ν <sub>11</sub>	1383w	1391w	1397	1373	3,92	0,56	36 δ CNH + 21 ν CC + 11 ν CN + 17 δ CCH
ν <sub>12</sub>	1312m	-	1326	1304	22,76	0,65	40 ν CC + 18 ν CCH + 15 δ CNH + 10 ν CN
ν <sub>13</sub>	1275w	-	1294	1272	2,83	7,13	44 ν CC + 19 δ CCH + 13 ν CN
ν <sub>14</sub>	1220vw	1270vw	1241	1220	2,34	2,11	29 δ CNH + 26 ν CC + 24 δ CCH + 10 ν CN
ν <sub>15</sub>	1198w	1193vs	1199	1179	1,37	2,19	50 δ CCH + 31 ν CC
ν <sub>16</sub>	1168m	1173w	1161	1141	21,62	9,44	45 ν CN + 18 ν CC + 10 δ CCH
ν <sub>17</sub>	1129s	1125vw	1136	1117	25,52	14,56	37 ν CC + 25 δ CCH + 11 δ CCC
ν <sub>18</sub>	-	1055w	1077	1059	1,92	1,47	52 ν CC + 29 δ CCH
ν <sub>19</sub>	957m	-	989	972	0,10	0,33	57 γ HCCH + 30 γ CCCH
ν <sub>20</sub>	-	-	950	934	6,75	0,27	37 ν CC + 27 δ CCO
ν <sub>21</sub>	919vw	-	943	927	0,01	0,37	53 γ CCCH + 26 γ HCCH + 13 γ HCCBr
ν <sub>22</sub>	878vw	873vw	890	875	3,19	0,99	24 δ CCC + 14 ν CC + 14 ν CN + 10 δ CCH
ν <sub>23</sub>	-	-	832	818	1,06	0,52	18 γ OCCO + 13 γ CCCH + 13 γ CCCN + 12 CCCO
ν <sub>24</sub>	794w	796vw	796	783	5,05	0,73	25 ν CC + 18 ν CBr + 17 δ CCC
ν <sub>25</sub>	756s	-	777	764	8,39	8,49	68 γ CCCH
ν <sub>26</sub>	-	-	736	724	1,88	0,28	38 γ CCCC + 12 γ CNCC
ν <sub>27</sub>	685m	685vw	680	668	1,20	1,56	24 δ CCO + 21 ν CC + 10 δ CCN
ν <sub>28</sub>	642m	648w	656	645	0,50	5,78	25 δ CCC + 13 δ NCO + 10 δ CCO
ν <sub>29</sub>	557vw	560vw	563	553	1,46	2,24	44 δ CCC + 15 δ CCN
ν <sub>30</sub>	-	-	550	541	0,06	8,95	41 γ CCCC + 17 γ CCCH + 9 γ CCCN
ν <sub>31</sub>	503m	-	529	520	16,31	2,11	35 γ OCNH + 20 γ CCCC
ν <sub>32</sub>	495s	509m	508	499	2,11	8,33	28 ν CC + 13 ν CN + 12 δ CCN
ν <sub>33</sub>	-	-	480	472	9,78	9,85	41 γ CCNH + 21 γ CCCC
ν <sub>34</sub>	410m	345vw	404	397	0,15	1,06	30 γ CCNH + 23 γ CCCO + 14 γ CCCC + 11 γ NCCO
ν <sub>35</sub>	-	306s	332	326	0,47	6,22	24 ν CC + 23 δ CCO + 15 δ CCBBr
ν <sub>36</sub>	-	301sh	303	298	0,76	11,31	24 ν CBr + 14 δ CC + 10 δ CCBBr + 26 δ CCO
ν <sub>37</sub>	-	280w	289	284	0,73	31,69	34 ν CBr + 21 δ CCO + 14 δ CCC + 11 ν CC
ν <sub>38</sub>	-	213m	268	263	0,03	10,22	27 γ CCCN + 20 γ CCCC
ν <sub>39</sub>	-	-	185	182	0,10	6,74	23 γ CCBBr + 15 γ CCCC + 12 γ NCCBr
ν <sub>40</sub>	-	150	132	130	0,37	36,58	61 δ CBr + 10 δ CCN
ν <sub>41</sub>	-	-	108	106	0,10	9,20	31 γ CNCC + 20 γ CCCC
ν <sub>42</sub>	-	-	79	78	0,45	36,69	18 γ CCCC + 17 γ CCCO + 14 γ CCBBr

1700 cm<sup>-1</sup> üzeri dalga boyları için 0.958, 1700cm<sup>-1</sup> altı dalga boyları için 0.983 çarpım faktörleri kullanılmıştır. ν: Bağ gerilmesi (stretching), δ: Düzlem içi bükülme (in-plane bending), γ: Düzlem dışı bükülme (out-of-plane bending). v: Çok, s: Güçlü, w: Zayıf, m: Orta şiddetli, sh: Omuz



## 6.6. HOMO–LUMO Analizi

Moleküldeki en önemli orbitaller; en düşük boş orbital (LUMO) ve en yüksek dolu orbital (HOMO) olarak adlandırılan moleküler sınır orbitalleridir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme yeteneğini, LUMO enerjisi ise elektron alma yeteneğini göstermektedir [17]. HOMO iyonizasyon potansiyeli ve enerji ile ilişkili iken LUMO elektron ilgisi ile ilişkilidir [21,87]. HOMO–LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) molekülün elektronik özelliklerini ve kimyasal kararlılığını belirlemektedir [72]. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) küçük olduğunda molekül kimyasal olarak daha aktiftir [87]. HOMO-1, HOMO, LUMO+1, LUMO enerjileri molekülün elektronik özelliklerini hesaplamada kullanılmıştır. Tüm bu enerji değerleri B3LYP 6-311++G(dp) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Pozitif yükler yeşil, negatif yükler kırmızı renkle gösterilmiştir.

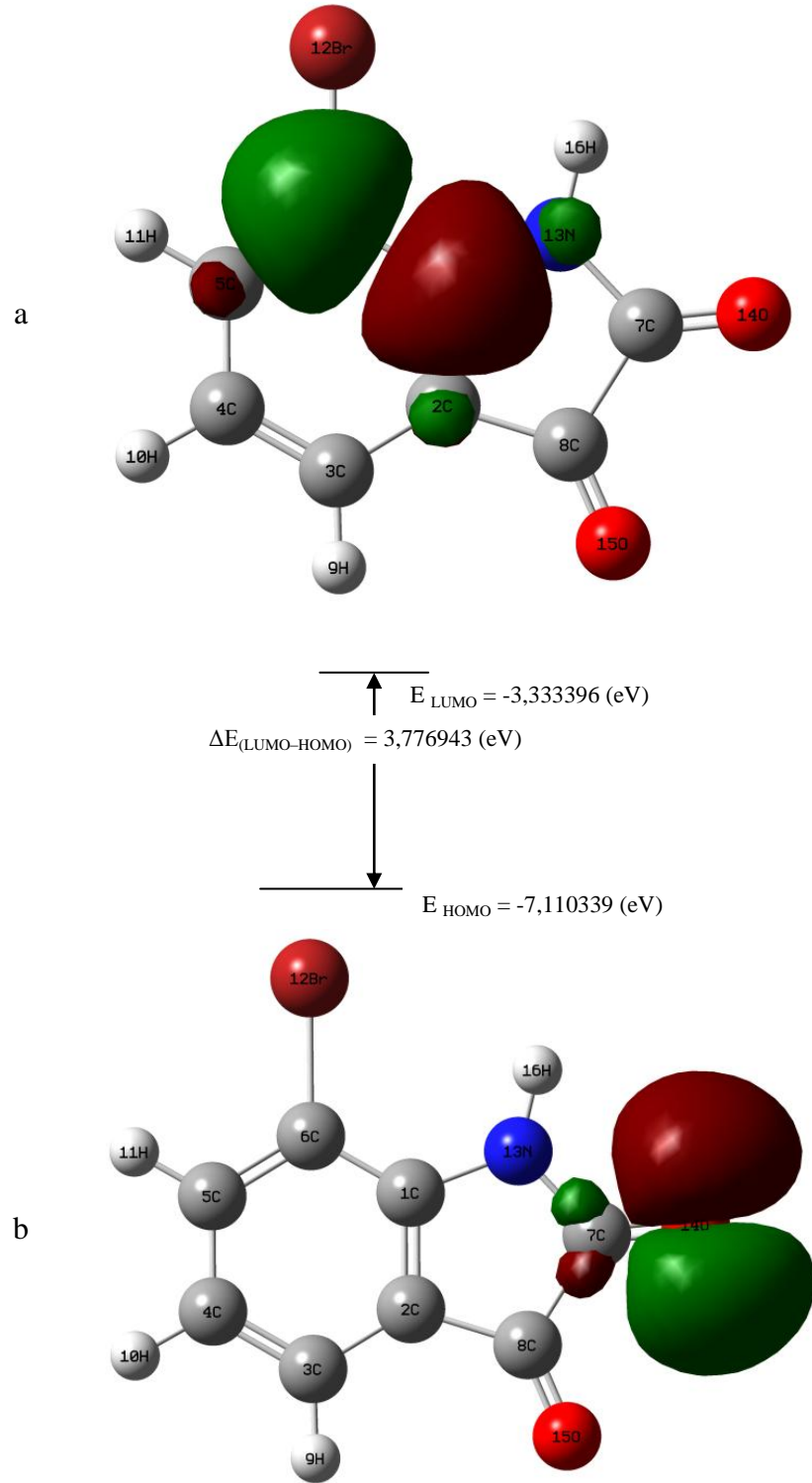
7-Bromoisatin molekülünün tüm yapılarının HOMO–LUMO enerji değerleri, HOMO-LUMO enerji farkları, HOMO-1, LUMO+1 gibi değerleri Tablo 6.10’da verilmiştir.

Tablo 6.10. Tüm yapılar için HOMO-LUMO değerleri

Energy (a.u.)	7-br-1	7-br-2	7-br-3	7-br-4	7-br-5
LUMO	-0,12247	-0,12653	-0,13238	-0,15184	-0,14819
HOMO	-0,26133	-0,25520	-0,25515	-0,23617	-0,23579
$\Delta E_{(\text{LUMO-HOMO})}$	0,13886	0,12867	0,12277	0,08434	0,08760
LUMO+1	-0,05093	-0,04739	-0,04893	-0,04095	-0,04412
HOMO-1	-0,27060	-0,27658	-0,27851	-0,28150	-0,27820
$\Delta E_{(\text{LUMO+1)-(HOMO})}$	0,21040	0,20781	0,20622	0,19522	0,19167
$\Delta E_{(\text{LUMO+1)-(HOMO-1})}$	0,21967	0,22919	0,22958	0,24055	0,23408
$\Delta E_{\text{gap}}$ : LUMO ile HOMO arası enerji farkı					

En kararlı yapı olan 7-br-1 için; HOMO enerji değeri -0,26 a.u. (-7,11 eV) ve LUMO enerji değerleri ve -0,12 a.u. (-3,33 eV) olarak hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak molekülün kimyasal aktivitesini veren HOMO-LUMO enerji farkı 0,14 a.u. (3,78 eV) olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.10). HOMO-LUMO enerji farkı; indole-3-Aldehyde molekülü için 4,86 eV [70], 2-(bromoacetyl)benzo(b)furan molekülü için

4,49 eV [88] ve indol molekülü için 5,18 eV [89] olarak literatürde kaydedilmiştir. 7-bromoistin molekülü için elde ettiğimiz 3,77 eV değerindeki enerji farkı literatürdeki benzer moleküllerle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmüştür. Enerji farkındaki bu farklılığın sebebi; Br atomunun kütle etkisi olduğu düşünülmektedir. HOMO-LUMO+1 enerji farkı ise 0,21 a.u. (5,73 eV) olarak hesaplanmış olup en düşük enerji bandının HOMO-LUMO geçişi olduğu görülmüştür. Şekil 9.10'dan görüldüğü gibi HOMO, O(14) atomu etrafına ve kısmen de olsa C(7) atomu etrafına yerleşirken LUMO, çoğunlukla C(1) ve C(6) atomları üzerine ve az da olsa C(5), C(2) ve N(13) atomları üzerine yerleşmiştir. 7-bromoistin molekülüne yakın benzer moleküller için literatürde rastlanan bir durumdur [70].



Şekil 6.10. 7-br-1 yapısı için HOMO-LUMO değerleri ve yük dağılımları

Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen veriler doğrultusunda 7-br-1 yapısının hesaplanan elektronik özelliklerine ait sonuçlar Tablo 6.10’da verilmiştir. HOMO ve LUMO enerji değerleri ile elde; iyonizasyon potansiyeli ( $IP = -E_{HOMO}$ ), elektron ilgisi ( $EA = -E_{LUMO}$ ), elektronegatiflik ( $\chi = \frac{I+A}{2}$ ), kimyasal sertlik ( $\eta = \frac{I-A}{2}$ ) ve kimyasal yumuşaklık ( $S = \frac{1}{2\eta}$ ) gibi elektronik özellikler hesaplanmıştır [90, 91]. IP ve EA; HOMO ve LUMO enerji değerleriyle doğrudan ilişkilidir. Kimyasal sertlik Molekül içindeki yük transferi ile ilişkilidir. Kimyasal sertliği yüksek moleküllerde molekül içi yük transferi oldukça az ya da hiç yoktur. Elektronegatiflik yapının elektron çekme yeteneğini, kimyasal sistemin deformasyona karşı koyma eğilimi kimyasal sertlik olarak tanımlanır [28, 91].

Tablo 6.11. 7-br-1 molekülünün hesaplanan kimyasal özellikleri

	a.u.	eV
HOMO	-0,26133	-7,111155
LUMO	-0,12247	-3,332580
IP	0,26133	7,111155
EA	0,12247	3,332580
$\chi$	0,19200	5,221868
$\eta$	0,06943	1,889287
S	7,20140	0,264650
a.u.: Hartree Enerjisi eV: ElektronVolt		

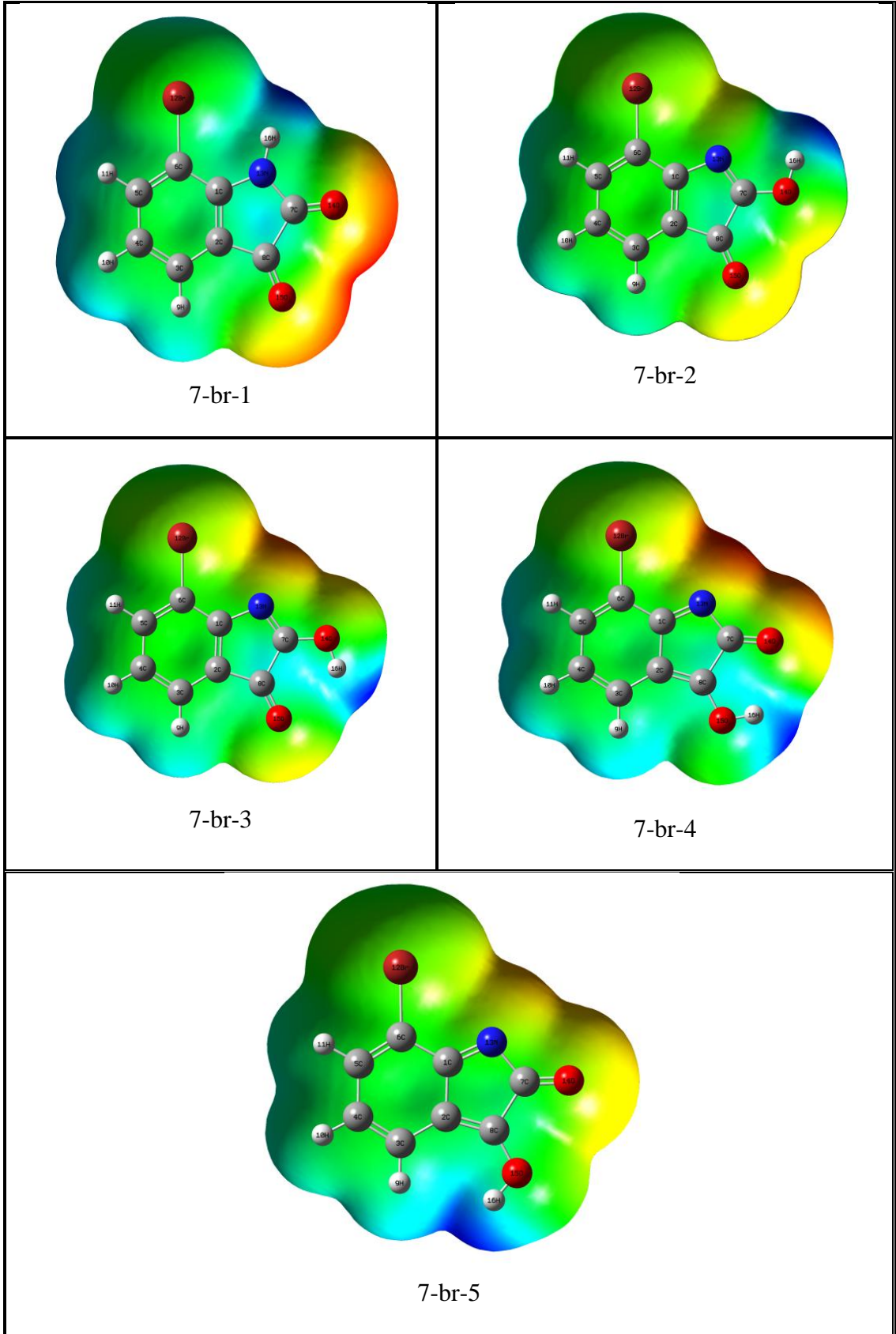
## 6.7. MEP, ESP ve ESP+Kontur

Genel kimyada, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) gösterimi bir molekülün yük dağılımını göstermede etkili bir yöntemdir. MEP; molekülün kutupsallığı, elektronegatifliği ve bağ karakteristiğini anlamada bize kolay anlaşılabilir bir yöntem sunar. MEP gösteriminin bu kadar çeşitli konularda bilgi vermesinin sebebi yük dağılımının görsel bir şekilde sunulmasıdır. Bu yüzden MEP gösterimi moleküler analizde iyi ve etkili yollardan biridir [91].

B3LYP metodu 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanan 7-Bromoisatin molekülünün farklı yapılarına ait MEP gösterimleri Gaussview 5 programı yardımıyla elde edilip Şekil 6.11’de verilmiştir. MEP gösteriminde yükler renklerle ilişkilendirilmiştir;

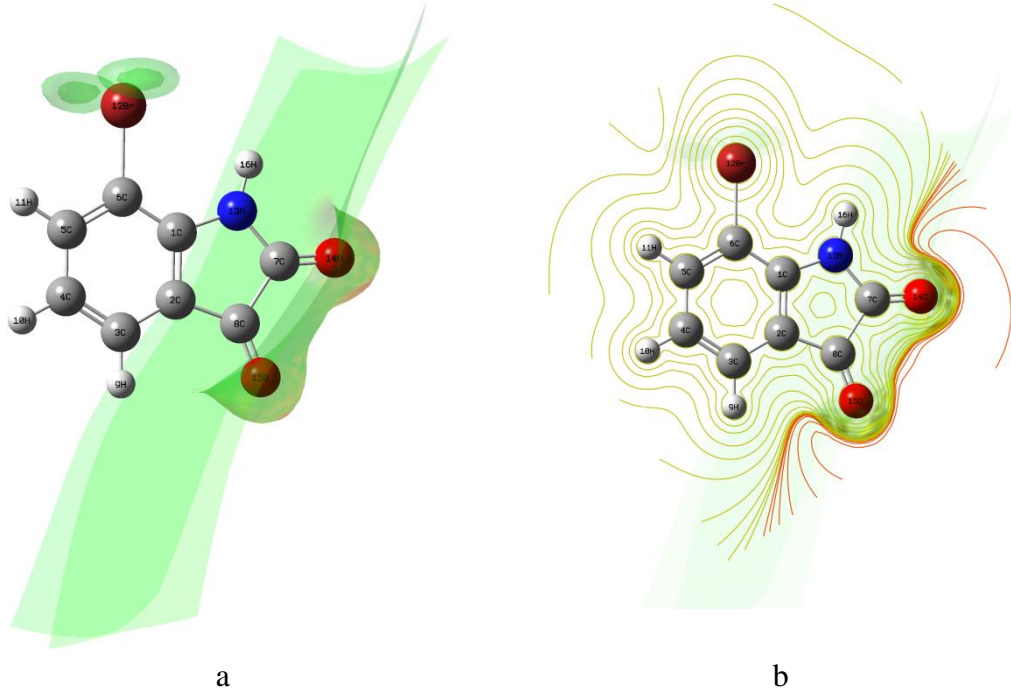
kırmızı renk elektronca zengin, sarı elektronca daha az zengin, yeşil nötr, turkuaz elektronca kısmen fakir ve mavi elektronca fakir bölgeyi göstermektedir [92].

En kararlı yapı olan 7-br-1 yapısının MEP gösterimi incelenecek olursa; H(11), H(10), H(9) atomlarının çevresinde turkuaz rengin hâkim olduğu görülmüştür. Bu durum bu bölgenin az miktarda da olsa elektron barındıran bir bölge olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde H(16) atomunun üzerinde göze çarpan yoğun bir mavilik bu bölgenin elektronca oldukça fakir bir bölge olduğunu göstermiştir. Bu durumun sebebi; H(16) atomunun diğer hidrojen atomlarından farklı olarak elektronegatifliği yüksek olan N(13) atomuna bağlı olmasından kaynaklandığı görülmüştür [92]. O(14) ve O(15) atomlarının çevresinde ise oldukça yoğun kırmızı renk olması bu bölgenin negatif yüklü olduğunu göstermiş olup elektrofillerin (elektronca fakir atomlar) bu noktadan moleküle yaklaşacağı sonucuna varılmıştır. Burada H(16) atomu donör atom, O(14) ve O(15) atomları akseptör atomlardır.



Şekil 6.11. Tüm yapılar için MEP gösterimi

Elektrostatik yüzey potansiyeli (ESP) ve kontur gösterimleri de MEP gösterimi gibi yük dağılımını gösteren yöntemlerdendir. 7-br-1 yapısına ait ESP ve ESP+Contour gösterimleri Şekil 6.12’de verilmiştir. Bu yöntemler de MEP yöntemi gibi oksijen atomu etrafında kırmızı rengin yoğunlukta olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 6.12. 7-br-1 yapısı için farklı gösterimler a:ESP gösterimi, b:ESP+Kontur gösterimi

## 6.8. Dimer Yapı Analizi

Bir dimer, iki monomer yapının birleşmesinden oluşan yapıdır. Dimerleşmenin sebebi ise iki monomer arasında iki veya daha fazla hidrojen bağının oluşma eğilimidir. Çok sayıda molekül içeren yapılar hidrojen bağı etkileşmesiyle ve ya zayıf van der Waals etkileşmesi ile birbirine bağlanır. Bu durum sadece toplam etkileşim enerjisini etkilemez aynı zamanda da yapının dipol momentini ve titreşim frekanslarını da etkiler [47, 93].

Dimer yapılar oluşturulurken 7-br-1 yapısı kullanılmış olup elde edilen dimer yapılar Şekil 6.15’te ayrı ayrı verilmiştir. Bu yapıların frekans analizleri B3LYP 6-311++G(d,p) yöntemi ve baz seti kullanılarak elde edilmiş ve hesaplanan frekanslar monomer yapıya ait frekanslarla birlikte Tablo 6.13’te verilmiştir. Tablo

6.12'ye bakıldığında ise elde edilen dimer yapıların toplam enerjileri ve dipol momentleri görülmektedir.

Tablo 6.12. *Dimer yapılara ait enerji ve dipol moment tablosu*

Dimer Yapı	Toplam Enerji	Dipol Moment
Dimer A	-6173,514456	0,000
Dimer B	-6173.508123	1,4828
Dimer C	-6173.503875	0,000

Tablo 6.12'de en düşük enerjiye sahip olan yapı en kararlı dimer yapıdır(Dimer A). En kararlı monomer yapı olan 7-br-1 yapısına ait dipol moment değeri 5,4799 Debye olarak hesaplanırken, Dimer A yapısının dipol moment değeri 0 Debye olarak hesaplanmıştır. Bunun sebebi Dimer A yapısının, 7-br-1 yapısının uzaydaki noktasal simetriği kullanılarak elde edilmesinden dolayı dipol moment vektörlerinin birbirlerini sıfırlaması olarak öngörülmüştür.



Tablo 6.13. Dimer A ve 7-br-1 yapılarının karşılaştırmalı bağ açısı ve bağ uzunluğu.

Bağ Uzunlukları	X-ray	7-br-1	Dimer A	Bağ Açıları	X-ray	7-br-1	Dimer A
C(1)—C(2)	1,408 <sup>c</sup>	1,408	1,408	C(1)—C(2)—C(3)	119,7 <sup>d</sup>	121,37	121,58
C(2)—C(3)	1,385 <sup>a</sup>	1,388	1,388	C(2)—C(3)—C(4)	118,8 <sup>d</sup>	118,53	118,36
C(3)—C(4)	1,395 <sup>a</sup>	1,395	1,395	C(3)—C(4)—C(5)	120,6 <sup>d</sup>	120,33	120,29
C(4)—C(5)	1,392 <sup>d</sup>	1,397	1,396	C(4)—C(5)—C(6)	121,4 <sup>d</sup>	120,98	121,26
C(5)—C(6)	1,393 <sup>d</sup>	1,397	1,399	C(5)—C(6)—C(1)	117,0 <sup>d</sup>	118,95	118,64
C(6)—C(1)	1,390 <sup>d</sup>	1,387	1,387	C(5)—C(6)—Br(12)	-	120,91	120,77
C(2)—C(8)	1,448 <sup>a</sup>	1,475	1,473	C(1)—C(6)—Br(12)	-	120,14	120,59
C(8)—C(7)	1,539 <sup>d</sup>	1,576	1,572	C(6)—C(1)—N(13)	129,9 <sup>c</sup>	129,19	129,12
C(7)—N(13)	1,353 <sup>b</sup>	1,387	1,369	C(2)—C(1)—N(13)	108,7 <sup>d</sup>	110,98	111,01
C(1)—N(13)	1,413 <sup>a</sup>	1,396	1,402	C(1)—N(13)—C(7)	111,8 <sup>d</sup>	111,90	111,47
C(7)—O(14)	1,241 <sup>b</sup>	1,202	1,214	N(13)—C(7)—C(8)	107,3 <sup>b</sup>	104,79	105,82
C(8)—O(15)	-	1,203	1,203	C(7)—C(8)—C(2)	101,6 <sup>d</sup>	104,89	104,47
C(6)—Br(12)	1,904 <sup>e</sup>	1,912	1,907	C(8)—C(2)—C(1)	106,8 <sup>c</sup>	107,35	107,23
N(13)—H(16)	-	1,010	1,025	C(8)—C(2)—C(3)	130,4 <sup>d</sup>	131,28	131,19
				C(2)—C(8)—O(15)	-	130,48	130,84
Intermolecular				C(7)—C(8)—O(15)	-	124,63	124,69
N(13)—H(16) - - O(30)			1,9173	N(13)—C(7)—O(14)	126,5 <sup>b</sup>	127,36	127,74
(O(14) - - H(32)—N(29))				C(8)—C(7)—O(14)	-	127,86	126,43
				C(1)—N(13)—H(16)	-	124,31	126,17
				C(7)—N(13)—H(16)	-	123,69	122,36

a; [67], b; [68], c; [69], d; [70] ve d; [67] numaralı kaynaklardan alınmış deneysel verilerdir

Tablo 6.13'ten de görüleceği gibi dimerizasyon molekül içi bağ uzunluklarını etkilemiştir. 7-br-1 yapısında 1,010 Å olan N(13)—H(16) bağ uzunluğu Dimer A yapısında 1,025 Å olarak hesaplanmıştır. C(7)—O(14) bağına ait uzunluk değeri ise Dimer A yapısında, 7-br-1 yapısından 0,012 Å daha uzun olarak hesaplanmıştır. C(7)—N(13)—H(16), C(1)—N(13)—H(16), C(8)—C(7)—O(14) ve N(13)—C(7)—O(14) açı ölçülerinin sırasıyla 123,69° / 124,31° / 127,86° / 127,36°'den 122,36° / 126,17° / 126,43° / 127,74°'ye geldiği hesaplanmıştır.

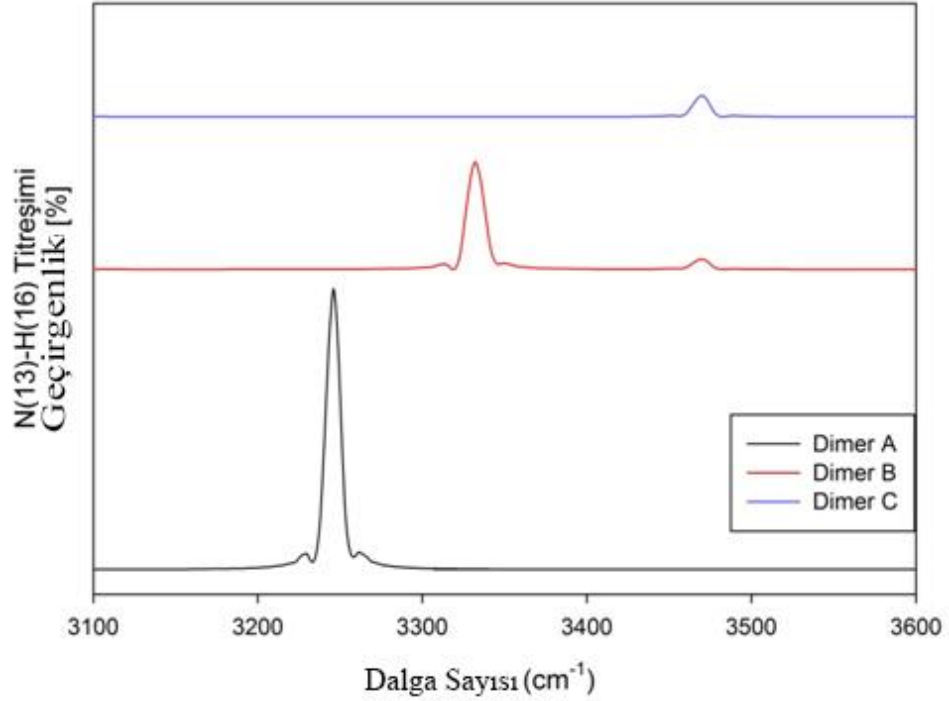
Tablo 6.14. Dimer A ve 7-br-1 yapılarına ait frekanslar

No	7-br-1			Dimer A			
	Scal.fre.	I <sub>IR</sub>	A <sub>RA</sub>	Scal.fre.	I <sub>IR</sub> (A <sub>RA</sub> ) <sup>a</sup>	Scal.fre.	A <sub>RA</sub> (I <sub>IR</sub> ) <sup>b</sup>
υ <sub>1</sub>	3470	59,46	97,04	3246	1668,23 (0)	3220	850,50 (0)
υ <sub>2</sub>	3070	4,11	236,28	3069	11,42 (0)	3069	548,46 (0)
υ <sub>3</sub>	3062	0,46	75,06	3062	2,36 (0)	3062	189,52 (0)
υ <sub>4</sub>	3051	0,65	45,55	3050	1,38 (0)	3050	103,98 (0)
υ <sub>5</sub>	1759	311,41	40,03	1727	1348,57 (0)	1709	226,02 (0)
υ <sub>6</sub>	1739	446,96	150,24	1741	466,84 (0)	1742	184,46 (0)
υ <sub>7</sub>	1623	313,76	51,50	1618	859,22 (0)	1623	137,07 (0)
υ <sub>8</sub>	1587	8,56	12,47	1590	25,16 (0)	1589	2076 (0)
υ <sub>9</sub>	1479	82,29	5,92	1479	260,73 (0)	1482	28,04 (0)
υ <sub>10</sub>	1435	68,91	5,00	1431	159,82 (0)	1433	21,60 (0)
υ <sub>11</sub>	1373	17,54	24,36	1399	160,71 (0)	1405	147,61 (0)
υ <sub>12</sub>	1303	101,74	5,40	1314	160,36 (0)	1315	16,88 (0)
υ <sub>13</sub>	1272	12,65	36,83	1286	92,680 (0)	1285	37,34 (0)
υ <sub>14</sub>	1220	10,47	5,14	1227	20,64 (0)	1225	14,66 (0)
υ <sub>15</sub>	1179	6,13	18,75	1189	39,87 (0)	1185	168,02 (0)
υ <sub>16</sub>	1141	96,62	36,24	1176	104,21 (0)	1172	34,98 (0)
υ <sub>17</sub>	1117	114,04	3,38	1120	136,21 (0)	1119	16,83 (0)
υ <sub>18</sub>	1059	8,60	23,84	1060	4,67 (0)	1060	50,85 (0)
υ <sub>19</sub>	972	0,43	0,06	970	0,70 (0)	970	0,02 (0)
υ <sub>20</sub>	934	30,17	2,04	944	137,95 (0)	944	7,81 (0)
υ <sub>21</sub>	927	0,02	0,04	926	0,01 (0)	926	0,09 (0)
υ <sub>22</sub>	875	14,26	10,80	877	3,57 (0)	875	25,51 (0)
υ <sub>23</sub>	818	4,75	0,30	821	22,65 (0)	820	0,74 (0)
υ <sub>24</sub>	782	22,57	4,63	787	44,44 (0)	787	17,46 (0)
υ <sub>25</sub>	764	37,51	0,17	769	3,48 (0)	764	0,46 (0)
υ <sub>26</sub>	723	8,42	0,04	718	70,84 (0)	709	0,06 (0)
υ <sub>27</sub>	668	5,35	5,64	687	33,30 (0)	679	8,86 (0)
υ <sub>28</sub>	645	2,22	4,49	647	22,24 (0)	647	26,18 (0)
υ <sub>29</sub>	553	6,51	4,23	558	15,06 (0)	557	10,27 (0)
υ <sub>30</sub>	541	0,25	0,02	542	0,01 (0)	543	0,003 (0)
υ <sub>31</sub>	520	72,9	0,07	497	1,46 (0)	500	0,63 (0)
υ <sub>32</sub>	499	9,43	14,29	500	28,48 (0)	504	35,34 (0)
υ <sub>33</sub>	472	43,7	0,42	760	170,73 (0)	745	0,01 (0)
υ <sub>34</sub>	397	0,68	0,87	415	12,99 (0)	422	1,02 (0)
υ <sub>35</sub>	326	2,11	1,01	352	26,29 (0)	340	6,21 (0)
υ <sub>36</sub>	298	3,41	5,21	302	3,52 (0)	301	8,94 (0)
υ <sub>37</sub>	284	3,28	4,62	285	10,57 (0)	290	8,65 (0)
υ <sub>38</sub>	263	0,15	0,95	271	1,45 (0)	269	1,74 (0)
υ <sub>39</sub>	182	0,46	1,34	183	1,40 (0)	183	2,61 (0)
υ <sub>40</sub>	130	1,66	2,39	135	11,43 (0)	147	4,77 (0)
υ <sub>41</sub>	106	0,46	0,29	124	0,50 (0)	119	0,23 (0)
υ <sub>42</sub>	78	2,00	0,71	81	3,35 (0)	93	1,67 (0)

1700 cm<sup>-1</sup> üzeri dalga boyları için 0.958, 1700cm<sup>-1</sup> altı dalga boyları için 0.983 çarpım faktörleri kullanılmıştır. Hesaplanan ikili spektrumdan; a: IR inaktif ve b: Raman inaktif

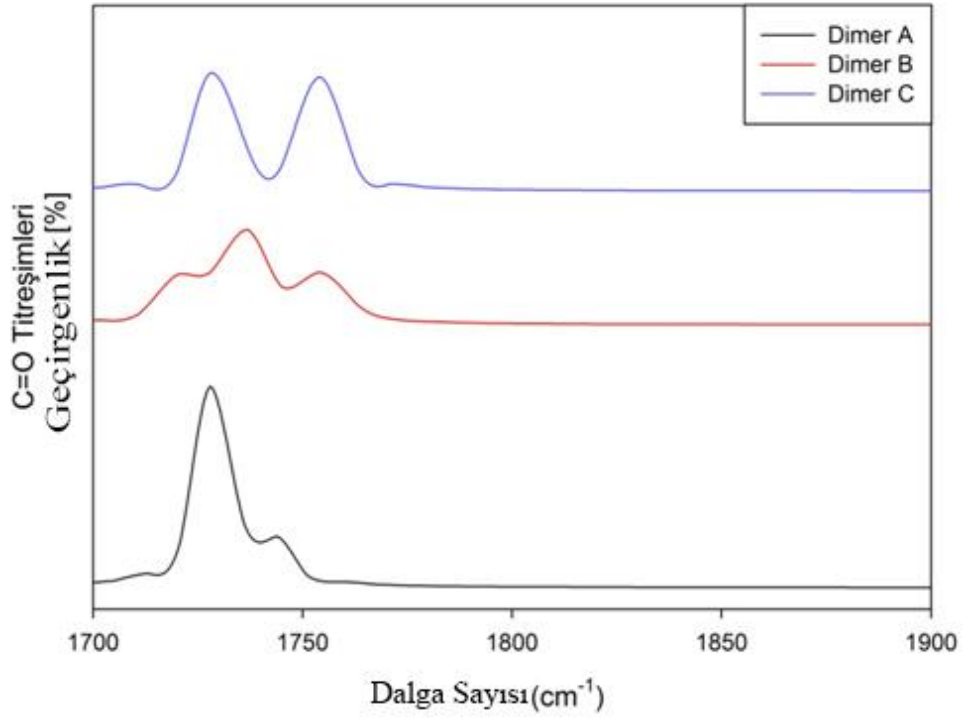
Tablo 6.14’te verilen Dimer A yapısına ait frekans değerlerinden görülebileceği üzere titreşim frekanslarında değişimler olmuştur. Üç dimer yapıya ait N–H ve C=O titreşim frekansları Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’te karşılaştırılmıştır. Şekilden de anlaşılacağı üzere; dimerleşme sonucu oluşan hidrojen bağı mesafeleri azaldıkça frekans kaymaları artmıştır.

7-br-1 yapısı için hesaplanan  $\nu(\text{N-H})$  titreşimine ait frekans değeri  $3470 \text{ cm}^{-1}$  iken Dimer A yapısı için aynı titreşim frekansı ikili band olarak  $3246 \text{ cm}^{-1}$  (IR) ve  $3220 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) şeklindedir.



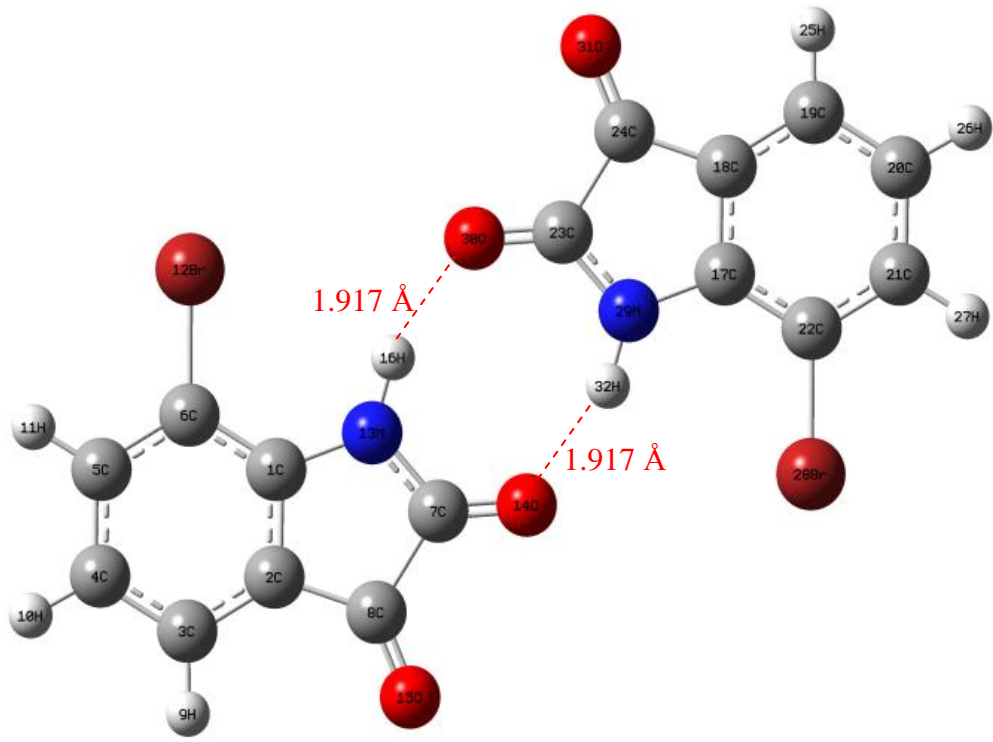
Şekil 6.13. N(13)–H(16) bağının dimer yapılarıdaki bağ gerilmesi titreşimi frekansları

$\nu(\text{C}(7)=\text{O}(14))$  titreşim frekansı değeri 7-br-1 yapısı için  $1759 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmış olup, Dimer A yapısı için  $1727 \text{ cm}^{-1}$  (IR) ve  $1709 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) olarak hesaplanmıştır.  $\nu(\text{C}(8)=\text{O}(15))$  titreşim frekansı 7-br-1 yapısında  $1739 \text{ cm}^{-1}$ ’de iken Dimer A yapısında  $1741 \text{ cm}^{-1}$  (IR) ve  $1742 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) olarak hesaplanmıştır. C=O bantlarındaki frekans kaymaları Şekil 6.14’te verilmiştir.

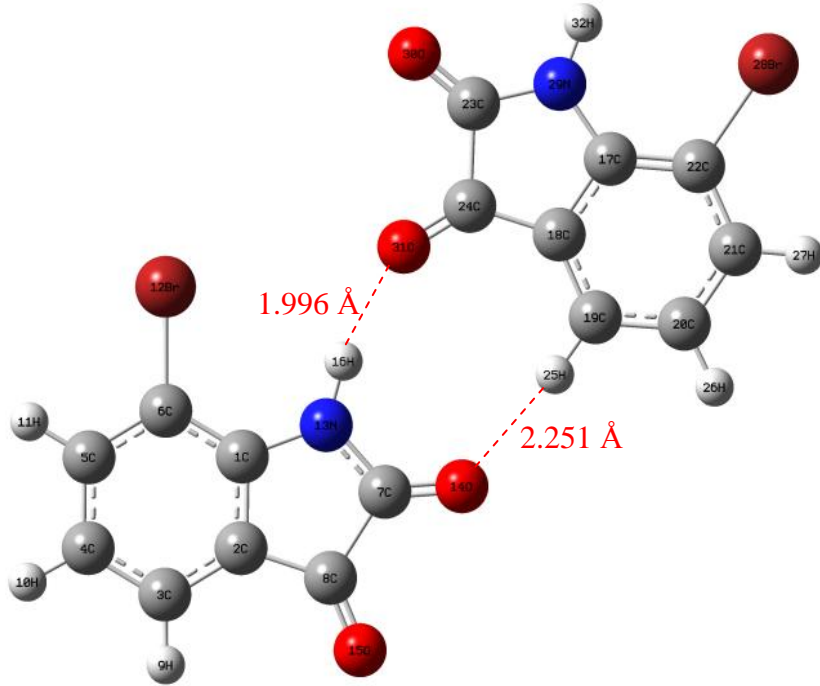


Şekil 6.14. C=O bağ gerilmesi titreşimlerinin dimer yapılarıdaki frekansları

Dimer A yapısına ait frekans değerlerinin monomer yapıya (7-br-1) göre daha düşük enerji seviyelerine kaydığı görülmüştür. Bu durum moleküller arası hidrojen bağının bir sonucudur. Hidrojen bağında genellikle O/N-H---O bağları C-H---O bağlarından daha güçlü ve daha kısa olmaktadır [100]. Dimer A yapısında C(7)=O(14)---H(32) ve C(23)=O(30)---H(16) şeklinde oluşan iki hidrojen bağının uzunlukları eşit ve uzunlukları 1,917 Å'dur. Bu değer literatürde rastlanan C=O---H hidrojen bağına ait değerlerle uyumludur [93, 94, 95].

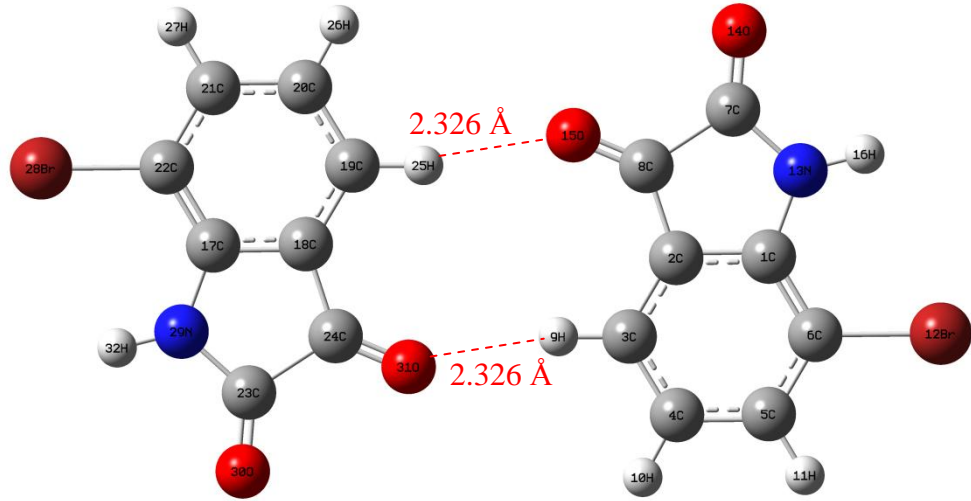


Dimer A



Dimer B

Şekil 6.15. Dimer yapılar



Dimer C

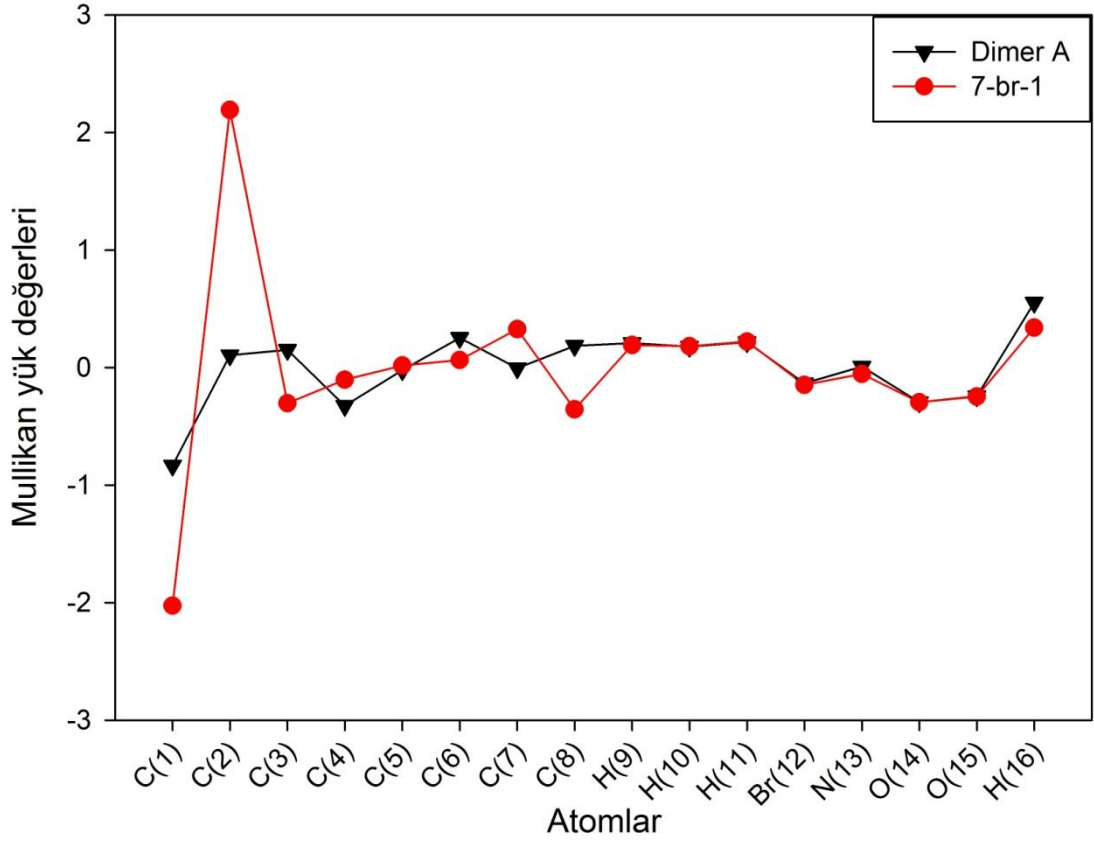
Şekil 6.15'in devamı

En kararlı dimer yapı olan Dimer A yapısına ait NBO ve Mullikan yükleri Tablo 6.15'te verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi monomer yapının ayna simetrisi şeklinde oluşturulan dimer yapıda birbirinin eşi sayılabilecek atomlara ait yük değerleri eşittir. Daha önce bahsettiğimiz gibi dipol momentin sıfır olması da bu yüzdendir.

Tablo 6.15. Dimer A yapısının NBO ve Mullikan yükleri

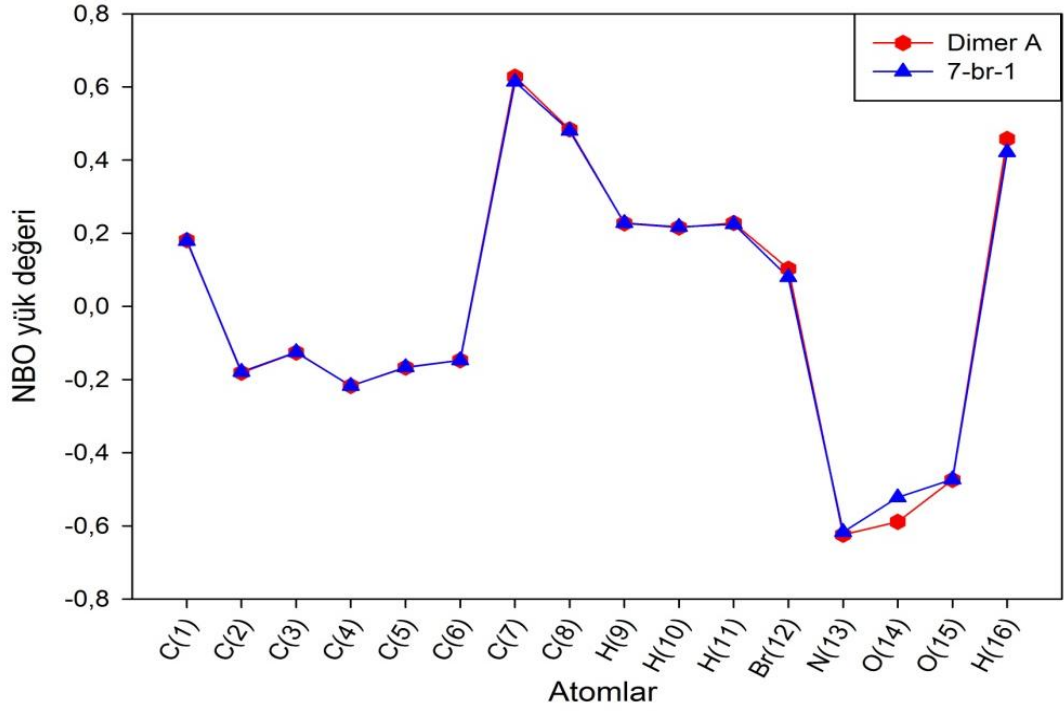
NBO				Mullikan			
C(1)	0,181	C(17)	0,181	C(1)	-0,833	C(17)	-0,833
C(2)	-0,181	C(18)	-0,181	C(2)	0,105	C(18)	0,105
C(3)	-0,126	C(19)	-0,126	C(3)	0,150	C(19)	0,150
C(4)	-0,217	C(20)	-0,217	C(4)	-0,325	C(20)	-0,325
C(5)	-0,167	C(21)	-0,167	C(5)	-0,022	C(21)	-0,022
C(6)	-0,147	C(22)	-0,147	C(6)	0,253	C(22)	0,253
C(7)	0,628	C(23)	0,628	C(7)	-0,005	C(23)	-0,005
C(8)	0,484	C(24)	0,484	C(8)	0,184	C(24)	0,184
H(9)	0,227	H(25)	0,227	H(9)	0,209	H(25)	0,209
H(10)	0,216	H(26)	0,216	H(10)	0,177	H(26)	0,177
H(11)	0,228	H(27)	0,228	H(11)	0,216	H(27)	0,216
Br(12)	0,103	Br(28)	0,103	Br(12)	-0,133	Br(28)	-0,133
N(13)	-0,624	N(29)	-0,624	N(13)	0,009	N(29)	0,009
O(14)	-0,589	O(30)	-0,589	O(14)	-0,294	O(30)	-0,294
O(15)	-0,474	O(31)	-0,474	O(15)	-0,244	O(31)	-0,244
H(16)	0,458	H(32)	0,458	H(16)	0,552	H(32)	0,552

Mullikan yük analizi yük yoğunluğunu değerlendirdiğinden monomer en kararlı yapı ile en kararlı dimer yapının Mullikan yükleri arasında, bazı atomlar için oldukça yüksek farklar görülmüştür (Şekil 6.16).



Şekil 6.16. Monomer ve dimer yapı Mullikan yük karşılaştırması

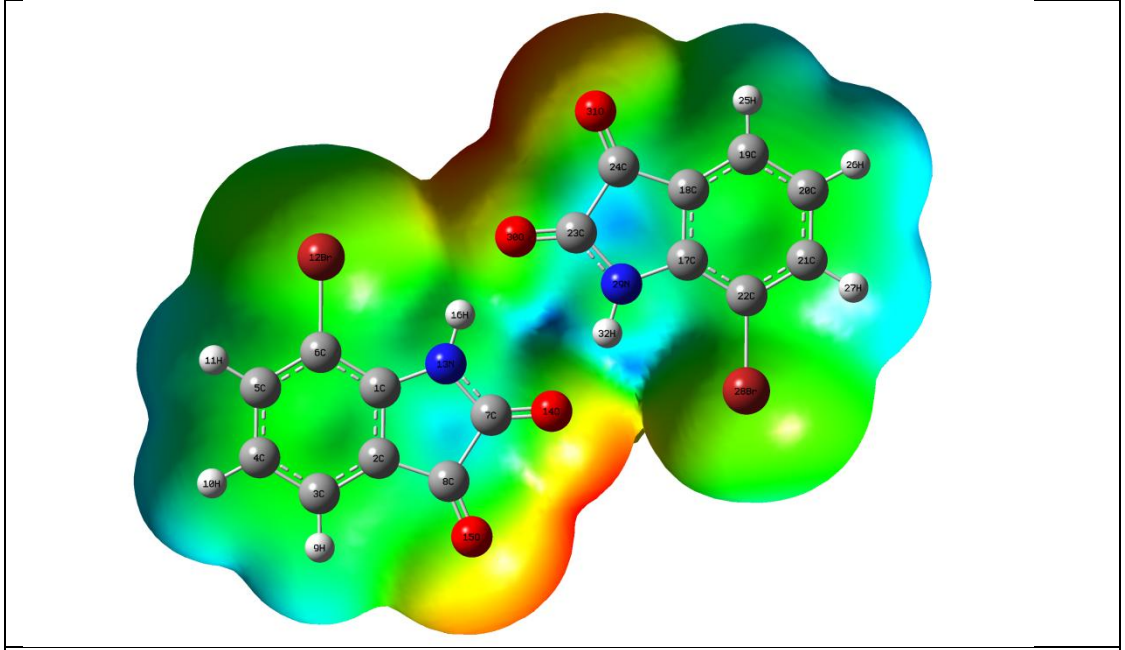
NBO analizine bakıldığında ise dimerleşme esnasında etkileşime giren atomlar dışında çoğunlukla yük değerlerinin korunduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.17 bu değişimi çok daha net göstermektedir. NBO analizinin Mullikan yük dağılımından daha güvenilir olduğu literatürde rapor edilmiştir. Bu bilgi ışığında dimerizasyon sonucunda yüklerin NBO analizindeki gibi olması daha muhtemeldir sonucuna ulaşabiliriz.



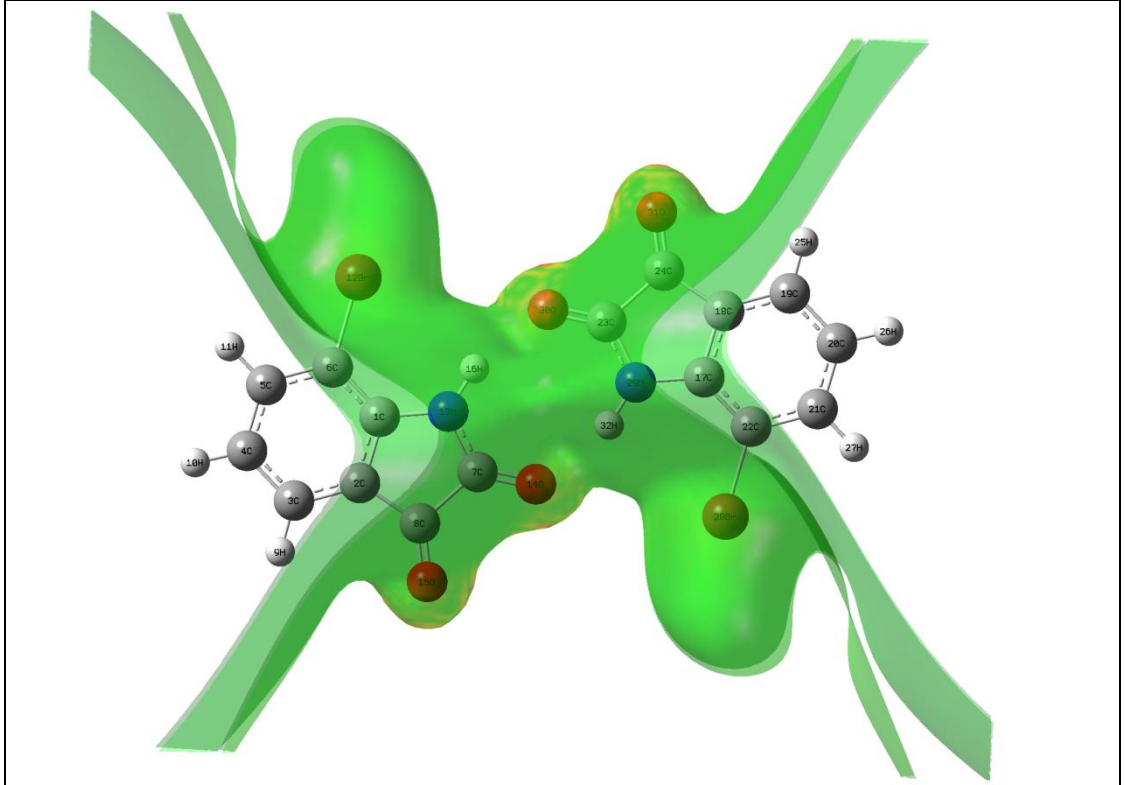
Şekil 6.17. Dimer A ve 7-br-1 yapılarına ait NBO yük değerleri

Dimerleşme sonucu elde edilen en kararlı yapı olan Dimer A yapısına ait MEP, ESP ve ESP+Contour gösterimleri Şekil 6.18'de verilmiştir. Burada 7-br-1 yapısına benzer olarak oksijen atomlarının çevresinde kırmızı renk görülmüştür. Bu da negatif yük yoğunluğunun bu bölgede fazla olduğunu göstermiştir. 7-br-1 yapısında H(16) atomu çevresindeki koyu mavi rengin dimerleşme sonucunda H(16) ve H(32) atomlarının ortasında yer aldığı görülmüştür. Bu durum bize elektronca en fakir bölgenin bu bölge olduğunu göstermiştir.



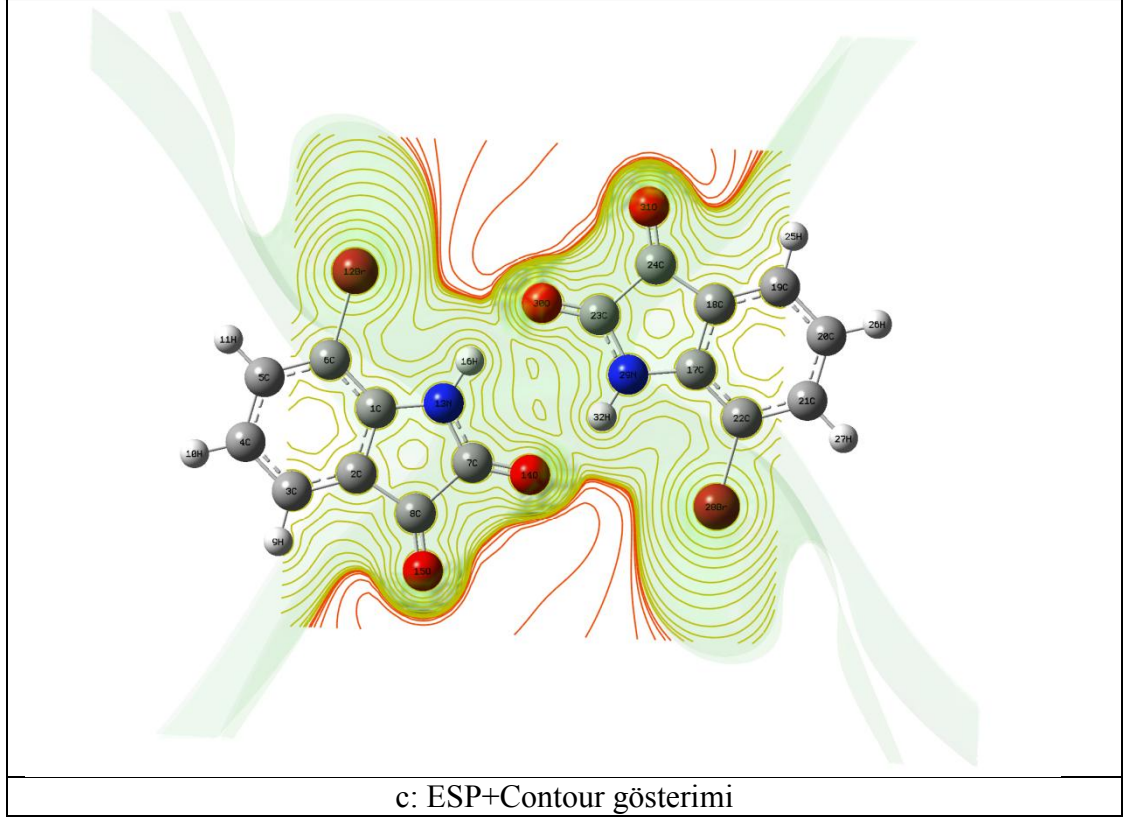


a: MEP gösterimi



b: ESP gösterimi

Şekil 6.18. Dimer A yapısının MEP, ESP ve ESP+Contour gösterimi



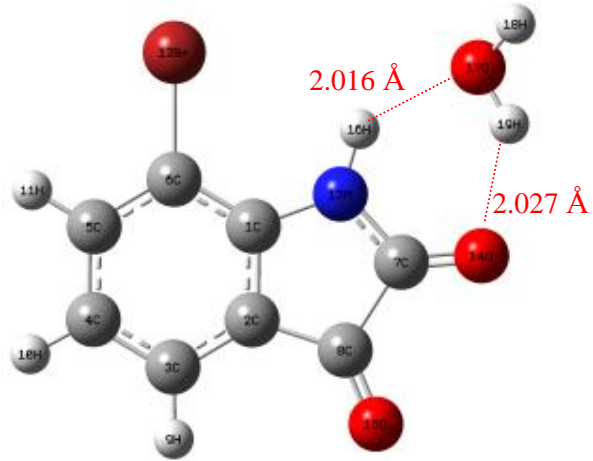
Şekil 6.18'nin devamı

## 6.9. Hidrojen Bağı Etkileşimi

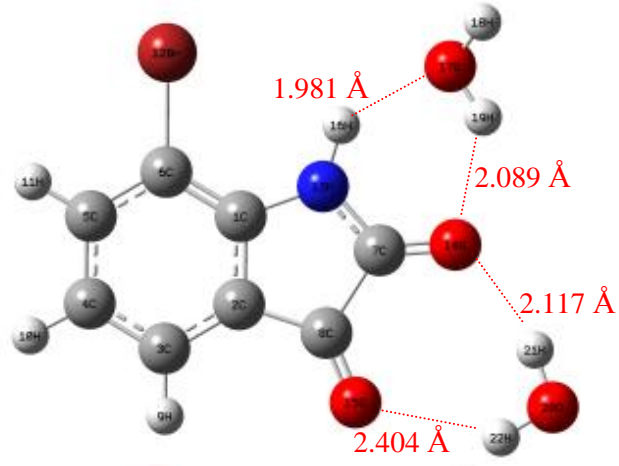
Bir molekülün kısmi pozitif yüklü H atomu, diğer molekülün F, N, O, Cl ve S gibi elektronegatifliği yüksek atomlarının ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilirse aralarında oluşan güçlü etkileşim hidrojen bağı olarak adlandırılır [96]. Hidrojen bağı doğadaki kovalent olmayan bağlardan biridir [97].

Hidrojen bağı incelemesi için en kararlı monomer yapı olan 7-br-1 yapısına su molekülü yaklaştırılarak kompleks yapılar oluşturulmuştur. Buradaki amacımız bir, iki, üç ve daha fazla su molekülünün 7-bromoisatin molekülü üzerinde oluşturduğu etkiyi incelemektir. Oluşan yapılar B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ve baz seti kullanılarak normalize edilmiştir. Normalizasyon sonucu elde edilen yapılar üzerinde bağ açısı, bağ uzunluğu, frekans kaymaları ve moleküller arası hidrojen bağı incelenmiştir.

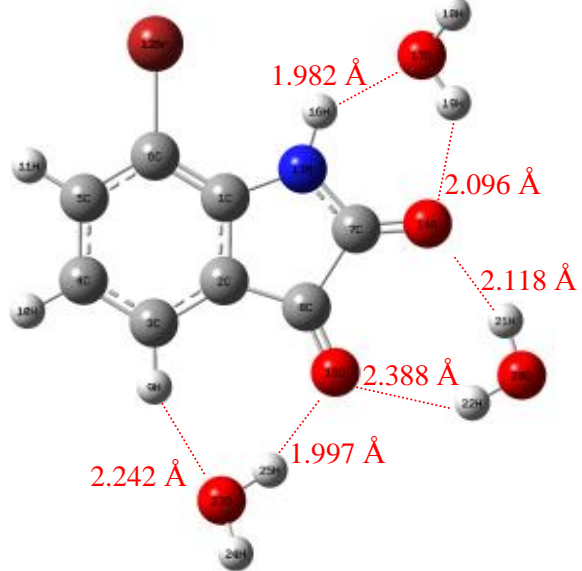
C1



C2

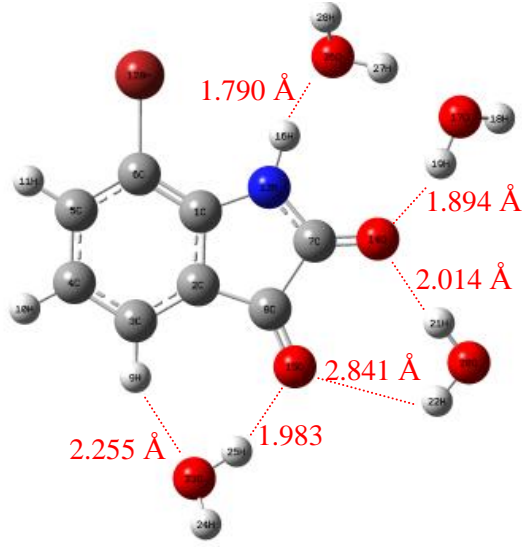


C3



Şekil 6.19: Kompleks yapılar ve hidrojen bağı uzunlukları

C4



Şekil 6.19'un devamı

Şekil 6.19'da elde edilen kompleks yapılar verilmiştir. Bu yapılarda oluşan N–H---O, C–H---O ve C=O---H hidrojen bağı mesafeleri şekil üzerinde verilmiştir. Elde edilen kompleks yapılara ait enerji değerleri Tablo 6.16'da, moleküller arası ve molekül içi bağ uzunlukları Tablo 6.17'de verilmiştir.

Tablo 6.16. *Kompleks yapıların toplam enerji değerleri*

Yapılar	Toplam Enerji (a.u)	Dipol Moment (D)
C1	-3163.22080183	3.9656
C2	-3239.68835899	7.3246
C3	-3316.15670005	5.8405
C4	-3392.63381453	5.0586

Tablo 6.16'dan anlaşılacağı üzere yaklaştırılan su molekülü sayısına bağlı olarak, enerji negatif yönde artış göstermiştir. Yaklaştırılan su moleküllerin etkisini incelemek için C=O ve N–H bağları referans seçilmiştir.

Tablo 6.17. Kompleks yapıların molekül içi ve moleküller arası bağ uzunlukları

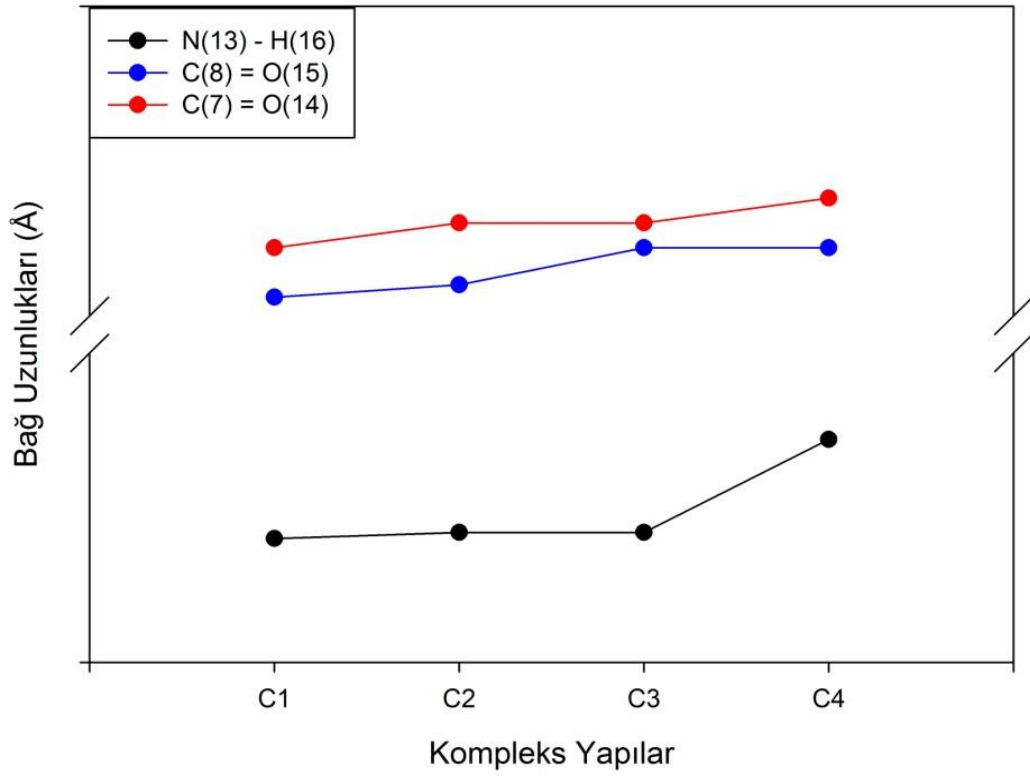
No	Hidrojen Bağı Uzunlukları		Bağ Uzunlukları			
	Moleküller Arası	Molekül İçi	Br(12)-C(6)	N(13)-H(16)	O(14)=C(7)	O(15)=C(8)
C1	H(16)---O(17)=2,016	Br(12)---H(16)=3,019	1,9095	1,0195	1,2111	1,2030
	O(14)---H(19)=2,027	O(14)---H(16)=2,648				
		O(15)---H(9)=3,052				
C2	H(16)---O(17)=1,981	Br(12)---H(16)=3,019	1,9079	1,0208	1,2148	1,2051
	O(14)---H(19)=2,089	O(14)---H(16)=2,643				
	O(14)---H(21)=2,117	O(15)---H(9)=3,058				
	O(15)---H(22)=2,404					
C3	H(16)---O(17)=1,982	Br(12)---H(16)=3,015	1,9084	1,0207	1,2148	1,2113
	O(14)---H(19)=2,096	O(14)---H(16)=2,645				
	O(14)---H(21)=2,118	O(15)---H(9)=3,081				
	O(15)---H(22)=2,388					
	O(15)---H(25)=1,997					
	H(9)---O(23)=2,242					
C4	H(16)---O(26)=1,79	Br(12)---H(16)=3,015	1,9078	1,0358	1,2190	1,2109
	O(14)---H(19)=1,894	O(14)---H(16)=2,645				
	O(14)---H(21)=2,014	O(15)---H(9)=3,081				
	O(15)---H(22)=2,841					
	O(15)---H(25)=1,983					
	H(9)---O(23)=2,255					

Kompleks yapılarda elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açısı gibi değişiklikler 7-br-1 yapısı ile kıyaslanmıştır. Tüm yapılara ait bağ uzunlukları Tablo 6.18’de verilmiştir. N(13)–H(16), C(7)=O(14) ve C(8)=O(15) bağ uzunluklarında oluşan değişimler Şekil 6.19’da verilmiştir. En kararlı monomer yapı olan 7-br-1 yapısında 1,01 Å olan N(13)–H(16) bağ uzunluğu 7-br-1 molekülüne yaklaştırılan su moleküllerinin sayısı arttıkça artış göstermiş ve C4 kompleks yapısında 1,0358 Å olarak en yüksek değerde hesaplanmıştır. Benzer şekilde C(7)=O(14) ve C(8)=O(15) bağ uzunluklarında da artış hesaplanmıştır. Kuşkusuz bu durumun hidrojen bağının bağ uzunlukları üzerindeki etkisini göstermektedir.

Tablo 6.18. *Kompleks yapılar ve 7-br-1 yapısına ait bağ uzunlukları*

Bağlar	7-br-1	C1	C2	C3	C4
C(1)-C(2)	1,4080	1,4085	1,4084	1,4113	1,4118
C(2)-C(3)	1,3880	1,3879	1,3887	1,3924	1,3919
C(3)-C(4)	1,3950	1,3952	1,3949	1,3952	1,3950
C(4)-C(5)	1,3970	1,3965	1,3965	1,3959	1,3952
C(5)-C(6)	1,3970	1,3981	1,3988	1,3994	1,4004
C(6)-C(1)	1,3870	1,3869	1,3858	1,3842	1,3849
C(2)-C(8)	1,4750	1,4741	1,4705	1,4646	1,4637
C(8)-C(7)	1,5760	1,5723	1,5720	1,5710	1,5673
C(7)-N(13)	1,3870	1,3744	1,3675	1,3655	1,3590
C(1)-N(13)	1,3960	1,3974	1,3999	1,4000	1,4054
C(7)=O(14)	1,2020	1,2111	1,2148	1,2148	1,2190
C(8)=O(15)	1,2030	1,2030	1,2051	1,2113	1,2109
C(6)-Br(12)	1,9120	1,9095	1,9079	1,9084	1,9078
N(13)-H(16)	1,0100	1,0195	1,0208	1,0207	1,0358

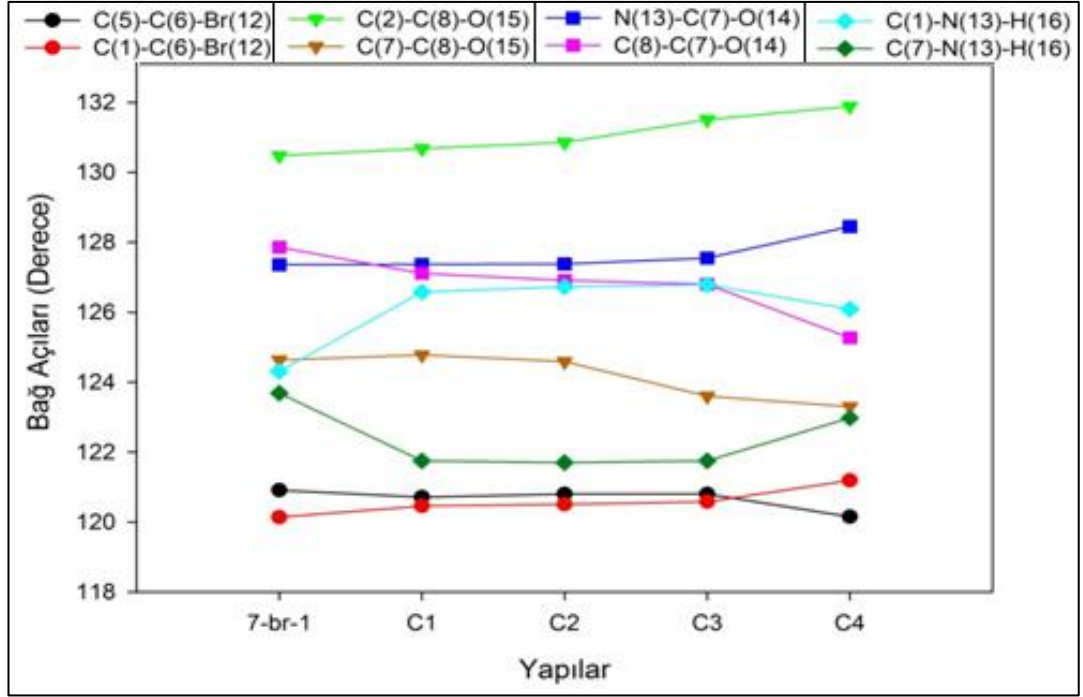
Bağ açıları su moleküllerinin sayıları ile ilişkili olarak artışlar gözlenmiştir. Tablo 6.19’da kompleks yapılara ait bağ açıları 7-br-1 yapısı ile birlikte verilmiştir. Bağ açılarındaki değişim hidrojen bağının olduğu atoma yakın bağlar ve hidrojen bağı sayısına bağlı olmak üzere farklılıklar göstermiştir. Şekil 6.21 incelendiğinde bağ açılarındaki değişiminin en fazla olduğu yapı C4 olduğu ortaya çıkmıştır. Bu durum hidrojen bağı etkileşmesinin bağlar üzerindeki etkilerini ortaya koymuştur. Hidrojen bağı mesafesinin en küçük olduğu yapıda en yüksek frekans kaymaları gözlenmiştir.



Şekil 6.20. Kompleks yapılara ait bağ uzunlukları değişimi

Tablo 6.19. Kompleks yapılar ve 7-br-1 yapısına ait bağ açısı değerleri

Angles	7-br-1	C1	C2	C3	C4
C(5)—C(6)—Br(12)	120,91	120,71	120,80	120,80	120,15
C(1)—C(6)—Br(12)	120,14	120,46	120,51	120,58	121,19
C(2)—C(8)—O(15)	130,48	130,68	130,86	131,51	131,89
C(7)—C(8)—O(15)	124,63	124,78	124,59	123,60	123,30
N(13)—C(7)—O(14)	127,36	127,37	127,38	127,55	128,45
C(8)—C(7)—O(14)	127,86	127,11	126,91	126,80	125,27
C(1)—N(13)—H(16)	124,31	126,58	126,73	126,79	126,09
C(7)—N(13)—H(16)	123,69	121,75	121,70	121,75	122,98



Şekil 6.21. 7-br-1, C1, C2, C3, C4 yapılarına ait bazı bağ açısı değişimleri

Hidrojen bağı etkileşmeleri bazı frekans kaymalarına da neden olmuştur ve bu kaymaları gösteren veriler Tablo 6.19'da verilmiştir.

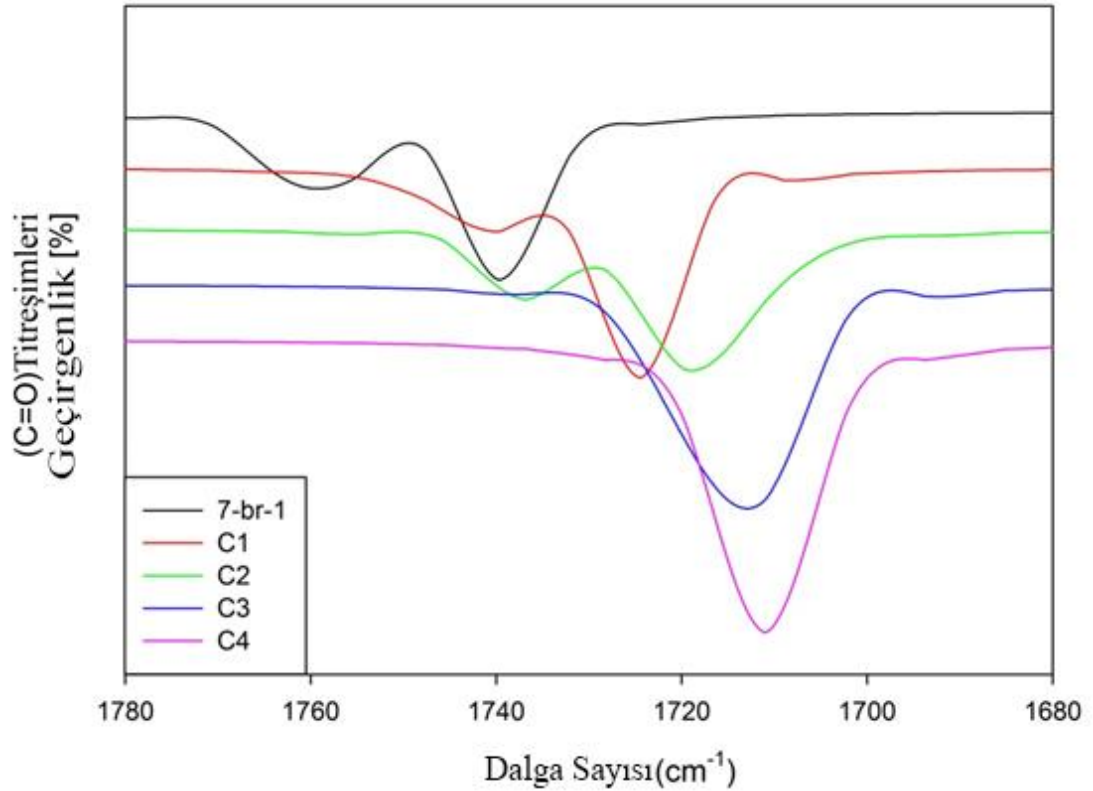
Hidrojen ve oksijen atomları arasındaki van der Waals mesafesi 2,5 Å'dur [49, 98]. Bu iki atom arasındaki mesafe 2,5 Å'un altına düştüğünde hidrojen bağı oluşur [49, 98]. Atomlar arası mesafe aynı zamanda hidrojen bağının gücünü de göstermektedir [99]. Teorik hesaplamamızda, C4 kompleks yapısındaki O(26)---H(16) hidrojen bağı; en kısa hidrojen bağı olarak hesaplanmış olup en güçlü bağ olarak kaydedilmiştir. Ayrıca O(26)---H(16) hidrojen bağının etkilediği N-H bağ gerilmesi C1 yapısından C4 yapısına gidildikçe düşük frekanslara kaymıştır (Bakınız Şekil 6.23). C4 yapısındaki N-H bağ gerilmesi titreşimi, en kararlı monomer yapı olan 7-br-1 yapısındaki titreşim frekansına göre düşük frekansa kaymıştır (Bakınız Tablo 6.20). Elde edilen tüm kompleks yapılardaki C=O bağ gerilmesi (C(7)=O(14) ve C(8)=O(15)), 7-br-1 yapısındaki göre düşük frekans değerlerine kaymışlardır (Tablo 6.20 ve Şekil 6.22). Bir su molekülü eklenen C1 yapısında görülen frekans kaymalarının su molekülü sayısının artmasıyla diğer yapılarda arttığı görülmüştür. Hidrojen bağı sayısının arttığı yapılarda düzenli bir frekans düşüşü gözle çarpmıştır. Bu durum bize hidrojen bağının frekans değerlerinde oluşturduğu etkiyi gösterir



[100]. Hesaplanan frekans kaymalarından en büyük kayma O(26)---H(16) hidrojen bağının etkilediği N–H bağ gerilmesi titreşiminde gözlenmiştir. Bu durum hidrojen bağının güçlü olmasından kaynaklanmıştır.

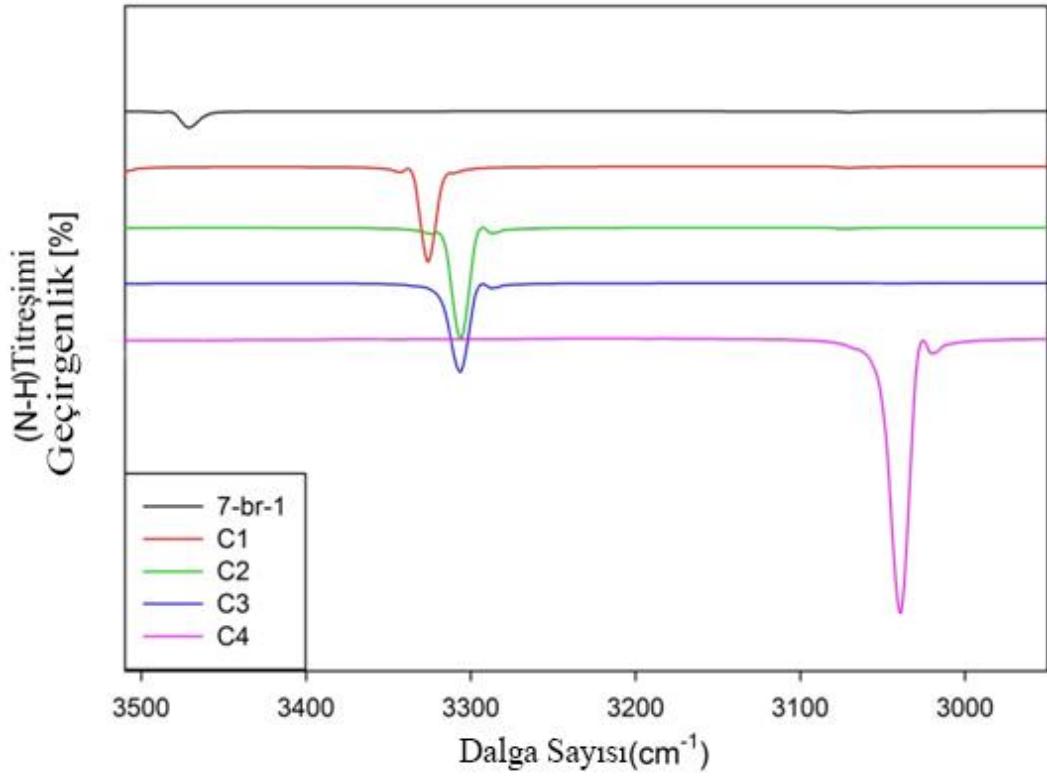
Tablo 6.20. Seçili bağlara ait frekans ve bağ uzunluğu değerleri

	N(13)–H(16)		C(7)=O(14)		C(8)=O(15)	
	Frekans	Bağ Uzunluğu	Frekans	Bağ Uzunluğu	Frekans	Bağ Uzunluğu
7-br-1	3470	1.001	1759	1.202	1739	1.203
C1	3325	1.020	1726	1.211	1742	1.203
C2	3307	1.021	1717	1.215	1735	1.206
C3	3309	1.021	1719	1.215	1711	1.211
C4	3041	1.036	1709	1.219	1716	1.211



Şekil 6.22. C=O titreşim frekanslarındaki kayma

C1 kompleks yapısından C4 kompleks yapısına doğru gidildikçe bağ açıları ve bağ uzunluklarında genel bir artış görülmüştür. Bu artışla ilişkili olarak titreşim frekanslarında da değişimler görülmüştür. Bu artışın sebebi hidrojen bağı mesafelerinin; su molekülü sayısı arttıkça azalması ve bu kısalan hidrojen bağının kuvvetlenmesinden dolayı diğer bağ uzunlukları üzerine etki ederek frekans kaymalarına yol açmasıdır.



Şekil 6.23. N-H frekansındaki kayma

## 7. GENEL SONUÇLAR

7-Bromoisatin molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları ve işaretlemeleri B3LYP 6-311++G(d,p) kuantum kimyasal hesaplama yöntemi kullanılarak tamamlanmıştır. Bu çalışmanın sonucu olarak, aşağıdaki durumlar özetlenebilir:

- Gaz fazında yapılan enerji hesaplamalarında 7-Bromoisatin molekülünün en kararlı yapısının 7-br-1 yapısı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonucun doğruluğu Boltzman dağılımına göre yapılan hesaplamalar sonucunda ortaya çıkan %99,99'lük oranla sağlanmıştır.
- Deneysel olarak elde edilen IR ve Raman titreşim grafikleri teorik hesaplamalarımızda elde edilen grafikler ile karşılaştırılmış ve aralarındaki uyum B3LYP 6-311++G(d,p) yönteminin güvenilirliğini ortaya çıkarmıştır.
- NBO ve Mullikan yük değerlikleri için yapılan karşılaştırmalarda ise NBO yük analizinin Mullikan yük analizine göre daha doğal sonuçlar verdiği görülmüştür.
- HOMO-LUMO enerjileri incelendiğinde 7-bromoisatin molekülünün kimyasala yapısı ve özellikleri hakkında bilgi edindik. Bu bilgiler ışığında 7-bromoisatin molekülünün isatin molekülünden daha yumuşak bir yapıya sahip olduğunu gördük.
- 7-br-1 yapısının MEP analizi yapıldığında molekül üzerinde pozitif ve negatif yük bölgelerinin tespiti görsel olarak sunulmuştur.
- Dimerleşme ile iki monomer yapı arasındaki hidrojen bağı ve bu bağı diğer bağlar ve titreşimler üzerine etkisi incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda Dimer A yapısı en kararlı dimer olarak bulunmuştur. Dimer A yapısına ait bağ gerilmeleri ve frekans kaymaları incelenerek karşılaştırmalar yapılmıştır.
- Dimerleşme sonucunda yük dağılımlarının dimerleşmeye bağlı olarak değişimleri incelenerek grafiklerle desteklenmiştir. Bu incelemede dimerleşmenin gerçekleştiği atomlardaki yük değişimleri gözlemlenmiştir.
- Hidrojen bağı etkisini araştırmak için en kararlı monomer yapı olan 7-br-1 yapısına su molekülü yaklaştırılarak sonuçları incelenmiştir. Artan su molekülü sayısına bağlı olarak C=O ve N-H bantlarının titreşim ve bağ uzunlukları incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda; su molekülü sayısının

bağlar ve açılar üzerinde kompleksleşmeye bağlı olarak etkili olduğu gözlemlenmiştir. Artan su moleküllerine bağlı olarak ise bahsi geçen bağlara ait titreşim frekanslarında daha düşük frekans bölgesine kaymalar kaydedilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Shakeel, F., Haq, N., Alanazi, F.K., Alsarra, I.A. (2015). Thermodynamics of solubility of isatin in (PEG 400 + water) mixed solvent systems at T = (298,15 to 338,15) K. *J. Chem. Thermodynamics*, 82, 156-160
- [2] Pardasani, R.T., Ghosh, R., Sherry, D., Mukherjee, T. (1999). Synthetic and spectral studies of novel spiro {bicyclo[3, 3, 0]octene-8,3'(2'H)-indol}-2'-ones obtained from indol-2,3-diones. *Heteroatom. Chem.* 10. 381-384
- [3] Üstün Özgür, M., Erçağ, A. (2002). 4-alkil anilimler ve isatin'den türeyen yeni schiff bazlarının sentezi ve Cu(II), Ni(II) komplekslerinin incelenmesi. *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*. Konya.
- [4] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R. Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C. Millam, J.M. Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N. G., Petersson, A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A. (2004). *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [5] Frisch, A., Nielsen, A.B., Holder, A.J. (2011). *Gaussview Users Manuel*. Gaussian Inc. Pittsburgh.
- [6] SQM version 2.0, Scaled Quantum Mechanical Force Field. (2013). *Green Acres Road*. Fayetteville. Arkansas. USA
- [7] Baker, J. Jarzecki, A.A., Pulay, P. (1998). Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields. *Jorn. Phys. Chem.* 102. 1412–1424
- [8] Yurdakul, Ş. (2010). Badoğlu, S. & Aydın, S. & Çetin, S.Ş. (Eds), *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları*. Gazi Kitabevi, Ankara

- [9] Stratus, H.L. (1968). *Quantum Mechanics*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey
- [10] Ourcell, E.M. (1974). *Electric and Magnetism*. Nasuhoğlu R. (Eds.) KTÜ Yayını. Trabzon
- [11] Chang, R. (1971). *Basic Principles of Spectroscopy*. McGraw - Hill Book Comp. New York
- [12] Kaya, M.F. (2013). Bazı Piroldin Türevlerinin Titreşim Spektroskopisi ile Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya
- [13] Ertaş, H.O. (2013). 2-,3-, ve 4- Nitrobenzoikasit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri
- [14] Özhamam, Z. (2007). 1,2- Bis(2-Piridil)Etilen ve Trans 1,2- Bis(4-Piridil) Etilen Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara
- [15] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). *Enstrümental Analizin İlkeleri*, Kılıç, E. (Eds.), Köseoğlu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık, İstanbul
- [16] Güneş, E. (2012). 2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asitin Yapısının Titreşim Spektroskopisi ile Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kütahya
- [17] Atkins, P.W. (1985). *Quanta: A Handbook of Concepts*. *Oxford University Clarendon pres*. Oxford
- [18] Akar, İ. (2011). Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8-Hidroksikinolin ve Zn ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Kilis Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kilis
- [19] Bransden, B.H., Joachim, C.J. (1983). *Physics of Atom and Molecules*. *Logman*, London
- [20] Erdoğdu, Y. (2008). 1,3-Bis(4-Piperidiyl)Propane Molekülü ve 1,3-Bis(4-Pyridyl)Propane Molekülünün Serbest ve Metal(II) Halide Komplekslerinin Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara
- [21] Pearson, R. (1989). Absolute Electronegativity And Hardness: Applications to Organic Chemistry, *Jorn. Org.Chem.* 54. 1423-1430

- [22] Kutlu, N. (2007). 4-Amino-1H-Benzo[4,5] İmidazo[1,2a] Primidin-2-one Bileşiminin Koordinasyon Modları ve Titreşim Frekanslarının Gaussian 03 ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta
- [23] Barrow, G.M. (1962). Introduction to Spectroscopy. *W.Q. Benjamin Inc.* New York
- [24] Parlak, C. (2009). 1-Fenilpiperazin Molekülünün Titreşim Bandlarının Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi ve Bu Moleküle Ait Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Titreşim Spektroskopisiyle İncelenmesi, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir
- [25] Rao, C. (1963) *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc. New York
- [26] Gündüz T. (1999), *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitapevi, 5. Baskı, Ankara
- [27] Günay, N., Pir, H., Atalay, Y. (2011). L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1, 15-32
- [28] Pearson, R.G. (1986). Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 83, 8440-8441
- [29] Polat, T., Yurdakul, S. (2014). Quantum chemical and spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) investigations of 3-methyl- 3h-imidazole- 4-carbaldehyde. *Spect. Acta A: Molec. and Biomol. Spectr.* 133, 683–696
- [30] Woodward, L.A. (1972). *Introduction to the Theory and Molecular Vibration*. Oxford University Press, Oxford
- [31] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 136, 864 871
- [32] Boobalan M.S., Tamilvendan, D., Amaladasan, M., Ramalingam, S., Prabhu, G.V. (2015). A computational perspective on equilibrium geometry, vibrational spectra and electronic structure of antioxidant active Mannich base 1-[(Pyridin-2-yl amino) methyl] pyrrolidine-2,5-dione. *Jurn. of Molecular Structure*, 1081, 159-174
- [33] Seidy, N., Ghammany, S. (2012). Structural properties, natural bond orbital, theory functional calculations (dft), and energies for the  $\alpha$  halorganic compounds. *Curr. World Environ.* 7(2), 221-226
- [34] Acemioğlu, B. (2000). Ksenten Türevlerinden Pyronin B ve Floresin Bileşiklerinin Çeşitli Çözücü Ortamlardaki Fotofiziksel Özellikleri,

- [35] Atkins, P. W. (1990). *Physical Chemistry, 4. Edition*, W. H. Feeman and Company, New York
- [36] Suppan, P. (1990). Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states. *Jour. of Photochem. and Photobio., A: Chemistry*, 50, 293
- [37] Suppan, P. (1994). *Chemistry and Light*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge
- [38] Rani, S.A., Sobhanadri, J., Rao, T.A.P. (1995). Determination of the excited state dipole moment of fluorenone using the method of solvatochromism. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51, 2473-2479
- [39] Akbaş, M. (2011). 4'-(Hekziloksi)-4-Bifenilkarbonitril ve 4-İzotiosiyanatofenil 4-Pentilbisiklo [2.2.2] Oktan-1-Karboksilat Sıvı Kristal Numunelerinin ve Karışımlarının Dipol Momentlerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis
- [40] El-Daly, S.A., Asiri, A.M., Alamry, K.A. (2014). Experimental Determination of Ground and Excited State Dipole Moments of N, N-Bis (2, 5-di-tert-butylphenyl)-3, 4:9, 10-perylenebis (dicarboximide) (DBPI) A Photostable Laser Dye. *Jorn. Fluoresc.* 24, 1307-1311
- [41] Wehrle, B., Limbach, H., Zimmermann, H., Bunsen-Ges, B. (1987). *Phys Chem.* 91, 941-950
- [42] De Vries, H., Wiersma, D.A. (1980). Photophysical and photochemical molecular hole burning theory. *J, Chem Phys*, 72, 1851-1852
- [43] Hobza, P., Havlas, Z., (2000). Blue-Shifting Hydrogen Bonds. *Chem. Rev.* 100. 4253-4254
- [44] Raczynska, E.D., Kosinska W., Ośmiałowski, B., Gawinecki, R. (2005). Tautomeric equilibria in relation to pi-electron delocalization. *Chemical Reviews*, 105(10). 3561-3612
- [45] Polat, T. (2010). 2-Hidroxyquinoxaline ve 4-Hidroxyquinoxaline Moleküllerinin Teorik ve Deneysel İncelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [46] Kaur, D., Khanna, S. (2011). Intermolecular hydrogen bonding interactions of furan, isoxazole and oxazole with water. *Comp. and Theo. Chem.* 963, 71-75



- [47] Yang, W., Zhu, W., Zhou, W., Liu, H., Fan, J. (2012). Hydrogen bonding interactions in two isomers of fluorobenzoylthioureas and their absorption spectra. *Jurn. of Fluorine Chem.* 144, 38-44
- [48] Karaboga, F., Soykan, U., Dogruer, M., Ozturk, B., Yildirim, G., Cetin, S., Terzioglu, C. (2013). Experimental and theoretical approaches for identification of p-benzophenoneoxycarbonylphenyl acrylate. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 113, 80-91
- [49] Hazeldine, S.T., Polin, L., Kushner, J., White, K. Corbett, K.T., Biehl, J., Horwitz, J.P. (2005). Part 3: Synthesis and biological evaluation of some analogs of the antitumor agents, 2-{4-[(7-chloro-2-quinoxalinyloxy]phenoxy}propionic acid, and 2-{4-[(7-bromo-2-quinolinyl)oxy] phenoxy}propionic acid. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13, 1069-1081
- [50] Bondi A. (1964). Van der waals volumes and radii, *Jour. of Phys. Chem.* 68, 441-451
- [51] Jeffrey, G.A. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Pres, Oxford
- [52] Korkmaz, U. (2009). Bazı Skuarik Asit Bileşiklerinde Hidrojen Bağlarının İncelenmesi ve [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] Bileşiğinin Özelliklerinin Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Samsun
- [53] Haken, H., Wolf, H.C. (2000). *Atom ve Kuantum Fiziği*, Okur, İ.(Eds), Değişim Yayınları, İstanbul
- [54] Meron, E., Katriel, J. (1997). A Hohenberg-Kohn Theorem for non-Local Potentials. *Physics Letters A*, 61, 19-21
- [55] Frisch, A., Frisch, M.J. (1998). Gaussian 98 User's Reference, *Gaussian Inc.* USA
- [56] Frisch, E., Nielsen, A.B., Holdre, A.J. (2000). Gauss View User's Reference, Version 2.0, *Gaussian Inc.* USA
- [57] Özdemir, M. (2007). Benzosülfonikası Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara
- [58] Csizmadia, G.L. (1981). Computational Adv. In Organic Chem., Molecular Struc. And reactivity. Öğretir, C., Csizmadia, G.L. (Eds). *Kluwer Academic Publishers*, USA

- [59] Aktan, E., Çatıkkaş, B. (2013). Infrared and Raman spectra, DFT investigation of the tautomerism, conformational equilibrium, structure and vibrational assignment of 1-(2-benzothiazolyl)-3-methyl pyrazol-5-one. *Vibrational Spectroscopy*, 67, 92-100
- [60] Çatıkkaş, B., Aktan, E., Seferoğlu, Z. (2013). DFT, FT-Raman, FTIR, NMR, and UV-Vis Studies of a Hetarylazo Indole Dye. *Journ. Quantum Chem.* 113, 683-689
- [61] Polat, T., Yurdakul, Ş. (2011). Structure and vibrational assignment of tautomerism of 4-hydroxyquinazoline in gaseous and aqueous phases. *Jour. Molecular Structure*, 1001, 16-22
- [62] Rodriguez-Argülles, M.C., Sanchez, A., Ferrari, M.B., Fava, G.G., Pelizzi, C., Pelosi, G., Albertini, R., Lunghi, P., Pinelli, S. (1999). Transition-metal complexes of isatin- $\beta$ -thiosemicarbazone. X-ray crystal structure of two nickel complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 73, 7-15
- [63] Hai-Zhong, T., Min-Wei, W., Shang, J.L., Song, H.B., Li, Z.M., Wang, J.G. (2011). Syntheses, crystal structures and bioactivities of two isatin derivatives. *Chinese Journ. Struct. Chem.*, 30, 502-507
- [64] Kayed, A.A.S., Monther, A.K., Musa, I.E.B., Basem, F.A., (2014). Molecular Structure and Density Functional Theory Calculations of 3-(3-Nitrothien-2-yl)indole: Structural and Vibrational Analysis. *J. Chem. Crystallogr*, 44, 330-336
- [65] Vazquez-Vuelvas, O.F., Hernandez-Madrigal J.V., Gavino R., Tlenkopatchev, M.A., Morales-Morales, D., German-Acacio, J.M., Gomez-Sandoval, Z., Garcias-Morales, C., Ariza-Castolo, A., Pineda-Contreras, A. (2011). X-ray, DFT, FTIR and NMR structural study of 2,3-dihydro-2-(R-phenylacylidene)-1,3,3-trimethyl-1H-indole. *Journal of Molecular Structure*, 987, 106-118
- [66] Qiu, S., Wei, J., Pan, F., Liu, J., Zhang, A. (2013). Vibrational, NMR spectrum and orbital analysis of 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A: A combined experimental and computational study. *Spect. Acta Part A*. 105, 38-44
- [67] 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. *Journ. Molecular Structure*, 1079, 194-202
- [68] 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. *Journ. Molecular Structure*. 1013, 75-85

- [69] Muthu, S., Maheswari, J.U, Sundius, T. (2013). Molecular structural, non-linear optical, second order perturbation and Fukui studies of Indole-3-Aldehyde using density functional calculations. *Spectro. Acta Part A*, 106, 299-309
- [70] Swarnalatha, W., Gunasekaran, S., Srinivasan, S., Sankari, G., Ramkumaar, G.R. (2015). Vibrational, UV spectra, NBO, first order hyperpolarizability and HOMO–LUMO analysis of carvedilol. *Spectroc. Acta Part A*, 136, 567-578
- [71] Joshi, B.D., Srivastava, A., Tandon, P., Jain, S. (2011). Molecular structure, vibrational spectra and HOMO, LUMO analysis of yohimbine hydrochloride by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations. *Spectrochimica Acta Part: A*, 82, 270-278
- [72] Balachandran, V., Karunakaran, V. (2013). Quantum mechanical study of the structure and vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman), first-order hyperpolarizability, NBO and HOMO–LUMO studies of 4-bromo-3-nitroanisole. *Spectrochimica Acta Part A*, 106, 284-298
- [73] Balachandran, V., Nataraj, A., Karthick, T. (2013). Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) studies and first-order molecular hyperpolarizabilities, HOMO–LUMO, NBO analysis of 2-hydroxy-p-toluic acid. *Spectrochimica Acta Part A*, 104, 114-129
- [74] Carthigayan, K., Xavier, S., Periandy, S. (2015). HOMO–LUMO, UV, NLO, NMR and vibrational analysis of 3-methyl-1-phenylpyrazole using FT-IR, FT-RAMAN FT-NMR spectra and HF-DFT computational methods. *Spectrochimica Acta Part A*, 142, 350-363
- [75] Chermahini, A.N., Teimouri, A., Beni, A.S. (2011). Theoretical studies on tautomerism of tetrazole 5-thion. *Struct. Chem.* 22, 175–181
- [76] Kumar, V., Goud, S.L., Rao, J.L. (2013). Ab initio and density functional theory studies on vibrational spectra of 3-hydroxy-3-(2-methyl-1H-indol-3-yl)indolin-2-one. *Spectrochimica Acta Part A*, 103, 304-310
- [77] Naumov, P., Anastasova, F. (2001). Experimental and theoretical vibrational study of isatin, its 5-(NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>) analogues and the isatinato anion. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 469-481
- [78] Sert, Y., Sreenivasa, S., Doğan, H., Manojkumar, K.E., Suchetan, P.A., Uçun, F. (2014). FT-IR, Laser-Raman spectra and quantum chemical calculations of methyl 4-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carboxylate-A DFT approach. *Spectrochimica Acta Part A*, 127, 122-130
- [79] Prabhu, T., Periandy, S., Ramalingam, S. (2011). FT-IR and FT-Raman investigation, computed vibrational intensity analysis and computed

vibrational frequency analysis on m-Xylol using ab-initio HF and DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 948-955

- [80] 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. *Journ. Molec. Struct.* 1035, 427-440
- [81] Cinar, M., Karabacak, M., (2013). Determination of conformational and spectroscopic features of ethyl trans- $\alpha$ -cyano-3-indole-acrylate compound: An experimental and quantum chemical study. *Spectrochimica Acta Part A*, 104, 428-436
- [82] Mooney, E.F. (1964). The infra-red spectra of chloro- and bromobenzene derivatives-II. Nitrobenzenes. *Spectrochimica Acta Part A*, 20, 1021-1032
- [83] Varsanyi, G. (1974). Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives. *Adam Hilger*, London
- [84] Bellamy, L.J. (1975). The Infrared Spectra of Complex Molecules, *Wiley*, New York
- [85] Socrates, G. (1980). Infrared Characteristic Group Frequencies, *John Wiley*, Great Britain
- [86] Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros. Sci.* 50, 2981-2992
- [87] Veeraiyah, A. (2015). FT-IR, FT-Raman, UV/Vis spectra and fluorescence imaging studies on 2-(bromoacetyl)benzo(b)furan by ab initio DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A*, 147, 212-224
- [88] Somers, K.R.F., Kryachko, E.S., Ceulemans, A. (2004). Theoretical study of indole: protonation, indolyl radical, tautomers of indole, and its interaction with water. *Chemical Physics*, 301, 61-79
- [89] Chattaraj, P.K., Sarkar, U., Roy, D.R. (2006). Electrophilicity Index. *Chem. Rev.* 106, 2065-2091
- [90] Li, X., Li, J., Li, W., Zhou, X., Li, Q., Li, Z., Qin, J., Hu, J. (2013). Spectroscopic and quantum mechanical study of three novel azo-materials containing indole and sulfonyl based chromophores. *Spectrochimica Acta Part A*, 105, 593-599
- [91] Paul, B.K., Guchhait, N. (2013). A quantum chemical computational insight into the intramolecular hydrogen bond interaction in an antibacterial

drug molecule-2-acetylindan-1,3-dione. *Comput. Theo. Chem.* 1012, 20-26

- [92] Balcı, F.M. (2007). Metantiyol-Hidrojen Klorür Dimer ve Trimer Üzerine Kuantum Mekaniksel Bir Çalışma, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta
- [93] Hermida-Ramon, J.M., Cabaleiro-Lago, E.M., Rodriguez-Otero, J. (2011). Computational study of the dissociation of oxalic acid in water clusters. *Journ. Chemical Physics*, 135, 134310
- [94] 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*, 123, 98-109
- [95] Korkmaz, U. (2009). Bazı Skuarik Asit Bileşiklerinde Hidrojen Bağlarının İncelenmesi ve [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] Bileşiğinin Özelliklerinin Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun
- [96] Aytaç, C. (2011). Metakrilat Bazlı Hidrojen Bağlı Sıvı Kristal Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul
- [97] Karaboga, F., Soykan, U., Dogruer, M., Ozturk, B., Yildirim, G., Cetin, S., Terzioglu, C. (2013). Experimental and theoretical approaches for identification of p-benzophenoneoxycarbonylphenyl acrylate. *Spectrochim. Acta Part A*, 113, 80-91
- [98] Polat, T., Yurdakul, Ş. (2013). DFT, FT-IR and FT-Raman investigations of 1-methyl-2-imidazolecarboxaldehyde. *Journ. Molecular Structure*, 1053, 27-37
- [99] Polat, T. (2013). Theoretical study of the solvent effects on the molecular structure and vibrational spectra of 2-hydroxy-4-methyl-3-nitropyridine. *Journal of Molecular Structure*, 1067, 261-270
- [100] Yurdakul, Ş., Polat, T. (2010). FT-IR, FT-Raman spectra, density functional computations of the vibrational spectra and molecular geometry of 2-hydroxyquinoxaline. *Journal of Molecular Structure*, 963, 194-201

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatih BULUT  
Doğum Yeri ve Yılı : Trabzon 1990  
Medeni Hali : Bekâr  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : pararoglu61@gmail.com



### **Eğitim Durumu**

Lise : Akçaabat Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi  
Lisans : Kastamonu Üniversitesi