

Emine BABUR ŞAŞ

Doktora Tezi

KÜ 2014

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ

Bazı Fenilboronik Asit Moleküllerinin Moleküler Yapısı

ve

Titreşim Spektroskopisi

Emine BABUR ŞAŞ

EKİM 2014

**Fizik Anabilim Dalında** Emine BABUR ŞAŞ tarafından hazırlanan BAZI FENİLBORONİK ASİT MOLEKÜLLERİNİN MOLEKÜLER YAPISI VE TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ adlı Doktora Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Saffet NEZİR  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Doktora Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa KURT  
Ortak Danışman

Prof. Dr. Saffet NEZİR  
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Sedat AĞAN \_\_\_\_\_  
Üye (Danışman) : Prof. Dr. Saffet NEZİR \_\_\_\_\_  
Üye : Prof. Dr. Mustafa KURT \_\_\_\_\_  
Üye : Prof. Dr. Abdullah AYDIN \_\_\_\_\_  
Üye : Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM \_\_\_\_\_

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onaylamıştır.

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*Sevgili eşime ve oğluma;*

## ÖZET

### BAZI FENİLBORONİK ASİT MOLEKÜLLERİNİN MOLEKÜLER YAPISI VE TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

BABUR ŞAŞ, Emine

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Doktora tezi

Danışman: Prof. Dr. Saffet NEZİR

Ortak Danışman: Prof. Dr. Mustafa KURT

Ekim 2014, 160 sayfa

Bu çalışmada, bazı fenilboronik asit moleküllerinin moleküler yapısı, titreşim frekansları,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri, NBO değerleri, elektronik özellikleri, termodinamik özellikleri, non-lineer optik özellikleri moleküller için belirlenen temel setlerde ve yoğunluk fonksiyon teori (DFT/B3LYP) metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküllerin konformasyonlarını incelemek amacıyla Potansiyel Enerji Yüzey (PES) hesabı yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır. Hesaplanan titreşim frekanslarının işaretlemeleri TED sonuçlarına göre yapılmıştır. Teorik olarak hesaplanan frekans ve kimyasal kayma değerleri ile deneysel frekans ve kimyasal kayma değerleri birbirleri ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden teorik ve deneysel değerlerin birbirleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** 5-Bromo 2-etoksil fenilboronik asit, 3-florofenilboronik asit, 2-formilfenilboronik asit, 2-formilfenilboronik asit pinakol ester, DFT, NMR, NBO, HOMO-LUMO

## ABSTRACT

### MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF SOME PHENYLBORONIC ACID MOLECULES

BABUR ŞAŞ, Emine

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Ph. D. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Saffet NEZİR

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KURT

October 2014, 160 pages

In this study, the optimized molecular geometry, vibrational frequencies,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift values, NBO values, electronic properties, thermodynamic properties, non-linear optical properties of some phenylboronic acid molecules were calculated by using the density functional theory (DFT/B3LYP) method and determined basis sets for molecules. In order to examine the conformations of molecules, Potential Energy Surfaces (PES) calculation is performed and the results were interpreted. According to the results of TED were made that assignment the calculated vibrational frequencies. The correlation graphs were drawn by comparing the theoretically calculated frequencies and chemical shift values with the experimental ones. This graphs of the theoretical and experimental values were found to be in harmony with each other.

**Key Words:** 5-Bromo 2-ethoxyphenylboronic acid, 3-fluorophenylboronic acid, 2-formylphenylboronic acid, 2-formylphenylboronic acid pinacol ester, DFT, NMR, NBO, HOMO-LUMO

## TEŞEKKÜR

Çalıőmam boyunca ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve görüşlerinden yararlandığım, yönlendirmeleriyle ufkumu açan tez yöneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Saffet NEZİR'e; her türlü kolaylığı sağlayan, karşılaőtığım zorluklarda yol gösteren, engin sabrıyla bana vakit ayıran, bu çalışmanın oluşmasında bilgi ve deneyimlerinden her zaman istifade ettiğim hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa KURT'a; ders ve tez döneminde daima bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım Sayın Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM ve Sayın Doç. Dr. Mehmet KARABACAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her safhasında maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen aileme; her türlü sorunun üstesinden gelmeme yardımcı olan, birçok konuda olduğu gibi, tezimi hazırlamam esnasında da yardımlarını esirgemeyen değerli eşim Ali Kemal ŞAŞ'a; varlığıyla bütün yorgunluğumu unutturup bana yaşama azmi veren biricik oğlum İbrahim Erdem ŞAŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	iv
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Elektromanyetik Spektrum .....	4
1.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi .....	5
1.3. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi .....	7
1.4. İnfrared Spektroskopisi .....	10
1.4.1. FT-IR Spektroskopisi .....	12
1.5. Raman Spektroskopisi.....	13
1.5.1. Dispersive Raman Spektroskopisi .....	17
1.5.2. FT-Raman Spektroskopisi.....	18
1.6. Molekül Titreşimleri .....	19
1.6.1. Gerilme Titreşimi .....	22
1.6.2. Açık Bükülme Titreşimi.....	22
1.6.2.1. Düzlem İçi Açık Bükülme Titreşimleri.....	22
1.6.2.2. Düzlem Dışı Açık Bükülme Titreşimleri .....	23
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	24
2.1. Materyal .....	24
2.2. Yöntem.....	25
2.2.1. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	25
2.2.1.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	27
2.2.1.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi .....	28
2.2.1.3. Temel Setler .....	29

2.2.2. Titreşim spektrumlarının analizi .....	31
2.2.3. NBO Analizi.....	33
2.2.4. NMR Analizi.....	34
2.2.5. Elektronik Özellikler .....	35
2.2.6. Termodinamik Özellikler .....	38
2.2.7. Nonlineer Optik Özellikler.....	38
<b>3. BULGULAR</b> .....	<b>40</b>
3.1. 5-Bromo 2-etoksifenilboronik asit molekülü.....	40
3.1.1. 5-Bromo 2-etoksifenilboronik asit molekülü molekülünün geometrik parametreleri .....	43
3.1.2. 5-Bromo 2-etoksifenilboronik asit molekülünün titreşim spektrumları .....	45
3.1.3. 5-Bromo 2-etoksifenilboronik asit molekülünün NBO analizi.....	50
3.1.4. 5-Bromo 2-etoksifenilboronik asit molekülünün NMR analizi .....	54
3.1.5. 5-Bromo 2-etoksifenilboronik asit molekülünün elektronik özellikleri .....	59
3.1.5.1. UV-Vis analizi .....	59
3.1.5.2. HOMO-LUMO analizi.....	60
3.1.5.3. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) .....	64
3.1.5.4. Mulliken atomik yükleri.....	65
3.1.6. 5-Bromo 2-etoksifenilboronik asit molekülünün termodinamik özellikleri.....	66
3.1.7. 5-Bromo 2-etoksifenilboronik asit molekülünün nonlineer optik özellikleri ve dipol moment.....	68
3.2. 3-florofenilboronik asit molekülü .....	69
3.2.1. 3-florofenilboronik asit molekülünün geometrik parametreleri.....	71
3.2.2. 3-florofenilboronik asit molekülünün titreşim spektrumları.....	75
3.2.3. 3-florofenilboronik asit molekülünün NMR analizi .....	80
3.2.4. 3-florofenilboronik asit molekülünün elektronik özellikleri.....	85
3.2.4.1. UV-Vis analizi .....	85
3.2.4.2. HOMO-LUMO analizi.....	87
3.2.4.3. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) .....	89
3.1.4.4. Mulliken atomik yükleri.....	90



3.2.5. 3-florofenilboronik asit molekülünün termodinamik özellikleri.....	92
3.2.6. 3-florofenilboronik asit molekülünün nonlineer optik özellikleri ve dipol moment .....	94
3.3. 2-formilfenilboronik asit molekülü .....	95
3.3.1. 2-formilfenilboronik asit molekülünün geometrik parametreleri .....	97
3.3.2. 2-formilfenilboronik asit molekülünün titreşim spektrumları.....	99
3.3.3. 2-formilfenilboronik asit molekülünün NBO analizi .....	106
3.3.4. 2-formilfenilboronik asit molekülünün NMR analizi .....	107
3.3.5. 2-formilfenilboronik asit molekülünün elektronik özellikleri.....	111
3.3.5.1. UV-Vis analizi .....	111
3.3.5.2. HOMO-LUMO analizi.....	113
3.3.5.3. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) .....	115
3.3.5.4. Mulliken atomik yükleri.....	116
3.3.6. 2-formilfenilboronik asit molekülünün termodinamik özellikleri ....	118
3.3.7. 2-formilfenilboronik asit molekülünün nonlineer optik özellikleri ve dipol moment .....	120
3.4. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülü .....	121
3.4.1. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün geometrik parametreleri .....	123
3.4.2. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün titreşim spektrumları .....	125
3.4.3. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün NBO analizi ..	131
3.4.4. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün NMR analizi..	133
3.4.5. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün elektronik özellikleri .....	137
3.4.5.1. UV-Vis analizi .....	137
3.4.5.2. HOMO-LUMO analizi.....	137
3.4.5.3. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) .....	140
3.4.5.4. Mulliken atomik yükleri.....	141
3.4.6. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün termodinamik özellikleri.....	143
3.4.7. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün nonlineer optik özellikleri ve dipol moment .....	145

<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>147</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>150</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>161</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. NMR spektroskopisi cihazının şematik çizimi .....	6
1.2. Ultraviyole görünür spektroskopisi cihazının şematik çizimi .....	8
1.3. İnfrared spektroskopisi cihazının şematik çizimi .....	11
1.3. FT-IR spektroskopisi cihazının şematik çizimi .....	13
1.5. Raman spektroskopisinde geçişler .....	14
1.6. Raman spektroskopisindeki geçişlerin şiddetleri .....	15
1.7. Raman spektroskopisi cihazının şematik çizimi .....	16
1.8. Dispersiv Raman spektroskopisi cihazının şematik çizimi .....	17
1.9. FT-Raman spektroskopisi cihazının şematik çizimi .....	18
1.10. Moleküler Titreşim Türleri .....	21
2.1. $^1\text{H}$ (proton) ve $^{13}\text{C}$ kimyasal kayma değerleri .....	35
3.1. 5B2EPBA molekülünün minimum enerjili yapıları .....	40
3.2. 5B2EPBA molekülünün TC konformasyonunun dimer yapısı .....	41
3.3. 5B2EPBA molekülünün konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri ...	43
3.4. 5-Br2EFBA molekülünün teorik ve deneysel IR spektrumları .....	46
3.5. 5-Br2EFBA molekülünün teorik ve deneysel Raman spektrumları .....	47
3.6. 5-Br2EFBA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayılarının korelasyon grafiği .....	48
3.7. 5-Br2EFBA molekülünün IR ve Raman korelasyon grafiği .....	49
3.8. 5-Br2EFBA molekülünün $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ve DEPT NMR spektrumları .....	56
3.9. 5-Br2EFBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği .....	57
3.10. 5-Br2EFBA molekülünün $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ korelasyon grafikleri .....	58
3.11. 5-Br2EFBA molekülünün teorik ve deneysel UV-vis spektrumları .....	60
3.12. 5-Br2EFBA molekülünün HOMO-LUMO enerji grafiği .....	62
3.13. 5-Br2EFBA molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) ve 2D kontör .....	64
3.14. 5-Br2EFBA molekülünün Mulliken yük dağılımı .....	65
3.15. 5-Br2EFBA molekülünün öz ısı, entropi, entalpi ve sıcaklık	

	değerlerinin korelasyon grafiği .....	67
3.16.	3-FFBA molekülünün minimum enerjili yapıları .....	70
3.17.	3-FFBA molekülünün konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri ....	70
3.18.	3-FFBA molekülünün TC konformasyonunun dimer yapısı .....	71
3.19.	3-FFBA molekülünün teorik ve deneysel IR ve Raman spektrumları.....	76
3.20.	3-FFBA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayılarının korelasyon grafiği .....	79
3.21.	3-FFBA molekülünün IR ve Raman korelasyon grafiği .....	80
3.22.	3-FFBA molekülünün $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları.....	82
3.23.	3-FFBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği .....	83
3.24.	3-FFBA molekülünün $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ korelasyon grafikleri.....	84
3.25.	3-FFBA molekülünün teorik ve deneysel UV-vis spektrumları .....	85
3.26.	3-FFBA molekülünün HOMO-LUMO enerji grafiği .....	87
3.27.	3-FFBA molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) ve 2D kontör .....	89
3.28.	3-FFBA molekülünün Mulliken yük dağılımı .....	91
3.29.	3-FFBA molekülünün öz ısı, entropi, entalpi ve sıcaklık değerlerinin korelasyon grafiği .....	93
3.30.	2-FrFBA molekülünün minimum enerjili yapıları.....	95
3.31.	2-FrFBA molekülünün TC konformasyonunun dimer yapısı.....	96
3.32.	2-FrFBA molekülünün konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri ...	97
3.33.	2-FrFBA molekülünün teorik ve deneysel IR spektrumları.....	102
3.34.	2-FrFBA molekülünün teorik ve deneysel Raman spektrumları .....	103
3.35.	2-FrFBA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayılarının korelasyon grafiği .....	104
3.36.	2-FrFBA molekülünün IR ve Raman korelasyon grafiği.....	105
3.37.	2-FrFBA molekülünün $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları .....	108
3.38.	2-FrFBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği .....	19
3.39.	2-FrFBA molekülünün $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ korelasyon grafikleri .....	110
3.40.	2-FrFBA molekülünün teorik UV-vis spektrumları.....	113
3.41.	2-FrFBA molekülünün HOMO-LUMO enerji grafiği.....	114

3.42.	2-FrFBA molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) ve 2D kontör .....	116
3.43.	2-FrFBA molekülünün Mulliken yük dağılımı .....	117
3.44.	2-FrFBA molekülünün öz ısı, entropi, entalpi ve sıcaklık değerlerinin korelasyon grafiği.....	120
3.45.	2-FrFBAPE molekülünün minimum enerjili yapıları .....	122
3.46.	2-FrFBAPE molekülünün konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri.....	123
3.47.	2-FrFBAPE molekülünün teorik ve deneysel IR spektrumları .....	126
3.48.	2-FrFBAPE molekülünün teorik Raman spektrumu.....	127
3.49.	2-FrFBAPE molekülünün IR korelasyon grafiği .....	131
3.50.	2-FrFBAPE molekülünün <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....	134
3.51.	2-FrFBAPE molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği.....	136
3.52.	2-FrFBAPE molekülünün <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C korelasyon grafikleri.....	136
3.53.	2-FrFBAPE molekülünün teorik UV-vis spektrumları .....	137
3.54.	2-FrFBAPE molekülünün HOMO-LUMO enerji grafiği .....	139
3.55.	2-FrFBAPE molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) ve 2D kontör .....	141
3.56.	2-FrFBAPE molekülünün Mulliken yük dağılımı .....	142
3.57.	2-FrFBAPE molekülünün öz ısı, entropi, entalpi ve sıcaklık değerlerinin korelasyon grafiği .....	144

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Grup frekansları .....	32
3.1. 5-Br2EFBA molekülünün konformasyonlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları.....	42
3.2. 5-Br2EFBA molekülünün TC konformasyonunun geometrik parametreleri	45
3.3. 5-Br2EFBA molekülünün TC konformasyonunun deneysel ve teorik dalga sayıları.....	51
3.4. 5-Br2EFBA molekülünün NBO analizine göre alıcı-verici etkileşimleri.....	54
3.5. 5Br2EFBA molekülünün deneysel ve teorik, <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR kimyasal kaymaları.....	57
3.6. 5-Br2EFBA molekülünün deneysel ve teorik soğurma dalga boyu ( $\lambda$ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti ( $f$ ) değerleri .....	61
3.7. 5-Br2EFBA molekülünün TD-DFT ve CIS metodlarıyla hesaplanan enerji değerleri .....	63
3.8. 5-Br2EFBA molekülünün mulliken yükleri .....	66
3.9. 5-Br2EFBA molekülünün 298.15 K hesaplanan termodinamik parametreleri .....	67
3.10. 5-Br2EFBA molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri .....	68
3.11. 5-Br2EFBA molekülünün dipol moment $\mu$ (D), polarizebilite $\alpha$ (a.u.), ortalama polarizebilite $\alpha_o$ ( $\times 10^{-24}$ esu), polarizebilite anizotropisi $\Delta\alpha$ ( $\times 10^{-24}$ esu) ve hiperpolarizebilite $\beta$ ( $\times 10^{-33}$ esu) değerleri.....	69
3.12. 3-FFBA molekülünün konformasyonlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları.....	72
3.13. 3-FFBA molekülünün bütün konformasyonları için deneysel ve teorik geometrik parametreleri .....	74
3.14. 3-FFBA molekülünün TC konformasyonunun monomer ve dimer yapıları için teorik ve deneysel dalga sayıları.....	76
3.15. 3-FFBA molekülünün deneysel ve teorik <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR kimyasal kaymaları.....	81

3.16. 3-FFBA molekülünün TC konformasyonun monomer ve dimer yapıları için, etanol, su ve gaz fazındaki deneysel ve teorik dalga boyu $\lambda$ (nm), uyarılma enerjisi (eV) ve osilatör şiddeti ( $f$ ) değerleri.....	86
3.17. 3-FFBA molekülünün TD-DFT metoduyla hesaplanan enerji değerleri .....	88
3.18. 3-FFBA (monomer ve dimer), PBA ve 2,3DFPBA moleküllerinin mulliken yükleri.....	90
3.19. 3-FFBA molekülünün 298.15 K hesaplanan termodinamik parametreleri..	92
3.20. 3-FFBA molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri ..	93
3.21. 3-FFBA molekülünün dipol moment $\mu$ (D), polarizebilite $\alpha$ (a.u.), ortalama polarizebilite $\alpha_o$ ( $\times 10^{-24}$ esu), polarizebilite anizotropisi $\Delta\alpha$ ( $\times 10^{-24}$ esu) ve hiperpolarizebilite $\beta$ ( $\times 10^{-33}$ esu) değerleri.....	94
3.22. 2-FrFBA molekülünün konformasyonlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları.....	96
3.23. 2-FrFBA molekülünün geometrik parametreleri .....	98
3.24. 2-FrFBA molekülünün teorik ve deneysel dalga sayıları .....	100
3.25. 2-FrFBA molekülünün NBO sonuçlarına göre alıcı verici etkileşimleri.....	106
3.26. 2-FrFBA molekülünün deneysel ve teorik $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR kimyasal kaymaları.....	109
3.27. 2-FrFBA molekülünün deneysel ve teorik dalga boyu $\lambda$ (nm), uyarılma enerjisi (eV) ve osilatör şiddeti ( $f$ ) değerleri.....	112
3.28. 2-FrFBA molekülünün TD-DFT metoduyla hesaplanan enerji değerleri....	115
3.29. 2-FrFBA (monomer ve dimer) ve FBA moleküllerinin mulliken yükleri ...	118
3.30. 2-FrFBA molekülünün 298.15 K hesaplanan termodinamik parametreleri	119
3.31. 2-FrFBA molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri .	119
3.32. 2-FrFBA molekülünün dipol moment $\mu$ (D), polarizebilite $\alpha$ (a.u.), ortalama polarizebilite $\alpha_o$ ( $\times 10^{-24}$ esu), polarizebilite anizotropisi $\Delta\alpha$ ( $\times 10^{-24}$ esu) ve hiperpolarizebilite $\beta$ ( $\times 10^{-33}$ esu) değerleri.....	121
3.33. 2-FrFBAPE molekülünün konformasyonlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları.....	122
3.34. 2-FrFBAPE molekülünün bazı geometrik parametreleri .....	124
3.35. 2-FrFBAPE molekülünün teorik ve deneysel dalga sayıları.....	128
3.36. 2-FrFBAPE molekülünün NBO sonuçlarına göre alıcı verici etkileşimleri	132
3.37. 2-FrFBAPE molekülünün deneysel ve teorik $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR kimyasal	

kaymaları.....	135
3.38. 2-FrFBAPE molekülünün deneysel ve teorik dalga boyu $\lambda$ (nm), uyarılma enerjisi (eV) ve osilatör şiddeti ( $f$ ) değerleri.....	138
3.39. 2-FrFBAPE molekülünün TD-DFT metoduyla hesaplanan enerji değerleri.....	140
3.40. 2-FrFBAPE, 2-FrFBA (monomer ve dimer) ve FBA moleküllerinin mulliken yükleri.....	143
3.41. 2-FrFBAPE molekülünün 298.15 K hesaplanan termodinamik parametreleri.....	145
3.42. 2-FrFBAPE molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri.....	145
3.43. 2-FrFBAPE molekülünün dipol moment $\mu$ (D), polarizebilite $\alpha$ (a.u.), ortalama polarizebilite $\alpha_o$ ( $\times 10^{-24}$ esu), polarizebilite anizotropisi $\Delta\alpha$ ( $\times 10^{-24}$ esu) ve hiperpolarizebilite $\beta$ ( $\times 10^{-33}$ esu) değerleri.....	146



## SİMGELER DİZİNİ

$h$	Chemical hardness
$\chi$	Electronegativity
$\mu$	Chemical potential
$\omega$	Electrophilicity index
$\lambda$	Dalga boyu
$\mu$	Dipol moment
$\alpha$	Polarizebilite
$\beta$	Hiperpolarizebilite

## KISALTMALAR DİZİNİ

DFT	Density Functional Teori
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
GIAO	Gauge Invariant Atomic Orbital
SQM	Scaled Quantum Mechanics
TED	Total Energy Distribution
NBO	Natural Bond Orbital
TMS	Tetra Metil Silan
DMSO	dimethylsulfoxide
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
UV	Ultraviolet

## 1. GİRİŞ

Bor elementi, periyodik sistemin 3. grubunun başında yer alır ve elmasan sonra en sert maddedir. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Borun saflık derecesi ancak bromit veya klorit formlarının tantalum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla artırılabilir. Bor ismi borun tuzu olan borakstan türetilmiştir. Tabii olarak iki tane izotopu vardır. Bunlar;  $^{10}\text{B}$  (% 18,8 ) ve  $^{11}\text{B}$  (%81,2) izotoplarıdır. Borun radyoaktif izotopları  $^8\text{B}$  ve  $^{12}\text{B}$ 'dir. Borun temel cevherleri; kernit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ve uleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) gibi boratlardır.

Kristal bor, büyük ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemettir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor, kızıl ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletendir. Bor'u saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 safsızlıkta bor, borik asitin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikler ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir [1].

Bor ve türevleri çeşitli endüstri dallarında çok farklı malzeme ve ürünlerin üretiminde (cam sanayii, seramik sanayii, temizleme ve beyazlatma sanayii, yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler, ilaç ve kimya sanayii, tarım, metalürji, enerji depolama, arabalardaki hava yastıklarında, atık temizleme işlemleri, pigment ve kurutucu olarak ve nükleerde) ve tıbbi biyoloji alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alanlarda bor bileşiklerinin önemi ve kullanım alanı gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde çok sayıda üründe vazgeçilmez bir element olarak kullanılmaktadır. Günlük hayatımızın hemen her yerinde bor ve türevlerinin kullanıldığını görmek mümkündür [2].

Nükleer alanda; atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih

edilmektedir. Yaklaşık olarak her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ( $^{10}\text{B}$ ) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

Boronik asitler doğada bulunmazlar, sentetik olarak üretilirler. Boronik asitler, hafif organik Lewis asiti olmaları, taşıma stabiliteleri ve kolaylığı ile birlikte bunların hafifletilebilir reaktivite profili gibi benzersiz özellikleri nedeniyle, genellikle sentetik ara maddeler olarak tercih edilir. Üstelik düşük toksik değerleri ile çevre dostu olan boronik asitler "yeşil" bileşikler olarak kabul edilebilir. Boronik asitin kimyası üzerine yapılan çalışmadan sonra boronik asitlerin kullanımı oldukça artmıştır [3].

Boronik asit ligandları biyolojik olarak çok önemli bir yere sahiptir. Çeşitli boronik asit türevleri kanser risklerini önlemede anti metabolit olarak sentezlenmekte ve kullanılmaktadır [4]. Boronik asit ligandları (BNCT-Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır [5, 6]. Özellikle beyin kanserinin tedavisinde, hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesini sağlaması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih sebebi olabilmektedir [7, 8]. B-10 nötron yakalama terapisiyle bor bileşiklerinin kanser tedavisinde kullanılması ve bor bileşiklerinin sentezi bu alandaki ilginin yeniden başlamasını sağlamıştır [9, 10]. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.

Fenilboronik asit en polar organik çözücülerde çözünen bir bileşiktir. Fenilboronik asitler organik sentezlerde çok yönlü bir yapıya sahiptir. Zira ilaç ve ilaç endüstrisinde aktif bileşiklerin sentezinde önemli bir ara üründür [11]. Fenilboronik asit gibi boronik asitlerin, lipaz (enzim) asitlerini inhibe (engellemek) ettiği bilinmektedir [12]. Fenil boronik asitlerin bu özelliği, topikal olarak uygulanan aktif maddelerin emilimini arttırmak üzere epitel bariyer fonksiyonunu bozması için kullanılmıştır [13]. Borik asit ve belirli fenil boronik asitler, bazı beta-laktamaz inhibitörleridir. Fenil boronik asitlerin, Porin mutasyonunun bir sonucu olarak beta-laktam antibiyotiklerine dirençli bakterilere karşı etkili olduğu açıklanmıştır [14, 15].

Bunun, beta- laktamaza benzer penisilin bağlama proteinlerine (PBP) inhibitörlerinin bağlanması nedeniyle olduğuna inanılmaktadır. PBP, beta-laktam antibiyotiklerine karşı duyarlı bakteri türlerinde bulunmadığından, fenilboronik asitlerin, beta-laktam antibiyotikleri ile aynı bakterilere karşı etkili olması beklenmektedir [12].

Boronik asit ilk kez Frankland tarafından 1860 yılında sentezlenmiştir [16-18]. Boronik asitin kimyası üzerine yapılan ilk çalışma 1964 yılında Torsell tarafından rapor edilmiştir [3]. Fenilboronik asitin infrared spektrumu Fanniran ve Shurvell tarafından 1968'de elde edilmiştir [19]. Kristal yapısı ise x- ışınları kırınımı yöntemi ile ilk kez 1977 de Retting ve Trotter tarafından açıklanmıştır [20].

Bu çalışmada 5-bromo 2-etoksifenilboronik asit, 3-florofenilboronik asit, 2-formilfenilboronik asit ve 2-formilfenilboronik asit pinakol ester bileşiklerinin elektronik özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Çalışma deneysel ve teorik olarak iki kısımdan oluşmuştur. Deneysel kısımda seçilen bileşiklerin IR, Raman, UV ve NMR spektrumları alınmıştır. Seçilen bileşiklerin FT-IR spektrumları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ve FT-Raman spektrumları 10-3500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedilmiştir. UV-vis soğurma spektrumu 200-400 nm aralığında ve her molekül için belirlenen çözeltilerde çekilmiştir. Moleküllerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  nükleer manyetik rezonans (NMR) değerleri DMSO (dimethylsulfoxide) çözeltilisinde alınmıştır. Teorik kısımda ise deneysel olarak incelenen moleküllerin, Gaussian 09 paket programı kullanılarak, B3LYP metoduyla ve her molekül için seçilen temel setlerde elektronik yapı hesaplamaları yapılmıştır. Moleküllerin temel titreşim modları, SQM (scaled quantum mechanics) programıyla toplam enerji dağılımı (TED) hesaplanarak karakterize edilmiştir. Kimyasal kayma değerleri GIAO/B3LYP (gauge invariant atomic orbital) yöntemiyle ve UV spektrumu TD-DFT/B3LYP yöntemiyle her molekül için belirlenen çözeltilerde hesaplanmıştır. Teorik olarak elde edilen veriler deneysel yöntemlerle elde edilen verilerle karşılaştırılarak değerlendirilmesi yapılmıştır. Moleküller için ayrıca NBO, HOMO-LUMO, mulliken ve MEP analizleri de, her molekül için belirlenen temel setlerde yapılmıştır.

## 1.1. Elektromanyetik Spektrum

Molekül üzerine bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde bu dalga soğurular ve molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşim gerçekleşir. Bu etkileşim sonucunda molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler elektromanyetik dalganın enerjisine göre farklı spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri aşağıda verilmiştir [21].

Radyo Dalgaları Bölgesi (10m-1m): Elektromanyetik dalganın manyetik alanı ile elektron veya çekirdeğin spininin oluşturduğu manyetik dipolün etkileşmesiyle spinin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimi incelenir. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumları bu bölgede incelenir.

Mikrodalga Bölgesi (1cm-100 $\mu$ m): Elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile daimi dipol momenti olan (çiftlenmemiş elektrona sahip) molekülün oluşturduğu elektrik alanın etkileşmesiyle elektron spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimi incelenir. Dönme spektroskopisi bu bölgede incelenir.

İnfared Bölgesi (100 $\mu$ m-1 $\mu$ m): Bu bölgede molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. İnfared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi bu bölgede incelenir.

Görünür-Mor ötesi (UV) Bölgesi (1 $\mu$ m-10nm): Atom veya moleküllerin dış kabuğundaki elektronların yer değiştirmesiyle ortaya çıkan elektronik geçişlerle ilgili elektron spektroskopisi bu bölgede incelenir.

X-ışınları Bölgesi (10nm-100pm): Atom veya moleküllerin iç kabuğundaki elektronların kopartılarak yer değiştirmesiyle ilgili X-ışınları spektroskopisi bu bölgede incelenir.

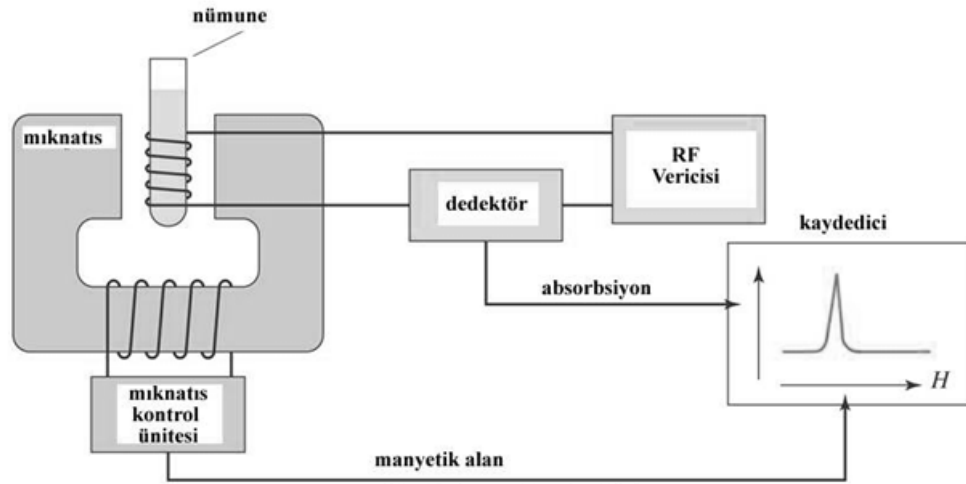
$\gamma$ -ışınları Bölgesi (100pm-...): Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Mössbauer spektroskopisi bu bölgede incelenir.

## 1.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer Manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi bir molekülün fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmek için kullanılan önemli bir spektroskopi yöntemidir. NMR, atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlıdır. Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük çekirdekler NMR aktif çekirdeklerdir. Bir çekirdeği incelemek için onun manyetik momentine dışarıdan kuvvetli bir manyetik alan uygulanır. Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momentinin yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, diğeri manyetik alana ters yönde yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir ve o frekansta bir rezonans gözlemlenir. Bu rezonans, nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde kullanılır. [22].

NMR spektroskopisi, radyofrekans ışınımlarının kaynağı olan bir RF vericisi, dedektör, doğru akım manyetik alanı ve bir yazıcı veya osiloskoptan oluşur. Numune güçlü bir mıknatısın kutupları arasına konulmuştur. Mıknatısın tarayıcı makaraları vardır ve bunlar manyetik alanı birkaç gauss mertebesinde değiştirir [23].

Deney iki şekilde yapılabilir. İlk olarak radyo frekans alanının frekansı sabit tutularak manyetik alan rezonans koşulunu sağlayıncaya kadar değiştirilir. Rezonans gerçekleştiğinde protonlar tarafından bu enerji soğurulur ve bu soğurma sinyal olarak yazıcıda veya osiloskopta gözlemlenir. İkinci olarak numunede rezonans olayının gerçekleşebilmesi için homojen bir ortamda numune üzerine gönderilen dalganın frekansı sürekli olarak değiştirilir. Rezonans için gerekli frekans yakalanırsa bu enerji alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçen protonlar tarafından soğurulur. Bu soğurma sinyal olarak kaydedilir [24]. Rezonansın artması için alt seviyedeki protonların sayısının üst seviyedeki protonların sayısından fazla olması gerekir. Ne kadar fazla rezonans gerçekleşirse sinyalin şiddeti de o oranda artar. NMR spektroskopisinin optik bileşenlerle görünümü Şekil 1.1. de verilmiştir.



**Şekil 1.1.** NMR spektroskopisi cihazının şematik çizimi

Bir molekülde bulunan protonlar bağlı oldukları atomlara ve çevrelerindeki elektron yoğunluğuna göre dış manyetik alanla farklı şekilde etkileştiklerinden farklı frekanslarda rezonans gerçekleştirirler. Böylece spektrumda farklı yerlerde ve şekillerde sinyaller verirler. Bu olay kimyasal kayma olarak adlandırılır. Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin sayılarla ifade edilebilmesi için ppm (parts per million) skalası geliştirilmiştir. Bu skalada kimyasal kayma değerleri belirli bir yerde sinyal veren bir standardın sinyaline olan uzaklık ile ifade edilir [25].

NMR analizleri  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  ve  $^{31}\text{P}$  gibi atomların yapı analizinde kullanılabilir. Bu analizlerde kimyasal kayma değerleri tetrametil silan'a (TMS) göre verilir.  $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}=\text{TMS}]$ .  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  iç standart olarak kullanılır çünkü ölçülen bileşiklerle asla reaksiyona girmez. 12 eşdeğer protonu olduğundan düşük konsantrasyonda bile şiddetli bir sinyal verir. TMS e göre referans alınmış bir çizgi için kimyasal kayma,

$$\delta_{\text{örnek,TMS}} = \frac{(v_{\text{örnek}} - v_{\text{TMS}})}{v_0} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (1.1)$$

dir ve frekans birimleri cinsinden verilir [23].

Sıcaklık, manyetik alan şiddeti ve numune miktarı gibi etkenler NMR analizlerini etkileyen niceliklerdir. Spektrumdaki sinyallerin şiddeti numunede bulunan çekirdek sayısı ile doğru orantılı olduğundan iyi bir spektrum kaydı için ölçümü yapılan numunenin miktarının artırılması gerekir. Numune miktarının çok artırılması durumunda ise çözücü problemi ile karşılaşılabilir. Numuneye uygulanan manyetik alan şiddeti fazla olursa, çekirdeğin enerji seviyeleri arasındaki fark da o kadar büyük olur ve pik şiddeti artar. Sıcaklığın artırılması durumunda ise alt enerji seviyesindeki elektron yoğunluğu azalacağından pik şiddeti azalır.

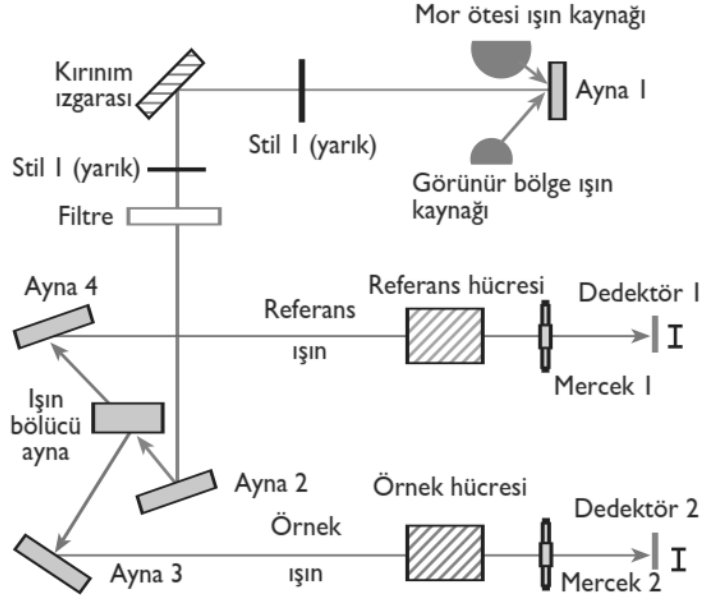
NMR spektrumlarında gözlemlenen sinyallerin sayısı o molekülde kaç değişik proton olduğunu, sinyallerin pozisyonu (kimyasal kayma), protonun ne miktarda perdelendiğini, sinyallerin şiddeti o tip protonlardan kaç adet olduğunu ve sinyallerin yarılmaları komşu atomların üzerinde kaç adet proton olduğunu belirtir.

### **1.3. Ultraviyole (mor ötesi) -Görünür Bölge Spektroskopisi**

UV bölgesi, 10-200 nm aralığında uzak Ultraviyole (vakum bölgesi) ve 200-400 nm aralığında Ultraviyole (yakın Ultraviyole) olmak üzere iki bölgede incelenir. Görünür bölgede 400-800 nm aralığında yer almaktadır. Bu bölgedeki soğurma, moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklandığından bu spektroskopisi elektronik spektroskopisi olarak da adlandırılır. Ultraviyole görünür spektroskopisi ışınım kaynağı, monokromatör, aynalar ve dedektörden oluşur. Işıma kaynağı olarak iki tür ışınım kaynağı kullanılır. 200-350 nm aralığında hidrojen boşalma lambası, 400-650 nm aralığında tungsten lamba kullanılır. Monokromatör olarak ışınımı tek renkli yapan prizma veya kırınım ızgarası kullanılır. Bir fototüp veya fotoçoğaltıcı dedektör olarak kullanılır [25]. Ultraviyole görünür spektroskopisinin optik bileşenlerle görünümü Şekil 1.2.'de verilmiştir.

Işıma kaynağından çıkan ışın, 1. aynadan yansıdıktan sonra, 1. yarıktan, kırınım ızgarasından ve 2. yarıktan geçtikten sonra fitreye gelir. Filtreden çıkan ışın, 2. aynadan yansıyarak ışın bölücü aynaya gelir. Işın burada tüm özellikleri aynı olan iki eşit ışına ayrılır.





**Şekil 1.2.** Ultraviyole görünür spektroskopi cihazının şematik çizimi

Bu ışınlardan biri referans hücrelerinden diğeri ise örnek hücrelerinden geçerek mercekler tarafından detektöre odaklanır. Maddenin belli bir frekansta absorpsiyon yapması sonucu, maddeden ve referanstan geçen ışın demetlerinin şiddetleri arasındaki fark detektörde alternatif akım sinyaline çevrilerek, ekranda absorpsiyon bandı olarak görülür [25].

Bu spektroskopi yöntemi yaygın olarak organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılır. Bu bileşiklerdeki bağlar  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlardır. Tekli bağlarda  $\sigma$  bağı, ikili üçlü bağlarda hem  $\sigma$  hem de  $\pi$  bağı bulunur. Bu bileşiklerde aynı zamanda, bağ oluşumunda kullanılmayan serbest elektronlar (n) bulunur. Bağ yapmayan orbitalin enerjisi bağ ve anti bağ orbitallerinin arasında kalır.  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlarındaki elektronlar ve bağ yapmayan (n) elektronlar enerji soğurarak  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  antibağ seviyelerine uyarılırlar. Bu bölgede 6 elektronik geçiş meydana gelir.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri: Bu geçişler düşük dalgalı boylarında yani yüksek enerji gerektiren geçişlerdir. 180 nm dalgalı boyunun altında, uzak ultraviyole bölgesinde gerçekleşir.

Bu geçişler görünür bölgede soğurma piki vermediğinden özel çalışmalar dışında incelenmez.

$\pi \rightarrow \sigma^*$  ve  $\sigma \rightarrow \pi^*$  geçişleri: 130-180 nm dalgaboyu aralığında, uzak ultraviyole bölgesinde gerçekleşir. Özel çalışmalar dışında incelenmez.

$n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri: Bu geçişler düşük dalgaboylarında yani yüksek enerji gerektiren geçişlerdir. 150-250 nm dalgaboyunda, uzak ultraviyole ve ultraviyole bölgesinde gerçekleşir.

$\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri: Bu geçişler molekülün yapısına bağlı olarak 200-700 nm dalgaboyu aralığında, ultraviyole ve görünür bölgede gerçekleşir.

Bu altı geçişten en çok rastlanılanı ve yapı tayininde kullanılanları  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleridir, çünkü bu geçişler düşük enerjili geçişlerdir.  $\pi \rightarrow \sigma^*$  ve  $\sigma \rightarrow \pi^*$  geçişleri soğurmaları zayıf olduğundan genellikle kuvvetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  soğurmasının altında kalırlar ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olduğu zaman gözlenmezler [23].

Organik bir bileşiğin sadece ultraviyole ve görünür bölge spektrumu, yapı analizi için yeterli değildir; fakat yapı hakkında bazı bilgiler verir. 180 nm dalgaboyunun altındaki band C-C ve C-H arasındaki  $\sigma$  bağlarında meydana gelen bir soğurmadır. 150-250 nm aralığındaki band, molekülün bağ oluşumunda kullanılmayan elektronları olan F, Cl, Br gibi atomlara sahip olduğunu gösterir. 200-700 nm aralığındaki band, molekülün hetero atom içeren iki ve üç bağlı bileşikler, alkinler, alkenler ve bağ oluşumunda kullanılmayan elektronları olan atomlara sahip olduğunu gösterir. Konjugasyon etkisi, konformasyon, rezonans gibi molekül içi etkiler, sıcaklık ve çözücü gibi molekül dışı etkiler bu bölgedeki geçişleri etkileyen niceliklerdir [25].

## 1.4. İnfared Spektroskopisi

İnfared spektroskopisinde, geçen veya soğurulan ışık incelenir. Geçen veya soğurulan fotonların enerjileri 0.1 eV mertebesinde olup infared bölgesinde yer alır. Bu bölgeye gelen elektromanyetik ışığın enerjisi, moleküllerin atomları arasındaki bağ uzunluklarının, konumlarının (titreşim) değişmelerine ve molekülün dönme hareketi yapmasına neden olmaktadır.

İnfared spektroskopisinde incelenen moleküllere tüm frekansları içeren bir elektromanyetik dalgaya uygulanmaktadır. Molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momenti varsa molekül, elektromanyetik dalga'nın elektrik alanı ile etkileşir. Etkileşme sonucunda molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir enerji alışverişi olur ve infared bölgede molekülün titreşim frekansları gözlenir.

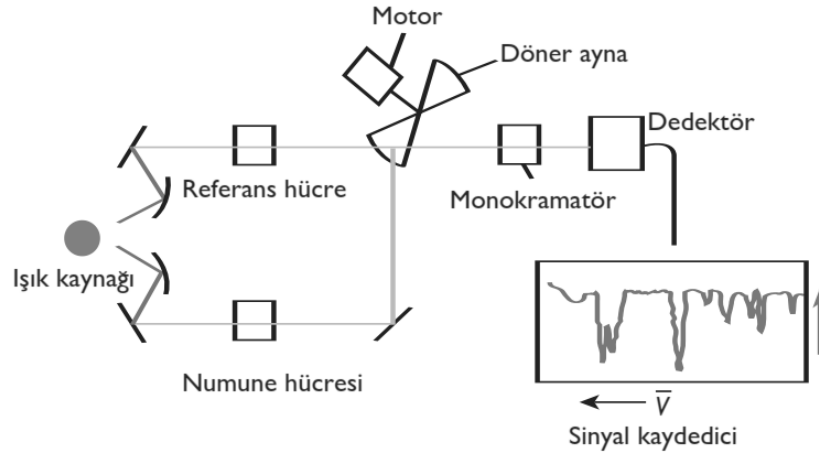
İnfared bölgesi, mikrodalga bölgesi ile görünür bölge arasında yer almaktadır ve İnfared bölgedeki ışımın dalga boyu 0.8-1000  $\mu\text{m}$  ( $12500-100\text{ cm}^{-1}$ ) dir. Bu bölge dalga boyuna ve dalga sayısına (frekans) göre yakın, orta ve uzak infared bölge olmak üzere üç bölümde incelenir. Dalga boyu 0.8-2.5  $\mu\text{m}$  aralığındaki bölge yakın infared, 2.5-25  $\mu\text{m}$  aralığındaki bölge orta infared ve 25-1000  $\mu\text{m}$  aralığındaki bölgede uzak infared bölge olarak isimlendirilir [26].

**Yakın İnfared:** Bu bölgede moleküllerin titreşim frekanslarının üst tonları ve harmonikleri incelenir. Dalga sayısı (frekans)  $12500-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır.

**Orta İnfared:** Moleküllerin titreşimleri genellikle bu bölgede incelenir. İnfared spektroskopisinde en çok kullanılan bölgedir. Dalga sayısı (frekans)  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır.

**Uzak İnfared:** Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Ayrıca bu bölgede moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı (frekans)  $400-10\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır.

İnfrared spektroskopisinde elde edilen temel ölçüm, ışığın dalga boyuna (dalga sayısına) karşı ölçülen şiddetin bir çizimi olan infrared spektrumudur. Bir infrared spektrumu elde etmek için kullanılan cihaz ise infrared spektrometresidir. Bir infrared spektrometresi ışık kaynağı, dedektör, monokramatör ve kaydediciden oluşur. Bu spektrometrelerde ışık kaynağı (beyaz ışık) olarak elektrik akımıyla ısıtılarak akkor haline getirilen ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katı maddeler (tungsten telli lamba) kullanılır. Monokramatör olarak ışınımı tek renkli yapan prizma veya optik ağ kullanılır. Termal ve seçici olmak üzere iki tip dedektör kullanılır. Bu dedektörlerden biri sıcaklık etkisini algılayırken diğeri ışınının fotoiletkenliğini algılar. Örnek belli bir frekansta soğurma yaptığında, dedektörde örnekten ve referanstan gelen ışımaya demetlerinin şiddetleri arasındaki farkla orantılı olarak alternatif sinyal oluşur [25]. Oluşan bu sinyal, kaydediciye gönderilir. İnfrared spektroskopisinin şematik görünümü Şekil 1.3.'te verilmiştir.



**Şekil 1.3.** İnfrared spektroskopisi cihazının şematik çizimi

İnfrared spektroskopisi ile gaz, sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Bütün maddeler infrared ışığını soğurma eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemenin ilgililenen bölgede infrared ışınlarını geçirmesi istenir. Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve infrared bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürlerin (NaCl, KBr) nem çekici

maddeler olduğu bilinmeli ve bunlar kuru bir ortamda kullanılmalıdır. Katı örneklerin çalışılması zordur çünkü parçacıklar gelen ışını yansıtır ve dağıtır. Bazı örnekler paraffin yağı (nujol) ile karıştırılıp incelenebilirler. Başka bir yöntem de KBR içine karıştırmak ve KBR diskleri biçiminde çalışmaktır. Sıvı örnekler tuz diskleri arasına 1-2 damla damlatılarak ince bir sıvı diski oluşturulur ve böylece kolaylıkla incelenebilir. Eğer örnek çözelti halinde ise bu bölgede ışığı soğurmayan çözücü olmadığından bunu incelemek zordur. En uygun çözücü polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS<sub>2</sub> ve CCl<sub>4</sub> gibi çözücülerdir. Gaz örnekler ise havası boşaltılmış ve infrared bölgede geçirgen olan silindirik kaplarda uygun pencereler kullanılarak incelenebilir.

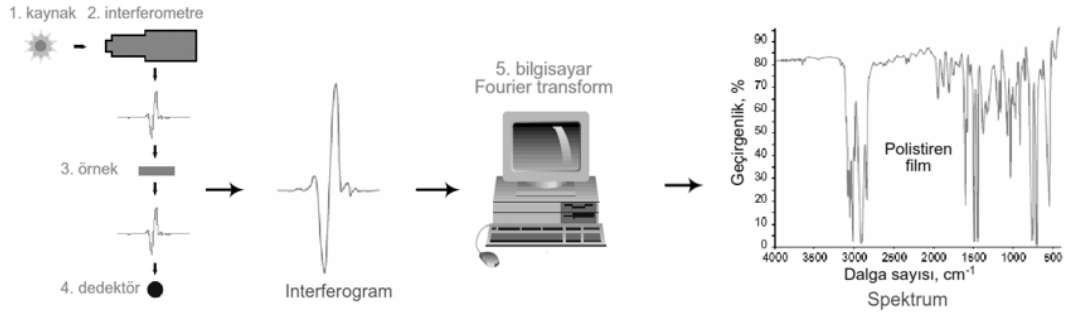
İnfrared spektrumlarında; hidrojen bağı etkileşimi, bant yarılması, fonksiyonlu grupların etkileşimi, konjugasyon, indüktif etkiler ve halka büyüklüğü gibi molekül içi etkiler ile sıcaklık, nem, çözücü gibi molekül dışı etkiler bu bölgedeki geçişleri etkileyen niceliklerdir.

#### **1.4.1. FT-IR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)**

Bu spektroskopi yönteminde, infrared spektroskopisinden farklı olarak, monokromatör kullanılmaz. Işık kaynağından gelen bütün dalga boylarının numune ile etkileşmesi sağlanır [24]. Belirli dalgaboyları numunede soğurmaya uğrayarak geçer. Geçen dalgaboyları dedektörde interferogram adı verilen zaman ölçeğinde sayısal bilgilere dönüştürülür. Fourier dönüştürücüsü (bilgisayar) tarafından zaman ölçeğindeki bu bilgiler frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece IR spektrumu elde edilmiş olur. FT-IR spektroskopisinin şematik görünümü Şekil 1.4.'te verilmiştir.

Bu spektrometrelerde kullanılan interferometreler Michelson İnterferometresi düzeneğiyle çalışır. Bu düzenekte ışın demeti ikiye ayrılır. Birinci ışın sabit aynaya ikinci ışın ise belli bir frekansta titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir aynaya gönderilir. Bu aynalardan yansıyan ışınların örnekle etkileşmesi sağlanır. Örneğe ulaşan ışınların aldıkları yollar birbirine eşit ise yapıcı girişim

oluşur ve dalga kuvvetlenir. Işığın yol farkı  $\lambda/2$  ise yıkıcı girişim oluşur ve dalga söner. Işığın arasındaki yol farkı  $\lambda$  kadar ise bu durumda da yapıcı girişim oluşur. Oluşan girişim deseninin frekansına interferogram frekansı denir. Örnek birkaç dalga boyundaki ışını soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bir interferometre için modülasyonun frekansı birkaç yüz hertz olduğundan hızlı dedektörlerin kullanılması gerekir. Bu sebeple bu spektrometrelerde hızlı sinyal üreten pizelektrik dedektörler kullanılır. Bu dedektörler çok hassastır ve bunlardaki gürültü oranı daha azdır.



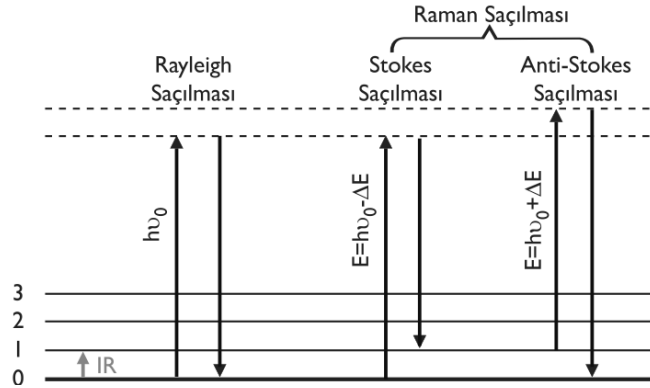
**Şekil 1.4.** FT-IR spektroskopi cihazının şematik çizimi

FT-IR spektroskopisinde tüm frekanslar aynı anda ölçüldüğünden çok kısa sürede ölçüm alınabilir. Bu ölçümlerde hem duyarlılık daha fazladır hem de ayırma gücü çok yüksektir. Bu spektroskopi yönteminin tek dezavantajı hem cihazın hem de cihazın bakımınınun pahalı olmasıdır.

### 1.5. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi de IR spektroskopisi gibi titreşim spektroskopisidir. Bu spektroskopi yönteminde IR den farklı olarak molekül üzerine gönderilen monokromatik elektromanyetik bir dalganın numuneden saçılması incelenir. Numuneden saçılan ışıklar elastik ve elastik olmayan saçılma olarak iki grupta

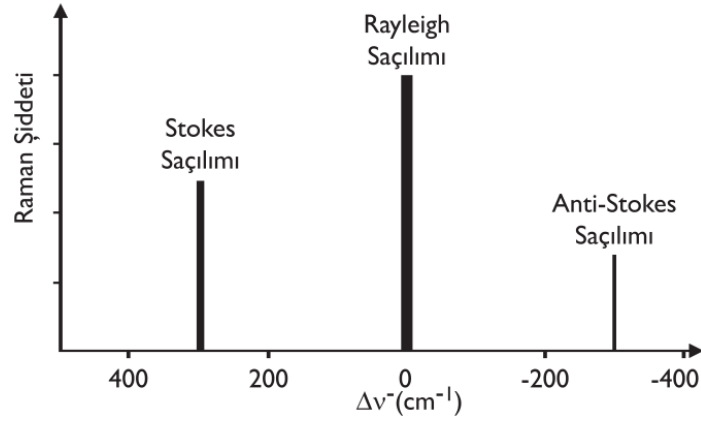
incelenebilir. Işığın saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve elastik saçılma gerçekleşir. Bu olaya Rayleigh saçılması denir. Saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılmaya, Raman saçılması denir. Raman saçılmasında moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji seviyelerinde bulunurlar. Molekül taban titreşim enerji seviyesinde iken enerji alarak üst kararsız titreşim seviyesine uyarılır ve çok kısa sürede foton yayınlamaya birinci titreşim enerji seviyesine geçiş yapar. Bu tür saçılma Stokes saçılması olarak isimlendirilir. Molekül birinci uyarılmış titreşim seviyesinde iken enerji alarak üst kararsız titreşim seviyesine uyarılır. Uyarılan moleküller foton yayınlamaya taban titreşim enerji seviyesine geçiş yapar. Bu tür saçılma Anti Stokes saçılması olarak isimlendirilir [27]. Bu geçişler Şekil 1.5.'te verilmiştir.



**Şekil 1.5.** Raman spektroskopisinde geçişler

Taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesinden daha fazla olduğundan Stokes saçılmaları anti Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir [23]. Bu nedenle spektrumların Stokes kısmı kullanılır. Ancak, floresans özelliğine sahip maddelerin spektrumlarının Stokes pikleriyle girişim yapabilmeleri nedeniyle Anti-Stokes sinyalleri kullanılmalıdır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre  $10^4$ - $10^5$  kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur.

Ancak Rayleigh saçılması tek bir çizgi verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Bu geçişlerin şiddetleri Şekil 1.6.'da gösterilmiştir.



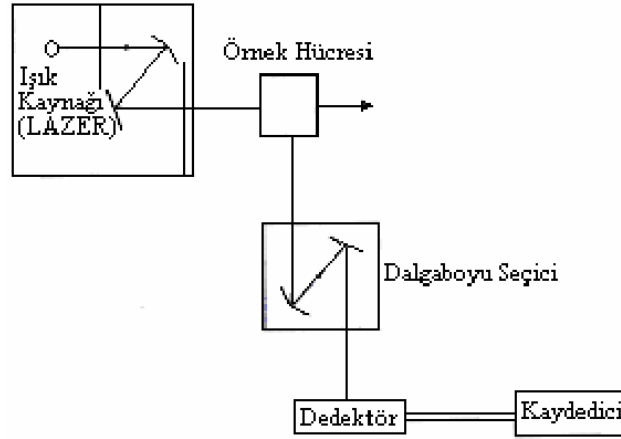
**Şekil 1.6.** Raman spektroskopisindeki geçişlerin şiddetleri

Raman saçılması sırasında toplam enerji korunduğu için fotonun kaybettiği ya da kazandığı enerji, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı kadardır. Bu enerji miktarı belirlenerek moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu spektroskopik yöntem, Raman Spektroskopisi adı verilir. Raman spektroskopisinde molekülü incelemek için moleküldeki bağın etrafındaki elektronların dağılımında anlık bir bozulma olması gerekir. Elektron dağılımı bozulmuş olan molekül geçici olarak polarlanır. Yani molekülün titreşimi sırasında geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman piklerinin şiddeti molekülün polarize olma özelliğine, kaynağın şiddetine ve aktif grubun konsantrasyonuna bağlıdır.

Molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman Spektroskopisinde bu kayma ölçülür. Raman spektrometresi ışık kaynağı, dalgaboyu seçici, örnek hücresi dedektör ve kaydediciden oluşur. Işık kaynağı olarak yüksek şiddetle ışık yayabilen lazerler kullanılır. Argon ve kripton ışık kaynakları diğerlerine göre daha yüksek şiddette çizgiler verir. Örnek hücresi olarak cam veya kuvars hücreler kullanılabilir.



Dalga boyu seçiciler, örnekten çıkan Raman saçılmasının şiddeti çok zayıf olduğundan, sadece ilgili dalga boyunun seçilmesi amacıyla kullanılır. Dalga boyu seçiciden geçen ışık o dalga boyunda duyarlı bir dedektöre gönderilerek elektrik sinyaline dönüştürülür ve kaydedilir. Raman spektroskopisinin şematik görünümü Şekil 1.7.'de verilmiştir.



**Şekil 1.7.** Raman spektroskopisi cihazının şematik çizimi

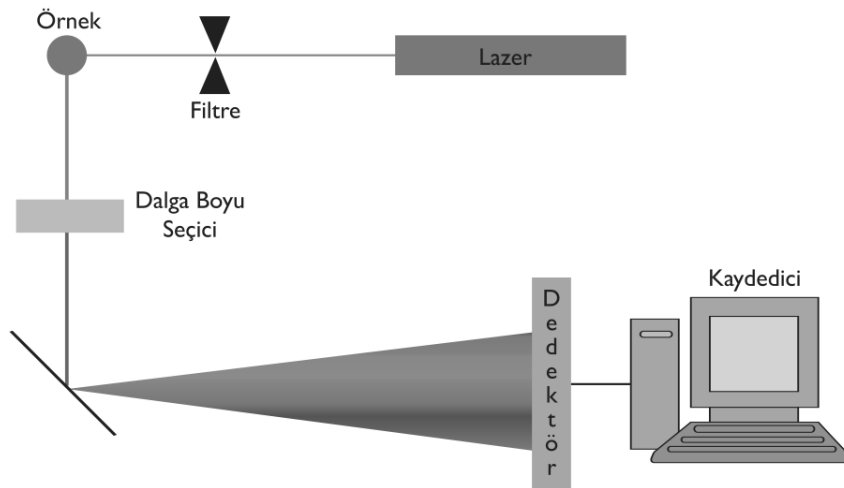
Raman spektroskopisi ile gaz, sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Örnekleri hazırlama açısından Raman spektroskopisi, İnfrared spektroskopisinden daha avantajlıdır. Bu spektroskopi yönteminde örnek hücre olarak kolay kırılabilen kristal halojenürler yerine cam kullanılabilir ve ışık kaynağı olarak kullanılabilen lazerler numunenin küçük bir alanına odaklanabilir. Bu sayede küçük numunelerde incelenebilir. Sulu çözeltiler Raman spektroskopisiyle kolaylıkla incelenebilir. Bunun sebebi suyun Raman ışını ile saçılması çok zayıf ancak IR'de soğurmanın çok kuvvetli olmasıdır. Katı örneklerin spektrumu ise genellikle küçük bir oyuk numune ile doldurularak alınır. Gaz numuneler için gaz hücresi kullanılır.

Raman spektroskopisi, İnfrared spektroskopisine çok benzer ve bu spektroskopiler birbirini tamamlayıcı niteliktedir. IR'de gözlenen frekanslar Raman'da gözlenemeyebilir ve tersi olarak Ramanda gözlenen sinyaller IR de görülmeyebilir. Hem polarizabiliteyi hem de dipol momentini değiştiren bir titreşim olursa, o zaman

molekül hem IR hem de Raman spektrumları verebilir. IR ve Raman spektrumları molekül yapısının saptanmasında birlikte başarıyla kullanılabilir. Ancak Raman spektroskopisinde, kullanılan malzeme açısından sınırlama olmaması, UV, görünür ve Yakın IR ışınlarının kullanılması, optik olarak daha kolay ölçüm alınması gibi özelliklerinden dolayı İnfrared spektroskopisine göre daha üstündür. Günümüzde Raman spektrumlarını elde etmek için yaygın olarak FT-Raman ve dispersive Raman spektroskopileri kullanılır.

### 1.5.1. Dispersiv Raman Spektroskopisi

Dispersiv Raman Spektroskopisi ışık kaynağı, dalgaboyu seçici, dağıtıcı ve detektörden oluşur. Örnekten saçılan ışın dalgaboyu seçiciden geçirilerek bir dağıtıcıya yönlendirilir. Bu spektrometrede spektrum gözlemlemek için, Raman saçılmasındaki ışını tek tek dalga boylarına ayırmak gerekir. Bunun için sinyali farklı dalga boylarında ayıran, bir dağıtıcı (grating) kullanılır. Bu dağıtıcı, ışını CCD'ye (dedektör) yöneltir ve sinyal burada görüntülenir. Dispersive Raman spektroskopisinin şematik görünümü Şekil 1.8.'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Dispersiv Raman spektroskopisi cihazının şematik çizimi

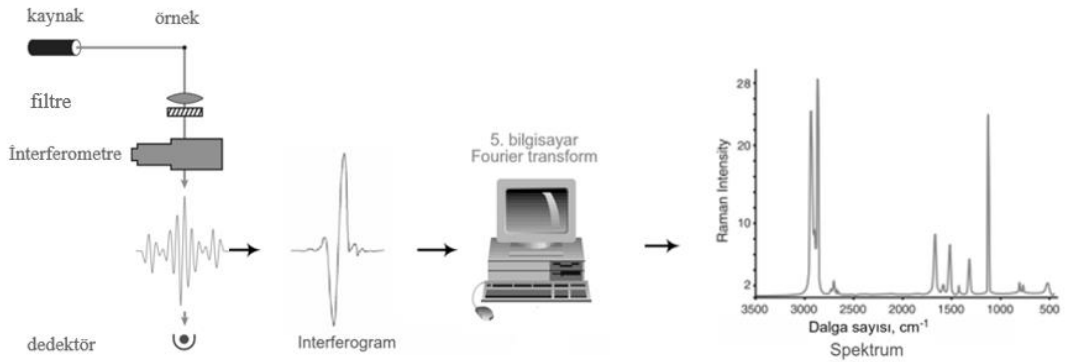
Dispersiv Raman spektrometrelerinde dalga boyu seçici olarak bir monokromatör kullanılır. Lazer kaynağı olarak, genellikle, görünür bölgedeki lazer kaynakları kullanılır. Kullanılan lazer dalga boyları 780, 633, 532 ve 473 nm'dir. Kısa dalgaboylu lazer kullanmanın avantajı, bu dalgaboylarında gerçekleşen Raman sinyalini geliştirmesidir.

Dispersive Raman spektrometrelerinde kullanılan CCD dedektörleri çok yüksek hassasiyeti olan silikon cihazlardır. CCD'nin tespit yüzeyi piksel denilen ışığa duyarlı elemanlarla donatılmıştır.

Dispersiv raman spektroskopisinde düşük dalga boyu ve yüksek enerjide çalışıldığından, floresans gibi etkiler oluşabilir. Floresansın şiddeti ramanın şiddetinden fazla olduğu için raman şiddeti floresansın içinde kaybolabilir. Raman saçılmasının şiddeti floresansın %1 i kadardır. Kırmızı ışık kullanılarak bu sorun giderilmeye çalışılır. Ancak kırmızı ışığın şiddeti azdır.

### 1.5.2. FT-Raman Spektroskopisi

Bu spektroskopi yöntemi, dispersiv Raman spektroskopisinde karşılaşılan bazı problemleri gidermek için geliştirilmiştir. FT-Raman spektroskopisi ışık kaynağı, interferometre, detektör ve bilgisayardan oluşur. FT-Raman spektroskopisinin şematik görünümü Şekil 1.9.'da verilmiştir.



Şekil 1.9. FT- Raman spektroskopisi cihazının şematik çizimi

Işık kaynağı olarak uzun dalga boylu (yakın infrared) lazerler kullanılır. Bu lazerlerin kısa dalga boylu lazerlere göre daha yüksek güçlerde çalışabilmesi ve floresans olayının azaltılması gibi önemli üstünlükleri vardır. Bu spektrometrelerde genellikle kullanılan 1064 nm'deki Nd/YAG lazerler, floresansın giderilmesinde özellikle etkilidir. İndiyum galyum arsenit (InGaAs) veya sıvı nitrojen soğutmalı germanyum (Ge) detektörler FT-Raman spektroskopisinde sıkça kullanılır. Bu detektörler çok hassastır, ancak yakın infrared radyasyonu için, görünür bölge ışınımlarında kullanılan silikon CCD dedektörlerinden daha az duyarlıdır. İnterferometreden geçen dalgaboyları dedektörde interferogram adı verilen sayısal bilgilere dönüştürülür. Fourier dönüştürücüsü (bilgisayar) tarafından bu bilgiler frekans değerlerine dönüştürülür. Böylece Raman spektrumu elde edilmiş olur.

### 1.6. Molekül Titreşimleri

Bir molekülün enerjisi titreşim ( $E_{tit}$ ), dönme ( $E_{dön}$ ), elektronik ( $E_{elek}$ ) ve öteleme ( $E_{öteleme}$ ) enerjilerinin toplamından oluşur. Öteleme enerjisinin, sürekli bir enerji olmasından dolayı, toplam enerjiye bir katkısı yoktur. Molekülün enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre aşağıdaki şekilde tanımlanır [28].

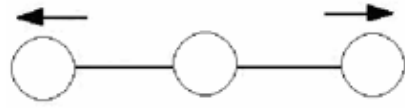
$$E_T = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad (1.2)$$

Titreşim enerjisi molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmelerinden, dönme enerjisi molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden ve elektronik enerjisi ise moleküldeki elektronların sürekli hareketlerinden kaynaklanır. Elektronik enerji titreşim enerjisinden yaklaşık  $10^3$ , dönme enerjisinden ise  $10^6$  kat daha fazladır. Bu geçişlerin gerçekleşme hızı  $E_{elek} < E_{tit} < E_{dön}$  şeklinde gösterilebilir [28].

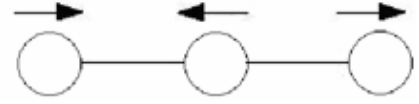
Moleküllerin elektronik geçişleri, görünür bölge veya UV (mor ötesi) spektroskopisi ile incelenir. Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı çok küçüktür ve düşük frekanslarda gerçekleşir. Saf dönme geçişleri 1 cm-1 $\mu$ m dalga boyu aralığındadır ve bu geçişler Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum

bölgelerinde incelenir. Moleküllerdeki titreşimler, molekülde bağ uzunluklarının ve bağ açılarının değişmesine neden olur ve bu titreşimler İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

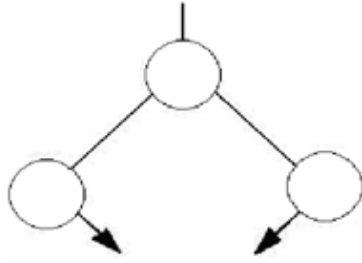
Bir atomik bağın basit titreşimini tanımlamak için molekülü bir bütün olarak ele almak gerekir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak çok karışıktır. Sonsuz sayıda titreşim tamamen yapısı bozulmuş bir modele sebep olur. Bunun yerine, molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimler sonucu oluşan temel titreşimler veya normal modlar olarak bilinen üç katlı koordinat eksenleri temel alan temel titreşimlerin minimum setine göre model tanımlanır. Uzayda herhangi bir noktayı belirlemek için üç koordinat gerekir. Aynı şekilde bir moleküldeki atomların konumu da x, y, z koordinatlarıyla belirlenir. N atomlu bir molekülün  $3N$  tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 tane eksen etrafında dönme titreşimi vardır. Bu titreşimler serbestlik derecesinden çıkarılırsa  $3N-6$  tane temel titreşim elde edilir. Lineer molekülde ise bağ eksenini etrafında dönme olmadığından dönme hareketi 2 serbestlik derecesiyle belirlenir ve  $3N-5$  tane temel titreşim oluşur [29]. Temel titreşimler kendi aralarında  $N-1$  tane bağ gerilme titreşimi,  $2N-5$  açı bükülme (lineer molekülde  $2N-4$ ) titreşimi olmak üzere iki grupta toplanabilir. Moleküllerdeki her bir hareket gerilme ya da açı bükülme titreşimidir. Moleküler titreşim türleri Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



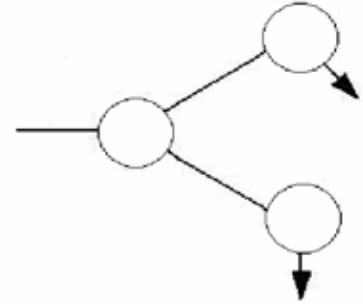
Simetrik Gerilme ( $v_s$ )



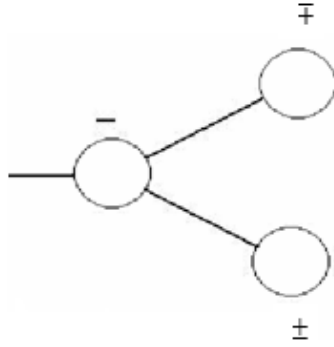
Asimetrik Gerilme ( $v_{as}$ )



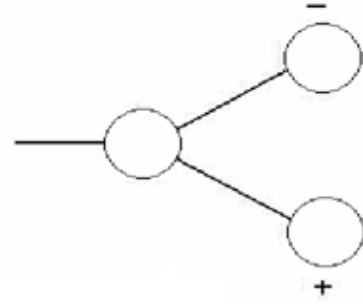
Makaslama ( $\delta_s$ )



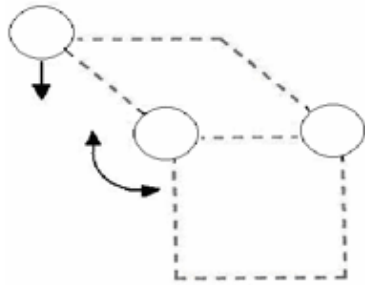
Sallanma ( $\rho_r$ )



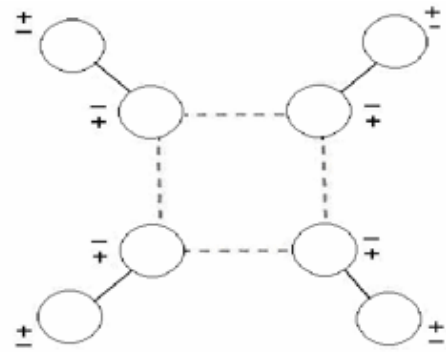
Dalgalanma ( $w$ )



Kıvrırma ( $t$ )



Burulma ( $\tau$ )



Düzlem dışı açılı bükülme ( $\gamma$ )

Şekil 1.10. Moleküler titreşim türleri

### 1.6.1. Gerilme Titreşimi

Moleküldeki atomların bağ eksenini doğrultusunda periyodik uzama kısılma hareketidir ve  $\nu$  ile gösterilir. Bu titreşim hareketinde bağ açısı değişmez. Moleküldeki tüm bağların aynı anda uzaması veya kısılması durumu simetrik gerilme hareketi, biri ya da birkaçının kısılıp diğerlerinin uzama durumu ise asimetrik gerilme hareketi olarak isimlendirilir. Genellikle asimetrik gerilme titreşiminin frekansı gerilme titreşiminden daha büyük olmaktadır. Simetrik gerilme  $\nu_s$  ile asimetrik gerilme ise  $\nu_{as}$  ile gösterilir.

### 1.6.2. Açık Bükülme Titreşimi

Molekülde bulunan bağların uzunlukları değişmeden arasındaki açının periyodik olarak değişmesi veya yer değiştirmesi hareketidir ve  $\delta$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve bu hareket esnasında bir düzlem ortadan kalkabilir. Açık bükülme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki gruba ayrılır.

#### 1.6.2.1. Düzlem İçi Açık Bükülme Titreşimleri

Moleküldeki simetri düzlemi ortadan kalmadan bağlar arasındaki açının yer değiştirmesi veya değişmesi hareketidir. Bu titreşim hareketinin makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrırma ve burulma gibi özel şekilleri vardır.

- Makaslama: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından periyodik olarak kesilmesi ile oluşan harekettir ve  $\delta_s$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik ve zıt yöndedir.
- Sallanma: İki bağ arasındaki açının değişmeden yer değiştirmesi hareketidir ve  $\rho_r$  ile gösterilir. Bu açık bükülme türünde yer değiştirme vektörleri birbirini takip eder.

- Dalgalanma: Bir bağa bağlı atom ya da atom grubu arasındaki aının değişim hareketidir ve  $w$  ile gösterilir. Molekül bir düzlem içinde bulunurken bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir.
- Kıvrırma:  atomu birbirine bağlayan iki bağın, düzlem dışına doğru ve birbirlerine göre zıt yönde hareket etmeleri sonucu oluşan titreşim hareketidir. Kıvrırma hareketi,  $t$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir.
- Burulma: İki düzlem arasındaki aının, bir bağ veya aının bozulmasına neden olacak şekildeki hareketidir ve  $\tau$  ile gösterilir.

#### **1.6.2.2. Düzlem Dışı Aı Bükülme Titreşimleri**

Moleküldeki atomların birbirlerine zıt yönde hareket etmeleri sonucu bir düzlemin yok olmasına neden olan titreşim hareketidir ve  $\gamma$  ile gösterilir. Bu titreşim hareketi şeklinden dolayı şemsiye titreşimi olarak da isimlendirilir.



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada incelenen 5-bromo 2-etoksifenilboronik asit, 3-florofenilboronik asit, 2-formilfenilboronik asit ve 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülleri gibi boronik asit içeren organik bileşiklere olan ilgi ve bunların kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Boronik asit ve türevlerinin malzeme bilimi, moleküler kimya, analitik kimya, tıp, biyoloji, kataliz, organik sentez ve kristal mühendisliği gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [30]. Boronik asitler, anti-tümör ve anti-viral maddeler olarak amino asitlerin ve nükleotidlerin içine dahil edilebilmektedir. Ayrıca boronik asit türevlerinin biyomedikal uygulamaları da rapor edilmiştir [30,32].

Fenilboronik asit ve suda çözünen türevleri, mantar ve bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılırlar. 2-formilfenilboronik asit molekülü insanlarda görülen mantar enfeksiyonlarında, kozmetik ve tedavi edici olarak kullanılmaktadır [12].

Nanosensörler bir veya daha fazla borik asit veya türevlerini içeren ve pH duyarlı maddeler konjuge edilmiş nanoparçacıklardır. Nanosensörler hızlı gıda deneyleri için kullanılabilirler. Şeker nanosensörleri genellikle şeker pancarı, üzüm ve greyfurt gibi bazı tarım ürünlerinin şeker içeriğini analiz etmek için kullanılır. 3-florofenilboronik asit molekülü gıdalardaki şeker içeriği gibi kalite ile ilgili bilgileri elde etmek için şeker nanosensörü olarak kullanılmaktadır [33].

Anfizem (ciğerlerde hava kalması) hastalığında, tümör ve kanser hücreleri gibi anormal hücrelerin büyümesini engellemek amacıyla üretilen hidrojeller kullanılmıştır. Akciğer hacmini küçültmek için üretilen hidrojeller, sağlıklı koyunlarda test edilerek etkisi onaylanmıştır. 5-bromo 2-etoksifenilboronik asit, 3-florofenilboronik asit ve 2-formilfenilboronik asit molekülleri bu hidrojellerde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır [34].

## 2.2. Yöntem

5-bromo 2-etoksifenilboronik asit, 3-florofenilboronik asit, 2-formilfenilboronik asit ve 2-formilfenilboronik asit pinakol ester moleküllerinin titreşim frekansları, bağ uzunları, bağ açıları, NBO analizi, NMR analizi, elektronik özellikleri, termodinamik özellikleri ve lineer olmayan optik özelliklerini belirlemek için Gaussian 09 paket programını kullanılmıştır [35].

Moleküllerin üç boyuttaki geometrileri GaussView programında çizilerek Gaussian 09 paket programında giriş verisi olarak kullanılmıştır. Moleküllerin en kararlı durumlarını belirlemek için DFT/B3LYP metodu ve her molekül için seçilen baz setleri kullanılmıştır [36, 37]. Moleküllerin temel titreşim modları, SQM (scaled quantum mechanics) programıyla toplam enerji dağılımı (TED) hesaplanarak karakterize edilmiştir [38, 39]. Kimyasal kayma değerleri GIAO/B3LYP (gauge invariant atomic orbital) yöntemiyle [40, 41] ve UV spektrumu TD-DFT/B3LYP yöntemiyle her molekül için belirlenen çözeltilerde hesaplanmıştır. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji değerleri ve MEP analizleri TD-DFT/B3LYP yöntemiyle, Mulliken yükleri ise DFT/B3LYP fonksiyoneli ile hesaplanmıştır.

### 2.2.1. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bu hesaplama yöntemleri bir simulasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplamada kullanılır. Kuramsal hesaplamalar, moleküler mekanik metotlar ve elektronik yapı metotları olmak üzere iki gruba ayrılır.

Moleküler Mekanik hesaplamaları yapan programlar oldukça hızlıdır ve bir sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilir. Ancak molekülün elektronik yapısı hakkında bilgi veremezler; yani elektronları göz önüne almazlar.

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır ve bir molekülün enerjisi Schödinger denklemi ile verilir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü vardır. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır ve yarı deneysel (semiemprical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar mevcuttur.

Molekül için yarı deneysel metotlar kullanıldığında çok fazla deneysel veriye ihtiyaç duyulmaktadır. CNDO, MINDO, AM1 ve PM3 metotları yarı deneysel metotlardır.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Bu hesaplamalarda ışık hızı, Planck sabiti ve elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanılır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz. [42, 43]

Pulay tarafından 1969'da başlatılan çalışmalar, titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemlerle hesaplanmasına dayanır [44]. Enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini gösteren Pulay bu konuda büyük bir katkı sağlamıştır. Daha sonraki yıllarda birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapan Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemlerle bu büyüklükler hesaplanabilir [45, 46].

Standart elektronik yapı yöntemleri çok elektronlu bir sistemin toplam dalga fonksiyonunu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde alır. Bu, bir moleküldeki her bir elektronun diğer elektronlar ve çekirdekler tarafından oluşturulan ortalama elektrik alanında hareket ettiğini ifade eden Hartree-Fock (HF) teorisinin temelini oluşturur. HF teorisinde çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılmaktadır. Bu teoride molekül enerjileri sistematik olarak olduğundan yüksek hesaplanır çünkü elektronların Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan hareketini ihmal etmektedir. HF teorisi molekül frekanslarının bulunması ve molekül geometrisini tespit etmek

için uygun bir yaklaşımdır. DFT teorisi de molekül özelliklerini sağlanmasında çok daha doğru sonuçlar verir [47, 48]. Bu nedenle çok elektronlu sistemlerin tanımlanmasında dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılması daha yaygındır [49].

HF ve DFT gibi yöntemler enerjinin ikinci türevinden kuvvet sabitlerini hesaplar ve bu hesapları kullanarak moleküllerin titreşim frekanslarını bulur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Bu hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM, CACHE gibi paket programları ile yapılmaktadır.

### 2.2.1.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$  'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak bilinir. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$  'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir. DFT modelindeki temel düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağlı olmasıdır. 1964'te Pierre Hohenberg ve Walter Kohn, taban durumda dejenere olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle ait bütün elektronik özellikleri, elektron olasılık yoğunluğuna  $\rho$ 'ya bağlı olarak hesaplamayı başardılar [36].

DFT modelinde olasılık yoğunluğu

$$\rho(\vec{r}) = \int d\vec{r}_i \Psi_i^* \Psi_i \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanır. DFT metodunda enerji ifadeleri elde edilirken, elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho=n/V$  ile verildiği bir sistemde n,  $V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır, yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir. Bir molekülün elektronik enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımı ile kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir [50]. Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E^V$  çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi,  $E^J$  elektron-elektron itme terimi (Coulomb) ve  $E^{XC}$  ise değiş tokuş ve korelasyon enerjisi olarak isimlendirilir. DFT modelinde  $E^T$ ,  $E^V$  ve  $E^J$  enerjileri, HF modelindeki gibi aynen alınırken, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ( $E^{XC}$ ), toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak ( $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ ) toplam enerji ifadesine eklenir [51, 52].

DFT metodu değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini hesaplamada iyi sonuçlar verirken, kinetik enerji değerleri için iyi sonuçlar vermez. HF metodu da korelasyon enerjisinde iyi sonuçlar vermezken kinetik enerji ifadesi için iyi sonuçlar verir. Bu durumda HF ve DFT metodlarının her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmasıyla karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplanmaktadır [36, 41-45]

### 2.2.1.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Karma modellerde HF ve DFT metodunda kullanılan enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilmektedir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi  $E^{XC}$  için,

$$E_{Karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad (2.3)$$

şeklinde bir karma model önermiştir. Burada  $c_{HF}$  ve  $c_{DFT}$  sabittir. Bu model LYP (Lee-Yang-Parr) korelasyon enerjili ve üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP dir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.4)$$

şeklinde verilir [37]. Karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP'dir. DFT modelinde moleküller için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları devam etmektedir [42, 50, 58-60].

### 2.2.1.3. Temel Setler

Molekül orbital yöntemleri kimyasal sistem için, bir dizi ayrıntılı matematiksel yaklaşımları karşılayan fonksiyonların bir "baz setini" (temel set) kullanarak Schrödinger denklemini çözerler. Çok sayıda farklı fonksiyon, baz fonksiyonları olarak seçilebilir. Ancak bu baz fonksiyonlarının, orbitalleri iyi tanımlayabilmeleri gerekmektedir. En çok kullanılan baz fonksiyonları Gaussian ve Slater tipi fonksiyonlardır. Önceleri temel fonksiyon olarak, H atomunun atom orbitallerine benzerliği nedeniyle STO lar kullanılmıştır. STO eşitliği şöyledir.

$$S = R_{nl}(\vec{r}) = (2\xi)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (2.5)$$

Burada  $\xi = \frac{z-s}{n^*}$ ,  $z$ ; çekirdek yükü,  $s$ ; perdeleme sabiti ve  $n^*$ ; düzeltilmiş baş kuantum sayısıdır.

Molekül orbitallerinin hesaplanmasında STO eşitliği çok iyi sonuç vermesine rağmen integral hesaplamaları çok uzun zaman almaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için 1950 yılında S. F. Boys Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) kullanarak atomik orbitallerin doğrusal birleşimi (LCAO) metodu ile STO benzeri orbitaller oluşturmuştur [61]. Boys'un gaussian tipi orbitalleri aşağıdaki şekilde verilir. Aslında bunlar gerçek orbitaller değil sadece basit matematiksel fonksiyonlardır.

$$g(\alpha, r) = cx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.6)$$

Burada  $\alpha$ , fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit;  $c$  ise  $l$ ,  $m$  ve  $n$ 'ye bağlı bir sabittir.

Farklı üs ve katsayılar içeren çok sayıdaki GTO'ların lineer kombinasyonlarının toplanması ile elde edilen fonksiyonlar STO-nG olarak isimlendirilir. STO-nG'ler minimal temel setlerdir. Burada n bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan "ilkel gaussian" sayısıdır. Örneğin STO-3G temel seti, 3 tane "ilkel gaussian" (İG)'in toplamı bir STO'ya karşılık gelir. Minimal temel setler herhangi bir atom için iç kabuk (core) ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda temel fonksiyon içerir.

$k-nlmG$  genel yapısına sahip setler split valans temel setleri olarak isimlendirilir. Burada,  $k$  iç orbitalleri temsilen kaç tane İG kullanıldığını belirtir,  $nlm$  değerlik (valans) orbitallerinin kaç tane temel fonksiyona ayrıldığını ve bunları temsilen kaç tane İG'nin kullanıldığını gösterir. Örneğin 3-21G temel setinde, iç orbitaller 3 tane İG'nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitallerinin iç kısmı iki tane İG'nin sınırlandırılmasından meydana gelir, dış kısmı ise tek İG ile temsil edilir. 6-311G temel setinde, iç orbitaller 6 tane İG'nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitalleri üç fonksiyona ayrılmıştır ve 3, 1, 1 İG içerir.

Bir atomun temel halini tanımlamak için gerekli olandan daha fazla açılal momentumu orbitallere ekleyerek onların şeklini değiştiren setler polarize temel setler olarak isimlendirilir. Örneğin 3-21G(d) ve 6-31G(d) gibi polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alır. Eğer hidrojen atomları için p fonksiyonlarını da (orbital) göz önüne alıyorsa 6-31(d,p) ve 6-311(d,p) şeklinde gösterilir.

Orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin veren ve s- ve p-fonksiyonlarından daha büyük olan temel setler, difüz fonksiyonlu temel setler olarak isimlendirilir. Bu setler, elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler ve uyarılmış haller için önemli bir temel settir. 6-31+G temel seti, 6-31G temel setinde atomlara difüz fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Çift difüzlü temel setler hidrürlerde (NaH, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) çok kullanılır. 6-311+G(d) ve 6-311++G(d,p) gibi difüz ve polarize fonksiyonların her ikisinin de atom yörüngelerinde yer alması çeşitliliği artırır [42,

50]. Teorik yöntemin ve temel setin seçimi, hesaplamının süresini belirler; bundan dolayı, çok gelişmiş bir yöntem ile geniş bir temel set çok daha doğru sonuçlar sağlayacaktır; ancak daha fazla bilgisayar kaynağına ihtiyaç duyacaktır.

### 2.2.2. Titreşim spektrumlarının analizi

Moleküllerin atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmeleri, temel titreşim hareketi olarak isimlendirilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının analizinde, en çok kullanılan yöntemlerden biri Grup frekansı yöntemidir. Molekül içindeki O-H, N-H, NH<sub>2</sub>, C=O, C≡C, C=C, C-H, B-H veya C-Br gibi atomların bir araya gelerek oluşturduğu fonksiyonel grupların frekansları, atomların kütesinden veya atomlar arasındaki bağların kuvvet sabitlerinden, yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu frekanslar grup frekansları olarak bilinirler ve grubu oluşturan atomların diğer atomlarla etkileşimleri söz konusu olduğundan değişiklik gösterebilirler. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin, molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır [62]. Moleküllerdeki fonksiyonel grupların Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır. Çok farklı frekanslarda titreşimlerin gözlemlendiği 1400-700 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındaki iskelet titreşim bölgesi parmak izi bölgesi olarak da isimlendirilir.

Fonksiyonel grupların titreşim frekanslarına bakıldığında atom ağırlığı arttıkça titreşim frekansının azaldığı, bağ kuvveti azaldığında ise titreşim frekansının arttığı gözlemlenebilir. Moleküllerin titreşim frekansları, bağ kuvvetinin değişmesine neden olan molekül içi etkiler ve titreşim frekanslarının hatalı ölçülmesine dayanan molekül dışı etkiler olmak üzere iki sebepten değişebilir. Molekül içi etkiler bağ kuvvetinin azalmasına veya artmasına sebep olduğu için titreşim frekansının değişmesine neden olurlar.



**Çizelge 2.1** Grup Frekansları

Grup	Gösterim	Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )
-OH gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-NH gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-CH gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-CH gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2000
-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
-CH düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Bileşiklerdeki O, F, S gibi atomlara bağlı olan hidrojen ile üzerinde ortaklanmamış elektron bulunan farklı bir fonksiyonel grup arasında hidrojen bağı oluşur. Hidrojen bağının oluşması ile gerilme titreşim bandı İnfrared spektrumunda düşük frekansa kayar ve spektrum genişler. Eğilme titreşim bandı ise yüksek frekanslara kayar.

C=O çift bağına sahip olan bir bileşikte karbon atomu elektron alan bir atoma bağlı ise bu atom karbon atomu üzerindeki elektronları kendi üzerine çeker. C atomu ise C=O çift bağındaki elektronları kendi üzerine çeker ve O atomu karbon atomuna yaklaşır. C=O çift bağı kısaldığından daha kuvvetli hale gelir ve bu durumda titreşim bandı yüksek değerlere kayar. Tersisi durumda ise titreşim frekansı azalır.

Sadece C ve O atomundan oluşan bir bileşikte oluşan C=O çift bağının gerilme titreşimi tek bir değerde olması gerekirken, bu titreşim iki pik halinde görülür. Bunun

nedeni moleküldeki titreşimlerin birbirini etkilemeleri ile iki C-O bağının oluşmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir [63].

Moleküllerdeki bağlar da birbirinden etkilenir. Bir bağa komşu olan bağların kuvvetli veya zayıf olmaları, o bağın titreşim frekansını etkiler. Nitril bileşiklerinde (R-C=N) R yerine halojenler geldiğinde titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

### 2.2.3. NBO Analizi

NBO analizi, molekül içi ve moleküller arası bağlanma ve bağlar arasındaki etkileşimi öğrenmek için etkili bir metottur. Aynı zamanda moleküler sistemdeki konjugatif etki veya yük transferini incelemek için de uygundur [64].

NBO (natural bond orbital) analizi mümkün olan en doğru doğal Lewis yapısını sağlar. Çünkü tüm orbital (yörünge) ayrıntıları, elektron yoğunluğunu mümkün olan en yüksek oranda içerecek şekilde matematiksel olarak seçilir. Dolu ve boş orbitaller (yörüngeler) arasındaki etkileşim NBO analizi ile doğru bir şekilde açıklanabilir [65].

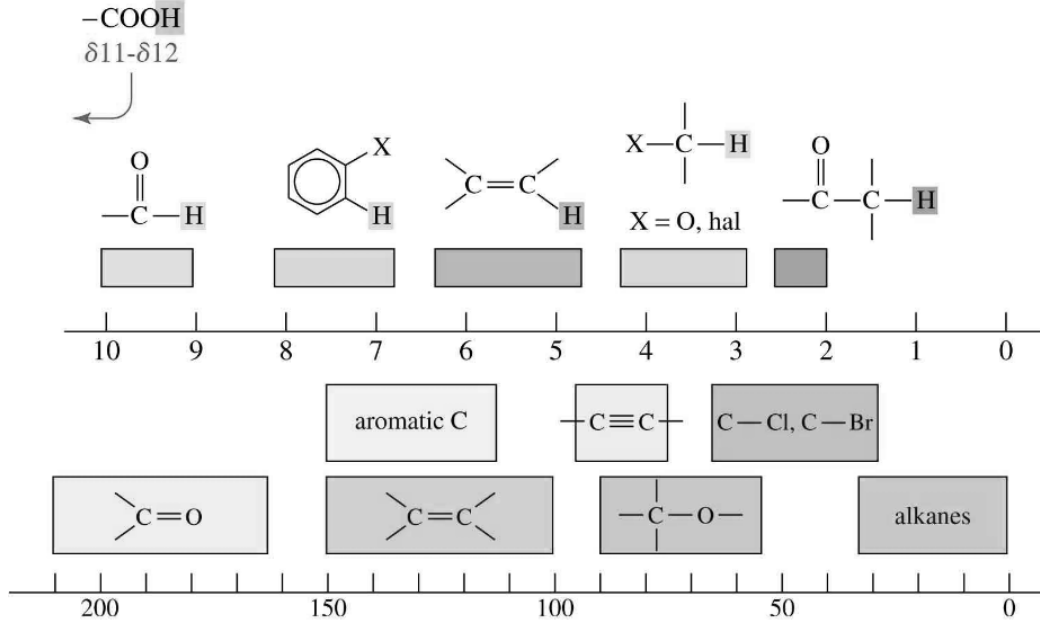
NBO çizelgesindeki  $E^{(2)}$  (örn. Çizelge 3.4.) değerinin büyüklüğü elektron alıcı ve elektron vericiler arasındaki etkileşimin ne kadar şiddetli olduğunu gösterir. İşgal edilmiş Lewis-tipi NBO orbitalleri ve işgal edilmemiş non-Lewis orbitalleri arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, kararlı bir alıcı-verici etkileşimine karşılık gelir.

İkinci dereceden Fock matrisi NBO analizindeki alıcı-verici etkileşimlerini hesaplamak için kullanılır. NBO bazında Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi elektronların molekül içi güçlü hiper konjugatif etkileşimlerini gösterir. Bu etkileşim, Lewis yapısının NBO'dan boş bir non-Lewis orbitaline geçişle olur. Bu etkileşimler C-C anti bağlarında elektron yoğunluğu (ED) nin artışı olarak gözlenir ve ilgili bağı zayıflatır.

#### 2.2.4. NMR Analizi

NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan önemli tekniklerden biridir. Günümüzde yapı aydınlatılmasında sıklıkla kullanılan NMR analizleri,  $^1\text{H}$  (proton) ve  $^{13}\text{C}$  analizleridir.  $^{13}\text{C}$  NMR analizinde kullanılan bir yöntemde DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) NMR'dır. Bu yöntemde  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  ve  $135^\circ$  gibi açı parametreleri kullanılmaktadır. İncelenen moleküle göre seçilen açı parametreleri CH, CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> gruplarındaki karbon atomlarının sinyallerini bastırabilir veya sinyal yönelimleri değiştirebilir.  $45^\circ$ 'lik açıda moleküldeki bütün karbon atomlarının sinyalleri,  $90^\circ$ 'lik açıda sadece CH grubuna sahip olan karbon atomlarının sinyalleri ve  $135^\circ$ 'lik açıda CH ve CH<sub>3</sub> gruplarındaki karbon atomlarının sinyalleri CH<sub>2</sub> grubundaki karbon atomlarının sinyallerinin karşısında ( $180^\circ$ 'lik açıda) verilir.

Organik moleküllerin aromatik protonlarının kimyasal kaymaları genellikle 7.00-8.00 ppm aralığında gözlenmiştir. Moleküllerde N ve O atomlarına bağlı hidrojenler, hidrojen bağı yaptıklarında protonların perdelenmesini azaltır ve sinyalleri N-H için 3.5 ppm ve O-H için 4.5 ppm'de gözlenir. Moleküller arasında bu protonların değiş tokuşu pikin genişlemesine sebep olur. Karboksilik asit protonları ise +10 ppm değerlerinde gözlemlenir. Aromatik karbonlar 100-150 ppm arasındaki kimyasal kayma değerleri ile spektrumun çakışık alanlarında sinyaller verir [56, 67].  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  atomlarının kimyasal kayma değerleri Şekil 2.1.'de verilmiştir.



**Şekil 2.1.**  $^1\text{H}$  (proton) ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kayma değerleri

Çekirdeğin etrafındaki elektron yoğunluğu ve komşu grupların oluşturduğu manyetik alanlar kimyasal kayma değerlerini etkiler. NMR analizinde bu hususlara dikkat edilmesi gerekir. Bir çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu arttıkça, daha yüksek bir değerde rezonans gerçekleşir ve NMR sinyali daha düşük ppm değerlerinde gözlemlenir. Bir çekirdeğin etrafında elektron itici atom veya gruplar var ise, bu gruplar çekirdeğe olan uzaklıklarına bağlı olarak, çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğunu artırır ve kimyasal kayma değerini düşürür. Diğer yandan çekirdeğin etrafında elektron çekici gruplar var ise, bu çekirdeğin kimyasal kayma değerlerini artırır.

### 2.2.5. Elektronik Özellikler

Moleküllerin elektronik özellikleri UV, HOMO-LUMO, MEP ve Mulliken analizleri olmak üzere dört kısımda incelenecektir.

Moleküllerdeki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağları arasındaki geçişlerin incelendiği UV analizinde spektrum grafikleri 200-400 nm aralığında alınmaktadır. Bu aralık Ultraviyole (yakın Ultraviyole) bölgesindedir ve bu bölgede genellikle yapı tayininde kullanılan  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri görülmektedir. Moleküllerin elektronik soğurma spektrumu teorik olarak TD-DFT/B3LYP metodu ve her molekül için seçilen baz setlerinde hesaplanmıştır. Çözelti olarak her molekül için belirlenen çözücüler (DMSO, su ve ethanol) seçilmiştir. Gaz fazı ve çözücüler için absorpsiyon dalga boyu ( $\lambda$ ), uyarılma enerjisi (E) ve osilatör şiddeti (oscillator strengths ( $f$ )) gibi elektronik değerler hesaplanmıştır. Moleküllerin deneysel soğurma spektrumları ise teorik olarak seçilen çözücülerde alınmış ve bu spektrumlar karşılaştırılarak incelenmiştir.

Moleküler orbitallerde boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO, dolu olan en yüksek enerjili orbitale de HOMO denilmektedir. HOMO enerjisi iyonlaşma potansiyeli ile LUMO enerjisi ise elektron ilgisi ile ilgilidir. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark enerji aralığı (energy gap) olarak isimlendirilir ve molekülün kimyasal kararlılığının bir ölçüsüdür [68]. Enerji aralığı moleküler elektriksel özelliklerin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Moleküler orbitallerin enerji seviyeleri birbirlerine ne kadar yakınsa etkileşim o kadar kolay olur. Enerji seviyeleri birbirinden ne kadar uzaksa molekül o kadar karardır. Çalışılan moleküllerin enerji seviyeleri TD-DFT metodunda ve her molekül için seçilen baz setlerinde hesaplanmıştır. Moleküller için HOMO-LUMO yük dağılımlarını gösteren şekiller de çizilmiştir. Bu şekillerde kırmızı renk pozitif, yeşil renk ise negatif faz olarak isimlendirilir. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak bazı parametreler hesaplanabilir. Moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden elektronegatiflik

$$\chi = \frac{1}{2}[E_H + E_L] \quad (2.7)$$

ile verilir. Elektronegatifliğin ters işaretlisi olan kimyasal potansiyel

$$\mu = -\frac{1}{2}[E_H + E_L] \quad (2.8)$$

ile verilir. Molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan kimyasal sertlik

$$h = \frac{1}{2}[E_H - E_L] \quad (2.9)$$

ile verilir. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır [69].

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), bir molekülün elektron yoğunluğunu gösteren bir yüzey haritasıdır. Bir moleküldeki nükleofil reaksiyonları ve elektrofilik atak gibi etkilere karar vermek için sıklıkla kullanılan bir hesaplama tekniğidir. Bir reaksiyona girdiğinde veya ayrıştığında elektron verme eğilimi yüksek olan reaktifler nükleofil, elektron alma eğilimi yüksek reaktifler ise elektrofil olarak adlandırılır. Moleküllerin MEP yüzey haritaları TD-DFT/B3LYP metoduyla ve her molekül için seçilen temel setlerde hesaplanmıştır. MEP yüzey haritasında nükleofil ve elektrofil reaksiyonları farklı renklerde gösterilir. Bu haritada gözlemlenen kırmızı renk negatif potansiyeli, yani elektron verme reaksiyonlarını gösterirken mavi ve yeşil renkler pozitif bölgeleri yani elektron alma reaksiyonlarını gösterir. MEP yüzey haritasındaki bu sonuçlara göre, negatif potansiyel bölgesi (kırmızı renk) elektronegatif atomlar üzerinde yoğunlaşırken, pozitif potansiyel bölgesi (mavi renk), hidrojen ve hidrojen atomlarının etrafındadır.

Mulliken yükleri bir moleküldeki yük dağılımının nitel bir resmini verirler [70]. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan baz setine bağlıdır. Atomik yükler, ayrıca, moleküllerin molekül polaritesinin tanımlanmasında da kullanılırlar [71]. Mulliken yük dağılımı metodu bazı eksikliklerine rağmen çok yaygın olarak kullanılır. Mulliken yükleri deneysel sonuçları genellikle nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır [36]. Bu çalışmada birbirine benzer moleküllerin mulliken yükleri aynı temel set kullanılarak hesaplanmış ve birbirleriyle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

### 2.2.6. Termodinamik Özellikler

Termodinamik veriler, organik bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Moleküllerin termodinamik özelliklerinde termal enerji, sıfır nokta titreşim enerjisi (ZPVP), öz ısı, entropi ve entalpi gibi parametreler 298.15 K'de hesaplanmıştır. Ayrıca sıcaklık değeri 100 K'den başlayıp 50 K artırılarak 700 K değerine kadar yükseltilmiş ve bu aralıkta öz ısı, entropi ve entalpi değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Hesaplanan verilere göre sıcaklık arttıkça bu değerlerinde arttıkları gözlenmiştir. Bu sonuç termodinamik yasalarına uymaktadır.

### 2.2.7. Nonlinear Optik Özellikler

Dipol moment, elektronegatiflikleri farklı olan atomlar arasındaki kovalent bağda bulunan elektronların atomlar arasında eşit olmayan bir şekilde paylaşımından kaynaklanır. Aralarında bağ olan iki atomun birbirlerine uzaklıklarıyla, yüklerinin çarpımı olarak ifade edilebilir. Molekül, elektrik alanla etkileşmeden önce bir dipol momenti varsa bu moment etkileşimden sonra değişir; eğer yoksa molekülde dipol moment oluşur. İndüklenen dipol moment ( $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ ) elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır. Moleküllerin toplam dipol momenti için

$$\mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

ifadesi kullanılır. İndüklenen dipol moment eşitliğindeki  $\alpha$  katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilite) olarak isimlendirilir. Organik materyallerde optik özelliklerin belirlenmesini sağlayan polarizebilite, molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği tepki olarak tanımlanabilir ve sürekli dir. Bu tepki molekülde bulunan elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolaylıkla yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde en kolay yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizebiliteye katkısı büyüktür. Bir molekülün polarizebilitesi ve hiperpolarizebilitesi (2. Mertebeden polarizebilite) o molekülün

özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına olanak sağlar. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerinde, polarizebilite ( $\alpha$ ) değerleri için,

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.11)$$

ifadesi kullanılır. Anizotropik polarizebilite değerleri için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

ifadesi ve hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri için

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

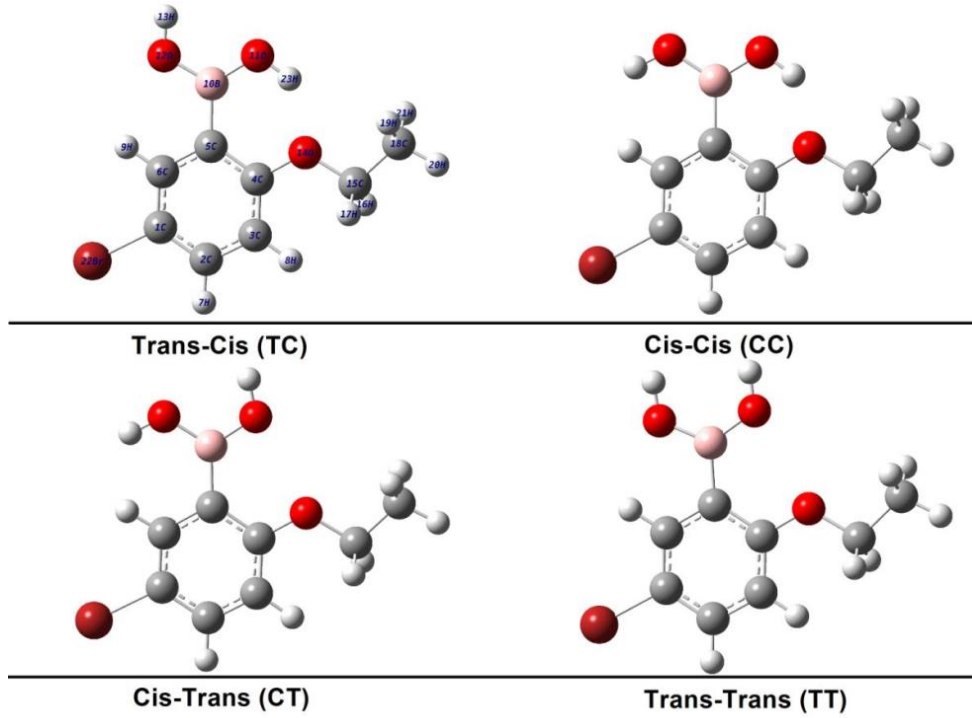
ifadeleri kullanılır. Hesaplanan bu değerler Gaussian çıktı dosyasında atomik birimlerde (a.u.) verilir. Bu değerler elektronik değerlere (esu; electrostatic unit),  $\alpha$  için  $0.1482 \times 10^{-24}$  ile  $\beta$  için  $8.6393 \times 10^{-33}$  ile çarpılarak çevrilir [72].



### 3. BULGULAR

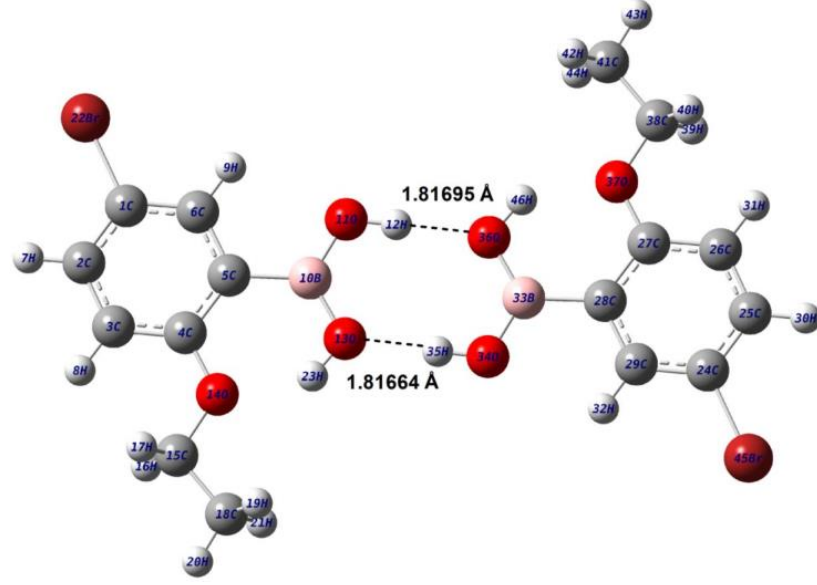
#### 3.1. 5-Bromo 2-etoksilfenil boronik asit molekülü

5-Bromo 2-etoksilfenil boronik asit molekülünün  $C_1$  ve  $C_s$  simetrisi için DFT/B3LYP metodu ve 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) temel setleri kullanılarak farklı konformasyonları için enerjileri hesaplanmıştır. Molekülün sahip olduğu trans-trans (TT), trans-cis (TC), cis-trans (CT) ve cis-cis (CC) konformasyonlarından en kararlı olanı TC konformasyonudur. Molekülün konformasyonları Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. 5B2EPBA molekülünün minimum enerjili yapıları

Molekülün en kararlı hali olan TC konformasyonunun dimer yapısı incelenmiş ve Şekil 3.2.'de verilmiştir.



**Şekil 3.2.** 5B2EPBA molekülünün TC konformasyonunun dimer yapısı

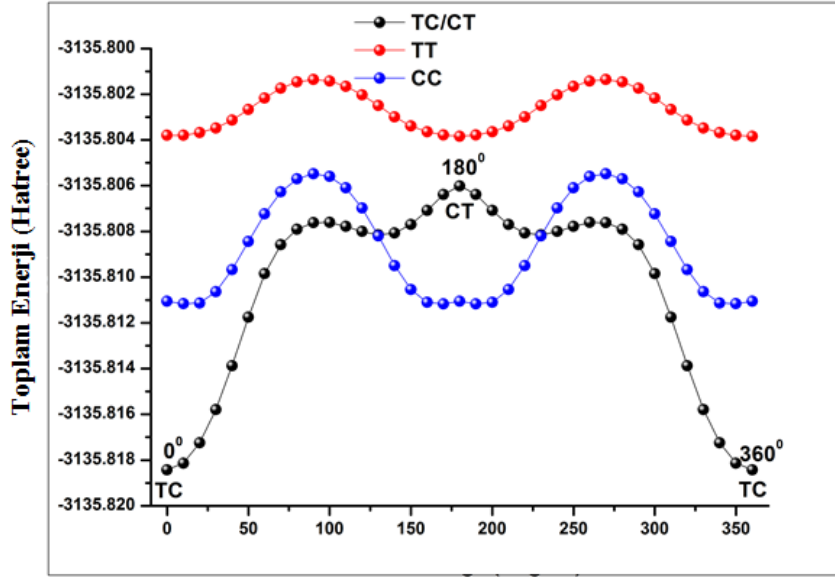
$C_s$  simetri grubunda CT ve CC konformasyonları negatif frekans verirken TT ve TC konformasyonlarında negatif frekans görülmemektedir. Konformasyonların enerjileri ve enerji farkları Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Bu sonuç negatif frekans veren konformasyonların bu simetri grubunda optimize olmadığını göstermektedir.

Konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri,  $H_{11}-O_{10}-C_5-C_6$  torsiyon açısı  $10^0$  aralıklarla  $0-360^0$  aralığında döndürülerek çizilmiştir. Konformasyon analizine göre TC ve CT konformasyonlarının  $0^0$  ve  $360^0$  yakınlarında iki yerel minimum, TT konformasyonunun  $0^0$ ,  $180^0$  ve  $360^0$  yakınlarında üç yerel minimum ve CC konformasyonunun  $0^0$ ,  $170^0$ ,  $190^0$  ve  $360^0$  yakınlarında dört yerel minimum vardır. Konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri Şekil 3.3.'de verilmiştir. Şekil 3.3.'e göre TC konformasyonunun en kararlı konformasyon olduğu görülmektedir.

**Çizelge 3.1.** 5-Br2EFBA molekülünün konformasyonlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları

Konformasyon	Enerji		Enerji Farkı <sup>a</sup>		Dipol moment (Debye)	Sanal Frekans (sayı)
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)		
<i>C<sub>s</sub> simetri</i>						
<i>Trans-Cis (TC)</i>	-3135.81842903	-1967755.8545	0.0000	0.0000	4.5102	-
<i>Cis-Cis (CC)</i>	-3135.81107022	-1967751.2368	0.0074	4.6177	4.7045	1 (-37.64 cm <sup>-1</sup> )
<i>Cis-Trans (CT)</i>	-3135.80598082	-1967748.0431	0.0124	7.8114	1.9703	1 (-69.03 cm <sup>-1</sup> )
<i>Trans-Trans (TT)</i>	-3135.80379996	-1967746.6746	0.0146	9.1799	4.0212	-
<i>C<sub>1</sub> Simetri</i>						
<i>Trans-Cis (TC)</i>	-3135.81842890	-1967755.8544	0.0000	0.0001	4.5090	-
<i>Cis-Cis (CC)</i>	-3135.81119419	-1967751.3146	0.0072	4.5399	4.7007	-
<i>Cis-Trans (CT)</i>	-3135.80815582	-1967749.4080	0.0103	6.4465	2.6290	-
<i>Trans-Trans (TT)</i>	-3135.80383929	-1967746.6993	0.0146	9.1552	4.0184	-

<sup>a</sup> Enerji farkları TC konformasyonu ile ilgili olarak verilmiştir.



**Şekil 3.3.** 5B2EPBA molekülünün konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri

### 3.1.1. 5-Bromo 2-etoksifenil boronik asit molekülünün geometrik parametreleri

5-Bromo 2-etoksifenil boronik asit molekülünün kristal yapısı mevcut değildir. Bu sebeple molekülün minimum enerjili yapısı benzer moleküllerle karşılaştırılarak incelenmiştir. Molekülün TC konformasyonunun monomer ve dimer yapıları için minimum enerjideki yapı parametreleri (bağ uzunları ve bağ açıları) hesaplanmış ve Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

C-C bağ uzunlukları fenilboronik asit molekülünde 1.378-1.404 Å aralığında gözlenmiştir [20]. Bu bağ uzunlukları 4 klorofenilboronik asit molekülünde 1.365-1.393 Å aralığında, 4 bromofenilboronik asit molekülünde 1.365-1.392 Å aralığında gözlenmiş [73] ve 4 kloro ve 4 bromofenilboronik asit moleküllerinde 1.391-1.404 Å aralığında hesaplanmıştır [74]. C-C bağ uzunlukları TC konformasyonunun monomer yapısı için, 6-31G(d) temel seti ile 1.390-1.413 Å aralığında ve 6-311G(d,p) temel seti 1.388-1.411 Å aralığında hesaplanmıştır. C-C ve C-H bağ uzunlukları boronik asit türevleriyle iyi uyum sağlamaktadır. Ancak C4-C5 bağı kendisine bağlı olan gruptan etkilenmiş ve değeri biraz yukarı kaymıştır. Aynı etkileşim dimer yapısında da gözlenmektedir.

B-O bağ uzunlukları fenilboronik asit molekülünde 1.362 ve 1.378 Å [20], 4 bromofenilboronik asit molekülünde 1.359 ve 1.372 Å [73], 3,4-diklorofenilboronik asit molekülünde 1.366 ve 1.373 Å [75], 2,4 ve 2,6-dimetoksifenilboronik asit molekülünde 1.371, 1.375 Å ve 1.365, 1.373 Å [76, 77] olarak gözlenmiştir. 5-Br<sub>2</sub>EFBA molekülünde B-O bağ uzunlukları (B10-O11 ve B10-O13) TC konformasyonunun monomer yapısı için, 6-31G(d) temel seti ile 1.366, 1.370 Å ve 6-311G(d,p) temel seti 1.363, 1.367 Å olarak hesaplanmıştır. Dimer yapısı için bu bağ uzunluğu biraz farklılık (1.350 ve 1.381 Å) göstermektedir. Bu farklılık hidrojen bağlarının molekül içi ve molekül dışı etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

C-B bağ uzunlukları 4 kloro ve 4 bromofenilboronik asit moleküllerinde sırasıyla 1.553, 1.545 Å [73] ve 1.566, 1.567 Å [74] olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak fenilboronik asit molekülünde ise 1.568 Å olarak gözlenmiştir [20]. Çalışılan molekülde bu bağ uzunluğu TC konformasyonunun monomer yapısı için, 6-31G(d) temel seti ile 1.576 Å ve 6-311G(d,p) temel seti 1.577 Å olarak hesaplanmıştır. Dimer yapısında aynı bağ uzunluğunun değişmediği görülmüştür.

C-Br bağ uzunlukları 4-bromofenilboronik asit molekülünde 1.895 Å olarak gözlenmiş [73] ve 1.917 Å olarak hesaplanmıştır [74]. Bu bağ uzunluğu benzer yapılarda 1.897, 1.904 Å olarak gözlenmiş [78] ve monomer yapı için 1.917 Å ve dimer yapı için 1.916 Å olarak hesaplanmıştır [79]. C-Br bağ uzunluğu çalışılan molekülde monomer ve dimer yapıları için 6-311G(d,p) temel setinde 1.921 Å olarak hesaplanmıştır.

Fenil halkasındaki C-C-C bağ açıları fenilboronik asit molekülünde 117.7-121.1 Å aralığında gözlenmiş [20] ve 117.2-121.8 Å aralığında hesaplanmıştır [19]. C4-C5-C6 bağ uzunluğu normal değerden (120<sup>0</sup>) biraz daha küçüktür. Bu durum Br atomundan ve B(OH)<sub>2</sub> grubundan kaynaklanabilir. Diğer bağ açıları, deneysel değerlerle çok az farklılık göstermektedir [20, 73]. Bu farklılık hesaplamaların gaz fazında yapılması ve deneysel değerlerin katı fazda alınmasından kaynaklanabilir.

**Çizelge 3.2.** 5-Br2EFBA molekülünün TC konformasyonunun geometrik parametreleri

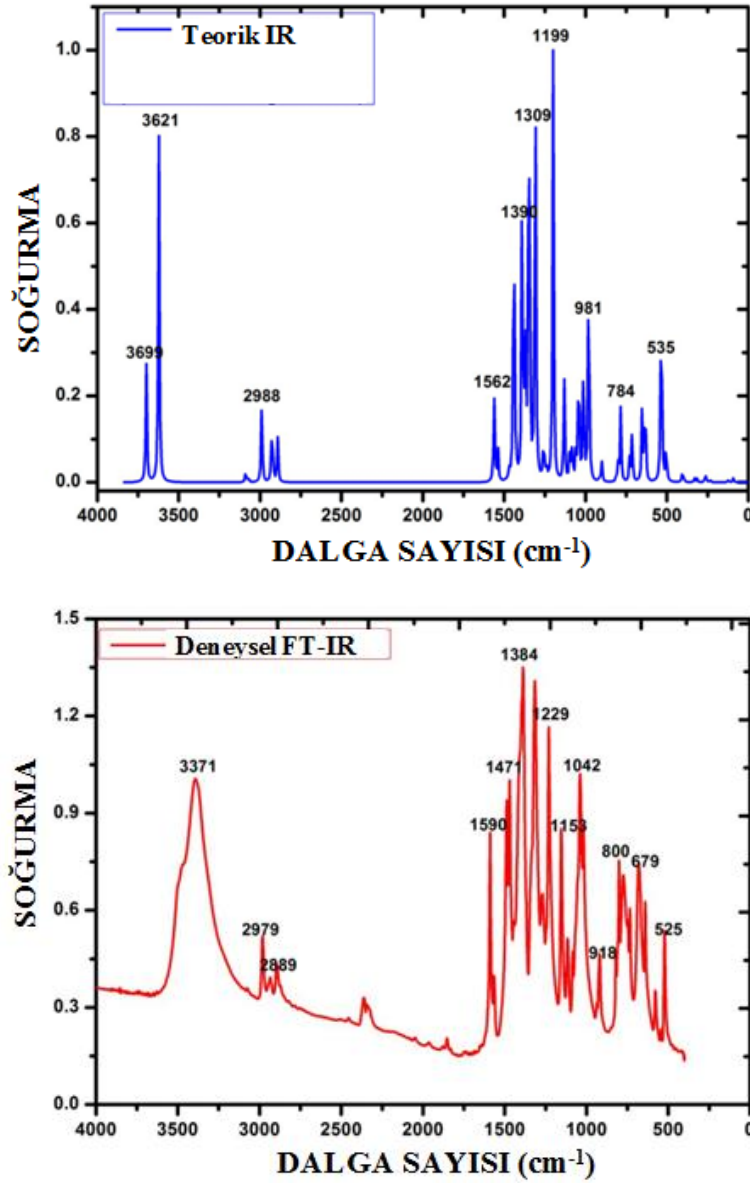
<b>Parametre</b>	<b>6-311G(d,p)</b>		<b>6-31G(d)</b>		<b>6-311G(d,p)</b>		<b>6-31G(d)</b>	
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>	<b>Monomer</b>	<b>Dimer</b>	<b>Monomer</b>	<b>Bağ Açıları (°)</b>	<b>Monomer</b>	<b>Dimer</b>	<b>Monomer</b>	
C1-C2	1.388	1.388	1.390	C2-C3-C4	120.0	119.9	119.8	
C1-C6	1.390	1.389	1.392	C2-C3-H8	118.7	118.8	118.8	
C1-Br22	1.921	1.921	1.915	C4-C3-H8	121.3	121.3	121.3	
C2-C3	1.394	1.394	1.396	C3-C4-C5	121.1	121.2	121.3	
C2-H7	1.082	1.082	1.085	C3-C4-O14	122.6	122.5	122.5	
C3-C4	1.396	1.396	1.399	C5-C4-O14	116.4	116.4	116.2	
C3-H8	1.081	1.081	1.083	C4-C5-C6	117.7	117.7	117.5	
C4-C5	1.411	1.410	1.413	C4-C5-B10	123.6	124.2	123.7	
C4-O14	1.375	1.377	1.377	C6-C5-B10	118.7	118.2	118.8	
C5-C6	1.400	1.400	1.402	C1-C6-C5	121.1	121.1	121.2	
C5-B10	1.576	1.578	1.577	C1-C6-H9	120.3	120.5	120.0	
C6-H9	1.082	1.082	1.084	C5-C6-H9	118.6	118.4	118.8	
B10-O11	1.367	1.350	1.370	C5-B10-O11	117.3	118.4	117.3	
B10-O13	1.363	1.382	1.366	C5-B10-O13	123.9	121.7	123.9	
O11-H12	0.963	0.977	0.969	O11-B10-O13	118.8	119.9	118.8	
O13-H23	0.966	0.969	0.972	B10-O11-H12	111.4	114.4	110.1	
O14-C15	1.434	1.435	1.432	B10-O13-H23	110.4	178.0	109.6	
O14-H23	1.918	1.873	1.907	C4-O14-C15	120.0	110.5	119.7	
C15-H16	1.096	1.096	1.098	O14-C15-H16	109.4	120.1	109.4	
C15-H17	1.096	1.096	1.098	O14-C15-H17	109.4	109.3	109.4	
C15-C18	1.517	1.516	1.518	O14-C15-C18	107.6	109.3	107.8	
C18-H19	1.092	1.092	1.095	H16-C15-H17	108.4	107.7	108.2	
C18-H20	1.093	1.093	1.095	H16-C15-C18	111.0	108.5	111.0	
C18-H21	1.092	1.092	1.095	H17-C15-C18	111.0	111.0	111.0	
<b>Bağ Açıları (°)</b>				C15-C18-H19	110.8	111.0	110.8	
C2-C1-C6	120.7	120.7	120.6	C15-C18-H20	109.9	110.8	109.9	
C2-C1-Br22	119.5	119.5	119.5	C15-C18-H21	110.8	109.9	110.8	
C6-C1-Br22	119.8	119.8	119.8	H19-C18-H20	108.3	110.8	108.3	
C1-C2-C3	119.5	119.5	119.5	H19-C18-H21	108.7	108.3	108.6	
C1-C2-H7	120.6	120.6	120.4	H20-C18-H21	108.3	108.7	108.3	
C3-C2-H7	119.9	119.9	120.1					

### 3.1.2. 5-Bromo 2-etoksifenil boronik asit molekülünün titreşim spektrumları

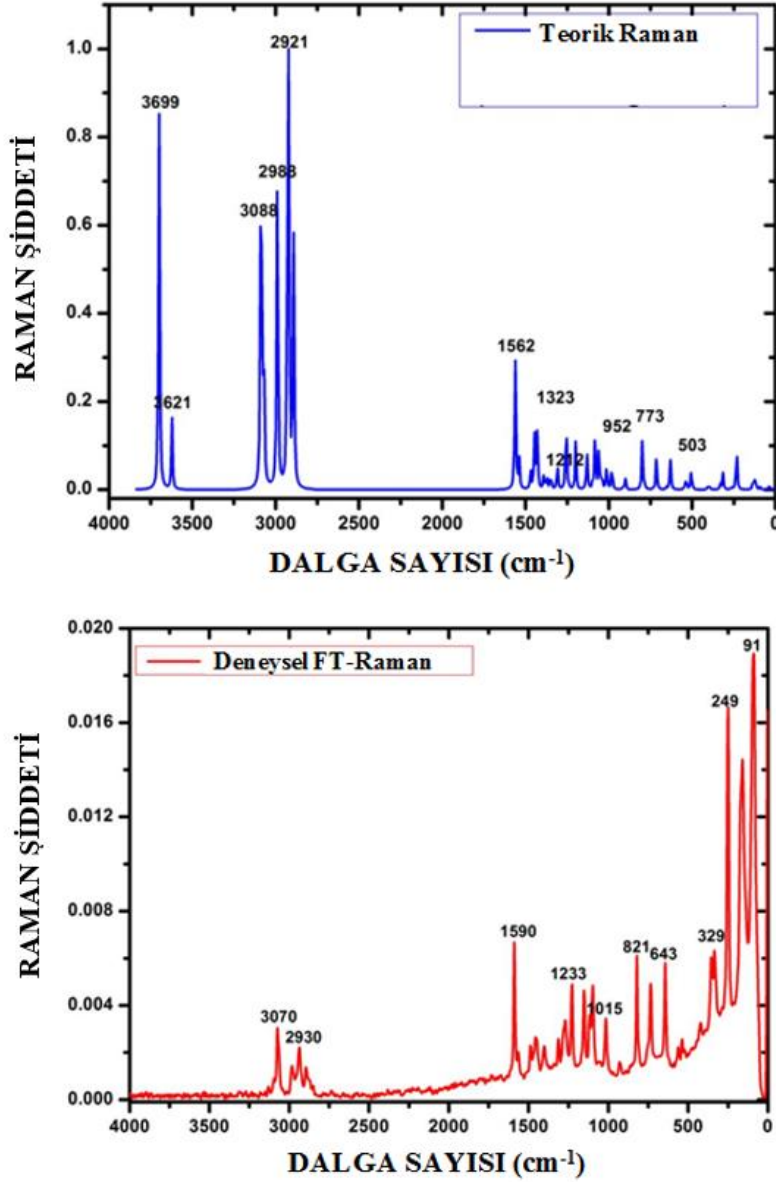
TT ve TC konformasyonlarında Cs simetri grubuna, CT ve CC konformasyonlarında C1 simetri grubuna sahip olan 5-Br2EFBA molekülü, 23 atoma ve 63 temel titreşime sahiptir. Dalga sayıları en uygun konformasyon olan TC konformasyonuna göre 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) temel setlerinde hesaplanmış, toplam enerji dağılımına (TED) göre atamaları yapılmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak Çizelge 3.3.'te verilmiştir. Hesaplanan dalga sayıları deneysellerle uyum sağlaması için 6-31G(d)

temel setinde 0.9603 ve 6-311G(d,p) temel setinde 0.9610 ölçekleme faktörleriyle çarpılmıştır.

6-311G(d,p) temel setiyle hesaplanan ve deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 3.4-5.'te verilmiştir. Teorik ve deneysel dalga sayılarının korelasyon grafiği Şekil 3.6.'da, IR ve Raman korelasyon grafikleri Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. 5-Br<sub>2</sub>EFBA molekülünün teorik ve deneysel IR spektrumları



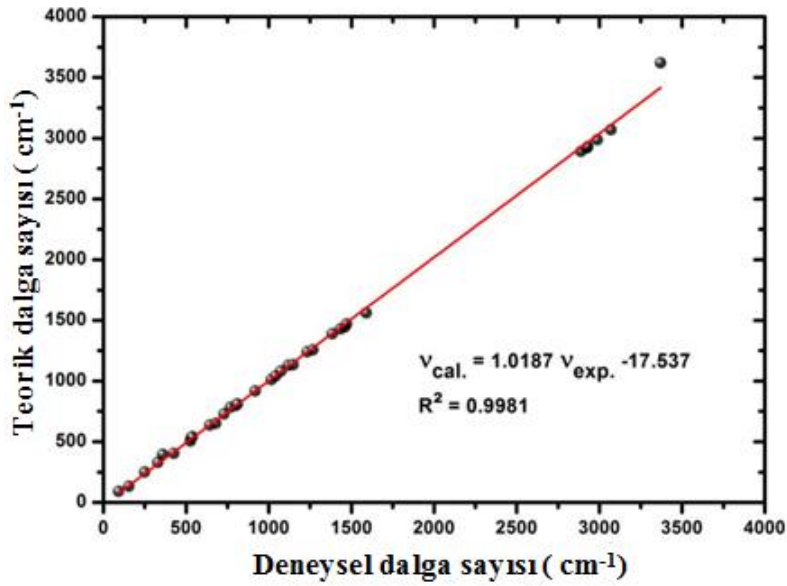
Şekil 3.5. 5-Br2EFBA molekülünün teorik ve deneysel Raman spektrumları

O-H gerilme titreşimi fenilboronik asit molekülü için IR'de  $3280 \text{ cm}^{-1}$  [19] 4 kloromolekülünde FT-IR'da  $3276$ ,  $3249$  ve  $3164 \text{ cm}^{-1}$  ve 4 bromofenilboronik asit molekülünde FT-Raman'da  $3175$ ,  $3106$  ve  $3108 \text{ cm}^{-1}$  olarak [74] gözlenmiştir. Bu modlar 2,4-dimetoksifenilboronik asit molekülünde FT-IR'da  $3480$ ,  $3339 \text{ cm}^{-1}$  ve 2,6-dimetoksifenilboronik asit molekülünde FT-IR'da  $3335 \text{ cm}^{-1}$ , FT-Raman'da ise  $3278 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir [76, 77]. 5-Br2EFBA molekülünde bu band FT-IR'da  $3371 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken (O11-H12)  $3699 \text{ cm}^{-1}$  ve (O13-H23)  $3685 \text{ cm}^{-1}$  olarak



hesaplanmış ve TED'e göre saf bir mod olarak elde edilmiştir. Bu band FT-Raman'da gözlenmemiştir.

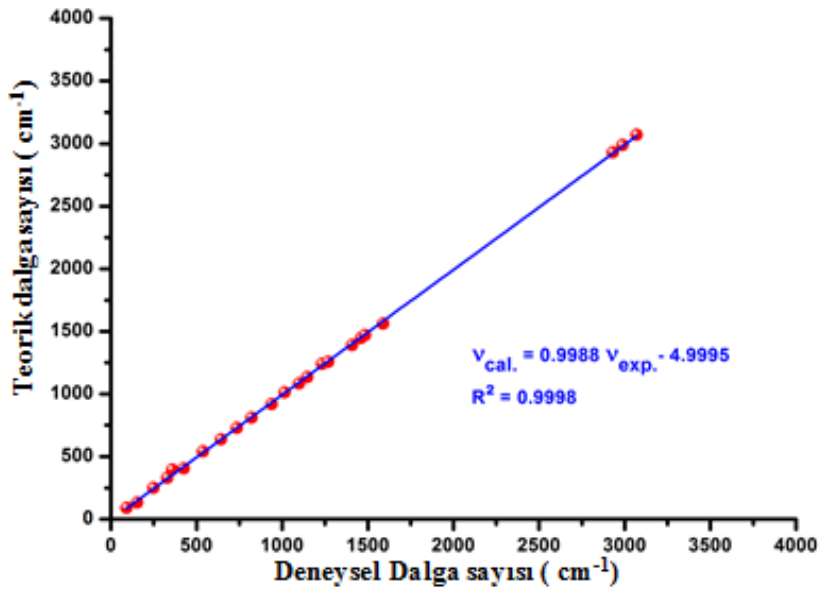
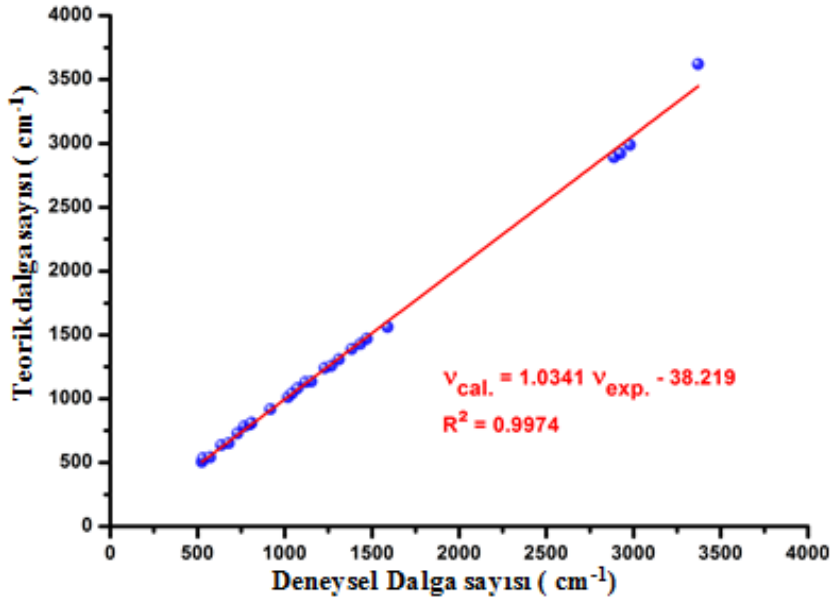
Literatürde benzer moleküller için C-H gerilme titreşimi  $3030-3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir [74-75, 80-81]. C-H titreşimlerinin düzlem açılı bükülme ve düzlem dışı açılı bükülme titreşimleri sırasıyla  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$  ve  $750-1000\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir [82]. Bu çalışmada C-H gerilme titreşimleri halkada  $3088-3070\text{ cm}^{-1}$  aralığında ve etoksil grubunda  $2991-2892\text{ cm}^{-1}$  aralığında 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır. Bu bandlar halka için, FT-Raman'da  $3070\text{ cm}^{-1}$  ve etoksil grubu için FT-Raman'da  $2988, 2930\text{ cm}^{-1}$ , FT-IR'da  $2979-2889\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Etoksil grubundaki ve halkadaki C-H gerilme titreşimleri saf bandlardır.



**Şekil 3.6.** 5-Br<sub>2</sub>EFBA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayılarının korelasyon grafiği

Varsanyi C-C gerilme titreşimlerini beş band halinde  $1625-1590, 1590-1575, 1540-1470, 1465-1430$  ve  $1380-1280\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlemiştir [83]. Bu band 5-bromo salisilik asit molekülünde IR'de  $1606-1078\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiş [79] ve DFT metoduyla  $1650-990\text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır [75, 79, 80, 84]. C-C gerilme

titreşimleri 6-311G(d,p) temel seti ile TC konformasyonu için 1562, 1539, 1441, 1390, 1351, 1309, 1241, 1199, 1131-1012, 901 ve 714  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmış, FT-IR'da 1590, 1384, 1311, 1229, 1118 ve 1073-1018  $\text{cm}^{-1}$  ve FT-Raman'da 1590, 1461, 1408, 1233 ve 1098-1015  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. En büyük titreşimler 1562 ve 1539  $\text{cm}^{-1}$ 'de %68 ve %64 saf mod olarak hesaplanmıştır. Halka deformasyon bandı 1257  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.7. 5-Br<sub>2</sub>EFBA molekülünün IR ve Raman korelasyon grafiği

Brom bileşiklerinde C-Br gerilme titreşiminin 200-480 cm<sup>-1</sup> aralığında olduğu rapor edilmiştir [83]. Bu çalışmada C-Br gerilme titreşimi FT-Raman'da 358 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiş ve teorik olarak 396, 233 cm<sup>-1</sup>'de hesaplanmıştır. C-Br gerilme titreşimi TED e göre saf değil diğer titreşimlerle karışmış bir bandtır.

### 3.1.3. 5-Bromo 2-etoksifenil boronik asit molekülünün NBO analizi

Aromatik halkada konjuge  $\sigma$  bağlarındaki elektron yoğunluğu (ED)  $\sim 1,97e$  ve  $\sigma^*$  anti bağlarındaki elektron yoğunluğu  $0,02e$  dir ve açıkça kuvvetli delokalizasyon göstermektedir. Moleküldeki alıcı-verici etkileşimleri Çizelge 3.4.'te verilmiştir.

Molekül içi kuvvetli hiper konjugatif etkileşim C1-C2 nin  $\sigma$  bağından C1-C6 ve C2-C3  $\sigma^*$  anti bağ orbitaline geçişte 3.92 ve 3.44 KJ/mol'lük düşük bir stabilizasyon enerjisi olarak görülür. Bu etkileşim C3-C4 ve C5-C6 nın  $\pi^*$  anti bağ orbitaline  $\sim 19,06$ KJ/mol'lük kuvvetli bir delokalizasyona neden olur. C1-C2 nin  $\pi^*$  anti bağ orbitalinden C5-C6  $\pi^*$  anti bağ orbitaline geçiş ise 165,76KJ/mol'lük çok büyük bir stabilizasyon enerjisiyle sonuçlanır.

Moleküldeki rezonansla ilgili olarak en önemli etkileşim enerjisi, 104,76 KJ/mol lük kuvvetli stabilizasyon enerjisine yol açan B10 LP(1)<sup>\*</sup> atomundan C5-C6  $\pi^*$  orbitaline elektron geçişiyle olur.

$\sigma$ (O11-H12) ve  $\sigma$ (O13-H23) bağlarından  $\sigma^*$ (C5-B10) ve  $\sigma^*$ (B10-O11) bağlarına geçiş yaklaşık 3 KJ/mol'lük düşük bir stabilizasyon enerjisine sebep olur. Bu da bize  $\sigma$ (O-H) bağlarının fenil halkasında herhangi bir değişikliğe sebep olmak için bir kararlılığa sahip olmadığını gösterir.

**Çizelge 3.3.** 5-Br2EFBA molekülünün TC konformasyonunun deneysel ve teorik dalga sayıları

Mod	Deneysel		B3LYP/6-31G(d)				B3LYP/6-311G(d,p)				İşaretleme <sup>a</sup> TED (10%)
	FT-IR	FT-Raman	Frekans	I <sub>IR</sub>	S <sub>Ra</sub>	I <sub>Ra</sub>	Frekans	I <sub>IR</sub>	S <sub>Ra</sub>	I <sub>Ra</sub>	
A''			39	0.15	0.98	1088.49	35	0.1	0.92	1261.07	ΓCCCO (57), ΓCOCH (32)
A''			53	0.37	0.1	61.84	58	0.1	0.07	38.21	tB(OH) <sub>2</sub> {ΓCCBO (84)}
A''		91çş	92	2.31	0.5	113.15	92	2.59	0.49	111.82	ΓCCOC (53)
A'			116	0.26	0.19	27.96	114	0.24	0.17	26.55	δCCO (75), δCCBr (17)
A''			124	0.22	0.78	101.94	119	0.3	1.03	144.66	ΓCOCH (29), ΓCCCO (25), ΓCCCB (20)5
A'			125	1.07	1.13	145.62	124	1.13	1.12	147.3	δCCBr (51) {rB(OH) <sub>2</sub> }, δCCB (42)
A''		153çş	137	0.03	2.05	226.66	134	0	1.83	209.07	ΓCBCO (40), ΓCCCB (21), ΓCCCB (15)
A'			234	1.7	8.22	363.68	233	1.63	8.51	379.79	νCBr (45), δCCC (18)
A''		249çş	249	0.89	0.01	0.3	251	0.74	0	0.09	ωCH <sub>3</sub> (95)
A'			266	5.83	0.33	12.04	264	5.19	0.39	14.36	δCCBr (31), δCBO (28), δCCO (17)10
A''			316	2.3	2.2	60.47	314	0.07	1.06	29.35	ΓCCCB (28), ΓCCCO (23), ΓCBrCH (19), ΓCCCO (15)
A'			320	0.03	1.46	39.12	315	2.13	2.23	61.65	νCB (25), δCBO (21), δCCO (17)
A'		329z	331	2.51	1	25.53	330	2.54	1.03	26.46	δCBO (32), δCCO (18)
A'		358z	397	1.41	0.66	12.79	396	1.54	0.68	13.19	δCCO (43), νCBr (15)
A''		425çz	408	6.6	0.86	16	405	7.01	0.74	13.98	ΓCCCC (42), ΓCCCH (13)15
A'			504	23.74	2.95	40.07	504	24.72	2.94	39.93	δOBO (35), δCBO (27)
A''	525ş		511	1.6	2.36	31.45	506	0.01	1.66	22.44	ΓCCCC (28), ΓCCCH (24), ΓCBOH (17)
A''	531z		539	140.2	2.28	28.07	535	127.77	2.03	25.27	γOH (65)
A'	572z	537çz	543	6.7	1.15	13.98	542	7.91	0.94	11.43	δCBO (34), δCCO (34)
A'			630	23.39	6.33	62.32	630	25.09	6.32	62.28	δCCC (42), δCCO (22)20
A''	636ş	643ş	633	29.4	0.35	3.39	637	26.33	0.33	3.19	γOH {ΓBOOH (42), ΓCBCO (24)}, ΓCCCC (12)
A''	679ş		646	51.46	0.54	5.17	652	45.6	0.5	4.64	γOH (88)
A'			715	29.35	6.96	57.08	714	30.19	7.08	58.25	νCC (27), νCO (25), δCCC (22), rCH <sub>3</sub> (18)
A''	729s	735z	729	8.23	0.16	1.26	729	16.18	0.2	1.63	γOH {ΓCBOH (41), ΓCBCO (19)}, ΓCCCC (20)
A''	769ş		786	34.17	2.04	14.6	784	44.41	0.77	5.55	γCH (65), rCH <sub>3</sub> (12)25
A'	800ş	821ş	800	9.56	10.27	71.57	799	10.3	10.5	73.33	δCCC (33), νCO (20), rCH <sub>3</sub> (15)

**Çizelge 3.3. (devam)**

A"	810z		817	2.38	0.01	0.1	811	3.65	0.09	0.62	rCH <sub>3</sub> (48), $\gamma$ CH (40), rCH <sub>2</sub> (11)
A"			907	8.92	2.62	15.22	899	3.47	0.09	0.53	$\gamma$ CH (83)
A'			917	2.56	0.86	4.93	901	10.56	2.84	16.62	$\nu$ CC (29), $\nu$ CO (17), rCH <sub>3</sub> (16)
A"	918z	938çz	925	2.99	1.16	6.52	918	1.55	0.32	1.84	$\gamma$ CH (80)30
A'			988	146.06	5.82	29.73	981	151.26	5.78	29.83	$\delta$ BOH (45), $\nu$ BO (42)
A'	1018çş	1015çz	1022	79.59	3.63	17.58	1012	78.44	6.04	29.72	$\nu$ CC (36), $\nu$ CO (31), $\delta$ BOH (13)
A'	1042çş		1049	81.55	4.26	19.89	1042	87.32	3.29	15.5	$\delta$ BOH (32), $\nu$ CC (21), $\nu$ CO (11)
A'			1068	17.04	9.02	40.87	1059	18.57	10.02	45.99	$\nu$ CC (53), $\delta$ CCHring (20) Ring breathing
A'	1073z	1098z	1088	19.16	12.54	55.23	1082	19.96	12.65	56.16	$\delta$ BOH (40), $\nu$ CC (11)35
A'			1108	25.77	1.94	8.31	1097	21.61	1.62	7.03	rCH <sub>3</sub> (29), $\nu$ CC (12), $\delta$ BOH (11)
A'	1118ş		1142	61.67	8.1	33.1	1131	63.11	8.04	33.32	$\delta$ CCHring (56), $\nu$ CC (17)
A"	1153çş	1147çz	1147	3.89	2.12	8.6	1135	3.85	1.21	4.99	trCH <sub>2</sub> (44), trCH <sub>3</sub> (46)
A'			1216	267.1	9.05	33.48	1199	257.99	11.28	42.63	$\nu$ CO (47), $\nu$ CC (21)
A'	1229çş	1233z	1254	5.39	0.87	3.07	1241	8.15	0.5	1.8	$\delta$ CCHring (51), $\nu$ CC (14)40
A"			1263	0.49	13.76	47.83	1254	0.84	8.13	28.58	tCH <sub>2</sub> (70), rCH <sub>3</sub> (20)
A'	1267ş	1270z	1278	32.71	9.54	32.53	1257	26.55	9.9	34.68	Ring deformation. { $\nu$ CC (82)}
A'	1311çş		1324	287.67	7.93	25.51	1309	281.46	6.73	22.04	$\nu$ BO (25), $\delta$ CCHring (15), $\delta$ BOH (13), $\nu$ CC (13)
A'			1360	140.19	2.04	6.27	1345	121.27	1.26	3.95	$\tau$ CH <sub>3</sub> (33), rCH <sub>2</sub> (20), $\nu$ BO (11)
A'			1367	193.87	3.03	9.22	1351	169.82	2.49	7.74	$\nu$ BO (23), rCH <sub>2</sub> (15), $\tau$ CH <sub>3</sub> (15), $\delta$ BOH(11), $\nu$ CC (11)45
A'			1392	89.83	6.79	20.08	1371	100.76	3.37	10.21	$\tau$ CH <sub>3</sub> (40), rCH <sub>2</sub> (28)
A'	1384çş	1408çz	1405	179.76	4.94	14.36	1390	190.09	4.03	11.96	$\nu$ BOasym. (45), $\nu$ CC (21)
A"	1434ş		1456	6.48	23.68	64.79	1430	8.14	13.71	38.71	$\rho$ CH <sub>3</sub> (80)
A'		1461z	1459	186.43	2.8	7.62	1441	190.69	2.62	7.29	$\delta$ CCHring (22), $\nu$ CC (17), $\rho$ CH <sub>2</sub> (15)
A'			1470	2.81	20.55	55.29	1446	6.96	12.89	35.68	$\rho$ CH <sub>3</sub> (44), $\rho$ CH <sub>2</sub> (20), $\delta$ CCHring (11)50
A'	1471çş	1485çz	1494	2.62	4.71	12.31	1470	5.91	4.74	12.75	$\rho$ CH <sub>3</sub> (36), $\rho$ CH <sub>2</sub> (27)
A'			1555	20.54	9.44	23	1539	20.68	8.27	20.51	$\nu$ CCring (68)
A'	1590ş	1590ş	1578	54.25	39.33	93.33	1562	57.07	38.14	92.11	$\nu$ CCring (64)
A'	2889z		2909	29.75	83.78	51.07	2892	29.74	99.79	61.84	$\nu$ CH <sub>2</sub> sym. (100)
A'	2925z		2941	14.74	125.22	74.02	2921	15.57	154.19	92.97	$\nu$ CH <sub>3</sub> sym. (100)
A"		2930z	2948	27.71	59.36	34.85	2930	22.69	66.44	39.7	$\nu$ CH <sub>2</sub> asym. (96)

**Çizelge 3.3. (devam)**

A'	2979ş	2988çz	3012	21.41	97.48	53.86	2988	22.99	102.16	57.75	νCH <sub>3</sub> asym. (100)
A''			3014	26.36	41.97	23.13	2991	28.14	42.15	23.75	νCH <sub>3</sub> asym. (96)
A'		3070z	3091	3.66	51.43	26.34	3070	2.49	54.61	28.53	νCH (100)
A'			3103	0.46	34.8	17.62	3081	0.5	38.76	20.04	νCH (98)60
A'			3107	9.13	138.79	69.97	3088	7.39	141.78	72.83	νCH (98)
A'	3371çş		3562	188.63	34.13	11.12	3621	208.89	31.25	9.61	νOH (100)
A'			3623	56.63	190.46	58.5	3699	76.02	181.89	51.89	νOH (100)

<sup>a</sup> ν; gerilme, γ; düzlem dışı açı bükülme, δ; düzlem içi açı bükülme, τ; burulma, ρ; makaslama, φ; kıvrırma, Γ; sallanma.

**Çizelge 3.4.** 5-Br2EFBA molekülünün NBO analizine göre alıcı-verici (acceptor-donor) etkileşimleri

Verici (i)	Tipi	ED/e	Alıcı(j)	Tipi	ED/e	$E^{(2)}$ (KJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$E(j)-E(i)$ (a.u.) <sup>b</sup>	$F(i,j)$ (a.u.) <sup>c</sup>
C1-C2	$\sigma$	1.98	C1-C6	$\sigma^*$	0.029	3.92	1.31	0.064
			C2-C3	$\sigma^*$	0.017	3.44	1.3	0.06
C1-C2	$\pi$	1.69	C3-C4	$\pi^*$	0.382	15.71	0.29	0.061
			C5-C6	$\pi^*$	0.33	22.4	0.31	0.074
C1-C6	$\sigma$	1.98	C1-C2	$\sigma^*$	0.028	3.85	1.3	0.063
C1-Br22	$\sigma$	1.982	C2-C3	$\sigma^*$	0.017	3.15	1.22	0.055
			C5-C6	$\sigma^*$	0.021	3.25	1.22	0.056
C2-C3	$\sigma$	1.965	C1-C2	$\sigma^*$	0.028	4.27	1.27	0.066
			C1-Br22	$\sigma^*$	0.038	5.56	0.8	0.059
C3-C4	$\sigma$	1.979	C2-C3	$\sigma^*$	0.017	3.44	1.29	0.059
			C4-C5	$\sigma^*$	0.028	5.15	1.27	0.072
C3-C4	$\pi$	1.662	C1-C2	$\pi^*$	0.388	23.67	0.29	0.074
			C3-C4	$\pi^*$	0.382	0.52	0.29	0.011
			C5-C6	$\pi^*$	0.33	15.91	0.3	0.062
C4-C5	$\sigma$	1.969	C3-C4	$\sigma^*$	0.03	4.63	1.25	0.068
			C5-C6	$\sigma^*$	0.021	3.92	1.27	0.063
			C5-B10	$\sigma^*$	0.032	2.55	1.17	0.049
C4-O14	$\sigma$	1.99	C2-C3	$\sigma^*$	0.017	1.18	1.48	0.037
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03	0.81	1.46	0.031
			C4-C5	$\sigma^*$	0.028	0.92	1.46	0.033
C5-C6	$\sigma$	1.961	C1-C6	$\sigma^*$	0.029	4.3	1.27	0.066
			C1-Br22	$\sigma^*$	0.038	5.49	0.78	0.059
			C4-C5	$\sigma^*$	0.028	3.85	1.24	0.062
C5-C6	$\pi$	1.658	C1-C2	$\pi^*$	0.388	18.9	0.27	0.064
			C3-C4	$\pi^*$	0.382	24.67	0.27	0.073
			C5-C6	$\pi^*$	0.33	0.58	0.28	0.012
C5-B10	$\sigma$	1.961	C1-C6	$\sigma^*$	0.029	4.72	1.1	0.064
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03	4.92	1.07	0.065
B10-O11	$\sigma$	1.995	C4-C5	$\sigma^*$	0.028	1.42	1.46	0.041
B10-O13	$\sigma$	1.996	C5-C6	$\sigma^*$	0.021	0.91	1.48	0.033
O14-C15	$\sigma$	1.99	C4-C5	$\sigma^*$	0.028	2.5	1.39	0.053
C1-C2	$\pi^*$	0.388	C5-C6	$\pi^*$	0.33	165.76	0.02	0.083
C3-C4	$\pi^*$	0.382	C5-C6	$\pi^*$	0.33	162.42	0.02	0.083
O11-H12	$\sigma$	1.986	C5-B10	$\sigma^*$	0.032	2.54	1.2	0.049
O13-H23	$\sigma$	1.985	B10-O11	$\sigma^*$	0.021	3.65	1.22	0.06
B10	LP(1) <sup>*</sup>	0.39	C5-C6	$\pi^*$	0.33	104.76	0.02	0.073
O13	LP(1)	1.965	C5-B10	$\sigma^*$	0.032	5.76	1.01	0.068
O14	LP(1)	1.953	C3-C4	$\sigma^*$	0.03	6.19	1.12	0.075
	LP(2)	1.856	C3-C4	$\pi^*$	0.382	27.54	0.35	0.094
Br22	LP(1)	1.994	C1-C2	$\sigma^*$	0.028	1.49	1.54	0.043
	LP(3)	1.944	C1-C2	$\pi^*$	0.388	9.18	0.3	0.052

### 3.1.4. 5-Bromo 2-etoksifenil boronik asit molekülünün NMR analizi

5-Br2EFBA molekülünün <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR kaymaları GIAO metodu, B3LYP fonksiyoneli, 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) baz setleriyle gaz fazında ve DMSO çözücüsünde hesaplanmıştır. Molekülün deneysel <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve DEPT NMR

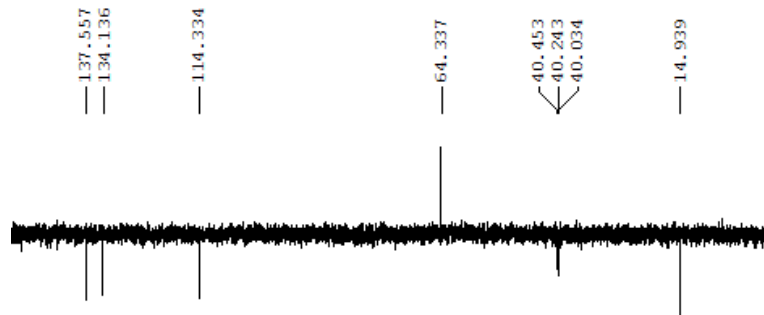
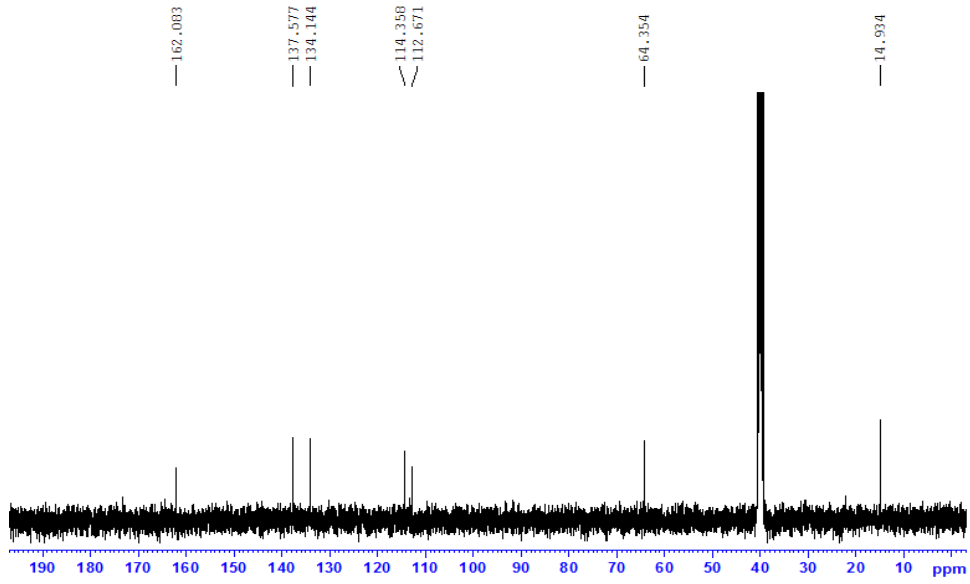
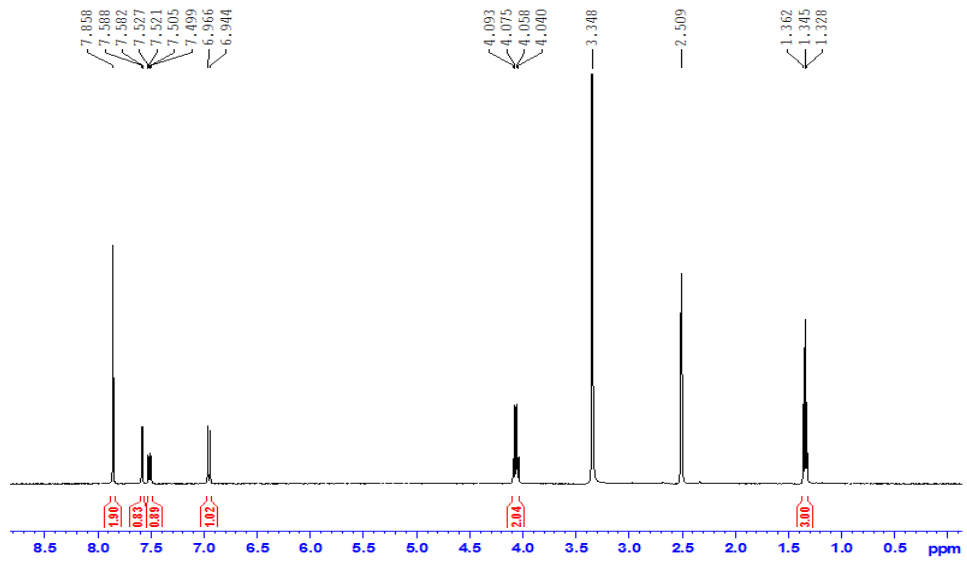
spektrumları DMSO çözücüsünde alınmıştır. Deneysel NMR spektrumları Şekil 3.8.'de verilmiştir. Teorik DMSO çözücüsünde elde edilen NMR kaymaları deneysel değerlerle daha iyi uyum sağlamaktadır. Deneysel ve teorik  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymaları Çizelge 3.5.'te listelenmiştir.

Aromatik protonların kimyasal kaymaları genellikle 7.00-8.00 ppm aralığında gözlenmektedir. Protonların deneysel kimyasal kaymaları aromatik halkada 6.94, 7.50 ve 7.59 ppm etoksil grubunda 1.33, 1.35, 1.36, 4.04 ve 4.06 ppm, boronik asit kısmında 7.86 ppm olarak gözlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan değerler de bu aralıklardadır.  $^1\text{H}$  kimyasal kaymaları DMSO çözücüsünde 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) temel setlerinde sırasıyla 1.72–8.07 ppm ve 1.32–7.87 ppm aralıklarında hesaplanmıştır. 5-Br2EFBA molekülünün aromatik protonları ise 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) temel setlerinde 7.07–8.07 ppm ve 6.82–7.87 ppm aralıklarında hesaplanmıştır. 6-311G(d,p) temel setiyle hesaplanan kimyasal kayma değerleri 6.94-7.59 ppm aralığında olan deneysel değerlerle uyum içindedir.

Aromatik karbonlar genellikle 100-150 ppm kimyasal kayma değerleri ile spektrumun çakışık bölgelerinde sinyal verir [66, 67]. 5-Br2EFBA molekülünde 8 tane karbon atomu vardır. Bunlardan 6 tanesi fenil halkasında (aromatik), 2 tanesi ise etoksil grubundadır.

Aromatik karbonların kimyasal kaymaları 6-311G(d,p) temel seti ile C1'den C6'ya sırasıyla 134.00, 140.04, 114.59, 169.93, 124.18 ve 143.41 ppm olarak hesaplanmıştır. Deneysel kimyasal kaymalar ise 134.14, 114.36, 162.38, 112.67 ve 137.58 ppm olarak gözlenmiştir. C1 atomunun deneysel kimyasal kayma değeri gözlenmemiştir. Bu C1 atomuna bağlı olan BR atomundan kaynaklanabilir. Elektronegatif olmayan B(OH)<sub>2</sub> grubuna bağlı olan C5 atomunun kimyasal kayma değeri halkadaki diğer aromatik karbonlardan daha küçüktür. C4 atomunun kimyasal kayma değeri, ise diğerlerinden daha büyük olarak gözlenmiş ve hesaplanmıştır. Bu durum C4 atomunun elektronegatif olan etoksil grubuna bağlı olmasından kaynaklanabilir.

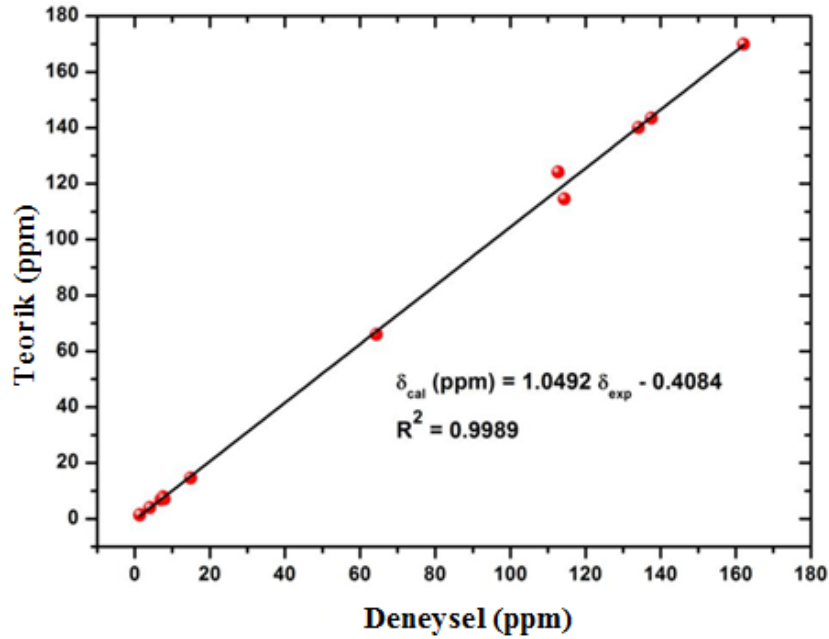




Şekil 3.8. 5-Br<sub>2</sub>EFBA molekülünün <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve DEPT NMR spektrumları

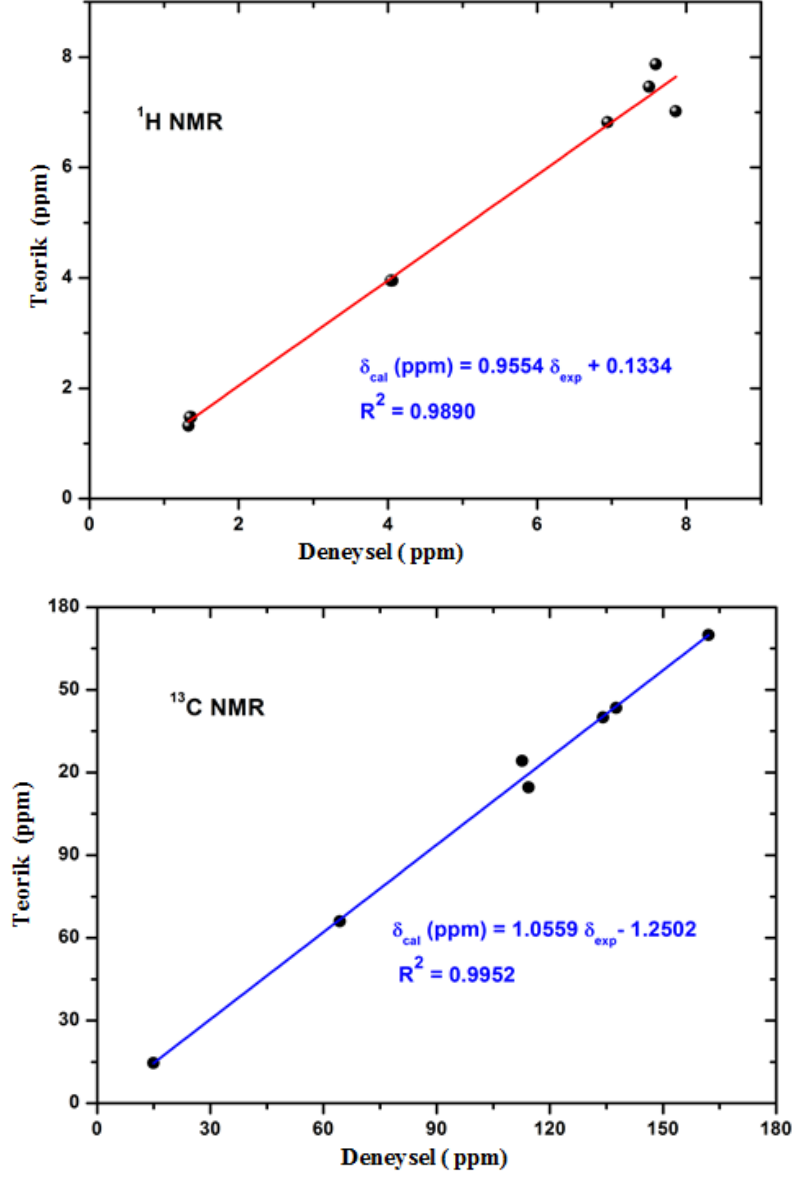
**Çizelge 3.5.** 5Br2EFBA molekülünün deneysel ve teorik,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kaymaları

Atom	6-31G(d)			6-311G(d,p)	
	DMSO	DMSO	Gaz	DMSO	Gaz
C1	-	134.98	137.56	134.00	136.89
C2	134.14	139.45	138.47	140.04	138.81
C3	114.36	116.73	114.39	114.59	111.64
C4	162.08	166.43	164.97	169.93	168.51
C5	112.67	125.21	125.91	124.18	124.93
C6	137.58	143.50	145.22	143.41	145.31
C15	64.35	72.65	71.91	66.00	65.09
C18	14.93	25.56	25.76	14.57	14.77
H7	7.50	7.66	7.49	7.46	7.29
H8	6.94	7.07	6.68	6.82	6.43
H9	7.59	8.07	8.25	7.87	8.03
H19	1.36	1.96	1.97	1.48	1.49
H20	1.33	1.72	1.59	1.32	1.19
H21	1.35	1.96	1.97	1.48	1.49
H16	4.06	4.46	4.29	3.95	3.78
H17	4.04	4.46	4.29	3.95	3.78
H12	-	4.35	3.95	3.86	3.43
H23	7.86	7.31	7.04	7.02	6.72



**Şekil 3.9.** 5-Br2EFBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği

5-Br2EFBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği Şekil 3.9.'da,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  korelasyon grafikleri Şekil 3.10.'da verilmiştir.



Şekil 3.10. 5-Br2EFBA molekülünün  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  korelasyon grafikleri

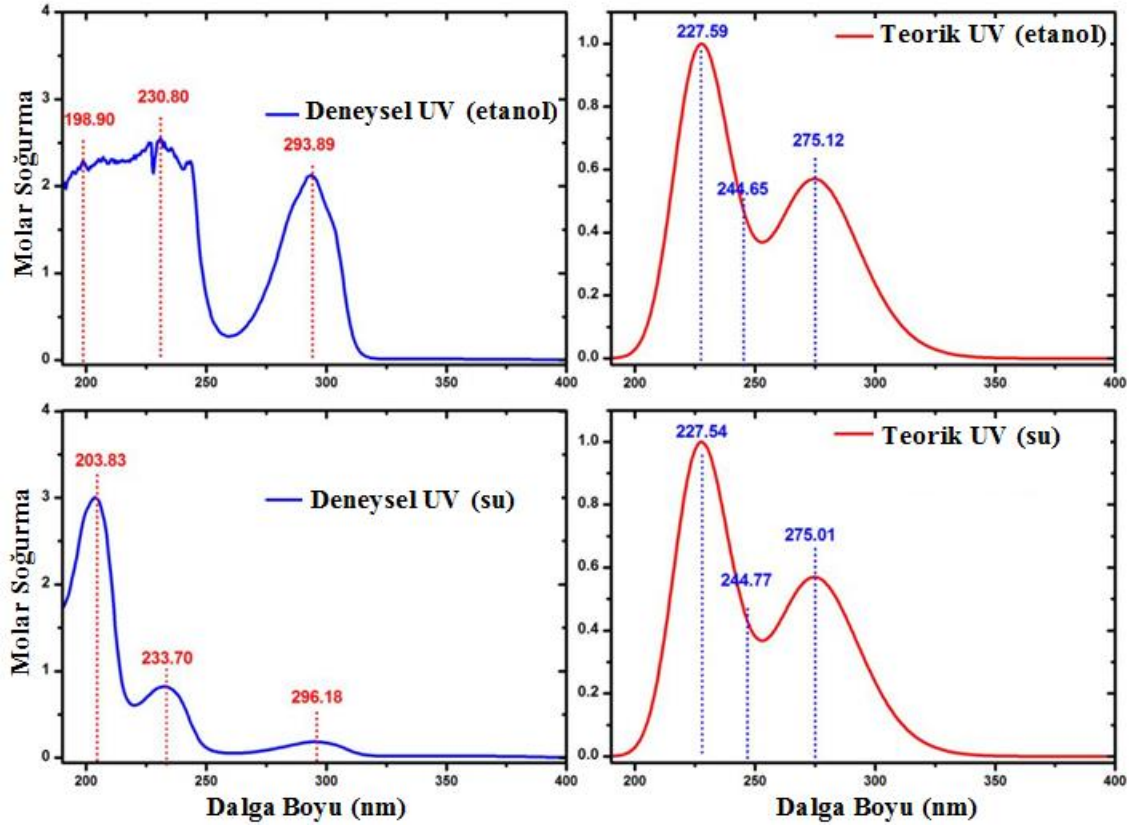
Kimyasal kayma değerleri yapılan literatür araştırmasında, benzer çalışmalarda bulunan değerlerle uyum içindedir [72, 81, 85, 86]. Bu korelasyon grafiklerinde de görülmektedir.

### 3.1.5. 5-Bromo 2-etoksifenil boronik asit molekülünün elektronik özellikleri

#### 3.1.5.1. UV-Vis analizi

5-Br<sub>2</sub>EFBA molekülünün UV-vis spektrumu teorik olarak TD-DFT ve CIS metodlarıyla, 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) temel setleri kullanılarak gaz fazında, etanol ve su çözücüsünde hesaplanmıştır. Deneysel elektronik soğurma, etanol ve su çözücülerinde alınmıştır. Soğurma dalga boyu, uyarılma enerjisi ve osilatör şiddeti gibi elektronik değerler hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak Çizelge 3.6.'da verilmiştir. 6-311G(d,p) teorik ve deneysel UV-vis spektrumları Şekil 3.11.'de verilmiştir.

Teorik soğurma bandları TD-DFT metodu ile 275.12, 244.64 ve 227.59 nm, CIS metodu ile 219.65, 205.63 ve 199.12 nm olarak etanol çözücüsünde hesaplanmıştır. Su çözücüsünde ise TD-DFT metodu ile 275.10, 244.77 ve 227.54 nm, CIS metodu ile 219.47, 205.50 ve 199.07 nm olarak hesaplanmıştır. Deneysel soğurma bandları ise etanol çözücüsünde 293.89, 230.30 ve 198.90 nm, su çözücüsünde 296.18, 233.70 ve 203.83 nm olarak ölçülmüştür. TD-DFT metodu ve 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanan soğurma bandları deneysel verilerle uyum içindedir. CIS metodu ile hesaplanan soğurma bandları ise deneysel bandlardan büyük sapmalar göstermektedir. CIS ve TD-HF metodlarıyla hesaplanan bandların TD-DFT metoduyla hesaplanan bandlardan daha az doğru olması ve normal değerden 1-2 eV sapmaları şaşırtıcı değildir [87].



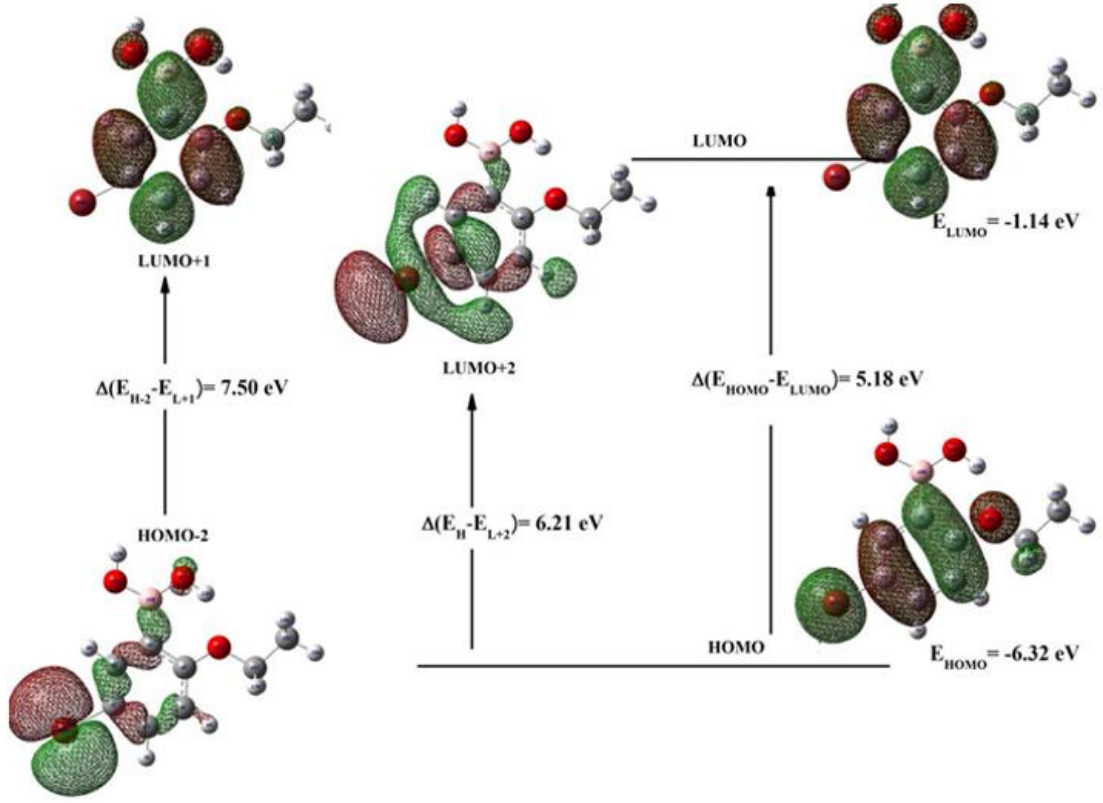
Şekil 3.11. 5-Br2EFBA molekülünün teorik ve deneysel UV-vis spektrumları

### 3.1.5.2. HOMO-LUMO analizi

5-Br2EFBA molekülünün HOMO-LUMO orbitallerinin enerji değerleri TD-DFT ve CIS metodu kullanılarak 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle gaz fazında, ethanol ve su çözücüsünde hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji grafiği, gaz fazında TD-DFT metodu kullanılarak 6-311G(d,p) temel setinde çizilmiş ve Şekil 3.12.'de verilmiştir. Grafiğe göre HOMO orbitalleri halkada, brom atomunda ve etoksil grubunun oksijen atomunda yoğunlaşmıştır. LUMO orbitalleri ise simetrik olarak halkada ve B(OH)<sub>2</sub> grubunda yoğunlaşmıştır. Bu grafikte kırmızı renk pozitif fazı yeşil renk ise negatif fazı göstermektedir.

**Çizelge 3.6.** 5-Br2EFBA molekülünün deneysel ve teorik soğurma dalga boyu ( $\lambda$ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti ( $f$ ) değerleri

Deneyisel	TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p)					CIS/B3LYP/6-311G(d,p)				
	$\lambda$ (nm)	E (eV)	$\lambda$ (nm)	E (eV)	Katkı Payı	$f$	$\lambda$ (nm)	E (eV)	$f$	Katkı Payı
<b>Etanol</b>										
<b>293.89</b>	4.2193	<b>275.12</b> (61→62) (60→63)	4.5066	90% 7%	0.0753	<b>219.65</b> (61→62) (60→63)	5.6447	0.1557	81% 14%	
		<b>244.65</b> (61→64)	5.0678	98%	0.0001	<b>205.63</b> (60→62) (61→63)	6.0294	0.0173	50% 44%	
<b>230.80</b>	5.3726	<b>227.59</b> (61→63) (60→62)	5.4476	67% 28%	0.1326	<b>199.12</b> (61→64) (58→64)	6.2267	0.0009	75% 11%	
<b>Su</b>										
<b>296.18</b>	4.1866	<b>275.10</b> (61→62) (60→63)	4.5069	90% 7%	0.0741	<b>219.47</b> (61→62) (60→63)	5.6493	0.1501	90% 15%	
<b>233.70</b>	5.3059	<b>244.77</b> (61→64)	5.0654	98%	0.0001	<b>205.50</b> (60→62) (61→63)	6.0332	0.0174	50% 44%	
<b>203.83</b>	6.0835	<b>227.54</b> (61→63) (60→62)	5.4489	67% 28%	1.307	<b>199.07</b> (61→64) (58→64)	6.2281	0.0009	75% 11%	
<b>Gaz</b>										
		<b>273.42</b> (61→62) (60→63)	4.5346	89% 8%	0.0544	<b>217.21</b> (61→62) (60→63)	5.7082	0.0879	76% 19%	
		<b>241.29</b> (61→64)	5.1383	98%	0.0001	<b>204.10</b> (60→62) (61→62)	6.0748	0.0202	48% 45%	
		<b>212.07</b> (59→62)	5.8465	99%	0.0003	<b>198.23</b> (61→64) (61→65) (61→66)	6.2536	0.0007	27% 36% 11%	



**Şekil 3.12.** 5-Br2EFBA molekülünün HOMO-LUMO enerji grafiği

HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark (energy gap) elektron iletkenliği için önemli bir parametredir. 5-Br2EFBA molekülünün gaz fazındaki HOMO enerji seviyesi -6.32 eV, LUMO enerji seviyesi -1.14 eV ve HOMO-LUMO enerji farkı ise 5.18 eV olarak hesaplanmıştır. Gaz fazı ve çözücülerde hesaplanan enerji değerleri Çizelge 3.7.'de verilmiştir. Molekül için ayrıca kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve elektrofillik indeks değerleri de hesaplanmış ve Çizelge 3.7.'de verilmiştir. Kimyasal sertlik gaz fazında, ethanol ve su çözücülerinde 2.59 eV olarak hesaplanmıştır. Ancak elektronegatiflik ve elektrofillik indeks değerleri gaz fazında ve çözücülerde farklı olarak hesaplanmıştır.

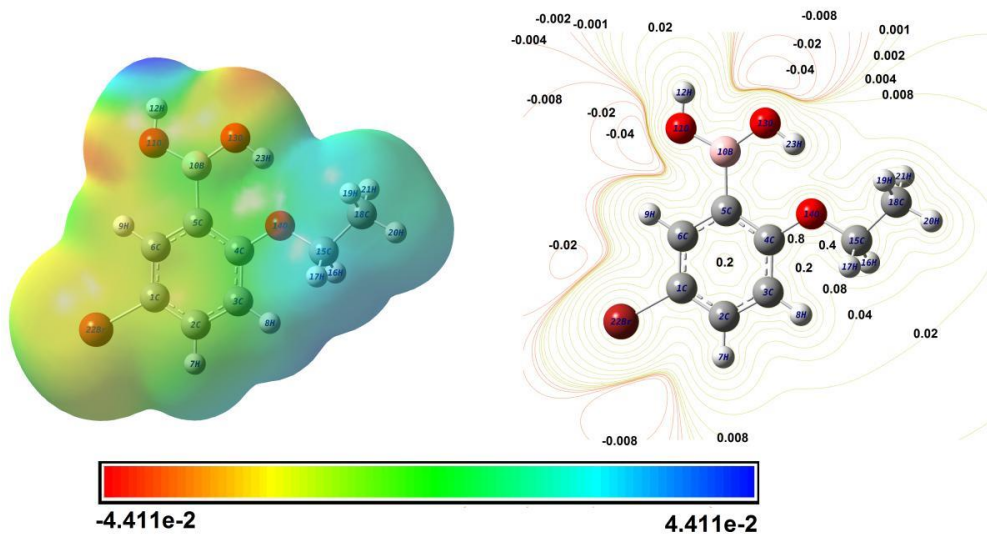
**Çizelge 3.7.** 5-Br2EFBA molekülünün TD-DFT ve CIS metodlarıyla hesaplanan enerji değerleri

	TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p)			CIS/B3LYP/6-311G(d,p)		
	Gaz	Etanol	Su	Gaz	Etanol	Su
$E_{\text{toplam}}$ (Hartree)	-3135.8184290	-3135.8270168	-3135.8274163	-3132.5931526	-3130.6810095	-3130.6814627
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-6.32	-6.41	-6.42	-8.69	-8.8	-8.8
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-1.14	-1.24	-1.25	2.50	2.42	2.41
$E_{\text{HOMO}-1}$ (eV)	-7.35	-7.46	-7.46	-9.68	-9.77	-9.78
$E_{\text{HOMO}-2}$ (eV)	-7.82	-8.11	-8.13	-11.17	-11.48	-11.49
$E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	-0.32	-0.41	-0.42	3.54	3.45	3.44
$E_{\text{LUMO}+2}$ (eV)	-0.11	-0.29	-0.3	3.77	3.80	3.79
<b><math>E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO}}</math> gap (eV)</b>	<b>6.21</b>	<b>6.22</b>	<b>6.21</b>	<b>12.18</b>	<b>12.19</b>	<b>12.19</b>
<b><math>E_{\text{HOMO}-\text{LUMO}}</math> gap (eV)</b>	<b>5.18</b>	<b>5.17</b>	<b>5.17</b>	<b>11.19</b>	<b>11.22</b>	<b>11.21</b>
<b><math>E_{\text{HOMO}-\text{LUMO}+2}</math> gap (eV)</b>	<b>6.21</b>	<b>6.12</b>	<b>6.12</b>	<b>12.46</b>	<b>12.60</b>	<b>12.59</b>
<b><math>E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO}+2}</math> gap (eV)</b>	<b>7.24</b>	<b>7.17</b>	<b>7.16</b>	<b>13.45</b>	<b>13.57</b>	<b>13.57</b>
<b><math>E_{\text{HOMO}-2-\text{LUMO}+1}</math> gap (eV)</b>	<b>7.50</b>	<b>7.70</b>	<b>7.71</b>	<b>14.71</b>	<b>14.93</b>	<b>14.93</b>
Kimyasal Sertlik (h)	2.59	2.59	2.59	5.60	5.61	5.61
Elektronegativite( $\chi$ )	3.73	3.83	3.84	3.10	3.19	3.20
Kimyasal Potansiyel ( $\mu$ )	-3.73	-3.83	-3.84	-3.10	-3.19	-3.20
Elektrofilik indeks ( $\omega$ )	2.69	2.83	2.84	0.86	0.91	0.91



### 3.1.5.3. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)

5-Br2EFBA molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) 3D yüzey ve 2D kontör şeklinde Şekil 3.13.'te verilmiştir. Elektrostatik potansiyel yüzeyindeki veriler için kırmızıdan maviye bu aralıktaki bütün renkler kullanılmıştır. Molekül için bu renkler -0.04411 a.u. (koyu kırmızı) - 0.04411 a.u. (koyu mavi) değerleri arasındadır. Kırmızı ve mavi renkler sırasıyla elektron itici ve çekici reaksiyonları gösterir. Molekülde pozitif potansiyel H atomu (B(OH)<sub>2</sub> ve etoksil grubu) yakınlarında iken negatif potansiyel oksijen ve brom atomu etrafındadır. Bu sonuçlara göre H atomu (özellikle H12) kuvvetli elektron çekici, O atomu ise kuvvetli itici reaksiyonları içerir.

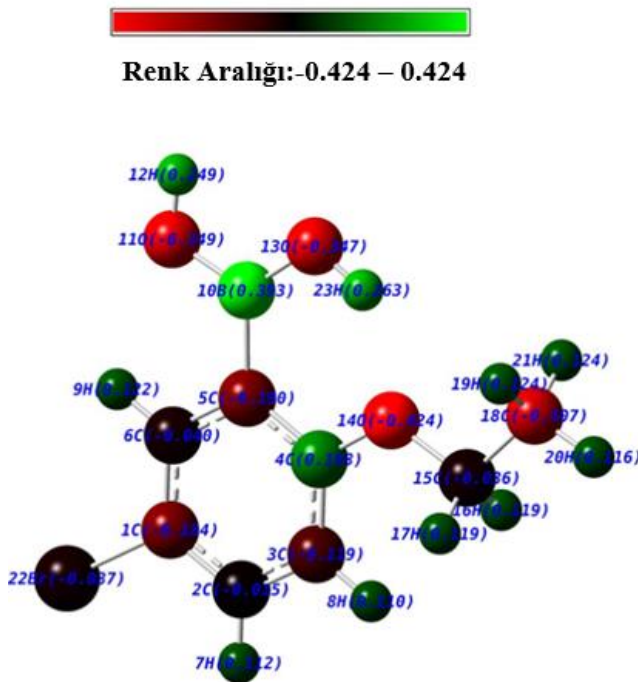


**Şekil 3.13.** 5-Br2EFBA molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) ve 2D kontörü

2D kontör molekülün moleküler düzleminde çizilmiştir. Oksijen ve brom atomunun çevresindeki değerler bu atomların elektronca zengin, hidrojen atomunun çevresindeki değerler ise bu atomun elektronca fakir olduğunu gösterir. Negatif ve pozitif değerler nükleofilik ve elektrofilik bölgelerdir; -0.02 a.u. değeri O ve Br atomu etrafında görülürken, 0.2 değeri molekülün merkezinde görülmektedir.

### 3.1.5.4. Mulliken atomik yükleri

5-Br2EFBA molekülünün TC konformasyonunun monomer ve dimer formları için, Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311G(d,p) temel setiyle hesaplanmıştır. Molekülün Mulliken atomik yüklerinin değerleri Çizelge 3.8.'de ve yük dağılımı Şekil 3.14. te verilmiştir. Molekülde brom atomu ve etoksil grubu, elektron yoğunluğunun tekrar dağıtılmasına önderlik etmektedir.



Şekil 3.14. 5-Br2EFBA molekülünün Mulliken yük dağılımı

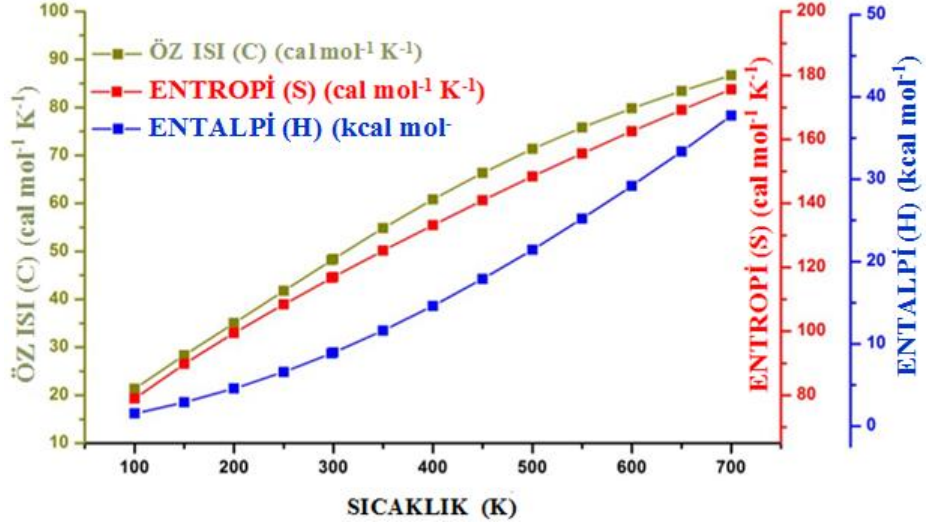
Moleküldeki B(OH)<sub>2</sub> grubunun yük dağılımı, fenilboronik asit molekülün yük dağılımı ile aynıdır; ancak halkanın yük dağılımı, fenil boronik asit molekülünden farklıdır [72, 81]. C6 atomu fenilboronik asit molekülünde pozitif iken 5-Br2EFBA molekülünde negatif değer göstermektedir. Hidrojen atomları elektron çekici atomlar olduklarından, her iki molekülde de pozitif değere sahiptir [72, 81]. Molekülün monomer ve dimer yapıları benzer dağılımlar göstermektedir.

**Çizelge 3.8.** 5-Br2EFBA molekülünün mulliken yükleri

Atom	Monomer	Dimer
C1/24	-0.184	-0.183
C2/25	-0.015	-0.016
C3/26	-0.119	-0.116
C4/27	0.198	0.199
C5/28	-0.190	-0.192
C6/39	-0.040	-0.039
H7/30	0.112	0.111
H8/31	0.110	0.111
H9/32	0.122	0.121
B10/33	0.393	0.440
O11/34	-0.349	-0.365
H12/35	0.249	0.276
O13/36	-0.347	-0.418
O14/37	-0.424	-0.433
C15/38	-0.036	-0.034
H16/39	0.119	0.119
H17/40	0.119	0.119
C18/41	-0.307	-0.309
H19/42	0.124	0.125
H20/43	0.116	0.117
H21/44	0.124	0.125
Br22/45	-0.037	-0.038
H23/46	0.263	0.280

### 3.1.6. 5-Bromo 2-etoksifenil boronik asit molekülünün termodinamik özellikleri

Molekülün TC konformasyonu için sıfır nokta enerjisi, rotasyonel sabiti, termal enerjisi, öz ısı, entropi ve dipol moment gibi termodinamik parametreleri oda sıcaklığında (298.15 K) DFT/B3LYP metodu ve 6-311G(d,p) temel setiyle C1 ve Cs simetrisi için ayrı ayrı hesaplanmış ve Çizelge 3.9.'da listelenmiştir. Öz ısı (C), entropi (S) ve entalpi (H) değerleri, 100-700 K aralığında sıcaklık 50 K artırılarak, termodinamik fonksiyonların sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve değerler Çizelge 3.10.'da verilmiştir. Moleküler titreşim yoğunlukları sıcaklıkla arttığından, termodinamik fonksiyonların da sıcaklık artışıyla arttıkları gözlenmiştir. Termodinamik fonksiyonların korelasyon grafiği Şekil 3.15.'te verilmiştir.



Şekil 3.15. 5-Br2EFBA molekülünün öz ısı, entropi, entalpi ve sıcaklık değerlerinin korelasyon grafiği

Çizelge 3.9. 5-Br2EFBA molekülünün 298.15 K hesaplanan termodinamik parametreleri

Konformasyon	Trans-Cis (TC)	Cis-Cis (CC)	Cis-Trans (CT)	Trans-Trans (TT)
<b>C<sub>s</sub> Simetri</b>				
SCF enerji (a.u.)	-3135.818429	-3135.81107	-3135.80598	-3135.80380
Sıfır nokta tit. enerjisi (kcal mol <sup>-1</sup> )	110.3344	110.03795	109.7442	109.671
Rotasyonel Sabit (GHz)	0.99129	0.9871	0.97286	0.97457
	0.28166	0.28120	0.28257	0.28373
	0.21994	0.21946	0.21957	0.22036
Öz Isı, Cv (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	48.152	46.568	46.857	48.982
Entropi, S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	116.646	112.61	113.048	120.25
Dipol moment (Debye)	4.5102	4.7045	1.9703	4.0212
Sanal Frekans	-	-37.64 cm <sup>-1</sup>	-69.03 cm <sup>-1</sup>	-
<b>C<sub>1</sub> Simetri</b>				
SCF enerji (a.u.)	-3135.818429	-3135.81119	-3135.80816	-3135.803839
Sıfır nokta tit. enerjisi (kcal mol <sup>-1</sup> )	110.28863	110.16878	109.88745	109.68842
Rotasyonel Sabit (GHz)	0.99062	0.98762	0.96049	0.97409
	0.28174	0.28108	0.28093	0.28378
	0.21996	0.22004	0.2228	0.22036
Öz Isı, Cv (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	48.203	48.433	48.624	48.964
Entropi, S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	116.582	117.100	118.81	119.45
Dipol moment (Debye)	4.509	4.7007	2.6290	4.0184
Sanal Frekans	-	-	-	-

Termodinamiğin ikinci kanununa göre kimyasal reaksiyonların tahmini yönlerini ve termodinamik fonksiyonların ilişkilerine göre diğer termodinamik enerjileri hesaplamak için termodinamik hesaplamalar kullanılabilir.

**Çizelge 3.10.** 5-Br2EFBA molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

T (K)	C (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	H (kcal mol <sup>-1</sup> )
100	21.373	78.972	1.528
150	28.319	89.772	2.872
200	35.037	99.412	4.555
250	41.745	108.394	6.574
298.15	48.152	116.646	8.834
300	48.395	116.957	8.927
350	54.813	125.210	11.608
400	60.829	133.192	14.600
450	66.345	140.915	17.881
500	71.330	148.377	21.425
550	75.805	155.578	25.205
600	79.816	162.522	29.196
650	83.416	169.215	33.378
700	86.660	175.665	37.730

### 3.1.7. 5-Bromo 2-etoksifenil boronik asit molekülünün nonlinear optik özellikleri ve dipol moment

5-Br2EFBA molekülünün dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311G(d,p) temel setiyle hesaplanan çıktı dosyasından alınıp, birimleri esu değerlerine çevrilerek Çizelge 3.11.'de listelenmiştir.

NLO (nonlinear optik) özelliklerinin daha aktif olması için dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin yüksek olması gerekir. 5-Br2EFBA molekülü, homojen bir yük dağılımına sahiptir ve büyük bir dipol momente sahip değildir. Dipol moment 4.5102 Debye olarak hesaplanmıştır. En yüksek dipol moment değeri  $\mu_x$  (-4.5088 Debye) bileşeninde ve en küçük dipol moment değeri  $\mu_z$  (0) bileşeninde gözlenmiştir. Moleküler hiperpolarizebilite değerinin büyüklüğü,

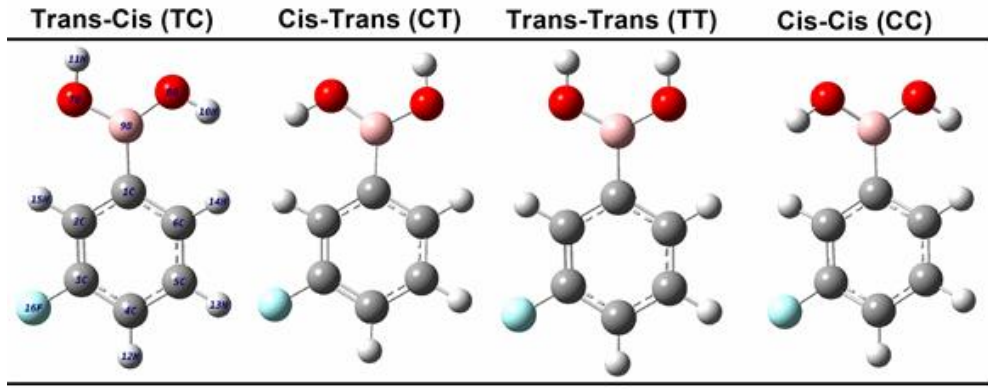
NLO sistemleri için önemli bir faktördür. Bu değer  $1395.674892 \times 10^{-33}$  esu olarak hesaplanmıştır. Bu değer normal değerlerden daha büyüktür.

**Çizelge 3.11.** 5-Br2EFBA molekülünün dipol moment  $\mu$  (D), polarizebilite  $\alpha$  (a.u.), ortalama polarizebilite  $\alpha_0$  ( $\times 10^{-24}$  esu), polarizebilite anizotropisi  $\Delta\alpha$  ( $\times 10^{-24}$  esu) ve hiperpolarizebilite  $\beta$  ( $\times 10^{-33}$  esu) değerleri

$\mu_x$	-4.5088	$\beta_{xxx}$	516.6518
$\mu_y$	0.1142	$\beta_{xxy}$	-391.8602
$\mu_z$	0	$\beta_{xyy}$	-1361.5905
$\mu_0$	4.5102	$\beta_{yyy}$	58.1247
$\alpha_{xx}$	27.5149	$\beta_{xxz}$	0.0000
$\alpha_{xy}$	0.4982	$\beta_{xyz}$	0.0000
$\alpha_{yy}$	19.8672	$\beta_{yyz}$	0.0000
$\alpha_{xz}$	0.0000	$\beta_{xzz}$	-462.8456
$\alpha_{yz}$	0.0000	$\beta_{yzz}$	-153.7156
$\alpha_{zz}$	9.8895	$\beta_{zzz}$	0.0000
$\alpha_{total}$	19.090534	$\beta_x$	-1307.784333
$\Delta\alpha$	50.05554725	$\beta_y$	-487.4510667
		$\beta_z$	0
		$\beta$	1395.674892

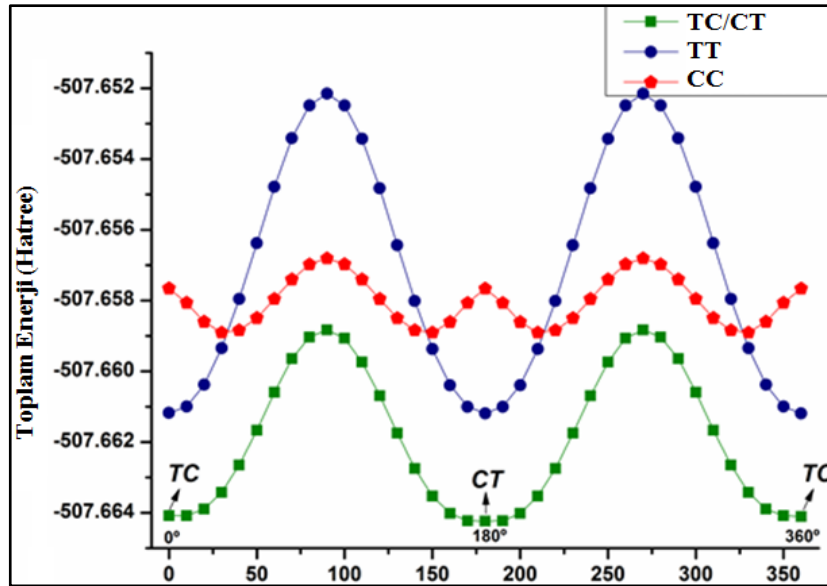
### 3.2. 3-Florofenilboronik asit molekülü

3-Florofenilboronik asit molekülünün olası konformasyon yapıları DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle incelenmiştir. Bu konformasyonların trans-trans (TT), trans-cis (TC), cis-trans (CT) ve cis-cis (CC) yapıları olduğu görülmüştür. Bu konformasyonlarından en kararlı olanı TC konformasyonudur ve konformasyonlar Şekil 3.16.'da verilmiştir. Bu konformasyonlar fenil halkasına bağlı olan B(OH)<sub>2</sub> grubunun  $10^0$ 'lık adımlarla  $0^0$ - $360^0$  aralığında döndürülmesiyle elde edilmiştir. Konformasyon analizine göre TC, CT ve TT konformasyonları  $0^0$ ,  $180^0$  ve  $360^0$  yakınlarında üç yerel minimuma ve CC konformasyonu  $30^0$ ,  $150^0$ ,  $210^0$  ve  $330^0$  yakınlarında dört yerel minimuma sahiptir. TC ve CT konformasyonlarının enerji yüzeyleri aynıdır. Konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri Şekil 3.17.'de verilmiştir. Şekil 3.17.'ye göre TC konformasyonunun en kararlı konformasyon olduğu görülmektedir.



Şekil 3.16. 3-FFBA molekülünün minimum enerjili yapıları

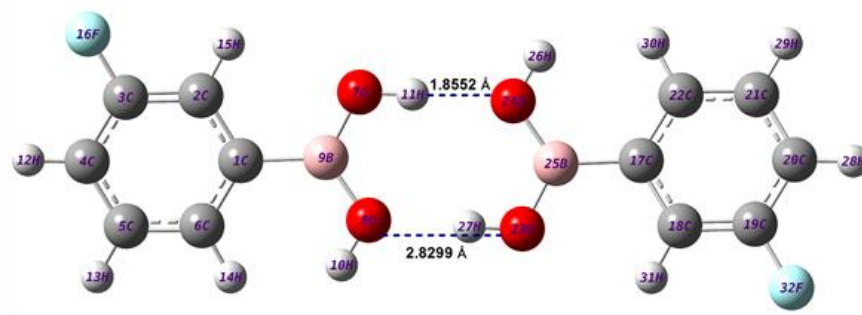
3-FFBA molekülünün olası konformasyonları için  $C_1$  ve  $C_s$  simetrileri kullanılarak enerjileri hesaplanmıştır. Konformasyonların enerjileri ve en kararlı yapıya göre enerji farkları Çizelge 3.12.'de verilmiştir.



Şekil 3.17. 3-FFBA molekülünün konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri

TC, CT ve CC konformasyonları  $C_s$  simetri grubunda negatif frekans verirken TT konformasyonunun frekans değeri pozitifdir. Bu sebeple referans olarak C1 simetrisindeki TC konformasyonu alınmıştır ve diğer konformasyonların enerjileri bu konformasyonla ilgili olarak verilmiştir.

Molekülün en kararlı hali olan TC konformasyonunun dimer yapısı incelenmiş ve Şekil 3.18.'de verilmiştir.



**Şekil 3.18.** 3-FFBA molekülünün TC konformasyonunun dimer yapısı

Molekülün titreşim frekansları, UV, NMR gibi hesaplamaları TC konformasyonu (monomer ve dimer) ile yapılmıştır.

### 3.2.1. 3-Florofenilboronik asit molekülünün geometrik parametreleri

Fenilboronik asit ve 3-Florofenilboronik asit moleküllerinin kristal yapıları literatürde rapor edilmiştir [20, 88]. Bu sebeple geometrik parametreler bu yapılarla karşılaştırılarak verilmiştir. Molekülün bütün konformasyonları ve TC konformasyonunun monomer ve dimer yapıları için bağ uzunları ve bağ açıları hesaplanmış ve Çizelge 3.13.'te verilmiştir. Geometrik parametrelerdeki farklılıklar, deneysel değerlerin katı fazda gözlenmesi ve teorik hesaplamaların gaz fazında yapılmasından kaynaklanabilir.



**Çizelge 3.12.** 3-FFBA molekülünün konformasyonlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları

Konformasyon	Enerji		Enerji Farkı <sup>a</sup>		Dipol moment (Debye)	Sanal Frekans (sayı)
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)		
<b><i>C<sub>1</sub> simetri</i></b>						
<i>Trans-Cis (TC)</i>	-507.66423974	-318564.1332	0.0000	0.0000	2.7815	-
<i>Cis-Trans (CT)</i>	-507.66409991	-318564.0455	0.0001	0.0877	0.5152	-
<i>Trans-Trans (TT)</i>	-507.66118657	-318562.2174	0.0031	1.9159	3.6493	-
<i>Cis-Cis (CC)</i>	-507.65892166	-318560.7961	0.0053	3.3371	2.7449	-
<b><i>C<sub>s</sub> simetri</i></b>						
<i>Trans-Cis (TC)</i>	-507.66422543	-318564.1243	0.0000	0.0090	2.7815	1 (-12.70 cm <sup>-1</sup> )
<i>Cis-Trans (CT)</i>	-507.66407732	-318564.0313	0.0002	0.1019	0.5152	1 (-23.34 cm <sup>-1</sup> )
<i>Trans-Trans (TT)</i>	-507.66117602	-318562.2107	0.0031	1.9225	3.6493	-
<i>Cis-Cis (CC)</i>	-507.65765690	-318560.0025	0.0066	4.1308	2.7449	1 (-81.27 cm <sup>-1</sup> )

<sup>a</sup>Enerji farkları en kararlı yapı olan TC (*C<sub>1</sub>* simetri) konformasyonunda göre verilmiştir.

C-C bağ uzunlukları 3-florofenilboronik asit molekülünde ise 1.365-1.406 Å aralığında [88], fenilboronik asit molekülünde ise 1.378-1.404 Å aralığında gözlenmiştir [20]. Bu bağ uzunlukları 2-florofenilboronik asit molekülünde 1.387-1.410 Å aralığında [86], 2,3 diflorofenilboronik asit molekülünde 1.384-1.3407 Å aralığında hesaplanmıştır [81]. 3-FFBA molekülü için C-C bağ uzunlukları 1.384-1.404 Å aralığında hesaplanmıştır. C-H bağ uzunlukları da 3-florofenilboronik asit, fenilboronik asit ve benzer moleküllerin değerleri ile uyum içindedir [20, 88, 74-77, 80-81, 84-86, 89-90]. Ancak C4-C5 bağı kendisine bağlı olan gruptan etkilenmiş ve değeri biraz yukarı kaymıştır. Aynı etkileşim dimer yapısında da gözlenmektedir.

C-B bağ uzunlukları fenilboronik asit ve 3-florofenilboronik asit moleküllerinde sırasıyla 1.562 Å ve 1.568 Å olarak gözlenmiştir [20, 88]. Bu bağ uzunluğu 2,3-DFPBA molekülünde 1.575 Å olarak hesaplanmıştır [81]. Çalışılan molekülde bu bağ uzunluğu CT ve TC (monomer ve dimer) konformasyonlarında 1.569 Å, TT ve CC konformasyonlarında ise sırasıyla 1.563 Å ve 1.579 Å olarak hesaplanmıştır.

B-O bağ uzunlukları 3-florofenilboronik asit molekülünde 1.343 ve 1.366 Å [88], fenilboronik asit molekülünde ise 1.362 Å ve 1.378 Å olarak gözlenmiştir [20]. Bu bağ uzunluğu 3,4-diklorofenilboronik asit molekülünde 1.366 ve 1.373 Å olarak hesaplanmıştır [75]. 3-FPBA molekülünde CT ve TC konformasyonlarında O7-B9 ve O8-B9 bağ uzunluklarında sırasıyla 1.366 Å ve 1.373 Å olarak hesaplanmıştır. CC ve TT konformasyonunda ise iki bağ uzunluğu da birbirine eşit olup sırasıyla 1.366 Å ve 1.373 Å olarak hesaplanmıştır. Dimer yapısı için bu bağ uzunluğu biraz farklılık göstermektedir. Bu farklılık hidrojen bağlarının molekül içi ve molekül dışı etkileşiminden kaynaklanabilir.

Karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomunun yerine X (X:F, Cl, Br...) atomu getirildiğinde C-X bağ uzunluğunun arttığı görülmüştür. 3-florofenilboronik asit molekülünün kristal yapısında C-F bağ uzunluğu 1.377Å olarak gözlenmiştir [88]. Bu bağ uzunluğu 5-floro salisilik asit molekülünde 1.917 Å olarak hesaplanmış ve gözlenmiştir [91, 92]. Kurt ve arkadaşları da C-F bağ uzunluğunu 2-florofenilboronik asit molekülünde 1.917 Å olarak hesaplanmışlardır [86]. 3-FPBA molekülünde C-F

bağ uzunluğu TC konformasyonunun monomer ve dimer yapıları için 1.357 Å olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.13.** 3-FFBA molekülünün bütün konformasyonları için deneysel ve optimize edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)	X-Ray <sup>a, b</sup>		Trans-Cis		Cis-Trans	Trans- Trans	Cis-Cis
			Monomer	Dimer			
C1-C2	1.404 (3)	1.406 (6)	1.404	1.404	1.404	1.404	1.404
C1-C6	1.402 (3)	1.398 (6)	1.404	1.404	1.405	1.404	1.405
C1-B9	1.568 (3)	1.562 (6)	1.569	1.569	1.569	1.563	1.579
C2-C3	1.389 (3)	1.377 (6)	1.384	1.383	1.385	1.384	1.385
C2-H15	-	0.93	1.083	1.083	1.086	1.083	1.085
C3-C4	1.378 (5)	1.365 (7)	1.387	1.387	1.386	1.387	1.386
C3-F16	-	1.377 (5)	1.357	1.357	1.358	1.359	1.356
C4-C5	1.384 (5)	1.375 (7)	1.393	1.393	1.394	1.395	1.394
C4-H12	1.000 (5)	0.93	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083
C5-C6	1.390 (4)	1.387 (6)	1.393	1.393	1.393	1.393	1.394
C5-H13	1.000 (5)	0.93	1.084	1.084	1.084	1.084	1.084
C6-H14	1.000 (5)	0.93	1.086	1.087	1.083	1.084	1.086
O7-B9	1.378 (2)	1.343 (6)	1.366	1.351	1.366	1.373	1.366
O7-H11	0.750 (5)	0.851 (19)	0.963	0.975	0.963	0.961	0.960
O8-B9	1.362 (2)	1.366 (6)	1.373	1.392	1.373	1.373	1.366
O8-H10	0.750 (5)	0.855 (19)	0.960	0.961	0.960	0.961	0.960
<b>Bağ Açılı (°)</b>							
C2-C1-C6	117.2 (2)	117.6 (4)	118.1	118.1	118.1	118.6	117.9
C2-C1-B9	120.8 (2)	120.1 (4)	119.3	118.8	122.1	120.4	120.8
C6-C1-B9	122.0 (2)	122.1 (4)	122.6	123.1	119.8	121.0	121.3
C1-C2-C3	121.8 (2)	118.6 (5)	119.6	119.6	119.8	119.3	119.8
C1-C2-H15	-	120.7	120.7	120.6	122.5	121.0	121.8
C3-C2-H15	-	120.7	119.7	119.8	117.7	119.7	118.4
C2-C3-C4	119.5 (3)	123.9 (4)	122.6	122.6	122.4	122.6	122.5
C2-C3-F16	-	118.0 (5)	118.9	118.9	118.8	118.9	118.8
C4-C3-F16	-	118.1 (4)	118.5	118.5	118.8	118.5	118.7
C3-C4-C5	120.3 (2)	118.4 (4)	118.2	118.2	118.1	118.2	118.1
C3-C4-H12	120.0 (2)	120.8	119.9	119.9	119.8	119.8	119.9
C5-C4-H12	120.0 (2)	120.8	121.9	121.9	122.1	122.0	122.0
C4-C5-C6	120.1 (3)	119.7 (5)	120.2	120.2	120.4	120.3	120.4
C4-C5-H13	120.0 (2)	120.2	119.6	119.6	119.4	119.5	119.5
C6-C5-H13	120.0 (2)	120.2	120.3	120.3	120.1	120.2	120.2
C1-C6-C5	121.1 (2)	121.8 (5)	121.4	121.4	121.1	120.9	121.3
C1-C6-H14	120.0 (2)	119.1	120.5	120.6	119.0	119.2	119.9
C5-C6-H14	120.0 (2)	119.1	118.1	118.0	119.9	119.8	118.7
B9-O7-H11	111.0 (1)	116.0 (4)	112.6	115.1	112.4	116.5	113.9
B9-O8-H10	111.0 (1)	124.0 (4)	115.1	114.6	115.4	116.4	113.7
C1-B9-O7	118.7 (2)	119.0 (4)	118.3	119.5	118.3	118.1	122.4
C1-B9-O8	125.0 (2)	122.7 (4)	124.3	122.3	124.5	118.2	122.3
O7-B9-O8	116.3 (2)	118.2 (4)	117.4	118.2	117.2	123.7	115.2

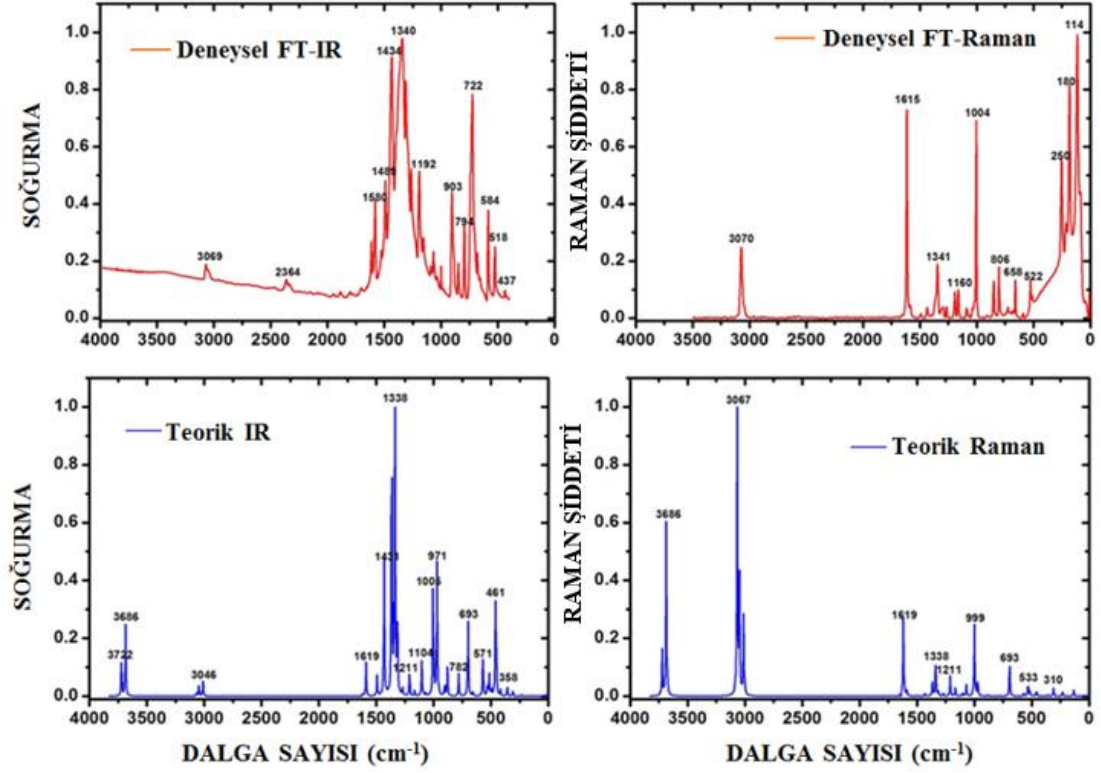
<sup>a, b</sup> X-Ray verileri Ref. [20, 88] dan alınmıştır.

Fenil halkasındaki C-C-C bağ açıları 3-florofenilboronik asit molekülünde 117.6-123.9<sup>0</sup> aralığında gözlenmiştir [88]. Bu fenil halkasının normal değeri olan 120<sup>0</sup> ile uyum içindedir. TC konformasyonunun C2-C3-C4 ve C1-C6-C5 bağ açıları, normal değerlerden daha büyük olarak hesaplanmıştır. Bu F atomundan ve B(OH)<sub>2</sub> grubundan kaynaklanabilir. Diğer bağ açıları deneysel değerlere oldukça yakındır [20,88].

### 3.2.2. 3-Florofenilboronik asit molekülünün titreşim spektrumları

C<sub>1</sub> simetri grubuna sahip olan 3-FFBA molekülü 16 atoma ve 42 temel titreşime sahiptir. Molekülün özel bir simetrisi yoktur ve temel titreşimlerin hepsinde IR ve Raman aktiftir. Dalga sayıları en uygun konformasyon olan TC konformasyonunun monomer ve dimer yapıları için 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak Çizelge 3.14.'te verilmiştir. Titreşim modlarının atamaları toplam enerji dağılımına (TED) göre yapılmış ve hesaplanan dalga sayılarının deneysellerle uyum sağlaması için dalga sayısı 1700 cm<sup>-1</sup>'den küçük olan titreşim frekansları 0.983, büyük olan titreşim frekansları ise 0.958 skala faktörleriyle çarpılmıştır [93]. Hesaplanan ve deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 3.19.'da verilmiştir. Teorik ve deneysel dalga sayılarının korelasyon grafiği Şekil 3.20.'de, IR ve Raman korelasyon grafikleri Şekil 3.21.'de verilmiştir.

O-H gerilme titreşimi boronik asitlerde genellikle 3300-3200 cm<sup>-1</sup> yakınlarında gözlenmektedir. Bu band fenilboronik asit molekülü için IR'de 3280 cm<sup>-1</sup> [19] 2-florofenilboronik asit molekülünde FT-IR'de 3467 cm<sup>-1</sup> [86], 2,3 diflorofenilboronik asit molekülünde FT-IR'de 3400 ve 3332 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiş ve 3685 ve 3692 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır [81]. 5-Br<sub>2</sub>EFBA molekülünde bu band FT-IR ve FT-Raman'da gözlenmemiştir. Molekülün monomer yapısı için (O8-H10) 3722 cm<sup>-1</sup> ve (O7-H11) 3686 cm<sup>-1</sup>, dimer yapısı için (O8-H10) 3709, 3709 cm<sup>-1</sup> ve (O7-H11) 3471, 3442 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış ve TED'e göre saf bir mod olarak atanmıştır. O-H titreşimleri moleküle ekli olan halojenlerden etkilenmektedir ve daha yüksek dalga boylarına kaymaktadır [94].



Şekil 3.19. 3-FFBA molekülünün teorik ve deneysel IR ve Raman spektrumları

Çizelge 3.14. 3-FFBA molekülünün TC konformasyonunun monomer ve dimer yapıları için teorik ve deneysel dalga sayıları

Mod no	<u>Teorik</u>		<u>Deneysel</u>		<u>TED (≥10%)</u>
	Monomer Frekans	Dimer Frekans	FT-IR	FT-Raman	Monomer İşaretleme <sup>a</sup>
v1	3722	3709, 3709			vOH (100) (O <sub>8</sub> -H <sub>10</sub> )
v2	3686	3471, 3442			vOH (100) (O <sub>7</sub> -H <sub>11</sub> )
v3	3067	3068, 3068	3069	3070	vCHsym. ( 99)
v4	3067	3067, 3067			vCHsym. ( 99)
v5	3046	3046, 3046			vCHasym. (100)
v6	3011	3005, 3005			vCHasym. (100)
			2364		overtone+combination
v7	1619	1619, 1619	1612	1615	vCC (68), δCCH (12)
v8	1589	1589, 1589	1580	1493	vCC (65), δCCH (15)
v9	1494	1494, 1494	1489		δCCH (50), vCC (29)
v10	1431	1433, 1427	1434	1432	vCC (35), δCCH (25)
v11	1366	1404, 1401			vBO <sub>2</sub> asym. (62)
v12	1338	1332, 1323	1340	1341	vBO <sub>2</sub> sym. (33), vCB (20), δCCH (13), vCC (11), δBOH (10)
v13	1316	1315, 1297	1310	1303	vCC (50), δCCH (40)
v14	1271	1271, 1270	1263	1269	δCCH (43), vCC (41)

**Çizelge 3.14. (Devam)**

v15	1211	1220, 1217	1192	1191	vCF (37), vCC (18), δCCH (16)
v16	1167	1176, 1168	1155	1160	δCCH (69), vCC (17)
v17	1104	1128, 1102	1090	1088	δCCH (39), vCC (33)
v18	1070	1069, 1050	1067		vCC (37), δCCH (32)
v19	1005	1157, 1084		1004	i.p OH bending δBOH (78), vBO <sub>2</sub> sym. (18)
v20	999	999, 998	1000		vCC (41), δCCC (39)
v21	971	1003, 988			i.p OH bending δBOH (66), vBO <sub>2</sub> sym. (18)
v22	951	954, 954			γCH (81) [τCHCH (56), τCCCH(25)]
v23	905	907, 907	903		γCH (71) [τCCCH (26), τCFCH (25), τCBCH (20)]
v24	885	887, 887			γCH (88) [τCCCH (40), τCHCH(22), τCBCH (15), τCFCH (11)]
v25	879	877, 876	848	852	vCF (24), vCC (21), vBO (15), δCCC (10)
v26	782	783, 783	794	806	γCH (79) [τCCCH (52), τCBCH(14), τCFCH (13)]
v27	700	701, 699	722	724	γOH (47) [τCBOH (17), τCCBO (30)], γCH (30) [τCCCH (20), τCCCC (10)]
v28	693	700, 694	680	684	δCCC (34), vCC (26), vCB (12), δCCH (12)
v29	658	654, 654		658	γCH (58) [τCCCC (38), τCCCH (20)], γOH asym.[τBOOH (15)]
v30	571	781, 734	584	588	γOH asym. (73) [τBOOH (43), τCBOH(30)]
v31	533	580, 544			i.p OH bending (25) [δBOO (15), δCBO (10) ], δCCC (25)
v32	516	526, 523	520	522	δCCC (37), δBOO (15)
v33	496	514, 514			τCCCC (21), τCBOH (20), τCCCH (19), τCCCF (10)
v34	461	449, 436			γOHAsym.(68) [τBOOH (35), τCBOH(33)], δCCF (10)
v35	456	464, 459	437		δCCF (30), δCCB (14), δCBO (14), τBOOH (10), τCBOH(10)
v36	417	422, 419			γCH (61) [τCCCC (39), τCCCH (22)], γOH (22) [τCBOH (12), τCCBO (10)]
v37	358	375, 368			δCBO (36), δCCF (29)
v38	310	339, 322			δBOO (23), vCB (23), δCBO (19)
v39	232	233, 233		250	γCF [τCCCF (44)], τCCCC (24), τCFCH (16)
v40	146	189, 186		180	ΓBOOH (89) [δCCB (63), δCBO (26)]
v41	134	142, 139		114	τCCCB (45), τCBCH (18), τCCBO (15)
v42	25	47, 29			τCCBO (97)

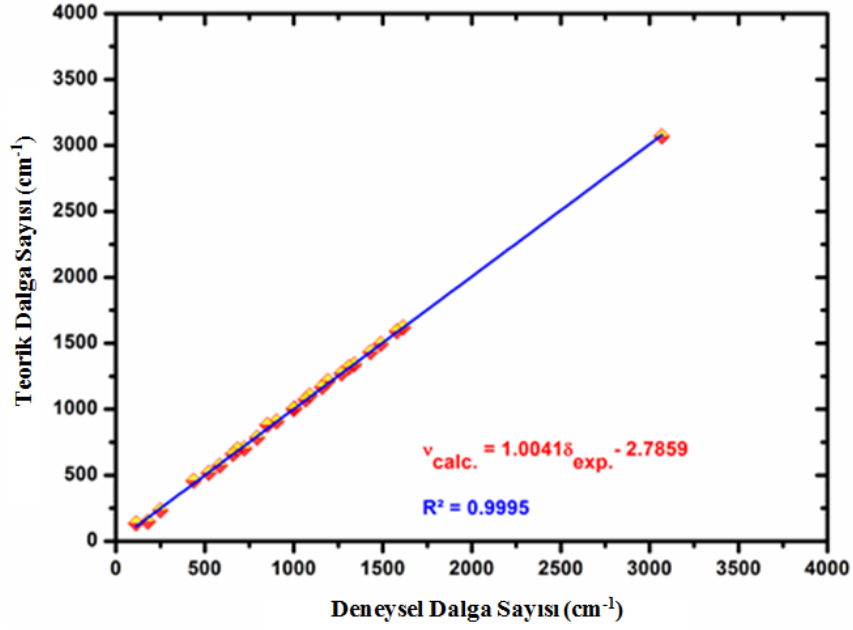
<sup>a</sup> v; gerilme, γ; düzlem dışı açılı bükülme, δ; düzlem içi açılı bükülme, τ; burulma, ρ; makaslama, φ; kıvrılma, Γ; sallanma.

B-O asimetrik gerilme titreşimi fenilboronik asit molekülünün IR spektrumunda 1350 cm<sup>-1</sup> [19], 2-florofenilboronik asit molekülünün FT-IR spektrumunda 1385 cm<sup>-1</sup>, FT-Raman spektrumunda 1370 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiştir [86]. Vargas ve arkadaşları bor komplekslerinde 1370 cm<sup>-1</sup> bandını B-O gerilme titreşim bandı olarak atamışlardır [95]. 3-FPBA molekülünün FT-IR spektrumunda 1340 cm<sup>-1</sup>, FT-Raman spektrumunda 1341 ve 1004 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiş ve 1366, 1338, 1005 cm<sup>-1</sup> ve 971

$\text{cm}^{-1}$ 'de bir asimetrik ve üç simetrik gerilme titreşimi hesaplanmıştır. Bu modlar teorik olarak genellikle  $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır [75, 80, 84, 86]. Fenil halkasındaki C-H gerilme titreşimi, bu titreşimler için karakteristik bölge olan  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir [96]. Bu çalışmada C-H gerilme titreşimleri monomer yapı için  $3011\text{-}3067\text{ cm}^{-1}$  aralığında, dimer yapı için  $3005\text{-}3068\text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır. Aynı titreşim FT-Raman'da  $3070\text{ cm}^{-1}$  ve FT-IR'de  $3069\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. Bu bandlar TED atamalarına göre %100 saf bandlardır.

C-C gerilme titreşimleri, fenilboronik asit molekülünde  $1620\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$  aralığında [19], 2-florofenilboronik asit molekülünün FT-IR spektrumunda  $1617\text{-}1034\text{ cm}^{-1}$  aralığında [86], 2,3-florofenilboronik asit molekülünün FT-IR spektrumunda  $1628, 1266, 1214$  ve  $1154\text{ cm}^{-1}$ , FT-Raman spektrumunda ise  $1626, 1590, 1474, 1292, 1269, 1215, 1148$  ve  $1065\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir [81]. C-C gerilme titreşimleri TC konformasyonunun monomer yapısı için  $1619\text{-}1431, 1070\text{-}1338, 999, 879$  ve  $693\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. FT-IR'de  $1612\text{-}1434, 1067, 1340, 1000, 848$  ve  $680\text{ cm}^{-1}$  ve FT-Raman'da  $1615\text{-}1432, 1088\text{-}1341, 852$  ve  $684\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. C-C titreşimine en büyük katkı  $1619$  ve  $1589\text{ cm}^{-1}$  de hesaplanmıştır ve bu titreşimler TED sonuçlarına göre %68 ve %65 saf mod olarak atanmıştır. Halka deformasyon bandı  $1257\text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır.

C-F gerilme titreşimi molekülün monomer ve dimer yapılarının her ikisi için de TED sonuçlarına göre diğer modlarla karışmış bir moddur. C-F gerilme titreşimi genellikle IR spektrumunda  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  aralığında çok kuvvetli bir band olarak gözlenmiştir [97, 98]. Narasimham ve arkadaşları C-F gerilme titreşimini IR spektrumunda  $1250\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlemişlerdir [99]. 3-FPBA molekülünde bu titreşim bandı FT-IR ve FT-Raman spektrumlarında sırasıyla  $1192, 848$  ve  $1191, 852\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiş ve teorik olarak monomer yapıda  $1211$  ve  $879\text{ cm}^{-1}$ , dimer yapıda  $1220, 1217, 877$  ve  $876\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

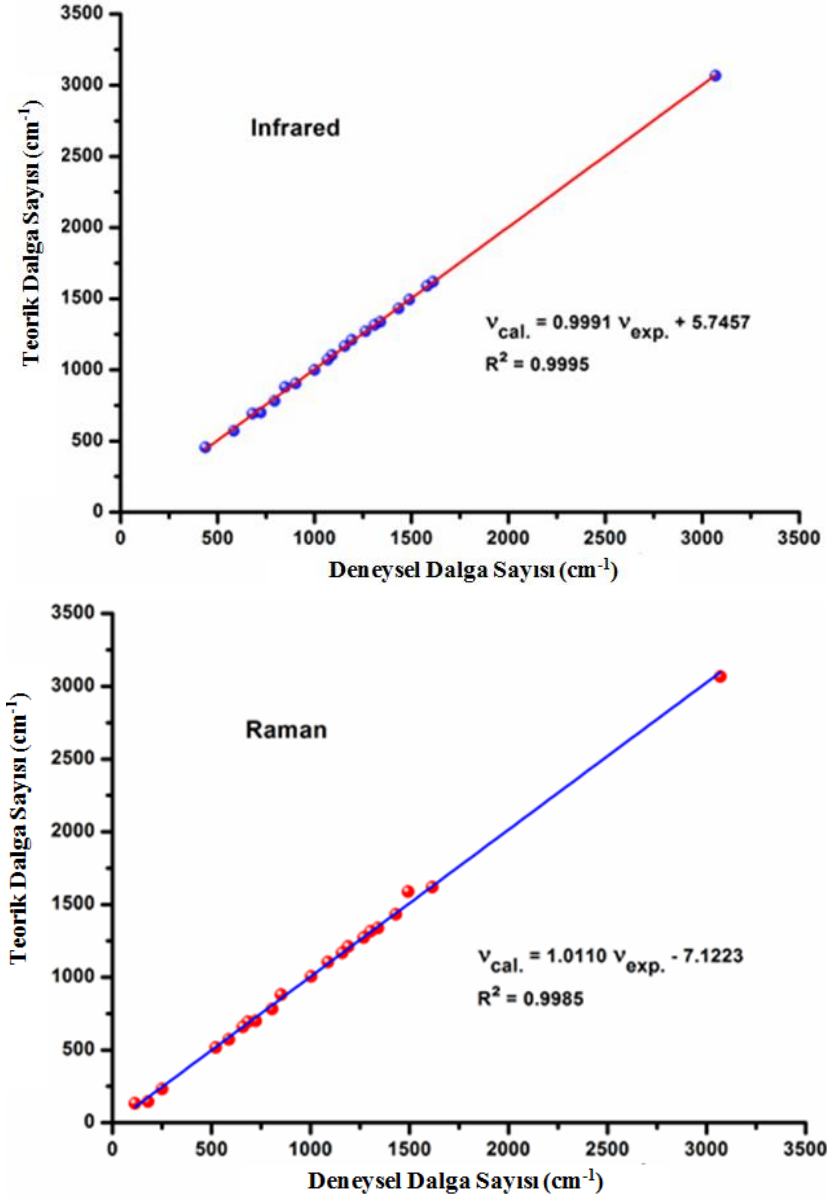


**Şekil 3.20.** 3-FFBA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayılarının korelasyon grafiği

Halka deformasyonunda torsiyon ve CCC açılı bükülme modları diğer modlarla karışmış ve FT-IR ve FT-Raman spektrumlarının bazı bölgelerinde gözlenmemiştir. CCC açılı bükülme bandına en büyük katkı  $1000 \text{ cm}^{-1}$ 'de FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. Bu band monomer yapıda  $999$  ve  $516 \text{ cm}^{-1}$ , dimer yapıda ise  $999$ ,  $998$  ve  $526$ ,  $523 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Titreşim frekanslarının değerleri yapılan literatür araştırmasında benzer çalışmalarda bulunan değerlerle uyum içindedir. Bu, korelasyon grafiklerinden de görülmektedir.





Şekil 3.21. 3-FFBA molekülünün IR ve Raman korelasyon grafiği IR ve Raman korelasyon grafiği

### 3.2.3. 3-Florofenilboronik asit molekülünün NMR analizi

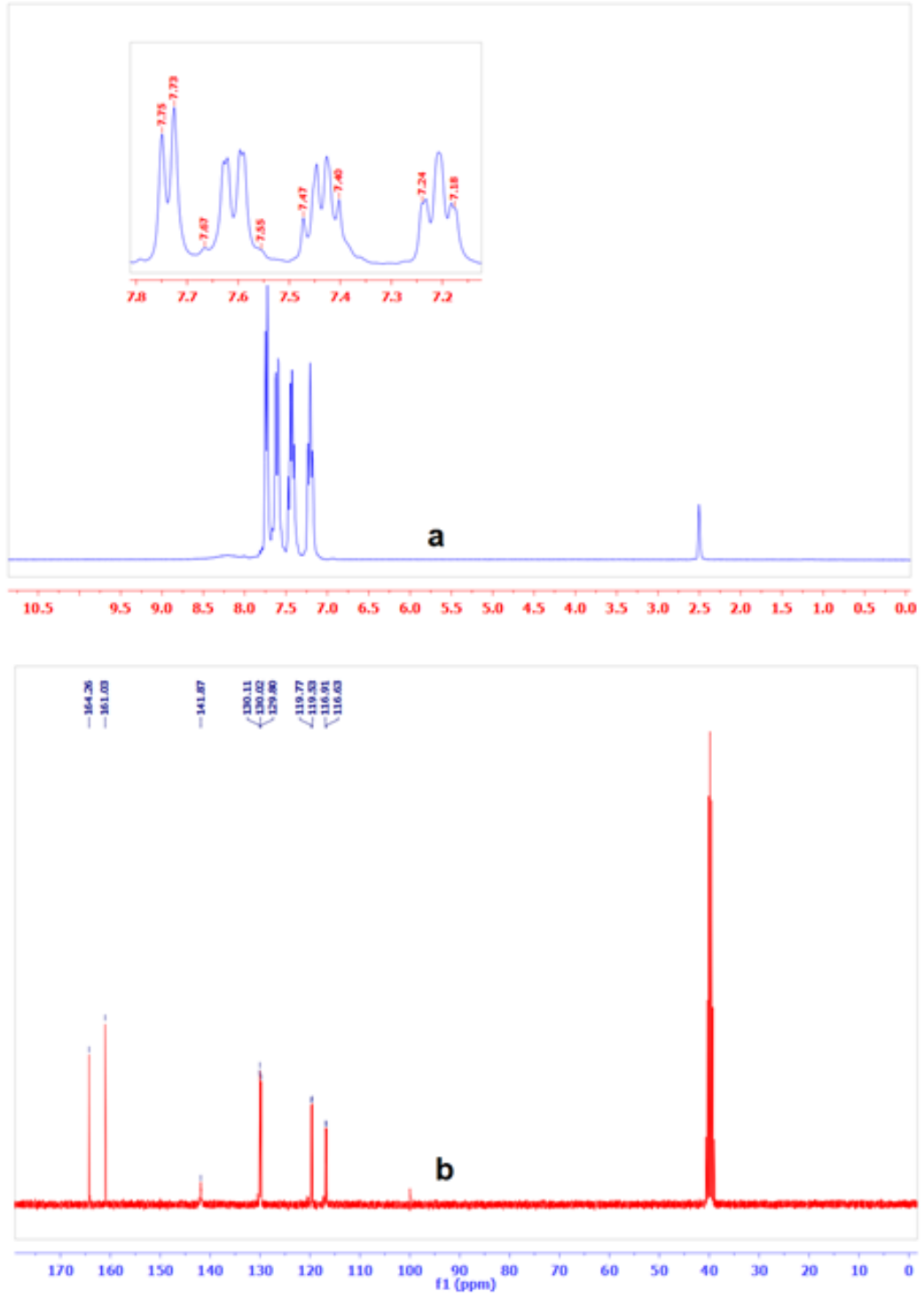
3-FPBA molekülünün <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR analizi teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Molekülün deneysel <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları DMSO çözücüsünde alınmış ve NMR spektrumları Şekil 3.22.'de verilmiştir. Teorik <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları GIAO metodu, B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde gaz

fazında ve IEFPCM/DMSO çözücüsünde hesaplanmıştır. DMSO çözücüsündeki deneysel ve teorik (monomer ve dimer)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymaları Çizelge 3.15.'te listelenmiştir.

**Çizelge 3.15.** 3-FFBA molekülünün deneysel ve teorik,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kaymaları

Atom	B3LYP		
	Deneysel	Monomer	Dimer
C(1)	129.80	131.01	137.90
C(2)	119.65	127.11	125.70
C(3)	162.64	174.13	171.65
C(4)	116.77	123.82	123.39
C(5)	141.87	134.94	134.84
C(6)	130.07	133.36	133.00
	Deneysel	Monomer	Dimer
H(10)	-	4.19	5.19
H(11)	-	6.02	8.22
H(12)	7.18-7.24	7.24	7.45
H(13)	7.40-7.47	7.47	7.65
H(14)	7.55-7.67	7.61	7.52
H(15)	7.73-7.75	7.78	7.95

Molekülde 6 tane hidrojen atomu vardır. Aromatik protonların kimyasal kaymaları genellikle 7.00-8.00 ppm aralığında gözlenmektedir.  $^1\text{H}$  kimyasal kaymaları monomer yapıda 7.78, 7.61, 7.47, 7.24, 6.02, 4.19 ppm ve dimer yapıda ise 7.95, 7.52, 7.65, 7.45, 8.22, 5.19 ppm olarak hesaplanmıştır. Dimer yapıdaki H14 ve H15 atomlarının kimyasal kaymaları monomer yapıdan daha büyük olarak hesaplanmıştır. Bu, H14 ve H15 atomlarının elektronik çevrelerinden kaynaklanmaktadır. Protonların deneysel kimyasal kaymaları 7.73-7.75, 7.55-7.67, 7.40-7.47 ve 7.18-7.24 ppm olarak gözlenmiştir. H10 ve H11 atomlarının deneysel kimyasal kaymaları bulunmamaktadır.

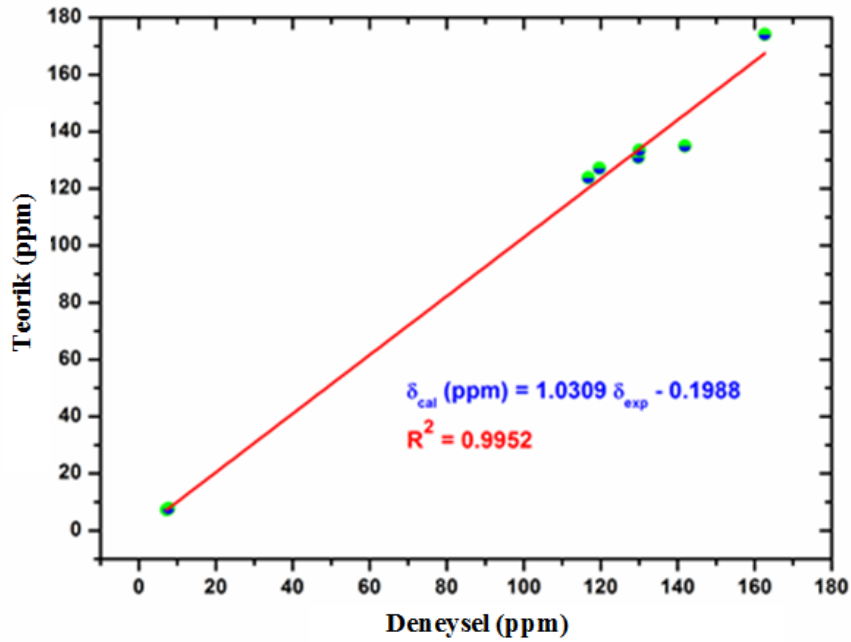


**Şekil 3.22.** 3-FPBA molekülünün  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Aromatik karbonlar genellikle 100-150 ppm kimyasal kayma değerleri ile spektrumun çakışık bölgelerinde sinyal verir [66, 67]. Molekülde teorik ve deneysel

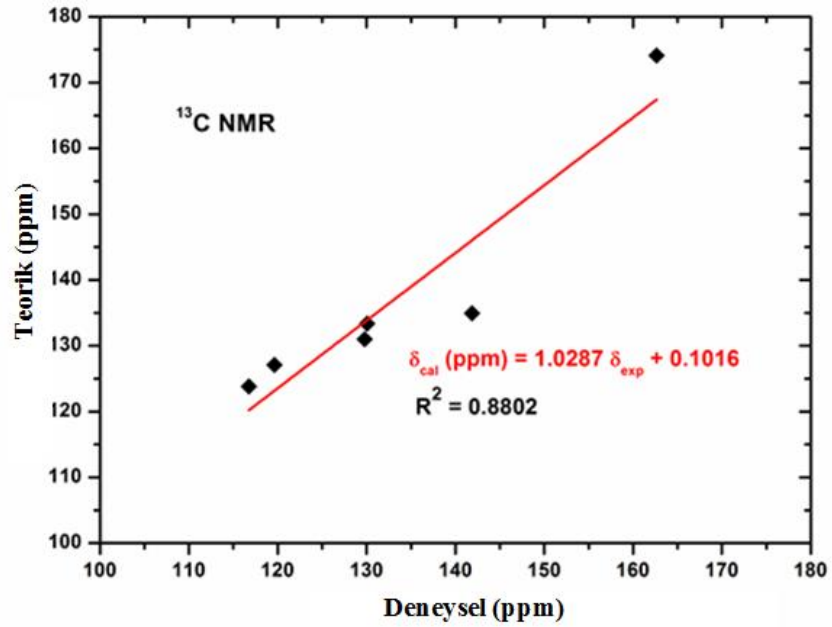
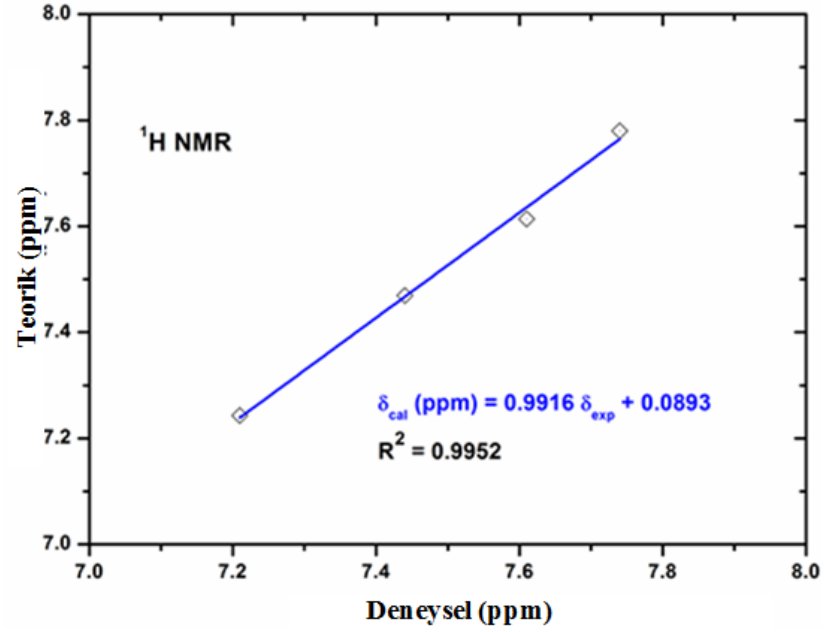
$^{13}\text{C}$  kimyasal kaymaları bu aralıktadır. Karbonların kimyasal kaymaları monomer yapıda 174.13, 134.94, 133.36, 131.01, 127.11 ve 123.82 ppm, dimer yapıda 171.65, 134.84, 133.00, 137.90, 125.70 ve 123.39 ppm olarak hesaplanmıştır. Deneysel kimyasal kaymalar ise 162.64, 141.87, 130.07, 128.80, 119.65 ve 116.77 ppm olarak kaydedilmiştir. C4 atomunun deneysel ve teorik kimyasal kayma değeri halkadaki diğer karbonların kimyasal kayma değerlerinden daha küçüktür. Bu elektronegatif olmayan B(OH)<sub>2</sub> grubundan kaynaklanabilir. C3 atomunun kimyasal kayma değeri ise diğerlerinden daha büyük olarak gözlenmiş ve hesaplanmıştır. Bu durum C4 atomunun elektronegatif özelliklere sahip olan flor atomuna bağlı olmasından kaynaklanabilir.

3-FPBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği Şekil 3.23.'te,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  korelasyon grafikleri Şekil 3.24.'te verilmiştir.



Şekil 3.23. 3-FPBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği

Teorik ve deneysel kimyasal kayma değerleri arasında küçük farklar görölmektedir. Bu durum çözücü etkisindeki molekülün, molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanabilir.

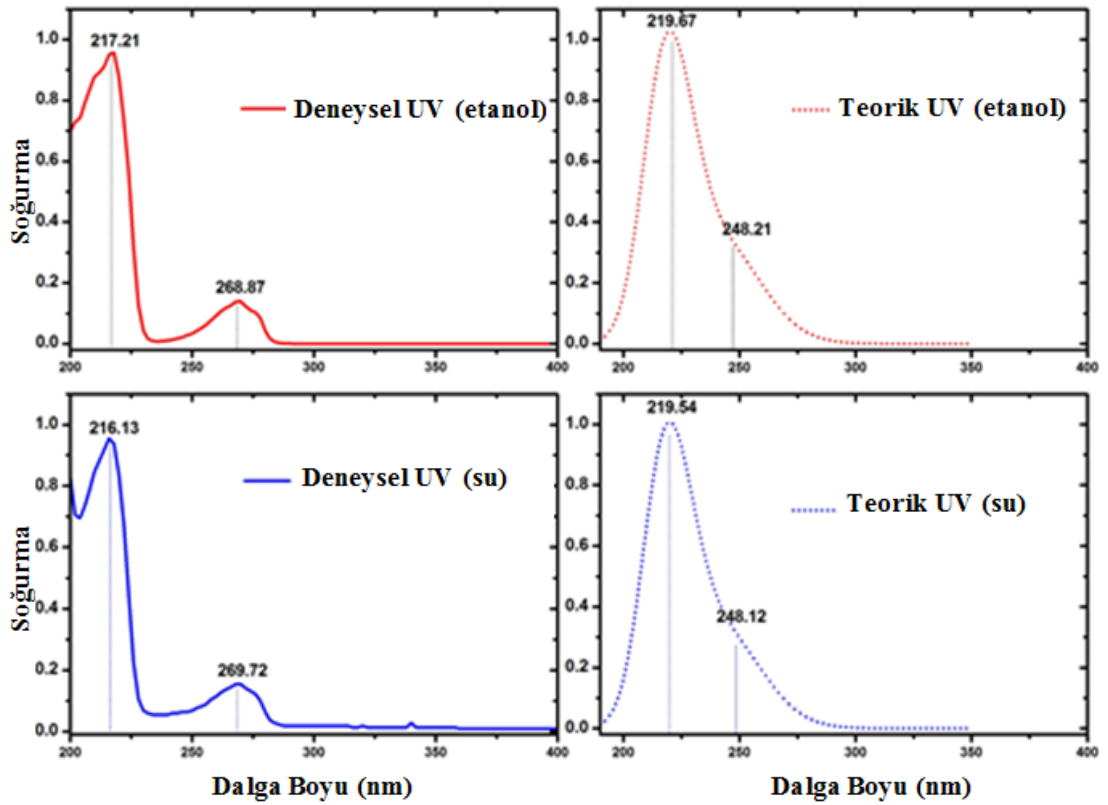


Şekil 3.24. 3-FFBA molekülünün <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C korelasyon grafikleri

### 3.2.4. 3-Florofenilboronik asit molekülünün elektronik özellikleri

#### 3.2.4.1. UV-Vis analizi

TD-DFT hesaplamaları, yarı deneysel hesaplamalardan daha uzun sürer ancak orta büyüklükteki moleküller için bu hesaplamalar kolaylıkla yapılabilir [59,60]. Bu sebeple 3-FPBA molekülünde TC konformasyonunun monomer ve dimer yapıları için UV-vis spektrumu, TD-DFT metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel UV-vis spektrumu oda sıcaklığında etanol ve su çözücülerinde alınmıştır. Teorik ve deneysel UV-vis spektrumları Şekil 3.25.'te verilmiştir.



Şekil 3.25. 3-FPBA molekülünün teorik ve deneysel UV-vis spektrumları

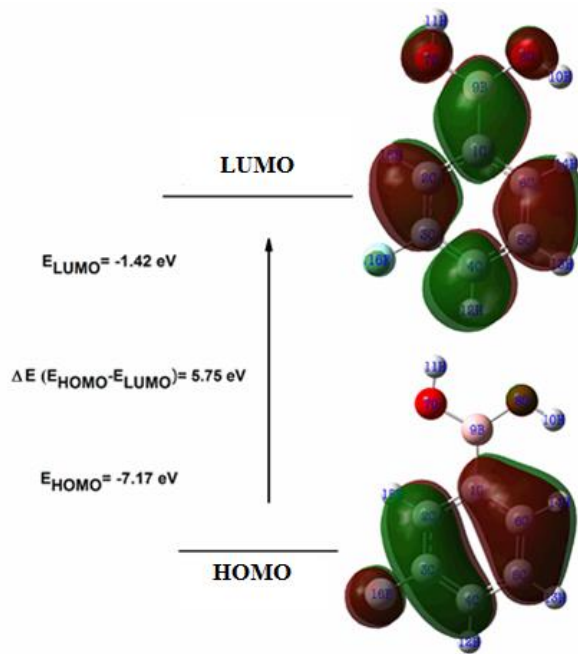
Deneysel soğurma dalga boyu etanolde 217.21 ve 268.87 nm, suda 216.13 ve 269.72 nm olarak gözlenmiştir. Teorik soğurma dalga boyu etanolde 248.21, 219.67 ve 202.75 nm, suda 248.12, 219.54 ve 202.40 nm olarak hesaplanmıştır. Her iki çözücüde de 202 nm değerli teorik soğurma bandı deneysel değerlerde görülmemektedir. Etanol ve su çözücüsünde hesaplanan soğurma dalga boyu, uyarılma enerjisi ve osilatör şiddeti değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılarak Çizelge 3.16.'da verilmiştir.

**Çizelge 3.16.** 3-FFBA molekülünün TC konformasyonun monomer ve dimer yapıları için, etanol, su ve gaz fazındaki deneysel ve teorik dalga boyu  $\lambda$  (nm), uyarılma enerjisi (eV) ve osilatör şiddeti ( $f$ ) değerleri

TD-DFT/ B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel	
$\lambda$ (nm)	E (eV)	$f$	işaretleme	Katkı Payı	$\lambda$ (nm)	E (eV)
<b>Monomer</b>						
Etanol						
248.21	4.9957	0.0376	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (18%), H $\rightarrow$ L (76%)	268.87	4.6119
219.67	5.6449	0.1487	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L (72%), H $\rightarrow$ L+1 (20%)	217.21	5.7088
202.75	6.1160	0.0026	$\pi-\pi^*$	H $\rightarrow$ L+2 (96%)		
Su						
248.12	4.9976	0.0369	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (18%), H $\rightarrow$ L (76%)	269.72	4.6119
219.54	5.6483	0.1460	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L (72%), H $\rightarrow$ L+1 (20%)	216.13	5.7088
202.40	6.1264	0.0024	$\pi-\pi^*$	H $\rightarrow$ L+2 (96%)		
Gaz						
248.54	4.98917	0.0257	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (17%), H $\rightarrow$ L (74%)		
218.91	5.66436	0.0975	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L (67%), H $\rightarrow$ L+1 (24%)		
212.52	5.83478	0.0054	$\pi-\pi^*$	H $\rightarrow$ L+2 (88%)		
<b>Dimer</b>						
Etanol						
248.38	4.9924	0.0773	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (36%), H $\rightarrow$ L (41%)	268.87	4.6119
248.34	4.9932	0.0006	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L (40%), H $\rightarrow$ L+1 (35%)		
226.85	5.4662	0.0024	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (50%), H $\rightarrow$ L (49%)	217.21	5.7088
Su						
248.28	4.9943	0.0760	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (35%), H $\rightarrow$ L (41%)	269.72	4.6119
248.24	4.9952	0.0006	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L (40%), H $\rightarrow$ L+1 (35%)		
226.81	5.4671	0.0023	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (50%), H $\rightarrow$ L (49%)	216.13	5.7088
Gaz						
248.69	4.9862	0.0526	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (35%), H $\rightarrow$ L (40%)		
248.67	4.9865	0.0004	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L (40%), H $\rightarrow$ L+1 (34%)		
227.94	5.4399	0.0011	$\pi-\pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (51%), H $\rightarrow$ L (49%)		

### 3.2.4.2. HOMO-LUMO analizi

Sınır molekül orbitalleri (FMO) olarak isimlendirilen HOMO-LUMO orbital enerjileri ve enerji farkı TD-DFT metodu kullanılarak 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmıştır. 3-FPBA molekülü için HOMO enerjisi -7.17 eV, LUMO enerjisi -1.42 eV, HOMO-LUMO enerji farkı 5.75 eV olarak hesaplanmış ve Şekil 3.26.'da verilmiştir. Bu grafikte kırmızı renk pozitif fazı yeşil renk ise negatif fazı göstermektedir. HOMO orbitalleri halkada ve B(OH)<sub>2</sub> grubunda yoğunlaşırken, LUMO orbitalleri H10 ve H11 atomları dışında bütün yapıda yoğunlaşmıştır.



Şekil 3.26. 3-FPBA molekülünün HOMO-LUMO enerji grafiği

HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve aralarındaki enerji farkı molekülün monomer ve dimer yapıları için gaz fazında, su ve etanol çözücülerinde hesaplanmıştır. Gaz fazı ve çözücülerde hesaplanan enerji değerleri Çizelge 3.17.'de verilmiştir. Molekül için ayrıca kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve elektrofillik indeks değerleri de hesaplanmış ve Çizelge 3.17.'de verilmiştir. Kimyasal sertlik monomer yapı için gaz fazında 2.88 eV, etanol ve su çözücülerinde 2.89 eV olarak hesaplanmıştır.



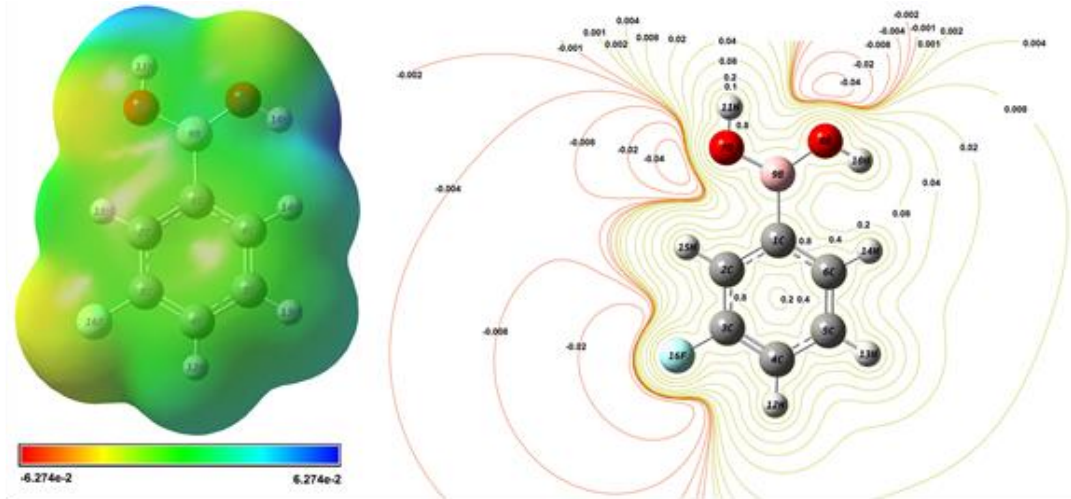
**Çizelge 3.17.** 3-FFBA molekülünün TD-DFT metoduyla hesaplanan enerji değerleri

Parametre	Monomer			Dimer		
	Gaz	Etanol	Su	Gaz	Etanol	Su
$E_{\text{toplam}}$ (Hartree)	-507.6642397	-507.6728643	-507.6732822	-1015.343844	-1015.35763	-1015.358305
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-7.17	-7.19	-7.19	-7.21	-7.20	-7.20
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-1.42	-1.42	-1.42	-1.48	-1.44	-1.44
$E_{\text{HOMO}-1}$ (eV)	-7.51	-7.51	-7.51	-7.21	-7.20	-7.20
$E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	-0.66	-0.64	-0.64	-1.44	-1.41	-1.41
$E_{\text{LUMO}+2}$ (eV)	-0.60	-0.35	-0.34	-0.75	-0.65	-0.65
<b><math>E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO gap}}</math> (eV)</b>	<b>6.09</b>	<b>6.09</b>	<b>6.09</b>	<b>5.73</b>	<b>5.76</b>	<b>5.76</b>
<b><math>E_{\text{HOMO}-\text{LUMO gap}}</math> (eV)</b>	<b>5.75</b>	<b>5.77</b>	<b>5.77</b>	<b>5.73</b>	<b>5.76</b>	<b>5.76</b>
<b><math>E_{\text{HOMO}-\text{LUMO}+2 \text{ gap}}</math> (eV)</b>	<b>6.57</b>	<b>6.84</b>	<b>6.85</b>	<b>6.46</b>	<b>6.55</b>	<b>6.55</b>
<b><math>E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO}+2 \text{ gap}}</math> (eV)</b>	<b>6.91</b>	<b>7.16</b>	<b>7.17</b>	<b>6.46</b>	<b>6.55</b>	<b>6.55</b>
Kimyasal Sertlik(h)	2.88	2.89	2.89	2.87	2.88	2.88
Elektronegativite( $\chi$ )	4.30	4.31	4.31	4.35	4.32	4.32
Kimyasal Potansiyel ( $\mu$ )	-4.30	-4.31	-4.31	-4.35	-4.32	-4.32
Elektrofilik İndeks ( $\omega$ )	3.21	3.21	3.21	3.29	3.24	3.24

Monomer yapı için gaz fazındaki elektronegatiflik değeri etanol ve su çözücülerinde hesaplanan değerden daha küçük iken dimer yapıda bu değer daha büyüktür. Kimyasal potansiyel, elektronegatifliğe göre ters değerlerdedir. Elektrofillik indeks ise monomer yapı için gaz fazında, etanol ve su çözücülerinde aynı değerdedir.

### 3.2.4.3. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)

Elektrostatik potansiyel yüzeyi çizilirken farklı veriler için farklı renkler kullanılır. Potansiyel kırmızı renkten maviye doğru artma eğilimindedir. Kırmızı ve mavi renkler sırasıyla elektron itici ve çekici reaksiyonları gösterir. Molekül için bu renkler -0.06274 a.u. (koyu kırmızı) - 0.06274 a.u. (koyu mavi) değerleri arasındadır ve molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) 3D yüzey ve 2D kontör şeklinde Şekil 3.27.'de verilmiştir. Molekülde pozitif potansiyel H12 atomu dışındaki H atomları yakınlarında iken negatif potansiyel oksijen ve flor atomu etrafındadır. Bu sonuçlara göre H atomu (özellikle H10 ve H11) kuvvetli elektron çekici, O atomu ise kuvvetli elektron itici reaksiyonları içerir.



Şekil 3.27. 3-FPBA molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) ve 2D kontör

Oksijen ve flor atomunun çevresindeki 2D kontör değerleri bu atomların elektronca zengin, hidrojen atomunun çevresindeki değerler ise bu atomun elektronca fakir olduğunu gösterir. Nükleofilik ve elektrofilik bölgeler sırasıyla -0.04 a.u. ve 0.8 a.u. değerindedir.

#### 3.2.4.4. Mulliken atomik yükleri

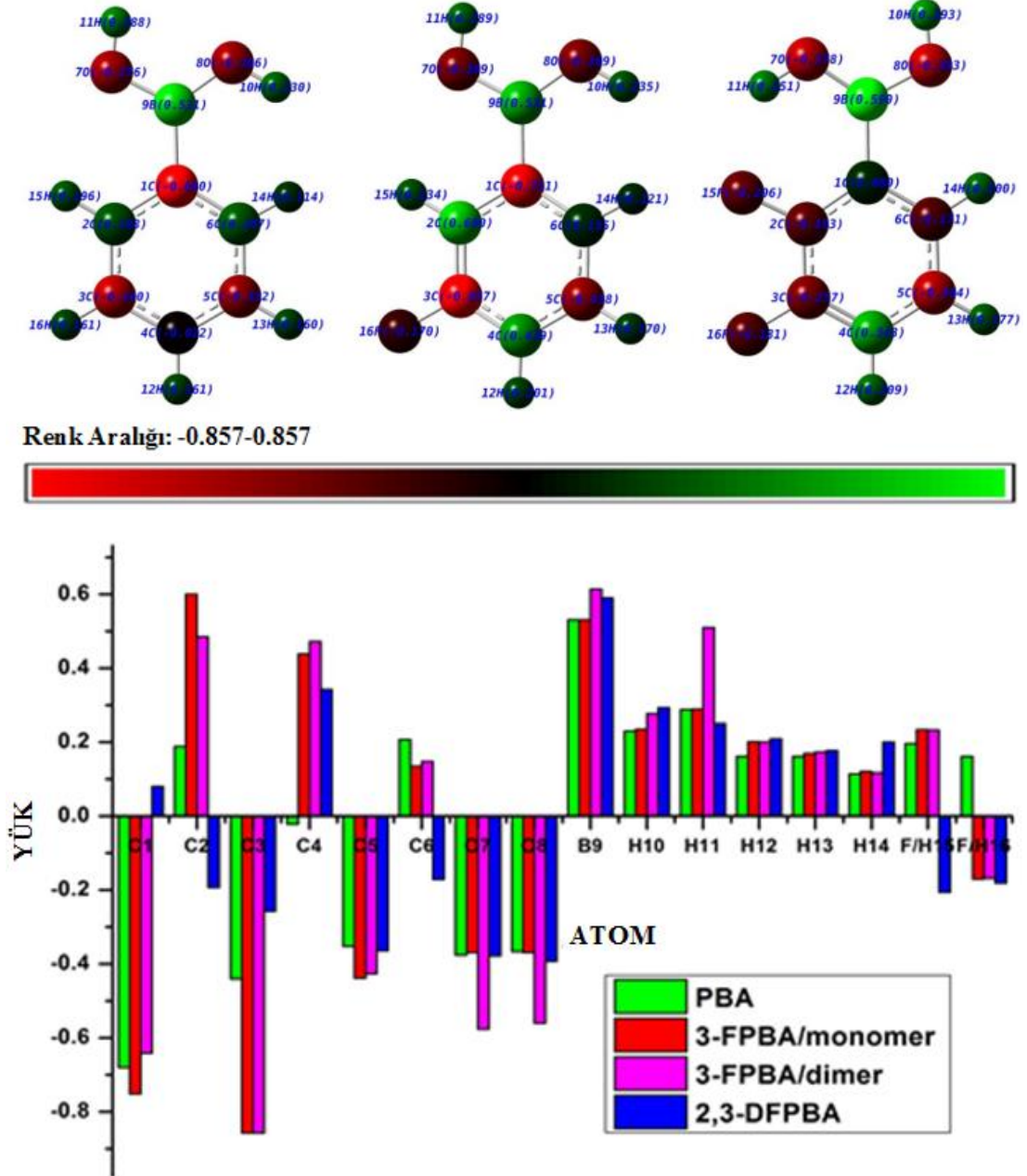
DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanan 3-FPBA molekülünün TC konformasyonunun monomer ve dimer formları, fenilboronik asit ve 2,3 diflorofenilboronik asit [81] moleküllerinin Mulliken atomik yükleri Çizelge 3.18.'de listelenmiştir. Çalışılan molekülün monomer yapısı için Mulliken atomik yük dağılımı Şekil 3.28.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.18.** 3-FFBA (monomer ve dimer), FBA ve 2,3DFFBA moleküllerinin mulliken yükleri

Atom	FBA	3-FFBA		2,3-DFFBA
	monomer	monomer	dimer	monomer
C1	-0.680	-0.751	-0.641	0.080
C2	0.188	0.600	0.485	-0.193
C3	-0.440	-0.857	-0.857	-0.257
C4	-0.022	0.439	0.473	0.343
C5	-0.352	-0.438	-0.427	-0.364
C6	0.207	0.135	0.148	-0.171
O7	-0.376	-0.369	-0.576	-0.393
O8	-0.366	-0.369	-0.561	-0.378
B9	0.531	0.531	0.614	0.590
H10	0.230	0.235	0.277	0.251
H11	0.288	0.289	0.510	0.293
H12	0.161	0.201	0.200	0.209
H13	0.161	0.170	0.173	0.177
H14	0.114	0.121	0.117	0.200
F15/H15	0.196	0.234	0.233	-0.206
F16/H16	0.161	-0.170	-0.168	-0.181

Moleküldeki B(OH)<sub>2</sub> grubunun yük dağılımı diğer moleküllerin yük dağılımı ile aynıdır ancak halkanın yük dağılımı diğer moleküllerden farklıdır. C1 atomu fenilboronik asit ve 3-FPBA moleküllerinde negatif iken 2,3-FPBA molekülünde pozitif değer göstermektedir [81]. Bu durum, C1 atomu yakınlarındaki flor

atomundan kaynaklanabilir. Aynı etkileşim C2 ve C6 atomlarının mulliken yüklerinde de görülmektedir. 3-FPBA ve PBA moleküllerinin O-H grubundan etkilendikleri söylenebilir. Bütün moleküllerde hidrojen atomları alıcı durumundadır ve pozitif değere sahiptirler. Molekülün monomer ve dimer yapıları benzer dağılımlar göstermektedir.



Şekil 3.28. 3-FPBA molekülünün Mulliken yük dağılımı

### 3.2.5. 3-Florofenilboronik asit molekülünün termodinamik özellikleri

Molekülün optimize edilmiş yapısının minimum enerjisi -507.6642397 a.u. olarak DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanmıştır. Sıfır nokta enerjisi, rotasyonel sabiti, termal enerjisi, öz ısı, entropi ve dipol moment gibi termodinamik parametreler monomer yapı için C1 ve Cs simetrisi için ayrı ayrı hesaplanmış ve Çizelge 3.19.'da listelenmiştir. Öz ısı (C), entropi (S) ve entalpi (H) değerleri, 100-700 K aralığında, sıcaklık 50 K artırılarak, termodinamik fonksiyonların sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve değerler Çizelge 3.20.'de verilmiştir.

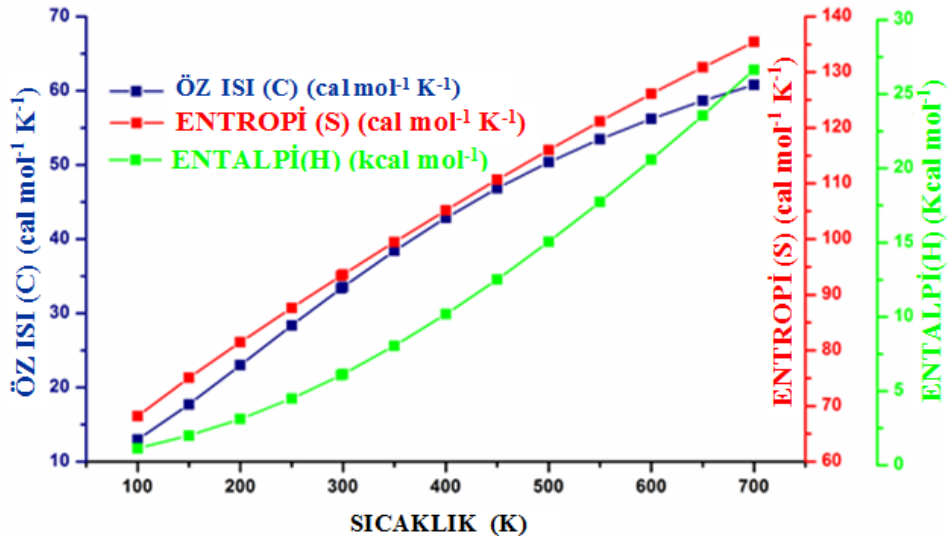
**Çizelge 3.19.** 3-FFBA molekülünün 298.15 K hesaplanan termodinamik parametreleri

Konformasyon	<i>Trans-Cis</i> (TC)	<i>Cis-Trans</i> (CT)	<i>Trans-Trans</i> (TT)	<i>Cis-Cis</i> (CC)
<b><i>C<sub>1</sub> simetri</i></b>				
SCF enerji (a.u.)	-507.6642397	-507.6640999	-507.66119	-507.6589217
Sıfır nokta tit. enerjisi (kcal mol <sup>-1</sup> )	72.96015	72.96128	72.75919	73.08993
Rotasyonel Sabit (GHz)	2.53722	2.56542	2.54010	2.52336
	0.86552	0.85736	0.86998	0.84829
	0.64594	0.64261	0.64803	0.65563
Öz Isı, C <sub>v</sub> (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	33.359	33.377	33.696	33.227
Entropi, S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	93.405	95.177	92.567	92.255
Dipol moment (Debye)	2.7815	0.5152	3.6445	2.7449
Sanal Frekans	-	-	-	-
<b><i>C<sub>s</sub> simetri</i></b>				
SCF enerji (a.u.)	-507.6642254	-507.66407732	-507.66118	-507.6576569
Sıfır nokta tit. enerjisi (kcal mol <sup>-1</sup> )	72.87732	72.89764	72.75629	72.65927
Rotasyonel Sabit (GHz)	2.53742	2.56539	2.54032	2.54124
	0.86580	0.85740	0.86994	0.85923
	0.64554	0.64262	0.64802	0.64212
Öz Isı, C <sub>v</sub> (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	31.441	31.445	33.702	31.853
Entropi, S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	87.369	87.413	92.61	87.751
Dipol moment (Debye)	2.7873	0.5171	3.6493	2.8905
Sanal Frekans	-12.70 cm <sup>-1</sup>	-23.34 cm <sup>-1</sup>	-	-81.27 cm <sup>-1</sup>

**Çizelge 3.20.** 3-FFBA molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri.

T (K)	C (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	H (kcal mol <sup>-1</sup> )
100	12.961	68.157	1.127
150	17.728	75.091	1.991
200	22.998	81.479	3.107
250	28.350	87.630	4.491
298.15	33.359	93.405	6.073
300	33.547	93.625	6.139
350	38.417	99.473	8.039
400	42.860	105.163	10.172
450	46.837	110.680	12.515
500	50.361	116.010	15.047
550	53.468	121.148	17.743
600	56.210	126.094	20.586
650	58.638	130.850	23.558
700	60.799	135.423	26.645

Moleküler titreşim yoğunlukları sıcaklıkla arttığından, termodinamik fonksiyonların da sıcaklık artışıyla arttıkları gözlenmiştir. Termodinamik fonksiyonların korelasyon grafiği Şekil 3.29.'da verilmiştir. Molekül için yapılan termodinamik hesaplamalar sadece gaz fazında yapılmıştır. Sonuçlar benzer bileşiklerle uyum içindedir [81].



**Şekil 3.29.** 3-FFBA molekülünün öz ısı, entropi, entalpi ve sıcaklık değerlerinin korelasyon grafiği

### 3.2.6. 3-Florofenilboronik asit molekülünün nonlinear optik özellikleri ve dipol moment

3-FPBA molekülü için dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri, optimizasyon yapıldıktan sonra çıktı dosyasından alınıp, birimleri esu değerlerine çevrilerek Çizelge 3.21.2de listelenmiştir.

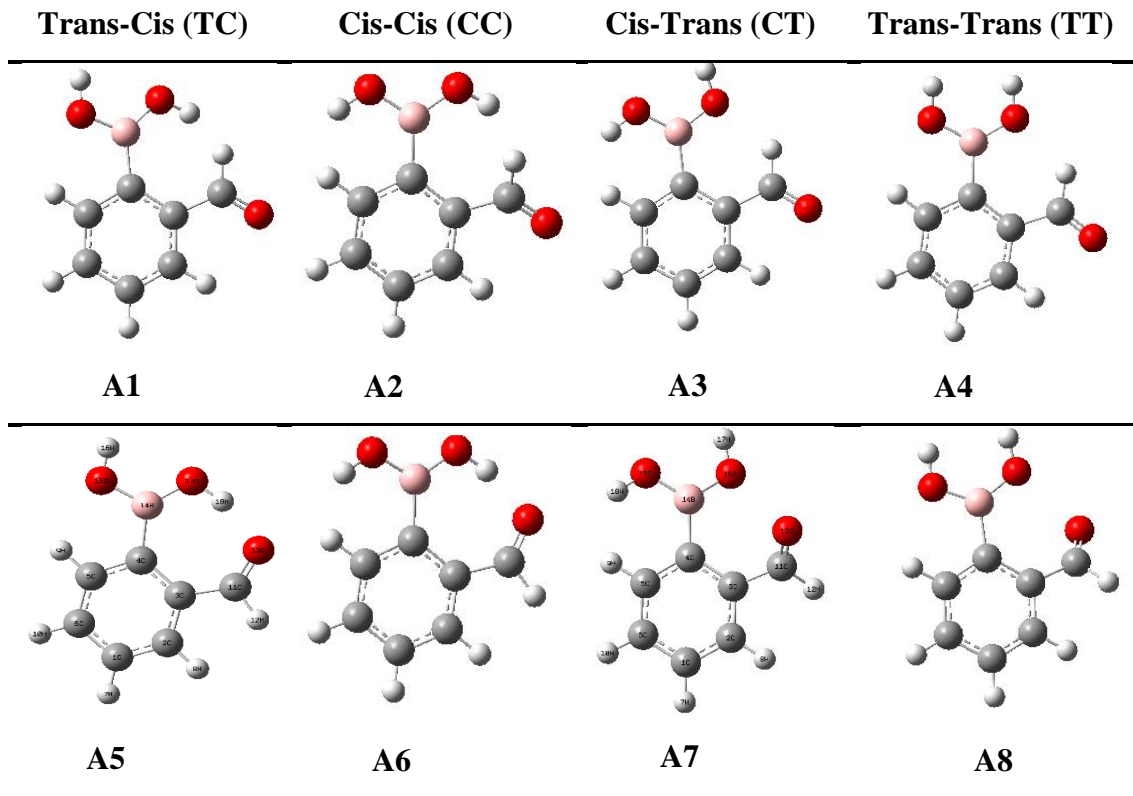
NLO (nonlinear optik) özelliklerinin daha aktif olması için dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin yüksek olması gerekir. 3-FPBA molekülünde homojen bir yük dağılımı olduğundan büyük bir dipol momente sahip değildir. Dipol moment 2.7815 Debye olarak hesaplanmıştır. En yüksek dipol moment değeri  $\mu_y$  (2.5809 Debye) bileşeninde, en küçük dipol moment değeri  $\mu_z$  (0.1312) bileşeninde gözlenmiştir. Moleküler hiperpolarizebilite değerinin büyüklüğü NLO sistemleri için önemli bir faktördür. Bu değer  $2330.839482 \times 10^{-33}$  esu olarak hesaplanmıştır. Bu değer normal değerlerden daha büyüktür.

**Çizelge 3.21.** 3-FFBA molekülünün dipol moment  $\mu$  (D), polarizebilite  $\alpha$  (a.u.), ortalama polarizebilite  $\alpha_o$  ( $\times 10^{-24}$  esu), polarizebilite anizotropisi  $\Delta\alpha$  ( $\times 10^{-24}$  esu) ve hiperpolarizebilite  $\beta$  ( $\times 10^{-33}$  esu) değerleri

$\mu_x$	1.0287	$\beta_{xxx}$	1130.1300
$\mu_y$	2.5809	$\beta_{xyy}$	-375.6973
$\mu_z$	0.1312	$\beta_{xyy}$	21.1514
$\mu_0$	2.7815	$\beta_{yyy}$	42.9678
$\alpha_{xx}$	16.371808	$\beta_{xxz}$	388.8820
$\alpha_{xy}$	-2.382636	$\beta_{xyz}$	33.4856
$\alpha_{yy}$	8.298063	$\beta_{yyz}$	375.5235
$\alpha_{xz}$	0.125728	$\beta_{xzz}$	86.3652
$\alpha_{yz}$	-0.004875	$\beta_{yzz}$	-46.2061
$\alpha_{zz}$	14.501033	$\beta_{zzz}$	1174.0092
$\alpha_{tot}$	13.056968	$\beta_x$	1237.64656
al		$\beta_y$	-378.9355416
$\Delta\alpha$	29.28633309	$\beta_z$	1938.414697
		$\beta$	2330.839482

### 3.3. 2-formilfenilboronik asit molekülü

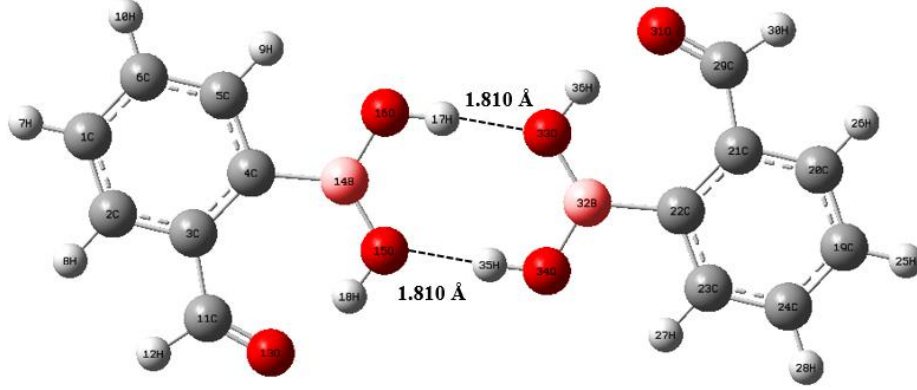
2-formilfenilboronik asit molekülü DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Molekülün sahip olduğu trans-trans (TT), trans-cis (TC), cis-trans (CT), cis-cis (CC) konformasyonları oksijen atomunun durumuna göre yeniden düzenlenmiş ve molekülün 8 konformasyonu için enerjileri hesaplanmıştır. Molekülün en kararlı konformasyonu oksijen atomunun yukarı yönlü olduğu CT konformasyonudur (A7). Molekülün konformasyonları Şekil 3.30.'da verilmiştir.



Şekil 3.30. 2-FrFBA molekülünün minimum enerjili yapıları

Molekülün en kararlı hali olan CT konformasyonunun dimer yapısı da incelenmiş ve Şekil 3.31.'de verilmiştir.





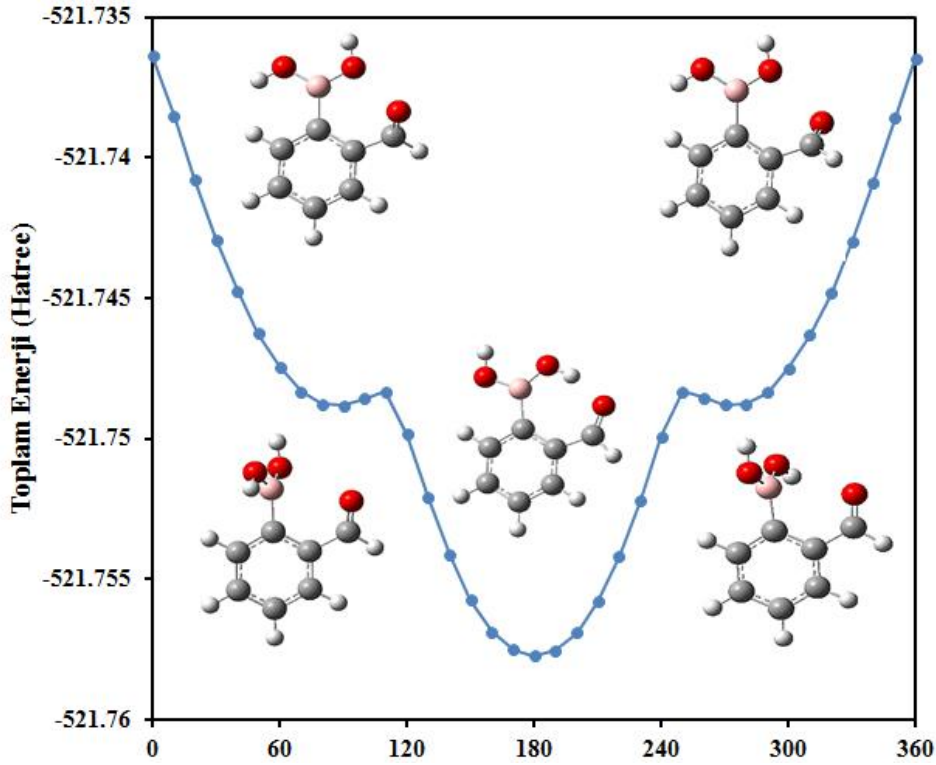
**Şekil 3.31.** 2-FrFBA molekülünün CT konformasyonunun dimer yapısı

$C_1$  simetri grubunda yapılan hesaplamalarda konformasyonlarda negatif frekans görülmektedir. Konformasyonların enerjileri ve enerji farkları Çizelge 3.22.'de verilmiştir. Referans olarak CT konformasyonu alınmış ve diğer konformasyonların enerjileri bu konformasyonla ilgili olarak verilmiştir.

**Çizelge 3.22.** 2-FrFBA molekülünün konformasyonlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları

Konformasyon	Enerji	Enerji Farkları <sup>a</sup>
$C_1$ simetri	(Hartree)	(Hartree)
A7	-521.7577209	0.0000
A5	-521.7577208	0.0000
A1	-521.7477458	0.0100
A3	-521.7477371	0.0100
A6	-521.7477217	0.0100
A8	-521.7440541	0.0137
A2	-521.7439678	0.0138
A4	-521.7438689	0.0139

<sup>a</sup>Enerji farkları en kararlı yapı olan A7 konformasyonuna göre verilmiştir.



**Şekil 3.32.** 2-FrFBA molekülünün CT konformasyonunun potansiyel enerji yüzeyi

CT konformasyonunun potansiyel enerji yüzeyi, B(OH)<sub>2</sub> grubunun (H<sub>16</sub>-O<sub>14</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>) 10<sup>0</sup> aralıklarla 0-360<sup>0</sup> aralığında döndürülerek çizilmiştir. CT konformasyonunun potansiyel enerji yüzeyi Şekil 3.32.'de verilmiştir. CT konformasyonu 180<sup>0</sup> yakınlarında bir yerel minimuma sahiptir.

### 3.3.1. 2-formilfenilboronik asit molekülünün geometrik parametreleri

2-formilfenilboronik asit molekülünün kristal yapısı mevcut değildir. Ancak molekülün dimer yapısı ile ilgili bir çalışma bulunduğundan geometrik parametrelerin değerleri bu çalışma ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Molekülün CT konformasyonunun monomer ve dimer yapıları için optimize yapı parametreleri (bağ uzunları ve bağ açıları) hesaplanmış ve Çizelge 3.23.'te verilmiştir.

**Çizelge 3.23.** 2-FrFBA molekülünün geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	B3LYP 6-311G++(d,p)			Bağ Açılımları (°)	B3LYP 6-311G++(d,p)		Referans
	Monomer	Dimer	Referans <sup>a</sup>		Monomer	Dimer	
C1-C2	1.389	1.388	1.388	C2-C1-C6	118.8	118.8	
C1-C6	1.391	1.391	1.391	C2-C1-H7	120.4	120.4	120.3
C1-H7	1.084	1.084	1.083	C6-C1-H7	120.8	120.8	
C2-C3	1.406	1.406	1.406	C1-C2-C3	121.6	121.5	
C2-H8	1.085	1.085	1.085	C1-C2-H8	119.5	119.6	
C3-C4	1.425	1.426	1.425	C3-C2-H8	118.9	118.9	118.9
C3-C11	1.477	1.475	1.474	C2-C3-C4	120.3	120.4	
C4-C5	1.403	1.402	1.402	C2-C3-C11	113.3	113.3	113.2
C4-B14	1.594	1.599	1.598	C4-C3-C11	126.4	126.4	126.3
C5-C6	1.395	1.395	1.395	C3-C4-C5	116.5	116.4	
C5-H9	1.083	1.083	1.082	C3-C4-B14	128.3	129.0	
C6-H10	1.085	1.085	1.084	C5-C4-B14	115.2	114.6	
C11-H12	1.106	1.106	1.105	C4-C5-C6	122.7	122.8	
C11-O13	1.220	1.221	1.221	C4-C5-H9	118.1	117.8	
O13-H18	1.689	1.652	1.653	C6-C5-H9	119.2	119.4	119.3
B14-O15	1.351	1.369	1.368	C1-C6-C5	120.1	120.2	
B14-O16	1.375	1.355	1.355	C1-C6-H10	120.2	120.1	120.1
O15-H18	0.980	0.984	0.984	C5-C6-H10	119.7	119.7	
O16-H17	0.963	0.979	0.978	C3-C11-H12	113.3	113.4	113.4
O15-H35		1.810	1.810	C3-C11-O13	128.5	128.5	128.5
O17-H33		1.810	1.810	H12-C11-O13	118.2	118.0	
				C4-B14-O15	126.9	124.7	124.7
				C4-B14-O16	115.1	115.8	115.8
				O15-B14-O16	118.0	119.5	119.4
				B14-O15-H18	112.9	112.8	112.8
				B14-O16-H17	111.0	114.6	114.4
				B14-O16-H35		127.5	127.6
				H17-O33-B32		127.5	127.6

<sup>a</sup> Ref. [100] dan alınmıştır.

C-C bağ uzunlukları fenilboronik asit molekülünde 1.378-1.404 Å aralığında gözlenmiştir [20]. 2-formilfenilboronik asit molekülünde 1.388-1.425 Å, 3-formilfenilboronik asit molekülünde 1.388-1.405 Å, 4-formilfenilboronik asit molekülünde 1.387-1.407 Å [100] ve pentaflorofenilboronik asit molekülünde 1.376-1.388 Å olarak hesaplanmıştır [84]. C-C bağ uzunlukları CT konformasyonunun monomer yapısında 1.389-1.425 Å, dimer yapıda ise 1.388-1.426 Å aralığında hesaplanmıştır. C-C ve C-H bağ uzunlukları formilfenilboronik asit molekülleriyle iyi uyum sağlamaktadır.

B-O bağ uzunluğu genellikle 1.359 Å olarak gözlenmiştir [101]. Fenilboronik asit molekülünde bu bağ 1.362 ve 1.378 Å olarak gözlenmiştir [20]. 2-formilfenilboronik

asit molekülünde 1.355, 1.368 Å, 3-formilfenilboronik asit molekülünde 1.350, 1.391 Å, 4-formilfenilboronik asit molekülünde 1.350-1.390 Å [100] ve pentaflorofenilboronik asit molekülünde her iki B-O bağ uzunluğu da 1.356 Å olarak hesaplanmıştır [84]. 2-FrFBA molekülünde bu bağ uzunluğu monomer yapıda 1.351, 1.375 Å, dimer yapıda 1.369, 1.355 Å olarak hesaplanmıştır.

Deneysel olarak fenilboronik asit molekülünde C-B bağ uzunluğu 1.568 Å olarak gözlenmiştir [20]. Moleküldeki C-B bağ uzunlukları diğer boron bileşiklerinden biraz daha büyüktür. Bu, moleküle bağlı olan formil kısmının elektron çekim gücünün bu bağı zayıflatmasından kaynaklanabilir. Ancak birkaç fenilboronik asit molekülü ve referans alınan moleküldeki C-B bağ uzunlukları çalışılan moleküle uyum içindedir ve değerleri Çizelge 3.23.'te verilmiştir.

4-amino-5-klor-2-metoksilbenzoik asit molekülünde C=O bağı 1.207 Å [102], 4-butyl benzoik asit molekülünün monomer yapısında 1.21 Å, dimer yapısında ise 1.23 Å olarak hesaplanmıştır [103]. Bu bağ uzunluğu Natalia ve arkadaşları tarafından 1.221 Å olarak hesaplanmıştır [100]. 2-FrFBA molekülünün monomer yapısı için 1.220 Å ve dimer yapı için 1.221 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağ uzunluğu diğer moleküllerdeki C=O çift bağ uzunluklarıyla uyum içindedir.

Fenil halkasındaki C-C-C bağ açıları fenilboronik asit molekülünde 117.7-121.1<sup>0</sup> aralığında hesaplanmış [19] ve 117.2-121.8<sup>0</sup> aralığında gözlenmiştir [20]. Çalışılan molekülde bu bağ açıları monomer yapıda 116.5-122.7<sup>0</sup>, dimer yapıda 116.4-122.8<sup>0</sup> aralıklarında hesaplanmıştır. C3-C4-C5 bağ açısı normal değerden (120<sup>0</sup>) biraz küçük, C4-C5-C6 bağ açısı biraz daha büyüktür. Bu durum, formil ve B(OH)<sub>2</sub> gruplarından kaynaklanabilir.

### 3.3.2. 2-formilfenilboronik asit molekülünün titreşim spektrumları

C<sub>1</sub> simetri grubuna sahip olan 2-FrFBA molekülü 18 atom ve 48 temel titreşime sahiptir. Titreşim dalga sayıları CT konformasyonuna göre 6-311++G(d,p) temel

setinde hesaplanmış ve toplam enerji dağılımına (TED) göre atamaları yapılmıştır. TED sonuçlarına göre ataması yapılan titreşim modları Çizelge 3.24.'te verilmiştir.

**Çizelge 3.24.** 2-FrFBA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayıları

No	Deneysel Dalga Sayıları		Teorik Dalga Sayıları			TED	
	Dispersive Raman	FT-IR	Frekans	I <sub>IR</sub>	S <sub>Ra</sub>	I <sub>Ra</sub>	İşaretleme <sup>a</sup>
1			57	0.22	1.08	1.00	τCCBO (95)
2			94	0.69	2.65	0.95	τCCCC (21), τCCCB (47)
3	179		160	0.18	0.63	0.09	τCCCB (19), τCCCO (37)
4			232	5.79	0.16	0.01	τ[δCCB (63),δCBO (38)]
5			249	6.21	1.50	0.10	τCCCC (22), τCCCH (22), τCCCO (23)
6	269		277	12.78	1.80	0.10	δCCC (63),δCCO (11)
7			328	0.39	2.15	0.09	vCB (28), δCCC (26), δCCB (11), δOBO (14)
8			412	4.32	0.10	0.00	τCCCC (45), τCCCH (17), τCCBO (10)
9			420	20.08	0.98	0.03	δCCB (11),δCBO (56)
10		454	457	7.35	6.49	0.17	vCC (26),δCCC (19),δOBO(19)
11	473		469	0.05	0.40	0.01	τCCCC (31), τCCCH (30)
12			550	83.78	1.36	0.03	γOH[τCBOH (44),τOBOH(33)]
13	572		555	15.66	11.61	0.23	δCCC (18),δCBO (11),δOBO (23)
14		623	651	90.89	0.06	0.00	τCCCC (18), τCCCH (11), τCCBO (22), τOBOH (27)
15	662		660	16.24	6.70	0.10	vCC (10), δCCC (37), δCCH (14), δCCO (15)
16	695		686	5.88	9.35	0.14	vCC (18), vCB (12), δCCC (17), δCCH (11), δCCO (11)
17		738	749	27.49	0.03	0.00	τCCCC (30), τCCCH (31), τCCBO (18),
18			767	31.65	0.50	0.01	γCH[τCCCH (70)]
19		845	839	79.09	0.32	0.00	γOH[τOBOH (53),τCBOH(47)]
20	852		851	27.37	3.86	0.04	vCC (25), δCCC (28), δCCH (12), δCCO (12)
21			894	0.01	0.06	0.00	γCH[τCCCH (61), τCBCH(10)], τCCHH(20)
22			971	0.13	0.08	0.00	τCCCH (33), τCCHH (44)
23			1008	0.01	0.43	0.00	γCH[τCCCH (18), τCHCH (50)]
24			1009	154.20	1.41	0.01	vBO (44), δOH[δBOH (44)]
25	1027	1023	1011	3.06	1.49	0.01	τCCCH (63),τCCCO (20)
26	1056		1046	5.97	41.90	0.33	vCC (63), δBOH (12)
27			1066	11.42	1.21	0.01	vCC (19), δCCC (19), δCCH (19), δOH[δBOH (23)]
		1107	1122	23.65	0.93	0.01	vCC (19), δCCH (19)
29			1164	40.63	10.16	0.07	vCC (12), δCCH (24), δOH[δBOH (36)]

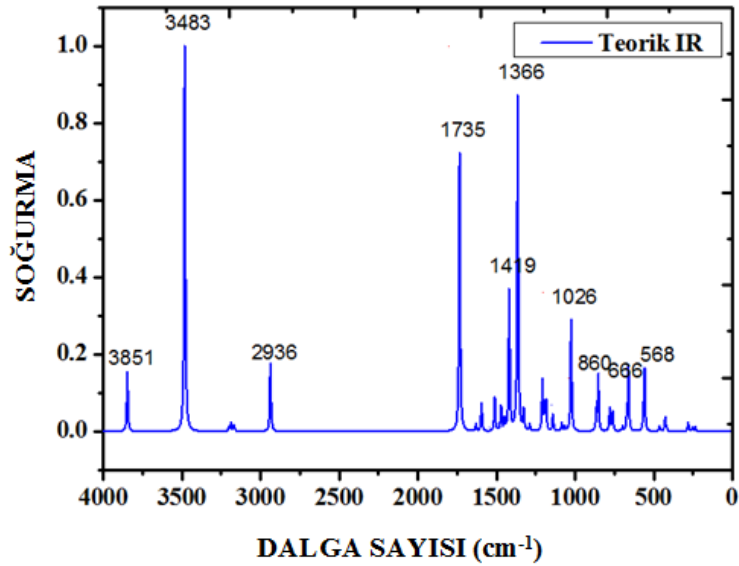
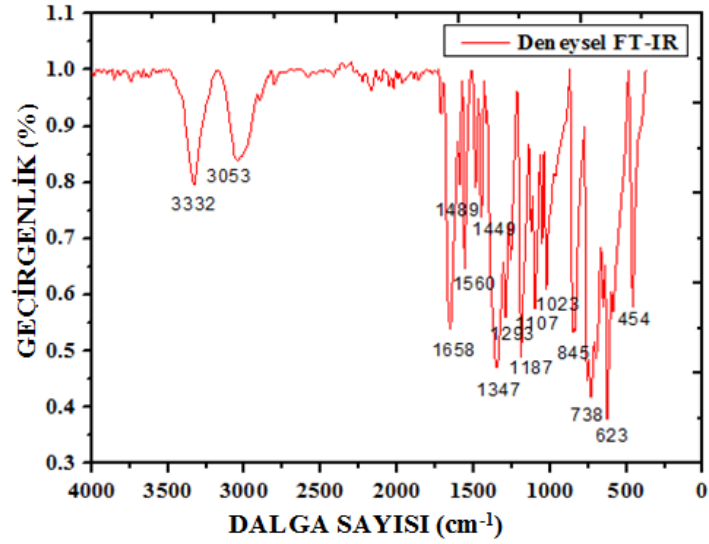
**Çizelge 3.24. (devam)**

30		1174	21.38	8.35	0.05	vCC (12), $\delta$ CH[ $\delta$ CCH (59)], $\delta$ OH[ $\delta$ BOH (13)]	
31	1193	1187	1187	70.35	22.52	0.14	vCC (59)
32		1293	1267	8.49	2.20	0.01	vCC (31), $\delta$ CCH (56)
33		1304	28.64	6.02	0.03		vCC (75)
34		1347	1343	469.13	10.59	0.06	vCB (15), vBO (20), $\delta$ OH[ $\delta$ BOH (39)]
35		1395	198.33	2.82	0.01		vBO (20), $\delta$ CH[ $\delta$ CCH (13)]
36		1424	15.61	1.00	0.00		$\delta$ CCH (31), $\delta$ OCH (47)
37		1446	1446	34.29	1.00	0.00	vCC (19), vBO (12), $\delta$ CCH (48)
38	1563	1489	1486	47.14	10.62	0.05	vCC (30), $\delta$ CCH (44)
39	1596	1560	1568	39.10	39.99	0.16	vCC (61), $\delta$ CCH (21)
40		1603	10.24	67.83	0.26		vCC (63), $\delta$ CCH (18)
41	1658	1658	1662	391.10	111.70	0.40	vCO (86)
42		2814	94.85	124.89	0.14		vCH (100)
43		3029	2.51	53.27	0.05		vCH (99)
44		3038	8.30	89.96	0.08		vCH (100)
45		3053	3056	12.39	176.31	0.16	vCH (99)
46		3068	5.40	142.36	0.12		vCH (97)
47		3332	3336	545.50	62.33	0.04	vOH (100)
48		3686	82.98	161.93	0.08		vOH (100)

<sup>a</sup> v; gerilme,  $\gamma$ ; düzlem dışı açı bükülme,  $\delta$ ; düzlem içi açı bükülme,  $\tau$ ; burulma,  $\rho$ ; makaslama,  $\phi$ ; kıvrırma,  $\Gamma$ ; sallanma.

Hesaplanan dalga sayıları, deneysellerle uyum sağlaması için dalga sayısı  $1700 \text{ cm}^{-1}$  den küçük olan titreşim frekansları 0.983, büyük olan titreşim frekansları ise 0.958 skala faktörleriyle çarpılmıştır [93]. Teorik ve deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 3.33-34.'te verilmiştir.

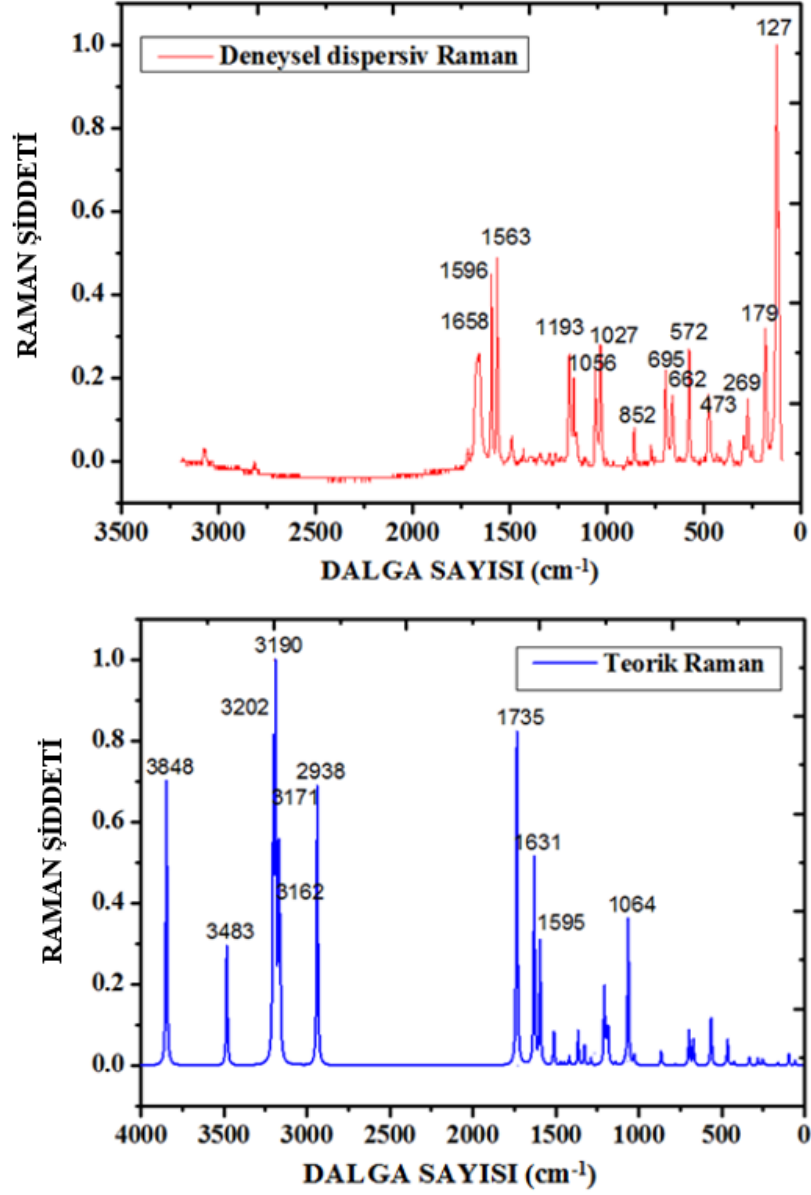
O-H gerilme titreşimi bazı boronik asit moleküllerinde kuvvetli ve geniş bir band olarak  $3300 \text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. O-H gerilme titreşimi fenilboronik asit molekülü için IR'de  $3280 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmektedir [19]. Pentaflorofenilboronik asit molekülünde IR'de  $3467, 3410 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiş ve CT konformasyonu için  $3655$  ve  $3622 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır [84]. 2-formilfenilboronik asit molekülünde  $3375 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir [100]. 2-FrFBA molekülünde bu band FT-IR'de  $3332 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken  $3686 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3336 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmış ve TED sonuçlarına göre %100 saf bir mod olarak atanmıştır. FT-Raman'da bu band gözlenmemiştir.



**Şekil 3.33.** 2-FrFBA molekülünün teorik ve deneysel IR spektrumları

Aromatik yapılarda C-H gerilme titreşimi zayıf bir band olarak 3000-3100 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmektedir [104-107]. Bu molekülde dört tane aromatik C-H bağı vardır ve C-H gerilme titreşimleri 3068-3029 cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır. Bu band FT-IR spektrumunda 3053 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiştir. 2-florofenilboronik asit molekülünde ise IR'de 3091-3035 cm<sup>-1</sup> aralığında, Raman'da 3091-3071 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiş ve CT konformasyonu için 3150-3119 cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır [86]. Fenil boronik asit molekülüne bağlanan flor atomu C-H gerilme

titreşimlerini artırırken moleküle bağlanan formil grubu bu titreşim değerini azaltmaktadır.



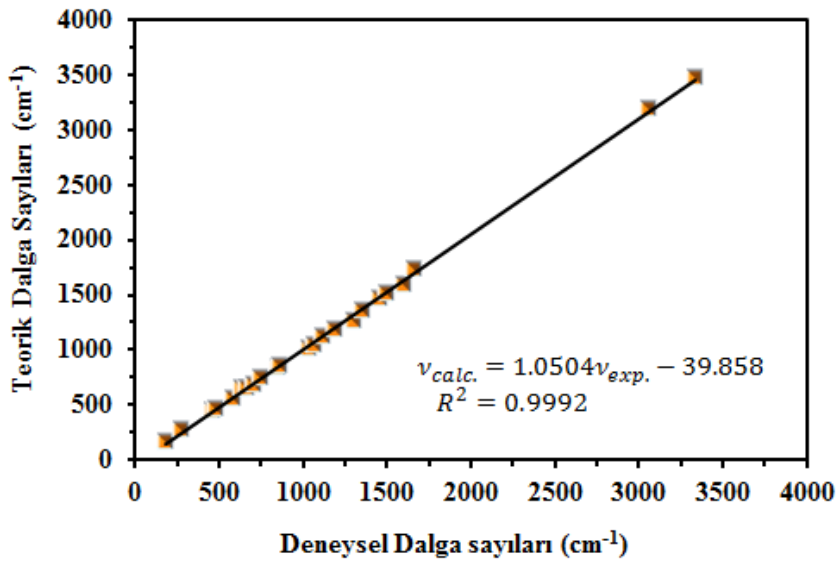
Şekil 3.34. 2-FrFBA molekülünün teorik ve deneysel Raman spektrumları

C-C gerilme titreşimleri 1625-1590, 1590-1575, 1540-1470, 1465-1430 ve 1380-1280 cm<sup>-1</sup>'de beş band halinde gözlemlenmiştir [83]. Bu band fenilboronik asit molekülünde IR'de 1620-1320 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir [20]. C-C gerilme



titreşimleri CT konformasyonu için 1631-1471, 1327-1046  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanmış. FT-IR'de 1107-1293, 1446-1560  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında gözlenmiştir. En büyük titreşimler C-H gerilme titreşimi 1327  $\text{cm}^{-1}$ 'de %75 ve 1631, 1046  $\text{cm}^{-1}$ 'de %63 saf mod olarak hesaplanmıştır.

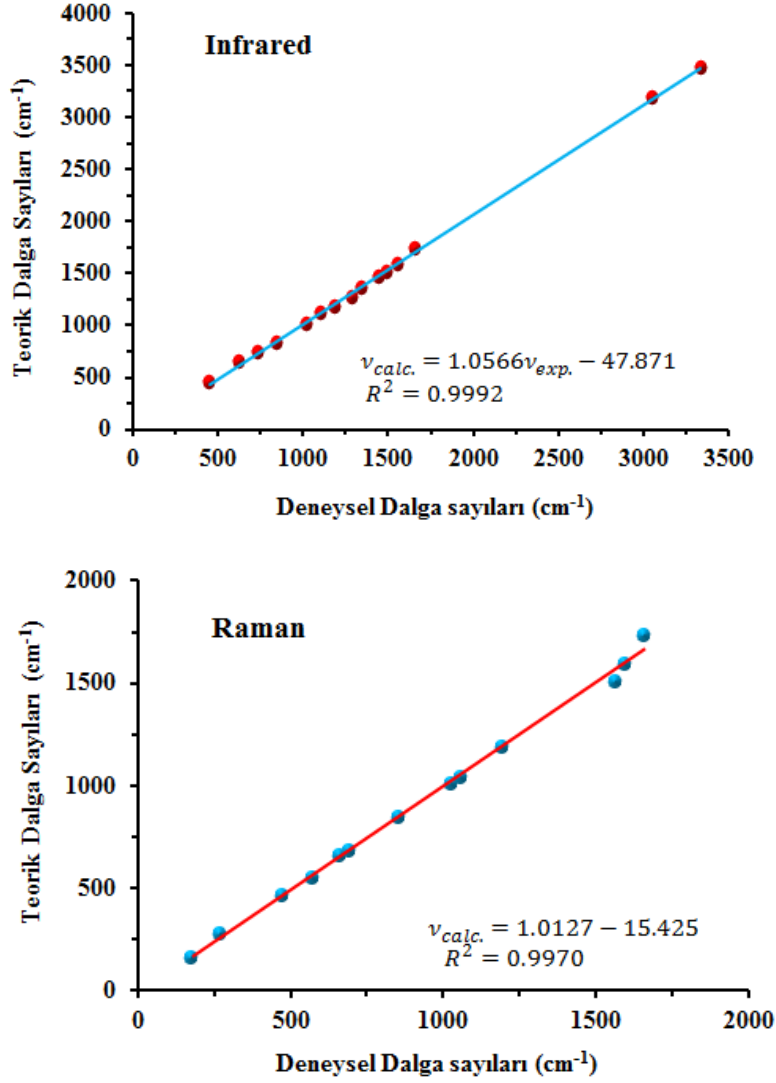
Karboksilik asitlerdeki C=O gerilme titreşimi 1740-1660  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kuvvetli bir şekilde görülmektedir [108]. Bu band elektronik etkiden, komşu bağlardaki etkileşimlerden, molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağlarından etkilenmektedir [104, 109-111]. 4-amino-5-klor-2-metoksilbenzoik asit molekülünde C=O gerilme titreşimi çok kuvvetli bir band olarak IR'de 1710  $\text{cm}^{-1}$ , Raman'da 1705  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş ve monomer yapı için 1719  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır [102]. 4-butyl benzoik asit molekülünde ise IR'de 1690  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiş ve 1707  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır [103]. 2-FrFBA molekülünde FT-IR ve dispersiv Raman spektrumlarında 1658  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş ve 1662  $\text{cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır. Formil grubundaki C=O çift bağının frekans değeri, karboksilik asitlerdeki C=O çift bağının frekans değerinden daha aşağıya kaymıştır.



Şekil 3.35. Deneysel ve teorik dalga sayılarının korelasyon grafiği

Teorik ve deneysel dalga sayılarının korelasyon grafiği Şekil 3.35.'te, IR ve Raman korelasyon grafikleri Şekil 3.36.'da verilmiştir.

Titreşim frekanslarının değerleri benzer çalışmalarda bulunan değerlerle uyum içindedir. Bu durum korelasyon grafiklerinden de görülmektedir.



Şekil 3.36. IR ve Raman korelasyon grafiği

### 3.3.3. 2-formilfenilboronik asit molekülünün NBO analizi

Molekülün halkasında oluşan delokalizasyon ilgili bağı zayıflatır. Zayıflayan bağ uzunluğu halkadaki diğer bağ uzunluklarından daha uzundur. Molekül içi kuvvetli hiper konjugatif etkileşim C1-C6'nın  $\sigma$  bağından C1-C2 ve C5-C6  $\sigma^*$  anti bağ orbitaline geçişte 2.83 ve 2.62 KJ/mol'lük düşük bir stabilizasyon enerjisi olarak görülür.

**Çizelge 3.25.** 2-FrFBA molekülünün NBO sonuçlarına göre alıcı verici etkileşimleri

Verici (i)	Tipi	ED/e	Alıcı(j)	Tipi	ED/e	E <sup>(2)a</sup> (KJ mol <sup>-1</sup> )	E(j)- E(i) <sup>b</sup> (a.u)	F(i,j) <sup>c</sup> (a.u)
C1-C2	$\sigma$	1.980	C1-C6	$\sigma^*$	0.017	2.77	1.29	0.053
			C2-C3	$\sigma^*$	0.023	3.05	1.27	0.056
C1-C6	$\sigma$	1.980	C1-C2	$\sigma^*$	0.015	2.83	1.29	0.054
			C5-C6	$\sigma^*$	0.019	2.62	1.29	0.052
C1-C6	$\pi$	1.630	C2-C3	$\pi^*$	0.372	23.36	0.28	0.072
			C4-C5	$\pi^*$	0.276	18.14	0.30	0.067
C2-C3	$\sigma$	1.975	C1-C2	$\sigma^*$	0.015	2.77	1.28	0.053
			C3-C4	$\sigma^*$	0.031	4.18	1.25	0.065
C2-C3	$\pi$	1.630	C1-C6	$\pi^*$	0.306	17.70	0.28	0.064
			C4-C5	$\pi^*$	0.276	17.18	0.30	0.065
C3-C4	$\sigma$	1.973	C11-O13	$\pi^*$	0.139	25.03	0.26	0.076
			C2-C3	$\sigma^*$	0.023	3.89	1.25	0.062
			C3-C11	$\sigma^*$	0.054	2.09	1.13	0.044
			C4-C5	$\sigma^*$	0.018	2.99	1.26	0.055
C3-C11	$\sigma$	1.983	C4-B14	$\sigma^*$	0.034	1.96	1.15	0.042
			C1-C2	$\sigma^*$	0.015	2.79	1.26	0.043
			C2-C3	$\sigma^*$	0.023	1.62	1.23	0.040
			C3-C4	$\sigma^*$	0.031	2.18	1.23	0.046
C4-C5	$\sigma$	1.975	C3-C4	$\sigma^*$	0.031	3.33	1.24	0.058
			C5-C6	$\sigma^*$	0.019	2.69	1.27	0.052
			C4-B14	$\sigma^*$	0.034	1.73	1.14	0.040
			C3-C11	$\sigma^*$	0.054	4.44	1.13	0.064
C4-C5	$\pi$	1.623	B14-O15	$\sigma^*$	0.019	0.79	1.21	0.028
			C1-C6	$\pi^*$	0.306	21.27	0.27	0.069
			C2-C3	$\pi^*$	0.372	20.44	0.26	0.066
C4-B14	$\sigma$	1.966	C2-C3	$\sigma^*$	0.023	4.51	1.07	0.062
			C3-C4	$\sigma^*$	0.031	1.72	1.07	0.038
			C4-C5	$\sigma^*$	0.018	1.82	1.09	0.040
			C5-C6	$\sigma^*$	0.019	4.92	1.10	0.066
C5-C6	$\sigma$	1.981	C1-C6	$\sigma^*$	0.017	2.64	1.28	0.052
			C4-C5	$\sigma^*$	0.018	2.97	1.28	0.055
			C4-B14	$\sigma^*$	0.034	1.79	1.16	0.041
C11-O13	$\sigma$	1.996	C2-C3	$\sigma^*$	0.023	0.93	1.63	0.035
			C3-C11	$\sigma^*$	0.054	1.08	1.52	0.037
C11-O13	$\pi$	1.982	C2-C3	$\pi^*$	0.372	4.21	0.41	0.041
B14-O15	$\sigma$	1.996	C4-C5	$\sigma^*$	0.018	0.72	1.47	0.029
			C4-B14	$\sigma^*$	0.034	0.56	1.35	0.025

**Çizelge 3.25. (devam)**

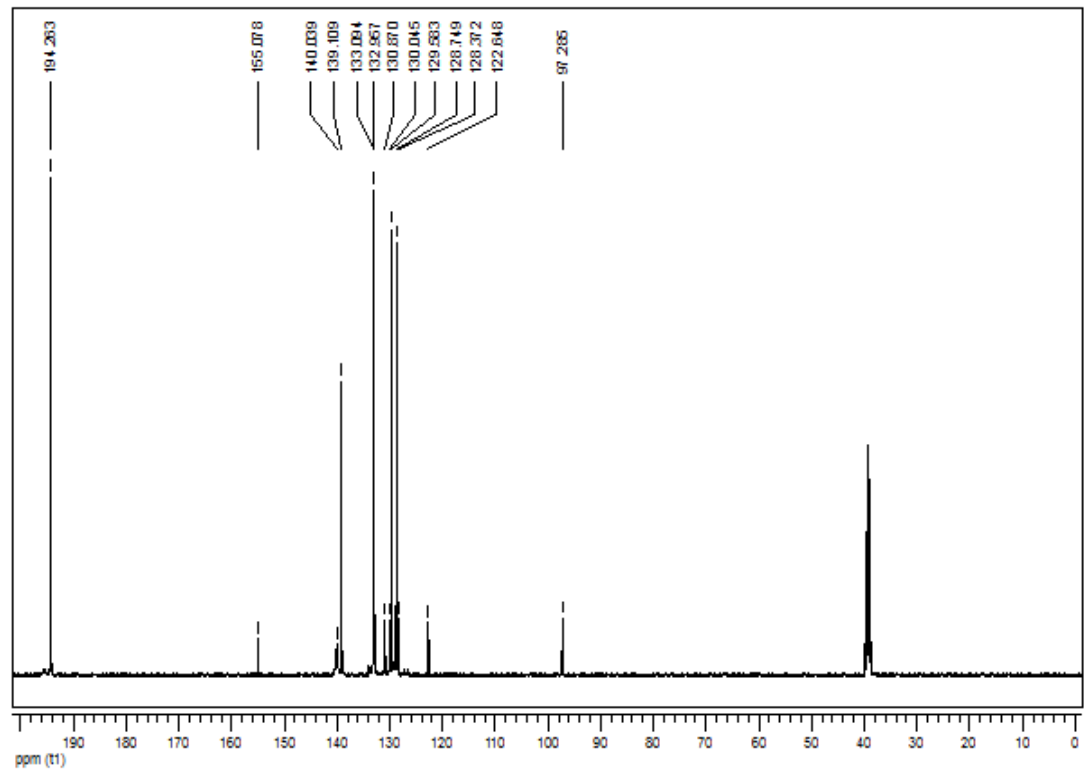
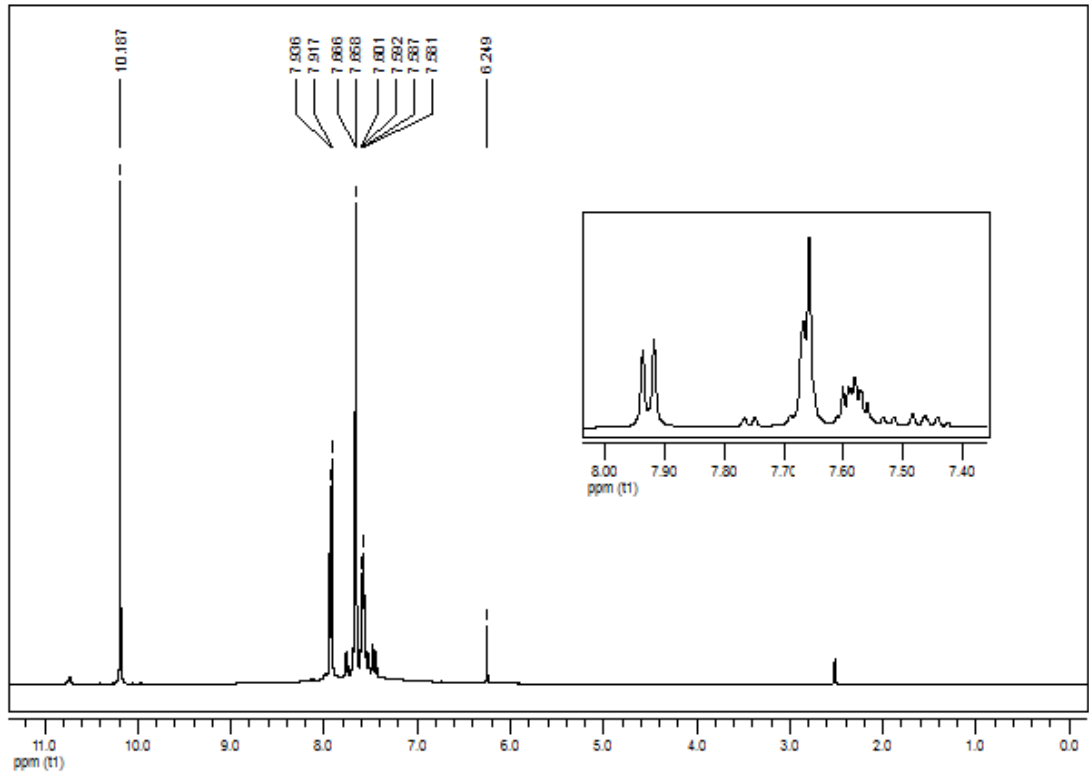
B14-O16	$\sigma$	1.994	C3-C4	$\sigma^*$	0.031	1.70	1.45	0.045
O15-H18	$\sigma$	1.985	B14-O16	$\sigma^*$	0.022	3.65	1.20	0.059
O16-H17	$\sigma$	1.986	C4-B14	$\sigma^*$	0.034	2.36	1.17	0.047
			B14-O15	$\sigma^*$	0.019	1.73	1.23	0.041
C1-C6	$\pi^*$	0.306	C4-C5	$\pi^*$	0.276	209.39	0.01	0.082
C2-C3	$\pi^*$	0.372	C4-C5	$\pi^*$	0.276	137.85	0.02	0.079
C11-O13	$\pi^*$	0.139	C2-C3	$\pi^*$	0.372	68.64	0.02	0.069
O13	LP(2)	1.867	C3-C11	$\sigma^*$	0.054	12.91	0.75	0.090
			C11-H12	$\sigma^*$	0.058	20.80	0.067	0.107
			O15-H18	$\sigma^*$	0.051	16.87	0.78	0.105
B14	LP*(1)	0.380	C4-C5	$\pi^*$	0.276	179.75	0.01	0.073
O15	LP(2)	1.801	B14	LP*(1)	0.380	61.78	0.31	0.130
O16	LP(2)	1.840	B14	LP*(1)	0.380	50.83	0.32	0.121

Bu etkileşim C2-C3 ve C4-C5'in  $\pi^*$  anti bağ orbitaline geçişte sırasıyla 23.36 ve 18.14KJ/mol'lük yüksek bir enerji açığa çıkarır. Bu da kuvvetli bir delokalizasyona neden olur. C1-C6'nın  $\pi^*$  anti bağ orbitalinden C4-C5  $\pi^*$  anti bağ orbitaline geçiş ise 209.39KJ/mol lük çok büyük bir stabilizasyon enerjisiyle sonuçlanır. Moleküldeki alıcı-verici etkileşimleri Çizelge 3.25.'te verilmiştir.

$\sigma$ (O15-H18) ve  $\sigma$ (O16-H17) bağlarından  $\sigma^*$ (B14-O16) ve  $\sigma^*$ (B14-O15) bağlarına geçiş yaklaşık 3 KJ/mol'lük düşük bir stabilizasyon enerjisine sebep olur. Bu da bize  $\sigma$ (O-H) bağlarının, fenil halkasında herhangi bir değişikliğe sebep olmak için bir kararlılığa sahip olmadığını gösterir.

### 3.3.4. 2-formilfenilboronik asit molekülünün NMR analizi

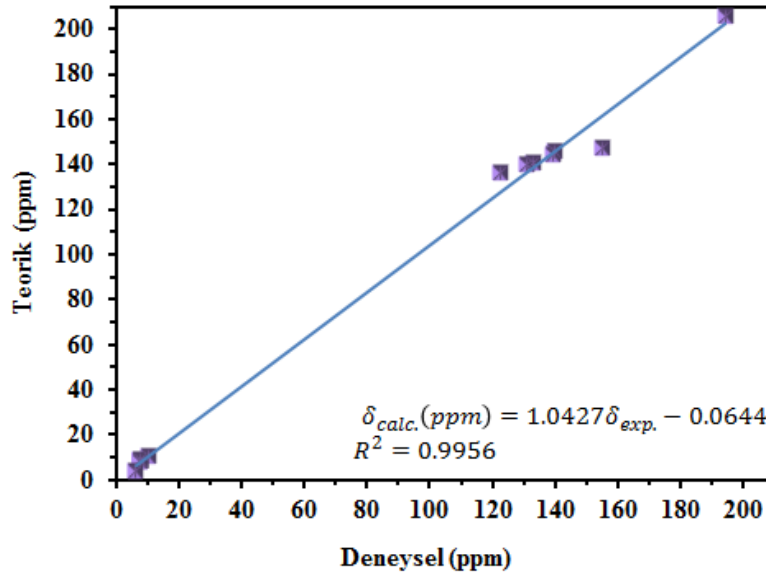
2-FrFBA molekülünün deneysel  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları DMSO çözücüsünde alınmıştır. Deneysel NMR spektrumları Şekil 3.37.'de verilmiştir. Molekülün teorik  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymaları ise DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ve GIAO metodu kullanılarak gaz fazında, DMSO, etanol ve su çözücüsünde hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymaları birbirleri ile uyum içindedir ve Çizelge 3.26.'da listelenmiştir.



Şekil 3.8. 2-FrFBA molekülünün  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

**Çizelge 3.26.** 2-FrFBA molekülünün deneysel ve teorik <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR kimyasal kaymaları

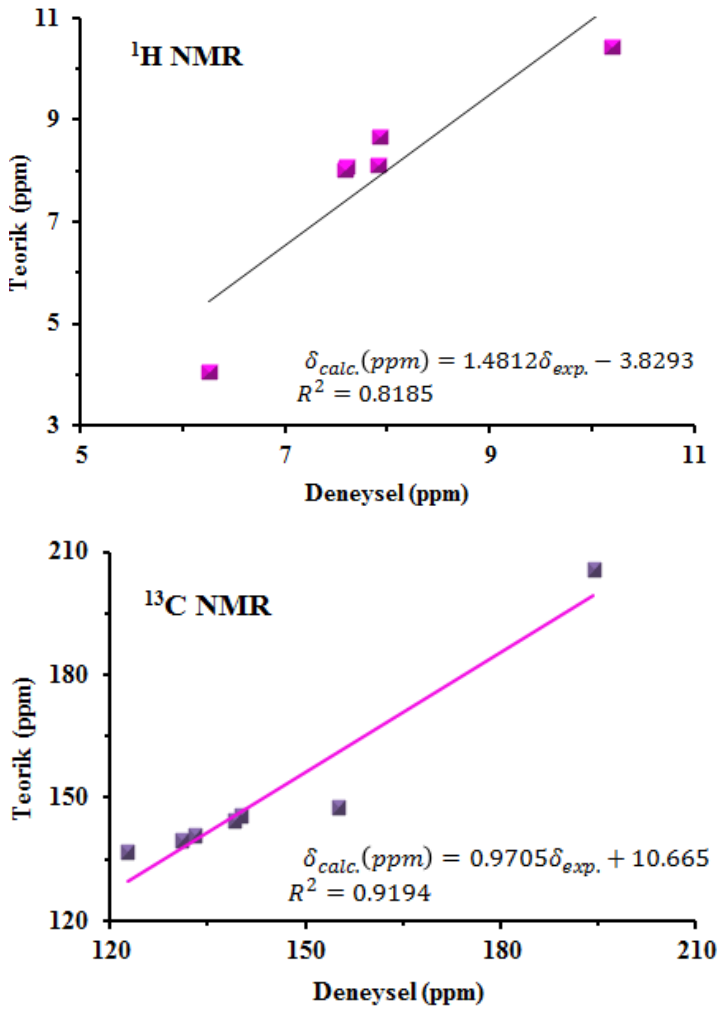
Atom	DMSO	Etanol	Teorik		Deneysel
			Su	Gaz	DMSO
11-C	205.61	205.50	205.66	202.44	194.27
2-C	147.46	147.37	147.50	145.02	155.08
3-C	145.69	145.69	145.69	145.72	140.04
5-C	144.24	144.29	144.22	145.33	139.11
6-C	140.58	140.53	140.60	139.05	133.09
4-C	139.68	139.75	139.64	141.99	130.87
1-C	136.53	136.47	136.56	134.58	122.64
18-H	10.43	10.43	10.43	10.47	10.19
12-H	9.96	9.96	9.97	9.92	-
9-H	8.65	8.65	8.65	8.74	7.93
8-H	8.11	8.10	8.12	7.76	7.91
7-H	8.07	8.06	8.08	7.79	7.60
10-H	8.01	8.00	8.01	7.77	7.58
17-H	4.05	4.04	4.06	3.72	6.25



**Şekil 3.38.** 2-FrFBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği

<sup>1</sup>H kimyasal kayma değerleri çözücülerde birbirine çok yakın olarak, yaklaşık 10.43-4.05 ppm aralığında, gaz fazında ise 10.47-3.72 ppm aralığında hesaplanmıştır. Aromatik protonların kimyasal kaymaları genellikle 7.00-8.00 ppm aralığında

gözlenmekteyken bu molekülde gaz fazında 8.65-8.01 ppm değerleri ile moleküldeki aromatik protonların kimyasal kayma değerleri biraz yukarı kaymıştır. Protonların deneysel kimyasal kayma değerleri aromatik halkada 7.93-7.58 ppm aralığındadır. Oksijen atomuna bağlı olan H atomlarının kimyasal kaymaları genellikle 4.5 ppm değerinde gözlenmekte iken H18 atomunun kimyasal kayma değeri DMSO çözücüsünde teorik olarak 10.43 ppm olarak hesaplanmış ve deneysel olarak 10.19 ppm olarak ölçülmüştür. Bu durum, H18 atomuna yakın konumda bulunan formil grubundan kaynaklanabilir.



Şekil 3.39. 2-FrFBA molekülünün <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C korelasyon grafikleri

Aromatik karbonlar genellikle 100-150 ppm kimyasal kayma değerleri ile spektrumun çakışık bölgelerinde sinyal verirler [66, 67]. Aromatik karbonların kimyasal kaymaları teorik olarak DMSO çözücüsünde 147.46-136.53 ppm aralığında hesaplanmıştır. Deneysel kimyasal kaymalar ise 155.08-122.64 ppm aralığında gözlenmiştir. 2-FrFBA molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği Şekil 3.38.'de,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  korelasyon grafikleri Şekil 3.39.'da verilmiştir.

### **3.3.5. 2-formilfenilboronik asit molekülünün elektronik zellikleri**

#### **3.3.5.1. UV-Vis analizi**

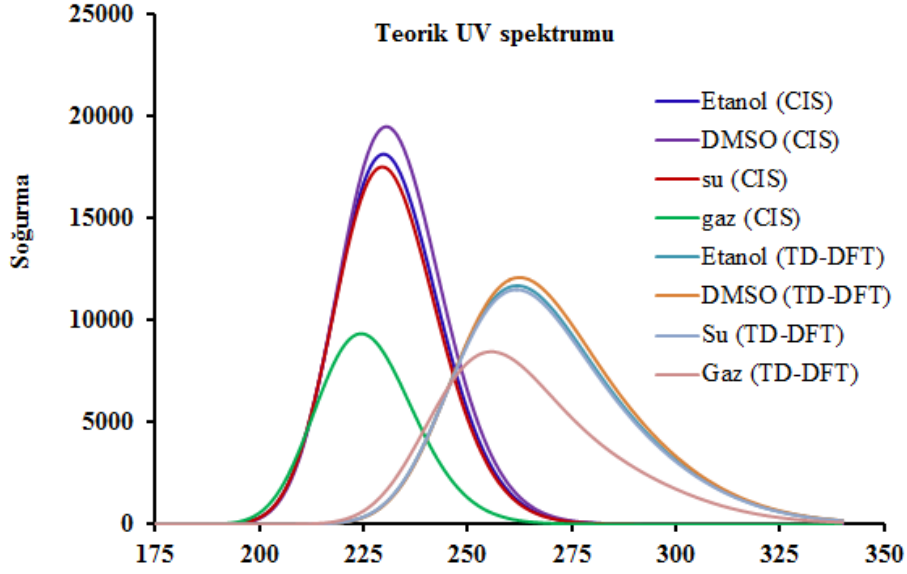
2-FrFBA molekülü için soğurma dalga boyu, uyarılma enerjisi ve osilatör şiddeti gibi elektronik değerler TD-DFT ve CIS metodlarıyla 6-311++G(d,p) temel setini kullanarak gaz fazında DMSO, etanol ve su çözücüsünde hesaplanmıştır. Molekülün teorik UV-vis spektrumu Şekil 3.40.'ta, hesaplanan değerler izelge 3.27.'de verilmiştir.

Teorik soğurma bandları TD-DFT metodu ile 320.83, 287.02 ve 259.82 nm, CIS metodu ile 239.86, 230.07 ve 229.34 nm olarak etanol çözücüsünde hesaplanmıştır. DMSO ve su çözücülerinde soğurma bandları da etanol çözücüsündeki değerlerle uyumaktadır. Gaz fazında ise TD-DFT metodu ile 329.39, 284.32 ve 254.23 nm, CIS metodu ile 246.40, 226.01 ve 223.70 nm olarak hesaplanmıştır.



**Çizelge 3.27.** 2-FrFBA molekülünün deneysel ve teorik dalga boyu  $\lambda$  (nm), uyarılma enerjisi (eV) ve osilatör şiddeti ( $f$ ) değerleri

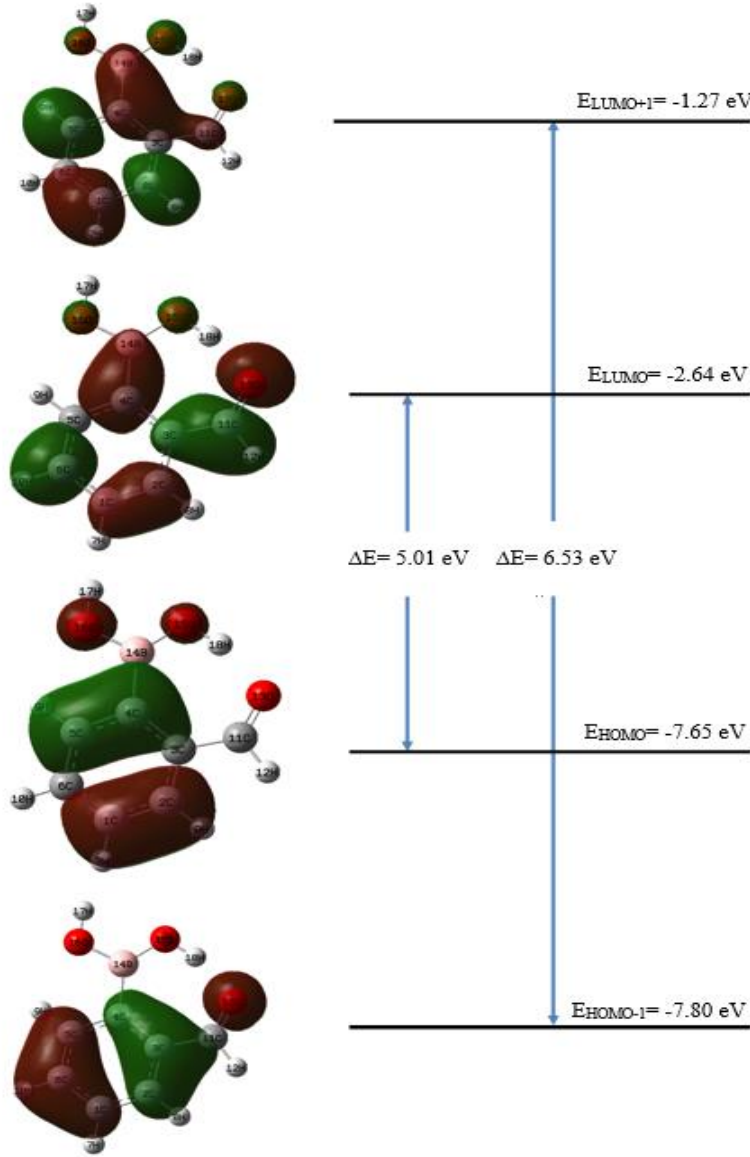
$\lambda$ (nm)	TD-DFT/ 6-311G++(d,p)		$\lambda$ (nm)	CIS /6-311G++(d,p)	
	E (eV)	$f$		E (eV)	$f$
<b>Etanol</b>					
320.83 (37→40)	3.8645	0.0001	239.86 (36→41) (37→41) (37→59)	5.1691	0.0004
287.02 (39→40)	4.3197	0.0707	230.07 (38→41) (38→48) (39→48)	5.3889	0.3090
259.82 (38→40) (39→41)	4.7719	0.2673	229.34 (38→41) (39→41) (39→48)	5.4061	0.1393
<b>DMSO</b>					
320.60 (37→40)	3.8673	0.0001	239.70 (36→41) (37→41) (37→48) (37→51) (37→57) (37→68)	5.1726	0.0004
287.22 (39→40)	4.3168	0.0732	230.84 (38→41)	5.3710	0.3347
260.31 (38→40) (39→41)	4.7629	0.2756	229.79 (38→41) (38→48) (39→41)	5.3955	0.1471
<b>Su</b>					
320.44 (37→40)	3.8692	0.0001	239.53 (36→41) (37→41) (37→48) (37→51) (37→57) (37→68)	5.1761	0.0004
286.96 (39→40)	4.3205	0.0696	229.74 (38→41)	5.3968	0.2937
259.68 (38→40) (39→41)	4.7745	0.2630	229.09 (38→41) (38→48) (39→41)	5.4121	0.1391
<b>Gaz</b>					
329.39 (37→40)	3.7641	0.0001	246.40 (35→41) (37→41) (37→60)	5.0317	0.0004
284.32 (39→40)	4.3608	0.0504	226.01 (38→41) (39→41)	5.4857	0.0757
254.23 (38→40) (39→41)	4.8768	0.1987	223.70 (38→41) (39→48)	5.5424	0.1562



Şekil 3.40. 2-FrFBA molekülünün teorik UV-vis spektrumları

### 3.3.5.2. HOMO-LUMO analizi

2-FrFBA molekülünün HOMO-LUMO orbitallerinin enerji değerleri TD-DFT ve CIS metodu kullanılarak 6-311++G(d,p) temel setinle gaz fazında, ethanol, DMSO ve su çözücüsünde hesaplanmış ve değerler Çizelge 3.28.'de verilmiştir. HOMO-LUMO enerji grafiği, gaz fazında TD-DFT metodu kullanılarak 6-311++G(d,p) temel setinde çizilmiş ve Şekil 3.41.'de verilmiştir. Grafiğe göre HOMO orbitalleri halkada ve B(OH)<sub>2</sub> grubunun oksijen atomlarında yoğunlaşmıştır. LUMO orbitalleri ise simetrik olarak H atomları hariç molekülün tamamında yoğunlaşmıştır. Bu grafikte kırmızı renk pozitif fazı yeşil renk ise negatif fazı göstermektedir.



**Şekil 3.41.** 2-FrFBA molekülünün HOMO-LUMO enerji grafiği

HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark (energy gap) elektron iletkenliği için önemli bir parametredir. 2-FrFBA molekülünün gaz fazındaki HOMO enerji seviyesi -7.65 eV, LUMO enerji seviyesi -2.64 eV ve HOMO-LUMO enerji farkı ise 5.01 eV olarak hesaplanmıştır. Gaz fazı ve çözücülerde hesaplanan enerji değerleri Çizelge 3.28.'de verilmiştir. Molekül için ayrıca kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve elektrofillik indeks değerleri de hesaplanmış ve Çizelge 3.28.'de verilmiştir. Kimyasal sertlik gaz fazında 2.51, DMSO ve su çözücülerinde 2.49 eV olarak

hesaplanmıştır. Elektronegatiflik ve elektrofillik indeks değerleri de gaz fazında ve çözücülerde farklı olarak hesaplanmıştır.

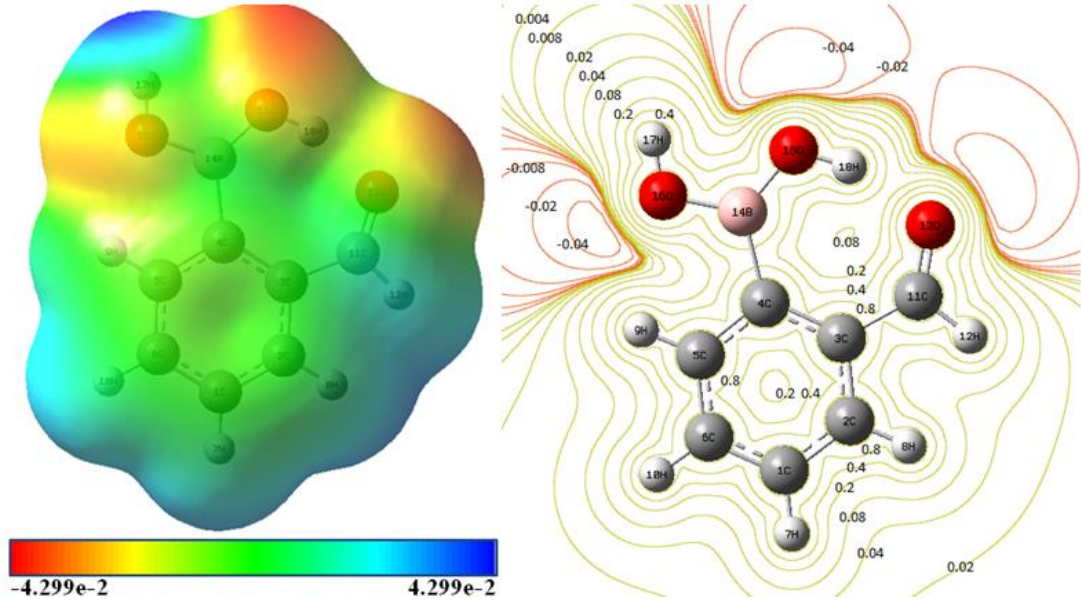
**Çizelge 3.28.** 2-FrFBA molekülünün TD-DFT metoduyla hesaplanan enerji değerleri

Parameters	Gasz	DMSO	Su
$E_{\text{toplam}}$ (Hartree)	-521.75772083	-521.76691653	-521.76705042
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-7.65	-7.56	-7.56
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2.64	-2.58	-2.58
$E_{\text{HOMO}-1}$ (eV)	-7.80	-7.70	-7.70
$E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	-1.27	-1.17	-1.17
$E_{\text{HOMO}-1-\text{LUMO}+1 \text{ gap}}$ (eV)	<b>6.53</b>	<b>4.98</b>	<b>4.98</b>
$E_{\text{HOMO}-\text{LUMO gap}}$ (eV)	<b>5.01</b>	<b>6.53</b>	<b>6.53</b>
Kimyasal Sertlik(h)	-2.51	-2.49	-2.49
Elektronegativite( $\chi$ )	5.16	5.07	5.07
Kimyasal Potansiyel ( $\mu$ )	-5.16	-5.07	-5.07
Elektrofillik İndeks ( $\omega$ )	5.30	5.16	5.16

### 3.3.5.3. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)

2-FrFBA molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) 3D yüzey ve 2D kontör şeklinde Şekil 3.42.'de verilmiştir. Elektrostatik potansiyel yüzeyindeki veriler için kırmızıdan maviye bu aralıktaki bütün renkler kullanılmıştır. Molekül için bu renkler -0.04299 a.u. (koyu kırmızı) 0.04299 a.u. (koyu mavi) değerleri arasındadır. Kırmızı ve mavi renkler sırasıyla elektron itici ve çekici reaksiyonları gösterir. Molekülde pozitif potansiyel, H atomları yakınlarında iken negatif potansiyel, oksijen atomları etrafındadır. Bu sonuçlara göre H atomu (özellikle H17) kuvvetli elektron çekici, O atomu ise kuvvetli itici reaksiyonları içerir.

2D kontör, molekülün moleküler düzleminde çizilmiştir. Oksijen atomlarının çevresindeki değerler bu atomların elektronca zengin, hidrojen atomunun çevresindeki değerler ise bu atomun elektronca fakir olduğunu gösterir. Negatif ve pozitif değerler nükleofilik ve elektrofillik bölgelerdir ve -0.04 a.u. değeri O atomları etrafında görülürken, 0.2 değeri molekülün merkezinde görülmektedir.

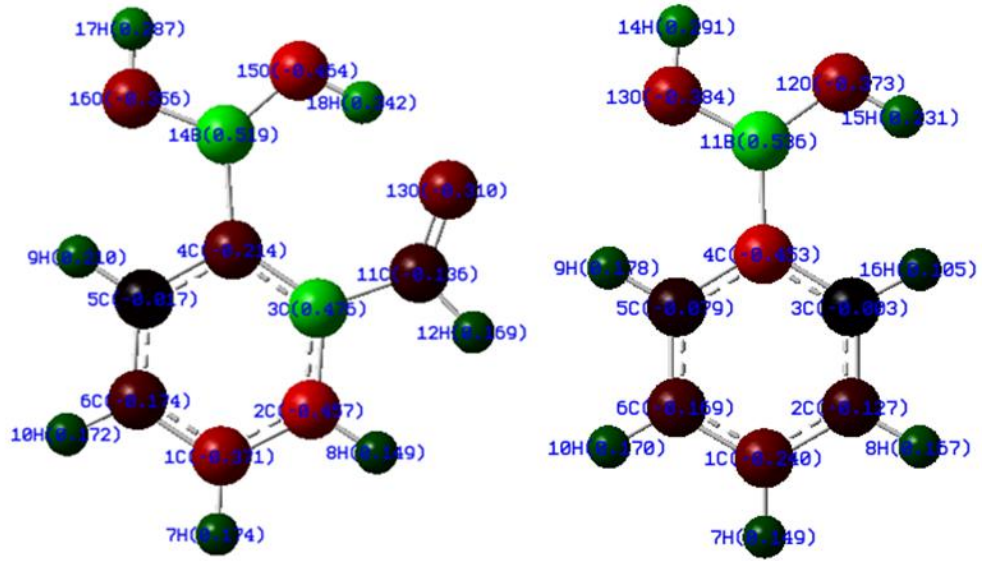


**Şekil 3.42.** 2-FrFBA molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) ve 2D kontörü

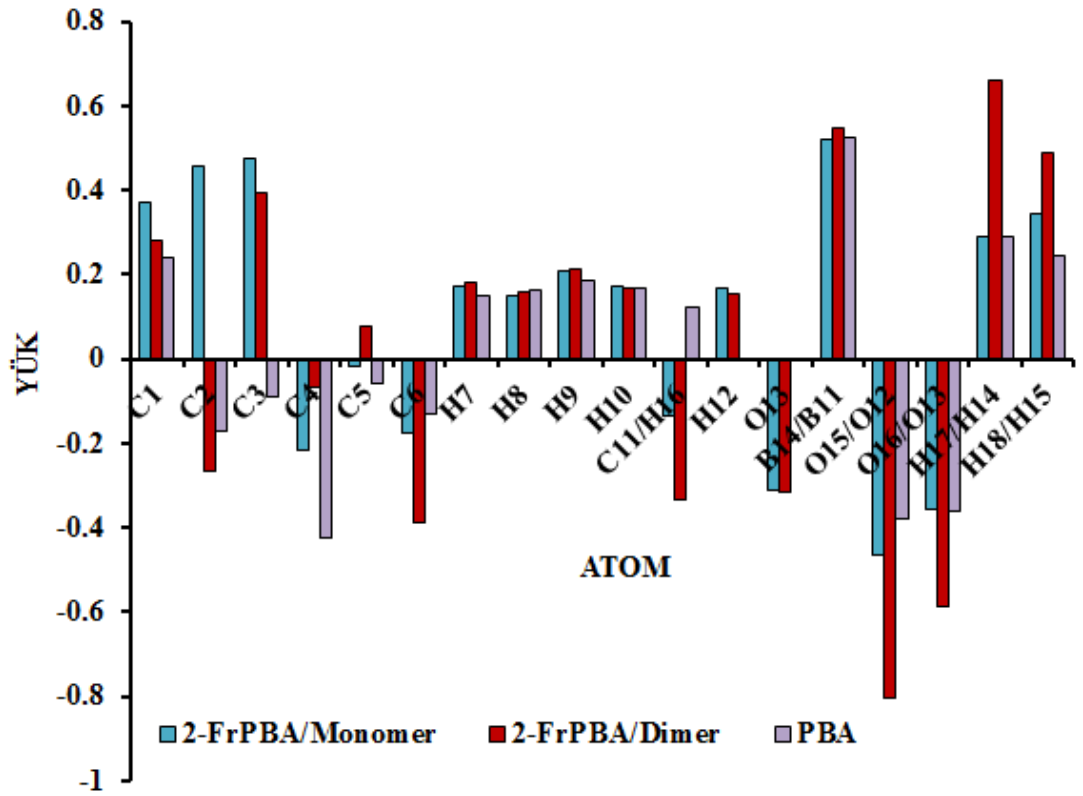
### 3.3.5.4. Mulliken atomik yükleri

2-FrFBA molekülünün CT konformasyonunun monomer ve dimer formları için, Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanmıştır. Molekülün Mulliken atomik yük değerleri Çizelge 3.29.'da ve yük dağılımı Şekil 3.43.'te verilmiştir.

2-FrFBA molekülündeki B(OH)<sub>2</sub> grubunun yük dağılımı, fenilboronik asit molekülün yük dağılımı ile aynıdır; ancak halkanın yük dağılımı fenil boronik asit molekülünden farklıdır [72, 81]. Fenilboronik asit molekülünde halkadaki bütün C atomları negatif değer gösterirken, formil grubunun ekli olduğu C3 atomu 2-FrFBA molekülünde pozitif değer göstermektedir. Hidrojen atomları elektron verici olduklarından her iki molekülde de pozitif değere, oksijen atomları ise elektron alıcı olduklarından negatif değere sahiptir [72, 81]. Molekülün monomer ve dimer yapıları benzer dağılımlar göstermektedir.



Renk Aralığı: -0.703 — 0.703



Şekil 3.43. 2-FrFBA molekülünün Mulliken yük dağılımı

**Çizelge 3.29.** 2-FrFBA (monomer ve dimer) ve FBA moleküllerinin mulliken yükleri

Atom	2-FPBA		PBA
	Monomer	Dimer	Monomer
C1	0.371	0.279	-0.022
C2	0.457	-0.265	-0.352
C3	0.476	0.395	0.207
C4	-0.214	-0.069	-0.680
C5	-0.018	0.077	0.188
C6	-0.174	-0.387	-0.440
H7/H12	0.174	0.181	0.161
H8/H13	0.149	0.158	0.161
H9/H15	0.210	0.211	0.196
H10/H16	0.172	0.168	0.161
C11/H14	-0.136	-0.334	0.114
H12	0.169	0.155	-
O13	-0.310	-0.318	-
B14/B9	0.519	0.547	0.531
O15/O8	-0.464	-0.804	-0.366
O16/O7	-0.356	-0.586	-0.376
H17/H11	0.287	0.658	0.288
H18/H10	0.342	0.489	0.230

### 3.3.6. 2-formilfenilboronik asit molekülünün termodinamik özellikleri

Molekülün CT konformasyonu için sıfır nokta enerjisi, rotasyonel sabiti, termal enerjisi, öz ısı, entropi ve dipol moment gibi termodinamik parametreler oda sıcaklığında (298.15 K) DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanmış ve Çizelge 3.30.'da listelenmiştir. Öz ısı (C), entropi (S) ve entalpi (H) değerleri, 100-700 K aralığında sıcaklık 50 K artırılarak, termodinamik fonksiyonların sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve değerler Çizelge 3.31.'de verilmiştir. Moleküler titreşim yoğunlukları sıcaklıkla arttığından, termodinamik fonksiyonların da sıcaklık artışıyla arttıkları gözlenmiştir. Termodinamik fonksiyonların korelasyon grafiği Şekil 3.44.'te verilmiştir.

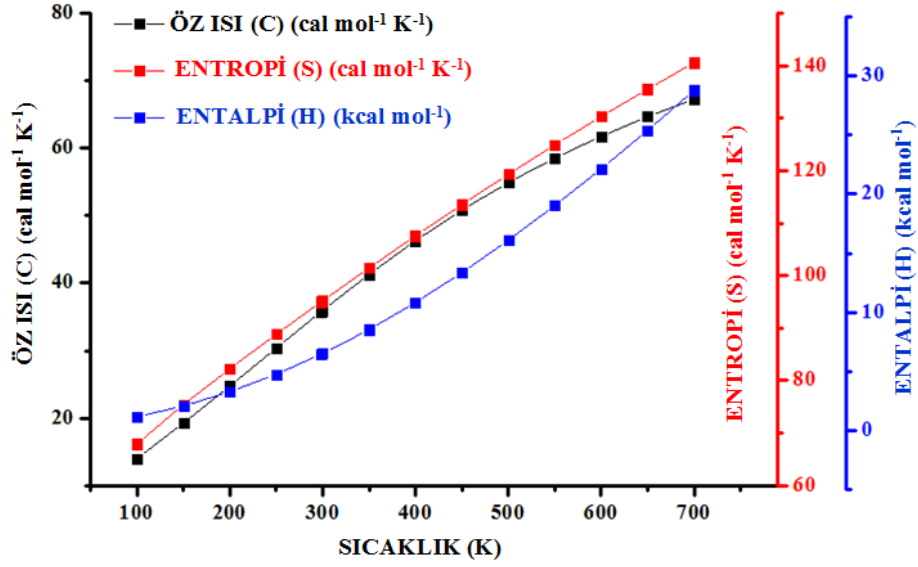
**Çizelge 3.30.** 2-FrFBA molekülünün 298.15 K hesaplanan termodinamik parametreleri

Konformasyon	<i>Trans-Cis</i>	<i>Cis-Cis</i>	<i>Cis-Trans</i>	<i>Trans-Trans</i>
	(TC)	(CC)	(CT)	(TT)
	A1	A2	A3	A4
SCF enerji (a.u.)	-521.74774555	-521.7439712	-521.74774554	-521.74386875
Sıfır nokta tit. enerjisi (kcal mol <sup>-1</sup> )	84.09275	84.01840	84.09273	83.95263
Rotasyonel Sabit (GHz)	1.36878	1.36081	1.36878	1.37318
	1.03415	0.99953	1.03414	1.05566
	0.61706	0.64365	0.61705	0.60324
Öz Isı, Cv (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	36.940	36.963	36.940	37.250
Entropi, S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	98.531	99.560	98.532	99.154
Dipol moment (Debye)	4.3848	4.1409	4.3848	4.8609
	A5	A6	A7	A8
SCF enerji (a.u.)	-521.75772083	-521.7477395	-521.75772094	-521.74408746
Sıfır nokta tit. enerjisi (kcal mol <sup>-1</sup> )	84.72979	84.56422	84.72964	83.54242
Rotasyonel Sabit (GHz)	1.52542	1.52594	1.52547	1.76698
	1.05752	1.04460	1.05751	0.94952
	0.62455	0.62984	0.62455	0.70361
Öz Isı, Cv (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	35.748	36.096	35.749	37.501
Entropi, S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	94.989	95.416	94.987	98.051
Dipol moment (Debye)	3.7050	6.4997	3.7048	1.2899

**Çizelge 3.31.** 2-FrFBA molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

T (K)	C (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	H (kcal mol <sup>-1</sup> )
100	14.011	67.936	1.139
150	19.253	75.404	2.069
200	24.739	82.261	3.267
250	30.361	88.827	4.744
298.15	35.749	94.987	6.432
300	35.952	95.221	6.501
350	41.316	101.476	8.534
400	46.305	107.589	10.826
450	50.842	113.544	13.356
500	54.916	119.325	16.101
550	58.550	124.922	19.038
600	61.787	130.331	22.148
650	64.677	135.552	25.410
700	67.265	140.589	28.809





Şekil 3.44. 2-FrFBA molekülünün öz ısı, entropi, entalpi ve sıcaklık değerlerinin korelasyon grafiği

### 3.3.7. 2-formilfenilboronik asit molekülünün nonlinear optik özellikleri ve dipol moment

2-FrFBA molekülünün dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanan çıktı dosyasından alınıp, birimleri esu değerlerine çevrilerek, Çizelge 3.32.'de listelenmiştir.

NLO (nonlinear optik) özelliklerinin daha aktif olması için dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin yüksek olması gerekir. 2-FrFBA molekülü homojen bir yük dağılımına sahiptir ve bu sebeple büyük bir dipol momente sahip değildir. Dipol moment 3.704690524 Debye olarak hesaplanmıştır. En yüksek dipol moment değeri  $\mu_x$  (-3.6982) bileşeninde, en küçük dipol moment değeri  $\mu_z$  (0) bileşeninde gözlenmiştir. Moleküler hiperpolarizebilite değerinin büyüklüğü NLO sistemleri için önemli bir faktördür. Bu değer  $2663.016804 \times 10^{-33}$  esu olarak hesaplanmıştır. Bu değer normal değerlerden daha büyüktür.

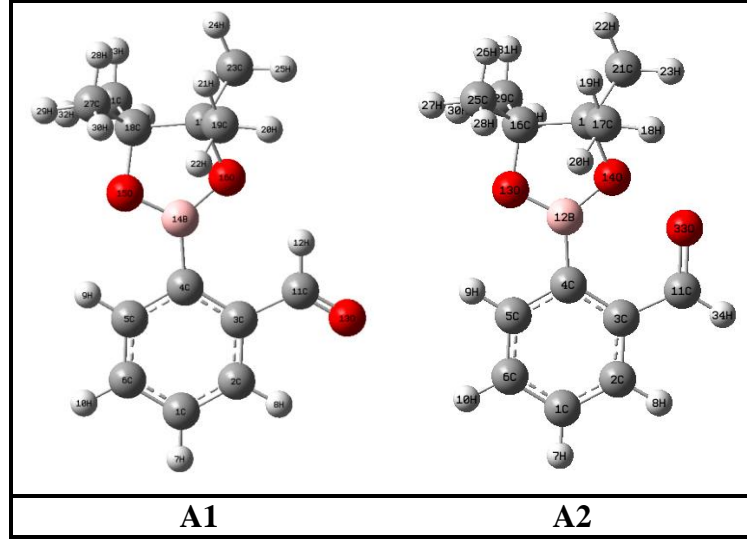
**Çizelge 3.32.** 2-FrFBA molekülünün dipol moment  $\mu$  (D), polarizebilite  $\alpha$  (a.u.), ortalama polarizebilite  $\alpha_o$  ( $\times 10^{-24}$  esu), polarizebilite anizotropisi  $\Delta\alpha$  ( $\times 10^{-24}$  esu) ve hiperpolarizebilite  $\beta$  ( $\times 10^{-33}$  esu) değerleri

$\mu_x$	-3.6982	$\beta_{xxx}$	260.7349
$\mu_y$	-0.2192	$\beta_{xyy}$	529.2687
$\mu_z$	0	$\beta_{xyy}$	581.4222
$\mu_0$	3.704690524	$\beta_{yyy}$	2284.9012
$\alpha_{xx}$	20.087615	$\beta_{xxz}$	-0.0500
$\alpha_{xy}$	1.117260	$\beta_{xyz}$	0.0177
$\alpha_{yy}$	18.167911	$\beta_{yyz}$	-0.0905
$\alpha_{xz}$	-0.000144	$\beta_{xzz}$	-477.2667
$\alpha_{yz}$	-0.000250	$\beta_{yzz}$	-176.2705
$\alpha_{zz}$	8.437538	$\beta_{zzz}$	-0.0068
$\alpha_{total}$	15.564355	$\beta_x$	364.8903724
$\Delta\alpha$	36.43599419	$\beta_y$	2637.899447
		$\beta_z$	-0.1471627
		$\beta$	2663.016804

#### 3.4. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülü

2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülü oksijen atomunun yönelimine bağlı olarak iki konformasyona sahiptir. Bu konformasyonlar oksijen atomunun aşağı yönlü olduğu A1 ve oksijen atomunun yukarı yönlü olduğu A2 konformasyonudur. Konformasyonlar Şekil 3.45.'te verilmiştir.

Bu konformasyonların  $C_1$  simetrisinde DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setinde optimizasyonları yapılarak en kararlı durumları bulunmuştur. Hesaplanan enerji değerlerine göre en kararlı konformasyon A1 konformasyonudur. Konformasyonların enerjileri ve enerji farkları Çizelge 3.33.'te verilmiştir.



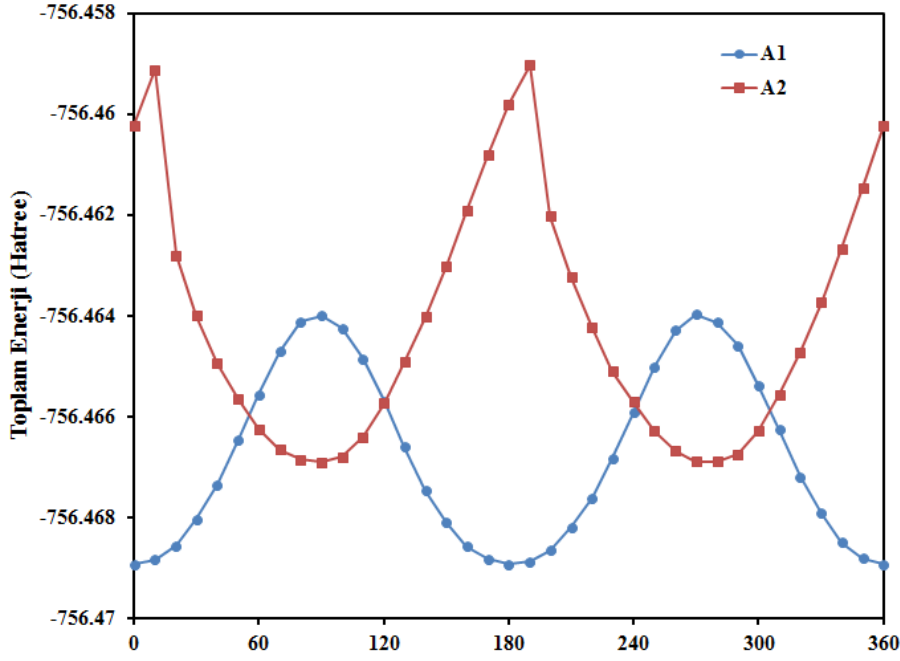
**Şekil 3.45.** 2-FrFBAPE molekülünün minimum enerjili yapıları

**Çizelge 3.33.** 2-FrFBAPE molekülünün konformasyonlarının enerjileri ve bağlı enerji farkları

Konformasyon	Enerji		Enerji Farkları	
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)
A1	-756.46892938	-474691.0614	0.0000	0.0000
A2	-756.46690868	-474689.7934	0.0020	1.2680

<sup>a</sup> Enerji farkları en kararlı yapı olan A1 konformasyonuna göre verilmiştir.

Molekülün konformasyonlarının potansiyel enerji yüzeyi fenil halkasına bağlı olan pinakol ester grubunun (5C-4C-B14-15O)  $10^0$  aralıklarla  $0-360^0$  aralığında döndürülmesiyle elde edilmiştir. Konformasyon analizine göre A1 konformasyonu  $0^0$ ,  $180^0$  ve  $360^0$  yakınlarında üç yerel minimuma, A2 konformasyonu ise  $90^0$  ve  $270^0$  yakınlarında iki yerel minimuma sahiptir. Konformasyonunun potansiyel enerji yüzeyi Şekil 3.46.'da verilmiştir. Şekil 3.46.'dan da görüldüğü gibi A1 konformasyonu daha kararlı bir yapıya sahiptir.



Şekil 3.46. 2-FrFBAPE molekülünün konformasyonların potansiyel enerji yüzeyleri

### 3.4.1. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün geometrik parametreleri

2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün geometrik parametreleri, bağ uzunları ve bağ açıları A1 konformasyonuna göre hesaplanmıştır. Molekülün kristal yapısı mevcut değildir. Bu sebeple molekülün optimize yapısı benzer moleküllerle karşılaştırılarak incelenmiştir. Molekülün bağ uzunları ve bağ açıları 2-formilfenilboronik asit molekülünün değerleri ile birlikte Çizelge 3.34.'te verilmiştir [100].

C-C bağ uzunlukları 2-florofenilboronik asit molekülünde 1.387–1.410 Å aralığında [86], fenilboronik asit molekülünde 1.378-404 Å aralığında gözlenmiştir [20]. Bu bağ uzunlukları 2-formilfenilboronik asit molekülünde 1.388-1.425 Å, 3-formilfenilboronik asit molekülünde 1.388-1.405 Å, 4-formilfenilboronik asit molekülünde 1.387-1.407 Å aralığında hesaplanmıştır [100]. 3-florofenilboronik asit molekülünde bu bağ uzunluğu 1.365-1.406 Å aralığında gözlenmiştir [88]. C-C bağ uzunlukları 2-FrFBAPE molekülünde 1.388-1.416 aralığında hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.34.** 2-FrFBAPE molekülünün bazı geometrik parametreleri

<b>2-FrFBAPE</b>	<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>	<b>Referans<sup>a</sup></b>
C1-C2	1.388	1.388
C1-C6	1.395	1.391
C1-H7	1.084	1.083
C2-C3	1.401	1.406
C2-H8	1.084	1.085
C3-C4	1.416	1.425
C3-C11	1.492	1.474
C4-C5	1.407	1.402
C4-B14	1.566	1.598
C5-C6	1.391	1.395
C5-H9	1.084	1.082
C6-H10	1.085	1.084
C11-H12	1.100	1.105
C11-O13	1.215	1.221
B14-O15	1.374	1.368
B14-O16	1.373	1.355
O15-C18	1.460	
O16-C17	1.463	
C17-C18	1.578	
C19-H20	1.092	
	<b><u>Bağ Açıları (°)</u></b>	
C2-C1-H7	120.2	120.3
C1-C2-C3	120.8	
C3-C2-H8	118.1	118.9
C2-C3-C4	120.4	
C2-C3-C11	117.3	113.2
C4-C3-C11	122.3	126.3
C3-C4-B14	126.5	
C5-C4-B14	116.0	
C6-C5-H9	119.5	119.3
C1-C6-H10	120.1	120.1
C3-C11-H12	116.1	113.4
C3-C11-O13	123.3	128.5
C4-C5-C6	121.8	
C4-B14-O15	120.8	124.7
C4-B14-O16	126.9	115.8
O15-B14-O16	112.3	119.4
H12-C11-O13	120.6	
H24-C23-H25	108.0	
C18-C31-H34	111.5	

<sup>a</sup>Ref. [100] dan alınmıştır.

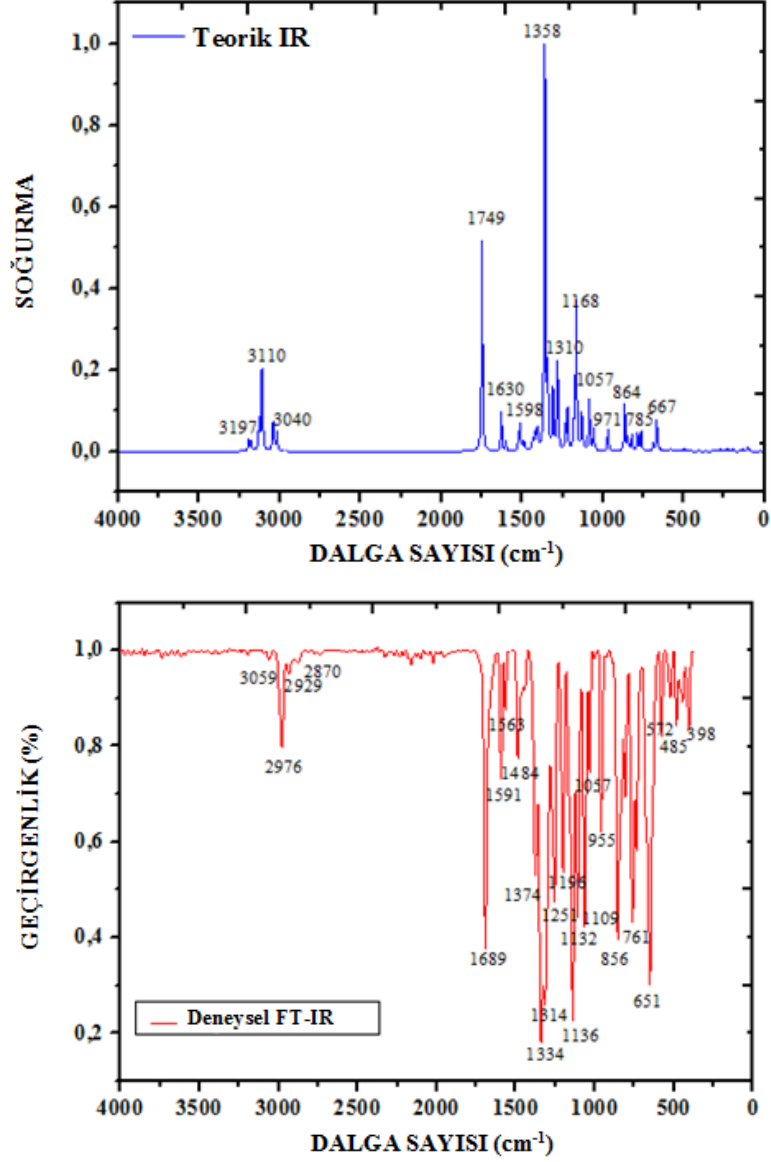
B-C bağ uzunluğu 2-FrFBAPE molekülünde 1.566 Å olarak hesaplanmıştır. Fenilboronik asit ve 2,4-diflorofenilboronik asit moleküllerinde bu bağ uzunluğu sırasıyla 1.568 Å ve 1.566 Å olarak gözlenmiştir [20, 112]. Bhat ve arkadaşları B-C bağ uzunluğunu B3LYP ve MP2 metotlarını kullanarak sırasıyla 1.566 Å ve 1.567 Å olarak hesaplamışlardır [113].

C=O bağ uzunluğu 2-formilfenilboronik asit molekülünde 1.221 Å [100], 4-amino-5-klor-2-metoksilbenzoik asit molekülünde 1.207 Å [102], 4-butyl benzoik asit molekülünün monomer yapısında 1.21 Å, dimer yapısında ise 1.23 Å olarak hesaplanmıştır [103]. 2-FrFBAPE molekülünde 1.215 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağ uzunluğu benzer moleküllerdeki C=O çift bağ uzunluklarıyla uyum içindedir.

Fenil halkasındaki C-C-C bağ açıları fenilboronik asit molekülünde 117.7° -121.1° aralığında gözlenmiş ve 117.2° -121.8° aralığında hesaplanmıştır [20, 19]. Molekülün C-C-C bağ açıları ise 117.5-121.8° aralığında hesaplanmıştır. C3-C4-C5 bağ açısı normal değerden (120<sup>0</sup>) biraz daha küçüktür. Bu durum, pinakol ester ve formil grubundan kaynaklanabilir. Diğer bağ açıları, deneysel ve referans değerleriyle uyumludur.

### **3.4.2. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün titreşim spektrumları**

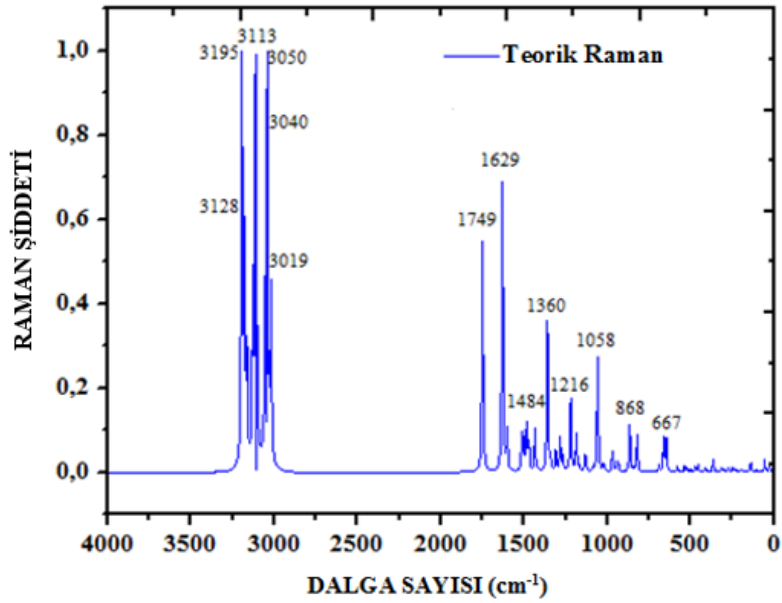
2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülü 34 atom ve 96 temel titreşime sahiptir. Molekülün dalga sayıları en uygun konformasyon olan A1 konformasyonuna göre 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmıştır. Hesaplanan dalga sayıları deneysel değerlerle uyum için 1700 cm<sup>-1</sup> den küçük olanlar 0.983, büyük olan dalga sayıları ise 0.958 skala faktörleriyle çarpılmıştır [93]. Hesaplanan ve deneysel dalga sayıları karşılaştırılmış, toplam enerji dağılımına (TED) göre atamaları yapılarak Çizelge 3.35.'te verilmiştir. Molekülün deneysel ve teorik IR ve Raman spektrumları şekil 3.47-48.'de verilmiştir.



**Şekil 3.47.** 2-FrFBAPE molekülünün teorik ve deneysel IR spektrumları

C=O gerilme titreşimi elektronik etkiden, komşu bağlardaki etkileşimlerden, molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağlarından etkilenmektedir. Karboksilik asitlerdeki bu band 1740-1660  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kuvvetli bir şekilde görülmektedir [108]. 4-amino-5-klor-2-metoksibenzoik asit molekülünde çok kuvvetli bir band olarak IR’de 1710  $\text{cm}^{-1}$ , Raman’da 1705  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiş ve monomer yapı için 1719  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır [102]. 4-butyl benzoik asit molekülünde ise IR’de 1690  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmiş ve 1707  $\text{cm}^{-1}$ ’de hesaplanmıştır [103]. 2-FrFBAPE molekülünde FT-

IR’de kuvvetli bir band olarak  $1689\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiş ve  $1675\text{ cm}^{-1}$ ’de hesaplanmıştır. Formil grubundaki C=O titreşim frekansı, karboksilik asitlerdeki frekans değerinden daha aşağıya kaymıştır. Bu band TED sonuçlarına göre %85 saf bir banddır.



Şekil 3.48. 2-FrFBAPE molekülünün teorik Raman spektrumları

C-H gerilme titreşimi literatürdeki benzer moleküller için  $3030\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir [74-75, 80-81]. Bu molekülde dört tane aromatik C-H bağı vardır ve C-H gerilme titreşimleri  $3061\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır. Bu band FT-IR spektrumunda  $3059\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. 2-florofenilboronik asit molekülünde ise IR’de  $3091\text{--}3035\text{ cm}^{-1}$  aralığında, Raman’da  $3091\text{--}3071\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiş ve CT konformasyonu için  $3150\text{--}3119\text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır [86]. Fenil boronik asit molekülüne bağlanan flor atomu C-H gerilme titreşimlerini artırırken moleküle bağlanan formil grubu bu titreşim değerini azaltmaktadır. Moleküldeki C-H gerilme titreşimleri saf bantlardır.



**Çizelge 3.35.** 2-FrFBAPE molekülünün teorik ve deneysel dalga sayıları

No	<u>Deneysel</u>		<u>Teorik</u>			<u>TED (&lt;10%)</u>
	FT-IR	Frekans	I <sub>IR</sub>	S <sub>Ra</sub>	I <sub>Ra</sub>	İşaretleme <sup>a</sup>
1		26	0.84	2.24	100.00	τCCBO (87)
2		54	0.07	3.91	41.75	τCCBO (57), τCCCB (23)
3		92	0.40	0.11	0.45	τCCCC (38), τCCCO (27)
4		96	0.81	0.17	0.63	δCCB (36), δCBO (47)
5		101	6.43	0.69	2.30	τCCCO (61)
6		136	3.42	2.95	5.81	τCCCC (10), τCCCB (28), τCOBO (10)
7		191	2.38	0.87	0.94	δCCC (46)
8		224	1.58	0.48	0.40	νCC (10), ΓCH [τCCCH (19)], τCCOH (18)
9		225	3.16	0.49	0.40	ΓCH [τCCCH (14)], τCCOH (13), τCCCC (19)
10		232	0.20	0.54	0.42	ΓCH [τCCCH (43)], τCCOH (21)
11		244	0.17	1.59	1.15	νCB (10), ΓCH [τCCCH (32)]
12		271	3.56	1.15	0.70	δCCC (32), δCCO (11), τCCCH (14), τCCBO (11)
13		282	0.02	0.07	0.04	ΓCH [τCCCH (48)], τCCOH (25)
14		294	0.69	0.77	0.41	ΓCH [τCCCH (40)], τCCOH (17)
15		298	0.04	0.31	0.16	νCC (15), τCCBO (17), ΓCH [τCCCH (40)]
16		307	1.92	1.28	0.64	δCCC (10), τCCCH (27)
17		355	0.71	1.01	0.40	δCCC (35)
18		358	0.08	2.98	1.18	νCC (13), δCCC (18), τCCCH (61)
19	398	398	1.08	0.62	0.21	δCCC (15), τCCCC (17), τCCCO (11)
20		403	1.73	1.09	0.36	τCCCC (12), τCCCO (12)
21		446	0.27	2.25	0.64	τCCCC (21)
22		461	0.89	1.70	0.46	τCCCC (15), τCCCH (17)
23	485	486	4.22	1.06	0.27	τCCCC (24)
24		510	2.22	1.47	0.34	νCC (27), τCCBO (11)
25		525	1.48	2.23	0.50	δCBO (15)
26	572	571	3.29	1.95	0.39	νCC (32), δCCO (10)
27		634	2.34	11.03	1.89	δCCC (45), δCCH (18)
28	651	650	11.08	11.21	1.85	νCC (52)
29		656	35.89	0.29	0.05	τCCBO (27), τCCCC (16), τCOBO (15)
30		678	9.39	2.37	0.37	νCC (13), δCCC (15), δCCO (14)
31		750	25.21	0.23	0.03	τCCCH (34), τCCCC (33), τCCBO (13)
32	761	773	23.68	0.35	0.05	γCH [τCCCH (65)]
33		806	20.55	12.71	1.54	νCC (31), δCCO (10)
34		823	3.34	0.80	0.09	νCC (13), νCO (38)
35		833	14.78	0.68	0.08	νCC (19), νCO (17), δCCC (12), δCOB (11)]
36	856	851	60.42	16.97	1.90	νCO (47), δCCH (10)
37		899	0.17	0.02	0.00	γCH [τCCCH (63), τCHCH (18), τCBCH (11)]
38		917	0.47	1.84	0.18	νCC (35), δCCH (38)
39		923	0.00	3.37	0.33	νCC (25), δCCH (53)
40		944	2.54	2.48	0.24	νCC (23), δCCH (36)
41	955	952	27.85	7.33	0.69	νCC (34), νCO (16), δCCH (28)
42		979	0.52	0.14	0.01	γCH [τCCCH (42), τCHCH (41)]
43		995	0.08	0.91	0.08	δCCH (62)
44		1001	0.00	0.10	0.01	γCH [τCCCH (11), τCHCH (63)]
45		1006	0.03	2.55	0.22	δCCH (63)
46		1026	1.68	1.12	0.09	τCCCH (67), τCCCO (22)

**Çizelge 3.35. (Devam)**

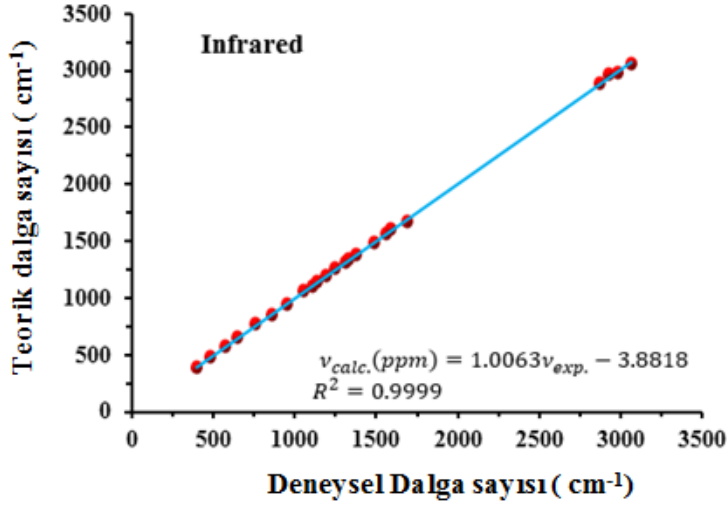
47		1040	27.41	42.79	3.55	vCC (63)
48	1057	1066	63.58	1.06	0.08	vCC (11), vBO (13), δCCC (28), δCCH (19)
49	1109	1106	24.68	3.32	0.25	vCC (17), vBO (14), δCH [δCCH (21)]
50		1113	41.18	6.02	0.45	vCC (14), vBO (10), δCH [δCCH (18)]
51	1136	1146	187.30	2.16	0.15	vCO (12), δCCH (38)
52		1160	26.25	1.98	0.14	vCC (40), δCCH (17)
53		1166	1.13	13.59	0.94	vCC (19), δCH [δCCH (80)]
54	1196	1198	52.12	27.86	1.85	vCC (53), δCH [δCCH (27)]
55		1212	29.46	2.24	0.15	vCC (24), δCCH (14)
56		1244	0.52	5.87	0.37	vCC (36), δCCH (11)
57	1251	1259	68.80	5.71	0.35	vCC (30), δCCH (44)
58		1262	63.11	9.48	0.58	vCC (26), δCCH (18)
59		1287	74.69	8.23	0.49	vCC (38), vBO (24)
60	1314	1319	92.15	5.24	0.30	vCC (40), vBO (33)
61	1334	1337	507.61	59.67	3.31	vCB (29), vBO (31)
62	1374	1378	6.59	0.14	0.01	δCCH (41), ρCH[δCHH (44)]
63		1383	21.34	0.28	0.01	δCCH (41), ρCH[δCHH (45)]
64		1393	18.86	0.69	0.04	δCCH (24), ρCH[δCHH (37)]
65		1404	7.72	0.57	0.03	δCCH (40), ρCH[δCHH (46)]
66		1410	13.12	17.09	0.87	δCCH (31), δOCH (46)
67		1445	1.07	8.85	0.43	vCC (24), δCCH (51)
68		1448	0.06	4.33	0.21	ρCH[δCHH (52)]
69		1459	2.31	9.93	0.47	ρCH[δCHH (48)]
70		1460	0.38	6.42	0.31	ρCH[δCHH (45)]
71		1464	9.88	6.51	0.31	ρCH[δCHH (50)]
72		1476	5.53	3.13	0.15	ρCH[δCHH (49)]
73		1482	3.36	5.40	0.25	ρCH[δCHH (51)]
74	1484	1483	0.42	7.36	0.34	ρCH[δCHH (43)]
75		1489	32.75	7.88	0.36	vCC (25), δCCH (39)
76		1497	12.16	0.63	0.03	ρCH[δCHH (45)]
77	1563	1574	11.36	16.65	0.70	vCC (66), δCCH (15)
78	1591	1602	48.89	122.09	4.94	vCC (62), δCCH (16)
79	1689	1675	264.16	99.00	3.69	vCO (85)
80	2870	2892	24.20	98.49	1.07	vCH (100)
81		2908	2.71	6.81	0.07	vCH (100)
82		2911	20.93	4.08	0.04	vCH (93)
83		2913	8.30	7.51	0.08	vCH (95)
84		2917	25.11	570.18	6.05	vCH (100)
85	2929	2970	0.73	27.87	0.28	vCH (97)
86		2971	8.50	7.43	0.07	vCH (94)
87	2976	2978	5.64	53.28	0.53	vCH (95)
88		2979	8.69	48.87	0.49	vCH (96)
89		2981	48.30	63.90	0.64	vCH (100)
90		2982	44.52	118.21	1.18	vCH (97)
91		2997	16.45	64.05	0.63	vCH (97)
92		2997	20.65	41.91	0.41	vCH (97)
93		3030	2.18	66.29	0.63	vCH (100)
94		3044	11.02	133.22	1.25	vCH (100)
95		3056	6.81	54.83	0.51	vCH (100)
96	3059	3061	11.86	226.07	2.09	vCH (100)

<sup>a</sup> v; gerilme, γ; düzlem dışı açı bükülme, δ; düzlem içi açı bükülme, τ; burulma, ρ; makaslama, φ; kıvrıma, Γ; sallanma.

Varsanyi, C-C gerilme titreşimlerini beş band halinde 1625-1590, 1590-1575, 1540-1470, 1465-1430 ve 1380-1280  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlemiştir [83]. Bu band 5-bromo salisilik asit molekülünde IR'de 1606-1078  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir [79]. C-C gerilme titreşimleri bu molekülde 1602-1574, 1489, 1445, 1319-1160, 1113-1040  $\text{cm}^{-1}$ 'de 6-311G++(d,p) temel seti ile hesaplanmış, FT-IR'de 1591-1563, 1314-1196, 1109-1057  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. En büyük C-C gerilme titreşimi 1574  $\text{cm}^{-1}$ 'de hesaplanmış ve FT-IR'de 1563  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu band TED sonuçlarına göre %66 saf mod olarak atanmıştır.

2-FrFBAPE molekülü 4 CH<sub>3</sub> gurubuna sahiptir. CH<sub>3</sub> grup titreşimleri aromatik halkadaki C-H titreşimlerinden daha düşük frekanslarda gerçekleşir. CH<sub>3</sub> grup titreşimlerinde asimetrik gerilme titreşimi, genellikle, simetrik gerilme titreşimlerinden daha yüksek dalga boylarında gerçekleşir. Literatürde ve benzer moleküllerde, asimetrik C-H gerilme titreşimi 2980  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve simetrik gerilme titreşimi 2870  $\text{cm}^{-1}$  de hesaplanmıştır [114-117]. Bu molekülde asimetrik gerilme titreşimi 2997-2970  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmış ve FT-IR spektrumunda 2976  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Simetrik gerilme titreşimi ise 2917-2908  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmış ve FT-IR'de 2929  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu titreşimler TED sonuçlarına göre %94 saf bandlardır. CH<sub>3</sub> grubunun makaslama titreşimi 1497, 1483-1448 ve 1404-1378  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında hesaplanmış ve TED sonuçlarına göre %37 katkıyla atanmıştır. IR korelasyon grafiği Şekil 3.49.'da, verilmiştir.

Titreşim frekanslarının değerleri yapılan literatür araştırmasında, benzer çalışmalarda bulunan değerlerle uyum içindedir.



Şekil 3.49. IR korelasyon grafiği

### 3.4.3. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün NBO analizi

Aromatik halkada konjuge  $\sigma$  bağlarındaki elektron yoğunluğu (ED)  $\sim 1.97e$  ve  $\sigma^*$  anti bağlarındaki elektron yoğunluğu  $0.02e$ 'dir ve açıkça kuvvetli delokalizasyon göstermektedir. Moleküldeki alıcı-verici etkileşimleri Çizelge 3.36.'da verilmiştir.

Molekül içi kuvvetli hiper konjugatif etkileşim, C3-C4'ün  $\sigma$  bağından C2-C3 ve C4-C5  $\sigma^*$  anti bağ orbitaline geçişte 3.66 ve 3.35 KJ/mol'lük düşük bir stabilizasyon enerjisi olarak görülür. Bu etkileşim C1-C2 ve C5-C6'nın  $\pi^*$  anti bağ orbitaline 19.36 ve 18.89KJ/mol'lük kuvvetli bir delokalizasyona neden olur. Aynı tür etkileşim C1-C2, C5-C6 ve C11-O13 bağlarında da görülmektedir.

**Çizelge 3.36.** 2-FrFBAPE molekülünün NBO sonuçlarına göre alıcı-verici etkileşimleri

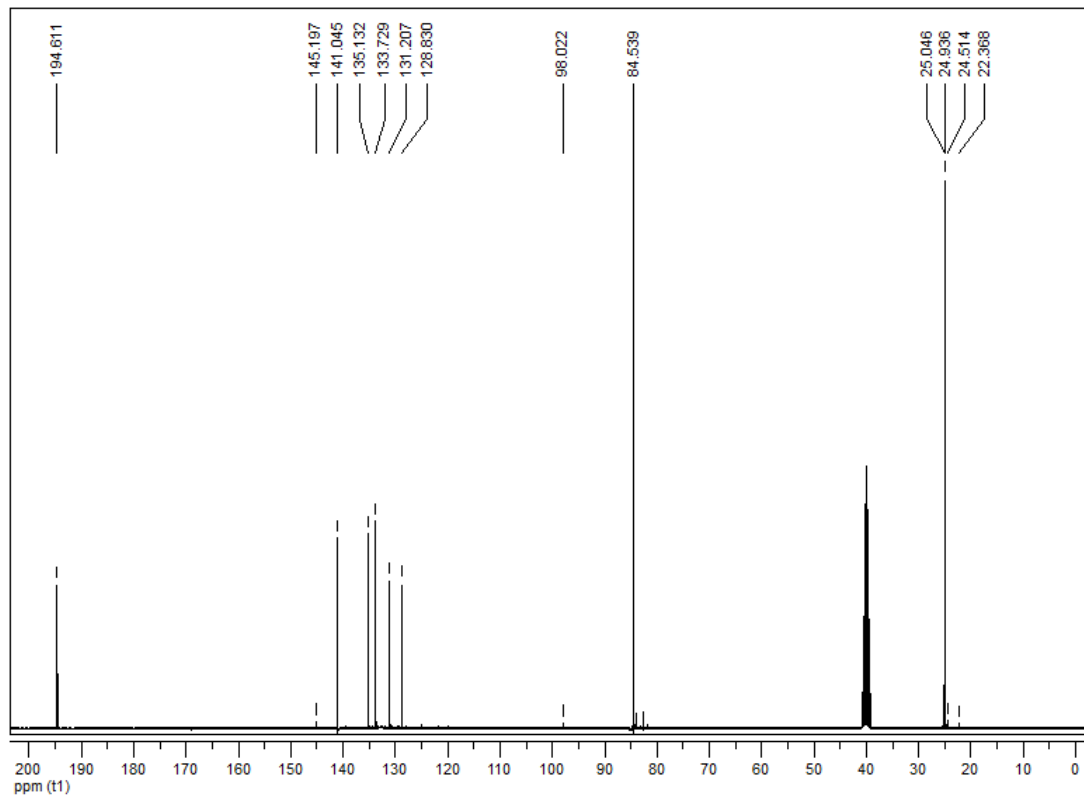
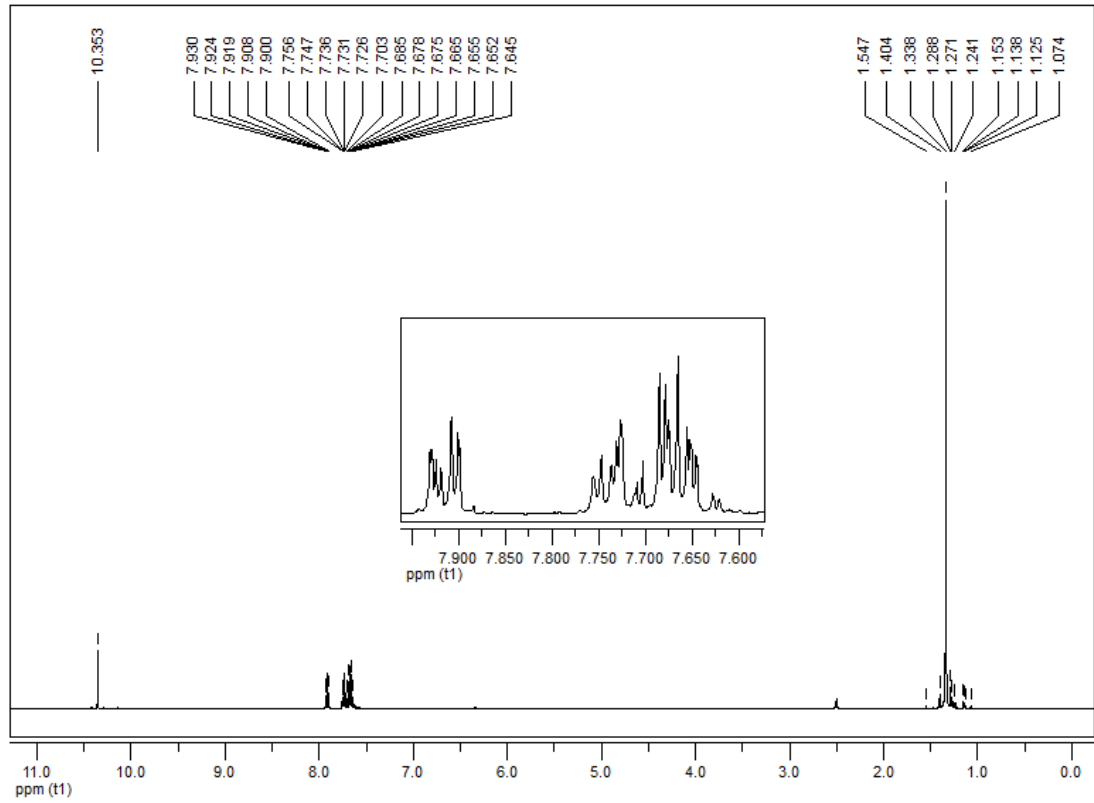
Verici (i)	Tipi	ED/e	Alicı (j)	Tipi	ED/e	E <sup>(2)a</sup> (KJ mol <sup>-1</sup> )	E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u)	F(i,j) <sup>c</sup> (a.u)
C1-C2	$\sigma$	1.98	C1-C6	$\sigma^*$	0.02	2.69	1.28	0.052
			C2-C3	$\sigma^*$	0.02	3.10	1.28	0.056
C1-C2	$\pi$	1.64	C3-C4	$\pi^*$	0.39	20.04	0.29	0.068
			C5-C6	$\pi^*$	0.30	19.85	0.28	0.068
C2-C3	$\sigma$	1.97	C1-C2	$\sigma^*$	0.02	2.76	1.28	0.053
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03	4.13	1.25	0.064
C3-C4	$\sigma$	1.97	C2-C3	$\sigma^*$	0.02	3.66	1.26	0.061
			C3-C11	$\sigma^*$	0.06	1.37	1.13	0.035
			C4-C5	$\sigma^*$	0.02	3.35	1.25	0.058
			C4-B14	$\sigma^*$	0.03	3.03	1.16	0.053
C3-C4	$\pi$	1.61	C1-C2	$\pi^*$	0.28	19.36	0.28	0.067
			C5-C6	$\pi^*$	0.30	18.89	0.28	0.066
			C11-O13	$\pi^*$	0.10	17.14	0.27	0.065
C3-C11	$\sigma$	1.98	C1-C2	$\sigma^*$	0.02	2.72	1.24	0.052
			C2-C3	$\sigma^*$	0.02	1.46	1.22	0.038
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03	2.05	1.21	0.045
			C4-C5	$\sigma^*$	0.02	2.59	1.21	0.050
C4-C5	$\sigma$	1.97	C3-C4	$\sigma^*$	0.03	3.71	1.25	0.061
			C3-C11	$\sigma^*$	0.06	3.84	1.13	0.059
			C4-B14	$\sigma^*$	0.03	2.78	1.15	0.051
			C5-C6	$\sigma^*$	0.02	2.72	1.27	0.053
C4-B14	$\sigma$	1.96	O15-C18	$\sigma^*$	0.05	1.94	0.79	0.035
			O16-C17	$\sigma^*$	0.06	1.63	0.79	0.032
C5-C6	$\sigma$	1.98	C1-C6	$\sigma^*$	0.02	2.66	1.28	0.052
			C4-C5	$\sigma^*$	0.02	3.13	1.27	0.056
C5-C6	$\pi$	1.64	C1-C2	$\pi^*$	0.28	18.62	0.29	0.067
			C3-C4	$\pi^*$	0.39	19.80	0.29	0.068
C11-O13	$\sigma$	2.00	C3-C4	$\sigma^*$	0.03	1.42	1.62	0.043
			C3-C11	$\sigma^*$	0.06	0.99	1.50	0.035
C11-O13	$\pi$	1.98	C3-C4	$\pi^*$	0.39	5.08	0.40	0.045
B14-O15	$\sigma$	1.99	C3-C4	$\sigma^*$	0.03	1.57	1.44	0.043
			C18-C27	$\sigma^*$	0.02	1.63	1.25	0.040
O15-C18	$\sigma$	1.98	C17-C23	$\sigma^*$	0.02	1.46	1.17	0.037
O16-C17	$\sigma$	1.98	C18-C27	$\sigma^*$	0.02	1.49	1.20	0.038
C17-C19	$\sigma$	1.98	C18-C31	$\sigma^*$	0.03	2.00	0.99	0.040
C18-C31	$\sigma$	1.98	C17-C19	$\sigma^*$	0.03	2.01	0.99	0.040
			O13	LP(2)	1.89	C3-C11	$\sigma^*$	0.06
			C11-H12		$\sigma^*$	0.06	20.20	0.66
B14	LP*(2)	0.38	C3-C4	$\pi^*$	0.39	121.55	0.03	0.081
			C11-O13	$\pi^*$	0.10	1.23	0.01	0.008
O15	LP(2)	1.80	C17-C18	$\sigma^*$	0.06	0.58	0.63	0.018
			C18-C27	$\sigma^*$	0.02	2.15	0.68	0.036
			C18-C31	$\sigma^*$	0.03	5.59	0.67	0.057
O16	LP(2)	1.80	C17-C18	$\sigma^*$	0.06	0.56	0.63	0.017
			C17-C19	$\sigma^*$	0.03	5.46	0.68	0.057

#### 3.4.4. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün NMR analizi

2-FrFBAPE molekülünün  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kaymaları GIAO metodu, B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) temel setiyle gaz fazında, DMSO ve su çözücüsünde hesaplanmıştır. Molekülün deneysel  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları DMSO çözücüsünde alınmıştır. Deneysel NMR spektrumları Şekil 3.50.'da verilmiştir. DMSO çözücüsünde elde edilen teorik NMR kaymaları deneysel değerlerle daha iyi uyum sağlamaktadır. Deneysel ve teorik  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymaları Çizelge 3.37.'de listelenmiştir.

Aromatik protonların kimyasal kaymaları genellikle 7.00-8.00 ppm aralığında gözlenmektedir. Protonların teorik kimyasal kaymaları DMSO ve su çözücüsünde 1.17–11.25 ppm aralığında, gaz fazında 0.94–11.25 ppm aralığında hesaplanmıştır. DMSO çözücüsündeki deneysel kimyasal kaymalar ise 1.07–10.35 ppm aralığında gözlenmiştir. 2-FrFBAPE molekülünün aromatik protonlarının kimyasal kayma değerleri DMSO ve su çözücüsünde 7.87–8.43 ppm aralığında gaz fazında 7.65–8.45 ppm aralığında hesaplanmıştır. Bu kaymalar deneysel olarak 7.64–7.93 ppm aralığında gözlenmiştir.

Aromatik karbonlar genellikle 100-150 ppm kimyasal kayma değerleri ile spektrumun çakışık bölgelerinde sinyal verirler [66, 67]. Molekülün sahip olduğu 13 karbon atomundan 6 tanesi aromatik halkadadır. Aromatik karbonların kimyasal kaymaları DMSO çözücüsünde 131.16–147.51 ppm aralığında, su çözücüsünde 131.15–147.50 ppm aralığında ve gaz fazında 131.77–148.21 ppm aralığında hesaplanmıştır. Deneysel kimyasal kaymalar ise 128.83–145.19 ppm aralığında gözlenmiştir.



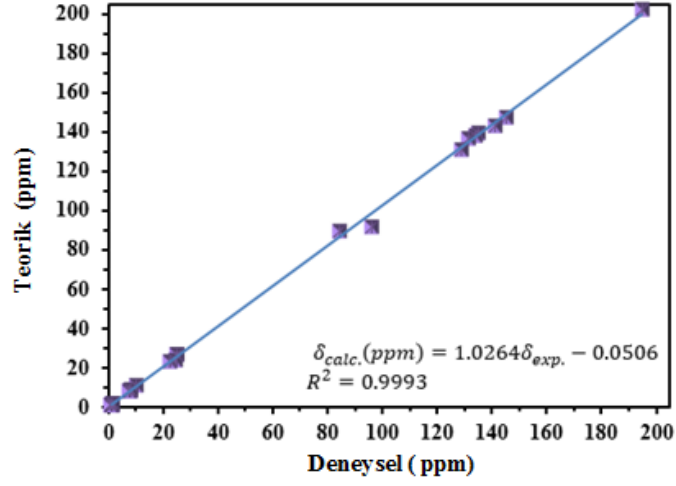
**Şekil 3.50.** 2-FrBPAE molekülünün  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

**Çizelge 3.37.** 2-FrFBAPE molekülünün deneysel ve teorik  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kaymaları

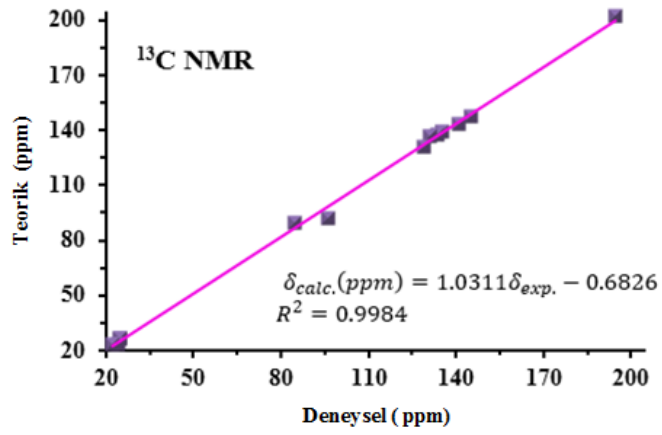
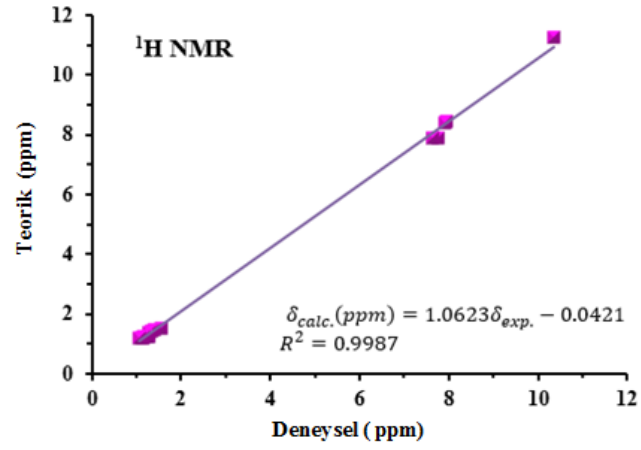
Atom	DMSO	<u>Teorik</u>		<u>Deneysel</u>
		Water	Gas	DMSO
C11	202.61	202.66	199.21	194.61
C3	147.51	147.50	148.21	145.19
C5	143.28	143.28	142.98	141.04
C6	139.19	139.23	136.78	135.13
C4	137.80	137.82	136.21	133.73
C1	136.41	136.42	135.76	131.21
C2	131.16	131.15	131.77	128.83
C17	91.84	91.85	90.94	96.02
C18	89.20	89.21	88.39	84.53
C19	26.33	26.33	26.44	25.05
C31	26.28	26.28	26.42	24.94
C27	23.56	23.55	23.91	24.51
C23	23.21	23.21	23.51	22.37
H12	11.25	11.25	11.25	10.35
H8	8.43	8.43	8.45	7.93
H9	8.38	8.39	8.30	7.90
H10	7.90	7.90	7.60	7.75
H7	7.87	7.87	7.65	7.64
H30	1.50	1.49	1.50	1.55
H26	1.49	1.49	1.50	1.41
H29	1.47	1.47	1.48	-
H22	1.44	1.44	1.43	-
H25	1.42	1.42	1.46	1.34
H34	1.37	1.37	1.37	1.29
H20	1.26	1.26	1.30	1.27
H32	1.25	1.25	1.26	1.24
H21	1.22	1.23	1.04	1.15
H28	1.20	1.21	0.97	1.14
H33	1.19	1.20	1.01	1.13
H24	1.17	1.18	0.94	1.07

2-FrFBAPE molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği Şekil 3.51.'de,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  korelasyon grafikleri Şekil 3.52.'de verilmiştir. Kimyasal kayma değerleri, benzer çalışmalarda bulunan değerlerle uyum içindedir. Bu durum, korelasyon grafiklerinden de görülmektedir.





Şekil 3.51. 2-FrFBAPE molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma korelasyon grafiği

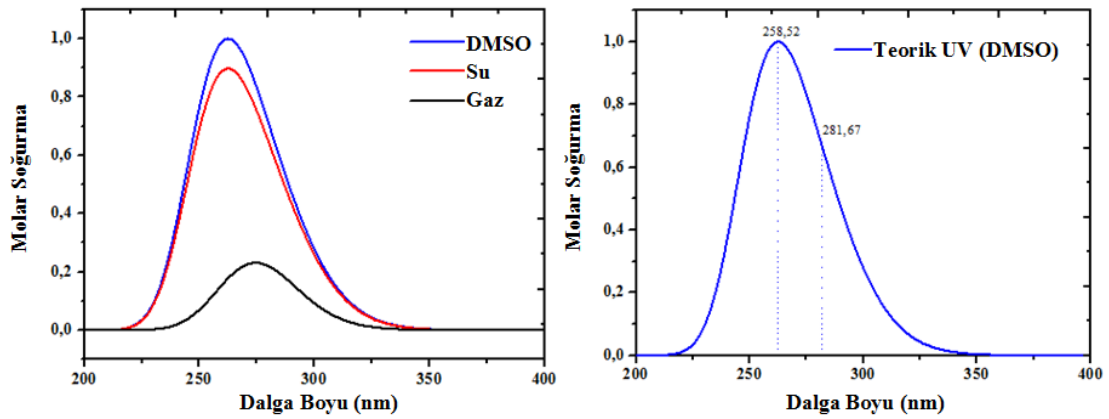


Şekil 3.52. 2-FrFBAPE molekülünün <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C korelasyon grafikleri

### 3.4.5. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün elektronik özellikleri

#### 3.4.5.1. UV-Vis analizi

2-FrFBAPE molekülü için soğurma dalga boyu, uyarılma enerjisi ve osilatör şiddeti gibi elektronik değerler TD-DFT metoduyla 6-311++G(d,p) temel setini kullanarak gaz fazında, DMSO ve su çözücüsünde hesaplanmıştır. Molekülün teorik UV-vis spektrumu Şekil 3.53.'de hesaplanan değerler Çizelge 3.38.'de verilmiştir.



Şekil 3.53. 2-FrFBAPE molekülünün teorik UV-vis spektrumları

Teorik soğurma bandları TD-DFT metodu ile DMSO çözücüsünde 344.63, 281.67 ve 258.52 nm, su çözücüsünde 344.36, 281.56 ve 258.18 nm ve gaz fazında 361.62, 274.68 ve 253.63 nm olarak hesaplanmıştır. DMSO ve su çözücülerindeki soğurma bandları birbirleri ile benzerlik gösterirken gaz fazında bu değerler biraz daha aşağıya kaymıştır.

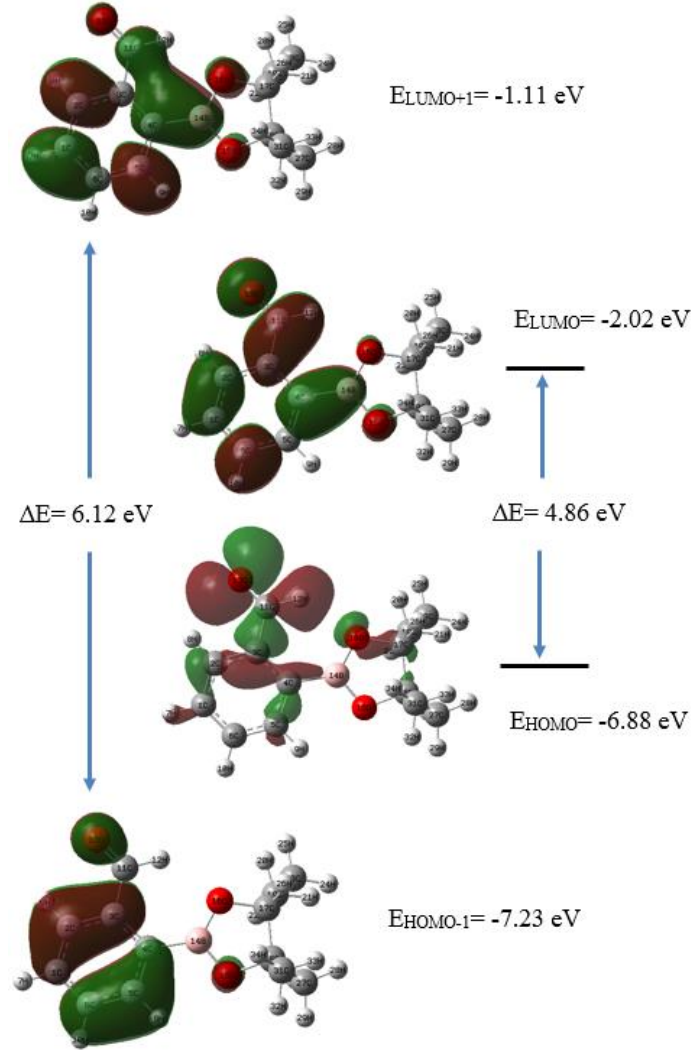
#### 3.4.5.2. HOMO-LUMO analizi

2-FrFBAPE molekülünün HOMO-LUMO orbitallerinin enerji değerleri TD-DFT metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti ile gaz fazında, DMSO ve su çözücüsünde hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.38.** 2-FrFBAPE molekülünün deneysel ve teorik dalga boyu  $\lambda$  (nm), uyarılma enerjisi (eV) ve osilatör şiddeti ( $f$ ) değerleri

<i>DMSO</i>			<i>Su</i>			<i>Gaz</i>			<i>Deneysel</i>		
$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$	$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$	$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$	$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
344.63 (62→63)	3.5976	0.0000	344.36 (62→63)	3.6004	0.0000	361.62 (62→63)	3.4286	0.0000			
281.67 (60→63) (61→63)	4.4017	0.0730	281.56 (60→63) (61→63)	4.4034	0.0698	274.68 (60→64) (61→63) (61→64)	4.5137	0.0474			
258.52 (59→63) (60→63) (61→64)	4.7959	0.1744	258.18 (59→63) (60→63) (61→64)	4.8021	0.1549	253.63 (62→63) (62→64)	4.8884	0.0008			

HOMO-LUMO enerji grafiği, gaz fazında çizilmiş ve Şekil 3.54.'te verilmiştir. Grafiğe göre HOMO orbitalleri formil grubunda ve halkanın bir kısmında yoğunlaşırken, LUMO orbitalleri simetrik olarak halkada, formil grubunda ve oksijen atomlarında yoğunlaşmıştır. Bu grafikte kırmızı renk pozitif fazı yeşil renk ise negatif fazı göstermektedir.



**Şekil 3.54.** 2-FrFBAPE molekülünün HOMO-LUMO enerji grafiği

HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark (energy gap), elektron iletkenliği için önemli bir parametredir. 2-FrFBAPE molekülünün gaz fazındaki HOMO enerji

4.86 eV olarak hesaplanmıştır. Gaz fazı ve çözücülerde hesaplanan enerji değerleri Çizelge 3.39.'da verilmiştir. Molekül için ayrıca kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve elektrofillik indeks değerleri de hesaplanmıştır. Kimyasal sertlik gaz fazında -2.43, DMSO çözücüsünde -2.52 ve su çözücüsünde -2.53 eV olarak hesaplanmıştır. Elektronegatiflik ve elektrofillik indeks değerleride gaz fazında ve çözücülerde farklı olarak hesaplanmış ve Çizelge 3.39. da verilmiştir.

**Çizelge 3.39.** 2-FrFBAPE molekülünün TD-DFT metoduyla hesaplanan enerji değerleri

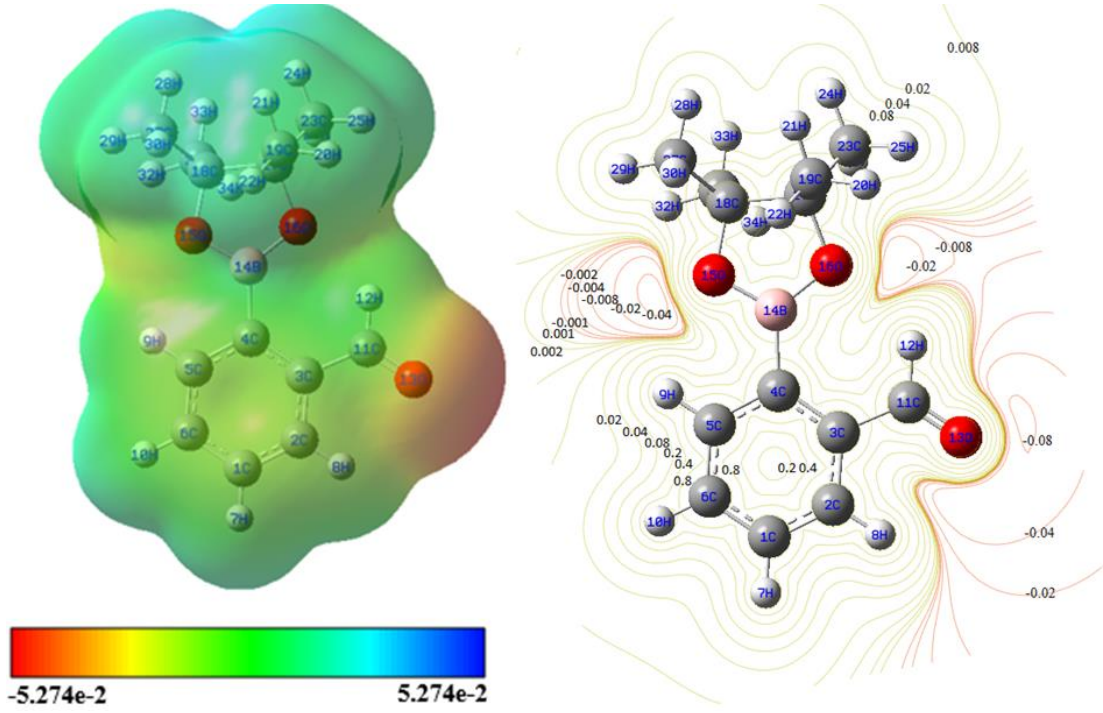
<i>C<sub>1</sub> simetri</i>	<b>Gaz</b>	<b>DMSO</b>	<b>Su</b>
E <sub>toplam</sub> (Hartree)	-756.46895464	-756.47856060	-756.47870210
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-6.88	-7.35	-7.36
E <sub>LUMO</sub> (eV)	-2,02	-2.30	-2.30
E <sub>HOMO-1</sub> (eV)	-7.23	-7.41	-7.42
E <sub>LUMO+1</sub> (eV)	-1.11	-1.24	-1.25
<b>E<sub>HOMO-1-LUMO+1 gap</sub> (eV)</b>	<b>6.12</b>	<b>6.17</b>	<b>6.17</b>
<b>E<sub>HOMO-LUMO gap</sub> (eV)</b>	<b>4.86</b>	<b>5.05</b>	<b>5.06</b>
Kimyasal Sertlik(h)	-2.43	-2.52	-2.53
Elektronegativite( $\chi$ )	4.45	4.82	4.83
Kimyasal Potansiyel ( $\mu$ )	-4.45	-4.82	-4.83
Elektrofillik İndeks ( $\omega$ )	-4.07	-4.60	-4.61

### 3.4.5.3. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)

2-FrFBAPE molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) 3D yüzey ve 2D kontör şeklinde Şekil 3.55.'te verilmiştir. Elektrostatik potansiyel yüzeyindeki veriler için kırmızı ile mavi arasındaki bütün renkler kullanılmıştır. Molekül için bu renkler -0.05274 a.u. (koyu kırmızı) - 0.05274 a.u. (koyu mavi) değerleri arasındadır. Kırmızı ve mavi renkler sırasıyla elektron itici ve çekici reaksiyonları gösterir. Molekülde pozitif potansiyel H atomları yakınlarında iken negatif potansiyel oksijen atomları yakınlarındadır. Bu sonuçlara göre H atomları kuvvetli elektron çekici, O atomu (özellikle O13) ise kuvvetli itici reaksiyonları içerir.

2D kontör molekülün moleküler düzleminde çizilmiştir. Oksijen atomlarının çevresindeki değerler bu atomların elektronca zengin, hidrojen atomlarının

çevresindeki değerler ise bu atomun elektronca fakir olduğunu gösterir. Negatif ve pozitif değerler nükleofilik ve elektrofilik bölgelerdir ve -0.008 a.u. değeri O atomu (O13) etrafında görülürken, 0.008 a.u. değeri pinakol ester grubunun hidrojen atomlarının etrafında görülmektedir.



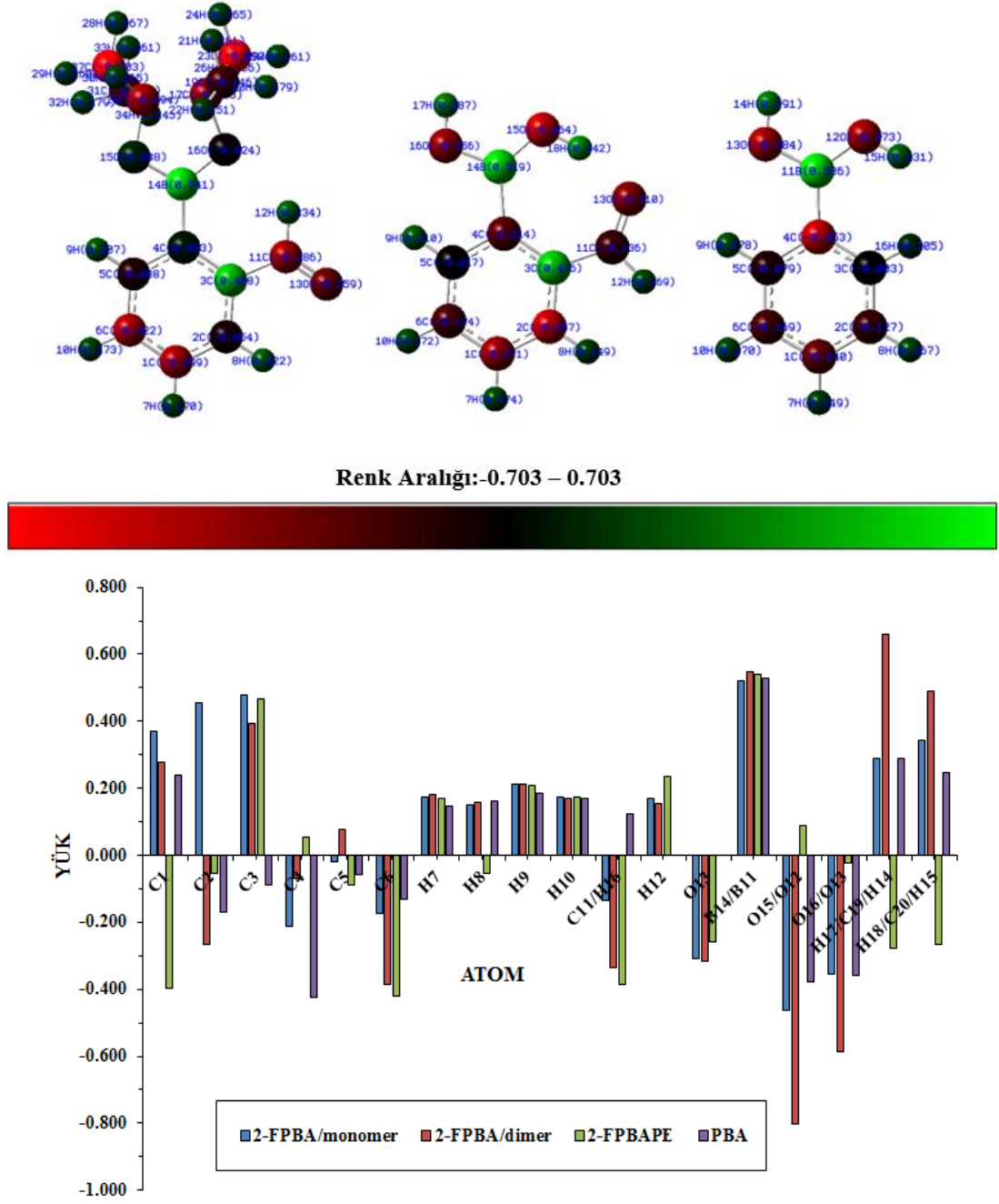
Şekil 3.55. 2-FrFBAPE molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) ve 2D kontörü

#### 3.4.5.4. Mulliken atomik yükleri

2-FrFBAPE molekülünün Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanmıştır. Molekülün Mulliken atomik yüklerinin değerleri Çizelge 3.40.'da ve yük dağılımı Şekil 3.56.'da verilmiştir.

2-FPBA (monomer) ve PBA moleküllerindeki B(OH)<sub>2</sub> grubunun yük dağılımı birbirleri ile aynı iken 2-FrFBAPE molekülünün yük dağılımı farklıdır. C1 atomu 2-FPBA (monomer ve dimer) ve PBA moleküllerinde pozitif iken 2-FrFBAPE

molekülünde negatif değere sahiptir. C4 atomunda da tam tersi bir sonuç görülmektedir. 2-FrFBA ve 2-FrFBAPE molekülünün formil kısmındaki atomlarının (C11, O13 ve H12) yük dağılımları aynı işaretlere sahiptir.



Şekil 3.56. 2-FrFBAPE molekülünün Mulliken yük dağılımı

Bor atomu bütün moleküllerde yaklaşık değeri ve aynı işareti göstermektedir. Hidrojen atomları elektron çekici atomlar olduklarından, her üç molekülde de pozitif değere sahiptir. Ancak O15 atomu benzer moleküllerde negatif işaret verirken 2-FrFBAPE molekülünde pozitif işarete sahiptir.

**Çizelge 3.40.** 2-FrFBAPE, 2-FrFBA (monomer ve dimer) ve FBA moleküllerinin Mulliken yükleri

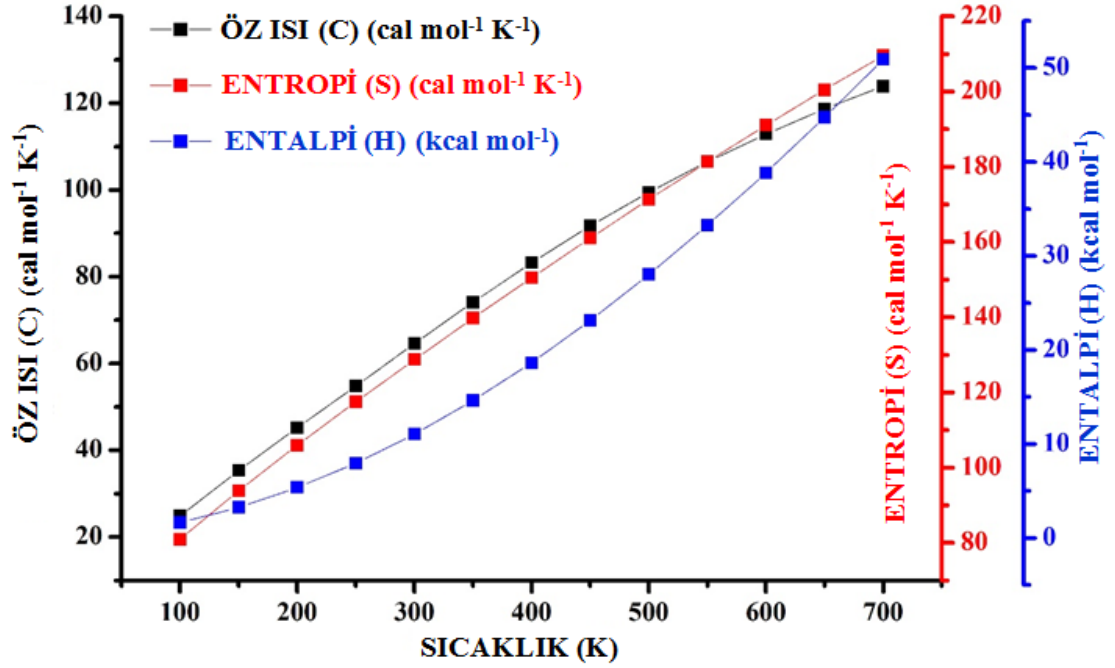
Atom	2-FPBA		2-FPBAPE	PBA
	Monomer	Dimer	Monomer	Monomer
C1	0.371	0.279	-0.399	0.238
C2	0.457	-0.265	-0.054	-0.170
C3	0.476	0.395	0.468	-0.090
C4	-0.214	-0.069	0.053	-0.423
C5	-0.018	0.077	-0.088	-0.059
C6	-0.174	-0.387	-0.422	-0.132
H7	0.174	0.181	0.170	0.148
H8	0.149	0.158	-0.054	0.163
H9	0.210	0.211	0.207	0.184
H10	0.172	0.168	0.173	0.168
C11/H16	-0.136	-0.334	-0.386	0.123
H12	0.169	0.155	0.234	-
O13	-0.310	-0.318	-0.259	-
B14/B11	0.519	0.547	0.541	0.527
O15/O12	-0.464	-0.804	0.088	-0.378
O16/O13	-0.356	-0.586	-0.024	-0.360
H17/C19/H14	0.287	0.658	-0.279	0.291
H18/C20/H15	0.342	0.489	-0.265	0.246

#### 3.4.6. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün termodinamik özellikleri

Molekülün sıfır nokta enerjisi, rotasyonel sabiti, termal enerjisi, öz ısı, entropi ve dipol moment gibi termodinamik parametreleri oda sıcaklığında (298.15 K) DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanmış ve Çizelge 3.41.'de listelenmiştir. Öz ısı (C), entropi (S) ve entalpi (H) değerleri, 100-700 K



aralığında sıcaklık 50 K artırılarak, termodinamik fonksiyonların sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve değerler Çizelge 3.42.'de verilmiştir. Moleküler titreşim yoğunlukları sıcaklıkla arttığından, termodinamik fonksiyonların da sıcaklık artışıyla arttıkları gözlenmiştir. Termodinamik fonksiyonların korelasyon grafiği Şekil 3.57.'de verilmiştir.



Şekil 3.57. 2-FrFBAPE molekülünün öz ısı, entropi, entalpi ve sıcaklık değerlerinin korelasyon grafiği

Termodinamiğin ikinci kanununa göre kimyasal reaksiyonların tahmini yönleri ve termodinamik fonksiyonların ilişkilerine göre diğer termodinamik enerjileri hesaplamak için termodinamik hesaplamalar kullanılabilir.

**Çizelge 3.41.** 2-FrFBAPE molekülünün 298.15 K hesaplanan termodinamik parametreleri

<b>Konformasyon</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>
Simetri	C1	C1
SCF enerji (a.u.)	-756.46895464	-756.46696910
Sıfır nokta tit. enerjisi (kcal mol <sup>-1</sup> )	176.06984	175.77061
Rotasyonel Sabit (GHz)	0.82540	0.90415
	0.30450	0.31255
	0.24626	0.27850
Öz Isı, C <sub>v</sub> (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	64.231	64.279
Entropi, S (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	128.345	128.378

**Çizelge 3.42.** 2-FrFBAPE molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

<b>T (K)</b>	<b>C (cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	<b>S (cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	<b>H (kcal mol<sup>-1</sup>)</b>
100	24.860	80.975	1.641
150	35.361	93.880	3.250
200	45.148	105.973	5.363
250	54.845	117.532	7.962
298.15	64.231	128.345	10.925
300	64.590	128.755	11.047
350	74.156	139.741	14.617
400	83.265	150.509	18.654
450	91.730	161.046	23.131
500	99.475	171.327	28.014
550	106.506	181.333	33.266
600	112.874	191.050	38.852
650	118.645	200.476	44.742
700	123.890	209.611	50.907

### **3.4.7. 2-formilfenilboronik asit pinakol ester molekülünün nonlineer optik özellikleri ve dipol moment**

2-FrFBAPE molekülünün dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel setiyle hesaplanan çıktı dosyasından alınıp, birimleri esu değerlerine çevrilerek Çizelge 3.43. te listelenmiştir.

NLO (nonlinear optik) özelliklerinin daha aktif olması için dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin yüksek olması gerekir. 2-FrFBAPE molekülü homojen bir yük dağılımına sahiptir. Bu sebeple molekül büyük bir dipol momente sahip değildir. Dipol moment 4.9771 Debye olarak hesaplanmıştır. En yüksek dipol moment değeri  $\mu_x$  (3.9778 Debye) bileşeninde ve en küçük dipol moment değeri  $\mu_z$  (-0.164 Debye) bileşeninde gözlenmiştir. Moleküler hiperpolarizebilite değerinin büyüklüğü NLO sistemleri için önemli bir faktördür. Bu değer  $3075.434416 \times 10^{-33}$  esu olarak hesaplanmıştır. Bu değer normal değerlerden daha büyüktür.

**Çizelge 3.43.** 2-FrFBAPE molekülünün dipol moment  $\mu$  (D), polarizebilite  $\alpha$  (a.u.), ortalama polarizebilite  $\alpha_o$  ( $\times 10^{-24}$  esu), polarizebilite anizotropisi  $\Delta\alpha$  ( $\times 10^{-24}$  esu) ve hiperpolarizebilite  $\beta$  ( $\times 10^{-33}$  esu) değerleri

$\mu_x$	3.9778	$\beta_{xxx}$	2522.9423
$\mu_y$	-2.9869	$\beta_{xyy}$	271.7228
$\mu_z$	-0.164	$\beta_{xyy}$	247.4155
$\mu_0$	4.9771	$\beta_{yyy}$	1377.8782
$\alpha_{xx}$	31.728102	$\beta_{xxz}$	-8.5590
$\alpha_{xy}$	0.529129	$\beta_{xyz}$	3.7466
$\alpha_{yy}$	27.919386	$\beta_{yyz}$	122.9255
$\alpha_{xz}$	0.006398	$\beta_{xzz}$	51.8861
$\alpha_{yz}$	0.175956	$\beta_{yzz}$	-428.5706
$\alpha_{zz}$	17.956261	$\beta_{zzz}$	-66.1875
$\alpha_{total}$	25.867916	$\beta_x$	2822.243869
$\Delta\alpha$	56.31815194	$\beta_y$	1221.030376
		$\beta_z$	48.17892859
		$\beta$	3075.434416

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 5-bromo 2-etoksifenilboronik asit, 3-florofenilboronik asit, 2-formilfenilboronik asit ve 2-formilfenilboronik asit pinakol ester moleküllerinin geometrik parametreleri, titreşim frekansları, NBO ve NMR analizleriyle, elektronik, termodinamik ve non-lineer özellikleri incelenmiştir. Öncelikle moleküllere ait olası bütün konformasyonlar belirlenerek, konformasyonların potansiyel enerji yüzeyi taranmış ve yapının minimum enerjiye sahip olduğu en kararlı hal, B3LYP metodu ile bulunmuştur. Optimizasyon hesabı sonucunda bulunan geometrik parametreler, deneysel çalışmalar ve benzer moleküllerin teorik çalışmaları ile karşılaştırılmıştır. Moleküllerin fenil halkasındaki C-C bağ uzunlukları incelendiğinde, 2-FrFPA ve 2-FrFBAPE moleküllerinin formil kısmına bağlı olan C3-C4 bağ uzunluğunun aromatik halkadaki en büyük bağ uzunluğu olduğu görülmüştür. 5Br2EFBA ve 3-FFBA moleküllerinde ise brom ve flor atomlarına bağlı olan karbon atomlarının bağ uzunluklarının halkadaki en kısa bağ uzunluğu olduğu görülmüştür. Bu durum, fenil halkasına bağlı olan formil kısmının, ilgili karbon atomlarının üzerindeki elektronları çekerek bu bağı zayıflattığını göstermektedir. Bu da fenilboronik asitlere eklenen atom ya da atom gruplarının aromatik halkadaki bağ uzunluklarını etkilediğini göstermektedir.

Titreşim frekansları, moleküller için belirlenen temel setlerde hesaplanmış ve moleküllerin deneysel olarak IR ve Raman spektrumları alınmıştır. Hesaplanan titreşim frekanslarını deneysel titreşim frekanslarına yaklaştırmak için, bu frekanslar, belirli referanslardan alınan skala faktörleriyle çarpılmıştır. Titreşim frekanslarının işaretlemeleri TED hesabı ve Gauss View görsel görüntüleme yöntemi ile yapılmıştır. Moleküllerin aromatik halkasında bulunan ve saf band olarak atanan C-H titreşim frekansları incelendiğinde, 5Br2EFBA molekülünde, bu titreşim frekans değerinin arttığı, 3-FFBA molekülünde ise formil grubu ekli olan moleküllere göre bu değer azaldığı görülmüştür. O-H titreşimi olan moleküllerin cis konumundaki O-H gerilme titreşimi incelendiğinde, 2-FrFBA molekülünde bu titreşim frekans değerinin çok azaldığı, 3-FFBA molekülünde ise bu değer arttığı görülmektedir. Bu sonuç fenil halkasına bağlı olan atom ya da atom gruplarının çevrelerinde oluşan

elektron yoğunluğunun, moleküldeki titreşim frekanslarını (direkt bağlı olmasalar bile) etkilediğini göstermektedir.

Moleküller için yapılan NMR analizlerinde fenil halkasına bağlı olan atom veya atom gruplarının kimyasal kayma değerlerini etkilediği görülmüştür. 5Br2EFBA, 3-FFBA, 2-FrFBA ve 2-FrFBAPE moleküllerindeki etoksil, flor ve formil gruplarına bağlı olan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, diğer karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerinden daha büyüktür. Ayrıca 5Br2EFBA, 3-FFBA ve 2-FrFBA moleküllerindeki B(OH)<sub>2</sub> grubuna bağlı olan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri ise diğer karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerinden daha küçüktür. Bu sonuç moleküllerdeki etoksil, flor ve formil gruplarının daha elektronegatif; B(OH)<sub>2</sub> grubunun ise elektronegatifliğe katkısının olmadığını göstermektedir. Bu değerlendirme, 2-FrFBAPE molekülündeki pinakol ester grubuna bağlı olan karbon atomunun kimyasal kayma değeri için geçerli değildir.

5Br2EFBA, 3-FFBA, 2-FrFBA ve 2-FrFBAPE moleküllerinin HOMO-LUMO analizi, MEP, Mulliken yükleri gibi elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu analizlere göre, HOMO orbitalleri genellikle halkada yoğunlaşırken LUMO orbitalleri molekülün tamamında yoğunlaşmıştır. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı da incelenmiş ve 5.75 eV değeri ile 3-FFBA molekülünün daha kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. MEP ve Mulliken analizine göre elektron alış verişine bakılmış ve üzerinde yük yoğunluğu bulunan atomlar belirlenmiştir. Molekülün elektronik özelliklerinden fenil halkasına eklenen atom veya atom gruplarının, fenil halkasından daha elektronegatif oldukları gözlenmiştir.

Moleküllerin ayrıca termodinamik ve non-lineer optik özellikleri de incelenmiştir. Moleküllerin termodinamik özelliklerinde 298.15 K'de ve farklı sıcaklıklarda termodinamik yasalara uygunluğu incelenmiştir. Moleküllerin entropi, öz ısı ve entalpi değerlerinin termodinamiğin ikinci yasasına uydukları ve sıcaklık artışıyla değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Moleküllerin non-lineer özelliklerinin daha aktif olması, dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin yüksek olmasına bağlıdır. 2-FrFBAPE molekülünde bu değerler, diğerlerine göre daha

yüksektir; ancak moleküllerin kutuplanabilirliği açısından polarize bir molekül değildir. Çalışılan moleküller genellikle homojen bir yük dağılımına sahiptir.

Bu çalışmada ayrıca, teorik dalga sayıları ile deneysel dalga sayılarını ve teorik ( $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$ ) kimyasal kayma değerleri ile deneysel kimyasal kayma değerlerini görsel olarak karşılaştırmak amacıyla korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafiklerin korelasyon katsayıları hesaplanarak, deneysel değerlerle teorik değerlerin uyumu gösterilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Eti Maden işletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor elementi, <http://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi-73s.htm> (Erişim tarihi: 24.07.2014).
- [2] Yılmaz, A., Her Derde Deva Hazinemiz Bor, TÜBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi, Ankara, 2002.
- [3] Torrsell, K., Steinberg, H., McCloskey (Eds), A. L., in Progress in Boron Chemistry, Pergamon:New York, Volume 1, pp 369–415, 1964.
- [4] Matthews, D.A., Alden, R.A., Birktoft, J.J., Freer, S.T., Kraut, J., J. Biol. Chem. 250, 7120, 1975.
- [5] Soloway, A. H., Tjarks, W., Barnum, B. A., Rong F., Barth, R. F., The chemistry of nötron capture therapy, Chemical Reviews, 4, 1515, 1998.
- [6] Kinder, D. H., Frank, S. K. and Ames, M. M., Protein kinase and phosphatase inhibitors, methods for designing them, and methods of using them, Journal of Medicinal Chemistry, 33, 819–823, 1990.
- [7] Yamamoto, Y., Molecular Design And Synthesis Of B-10 Carriers For Neutron-Capture Therapy, Pure Appl. Chem. 63, 423, 1991.
- [8] Tjarks, W., Anisuzzaman, A.K.M., Liu, L., Soloway, S.H., Barth, R.F., Perkins, D.J., Adams, D.M., The Chemistry of Neutron Capture Therapy, J. Med. Chem. 35, 16228, 1992.
- [9] Khan, S., Khan, A., Morris, J. H., Harman, M., Hursthouse, M. B., Substituted monocarbon carboranes involving thiol, disulfide or dimethyl sulfide ligands, J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp 119-126, 1992.

- [10] Morris, J. H., Boron neutron-capture therapy. *Chemistry in Britain*, 27, 4, pp 331-334, 1991.
- [11] Meud, A., Erbes, M., Forstinker, K., US Patent No. 2002/0 161, p. 230, 2002.
- [12] Freeman, A., Segal, R., Dror, Y., US Patent No. 7.825.104, B2, 2010.
- [13] Thornfeldt C. R., , Elias, P. M., Feingold, K. R., Holleran, W. M., US Patent No. 6,190,894, B1, 2001.
- [14] Weston, S., Shoichet, B., US Patent No. 6,075,014, A, 2000.
- [15] Shoichet, B., Weston, S., US Patent No. 6,184,363, B1, 2001.
- [16] Frankland, E., Duppa, B. F., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 115, 319, 1860.
- [17] Frankland, E., Duppa, B. F., *Proc. Royal Soc.(London)*, 10, 568. 1860.
- [18] Frankland, E., *J. Chem. Soc.*, 15, 363, 1862.
- [19] Faniran, J. A., Shurvell, H. F., Infrared spectra of phenylboronic acid (normal and deuterated) and diphenyl phenylboronate, *Can. J. Chem.*, 46, 12, pp 2089-2095, 1968.
- [20] Rettig, S. J., Trotter, J., *Can. J. Chem.*, 55, 3071–3075, 1977.
- [21] Chang, R., *Basic Principles of Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, New York, 1-100, 1971.
- [22] Balcı, M., *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.



- [23] Köksal, F., Köseoğlu, R., Spektroskopi ve Lazerlere giriş, Nobel yayıncılık, Ankara, 2010.
- [24] Yurdakul, Ş., Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri, Gazi Kitapevi, Ankara, 2010.
- [25] Ersöz, A., Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 2010.
- [26] Atkins, P. W., Quanta, Oxford University Clarendon Press, Oxford, 25-70, 1985.
- [27] Erdoğan, Y., “1,3 bis(4-piperidil)propan molekülü ve 1,3 bis(4-piridil)propan molekülünün serbest ve metal (II) halide komplekslerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2008.
- [28] Whiffen, D. H., Spectroscopy 2<sup>nd</sup> ed., Longman, London, 50-60, 1971.
- [29] Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P.C., Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Mc Graw-Hill, New York, 2-92, 1955.
- [30] Hall, D.G., Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications, 2005.
- [31] Cambre, J.N., Sumerlin, B.S., Polymer (Guildf). 52, 4631–4643, 2011.
- [32] Westmark, P.R., Smith, B.D., J. Pharm. Sci. 85, 266–269, 1996.
- [33] Park, S. B., US Patent No. 20100330686, 2010.
- [34] Ingenito, E.P., Schwarz, A., Tsai, L.W., Polymer Systems for Lung Volume Reduction Therapy, 2010.

- [35] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Cross, J. B., Gaussian 09, Revision A. 1 edn, Gaussian, Inc., Wallingford, CT., 2009.
- [36] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, *Physics Review*, 136 (3B), 864, 1964.
- [37] Becke, A. D., “Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange”, *Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648-5652, 1993.
- [38] Baker, J., Jarzecki, A. A., Pulay, P., *J. Phys. Chem. A* 102, 1412–1424, 1998.
- [39] Pulay, P., Baker, J., Wolinski, K., Green Acres Road, Suite A, Fayetteville, AR 72703, USA. 2013.
- [40] Ditchfield, R., *J. Chem. Phys.* 56, 5688–5691, 1972.
- [41] Wolinski, K., Hinton, J. F., Pulay, P., *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8251–8260, 1990.
- [42] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York, 5-67, 1999.
- [43] Bahat, M., *Doktora Tezi*, Gazi Üniv. Ankara, 2000.
- [44] Pulay, P., Ab initio calculation of Force constant and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *Molecular Physics*, 17(2), 197-204, 1969.
- [45] Pulay, P., analytical derivative methods in Quantum chemistry, *Ab initio methods in Quantum chemistry*, by K. P. Lawley 11<sup>th</sup> ed., John Wiley and Sons Ltd., 118-143, 1987.

- [46] Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., International Journal of quantum Chemistry Symposium, 13, 225, 1979.
- [47] Küçük, V., Kantil ve metil türevleri, hidroksi nitropiridin ve hidroksimetil nitropiridin moleküllerinin hartree-fock ve yoğunluk fonksiyon teori metodlarıyla titreşim analizleri ve moleküler yapıları, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2009.
- [48] Çelik, G., Akkurt, M., Gde, S., Tutar, A., Çakmak, O., Optimization by quantum mechanical methods, comparing the electronic and structural parameters obtained with the results of X-ray structure analysis, Journal of Science, 16, 1, 27, 2003.
- [49] Koç, H.,  $Sb_2S_3$  ve  $SbI_3$  kristallerinin enerji band yapısı ve optik özellikleri ab-initio hesaplamaları, Doktora T., Çukurova Üniversitesi, Adana, 2010.
- [50] Atkins, P. W., Freidman, R. S., Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, New York, 240-254, 1997.
- [51] Mueller, M.R., Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations, Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, 265 p., USA, 2001.
- [52] van-Leeuwen, R., Kohn-Sham Potentials in Density Functional Theory, 1994.
- [53] Kohn, W., Sham, L. J., "Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation affects", Physical Review, 140 (4A): 1113 -1138, 1965.
- [54] Becke, A. D., "Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior", Physical Review A, 38(6): 3098-3100, 1988.

- [55] Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., "Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of Physics*, 58(8): 1200-1211, 1980.
- [56] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., "Development of the colle-salvetti correlation energy formula in to a functional of the electron density", *Physical Review, B* 37(2): 785-789, 1988.
- [57] Miehlich, B., Savin A., Stoll, H., Preuss. H., "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr", *Chemical Physics Letter*, 157(3): 200-206, 1989.
- [58] Gill, P. M. W., "DFT, HF and selfconsistent field, *Encyclopedia of Computational Chemistry*", John Wiley&Sons Ltd, New York, 80-105, 1996.
- [59] Parr, R.G., Yang, W., "Density Functional Theory", Oxford University Press, England, 60-101, 1989.
- [60] Szabo, A., Ostlund, N. S., "Modern Quantum Chemistry", Dover Publications, New York, 10-45, 1996.
- [61] East Allan, L. L., Radom, L., "A comparison of high-quality ab initio basis sets: the inversion barrier in ammonia" *Journal of Molecular Structure*, 376, 437-447, 1996.
- [62] Banwell, C.N., 'Fundamentals of mol. Spect.', Mc Craw-Hill, London, 1972.
- [63] Kurt, M., "Bazı metal (II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2 bis(4-pyridyl)ethane molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2003.

- [64] James, C., Amal Raj, A., Reghunathan, R., Joe, I.H., Jayakumar, V.S., J. Raman Spectrosc. 37, 1381–1392, 2006.
- [65] Szafran, M., Komasa, A., Adamska, E.B., J. Mol. Struct-Theochem, 827, 101–107, 2007.
- [66] Pihlaja, K., Kleinpeter (Eds.), E., Carbon-13 Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis, VCH Publishers, Deerfield Beach, 1994.
- [67] Kalinowski, H. O., Berger, S., Braun, S., Carbon -13 NMR Spectroscopy, John Wiley&Sons, Chichester, 1988.
- [68] Fukui, K., Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, Science 218, 747–754, 1982.
- [69] Pearson, R., Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry, J. Org.Chem., 54, 1423-1430, 1989.
- [70] Gruber, C., Buss, V., Quantum-mechanically calculated properties for the development of quantitative structure-activity relationships (QSAR'S), pKA-values of phenols and aromatic and aliphatic carboxylic acids, Chemosphere, 19, 1595–1609, 1989.
- [71] Karelson, M., Lobanov, V.S., Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies. Chemical Reviews, 96, 1027-1043, 1996.
- [72] Karabacak, M., Köse, E., Ataç, A., Asiri, A. M., Kurt, M., J. Mol. Struc. , 1058, 79-96, 2014.
- [73] Shimpi, M.R., SeethaLekshmi, N., Pedireddi, V.R., Cryst. Growth Des. 7 (2007) 1958-1963.
- [74] Kurt, M., J. Raman Spectrosc. 40, 67–75, 2009.

- [75] Kurt, M., Sertbakan, T. R., Özduran, M., Karabacak, M., *J. Mol. Struct.*, 921, 178–187, 2009.
- [76] Alver, Ö., *Comptes Rendus Chim.* 14, 446–455, 2011.
- [77] Alver, Ö., Parlak, C., *Vib. Spectrosc.* 54, 1–9, 2010.
- [78] Liu, Z., Qu, Y., Tan, M., Zhu, H., *Acta Crystallogr. Sect. E* 60, o1310–o1311, 2004.
- [79] Karabacak, M., Kurt, M., *J. Mol. Struct.* 919, 215–222, 2009.
- [80] Ayyappan, S., Sundaraganesan, N., Kurt, M., Sertbakan, T.R., Özduran, M., *J. Raman Spectrosc.* 41, 1379–1387, 2010.
- [81] Karabacak, M., Kose, E., Atac, A., Cipiloglu, M. A., Kurt, M., *Spectrochim. Acta Part A* 97, 892–908, 2012.
- [82] Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, 2005.
- [83] Varsanyi, G., *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Halsted Press, 1974.
- [84] Kurt, M., *J. Mol. Struct.* 874, 159–169, 2008.
- [85] Karabacak, M., Sinha, L., Prasad, O., Asiri, A.M., Cinar, M., *Spectrochim. Acta Part A* 115, 753–766, 2013.
- [86] Erdogdu, Y., Güllüoğlu, M. T., Kurt, M., *J. Raman Spectrosc.* 40, 1615–1623, 2009.

- [87] Furche, F., Rappoport, D., Olivucci (Ed.), M., Chapter III Comput. Photochem. Ed. by M. Olivucci, Vol. 16 Theor. Comput. Chem., Elsevier, Amsterdam, pp. 93–128, 2005.
- [88] Wu, Y. M., Dong, C-C., Liu, S., Zhu, H. J., Wu, Y. Z., Acta Cryst., E62, o4236-o4237, 2006.
- [89] Kurt, M., Sertbakan, T.R., Özduran, M., Spectrochim. Acta A 70, 664–673, 2008.
- [90] Rani, U., Karabacak, M., Tanrıverdi, O., Kurt, M., N. Sundaraganesan Spectrochim. Acta A 92, 67–77, 2012.
- [91] Choudhury, A. R., Guru Row, T. N., Acta Crystallogr., E60, o1595, 2004.
- [92] Karabacak, M., Kose, E., Kurt, M., J. Raman Spectrosc. 41, 1085–1097, 2010.
- [93] Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Salem, H., Wojciechowski, P.M., Michalska, D., Spectrochim. Acta A 61, 2995–3001, 2005.
- [94] Bellamy, L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Wiley: New York, 1959.
- [95] Vargas, G., Hernandez, I., Höpfl, H., Ochoa, M., Castillo, D., Farfan, N., Santillan, R., Gomez, E., Inorg. Chem. 43, 8490–8500, 2004.
- [96] Silverstein, M., Basseler, G. C., Morill, C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley: New York, 2001.
- [97] Eaton, V. J., Steele, D., J. Mol. Spectrosc. ,48, 446–458, 1973.
- [98] Pearce, R.A.R., Steele, D., Radcliffe, K.J., J. Mol. Struct. 15, 409–414, 1973.

- [99] Narasimham, N. A., El-Saban, M. Z., Rud-Nielson, J., *J. Chem. Phys.* 24, 420–433, 1956.
- [100] Piergies, N., Proniewicz, E., Ozaki, Y., Kim, Y., Proniewicz, L. M., *J. Phys. Chem.*, 117, 5693-5705, 2013.
- [101] Horton, P.N., Hursthouse, M.B., Becket, M.A., Hankey, M.P.R., *Acta Cryst. Sect. E Structur Rep.*, E60, o2204–o2206, 2004.
- [102] Poiyamozi, A., Sundaraganesan, N., Karabacak, M., Tanrıverdi, O., Kurt, M., *Journal of Molecular Structure*, 1024, 1-12, 2012.
- [103] Karabacak, M., Cinar, Z., Kurt, M., Sudha, S., Sundaraganesan, N., *Spectrochimica Acta Part A* 85, 179– 189, 2012.
- [104] Varsanyi, G., *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press: New York, 1969.
- [105] Krishnakumar, V., Balachandran, V., Chithambarathanu, T., *Spectrochim. Acta*, 62A, 918, 2005.
- [106] N. Puviarasan, V. Arjunan, S. Mohan, *Turk.J. Chem.*, 26, 323, 2002.
- [107] V. Krishnakumar, R. John Xavier, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 41, 597, 2003.
- [108] Vein, D. L., Colthup, N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press: San Diego, 1991.
- [109] Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, England, 2004.



- [110] Chandra, S., Saleem, H., Sundaraganesan, N., Sebastian, S., *Spectrochim. Acta*, A74, 704, 2009.
- [111] Silverstein, R.M., Webster, F.X., *Spectroscopic Identification of Organic Compound*, sixth ed., John Willey & Sons, New York, 1998.
- [112] Rodriguez-Cuamatzi, P., Tlahuext, H., Höpfl, H., *Acta Cryst.*, E65, o44–o45, 2009.
- [113] Bhat, K.L., Howard, N.J., Rostami, H., Lai, J.H., Bock, C. W., *J. Mol. Struct. (Theochem)* 723, 147, 2005.
- [114] Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and Sons: New York, 1980.
- [115] Kleinman, D. A., *Phys. Rev.*, 126, 1977, 1962.
- [116] Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberly, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press: New York, 1990.
- [117] Reddy, B. V., Rao, G. R., *Vib. Spectrosc.*, 6, 231, 1994.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine BABUR ŞAŞ  
Doğum Tarihi : 29.03.1982  
Yabancı Dil : İngilizce  
  
Eğitim Durumu : (Kurum ve Yıl)  
Lisans : Gazi Üniversitesi /2005  
Yüksek Lisans : Gaziosmanpaşa Üniversitesi /2008

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar:

Gazi Üniversitesi Kırşehir Fen Edebiyat Fakültesi / 2005-2006

Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi / 2006-

Yayımları (SCI) :

1- **E. Babur Sas**, Mustafa Kurt, M. Can, S. Okur, S. İçli, S. Demic, Structural investigation of a self-assembled monolayer material 5-[(3-methylphenyl) (phenyl) amino] isophthalic acid for organic light-emitting devices, Volume 133, 20 May, Pages 307–317, 2014.

2- M. Karabacak, E. Köse, A. Ataç, **E. B. Sas**, A. M. Asiri, M Kurt, Experimental (FT-IR, FT-Raman, UV-Vis, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) and computational (Density Functional Theory) studies on 3-bromophenylboronic acid, Journal of Molecular Structure, 1076, 358–372, 2014.

3- **E.B. Sas**, E. Kose, M. Kurt, M. Karabacak, FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–Vis spectra and DFT calculations of 5-bromo-2-ethoxyphenylboronic acid (monomer and dimer structures), Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137, 1315–1333, 2015.

4- M. Karabacak, E. Kose, **E.B. Sas**, M. Kurt, A.M. Asiri, A. Atac, DFT calculations and experimental FT-IR, FT-Raman, NMR, UV-Vis spectral studies of 3-fluorophenylboronic acid, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.141>. (in press)

5- **E.B. Sas**, M. Kurt, M. Karabacak, A. Poiyamozhi, N. Sundaraganesan, FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman, NMR spectroscopic studies and NBO analysis of 2-Bromo-1H-Benzimidazol by density functional method, Journal of Molecular Structure (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.025>. (in press)

Yayımları (Diğer) :

1- M. KURT, **E. BABUR ŞAŞ**, M. CAN, S. OKUR, S. İCLİ, S. DEMİC, Structural and vibrational spectroscopy investigation of the 5-[(diphenyl) amino] isophthalic acid molecule, AIP Conference proceedings, 1618, 171, 2014.

2- M. KURT, **E. BABUR ŞAŞ**, 2-formylphenylboronic acid molekülünün titreşimsel hesaplamaları, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Denizli, 2014.

3- M. KURT, **E. BABUR ŞAŞ**, S. ÇİFÇİ, M. ÇEVİK, 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid monohydrate molekülünün elektronik yapısı ve çözücü etkisi, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Denizli, 2014.

4- M. KURT, **E. BABUR SAS**, A study of the molecular structure and spectroscopic properties of 2-formylphenylboronic acid pinakol ester by experimental methods and quantum chemical calculations, The 23rd international Conference on high resolution molecular spectroscopy, Bologna, Italy, 2014.

5- M. KURT, **E. BABUR SAS**, M. CAN, S. OKUR, S. İCLİ, S. DEMİC, Structural and vibrational spectroscopy investigation of the 4-(2,5-di-2-thienyl-1H-pyrrol-1-yl) benzoic acid molecule, PHYSICAL CHEMISTRY, Belgrade, Serbia, B-01-O, 115-118, 2014.

Araştırma Alanları :