



T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZİ MİNİBLENLERİN TEORİK VE  
DENEYSEL KRİSTAL YAPISI VE FT-İRT TARAMA  
SONUÇLARININ ABİNTEO VE DFT METODLARI  
LE ANALİZİ**

**SAVA PURTA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KAHRAMANMARAŞ 2011**

T.C.  
KAHRAMANMARA SÜTÇÜ MAMÜN VERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

BAZİ MİNİBLENLERİN TEORİK VE  
DENEYSEL KRİSTAL YAPISI VE FT-IR TITREME  
SONUÇLARININ ABNTO VE DFT METODLARI  
LE ANALİZİ

SAVA PURTA

Bu tez,  
Kimya Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS  
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARA 2011

Kahramanmara Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Savaş Purta tarafından hazırlanan “Bazı İyon Bileşiklerinin Teorik ve Deneysel Kristal Yapı ve FT-IR Titreşim Sonuçlarının Ab initio ve DFT Metodları ile Analiz Edilmesi” adlı bu tez, jürimiz tarafından 11/08/2011 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr Hüseyin KÖKSAL (DANIŞMAN) .....

Kimya, Kahramanmara Sütçü İmam Üniversitesi

Doç.Dr Esin SPİR (ÜYE) .....

Kimya, Kahramanmara Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr Mehmet KORKMAZ(ÜYE) .....

Matematik, Kahramanmara Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

Prof.Dr Hakkı ALMA .....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ B LD R M

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranı ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunuldu unu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalı mada orijinal olmayan her türlü kayna a eksiksiz atıf yapıldı ını bildiririm.

Sava PURTA

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve ba ka kaynaktan yapılan bildiri lerin, çizelge, ekil ve foto rafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**BAZI M N B LE KLER N N TEOR K VE DENEYSEL KR STAL YAPI VE  
FT-IR T TRE M SONUÇLARININ AB N T O VE DFT METODLARI LE  
ANAL Z ED LMES  
(Yüksek Lisans Tezi )**

**SAVA PURTA**

**ÖZ**

Sentezlenen 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[[[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino}sikloheksil)imino]metil]fenol Schiff bazı bile i i sentezlenerek Ab initio sınırlandırılmı Hartree-Fock ve yo unluk fonksiyon metotları ile 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ temel setleri kullanılarak 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[[[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil)metilen]amino}sikloheksil)imino]metil]fenol'ün molekül yapısı ve titre im spektrum verileri çalı ıldı. Hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen verilerin kar ıla tırnalı sonuçları HF ve B3LYP/6-311 G(d) metodunun temel titre im frekanslarının belirtilmesinde di er setlere oranla çok daha do ru sonuçlar verdi i tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[[[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino}sikloheksil)imino]metil]fenol; Schiff bazı HF; DFT hesaplamaları , Ab initio

Kahramanmara Sütçü mam Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, A ustos / 2011

Danı man: Doç.Dr. Hüseyin KÖKSAL

Sayfa sayısı: 73

**THE ANALYSES OF THEORETICAL AND EXPERIMENTAL CRYSTAL  
STRUCTURE AND FT-IR VIBRATION RESULTS OF SOME IMINE  
COMPOUNDS BY AB INITIO AND DFT METHODS  
(M.Sc. THESIS)**

**SAVA PURTA**

**ABSTRACT**

Some imine compound has been synthesized and characterized by elemental analyses, IR, electronic absorption spectral data, mass spectra and NMR studies. Ab initio restricted Hartree-Fock and density function theory calculations using 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) and LANL2DZ basis sets have been carried out to study molecular structure and vibrational spectrum of 2-methoxy-6-{(E)-[[(1S)-2-[[[(1E)-(3-methoxy-2-hydroxyphenyl)methylene]amino]cyclohexyl]imino]methylene]phenol}. Comparison of calculated and experimental results indicates the HF and B3LYP with 6-311 G(d) basis set are more accurate in predicting fundamental vibrational frequencies than the scaled other approaches. On the basis of calculated results, assignment of vibrational frequencies modes of molecule was proposed.

**Keywords:** 2-methoxy-6-{(E)-[[(1S)-2-[[[(1E)-(3-methoxy-2-hydroxyphenyl)methylene]amino]cyclohexyl]imino]methylene]phenol}; imine compound HF; DFT calculations

Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Institute for Graduate Studies in Science and Technology  
Department of Chemistry, August / 2011

Supervisor: Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL

Page numbers: 73

**BAZI M N B LE KLER N N TEOR K VE DENEYSEL KR STAL YAPI VE  
FT-IR T TRE M SONUÇLARININ AB N T O VE DFT METODLARI LE  
ANAL Z ED LMES**

**ÖZET**

Sentezlenen 2-metoksi-6-{{(E)-[{{(1S)-2-{{[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino}}sikloheksil)imino]metil}}fenol Schiff bazı bile i i sentezlenerek elemental analiz, IR, elektronik absorpsiyon spektrum verileri, kütle spektrometresi ve NMR çalı malarıyla yapısı aydınlatıldı. Ab initio sınırlandırılmı Hartree-Fock ve yo unluk fonksiyon metotları ile 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ temel setleri kullanılarak 2-metoksi-6-{{(E)-[{{(1S)-2-{{[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil)metilen] amino}}sikloheksil) imino]metil}} fenol'ün molekül yapısı ve titre im spektrum verileri çalı ıldı.

Hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen verilerin kar ıla tırmalı sonuçları HF ve B3LYP/6-311 G(d) metodunun temel titre im frekanslarının belirtilmesinde di er setlere oranla çok daha do ru sonuçlar verdi i tespit edildi. Bu çalı madaki hesaplama sonuçları baz alınarak molekülün titre im frekans modlarının i aretlenmesi yapıldı.

**THE ANALYSES OF THEORETICAL AND EXPERIMENTAL CRYSTAL  
STRUCTURE AND FT-IR VIBRATION RESULTS OF SOME IMINE  
COMPOUNDS BY AB INITIO AND DFT METHODS**

**SUMMARY**

Some imine compound has been synthesized and characterized by elemental analyses, IR, electronic absorption spectral data, mass spectra and cyclic voltammetric and NMR studies. Ab initio restricted Hartree-Fock and density function theory calculations using 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) and LANL2DZ basis sets have been carried out to study molecular structure and vibrational spectrum of 2-methoxy-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-methoxy-2-hydroxyphenyl)methylene]amino]cyclohexyl]imino]methylene}phenol. Comparison of calculated and experimental results indicates the HF and B3LYP with 6-311 G(d) basis set are more accurate in predicting fundamental vibrational frequencies than the scaled other approaches. On the basis of calculated results, assignment of vibrational frequencies modes of molecule was proposed.



## TE EKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamda, gerek yüksek lisansla beraber gerek ise bitirirken bana her konuda yardımcı olan, geniş bilgi ve deneyimini her şekilde gösteren sayın hocam Doç.Dr. Hüseyin KÖKSAL'a ( K.S.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Dekan Yardımcısı) teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım bütün çalışmalarında bana çalışmamı fırsatı veren tüm geniş bilgi ve birikimini bana aktaran sayın hocam Doç.Dr. Esin SP R'e teşekkürlerimi sunarım.

Lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran K.S.Ü Kimya Bölümü hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan varlığı ile bana güç katan sevgili Araştırma Görevlisi hocam Gökhan CEYHAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Değerli arkadaşım Fatih Tunahan YILMAZ ve K.S.Ü Anorganik Çalışma Grubundaki tüm dostlarıma yüksek lisans hayatım boyunca göstermiş oldukları manevi destekleri ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Attığım ilk adımdan itibaren her zaman arkamda olan aileme tükenmeyecek saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

**A USTOS , 2011**

**SAVA PURTA**

## Ç NDEK LER

	Sayfa No
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
ÖZET.....	III
SUMMARY.....	IV
TE EKKÜR.....	V
Ç NDEK LER.....	VI
S MGELER ve KISALTMALAR D Z N .....	VIII
EK LLER D Z N .....	X
Ç ZELGELER D Z N .....	XII
1. G R .....	1
1.1 Shiff Bazları.....	1
1.2 Molekül Titre im Spektroskopisi.....	2
1.3 nfrared Spektroskopisi .....	5
1.3.1 Klasik Kuram.....	6
1.3.2 Kuantum Kuramı.....	7
1.4 Molekül Simetri ve nfrared Aktiflik.....	7
1.4.1 Çok Atomlu Moleküllerin Titre imleri .....	8
1.4.2 Grup Frekansları .....	9
1.4.3 Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler .....	12
1.4.4 Molekül Gruplarında Titre im Türleri.....	14
1.4.4.1 Gerilme Titre imi.....	14
1.4.4.2 Açık Bükülme Titre imler.....	15
1.5 Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	15
1.5.1 Yo unluk Fonksiyon Teorisi.....	19
1.5.2 B3LYP Karma Yo unluk Fonksiyonu Teorisi.....	20
1.5.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	21
1.5.4 Temel Setler.....	22
1.5.5 Geometrik Optimizasyon.....	25
2. ÖNCEK ÇALI MALAR.....	28
3. MATERYAL VE METOD.....	35
3.1 MATERYAL.....	35

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar.....	35
3.1.2 Kullanılan Aletler.....	35
3.2 METOD .....	36
4. BULGULAR VE TARTI MALAR.....	38
4.1 Elektronik Geçi ler.....	38
4.2 Schiff Bazı Bile iklerinin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR Analizi.....	38
4.3 nfrared Spektroskopisi ve Titre imleri.....	39
4.3.1 SVS Bile i inin nfrared Spektroskopisi Ve Titre imleri.....	39
4.3.2. SVS Bile i inin HF ve B3LYP Metodları ve Setlerine Ait Titre im Çizelge ve Korelasyon Grafikleri.....	41
4.3.3. SVS Bile i inin ba açı ve uzunluklarına ait çizelgeler ve korelasyon grafikleri.....	47
4.3.4. SVS Bile i inin Hesaplanan Teorik De erlerin Deneysel Verilerle Tartı lması.....	58
5. SONUÇ VE ÖNER LER.....	63
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇM .....	73

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

<b>E</b>	: Elektrik alan
<b>L</b>	: Ligand
<b>Å</b>	: Angstrom
<b>B</b>	: Manyetik alan şiddeti
	: Dalga boyu
	: Dalga hızı
<b>f</b>	: Frekans
<b>E</b>	: Enerji
<b>h</b>	: Planck sabiti
<b>T</b>	: Peryot
<b><math>\vec{\mu}</math></b>	: Elektrik dipol moment
<b>Q</b>	: Titre im koordinatları
	: Hamiltonien
<b><math>\Psi^{(n)}</math></b>	: n.uyarılmı enerji seviyesindeki molekülün titre im dalga fonksiyonu
<b><math>\Psi^{(m)}</math></b>	: Taban enerji seviyesindeki molekülün titre im dalga fonksiyonu
<b><math>\partial\tau</math></b>	: Hacim elemanı
	: Bağıl gerilme titre imi
<b>s</b>	: Simetrik gerilme
<b>as</b>	: Asimetrik gerilme
<b><math>\delta</math></b>	: Açık bükülme
<b><math>\delta_s</math></b>	: Makaslama
<b><math>\rho_r</math></b>	: Sallanma
<b>W</b>	: Dalgalanma
<b>t</b>	: Kıvrılma
	: Burulma
	: Düzlemsel açı bükülme
<b><math>n_i</math></b>	: i. Simetri türünden titre im mod sayısı
<b>h</b>	: simetri eleman sayısı
<b><math>n_r</math></b>	: R sınıfındaki simetri eleman sayısı

<b>X(R)</b>	: R simetri elemanına ait indirgenbilir temsilin karakteri
<b>X<sub>i</sub>(R)</b>	: i. Simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri
<b>A'</b>	: Düzlem içi simetri türü
<b>A''</b>	: Düzlem dışı simetri türü
	: Titre im kip sayısı
<b>M</b>	: Metal (Zn,Mn)
<b>R<sup>2</sup></b>	: Korelasyon katsayısı
<b>E<sub>e</sub></b>	:Toplam elektron enerjisi
<b>R</b>	: Atomik koordinatlar
	: Elektrik alan bile ni
<b>E<sup>T</sup></b>	: Kinetik enerji
<b>E<sup>V</sup></b>	: Potansiyel enerji
<b>E<sup>J</sup></b>	: Elektron-elektron enerjisi
<b>E<sup>XC</sup></b>	: De i toku enerjisi
<b>P</b>	: Elektron yoğunluğu
<b>V<sub>sc</sub>(J)</b>	: Öz uyum potansiyeli

## 2. Kısaltmalar

<b>HF</b>	: Hartree-Fock
<b>Ab initio</b>	: Temel ilkelere dayanan
<b>DFT</b>	: Yo unluk Fonksiyon Teorisi
<b>B3LYP</b>	: Becke-3- Lee- Yong-Parre
<b>6-31G**</b>	: 6-31G(dp) baz seti
<b>EMD</b>	: Elektro manyetik dalga
<b>ESR</b>	:Elektron spin rezonans
<b>NMR</b>	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>IR</b>	: infrared (titre im) spektroskopis
<b>SCF</b>	: Öz uyum potansiyeli
<b>G03W</b>	:GAUSS AN 03 Paket programı
<b>SVS</b>	: 2-metoksi-6-((E)-[[(1S)-2-[[[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil)metilen] amino]sikloheksil]imino]metil]fenol

## EK LLER D Z N

	<b>Sayfa</b>
	<b>No</b>
ekil 1.1. ki atomlu bir molekül için elektronik, titre im ve dönü geçi leri.....	4
ekil 1.2. ki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye ba lılı 1.....	25
ekil 2.1. 4-FC molekülünün çalı ılmı geometrik yapısı.....	27
ekil 2.2. DPID (a) and DPIDC (b) moleküllerinin optimize edilmi yapıları.....	28
ekil 2.3. C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S'nin teorik geometrik yapısı (a) ve deneysel geometrik yapısı (b)....	29
ekil 2.4. 1-amino-5-benzoil-4-pfenilpirimidin-2(1H) molekülünün optimize yapısı (a) ve molekülün deneysel geometrik yapısı (b).....	30
ekil 2.5. Deneysel yapı (a) Hesaplanan teorik yapı (b).....	31
ekil 2.6. zonikotinamit molekülünün B3LYP//GCHF ile hesaplanan geometrisi.....	31
ekil 2.7. 3,4-di Kloro Benzil Alkol molekülünün numaralandırılmı yapısı.....	32
ekil 2.8. Xanthine ve metil türevlerinin optimize edilmi geometrik yapıları.....	33
ekil 2.9. Atom numaralandılmı optimize yapılar; 2-mq (a), 4-mq (b) ve 6-mq (c).....	33
ekil 2.10. 2-amino-5-iyodopiridin'in optimize yapısı.....	34
ekil 2.11. Trans-N,N'-bis-salisiliden-sikloheksandiamin'in incelen tautomerleri.....	34
ekil 3.1. SVS Bile i inin sentez reaksiyonu.....	37
ekil 4.1. <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR'ı incelenen SVS Bile i inin atom numaralandırılması.....	39
ekil 4.2. SVS Bile i inin IR titre im gösterimlerinin optimize yapısı.....	40
ekil 4.3. SVS Bile i inin IR spektrumu.....	41
ekil 4.4. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i...	43
ekil 4.5. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i.....	43
ekil 4.6. HF/3-21 G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i....	44
ekil 4.7. B3LYP/6-311G(d) ait hesaplanan ve deneysel titre imlerinin korelasyon grafi i.....	45
ekil 4.8. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i.....	46
ekil 4.9. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i.....	47

	<b>Sayfa</b>
	<b>No</b>
ekil 4.10. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i.....	47
ekil 4.11. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i...	49
ekil 4.12. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i.....	50
ekil 4.13. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i.....	50
ekil 4.14. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i.....	51
ekil 4.15. HF/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i.....	51
ekil 4.16. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i.....	52
ekil 4.17. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i.....	52
ekil 4.18. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i.....	53
ekil 5.1. Schiff Bazı molekülünün deneysel olarak elde edilen yapısı.....	63
ekil 5.2. Schiff Bazı molekülünün B3LYP/6-311 G(d) ile optimize edilmi yapısı.....	64
ekil 5.3. Schiff Bazı molekülünün HF/6-311 G(d) ile optimize edilmi yapısı.....	66

## ÇİZELGELER D Z N

	<b>Sayfa</b>
	<b>No</b>
Çizelge 1.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	2
Çizelge 1.2 Infrared spektral bölge.....	5
Çizelge 1.3 Bazı grup frekansları.....	10
Çizelge 4.1 Schiff bazı molekülünün HF metodu ve dört temel set ile yapılan titre im i aretlemeleri ve oranlanmı teorik verilerle deneysel de erlerin kıyası.....	42
Çizelge 4.2 Schiff bazı molekülünün B3LYP metodu ve dört temel set ile yapılan titre im i aretlemeleri ve oranlanmı teorik verilerle deneysel de erlerin kıyası.....	44
Çizelge 4.3 Schiff bazı molekülünün kristal yapısı ba uzunlu u de erleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik de erlerin kıyaslanması.....	47
Çizelge 4.4 Schiff bazı molekülünün kristal yapısı ba aç i de erleri ile HFB3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik de erlerin kıyaslanması.....	53
Çizelge 4.5 Schiff bazı molekülünün HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik termodinamik de erleri.....	56
Çizelge 4.6 Schiff bazı molekülünün kristal yapısı dehidral ba aç i de erleri ile HF/B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik de erlerin kıyaslanması.....	57



## 1.G R

### 1.1. Schiff Bazları

Bu çalı mada sentezlenen ve spektroskopik metotlarla analizi yapılarak teorik hesaplamaları incelenen kimyasal bile ik genel olarak Schiff Bazı olarak bilinmektedir. Schiff bazları ilk defa 1860' da H. Schiff tarafından elde edilmi tir (Schiff, 1869).

Bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ve ligand özelli i olan bu bile iklere “Schiff Bazları” denmi tir (Orgel, 1960). çinde azometin (imin) grubu bulunan bu tür bile iklere ligant olarak kullanılması ilk defa 1931 yılında Pfeiffer ve arkadaş ları tarafından gerçekleştirilmi tir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir.

Bu ligantlar koordinasyon bile iklere sentezi sırasında metal iyonlarına bir veya daha çok elektron çifti verebilme kabiliyetinden dolayı oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler olu turmaktadır. Bunun nedenle azometin grubuna mümkün oldu u kadar yakın ve yer de i tirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999).

Koordinasyon bile iklere sentezinde ligant olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmi ve çe itli kompleksler elde etmi lerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler oldu undan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılı ında pigment olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980). Schiff bazı komplekslerinin antibakteriyel aktivite ve antikanser aktivite göstermesi özelli inden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması ara tırılmaktadır (Scovill ve ark., 1982,1984 ; West ve Panel, 1989).

## 1.2. Molekül Titre im Spektroskopisi

Elektromanyetik ı nımların madde ile etkile mesi sonucu, moleküllerin titre iminde bir de i im söz konusu olur. Bu tür etkile me moleküler titre im spektroskopisinin konusunu olu turur. Molekül titre imleri nfrared ve Raman spektroskopi yöntemleri ile incelenir. Bu inceleme sonucunda molekülün yapısıyla ilgili; molekül simetrisi, ba uzunlu u, ba lar arasındaki açılar gibi, moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan ba kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik da ılımı hakkında bilgi elde edinilmektedir. Elektromanyetik ı nımın madde ile etkile mesi, madde moleküllerinin enerji düzeyleri arasında geçi lere neden olur. Yani molekül enerji so urarak uyarılmı olur. So urulan bu enerji  $\Delta E=h\nu$  formülü ile verilir. Burada  $\Delta E$ , iki seviye arasındaki enerji farkı,  $\nu$ , elektromanyetik ı nımın frekansıdır. Seviyeler arasındaki geçi ler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine ba lı olarak de i ik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Bölge	Dalga boyu	Frekans (Hz)	Spektroskopi türü
Radyodalgaları	10m-1m	$10^6$ - $10^8$	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m-0.3m	$10^{10}$ - $10^{12}$	ESR ve Moleküler Dönme
nfrared	$300\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$	$10^{12}$ - $3 \cdot 10^{14}$	Moleküler Dönme ve Titre im
Görünür- morötesi	$1\mu\text{m}$ - $300\text{Å}^0$	$3 \cdot 10^{14}$ - $10^{16}$	Elektronik Geçi ler (dı e <sup>-</sup> )
X- I ınları	$100\text{Å}^0$ - $0,3\text{Å}^0$	$3 \cdot 10^{16}$ - $10^{19}$	Elektronik Geçi ler (iç e <sup>-</sup> )
Gama I ınları	100pm-	$10^{19}$ - $10^{22}$	Nükleer geçi ler

I) Radyo dalgaları bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin iştirahet de iştirahetmesinden kaynaklanan enerji de iştirahetlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir.

II) Mikrodalga bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendi iştirahet bölgesidir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde meydana gelir. ESR tekni iştirahet molekülü bu bölgede inceler. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahipse sistemin manyetik özelliklerindeki de iştirahetler bu bölgede incelenir.

III) İnfrared bölgesi: Bir moleküldeki titre iştirahet ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Yani molekülün titre iştirahet frekansları infrared bölgesinde spektrum verir.

Serbest bir molekülün enerjisi: titre iştirahet, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere be kısımda incelenebilir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise di iştirahetlerinin yanında çok küçük oldu undan ihmal edilebilir (Whiffen, 1971).

Elektronik, titre iştirahet ve dönme enerjilerinin birbirleriyle farklı büyüklükte olduklarını Born-Oppenheimer yaklaşı mı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkile meler ihmal edilebilir oldu undan, elektronik enerji geçişleri titre iştirahet+dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi yazılacak olursa,

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

eklenmiştir (9). Bir moleküldeki toplam enerji de iştirahetimi

$$\Delta E_{\text{Toplam}} = \Delta E_{\text{elek}} + \Delta E_{\text{tit}} + \Delta E_{\text{dön}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (1.2)$$

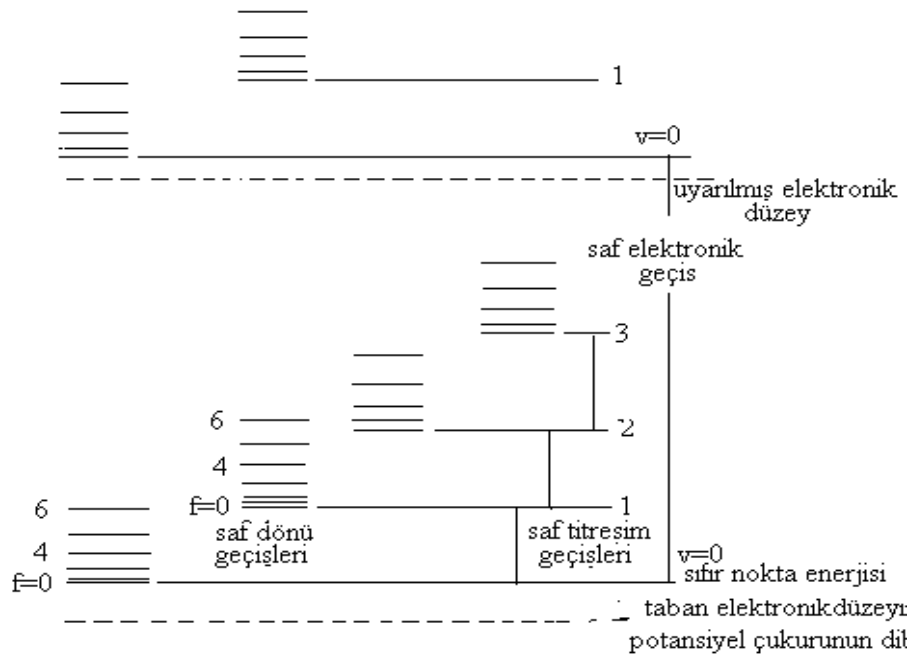
olarak yazıldı ında, toplam enerjiyi olu turacak elektronik, titre iştirahet ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranı,

$$\Delta E_{\text{elektronik}} \cong 10^3 \Delta E_{\text{titre iştirahet}} \cong 10^6 \Delta E_{\text{dön}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (1.3)$$

eklinde verilir (Banwell,1983).

Molekölün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın oldu u için dü ük frekanslarda olu ur. Genel olarak molekölün saf dönme geçi lerini  $1\text{cm}^{-1}\mu\text{m}$  dalga boyu aralı na dü en Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titre im enerji seviyesi arasındaki geçi ler  $300\mu^{-1}\mu\text{m}$  dalga boyu aralı nda nfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titre im enerji geçi leri arasında dönme enerjisi de de i ebildi inden titre im bandları ile üst üste binmi dönme ince yapısı genellikle gözlenmez. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçi leri incelenir. ki atomlu bir moleköl için elektronik, titre im ve dönme geçi leri ekil 1.1'de verilmi tir.



ekil 1.1. iki atomlu bir moleköl için elektronik, titre im ve dönü geçi leri (Arıcı, 2004).

ekil 1.1. de görüldü ü gibi J dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyesi arası artar. Aynı zamanda v titre im kuantum sayısı arttıkça titre im seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktalı çizgilerle gösterilmi eksenler mutlak sıfır nokta

enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki geçi lerin izinli mi yoksa yasak mı oldu u ilgili seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu a amada molekülün simetrisi de belirlenebilir.

### 1.3. nfrared Spektroskopisi

nfrared spektroskopisinde, numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ı nlanır ve geçen veya so urulan ı ık incelenir. Görünür bölge ve Mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi gruplar tarafından so urulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir.

Molekül  $\nu$  frekanslı bir ı n so urdu unda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentinin bile enlerinden en az biri bu frekansta titre ecektir. te bu titre im spektrumda infrared bölgede gözlenebilir. nfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bunlar Çizelge 1.2 de verilmi tir.

Çizelge 1.2. nfrared spektral bölge

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2.5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

I. Yakın infrared bölge: Molekül titre imlerinin üst ton ve harmoniklerinin gözlendi i bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

II. Orta infrared bölge: Moleküllerin hemen hemen bütün titre imlerinin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden  $4000-200\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

III. Uzak infrared bölge: Aır atomların titre imleri ile örgü titre imlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı ise  $200-10\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

Bahsedilen infrared bölgedeki titre imleriyle ilgili sorular, klasik kuram ve kuantum kuramı olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

### 1.3.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişim oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlıyor demektir. Yayınlanan radyasyonun frekansı değişim en dipol momentin frekansına eşittir. Sorular ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşit veya frekansa sahip bir ışını sorabilir.

Molekülün elektrik dipol momentini  $\vec{\mu}$ , Kartezyen koordinat sisteminde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ , ve  $\mu_z$  eksenlerinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen  $\nu$  frekanslı bir ışını sorduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentini veya bileşenlerinden en az biri, bu frekansta titreir ve bu titreimin spektrumu infrared bölgesine düşer.

Klasik teoriye göre, bir titreimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir (Bransden, 1983).

### 1.3.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre,  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile belirtilen n. ve m. iki titreim enerji düzeyi arasında geçişi olabilmesi için, ışını sorulması iddetinin bir ölçüsü olan  $\vec{\mu}_{nm}$  geçişi dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\bar{\Psi}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \bar{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (1.4)$$

Burada  $\Psi^{(n)}$ ; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titre im dalga fonksiyonu,  $\Psi^{(m)}$ ; taban enerji seviyesindeki molekülün titre im dalga fonksiyonu,  $d\tau$  hacim elemanı,  $\bar{\mu}$  ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Ve e itlik 1.5'deki ekilde gösterilir.

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (1.5)$$

Burada ilk terimdeki  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  ortogonal olduklarından ( $n \neq m$ ) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçi olasılı 1,  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titre iminin gözlenebilmesi için, söz konusu titre im sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki de i imin sıfırdan farklı olması gerekir.

#### 1.4. Moleküler Simetri ve nfrared Aktiflik

Molekülü olu turan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini olu turur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri i lemleri sonucunda molekülün en az bir noktası yer de i tirmemi olarak kaldı ında bu gruplara nokta grubu denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmı tır. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmı tır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titre imin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel olu turdu u ve hangi simetri türünde oldu u bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün  $3N-6$  tane titre iminden hangilerinin infrared aktif oldu u bulunur (Cotton,1971).

##### 1.4.1. Çok atomlu Moleküllerin Titre imleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titre imlerinin sayısını ve çe idini ve bu titre imlerin absorpsiyona neden olup olmayacağını önceden belirlemek ço unlukla mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karma ık moleküllerde, çe itli tipte ba lar ve

atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titre im söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titre im hareketi genel olarak karma ıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titre imlere temel titre imler veya normal kipler denir.

Çok atomlu bir moleküldeki olası titre imlerin sayısı  $u$  ekilde hesaplanabilir. Uzayda her hangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gerekir.  $N$  adet noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam  $3N$  tane bir koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir: Bu yüzden  $N$  atomlu bir molekülün serbestlik derecesi  $3N$  dir.

Bir molekülün hareketi tanımlanırken: Molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir deyişle moleküldeki atomların bireysel titre imleri gözönüne alınır.

Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gerekir. Bu yüzden bu hareketin serbestlik derecesi  $3N'$  dir. Molekülün bir bütün olarak dönmesini tanımlamak için ise üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geri kalan  $3N-6$  serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir. Bu ise molekül içindeki olası titre im sayısını gösterir. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Burada bağıl eksen etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titre im sayısı  $3N-5'$  dir.  $3N-6$  veya  $3N-5$  titre imlerinin her biri normal mod olarak adlandırılır.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller, oda sıcaklığında genellikle taban titre im enerjisi düzeyinde, çok az bir kısmı da birinci uyarılmış titre im enerjisi düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar, temel titre im düzeyinden, birinci uyarılmış titre im düzeyine olan ( $v=0 \rightarrow 1$ ) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerde, gözlenen titre im frekanslarına temel titre im frekansları denir. Temel titre im bandları yanında, üstton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titre im frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan ( $2v, 3v, \dots$ ) geçişler üstton bandları ve bu geçişlerde gözlenen titre im frekanslarına üstton frekansı denir. Ayrıca iki veya daha



fazla temel titre im frekanslarının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan bandlar da söz konusudur. Bu bandlar ise kombinasyon bandları (toplam veya fark bandları) adını alır. Üstton ve kombinasyon bandlarının iddetleri, temel titre im bandlarının iddetlerinden dü üktür. Bir de sıcak bandlar vardır ki, bu bandlar üst uyarılmış düzeylerden ba layan geçi lerle ortaya çıkan bandlardır ( $\nu=1\rightarrow2$ ,  $\nu=1\rightarrow3$ ,  $\nu=2\rightarrow3$  v.s.).

Aynı simetri türünde olan bir temel titre im ile bir üstton veya birle im frekansı, biri birine çok yakın ise aralarında bir etkile me (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda iddetli bir temel titre im bandı ile zayıf bir üstton veya birle im bandı gözlenece i yerde, temel titre im bandı civarında gerçek de erlerden sapmış iki iddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendi inden “Fermi Rezonansı” olarak adlandırılır.

### 1.4.2. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titre im spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve aynı frekansta titre meleri temel titre im olarak bilinir. Titre im frekansı kütle ile ters orantılıdır.

Molekül içindeki atom veya atom grupları, aynı molekül içerisinde bulunan di er atomlara göre daha a ır veya daha hafif olabilir. Böyle durumlarda büyük kütleli grubun titre imini küçük kütleli grup titre iminden azda olsa ba ımsız dü ünebiliriz. Çünkü grupların titre im genlikleri veya frekansları bir birlerinden oldukça farklıdır. Yani moleküldeki bir grup titre irken, bunun titre im potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan küçük kısmının titre im potansiyele katkısı, oldukça birbirinden farklıdır. Grubun potansiyele katkısı yaklaşık %98-99 iken geri kalan küçük grubun potansiyele katkısı% 1 civarındadır.

Bir harmonik titre icinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.6)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmi kütledir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacaktır. İkili ve üçlü bağların (C=C, C=N, C≡C, C≡N) gibi gerilme frekansları tekli bağlardan daha büyüktür. Bazı moleküllerin grup frekansları Çizelge 1.3 de verilmiştir. Çoğu organik ve inorganik moleküllerin grup frekansları bilinmektedir ve bunlar molekülün yapı analizinde kullanılmaktadır (Nakamoto,1997).

Bir molekülün normal titremlerini iskelet ve grup titremleri olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400-700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titremleri bölgesine parmak izi bölgesi denir.

Çizelge 1.3. Bazı grup frekansları (Arıcı, 2004)

Grup	Gösterim	Titremler Dalga Sayısı Aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme(ar-halka)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C=C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-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=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

### 1.4.3. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarını etkileyen faktörler iki kısma ayrılır (Colthoupe, 1964).

a) Molekül içi etkiler

b) Molekül dışı etkiler

a) Molekül içi etkiler

Molekül içi etkiler de ; 1- titre imsel çiftlenim (coupling), 2- kom ü ba etkisi 3-elektronik etki olmak üzere incelenebilir.

1- Titre imsel çiftlenim (coupling): Bir atoma ba lı iki titre im arasında veya bir molekülde, frekansları birbirine yakın iki titre im arasında görülür. Örnek olarak, iki atomlu C=O molekülünde gerilme titre imi  $1871\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu hesap CO<sub>2</sub> den elde edilen kuvvet sabitinden yazılmıştır. CO<sub>2</sub> nin spektrumu alındı ında  $1871\text{cm}^{-1}$  de bir pik gözlenmez. Ancak  $1340\text{cm}^{-1}$  ve  $2350\text{cm}^{-1}$  de iki gerilme titre imi gözlenir. Bunun nedeni, CO<sub>2</sub> molekülündeki titre imlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O ba lı olması sebebiyle  $1871\text{cm}^{-1}$  de çıkan titre im bandı yerine, iki tane titre im bandı gözlenmesidir. te bu iki titre im  $1340\text{cm}^{-1}$  ve  $2350\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Bu olaya titre imsel çiftlenim denir.

2- Kom u ba etkisi: Bir ba a kom u olan ba ka bir ba ın kuvvet sabitinin küçülmesi, buna kom u olan ba ın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olur ve dolayısıyla titre im frekansı da dü er. Bu ise kom u ba etkisi olarak bilinir.

3- Elektronik etki: Ba ın elektron yo unlu unda de i iklik meydana getiren indüktif etki ve rezonans etki olmak üzere iki kısım da dü ünülebilir.

a) ndüktif etki: ba ın elektron yo unlu unu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etkide di er gruptaki elektron da ılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdekler sabit kalmaktadır (Davies,1963).

b) Molekül Dı ı Etkiler: Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında elde edilir. Bunun nedeni madde gaz halinde iken bir molekülün yakınında ba ka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titre imini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekülün yakınında bulunan ba ka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen ba ı ile etkilenme olmak üzere iki çe ittir.

1- Dipolar (çift kutupsal) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla di er bir polar molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkile medir. Örne in aseton molekülünün ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=O) gaz halindeki titre im frekansı 1738 cm<sup>-1</sup>, sıvı haldeki aynı titre imin frekansı 1715 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece ba ların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun ba derecesi dü er. Bu eilde meydana gelen kaymalar 25 cm<sup>-1</sup> civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkile me olmaktadır. Dolayısıyla de i ik çözücülerde de i ik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir.

2- Hidrojen ba ı ile etkilenme: Hidrojen ba ından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Bir molekülün A-H grubu ile di er bir molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektronik çifti bulunan B atomu arasındaki etkile me olarak tanımlanır (A-H...B). A; hidrojenden daha elektronegatif bir

atom ihtiva eder. Burada H...B ba 1, normal kovalent ba a göre çok zayıf oldu undan infrared bölgede  $300\text{ cm}^{-1}$  in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile deri ik çözeltilerde assosiye (dimer) moleküllerden olu ur. Bu dimerle menin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen ba mın meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen ba ları O-H ba mın titre im dalga sayısını,  $3560\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ den  $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  e yakla ık  $1000\text{ cm}^{-1}$  kadar dü ürür. Aynı zamanda O-H ba mın so urma bandında da geni leme gözlenebilir. Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B ba mın olu umu sonucunda de i ti inden, A-H titre im bandları da de i ebilir. Hidrojen ba 1 A-H ba mını da zayıflattı ı için gerilme titre im frekansı da dü er. Buna kar ılık H...B ba 1 nedeniyle bükülme frekansı yükselir.

Örne in primer amidlerde ( $\text{R-NH}_2\text{C=O}$ ) C=O gerilme titre imleri ve NH bükülme titre imlerinin frekansları hidrojen ba ına imkan sa layan bir ortamda çalı ıldı ı zaman yakla ık  $40\text{ cm}^{-1}$  kadar dü er. C=O gerilme titre imleri çok seyreltik çözeltilerde  $1960\text{ cm}^{-1}$  de, parafin KBr içinde  $1650\text{ cm}^{-1}$  gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen ba ı meydana gelir. Buna kar ılık seyreltik çözeltilerde  $1620\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen N-H gerilme titre imleri  $1650\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  e yükselebilmektedir.

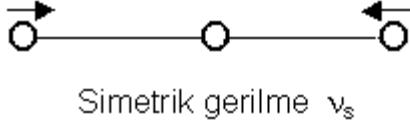
#### 1.4.4. Molekül Gruplarında Titre im Türleri

Daha önce bahsedildi i gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka olu turuyorsa, N-1 ba ı olaca ından  $3N-6$  titre imden  $2N-5$  tanesi açı bükülme titre imi geri kalan N-1 tanesi de ba gerilme titre imidir.  $3N-5$  titre ime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tanesi açı bükülme geri kalan N-1 tanesi de ba gerilme titre imidir. Çok atomlu moleküllerin titre imi dörde ayrılır (Gans,1971).

##### 1.4.4.1 Gerilme titre imi (stretching)

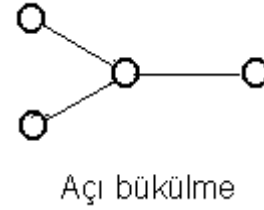
Ba eksenini do rultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının ba do rultusunda yer de i tirmesidir. Bu yer de i tirme vektörleri ba uzunlu unda ki de i meyi verir. Bir molekülde bulunan bütün ba ların aynı anda uzaması veya kısılması simetrik gerilme titre imi, e er ba ların bir kısmı uzarken di er kısımları kısılıyorsa bu da asimetrik titre imi olarak tanımlanır. Asimetrik titre imin frekansı simetrik titre imin

frekansından daha büyük oldu undan enerjisi de büyüktür. Ba gerilme titre imleri  $v$  ile gösterilir.



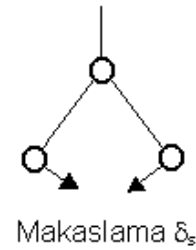
#### 1.4.4.2 Açık bükülme titre imleri (Bending)

ki ba arasındaki açının periyodik olarak de i im hareketidir. Yer de i tirme vektörleri ba do rultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve  $\delta$  ile gösterilir.

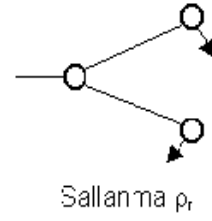


Açık bükülmenin özel ekilleri ise:

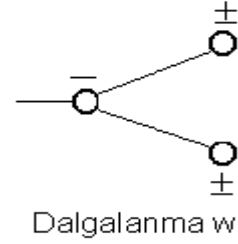
a) Makaslama (scissoring) : ki ba arasındaki açının ba lar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak olu an de i im hareketidir. Yer de i tirme vektörleri ba a dik do rultuda ve zıt yöndedir.  $\delta_s$  ile gösterilir.



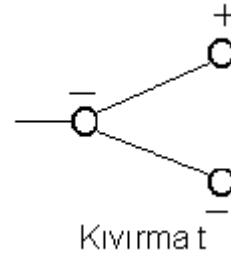
b) Sallanma (Rocking): Yer de i tirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. ki ba arasındaki veya bir ba ile bir grup atom arasındaki açının yer de i tirmesidir. Ba uzunlu u ve ba açısının de eri de i mez kalır. Ve  $\rho_r$  ile gösterilir.



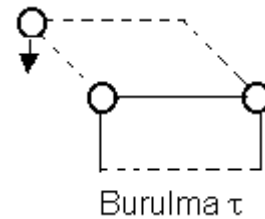
c) Dalgalanma (Wagging): Bir ba ile iki ba tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının de i im hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. W ile gösterilir.



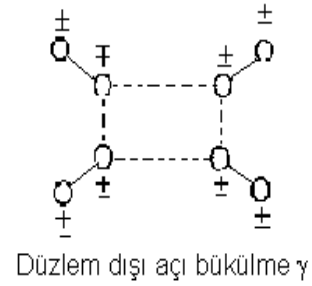
d) Kıvrıma (twisting): Dorsal ve düzlemsel olmayan moleküllerde ba ların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer de i tirme vektörleri, ba do rultusuna diktir. Burada ba ın deformasyonu söz konusu de ildir. t ile gösterilir.



e) Burulma (Torsion): ki düzlem arasındaki açının bir ba veya açığı deforme ederek, periyodik olarak de i im hareketidir ve  $\tau$  ile gösterilir.



f) Düzlem dışı açı bükülme (Out of plane bending): Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi emsiye biçimindedir ve  $\gamma$  ile gösterilir.



### 1.5. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, bir simulasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri tayin etmede kullanılır. Bundan sonra Teorik hesaplamalar diye adlandıracağız bu metod moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar.

Geometrik optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.

Frekans hesabı; atomların hareketinden kaynaklanıyor olup enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

Bilgisayarlı hesaplama metodlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri yer alır. Her iki metod da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da yetersiz olduğu durumlar vardır.

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının, basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Cook, 1974). Moleküler Mekanik hesaplamaları yapan programlar bir



kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğrudan doğruya saptamalar tartışmalıdır. Moleküler mekanik metodlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Elektronik yapı metodlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır.

Ab-Initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa saptamaya neden olabilir. Bu yöntemlerle ilgili daha geniş bilgi sonra verilecektir.

Yarı deneysel (Semiempirical) metodlar: Yarı deneysel metodların moleküler mekanik metodlar ve Ab-Initio metodları arasında ekstrem bir durumda olduğu söylenebilir. Hesaplama süresi Ab-Initio hesaplamalarıyla karşılaştırılamayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilen gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir, Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metodlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler, yarı deneysel (semiempirical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

Yarı deneysel metodlar ve ab-initio metodları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için 1. i k hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel de erler kullanılmaz (Jensen, 1999).

Moleküllerin titre im spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 da ki klasik çalı masına dayanır. Bu çalı mada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmi tir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yakla ımdır. Pulay'ın bu çalı masında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebilece i gösterilmi ve Hartree-Fock elde edilmi tir. kinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir geli me olmu tur. Ab initio metotlardan Hartree- Fock (HF), yo unluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmı tır (Pulay, 1969). Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. kinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titre im frekanslarını verir. IR iddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında de i ik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 6. 1 de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabilece i verilmektedir.

Burada  $E_e$  toplam elektronik enerjiye,  $R$  atomik koordinatlara,  $\epsilon$  elektrik alan bile enine kar ılık gelir (Pulay, 1987).

### 1.5.1. Yo unluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

E er enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$  ye ba ımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkile im enerjilerini dikkate almaz. E er enerji ifadesi elektron yo unlu  $u$   $\rho$  ya ba ımlı ise buna da yo unluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

Yo unluk fonksiyon teorisi temel metot olarak, 1920 den bu yana kuantum mekani i ara tırmalarına özellikle Thomas-Fermi-Dirac modeli ve Slater'in 1950 deki

kuantum kimyasındaki temel çalı malarından çıkarılır. DFT yakla ımı, elektron yo unlu unun genel fonksiyonlar yoluyla elektron korelasyonu modellemesinin stratejisine dayanır.

Bu metotla Hohenberg-Kohn in 1964 te tam olarak temel durum enerjisini ve yo unlu u belirleyerek e siz bir fonksiyonun varlı ından bahsederek ifade etti i makalesine borçludur. Bununla birlikte bu teori bu fonksiyonun olu masını sa lamaz.

Kohn Sham'ın çalı ması üzerine a a ıdaki, yakla ık fonksiyonlar,elektronik enerjiyi birkaç terime ayıran mevcut DFT metotları kullanılarak yazıldı.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (1.7)$$

Yo unluk fonksiyon teorisinde üç temel kavram söz konusudur.

1) Elektron yo unlu u,  $\rho = \rho(\vec{r})$ , herhangi bir noktadaki elektron yo unlu u

2) Tekdüze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük da ılımının, sisteme düzgün da ılımı n tane elektron ve sistemi nötrale edecek kadar da pozitif yükten olu tu u varsayımına dayalı idealize edilmi bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron da ılımının V hacımlı bir küp içinde oldu u ve elektron yo unlu unun  $\rho = n/V$  ile verildi i ve sistemde  $n, \forall \rightarrow \infty$  oldu u varsayımı yapılmı tır yani  $\rho$  sabit kabul edilmi tir. 3) Fonksiyonel: Ba ımsız x de i kenine ba ımlı, de i kene fonksiyon denilir ve  $f(x)$  ile gösterilir. Bir F fonksiyonu  $f(x)$  ba ımlı ise bu ba ımlılı a fonksiyonel denir ve  $F[f]$  ile gösterilir (Gill, 1976).

### 1.5.2. B3LYP Karma Yo unluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekani ine dayanan HF teorisinin de i toku enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise de i toku ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmi tir. Bu modeller toplam enerji, ba uzunlukları, iyonizasyon enerjileri

gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde, Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27..., De i toku enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88..., Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP,VWN... gibi enerji fonksiyonelleri çok sık kullanılan fonksiyonellerdir.

Bir karma modelde, bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, de i toku ve korelasyon enerjisi XC için a a ıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (1.8)$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelilik Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde de i toku ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (1.9)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$ , ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırasıyla 0,2, 0,7 ve 0,8 dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (1.10)$$

olarak elde edilir (Becke, 1993).

### 1.5.3. Born- Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünü kolaylaştırmak için kullanılan birçok yaklaşımın ilkidir. Bu yaklaşım çekirdek ve elektron hareketlerini ayrı ayrı ele alarak, karmaşık molekül problemlerinin çözümünü kolaylaştırır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğundan çekirdeğin hareketi elektronun hareketine göre çok daha küçüktür. Böylece, bir molekül sistem içerisindeki elektron davranışını, çekirdeğin durumuna bağlı olarak çekirdeğin hareketinden bağımsızdır. Diğer bir

ifadeyle çekirdeğin hareketi, elektronların hareketine göre çok yavaş oldu undan, çekirdek hareketsiz kabul edilir. Buna göre bir moleküler sistem için Hamiltonien aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = T^{elektron} + T^{\text{çekirdek}} + V^{\text{çekirdek-elekt}} + V^{elekt} + V^{\text{çekirdek}} \quad (1.11)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı problemin iki kısmını bağımsız olarak çözümlenmesine olanak sağlar, böylece çekirdek için kinetik enerjiyi ihmal ederek bir elektronik Hamiltonien oluşturabiliriz.

$$H^{elektronik} = \frac{1}{2} \sum_i^{elektron} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elektron} \sum_I^{\text{çekirdek}} \left( \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^{elektron} \sum_{j \neq i} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^{\text{çekirdek}} \sum_{j \neq I} \left( \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \right) \quad (1.12)$$

dikkat edilmelidir ki atomik birimler kullanılarak temel fiziksel sabitler düğümlüdür. Daha sonra bu Hamiltonien çekirdeğin uygun alanındaki elektronların hareketini belirleyerek Schrödinger denkleminde kullanılır.

$$H^{elektronik} \Psi^{elektronik} = E^{eff} \Psi^{elektronik} \quad (1.13)$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemi çözmek, çekirdek potansiyel fonksiyonu ( $E^{eff}$ ) etkisini sağlayacaktır. Çekirdeğin potansiyel fonksiyonu çekirdek koordinatlarına bağlıdır ve sistemin potansiyel enerji yüzeyini belirler. Bu nedenle  $E^{eff}$ , çekirdek Hamiltonien için etkin potansiyel olarak kullanılır:

$$H^{\text{çekirdek}} = T^{\text{çekirdek}} + E^{eff} \quad (1.14)$$

Bu Hamiltonien, çekirdeğin titreşim, dönme ve geçi durumlarını belirleyerek çekirdek hareketinin Schrödinger denkleminde kullanılır.

#### 1.5.4. Temel Setler

Bu kısımda teorik hesaplamalarda kullanılan baz setleri hakkında bilgiler verilecektir. Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı, moleküler orbital, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak yazılabilir.  $\Psi_i$  moleküler orbitali,  $\phi_\mu$  de atomik orbitali göstermek üzere aralarında aşağıdaki gibi bir bağlantı vardır.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (1.15)$$

Burada  $c_{\mu i}$  moleküler orbital açılım kat sayıları;  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar;

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (1.16)$$

eklinde seçilir. Burada  $\alpha$  fonksiyonun genliliğini ifade eden bir sabit, c ise  $\alpha$ , l, m ve n ye bağlı sabittir.  $s$ ,  $p_y$  ve  $d_{xy}$  tipi gaussian fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (1.17)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \quad (1.18)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad (1.19)$$

Bunlara ilkel gaussianlar denir. Sınırlandırılmı gaussianlar ise;

$$\phi_m = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (1.20)$$

ifadesi ile verilmekte olup  $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitlerdir. Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (1.21)$$

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

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlardan minimal temel setler; herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin, H: 1s, C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>. Split valans temel setleri ise bir valans orbitali için farklı büyüklükte ( $\alpha$ ) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin, H: 1s, 1s', C: 1s, 2s, 2s', 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>, 2p<sub>x</sub>', 2p<sub>y</sub>', 2p<sub>z</sub>'. Burada 'i'li ve 'i'li olmayan orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Split valans temel setler orbitallerin büyüklüklerinde farklıdır fakat eklerini de içermez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin eklerini de içerir. Örneğin temel polarize setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alır. 4-21G\* (4-21G(d)), 6-31G\* (6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınması ise bu durumda temel setler 6-31G\*\* (6-31G(d,p)) olarak gösterilir (Lewine, 1991).

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi_{1s}^i(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k^i g_s(a_k^i, \bar{r}) \quad \text{ve} \quad \phi_{1s}^n(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k^n g_s(a_k^n, \bar{r}) \quad (1.22)$$

olarak yazılabilir. Karbon ve azot atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\phi_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{1s,k} g_s(a_{1k}, \bar{r}), \quad \phi_{2s}'(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2s,k}' g_s(a_{2k}', \bar{r}) \quad (1.23)$$

$$\phi_{2px}'(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2p,k}' g_{px}(a_{2k}', \bar{r}) \quad (1.24)$$

$$\phi_{2s}''(\bar{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{2s,k}'' g_s(a_{2k}'', \bar{r}), \quad \phi_{2pxs}''(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2p,k}'' g_{px}(a_{2k}'', \bar{r}), \quad (1.25)$$

eklinde yazılabilir.  $(3z^2-r^2, xz, yz, xy, x^2-y^2) \exp(-\alpha_d r^2)$  eklinde 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

Karbon ve azot atomları için d orbitali virtuel bir orbital olup kısıtlanmamıştır. Yani  $\phi_d = g_d(a_d)$  ifadesi ile verilmektedir.  $\phi'$  ve  $\phi''$  fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir (Hariharan, 1973).

### 1.5.5. Geometrik Optimizasyon

Bu kısımda kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını hakkında bilgiler verilecektir.

Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişimler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişimler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişimler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkiyi tanımlar.

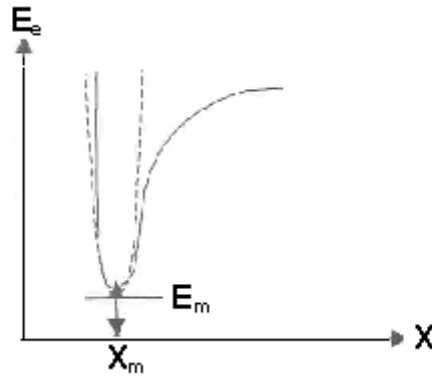
Bir molekül için potansiyel enerji değerleri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. Herhangi bir atomlu bir molekülde



bağırilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği ekil 1.2’de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta  $E_m$  ve  $X_m$  ile gösterilmektedir.

Gradyent vektörü  $\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right)$  ile verilir. Burada  $E$  enerji  $x_1, x_2$  de

konumu ifade etmektedir. Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir.



ekil 1.2. ki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye

bağılılığı

Bu da ilk aamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.  $\langle g | = (0, 0, \dots)$  Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine denge durumu geometrisi adı verilir.

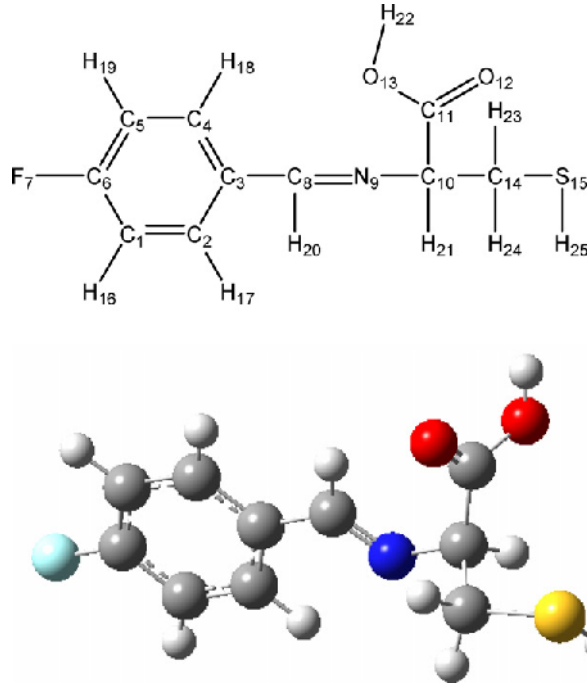
Geometri optimizasyonlar, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçi yapılarını da araştırır.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki

yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir düzeyde ise optimizasyon tamamlanmış olur (Arıcı, 2004; Marcotrigiano, 1977).

## 2. ÖNCEK ÇALI MALAR

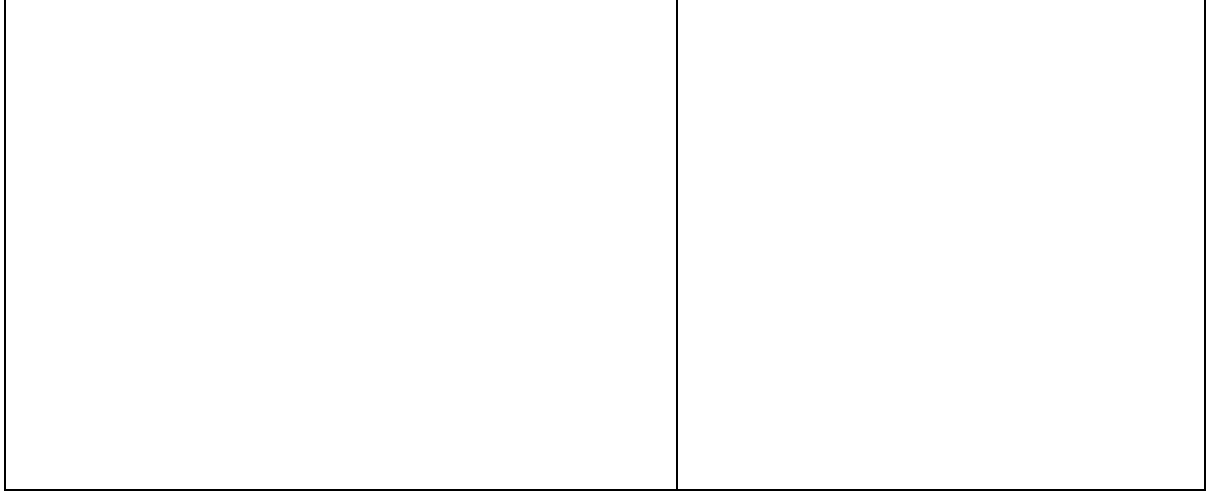
Yong ve ark. (2007), 2-(4-Fluorobenzilidenamino)-3-merkaptopropanoyik asit (4-FC) bile i ini 4-fluorobenzaldehyt ve l-sisteyin'nin etanolde reflux ederek sentezlemi ler ve yapısını spektroskopik metodlarla aydınlatmı lardır . Bile i in ground-state (temel-hal) geometrisi B3LYP/6-31G\*\*, B3LYP/6-31G\*, HF/6-31G\*\* ve HF/6-31G\* metod ve temel setleri kullanılarak optimize edilmi tir. Simetrik güçlükler nazara alınmamı tir. Molekülün titre im spektrumları aynı temel metodlarla hesaplanmı tir. Oranlanan (scaled) teoriksel verilerden B3LYP metodlarının HF metodlarına göre deneysel verilerle daha uyumlu oldu u saptanmı tir. Molekülün yapısı ekil 2.1'de verilmi tir.



ekil 2.1. 4-FC molekülünün çalı ılmı geometrik yapısı.

Siavash ve ark. (2007), 5-(1,3-diokso-2-fenil-indan-2-il)-2,3-dihidroksi-benzoik asit (DPID) and 3-(1,3-diokso-2-fenil-indan-2-il)-5,6-diokso-siklohegza-1,3-dienekarboksilikasit (DPIDC) bile iklerinin ab initio moleküler orbital hesaplamaları (HF) ve density fonksiyonel teori (B3LYP) metodlarını 6-31G(d) temel seti ile kullanarak

moleküllerin geometrik parametreleri ve titre im frekansları hesaplanmıştır. Teoretik ve deneysel veriler arasında DPID molekülü için korelasyon 0.999 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan teorik elektrot potansiyeller deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Uygulanan modellerin uygunluğu gözlenmiştir. İncelenen moleküllerin hesaplanan geometrik yapısı ekil 2.2’de verilmiştir.



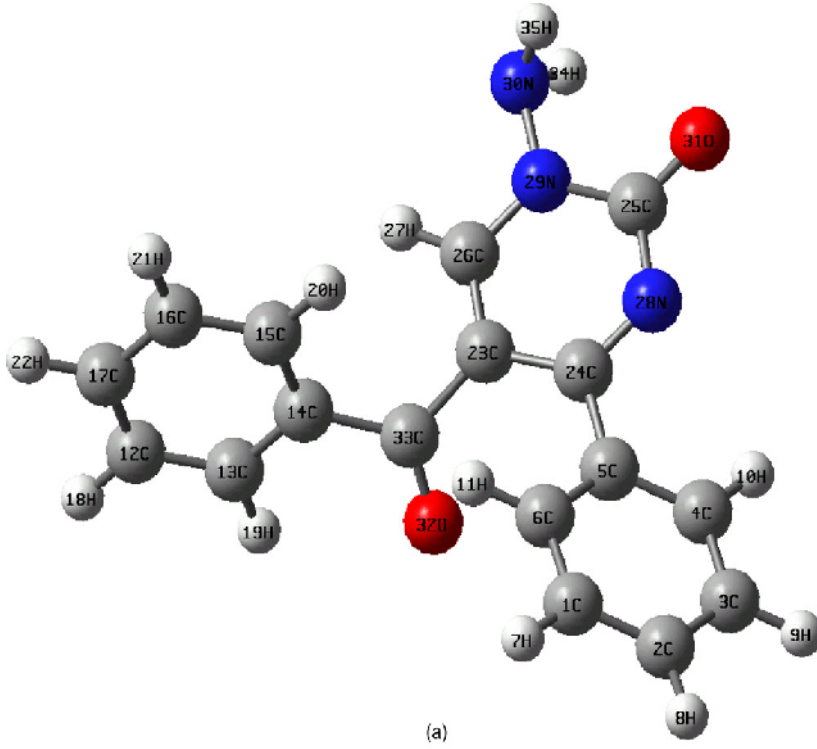
ekil 2.2. DPID (a) and DPIDC (b) moleküllerinin optimize edilmiş yapıları

F.Yakuphanoglu ve ark. (2007), N-fenil-N-(2-thienilmetilen)hidrazin ( $C_{11}H_{10}N_2S$ ) molekülünü Hartree–Fock and densite fonksiyonel method (B3LYP) ile 6-31G(d) temel setini kullanarak moleküler geometrisini ve titre im frekanslarını hesaplamışlardır. Optimize edilen molekülün bağ uzunluk ve açıları deneysel verilerle uyumludur. Hatta B3LYP metodunun HF metoduna göre daha ziyade tercih edilebileceğini göstermişlerdir. Geometrik yapı ekil 2.3’de verilmiştir.

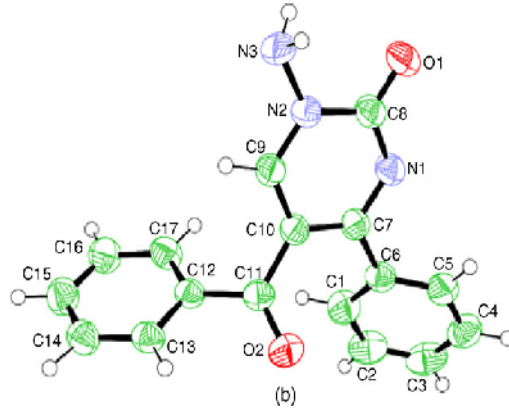


ekil 2.3.C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S'nin teorik geometrik yapısı (a) ve deneysel geometrik yapısı (b)

Atalay ve ark, (2006), 1-amino-5-benzoil-4-pfenilpirimidin-2(1H) (C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) molekülünü Hartree-Fock ve density fonksiyonel metod ile 6-31G(d) temel setini kullanarak moleküler yapı ve titre im spektrumlarını ara tırmı lardır. Elde ettikleri bulgular deneysel verilerle uyumlu bulunmu tur. Özellikle DFT (B3LYP) metodu HF' göre oldukça verimlidir. Deneysel ve Teorik yapı ekil 2.4'de verilmi tir.



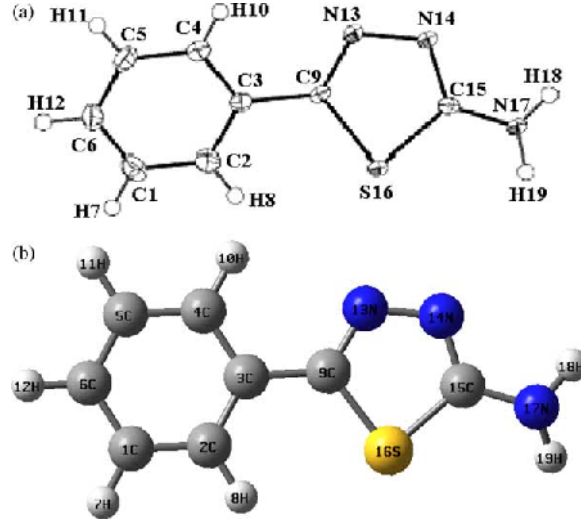
(a)



(b)

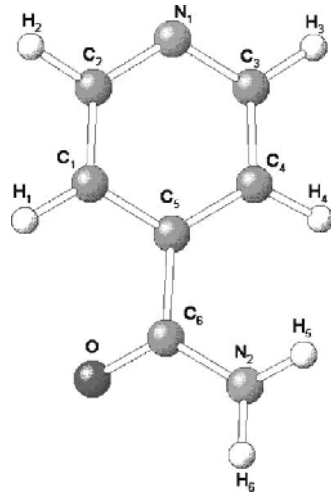
ekil 2.4. 1-amino-5-benzoyl-4-phenilpirimidin-2(1H) molekülünün optimize yapısı (a) ve molekülün deneysel geometrik yapısı (b)

Yakuphanoglu ve ark. (2005), 2-amino-5-fenil-1,3,4-thiadiazole molekülünün 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  arasında 25 °C'de Hartree-Fock and density fonksiyonel (B3LYP) ile optik sabitleri ve kompleks dielektrik sabitleri ilk defa olarak araştırılmıştır. Elde edilen veriler deneysel verilerle karşılaştırılmış ve her iki metodunda uygunluğu saptanmıştır. İncelenen bileşenin hesaplanan ve deneysel yapısı ekil 2.5'de verilmiştir.



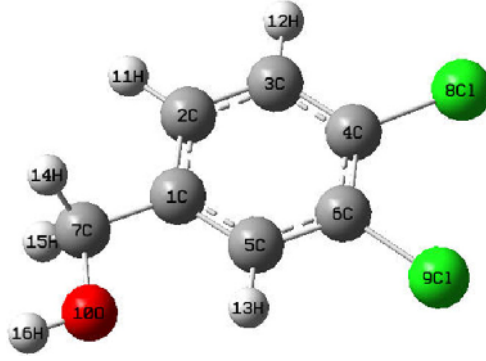
ekil 2.5. Deneysel yapı (a) Hesaplanan teorik yapı (b) Kristal Yapısı

Filho ve ark. (2006), izonikotinamid molekülünün teorik ve deneysel verilerini karşılaştırarak incelemiştir. HF-Roothaan metodunu kullanarak HOMO orbitallerini çalışmışlardır. Çalışmada D95, 6-31G ve 6-311G temel setlerini kullanmışlardır. Ayrıca B3LYP metodu ile elde edilen teorik verilerle deneysel verilerin uygunluğunu tartışmışlardır. Yapı ekil 2.6’da verilmiştir.



ekil 2.6. zonisamide molekülünün B3LYP//GCHF ile hesaplanan geometrisi

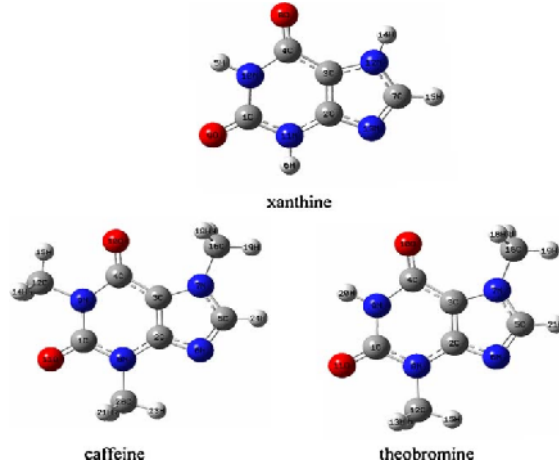
Sundaraganesan ve ark. (2006), bu çalı mada 3,4-diklorobenzil alkolün Furier transform raman ve furier transform infrared spektrumlarını incelemi lerdir. Geometrik yapı, harmonal titre im frekansları, infrared iddetleri ve raman saçılma aktiviteleri ve depolarizasyon oranları HF ve B3LYP metotları kullanılarak incelenmi tir. Her iki metoda temel set olarak 6-311 G\*\* seçilmi tir. Oranlanmı teorik dalga boyları de erlerinin deneysel verilerle uyumlulu u saptanmı tir. Ayrıca bu metodlar bu setle kullanılarak bile i in termodinamik fonksiyonları ara tırılmı tir. ncelenen molekülün yapısı ekil 2.7'deki gibi önerilmi tir.



ekil 2.7. 3,4-dikloro benzil alkol molekülünün numaralandırılmı yapısı

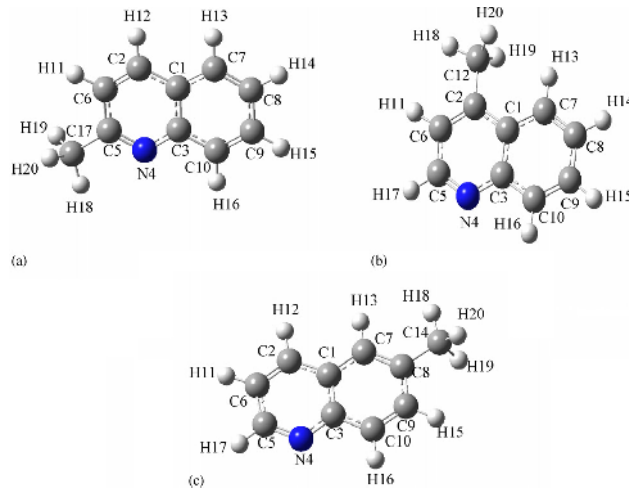
Fatih Ucu ve ark., Xanthine ve metil türevlerinin (caffeine and theobromine) molekül yapılarını, titre im frekanslarını ve onların titre imsel i aretlenmelerini ab initio Hartree–Fock (HF) and density fonksiyonel teori (B3LYP) metodları ile çalı mı lardır. Temel set 6-31G(d, p) seviyesidir. Teorik hesaplamalar molekülün yapısının CS simetrisinde oldu unu saptamı ve elede edilen geometrik ve titre im frekansları deneysel verilerle uyumlu oldu u gözlenmi tir. Raman ve infrared pik iddetleri de ayrıca tablolarda gösterilmi tir. Molekül yapıları inceleme sonrasında ekil 2.8'deki gibidir.





ekil 2.8. Xanthine ve metil türevlerinin optimize edilmiş geometrik yapıları

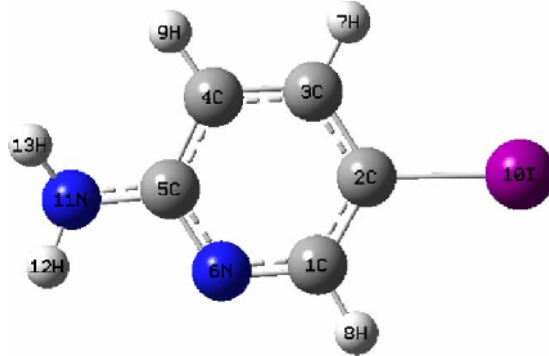
Özel ve ark. (2006), ekil 2.9’da optimize yapıları verilen 2-,4-,6-metilquinoline (2-,4-,6-mq) moleküllerinin temel hal (ground state) moleküler geometrilerini, normal mode frekanslarını HF and DFT/B3LYP teorileri ile ve 6-31++G(d,p) temel setini kullanarak incelemiştir. Harmonik ve anharmonik titreşimler hesaplanmıştır. Titreşim modlarının tüm frekansları toplam enerji dağılımı (TED) yöntemi ile hesaplanmıştır.



ekil 2.9. Atom numaralandırılmış optimize yapılar; 2-mq (a), 4-mq (b) ve 6-mq (c).

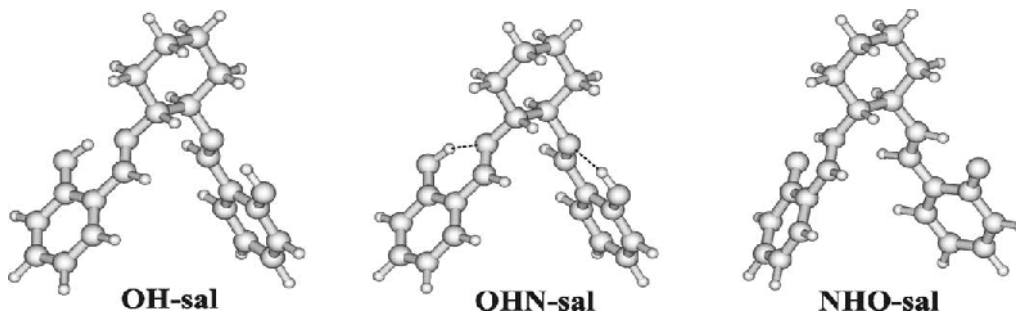
Sundaraganesan ve ark. (2007), 2-amino-5-iyodopiridin molekülünün fourier transform Raman ve fourier transform infrared spektrumlarını katı fazda incelemiştir.

Bu çalı mada metod olarak HF and DFT (B3LYP) ve set olarak ise 6-31G(d,p) temel setini tercih etmi lerdir. Oranlanmı teorik veriler deneysel sonuçlarla uyumludur. Bu çalı mada molekülün teorik infrared spektrogramı da olu turulmu ve çalı ılmı tır. Molekül yapısı ekil 2.10'da verilmi tir.



ekil 2.10. 2-amino-5-iyodopiridin'in optimize yapısı

Dziembowska ve ark. (2005), trans-N,N'-bis-salisiliden sikloheksandiamine (OHN-sal ve NHO-sal) molekülünün iki tautomerik formunun titre im frekanslarını teorik olarak çalı mı lardır. Bu çalı mada referans bile ik olarak zayıf hidrojen ba ına sahip OH-sal'i seçmi lerdir. Çalı mada DFT ve HF metod olarak kullanılmı tır. Elde edilen sonuçlar orta iddette intramoleküler (moleküllerarası) OH/N hidrojen ba ı ve proton transferi saptamı tır. OHN-sal bile i inin infrared spektrumu B3LYP/6-31G(d,p) ile incelendi inde deneysel verilerle uyumlu oldu u saptanmı tır. HF/6-31G teorik seviyesi Schiff bazlarında gözlenen moleküller arası hidrojen ba ını saptayamamı tır. ncelenen moleküllerin optimize edilmi yapıları ekil 2.11'de verilmi tir.



ekil 2.11. Trans-N,N'-bis-salisiliden-sikloheksandiamin'in incelen tautomerleri

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sikloheksan 1,2 diamin: MF:  $C_6H_{14}N_2$ , Fw: 114.18 g/mol. Schiff bazının sentezinde kullanılmı tır. Merck firmasından temin edilmi tır.

2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit : 3-Metoksisalisilaldehit olarakda bilinir. Molekül formülü,  $C_8H_8O_3$  Formül a ırlı ı: 152.14g/mol, Schiff bazının sentezinde kullanılmı tır. Fluka firmasından temin edilmi tır.

Etanol: Ligantların sentezinde ve kristallendirilmesinde kullanılmı tır

Dietileter: Ligandın kristallendirilmesinde kullanılmı tır. Merck firmasından temin edilmi tır.

##### 3.1.2 Kullanılan Aletler

Elementel Analiz: Leco, Malatya nönü Üniversitesi-Merkez Ara tırma Laboratuarı, Malatya

Kütle spektrofotometresi: LC/MS Agilent 1100 MSD, Malatya nönü Üniversitesi-Merkez Ara tırma Laboratuarı, Malatya LC/MS APCI AGILENT 1100

Infared spektrofotometresi: Shimadzu 8300 FT-IR, KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmara

Elektronik Spektrofotometresi: Shimadzu UV-160A KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmara

Nükleer Magnetik Rezonans: Varian XL-300 instrument, nönü Üniversitesi Malatya.

Teorik Hesaplamalar: Gaussian 03W Paket Programı, Yard.Doç:Dr.Hüseyin KÖKSAL, KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmara .

Erime Noktası Tayin Cihazı: Elektrotermal 9200 KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmara

Vakumlu Etüv: Ulvac G-253, KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmara

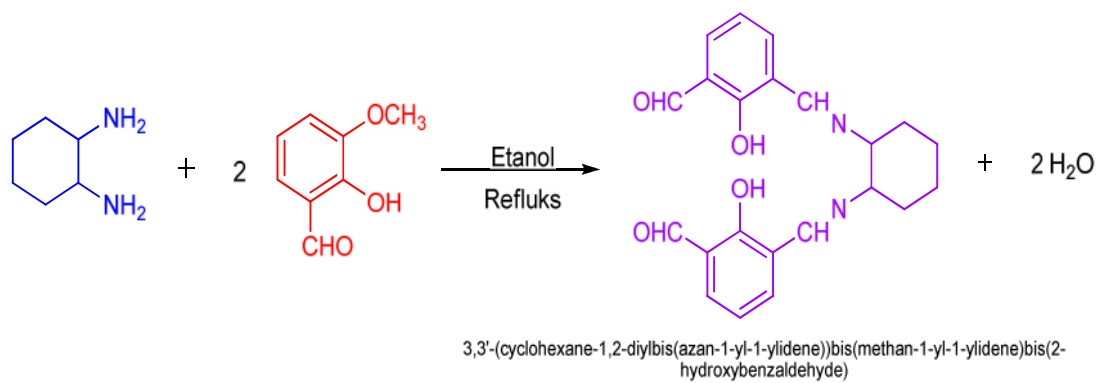
Etüv: Elektro-Mag KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmara

Magnetik Karı tırcılı Isıtıcı: Nuova Stir Plate KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmara

## 3.2.METOD

### 3.2.1 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino] sikloheksil] imino] metil}fenol sentezi

Schiff-bazı ligandı 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino] sikloheksil] imino] metil}fenol, sikloheksan 1,2 diamin (1 mmol; 0.128 g) 20 ml etanol çözeltisinin, 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (2 mmol; 0.304g) 20 ml etanol çözeltisine 100 ml'lik balonda manyetik karı tırcılı ısıtıcı üzerinde karı tırılarak hazırlandı. Reaksiyonun hemen ba ında çözeltide renk de i imi gözlemlendi. Karı ım altı saat süre ile refluks edildikten sonra bir behere konularak bir miktar çözeltisi uçuruldu. Meydana gelen yeni çökelek vakumda süzöldü ve tekrar etanolde kristallendirildi. Kristaller vacumlu fırında kurutuldu. Bile ik organik çözücülerde çok iyi çözünlü e sahiptir. Molekül formülü:  $C_{22}H_{12}N_2O_4$ , Molekül formül a ırlı ı: 382.70 g/mol. Elementel analiz sonuçları %DeneySEL (Teorik): %C: 69.05(69.09), %H: 6.88 (6.85), %N : 7.35 (7.32). M/e: 383  $[M^+]$ .



ekil 3.1. 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino} sikloheksil)imino]metil} fenol

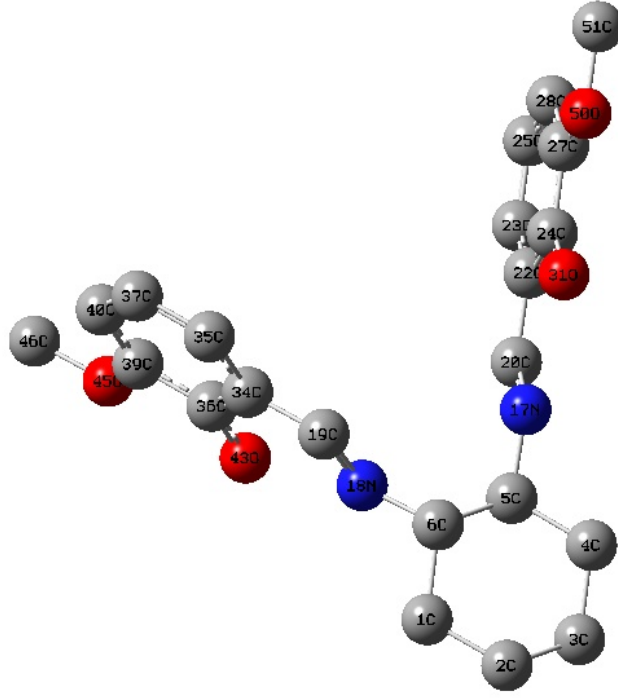
## 4. BULGULAR VE TARTI MA

### 4.1. Elektronik geçi ler

Sentezlenen 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino]sikloheksil)imino]metil}fenol molekülünün elektronik spektrumu (UV-Visible) etil alkol içerisindeki çözeltilisinde alındı 422 nm dalga boyunda gözlenen elektronik geçi CH=N grubunda bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamı elektronlara ait n- $\pi^*$  geçi lerine aittir . 295 nm ve 276 nm 'de birbiriyle çakı mı durumdaki geçi ler ise iki farklı süstitüe grup ta ıyan benzen halkalarındaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçi lerine aittir .(Ramachandraiah ve ark., 1989).

### 4.2. Schiff Bazı Bile iklerinin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR Analizi

Sentezlenen 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino]sikloheksil)imino]metil}fenol molekülünün ( ekil 4.1)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu dötero kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) çözeltilisi içerisinde alınmı tır.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $\text{OCH}_3$  grubuna ait kayma 3.81 ppm'de üç protonluk singlet olarak gözlenmi tir (Çelik ve ark., 2009). Molekülün olu umu ile ilgili karakteristik olan ve CH=N imin grubuna ait bir protonluk singlet 8.33 ppm'de gözlenmi tir. Yapılan analizde 6.95 (m, 6H) bölgesinde gözlenen multiplet ise aromatik gruplara ait hidrojenleri göstermektedir. Spektrumdaki piklerin çoklu u aynı kimyasal çevreye sahip protonların azlı nı göstermektedir. Molekülün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri,  $^1\text{H}$  NMR spektrum verilerini desteklemektedir. CH=N imin grubuna ait karbon atomu beklendi i bölge olan 168.68 ppm gözlenmi tir. Ayrıca metoksi grubuna ve aromatik halkalara ait karbon kaymaları sırasıyla 52.07 ppm ve 157.33-117.62 ppm aralı nda gözlenmi tir (Çelik ve ark., 2009 ark.). Bu iki spektrum, teorik hesaplamaları yapılacak Schiff bazı bile i inin olu tu unu net bir ekilde ispat etmektedir.



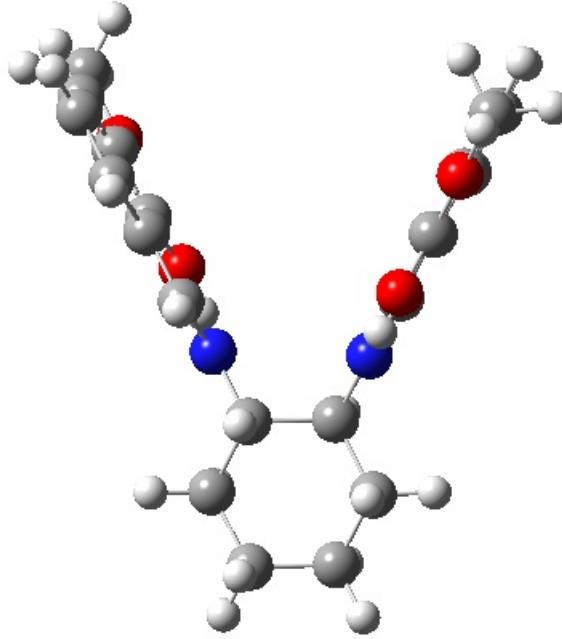
ekil 4.1.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR'ı incelenen Sentezlenen 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil)metilen]amino} sikloheksil)imino]metil}fenol molekülünün atom numaralandırılması

### 4.3. nfrared Spektroskopisi Ve Titre imleri

#### 4.3.1. 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino} sikloheksil)imino]metil}fenol Bile i in nfrared Spektroskopisi Ve Titre imleri

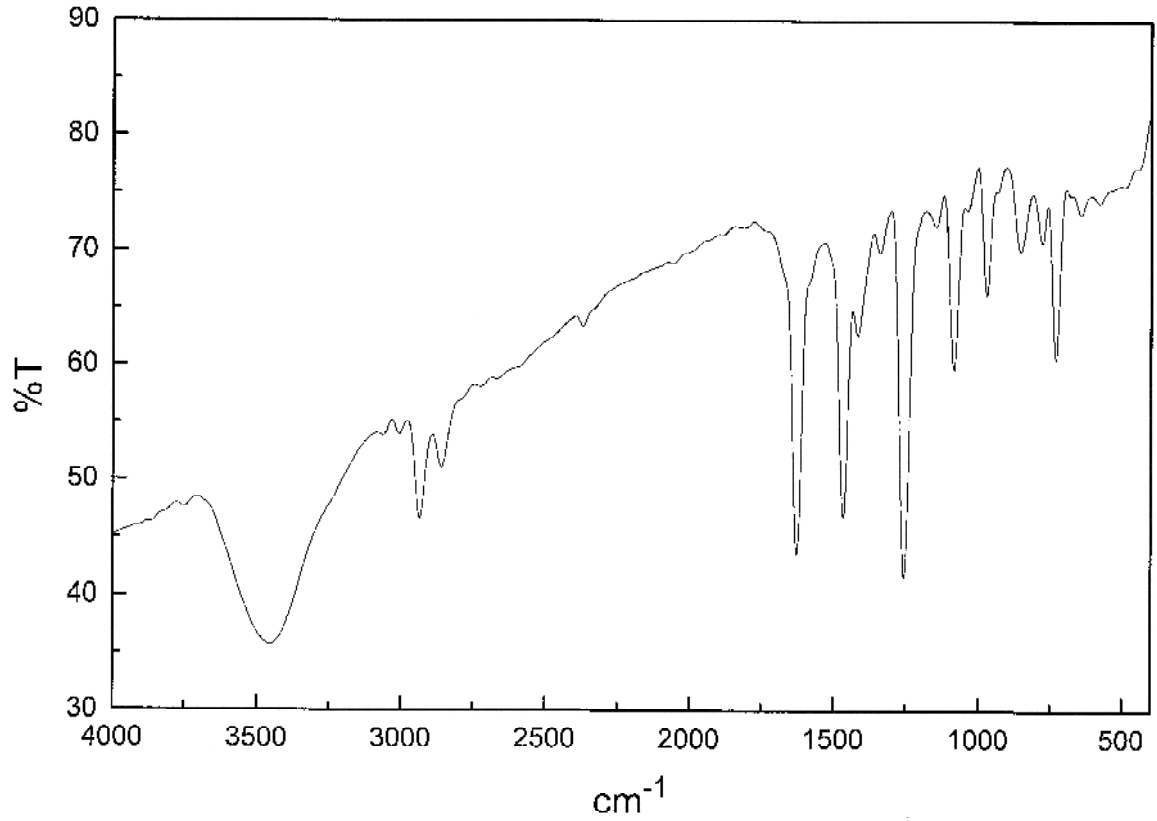
Bu çalı mada Schiff bazları grubunda sınıflandırılan bir bile ik olan 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil)metilen]amino} sikloheksil)imino]metil} fenol bilinen metodlarla sentezlenerek spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatıldı. Bu bile i in infrared titre im spektrumları  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedildi. Komplekslerin kızılötesi (IR) titre imleri alınmadan önce bile ik iyice vakumlu etüvide yüksek basınçta kurutuldu. Spektrum incelendi ve bile i in titre im tabloları bilinen yöntemle tahmini olarak i aretlemelede bulunuldu.

Sentezlenen 2-metoksi-6-{{(E)-[(((1S)-2-[[{(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino} sikloheksil) imino] metil} fenol molekülünün geometrisi GaussView 4.1 programında çizilerek GAUSSIAN 03 paket programında giri verisi olarak kullanıldı. Bu program yardımıyla molekülün kararlı haldeki (en düşük enerji düzeyindeki) geometrik optimizasyonu yapıldı ve bu durumdaki ba uzunlukları, ba açılı, ve infrared titre im dalga sayıları, Yo unluk Fonksiyon Teorisinde B3LYP (Becke-3-Lee-Yang-Parr) ile Ab-initio HF (Hartree-Fock) teorisi kullanılarak hesaplandı. Program yardımı ile hesaplanan optimize ve titre im de erleri deneysel verilerle kar ıla tırıldı. Bu kar ıla tırma de erleri Çizelge 4. 2-7' de verilmi tir. Bu çizelgelere ait korelasyon grafikleri hesaplandı ve ekil 4.31-4.38 arasında verilmi tir.. Teorik metod olarak HF ve B3LYP seçilmi tir. Bu metodlar 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ olmak üzere 4 temel set ile çalı ılmı tır ( zgi ve ark., 2006).



ekil 4.2. 2-metoksi-6-{{(E)-[(((1S)-2-[[{(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil)metilen]amino} sikloheksil)imino]metil}fenol Molekülün IR titre im gösterimlerinin optimize yapısı





ekil 4.3 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil)metilen] amino]siklohekzil)imino]metil}fenol molekülünün IR spektrumu

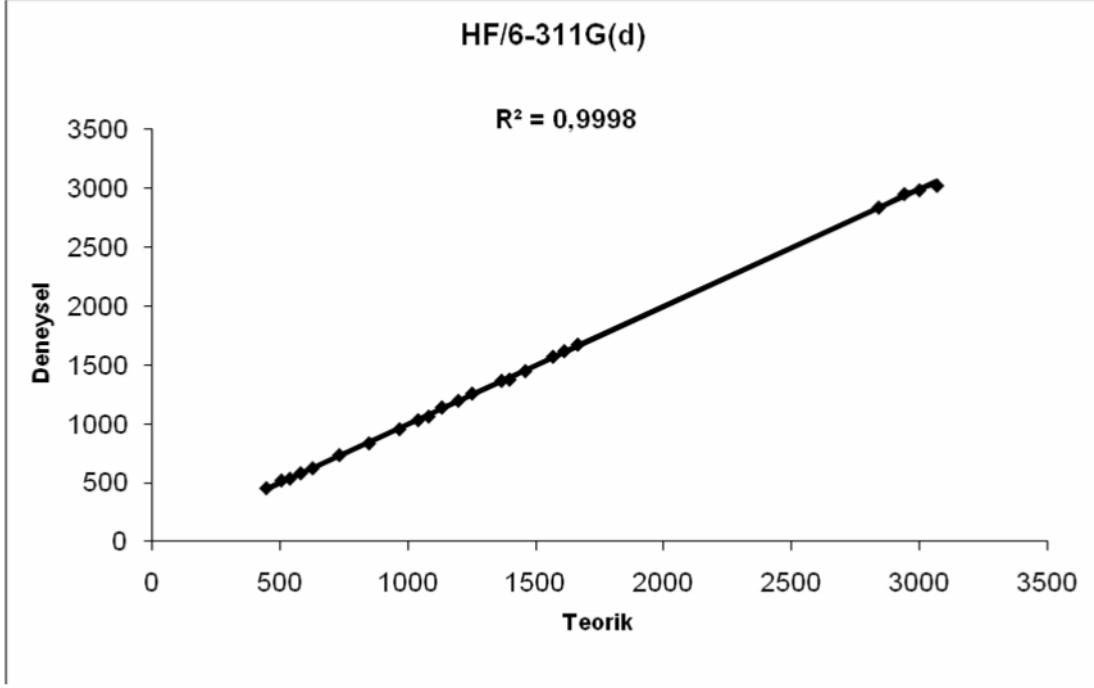
**4.3.2. 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil)metilen]amino]siklohekzil)imino]metil}fenol Molekülün Bile i in HF ve B3LYP Metodları ve Setlerine Ait Titre im Çizelge ve Korelasyon Grafikleri**

Çizelge 4.1. Schiff bazı molekülünün HF metodu ve dört temel set ile yapılan titre im i aretlemeleri ve oranlanımı teorik verilerle deneysel de erlerin kıyası

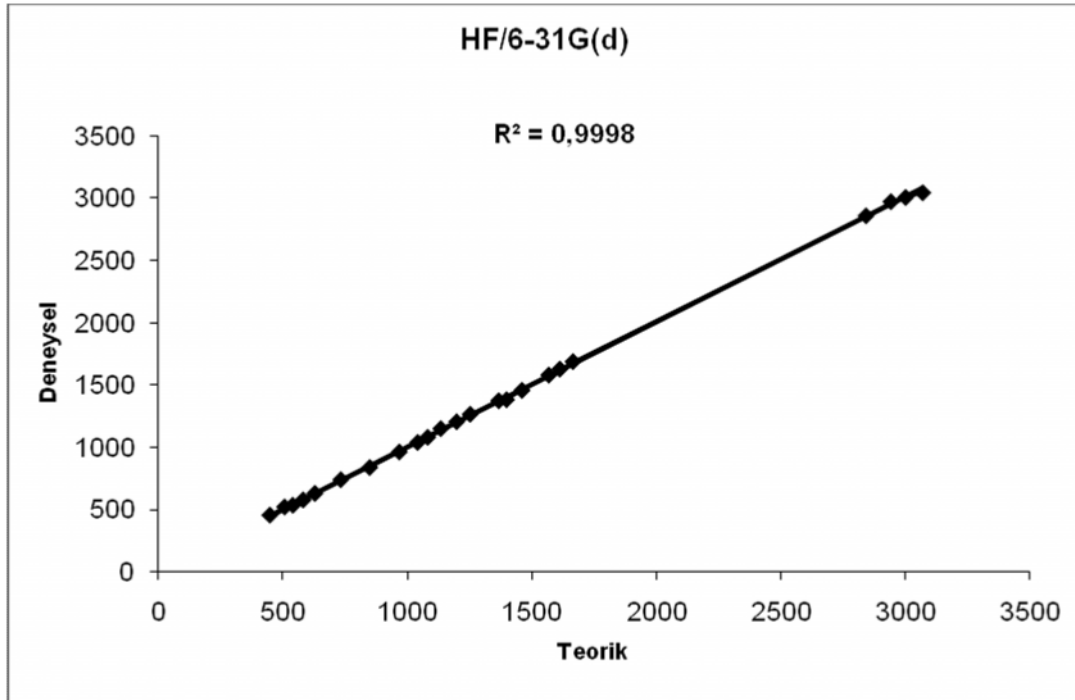
Titre im No	Mod tasviri	Deneysel Titre im De erleri	Hartree-Fock (HF)							
			TEMEL SETLER							
			6-31G(d)		6-31G(d)		3-21G(d)		LANL2DZ	
			Teorik	Teorik x 0,9614	Teorik	Teorik x 0,8929	Teorik	Teorik x 0,8845	Teorik	Teorik x 0,9358
47	Halka I [ (C=C)]	731	734	706	806	712	820	726	780	730
54	Halka II [ (OH)]	779	816	785	963	850	945	836	833	780
93	<sub>sym</sub> (C-H)	1085	1119	1076	1302	1172	1261	1116	1164	1090
107	(OH)	1342	1423	1368	1463	1334	1571	1390	1547	1448
111	(CH <sub>3</sub> )	1417	1488	1431	1583	1441	1595	1411	1533	1435
116	(CH <sub>3</sub> )	1467	1505	1447	1467	1347	1584	1402	1628	1525
130	(CH=N)	1627	1691	1626	1810	1700	1894	1676	1746	1634
134	<sub>sym</sub> (OCH <sub>3</sub> ) (C-H)	2860	3002	2886	3132	2954	3251	2876	3184	2980
146	Halka I, II, III [ (C <sub>ar</sub> =C)]	2935	3072	2953	3072	3000	3366	2978	3323	3110
147	$\nu_{\text{asym}}$ (OCH <sub>3</sub> )	3134	3140	3019	3346	3139	3545	3136	3248	3040
152	Halka I, II, III [ <sub>sym</sub> (C-H)]	3179	3204	3080	3310	3032	3500	3096	3530	3304
153	Halka I, II, III [ $\nu_{\text{asym}}$ (C-H)]	3179	3185	3062	3346	3096	3403	3012	3502	3276
155	$\nu_{\text{sym}}$ (OH)	3454	3580	3304	3446	3379	3480	3204	3680	3404
156	$\nu_{\text{asym}}$ (OH)	3450	3574	3096	3174	3596	3674	3196	3374	3296

: Düzlem dı ı bükülme <sub>sym</sub> : Simetrik gerilme af: Alifatik D: Halka deformasyonu

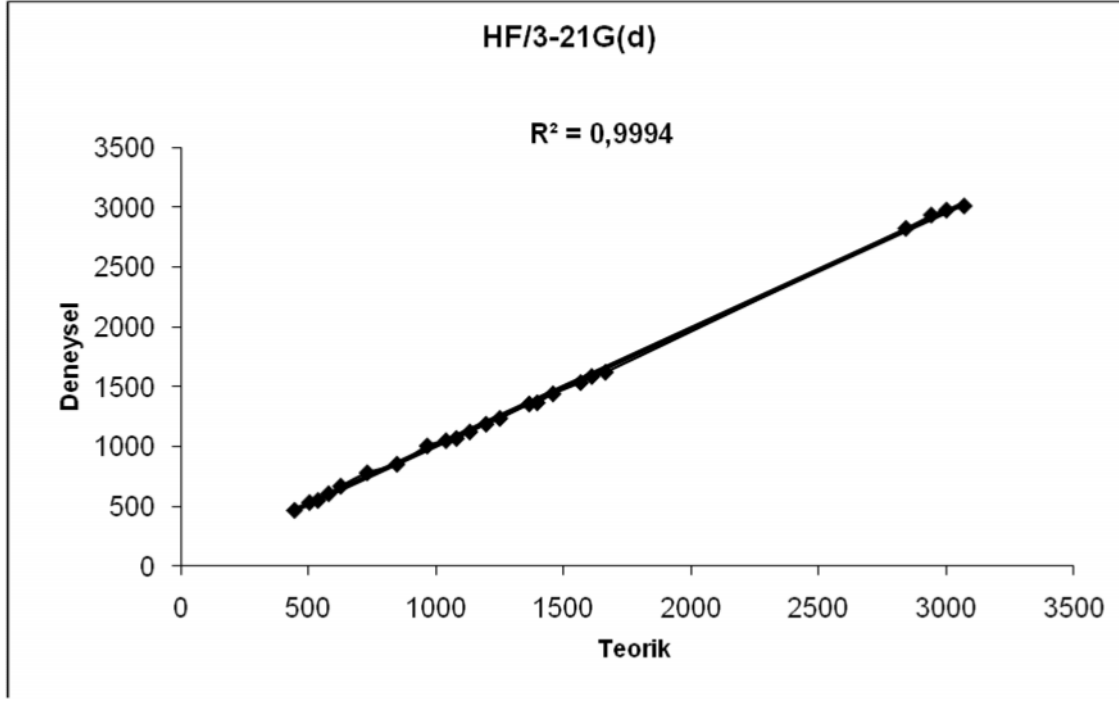
: Düzlem içi bükülme  $\nu_{\text{asym}}$  : Asimetrik gerilme ar: Aromatik M: Makaslama : emsiye



ekil 4.4. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i



ekil 4.5. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i

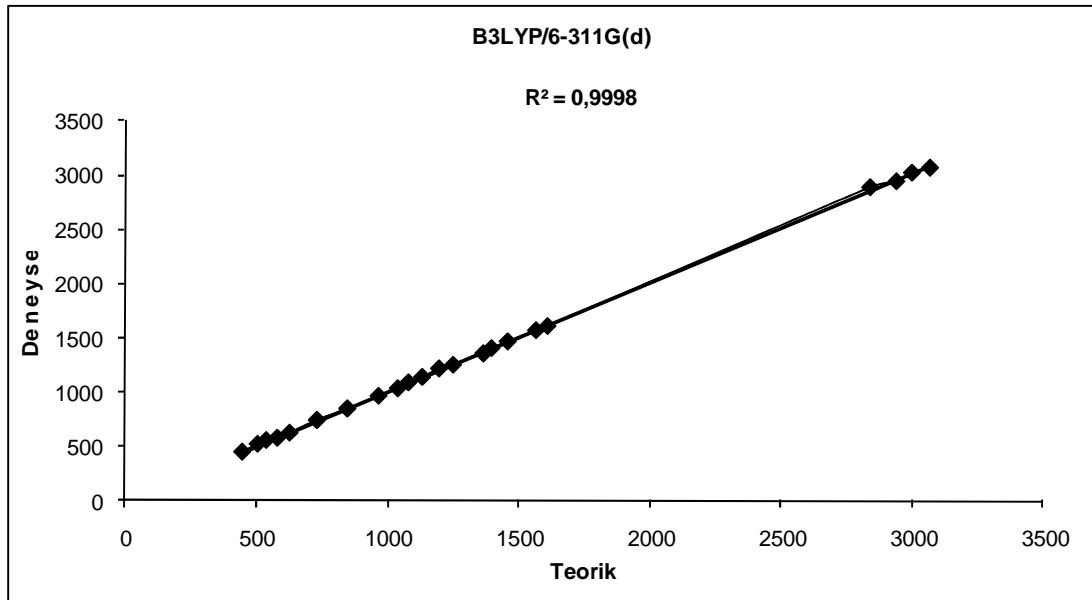


ekil 4.6. HF/3-21 G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i

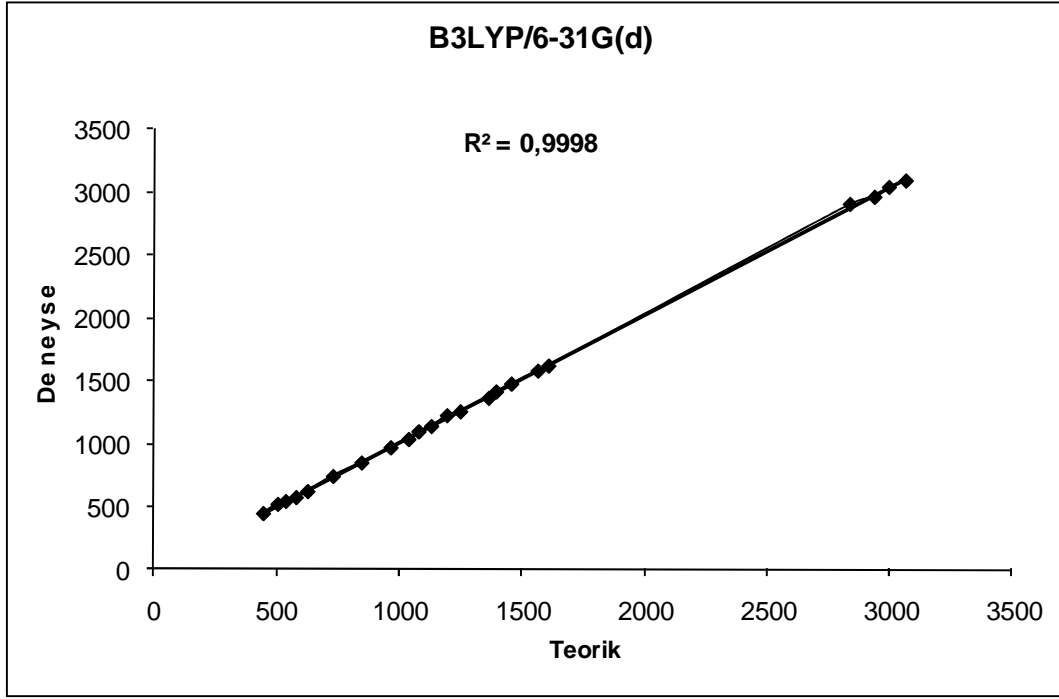
Çizelge 4.2. Schiff bazı molekülünün HF-B3LYP metodu ve dört temel set ile yapılan titre im i aretlemleri ve oranlanmı teorik verilerle deneysel de erlerin kıyası.

Titre im No	Mod tasviri	Deneysel Titre im De erleri	METOD: B3LYP							
			TEMEL SETLER							
			6-311 G(d)		6-31 G(d)		3-21 G(d)		LANL2DZ	
			Teorik	Teorik x 0,9613	Teorik	Teorik x 0,9613	Teorik	Teorik x 0,9452	Teorik	Teorik x 0,9587
47	Halka I [ (C=C)]	731	734	706	806	712	820	726	780	730
54	Halka II [ (OH)]	779	816	785	963	850	945	836	833	780
93	Ar <sub>sym</sub> (C-H)	1085	1282	1116	1164	1090	1261	1116	1164	1090
107	(OH)	1342	1423	1368	1463	1334	1571	1390	1547	1448
111	(CH <sub>3</sub> )	1417	1488	1431	1583	1441	1595	1411	1533	1435
116	(CH <sub>3</sub> )	1467	1505	1447	1467	1347	1584	1402	1628	1525
130	(CH=N)	1627	1691	1626	1810	1700	1894	1676	1746	1634
134	sym(OCH <sub>3</sub> ) (C-H)	2860	3251	2876	3184	2980	3251	2876	3184	2980

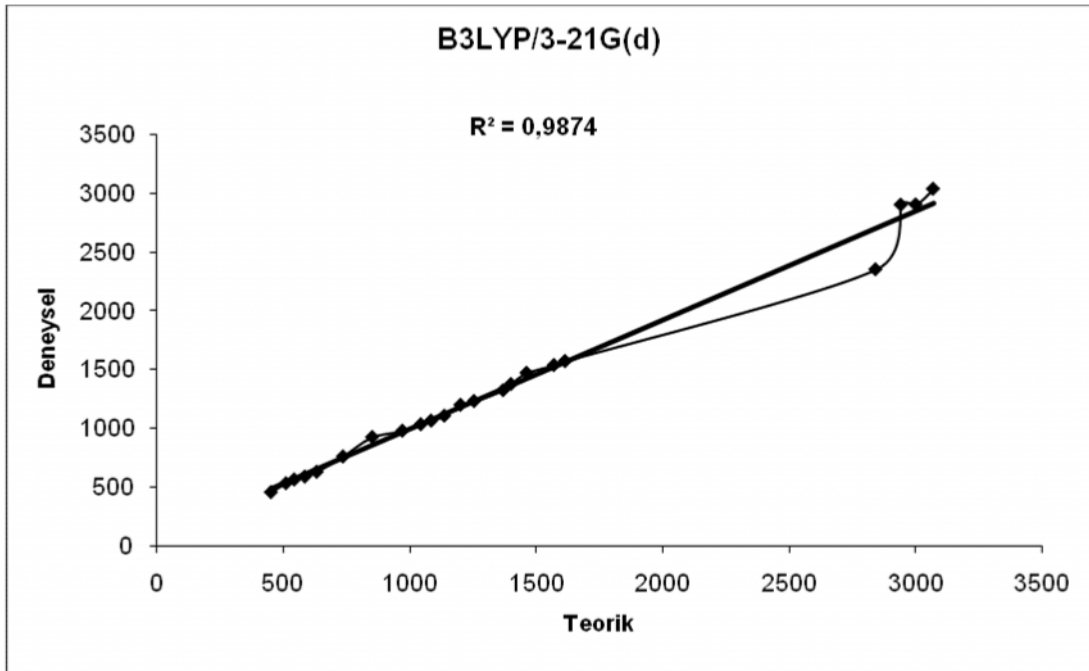
146	Halka I, [ (C <sub>ar</sub> =C)]	2935	3072	2953	3072	3000	3366	2978	3323	3110
147	v <sub>asym</sub> (OCH <sub>3</sub> )	3134	3545	3136	3248	3040	3545	3136	3248	3040
152	Halka I, II, III [ v <sub>sym</sub> (C-H)]	3179	3500	3096	3530	3304	3500	3096	3530	3304
153	Halka I, II, III [ v <sub>asym</sub> (C-H)]	3179	3403	3012	3502	3276	3403	3012	3502	3276
Halka I:sikloheksan Halka II,II : benzen : Düzlem dışı bük., v <sub>sym</sub> : Simetrik ger., D: Halka deformasyonu., af: Alifatik										
Halka I:sikloheksan Halka II,II : benzen : Düzlem içi bükülme v <sub>asym</sub> : Asimetrik gerilme ar: Aromatik M: Makaslama : emsiye										



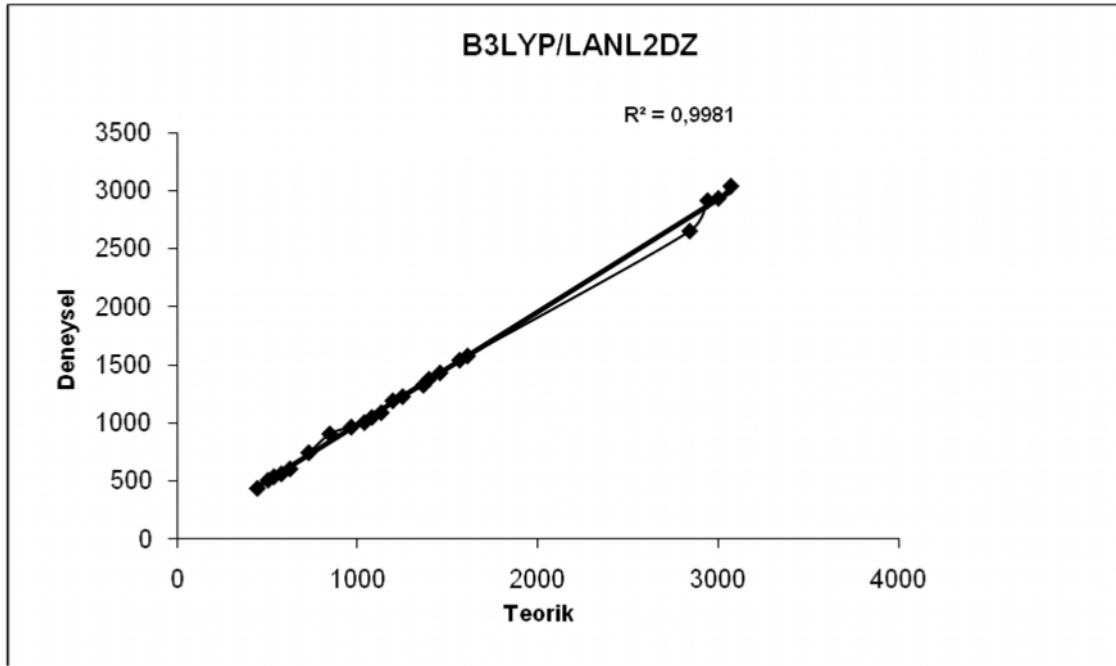
ekil 4.7. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i



ekil 4.8. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i



ekil 4.9 B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i



ekil 4.10 B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titre imlerin korelasyon grafi i

#### 4.3.3. 2-metoksi-6- $\{(E)-[[(1S)-2-{\{(1E)-(3\text{-metoksi-2-hidroksifenil)metilen}\}}\text{amino}\}}\text{sikloheksil)imino]metil}\}$ fenol Molekülün ba aç ı ve uzunluklarına ait çizelgeler ve korelasyon grafikleri

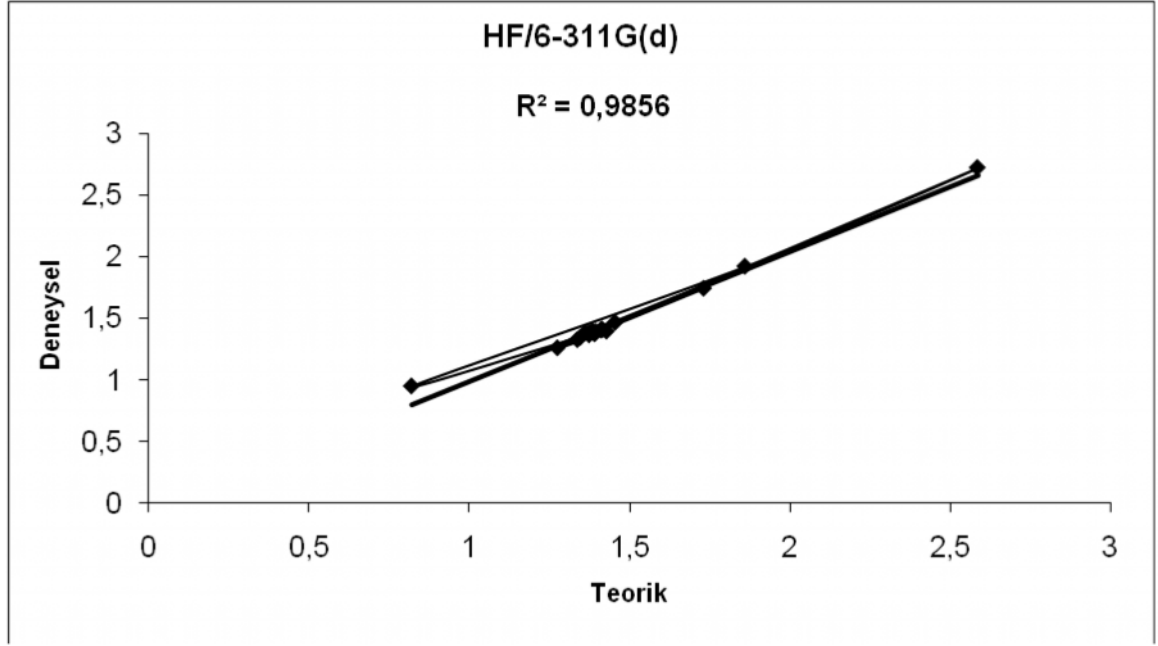
Çizelge 4.3. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı ba uzunlu u de erleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik de erlerin kıyaslanması

Ba Adı	Deneyisel Ba Uzunlu u	B3LYP				HF			
		TEMEL SETLER				TEMEL SETLER			
		6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ	6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ
		Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik
O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	0.820	0.989	0.990	0.980	1.035	0.948	0.952	0.950	0.949

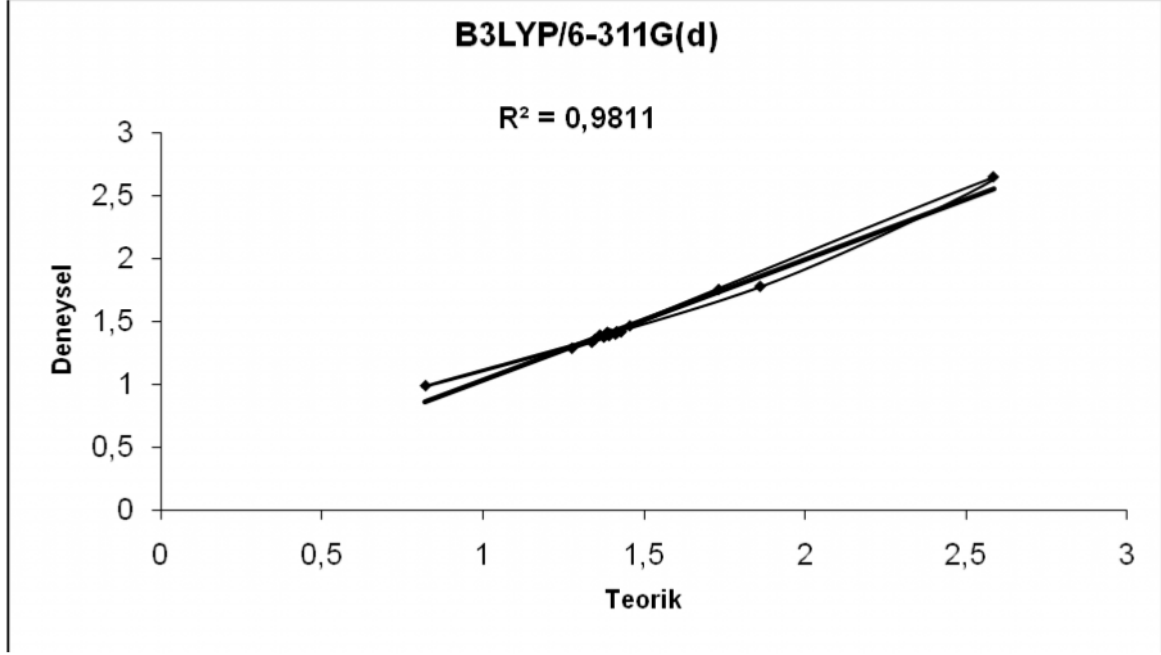
O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	0.820	0.989	0.989	0.980	1.085	0.948	0.953	0950	0.949
O <sub>4</sub> -C <sub>22</sub>	1.408	1.416	1.449	1.422	1.454	1.394	1410	1.433	1.431
O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	1.369	1.360	1.387	1.364	1.392	1.345	1356	1.369	1.431
O <sub>3</sub> -C <sub>21</sub>	1.352	1.339	1.359	1.348	1.366	1.329	1.352	1.350	1.359
C <sub>22</sub> -H <sub>22</sub>	0.096	0.096	0.097	0.099	1.099	1.085	1.083	1.087	1.086
H <sub>8</sub> -C <sub>8</sub>	0.990	1.098	1.099	1.096	1.097	1.086	1.078	1.088	1.087
O <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1.348	1.339	1.359	1.339	1.366	1.329	1.354	1.350	1.359
O <sub>4</sub> -C <sub>20</sub>	1.364	1.360	1.387	1.360	1.392	1.345	1.364	1.369	1.373
O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1.414	1.416	1.449	1.416	1.454	1.394	1.420	1.433	1.431
N <sub>2</sub> -C <sub>15</sub>	1.271	1.280	1.299	1.280	1.307	1.254	1.276	1.263	1.273
C <sub>16</sub> -C <sub>15</sub>	1.456	1.456	1.452	1.446	1.459	1.472	1.476	1.465	1.472
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	1.398	1.409	1.414	1.418	1.420	1.402	1.400	1.398	1.406
N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	1.463	1.453	1.466	1.446	1.470	1.448	1.456	1.468	1.463
C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	1.531	1.549	1.554	1.539	1.559	1.538	1.533	1.538	1.544
C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	1.404	1.417	1.417	1.430	1.425	1.408	1.406	1.404	1.408
C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	1.408	1.417	1.417	1.417	1.425	1.408	1.406	1.404	1.408
C <sub>17</sub> -H <sub>17</sub>	0.930	1.085	1.086	1.085	1.088	1.390	1.392	1.390	1.393
C <sub>20</sub> -C <sub>19</sub>	1.379	1.389	1.393	1.389	1.403	1.374	1.380	1.370	1.386
C <sub>19</sub> -H <sub>19</sub>	0.930	1.082	1.083	1.082	1.097	1.072	1.074	1.076	1.073
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.379	1.389	1.393	1.389	1.403	1.374	1.379	1.370	1.386
C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub>	1.522	1.532	1.540	1.532	1.545	1.528	1.526	1.539	1.537
H <sub>8</sub> -C <sub>8</sub>	0.990	1.098	1.099	1.098	1.097	1.086	1.086	1.086	1.087
N <sub>2</sub> -C <sub>14</sub>	1.460	1.453	1.466	1.453	1.470	1.448	1.464	1.468	1.463
C <sub>16</sub> -C <sub>21</sub>	1.396	1.411	1.418	1.411	1.426	1.390	1.392	1.386	1.400
N <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	1.273	1.268	1.299	1.268	1.307	1.254	1.253	1.263	1.273
C <sub>8</sub> -C <sub>6</sub>	1.456	1.456	1.452	1.456	1.459	1.472	1.476	1.465	1.472
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1.527	1.538	1.544	1.538	1.547	1.532	1.530	1.537	1.539
C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub>	1.396	1.411	1.418	1.411	1.426	1.390	1.394	1.386	1.400
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	1.401	1.409	1.414	1.409	1.420	1.402	1.410	1.398	1.406
C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub>	1.366	1.378	1.386	1.378	1.393	1.366	1.370	1.366	1.379
C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	1.525	1.538	1.544	1.538	1.547	1.532	1.527	1.537	1.539
C <sub>19</sub> -C <sub>18</sub>	1.378	1.403	1.409	1.403	1.416	1.397	1.382	1.396	1.402
C <sub>18</sub> -H <sub>18</sub>	0.930	1.084	1.085	1.084	1.085	1.074	1.074	1.076	1.075



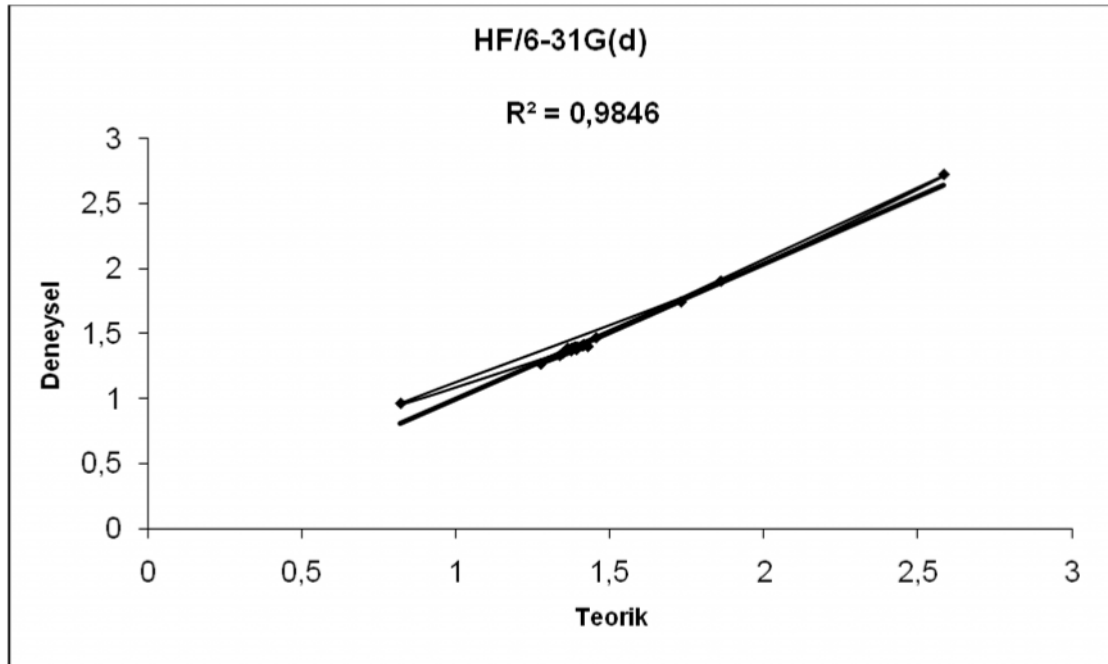
C <sub>5</sub> -H <sub>5</sub>	0.930	1.102	1.103	1.102	1.103	1.075	1.074	1.075	1.076
C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	1.523	1.532	1.539	1.532	1.543	1.528	1.548	1.538	1.537
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.387	1.403	1.409	1.403	1.416	1.397	1.390	1.396	1.402
C <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	0.930	1.084	1.085	1.084	1.085	1.074	1.076	1.074	1.075
C <sub>13</sub> -C <sub>12</sub>	1.514	1.514	1.539	1.540	1.543	1.528	1.536	1.538	1.537
C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	1.368	1.370	1.385	1.380	1.393	1.366	1.378	1.366	1.379



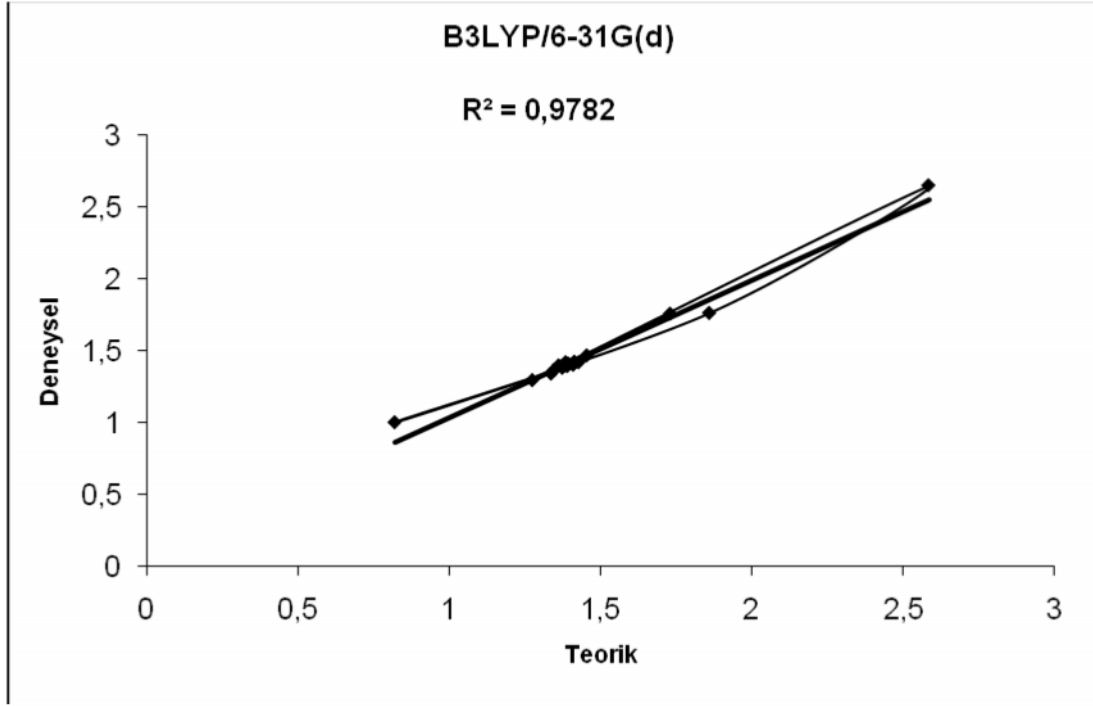
ekil 4.11 HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i



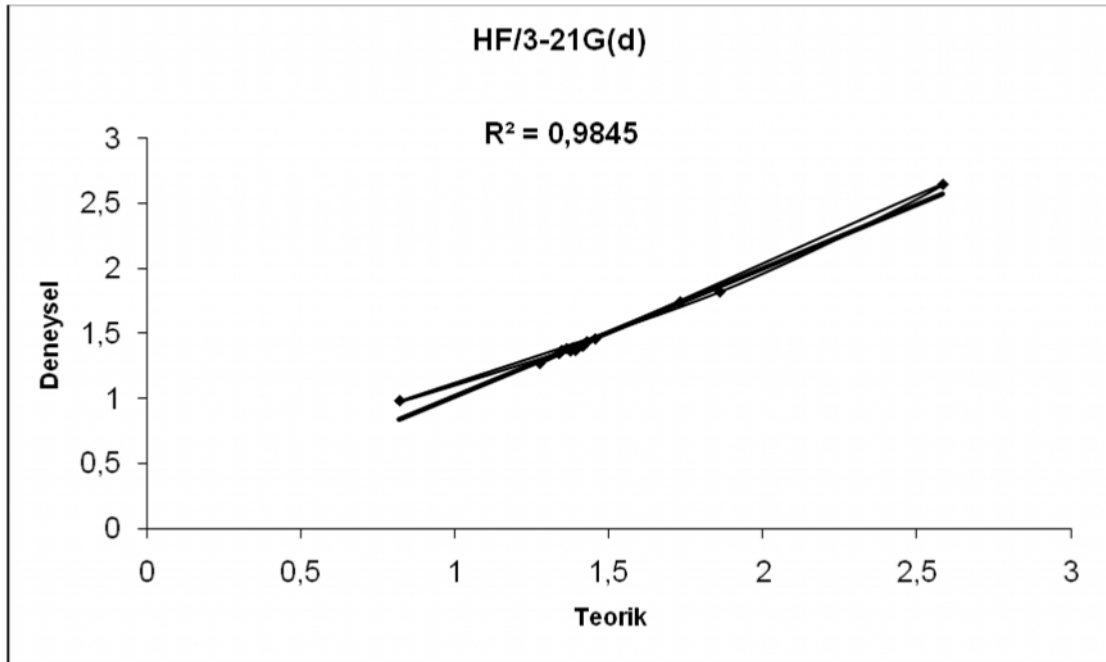
ekil 4.12. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i



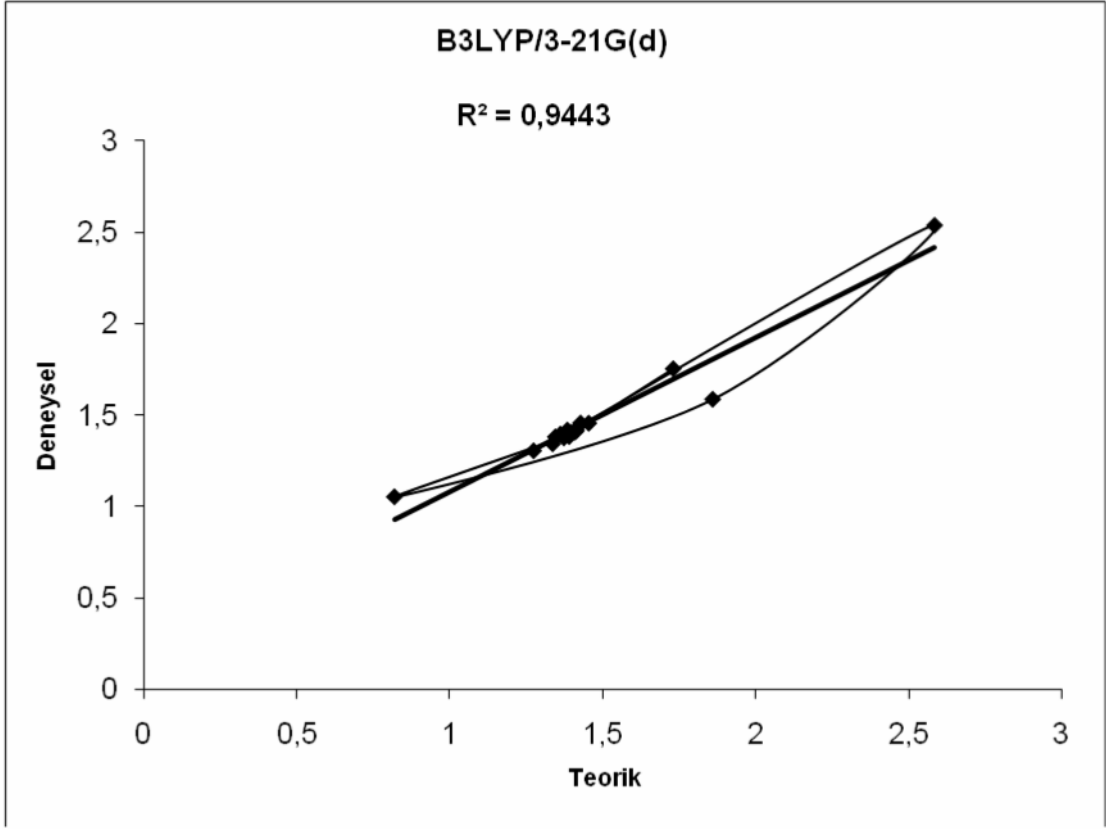
ekil 4.13. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korrelasyon grafi i



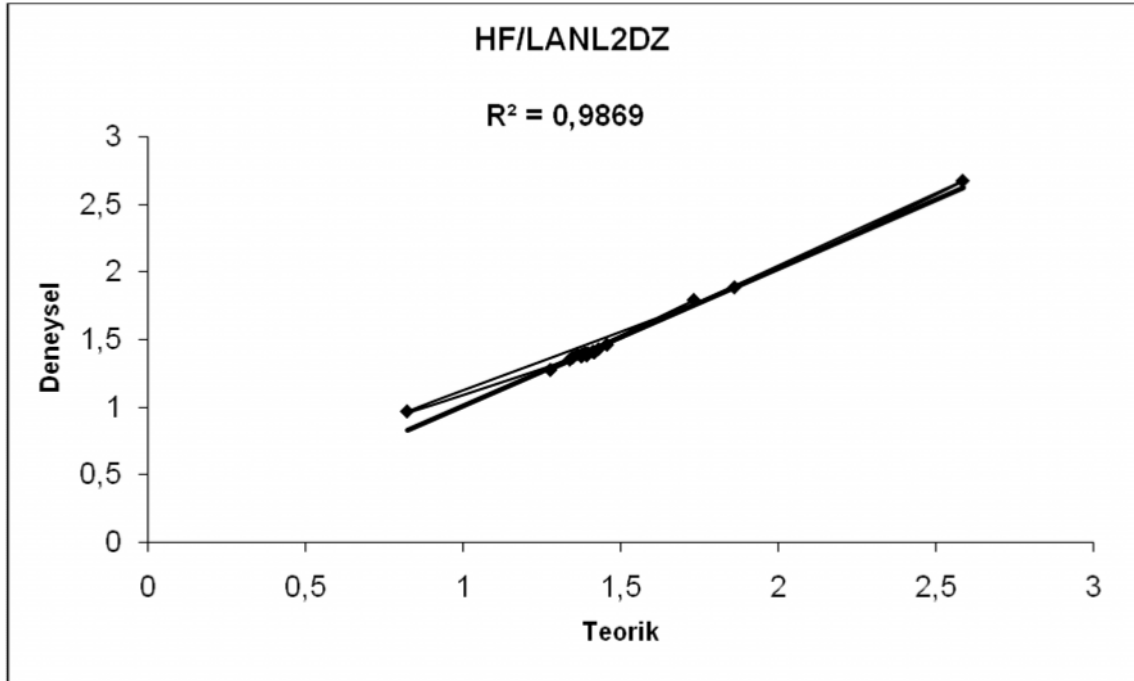
ekil 4.14. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i



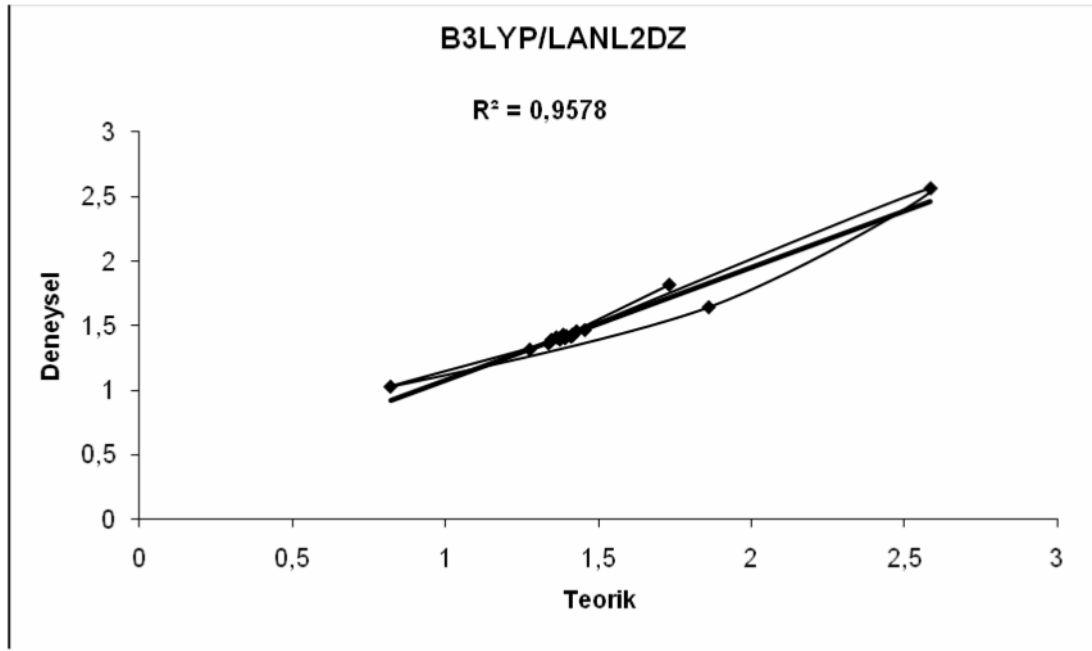
ekil 4.15. HF/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i



ekil 4.16. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i



ekil 4.17. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i



ekil 4.18.B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel ba uzunluklarının korelasyon grafi i.

Çizelge 4.4. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı ba açısı de erleri ile HF B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik de erlerin kıyaslanması

Açı adı	Ba Deneysel Açısı	HF				B3LYP			
		TEMEL SETLER				TEMEL SETLER			
		6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ	6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ
		Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik
C <sub>13</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub>	111.3	110.9	111.9	110.3	111.0	111.1	111.0	111.8	110.9
C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub> -C <sub>12</sub>	111.6	112.2	112.6	111.3	111.8	112.3	112.0	112.4	111.9
C <sub>14</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	109.5	110.9	109.9	110.5	110.8	110.8	110.8	110.7	110.6
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	119.6	118.2	120.2	119.0	118.8	120.5	120.3	120.5	120.1
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub> -C <sub>21</sub>	121.1	121.9	120.9	120.5	121.4	120.7	119.9	119.8	119.3

C <sub>15</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>14</sub>	118.0	119.7	118.7	121.3	121.8	119.8	120.8	120.4	121.2
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub>	120.6	120.6	121.6	120.1	120.4	120.5	120.3	120.7	120.1
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub> -H <sub>17</sub>	119.7	119.1	119.3	119.3	119.2	120.7	119.9	119.1	119.3
C <sub>16</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	119.3	119.4	119.4	119.0	119.5	119.2	119.2	119.3	119.1
C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub> -H <sub>18</sub>	119.8	119.1	119.1	119.4	119.5	120.1	120.5	120.4	119.8
C <sub>20</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>18</sub>	120.7	120.8	120.8	121.0	120.7	120.9	120.4	120.6	120.8
C <sub>20</sub> -C <sub>19</sub> -H <sub>19</sub>	119.6	119.7	119.6	119.0	119.1	119.8	119.9	119.4	119.2
C <sub>21</sub> -C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	119.4	119.7	119.7	120.4	119.7	119.8	119.8	119.9	120.1
C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>19</sub>	119.7	119.6	119.6	119.7	119.8	119.6	119.8	119.2	119.6
C <sub>22</sub> -O <sub>4</sub> -C <sub>20</sub>	117.4	119.5	119.5	120.4	121.1	118.1	118.3	118.5	118.2
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	119.7	119.6	119.6	119.7	119.8	119.4	119.6	120.1	120.3
C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	117.7	119.5	119.5	120.4	121.1	118.1	118.3	118.4	118.2
C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	120.4	119.6	119.6	119.5	119.6	119.8	119.9	119.7	120.0
C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	119.8	119.6	119.6	119.7	119.8	119.4	119.5	119.7	119.9
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	120.5	120.6	120.3	120.1	120.4	120.5	120.3	120.6	120.1
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>5</sub>	119.8	119.6	119.6	119.7	119.8	119.4	119.4	119.6	120.1
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	119.9	119.4	120.2	119.0	119.5	119.2	119.2	119.4	119.1
C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119.4	119.6	119.5	119.7	119.7	119.6	119.8	119.4	119.6
C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	119.2	119.7	119.4	120.4	119.7	119.8	119.8	119.4	120.1
C <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	119.9	118.2	118.9	119.0	118.7	119.4	120.1	120.4	120.5
C <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	120.9	121.9	122.1	120.5	121.4	120.7	119.0	119.6	119.3
C <sub>8</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	119.3	119.7	120.4	121.3	121.7	119.8	120.8	120.9	121.2
C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	111.2	110.9	110.4	110.5	110.8	110.9	110.8	110.2	110.6
H <sub>14</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	109.7	110.8	109.8	110.2	110.5	109.4	109.2	110.9	110.5
H <sub>14</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>9</sub>	106.1	107.1	106.4	106.8	107.3	106.1	106.6	106.3	105.3
H <sub>14</sub> -C <sub>14</sub> -N <sub>2</sub>	110.0	110.4	109.2	110.7	110.9	110.4	109.2	110.7	110.9
H <sub>15</sub> -C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	115.8	116.3	115.4	117.0	116.1	116.3	115.4	117.0	116.1
H <sub>15</sub> -C <sub>15</sub> -N <sub>2</sub>	120.6	119.7	120.4	121.3	121.7	119.7	120.4	121.3	121.7
H <sub>17</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub>	119.7	118.6	120.9	122.0	119.2	118.6	120.9	122.0	119.2
H <sub>19</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>18</sub>	119.6	119.7	120.8	121.9	118.6	119.7	120.8	121.9	118.6
H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	119.7	119.7	120.4	121.6	118.7	119.7	120.4	121.6	118.7
H <sub>8</sub> -C <sub>8</sub> -N <sub>1</sub>	121.1	121.8	122.4	121.0	120.3	121.8	122.4	121.0	120.3

H <sub>9</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	110.5	110.4	109.2	110.7	110.9	110.4	109.2	110.7	110.9
N <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>6</sub>	121.8	124.1	122.4	123.4	121.8	119.8	120.8	121.8	121.2
N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	109.7	109.0	108.6	108.3	109.0	109.3	109.3	109.5	109.4
N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	109.0	109.6	109.8	108.3	109.1	109.6	109.4	109.5	109.3
N <sub>2</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	111.0	109.0	110.2	108.3	109.0	109.3	109.3	109.2	109.4
N <sub>2</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>9</sub>	108.7	109.6	110.3	108.3	109.1	109.6	109.4	109.7	109.3
N <sub>2</sub> -C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	123.6	124.1	124.3	123.4	123.4	123.2	122.2	122.6	121.5
O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	118.2	117.1	114.7	115.4	118.2	118.0	119.1	119.8	119.6
O <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub>	121.9	123.3	123.3	122.8	121.8	122.7	121.6	121.9	121.1
O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	125.5	125.0	124.6	124.8	125.6	125.3	124.7	124.2	124.8
O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	115.1	115.2	115.6	115.4	115.8	115.0	115.4	115.1	115.5
O <sub>3</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>16</sub>	122.3	123.3	122.8	122.9	123.1	122.7	121.6	121.8	121.1
O <sub>3</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	118.3	117.1	118.5	118.1	118.6	118.0	119.1	119.3	119.6
O <sub>4</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>19</sub>	125.4	125.0	124.6	124.8	125.8	125.3	124.7	125.7	124.8

Çizelge 4.5. Schiff bazı molekülünün HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik termodinamik değerleri.

Enerji Türleri	HF				B3LYP			
	6-311G(d)	6-31G(d)	3-21G(d)	LANL2DZ	6-311G(d)	6-31G(d)	3-21G(d)	LANL2DZ
E(Thermal) Kcal/mol	318.6	319.8	318.9	320.2	319.6	318.2	320.3	320.2
CV Cal/mol-K	93.6	93.7	93.6	94.2	95	94.8	92.7	93.4
S Cal/mol-K	174.4	174.9	174.7	174.5	174.9	174.7	174.4	174.0
Zero-Point Vibrational Kcal/mol	303.4	303.2	303.9	303.5	302.5	301.8	303.2	303.8
Toplam elektronik ve ZPE	-1256.3	-1256.5	-760.5	-1253.5	-1256.1	-1256.7	-1236.7	-760.5
Toplam elektronik ve Thermal eng.	-1256.3	-1256.5	-760.5	-1253.5	-1256.1	-1256.7	-1236.7	-760.5
Toplam elektronik ve Thermal Entalpi	-1256.3	-1256.5	-760.5	-1253.5	-1256.1	-1256.7	-1236.7	-760.5
Elektronik ve Thermal Toplam serbest Eng.	-1256.3	-1256.5	-760.5	-1253.5	-1256.1	-1256.7	-1236.7	-760.5

Çizelge 4.6. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı dehidral ba açığı de erleri ile HF/B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik de erlerin kıyaslanması



Dihedral Açısı	Deneyisel Dihedral Ba Açısı	HF				B3LYP			
		TEMEL SETLER				TEMEL SETLER			
		6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ	6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ
		Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik
H <sub>3</sub> -O <sub>3</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	-179.1	178.2	178.1	177.9	177.9	176.7	176.7	176.8	176.6
C <sub>22</sub> -O <sub>4</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub>	-48.88	-48.98	-48.5	-37.5	-43.3	-41.2	-38.8	-30.6	-33.8
C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	-170.5	134.1	134.5	144.1	139.9	142.1	144.3	151.1	149.6
C <sub>15</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>14</sub>	178.8	-179.99	-179.9	180	-180	-179.7	-179.7	-179.8	-179.7
H <sub>9</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub> -H <sub>14</sub>	-179.2	-179.3	-179.4	-179.5	-179.3	-179.7	-179.7	-179.8	-179.6
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	-178.5	178.5	178.6	179.4	178.3	178.2	178.5	179.3	178.1
Cl <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	-2.9	-2.3	-2.3	-1.03	-2.4	-2.9	-2.6	-1.4	-2.9
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	-0.2	-0.15	-0.13	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	-0.5	-0.82	-0.8	-0.5	-0.7	-0.8	-0.8	-0.4	-0.6
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	178.8	-178.2	-178.3	-179.2	-178.1	-177.8	-178.1	-179.1	-177.9
N <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	-3.2	1.2	0.9	-0.1	0.7	0.7	0.7	-0.2	0.3
N <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	177.3	-179.1	-179.2	180	-179.3	-179.6	-179.6	179.7	-179.9
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -O <sub>2</sub>	0.7	0.24	0.22	0.4	0.4	0.2	0.3	0.4	0.4
C <sub>13</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -O <sub>2</sub>	-179.8	-179.6	-179.7	-179.7	-179.6	-179.5	-179.5	-179.6	179.4
O <sub>2</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	179.2	179.8	179.9	179.8	179.7	179.7	179.7	179.7	179.5
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> -O <sub>1</sub>	-179.9	179.9	179.9	179.9	179.8	179.8	179.9	179.9	179.9
O <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	179.5	179.9	180	180	180	179.9	179.9	180	179.9

#### 4.3.4. 2-metoksi-6- $\{(E)-[[(1S)-2-[(1E)-(3\text{-metoksi-2-hidroksifenil)metilen] amino] sikloheksil) imino]metil\}$ fenol Molekülünün Hesaplanan Teorik Değerlerin Deneysel Verilerle Tartışılması

Teorik veriler 168 toplam titre im saptadığı halde deneysel verilerde bu kadar titre im görmek mümkün değildir. Bir kısım titre imler kullanılan infrared spektrofotometresi, Shimadzu 8300 FT-IR modelinden kaynaklanan nedenlerle gözlenmezken bir kısmı da üst üste çakışmalardan dolayı gözlenmemektedir. Bir diğer neden ise bu titre imlerden 19 tanesi  $400\text{ cm}^{-1}$ 'de daha düşük enerji bölgesinde çıkmıştır.

Molekül için karakteristik olan bazı bağ uzunluklarını kıyasladığımızda şu sonuçlarla karşılaşırız. Deneysel olarak  $N_1-C_9$  için gözlenen bağ uzunluğu  $1.463\text{ \AA}$  iken benzer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $1.448\text{ \AA}$ , 6-31 G(d) için  $1.456\text{ \AA}$ , 3-21 G(d) için  $1.468\text{ \AA}$  ve LANL2DZ için  $1.463\text{ \AA}$  olduğu tesbit edilmiştir. Yalnızca bu bağa dikkate alırsak teorik değer ile en uygun set LANL2DZ'dir. Deneysel olarak  $N_1-C_8$  için gözlenen bağ uzunluğu  $1.273\text{ \AA}$  iken bu değer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $1.254\text{ \AA}$ , 6-31 G(d) için  $1.1253\text{ \AA}$ , 3-21 G(d) için  $1.263\text{ \AA}$  ve LANL2DZ için  $1.273\text{ \AA}$  olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise en uygun set LANL2DZ'dir. Yine bir bağ uzunluğu olan  $C_7-C_6$ ya baktığımızda gözlenen bağ uzunluğu  $1.396\text{ \AA}$  iken benzer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $1.390\text{ \AA}$ , 6-31 G(d) için  $1.394\text{ \AA}$ , 3-21 G(d) için  $1.386\text{ \AA}$  ve LANL2DZ için  $1.400\text{ \AA}$  değerlerini okuruz. Bu bağa dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin 6-31 G(d) olduğu gözlenmektedir. Kendi içinde kıyasladığımızda bağ uzunluklarının cinsine göre uygun set de iebilmektedir. Bu nedenle en uygun seti bulabilmek için tüm değerlerin ortalaması olan korelasyon grafiklerine ihtiyaç vardır. Her setin uygunluğu teorik veri ve deneysel veri için hesaplanan korelasyon değerlerinden daha iyi tesbit edilebilecektir.

Bu üç bağ uzunluğu,  $N_1-C_9$ ,  $N_1-C_8$  ve  $C_7-C_6$ , dikkate alındığında B3LYP metodundan elde edilen set değerleri ile kıyaslandığında şu verilere rastlanmıştır. Deneysel olarak  $N_1-C_9$  için gözlenen bağ uzunluğu  $1.463\text{ \AA}$  iken benzer B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $1.453\text{ \AA}$ , 6-31 G(d) için  $1.466\text{ \AA}$ , 3-21 G(d) için  $1.446\text{ \AA}$  ve LANL2DZ için  $1.470\text{ \AA}$  olduğu tesbit edilmiştir. Yalnızca bu bağa dikkate alırsak

teorik de er ile en uygun set 6-31 G(d)'dir. Deneysel olarak N<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> için gözlenen ba uzunlu u 1.273 Å iken be de er B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.268 Å, 6-31 G(d) için 1.299 Å, 3-21 G(d) için 1,268 Å ve LANL2DZ için 1.307 Å oldu u tesbit edilmi tir. Bu ba uzunlu unda ise en uygun set 3-21 G(d) ve 6-31G(d)'dir. Yine bir ba ka uzunluk olan C<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>'ya baktı mızda gözlenen ba uzunlu u 1.396 Å iken be de er B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.418 Å, 6-31 G(d) için 1.411 Å, 3-21 G(d) için 1.418 Å ve LANL2DZ için 1.426 Å de erlerini okuruz. Bu ba ı dikkate alırsak teorik de er ile en uygun setin 6-31 G(d) oldu u gözlenmektedir. B3LYP metodunda da aynı eyleri görmekteyiz. Bazı ba lar için bazı setler uygun. Ancak net bir ekilde en uygun seti tavsiye etmek için korelasyon e rileri bu metod içinde çizilmi tir.

HF ve B3LYP bu üç ba kapsamında kıyasladı mızda ise deneysel verilere N<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> ba ı için HF/LANL2DZ, N<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ba ı için HF/LANL2DZ ve C<sub>7</sub>-C<sub>6</sub> için B3LYP / 3-21 G(d)'nin önerilebilece i gözlenmektedir.

HF setleri için korelasyon e rileri, HF/6-311G(d) için R<sup>2</sup>: 0.9846, HF/6-31G(d) için R<sup>2</sup> = 0.9846, HF/3-21G(d) için R<sup>2</sup> = 0.9845 ve HF/LANL2DZ için R<sup>2</sup> = 0.9869'dur. Korelasyon verilerine bakıldı mda ba uzunlu u için en uygun HF seti en büyük de ere sahip olan HF/LANL2DZ (R<sup>2</sup> = 0.9869) setidir.

B3LYP metodunun setleri için ise elde edilen korelasyon de erleri ise öyledir. B3LYP/6-311G(d) için R<sup>2</sup> = 0.9811, B3LYP/6-31G(d) için R<sup>2</sup> = 0.9782, B3LYP/3-21G(d) için R<sup>2</sup> = 0,9443 ve B3LYP/LANL2DZ için R<sup>2</sup> = 0.9578'dir. Bu metoda ise korelasyon verileri içinde en yüksek de ere sahih set B3LYP/6-311G(d) (R<sup>2</sup> = 0.9811)'dir.

Her iki metod arasında bir tercih yapılması durumunda ise HF/LANL2DZ (R<sup>2</sup> = 0,9869) setinin de eri B3LYP/6-311G(d) (R<sup>2</sup> = 0,9811) setinden daha büyük oldu undan optimizesi yapılan bu molekül için önerilebilecek set HF/LANL2DZ. R<sup>2</sup> de erinin 1'e yakınlı ması derecesinde o setin kullanılabilirli i artmaktadır.

Ba açılırları dikkate alındı mda, deneysel veriler; C<sub>8</sub>-N<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> için 119.3°, N<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>, için 109.7°, N<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-C<sub>6</sub> için 121.8, N<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> için 109° bulunmu tur. Bu açılar için teorik hesaplamaları inceledi imizde u sonuçların ortaya çıktı nı görürüz. Deneysel olarak

gözlenen ba açısı  $C_8-N_1-C_9$  için  $119,3^\circ$  'dir. HF(B3LYP) metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $119,7^\circ$  (119.8), 6-31 G(d) için  $120,4^\circ$  (120.8), 3-21 G(d) için  $121,3^\circ$  (120.0) ve LANL2DZ için  $121,3$  (121.2)  $^\circ$  oldu u tesbit edilmi tir. Yalnızca bu ba ı dikkate alırsak teorik de er ile en uygun setin HF ve B3LYP için 6-311G(d)'dir. Deneysel olarak  $N_1-C_9-C_{10}$  için gözlenen ba açısı  $109,7^\circ$ 'dir. HF(B3LYP) metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $109,0^\circ$ (109,3), 6-31 G(d) için  $108,6^\circ$ (109.3), 3-21 G(d) için  $108,3^\circ$  (109.5) ve LANL2DZ için  $109,0^\circ$  (109.4) oldu u tesbit edilmi tir. Bu ba uzunlu unda ise her iki metod için en uygun set LANL2DZ'dir. Yine bir ba ka aç ı olan  $N_1-C_8-C_6$  için gözlenen ba açısı  $121,8^\circ$ 'dir HF(B3LYP) metodundaki setler için ise ; 6-311 G(d) için  $124,1^\circ$  (119.8), 6-31 G(d) için  $122,4^\circ$  (120.8), 3-21 G(d) için  $123,4^\circ$ (121.8) ve LANL2DZ için  $121,8^\circ$  (121.2)'dir. Bu aç ıyı dikkate alırsak teorik de er ile en uygun setin 3-21 G(d) oldu u gözlenmektedir.  $N_1-C_9-C_{14}$  için aç ı deneysel olarak  $109^\circ$  bulunmu tur. HF(B3LYP) metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $109,6^\circ$  (109.6), 6-31 G(d) için  $109,8^\circ$  (109.4), 3-21 G(d) için  $108,3^\circ$  (109.5) ve LANL2DZ için  $108,3^\circ$  (109.5) oldu u tesbit edilmi tir. Bu ba uzunlu unda ise en uygun set ve metod HF/B3LYP 6-311 G(d) olarak gözlenmektedir ancak bu farklar korelasyon e risinde farklılı a neden olmayacak kadar az oldu undan aç ıya ait korelasyon e rileri çizmek anlamsız olaca ından çizilmemi tir. Ayrıca Dihedral açılarda da benzer özellik gözlendi inden korelasyon grafikleri alınmamı tir.

Ba uzunlu u verileri, ba açısı verileri ve dihedral aç ı de erlerinin korelasyon sonuçlarındaki benzerlikler ve yakınlıklar molekülün herhangi bir özelliğ inin incelenmesinde HF ve B3LYP metodunun uygunlu unu ve bu metodlarla birlikte bu dört setin molekül incelemesi için uygun olaca ını kanıtlamaktadır. Bu iki metod bu dört set ile kullanıldı ında molekülün teorik çalı malarla birçok özelliğ inin incelenebilece ini göstermektedir (Özhamam, 2007).

Bu özellikler çalı mamızda oldu u gibi frekans hesaplamaları, elektronik geçi hesaplamaları, molekülde orbital da ılımı çalı maları, kararlılık enerjisi hesaplamaları ve termokimyasal hesaplamalar olabilir.

Bu metodlarla yapılan frekans hesaplamalarına gelince; seçti imiz bazı titre imleri temel olarak inceleyece iz.  $1085\text{ cm}^{-1}$ ,  $1342\text{ cm}^{-1}$ ,  $2935\text{ cm}^{-1}$  ve  $3454\text{ cm}^{-1}$  titre im piklerini inceledi imizde u sonuçlara varmak mümkündür. 93 numaralı ve Halka I,IIveIII

te bulunan simetrik gerilme C-H'a ait  $1085 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titre iminin HF metodunun farklı setlerle titre imleri; 6-311 G(d) için  $1076 \text{ cm}^{-1}$ , 6-31 G(d) için  $1172 \text{ cm}^{-1}$ , 3-21 G(d) için  $1116 \text{ cm}^{-1}$  ve LANL2DZ için  $1090 \text{ cm}^{-1}$  oldu u hesaplanmı tır. Bu titre im B3LYP metodunun aynı setleri için Halka I,II,III simetrik gerilme C-H titre imine ait olup setler için; 6-311 G(d) için  $1116 \text{ cm}^{-1}$ , 6-31 G(d) için  $1164 \text{ cm}^{-1}$ , 3-21 G(d) için  $1116 \text{ cm}^{-1}$  ve LANL2DZ için  $1090 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmı tır. Bu hesaplamalar yapılırken oranlama (scaled) veya düzeltme faktörü HF'de 6-311 G(d) ve 6-31 G(d) için 0,8929, 3-21 G(d) ve LANL2DZ için 0,8845 kullanılmı tır. B3LYP'de ise 6-311 G(d) ve 6-31 G(d) için 0,9613, 3-21 G(d) için 0,9613 ve LANL2DZ için 0,9587 kullanılmı tır. Deneysel verilere uygunluk kıyas edildi inde B3LYP/HF ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ) en uygun setlerdir. Her iki metoda tam uyumludur. Düzeltme faktörü tek tek titre imler için de kullanılabilir (Jensen, 2005).

Halka II,III'deki OH pikleri düzlem içidir.Bu etkile imlerine ait 107 nolu titre im için deneysel sonuç  $1342 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. B3LYP metodunun farklı setlerdeki titre imleri; 6-311 G(d) için  $1368 \text{ cm}^{-1}$ , 6-31 G(d) için  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , 3-21 G(d) için  $1390 \text{ cm}^{-1}$  ve LANL2DZ için  $1448 \text{ cm}^{-1}$  oldu u hesaplanmı tır. Bu 107 nolu titre im HF'nin aynı setleri için 6-311 G(d) için  $1368 \text{ cm}^{-1}$ , 6-31 G(d) için  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , 3-21 G(d) için  $1390 \text{ cm}^{-1}$  ve LANL2DZ için  $1448 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmı tır. Deneysel verilere uygunluk kıyas edildi inde HF/6-31 G(d) ( $1382 \text{ cm}^{-1}$ ) ve B3LYP/6-311 G(d) ( $1334 \text{ cm}^{-1}$ ) en uygun setlerdir. B3LYP/6-311 G(d) seti daha uygun gözükmetedir.

Halka I, II, III [ $\text{C}_{ar}=\text{C}$ ] gerilme titre imine ait 146 numaralı pikler olarak 2935'de gözlenmektedir. HF metodunun farklı setlerdeki titre imleri; 6-311 G(d) için  $2953 \text{ cm}^{-1}$ , 6-31 G(d) için  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , 3-21 G(d) için  $2978 \text{ cm}^{-1}$  ve LANL2DZ için  $3110 \text{ cm}^{-1}$  oldu u hesaplanmı tır. Bu 146 nolu titre im B3LYP'nin aynı setleri için 6-311 G(d) için  $2953 \text{ cm}^{-1}$ , 6-31 G(d) için  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , 3-21 G(d) için  $2986 \text{ cm}^{-1}$  ve LANL2DZ için  $2990 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmı tır. Deneysel verilere uygunluk kıyas edildi inde HF/6-311 G(d) ( $2953 \text{ cm}^{-1}$ ) ve B3LYP/6-311 G(d) ( $2943 \text{ cm}^{-1}$ ) en uygun setlerdir. B3LYP/6-311 G(d) seti çok daha daha uygundur.

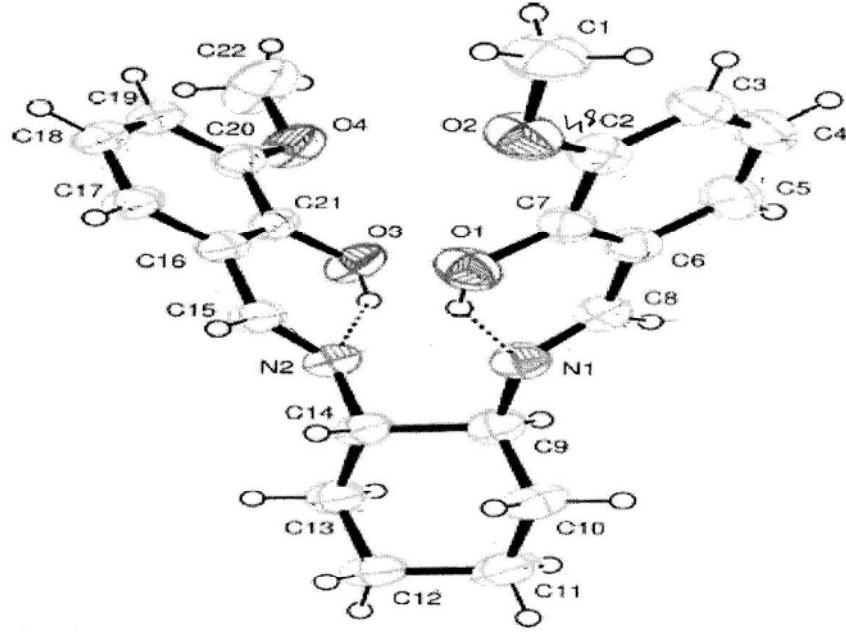
En ilginç titre imlerden olan ve molekül yapısının aydınlatılmasında karakteristik olan (O-H) gerilme titre imi deneysel olarak yüksek enerjili bölgede 2'ye ayrılışı geni bir pik ekinde ortaya çıkmı tır. Bu pikler sırasıyla  $3956 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3958 \text{ cm}^{-1}$  ortaya çıkmı

zayıf iddetli piklerdir. Bilindi i üzere yapıda adsorbe su olmadı ma göre bu pikin bu ekilde ortaya çıkması dikkat çekicidir. Bilindi i üzere aromatik halkaya ba lı OH pikleri keskin ve iddetlidir. OH'a ait bu keskin pik gözlenmemi tir. Bu nedeni OH grubunun Schiff bazı molekülünün CH=N grubundaki elektron donör azot atomu üzerinden zayıf Hidrojen ba ı yapma olasılı ıdır. O-H...N ba ının varlı ında ise OH keskin pikleri kaybolacaktır. E er bu tür bir ba lanma gerçekte tiyse teorik hesaplamalarda rahatça gözlenebilmesi gerekir. Di er tüm titre imler HF ve B3LYP metodlarının her seti için gözlemlenirken teorik hesaplamalarda tuhaf bir durumla kar ıla ılmı tır. 155 numaralı (O-H) gerilme titre iminin  $3454 \text{ cm}^{-1}$  deneysel de eri HF/3-21 G(d) için  $3305 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenirken di er hiçbir sette gözlemlenememi tir. Son olarak deneysel spektrumda  $3454 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmı zayıf iddetli pik yalnızca HF/6-311 G(d)' setinde  $3304 \text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplanmı tır. (O-H) gerilme titre imi B3LYP metodunun tüm setlerle yapılan hesaplamalarında gözlenememi tir. Buradan anlaşılyorki B3LYP metodu ve setleri ile yapılan hesaplamalarda zayıf O-H...N ba ı meydana gelmi o yüzden deneysel olarak ortaya çıkan bu titre im molekülün deneysel kristal yapısına da uygun olarak hesaplamalarda saptanamamı tır.

HF metodunda üçlü gözlemlenen (O-H) gerilme titre imin biri HF/3-21 G(d) ile tesbit edilmi , ikincisi hem HF/6-31 G(d) hemde ve HF/LANL2DZ ile tesbit edilirken pikin üçüncü parçası yalnızca HF/6-311 G(d) ile tesbit edilebilmi tir. Bu pik B3LYP/6-311G(d), 6-31G(d),3-21G(d), LANL2DZ setleri ile hesaplanamamı tır. B3LYP bu bandı kesinlikle O-H...N olarak görmü tür. Di er HF setlerinin bandın bir bölümünü yakalaması ise meydana gelen O-H...N ba ın tam hidrojen ba ı olmayıp ortada bir yerde oldu unu göstermektedir (Gomes ve ark., 2006).Yukarıda inceledi imiz 4 titre im, metod ve setlerin uygunlu u açısından bir parça fikir verdiyse de kesin uygunluk ancak korelasyon de erlerinin kıyas edilmesiyle anlaşılabılır. HF/6-311G(d) ( $R^2= 0,9998$ ), 6-31G(d) ( $R^2= 0,9998$ ), 3-21G(d) ( $R^2= 0,9994$ ), LANL2DZ ( $R^2=0,9994$ ), B3LYP/6-311G(d) ( $R^2=0,9998$ ), 6-31G(d) ( $R^2= 0,9998$ ), 3-21G(d) ( $R^2= 0,9874$ ), LANL2DZ ( $R^2= 0,9981$ ). Bu sonuçlardan titre im bantları için yapılacak teorik hesaplamalarda en uygun metod ve set HF/6-311G(d) ve 6-31G(d) ve B3LYP/6-311G(d) ve 6-31G(d)'dir korelasyon e rileri e tir. Aralarında ayırım yapılamaz. Zaten bu setler bu tür moleküllerin incelenmesinde oldukça verim elde edilen set ve metodlardır (Singh, 2006).

## 5. SONUÇ VE ÖNER LER

Tez çalı mamıza konu olan 2-metoksi-6-{(E)-[[(1S)-2-{{(1E)-(3-metoksi-2-hidroksifenil) metilen] amino}sikloheksil)imino]metil}fenol (Çelik, 2009) bile i idir. Molekülün Ab initio ve DFT hesaplamaları GAUSSIAN 03W (Frisch ve ark., 2004) paket programı ile gerçekleştirildi. Bu hesaplamalarda Hartree-Fock (HF) ve B3LYP (Becke üç parametrelili hibrid fonksiyonu B3 (Becke, 1993) ve Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyonu (Lee ve ark., 1988)) teorik seviyesi ve dört temel set olan 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ kullanıldı. Molekülün optimizasyonu yapıldıktan sonra numaralandırılmı atom ekilleri ve titre im modu hareketleri GAUSSV EW 4.1 programı ile gerçekleştirildi (Frisch ve ark., 2000).

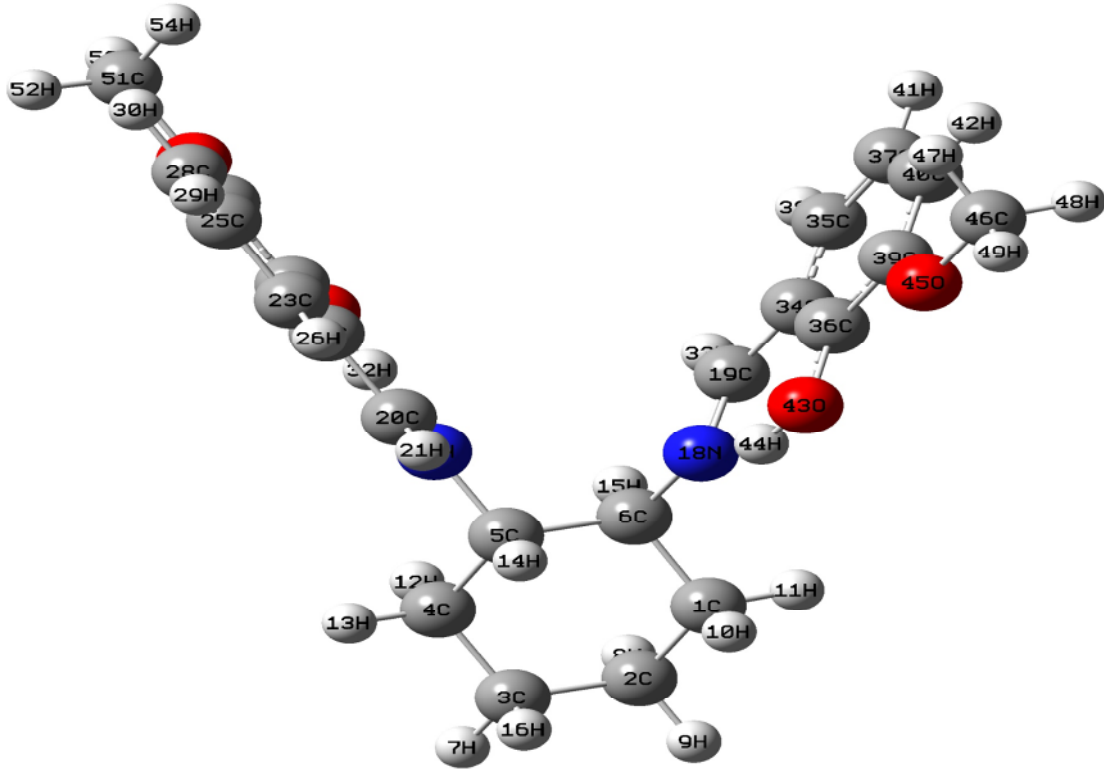


Şekil 5.1. Schiff Bazı molekülünün deneysel olarak elde edilen yapısı

nceledi imiz molekülün temel hal enerji düzeyini gösteren toplam elektronik ve ZPE değerleri (Çizelge 4.5) metod ve setlere göre sıralandı nda; HF/6-311G(d) için -1256,3 kcal/mol, 6-31G(d) için -1256,5 kcal/mol, 3-21G(d) için -760,5 kcal/mol ve LANL2DZ için -1256,1 kcal/mol olarak hesaplanmı tır. B3LYP/6-311G(d) için -1256,1 kcal/mol, 6-31G(d) için -1256,7 kcal/mol, 3-21G(d) için -1236,7 kcal/mol ve LANL2DZ için -760,5 kcal/mol olarak hesaplanmı tır. Burada iki türlü sınıflandırma yapmak mümkündür. HF ve B3LYP metod ve setlerini kendi içinde ve birbiriyle. En dü ük enerjili

hal molekül için en kararlı hal oldu una göre HF setlerinde en dü ük enerjiye sahip set -1256,7 kcal/mol enerjiye sahip HF/6-311G(d) setidir. B3LYP setlerinde en dü ük enerjiye sahip set -1256,1 kcal/mol enerjiye sahip B3LYP/6-311G(d) setidir. Kararlılık açısından en dü ük enerjiye sahip metod ve set B3LYP/6-311G(d) seti olup molekülün elektronik geçi ler, molekül orbital da ılımları ve NMR incelemeleri gibi teorik tüm hesaplamalarda bu metod ve set çalı ılabilir.

nfrared titre imlerinin deneysel verilerini çalı mak için en uyumlu iki set yukarıda bahsetti imiz gibi HF/6-311G(d) ve B3LYP/6-311G(d)'dir. Bu iki seti tüm teorik çalı malarda öneriyoruz. Molekülün çalı ılımlı kristal yapısı ile kullandı ız teorik metod ve setlerin yapıya ne kadar destek verdi i ekil 5.2 ve ekil 5.3 kıyaslandı nda gözlenecektir. Bu çalı manın ba ka teorik hesaplamalarında yapılabilir. Bu yönü ile bundan sonra bu konularda çalı acak bilim insanlarına yol gösterecektir.

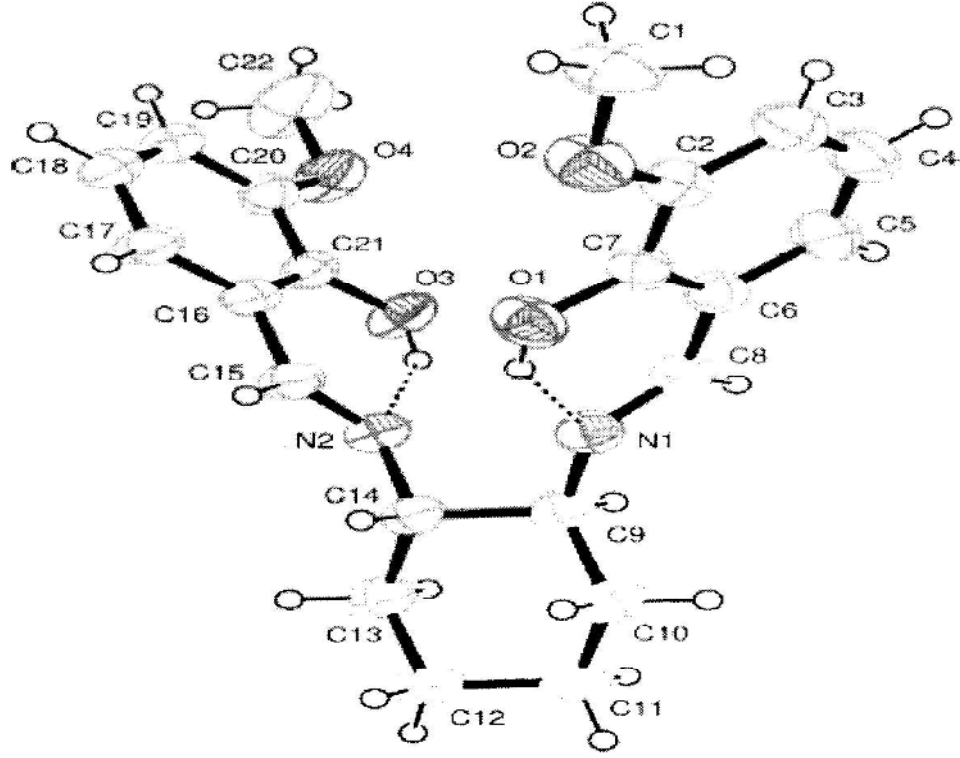


ekil 5.2. Schiff Bazı molekülünün B3LYP/6-311 G(d) ile optimize edilmi yapısı



C.Çelik ve ark.(2009), tezimize konu olan 2-metoksi-6-{{E}}-[[4-metilfenil] imino] metil} fenol bile i inin tek kristal kimyasal yapısını deneysel olarak elde ederek yapısını aydınlatmışlardır ( ekil 5.1) Bu çalışmamızda ise 2-metoksi-6-{{E}}-[[4-metil fenil] imino]metil} fenol bile i inin molekül yapısı ve molekül içerisindeki titre im hareketlerinin enerjileri Ab initio ve DFT metodu ile teorik olarak GAUSSIAN 03W (Frisch ve ark., 2004) paket programı kullanılmak suretiyle gerçekleştirildi. Bu hesaplamalarda Hartree-Fock (HF) ve B3LYP (Becke üç parametrelili hibrid fonksiyonu B3 (Becke, 1993) ve Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyonu (Lee ve ark., 1988)) teorik seviyesi ve dört temel set olan 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ kullanıldı. Molekülün optimizasyonu yapıldıktan sonra numaralandırılmış atom ekilleri ve titre im modu hareketleri GAUSSV EW 4.1 programı ile gerçekleştirildi (Frisch ve ark., 2000).

ncelediğimiz molekülün temel hal enerji düzeyini gösteren toplam elektronik ve ZPE değerleri (Çizelge 4.7) metod ve setlere göre sıralandı rında; HF/6-311G(d) için -780.8 kcal/mol, 6-31G(d) için -780.6 kcal/mol, 3-21G(d) için -776.3 kcal/mol ve LANL2DZ için -780,4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G(d) için -785.7 kcal/mol, 6-31G(d) için -785.6 kcal/mol, 3-21G(d) için -781.2 kcal/mol ve LANL2DZ için -785.4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Burada iki türlü sınıflandırma yapmak mümkündür. HF ve B3LYP metod ve setlerini kendi içinde ve birbiriyle. En düşük enerjili hal molekül için en kararlı hal oldu una göre HF setlerinde en düşük enerjiye sahip set -780.8 kcal/mol enerjiye sahip HF/6-311G(d) setidir. B3LYP setlerinde en düşük enerjiye sahip set -785.7 kcal/mol enerjiye sahip B3LYP/6-311G(d) setidir. Kararlılık açısından en düşük enerjiye sahip metod ve set B3LYP/6-311G(d) seti olup molekülün elektronik geçi ler, molekül orbital dağılımları ve NMR incelemeleri gibi teorik tüm hesaplamalarda bu metod ve set ile çalışılabilir.



ekil 5.3. Schiff Bazı molekülünün HF-6-311 G(d) ile optimize edilmiş yapısı

infrared titreşimlerinin deneysel verilerini karşılamak için en uyumlu iki set yukarıda bahsettiğimiz gibi HF/6-311G(d) ve B3LYP/6-311G(d)'dir. Bu iki seti tüm teorik hesaplamalarda öneriyoruz. Molekülün deneysel kristal yapısı ile kullanılan teorik metod ve setlerin yapıya ne kadar destek verdiğini ekil 5.2 ve ekil 5.3 kıyaslandığında gözlenecektir.

Bu çalışmanın başlangıçta teorik hesaplamalarında yapılabilirdi. Bu yönü ile bundan sonra bu konularda çalışacak bilim insanlarına yol gösterecektir.

## KAYNAKLAR

- Allan, J.R., Dalrymple, J., 1994. Preparation, structural Characterization and thermal analyses studies of the cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of benzyl malonic acid, *Thermochimica Acta*, 231, 129-134.
- Arıcı K. 2004. Teorik ve deneysel titre im spektroskopisi yardımıyla bazı molekül ve bile iklerin incelenmesi, G.Ü. Doktora Tezi.
- Atalay, Y., Yakuphanoglu, F., Sekerci, M. 2006. The molecular structure and vibrational spectra of 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpyrimidin-2(1H) by Hartree-Fock and density functional methods, *Spectrochimica Acta Part A*, 65: 964–968.
- Atalay, Y., Uçun, F., Avcı, D., Ba o lu, A. 2006. Vibrational spectra and molecular structure of chiral and racemic 4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-one by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 549-554.
- Banwell, C. N. 1983. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3.ed., Mc. Graw, Hill, London, 256-261.
- Becke, A. D. 1993 Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98: 5648.
- Bransden, B. H., Joachim, C. 1983. *J. Physics of Atom and Molecules*, Logman, London, 186-190.
- Colthoup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. 1964. *ntroduction of nfrared and Raman Spectroscopy* ,Academic press,New York, 75-80.
- Cook, D. B. 1974. *Ab-Initio Valence Calculations in Chemistry*, John Wiley and Sons Inc. New York, 356-361.

- Cotton, F. A. 1971. 'Chemical Applications of Group Theory, 2<sup>nd</sup> ed Wiley, London, 24-31.
- Davies, M. 1963. Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, London, 90-95.
- Dziembowska, T., Ambroziak, K., Majerz, I. 2005. Analysis of the vibrational spectra of trans-N,N'-bis-salicylidene-10,20-cyclohexanediamine tautomers, Journal of Molecular Structure, 738:15–24.
- Filho, O. T., Pinheiro, J.C., Costa, E.B.d., Kondo, R.T., de Souza, R.A., Nogueira, V.M., Mauro, A.E. 2006. Theoretical and experimental study of the infrared spectrum of isonicotinamide, Journal of Molecular Structure:THEOCHEM, 763: 175–179.
- Foresman B.J. ve Frisch A, Exploring Chemistry with electronicstructure methods, 2nd Edition, Gaussian Inc, p-253.
- Frisch, A.,Nielsen, A.B., Holder, A.J. 2000. Gaussview User Manual, Gaussian Inc., Pittsburgh.
- Gans, P.1971. Vibrating Molecules, Chapman and Hall, London, 36-41.
- Gill, P.M.W. 1976. DFT, HF and self consistent field, Enc.of Comp. Chemistry, John Wiley and Sons Inc. New York, 57-61.
- Gomes, J.R.B., Da Silva, A.V.R. 2006. Acomputational study on the enhanced stabilization of aminophenol derivatives by internal hydrogen bonding, Chem. Phys., 324, 600-608.
- Hariharan, P. C., Pople, J. A., 1973. The influence of polarization function on molecular orbital hydrogenation energies, Theoretic. Chim Acta, 28: 213.

- zgi T., Alver, Ö., Parlak, C., Aytakin, M.T., enyel, M. 2006. FT-IR and NMR investigation of 2-(1-cyclohexenyl)ethyamine: A combined experimental and theoretical study, *Spectrochimica Acta Part A*,
- Jensen F. 1999. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Inc. New York, 249-256.
- Jensen, J.O., 2005. Vibration frequencies and structural determination of cyanogen azide, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 730, 235-239.
- Kale, C., 2004. ON tipindeki Schiff bazılarının susuz çözücülerde bazı elektrokimyasal davranı larının incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 80s.
- Köksal, H, DOLAZ, M., TÜMER, M., SER N, S., 2001. Copper(II), cobalt(II), nickel(II), palladium(II) and zinc(II) complexes of the Schiff base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine and phthaldialdehyde, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, 31(7), 1141-1162.
- Köksal, H. 1999. Yeni min-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi veYapılarının Aydınlatılması. F.Ü. Doktora Tezi, 105s.
- Lee, C., YANG, W., PARR, R.G., 1988. *Phys. Rev.*, B37, 785.
- Lewine, I.N. 1991. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, USA. 268-281.
- MarcotrigianoOledi,G., Pallacani, G. C. 1977. Infrared spectra (4000-60  $\text{cm}^{-1}$ ) of the antimony(III) and bismut(III) trihalide complexes with piperidine, *J. Molecular Structure*, 30: 85-93.
- Nakamoto, K. 1997. *nfrared and Raman Spectra of norganic and Coordination Compounds*, 5<sup>th</sup> ed., Wiley, New York, 48-52.
- Orgel, L. E. 1960. *An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field*. 300s.

- Ozel, A. E., Kecel, S., Akyuz, S. 2006. Molecular structure and vibrational assignment of 2-,4-,6-methylquinoline by density functional theory (DFT) and ab initio Hartree-Fock (HF) calculations, *Vibrational Spectroscopy*, 42: 325–332.
- Özhamam, Z., YURDAKUL, M., YURDAKUL, . 2007. HF and DFT studies and vibrational spectra of 1,2-bis(2-pyridyl) ethylene and its zinc(II) Halide complexes.
- PATA , S. 1975. *The Chemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*.Part I and II, Jhon Willey & Sons, London.
- Pulay, P. 1969. Ab initio calculations of force constant and equilibrium geometries. *Mol. Phys.* 17, 197
- Ramachandraiah, A., Nageswara, P., Ramaiah, M., 1989. Synthesis and characterization of iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and dioxouranium(VI) complexes of a new series of tetradentate binucleating Schiff Base ligands, *Indian J.Chemistry*, 28A, 309-313.
- Savarimuthu, F., Packianathan T. M., Galmari V., Rengan R. 2003. 2-Chloro-(3-methoxysalicylidene)aniline, *Acta Cryst.*, E59, 1045-1047.
- Scovill, J. P., Klayman, D.L., Franchino, F. 1982. *J. Med. Chem.* 25, 1261.
- Scovill, J. P., Klayman, D.L., Lambors, C. 1984. *J. Med. Chem.*, 27, 87.Schiff, H. 1869. Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. *Liebings Ann. Chem*, 150-197
- Serin, S. 1980. 1,3-Difenil-2-To-5-Bis(Hidroksimino)-1, 2, 4, 5-Tetrahidroimidazol Eldesi,Geometrik zomerleri ve Geçi Metalleri ile Komleks Formasyonları. K.T.Ü. Doktora Tezi.
- Siavash, R., Abdolmajid, B. M., Mohamad, R.G., Parviz, N., Maryam, L. 2007. Calculation of electrode potentials of 5-(1,3-dioxo-2-phenyl-indan-2-yl)-2,3-dihydroxy-benzoic acid, molecular structure and vibrational spectra: A combined

experimental and computational study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 807, 1-3: 137-145.

Singh, V.B. 2006, Ab initio and DFT studies of the vibrational spectra of benzofuran and some its derivatives, *Spectrochimica Acta Part A*, 65, 1125-1130.

Sundaraganesan, N., Anand, B., Jian, F.F., Zhao, P. 2006. FT-Raman and FT-IR spectra, ab initio and density functional studies of 3,4-dichlorobenzyl alcohol, *Spectrochimica Acta Part A*, 65: 826–832.

Tumer, M. 2007. Polydentate Schiff-base ligands and their Cd(II) and Cu(II) complexes: synthesis, characterization, biological activity and electrochemical properties, *Journal of Coordination Chemistry*, 60 (19) 2051–2065.

Erdoğan, B., Köksal, H., Serin, S., Nutku, M.Y. 1998b. Preparation, spectroscopic characterization and thermal analyses studies of the Cu(II), Pd(II) and VO(IV) complexes of some Schiff base ligands, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, 28(4), 529-542.

Ucun, F., Sa lam, A., Güçlü, V. 2007. Molecular structures and vibrational frequencies of xanthine and its methyl derivatives (caffeine and theobromine) by ab initio Hartree–Fock and density functional theory calculations”, *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 2: 342-349.

West, D. X. and Pannel, K. 1989. *Trans. Metal Chem.*, 14, 457.

Whiffen, D. H. 1971. *Spectroscopy*, second edition, Logman, London, 73-79

Yakuphanoglu, F., Atalay, Y., Sekerci, M. 2007. A theoretical study on N-phenyl-N-(2-thienylmethylene)hydrazine. *Spectrochimica Acta Part A*, 66: 438–441.

Yeap, G.Y., Ha, S.T., Ishizawa, N., Suda, N., Boey, P.L., Mahmood W.A.K., 2003.

Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, *Journal of Molecular Structure* 658, 87–99.

Yong, Y., Min, R., Yuanzhi, S., Yue-Ying, L., Wei, X. 2007. Experimental and

density functional theory and ab initio Hartree–Fock study on the vibrational spectra of 2-(4-fluorobenzylideneamino)-3-mercaptopropanoic acid. *Spectro- chimica Acta Part, 68, 1: 85-93.*



## ÖZGEÇM

### Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Sava PURTA  
Uyru u : T.C.  
Do um tarihi ve yeri : 06.09.1985 Kahramanmara  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 506 206 91 65  
e-posta : savaspurtas@msn.com

### E itim

Derece	E itim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Kimya Bölümü	2011
Lisans	KSÜ/ Kimya Bölümü	2008
Lise	Hoca Ahmet Yesevi Lisesi (YDA)	2003

### Yabancı Dil

ngilizce

### Hobiler

nternet, Masa Tenisi, Futbol, ehir Gezileri