



T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2-[(2-KLORO-FENİLİMİNO)-METİL]-6-METOKSİ-FENOL BİLEŞİĞİNİN  
KIZILÖTESİ (IR) SPEKTRUMUNUN VE X-IŞINI KRİSTAL YAPISININ  
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

ALİ DOĞRU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAHRAMANMARAŞ  
Şubat - 2007

T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2-[(2-KLORO-FENİLİMİNO)-METİL]-6-METOKSİ-FENOL  
BİLEŞİĞİNİN KIZILÖTESİ(IR) SPEKTRUMUNUN VE X-IŞINI  
KRİSTAL YAPISININ TEORİK VE DENEYSEL OLARAK  
İNCELENMESİ

ALİ DOĞRU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kod No :

Bu Tez 09/02/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

..... Yrd.Doç.Dr. Hüseyin KÖKSAL DANIŞMAN	..... Doç.Dr. Mükerrem KURTOĞLU Üye	..... Yrd.Doç.Dr. İbrahim KULA Üye
--	--	---

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Prof.Dr. Özden GÖRÜCÜ  
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
İÇİNDEKİLER .....	I
ÖZET .....	II
ABSTRACT .....	III
ÖNSÖZ .....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	X
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Schiff Bazları .....	1
1.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi .....	1
1.3. İnfrared Spektroskopisi .....	3
1.3.1. Klasik kuram .....	4
1.3.2. Kuantum kuramı .....	4
1.4. Moleküler Simetri ve İnfrared Aktiflik .....	5
1.4.1. Çok atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	5
1.4.2. Grup Frekansları .....	6
1.4.3. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler .....	7
1.4.4. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri .....	9
1.4.4.1 Gerilme titreşimi (stretching) .....	9
1.4.4.2 Açık bükülme titreşimleri (Bending) .....	10
1.5. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar .....	11
1.5.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) .....	13
1.5.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi .....	13
1.5.3. Born- Oppenheimer Yaklaşımı .....	14
1.5.4. Temel Setler .....	15
1.5.5. Geometrik Optimizasyon .....	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	20
3. MATERYAL VE METOD .....	27
3.1. MATERYAL .....	27
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	27
3.1.2. Kullanılan Aletler .....	27
3.2. METOD .....	28
3.2.1.2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol'ün sentezi .....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	29
4.1. Elektronik geçişler .....	29
4.2. Schiff bazı bileşiğinin elektrokimyasal davranışları .....	29
4.3. <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR analizi .....	30
4.4. İnfrared spektroskopisi ve titreşimleri .....	31
4.4.1. Deneysel band titreşimlerinin hareketleri .....	33
4.4.2. HF ve B3LYP metodları ve setlerine ait titreşim çizelge ve korelasyon grafikleri .....	40
4.4.3. Molekülün bağ açısı ve uzunluklarına ait çizelgeler ve korelasyon grafikleri .....	47
4.4.4. Hesaplanan teorik değerlerin deneysel verilerle tartışması .....	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	58
KAYNAKLAR .....	60
ÖZGEÇMİŞ .....	65

T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZET

2-[(2-KLORO-FENİLİMİNO)-METİL]-6-METOKSİ-FENOL BİLEŞİĞİNİN  
KIZILÖTESİ(IR) SPEKTRUMUNUN VE X-IŞINI KRİSTAL YAPISININ TEORİK VE  
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

ALİ DOĞRU

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL

Yıl :2007 Sayfa : 65

Jüri :Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL  
:Doç. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU  
:Yrd. Doç. Dr. İbrahim KULA

2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol Schiff bazı bileşiği sentezlenerek elemental analiz, IR, elektronik absorpsiyon spectrum verileri, kütle spektrometresi ve siklik voltametri ve NMR çalışmalarıyla yapısı aydınlatıldı. Ab initio sınırlandırılmış Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyon metotları ile 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ temel setleri kullanılarak 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol'ün molekül yapısı ve titreşim spektrum verileri çalışıldı. Hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen verilerin karşılaştırmalı sonuçları HF ve B3LYP/6-311 G(d) metodunun temel titreşim frekanslarının belirtilmesinde diğer setlere oranla çok daha doğru sonuçlar verdiği tesbit edildi. Bu çalışmadaki hesaplama sonuçları baz alınarak molekülün titreşim frekans modlarının işaretlenmesi yapıldı.

Anahtar kelimeler: 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol; Schiff bazı  
HF; DFT hesaplamaları

T.R.  
UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAS SUTCU İMAM  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MSc THESIS

ABSTRACT

INFRARED (IR) AND X-RAY CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATION OF  
2-[(2-CHLORO-PHENYLİMİNO)-METHYL]-6-METHOXY-PHENOL  
COMPOUND BY THEORETICALLY AND EXPERIMENTALLY

ALİ DOĞRU

SUPERVISOR : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL

Year : 2007 Page : 65

Jury :Asst. Prof. Dr. Hüseyin KÖKSAL  
:Assoc. Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU  
: Asst. Prof. Dr. İbrahim KULA

2-[(2-Chloro-phenylimino)-methyl]-6-methoxy-phenol Schiff base 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-[(2-Chloro-Phenylimino)-methyl]-6-methoxy-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-[(2-Chloro-Phenylimino)-methyl]-6-methoxy-phenol; Schiff base HF; DFT calculations

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince gerek bilgi gerekse manevi olarak desteklerini esirgemeyip bizimle paylaşan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım süresince çok büyük yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Murat Nacarkahya Bey'e, Kimya bölümü öğretim üyelerine ve eşime teşekkür ederim.

Şubat 2007

KAHRAMANMARAŞ

Ali DOĞRU

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA
Çizelge 1.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri (7).....	2
Çizelge 1.2. İnfrared spektral bölge.....	4
Çizelge 1.3. Bazı grup frekansları (Arıcı, 2004).....	7
Çizelge 4.1. 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol'ün d-kloroform'da alınan $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ , ppm).....	31
Çizelge 4.2. Schiff bazı molekülünün HF metodu ve dört temel set ile yapılan titreşim işaretlemeleri ve oranlanmış teorik verilerle deneysel değerlerin kıyası .....	41
Çizelge 4.3. Schiff bazı molekülünün DFT-B3LYP metodu ve dört temel set ile yapılan titreşim işaretlemeleri ve oranlanmış teorik verilerle deneysel değerlerin kıyası .....	44
Çizelge 4.4. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı bağ uzunluğu değerleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik değerlerin kıyaslanması.....	47
Çizelge 4.5. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı bağ açısı değerleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik değerlerin kıyaslanması.....	52
Çizelge 4.6. Schiff bazı molekülünün HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik termodinamik değerleri.....	52
Çizelge 4.7. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı dihedral açısı değerleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik değerlerin kıyaslanması.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ	SAYFA
Şekil 1.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü Geçişleri (Arıcı,2004).....	3
Şekil 1.2. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağlılığı.....	18
Şekil 1.3. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri .....	18
Şekil 2.1. 4-FC molekülünün çalışılmış geometrik yapısı .....	20
Şekil 2.2. DPID (a) and DPIDC (b) moleküllerinin optimize edilmiş yapıları...21	
Şekil 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).....	21
Şekil 2.4. 1-amino-5-benzoil-4-pfenilpirimidin-2(1H) molekülünün optimize yapısı (a) ve molekülün deneysel geometrik yapısı (b).....	22
Şekil 2.5. Deneysel yapı (a) Hesaplanan teorik yapı (b).....	23
Şekil 2.6. İzonikotinamit molekülünün B3LYP//GCHF ile hesaplanan geometrisi.....	23
Şekil 2.7. 3,4-dichlorobenzyl alcohol molekülünün numaralandırılmış yapısı. ....	24
Şekil 2.8. Xanthine ve metil türevlerinin optimize edilmiş geometrik yapıları. ....	24
Şekil 2.9. Atom numaralandırılmış optimize yapılar; 2-mq (a), 4-mq (b) ve 6-mq (c).....	25
Şekil 2.10. 2-amino-5-iyodopiridin'in optimize yapısı .....	25
Şekil 2.11. Trans-N,N'-bis-salisiliden-sikloheksandiamin'in incelen tautomerleri .....	26
Şekil 3.1. 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol'ün sentez Reaksiyonu.....	28
Şekil 4.1. 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol molekülünün elektronik spektrumu.....	29
Şekil 4.2.a) 1x10 <sup>-3</sup> M Schiff Bazı bileşiğinin DMF'deki çözeltisinin CV voltamogramı.....	30



	SAYFA
Şekil 4.3. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR'ı incelenen ligand molekülünün atom numaralandırılması.....	31
Şekil 4.4. Molekülün IR titreşim gösterimlerinin optimize yapısı.....	32
Şekil 4.5. 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol molekülünün IR spektrumu.....	32
Şekil 4.6. HF/6-311 G(d) ile 18 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi....	33
Şekil 4.7. HF/6-311 G(d) ile 21 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	33
Şekil 4.8. HF/6-311 G(d) ile 22 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	33
Şekil 4.9 HF/6-311 G(d) ile 25 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi.....	34
Şekil 4.10. HF/6-311 G(d) ile 27 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi..	34
Şekil 4.11. HF/6-311 G(d) ile 31 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi..	34
Şekil 4.12. HF/6-311 G(d) ile 35 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi..	35
Şekil 4.13. HF/6-311 G(d) ile 40 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi..	35
Şekil 4.14. HF/6-311 G(d) ile 44 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	35
Şekil 4.15. HF/6-311 G(d) ile 46 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi..	36
Şekil 4.16. HF/6-311 G(d) ile 49 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	36
Şekil 4.17. HF/6-311 G(d) ile 54 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi..	36
Şekil 4.18. HF/6-311 G(d) ile 56 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi..	37
Şekil 4.19. HF/6-311 G(d) ile 59 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	37
Şekil 4.20. HF/6-311 G(d) ile 60 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	37
Şekil 4.21. HF/6-311 G(d) ile 63 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	38
Şekil 4.22 HF/6-311 G(d) ile 68 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	38
Şekil 4.23 HF/6-311 G(d) ile 71 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	38
Şekil 4.24 HF/6-311 G(d) ile 72 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi...	39

Şekil 4.25. HF/6-311 G(d) ile 73 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	39
Şekil 4.26. HF/6-311 G(d) ile 76 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	39
Şekil 4.27. HF/6-311 G(d) ile 78 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	40
Şekil 4.28. HF/6-311 G(d) ile 83 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	40
Şekil 4.29. HF/6-311 G(d) ile 93 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	40
Şekil 4.29. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği.....	42
Şekil 4.30. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği.....	42
Şekil 4.31. HF/3-21 G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği.....	43
Şekil 4.32. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerinin korelasyon grafiği.....	43
Şekil 4.33. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği.....	45
Şekil 4.34. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği.....	45
Şekil 4.35. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği.....	46
Şekil4.36. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği.....	46
Şekil 4.37. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	48
Şekil 4.38. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği .....	48
Şekil 4.39. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korrelasyon grafiği.....	49
Şekil 4.40. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	49

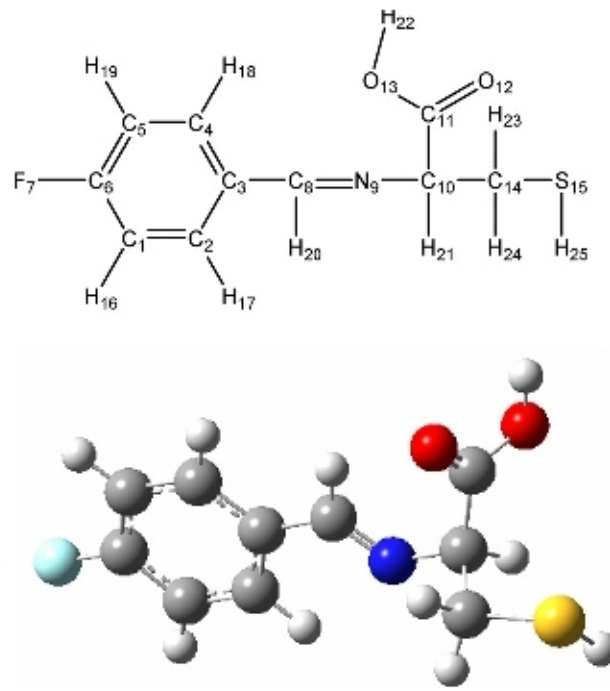
Şekil 4.41. HF/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	50
Şekil 4.42. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	50
Şekil 4.43. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	51
Şekil 4.44. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği (Atalay, 2006) .....	51
Şekil 5.1. Molekülün HF/6-311G(d)'de hesaplan Mulliken yük dağılımı.....	58
Şekil 5.2. Schiff Bazı molekülünün deneysel olarak elde edilen yapısı (Savarimuthu ve ark., 2003) .....	59
Şekil 5.3. Schiff Bazı molekülünün B3LYP/6-311 G(d) ile optimize edilmiş yapısı .....	59

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta E$	: Fotunun enerjisi
$h$	: plank sabiti
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans
$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı
$\bar{\mu}$	: Molekülün elektrik dipol momentı
$\gamma$	: düzlem dışı açı bükülme
$\delta$	: bükülme
HF	:Hartree-Fock
DFT	:Yoğunluk fonksiyonu teorisi
B3LYP	: Becke-3-Lee-Yang-Parr
S	: Entropi
ZPE	: Zero point Enerji
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Santigrad
$\nu$	: Frekans
g	: Gram
M.A.	: Molekül Ağırlığı
M.F	: Molekül Formülü
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
%	: Yüzde
$\delta$	: Kimyasal Kayma
$\lambda_{\text{max}}$	: Maksimum Dalga Boyu
$\epsilon_{\text{max}}$	: Maksimum Absorplama Katsayısı
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
DMF	: Dimetil formamid
IR	: İnfrared spektroskopisi
E.N.	: Erime Noktası
$^{13}\text{C-NMR}$	: Karbon-13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yong ve ark. (2007), 2-(4-Fluorobenzilidenamino)-3-merkaptopropanoyik asit (4-FC) bileşiğini 4-fluorobenzaldehyt ve L-sisteyin'nin etanolde reflux ederek sentezlemişler ve yapısını spektroskopik metodlarla aydınlatmışlardır . Bileşiğin ground-state (temel-hal) geometrisi B3LYP/6-31G\*\*, B3LYP/6-31G\*, HF/6-31G\*\* ve HF/6-31G\* metod ve temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Simetrik güçlükler nazara alınmamıştır. Molekülün titreşim spektrumları aynı temel metodlarla hesaplanmıştır. Oranlanan (scaled) teoriksel verilerden B3LYP metodlarının HF metodlarına göre deneysel verilerle daha uyumlu olduğu saptanmıştır. Molekülün yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. 4-FC molekülünün çalışılmış 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-sikloheksa-1,3-dienekarboksilikasit (DPIDC) bileşiklerinin ab initio moleküler orbital hesaplamaları (HF) ve density fonksiyonel teori (B3LYP) metodlarını 6-31G(d) temel seti ile kullanarak moleküllerin geometrik parametreleri ve titreşim 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 Şekil 2.2'de verilmiştir.

## 1.GİRİŞ

### 1.1. Schiff Bazları

Bu çalışmada sentezlenen ve spektroskopik metodlarla analizi yapılarak teorik hesaplamaları incelenen kimyasal bileşik genel olarak Schiff Bazı olarak bilinmektedir. Schiff bazları ilk defa 1860' da H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).

Bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ve ligand özelliği olan bu bileşiklere "Schiff Bazları" denmiştir (Orgel, 1960). İçinde azometin (imin) grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligant olarak kullanılması ilk defa 1931 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir.

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

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligant olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980). Schiff bazı komplekslerinin antibakteriyel aktivite ve antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve ark., 1982,1984 ; West ve Panel, 1989).

### 1.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi

Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşmesi sonucu, moleküllerin titreşiminde bir değişim söz konusu olur. Bu tür etkileşme moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur. Molekül titreşimleri İnfrared ve Raman spekkroskopi yöntemleri ile incelenir. Bu inceleme sonucunda molekülün yapısıyla ilgili; molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi, moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı hakkında bilgi elde edinilmektedir. Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşmesi, madde moleküllerinin enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur.Yani molekül enerji soğurarak uyarılmış olur. Soğurulan bu enerji  $\Delta E=h\nu$  formülü ile verilir. Burada  $\Delta E$ , iki seviye arasındaki enerji farkı,  $\nu$ , elektromanyetik ışınımın frekansıdır. Seviyeler arasındaki geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik 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
İnfrared	$300\mu\text{m}-1\mu\text{m}$	$10^{12}-3 \cdot 10^{14}$	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür- morötesi	$1\mu\text{m}-300\text{Å}^0$	$3 \times 10^{14}-10^{16}$	Elektronik Geçişler (dış e <sup>-</sup> )
X- Işınları	$100\text{Å}^0-0,3\text{Å}^0$	$3 \times 10^{16}-10^{19}$	Elektronik Geçişler (iç e <sup>-</sup> )
Gama Işınları	100pm-	$10^{19}-10^{22}$	Nükleer geçişler

I) Radyo dalgaları bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir.

II) Mikrodalga bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede inceler. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahipse sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

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

Serbest bir molekülün enerjisi: titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenebilir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen, 1971).

Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirleriyle farklı büyüklükte olduklarını Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri titreşim+dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi yazılacak olursa,

$$E_T = E_{\text{elek}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{dön}} \quad [1.1]$$

şeklindedir (9). Bir moleküldeki toplam enerji değişimi

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

olarak yazıldığında, toplam enerjiyi oluşturacak elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranı,

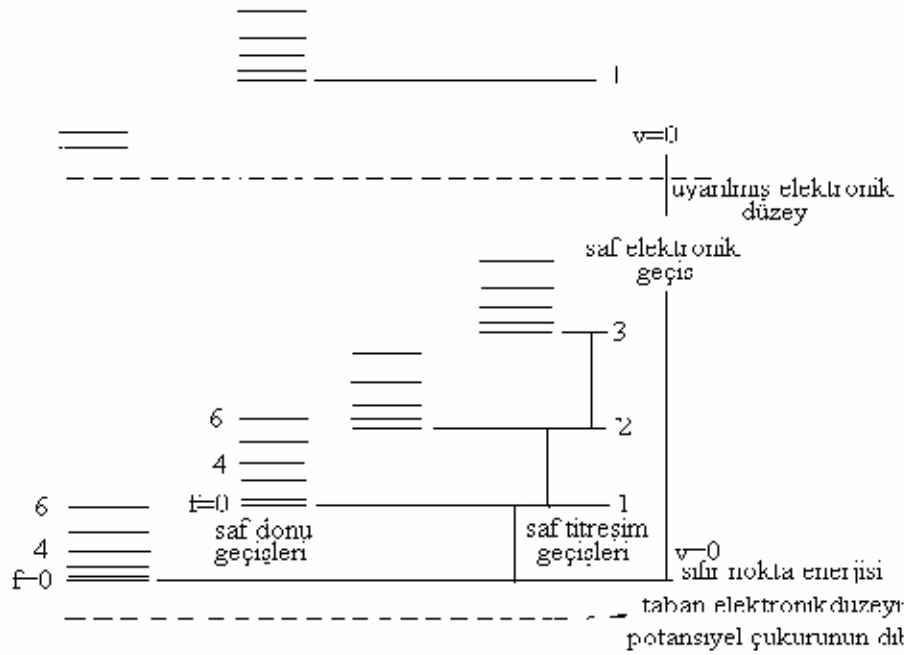
$$\Delta E_{\text{elektronik}} \cong 10^3 \Delta E_{\text{titreşim}} \cong 10^6 \Delta E_{\text{dön}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad [1.3]$$

şeklinde verilir (Banwell, 1983).

Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişlerini  $1\text{cm}^{-1}\mu\text{m}$  dalga

boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler  $300\mu^{-1}\mu\text{m}$  dalga boyu aralığında Infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri arasında dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı genellikle gözlenmez. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. iki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri (Arıcı, 2004).

Şekil 1.1. de görüldüğü gibi J dönme kuantum sayısı arttıkça dönme seviyesi arası artar. Aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktali çizgilerle gösterilmiş eksenler mutlak sıfır nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin izinli mi yoksa yasak mı olduğu seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu aşamada molekülün simetrisi de belirlenebilir.

### 1.3. Infrared Spektroskopisi

Infrared spektroskopisinde, numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, ile ışınlanır ve geçen veya soğurulan ışık incelenir. Görünür bölge ve Mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir.



Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. İşte bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Infrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bunlar Çizelge 1.2 de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Infrared 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 titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

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

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

Bahsedilen infrared bölgedeki titreşimlerle ilgili soğurma, klasik kuram ve kuantum kuramı olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

### 1.3.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlıyor demektir. Yayınlanan radyasyonun frekansı değişen dipol momentin frekansına eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eş değer frekansa sahip bir ışını soğurabilir.

Molekülün elektrik dipol moenti  $\vec{\mu}$ , kartezyen koordinat sisteminde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ , ve  $\mu_z$  şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen  $\nu$  frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentini veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir ve bu titreşimin spektrumu infrared bölgesine düşer.

Klasik teoriye göre, bir titreşimin 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 titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınım soğurulma

şiddetinin bir ölçüsü olan  $\bar{\mu}_{nm}$  geçiş 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 titreşim dalga fonksiyonu,  $\Psi^{(m)}$ ; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $d\tau$  hacim elemanı,  $\bar{\mu}$  ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Ve eşitlik 1.5'deki şekilde 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 geçiş olasılığı,  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

#### 1.4. Moleküler Simetri ve İnfrared Aktiflik

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonucunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığında bu gruplara nokta grubu denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmıştır. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün  $3N-6$  tane titreşiminden hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur (Cotton, 1971).

##### 1.4.1. Çok atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titreşimlerinin sayısını ve çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir.

Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde 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 deyimle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri gözönüne alınır.

Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlaya bilmek 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 titreşim sayısını gösterir. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı  $3N-5$ 'dir.  $3N-6$  veya  $3N-5$  titreşimlerinin her biri normal mod olarak adlandırılır.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller, oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar, temel titreşim düzeyinden, birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan ( $\nu=0 \rightarrow 1$ ) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerde, gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim bandları yanında, üstton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan ( $2\nu, 3\nu, \dots$ ) geçişler üstton bandları ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına üstton frekansı denir. Ayrıca iki veya daha fazla temel titreşim 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 şiddetleri, temel titreşim bandlarının şiddetlerinden düşüktür. Bir de sıcak bandlar vardır ki, bu bandlar üst uyarılmış düzeylerden başlayan geçişlerle ortaya çıkan bandlardır ( $\nu=1 \rightarrow 2, \nu=1 \rightarrow 3, \nu=2 \rightarrow 3$  v.s.).

Aynı simetri türünde olan bir temel titreşim ile bir üstton veya birleşim frekansı, biri birine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden "Fermi Rezonansı" olarak adlandırılır.

#### 1.4.2. Grup Frekansları

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

Molekül içindeki atom veya atom grupları, aynı molekül içerisinde bulunan diğer atomlara göre daha ağır veya daha hafif olabilir. Böyle durumlarda büyük kütleli grubun titreşimini küçük kütleli grup titreşiminden azda olsa bağımsız düşünebiliriz. Çünkü grupların titreşim genlikleri veya frekansları bir birlerinden oldukça farklıdır. Yani moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan küçük kısmının titreşim potansiyele katkısı, oldukça birbirinden farklıdır. Grubun potansiyele katkısı yaklaşık %98-99 iken geri kalan küçük grubun potansiyele katkısı% 1 civarındadır.

Bir harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [1.6]$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C=C, C=N, C $\equiv$ C, C $\equiv$ 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 titreşimlerini iskelet ve grup titreşimi olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400-700 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi denir.

Çizelge 1.3. Bazı grup frekansları (Arıcı, 2004)

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı(cm <sup>-1</sup> )
-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 $\equiv$ C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C $\equiv$ 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).

- Molekül içi etkiler
- Molekül dışı etkiler

a) Molekül içi etkiler

Molekül içi etkiler de ; 1- titreşimsel çiftlenim (coupling), 2- komşu bağ etkisi 3- elektronik etki olmak üzere incelenebilir.

1- Titreşimsel çiftlenim (coupling): Bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde, frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında görülür. Örnek olarak, iki atomlu C=O molekülünde gerilme titreşimi  $1871\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu hesap  $\text{CO}_2$  den elde edilen kuvvet sabitinden yazılmıştır.  $\text{CO}_2$  nin spektrumu alındığında  $1871\text{cm}^{-1}$  de bir pik gözlenmez. Ancak  $1340\text{cm}^{-1}$  ve  $2350\text{cm}^{-1}$  de iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni,  $\text{CO}_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olması sebebiyle  $1871\text{cm}^{-1}$  de çıkan titreşim bandı yerine, iki tane titreşim bandı gözlenmesidir. İşte bu iki titreşim  $1340\text{cm}^{-1}$  ve  $2350\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

2- Komşu bağ etkisi: Bir bağa komşu olan başka bir bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, buna komşu olan bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olur ve dolayısıyla titreşim frekansı da düşer. Bu ise komşu bağ etkisi olarak bilinir.

3- Elektronik etki: Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren indüktif etki ve rezonans etki olmak üzere iki kısım da düşünülebilir.

a) İndüktif etki: bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etkide diğer gruptaki elektron dağılımının 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 Dışı Etkiler: Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında elde edilir. Bunun nedeni madde gaz halinde iken bir molekülün yakınında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekülün yakınında bulunan başka molekülden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

1- Dipolar (çift kutupsal) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir polar molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün  $((\text{CH}_3)_2\text{-C=O})$  gaz halindeki titreşim frekansı  $1738\text{cm}^{-1}$ , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı  $1715\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu şekilde meydana gelen kaymalar  $25\text{cm}^{-1}$  civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşme olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir.

2- Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Bir molekülün A-H grubu ile diğer bir molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır (A-H...B). A; hidrojenden daha

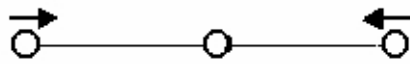
elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede  $300\text{ cm}^{-1}$  in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerde assosiyasyon (dimer) moleküllerden oluşur. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağı meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağı O-H bağına titreşim dalga sayısını,  $3560-3500\text{ cm}^{-1}$  den  $3000-2500\text{ cm}^{-1}$  e yaklaşık  $1000\text{ cm}^{-1}$  kadar düşürür. Aynı zamanda O-H bağına soğurma bandında da genişleme gözlenebilir. Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B bağına oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağına da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde ( $\text{R-NH}_2\text{C=O}$ ) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık  $40\text{ cm}^{-1}$  kadar düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde  $1960\text{ cm}^{-1}$  de, parafin KBr içinde  $1650\text{ cm}^{-1}$  gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde  $1620-1590\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen N-H gerilme titreşimleri  $1650-1620\text{ cm}^{-1}$  e yükselmektedir.

#### 1.4.4. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa,  $3N-6$  bağı olacağından  $3N-6$  titreşimden  $2N-5$  tanesi açı bükülme titreşimi geri kalan  $N-1$  tanesi de bağ gerilme titreşimidir.  $3N-5$  titreşime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tanesi açı bükülme geri kalan  $N-1$  tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi dörde ayrılır (Gans, 1971).

##### 1.4.4.1 Gerilme titreşimi (stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğunda ki değişimi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılıyorsa bu da asimetrik titreşimi olarak tanımlanır. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir.



Simetrik gerilme  $\nu_s$

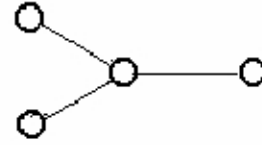


Asimetrik gerilme  $\nu_{as}$

#### 1.4.4.2 Açık bükülme titreşimleri (Bending)

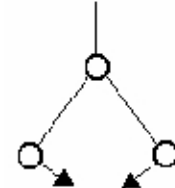
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve  $\delta$  ile gösterilir.

Açık bükülmenin özel şekilleri ise:



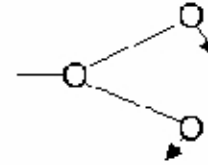
Açık bükülme

a) Makaslama (scissoring) : İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.  $\delta_s$  ile gösterilir.



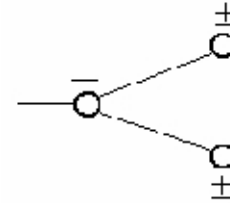
Makaslama  $\delta_s$

b) Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez kalır. Ve  $\rho_r$  ile gösterilir.



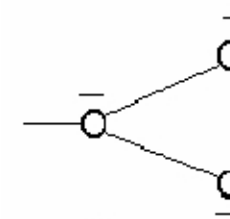
Sallanma  $\rho_r$

c) Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.  $w$  ile gösterilir.



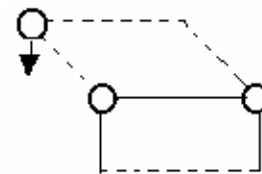
Dalgalanma  $w$

d) Kıvrırma (twisting): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir.  $t$  ile gösterilir.



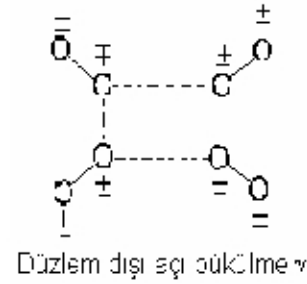
Kıvrırma  $t$

e) Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve  $\tau$  ile gösterilir.



Burulma  $\tau$

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 şemsiye 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 adlandıracağımız bu metot moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar.

Geometrik optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen başka 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 metotlarında 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 metot 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 etkileşmeleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmalar tartışmalıdır. Moleküler mekanik metotlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simulasyonla 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 sapmaya neden olabilir. Bu yöntemlerle ilgili daha geniş bilgi sonra verilecektir.

Yarı deneysel (Semiempirical) metotlar: Yarı deneysel metotların moleküler mekanik metotlar ve Ab-Initio metotları arasında ekstrem bir durumda olduğu söylenebilir. Hesaplama süresi Ab-Initio hesaplamalarıyla karşılaştırılmayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği 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 metotlarda 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 metotlar ve ab-initio metotları 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 ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz (Jensen, 1999).

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 da ki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab initio metotlardan Hartree- Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır (Pulay, 1969). Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri 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 değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 6. 1 de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Burada  $E_e$  toplam elektronik enerjiye,  $R$  atomik koordinatlara,  $\epsilon$  elektrik alan bileşenine karşılık gelir (Pulay, 1987).

### 1.5.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$  ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$  ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi temel metot olarak, 1920 den bu yana kuantum mekaniği araştırmalarına özellikle Thomas-Fermi-Dirac modeli ve Slater'in 1950 deki kuantum kimyasındaki temel çalışmalarından çıkarılır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluğunun genel fonksiyonlar yoluyla elektron korelasyonu modellemesinin stratejisine dayanır.

Bu metotla Hohenberg-Kohn in 1964 te tam olarak temel durum enerjisini ve yoğunluğu belirleyerek eşsiz bir fonksiyonun varlığından bahsederek ifade ettiği makalesine borçludur. Bununla birlikte bu teori bu fonksiyonun oluşmasını sağlamaz.

Kohn Sham'ın çalışması üzerine aşağıdaki, yaklaşık fonksiyonlar, elektronik enerjiyi birkaç terime ayıran mevcut DFT metotları kullanılarak yazıldı.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad [1.7]$$

Yoğunluk fonksiyon teorisinde üç temel kavram söz konusudur.

1) Elektron yoğunluğu,  $\rho = \rho(\vec{r})$ , herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu 2) Tekdüze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış  $n$  tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar da pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının  $V$  hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho = n/V$  ile verildiği ve sistemde  $n, v \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir. 3) Fonksiyonel: Bağımsız  $x$  değişkenine bağımlı, değişkene fonksiyon denilir ve  $f(x)$  ile gösterilir. Bir  $F$  fonksiyonu  $f(x)$  bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve  $F[f]$  ile gösterilir (Gill, 1976).

### 1.5.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş 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 üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde, Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27..., Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88..., Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN... gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma model de, bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki 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 parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN8}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN8}^C) \quad [1.9]$$

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

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad [1.10]$$

olarak elde edilir (Becke, 1939).

### 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 moleküler sistem içerisindeki elektron dağılımı, çekirdeğin durumuna bağlı olup çekirdeğin hareketinden bağımsızdır. Diğer bir ifadeyle çekirdeğin hareketi, elektronların hareketine göre çok yavaş olduğundan, çekirdek hareketsiz kabul edilir. Buna göre bir moleküler sistem için Hamiltonien aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = T^{elektron} + T^{çekirdek} + V^{çekir-elekt} + V^{elekt} + V^{çekir} \quad [1.11]$$

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

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

dikkat edilmelidir ki atomik birimler kullanılarak temel fiziksel sabitler düşmüştür. 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:

$$H^{çekirdek} = T^{çekirdek} + E^{eff} \quad [1.14]$$

Bu Hamiltonien, çekirdeğin titreşim, dönme ve geçiş 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 bağıntı 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;

$$g(\alpha, r) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r} \quad [1.16]$$

şeklinde seçilir. Burada  $\alpha$  fonksiyonun genişliğini ifade eden bir sabit, c ise  $\alpha$ , l, m ve n ye bağlı sabittir. s, p<sub>y</sub> ve d<sub>xy</sub> tipi gaussian fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

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

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

$$g_z(\alpha, \vec{r}) = \left( \frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} z y e^{-\alpha r^2} \quad [1.19]$$

Bunlara ilkel gaussianlar denir. Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad [1.20]$$

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

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

ile verilmektedir. Moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda karşılaşılan temel sorun  $c_\mu$  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 ' işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. 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 alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G\*\* (6-31G(d,p)) olarak gösterilir (Lewine, 1991).

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{k1} g_s(a'_{k1}, \vec{r}) \text{ ve } \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{k1} g_s(a''_{k1}, \vec{r}) \quad [1.22]$$

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

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1s,k}, \vec{r}), \quad \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{2s,k}, \vec{r}) \quad [1.23]$$

$$\phi'_{2p_x}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{p_x}(a'_{2p,k}, \vec{r}) \quad [1.24]$$

$$\phi_{2s}''(\bar{r}) = \sum_{k=1} d_{2s,k}'' g_s(a_{2k}'', \bar{r}), \quad \phi_{2p_{xz}}''(\bar{r}) = \sum_{k=1} d_{2p,k}'' g_{p_x}(a_{2k}'', \bar{r}), \quad [1.25]$$

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

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

### 1.5.5. Geometrik Optimizasyon

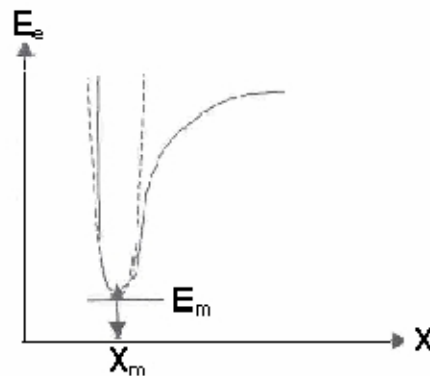
Bu kısımda kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını hakkında bilgiler verilecektir.

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

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 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.

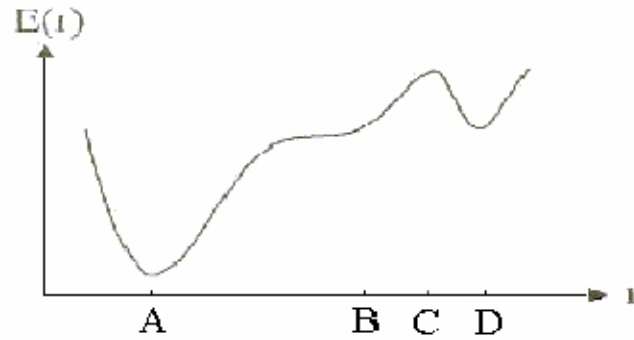


Şekil 1.2. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı

Bu da ilk aşamada 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 de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 1.3 de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Bu maksimum ve minimumların nelere karşılık geldiğini irdeleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktalar denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.

Geometri optimizasyonlar, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de molekül sistemlerinin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.



Şekil 1.3. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatiftir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü  $g'$  nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş (başlangıç) geometrisindeki molekül yapıdan başlayarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

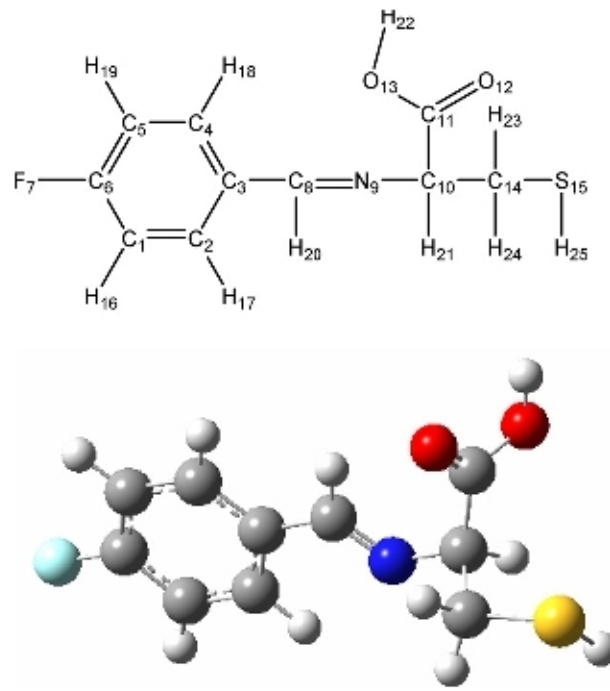
Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur.

Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur (Arıcı, 2004; Marcotrigianoledi, 1977).



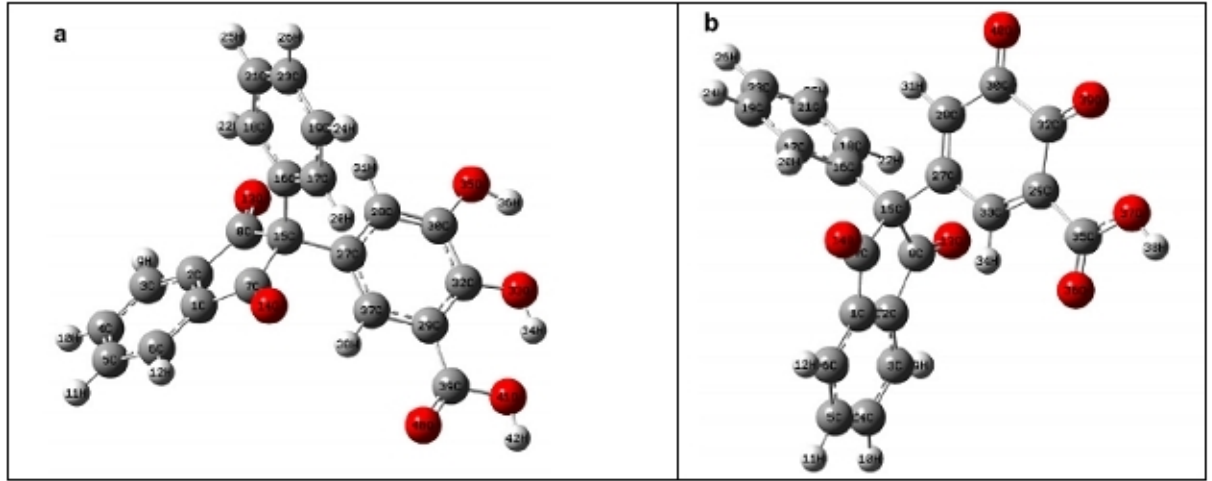
## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yong ve ark. (2007), 2-(4-Fluorobenzilidenamino)-3-merkaptopropanoyik asit (4-FC) bileşiğini 4-fluorobenzaldehyt ve L-sisteyin'nin etanolde reflux ederek sentezlemişler ve yapısını spektroskopik metodlarla aydınlatmışlardır. Bileşiğin ground-state (temel-hal) geometrisi B3LYP/6-31G\*\*, B3LYP/6-31G\*, HF/6-31G\*\* ve HF/6-31G\* metod ve temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Simetrik güçlükler nazara alınmamıştır. Molekülün titreşim spektrumları aynı temel metodlarla hesaplanmıştır. Oranlanan (scaled) teoriksel verilerden B3LYP metodlarının HF metodlarına göre deneysel verilerle daha uyumlu olduğu saptanmıştır. Molekülün yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



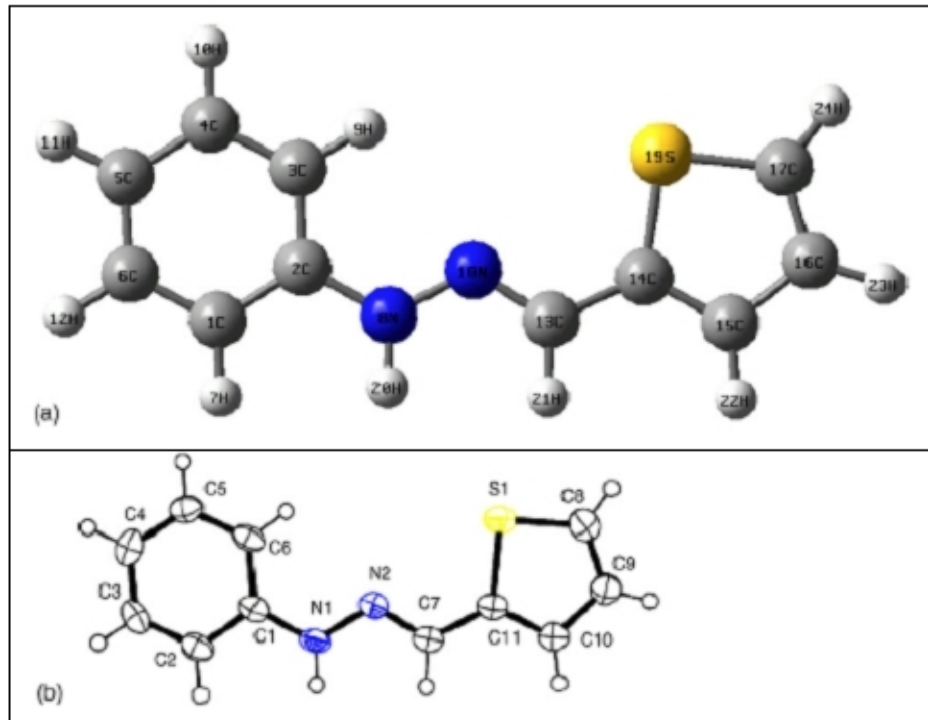
Şekil 2.1. 4-FC molekülünün çalışılmış geometrik yapısı.

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-sikloheksa-1,3-dienekarboksilikasit (DPIDC) bileşiklerinin ab initio moleküler orbital hesaplamaları (HF) ve density fonksiyonel teori (B3LYP) metodlarını 6-31G(d) temel seti ile kullanarak moleküllerin geometrik parametreleri ve titreşim 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 Şekil 2.2'de verilmiştir.



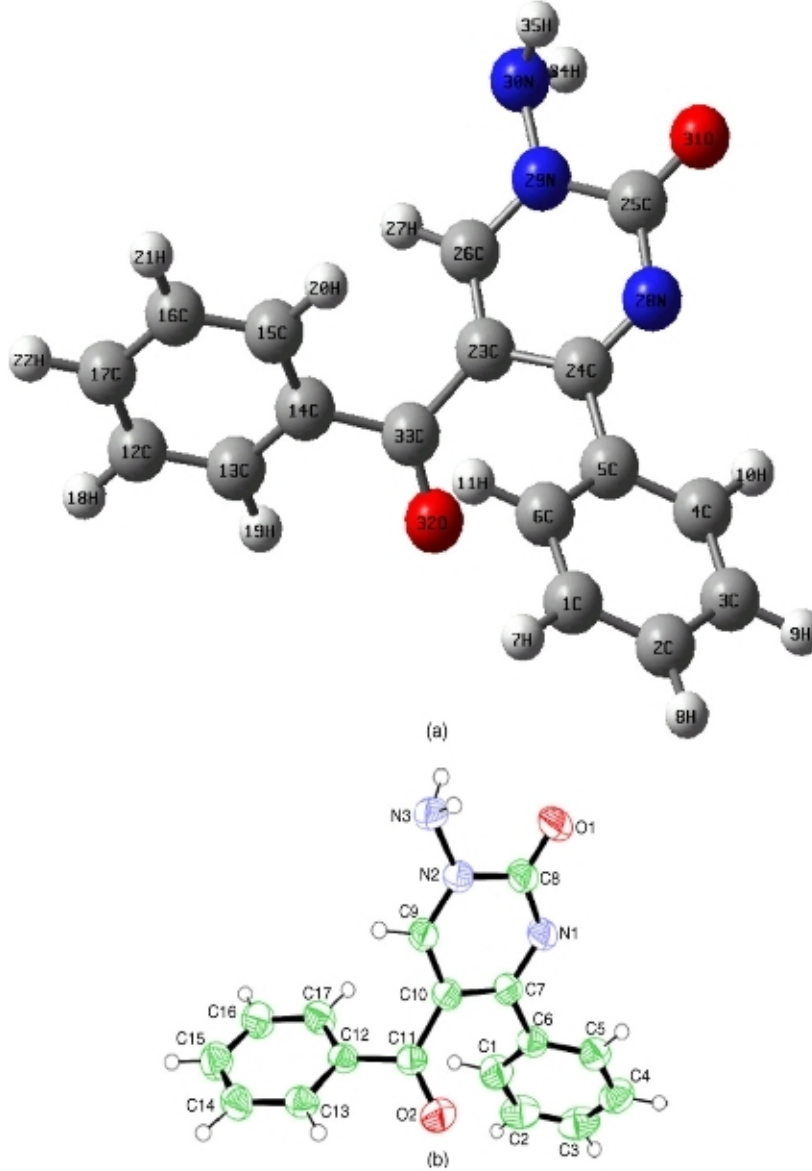
Şekil 2.2. DPID (a) and DPIDC (b) moleküllerinin optimize edilmiş yapıları

F.Yakuphanoglu ve ark. (2007), N-fenil-N-(2-thienilmetilen)hidrazin ( $C_{11}H_{10}N_2S$ ) molekülünü Hartree-Fock and densiti fonksiyonel method (B3LYP) ile 6-31G(d) temel setini kullanarak moleküler geometrisini ve titreşim 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 Şekil 2.3'de verilmiştir.



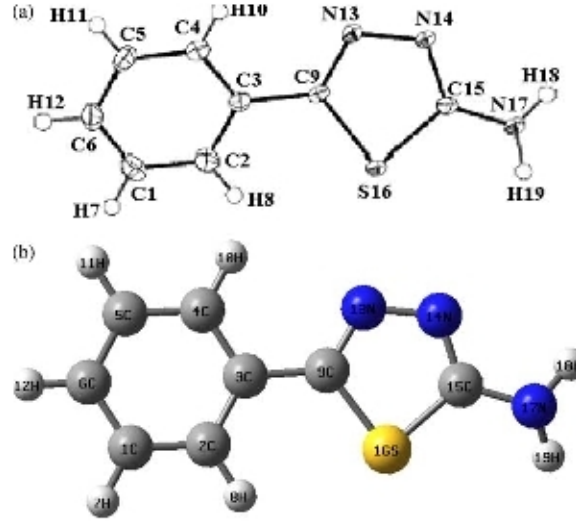
Şekil 2.3.  $C_{11}H_{10}N_2S$ 'nin teorik geometrik yapısı (a) ve deneysel geometrik yapısı (b)

Atalay ve ark, (2006), 1-amino-5-benzoil-4-pfenilpirimidin-2(1H) ( $C_{17}H_{13}N_3O_2$ ) molekülünü Hartree-Fock ve density fonksiyonel metod ile 6-31G(d) temel setini kullanarak moleküler yapı ve titreşim spektrumlarını araştırmışlardır. Elde ettikleri bulgular deneysel verilerle uyumlu bulunmuştur. Özellikle DFT (B3LYP) metodu HF' göre oldukça verimlidir. Deneysel ve Teorik yapı Şekil 2.4'de verilmiştir.



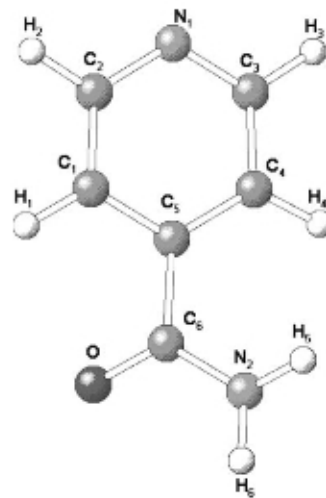
Şekil 2.4. 1-amino-5-benzoil-4-pfenilpirimidin-2(1H) molekülünün optimize yapı (a) ve molekülün deneysel geometrik yapı (b)

Yakuphanoglu ve ark. (2005), 2-amino-5-fenil-1,3,4-thiadiazole molekülünün  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  arasında  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ '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 bileşiğin hesaplanan ve deneysel yapısı Şekil 2.5'de verilmiştir.



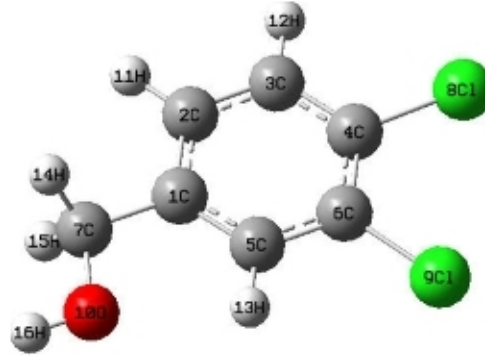
Şekil 2.5. Deneysel yapı (a) Hesaplanan teorik yapı (b)

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 uygunluğu tartışılmıştır. Yapı Şekil 2.6' da verilmiştir.



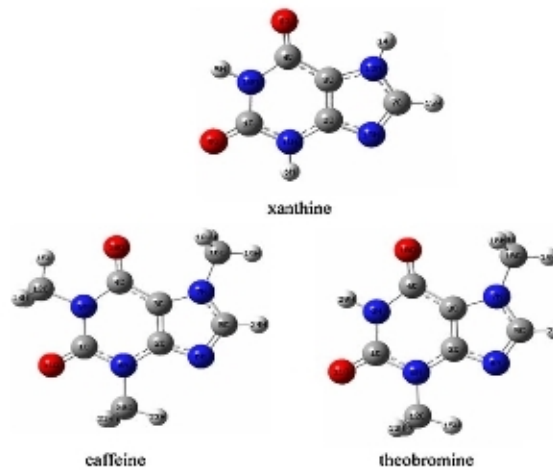
Şekil 2.6. İzonikotinamid molekülünün B3LYP//GCHF ile hesaplanan geometrisi

Sundaraganesan ve ark. (2006), bu çalışmada 3,4-diklorobenzil alkolün Fourier transform raman ve Fourier transform infrared spektrumlarını incelemiştir. Geometrik yapı, harmonik titreşim frekansları, infrared şiddetleri ve raman saçılma aktiviteleri ve depolarizasyon oranları HF ve B3LYP metodları kullanılarak incelenmiştir. Her iki metoda temel set olarak 6-311 G\*\* seçilmiştir. Oranlanmış teorik dalga boyları değerlerinin deneysel verilerle uyumluluğu saptanmıştır. Ayrıca bu metodlar bu setle kullanılarak bileşiğin termodinamik fonksiyonları araştırılmıştır. İncelenen molekülün yapısı Şekil 2.7'deki gibi önerilmiştir.



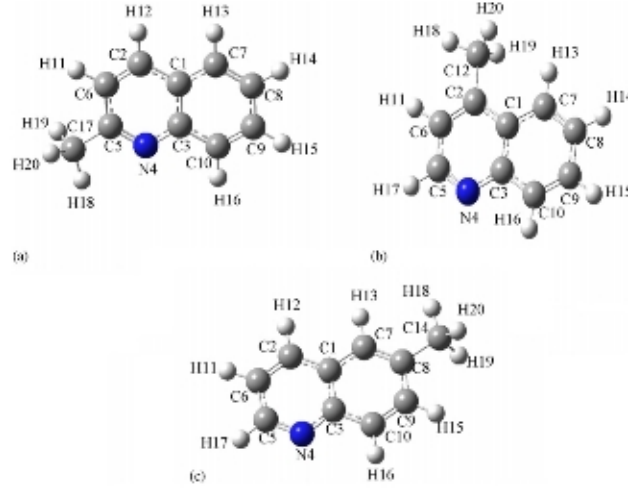
Şekil 2.7. 3,4-diklorobenzil alkol molekülünün numaralandırılmış yapısı

Fatih Uzun ve ark., Xanthine ve metil türevlerinin (caffeine and theobromine) molekül yapılarını, titreşim frekanslarını ve onların titreşimsel işaretlenmelerini ab initio Hartree-Fock (HF) and density fonksiyonel teori (B3LYP) metodları ile çalışmışlardır. Temel set 6-31G(d, p) seviyesidir. Teorik hesaplamalar molekülün yapısının CS simetrisinde olduğunu saptamış ve elde edilen geometrik ve titreşim frekansları deneysel verilerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Raman ve infrared pik şiddetleri de ayrıca tablolarda gösterilmiştir. Molekül yapıları inceleme sonrasında Şekil 2.8'deki gibidir.



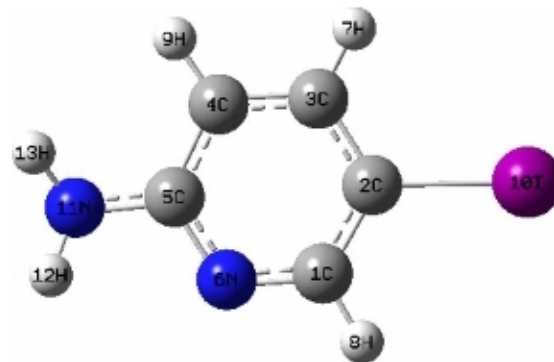
Şekil 2.8. Xanthine ve metil türevlerinin optimize edilmiş geometrik yapıları

Özel ve ark. (2006), Şekil 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 anharmolik titreşimler hesaplanmıştır. Titreşim modlarının tüm işaretlemeleri toplam enerji dağılımı (TED) yöntemi ile hesaplanmıştır.



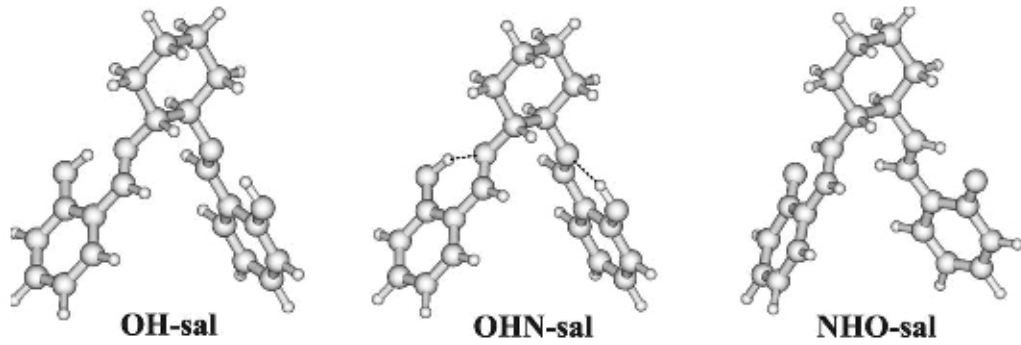
Şekil 2.9. Atom numaralandırılmış optimize yapılar; 2-mq (a), 4-mq (b) ve 6-mq (c).

Sundaraganesan ve ark. (2007), 2-amino-5-iyodopiridin molekülünün fourier transform Raman ve fourier transform infrared spektrumlarını katı fazda incelemiştir. Bu çalışmada metod olarak HF and DFT (B3LYP) ve set olarak ise 6-31G(d,p) temel setini tercih etmişlerdir. Oranlanmış teorik veriler deneysel sonuçlarla uyumludur. Bu çalışmada molekülün teorik infrared spektrogramı da oluşturulmuş ve çalışılmıştır. Molekül yapısı Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 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 titreşim frekanslarını teorik olarak çalışmışlardır. Bu çalışmada referans bileşik olarak zayıf hidrojen bağına sahip OH-sal'i seçmişlerdir. Çalışmada DFT ve HF metod olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar orta şiddette intramoleküler (moleküllerarası) OH/N hidrojen bağı ve proton transferi saptamıştır. OHN-sal bileşiğinin infrared spektrumu B3LYP/6-31G(d,p) ile incelendiğinde deneysel verilerle uyumlu olduğu saptanmıştır. HF/6-31G teorik seviyesi Schiff bazlarında gözlenen moleküller arası hidrojen bağına saptayamamıştır. İncelenen moleküllerin optimize edilmiş yapıları Şekil 2.11'de verilmiştir.



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

**3. MATERYAL VE METOD****3.1. MATERYAL****3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

2-Kloroanilin: MF:  $C_6H_6ClN$ , Fw: 127.57 g/mol. Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

o-vanilin : 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 3-Metoksisalisilaldehit olarakda bilinir. Molekül formülü,  $C_8H_8O_3$  Formül ağırlığı: 152.14g/mol, Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Fluka firmasından temin edilmiştir.

Etanol: Ligantların sentezinde ve kristallendirilmesinde kullanılmıştır

Dietileter: Ligandın kristallendirilmesinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

**3.1.2 Kullanılan Aletler**

Elementel Analiz: Leco, Malatya İnönü Üniversitesi-Merkez Araştırma Laboratuvarı, Malatya

Kütle spektrofotometresi: LC/MS Agilent 1100 MSD, Malatya İnönü Üniversitesi-Merkez Araştırma Laboratuvarı, Malatya LC/MS APCI AGILENT 1100

Infrared spektrofotometresi: Shimadzu 8300 FT-IR, KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş

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

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

CV(siklik voltametre): Ivium Soft, KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş

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

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

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

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

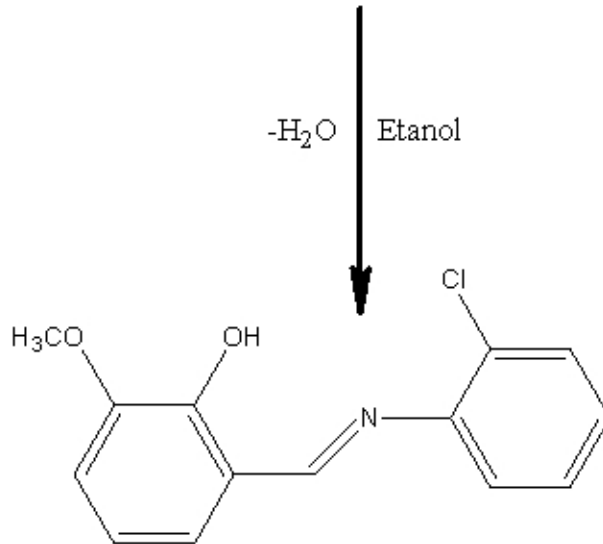
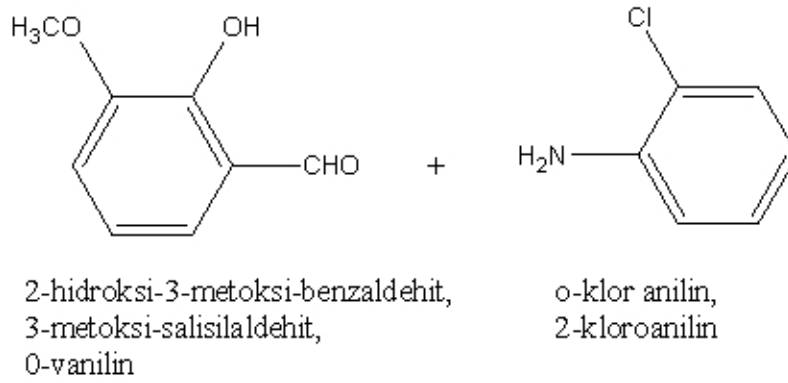
Magnetik Karıştırıcı Isıtıcı:Nuova Stir Plate KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş



## 3.2.METOD

## 3.2.1 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol'ün sentezi

Schiff-bazı ligandı 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol, 2-Kloroanilin (1 mmol; 0.128 g) 20 ml etanol çözeltisinin, o-vanilin (1 mmol; 0.152g) 20 ml etanol çözeltisine 100 ml'lik balonda manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde karıştırılarak hazırlandı. Reaksiyonun hemen başında çözeltide renk değişimi gözlemlendi. Karışım altı saat süre ile reflüks edildikten sonra bir behere konularak bir miktar çözeltisi uçuruldu. Meydana gelen yeni çökelek vakumda süzüldü ve tekrar etanolde kristallendirildi. Kristaller vacumlu fırında kurutuldu. Bileşik organik çözücülerde çok iyi çözünürlüğe sahiptir. Molekül formülü:  $C_{14}H_{12}ClNO_2$ , Molekül formül ağırlığı: 261.70 g/mol. Elementel analiz sonuçları %Deneysel (Teorik): %C: 64.08(64.25), %H: 4.61 (4.62), %N : 5.28 (5.35). M/e: 261 [ $M^+$ ].

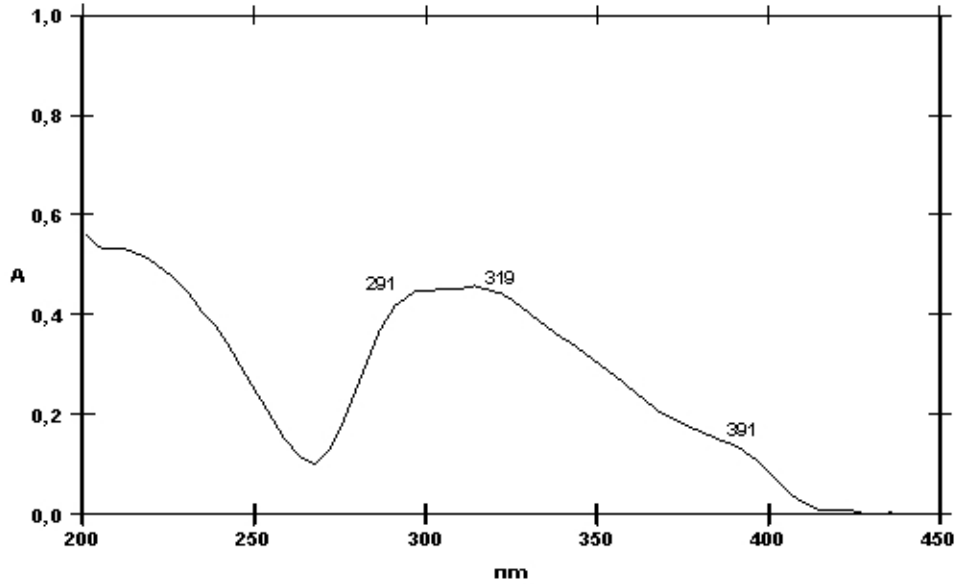


Şekil 3.1. 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol'ün sentez reaksiyonu

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

##### 4.1. Elektronik geçişler

Ligand molekülünün elektronik spektrumu (UV-Visible) etil alkol içerisindeki çözeltisinde alındı (Şekil 4.1). 391 nm dalga boyunda gözlenen elektronik geçiş CH=N grubunda bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlara ait  $n-\pi^*$  geçişlerine aittir (Tümer, 2007). 291 nm ve 319 nm 'de birbiriyle çakışmış durumdaki geçişler ise iki farklı süstitüe grup taşıyan benzen halkalarındaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerine aittir (Ramachandraiah ve ark., 1989). Aynı zamanda CH=N grubunda bulunan  $\pi-\pi^*$  geçişinin de bu geçişe katkısı düşünülebilir çünkü geçişler eğriden de görüleceği üzere örtüşmektedir (Allan, 1994).

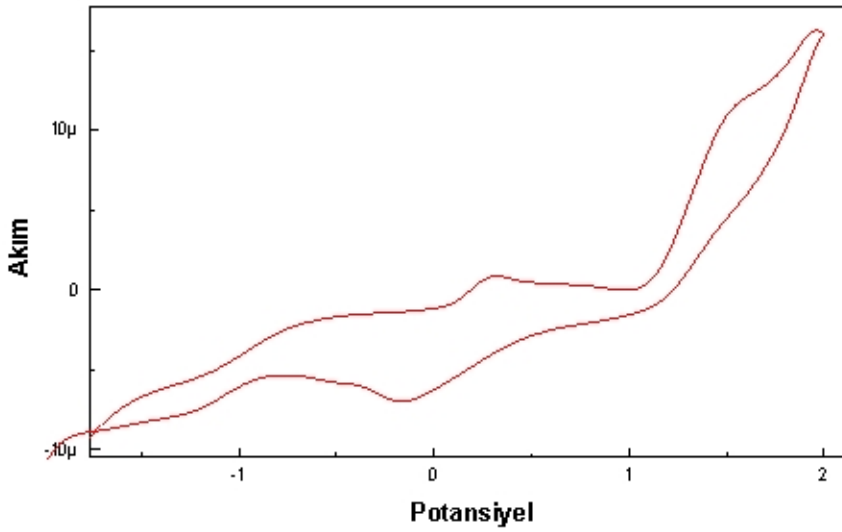


Şekil 4.1. 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol molekülünün elektronik spektrumu

##### 4.2. Schiff bazı bileşiğinin elektrokimyasal davranışları

Elektrokimyasal çalışmalar Schiff bazı bileşiğinin dimetilformamid çözücüsü içerisindeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltisi hazırlanarak gerçekleştirildi. Ortamın iletkenliğini artırmak için  $0.1$  M  $[\text{NBu}_4][\text{ClO}_4]$  destek elektroliti kullanıldı. Dönüşümlü voltametri deneyleri hazırlanan çözelti içine daldırılmış üç elektrotla gerçekleştirilmiştir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak platin disk elektrot ve platin karşıt (counter) elektrot, referans elektrot olarak da  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  kullanılmıştır. Ölçümler alınmadan önce çözelti içinden azot gazı geçirilerek ortamdaki hava oksijeni uzaklaştırılmıştır. Çalışma sırasında sıcaklık oda sıcaklığıdır. Schiff bazlarının dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.2'de verilmiştir.

Bileşiğin elektrokimyasal ölçümü 500 mV/sn tarama hızında reversible (dönüşümlü) olarak saptanmıştır. 0.300 V ve 1.470 V potansiyelinde oksidasyon (yükseltgenme) pikine ait katodik değer belirlenmiştir. -0.150 V ve 1.760 V değerindeki pik oksidasyon piklerine karşılık gelen reduksiyon (indirgenme) yani anodik piklerdir. Yükseltgenme piklerine karşılık indirgenme pikleri mevcut olduğundan bu olay dönüşümlü (reversible) bir olaydır. Schiff bazı bileşiği bir adet -CH=N- azometin/imin bağı içermektedir. Schiff bazı (-0.150V)-(1.760V) arasında belirgin bir şekilde indirgenmekte ve bu indirgenmenin karşılığı olan anodik piklerin yarı tersinir davranış gösterdiği gözlenmektedir. Burada indirgenmenin imin grubu üzerinde gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Azometin grubu tek elektron alarak indirgenmiştir (Kale, 2004).



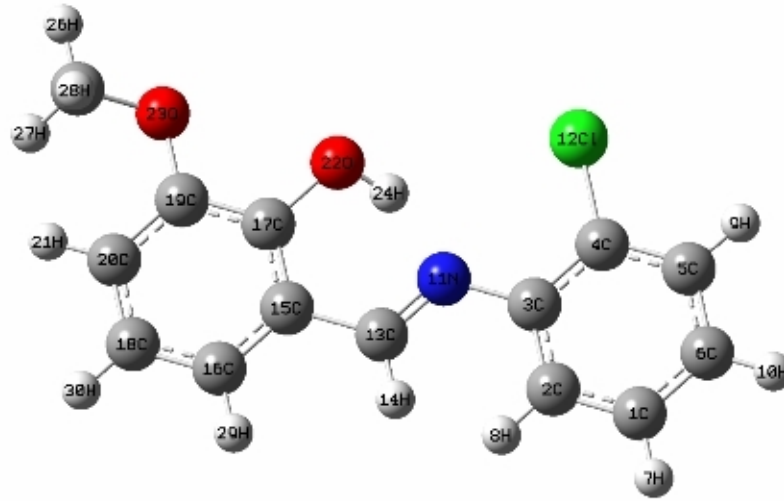
Şekil 4.2.a)  $1 \times 10^{-3}$  M Schiff Bazı bileşiğinin DMF'deki çözeltisinin CV voltamogramı

### 4.3. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR analizi

Sentezlenen 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol molekülünün (Şekil 4.3)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu dötero kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) çözeltisi içerisinde alınmıştır.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda OCH<sub>3</sub> grubuna ait kayma 3.64 ppm'de üç protonluk singlet olarak gözlenmiştir (Köksal ve ark., 2001). Molekülün oluşumu ile ilgili karakteristik olan ve CH=N imin grubuna ait bir protonluk singlet 9.61 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda 7.11-8.03 (m, 8H) bölgesinde gözlenen multiplet ise aromatik gruplara ait hidrojenleri göstermektedir. Spektrumdaki piklerin çokluğu aynı kimyasal çevreye sahip protonların azlığını göstermektedir. Molekülün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri,  $^1\text{H}$  NMR spektrum verilerini desteklemektedir. CH=N imin grubuna ait karbon atomu beklendiği bölge olan 167.0 ppm gözlenmiştir. Ayrıca metoksi grubuna ve aromatik halkalara ait karbon kaymaları sırasıyla 50.9 ppm ve 150.6-116.0 ppm aralığında gözlenmiştir (Tümer ve ark., 1998). Bu iki spektrum, teorik hesaplamaları yapılacak Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu net bir şekilde ispat etmektedir.

Çizelge 4.1. 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol'ün d-kloroform'da alınan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ , ppm).

Hidrojen No	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	Karbon No	Grup İşaretleme
26, 27, 28	3,64 (s, 3H)	50,9	25	-OCH <sub>3</sub>
14	9,61 (s, 1H)	167,0	13	imin(CH=N)
21,30, 29, 8, 7, 10, 9	7,11-8,03 (m, 8)	150,6-116,0	19,17,3,4,5, 1,6,16,15,20, 18,2	Aromatik-H ve Ar-C



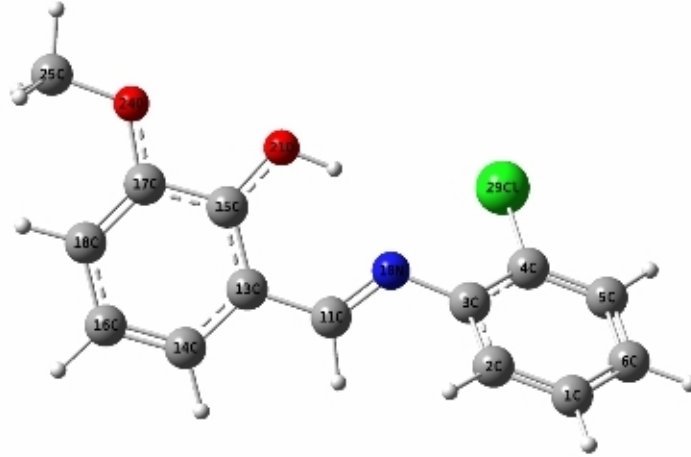
Şekil 4.3.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR'ı incelenen ligand molekülünün atom numaralandırılması

#### 4.4. İnfrared spektroskopisi ve titreşimleri

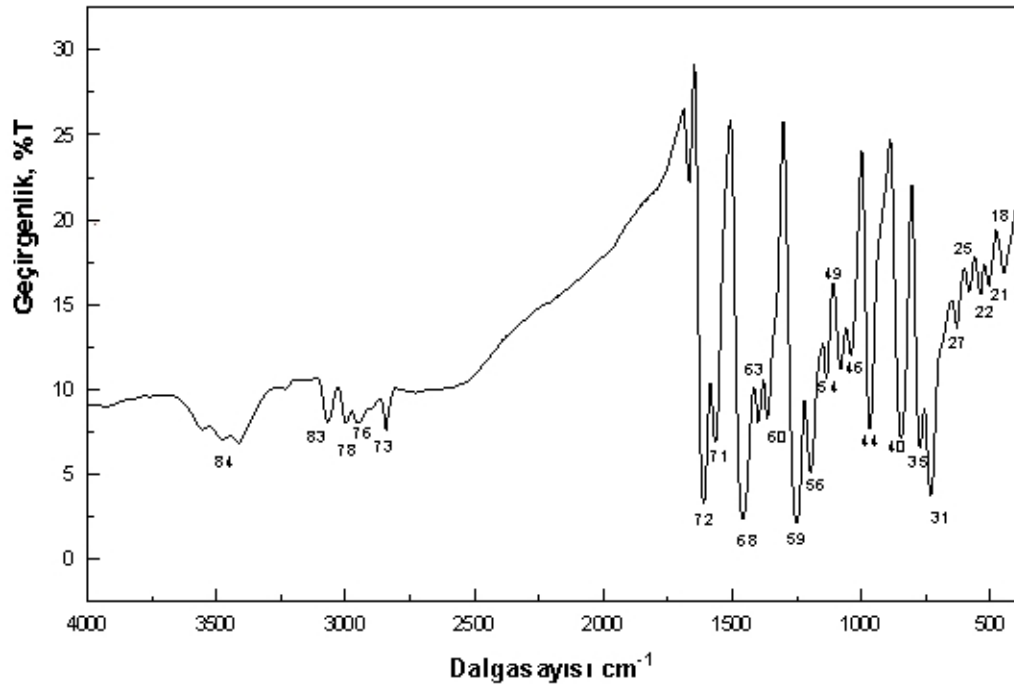
Bu çalışmada Schiff bazları grubunda sınıflandırılan bir bileşik olan 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol bilinen metodlarla sentezlenerek spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatıldı. Bu bileşiğin infrared titreşim spektrumları  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedildi. Komplekslerin kızılötesi (IR) titreşimleri alınmadan önce bileşik iyice vakumlu etüvde yüksek basınçta kurutuldu. Spektrum incelendi ve bileşiğin titreşim tabloları bilinen yöntemle tahmini olarak işaretlemelerde bulunuldu.

2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol molekülünün geometrisi GaussView 4.1 programında çizilerek GAUSSIAN 03 paket programında giriş verisi olarak kullanıldı. Bu program yardımıyla molekülün kararlı haldeki (en düşük enerji düzeyindeki) geometrik optimizasyonu yapıldı ve bu durumdaki bağ uzunlukları, bağ açıları, ve infrared titreşim dalga sayıları, Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde B3LYP (Becke-3-Lee-Yang-Parr) ile Ab-initio HF (Hartree-Fock) teorisi kullanılarak hesaplandı. Program yardımı ile hesaplanan optimize ve titreşim değerleri deneysel verilerle karşılaştırıldı. Bu karşılaştırma değerleri Çizelge 4. 2-7' de verilmiştir. Bu çizelgelere ait korelasyon grafikleri hesaplandı ve Şekil 4.29-Şekil 4.4'de deneysel olarak elde edilen ve numaralandırılmış titreşimlerin teorik karşılıkları seçilen HF/6-311 G(d) ile hareketin yönü ve doğrultuları (a)  $\rightarrow$  (b)'ye

gösterimleriyle tamamı verilmiştir. Tüm titreşimler Şekil 4. 6'dan Şekil 4-28'e kadar verilmiştir. Gösterimde belirttiğimiz (a) → (b)'ye hareketin a pozisyonundan başlayıp b pozisyonuna kadar devamını göstermektedir. Teorik metod olarak HF ve B3LYP seçilmiştir. Bu metodlar 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ olmak üzere 4 temel set ile çalışılmıştır (İzgi ve ark., 2006).

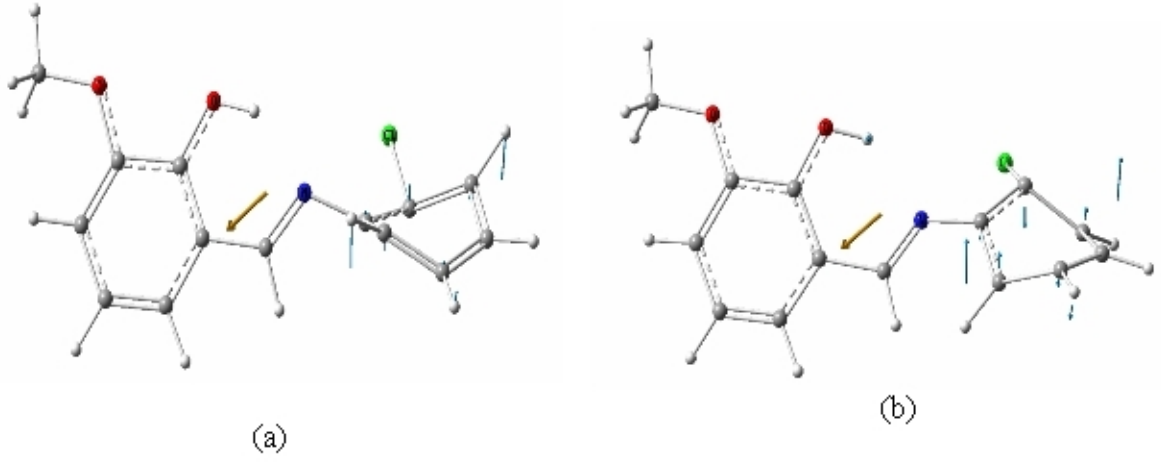


Şekil 4.4. Molekülün IR titreşim gösterimlerinin optimize yapısı

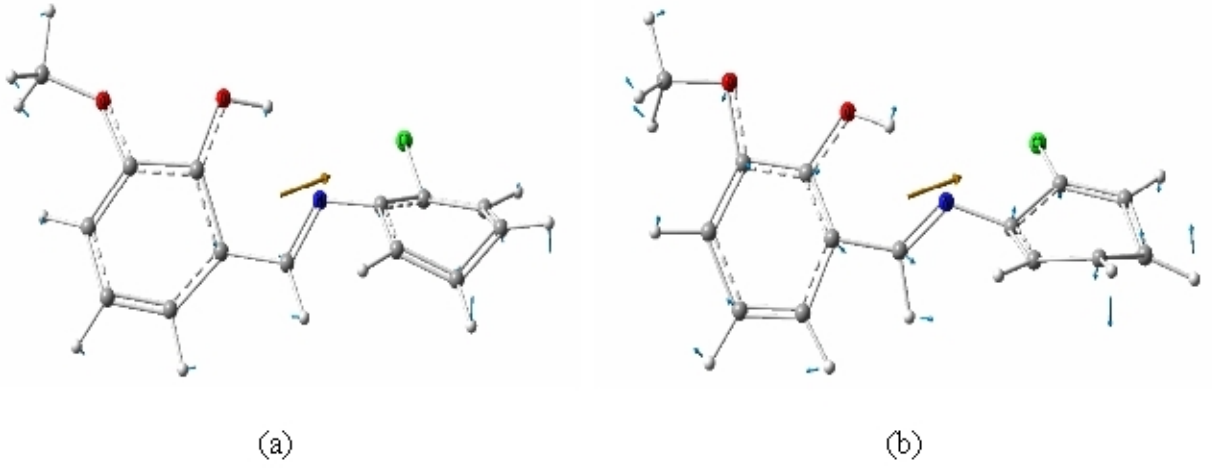


Şekil 4.5. 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol molekülünün IR spektrumu

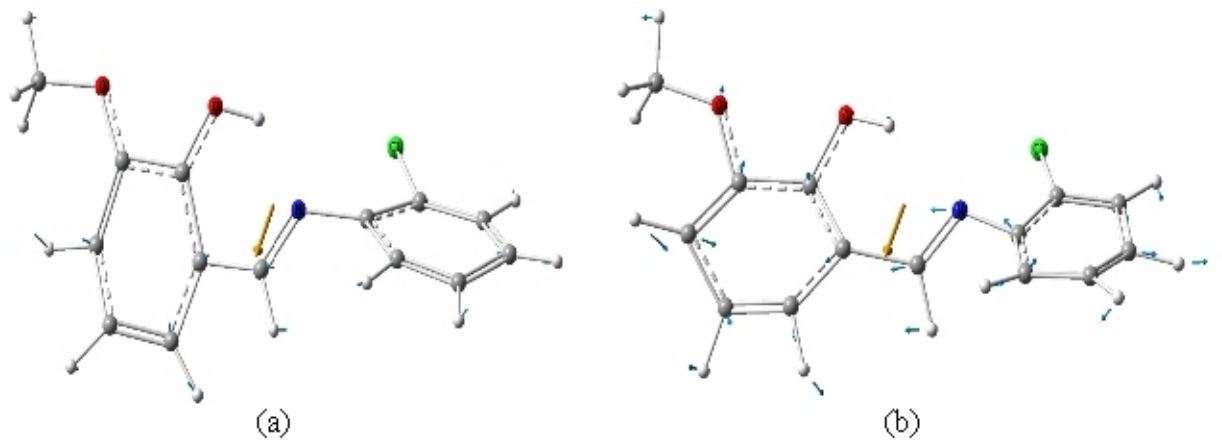
## 4.4.1. Deneysel band titreşimlerinin hareketleri



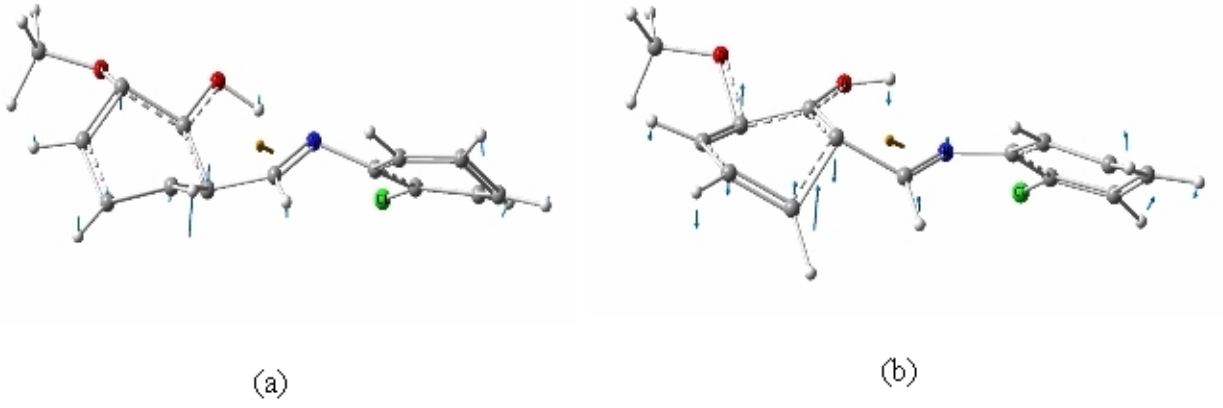
Şekil 4.6. HF/6-311 G(d) ile 18 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



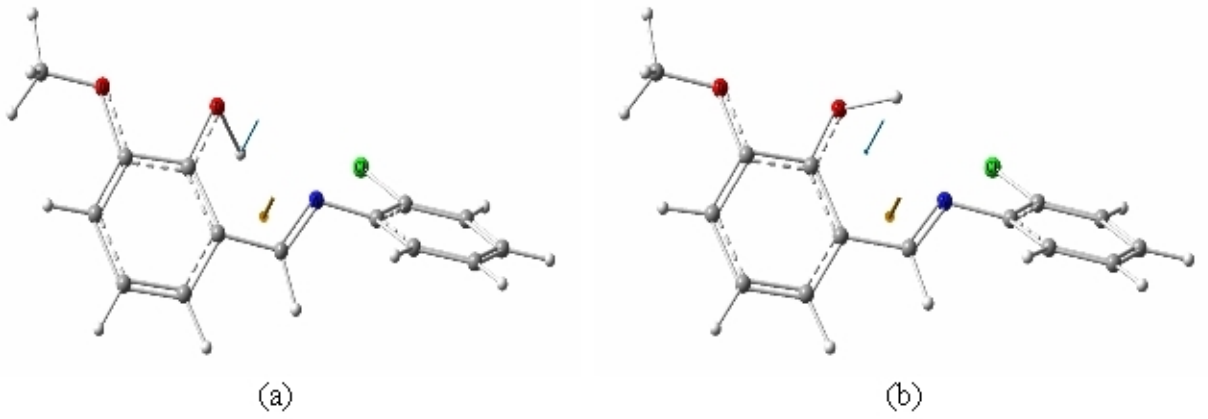
Şekil 4.7. HF/6-311 G(d) ile 21 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



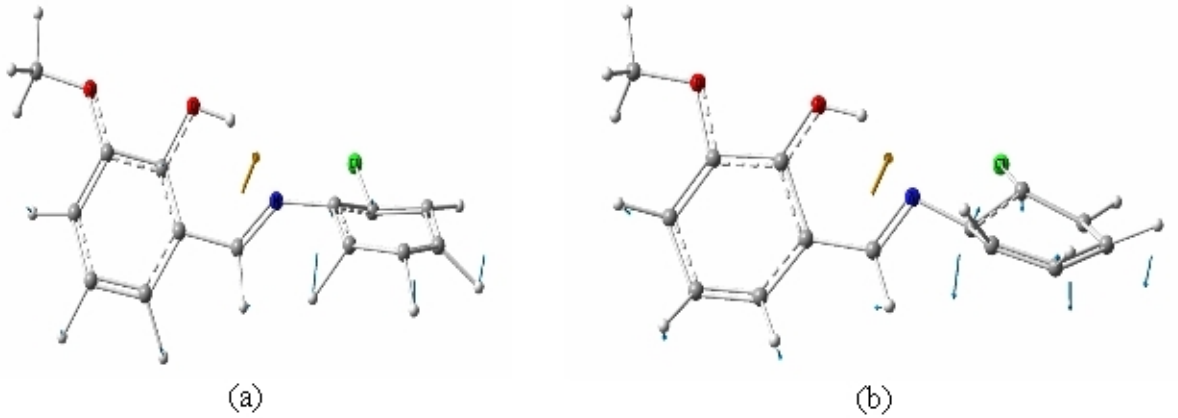
Şekil 4.8. HF/6-311 G(d) ile 22 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



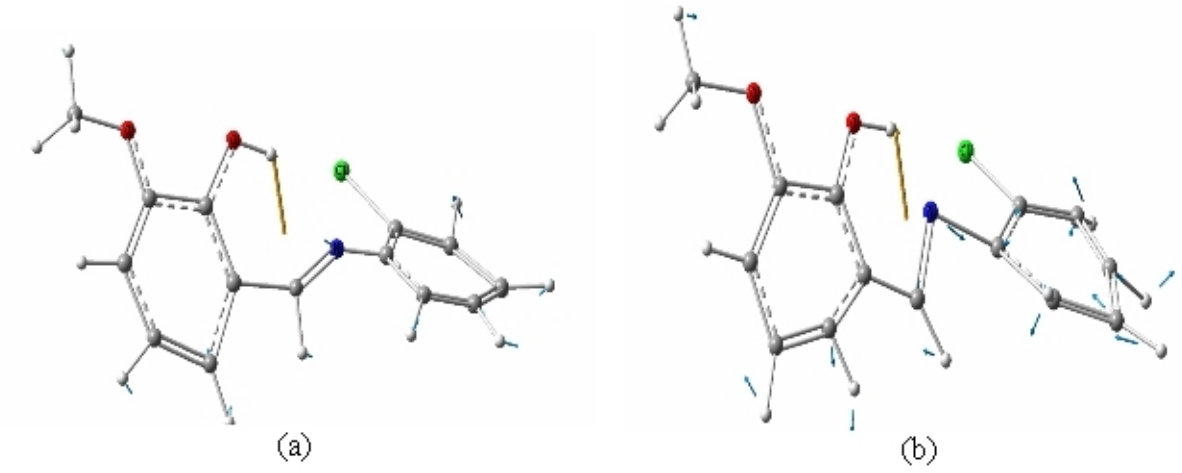
Şekil 4.9 HF/6-311 G(d) ile 25 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



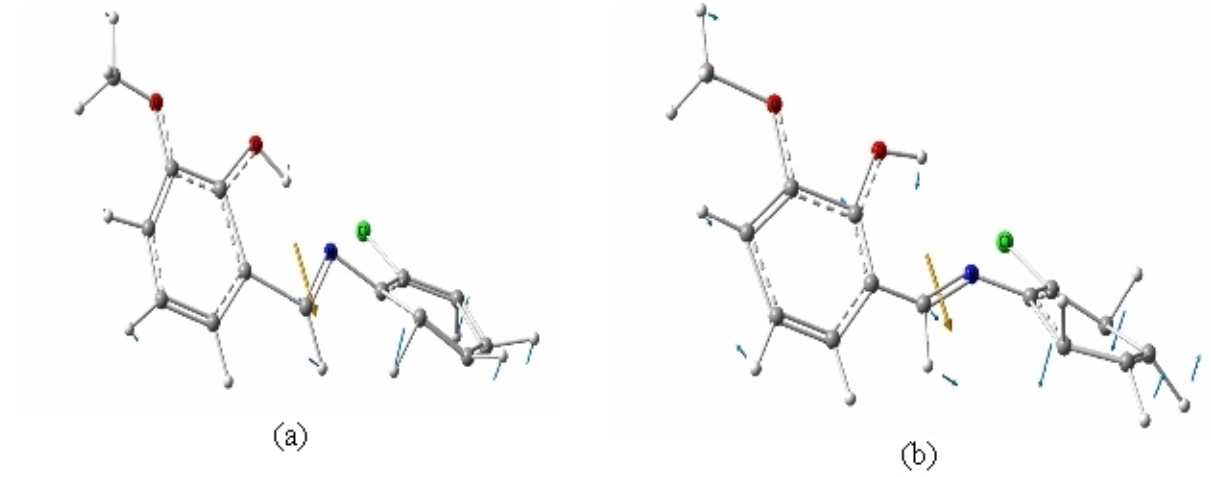
Şekil 4.10. HF/6-311 G(d) ile 27 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



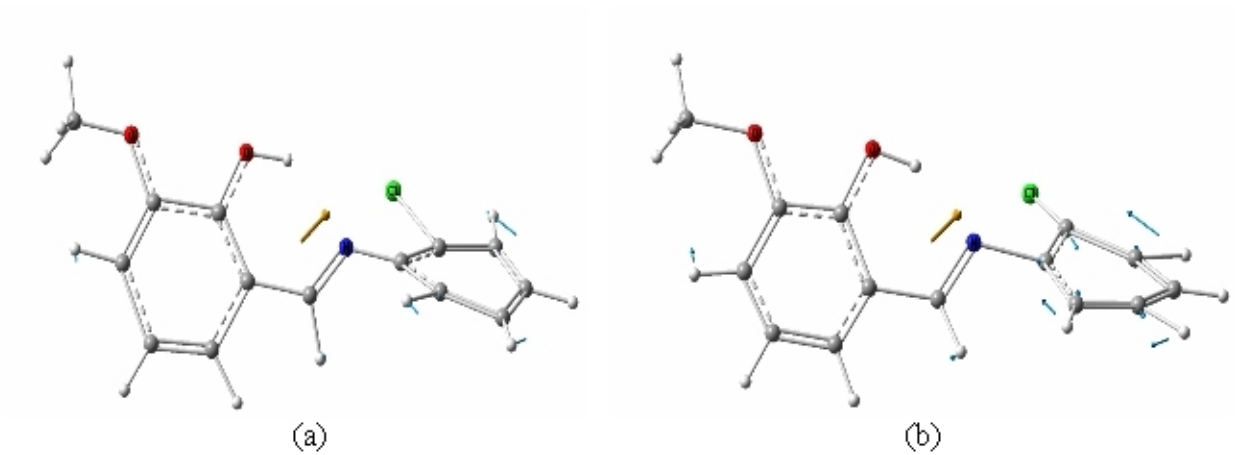
Şekil 4.11. HF/6-311 G(d) ile 31 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



Şekil 4.12. HF/6-311 G(d) ile 35 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi

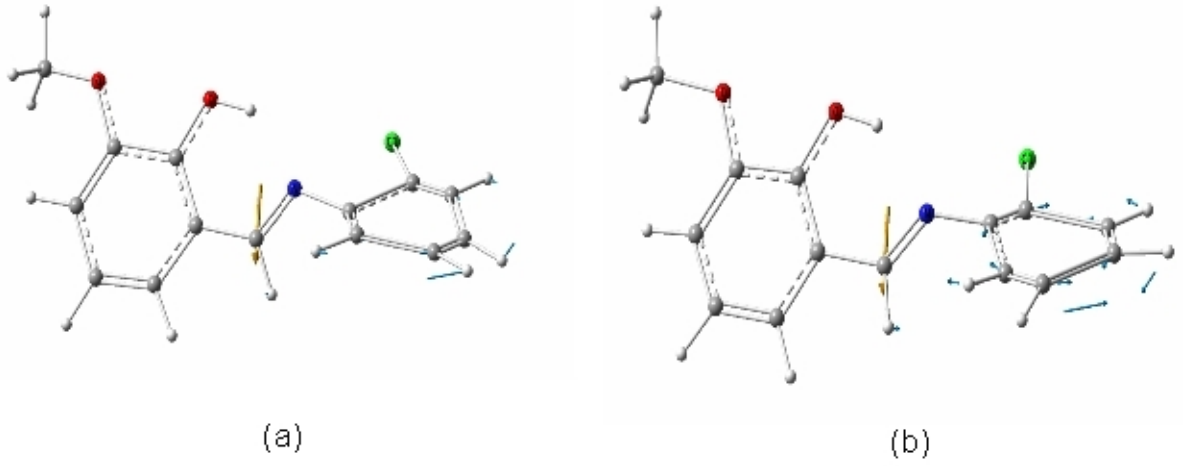


Şekil 4.13. HF/6-311 G(d) ile 40 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi

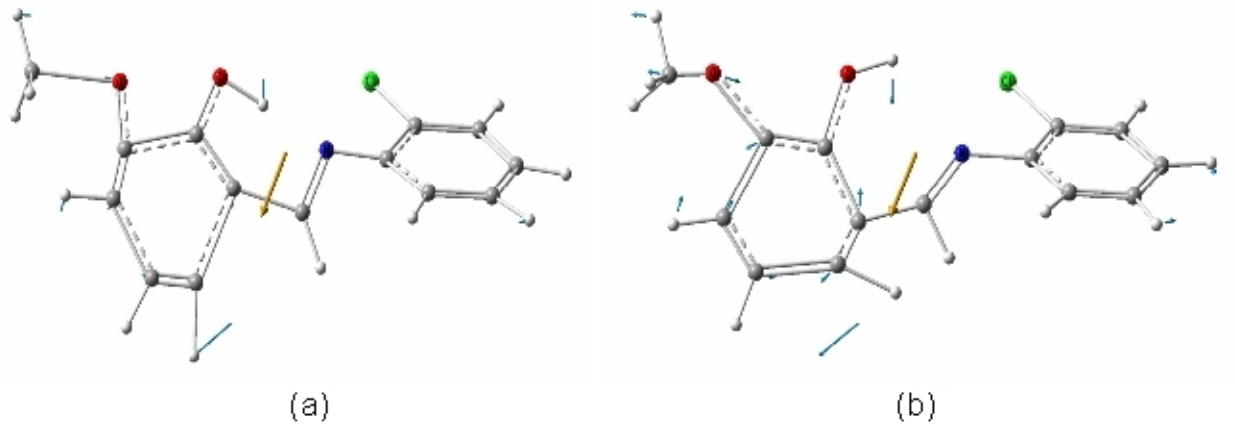


Şekil 4.14. HF/6-311 G(d) ile 44 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi

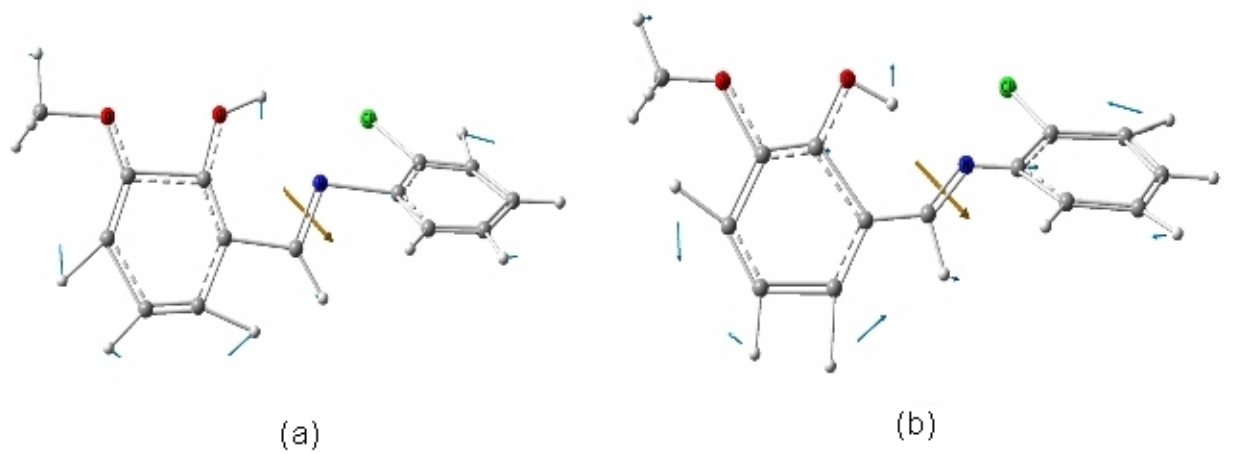




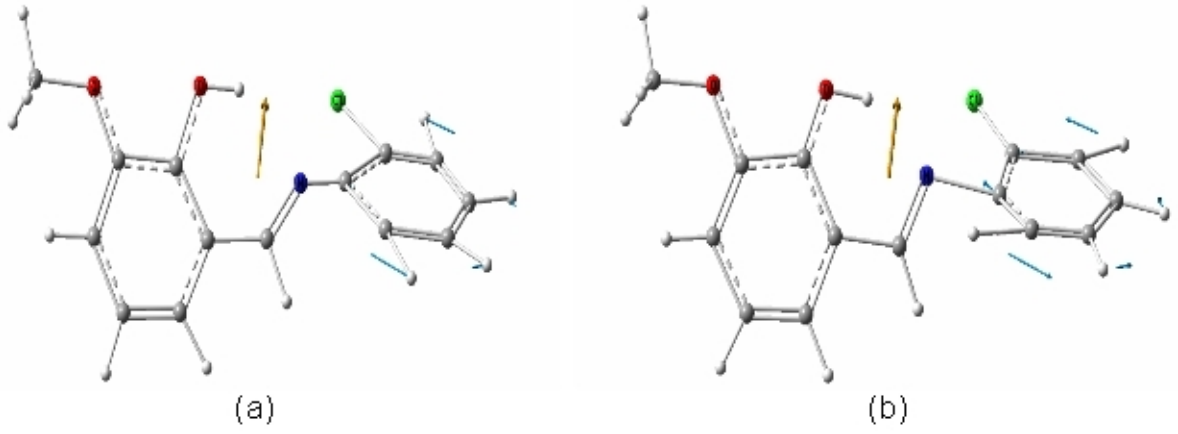
Şekil 4.15. HF/6-311 G(d) ile 46 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



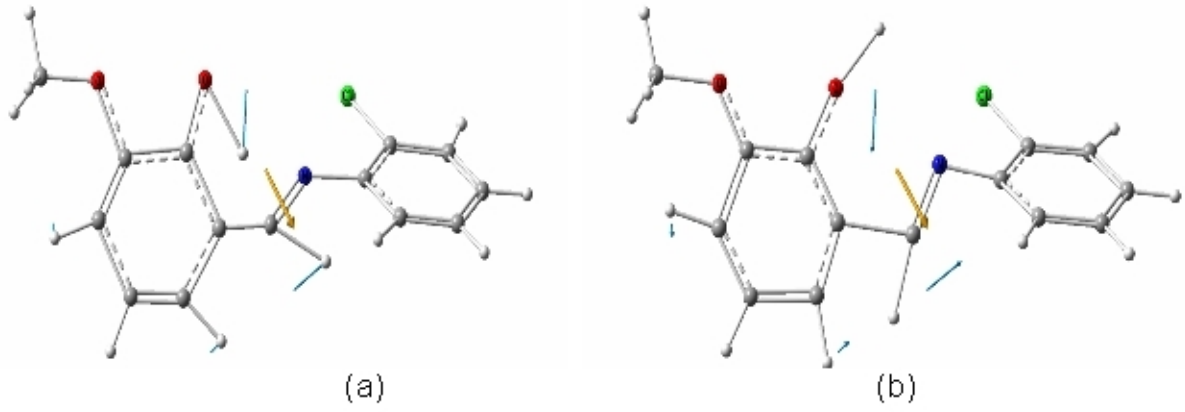
Şekil 4.16. HF/6-311 G(d) ile 49 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



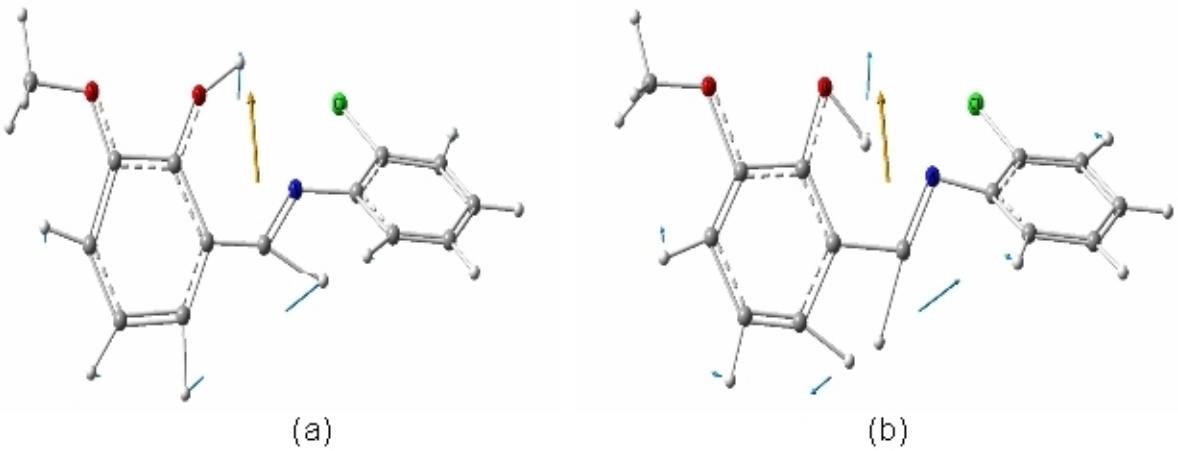
Şekil 4.17. HF/6-311 G(d) ile 54 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



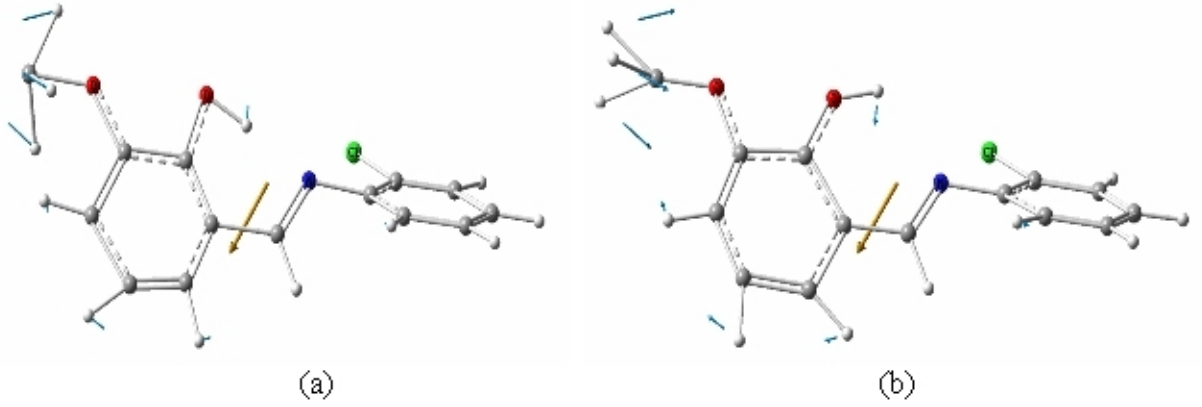
Şekil 4.18. HF/6-311 G(d) ile 56 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



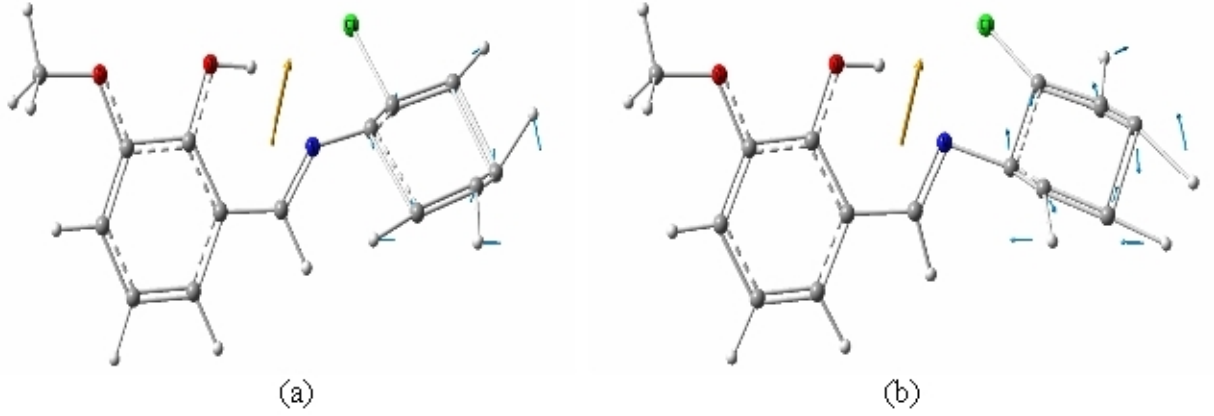
Şekil 4.19. HF/6-311 G(d) ile 59 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



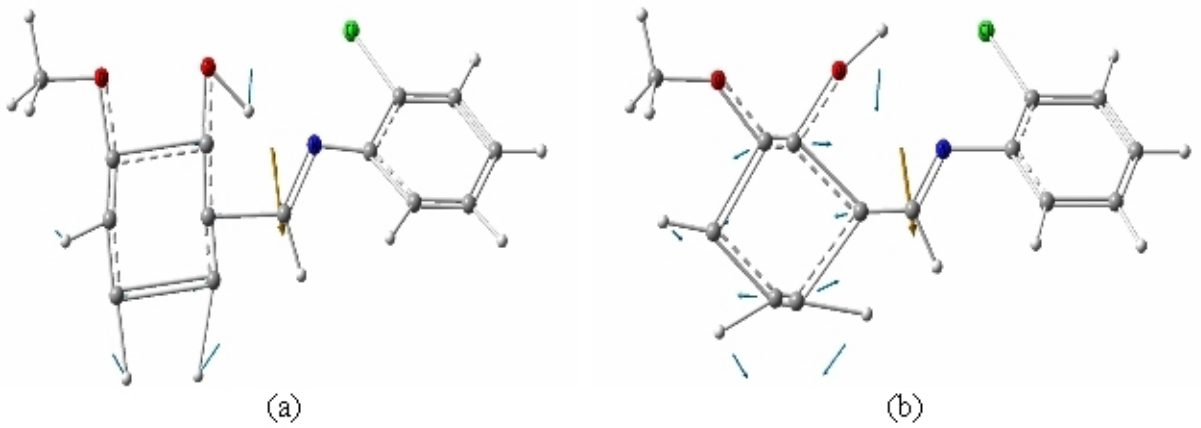
Şekil 4.20. HF/6-311 G(d) ile 60 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



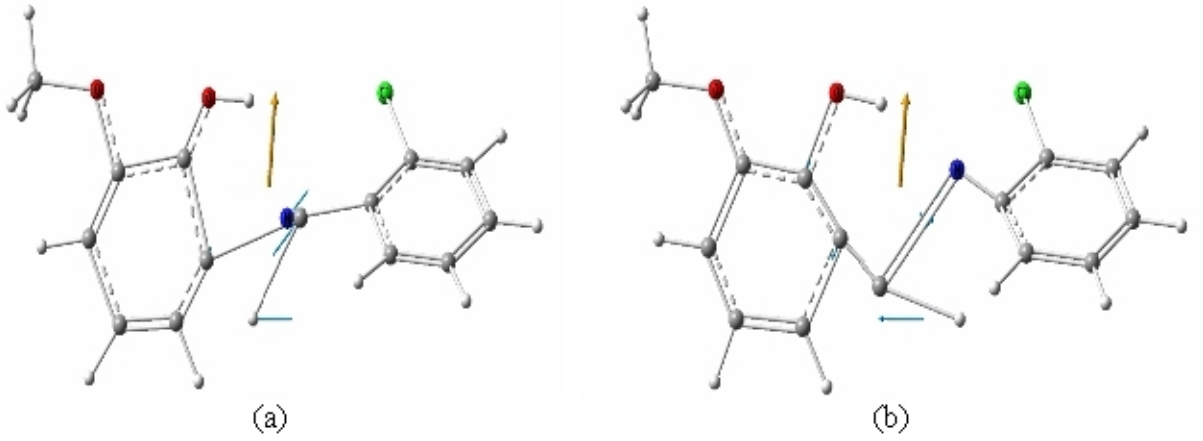
Şekil 4.21. HF/6-311 G(d) ile 63 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



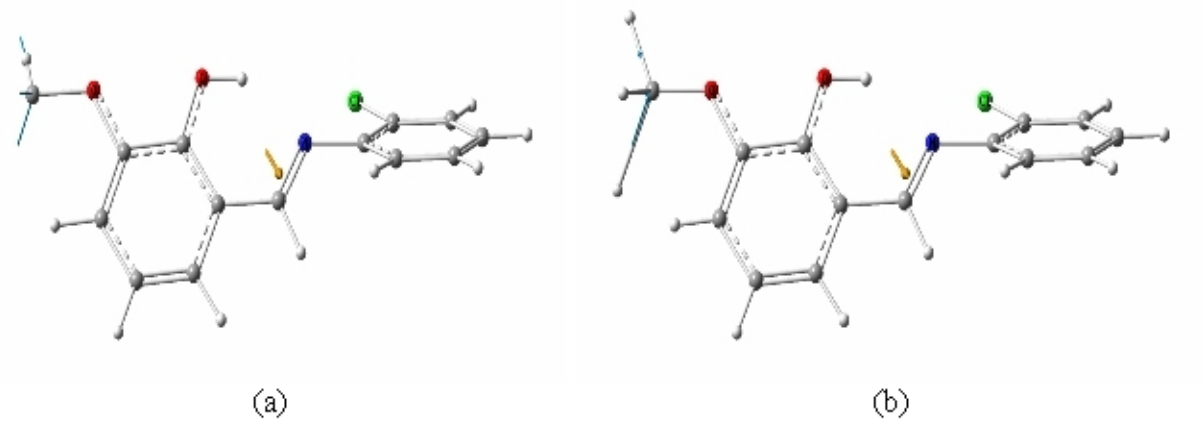
Şekil 4.22 HF/6-311 G(d) ile 68 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



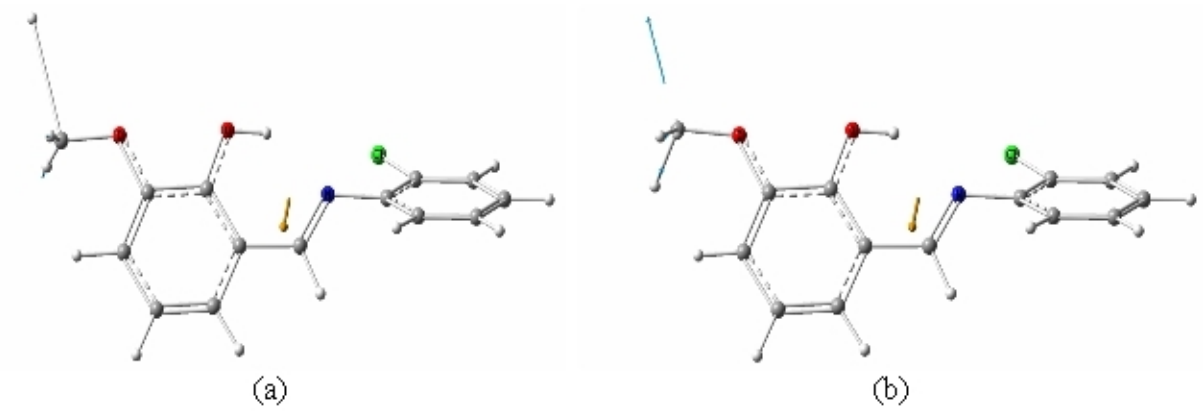
Şekil 4.23 HF/6-311 G(d) ile 71 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



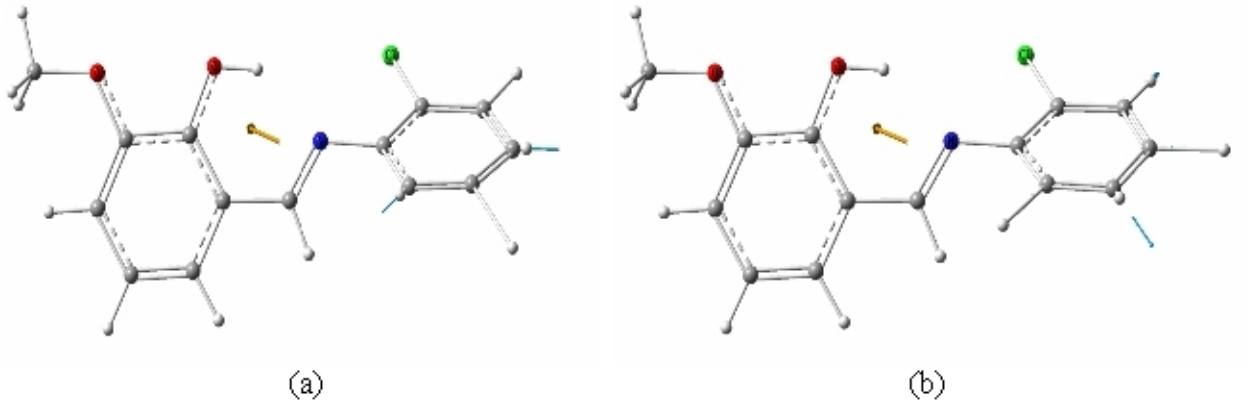
Şekil 4.24 HF/6-311 G(d) ile 72 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



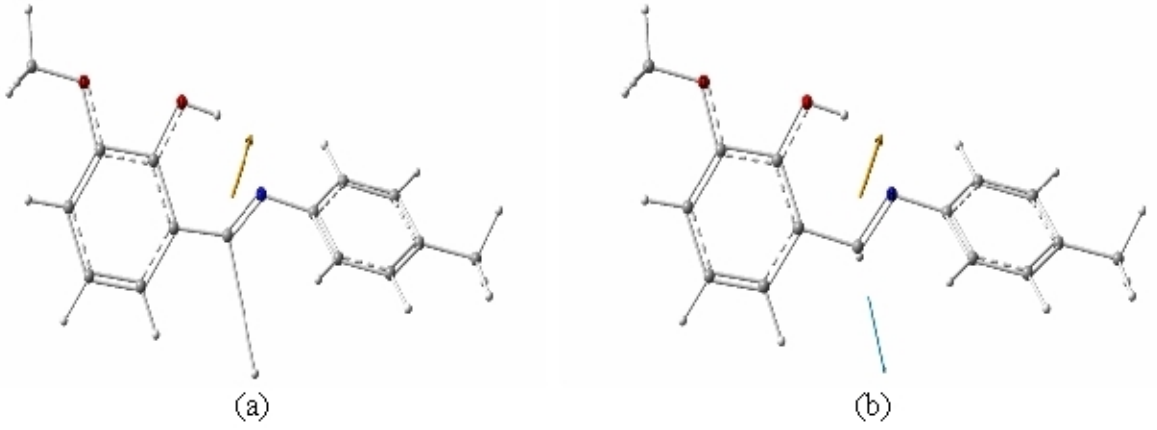
Şekil 4.25. HF/6-311 G(d) ile 73 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



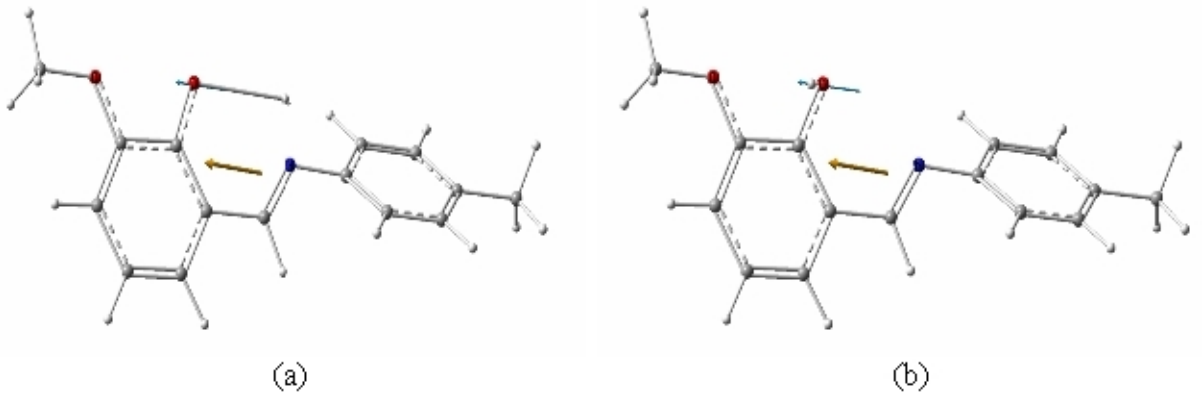
Şekil 4.26. HF/6-311 G(d) ile 76 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



Şekil 4.27. HF/6-311 G(d) ile 78 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



Şekil 4.28. HF/6-311 G(d) ile 83 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



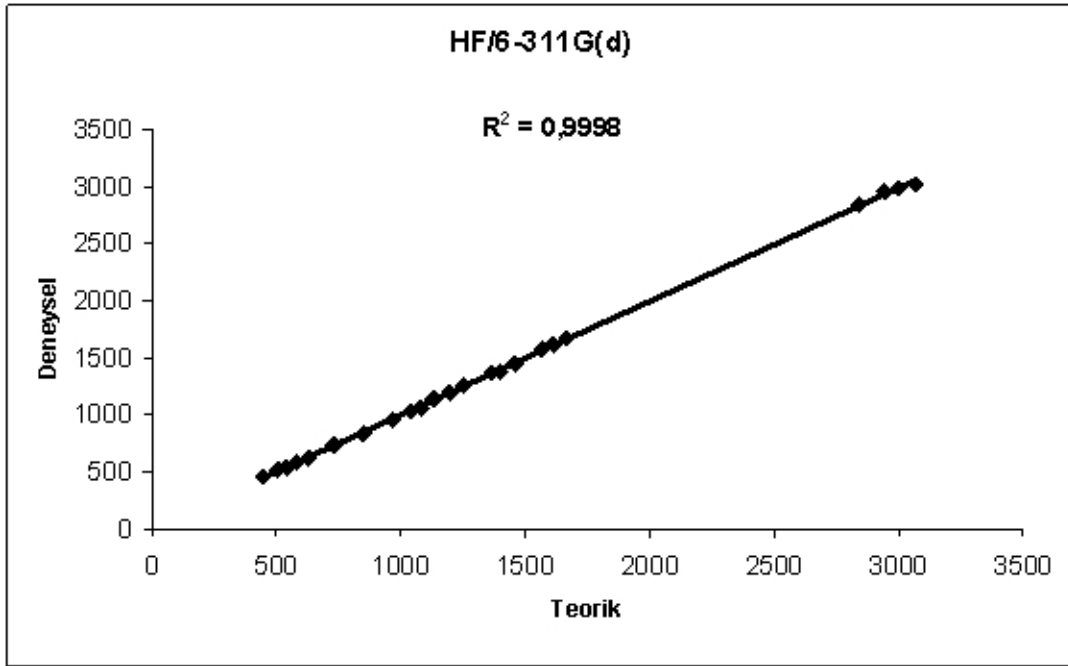
Şekil 4.29. HF/6-311 G(d) ile 93 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi

#### 4.4.2. HF ve B3LYP metodları ve setlerine ait titreşim çizelge ve korelasyon grafikleri

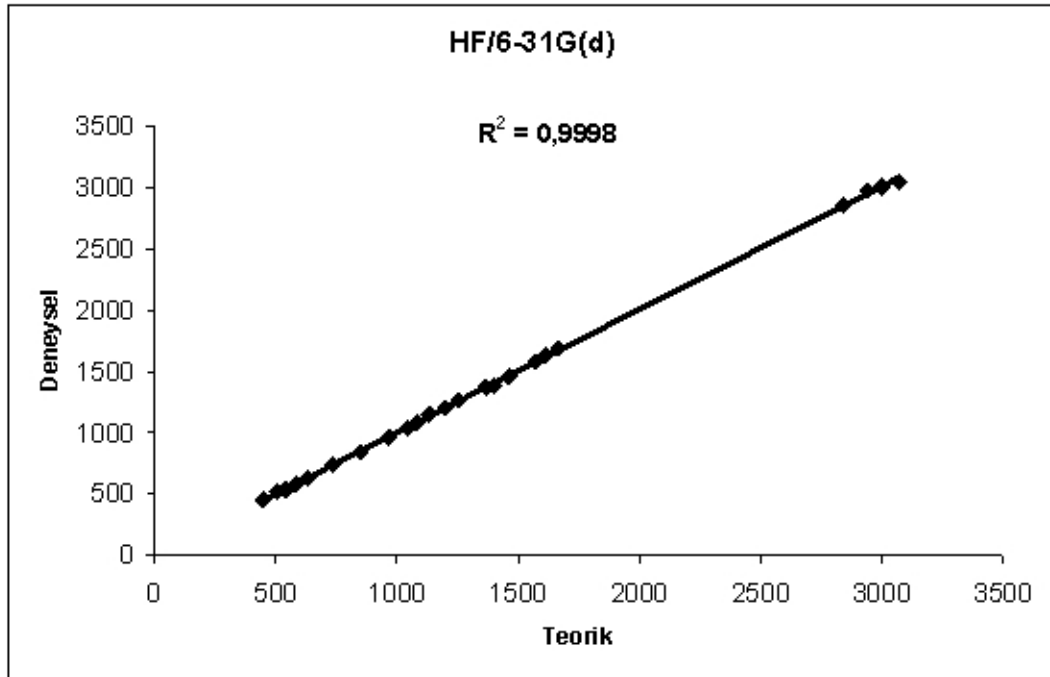
Çizelge 4.2. Schiff bazı molekülünün HF metodu ve dört temel set ile yapılan titreşim işaretlemeleri ve oranlanmış teorik verilerle deneysel değerlerin kıyası

Titreşim No	Mod tasviri	Titreşim Deneysel Değerleri	Hartree-Fock (HF)							
			TEMEL SETLER							
			6-31G(d)		6-31 G(d)		3-21 G(d)		LANL2DZ	
Teorik	Teorik x 0,8929	Teorik	Teorik x 0,8929	Teorik	Teorik x 0,8845	Teorik	Teorik x 0,8845			
18	Halka I [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]	448	508	454	511	456	533	471	513	454
21	Halka I, II [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]	507	582	520	583	521	606	536	587	519
22	$\nu(\text{Halka I}) + \text{Halka II } [\nu(\text{C}=\text{C})]$	540	599	535	599	535	625	553	605	535
25	Halka I [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ] + Halka II [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]	582	651	581	647	578	690	610	663	586
27	Halka II [ $\nu(\text{OH})$ ]	629	698	623	705	629	760	672	737	652
31	Halka I, II [ $\nu(\text{C}=\text{H})$ ]	733	823	735	829	740	886	784	858	759
35	D(Halka I, II) + Halka I, II [ $\nu(\text{C}=\text{H})$ ] + $\nu(\text{C}=\text{N})$	849	935	835	939	838	968	856	931	824
40	Halka I [ $\nu(\text{C}=\text{H})$ ] + Halka II [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ]	968	1069	955	1078	962	1140	1008	1119	990
44	D(Halka I) + Halka I [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ] + $\nu(\text{C}=\text{H})$	1041	1156	1032	1164	1039	1189	1052	1154	1021
46	Halka I [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]	1082	1190	1063	1210	1080	1211	1071	1204	1065
49	Halka II [ $\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{C}=\text{H})$ ] + $\nu(\text{O}-\text{CH}_3) + \delta(\text{O}-\text{H})$ + Halka I [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ]	1134	1277	1140	1288	1150	1272	1125	1277	1130
54	Halka I [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ] + $\nu(\text{Halka I})$ + Halka II [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ] + $\delta(\text{O}-\text{H})$	1198	1341	1197	1349	1205	1345	1190	1349	1193
56	Halka I [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ]	1252	1409	1258	1417	1265	1400	1238	1392	1231
59	Halka II [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ] + $\delta(\text{O}-\text{H})$ , $\delta(\text{C}=\text{H})$	1367	1531	1367	1539	1374	1536	1359	1516	1341
60	Halka II [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ] + $\delta(\text{O}-\text{H})$ , $\delta(\text{C}=\text{H})$	1398	1542	1377	1548	1382	1547	1368	1541	1363
63	Halka II [ $\delta(\text{C}=\text{H})$ ] + $\delta(\text{O}-\text{H})$ + $\delta(\text{CH}_3)$	1460	1623	1449	1632	1457	1631	1443	1615	1429
68	Halka I [ $\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{C}=\text{H})$ ]	1568	1759	1571	1770	1580	1738	1537	1760	1557
71	Halka II [ $\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{C}=\text{H})$ ] + $\delta(\text{O}-\text{H})$	1612	1812	1618	1823	1628	1795	1588	1814	1605
72	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{C}=\text{H})$	1665	1875	1674	1891	1688	1835	1623	1851	1637
73	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2841	3178	2838	3201	2858	3193	2824	3208	2838
76	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	2941	3307	2953	3329	2972	3318	2935	3367	2978
78	Halka I [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$ ]	3000	3344	2986	3366	3006	3364	2976	3392	3000
83	$\nu(\text{C}=\text{H})$	3069	3386	3023	3408	3043	3404	3011	3434	3037
84	$\nu(\text{O}-\text{H})$	3414					3570	3158		
		3485			3898	3481			3803	3364
		3554	3985	3558						

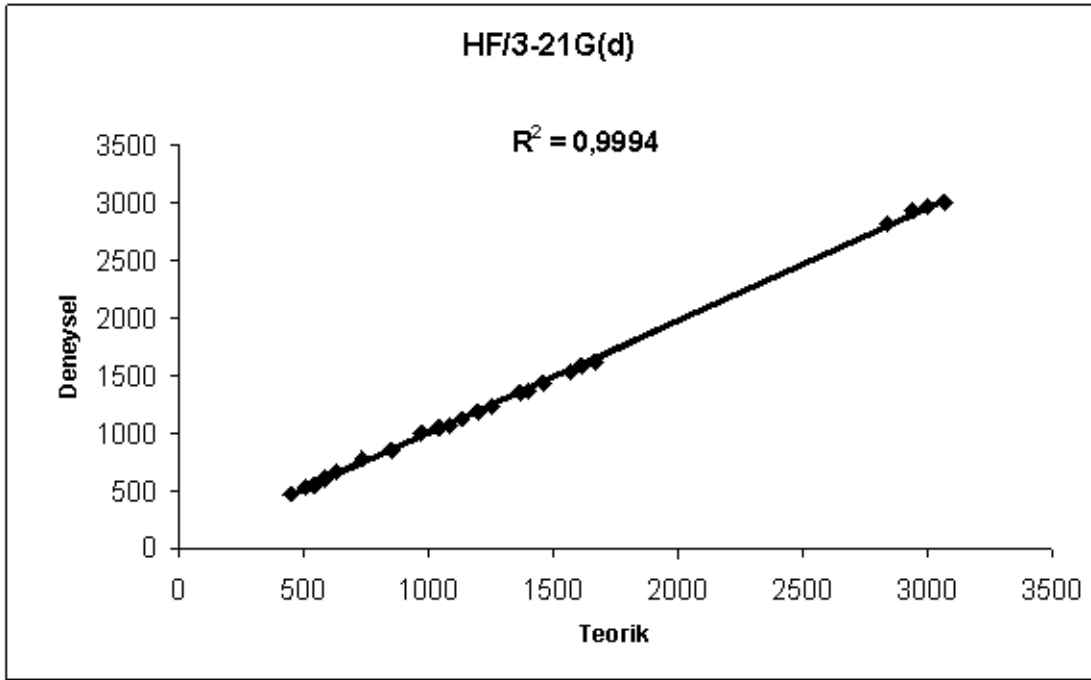
Halka I : Anilin  $\nu$  : Düzlem dışı bükülme  $\nu_{\text{sym}}$  : Simetrik gerilme af: Alifatik D: Halka deformasyonu  
Halka II : o-Vanilin  $\delta$  : Düzlem içi bükülme  $\nu_{\text{asym}}$  : Asimetrik gerilme ar: Aromatik M: Makaslama  $\delta$ : Şişimsiy



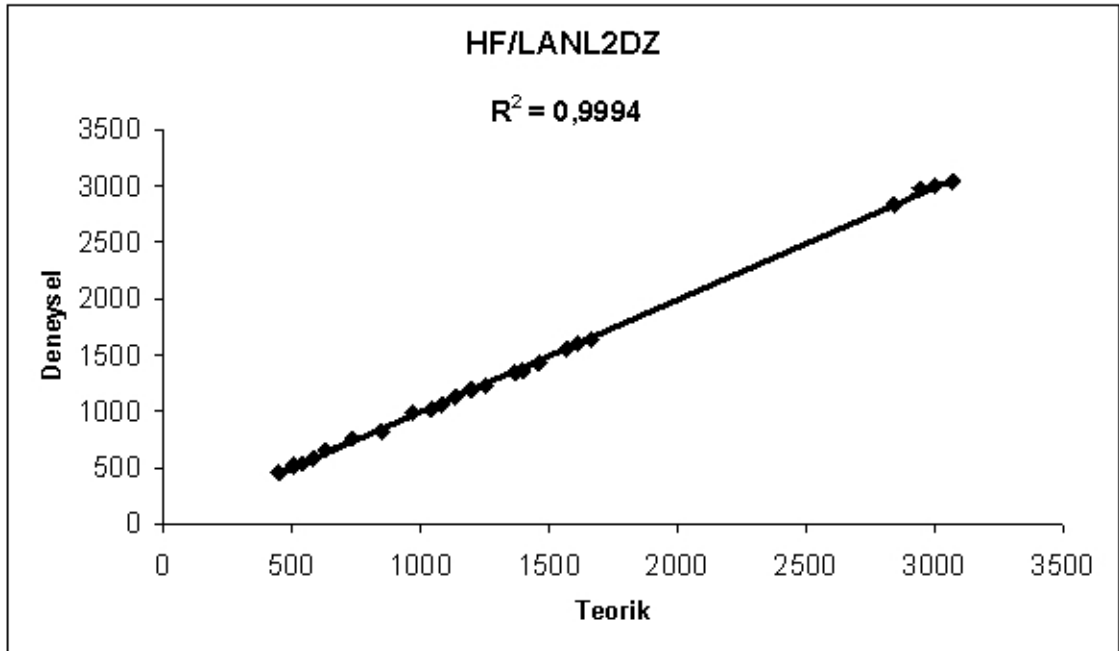
Şekil 4.29. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.30. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.31. HF/3-21 G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



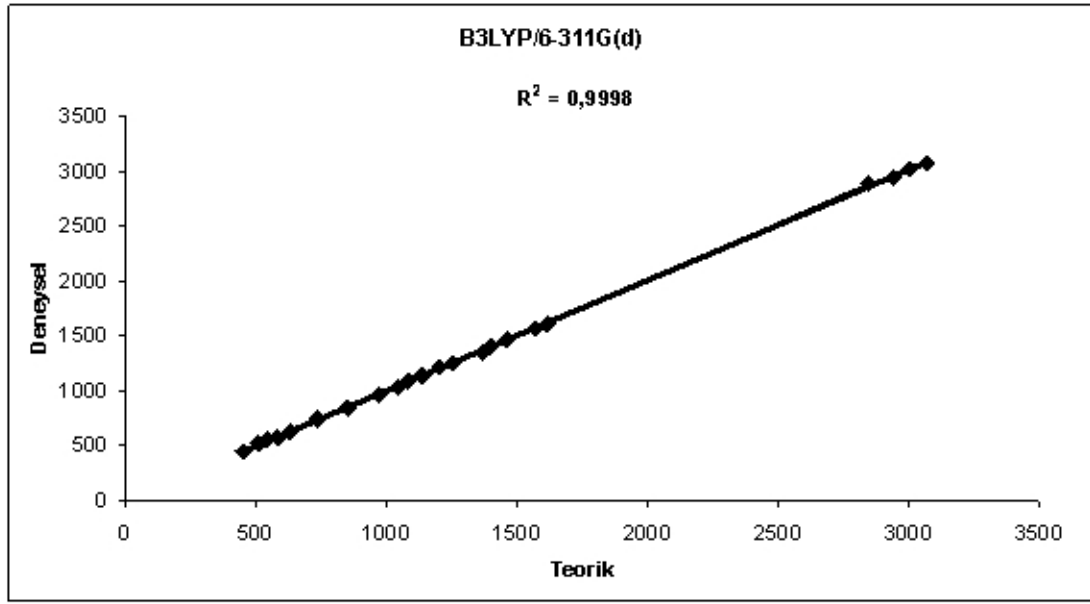
Şekil 4.32. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerinin korelasyon grafiği



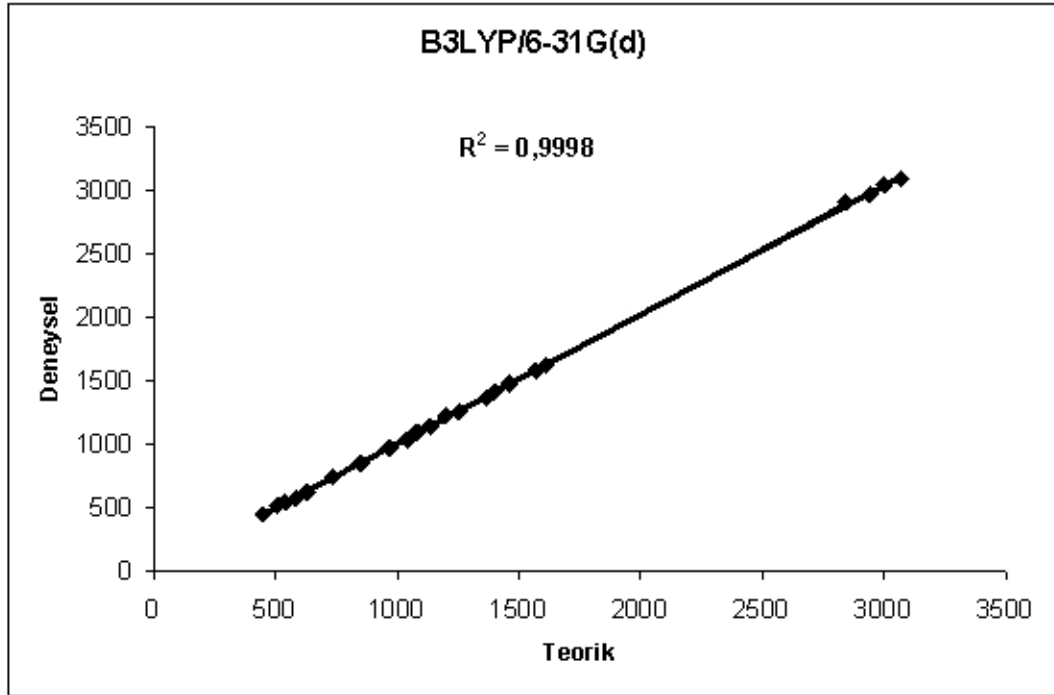
Çizelge 4.3. Schiff bazı molekülünün DFT-B3LYP metodu ve dört temel set ile yapılan titreşim işaretlemeleri ve oranlanmış teorik verilerle deneysel değerlerin kıyası.

Titreşim No	Mod tasviri	Deneysel Titreşim Değerleri	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
18	Halka I [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]	448	464	446	465	447	479	453	466	441
21	Halka I, II [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]	507	540	519	540	519	560	529	541	511
23	$\nu(\text{Halka I}) + \text{Halka II } [\nu(\text{C}_{\text{ar}}=\text{C})]$	540	566	554	565	543	594	561	572	541
25	Halka I [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ] + Halka II [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]	582	597	574	597	574	620	586	599	566
26	$\nu(\text{Halka I}) + \nu(\text{Halka II})$	629	646	921	646	621	663	627	643	608
31	Halka I+Halka II [ $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ ]	733	769	739	772	742	773	757	790	747
37	D(Halka I, II) + Halka I, II [ $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ ] + $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$	849	881	845	883	849	976	923	962	909
42	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}) + \text{Halka II } [\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})]$	968	1001	962	1008	969	1034	977	1024	968
44	D(Halka I) + Halka I [ $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ ]	1041	1072	10031	1077	1035	1092	1032	1065	1007
46	Halka II [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ] + Halka II [ $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ ] + $\nu(\text{O}-\text{CH}_3) + \delta(\text{O}-\text{H})$	1082	1130	1086	1140	1096	1125	1063	1112	1051
48	Halka II [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]	1134	1182	1136	1185	1139	1169	1105	1155	1092
53	Halka I [ $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ ] + $\delta(\text{C}_{\text{af}}-\text{H})$ Halka II [ $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}) + \nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{OH})$ ]	1198	1264	1215	1273	1224	1267	1198	1263	1194
55	Halka I [ $\delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ ]	1252	1299	1249	1306	1255	1301	1230	1301	1230
59	$\delta(\text{C}_{\text{af}}-\text{H}) + \text{Halka II } \delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$	1367	1409	1354	1417	1362	1399	1322	1406	1329
60	Halka II [ $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}) + \delta(\text{O}-\text{H})$ ] + $\xi(\text{CH}_3)$	1398	1458	1402	1470	1413	1455	1375	1460	1380
66	Halka II $\nu(\text{CH}_3)$	1460	1523	1464	1534	1475	1555	1470	1517	1434
70	Halka I, II [ $\nu(\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}) + \text{Halka } \delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ ]	1568	1630	1567	1643	1579	1626	1537	1632	1543
72	Halka I [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ Halka I, II $\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{O}-\text{H})$	1612	1671	1606	1683	1618	1662	1571	1672	1580
73	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2841	3004	2888	3020	2903	2489	2353	2808	2654
75	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	2941	3061	2943	3078	2959	3072	2904	3085	2916
76	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	3000	3144	3022	3160	3038	3074	2906	3106	2936
81	Halka II $\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$	3069	3192	3068	3213	3089	3215	3039	3217	3041
84	$\nu(\text{O}-\text{H})$	3414								
		3485						3242	3064	

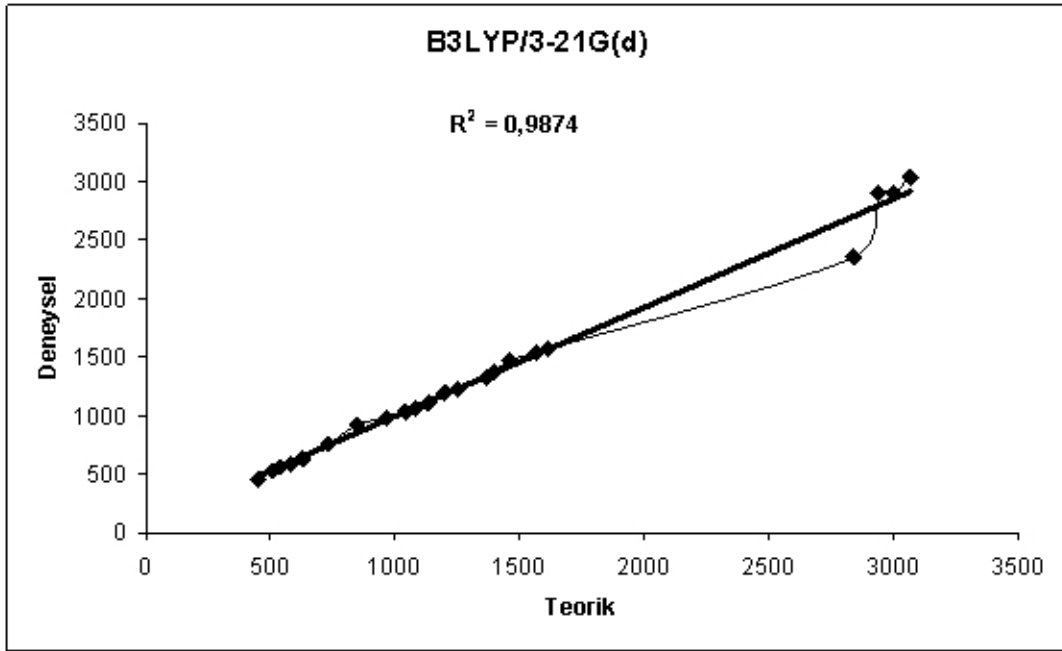
Halka I : Anilin,  $\nu$  : Düzlem dışı bük.,  $\nu_{\text{sym}}$  : Simetrik ger., D: Halka deformasyonu., af: Alifatik  
Halka II : o-Vanilin  $\delta$  : Düzlem içi bükülme  $\nu_{\text{asym}}$  : Asimetrik gerilme ar: Aromatik  
M: Makaslama  $\xi$ : Şemsiye



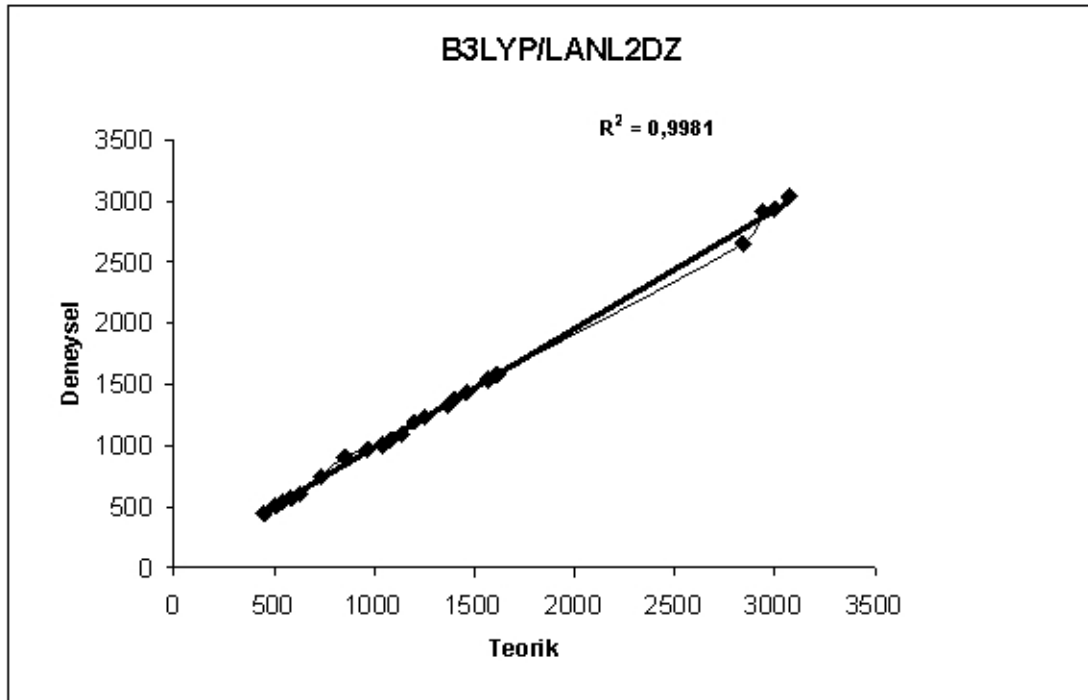
Şekil 4.33. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.34. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.35. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği

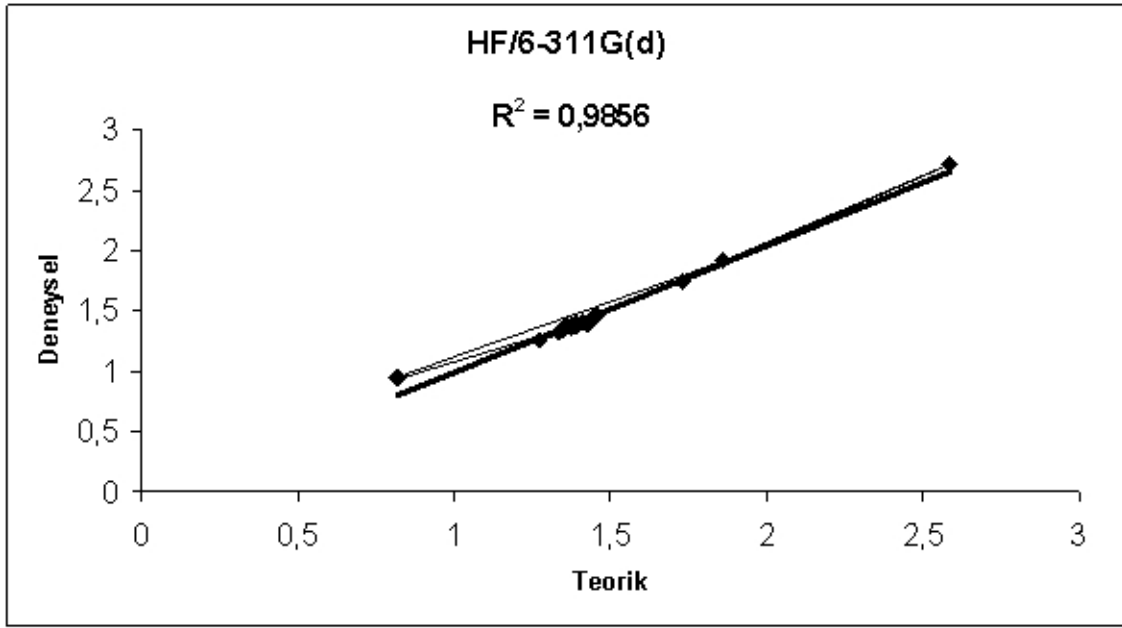


Şekil4.36. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği

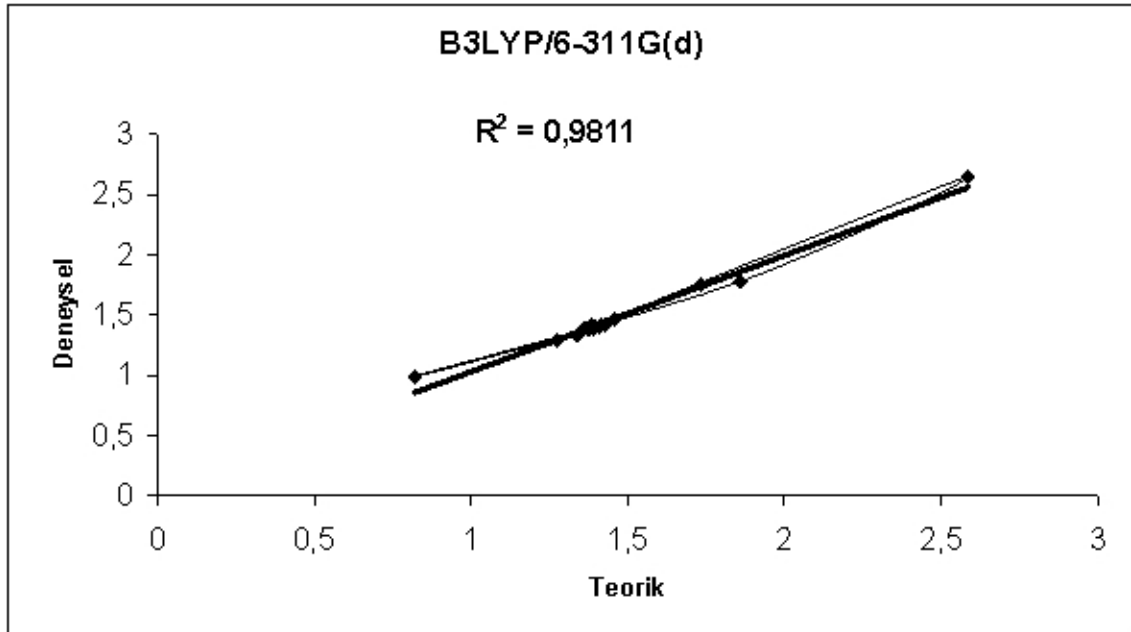
## 4.4.3. Molekülün bağ açısı ve uzunluklarına ait çizelgeler ve korelasyon grafikleri

Çizelge 4.4. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı bağ uzunluğu değerleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik değerlerin kıyaslanması

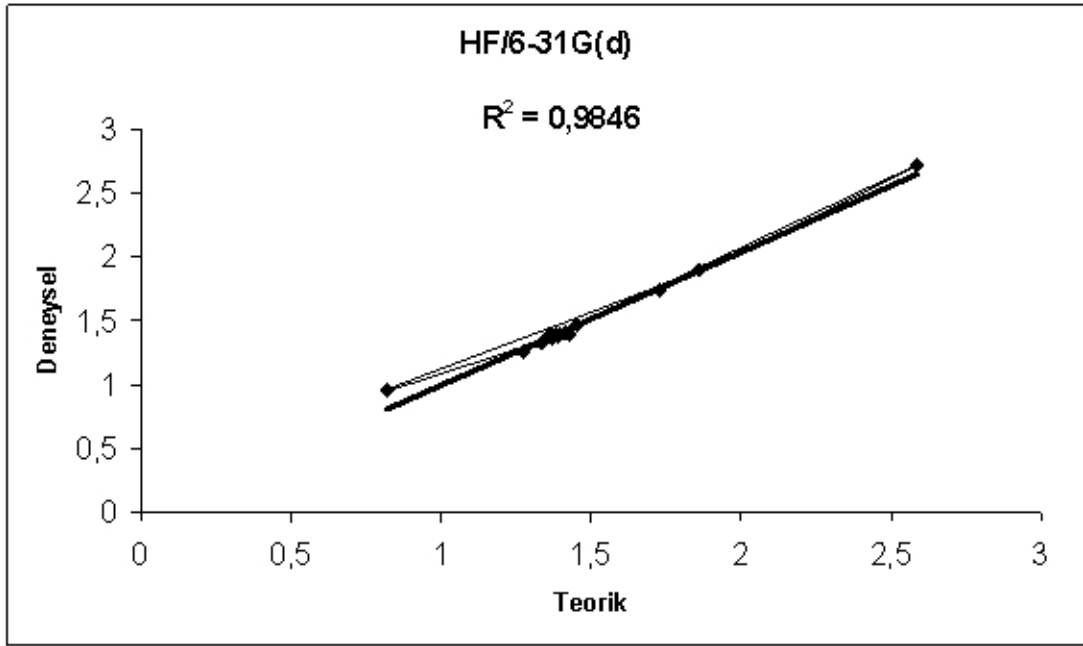
Bağ Adı	Deneysel Bağ Uzunluğu	HF				B3LYP			
		TEMEL SETLER				TEMEL SETLER			
		6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ	6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ
		Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik
C <sub>1</sub> -Cl	1.731	1.742	1.741	1.742	1.796	1.755	1.755	1.755	1.815
O <sub>2</sub> -C <sub>9</sub>	1.337	1.326	1.328	1.344	1.354	1.335	1.339	1.344	1.361
O <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>	1.346	1.343	1.346	1.367	1.371	1.358	1.361	1.382	1.389
N <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1.275	1.259	1.262	1.268	1.278	1.288	1.293	1.306	1.314
O <sub>1</sub> -C <sub>14</sub>	1.428	1.395	1.397	1.434	1.432	1.417	1.417	1.458	1.455
N <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	1.41	1.403	1.403	1.407	1.413	1.400	1.400	1.408	1.414
O <sub>2</sub> -H-N <sub>1</sub>	0.82	0.95	0.96	0.98	0.97	0.99	1.00	1.054	1.027
H-N <sub>1</sub>	1.86	1.92	1.9	1.82	1.89	1.78	1.76	1.588	1.641
O <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	2.585	2.72	2.72	2.65	2.68	2.651	2.647	2.54	2.56
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.387	1.392	1.394	1.39	1.396	1.406	1.409	1.408	1.415
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.374	1.381	1.382	1.379	1.387	1.382	1.392	1.392	1.4
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.388	1.384	1.385	1.383	1.394	1.392	1.395	1.395	1.408
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.362	1.383	1.383	1.382	1.394	1.393	1.395	1.397	1.408
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.378	1.383	1.384	1.381	1.392	1.39	1.392	1.392	1.403
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.395	1.391	1.392	1.39	1.402	1.404	1.407	1.407	1.419
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.455	1.466	1.465	1.457	1.465	1.448	1.448	1.439	1.451
C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	1.415	1.405	1.406	1.402	1.409	1.413	1.415	1.416	1.423
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1.385	1.391	1.393	1.388	1.402	1.414	1.417	1.419	1.429
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1.414	1.411	1.412	1.408	1.411	1.419	1.421	1.424	1.428
C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	1.391	1.373	1.374	1.368	1.385	1.389	1.391	1.384	1.402
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1.374	1.364	1.365	1.364	1.378	1.376	1.379	1.377	1.391



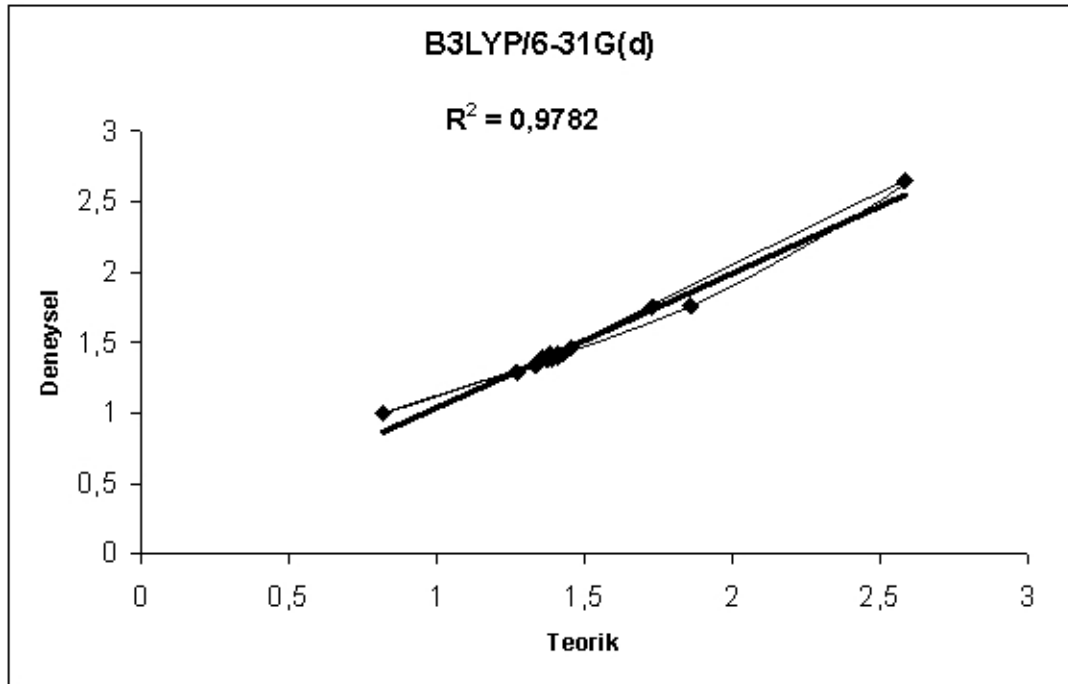
Şekil 4.37. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



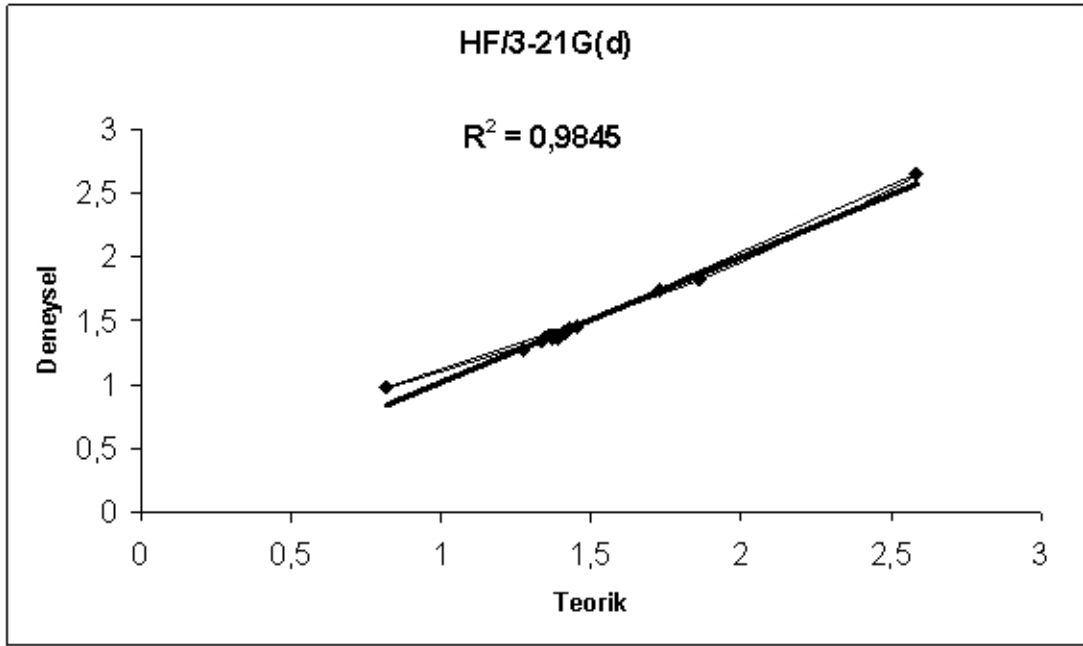
Şekil 4.38. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



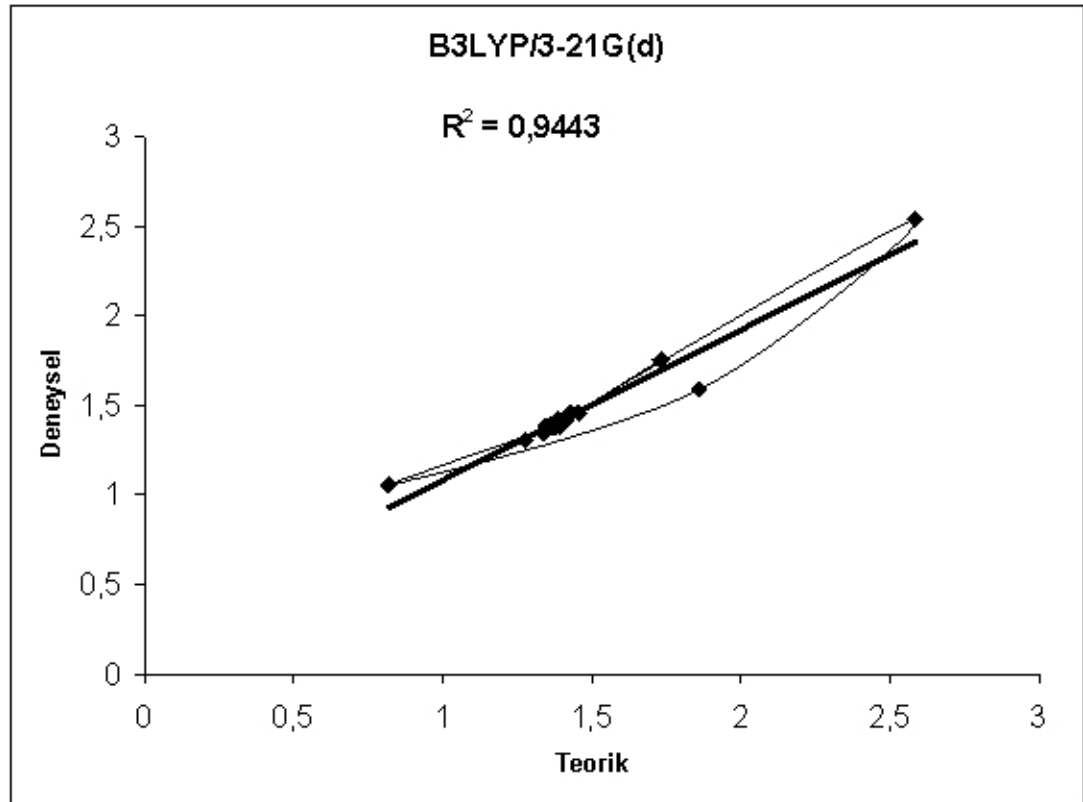
Şekil 4.39. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



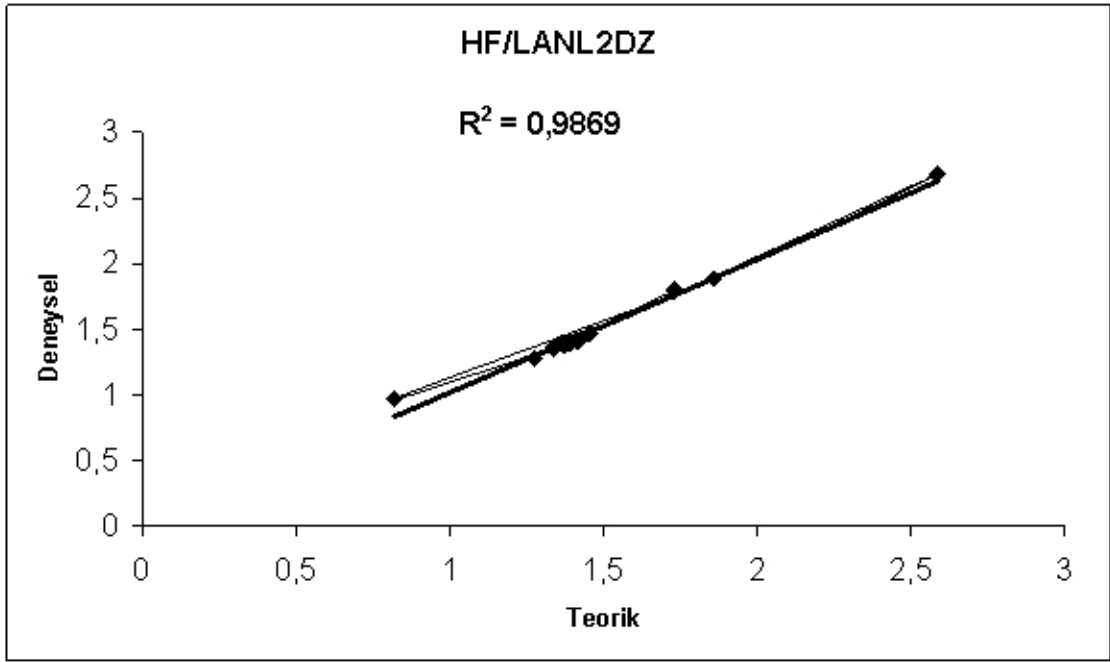
Şekil 4.40. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



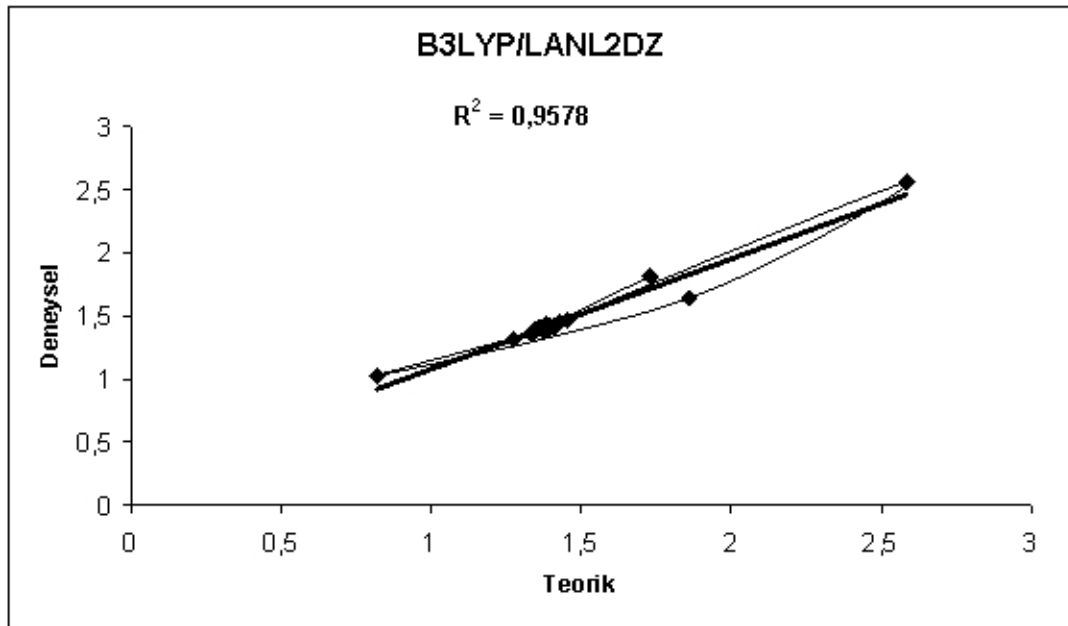
Şekil 4.41. HF/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



Şekil 4.42. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



Şekil 4.43. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



Şekil 4.44. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği (Atalay, 2006).



Çizelge 4.5. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı bağ açısı değerleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik değerlerin kıyaslanması

Açı adı	Bağ 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>10</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>14</sub>	116.9	119.7	119.5	120.5	121.3	118.0	118.0	117.6	118.4
C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	122.4	120.2	120.2	123.2	122.8	121.1	121.1	123	122.8
Cl <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	118.7	120.1	120.2	120	120	119.8	119.9	119.5	119.6
N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	118	119.9	119.9	119.1	119.9	119.6	119.6	119.2	119.8
N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	124.7	122.1	122.1	122.7	122.2	122.8	122.8	123.1	122.8
N <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	120.9	123.9	123.8	123.4	123.2	122.7	122.7	121.8	121.5
O <sub>2</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	123.3	123.9	123.8	123.5	122.9	122.3	123.1	122.5	121.6
O <sub>2</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	117.1	126.9	126.9	117.7	117.8	117.8	117.6	119	119.3
O <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	126.6	125.2	125.2	124.9	124.2	125.4	125.4	125.7	124.9
O <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>9</sub>	114.7	115.2	125.1	115.3	115.9	114.9	114.9	114.6	115.4
O <sub>2</sub> -H-N <sub>1</sub>	146	141	141.9	140.3	138	145.2	146.3	147.4	146.3

Çizelge 4.6. Schiff bazı molekülünün HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik termodinamik değerleri.

	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	164.6	165.5	165.9	165.7	154.2	154.9	154.9	154.5
CV Cal/mol-K	56.1	55.8	54.4	55.6	60.0	59.8	58.4	59.5
S Cal/mol-K	125.0	124.9	123.7	125.5	127.9	127.7	126.5	128.0
Zero-Point Vibrational Kcal/mol	155.4	156.2	156.9	156.5	144.5	145.2	145.2	144.8
Toplam elektronik ve ZPE	-1200.7	-1200.5	-1194.3	-755.5	-1206.1	-1205.7	-1199.7	-760.5
Toplam elektronik ve Thermal eng.	-1200.7	-1200.5	-1194.3	-755.5	-1206.1	-1205.9	-1199.7	-760.5
Toplam elektronik ve Thermal Entalpi	-1200.7	-1200.5	-1194.3	-755.5	-1206.1	-1205.9	-1199.7	-760.5
Elektronik ve Thermal Toplam serbest Eng.	-1200.7	-1200.6	-1194.4	-755.6	-1206.1	-1205.9	-1199.7	-760.5

Çizelge 4.7. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı dihedral açı değerleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik değerlerin kıyaslanması

Dihedral Açı	Deneysel Dihedral Bağ Açı	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>6</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	-179.1	178.2	178.1	177.9	177.9	176.7	176.7	176.8	176.6
C <sub>7</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	11.8	-48.98	-48.5	-37.5	-43.3	-41.2	-38.8	-30.6	-33.8
C <sub>7</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	-170.5	134.1	134.5	144.1	139.9	142.1	144.3	151.1	149.6
Cl <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	178.8	-179.99	-179.9	180	-180	-179.7	-179.7	-179.8	-179.7
Cl <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</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>	1.2	-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	1.02	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

#### 4.4.4. Hesaplanan teorik değerlerin deneysel verilerle tartışması

Teorik veriler 84 toplam titreşim saptadığı halde deneysel verilerde bu kadar titreşim görmek mümkün değildir. Bir kısım titreşimler kullanılan infrared spektrofotometresi, Shimadzu 8300 FT-IR modelinden kaynaklanan nedenlerle gözlenmezken bir kısmı da üst üste çakışmalardan dolayı gözlenmemektedir. Bir diğer neden ise bu titreşimlerden 15 tanesi 400 cm<sup>-1</sup>'de daha düşük enerji bölgesinde çıkmıştır. Kalan 69 titreşimden 23 tanesi deneysel verilerden elde edilmiş ve bunların karşılığı olan titreşimler teorik hesaplamalardan bulunarak kıyas edilmiştir.

Molekül için karakteristik olan bazı bağ uzunluklarını kıyasladığımızda şu sonuçlarla karşılaşılıyor. Deneysel olarak N<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> için gözlenen bağ uzunluğu

1.275 Å iken be değer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.259 Å, 6-31 G(d) için 1.262 Å, 3-21 G(d) için 1.268 Å ve LANL2DZ için 1.278 Å olduğu tesbit edilmiştir. Yalnızca bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun set LANL2DZ'dir. Deneysel olarak N<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> için gözlenen bağ uzunluğu 1.410 Å iken be değer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.403 Å, 6-31 G(d) için 1.403 Å, 3-21 G(d) için 1.403 Å ve LANL2DZ için 1.413 Å olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise en uygun set 3-21 G(d) ve LANL2DZ'dir. Yine bir başka uzunluk olan C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> e baktığımızda gözlenen bağ uzunluğu 1.455 Å iken be değer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.466 Å, 6-31 G(d) için 1.465 Å, 3-21 G(d) için 1.457 Å ve LANL2DZ için 1.465 Å değerlerini okuruz. Bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin 3-21 G(d) olduğu gözlenmektedir. Kendi içinde kıyasladığımızda bağ uzunluklarının cinsine göre uygun set değişebilmektedir. Bu nedenle en uygun seti bulabilmek için tüm değerlerin ortalaması olan korelasyon grafiklerine ihtiyaç vardır. Her setin uygunluğu teorik veri ve deneysel veri için hesaplan korelasyon eğrilerinden daha iyi tesbit edilebilecektir.

Bu üç bağ uzunluğu, N<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, N<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> ve C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, dikkate alındığında B3LYP metodundan elde edilen set değerleri ile kıyaslandığında şu verilere rastlanmıştır. Deneysel olarak N<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> için gözlenen bağ uzunluğu 1.275 Å iken be değer B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.288 Å, 6-31 G(d) için 1.293 Å, 3-21 G(d) için 1.306 Å ve LANL2DZ için 1.314 Å olduğu tesbit edilmiştir. Yalnızca bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun set 6-311 G(d)'dir. Deneysel olarak N<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> için gözlenen bağ uzunluğu 1.410 Å iken be değer B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.400 Å, 6-31 G(d) için 1.400 Å, 3-21 G(d) için 1.408 Å ve LANL2DZ için 1.414 Å olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise en uygun set 3-21 G(d) ve LANL2DZ'dir. Yine bir başka uzunluk olan C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>'e baktığımızda gözlenen bağ uzunluğu 1.455 Å iken be değer B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.448 Å, 6-31 G(d) için 1.448 Å, 3-21 G(d) için 1.439 Å ve LANL2DZ için 1.451 Å değerlerini okuruz. Bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin LANL2DZ olduğu gözlenmektedir. B3LYP metodunda da aynı şeyleri görmekteyiz. Bazı bağlar için bazı setler uygun. Ancak net bir şekilde en uygun seti tavsiye etmek için korelasyon eğrileri bu metod içinde çizilmiştir.

HF ve B3LYP bu üç bağ kapsamında kıyasladığımızda ise deneysel verilere N<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> bağı için HF/LANL2DZ, N<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> bağı için B3LYP/3-21 G(d) ve C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> için HF/ 3-21 G(d)'nin önerilebileceği gözlenmektedir.

HF setleri için korelasyon eğrileri, 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 bakıldığında bağ uzunluğu için en uygun HF seti en büyük değere sahip olan HF/LANL2DZ (R<sup>2</sup> = 0.9869) setidir.

B3LYP metodunun setleri için ise elde edilen korelasyon değerleri ise şöyledir. 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 değere sahip set B3LYP/6-311G(d) ( $R^2 = 0.9811$ )'dir.

Her iki metod arasında bir tercih yapılması durumunda ise HF/LANL2DZ ( $R^2 = 0,9869$ ) setinin değeri B3LYP/6-311G(d) ( $R^2 = 0,9811$ ) setinden daha büyük olduğundan optimizesi yapılan bu molekül için önerilebilecek set HF/LANL2DZ.  $R^2$  değerinin 1'e yakınlaşması derecesinde o setin kullanılabilirliği artmaktadır.

Bağ açıları dikkate alındığında, deneysel veriler;  $C_6-N_1-C_7$  için  $122.4^\circ$ ,  $N_1-C_6-C_1$  için  $118^\circ$ ,  $N_1-C_6-C_5$  için  $124.7$ ,  $N_1-C_7-C_8$  için  $120.9^\circ$  bulunmuştur. Bu açılar için teorik hesaplamaları incelediğimizde şu sonuçların ortaya çıktığını görürüz. Deneysel olarak gözlenen bağ açısı  $C_6-N_1-C_7$  için  $122,4^\circ$  'dir. HF(B3LYP) metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $120.2^\circ$  (121.1), 6-31 G(d) için  $120.2^\circ$  (121.1), 3-21 G(d) için  $123.2^\circ$  (123.0) ve LANL2DZ için  $122.8$  ( $122.8$ )  $^\circ$  olduğu tesbit edilmiştir. Yalnızca bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin HF ve B3LYP için LANL2DZ'dir. Deneysel olarak  $N_1-C_6-C_1$  için gözlenen bağ açısı  $118^\circ$ 'dir. HF(B3LYP) metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $119,9^\circ$ (119,6), 6-31 G(d) için  $119,9^\circ$ (119,6), 3-21 G(d) için  $119,1^\circ$  (119,2) ve LANL2DZ için  $119,9^\circ$  (119,8) olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise her iki metod için en uygun set 3-21 G(d)'dir. Yine bir başka açı olan  $N_1-C_6-C_5$  için gözlenen bağ açısı  $124,7^\circ$ 'dir HF(B3LYP) metodundaki setler için ise ; 6-311 G(d) için  $122,1^\circ$  (122,8), 6-31 G(d) için  $122,1^\circ$  (122,8), 3-21 G(d) için  $122,7^\circ$ (123,1) ve LANL2DZ için  $122,2^\circ$  (122,8)'dir. Bu açıyı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin 3-21 G(d) olduğu gözlenmektedir.  $N_1-C_7-C_8$  için açı deneysel olarak  $120,9^\circ$  bulunmuştur. HF(B3LYP) metodundaki setler için; 6-311 G(d) için  $123,9^\circ$  (122,7), 6-31 G(d) için  $123,8^\circ$  (122,7), 3-21 G(d) için  $123,4^\circ$  (121,8) ve LANL2DZ için  $123,2^\circ$  (121,5) olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise en uygun set ve metod B3LYP/LANL2DZ olarak gözlenmektedir ancak bu farklar koprelasyon eğrisinde farklılığa neden olmayacak kadar az olduğundan açığa ait korelasyon eğrileri çizmek anlamsız olacağından çizilmemiştir. Ayrıca Dihedral açılarda da benzer özellik gözleendiğinden korelasyon grafikleri alınmamıştır.

Bağ uzunluğu verileri, bağ açısı verileri ve dihedral açı değerlerinin korelasyon sonuçlarındaki benzerlikler ve yakınlıklar molekülün herhangi bir özelliğinin incelenmesinde HF ve B3LYP metodunun uygunluğunu ve bu metodlarla birlikte bu dört setin molekül incelemesi için uygun olacağını kanıtlamaktadır. Bu iki metod bu dört set ile kullanıldığında molekülün teorik çalışmalarla birçok özelliğinin incelenebileceğini göstermektedir (Özhamam, 2007).

Bu özellikler çalışmamızda olduğu gibi frekans hesaplamaları, elektronik geçiş hesaplamaları, molekülde orbital dağılımı çalışmaları, kararlılık enerjisi hesaplamaları ve termokimyasal hesaplamalar olabilir.

Bu metodlarla yapılan frekans hesaplamalarına gelince; seçtiğimiz bazı titreşimleri (fundamental) inceleyeceğiz.  $1198\text{ cm}^{-1}$ ,  $1398\text{ cm}^{-1}$ ,  $2941\text{ cm}^{-1}$  ve  $3414\text{ cm}^{-1}$  titreşim piklerini incelediğimizde şu sonuçlara varmak mümkündür. 54 numaralı ve Halka I [ $\delta(C_{ar}-H)+\nu(Halka\ I)$ ]+Halka II [ $\delta(C_{ar}-H)]+\delta(O-H)$ ] ait  $1198\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>'de gözlenen titreşiminin HF metodunun farklı setlerle titreşimleri; 6-311 G(d) için 1197 cm<sup>-1</sup>, 6-31 G(d) için 1205 cm<sup>-1</sup>, 3-21 G(d) için 1190 cm<sup>-1</sup> ve LANL2DZ için 1193 cm<sup>-1</sup> olduğu hesaplanmıştır. Bu titreşim B3LYP metodunun aynı setleri için Halka I [ $\delta(C_{ar}-H)+\nu(Halka I)$ ]+Halka II [ $\delta(C_{ar}-H)+\delta(O-H)$ ] titreşimine ait olup setler için; 6-311 G(d) için 1215 cm<sup>-1</sup>, 6-31 G(d) için 1224 cm<sup>-1</sup>, 3-21 G(d) için 1198 cm<sup>-1</sup> ve LANL2DZ için 1194 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. 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 kullanılmıştır. B3LYP'de ise 6-311 G(d) ve 6-31 G(d) için 0,9613, 3-21 G(d) için 0,9452 ve LANL2DZ için 0,9587 kullanılmıştır. Deneysel verilere uygunluk kıyas edildiğinde HF/6-311 G(d) (1197cm<sup>-1</sup>) ve B3LYP/3-21 G(d) (1198 cm<sup>-1</sup>) en uygun setlerdir. Her iki metoda tam uyumludur. Düzeltme faktörü tek tek titreşimler için de kullanılabilir (Jensen, 2005).

Halka II [ $\delta(C_{ar}-H)+\delta(O-H)+\zeta(CH_3)$ ] etkileşimlerine ait 60 nolu titreşim için deneysel sonuç 1398 cm<sup>-1</sup>'dir. HF metodunun farklı setlerdeki titreşimleri; 6-311 G(d) için 1377 cm<sup>-1</sup>, 6-31 G(d) için 1382 cm<sup>-1</sup>, 3-21 G(d) için 1368 cm<sup>-1</sup> ve LANL2DZ için 1363 cm<sup>-1</sup> olduğu hesaplanmıştır. Bu 60 nolu titreşim B3LYP'nin aynı setleri için 6-311 G(d) için 1402 cm<sup>-1</sup>, 6-31 G(d) için 1413 cm<sup>-1</sup>, 3-21 G(d) için 1375 cm<sup>-1</sup> ve LANL2DZ için 1380 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilere uygunluk kıyas edildiğinde HF/6-31 G(d) (1382 cm<sup>-1</sup>) ve B3LYP/6-311 G(d) (1402 cm<sup>-1</sup>) en uygun setlerdir. B3LYP/6-311 G(d) seti daha uygun gözükmektedir.

$\nu_{asym}(CH_3)$  gerilme titreşimine ait 76 numaralı fundamental deneysel olarak 2941'de gözlenmektedir. HF metodunun farklı setlerdeki titreşimleri; 6-311 G(d) için 2953 cm<sup>-1</sup>, 6-31 G(d) için 2972 cm<sup>-1</sup>, 3-21 G(d) için 2935 cm<sup>-1</sup> ve LANL2DZ için 2978 cm<sup>-1</sup> olduğu hesaplanmıştır. Bu 76 nolu titreşim B3LYP'nin aynı setleri için 6-311 G(d) için 2943 cm<sup>-1</sup>, 6-31 G(d) için 2959 cm<sup>-1</sup>, 3-21 G(d) için 2904 cm<sup>-1</sup> ve LANL2DZ için 2916 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilere uygunluk kıyas edildiğinde HF/3-21 G(d) (2935 cm<sup>-1</sup>) ve B3LYP/6-311 G(d) (2943 cm<sup>-1</sup>) en uygun setlerdir. B3LYP/6-311 G(d) seti çok daha daha uygundur.

En ilginç titreşimlerden olan ve molekül yapısının aydınlatılmasında karakteristik olan  $\nu(O-H)$  gerilme titreşimi deneysel olarak yüksek enerjili bölgede üçe ayrılmış geniş bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu pikler sırasıyla 3414 cm<sup>-1</sup>, 3485 cm<sup>-1</sup>, 3554 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmış zayıf şiddetli piklerdir. Bilindiği üzere yapıda adsorbe su olmadığına göre bu pikin bu şekilde ortaya çıkması dikkat çekicidir. Bilindiği üzere aromatik halkaya bağlı OH pikleri keskin ve şiddetlidir. OH'a ait bu keskin pik gözlenmemiştir. Bu nedeni OH grubunun Schiff bazı molekülünün CH=N grubundaki elektron donör azot atomu üzerinden zayıf Hidrojen bağı yapma olasılığıdır. O-H...N bağının varlığında ise OH keskin pikleri kaybolacaktır. Eğer bu tür bir bağlanma gerçekleştiyse teorik hesaplamalarda rahatça gözlenebilmesi gerekir. Diğer tüm titreşimler HF ve B3LYP metodlarının her seti için gözlemlenirken teorik hesaplamalarda tuhaf bir durumla karşılaşmıştır. 84 numaralı  $\nu(O-H)$  gerilme titreşiminin 3414 cm<sup>-1</sup> deneysel değeri HF/3-21 G(d) için 3158 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenirken diğer hiçbir sette gözlemlenememiştir. 84 numaralı  $\nu(O-H)$  gerilme titreşiminin 3485 cm<sup>-1</sup> deneysel değeri HF/6-31 G(d) için 3481 cm<sup>-1</sup>'de ve HF/LANL2DZ için ise 3364'de gözlemlenmiştir. Diğer setlerde ortadan

kaybolmuştur. Son olarak deneysel spektrumda  $3554 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmış zayıf şiddetli pik yalnızca HF/6-311 G(d)' setinde  $3558 \text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır.

$\nu(\text{O-H})$  gerilme titreşimi B3LYP metodunun tüm setlerle yapılan hesaplamalarında gözlenememiştir. Buradan anlaşılıyor ki B3LYP metodu ve setleri ile yapılan hesaplamalarda zayıf O-H...N bağı meydana gelmiş o yüzden deneysel olarak ortaya çıkan bu titreşim molekülün deneysel kristal yapısına da uygun olarak hesaplamalarda saptanamamıştır.

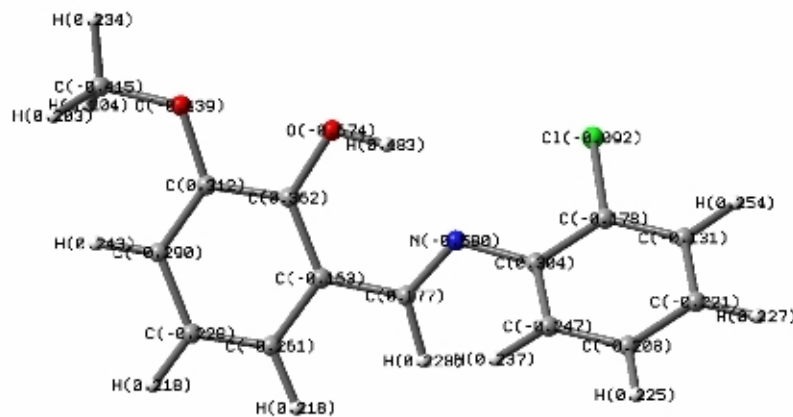
HF metodunda üçlü gözlemlenen  $\nu(\text{O-H})$  gerilme titreşiminin biri HF/3-21 G(d) ile tesbit edilmiş, ikincisi hem HF/6-31 G(d) hemde ve HF/LANL2DZ ile tesbit edilirken pikin üçüncü parçası yalnızca HF/6-311 G(d) ile tesbit edilebilmiştir. Bu pik B3LYP/6-311G(d), 6-31G(d), 3-21G(d), LANL2DZ setleri ile hesaplanamamıştır. B3LYP bu bandı kesinlikle O-H...N olarak görmüştür. Diğer HF setlerinin bandın bir bölümünü yakalaması ise meydana gelen O-H...N bağı tam hidrojen bağı olmayıp ortada bir yerde olduğunu göstermektedir (Gomes ve ark., 2006).

Yukarıda incelediğimiz 4 titreşim, metod ve setlerin uygunluğu açısından bir parça fikir veriyse de kesin uygunluk ancak korelasyon değerlerinin kıyas edilmesiyle anlaşılabilir. 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 titreşim bandları 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 eğrileri eşitir. Aralarında ayırım yapılamaz. Zaten bu setler bu tür moleküllerin incelenmesinde oldukça verim elde edilen set ve metodlardır (Singh, 2006).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

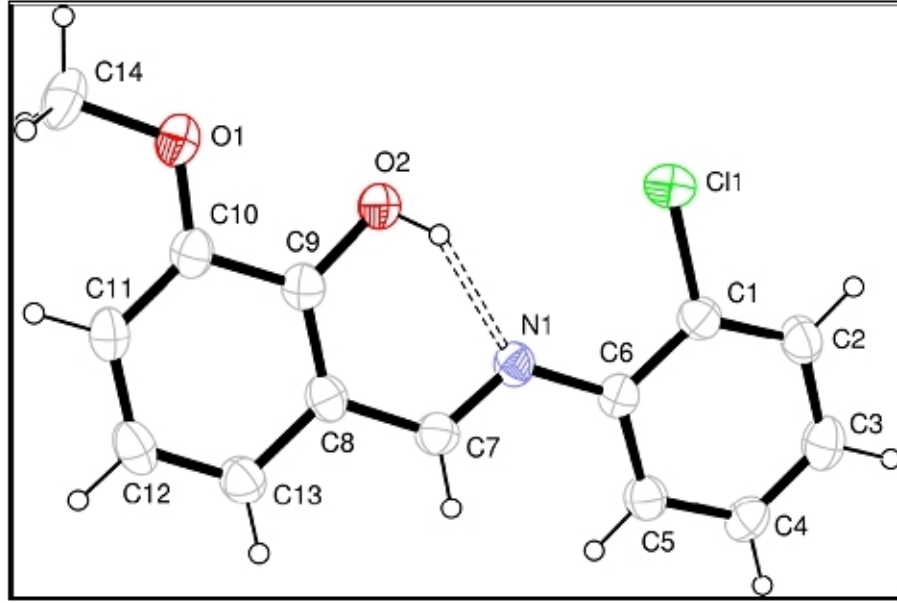
2-Kloro-(3-metoksisalisiliden)anilin bileşiğinin deneysel kristal yapısı çalışılmıştır (Savarimuthu ve ark., 2003). Bu bileşik tez çalışmamıza konu olan 2-[(2-Kloro-fenilimino)-metil]-6-metoksi-fenol bileşiğidir. Molekülün Ab initio ve DFT hesaplamaları GAUSSIAN 03W (Frisch ve ark., 2004) paket programı 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 numaralandırılmış atom şekilleri ve titreşim modu hareketleri GAUSSVIEW 4.1 programı ile gerçekleştirildi (Frisch ve ark., 2000).

İncelediğimiz molekülün temel hal enerji düzeyini gösteren toplam elektronik ve ZPE değerleri (Çizelge 4.6) metod ve setlere göre sıralandığında; HF/6-311G(d) için -1200,7 kcal/mol, 6-31G(d) için -1200,5 kcal/mol, 3-21G(d) için -1194,3 kcal/mol ve LANL2DZ için -755,5 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G(d) için -1206,1 kcal/mol, 6-31G(d) için -1205,7 kcal/mol, 3-21G(d) için -1199,7 kcal/mol ve LANL2DZ için -760,5 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 olduğuna göre HF setlerinde en düşük enerjiye sahip set -1200,7 kcal/mol enerjiye sahip HF/6-311G(d) setidir. B3LYP setlerinde en düşük enerjiye sahip set -1206,1 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 geçişler, molekül orbital dağılımları ve NMR incelemeleri gibi teorik tüm hesaplamalarda bu metod ve set çalışılabilir. Molekülün Mulliken yük dağılımı Şekil 5.1'de verildiği gibidir.

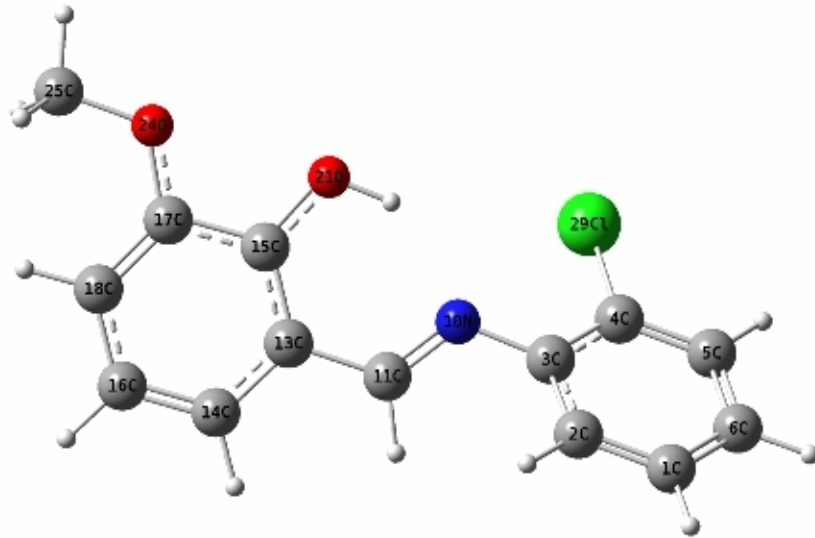


Şekil 5.1. Molekülün HF/6-311G(d)'de hesaplan Mulliken yük dağılımı

Infrared titreşimlerinin deneysel verilerini çalışmak için en uyumlu iki set yukarıda bahsettiğimiz gibi HF/6-311G(d) ve B3LYP/6-311G(d)'dir. Bu iki seti tüm teorik çalışmalarda öneriyoruz. Molekülün çalışılmış kristal yapısı ile kullandığımız teorik metod ve setlerin yapıya ne kadar destek verdiği Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 kıyaslandığında gözlenecektir. Bu çalışmanın başka teorik hesaplamaları da yapılabilir. Bu yönü ile bundan sonra bu konularda çalışacak bilim insanlarına yol gösterecektir.



Şekil 5.2. Schiff Bazı molekülünün deneysel olarak elde edilen yapısı (Savarimuthu ve ark., 2003)



Şekil 5.3. Schiff Bazı molekülünün B3LYP/6-311 G(d) ile optimize edilmiş yapısı



**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.
- ARICI, K. 2004. Teorik ve deneysel titreşim spektroskopisi yardımıyla bazı molekül ve bileşiklerin incelenmesi, G.Ü. Doktora Tezi.
- ATALAY, Y., YAKUPHANOĞLU, F., SEKERCİ, 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., UCUN, F., AVCI, D., BAŞOĞLU, 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., JOACHİM, C. 1983. *J. Physics of Atom and Molecules*, Logman, London, 186-190.
- COLTHOUP, N. B., DALY, L. H., WİBERLEY, S. E. 1964. *Introduction of Infrared 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.
- DZİEMBOWSKA, T., AMBROZİAK, 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.
- FİLHO, O. T., PİNHEIRO, J.C., COSTA, E.B.D., KONDO, R.T., DE SOUZA, R.A., NOGUEİRA, 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 FRİSCH A, Exploring Chemistry with electronicstructure methods, 2nd Edition, Gaussian Inc, p-253.

FRİSCH, A., NIELSEN, A.B., HOLDER, A.J. 2000. Gaussview User Manual, Gaussian Inc., Pittsburgh.

FRİSCH, M.J., TRUCK, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., CHEESEMAN, J.R., MONTGOMERY, J.A., JR., VREVEN, T., KUDİN, K.N., BURANT, J.C., MILLAM, J.M., IYENGAR, S.S., TOMASI, J., BARONE, V., MENNUCCI, B., COSSI, M., SCALMANI, G., REGA, N., PETERSSON, G.A., NAKATSUJİ, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJİMA, T., HONDA, Y., KİTAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., Lİ, X., KNUX, J.E., HRATCHIAN, H.P., CROSS, J.B., ADAMO, C., JARAMİLLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R.E., YAZYEV, O., AUSTIN, A.J., CAMMI, R., POMELLİ, C., OCHTERSKİ, J.W., AYALA, P.Y., MOROKUMA, K., VOTH, G.A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., ZAKRZEWSKI, V.G., DAPPRICH, S., DANIELS, A.D., STRAIN, M.C., FARKAS, O., MULICK, D.K., RABUCK, A.D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J.B., ORTIZ, J.V., CUI, Q., BABOUL, A.G., CLIFFORD, S., CIOSLOWSKI, J., STEFANOV, B.B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R.L., FOX, D.J., KEITH, T., AL-LAHAM, M.A., PENG, C.Y., NANYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P.M.W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M.W., GONZALEZ, C., POPLE, J.A. 2004. Gaussian Inc., Wallingford, CT.

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 plarization function on molecular orbital hydrogenation energies, Theoretic. Chim Acta, 28: 213.

İZGİ, T., ALVER, Ö., PARLAK, C., AYTEKİN, M.T., ŞENYEL, 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 davranışlarının incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 80s.
- KÖKSAL, H, DOLAZ, M., TÜMER, M., SERİN, 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 İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının 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.
- MARCOTRIGIANOLEDİ, 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. Infrared and Raman Spectra of Inorganic 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, Ş. 2007. HF and DFT studies and vibrational spectra of 1,2-bis(2-pyridyl) ethylene and its zinc(II) Halide complexes.
- PATAI, 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
- .....1987b. Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab imitio Methods in quantum Chemistry, 11, Ed. By Lawley, K. P., John Wiley and Sons Inc. New York, 345-349.
- 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 serious of tetradentate binucleating Schiff Base ligands, Indian J. Chemistry, 28A, 309-313.

- SAVARİMUTHU, F., PACKIANATHAN T. M., GALMARİ V., RENGAN R. 2003. 2-Chloro-(3-methoxysalicylidene)aniline, *Acta Cryst.*, E59, 1045-1047.
- SCOVİLL, J. P., KLAYMAN, D.L., FRANCHİNO, F. 1982. *J. Med. Chem.* 25, 1261.
- SCOVİLL, J. P., KLAYMAN, D.L., LAMBORS, C. 1984. *J. Med. Chem.*, 27, 87.
- Schiff, H. 1869. Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. *Liebigs Ann. Chem*, 150-197
- SERİN, S. 1980. 1,3-Difenil-2-To-5-Bis(Hidroksimino)-1, 2, 4, 5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. K.T.Ü. Doktora Tezi.
- SİAVASH, R., ABDOLMAJİD, B. M., MOHAMAD, R.G., PARVİZ, 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.
- SİNGH, 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.
- .....2007b. Vibrational spectra and assignments of 2-amino-5-iodopyridine by ab initio Hartree–Fock and density functional methods. *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 3-4: 830-836.
- 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., SERİN, 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., SAĞLAM, 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., SEKERCİ, M. 2007. A theoretical study on N-phenyl-N-(2-thienylmethylene)hydrazine. *Spectrochimica Acta Part A*, 66: 438–441.

.....2005b. Determination of the optical constants of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiazole by Hartree–Fock and density functional method (B3LYP). *Journal of Molecular Structure*, 779: 72–76.

YONG, Y., MİN, R., YUANZHİ, S., YUE-YİNG, 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. *Spectrochimica Acta Part*, 68, 1: 85-93.

**ÖZGEÇMİŞ**

1978 yılında Elbistan'da (KAHRAMANMARAŞ) doğdu. Nurhak İlköğretim ve Nurhak ortaokulunu Kahramanmaraş'da bitirdikten sonra Mersin Danyal Uysal Lisesinden mezun oldu. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimini 1997 ile 2001 yılları arasında tamamladı. 2001-2002 yıllarında Van'da, 2002-2003'de Mersin'de, 2004-2006 arasında Gaziantep'te öğretmenlik yaptı. 2007'den itibaren Elazığ'da öğretmenlik görevini sürdürmektedir. Medeni hali evlidir.