



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

2-METOKSİ-6-{{E)-{(4-METİLFENİL)İMİNO}METİL}FENOL BİLEŞİĞİNİN
KIZILÖTESİ (IR) SPEKTRUMUNUN VE X-IŞINI KRİSTAL YAPISININ
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

MURAD NACARKAHYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAHRAMANMARAŞ

Şubat - 2007

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

2-METOKSİ-6- $\{(E)-[(4-METİLFENİL)İMİNO]METİL\}$ FENOL
BİLEŞİĞİNİN KIZILÖTESİ (IR) SPEKTRUMUNUN VE X-IŞINI
KRİSTAL YAPISININ TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ

MURAD NACARCAHYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kod No :

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

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

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

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	19
3. MATERYAL VE METOD	28
3.1. MATERYAL	28
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.1.2. Kullanılan Aletler	28
3.2. METOD	29
3.2.1. 2-metoksi-6-{{E}}-{{(4-metilfenil)imino}}metil}} fenol'ün sentezi	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Schiff bazı bileşiğinin elektrokimyasal davranışları	30
4.2. ¹ H ve ¹³ C-NMR analizi	31
4.3. Elektronik geçişler	32
4.4. İnfrared spektroskopisi ve titreşimleri	32
4.4.1. Deneysel band titreşimlerinin hareketleri	34
4.4.2. HF ve B3LYP metodları ve setlerine ait titreşim çizelge ve korelasyon grafikleri	42
4.4.3. Molekülün bağ açısı ve uzunluklarına ait çizelgeler ve korelasyon grafikleri	48
4.4.4. Hesaplanan teorik değerlerin deneysel verilerle tartışması	55
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	67

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZET

2-METOKSİ-6-{{E}}-{{(4-METİLFENİL)İMİNO}}METİL}FENOL BİLEŞİĞİNİN
KIZILÖTESİ (IR) SPEKTRUMUNUN VE X-IŞINI KRİSTAL YAPISININ TEORİK VE
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

MURAD NACARKAHYA

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL

Yıl :2007 Sayfa : 67

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

2-metoksi-6-{{E}}-{{(4-metilfenil)imino}}metil}fenol Schiff bazı bileşiği sentez- lenerek elemental analiz, IR, elektronik absorpsiyon spektrum verileri, kütle spektrometresi ve siklik voltametri ve NMR çalışmalarıyla yapısı aydınlatıldı. Ab initio Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyon metotları (DFT) ile 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ temel setleri kullanılarak 2-metoksi-6-{{E}}-{{(4-metilfenil)imino}}metil}fenol'ün molekül yapısı ve titreşim spektrum verileri çalışıldı. Hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen verilerin karşılaştırmalı sonuçları HF ve B3LYP'nin 6-311 G(d) ve 6-31 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-metoksi-6-{{E}}-{{(4-metilfenil)imino}}metil} fenol; Schiff Bazı; HF, DFT hesaplamaları

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

MSc THESIS

ABSTRACT

INFRARED (IR) AND X-RAY CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATION OF
2-METHOXY-6-((E)-[(4-METHYL)IMINO]METHYL)PHENOL
COMPOUND BY THEORETICALLY AND EXPERIMENTALLY

MURAD NACARKAHYA

SUPERVISOR : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL

Year : 2007 Page : 67

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

2-methoxy-6-((E)-[(4-methyl)imino]methyl)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 Hartree-Fock (HF) and density function theory (DFT) calculations using 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) and LANL2DZ basis sets have been carried out to study molecular structure and vibrational spectrum of 2-methoxy-6-((E)-[(4-methyl)imino]methyl)phenol. Comparison of calculated and experimental results indicates the HF and B3LYP with 6-311 G(d) and 6-31 G(d) basis set are more accurate in predicting fundamental vibrational frequencies than the scaled other approaches. On the basis of calculated results, assignment of vibrational frequencies modes of molecule was proposed.

Keywords: 2-methoxy-6-((E)-[(4-methyl)imino]methyl)phenol; Schiff base
HF; DFT calculations

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının başından sonuna kadar her aşamasında, konu seçiminden içeriği belirlenmesine kadar benden yardımlarını esirgemeyen, beni yönlendiren ve motive eden değerli hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Ali Doğru Bey'e minnettarım.

Tez çalışmalarım sırasında anlayışları, sevgileri ve sabırlarıyla beni destekleyen sevgili aileme ve eşim Sibel NACARKAHYA'ya çok teşekkür ederim.

Şubat 2007

KAHRAMANMARAŞ

Murad NACARKAHYA

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA
Çizelge 1.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri	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 ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (δ , 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	42
Çizelge 4.3. Schiff bazı molekülünün DFT-B3LYP metodu ve dört temel set ile yapılan titreşim işaretlemeleri ve oranlanmış teorik verilerle deneysel değerlerin kıyası	45
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.....	48
Çizelge 4.5. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı bağ açı değerleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik değerlerin kıyaslanması.....	53
Çizelge 4.6. Schiff bazı molekülünün HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik termodinamik değerleri.....	54
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.....	55

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.....	17
Şekil 1.3. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri	18
Şekil 2.1. 5-HT molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı	19
Şekil 2.2. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on molekülünün deneysel ve optimize yapısı kiral (a,b) rasemik (c, d).....	20
Şekil 2.3. C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃ molekülünün X-Ray (a) ve hesaplama optimize edilen (b) yapısı	21
Şekil 2.4. ZnP-H ₂ Q (sol) ve ZnP-Q dyad (sağ)'ın B3LYP/3-21G(*) ile optimize yapıları (a) ve HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMOC1 sınır orbitalleri (b).....	22
Şekil 2.5. Deneysel ve optimize yapı (a) ve bileşiğin normal modları (b).....	23
Şekil 2.6. Cis- and trans-mutisiyantol'ün düşük enerji konformasyonu, 5-üyel halkadaki metilenin flip-flop hareketi	24
Şekil 2.7. İncelenen lepidin ve 2-klorolepidin'nin optimize yapısı	24
Şekil 2.8. İnternal koordinatlar (IVa) ve Piridoksal-5-fosfat metilamin Schiff bazı isomerlerinin kararlı B3LYP/6-31G* konformasyonları . Bağ uzunluğu (Å) ve parantez içindeki değerler NBO atomik yüklerle aittir (Ia, IIa, IIIa)	25
Şekil 2.9. Komplekslerin B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde optimize edilen yapıları Fe(Salen)Cl (1a), [Fe(Salen)] (1b) ve [Fe(Salen)OH ₂] (1c).....	26
Şekil 2.10. 1-amino-5-benzoil-4-pfenilpirimidin-2(1H) molekülünün optimize yapısı (a) ve molekülün deneysel geometrik yapısı (b).....	27
Şekil 3.1. 2-metoksi-6-{{(E)-[4-metilfenil]imino}metil} fenol'ün sentez reaksiyonu.....	29
Şekil 4.1.a) 1x10 ⁻³ M Schiff Bazı bileşiğinin DMF'deki çözeltisinin CV voltamogramı.....	30

Şekil 4.2. ^1H ve ^{13}C -NMR'ı incelenen ligand molekülünün atom numaralandırılması.....	31
Şekil 4.3. 2-metoksi-6- $\{(E)\text{-}[(4\text{-metilfenil})\text{imino}]\text{metil}\}$ fenol molekülünün elektronik spektrumu.....	32
Şekil 4.4. Molekülün IR titreşim gösterimlerinin optimize yapısı.....	32
Şekil 4.5. 2-Metoksi-6- $\{(E)\text{-}[(4\text{-metilfenil})\text{imino}]\text{metil}\}$ fenol'ün IR spektrumu .	33
Şekil 4.6. HF/6-311 G(d) ile 18 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi	34
Şekil 4.7. HF/6-311 G(d) ile 21 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ...	34
Şekil 4.8. HF/6-311 G(d) ile 22 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ...	34
Şekil 4.9 HF/6-311 G(d) ile 25 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi.....	35
Şekil 4.10. HF/6-311 G(d) ile 27 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	35
Şekil 4.11. HF/6-311 G(d) ile 31 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	35
Şekil 4.12. HF/6-311 G(d) ile 35 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	36
Şekil 4.13. HF/6-311 G(d) ile 40 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	36
Şekil 4.14. HF/6-311 G(d) ile 44 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	36
Şekil 4.15. HF/6-311 G(d) ile 46 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	37
Şekil 4.16. HF/6-311 G(d) ile 49 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	37
Şekil 4.17. HF/6-311 G(d) ile 54 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	37
Şekil 4.18. HF/6-311 G(d) ile 56 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	38
Şekil 4.19. HF/6-311 G(d) ile 59 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ...	38
Şekil 4.20. HF/6-311 G(d) ile 60 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ..	38
Şekil 4.21. HF/6-311 G(d) ile 63 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ...	39
Şekil 4.22 HF/6-311 G(d) ile 68 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ...	39
Şekil 4.23 HF/6-311 G(d) ile 71 nolu frekansın (a) \rightarrow (b)'ye titreşim hareketi ...	39

Şekil 4.24 HF/6-311 G(d) ile 72 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ...	40
Şekil 4.25. HF/6-311 G(d) ile 73 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	40
Şekil 4.26. HF/6-311 G(d) ile 76 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	40
Şekil 4.27. HF/6-311 G(d) ile 78 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	41
Şekil 4.28. HF/6-311 G(d) ile 83 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	41
Şekil 4.29. HF/6-311 G(d) ile 93 nolu frekansın (a)→(b)'ye titreşim hareketi ..	41
Şekil 4.30. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği	43
Şekil 4.31. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği	43
Şekil 4.32. HF/3-21 G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği	44
Şekil 4.33. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerinin korelasyon grafiği	44
Şekil 4.34. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği	46
Şekil 4.35. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği	46
Şekil 4.36. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği	47
Şekil 4.37. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği	47
Şekil 4.38. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği	49
Şekil 4.39. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği	49
Şekil 4.40. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği	50

Şekil 4.41. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	50
Şekil 4.42. HF/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	51
Şekil 4.43. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	51
Şekil 4.44. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	52
Şekil 4.45. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği (Atalay, 2006)	52
Şekil 5.1. Molekülün HF/6-311G(d)'de hesaplan Mulliken yük dağılımı.....	60
Şekil 5.2. Schiff Bazı molekülünün deneysel olarak elde edilen yapısı (Savarimuthu ve ark., 2003)	61
Şekil 5.3. Schiff Bazı molekülünün B3LYP/6-311 G(d) ile optimize edilmiş yapısı	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔE	: Fotunun enerjisi
h	: plank sabiti
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
$\bar{\mu}$: Molekülün elektrik dipol momentı
γ	: düzlem dışı açı bükülme
δ	: 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
ν	: Frekans
g	: Gram
M.A.	: Molekül Ağırlığı
M.F	: Molekül Formülü
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
%	: Yüzde
δ	: Kimyasal Kayma
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
ϵ_{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	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
~	: yaklaşık

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, 1982,1984 ; West, 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 ΔE , iki seviye arasındaki enerji farkı, ν , 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	10^5-10^8	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m-0.3m	$10^{10}-10^{12}$	ESR ve Moleküler Dönme
İnfrared	300 μ m-1 μ m	$10^{12}-3 \cdot 10^{14}$	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-morötesi	1 μ m-300 Å	$3 \times 10^{14}-10^{16}$	Elektronik Geçişler (dış e^-)
X- Işınları	100 Å -0,3 Å	$3 \times 10^{16}-10^{19}$	Elektronik Geçişler (iç e^-)
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

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

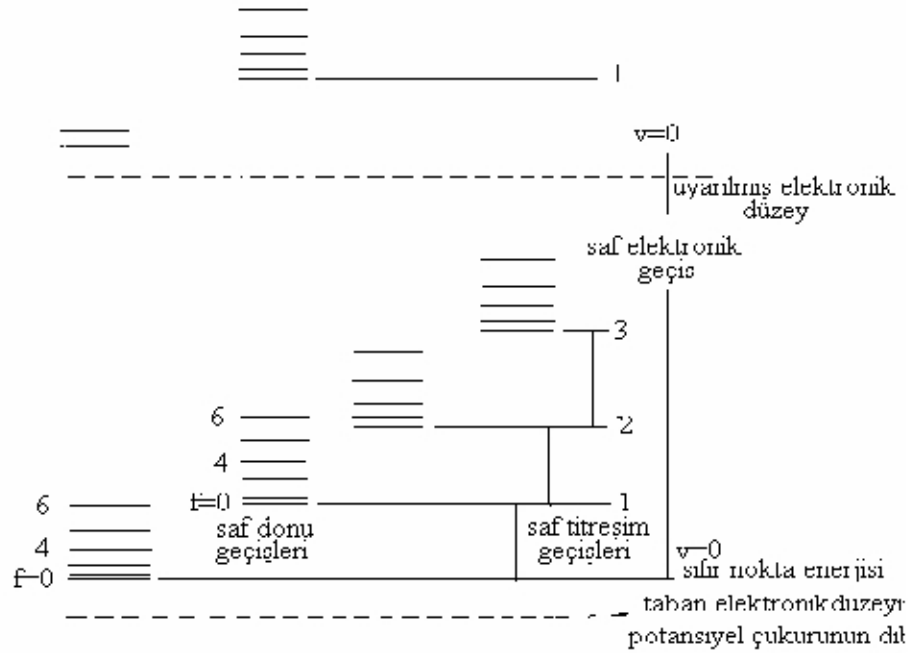
olarak yazıldığında, toplam enerjiyi oluşturacak elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranı,

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

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 $300\mu\text{m}^{-1}\mu\text{m}$ 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 ilgili 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 ν 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 cm^{-1} arasındadır.

II. Orta infrared bölge: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden 4000 - 200 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 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 μ_x , μ_y , ve μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν 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 deyişle 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, μ : 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⁻¹ 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 ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (ar-halka)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ 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 ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı 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 1871cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu hesap CO_2 den elde edilen kuvvet sabitinden yazılmıştır. CO_2 nin spektrumu alındığında 1871cm^{-1} de bir pik gözlenmez. Ancak 1340cm^{-1} ve 2350cm^{-1} de iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olması sebebiyle 1871cm^{-1} de çıkan titreşim bandı yerine, iki tane titreşim bandı gözlenmesidir. İşte bu iki titreşim 1340cm^{-1} ve 2350cm^{-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 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) gaz halindeki titreşim frekansı 1738cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715cm^{-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 25cm^{-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; hidrojen den daha

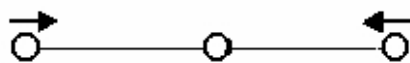
elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerde assosiyasyon (dimer) moleküllerden oluşur. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağına 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 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 değıştirdiğinden, A-H titreşim bandları da değışebilir. 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 cm^{-1} kadar düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1960 cm^{-1} de, parafin KBr içinde 1650 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 yükselebilmektedir.

1.4.4. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

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

1.4.4.1 Gerilme titreşimi (stretching)

Bağı eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının bağı doğrultusunda yer değıştirmesidir. Bu yer değıştirme vektörleri bağı uzunluğunda ki değışmeyi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağıların aynı anda uzaması veya kısılması simetrik gerilme titreşimi, eğer bağıların bir kısmı uzarken diğeri kısımları kısılıyorsa bu da asimetrik titreşimi olarak tanımlanır. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağı gerilme titreşimleri ν ile gösterilir.



Simetrik gerilme ν_s



Asimetrik gerilme ν_{as}

1.4.4.2 Açı 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 δ ile gösterilir.

Açı bükülmenin özel şekilleri ise:

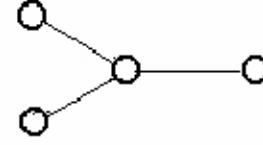
a) Makaslama (scissoring) : İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. δ_s ile gösterilir.

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 ρ_r ile gösterilir.

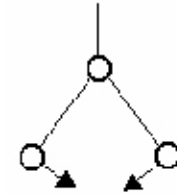
c) Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir.

d) Kıvrıma (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.

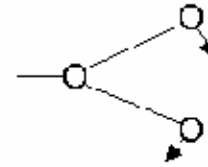
e) Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve τ ile gösterilir.



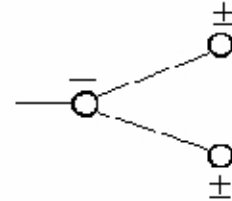
Açı bükülme



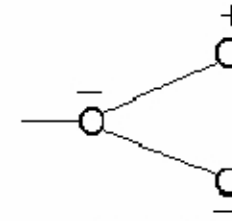
Makaslama δ_s



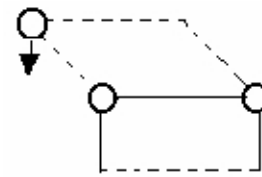
Sallanma ρ_r



Dalgalanma w

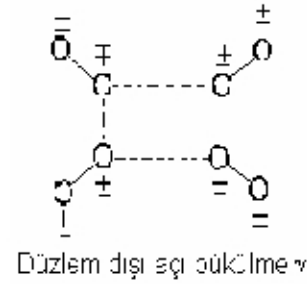


Kıvrıma t



Burulma τ

f) Düzlem dışı açılı 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 γ ile gösterilir.



1.5. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

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

Geometrik optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen 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 metodlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel (semiemprical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri yer alır. Her iki metod da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da yetersiz olduğu durumlar vardır.

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının, basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Cook, 1974). Moleküler Mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmalar tartışmalıdır. Moleküler mekanik metodlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

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

Ab-Initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa 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 kullanılabilen gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir. Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu 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, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir (Pulay, 1987).

1.5.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 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 ρ 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. Ψ_i moleküler orbitali, ϕ_μ 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; ϕ_μ 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 α fonksiyonun genişliğini ifade eden bir sabit, c ise α , l, m ve n ye bağlı sabittir. s, p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

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

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

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

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_μ 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_x, 2p_y, 2p_z. Split valans temel setleri ise bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin, H: 1s, 1s', C: 1s, 2s, 2s' 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'. 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 virtuel bir orbital olup kısıtlanmamıştır. Yani $\phi_a = g_a(\alpha_a)$ ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir (Hariharan, 1973).

1.5.5. Geometrik Optimizasyon

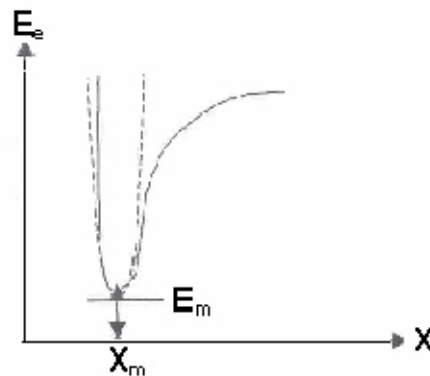
Bu kısımda kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını hakkında bilgiler verilecektir.

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

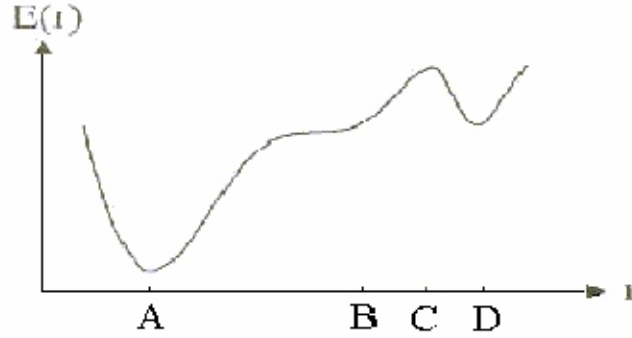
ifade etmektedir. Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir.



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. $\{g\}=(0,0,\dots)$ 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 izomere 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 moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.



Şekil 1.3. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

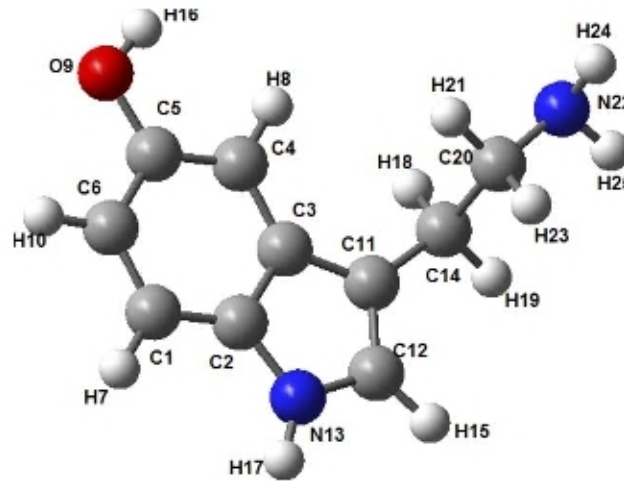
Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentın negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları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

Geometri optimizasyonu giriş (başlangıç) geometrisindeki moleküler 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).

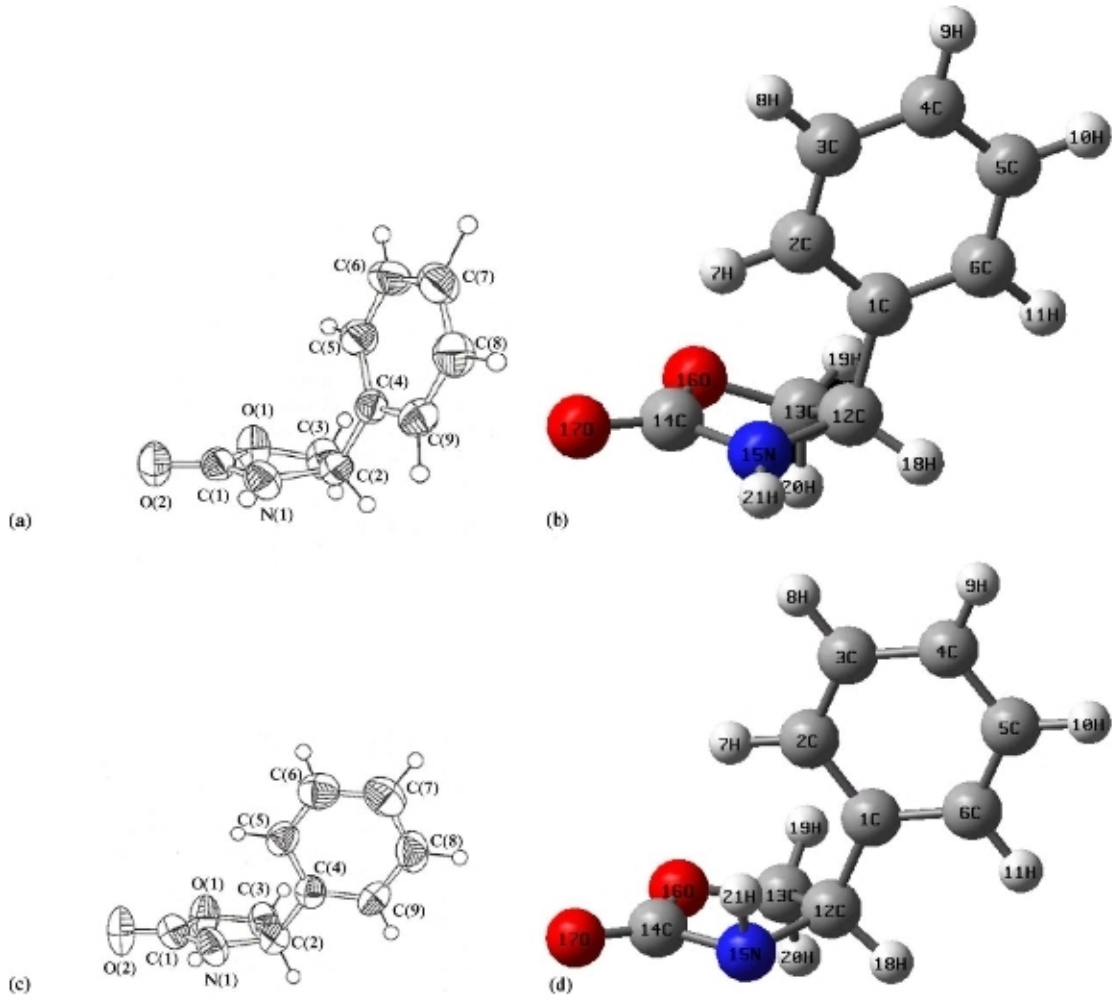
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bayarı ve ark. (2005), merkezi sinir sisteminde bulunan ve bir nöron taşıyıcı olan 5-hidroksitriptamin (5-HT) hormonunun katı halde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 'de FTIR spektrumunu çalışmışlardır. Bileşiğin geometrisi moleküler mekanik (MM+kuvvet alan), semi empirik kuantum mekanik hesaplamaları (AM1, PM3 ve MINDO) ve HF ve B3LYP metodlarının 6-31G(d) ve 3-21G(d) temel setleri kullanımıyla optimize edilmiş. Hesaplamalardan elde edilen geometrik parametreler molekülün deneysel X-ray yapı verileri ile karşılaştırılmıştır. Semi-empirik, HF ve B3LYP metodları ile optimize edilen molekülün bu metodlarda titreşim modları elde edilerek gözlenen bandların hesaplananlar ile tasviri yapılmış ve literatürlerdeki benzer moleküllerle kıyas edilmiştir. Önerilen molekülün yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



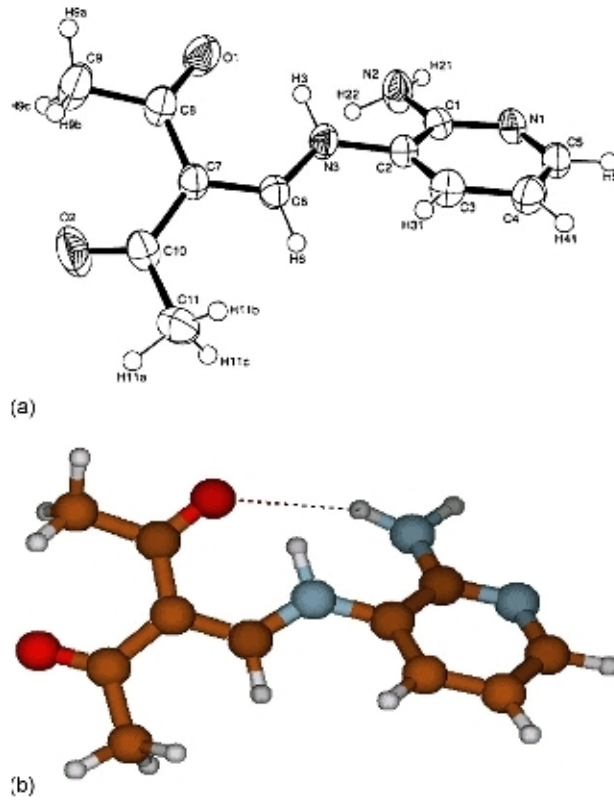
Şekil 2.1. 5-HT molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı.

Atalay ve ark, (2006), Kiral ve Rasemik 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on molekülünü ab initio Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonel metod (DFT) ile temel setlerden 6-31G(d) temel setini kullanarak moleküler yapı ve titreşim spektrumlarını incelemişlerdir. Optimize yapılardan bağ uzunlukları için HF ile elde ettikleri bulgular deneysel verilerle çok daha uyumlu iken bağ açıları için B3LYP metodunun daha uyumlu sonuçlar verdiği tesbit edilmiştir. Molekül titreşim problemleri için B3LYP'nin düzeltilmiş HF' a göre daha uyumlu olacağı sonucuna varmışlardır. Deneysel ve teorik yapı karşılaştırması Şekil 2.2'de verilmiştir.



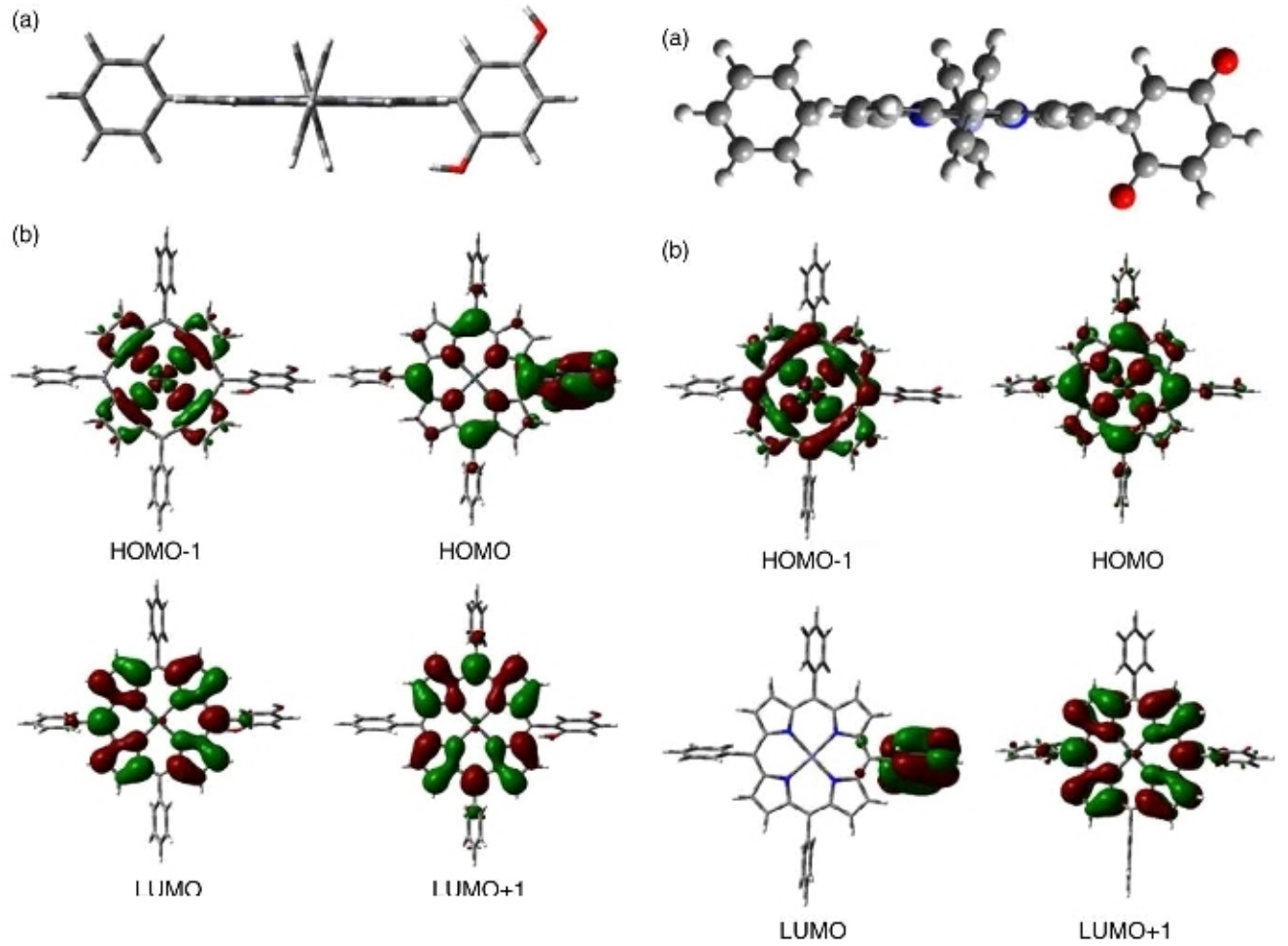
Şekil 2.2. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on molekülünün deneysel ve optimize yapısı kiral (a,b) rasemik (c, d)

Feki ve ark. (2006), 3-asetil-4-[N-(2'-aminopiridinil)-3-amino]-3-büten-2-on ($C_{12}H_{13}N_2O_3$) bileşiğinin molekül yapısı ve titreşim modlarını ab initio Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) (BLYP ve B3LYP) metodlarını 6-31G(d) temel seti ile hesaplamışlardır. Elde edilen teorik veriler ve deneysel veriler arasında birbirine yakınlık dikkat çekmektedir. Molekülün çalışılabilir tüm problemleri için düzeltilmiş B3LYP metodunun HF metoduna göre daha verimli olacağı kanaati belirtilmiştir. İncelenen moleküllerin hesaplanan geometrik yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir.



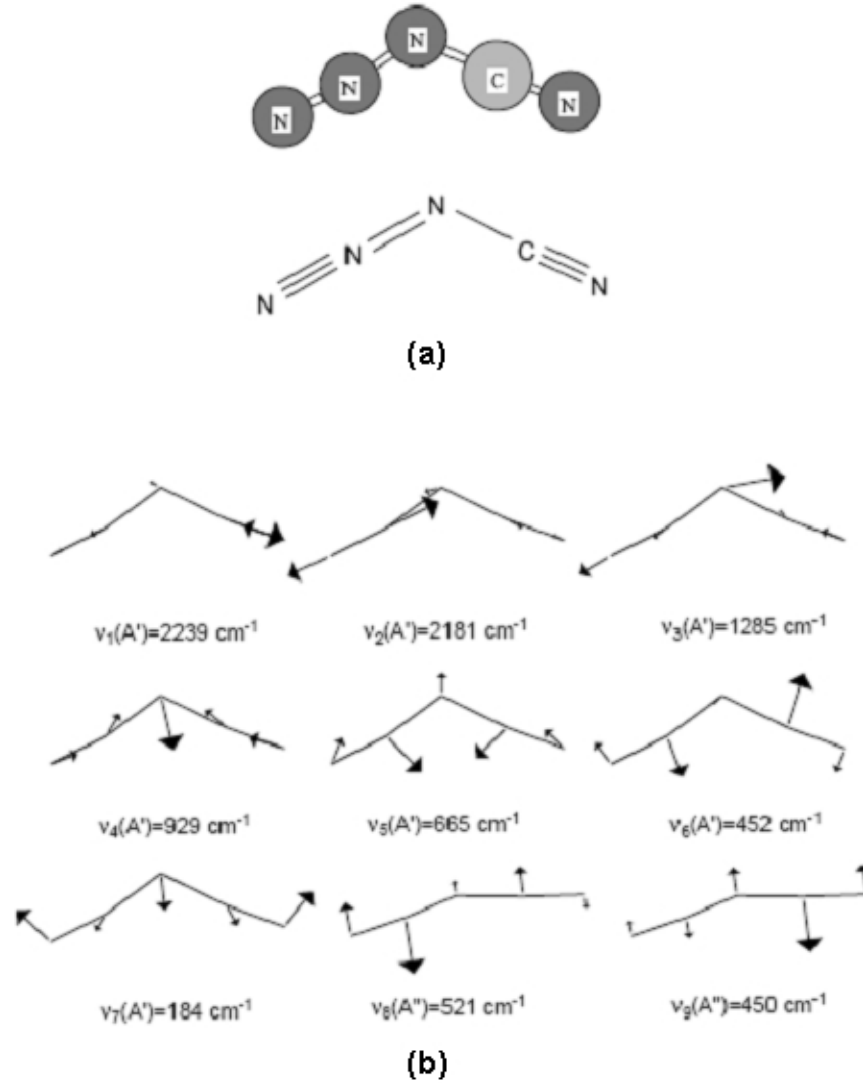
Şekil 2.3. $C_{12}H_{13}N_2O_3$ molekülünün X-Ray (a) ve hesaplama optimize edilen (b) yapısı

Karr ve ark. (2006), Porfirin-kinon ve porfirin-hidrokinon gibi supramolekül komplekslerin DFT metodunu kullanarak elektron transfer noktalarını haber vermeye çalışmışlardır. B3LYP/3-21G(d) PBE/6-31G(d) metodlarından elde edilen optimize yapılarıdaki HOMO ve LUMO sınır orbitallerini kullanarak elektron transferlerinin nerelerden gerçekleşebileceğini çalışmışlar ve deneysel olarak tahmin edilen noktalarla uyumunu tesbit etmişlerdir. HOMO-LUMO enerji aralıkları molekülün elektrokimyasal özelliklerinin aydınlatılmasında kullanılmıştır. Geometrik yapı ve HOMO-LUMO orbitalleri Şekil 2.4'de verilmiştir.



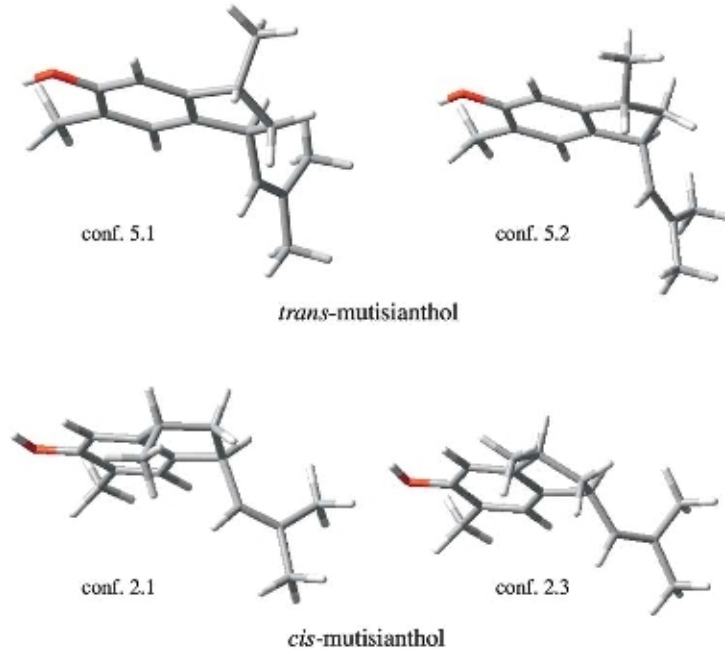
Şekil 2.4. ZnP-H₂Q (sol) ve ZnP-Q dyad (sağ)'ın B3LYP/3-21G(*) ile optimize yapıları (a) ve HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMOC1 sınır orbitalleri (b).

Jensen (2005), siyanojen azid molekülün titreşim frekanslarını ve bunların ait oldukları mod tasvirlerini kuantum kimya kodları olan Gaussian 03 setlerini kullanarak çalışmıştır. Molekülün deneysel olarak elde edilen modları N≡N gerilme, N=N gerilme, N-C gerilme, C≡N gerilme, N≡N=N eğilme, N=N-C eğilme ve N-C≡N eğilme titreşimlerinden biriyle teorik olarak eşleşmektedir. Teorik olarak raman ve infrared şiddetleri rapor edilmiştir. Ayrıca molekülün orbitalleri ve bağları çalışılmıştır. İncelenen bileşiğin hesaplanan ve deneysel yapısı ve siyanojen azid'in normal modları Şekil 2.5'de verilmiştir.



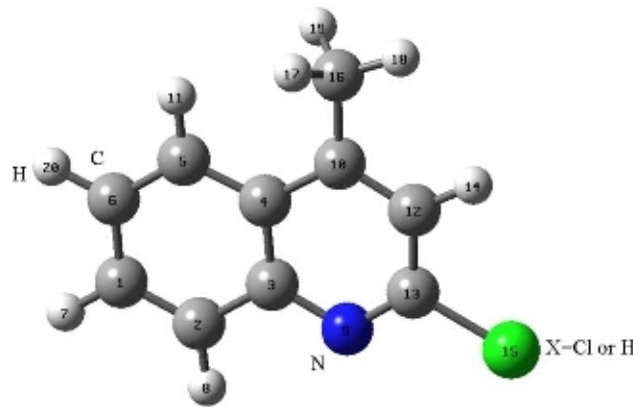
Şekil 2.5. Deneysel ve optimize yapı (a) ve bileşiğin normal modları (b)

Da Silva ve ark., (2005), doğal ürünlerden olan jungianol and mutisiantol bileşiklerinin doğru yapı analizlerinin tanımlanması için teorik metodlar kullanmışlardır. Hesaplamalar üç aşamalı olup, konformasyonel yapı için ilk olarak moleküler mekanik (MM3), sonra bir DFT (B3LYP) metodu yapı optimizasyonunda kullanıldı. Manyetik özellikleri çalışmak için ise ab initio (HF/GIAO) veya DFT (B3LYP/GIAO) metodları kullanıldı. Bilindiği üzere NMR organik bileşiklerin yapı aydınlatmasında en etkili metodlardan biridir. Bu çalışmada kimyasal kaymaların teorik hesaplamaları yapılmıştır. Cis- ve trans-mutisiantol'ün konformasyonu Şekil 2.6'de verilmiştir.



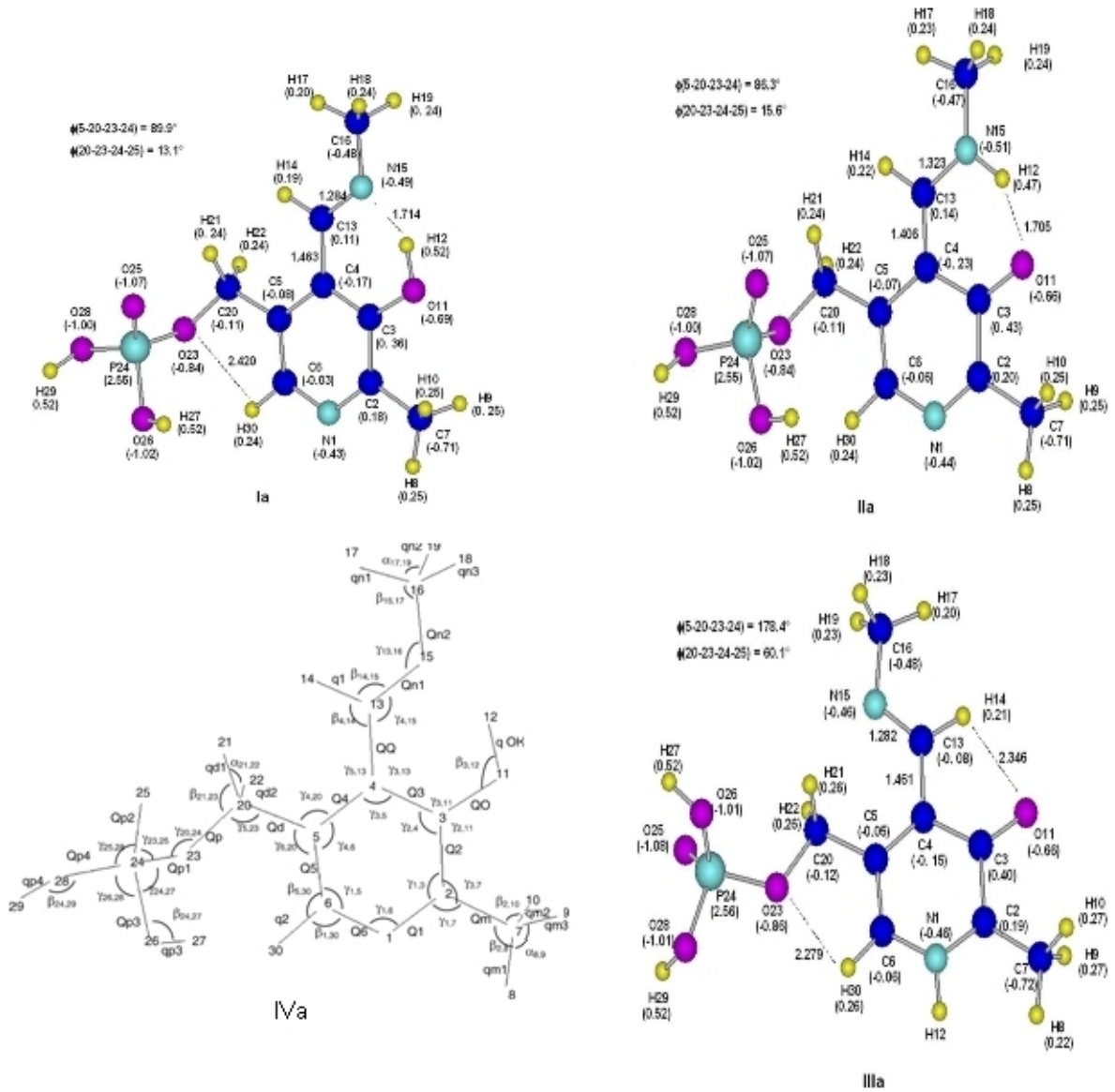
Şekil 2.6. Cis- and trans-mutisianthol'ün düşük enerji konformasyonu, 5-üyelî halkadaki metilenin flip-flop hareketi

Kurt ve ark. (2006), lepidin ve 2-klorolepidin molekülünün temel hal geometrik yapılarını ve titreşim frekanslarını teorik olarak incelemiştir. Metod olarak Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyon metodu (B3LYP) 'nu kullanmışlardır. Her iki metod için seçtikleri temel set 6-31G (d)'dir. Deneysel veriler ile kıyaslaması yapılan teorik sonuçlar B3LYP'nin çalışmak için daha verimli olacağını göstermiştir. Bu uygunluk molekül titreşim problemleri için B3LYP'yi seçici kılmaktadır. İncelenen bileşiğin optimize yapısı Şekil 2.7' de verilmiştir.



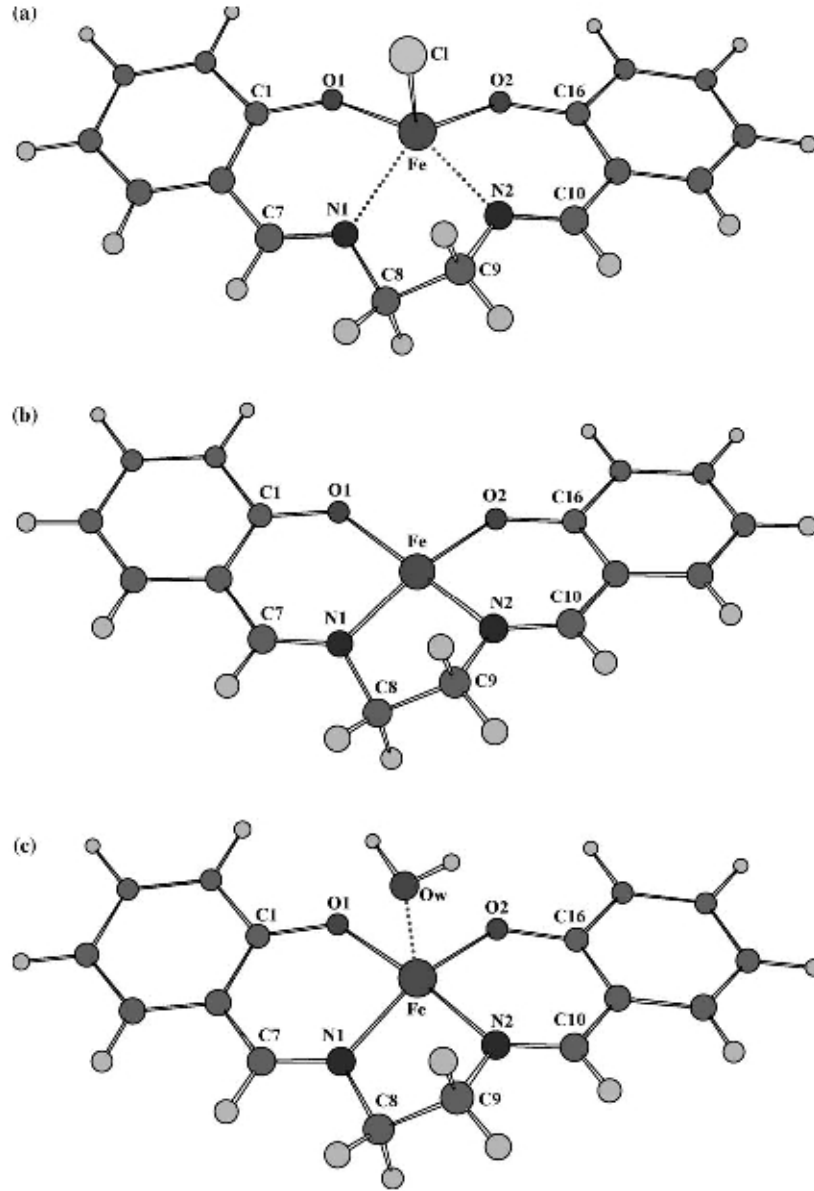
Şekil 2.7. İncelenen lepidin ve 2-klorolepidin'nin optimize yapısı.

Kuramshina ve ark., (2005), Piridoksal-5-fosfat metilamin Schiff bazı bileşiğinin üç tautomerik formu olan eno-, keto-, ve zwitteriyonik için 15 farklı isomeric konfigürasyonlarının geometrilerini optimize ederek harmonik frekanslarını HF and B3LYP teorik seviyesi ile 6-31G* temel setini kullanarak hesaplamışlardır. Ek olarak, B3LYP/6-31G* hesaplamaları ile Raman aktiflikler ve B3LYP/6-31CG* ile harmonik kuvvet alanları hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel FT Raman ve infrared spectrum sonuçlar kıyaslanmıştır. Geometrik yapı ve yük dağılımları Şekil 2.8'de verilmiştir.



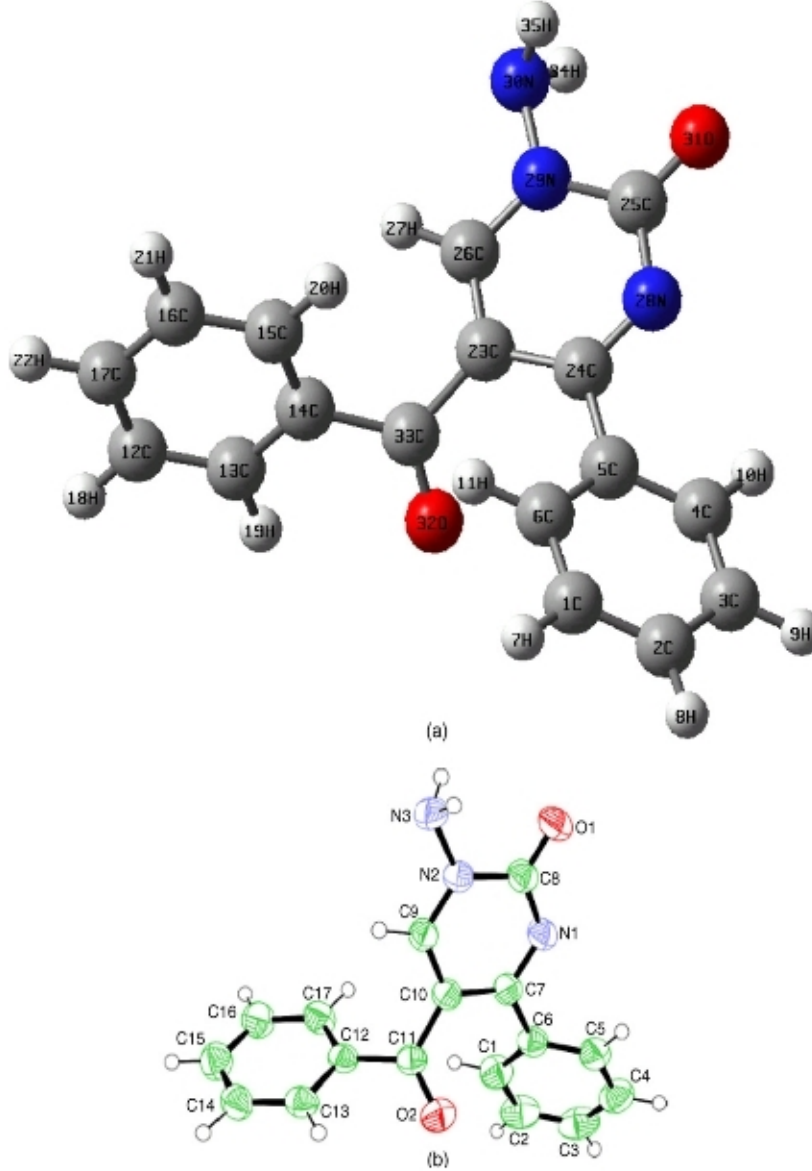
Şekil 2.8. Internal koordinatlar (IVa) ve Piridoksal-5-fosfat metilamin Schiff bazı isomerlerinin kararlı B3LYP/6-31G* konformasyonları . Bağ uzunluğu (Å) ve parantez içindeki değerler NBO atomik yüklerine aittir (Ia, IIa, IIIa).

Baronea ve ark., (2005). üç tip Fe(III) kompleks molekülünün, DFT hesaplarını, sınırlandırılmamış B3LYP seviyesinde yapmışlardır. Kompleks oluşumunda Schiff bazı (salen) bu komplekslerde bileşiği N,N,O –etilen-bis-(salisilidenimin) kullanılmıştır. , spin mültilisite Fe(Salen)Cl için 2, [Fe(Salen)] için 4 ve Fe(Salen)OH₂] için 6'dır. Hesaplama sonuçları elde edilebilen yapı ve manyetik verilerle kıyaslandı. Moleküllerin optimize yapısı Şekil 2.9'da verildiği gibidir.



Şekil 2.9. Komplekslerin B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde optimize edilen yapıları Fe(Salen)Cl (1a), [Fe(Salen)] (1b) ve [Fe(Salen)OH₂] (1c).

Atalay ve ark, (2006), 1-amino-5-benzoil-4-pfenilpirimidin-2(1H) 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 2.10'de verilmiştir.



Şekil 2.10. 1-amino-5-benzoil-4-pfenilpirimidin-2(1H) molekülünün optimize yapısı (a) ve molekülün deneysel geometrik yapısı (b)

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

4-Metilanilin: Mf: C_7H_9N , Fw: 107.15 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 yıkanmasında 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

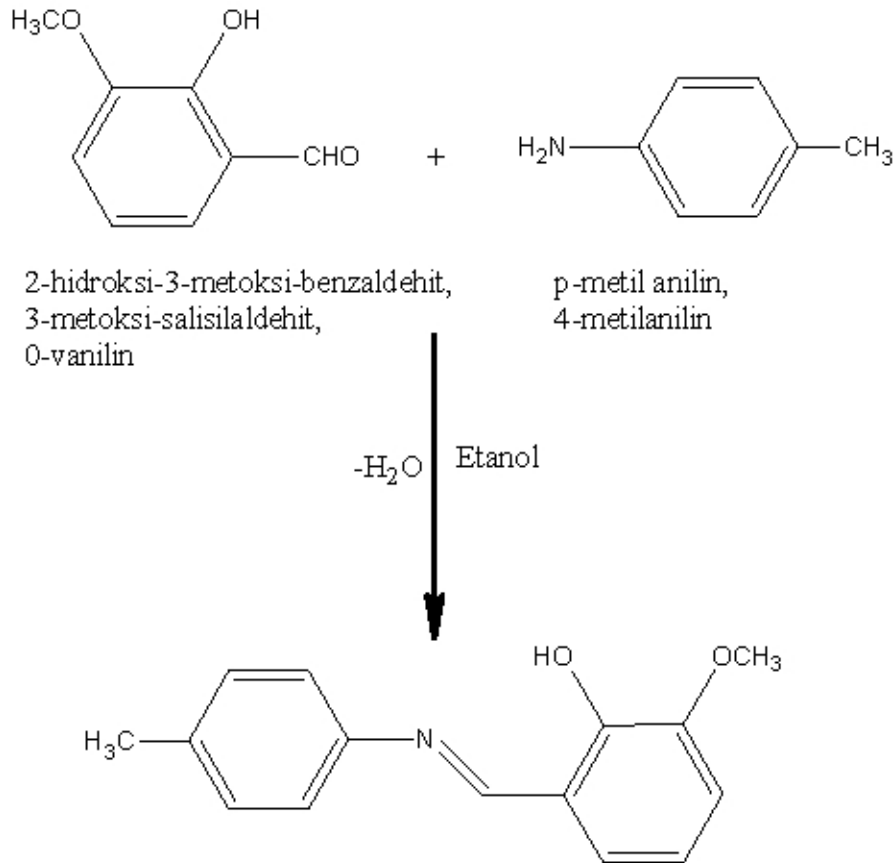
Etüv: Elektro-Mag KSÜ-Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş

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

3.2.METOD

3.2.1 2-metoksi-6-{{E}}-{{(4-metilfenil)imino}}metil}} fenol'ün sentezi

Schiff-bazı ligandı 2-metoksi-6-{{E}}-{{(4-metilfenil)imino}}metil}} fenol, p-metilanilin (1 mmol; 0.107 g) 20 ml etanol çözeltisinin, o-vanilinin (1 mmol; 0.152g) 20 ml de etanol içerisindeki çözeltisine 100 ml'lik balonda manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde karıştırılarak hazırlandı. Reaksiyonun hemen başında çözeltide renk değişimi gözlemlendi. Karışım dört saat süre ile refluks edildikten sonra bir behere konularak bir miktar çözeltisi uçuruldu. Meydana gelen yeni çökelek vakumda süzüldü ve tekrar etanolde kristallendirildi. Kristaller vacumlu etüvde kurutuldu. Bileşik organik çözücülerde çok iyi çözünürlüğe sahiptir. Molekül formülü: $C_{15}H_{15}NO_2$, Molekül formül ağırlığı: 241.29 g/mol. Elementel analiz sonuçları % Deneysel (Teorik): %C: 74.67 (74.25), %H: 6.27 (6.62), %N : 5.81 (5.37). M/e: 241 [M^+].



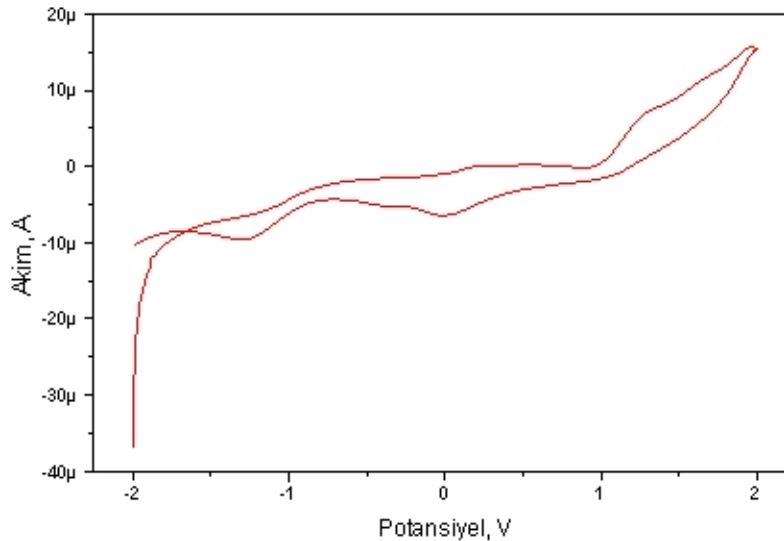
Şekil 3.1. 2-metoksi-6-{{E}}-{{(4-metilfenil)imino}}metil}} fenol'ün sentez reaksiyonu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Schiff bazı bileşiğinin elektrokimyasal davranışları

Elektrokimyasal çalışmalar Schiff bazı bileşiğinin dimetilformamid (DMF) çözücüsü içerisindeki 10^{-3} M'lık çözeltisi hazırlanarak gerçekleştirildi. Ortamın iletkenliğini artırmak için 0.1 M [NBu₄] [ClO₄] 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 Ag/AgCl kullanılmıştır. Ölçümler alınmadan önce çözelti içinden azot gazı geçirilerek ortamdaki hava oksijeni uzaklaştırılmıştır. Çalışma sırasında sıcaklık oda sıcaklığıdır. Schiff bazlarının dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1'de verilmiştir.

Bileşiğin elektrokimyasal ölçümü 500 mV/sn tarama hızında reversible (dönüşümlü) olarak saptanmıştır. 0.530 V ve 1.480 V potansiyelinde oksidasyon (yükseltgenme) pikine ait katodik değer belirlenmiştir. -0.02 V ve -0.430 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 (-0.02 V)-(-0.430 V) 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).



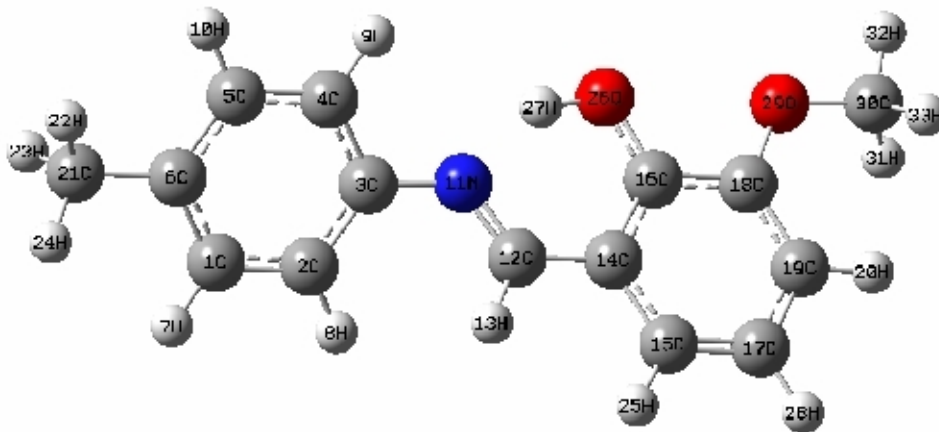
Şekil 4.1. a) 1×10^{-3} M Schiff Bazı bileşiğinin DMF'deki çözeltisinin CV voltamogramı

4.2. ^1H ve ^{13}C -NMR analizi

Sentezlenen 2-metoksi-6- $\{(E)\text{-}[(4\text{-metilfenil})\text{imino}]\text{metil}\}$ fenol molekülünün (Şekil 4.3) ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu dötero kloroform (CDCl_3) çözeltisi içerisinde alınmıştır. ^1H NMR spektrumunda OCH_3 grubuna ait kayma 3.65 ppm'de üç protonluk singlet olarak gözlenmiştir (Köksal ve ark., 2001). Molekülün oluşumu ile ilgili karakteristik olan ve $\text{CH}=\text{N}$ imin grubuna ait bir protonluk singlet 9.68 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda 7.11-8.00 (m, 8H) bölgesinde gözlenen multiplet ise aromatik gruplara ait hidrojenleri göstermektedir. Spektrumdaki piklerin çokluğu aynı kimyasal çevreye sahip protonların azlığını göstermektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrum verileri, ^1H NMR spektrum verilerini desteklemektedir. $\text{CH}=\text{N}$ imin grubuna ait karbon atomu beklendiği bölge olan 164.7 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca metoksi ($-\text{OCH}_3$), $-\text{CH}_3$ ve ve aromatik halkalarda bulunan karbon kaymaları sırasıyla 50.9, 18.5 ve 150.4-116.6 ppm'de gözlenmiştir (Tümer ve ark., 1998). NMR spektrumları, teorik hesaplamaları çalışılan Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. 2-metoksi-6- $\{(E)\text{-}[(4\text{-metilfenil})\text{imino}]\text{metil}\}$ fenol'ün d-kloroform'da alınan ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (δ , ppm).

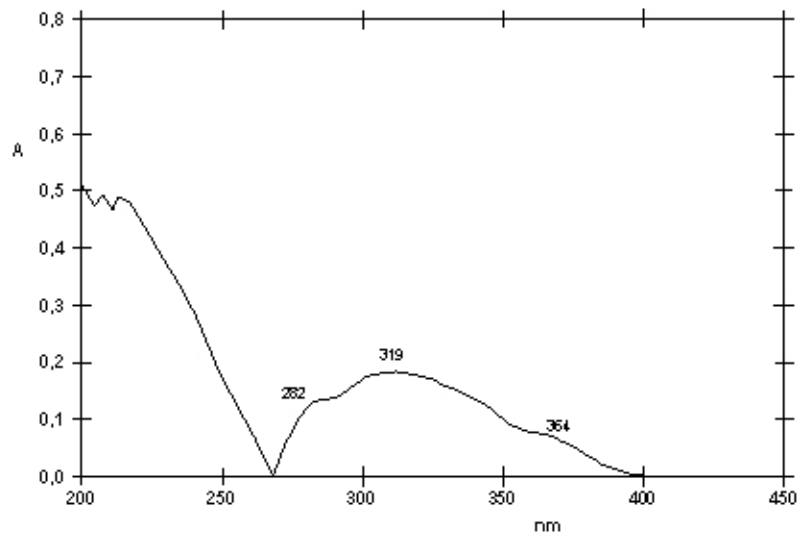
Hidrojen No	^1H -NMR	Karbon No	^{13}C -NMR	Grup İşaretleme
31, 32, 33	3.65 (s, 3H)	30	50.9	$-\text{OCH}_3$
22, 23, 24	1.68 (s, 3H)	21	18.5	$-\text{CH}_3$
13	9.68 (s, 1H)	12	164.7	imin($\text{CH}=\text{N}$)
8, 20, 27, 9, 10, 7, 25, 28	7.11-8.0 (m, 8H)	18,16, 3, 6, 5, 1, 4, 14, 15, 19, 17, 2	150.4-116.6	Aromatik-H ve Ar-C



Şekil 4.2. ^1H ve ^{13}C -NMR'ı incelenen ligand molekülünün atom numaralandırılması

4.3. Elektronik geçişler

Ligand molekülünün elektronik spektrumu (UV-Visible) etil alkol içerisindeki çözeltisinde alındı (Şekil 4.1). 364 nm dalga boyunda gözlenen elektronik geçiş CH=N grubunda bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlara ait $n-\pi^*$ geçişlerine aittir (Tümer, 2007). 282 nm'de hafif omuz şeklinde ortaya çıkan ve 319 nm 'de gözlenen 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 (Şekil 4.3) de görüleceği üzere örtüşmektedir (Allan, 1994).



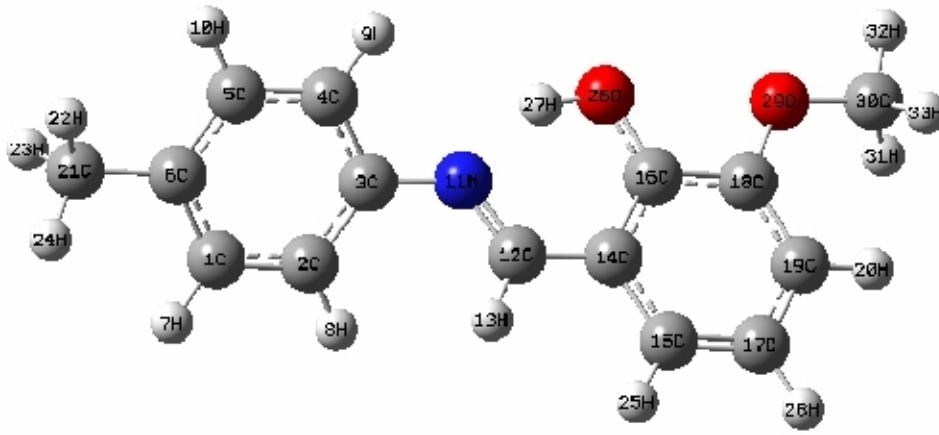
Şekil 4.3. 2-metoksi-6-((E)-[(4-metilfenil)imino]metil} fenol molekülünün elektronik spektrumu

4.4. İnfrared spektroskopisi ve titreşimleri

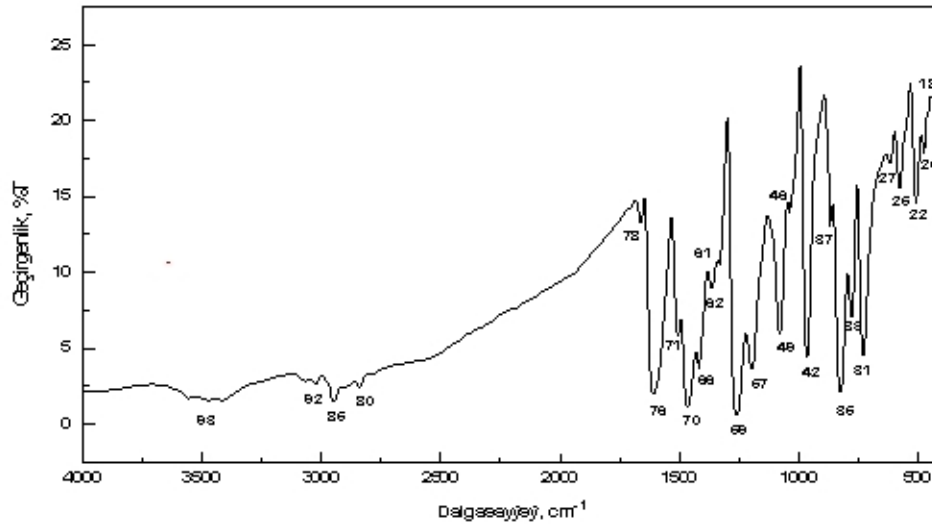
Bu çalışmada Schiff bazları grubunda sınıflandırılan bir bileşik olan 2-metoksi-6-((E)-[(4-metilfenil)imino]metil}fenol bilinen metodlarla sentezlenerek spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatıldı. Bu bileşiğin infrared titreşim spektrumları $4000-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Komplekslerin 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-metoksi-6-((E)-[(4-metilfenil)imino]metil}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 4.30-Şekil 4.45'de korelasyon verileri gösterildi. Şekil 4.6-29'da ise deneysel olarak elde edilen ve numaralandırılan titreşimlerin HF/6-311 G(d) ile bulunan titreşim hareketleri yönü (a) → (b)'ye gösterimiyle 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). Teorik titreşimleri çalışılan molekülün deneysel IR spektrumu Şekil 4.5'de verilmiştir.

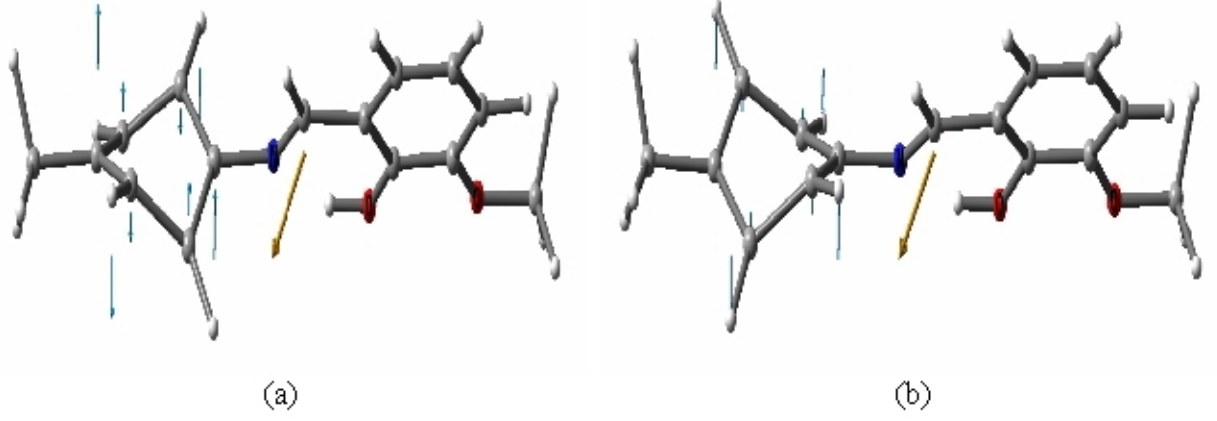


Şekil 4.4. Molekülün IR titreşim gösterimleri yapılan optimize yapısı

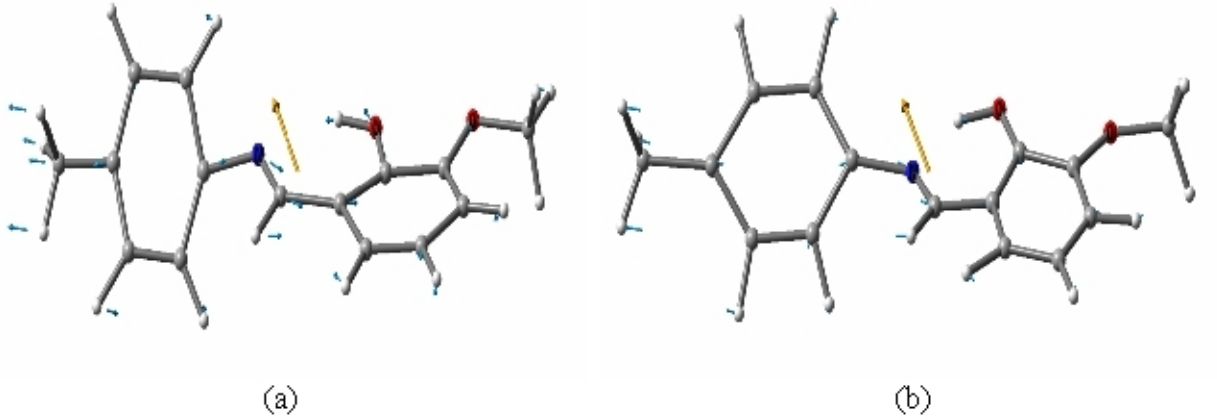


Şekil 4.5. 2-Metoksi-6-((E)-[(4-metilfenil)imino]metil)fenol'ün IR spektrumu

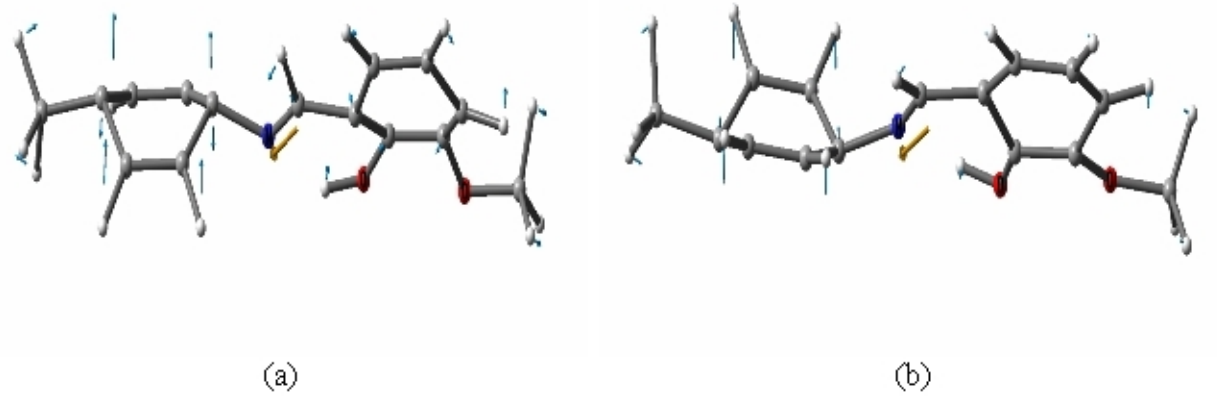
4.4.1. Deneysel band titreşimlerinin hareketleri



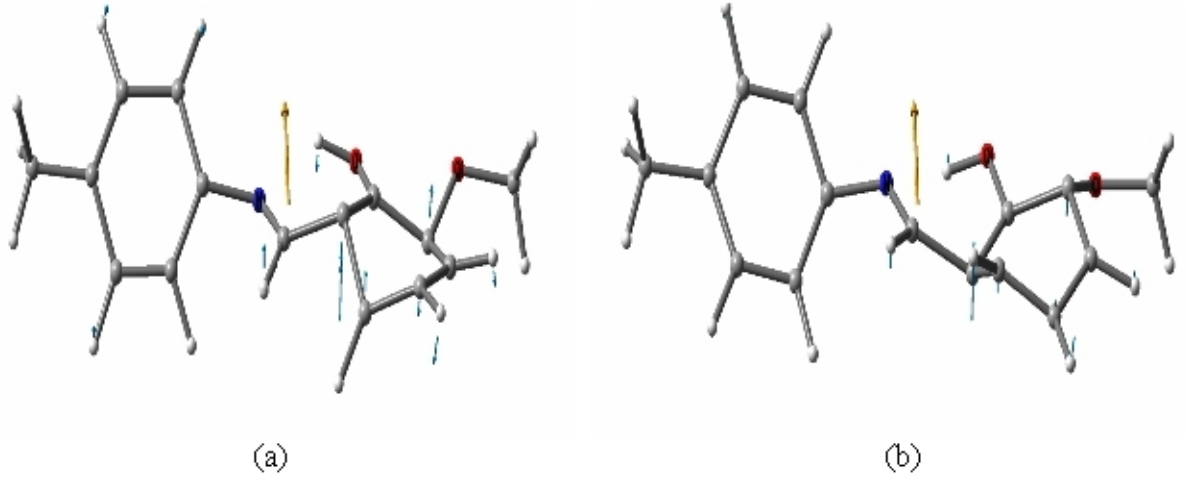
Şekil 4.6. HF/6-311 G(d) ile 18 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



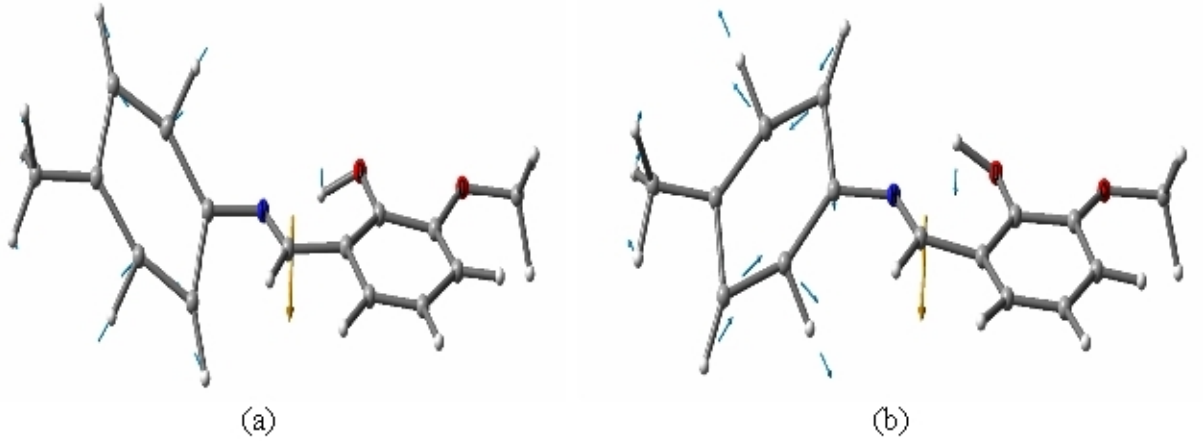
Şekil 4.7. HF/6-311 G(d) ile 21 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



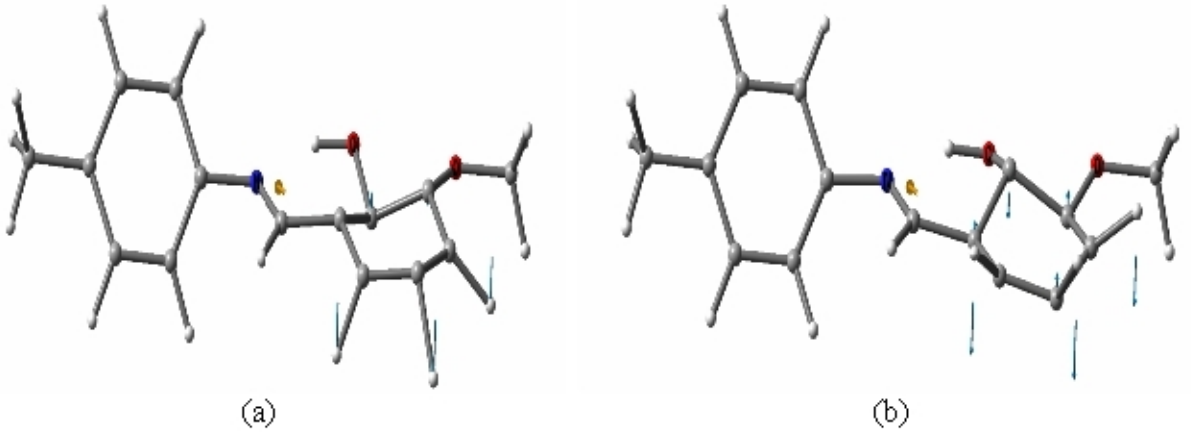
Şekil 4.8. HF/6-311 G(d) ile 22 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



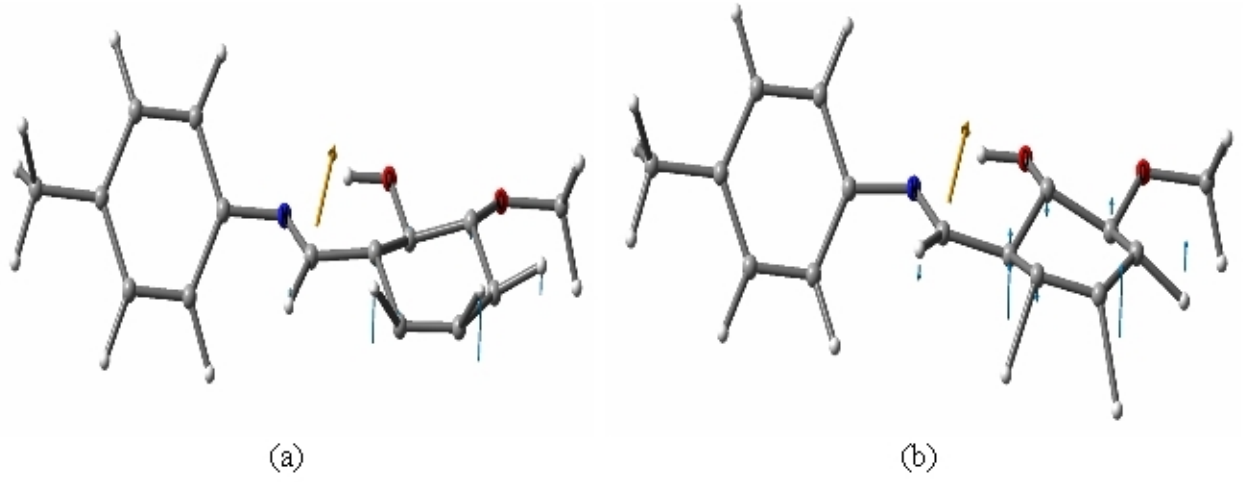
Şekil 4.9 HF/6-311 G(d) ile 25 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



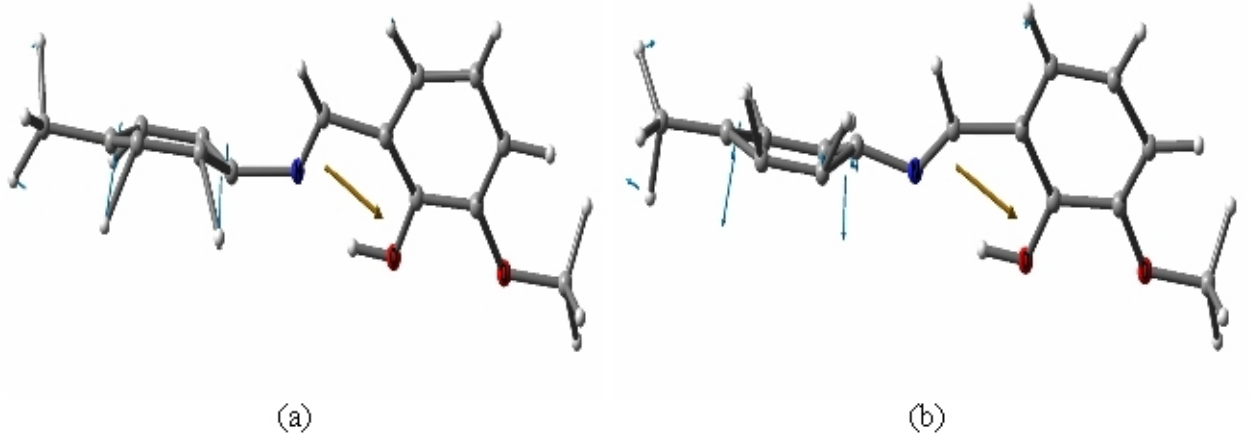
Şekil 4.10. HF/6-311 G(d) ile 27 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



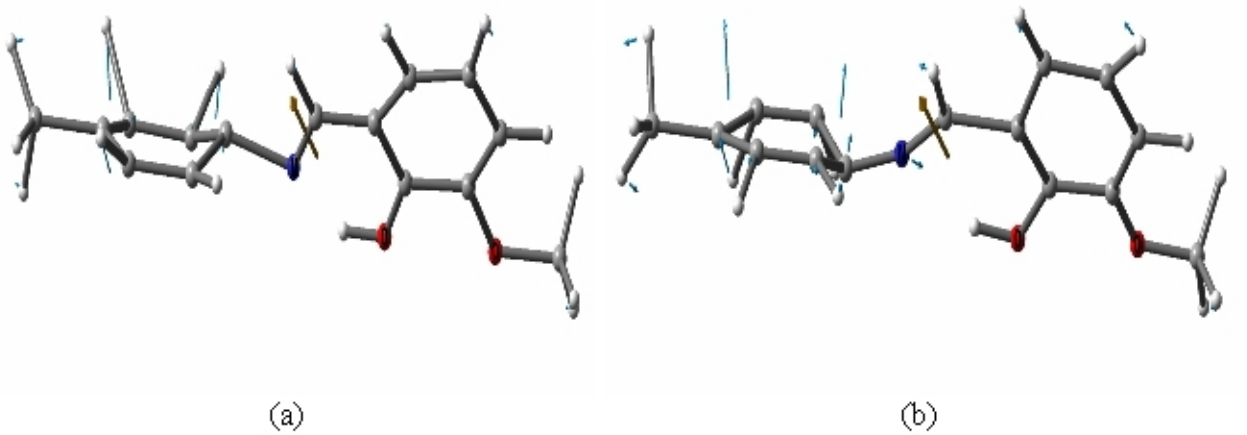
Şekil 4.11. HF/6-311 G(d) ile 31 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



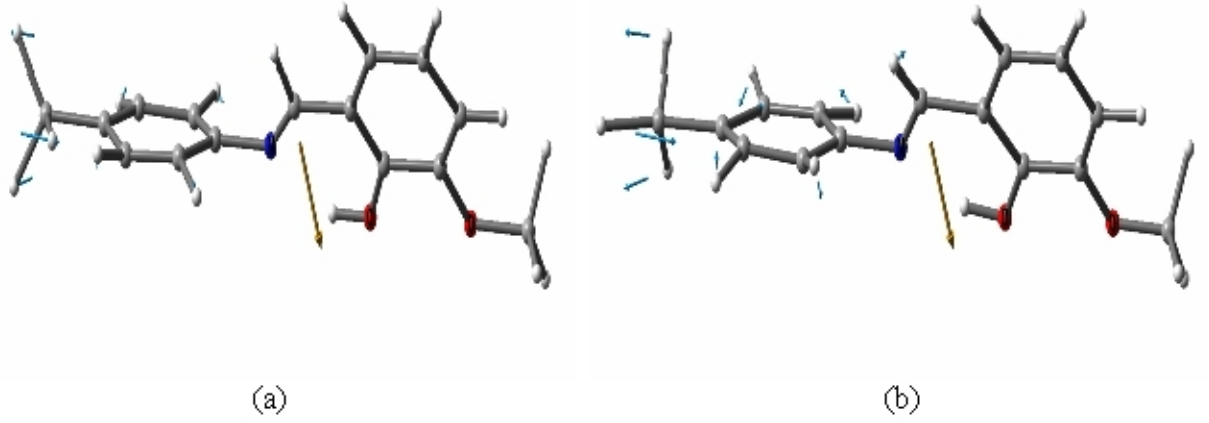
Şekil 4.12. HF/6-311 G(d) ile 33 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



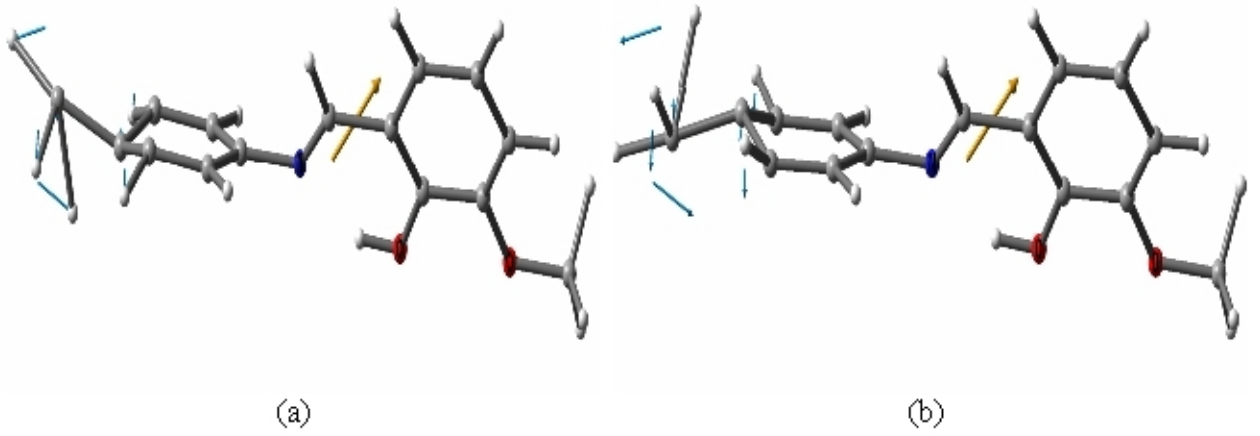
Şekil 4.13. HF/6-311 G(d) ile 35 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



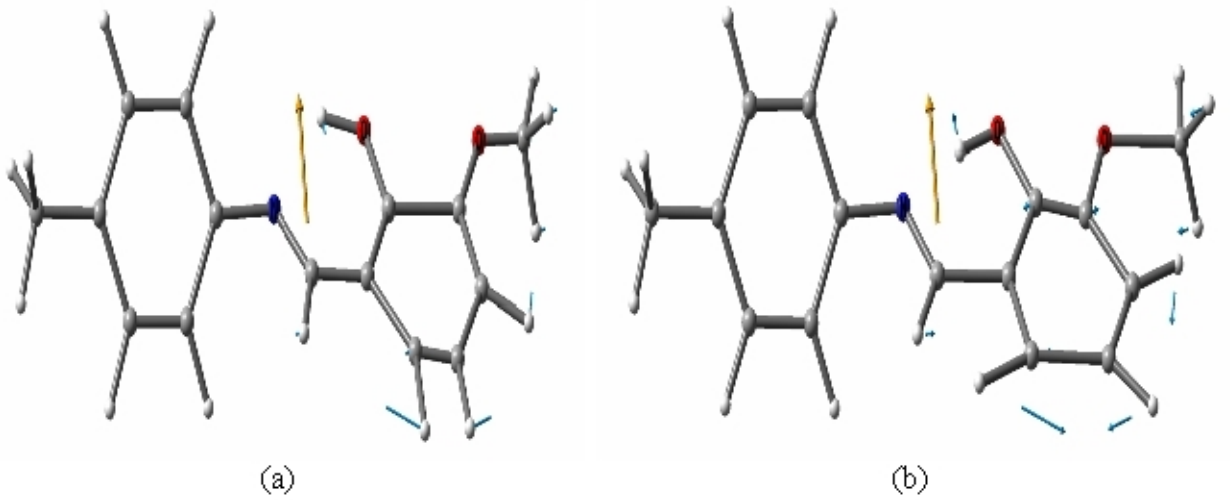
Şekil 4.14. HF/6-311 G(d) ile 37 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



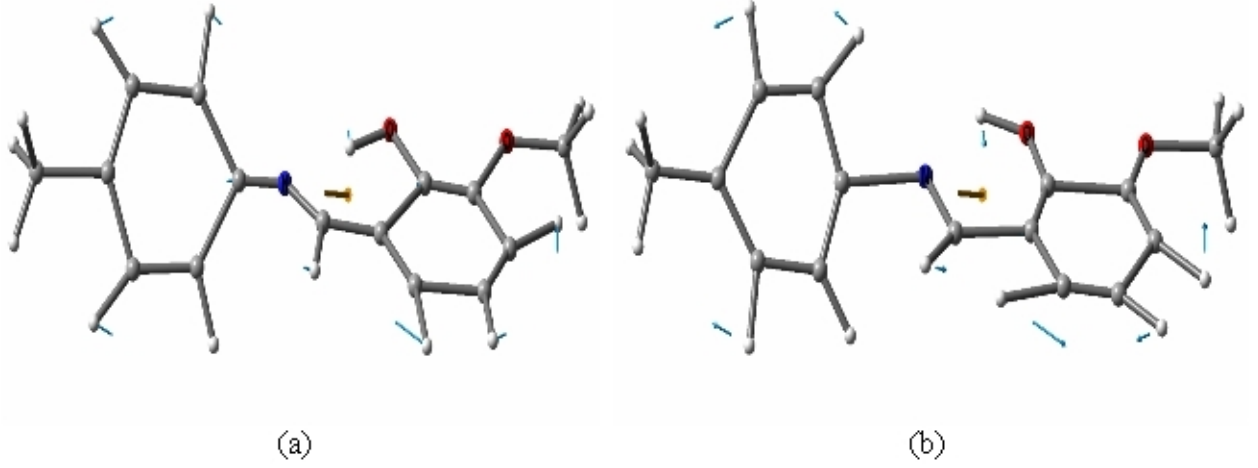
Şekil 4.15. HF/6-311 G(d) ile 42 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



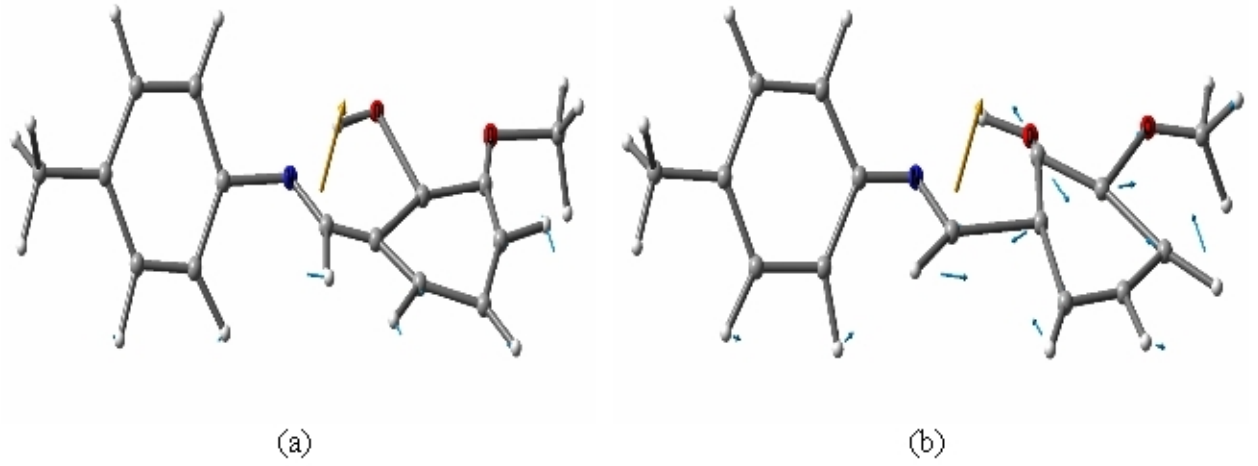
Şekil 4.16. HF/6-311 G(d) ile 46 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



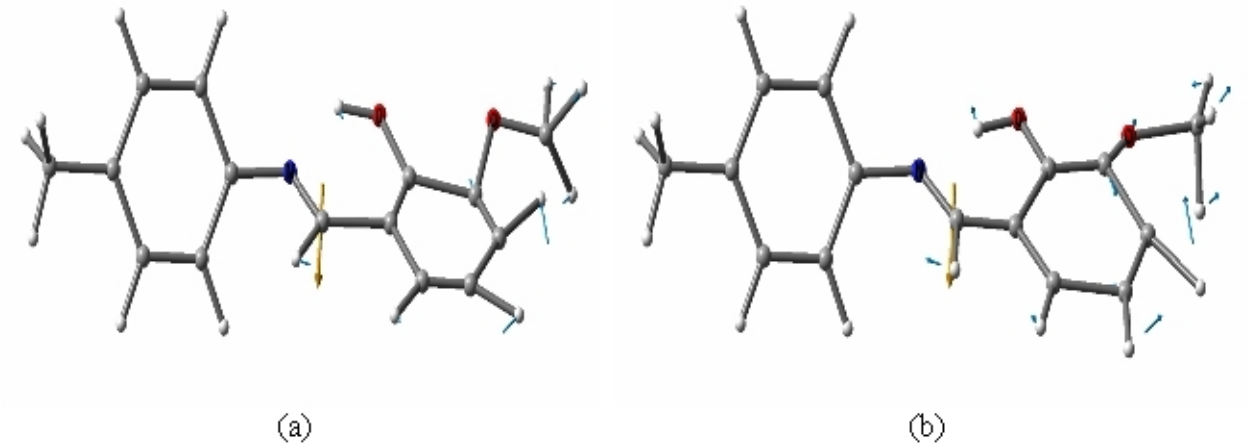
Şekil 4.17. HF/6-311 G(d) ile 49 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



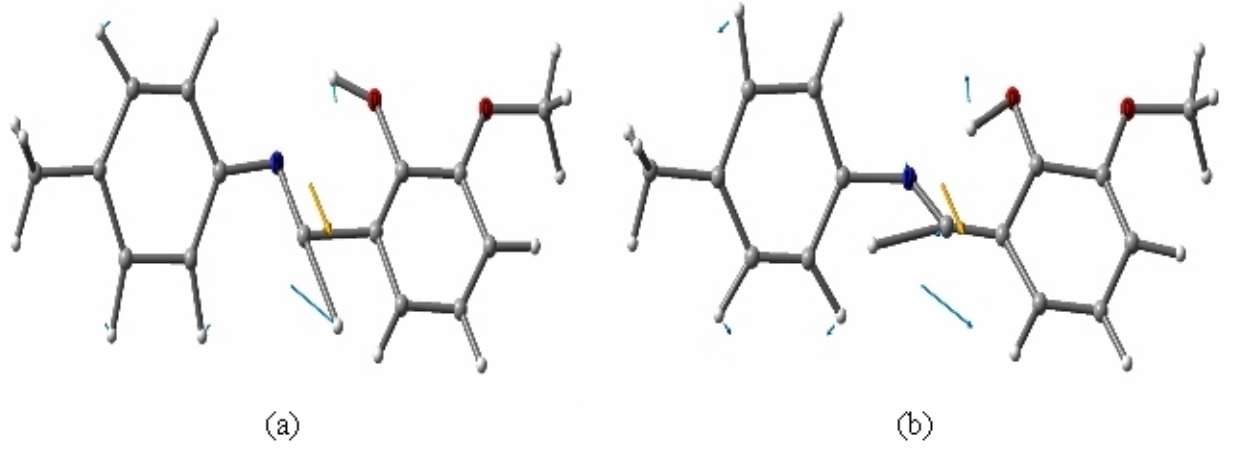
Şekil 4.18. HF/6-311 G(d) ile 57 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



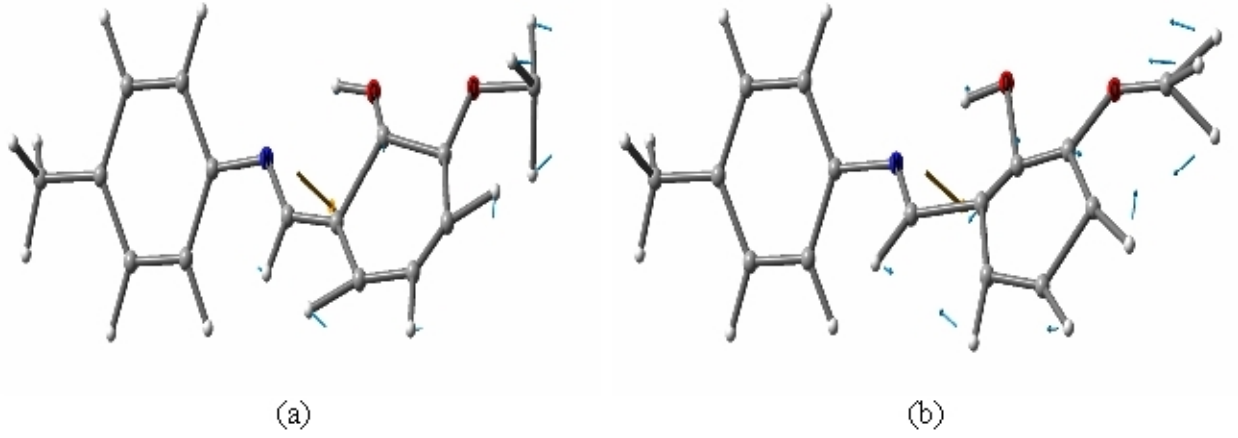
Şekil 4.19. HF/6-311 G(d) ile 59 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



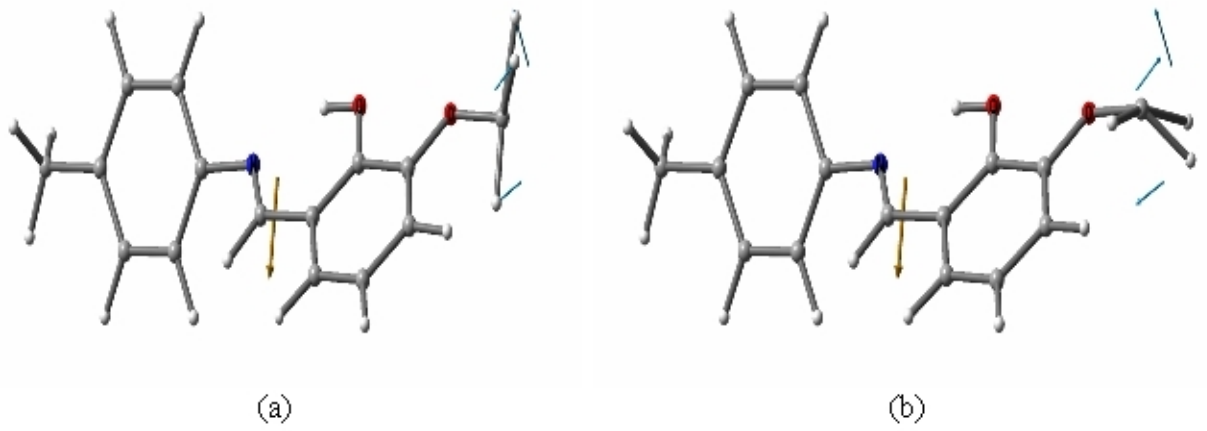
Şekil 4.20. HF/6-311 G(d) ile 61 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



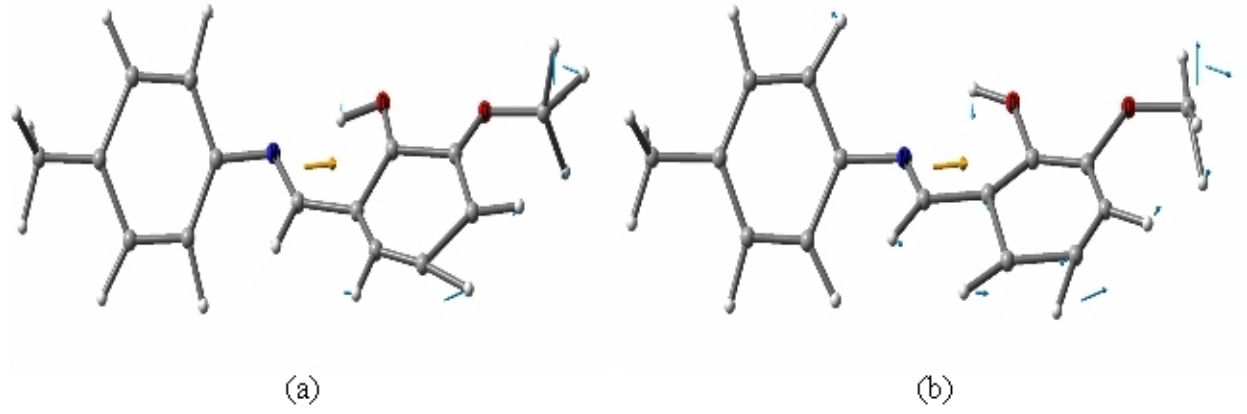
Şekil 4.21. HF/6-311 G(d) ile 62 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



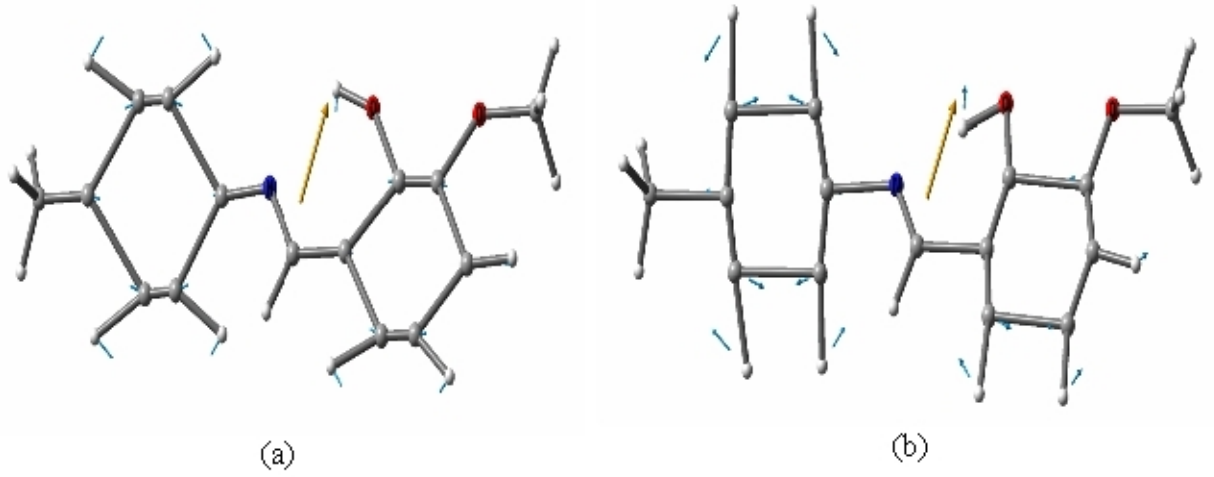
Şekil 4.22 HF/6-311 G(d) ile 66 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



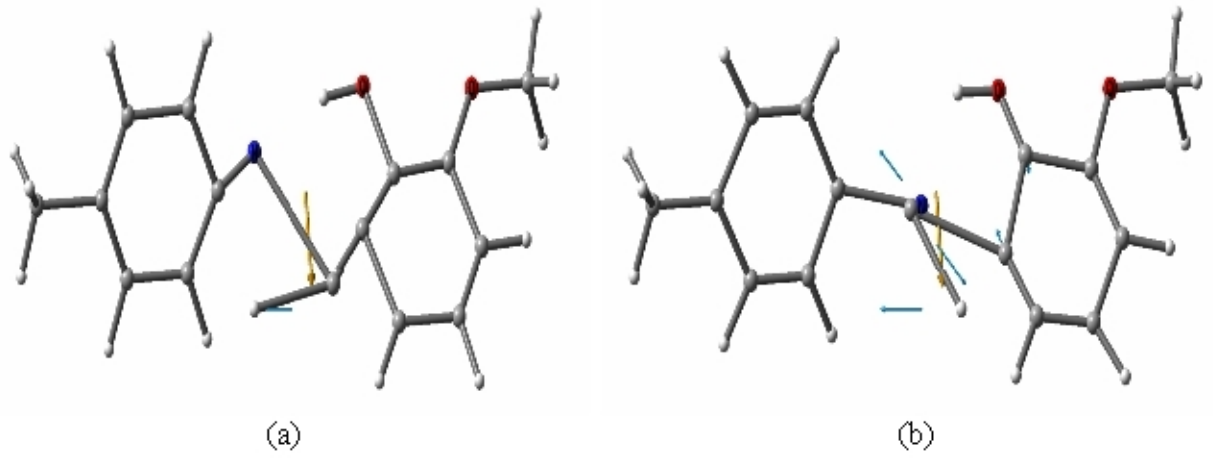
Şekil 4.23 HF/6-311 G(d) ile 70 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



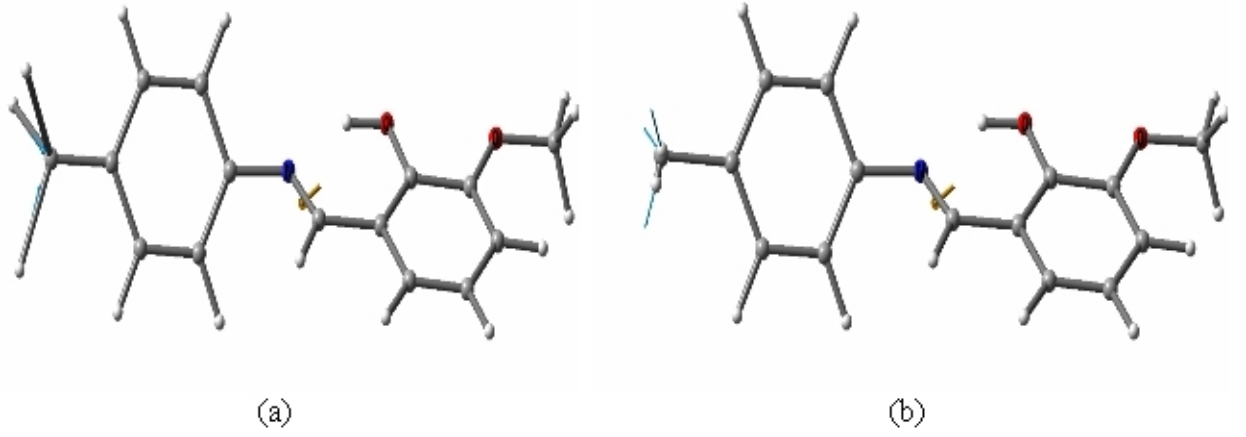
Şekil 4.24 HF/6-311 G(d) ile 71 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



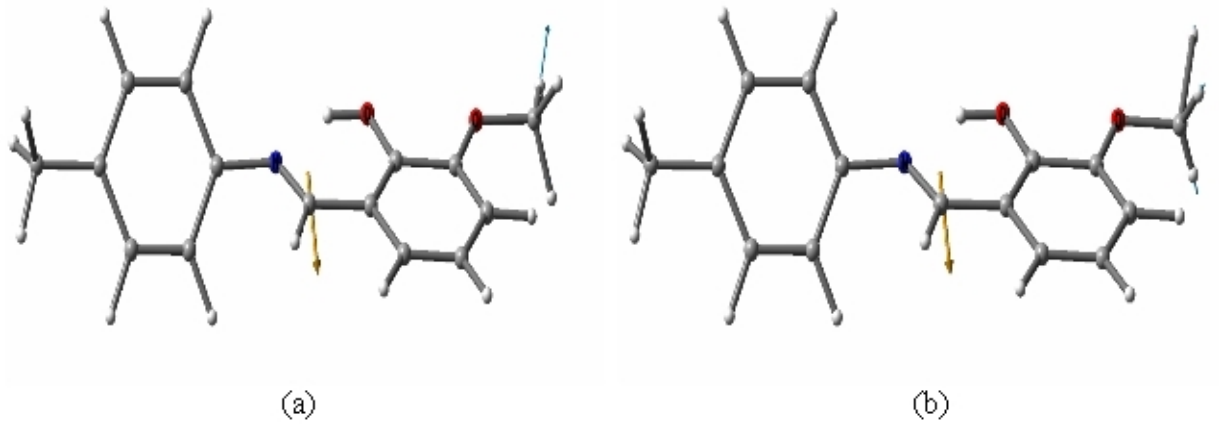
Şekil 4.25. HF/6-311 G(d) ile 76 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



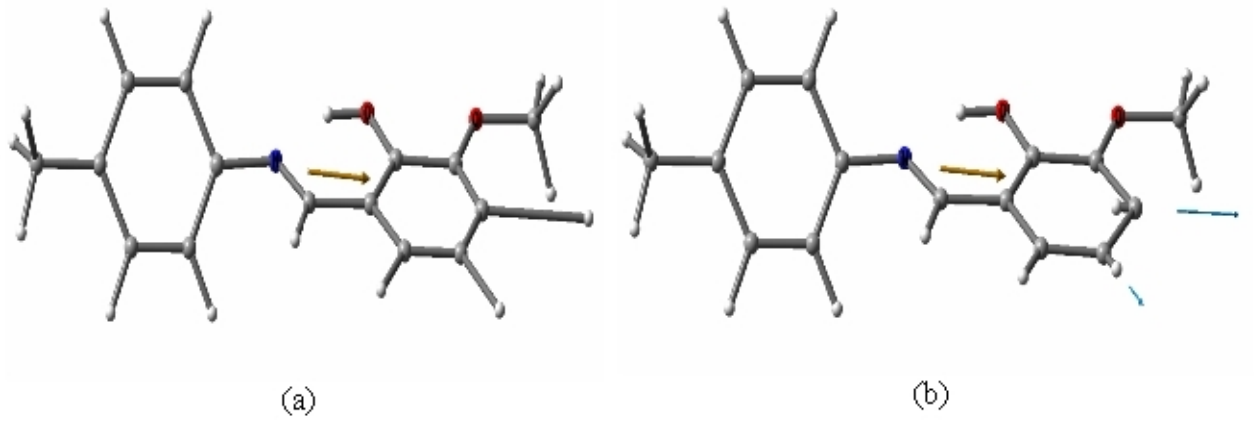
Şekil 4.26. HF/6-311 G(d) ile 78 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



Şekil 4.27. HF/6-311 G(d) ile 80 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



Şekil 4.28. HF/6-311 G(d) ile 85 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi



Şekil 4.29. HF/6-311 G(d) ile 92 nolu frekansın (a) → (b)'ye titreşim hareketi

4.4.2. HF ve B3LYP metodlarına ait titreşim çizelgeleri ve korelasyon grafikleri

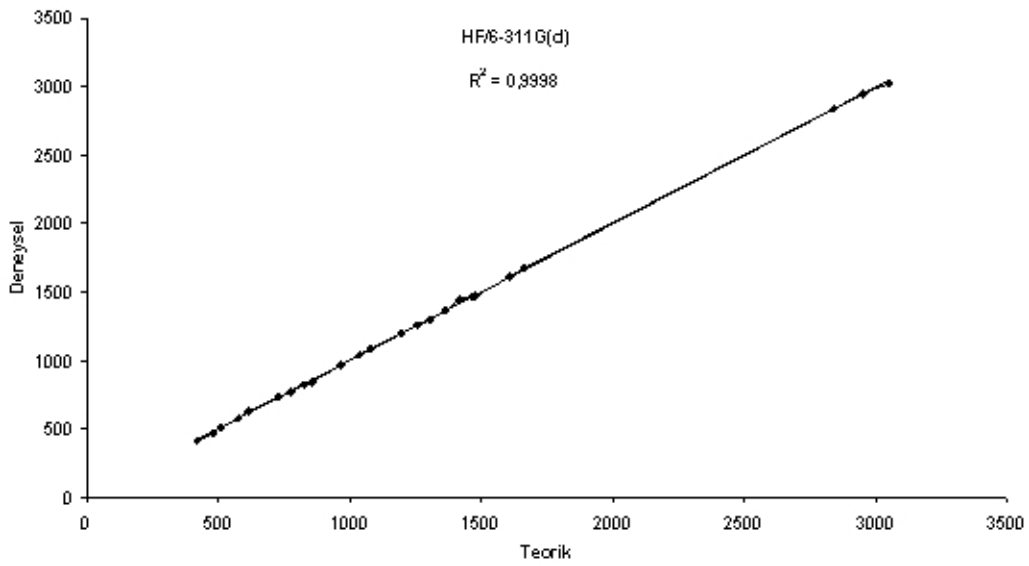
Çizelge 4.2. Schiff bazı molekülünün HF metodu ve dört temel set ile yapılan titreşim işaretlemeleri ve oranlanmış teorik verilerle deneysel değerlerin kıyası

Titreşim No	Mod tasviri	Deneysel Titreşim Değerleri	Hartree-Fock (HF)							
			TEMEL SETLER							
			6-311 G(d)		6-31 G(d)		3-21 G(d)		LANL2DZ	
			Teorik	Teorik x 0,8929	Teorik	Teorik x 0,8929	Teorik	Teorik x 0,8776	Teorik	Teorik x 0,8833
18	$\nu(\text{Halka I})$	418	463	413	464	414	479	420	469	414
20	$\nu(\text{Halka I,II})$	479	523	467	524	468	539	473	527	466
22	$\nu(\text{Halka I,II})$	507	572	511	573	512	592	520	579	511
25	Halka II [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C})$] + $\nu(\text{Halka I})$	577	649	579	646	577	671	589	662	585
27	$\nu(\text{Halka I}) + \nu(\text{O-H})$	617	705	630	706	630	718	630	714	631
31	Halka II [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C}) + \nu(\text{C-H})$]	729	821	733	808	722	849	745	843	745
33	Halka II [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C}) + \nu(\text{C}_{ar}\text{-H})$]	777	865	772	867	774	922	809	911	805
35	Halka II [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C}) + \nu(\text{C-H})$]	825	920	822	926	827	963	845	926	818
37	Halka I [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C}) + \nu(\text{C-H})$] + $\nu(\text{Halka II})$	856	946	845	951	849	986	865	974	860
42	Halka I [$\nu(\text{C-H})$] + $\delta(\text{CH}_3)$	964	1082	966	1090	973	1138	999	1120	989
46	Halka I [$\nu(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}_{ar}\text{-H})$]	1037	1168	1043	1174	1048	1179	1035	1178	1041
49	Halka II [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C}) + \delta(\text{C-H}) + \nu(\text{O-CH}_3) + \delta(\text{O-H})$]	1078	1217	1089	1226	1095	1231	1080	1233	1089
57	Halka II [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C})$] + Halka I [$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{C-H})$] + $\nu(\text{Halka I})$	1196	1342	1198	1351	1206	1343	1179	1354	1196
59	Halka II [$\delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C-OH}) + \nu(\text{C-OCH}_3) + \text{D}] + \text{M}[(\text{C}_{ar}\text{-H}) + (\text{C}_{ar}\text{-C}_{ar})]$	1259	1412	1261	1424	1272	1397	1226	1389	1227
61	Halka II [$\text{N} + \delta(\text{C-H})$] + $\nu(\text{C}_{ar}\text{-CH}_3) + \delta(\text{C}_{ar}\text{-H}) + \delta(\text{CH}_3)$	1304	1455	1299	1465	1308	1489	1307	1472	1300
62	$\delta(\text{C}_{ar}\text{-H}) + \delta(\text{O-H}) + \text{Halka I} [\delta(\text{C}_{ar}\text{-H})]$	1364	1531	1367	1539	1374	1534	1346	1531	1352
66	Halka II [$\nu(\text{C}_{ar}\text{-C}) + \delta(\text{C}_{ar}\text{-H}) + \zeta(\text{CH}_3) + \text{M}[(\text{C}_{ar}\text{-H}) + (\text{C-C}_{ar})]$]	1419	1620	1447	1631	1456	1617	1419	1615	1427
70	$\nu(\text{CH}_3)$	1464	1641	1465	1652	1475	1664	1460	1649	1457
71	Halka II [$\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{C}_{ar}\text{-H}) + \delta(\text{O-H}) + \nu(\text{CH}_3)$]	1477	1649	1472	1660	1482	1679	1474	1654	1461
76	Halka I [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C}) + \delta(\text{C-H})$] + Halka II [$\nu(\text{C}_{ar}=\text{C}) + \delta(\text{C-H})$] + $\delta(\text{O-H})$	1609	1807	1613	1818	1623	1781	1563	1808	1597
78	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{C}_{ar}\text{-H})$	1663	1875	1674	1891	1688	1838	1613	1849	1633
80	Halka I $\nu_{sym}(\text{CH}_3)$	2840	3181	2840	3202	2859	3196	2805	3208	2834

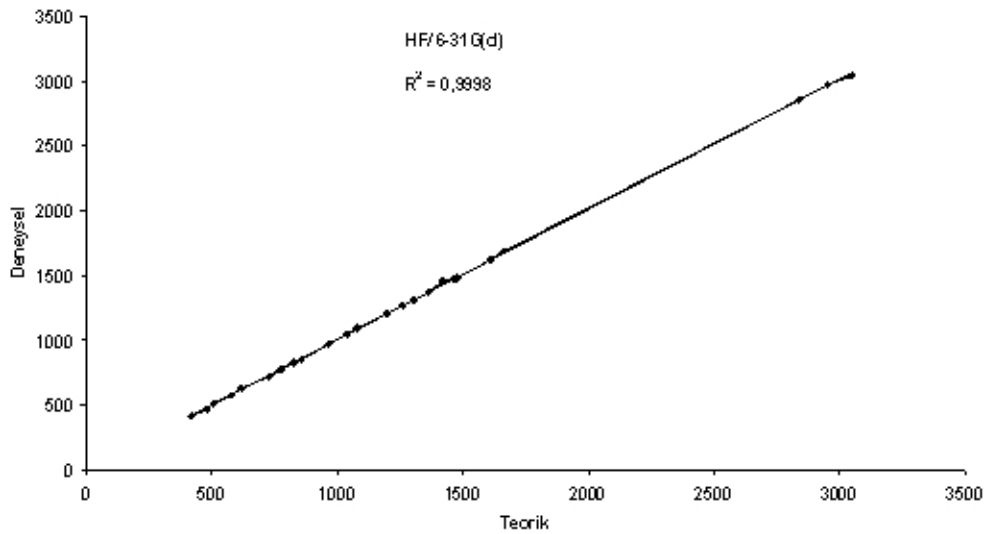
Çizelge 4.2'nin devamı,

85	Halka II [$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$]	2951	3305	2951	3329	2972	3317	2911	3366	2973
92	Halka II [$\nu_{\text{sym}}(\text{CH})$]	3049	3385	3022	3407	3042	3403	2987	3429	3029
93	$\nu(\text{O-H})$	3414							3774	3370
		3485			3880	3465				
		3554	3972	3547			3531	3531		

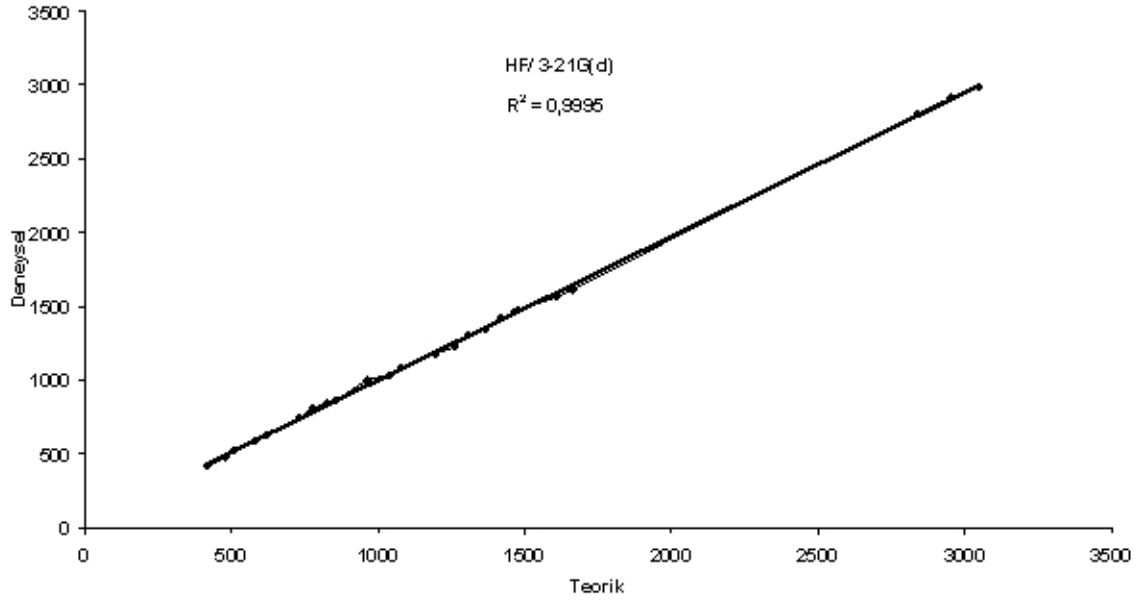
Halka I : anilin γ : Düzlem dışı bükülme, ν_{sym} : simetrik gerilme, af: alifatik, D: halka deformasyonu, M: Makaslama, Halka II : o-vanilin halkası, δ : Düzlem içi bükülme, ν_{asym} : asimetrik gerilme, ar: aromatik, N: Nefes alma, Ş: Şemsiye



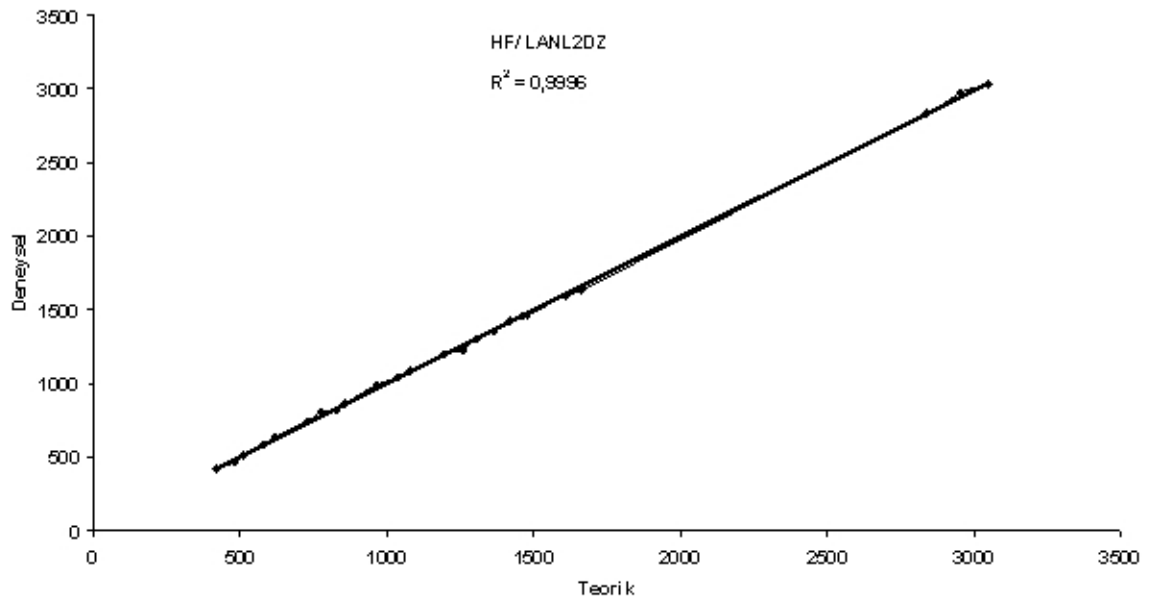
Şekil 4.30. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.31. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.32. HF/3-21 G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.33. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerinin korelasyon grafiği

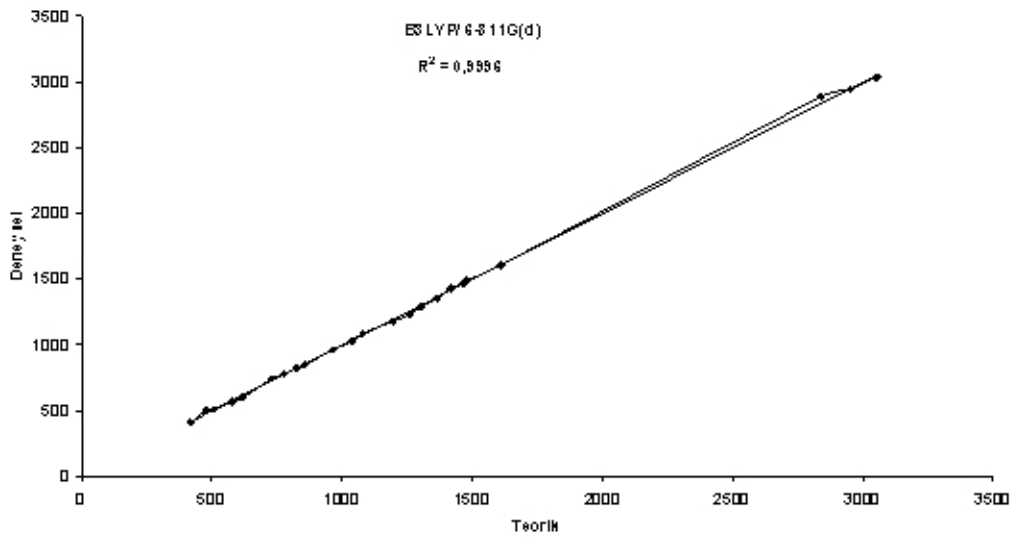
Çizelge 4.3. Schiff bazı molekülünün DFT-B3LYP metodu ve dört temel set ile yapılan titreşim işaretlemeleri ve oranlanmış teorik verilerle deneysel değerlerin kıyası.

Titreşim No	Mod tasviri	Deneysel Titreşim Değerleri	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 0,9457	Teorik	Teorik x 0,9457			
18	ν (Halka I)	418	424	408	424	408	434	410	424	408
21	ν (Halka I,II)	479	511	501	514	469	528	499	520	500
22	ν (Halka I) +Halka II [ν (C _{ar} -H)]	507	527	507	531	485	538	509	528	508
25	Halka II [ν (C _{ar} =C)] + ν (Halka I)	577	592	569	598	546	617	584	590	567
26	ν (Halka I,II)	617	624	600	620	566	635	601	624	600
31	Halka II [ν (C _{ar} =C)] + ν (C-H)]	729	774	744	788	720	795	752	774	744
33	δ (O-H)	777	809	778	845	772	861	814	816	784
36	Halka II [ν (C _{ar} -OH)+ D] + N(Halka I) + δ (C _{ar} -H)	825	855	822	877	801	884	836	856	823
38	Halka I [ν (C _{ar} =N) + N]+ Halka II [δ (C-H) + ν (Halka II)]	856	882	848	963	880	977	924	886	852
43	ν (C-H) + ν (Halka II)	964	1000	961	1018	930	1038	982	1007	968
46	ν (CH ₃)	1037	1069	1028	1086	992	1101	1041	1075	1033
48	Halka II [ν (C _{ar} =C) + δ (C-H)]+ ν (O-CH ₃) + δ (O-H)]	1078	1130	1086	1111	1015	1125	1064	1141	1097
54	Δ (C _{ar} -H) + δ (CH ₃) + N(Halka I) + Halka II [δ (C-H) + ν (Halka II)]	1196	1226	1179	1233	1126	1239	1172	1235	1187
57	Halka II [δ (C-H) + D] + ν (C=C) + ν (C-O-CH ₃) + δ (CH ₃) + δ (C _{ar} -H)	1259	1285	1235	1287	1175	1277	1208	1301	1251
60	Halka I [δ (C-H)]	1304	1342	1290	1363	1245	1381	1306	1349	1297
62	δ (C _{ar} -H) + δ (C=N)	1364	1420	1352	1404	1282	1395	1319	1414	1359
66	ζ (CH ₃) + Halka II [δ (C-H) + ν (Halka II)] + δ (O-H)	1419	1488	1430	1477	1349	1495	1414	1498	1440
71	M(CH ₃)	1464	1524	1465	1520	1388	1556	1472	1534	1475
73	Halka I [δ (C-H) + ν (C=C)] + Halka II [δ (O-H) + δ (C-H)]	1477	1547	1487	1548	1414	1571	1486	1559	1499
78	Halka I,II [ν (C=C) + δ (C-H)] + ν (C=N) + δ (C _{ar} -H)	1609	1674	1609	1679	1533	1668	1577	1686	1621
79	Halka II ν_{sym} (CH ₃)	2840	3004	2888	2675	2443	2357	2229	3020	2903
82	Halka II [ν_{asym} (CH ₃)]	2951	3059	2941	3093	2825	3071	2904	3076	2957
86	Halka I ν_{asym} (C _{ar} -H)	3049	3157	3035	3187	2911	3157	2986	3172	3049

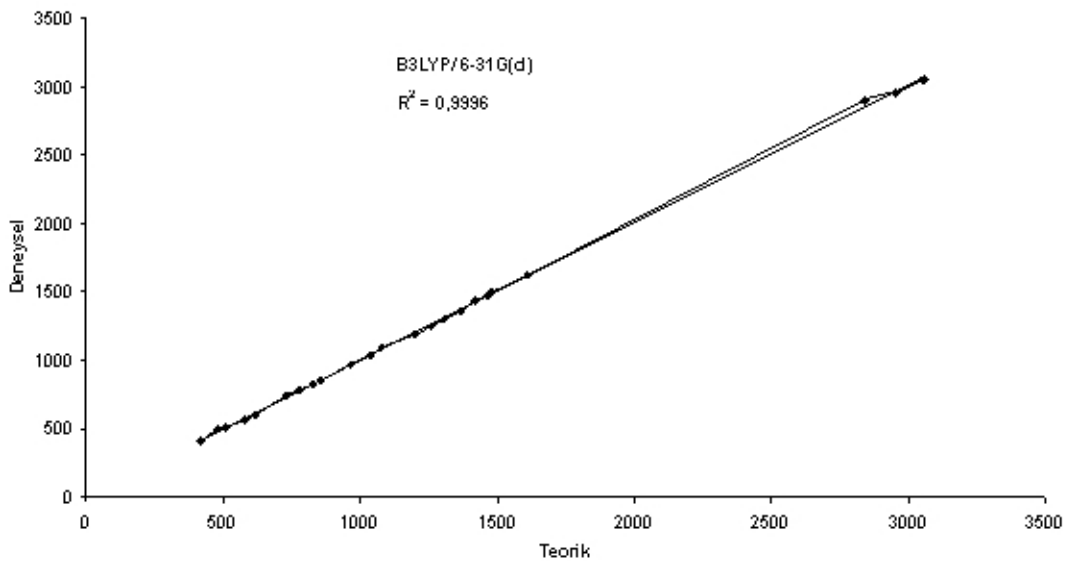
Çizelge 4.3.'ün devamı,

87	Halka I $\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{ar}}\text{-H})$	3056	3157	3035	3177	3054	3185	3012	3188	2912
93	$\nu(\text{O-H})$	3414	3255	3129						
		3485								
		3554			3694	3551				

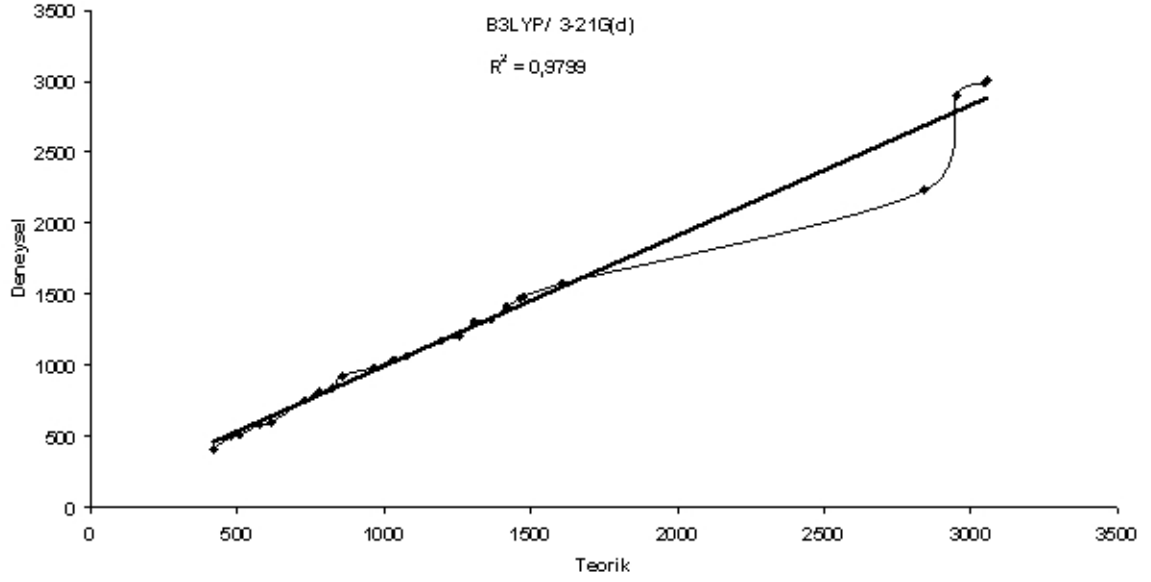
Halka I : anilin γ : Düzlem dışı bükülme, ν_{sym} : simetrik gerilme, af: alifatik, D: halka deformasyonu, M: Makaslama, Halka II : o-vanilin halkası, δ : Düzlem içi bükülme, ν_{asym} : asimetric gerilme, ar: aromatik, N: Nefes alma, Ş: Şemsiye



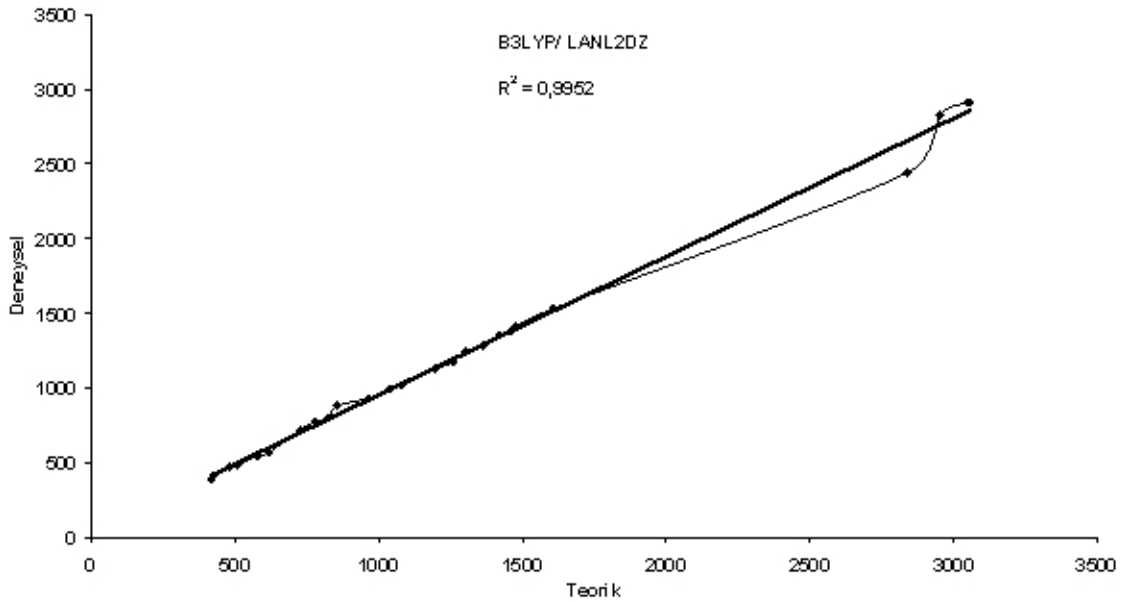
Şekil 4.34. B3LYP/6-311G(d)'nin hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.35. B3LYP/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği



Şekil 4.36. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği

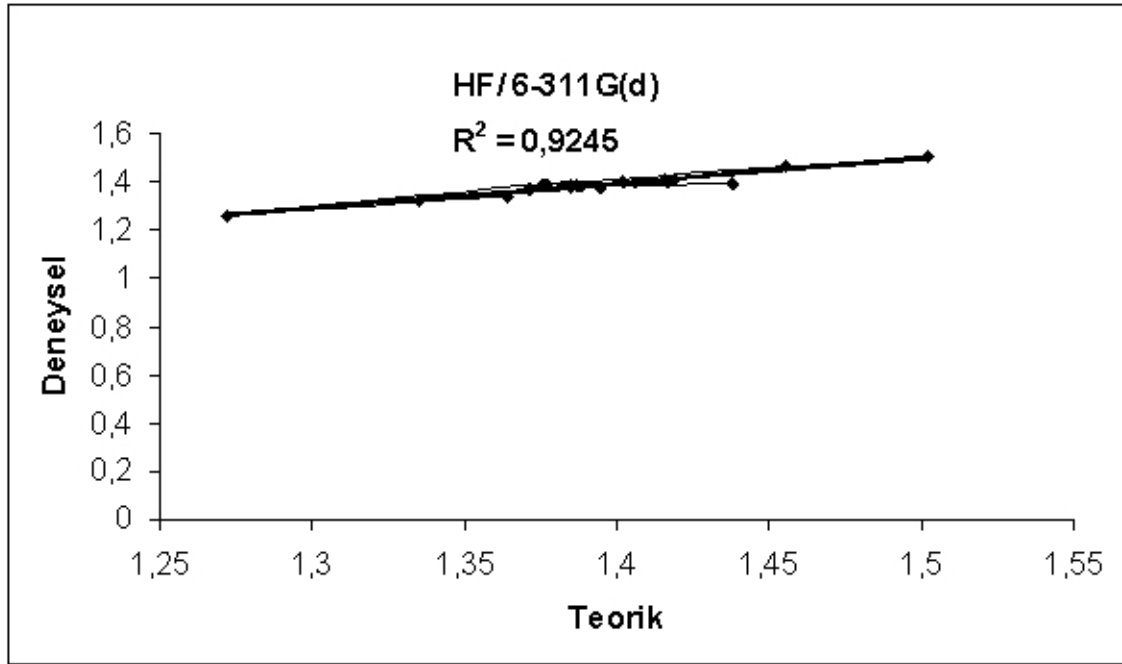


Şekil 4.37. B3LYP/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel titreşimlerin korelasyon grafiği

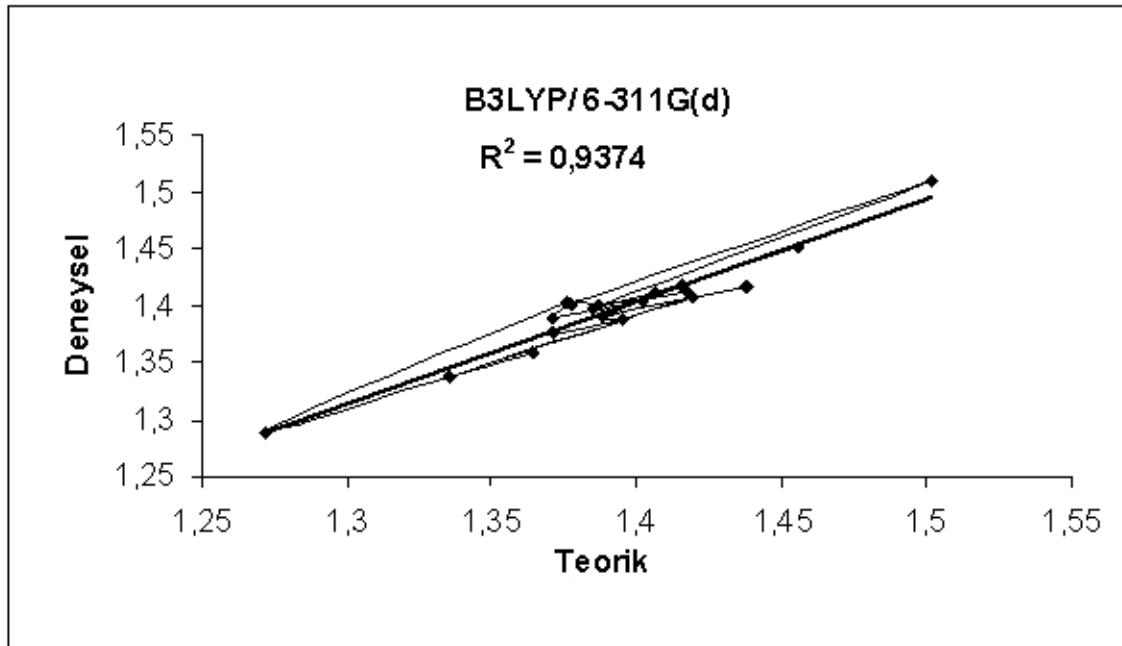
4.4.3. Bağ açısı ve uzunluklarına ait çizelgeler ve korelasyon grafikleri

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

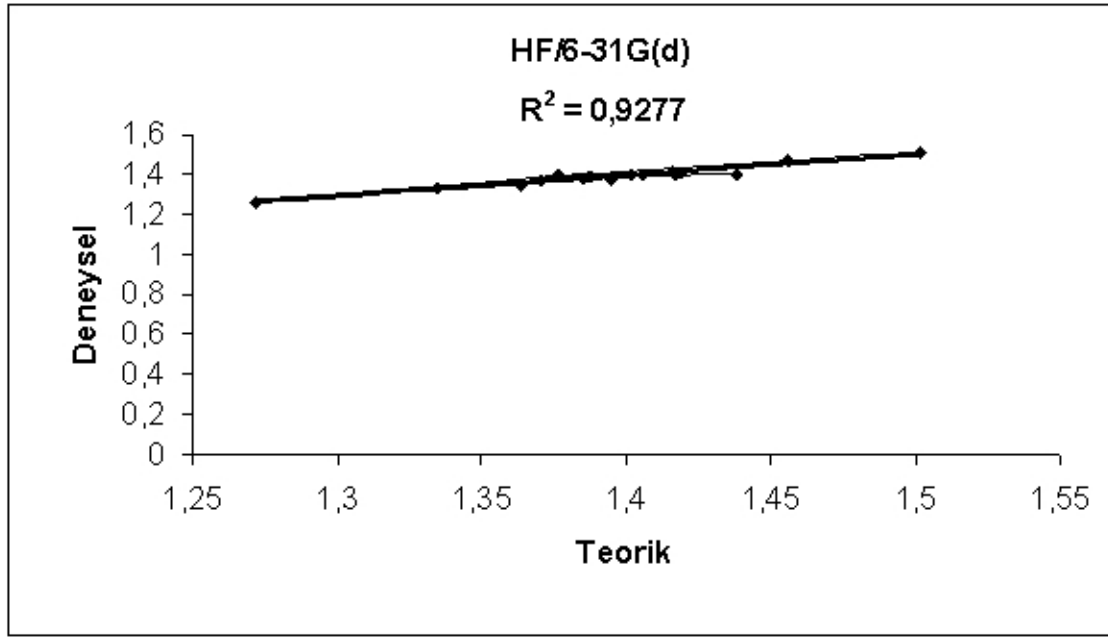
Bağ Adı	Deneysel Bağ Uzunluğu	HF				B3LYP			
		TEMEL SETLER				TEMEL SETLER			
		6-311 G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ	6-311G(d)	6-31 G(d)	3-21 G(d)	LANL2DZ
	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	Teorik	
O ₂ -C ₁₂	1,364	1,344	1,347	1,368	1,372	1,359	1,362	1,383	1,391
O ₁ -C ₁₁	1,335	1,328	1,33	1,347	1,357	1,337	1,34	1,345	1,363
N ₁ -C ₁	1,419	1,411	1,41	1,418	1,422	1,408	1,408	1,416	1,421
N ₁ -C ₁₃	1,272	1,259	1,261	1,268	1,278	1,288	1,293	1,305	1,314
C ₁ -C ₆	1,376	1,392	1,392	1,389	1,398	1,402	1,403	1,402	1,414
C ₁ -C ₂	1,387	1,385	1,387	1,386	1,396	1,401	1,405	1,406	1,415
C ₁₀ -C ₁₁	1,417	1,402	1,405	1,388	1,401	1,413	1,416	1,419	1,429
C ₁₁ -C ₁₂	1,416	1,41	1,411	1,406	1,41	1,418	1,42	1,424	1,427
C ₁₀ -C ₁₃	1,456	1,468	1,468	1,461	1,468	1,451	1,45	1,442	1,454
C ₁₀ -C ₉	1,406	1,404	1,405	1,401	1,408	1,412	1,414	1,415	1,422
C ₁₂ -C ₇	1,371	1,374	1,375	1,369	1,386	1,389	1,391	1,385	1,403
C ₄ -C ₅	1,377	1,394	1,394	1,391	1,402	1,401	1,402	1,401	1,415
C ₄ -C ₁₅	1,502	1,51	1,511	1,516	1,515	1,509	1,511	1,518	1,518
C ₄ -C ₃	1,385	1,384	1,385	1,384	1,396	1,397	1,401	1,403	1,412
C ₈ -C ₇	1,402	1,399	1,399	1,397	1,404	1,405	1,407	1,411	1,418
C ₈ -C ₉	1,371	1,365	1,366	1,365	1,379	1,377	1,38	1,378	1,392
C ₅ -C ₆	1,395	1,378	1,379	1,374	1,39	1,388	1,391	1,392	1,402
C ₂ -C ₃	1,388	1,388	1,388	1,384	1,396	1,391	1,393	1,391	1,405
O ₂ -C ₁₄	1,438	1,395	1,396	1,434	1,432	1,417	1,416	1,457	1,455



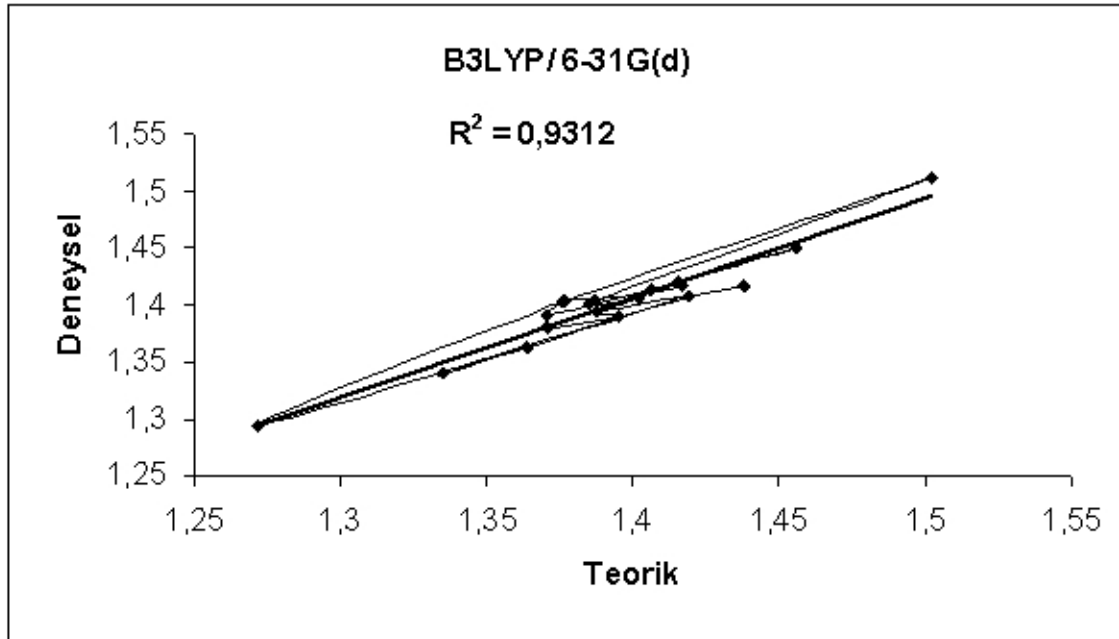
Şekil 4.38. HF/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



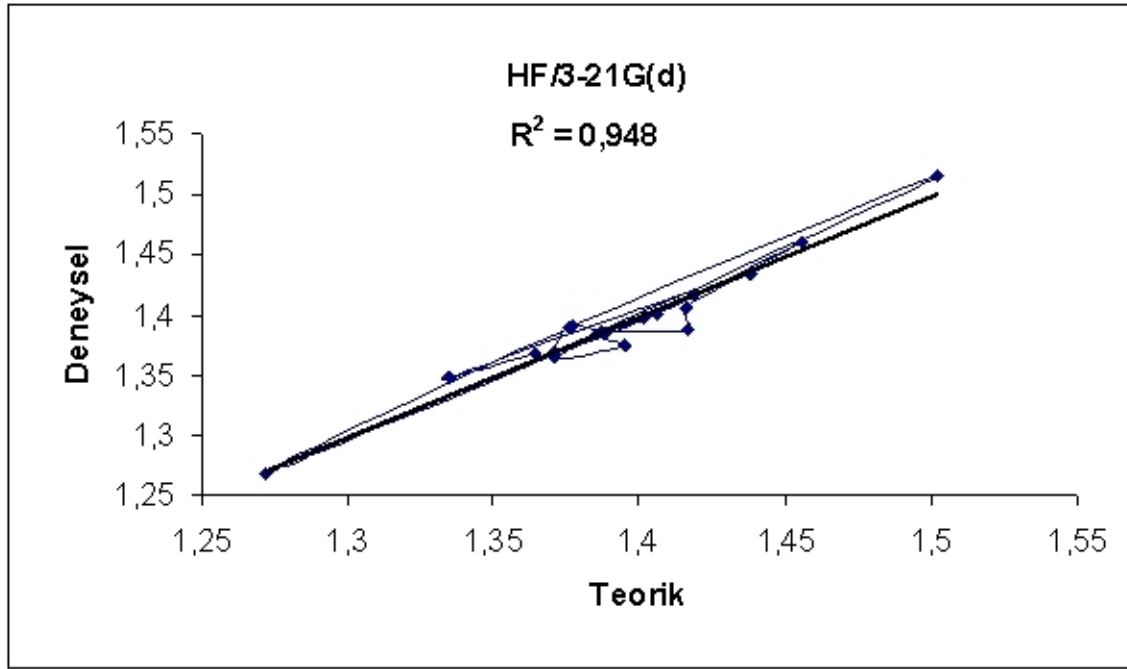
Şekil 4.39. B3LYP/6-311G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



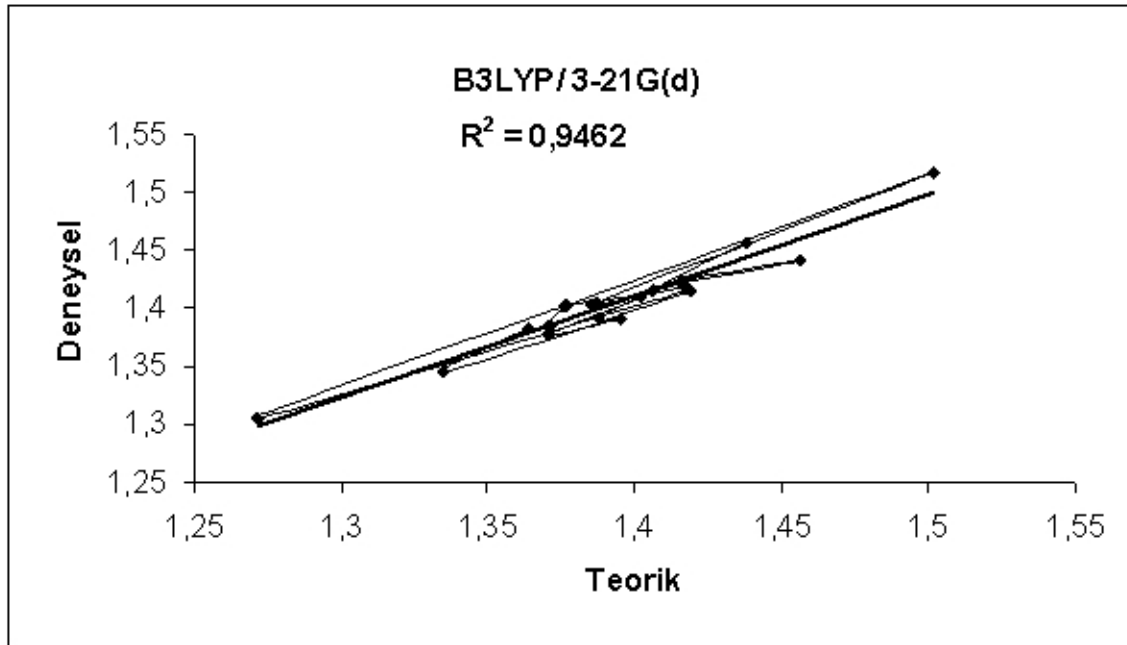
Şekil 4.40. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korrelasyon grafiği



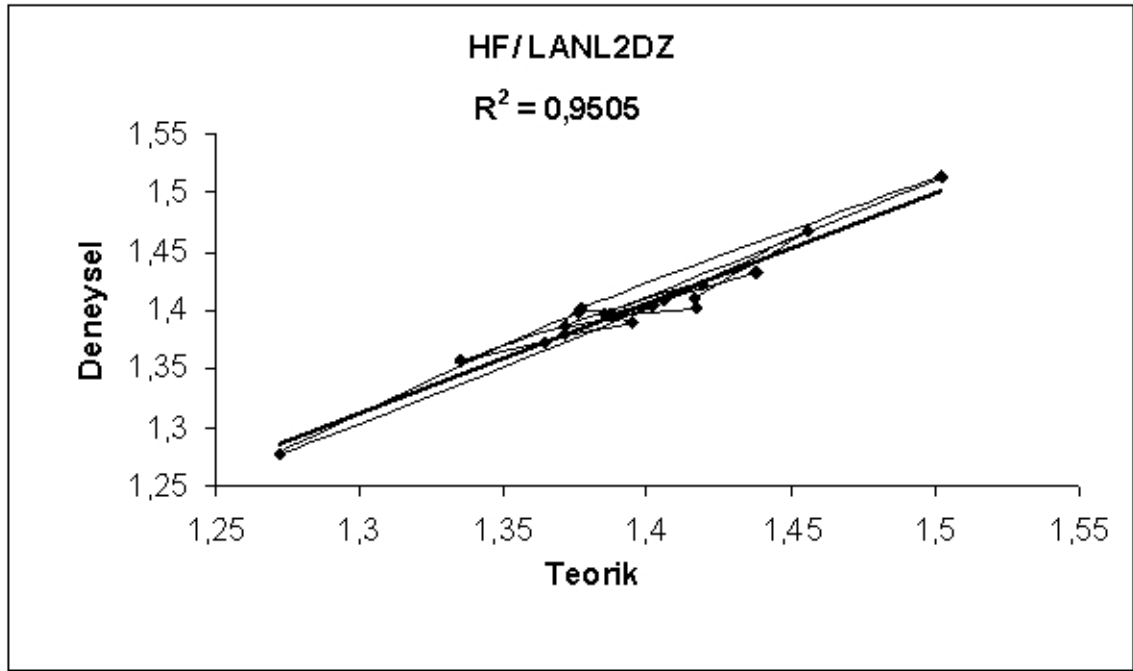
Şekil 4.41. HF/6-31G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korrelasyon grafiği



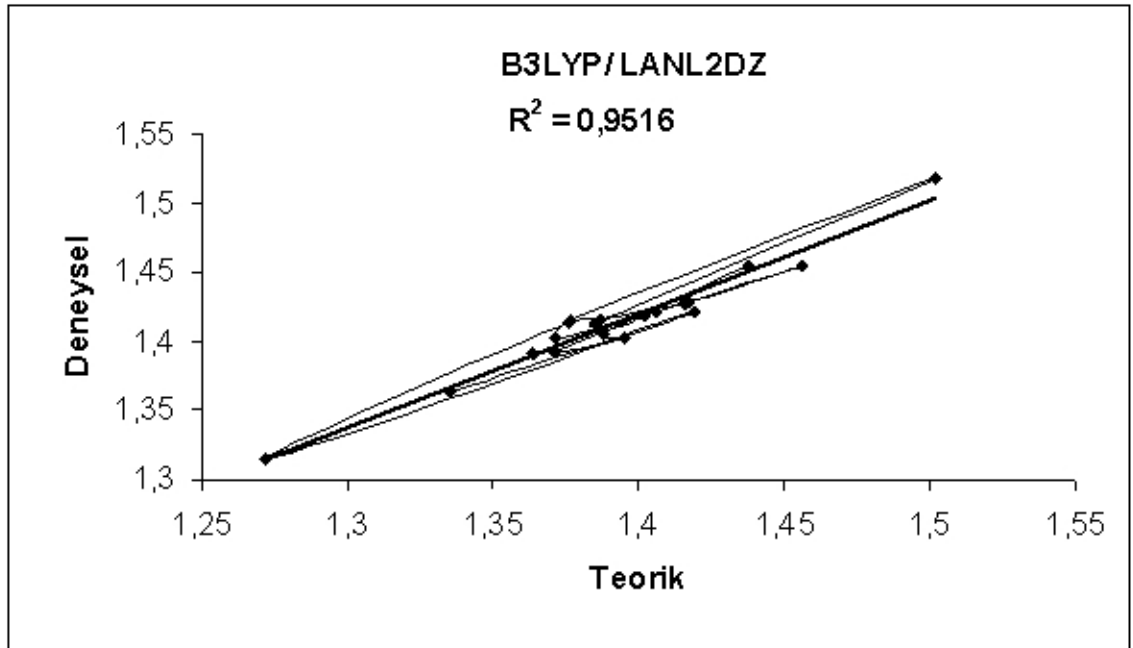
Şekil 4.42. HF/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



Şekil 4.43. B3LYP/3-21G(d)'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



Şekil 4.44. HF/LANL2DZ'ye ait hesaplanan ve deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafiği



Şekil 4.45. 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	Deneysel Bağ 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 ₁ -N ₁ -C ₁₃	120,3	120,4	120,4	123,5	123,2	121,2	121,3	123,7	123,6
N ₁ -C ₁ -C ₆	117,5	118,2	118,1	117,5	117,6	118,1	117,9	117,6	117,3
N ₁ -C ₁ -C ₂	124,1	123,1	123,1	123,7	123,4	123,4	123,5	124	123,9
C ₆ -C ₁ -C ₂	118,3	118,7	118,7	118,8	119	118,5	118,5	118,5	118,7
O ₁ -C ₁₁ -C ₁₀	122,4	123,6	123,5	123,1	122,5	122,9	122,8	122,2	121,2
O ₁ -C ₁₁ -C ₁₂	118,7	117	117,1	118	118	117,9	118	119,3	119,6
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	118,9	119,4	119,4	119	119,5	119,2	119,2	118,5	119,2
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₁₃	120,2	122,1	122,1	110,8	121,7	120,9	120,8	119	120
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₉	119	119,8	119,7	120,4	119,8	119,7	119,7	120,5	120
C ₁₃ -C ₁₀ -C ₉	120,6	118,1	118,2	118,9	118,6	119,3	119,5	120,5	120,3
N ₁ -C ₁₃ -C ₁₀	123	123,9	123,8	123,4	123,2	123	122,8	121,6	121,3
O ₂ -C ₁₂ -C ₁₁	114,6	115,2	115,1	115,4	116	115	114,9	114,6	115,5
O ₂ -C ₁₂ -C ₇	125,7	125,1	125,1	124,9	124,2	125,4	125,4	125,6	124,9
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₇	119,7	119,7	119,7	119,8	119,9	119,6	119,7	119,8	119,7
C ₅ -C ₄ -C ₁₅	121,8	120,6	120,6	120,3	120,6	120,8	121,1	121,2	121,3
C ₅ -C ₄ -C ₃	117,6	117,7	117,8	118,2	117,9	117,7	117,8	118,1	117,9
C ₁₅ -C ₄ -C ₃	120,6	121,7	121,6	121,4	121,5	121,4	121,1	120,6	121,3
C ₇ -C ₈ -C ₉	118,6	119,6	119,6	119,5	119,6	119,9	120	119,8	120,1
C ₁₂ -C ₇ -C ₈	122	121	120,9	121,1	120,7	121	120,9	121,4	120,9
C ₁₀ -C ₉ -C ₈	121,7	120,7	120,7	120,2	120,6	120,5	120,5	120	120,2
C ₁ -C ₆ -C ₅	120,9	120,5	120,5	120,5	120,4	120,6	120,6	120,7	120,6
C ₄ -C ₅ -C ₈	121,2	121,4	121,3	121	121,2	121,3	121,3	121	121,2
C ₁ -C ₂ -C ₃	120,4	120,4	120,3	120,4	120,2	120,4	120,3	120,5	120,2
C ₄ -C ₃ -C ₂	121,6	121,4	121,4	121,1	121,3	121,5	121,5	121,2	121,4
C ₁₂ -O ₂ -C ₁₄	116,4	119,6	119,5	120,5	121,2	118,2	117,9	117,5	118,3

Çizelge 4.6. Schiff bazı molekülünün kristal yapısı dihedral açı değerleri ile HF-B3LYP metodu ve dört farklı temel set hesaplamalarından elde edilen teorik değerlerin kıyaslanması

Dihedral	Dihedral Bağ 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	Teorik	
C ₁ -N ₁ -C ₁₃ -C ₁₀	173,9	178,6	178,5	178,6	178,6	177,4	177,3	177,9	177,9
C ₁₃ -N ₁ -C ₁ -C ₂	-27,2	-44,5	-43,1	-31,6	-36,5	-37	-33,5	-22,9	-25,4
C ₁₃ -N ₁ -C ₁ -C ₆	156	137,8	139,1	149,9	145,6	145,4	148,4	158	156,6
N ₁ -C ₁ -C ₆ -C ₅	-179,9	179,8	179,9	-179,5	179,9	179,9	-179,8	-179,7	179,7
N ₁ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-178,1	-179,3	-179,4	180	-179,4	-179,2	-179,6	-180	179,3
C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅	3,1	2	2	1,5	1,8	2,2	2	1,2	1,5
C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-1,4	-1,6	-1,6	-1,1	-1,5	-1,6	-1,5	-0,8	-1,3
O ₁ -C ₁₁ -C ₁₀ -C ₁₃	6	0,1	0,1	0,2	0,1	0,02	0,1	0,2	-0,04
O ₁ -C ₁₁ -C ₁₀ -C ₉	-178,4	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
O ₁ -C ₁₁ -C ₁₂ -O ₂	-1	-0,1	-0,1	-0,1	0	179,9	179,9	179,8	179,9
O ₁ -C ₁₁ -C ₁₂ -C ₇	178,4	179,9	179,9	179,9	180	-180	-180	179,8	179,9
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂ -O ₂	177,8	180	180	180	-180	179,9	-180	180	179,8
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	-172,7	-180	-180	-180	-180	0	0,02	0	0,1
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂ -C ₇	-2,8	0	0	0	0	0,1	0,1	0,1	0,01
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₀ -C ₉	2,9	0,1	0,1	0,1	0	0,1	-0,2	-0,1	-0,1
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₁₃ -N ₁	2,2	-1	-0,7	-1	-0,8	179,5	179,8	179,5	179,6
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₉ -C ₈	-1,5	-0,1	-0,1	-0,1	0	-180	179,9	180	-179,8
C ₉ -C ₁₀ -C ₁₃ -N ₁	-173,2	179	179,3	179,1	179,1	179,9	179,9	179,9	179,8
C ₁₃ -C ₁₀ -C ₉ -C ₈	174	180	180	180	180	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
O ₂ -C ₁₂ -C ₇ -C ₈	-179,2	180	180	180	180	179,7	-178	-178,6	-179,2
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₇ -C ₈	1,5	-0,01	-0,02	-0,02	-0,01	1	0,4	0,4	0,5
C ₁₅ -C ₄ -C ₅ -C ₆	180	-179,5	-179,5	-179,5	-179,6	-179,1	178,5	179,8	179,5
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	0,3	-0,2	-0,2	-0,2	-0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₅ -C ₄ -C ₃ -C ₂	1,5	0,6	0,6	0,6	0,6	-0,02	0	0	0
C ₁₅ -C ₄ -C ₃ -C ₂	-178,2	179,9	179,9	179,8	179,9	-1,2	-1,3	-0,7	-0,8
C ₇ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀	0,1	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,3	0,1	0,3

Çizelge 4.7. 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	189,6	190,5	191	191,1	177,8	178,7	178,6	178,4
CV Cal/mol-K	58,1	57,9	58,5	57,4	62,2	62	60,6	61,5
S Cal/mol-K	128,8	128,8	127,5	128,9	130,9	131,1	131,7	130,9
Zero-Point Titreşim enerji Kcal/mol	179,9	180,9	181,6	181,5	167,7	168,5	168,7	168,3
Toplam elektronik ve ZPE	-780,8	-780,6	-776,3	-780,4	-785,7	-785,6	-781,2	-785,4
Toplam elektronik ve Termal enerji	-780,8	-780,6	-776,3	-780,4	-785,7	-785,5	-781,2	-785,4
Toplam elektronik ve Termal Entalpi	-780,8	-780,6	-776,3	-780,4	-785,7	-785,5	-781,2	-785,4
Elektronik ve Termal Toplam serbest Enerji	-780,8	-780,6	-776,3	-780,5	-785,8	-785,6	-781,3	-785,5

4.4.4. Hesaplanan teorik değerlerin deneysel verilerle tartışması

Teorik veriler 93 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 16 tanesi 400 cm^{-1} 'de daha düşük enerji bölgesinde çıkmıştır. Kalan 77 titreşimden 25 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 karşılaşırız. Deneysel olarak $\text{O}_2\text{-C}_{12}$ için gözlenen bağ uzunluğu 1.364 \AA iken bu değer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.344 \AA , 6-31 G(d) için 1.347 \AA , 3-21 G(d) için 1.368 \AA ve LANL2DZ için 1.372 \AA olduğu tesbit edilmiştir. Yalnızca bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun set 3-21 G(d)'dir. Deneysel olarak $\text{N}_1\text{-C}_{13}$ için gözlenen bağ uzunluğu 1.272 \AA iken bu değer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.259 \AA , 6-31 G(d) için 1.261 \AA , 3-21 G(d) için 1.268 \AA ve LANL2DZ için 1.278 \AA olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise en uygun set 3-21 G(d)'dir. Yine bir başka uzunluk olan $\text{C}_1\text{-N}_1$ ' e baktığımızda gözlenen bağ uzunluğu 1.419 \AA iken bu değer HF metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.411 \AA , 6-31 G(d) için 1.410 \AA , 3-21 G(d) için 1.418 \AA ve LANL2DZ için 1.422 \AA değerlerini okuruz. Bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin 3-21 G(d) ve LANL2DZ 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, O_2-C_{12} , N_1-C_{13} ve C_1-N_1 , dikkate alındığında B3LYP metodunun aynı set değerleri için şu verilere rastlanmıştır. Deneysel olarak O_2-C_{12} için gözlenen bağ uzunluğu 1.364 \AA iken be değer B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.359 \AA , 6-31 G(d) için 1.362 \AA , 3-21 G(d) için 1.383 \AA ve LANL2DZ için 1.391 \AA olduğu tesbit edilmiştir. Yalnızca bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun set 6-31 G(d)'dir. Deneysel olarak N_1-C_{13} için gözlenen bağ uzunluğu 1.272 \AA iken be değer B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.288 \AA , 6-31 G(d) için 1.293 \AA , 3-21 G(d) için $1,305 \text{ \AA}$ ve LANL2DZ için 1.314 \AA olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise en uygun set 6-311 G(d)'dir. Yine bir başka uzunluk olan C_1-N_1 'e baktığımızda gözlenen bağ uzunluğu 1.419 \AA iken be değer B3LYP metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 1.408 \AA , 6-31 G(d) için 1.408 \AA , 3-21 G(d) için 1.416 \AA ve LANL2DZ için 1.421 \AA değerlerini okuruz. Bu bağı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin 3-21 G(d) ve 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 O_2-C_{12} bağı için B3LYP/6-31 G(d), N_1-C_{13} bağı için HF/3-21 G(d) ve C_1-N_1 için HF ve B3LYP/ 3-21 G(d) ve LANL2DZ'nin önerilebileceği gözlenmektedir.

HF setleri için korelasyon eğrileri, HF/6-311G(d) için $R^2 = 0.9245$, HF/6-31G(d) için $R^2 = 0.9277$, HF/3-21G(d) için $R^2 = 0.9480$ ve HF/LANL2DZ için $R^2 = 0.9505$ 'dir. Korelasyon verilerine bakıldığında bağ uzunluğu için en uygun HF seti en büyük değere sahip olan HF/LANL2DZ ($R^2 = 0.9505$) setidir.

B3LYP metodunun setleri için ise elde edilen korelasyon değerleri ise şöyledir. B3LYP/6-311G(d) için $R^2 = 0.9374$, B3LYP/6-31G(d) için $R^2 = 0.9312$, B3LYP/3-21G(d) için $R^2 = 0,9462$ ve B3LYP/LANL2DZ için $R^2 = 0.9516$ 'dir. Bu metotta ise korelasyon verileri içinde en yüksek değere sahip set B3LYP/LANL2DZ ($R^2 = 0.9516$)'dir.

Her iki metod arasında bir tercih yapılması durumunda ise HF/LANL2DZ ($R^2 = 0,9505$) setinin değeri B3LYP/6-311G(d) ($R^2 = 0,9516$) seti ile yaklaşık olarak aynı olduğundan her iki metotta optimizeyi yapılan bu molekül için önerilebilir. R^2 değerinin 1'e yakınlaşması derecesinde o setin kullanılabilirliği artmaktadır.

Bağ açıları dikkate alındığında, deneysel veriler; $C_1-N_1-C_{13}$ için $120,3^\circ$, $N_1-C_1-C_6$, için $117,5^\circ$, $N_1-C_{13}-C_{10}$ için 123° , $N_1-C_1-C_2$ için $124,1^\circ$ bulunmuştur. Bu açılar için teorik hesaplamaları incelediğimizde şu sonuçların ortaya çıktığını görürüz. Deneysel olarak gözlenen bağ açısı $C_1-N_1-C_{13}$ için $120,3^\circ$ 'dir. HF(B3LYP)

metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 120.4° (121.2), 6-31 G(d) için 120.4° (121.3), 3-21 G(d) için 123.5° (123.7) ve LANL2DZ için 123.2° (123.6) $^\circ$ olduğu tesbit edilmiştir. Yalnızca bu bağ açısını dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin HF ve B3LYP için 6-311 G(d) ve 6-31 G(d) 'dir. HF daha tercih edilebilir durumdadır. Deneysel olarak $N_1-C_1-C_6$ için gözlenen bağ açısı için 117.5° 'dir. HF(B3LYP) metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 118.2° (118.1), 6-31 G(d) için 118.1° (117.9), 3-21 G(d) için 117.5° (117.6) ve LANL2DZ için 117.6° (117.3) olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise her iki metod için en uygun set 3-21 G(d) ve LANL2DZ'dir. Yine bir başka açı olan $N_1-C_{13}-C_{10}$ için gözlenen bağ açısı 123° 'dir HF(B3LYP) metodundaki setler için ise ; 6-311 G(d) için 123.9° (123.0), 6-31 G(d) için 123.8° (122.8), 3-21 G(d) için 123.4° (121.6) ve LANL2DZ için 123.2° (121.3)'dür. Bu açıyı dikkate alırsak teorik değer ile en uygun setin B3LYP/6-311 G(d) olduğu gözlenmektedir. $N_1-C_1-C_2$ için açı deneysel olarak $124,1^\circ$ bulunmuştur. HF(B3LYP) metodundaki setler için; 6-311 G(d) için 123.1° (123.4), 6-31 G(d) için 123.1° (123.5), 3-21 G(d) için 123.7° (124.0) ve LANL2DZ için 123.4° (123.9) olduğu tesbit edilmiştir. Bu bağ uzunluğunda ise en uygun set ve metod B3LYP/LANL2DZ ve 3-21 G(d) setleri olarak gözlenmektedir ancak bu farklar korelasyon eğrisinde farklılığa neden olmayacak kadar az olduğundan açığa ait korelasyon eğrileri çizmek anlamsız olacağından çizilmemiştir. Ayrıca Dihedral açılarda da benzer özellik gözlemlendiğinden 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 incelenebilir özellikler, çalışmamızda olduğu gibi frekans hesaplamaları, elektronik geçiş hesaplamaları, molekülde orbital dağılımı çalışmaları, kararlılık enerjisi hesaplamaları ve termokimyasal hesaplamalar olabilir.

Bu metodlarla yapılan frekans hesaplamalarında; seçtiğimiz bazı titreşimleri (fundamental) inceleyeceğiz. 2951 cm^{-1} , 1663 cm^{-1} , titreşim piklerini incelediğimizde şu sonuçlara varmak mümkündür. 85 numaralı ve Halka II [$v_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$] ait 2951 cm^{-1} 'de gözlenen titreşiminin HF metodunun farklı setlerden elde edilen titreşim sonuçları; 6-311 G(d) için 2951 cm^{-1} , 6-31 G(d) için 2972 cm^{-1} , 3-21 G(d) için 2911 cm^{-1} ve LANL2DZ için 2973 cm^{-1} olduğu hesaplanmıştır. Bu titreşim B3LYP metodunun aynı setleri için Halka II [$v_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$] titreşimine ait olup setler için; 6-311 G(d) için 2941 cm^{-1} , 6-31 G(d) için 2825 cm^{-1} , 3-21 G(d) için 2904 cm^{-1} ve LANL2DZ için 2957 cm^{-1} 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) için 0,8776 ve LANL2DZ için 0,8833 kullanılmıştır. B3LYP'de ise 6-311 G(d) ve 6-31 G(d) için 0,9613, 3-21 G(d) ve LANL2DZ için 0,9457 kullanılmıştır (Foresman, 1996). Deneysel verilere uygunluk kıyas edildiğinde HF/6-311 G(d) (2951 cm^{-1}) ve B3LYP/LANL2DZ (2957 cm^{-1}) en uygun

setlerdir. Yalnızca bu titreşim dikkate alındığında HF metodunun bu seti daha tercih edilebilir. Düzeltme faktörü tek tek titreşimler için de kullanılabilir (Jensen, 2005).

$\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{C}_{\text{af}}\text{H})$ titreşimlerine ait 78 nolu titreşim için deneysel sonuç 1663 cm^{-1} 'dir. HF metodunun farklı setlerdeki titreşimleri; 6-311 G(d) için 1674 cm^{-1} , 6-31 G(d) için 1688 cm^{-1} , 3-21 G(d) için 1613 cm^{-1} ve LANL2DZ için 1633 cm^{-1} olduğu hesaplanmıştır. Bu titreşim B3LYP'nin aynı setleri için 6-311 G(d) için 1621 cm^{-1} , 6-31 G(d) için 1631 cm^{-1} , 3-21 G(d) için 1553 cm^{-1} ve LANL2DZ için 1544 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilere uygunluk kıyas edildiğinde HF/6-311 G(d) (1674 cm^{-1}) ve B3LYP/6-31 G(d) (1631 cm^{-1}) en uygun setlerdir. HF/6-311 G(d) seti daha uygundur. Bu titreşimin teorik hesaplamalarında bir anormal sapmaya rastlanmaktadır. HF ile B3LYP setleri arasında bu büyüklükte bir uzaklık hiç bir titreşim için mevcut değildir. Bunun nedeni ise titreşimlerin Gaussview görüntülerinden anlaşılmıştır. B3LYP metod ve setleri molekülde molekül içi hidrojen bağına saptamıştır. C=N imin grubu komşu halkadaki OH'a ait hidrojen atomu ile 6 üyeli bir halka meydana getirmiştir. Bu halkanın içerisinde yer alan C=N gerilme titreşimine ait bant aşağı bölgeye kayma göstermiştir. Bu nedenle HF ile B3LYP kıyası yanlıştır. Burada iki farklı molekül gözlemlendiğinden ayrı ayrı değerlendirilmelidir. Deneysel verilerden elde edilen titreşim değeri HF'e uygundur. Sonuçlardan, HF'in de iki setinin hesaplamasında N...H-O bağına rastlanmıştır.

Halka I $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ gerilme titreşimine ait 80 numaralı fundamental deneysel olarak 2840 'da gözlenmektedir. HF metodunun farklı setlerdeki titreşimleri; 6-311 G(d) için 2840 cm^{-1} , 6-31 G(d) için 2859 cm^{-1} , 3-21 G(d) için 2805 cm^{-1} ve LANL2DZ için 2834 cm^{-1} olduğu hesaplanmıştır. Bu 80 nolu titreşim B3LYP'nin aynı setleri için 6-311 G(d) için 2905 cm^{-1} , 6-31 G(d) için 2920 cm^{-1} , 3-21 G(d) için 2880 cm^{-1} ve LANL2DZ için 2871 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilere uygunluk kıyas edildiğinde 6-311 G(d) (2840 cm^{-1}) ve B3LYP/ LANL2DZ (2871 cm^{-1}) en uygun setlerdir. HF/6-311 G(d) seti çok daha uygundur.

En ilginç titreşimlerden olan ve molekül yapısının aydınlatılmasında karakteristik olan $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşimi deneysel olarak yüksek enerjili bölgede üçe ayrılmış geniş bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu pikler sırasıyla 3414 cm^{-1} , 3485 cm^{-1} , 3554 cm^{-1} '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 bağına 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. 93 numaralı $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşiminin 3414 cm^{-1} deneysel değeri HF/LANL2DZ için 3370 cm^{-1} 'de gözlemlenirken diğer hiçbir sette gözlemlenememiştir. 93 numaralı $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşiminin 3485 cm^{-1} deneysel değeri HF/6-31 G(d) için 3465 cm^{-1} 'de gözlenirken 3554 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf şiddetteki band HF/6-311 G(d)

'de 3547 cm^{-1} 'de ve HF/3-21 G(d)'de ise 3531 cm^{-1} 'de tesbit edilebilmiştir. Burada yazılmayan setlerde bu titreşime rastlanmamıştır.

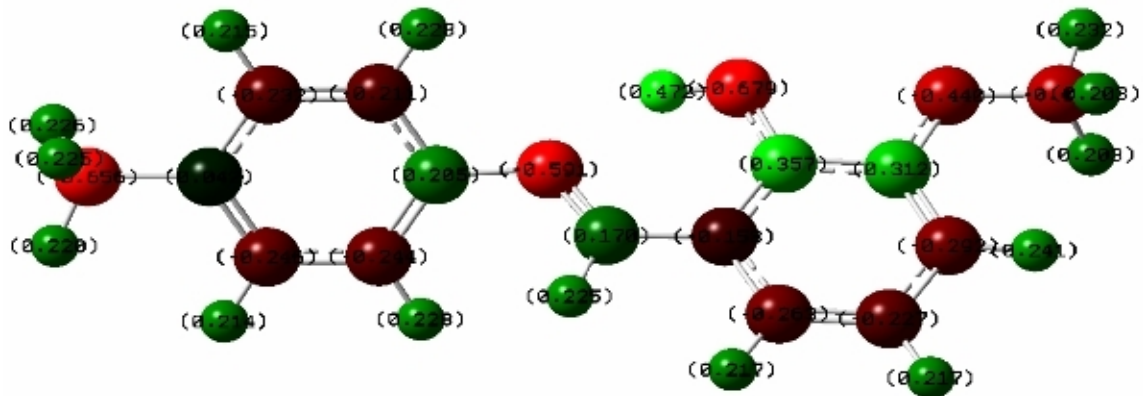
$\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşiminin 3414 cm^{-1} deneysel değeri B3LYP/6-311 G(d) için 3129 cm^{-1} 'de gözlenirken 3485 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf şiddetteki band B3LYP metodunun hiçbir setinde gözlenememiştir. 3554 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf şiddetteki OH gerilmesi B3LYP/6-31G(d) setinde 3551 cm^{-1} 'de gözlenmiş fakat diğer setlerle tesbit edilememiştir. $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimi B3LYP metodu ile tesbit edilememesi zayıf O-H...N bağının meydana gelmiş olduğunu göstermektedir. Molekülün kristal yapı verileri de hidrojen bağını destekler niteliktedir (Gomes ve ark., 2006).

Yukarıda incelediğimiz titreşimler, 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) ($R^2= 0,9995$), LANL2DZ ($R^2=0,9996$), B3LYP/6-311G(d) ($R^2=0,9996$), 6-31G(d) ($R^2= 0,9996$), 3-21G(d) ($R^2= 0,9798$), LANL2DZ ($R^2= 0,9952$). Bu sonuçlardan titreşim bandları için yapılacak teorik hesaplamalarda en uygun metod ve setler için HF ve B3LYP'nin tüm setleri uygun gözlenmektedir. Korelasyon grafikleri neredeyse aynıdır. Meydana gelen bazı sapmaların nedeni ise bazı setlerde gözlemlenen hidrojen bağlarının varlığıdır. Bu setlerin bu tür moleküllerin incelenmesinde oldukça verimli olduğu bilinmektedir (Singh, 2006).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

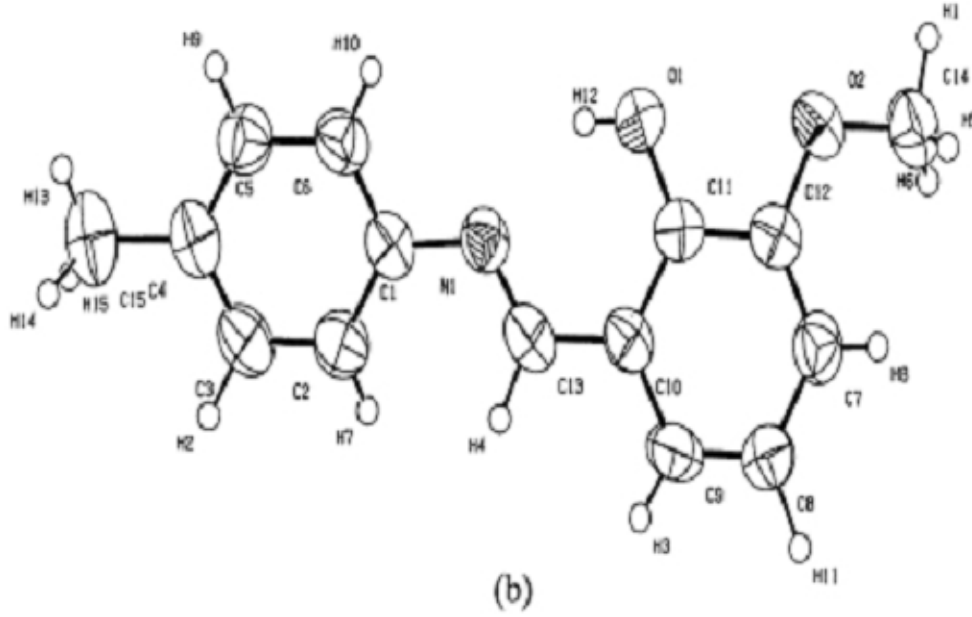
Yeap ve ark.(2003), tezimize konu olan 2-metoksi-6-((E)-[4-metilfenil]imino]metil} fenol bileşiğinin tek kristal kimyasal yapısını deneysel olarak elde ederek yapısını aydınlatmışlardır (Şekil 5.2). Bu çalışmamızda ise 2-metoksi-6-((E)-[4-metilfenil]imino]metil} fenol bileşiğinin molekül yapısı ve molekül içerisindeki titreşim hareketlerinin enerjileri Ab initio ve DFT metodları ile teorik olarak GAUSSIAN 03W (Frisch ve ark., 2004) paket programı kullanılmak suretiyle gerçekleştirildi. Bu hesaplamalarda Hartree-Fock (HF) ve B3LYP (Becke üç parametrelili hibrid fonksiyonu B3 (Becke, 1993) ve Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyonu (Lee ve ark., 1988)) teorik seviyesi ve dört temel set olan 6-311 G(d), 6-31 G(d), 3-21 G(d) ve LANL2DZ kullanıldı. Molekülün optimizasyonu yapıldıktan sonra numaralandırılmış atom 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 4.7) metod ve setlere göre sıralandığında; HF/6-311G(d) için -780.8 kcal/mol, 6-31G(d) için -780.6 kcal/mol, 3-21G(d) için -776.3 kcal/mol ve LANL2DZ için -780,4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G(d) için -785.7 kcal/mol, 6-31G(d) için -785.6 kcal/mol, 3-21G(d) için -781.2 kcal/mol ve LANL2DZ için -785.4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Burada iki türlü sınıflandırma yapmak mümkündür. HF ve B3LYP metod ve setlerini kendi içinde ve birbiriyle. En düşük enerjili hal molekül için en kararlı hal olduğuna göre HF setlerinde en düşük enerjiye sahip set -780.8 kcal/mol enerjiye sahip HF/6-311G(d) setidir. B3LYP setlerinde en düşük enerjiye sahip set -785.7 kcal/mol enerjiye sahip B3LYP/6-311G(d) setidir. Kararlılık açısından en düşük enerjiye sahip metod ve set B3LYP/6-311G(d) seti olup molekülün elektronik geçişler, molekül orbital dağılımları ve NMR incelemeleri gibi teorik tüm hesaplamalarda bu metod ve set ile çalışılabilir. Molekülün Mulliken yük dağılımı Şekil 5.1'de verildiği gibidir.

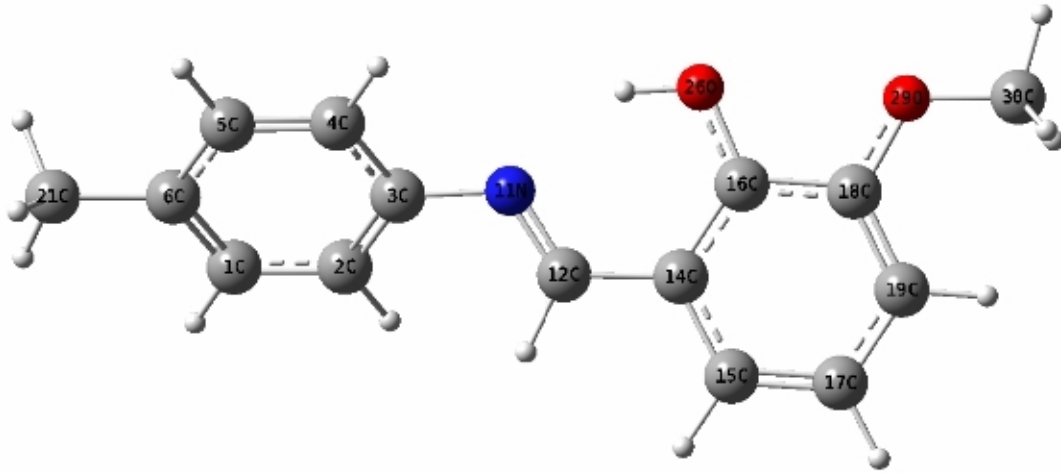


Şekil 5.1. Molekülün HF/6-311G(d)'de hesaplan Mulliken yük dağılımı

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 hesaplamalarında yapılabilir. Bu yönü ile bundan sonra bu konularda çalışacak bilim insanlarına yol gösterecektir.



Şekil 5.2. Schiff Bazı molekülünün deneysel olarak elde edilen ORTEP yapısı (Yeap 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., YAKUPHANOGLU, 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.
-UCUN, F., AVCI, D., BASOGLU, 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.
- BAYARI,S., SAGLAM, S., USTUNDAG, H.F. 2005., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 726, 225–232.
- BARONEA, G., SILVESTRIA, A., MANNAB, G. L., 2005. DFT computational study on FeIII-N,N0-ethylene-bis(salicylideneiminato) derivatives, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 715, 79–83.
- 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*, 2nd ed Wiley, London, 24-31.
- DA SILVA, G.V. J., NETO, A.C. 2005. Calculated NMR as a tool for structural elucidation of jungianol and mutisianthol, *Tetrahedron*, 61, 7763–7767.
- DAVİES, M. 1963. *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, London, 90-95.

- FEKİ, H., FOURATI, N., ABİD, Y., MİNOT, C. 2007. The molecular structure and vibrational spectra of 3-acetyl-4-[N-(2-aminopyridinyl)-3-amino]-3-buten-2-one by Hartree-Fock and density functional theory calculations, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(5), 1201-1205.
- FORESMAN, J.B., FRİSCH, A. 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., 301s.
- FORESMAN B.J. VE FRİSCH A, *Exploring Chemistry with electronicstructure metods*, 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., NAKATSUJI, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJİMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., LI, X., KNUX, J.E., HRATCHIAN, H.P., CROSS, J.B., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R.E., YAZYEV, O., AUSTIN, A.J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J.W., AYALA, P.Y., MOROKUMA, K., VOTH, G.A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., ZAKRZEWSKI, V.G., DAPPRICH, S., DANIELS, A.D., STRAIN, M.C., FARKAS, O., MULLICK, 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, J.O. 2005. Vibrational frequencies and structural determination of cyanogen azide, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 730, 235–239.
- 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.
- KARR, P.A., ZANDLER M.E., BECK, B., JAEGER, J. D., MCCARTY, A. L., SMITH, P. M., D'SOUZA, F. 2006. Predicting the site of electron transfer using DFT frontier orbitals: Studies on porphyrin attached either to quinone or hydroquinone, and quinhydrone self-assembled supramolecular complexes, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 765, 91–103.
- 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 phthalaldehyde, *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.
- KURAMSHINA, G.M., TAKAHASHI, H. 2005. Ab initio and DFT theoretical studies of pyridoxal-50-phosphate methylamine Schiff base isomers, *Journal of Molecular Structure* 735, 39–51.
- KURT, M., YURDAKUL, Ş. 2005. Molecular structure and vibrational spectra of lepidine and 2-chlorolepidine by density functional theory and ab initio Hartree–Fock Calculations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 730, 59–67.
- LEE, C., YANG, W., PARR, R.G., 1988. *Phys. Rev.*, B37, 785.
- LEWINE, I.N. 1991. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, USA. 268-281.
- MARCOTRIGIANOLEDI, G., PALLACANI, G. C. 1977. Infrared spectra (4000-60 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, 5th ed., Wiley, New York, 48-52.
- ORGEL, L. E. 1960. An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field. 300s.
- 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 initio 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 series of tetradentate binucleating Schiff Base ligands, Indian J. Chemistry, 28A, 309-313.
- SAVARIMUTHU, F., PACKIANATHAN T. M., GALMARI V., RENGAN R. 2003. 2-Chloro-(3-methoxysalicylidene)aniline, Acta Cryst., E59, 1045-1047.
- SCHIFF, H. 1869. Untersuchungen über salicinderivate, Ann. Chem., 150, 193-200.
- SCOVILL, J. P., KLAYMAN, D.L., FRANCHINO, F. 1982. J. Med. Chem. 25, 1261.
-KLAYMAN, D.L., LAMBORS, C. 1984. J. Med. Chem., 27, 87.
- Schiff, H. 1869. Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. Liebings Ann. Chem, 150-197
- 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.
- SINGH, V.B. 2006, Ab initio and DFT studies of the vibrational spectra of benzofuran and some its derivatives, Spectrochimica Acta Part A, 65, 1125-1130.
- 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.
- WEST, D. X., PANNEL, K. 1989. Trans. Metal Chem., 14, 457.
- WHIFFEN, D. H. 1971. Spectroscopy, second edition, Logman, London, 73-79
- YEAP, G.Y., HA, S.T., ISHIZAWA, N., SUDA, N., BOEY, P.L., MAHMOOD W.A.K., 2003. Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, Journal of Molecular Structure 658, 87–99.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Almanya'nın Kempten şehrinde doğdu. İlköğrenimine 1983 yılında Kempten'in Sutt adlı okulunda başladı ve 1984 yılından sonra Gaziantep Gazi Mustafa Kemal İlköğretim Okulunda öğrenimine devam etti ve ilköğrenimini 1988 yılında bu okulda bitirdi. Ortaöğrenimini 1988 – 1991 yıllarında 100. Yıl Ortaokulu'nda tamamladı. 1991-1994 yıllarında Gaziantep Lisesi'nde okudu. 1996 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazanan Nacarkahya, bu bölüme kayıt yaptırıp öğrenimine devam etmedi ve bir yıl sonra Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Bölümüne giriş yaptı. 2001 yılında bu bölümden lisans düzeyinde mezun oldu.

2002 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi'ne yüksek lisans düzeyinde özel öğrenci olarak giriş yaptı ve 2003 yılında kayıt yaptırdı. Medeni hali evli olan Nacarkahya, 2001 yılından itibaren Gaziantep'te özel kurumlarda öğretmenlik yapmaya başlamış ve halen bu görev yerinde aynı konumuyla çalışmalarına devam etmektedir.