

**T. C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK
ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ**

**BAZI İYONİK SIVILARIN SPEKTROSKOPİK VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

Sibel YILDIRIM

**Danışman
Prof.Dr. Ahmet ATAÇ**



MANİSA-2020

Sibel

YILDIRIM

**BAZI İYONİK SIVILARIN SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

2020

TEZ ONAYI

Sibel YILDIRIM tarafından hazırlanan "**Bazı İyonik Sıvıların Spektroskopik ve Elektronik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi**" adlı tez çalışması 30/04/2020 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Prof. Dr. Ahmet ATAÇ**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Ahmet ATAÇ**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof.Dr. İsmail MARAŞ**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof.Dr. Mustafa ESKİCİ**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof.Dr. Mustafa KURT**
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç.Dr. Nesrin HORZUM POLAT**
İzmir Katip Çelebi Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Sibel YILDIRIM



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
TABLolar DİZİNİ.....	VII
TEŞEKKÜR	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İyonik Sıvılar	3
2.2. Spektroskopi	7
2.3. Moleküler Spektroskopi.....	9
2.4. Titreşim Spektroskopisi	11
2.4.1. İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi	11
2.4.2. Raman Spektroskopisi	17
2.5. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi	20
2.6. NMR Spektroskopisi	25
2.7. Kuramsal Hesaplamalar ve Moleküler Modelleme Yöntemleri.....	37
2.7.1.Moleküler Mekanik	37
2.7.2. Elektronik Yapı Yöntemleri	38
2.7.2.1.Yarı Deneysel Yöntemler	40
2.7.2.2.Ab-initio Yöntemler.....	40
2.7.2.2.1. Tek Elektron Dalgafonksiyonu ve Hartree-Fock Yaklaşımı ...	43
2.7.2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT).....	50
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	57
3.1. Materyal.....	57
3.2. Yöntemler	57
3.2.1. Deneysel Yöntemler	57
3.2.2. Teorik Yöntemler.....	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	72
4.1. Grup I İyonik Sıvılar.....	73
4.1.1. Optimize Yapı ve Yapısal Parametreler	73
4.1.2. Titreşim Spektrumları ve Analizleri	80
4.1.3. Elektronik ve Elektrostatik Özellikler	85
4.1.3.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi	85

4.1.3.2. Zayıf Etkileşim Analizleri	86
4.1.4. Topoloji Analizi	88
4.1.5. UV Spektrumlar ve Elektronik Geçişler	90
4.1.6. Nükleer Manyetik Rezonans ve Kimyasal Kaymalar	96
4.2. Grup II İyonik Sıvılar	101
4.2.1. Optimize Yapı ve Yapısal Parametreler	101
4.2.2. Titreşim Spektrumları ve Analizleri	104
4.2.3. Elektronik ve Elektrostatik Özellikler	110
4.2.3.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi	110
4.2.3.2. Zayıf etkileşim analizleri	110
4.2.4. Topoloji Analizi	113
4.2.5. UV Spektrumlar ve Elektronik Geçişler	114
4.2.6. Nükleer Manyetik Rezonans ve Kimyasal Kaymalar	121
4.3. Grup III İyonik Sıvılar	126
4.3.1. Optimize Yapı ve Yapısal Parametreler	126
4.3.2. Titreşim Spektrumları ve Analizleri	132
4.3.3. Elektronik ve Elektrostatik Özellikler	137
4.3.3.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi	137
4.3.3.2. Zayıf Etkileşim Analizleri	137
4.3.4. Topoloji Analizi	139
4.3.5. UV Spektrumlar ve Elektronik Geçişler	140
4.3.6. Nükleer Manyetik Rezonans ve Kimyasal Kaymalar	147
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	151
KAYNAKLAR	156
EKLER	165
ÖZGEÇMİŞ	185

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

ν	Frekans
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
λ	Dalga boyu
μ	İndirgenmiş kütle
ψ	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
ρ	Yük yoğunluğu
δ	Düzlem içi açı bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
A	Absorbance (Soğurganlık)
T	Transmittance (Geçirgenlik)

Kısaltmalar

APT	Atomik Polar Tensör
BCPs	Bond Critical Points (Bağ Kritik Noktaları)
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
CCPs	Cage Critical Points (Kafes Kritik Noktaları)
CPs	Critical Points (Kritik Noktalar)
DFT/YFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi)
EMD	Elektromanyetik Dalga
FID	Free Induction Decay (Serbest İndüksiyon Parçalanması)
FT-IR	Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşüm İnfrared)
FT-Raman	Fourier Transform Raman (Fourier Dönüşüm Raman)
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)
IL	Ionic liquid (İyonik Sıvı)
IR	Infrared (Kızılötesi)
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals (Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu)

LDA	Local Density Approximation (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Boş Moleküler Orbital)
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
PED	Potential Energy Distribution (Potansiyel Enerji Dağılımı)
PEY	Potansiyel Enerji Yüzeyi
RDG	Reduced Density Gradient (İndirgenmiş Yoğunluk Gradyeni)
SQM	Scaled Quantum Mechanics (Ölçekli Kuantum Mekaniği)
TD-DFT	Time Dependent Density Functional Theory (Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyon Teorisi)
TMS	Tetrametilsilan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
VDW	Van der Waals
UV-Vis	Ultraviyole-Visible (Ultraviyole-Görünür)
[Hmim][Cl]	1-Heksil-3-metilimidazolyum klorür
[Hmim][BF₄]	1-Heksil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat
[Hmim][PF₆]	1-Heksil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat
[Omim][Cl]	1-Oktil-3-metilimidazolyum klorür
[Omim][BF₄]	1-Oktil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat
[Omim][PF₆]	1-Oktil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat
[Bdmim][Cl]	1-Bütil-2,3-dimetilimidazolyum klorür
[Bdmim][BF₄]	1-Bütil-2,3-dimetilimidazolyum tetrafloroborat
[Bdmim][PF₆]	1-Bütil-2,3-dimetilimidazolyum heksaflorofosfat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. İyonik sıvıların yapısı.....	4
Şekil 2.2. (a) Tipik bir tuz ve (b) Tipik bir iyonik sıvının yapısı	4
Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum	8
Şekil 2.4. Moleküler enerji seviyeleri ve olası geçişleri.....	10
Şekil 2.5. FT-IR spektrometresinin şematik çizimi.....	17
Şekil 2.6. Raman saçılmasının şematik gösterimi	18
Şekil.2.7. FT-Raman spektrometresinin şematik çizimi	20
Şekil 2.8. Lambert-Beer eşitliğini ifade eden sistem.....	21
Şekil 2.9. UV-Gör. bölge spektroskopisi için olası elektronik geçişler	23
Şekil 2.10. UV-Görünür bölge spektrometre şeması.....	24
Şekil 2.11. Dış manyetik alana bağlı çekirdeğin spin durumları.....	27
Şekil 2.12. Manyetik alan içinde tutulan yüklü taneciğin Larmor hareketi	28
Şekil 2.13. Tetrametilsilan'ın (TMS) açık formülü.....	30
Şekil 2.14. ¹ H NMR'da bölgelere göre frekans ve alan değişimi.....	32
Şekil 2.15. Bazı yapılar için ¹ H ve ¹³ C kimyasal kayma çizelgesi	34
Şekil 2.16. NMR spektrometresi ve iç kısmının şematik gösterimi	35
Şekil 2.17. NMR spektrumu için kaydedilen FID ve Fourier dönüşümü.....	36
Şekil 2.18. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarının aralarındaki mesafeye bağlı olarak yörüngelerin çakışma ve çakışmama durumları	49
Şekil 3.1. İyonik sıvıların IR spektrumlarının alındığı FT-IR spektrometresi	57
Şekil 3.2. İyonik sıvıların Raman spektrumlarının alındığı FT-Raman spektrometresi	58
Şekil 3.3. İyonik sıvıların UV-Vis spektrumlarının alındığı UV-Vis spektrometresi.....	59
Şekil 3.4. İyonik sıvıların NMR spektrumlarının alındığı NMR spektrometresi	59
Şekil 3.5. Potansiyel enerji yüzeyi	61
Şekil 3.6. IL'nın MEP yüzeyi.....	65
Şekil 3.7. IL için a) RDG grafiği, b) VMD görüntüsü	67
Şekil 4.1 [Hmim] ⁺ katyonunun PEY yüzeyi, kararlı ve yarı kararlı yapıları	74
Şekil 4.2. [Hmim] ⁺ katyonunun optimize yapısı ve MEP yüzeyi	74
Şekil 4.3. Grup I IL'lerin optimize yapıları.....	75
Şekil 4.4. Grup I IL'lerin teorik ve deneysel infrared spektrumları	81
Şekil 4.5. [Hmim][Cl]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları.....	83
Şekil 4.6. [Hmim][BF ₄]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları	84
Şekil 4.7. [Hmim][PF ₆]'in teorik ve deneysel Raman spektrumları	85
Şekil 4.8. Grup I IL'lerin MEP yüzeyleri.....	86
Şekil 4.9. Grup I IL'lerin RDG grafikleri ve zayıf etkileşim bölgeleri.....	87
Şekil 4.10. [Hmim][Cl]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri	91
Şekil 4.11. [Hmim][BF ₄]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri.....	91
Şekil 4.12. [Hmim][PF ₆]'in sınır orbitalleri ve enerjileri	92
Şekil 4.13. Grup I IL'lerin reaktivite parametreleri	93
Şekil 4.14. [Hmim][Cl]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu	94
Şekil 4.15. [Hmim][BF ₄]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu	95
Şekil 4.16. [Hmim][PF ₆]'in teorik ve deneysel UV spektrumu	95
Şekil 4.17. [Hmim][Cl]'ün deneysel ¹ H ve ¹³ C spektrumları.....	98
Şekil 4.18. [Hmim][BF ₄]'ün ¹ H ve ¹³ C spektrumları	99
Şekil 4.19. [Hmim][PF ₆]'in ¹ H ve ¹³ C spektrumları.....	100
Şekil 4.20. [Omim] ⁺ katyonunun PEY yüzeyi, kararlı ve yarı kararlı yapıları.....	101

Şekil 4.21. [Omim] ⁺ katyonunun optimize yapısı ve MEP yüzeyi.....	102
Şekil 4.22. Grup II IL'lerin optimize yapıları	102
Şekil 4.23. Grup II IL'lerin teorik ve deneysel infrared spektrumları.....	106
Şekil 4.24. [Omim][Cl]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları.....	107
Şekil 4.25. [Omim][BF ₄]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları	108
Şekil 4.26. [Omim][PF ₆]'in teorik ve deneysel Raman spektrumları	109
Şekil 4.27. Grup II IL'lerin MEP yüzeyleri	110
Şekil 4.28. Grup II IL'lerin RDG grafikleri ve zayıf etkileşim bölgeleri.....	112
Şekil 4.29. [Omim][Cl]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri	115
Şekil 4.30. [Omim][BF ₄]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri.....	116
Şekil 4.31. [Omim][PF ₆]'in sınır orbitalleri ve enerjileri	117
Şekil 4.32. Grup II IL'lerin reaktivite parametreleri	118
Şekil 4.33. [Omim][Cl]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu	120
Şekil 4.34. [Omim][BF ₄]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu	120
Şekil 4.35. [Omim][PF ₆]'in teorik ve deneysel UV spektrumu	121
Şekil 4.36. [Omim][Cl]'ün deneysel ¹ H ve ¹³ C spektrumları.....	123
Şekil 4.37. [Omim][BF ₄]'ün deneysel ¹ H ve ¹³ C spektrumları	124
Şekil 4.38. [Omim][PF ₆]'in deneysel ¹ H ve ¹³ C spektrumları.....	125
Şekil 4.39. [Bdmim] ⁺ katyonunun PEY yüzeyi, kararlı ve yarı kararlı yapıları....	127
Şekil 4.40. [Bdmim] ⁺ katyonunun optimize yapısı ve ESP yüzeyi	127
Şekil 4.41. Grup III IL'lerin optimize yapıları	128
Şekil 4.42. Grup III IL'lerin teorik ve deneysel infrared spektrumları	133
Şekil 4.43. [Bdmim][Cl]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları.....	134
Şekil 4.44. [Bdmim][BF ₄]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları	135
Şekil 4.45. [Bdmim][PF ₆]'in teorik ve deneysel Raman spektrumları.....	136
Şekil 4.46. Grup III IL'lerin MEP yüzeyleri	137
Şekil 4.47. Grup III IL'lerin RDG grafikleri ve zayıf etkileşim bölgeleri	138
Şekil 4.48. [Bdmim][Cl]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri	141
Şekil 4.49. [Bdmim][BF ₄]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri.....	142
Şekil 4.50. [Bdmim][PF ₆]'in sınır orbitalleri ve enerjileri	143
Şekil 4.51. Grup III IL'lerin reaktivite parametreleri.....	144
Şekil 4.52. [Bdmim][Cl]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu.....	145
Şekil 4.53. [Bdmim][BF ₄]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu	146
Şekil 4.54. [Bdmim][PF ₆]'in teorik ve deneysel UV spektrumu.....	146
Şekil 4.55. [Bdmim][Cl]'ün deneysel ¹ H ve ¹³ C spektrumları.....	148
Şekil 4.56. [Bdmim][BF ₄]'ün deneysel ¹ H ve ¹³ C spektrumları	149
Şekil 4.57. [Bdmim][PF ₆]'in deneysel ¹ H ve ¹³ C spektrumları.....	150

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. EMD'nin spektral bölgeleri, dalgaboyu aralıkları ve kullanıldıkları spektroskopik yöntemler.....	8
Tablo 2.2. Grup frekansları	16
Tablo 2.3. Komşu proton sayısı n olmak üzere piklerin sayısı ve bağıl şiddetleri .	33
Tablo 2.4. ¹ H NMR ve ¹³ C NMR arasındaki bazı farklılıklar.....	34
Tablo 3.1. Moleküler enerjiye bağlı olarak hesaplanan başlıca büyüklükler.....	63
Tablo 4.1. İyonik sıvıların gruplandırması.....	72
Tablo 4.2. Grup I IL'lerin hesaplanan geometrik parametreleri	76
Tablo 4.3. Grup I IL'lerin bazı topoloji parametreleri	89
Tablo 4.4. Grup I IL'lerin hesaplanan elektronik indeksleri.....	93
Tablo 4.5. Grup II IL'lerin hesaplanan geometrik parametreleri.....	103
Tablo 4.6. Grup II IL'lerin bazı topoloji parametreleri.....	114
Tablo 4.7. Grup II IL'lerin hesaplanan elektronik indeksleri	118
Tablo 4.8. Grup III IL'lerin hesaplanan geometrik parametreleri	129
Tablo 4.9. Grup III IL'lerin bazı topoloji parametreleri	140
Tablo 4.10. Grup III IL'lerin hesaplanan elektronik indeksleri	143

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve tez çalışmam boyunca bana destek olan, bilgi ve tecrübeleri ile bana kazanımlar sağlayan, sadece akademik hayatta değil sosyal hayatta da edindiği deneyimleri paylaşarak bana yol gösteren çok kıymetli danışman hocam Sayın Prof.Dr.Ahmet ATAÇ'a gönülden teşekkür ederim.

Doktora tezim boyunca kıymetli zamanını ayırarak bana her zaman yardımcı olan, hem tez çalışmamda hem de diğer akademik çalışmalarımda bilgisini ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen Sayın Doç.Dr.Fehmi BARDAK'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam kapsamında değerleri görüşlerini paylaşarak çalışmalarına katkı sağlayan Tez İzleme Komitesi Üyeleri Sayın Prof.Dr.İsmail MARAŞ'a ve Sayın Prof.Dr.Mustafa ESKİCİ'ye çok teşekkür ederim.

İnfrared ve UV spektrumların alınması sırasında yardımcı olan Öğr.Gör.Çağlar KARACA'ya, NMR spektrumların çekilmesi sırasında yardımcı olan Dr. Hüseyin ÖZGENER'e, Raman spektrumları alınması sırasında yardımcı olan Dr. Murat ÇINARLI'ya ve Arş.Gör.Dr.Zühre ÇALIŞIR'a çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini üzerimden bir an olsun eksik etmeyen değerli anne ve babama; tez sürecimin en yakın şahidi olarak çalışmalarım boyunca ilgisi ve anlayışı ile bana destek olan değerli eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Sibel YILDIRIM

Manisa,2020

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI İYONİK SIVILARIN SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Sibel YILDIRIM

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Ahmet ATAÇ

Bu çalışmada, bazı iyonik sıvıların (ILs) spektroskopik ve elektronik özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Anyon-katyon çiftlerindeki değişime bağlı olarak iyonlararası etkileşimlerdeki farklılıklar ana hatlarıyla belirtilmiştir. Katyonun zincir uzunluğunun uzaması ve kısalması durumunda iyonik sıvıların spektroskopik ve elektronik özelliklerindeki farklılıklar da incelenmiştir. Hesaplamalar, Gaussian 16'da B3LYP yöntem ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi'nde bazı temel setler kullanılarak yapılmıştır. Yapıların geometrik optimizasyonu ve titreşim frekansları hesaplanmış ve titreşim modları belirlenmiştir. Deneysel IR ve Raman spektrum sonuçları teorik olarak hesaplanan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İncelenen IL'lerin elektronik ve manyetik özellikleri, Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ve GIAO yöntemleri ile yapılan hesaplamalarla birlikte UV ve NMR teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, iyonik sıvıların elektrostatik özellikleri (elektrostatik potansiyel yüzey, atomik yükler, vb.), iyonlar arası zayıf etkileşimleri (Hidrojen bağı, Van der Waals etkileşimleri ve sterik etkiler, topoloji analizinden elde edilen kritik noktalar) ve reaktivite özellikleri (elektronegatiflik, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel vb.) elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyonik sıvı, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT), Hidrojen Bağı, IR, Raman Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

2020, 190 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF SOME IONIC LIQUIDS

Sibel YILDIRIM

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

In this study, the spectroscopic and electronic properties of some ionic liquids (ILs) have been investigated experimentally and theoretically. The variations in the interionic interactions depending on the alternation in anion-cation pairs have been outlined. The variations in the spectroscopic and electronic properties of ionic liquids in the case of extension and shortening of chain length of the cation were investigated as well. The calculations have been performed by using some basis sets in Density Functional Theory with the B3LYP method in Gaussian 16. Geometric optimization and vibrational frequencies of the structures have been calculated and their vibrational modes were assigned. Experimental IR and Raman spectra results have been compared with the theoretically calculated results. The electronic and magnetic features of the ILs under study have been examined by using UV and NMR techniques along with the calculations from Time-Dependent Density Functional Theory and GIAO method. Furthermore, the electrostatic characteristics (electrostatic potential surface, atomic charges, etc.), interionic weak interactions (Hydrogen bonding, Van der Waals interactions, and steric effects, critical points from topology analysis), and reactivity properties (electronegativity, chemical hardness, chemical potential, etc.) of ILs have been obtained.

Keywords: Ionic liquid, Density Functional Theory (DFT), Hydrogen Bonding, IR, Raman, Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

2020, 190 pages

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızla gelişen dünya, artan ihtiyaçlar ve kirlenen çevre hem akademik hem de endüstriyel camiayı yeni malzemeler arayışına itmiştir. Araştırmacıların yeni malzeme arayışındaki öncelikleri bu malzemelerin artan ihtiyaçları karşılayacak şekilde çok yönlü ve çevre dostu özellikte olmasıdır. Bu tanıma uyan ve özellikle son 20 yılda yapılan çalışmalara bakıldığında oldukça dikkat çeken bir malzeme sınıfı olarak iyonik sıvılar karşımıza çıkmaktadır

İyonik sıvılar kullanım amaçlarına bağlı olarak, katı sınıflandırmaları engelleyen hem çözücü hem de materyal olarak değerlendirilen bir kategori oluştururlar. Çevre dostu özellikte olmaları bakımından yeşil kimyanın temel bir parçası olan iyonik sıvılar geleceğin endüstriyel kimyasallarına iyi bir örnek oluşturmaktadır.

İyonik sıvılar ile ilgili yapılan çalışmalar 1888 yılında S. Gabriel ve J. Weiner tarafından sentezlenen Etanolamonyum nitratın (erime noktası 52-55°C) keşfi ile başlamıştır [1]. İlk iyonik sıvı olarak bilinen Paul Walden'in 1914 yılında sentezlediği etilamonyum nitrat $[C_2H_5NH_3]^+[NO_3]^-$ (erime noktası 12°C) ise oda sıcaklığında sıvı halde bulunan ilk iyonik sıvıdır [2]. Bu tarihlerden sonra 1951'de Hurley ve Wier tarafından alüminyumun elektropolanmasında kullanılmaları ile yeniden ortaya çıkan iyonik sıvılar, alüminyum(III) klorürün N-alkilpiridinyum klorür ve 1,3-dialkilimidazolium klorür karışımlarından oluşan ikili iyonik sıvıların keşfine kadar esasen ilgi görmemiştir [3-5]. 1970 ve 1980'lerde daha çok elektrokimyasal uygulamalar için araştırılan bu sıvılar sonraki zaman dilimlerinde farklı amaçlar için kullanılarak sahip oldukları potansiyeli ortaya koymuşlardır [5-7]. 1980'lerin ortalarında Fry ve Pienta, Boon ve ark. organik sentez için çözücü olarak kullanılabilir düşük erime noktalı iyonik sıvı önermişlerdir [8,9]. 1990'lara gelindiğinde hava ve suya dayanıklı iyonik sıvıların keşfi ile iyonik sıvılar artık akademik meraktan öte endüstriyel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır [10]. İyonik sıvılar ile ilgili yapılan daha sonraki çalışmalar bu sıvıların özel kılan çevre dostu karakteristiklerini ortaya koymuş ve bu özellikleri onların yeşil çözücüler olarak tanımlanmalarına neden olmuştur. Yapılan çalışmalarda ayrıca bu sıvıların çok çeşitli kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilebileceği yeni ve eşsiz bir ortam sağladığı anlayışı yaygınlaşmıştır. İyonik sıvılara oldukça popülerite kazandıran bu önemli keşif

akademik ve endüstri çevrelerini bu sıvıların başka amaçlarda kullanmalarına imkan sağlayacak yeni araştırmalara yönlendirmiştir. 2000’li yıllara gelindiğinde ise artık iyonik sıvılar biyokimyadan elektrokimyaya, farmakolojiden biyoteknoloji ve mühendisliğe uzanan pek çok alanda kendilerine geniş bir yer bulmuştur.

İyonik sıvılar, anyon ve katyonun asimetrik birleşmesinden meydana gelen ve sadece iyon içeren tuzlardır. Tuzların oda sıcaklığında genellikle katı oldukları ve çok yüksek sıcaklıklarda eridikleri bilinmektedir. Ancak belirli anyon ve katyonların eşleşmeleri sonucunda, düşük sıcaklıklarda hatta oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlar meydana gelebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunabilen bu tuzlar iyonik sıvılardır. İyonik sıvılar kendilerine has çok önemli fizikokimyasal özelliklere sahiptir. İyonik sıvıların sahip oldukları özellikleri pek çok alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. İyonik sıvıların bilinen kendilerine has özellikleri ve her geçen gün yeni özelliklerinin ve uygulama alanlarının keşfediliyor oluşu hem akademik hem de endüstriyel çevrede iyonik sıvılar ile ilgili çalışmaların artmasına sebep olmaktadır.

Tez çalışmamızda, bu özel malzeme sınıfından seçilen 9 adet iyonik sıvının spektroskopik ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. Çalışılan iyonik sıvılar katyon seçimine bağlı olarak 3 farklı gruba ayrılmıştır. Oluşturulan gruplar genelde anyon-katyon değişiminin ve katyonun kuyruk uzunluğunun; özelde ise anyonun tek atomlu veya çok atomlu oluşunun söz konusu iyonik sıvının yapısını ve doğal olarak elektronik ve spektroskopik özelliklerini nasıl etkilediğini daha iyi görülebilmek adına yapılmıştır. İncelenen özellikler deneysel ölçümler ile belirlenmiş ve teorik hesaplamalar ile desteklenmiş ve detaylandırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

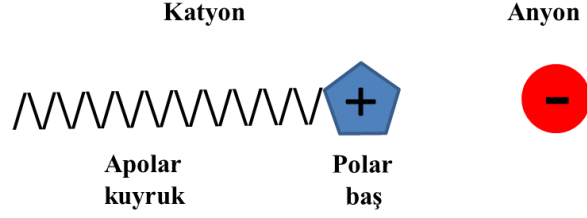
2.1. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar ile ilgili literatürde pek çok tanım mevcuttur. Bu durum, iyonik sıvıların hem tuz hem de çözücü sınıfında değerlendirilmelerine neden olan özel yapıları ve birbirinden kıymetli özelliklere sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Belki de en genel ve en basit bir tanım olarak; '*iyonik sıvılar 100°C'nin altında sıvı halde bulunan tuzlardır*' ifadesidir [11]. Bu genel ve basit tanım bile iyonik sıvıların özel bir malzeme sınıfı olduklarının ipuçlarını sunmaktadır. NaCl gibi klasik tuzlar yüksek erime sıcaklığına sahiptir (803°C) ve doğal olarak 100°C'nin altında katı formda bulunur. Ayrıca NaCl'de olduğu gibi geleneksel tuzların tümü atomlardan oluşurken iyonik sıvılar moleküllerden meydana gelmektedir. İyonik sıvıların geleneksel tuzlar ile benzerliği ise her iki sınıfın da iyonlardan oluşmasıdır. Çözücü olarak bakıldığında, iyonik sıvıların diğer organik çözücülerden farklı kılan özellikleri moleküler yapıya sahip organik çözücülerin aksine iyonik sıvıların iyonlardan oluşmasıdır. İyonik sıvılara hem tuz hem de çözücü özelliğini kazandıran ise iyonik sıvıların oluşturan anyon ve katyonların yapılarıdır.

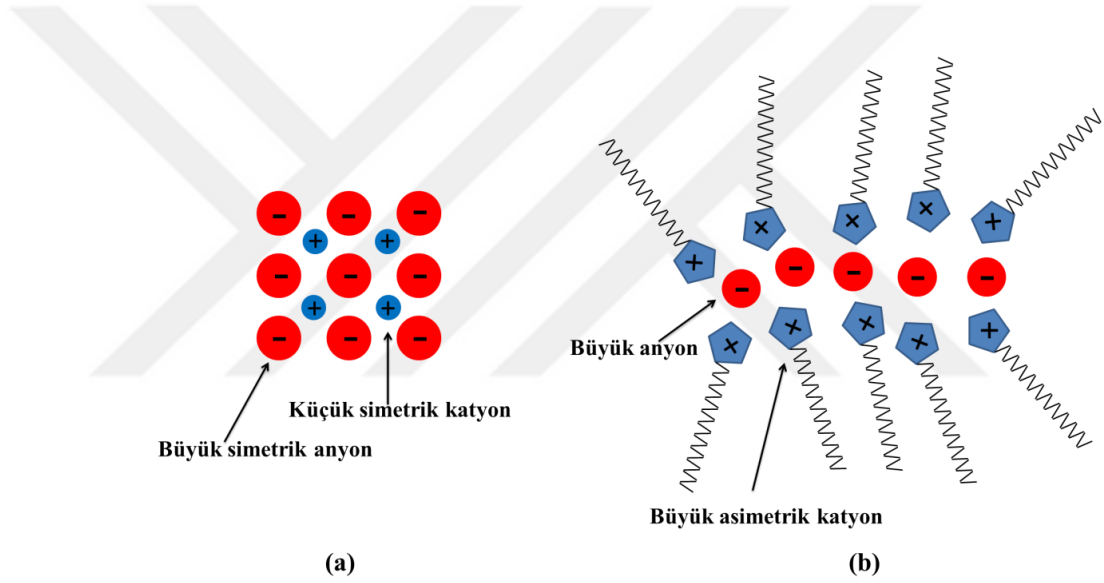
İyonik sıvılar iki ana gruba ayrılır; aprotik ve protik İL'ler. "Geleneksel" veya "Klasik" İL'ler olarak bilinen aprotik iyonik sıvılar genellikle imidazolium, piridinyum gibi büyük ve asimetric organik katyonlar ile Cl^- , Br^- , BF_4^- , PF_6^- gibi daha küçük boyutlu ve daha simetric anyonlardan meydana gelmektedir. Protik İL'ler ise genellikle bir organik baz ve bir asidin nötralizasyon reaksiyonu yoluyla oluşmaktadır. Paul Walden tarafından sentezlenen ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunan ilk iyonik sıvı olan etilamonyum nitrat $[C_2H_5NH_3]^+[NO_3]^-$ aynı zamanda protik bir iyonik sıvıdır. Tez çalışmamızda kullandığımız iyonik sıvılar ise aprotik iyonik sıvı grubunda yer almaktadır. İyonik sıvıların özel bir sınıflandırması oda sıcaklığında sıvı fazda bulunan iyonik sıvılar için yapılmıştır. *RTIL* (Room temperature ionic liquid) olarak kısaltılan bu terim iyonik sıvıların daha özel bir sınıfı tanımlamaktadır [12,13].

İyonik sıvılar organik bir katyon ve organik ya da inorganik bir anyonun asimetric birleşmesinden meydana gelmektedir. İyonik sıvıyı meydana getiren anyonlar tek atomlu veya çok atomlu olabilen daha simetric ve küçük yapılardır. Katyonlar ise Şekil 2.1'de gösterildiği gibi baş (head) ve kuyruk (tail) olarak

adlandırılan ve anyona kıyasla çok daha hacimli ve asimetrik yapılardır. Anyon ve katyonun bu farklı yapıları örgü enerjisini düşürerek geleneksel tuzlarda olduğu gibi güçlü bir kristal yapı oluşumunu engellemektedir (Şekil 2.2) [14].



Şekil 2.1. İyonik sıvıların yapısı



Şekil 2.2. (a) Tipik bir tuz ve (b) Tipik bir iyonik sıvının yapısı

Bu özel malzemelerin çok sayıda araştırmaya konu olan kendilerine has çok önemli özellikleri mevcuttur [15–21].

Buhar basıncı: İyonik sıvılar çok düşük buhar basıncına sahiptir. Hatta bu bileşiklerin buhar basınçlarının olmadığı kabul edilebilir. Bu sayede atmosfere karışmazlar, tepkime ortamında toksik salınım yapmazlar ki bir çözücünden beklenen en temel özellik kullanılan kimyasal ile tepkime vermemesi ve toksik olmayışıdır.

Erime noktası: İyonik sıvıların erime noktası oldukça düşüktür hatta oda sıcaklığında bile sıvı fazda olabilen iyonik sıvı kategorisinin var olduğu düşünüldüğünde bu sıvıların ne kadar düşük sıcaklıklarda eridikleri daha iyi anlaşılmaktadır. İyonik sıvıların erime noktalarının bu kadar düşük olmasının nedeni sahip oldukları asimetrik yapının kristalleşmeyi engellemesi ile güçlü bir şekilde ilişkilidir.

Polarite: iyonik sıvılar yüksek polariteye sahiptirler. Bu nedenle birçok organik çözücüde çözünebilir ve kendileri de pek çok organik ve inorganik çözücüyü çözebilirler. Bununla birlikte iyonik sıvılar birçok organik çözücü ile de karışmazlar. Bu karışmazlık bu bileşiklerin iki fazlı sistemlerde kullanılabilmelerine olanak sağlar. Böylece çok daha uygun tepkime ortamları oluştururlar.

Termal kararlılık: İyonik sıvılar 300°C'nin üzerinde bile bozunmadan kalabildikleri için termal kararlılıkları oldukça yüksektir. Ayrıca erime noktaları -96 °C'ye kadar inebildiği için geniş sıcaklık aralığında sıvı fazda bulunabilirler. İyon hareketliliğinin çok önemli olduğu elektriksel ve termal iletkenlik için diğer çözücülerin katı formda bulunduğu geniş bir sıcaklık aralığında iyonik sıvıların sıvı fazda bulunmaları diğer çözücülere karşı önemli üstünlük sağlar.

İletkenlik: Elektrokimyasal uygulamalarda sıklıkla kullanılan iyonik sıvılar için iletkenlik oldukça önemli bir parametredir. İletkenliği belirleyen temel etmen serbest iyonların sayısı ve bu iyonların hareketliliğidir. İyonik sıvılar tümüyle iyonlardan oluştuğu için iletkenlikleri yüksektir. Ancak birçok iyonik sıvının iletkenliğinin tahmin edilenin aksine iyi olmadığı da görülmüştür. Bunun nedeni iletkenliğin temel belirleyicisi olan iyon hareketliliğinin iyonik sıvıyı oluşturan iyonların sahip oldukları büyük hacim nedeniyle kısıtlanmasıdır.

Viskozite: İyonik sıvıların viskoziteleri klasik organik çözücülerin viskozitelerinden oldukça yüksektir. İyonik sıvıların viskozite değerlerinin yüksek olmasının nedeni katyonun zincir uzunluğuna bağlı olarak artan Van der Waals kuvvetleridir. Yüksek viskozite değerleri iyonik sıvıların uygulama alanlarına sınırlama getirirse de destekleyici malzeme kullanılarak bu sorunun üstesinden gelinmektedir.

Ayarlanabilirlik: İyonik sıvıların en önemli özelliklerinden biri de istenilen faydaya göre katyon ve anyon tercihi yapılarak farklı kombinasyonlarda üretilebilmeleridir. Böylece birbirinden farklı özelliklere sahip çok sayıda iyonik sıvı elde edilebilir. Üretilen çözücü sayısına bakıldığında, bu sayı organik çözücülerde >1000 iken iyonik sıvılarda >1.000.000 üzerine çıkmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılara tasarımcı çözücüler (Designer Solvent) de denir [22].

İyonik sıvıların yapısal ve dinamik özellikleri de bilinen çözücülerden oldukça farklıdır. Oldukça sağlam iyonik etkileşimler, birden fazla iyonlar arası hidrojen bağlarının ortaya çıkışı ve Van der Waals etkileşimlerinin etkinliği nedeniyle bu moleküler sistemler sıvı durumda iken bile bazı yapısal düzenlemeler içermektedir. Bu yapısal heterojenlikler sıvı kristallerdeki gibi bir yönelimsel düzenden de oldukça farklıdır. Sıvı durumdaki nanoyapısal organizasyon olarak adlandırılan bu heterojenik karakter, kuyruk uzunluğu yüksek olan iyonik sıvılar için oldukça baskındır. Bu durum hem deneysel metodlar ile hemde moleküler dinamik benzetim çalışmalarında açıkça ortaya konmuştur [23–28].

Bahsi geçen bu ve diğer tüm özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar pek çok uygulama alanında kendilerine geniş yer bulmaktadır. Örneğin, elektrokimya alanında batarya, güneş panellerinde elektrolit; sentez ve kataliz tepkimelerinde çözücü ve katalizör; yakıt hücrelerinde, metal kaplamalarda, CO₂ yakalama gibi daha pek çok alanda kullanılmaktadırlar [29–38]. İyonik sıvıların son yıllarda araştırılmaya başlandığı bir başka alan da farmakolojidir. Mevcut ilaçların etkin maddelerinin neredeyse %50'nin tuzlardan meydana geldiği düşünüldüğünde iyonik sıvıların farmakolojik etkilerinin merak uyandırması oldukça anlamlıdır [39,40]. Farmakolojik olarak kullanılacak etken maddelerin biyoyararlanımları için emilim ve toksisite gibi özellikler çok önemli olduğu için iyonik sıvı gibi karmaşık sistemler ile ilgili yapılan çalışmalar da bu özelliklerin anlaşılmasına yöneliktir [41–46].

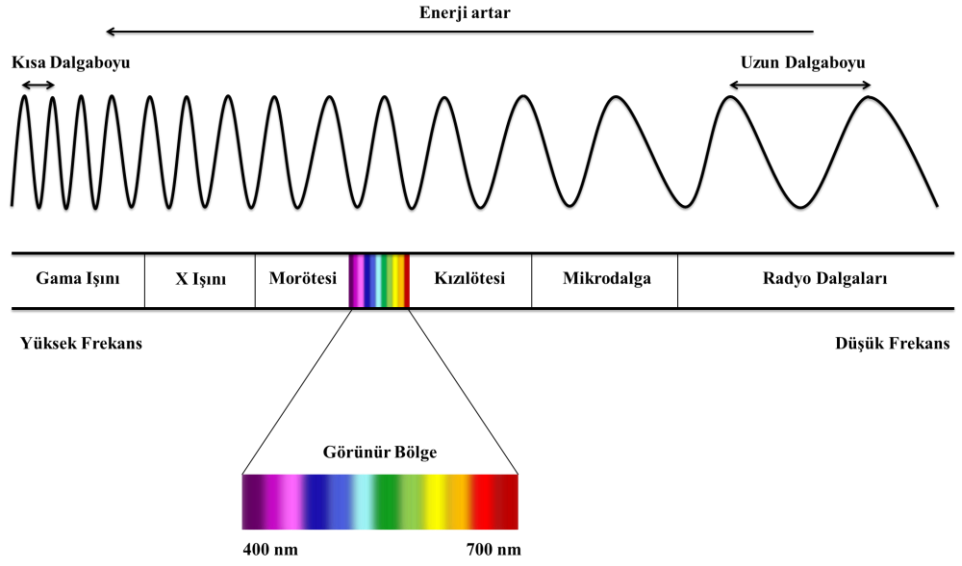
İyonik sıvıların yukarıda belirtilen özelliklerinin çoğu, güçlü Coulomb kuvvetlerinin varlığı ile ilgilidir. Coulomb kuvvetlerine ilave olarak anyon-katyon etkileşimlerini etkileyen hidrojen bağları, π - π etkileşimleri, iyon-dipol, iyon kaynaklı dipol ve kalıcı dipol etkileşimlerinin yanı sıra dispersiyon kuvvetleri de iyonik sıvıların yapılarını ve sahip oldukları özellikleri etkileyen kuvvetlerdir ve bu tür etkileşimlerin

iyonik sıvı içinde birlikte mevcut olabileceği unutulmamalıdır. Unutulmaması gereken önemli bir konu da iyonik sıvıların fizikokimyasal özelliklerini etkileyen bu kuvvetlerin anyon ve katyon seçimi ile belirlendiğidir çünkü iyonik sıvılar anyon ve katyonun bağımsız özelliklerinin birbiriyle etkileşmesinin önemli rol oynadığı karmaşık sistemlerdir. Her bir katyon her bir anyon ile farklı etkileşimlerde bulunacağı için etkileşimin türü ve şiddeti farklı anyon-katyon kombinasyonlarında farklılık gösterecektir. Bunun sonucunda anyon-katyon seçimi ile belirlenen etkileşim kuvvetleri de her bir IL’de farklı fizikokimyasal özelliklerin ortaya çıkmasına neden olacaktır. İyonik sıvılar ile ilgili yapılan çoğu çalışma yukarıda bahsedilen spesifik özelliklerden yola çıkarak iyonik sıvıların sahip oldukları yapıları ve bu yapıların neden olduğu etkileşimleri anlamaya yönelik olmuştur [47–56]. Çalışmaların motivasyon kaynağı ise IL’lerin doğalarının anlaşılması ile amaca özgü yeni iyonik sıvıların tasarlanmasına imkân sağlamasıdır.

2.2. Spektroskopi

Genel bir tanım olarak elektromanyetik dalganın (ışığa) madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Elektromanyetik dalganın (EMD) madde ile etkileşmesi iki türlü gerçekleşir; soğurma (absorbsiyon) ve yayınma (emisyon). Etkileşim sonucunda maddeyi oluşturan moleküllerin farklı enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler maddeye özgü bir karakteristiği gösterir. EMD’nin madde ile etkileşimi atomların türüne, molekülün şekline, uzaydaki düzenlenmesi, vb. yapısal özelliklere bağlıdır. Bu durum molekülün simetrisi, bağ uzunluğu, bağ açısı, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili bilgilerin spektroskopi çalışmalarından elde edilebileceğini gösterir.

Maddenin ışık ile etkileşmesi sonucunda maddeyi oluşturan moleküllerin farklı enerji düzeyleri arasında geçişlere sebep olan sözkonusu ışığın dalgaboyu veya frekansı yani enerjisidir. Işığın sahip olduğu farklı dalga boyları veya frekanslara göre sıralanması elektromanyetik spektrum ile ifade edilir. En kısa dalgaboylu ışıklardan en uzun dalgaboylu ışıklara uzanan tüm elektromanyetik dalgaları gösteren elektromanyetik spektrum Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum

EMD'nin madde ile etkileşimi sonucunda moleküler enerji düzeyleri arasında meydana gelen geçişler EMD'nin enerjisine göre farklı spektrum bölgelerine ayrılır. EMD'nin çok geniş bir spektrum aralığına sahip ışınlar ile spektroskopik incelemeler yapılabilir. Tablo 1'de gösterildiği gibi EMD'nin farklı spektrum aralıkları vardır ve her bir spektrum aralığı ile incelenecek yapının istenilen özellikleri ile ilgili bilgi edinilebilir. İncelenecek özellik gerekli olan spektrum aralığını dolayısıyla kullanılacak olan spektroskopi çeşidini de belirler. Tablo 1'de farklı dalgaboyu ve frekans aralığının EMD'nin hangi spektrum aralığına karşılık geldiğini ve hangi spektroskopik yöntemde kullanıldığını göstermektedir.

Tablo 2.1. EMD'nin spektral bölgeleri, dalgaboyu aralıkları ve kullanıldıkları spektroskopik yöntemler

Spektral Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopik Yöntem
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1cm-100 μ m	ESR ve Moleküler dönme
İnfrared	100 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve Morötesi	1 μ m-10nm	Elektronik geçişler
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler
γ -ışınları	<100pm-	Nükleer geçişler

2.3. Moleküler Spektroskopi

Spektroskopi tanımında bahsedildiği üzere EMD'nin madde ile etkileşmesi sonucunda maddeyi meydana getiren molekülün enerji seviyelerinde bir geçiş meydana gelir. Bahsedilen enerji seviyeleri molekülün sahip olduğu enerji tanımından anlaşılabilir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısma ayrılır. Ötelenme hareketi, molekülün tamamının ağırlık merkezinin yer değiştirmesinden; dönme hareketi, molekülün tümüyle ağırlık merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanır. Titreşim hareketi molekülü oluşturan atomlar arası bağların bağ açısı ve uzunlukları değişecek şekilde gerilmesi veya bağ etrafında dönmesinden kaynaklanır. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, ışıma ile herhangi bir geçiş gözlenemeyecek kadar kuantum düzeyleri birbirine çok yakın olduğu için sürekli bir enerji olarak kabul edilir ve dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Geriye kalan elektronik, titreşim ve dönme enerjileri Eşitlik 2.1'de verilen molekülün toplam enerjisi olarak kabul edilir.

$$E_{Toplam} = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad (2.1)$$

Toplam enerji değişimi ise Eşitlik 2.2 ile verildiği gibidir.

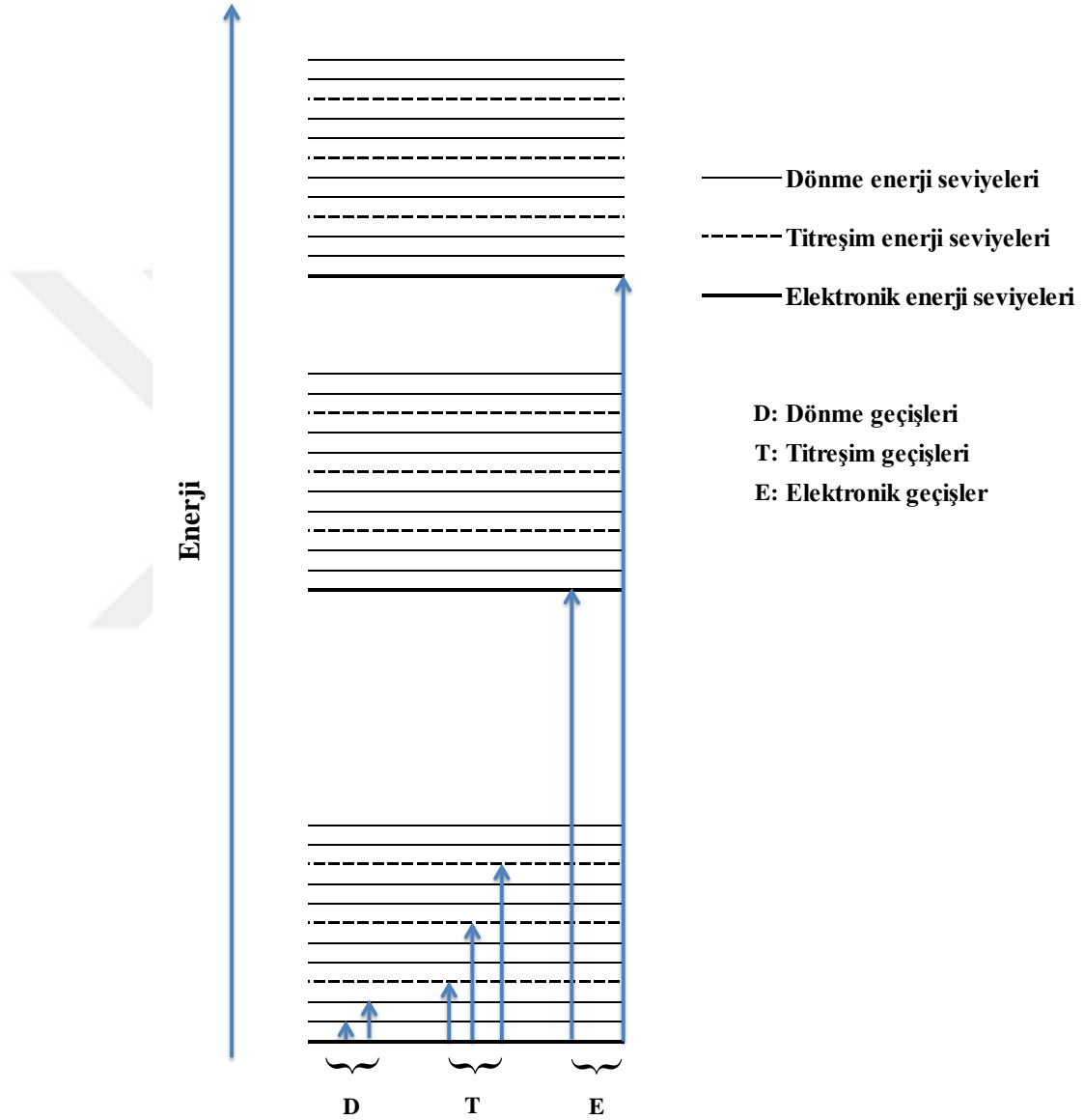
$$\Delta E_{Toplam} = \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} + \Delta E_{elek} \quad (2.2)$$

Bu enerjilerin büyüklükleri arasındaki ilişki Eşitlik 2.3'te verilmiştir.

$$\Delta E_{elek} = \Delta E_{tit} \cdot 10^3 = \Delta E_{dön} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

Daha önce bahsedilen ışımanın sebep olduğu geçişler bu enerji seviyeleri arasında meydana gelen geçişlere karşılık gelmektedir. Sonuç olarak bir madde üzerine düşürülen ışın molekülün sahip olduğu titreşim, dönme ve elektronik enerji seviyeleri arasında geçişlere sebep olabilir. Bu geçişlerden dönme enerji seviyeleri arasında olan geçişler enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslı mikrodalga ve uzak IR bölgesinde gerçekleşir ve mikrodalga spektroskopisi ile incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler infrared bölgede gerçekleşir; IR ve Raman

spektroskopisi ile incelenir [57,58]. Gelen ışımının elektronları buldukları enerji seviyelerinden daha üst enerji seviyelerine uyarması ile elektronik geçişler meydana gelir ve bu geçişler Görünür ve UV spektroskopisi ile incelenir. Moleküllerdeki elektronik, titreşim ve dönme enerjileri arasındaki enerji seviyeleri Şekil 2.4'te verilen diyagram ile daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 2.4. Moleküler enerji seviyeleri ve olası geçişleri

2.4. Titreşim Spektroskopisi

2.4.1. İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, temel manada molekülün infrared bölgedeki ışığı soğurması sonucunda titreşim enerji seviyeleri arasında meydana gelen geçişin ölçümüne dayanır. Ancak soğurmanın olabilmesi her durumda gerçekleşmez. Bunun için molekülün bir dipol momente sahip olması gerekir. Dipol momente sahip bir molekülün atomları arasında meydana gelen titreşimin frekansı IR ışığının frekansı ile rezonans hale geldiğinde soğurma olayı gerçekleşir ve molekülün titreşim enerji seviyeleri arasında geçiş meydana gelir. Titreşimin olabilmesi için dipol moment değişimini veren kuantum mekaniksel ifade Eşitlik 2.4'te verildiği gibidir.

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu_{nm} \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.4)$$

Burada, Ψ_n ve Ψ_m sırasıyla üst ve alt enerji titreşim seviyelerini ifade eden dalga fonksiyonları; μ , elektrik dipol moment ve $d\tau$ ise hacim elemanını simgelemektedir. Bu eşitlik bir molekülün IR ışığını soğurabilmesi için molekülün daimi bir dipol momente sahip olmasının molekülün IR aktif olmasına yetmeyeceğini aynı zamanda titreşim halinde dipol momentinde net bir değişim olması gerektiğini (en az bileşenlerinin birinde) söylemektedir.

IR spektroskopisi genel olarak organik ve inorganik bileşikler karakterize etmek için en çok kullanılan spektroskopi türlerinden biridir. Bu teknik ile genellikle moleküllerin yapı analizi yapılabilir, bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların varlığı tespit edilebilir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılabilir. Moleküler yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca, IR spektroskopisi safsızlık kontrolü aracılığı ile endüstride üretim kontrolünün temelini oluşturmaktadır.

IR spektroskopisinde, infrared bölgesinin yaklaşık olarak 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığına denk gelen orta IR bölgesi kullanılır çünkü titreşim enerji seviyelerinde meydana gelebilecek geçişler için gerekli olan enerji bu dalga boyu aralığına karşılık gelmektedir.

IR spektroskopisi sonucunda elde edilen spektral bandların dalga boyu, atomların kütlelerine, atomlar arası bağın kuvvetine ve atomların geometrisine bağlıdır. IR spektrumunda dalga boyu (λ) yerine dalga sayısı ($\bar{\nu}$) ifadesi kullanılır. Bu kullanım dalga sayısının dalga boyuna göre daha kullanışlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumu görmek için Eşitlik 2.5 ile verilen Planck eşitliği yazılırsa dalga sayısı ile dalga boyu arasındaki ilişkiyi veren Eşitlik 2.6 elde edilir.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\bar{\nu}c \quad (2.5)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.6)$$

Burada E, enerji; h, Planck sabiti; c, ışık hızı; ν , frekans; λ , dalga boyu ve $\bar{\nu}$, dalga sayısıdır. Eşitlikten görüldüğü üzere dalga boyu enerji ile ters orantılı iken dalga sayısı enerji ile doğru orantılıdır. Ayrıca dalga boyu ile işlem yapmak çok fazla rakamla uğraşmayı gerektirirken dalga sayısı bu konuda işlemlerde ve gösterimde basitlik sağlar. Örneğin, IR spektrum aralığı dalga boyu ile temsil edildiğinde 250×10^7 - 2500×10^7 ile verilmesi gerekirken dalga sayısı ile temsil edildiğinde 4000 - 400 cm^{-1} ile verilir ki bu daha yalın bir ifadedir. Dikkat edilmesi gereken bir nokta da dalga sayısının çoğunlukla yanlış bir şekilde frekans olarak ifade edilmesidir. Oysaki eşitliklerden rahatça görüldüğü gibi dalga sayısı $1/\lambda$, frekans ise c/λ 'ya karşılık gelir.

Her madde (optik izomerler hariç) kendine özgü yani karakteristik bir IR spektrumu verir. Ancak bu spektrumlar çok karmaşıktır çünkü moleküllerde titreşim enerji seviyelerinde geçiş yapacak çok fazla titreşim merkezi vardır. Örneğin UV spektroskopisinde gözlenecek iki elektronik uyarılma seviyesi arasında çok sayıda titreşim enerji seviyesi vardır. Bu nedenle UV spektrumunda çok az pik gözlenirken IR spektrumunda çok sayıda pik gözlenir.

Moleküler Titreşimler

Mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklarda, bir moleküldeki tüm atomlar titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşimler büyük moleküller için oldukça karışıktır. Bu karışıklığı gidermek ve moleküler bir sistemdeki titreşim hareketlerini daha iyi anlamak için bir modelleme yapılır. Bunun için sistem, molekülü oluşturan tüm

atomların bir yaya bağlanmış iki kütleli basit harmonik hareket yaptığı bir modele benzetilir. Atomların basit harmonik hareket yaptıkları düşünülen bu modelde atomlar konumları x , y ve z olarak belirlenen üç boyutlu uzayda titreşim yaparlar. Böylece, N tane atomu bulunan bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi olmuş olur. Böylesi bir molekülün titreşim sayıları aşağıda belirtildiği gibi bulunabilir.

- * Eğer N atomlu molekül lineer olmayan bir molekül ise 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 tane eksen etrafında dönmeyi $3N$ olan serbestlik derecesinden çıkarırsak geriye kalan $3N-6$ ifadesi titreşim sayısını verecektir.
- * Eğer N atomlu molekül lineer bir molekül ise bağ eksenini etrafında dönme olamayacağı için dönme hareketi 2 serbestlik derecesiyle verilir ve $3N-5$ tane temel titreşim yapmış olur.

Bu temel titreşimlere titreşimin normal modları da denir.

Temel Titreşimler

Molekülün toplam dipol momentinde net bir değişim oluşturabilen temel titreşimler (ya da normal modlar) IR aktif modlardır ve IR spektrumunda gözlenir. Molekülde kutuplanabilirlik değişimleri verenler de Raman aktif modlardır ve Raman spektrumunda gözlenirler. Bazı titreşimler ise hem IR hem de Raman aktif olabilirler.

Temel titreşimler için molekülün toplam atom sayısından yola çıkılarak hesaplama yapılırsa da gerçek durumda genellikle spektrumda gözlenen toplam band sayısı temel titreşimlerin toplam sayısından farklıdır. Bu durum farklı nedenlerden kaynaklanabilir. Bazı bandların IR aktif olmaması veya bant dejenerasyonu olarak adlandırılan tek bir frekansın birden fazla moda karşılık gelebilmesi bu nedenlerdendir. Bazen de spektrumda, temel titreşim frekanslarından fazla bandlar gözlenir. Bu ilave bandların sebebi, üst tonların ortaya çıkması, temel frekansların örtüşmesi ya da ayrışması, iki temel titreşim frekansı arasındaki etkileşimler, temel titreşim frekansları ile üst ton ya da kombinasyon bandları arasındaki etkileşimler olabilir. Üst ton, kombinasyon ve fark bandlarının şiddetleri, temel titreşim bandlarının şiddetlerinden daha azdır. Kombinasyonlar ve karışımların arındırılmasıyla her bir molekül için kendine özgü bir IR spektrumu elde edilir. IR spektrumunda gözlenen her bir pik moleküle ait titreşim modlarından birisine karşılık gelir.

Temel titreşimleri genel olarak gerilme ve eğilme (açı bükülme) titreşimleri olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Eğilme titreşimleri de kendi arasında düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki gruba ayrılır. Bir molekülde mümkün olabilecek temel titreşim türleri aşağıda verilmiştir.

Gerilme titreşimleri

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzayıp kısılma hareketidir ve v ile temsil edilir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzayıp kısılması hareketine simetrik gerilme, bağlardan biri veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması hareketine asimetrik gerilme denir. Genellikle asimetrik gerilme titreşiminin frekansı gerilme titreşiminden daha büyük olduğu bilinir.

Açı bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Bu titreşimler başlıca makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrılma olarak bilinir. Bu açı bükülme titreşimleri düzlem içinde olabildiği gibi düzlem dışı olarak ta ortaya çıkabilir. Ayrıca burulma ve nefes alma gibi farklı açı bükülme şekillenimleri de seğileyebilirler.

Titreşim spektrumlarında bu titreşimlerin gözlenme aralıkları, yüksek dalgasayılarında gerilme titreşimleri daha sonra düzlem içi açı bükülme titreşimleri ve daha düşük dalga sayılarında düzlem dışı açı bükülme titreşimleri şeklinde sıralanır.

Moleküllerin normal titreşim modları iskelet ve grup titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Parmak izi bölgesi olarak da bilinen iskelet titreşimleri $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Parmak izi bölgesi titreşimleri, bir fonksiyonel gruptan ziyade bir molekülün bütünü ile ilgilidir ve bu alana parmak izi bölgesi denmesinin nedeni, burada gözlenen bandların her madde için karakteristik oluşudur. Grup titreşimleri ise $1400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede gözlenir ve yapının aydınlatılması için önemli bilgiler sağlar.

Grup Frekansları

Herhangi bir molekülün titreşim spektrumunun yorumlanması oldukça zordur. Büyük moleküllerin temel titreşim modları bile molekülün spektral analizini yapmak için tek başına yeteri kadar karmaşık iken bir de daha önce bahsedilen ilave bantların gözlenmesi durumu daha da içinden çıkılmaz hale getirir. Bu karmaşıklığı gidermek için çok kullanılan bir yöntem vardır; grup frekansı yöntemi. Bu yöntem çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında kolaylık sağlar. Spektral analizlerde kolaylık sağlaması için kullanılan bu yöntem bir varsayıma dayanır. Bu varsayım, molekülde bulunan bir atom grubunun moleküldeki diğer atomlara kıyasla daha hafif ya da daha ağır atomlardan oluşması durumunda söz konusu grubun molekülün diğer kısımlarından bağımsız hareket ettiği düşüncesine dayanır. Bu varsayımı harmonik titreşicinin frekans ifadesi ile anlamlandırmak mümkündür. Bir harmonik salıncının frekansı Eşitlik 2.7’de verildiği gibidir.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.7)$$

Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş küttedir. Eşitlik 2.7’e bakıldığında frekansın kuvvet sabiti ile doğru orantılı olduğu fakat indirgenmiş kütle ile ters orantılı olduğu görülür. Böylece bir titreşim durumunda, grubun titreşim potansiyeline katkısı molekülün diğer atomlarına oranla çok daha büyük veya daha küçük olacaktır. Böylesi bir fark, grubun diğer atomlardan bağımsız titreşmesi varsayımını anlamlı kılmaktadır. Ayrıca, kuvvet sabiti ikili ve üçlü bağlarda tekli bağlara kıyasla daha büyük değerler alır. Bu durumda, ikili ve üçlü bağların titreşim frekansları ve doğal olarak titreşim dalga sayıları tekli bağlara göre daha yüksek olacaktır.

Grup frekansları karakteristik olup hazırlanmış kataloglar yardımı ile birçok organik ve inorganik yapının yapı analizinde kullanılır. Bazı grup frekansları ve gözleendiği spektral aralık Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Grup frekansları

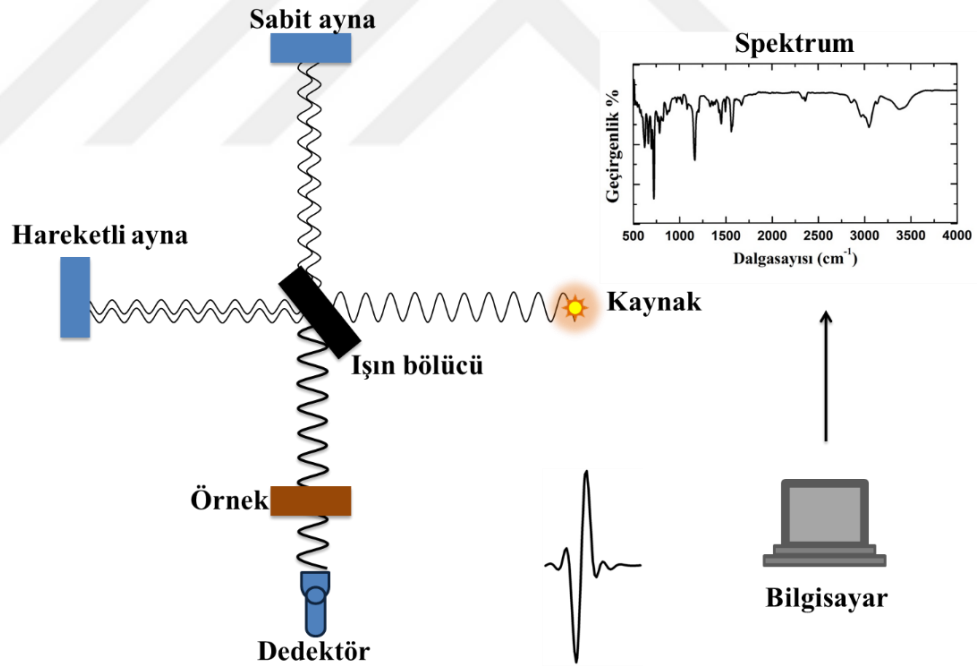
Grup	Gösterim	Dalgasayısı aralık (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640–3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500–3380
-C-H gerilme (alken)	$\nu(\text{CH})$	3310–3300
-C-H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100–3000
-C-H gerilme (alifatik)	$\nu(\text{CH})$	3000–2800
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-S-H gerilme	$\nu(\text{SH})$	2600-2450
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2300–2200
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260–2100
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1870–1550
-C=N gerilme	$\nu(\text{CN})$	1700–1600
-C=C gerilme	$\nu(\text{CC})$	1650–1550
-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-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150–850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1420–990
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1225–1045
-C-F gerilme	$\nu(\text{CF})$	1300–1100
-C-X (Cl, Br,I) gerilme	$\nu(\text{CX})$	850–500
-C-H düzlem dışı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650–800

IR Spektrometresi

IR spektroskopisinde; dispersiv (dağıtmalı), Fourier Transform (FT-IR), nondispersiv (dağıtmasız) (filtre veya gaz) ve özel sistemli spektrometreler olmak üzere çeşitli spektrometreler kullanılır.

Tez çalışmamızda kullandığımız Fourier Transform infrared spektroskopisinin (FT-IR) geniş bir spektral aralıkta ve yüksek çözünürlükte veri sağlaması açısından

klasik IR spektrometresinden önemli üstünlükleri vardır. Şekil 2.5'te bir FT-IR spektrometresinin şematik görüntüsü verilmiştir. FT-IR spektrometresinde ışık kaynağı olarak lazer, monokromatör yerine Michelson İnterferometresi kullanır. Işık kaynağından Michelson İnterferometresine gelen ışın ışın bölücü ile ikiye ayrılarak biri sabit diğeri hareketli olan iki aynaya gönderilir. Aynalardan yansıyan ışınlar numuneye gelmeden önce birleşir ve hareketli aynadan yansıyan ışığın yol farkından dolayı girişim periyodik olarak engellenir. Bunun sonucunda farklı dalgalarda kompleks bir girişim deseni olur. Girişim yapmış olan ışık numune üzerinde gönderilir. Bu ışığın belli dalgalarda numune tarafından absorbe edilir. Daha sonra numuneden geçen ışık dedektör tarafından kaydedilir. Dedektöre ulaşan dalgalarda interferogram adı verilen zaman ölçeğinde sayısal bilgilere dönüştürülür. Son olarak, bilgisayarda FT-IR tekniğine adını da veren ham verilerin gerçek spektruma dönüştürülmesi için Fourier dönüşümünün (matematiksel bir işlem) kullanıldığı bir işlem yapılır. Tüm bu işlemler sonucunda FT-IR spektrumu elde edilmiş olur [59].

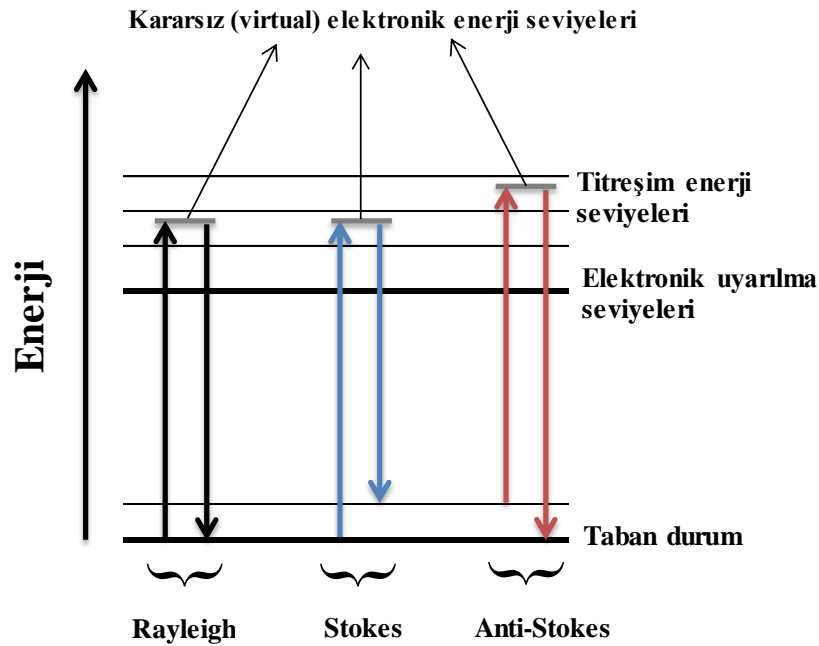


Şekil 2.5. FT-IR spektrometresinin şematik çizimi

2.4.2. Raman Spektroskopisi

Bir ışığın madde ile etkileşimi sonucunda, madde ışığı soğurabilir ya da saçabilir. Bir maddenin monokromatik bir ışını belli şartlar doğrultusunda soğurmasının maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyelerinde bir

değişime neden olduğu ve bu durumun IR spektroskopisi ile incelendiği önceki bölümde anlatılmıştı. İkinci durum olan saçılma olayı ise elastik ve inelastik saçılma olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilmektedir. Gelen ve saçılan ışığın dalga boyunun doğal olarak enerjisinin değişmediği elastik saçılmalara Rayleigh saçılması denir. Gelen ışık ile saçılan ışığın dalga boyunun farklı olduğu inelastik saçılmalara ise Raman saçılması denir. İki ışığın dalga boyları arasındaki farka da Raman kayması adı verilir. Raman saçılması sırasında iki durum gerçekleşmektedir. Birinci durumda molekül üzerine gönderilen ışığın belirli bir dalga boyu saçılırken belli bir dalga boyu molekülü kararsız bir titreşim enerji seviyesine uyarır ve çok kısa bir zaman sonra molekül bu uyarılmış durumdan bir foton yayınlayarak birinci uyarılmış enerji seviyesine geçer yapar. İkinci durumda ise birinci uyarılmış durumda bulunan molekül ışık ile etkileşmesi sonucunda yeniden üst bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar ve daha sonra bu uyarılmış durumdan bir foton yayınlayarak taban duruma geçer. Bu iki durumdan birincisi 'Stokes' ikincisi ise 'Anti-Stokes' saçılması olarak adlandırılır. Raman saçılması olayında gerçekleşen iki durumda da gelen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda meydana gelen kısalma ya da uzama molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına karşılık gelir. Bu durum inelastik saçılmaların moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasında geçişlere neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.6. Raman saçılmasının şematik gösterimi

Moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişi saçılma olayı ile inceleyen spektroskopi tekniğine Raman spektroskopisi denir. Raman spektroskopisi, molekülleri titreşim enerji seviyelerine göre incelemesi bakımından IR spektroskopisi ile benzer bir tekniktir. Ancak iki spektroskopi tekniği arasında farklar vardır. IR spektroskopisinin ışık ile etkileşmesi soğurma olayına dayanırken Raman spektroskopisinin saçılma olayına dayanması iki spektroskopi tekniği arasındaki en temel farktır. Ayrıca, IR spektroskopisinde soğurma olayının gerçekleşmesi için ön şart olarak molekülün dipol momentinde net bir değişim olması gerekirken Raman spektroskopisinde saçılma olayının gerçekleşmesinin ön şartı ise polaritenin değişmesidir.

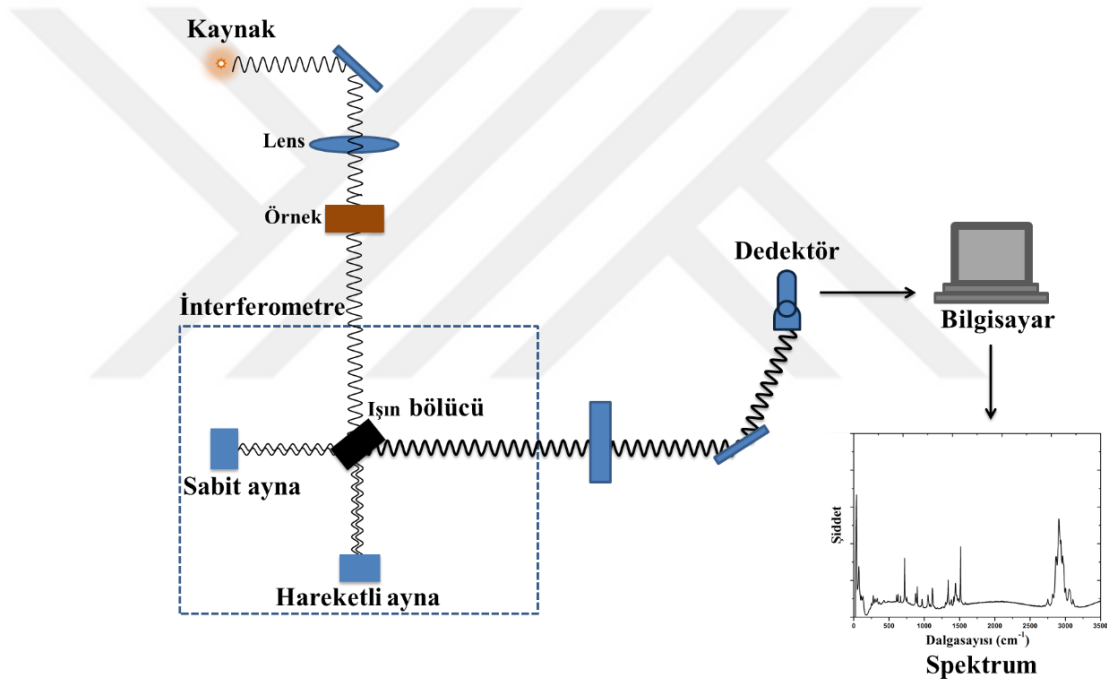
Raman spektroskopisi; IR aktif olmayan moleküllerin titreşim analizlerinin yorumlanmasında, suyun IR’de geniş bir pik vermesinden dolayı kullanışlı olmayan biyokimyasal moleküllerin nitel analizinde ve IR’de zayıf pik veren bazı titreşimlerin daha rahat okunması açısından IR’ye göre önemli üstünlükler sağlamaktadır. Örneğin, bazı moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$ titreşimleri ve halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması ve halka genişlemesi gibi infrared spektrumunda zayıf gözlenen titreşimlerin Raman spektrumunda şiddetli pikler vermesi bu bantların daha rahat okunması açısından önemlidir. Raman spektroskopisinin IR spektroskopisine göre üstünlükleri olsa da Raman spektroskopisinde gözlenmeyen bantların IR spektroskopisinde gözlenebilmesi, benzer şekilde IR’de gözlenmeyen bantların Raman’da gözlenebilmesi gibi olası durumlar vardır. Bu nedenle Raman spektroskopisi ve IR spektroskopisi birbirini tamamlayan spektroskopik tekniklerdir.

Raman spektrumu, Raman kayması olarak adlandırılan frekans farkına bağlı olduğu için Raman spektroskopisinde sadece stokes bölgesi kullanılır. Anti-stokes spektrumu da stokes ile aynı spektrumu verir ancak şiddeti daha düşük olduğu için tercih edilmez. Anti-stokes spektrumu floresans özelliğine sahip moleküllerde kullanılır çünkü bir molekülün anti-stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekans değerlerinde olduğu için bu bantlar birbirleri ile örtüşmez.

Raman Spektrometresi

Raman spektroskopisinde en çok kullanılan teknikler FT-Raman ve Dispersive Raman spektroskopileridir. Dispersiv Raman Spektroskopisi; ışık kaynağı olarak görünür bölge lazer kaynağı, dalgaboyu seçici, ışığı farklı dalga boylarına ayıran bir

dağıtıcı ve detektörden oluşur. Dispersiv Raman spektroskopisinde düşük dalga boyu ve yüksek enerjide çalışıldığından, floresans gibi etkiler oluşabilir. Raman şiddeti floresans şiddetinden az olduğu için Raman şiddeti floresansın içinde kaybolabilir. FT-Raman spektroskopisi ise ışık kaynağı, interferometre, detektör ve bilgisayardan oluşmaktadır. Işık kaynağı olarak yakın IR bölgesi yani uzun dalga boylu lazerler kullanılır. Bu lazerlerin kısa dalga boylu lazerlere göre daha yüksek güçlerde çalışabilmesi ve floresans olayının azaltılması gibi önemli üstünlükleri vardır. Şekil 2.7’de FT-Raman spektrometresinin şematik çizimi verilmiştir. FT-Raman spektroskopisinde, FT-IR spektroskopisinde olduğu gibi elde edilen veriler Fourier tekniği kullanılarak spektruma dönüştürülür.



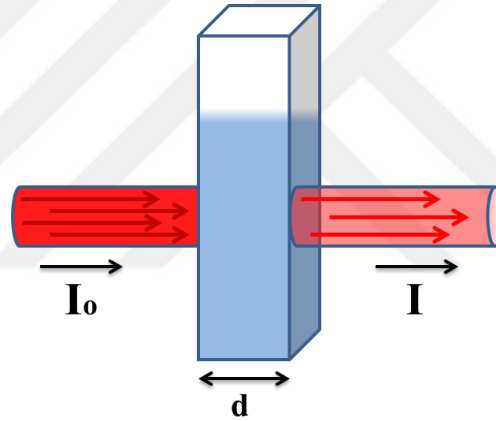
Şekil.2.7. FT-Raman spektrometresinin şematik çizimi

2.5. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole ve Görünür bölge spektroskopisi, EMD'nin ultraviyole (morötesi) ve görünür bölge ışınlarının madde ile etkileşmesi sonucunda bağ elektronlarının soğurdukları enerjiyi kullanarak elektronik enerji seviyeleri arasında oluşabilecek geçişlerin ölçümüne dayanır. İlgili spektroskopi tekniğinin adı elektronik uyarılmalara atfen elektronik spektroskopi ya da kullanılan ışığın tayf aralığından hareketle Ultraviyole-Görünür spektroskopi (UV-Gör) olarak adlandırılır. UV-Gör

spektroskopisinde kullanılan ışığın dalga boyu 10-800 nm aralığını kapsar. 10-400 nm arası UV bölgeye, 400-800 nm arası ise görünür bölgeye karşılık gelmektedir.

Elektronik spektroskopinin dayandığı temel nokta, madde üzerine gelen ışık ile maddeden geçen ışığın şiddetleri arasındaki farkın madde tarafından absorpsiyona uğramış olmasıdır. Bu absorpsiyon olayını detaylı olarak Lambert-Beer yasasından görebiliriz. Lambert-Beer kanunu; bir çözeltiden geçen ışık miktarının, ışığın çözelti içinde aldığı yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı olduğunu, absorplanan ışık miktarının ise doğru orantılı olduğunu söyler ve Eşitlik 2.8'de verildiği gibi formüle eder. Lambert-Beer yasasını daha iyi görebilmek adına Şekil 2.9'da I_0 ışık şiddetine sahip bir ışığın madde üzerinden geçtikten sonra yoluna I ışık şiddeti ile devam ettiğini gösteren bir sistem verilmiştir.



Şekil 2.8. Lambert-Beer eşitliğini ifade eden sistem

$$\log I_0/I = \epsilon dc = A \quad (2.8)$$

I_0 : gelen ışığın şiddeti

I : geçen ışık şiddeti

ϵ : molar absorpsiyon katsayısı (L / mol.cm)

d : ışığın madde ile etkileştiği yol (cm)

c : molar derişimi (çözelti)(mol/L)

A : absorbans

I/I_0 oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir. Geçirgenliği veren ifade Eşitlik 2.9'da verildiği gibidir.

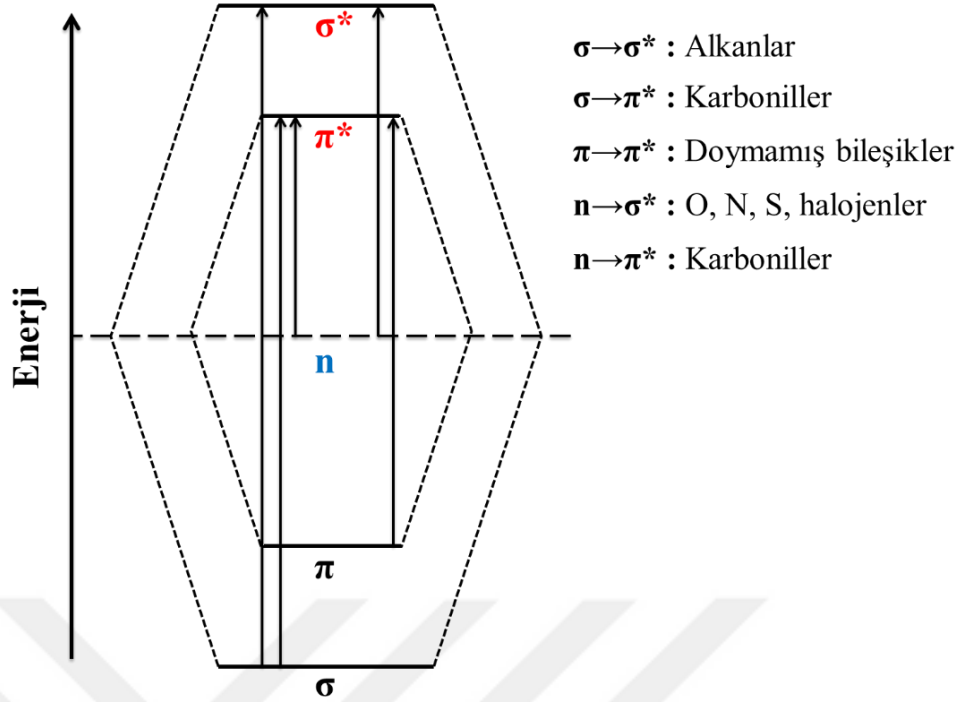
$$I/I_0 = T = 10^{-dc} \quad (2.9)$$

Geçirgenlik ile soğurma arasındaki ilişki Eşitlik 2.10 ile ifade edilir ve yüzde geçirgenlik (%T) olarak adlandırılır.

$$A = -\log T = 2 - \log \%T \quad (2.10)$$

UV-Gör spektroskopisinde, ışınım sonucunda absorpsiyon yoluyla farklı enerji düzeylerine uyarılan elektronlar, moleküler orbitallerde bulunan σ , π bağ orbitalleri ile bağ yapmayan n orbitallerinde (ortaklanmamış elektron çiftleri) bulunan elektronlardır. Bu elektronların bulunduğu organik ve inorganik yapıların analizinde UV-Gör spektroskopisi yaygın olarak kullanılır.

Molekülü meydana getiren atomların atomik orbitalleri örtüşüğünde bu durum bağ yapan orbital (σ ve π) olarak adlandırılırken, atomik orbitallerin örtüşmeme durumuna ise bağ yapmayan orbital ya da anti-bağ orbitali olarak adlandırılır ve “*” işareti ile gösterilir (σ^* ve π^*). σ , π ve n orbitallerinde bulunan elektronlar farklı anti-bağ enerji seviyelerine geçiş yapabilirler. Şekil 2.10'da moleküllerde bulunan orbital türleri, enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki olası geçişler gösterilmiştir.



Şekil 2.9. UV-Gör. bölge spektroskopisi için olası elektronik geçişler

$\sigma \rightarrow \sigma^*$: Yüksek enerji gerektiren bu geçişler 180 nm altındaki dalga boylarında gözlenir ve doğal olarak görünür bölgede pik vermezler. C-C ve C-H gibi tekli bağlar içeren doymuş alkanlarda gözlenir.

$n \rightarrow \sigma^*$: ortaklanmamış elektron çiftleri olan moleküllerde gözlenen bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişine kıyasla düşük enerji gerektirse de UV bölgede yer alan geçişlerdir.

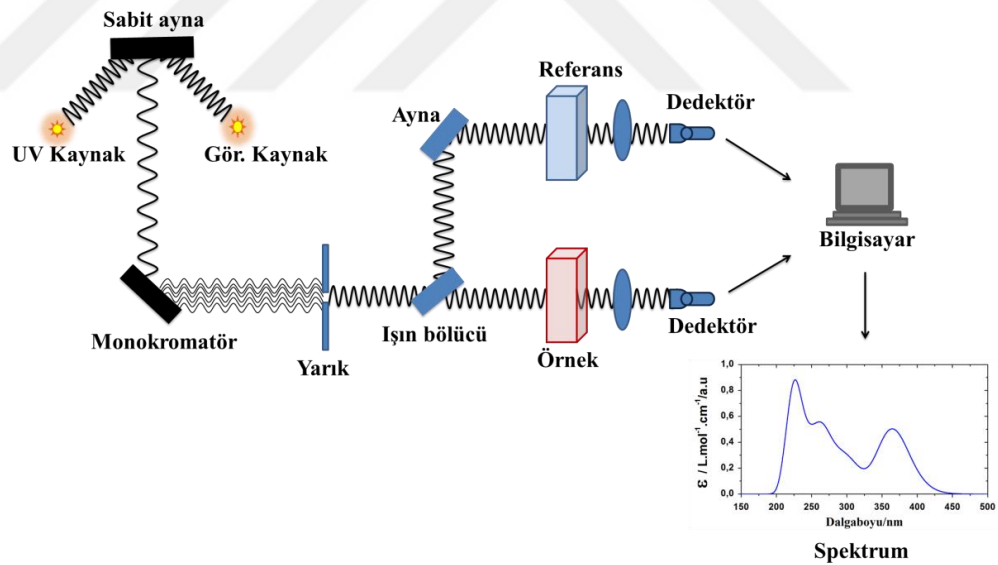
$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$: Her iki geçiş de π orbitali içeren doymamış bileşiklerde gözlenir. Bu geçişler 200-700 nm aralığında pikler verirler. Meydana gelen pikler görünür bölgeyi de içerdiği için kromofor olarak adlandırılan absorplayıcı doymamış merkezlerin varlığını gösterir. Bu geçişlerin yakın UV ve görünür bölgede gözlenmesinin nedeni, n ve π orbitallerinde bulunan elektronların σ orbitalinde bulunan elektronlara kıyasla daha zayıf bağlı olmaları ve doğal olarak uyarılmaları için daha az enerjinin yani daha uzun dalga boyunun gerekmesidir. π orbitalleri içeren geçişler konjuge sistemler için karakteristiktir [60]. Her iki geçiş de UV-Gör bölgede en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişler için dikkat edilmesi gereken bir durum söz konusudur; ortaklanmamış elektronları bulunan bileşikte meydana gelebilecek olan

$n \rightarrow \pi^*$ geçişi, polaritesi yüksek bir çözücü kullanıldığında çözücü protonları ile bileşiğin eşleşmemiş elektronları arasında hidrojen bağı oluşması nedeni ile söz konusu geçişlerde düşük dalga boylarına kayma gözlenebilmektedir.

$\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$: Doymuş ve doymamış bağları yapısında bulunduran bileşiklerde meydana gelen bu geçişler 130-180 nm dalgaboyu aralığında yani uzak ultraviyole bölgesinde meydana gelir. Yüksek enerji gerektiren bu geçişler özel çalışmalar dışında incelenmez.

UV-Gör Spektrometresi

UV-Gör spektroskopisi; ışık kaynağı, monokromatör (prizma veya kırınım ızgarası), aynalar ve dedektörden meydana gelir. Işık kaynağı olarak döteryum (D), tungsten (W) ve ksenon (Xe) gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. UV-Gör spektroskopisi tek ve çift ışık yollu olmak üzere ikiye ayrılır. Burada üzerinde duracağımız çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik çizimi Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.10. UV-Görünür bölge spektrometre şeması

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi ışık kaynağından çıkan ışık monokromatörden geçerek örnek ve referans hücreye (çözücü) gelmeden önce ışın bölücü ile aynı iki ışına ayrılır. Bu ışınlardan biri örnek üzerine gönderilirken diğeri referans hücreye gönderilir. Örnek ve referans hücrelerden çıkan ışınlar dedektörlere gönderilir (tek

dedektör de kullanılabilir). Dedektör tarafından algılanan iki ışın şiddeti arasındaki fark ekrana absorpsiyon piki olarak yansır. Eğer örnek herhangi bir absorpsiyon yapmazsa iki ışın arasında fark olmayacağı için absorpsiyon piki gözlenmez.

2.6. NMR Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi organik bileşiklerin analizi için atom çekirdeğinin manyetik özelliğini kullanan bir spektroskopi tekniğidir. NMR spektroskopisi daha önce bahsedilen tekniklerde (FT-IR, FT-Raman, UV-Gör) olduğu gibi elektronlarla değil atomun çekirdeği ile ilgilenir.

NMR spektroskopisinde, çekirdek spinine sahip atom bulduran bileşiklerin elektromanyetik ışımının radyo frekans bölgesine ait belirli frekansları soğurması sonucunda NMR spektrumu elde edilir. NMR spektrumu incelenen molekülün yapısı ve kimyasal özellikleri hakkında önemli bilgiler verir.

NMR İle İlgili Temel Prensipler

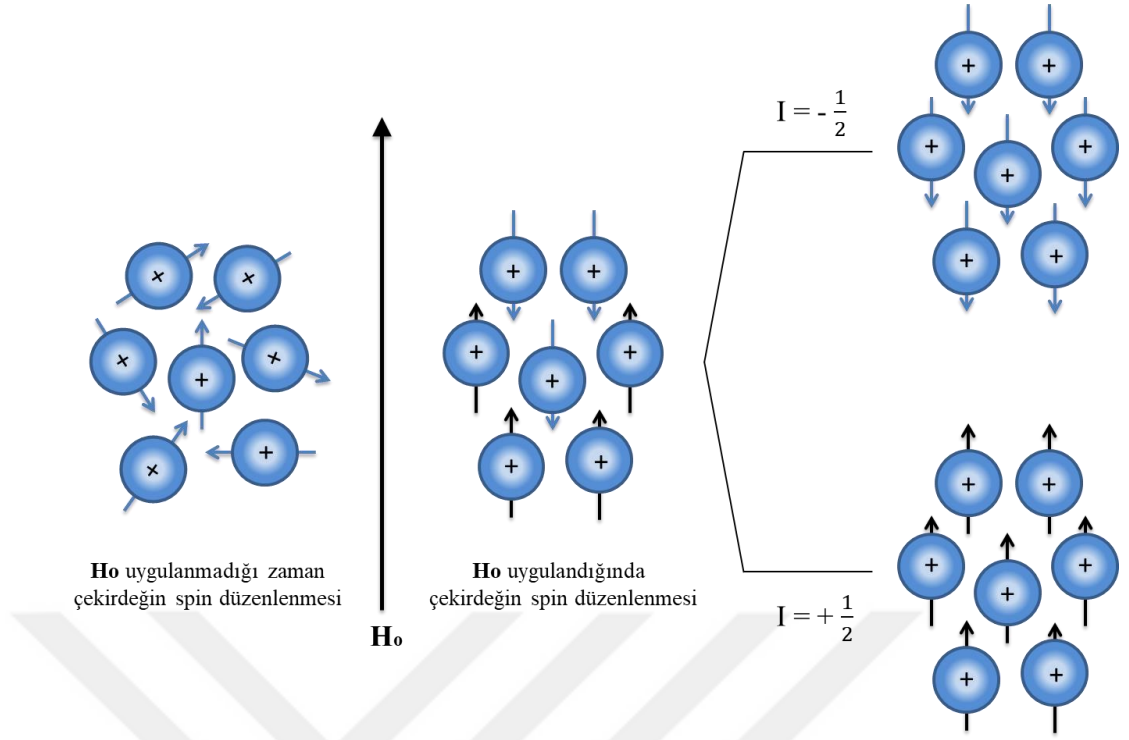
Atomun çekirdeğinde bulunan nükleonlar (protonlar ve nötronlar) aynı elektronlar gibi kendi ekseni etrafında dönerler yani spin hareketi yaparlar. Çekirdeği meydana getiren nükleonların yaptıkları spin hareketi gibi çekirdek de spin hareketi yapar. Bu spin hareketi, spin kuantum sayısı (I) ile ifade edilen bir açıl moment ve manyetik moment (μ) ile ifade edilen bir dipol meydana getirir. Spin kuantum sayısı aynı elektronlarda olduğu gibi proton ve nötron için +1/2 ve -1/2 gibi değerler alırken çekirdeğin spin kuantum sayısı bu spinlerin toplamı olup -I'dan +I'ya değişen eş enerjili 2I+1 tane farklı değerlere sahiptir. Proton ve nötron sayılarına bağlı olarak çekirdeklerin spin kuantum durumları aşağıda verilmiştir.

1. Kütle numarası çift olan çekirdekler için,
 - i. Atom numarası tek olduğu durumlarda; çekirdeğin spin kuantum sayısı: 1,2,3,4,... gibi tam sayılı değerlere karşılık gelir.
 - ii. Atom numarası çift olduğu durumlarda; çekirdeğin spin kuantum sayısı I=0 olur. Böylesi çekirdeklerin spinleri yoktur ve doğal olarak manyetik özellik göstermezler.

^{12}C ve ^{16}O gibi NMR sinyali vermeyen çekirdekler bu tür çekirdeklere örnektir.

2. Kütle numarası tek olan çekirdeklerin atom numaralarına bakılmaksızın spin kuantum sayıları; $1/2$, $3/2$, $5/2$,... gibi değerler alır. Böylesi çekirdeklere ^1H , ^{13}C ve ^{19}F çekirdekleri örnek olarak verilebilir.

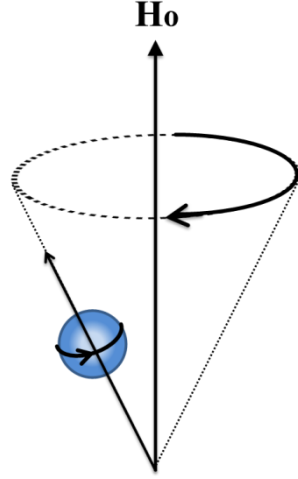
Bir çekirdeğin NMR sinyali verebilmesi için çekirdeğin spin kuantum sayısının sıfırdan büyük olması ($I>0$) yani manyetik momenti olması bir ön koşuldur. Bu ön koşulu sağlayan çekirdeklerin gelişigüzel yönelmiş olan manyetik momentleri uygulanan güçlü bir manyetik alan etkisi ile Şekil 2.11'de verildiği gibi aynı doğrultuda yönelirler. Bu yönelme alan ile aynı doğrultuda fakat farklı yönlerde olabilir. Uygulanan alan ile aynı doğrultuda fakat zıt yönde yönelmiş olan çekirdek momentleri iki farklı enerji seviyesinde bulunur. Bunlardan ilki alan ile aynı yönelmeye sahip düşük enerjili duruma diğeri ise alan ile zıt yönelmeye sahip yüksek enerjili duruma karşılık gelir. NMR spektroskopisinin manyetik rezonans kısmı bu aşamadan sonra meydana gelmektedir. Çekirdek momentinin bulunabileceği bu iki enerji seviyesi arasındaki fark kadar bir enerji düşük enerji seviyesinde bulunan çekirdek tarafından soğrulduğunda rezonans olayı gerçekleşir ve çekirdek momenti yön değiştirerek yüksek enerjili üst düzeye geçiş yapar. Bu geçişten çok kısa bir süre sonra (0.1-1s) çekirdek absorbe ettiği enerjiyi yayınlıyarak temel hale döner. Bu olaya durulma ya da relaksasyon denir.



Şekil 2.11. Dış manyetik alana bağlı çekirdeğin spin durumları

Düşük enerji seviyesinde (paralel durum) bulunan çekirdeklerin sayısı yüksek enerji seviyesinde (antiparalel durum) bulunan çekirdeklerin sayısından az da olsa fazladır ve bu fazlalık rezonans olayının gerçekleşmesi için uygulanan alana paralel net bir manyetik moment meydana getirir. Eğer aksine bir durum olmasaydı yani paralel ve antiparalel çekirdek moment sayıları aynı olsaydı; düşük enerjili durumdan yüksek enerjili duruma, yüksek enerjili durumdan da düşük enerjili duruma geçişlerin sayısı aynı olacağı için rezonans olayı gerçekleşemezdi.

Rezonans olayının detaylarına bakıldığında çekirdeğe ait iki frekans ile karşılaşılır. Bunlardan biri çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesine karşılık gelen sabit bir frekans; diğeri ise uygulanan dış manyetik alan etkisi ile presesyon hareketi olarak adlandırılan topaç görünümüne benzer ve uygulanan alan eksenini etrafında dönmesine karşılık gelen presesyon frekansıdır ve bu frekansa Larmor frekansı denir. Larmor frekansı çekirdeğin türüne bağlı ve uygulanan alanla orantılıdır.



Şekil 2.12. Manyetik alan içinde tutulan yüklü taneciğin Larmor hareketi

Yük taşıyan çekirdeğin presesyon hareketi bir elektrik alan meydana getirir. Rezonans olayı, çekirdeğin presesyon frekansı ile aynı frekansa sahip bir radyo dalgasını soğurması sonucu düşük enerjili durumdan yüksek enerjili duruma geçiş yapmasıdır. Bu olaya çekirdeğin manyetik rezonansı denir ve NMR spektroskopisinin temelini oluşturur [61].

Uygulanan dış manyetik alan varlığında çekirdeğin iki spin durumu arasındaki enerji farkı; manyetik moment (μ), spin kuantum sayısı (I), ve uygulanan manyetik alana (H_0) bağlı olarak Eşitlik 2.11’de verildiği gibidir.

$$\Delta E = \frac{\mu H_0}{I} \quad (2.11)$$

^1H ve ^{13}C için $I=1/2$ olarak alındığında,

$$\Delta E = 2\mu H_0 \quad (2.12)$$

olur. Çekirdek tarafından soğrulan radyo frekans ışığının enerjisi,

$$\Delta E = h\nu \quad (2.13)$$

olduğuna göre Eşitlik 2.11 ve 2.13 birleştirildiğinde ışımının frekansı bulunmuş olur.

$$\nu = \frac{\mu H_0}{hI} \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14 ^1H ve ^{13}C için düzenlenirse Eşitlik 2.15 elde edilmiş olur.

$$\nu = \frac{2\mu H_0}{h} \quad (2.15)$$

Çekirdeğin Larmor frekansı çizgisel presesyon frekansına bağlı olarak Eşitlik 2.16'da verildiği gibidir.

$$\omega_L = 2\pi\nu_L \quad (2.16)$$

Larmor frekansı ayrıca uygulanan manyetik alana bağlı olarak Eşitlik 2.17'de verildiği gibi de yazılabilir.

$$\omega_L = \gamma H_0 \quad (2.17)$$

Buradan çizgisel presesyon frekansına geçilirse Eşitlik 2.18 elde edilir.

$$\nu_L = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (2.18)$$

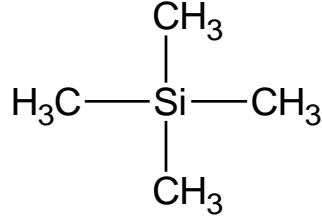
Bu sonuç aynı zamanda çekirdeğin spin durumları arasında geçiş yapabilmesi için soğurması gereken radyo dalgasının frekansına eşittir.

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (2.19)$$

Burada, γ , çekirdeğin manyetik momentinin açısal momentumuna oranını ifade eden bir sabit olup jromanyetik oran olarak adlandırılır.

NMR Spektroskopisinde İç Standart Olarak TMS ve Kimyasal Kayma

NMR spektroskopisinde incelenen numunenin sinyallerinin tesbiti için bir referans noktası kullanılır. Bu referans noktası tetrametilsilan (TMS) maddesine ait proton piklerinin olduğu yerdir. Kapalı formülü $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ olan TMS'nin açık formülü Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13. Tetrametilsilan'ın (TMS) açık formülü

Açık formülünden de görüldüğü gibi TMS, yapısında birbirine eş 4 tane metil grubu ve bu gruplarda manyetik olarak birbirine eş 12 tane hidrojen bulundurur. C atomlarının Si atomuna kıyasla elektronegatiflikleri daha az olduğu için protonlara oldukça büyük perdeleme yaparlar. TMS'nin bu eş 12 protonu, perdeleme etkisi nedeniyle spektrumda manyetik alanın en yüksek olduğu noktada büyük, keskin tek bir pik verir. TMS protonlarına ait pikin çıktığı nokta sıfır noktası olarak kabul edilir. Spektrum okumasında incelenecek numunenin proton pikleri TMS protonlarına olan uzaklığına göre değer alır ve bu değere kimyasal kayma (δ) denir. Bu uzaklık Eşitlik 2.20'de verildiği gibi numunenin rezonans frekansı ile TMS nin rezonans frekansı arasındaki farka eşittir. TMS'nin inert olması, kaynama noktasının düşük olması ve ucuz olması referans maddesi olarak NMR spektroskopisinde kullanılmasının tercih sebeplerindedir.

$$\Delta U = \nu_{numune} - \nu_{TMS} \quad (2.20)$$

TMS anlatırken bahsedilen perdeleme etkisi, proton çevresinde bulunan elektronların uygulanan dış manyetik alan etkisi ile bir elektrik akımı meydana getirmeleri ve meydana gelen elektrik akımı sonucunda çekirdek çevresinde ikincil bir manyetik alan oluşmasıdır. Meydana gelen bu ikincil manyetik alan Lenz yasasına göre uygulanan dış manyetik alan ile zıt yönlü olacaktır. Perdeleme etkisi, meydana gelen bu zıt ikincil alanın uygulanan dış manyetik alanın etkisini azaltması sonucunda çekirdeğin dış manyetik alanından daha az etkilenmesi anlamına gelir. Bu olaya perdeleme (shielding) denir. Bu perdeleme etkisi nedeniyle NMR spektrumunda aynı frekans değerinde rezonans yapması gereken protonlar farklı yük çevrelerinde buldukları için farklı perdelemelere maruz kalırlar ve bunun sonucunda farklı

frekansta rezonansa girerler. Bu da farklı kimyasal kayma değerlerine sahip olacakları anlamına gelmektedir.

H_{etkin} çekirdeğe etki eden net manyetik alan; H_0 , uygulanan dış manyetik alan ve H ise çekirdeğin çevresinden kaynaklanan ikincil manyetik alan olmak üzere çekirdeğe etki eden net manyetik alan Eşitlik 2.21’de verildiği gibidir.

$$H_{etkin} = H_0 - H \quad (2.21)$$

Etkin manyetik alanı H_0 cinsinden yazılırsa Eşitlik 2.22 elde edilmiş olur.

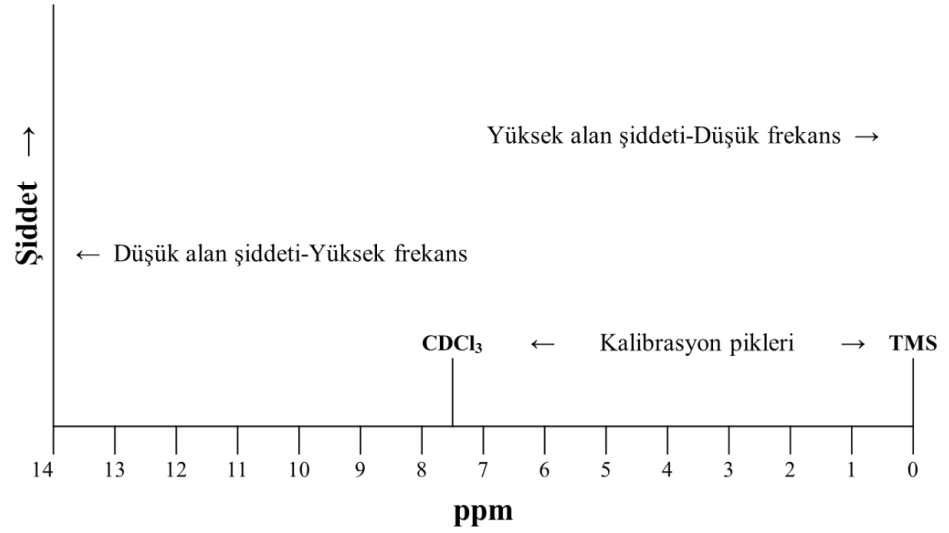
$$H_{etkin} = H_0 - \sigma H_0 \quad (2.22)$$

Burada, σ perdelenme sabitini ifade emektedir. Perdelenme etkisi sonucunda meydana gelen kimyasal kayma, aynı çekirdeğin farklı cihazlarda alınan ölçümlerinde uygulanan farklı manyetik alan ve kullanılan radyo frekans ile farklı değerler alacaktır. Bu durum NMR piklerini yorumlamayı güçleştireceği için cihazın frekansına göre Eşitlik 2.23’te verilen sabit bir kimyasal kayma ifadesi kullanılır.

$$\delta = \left[(\nu_{numune} - \nu_{TMS}) / \nu_{cihaz} \right] \times 10^6 \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23’te verilen 10^6 çarpanı ile kimyasal kayma değerleri ppm (parts per million; milyonda bir kısım) olarak ifade edilir.

NMR spektrumunda uygulanan alan şiddeti ile frekansın değişim durumları kalibrasyon pikleri ile birlikte Şekil 2.14’te verilmiştir.



Şekil 2.14. ^1H NMR’da bölgelere göre frekans ve alan değişimi

^1H ve ^{13}C NMR

^1H NMR ve ^{13}C NMR aynı kuramsal temele sahiptir. Ancak, iki teknik arasında benzer noktalar olduğu gibi bazı farklar da vardır. Elektron yoğunluğu ve perdeleme etkileri gibi kimyasal kayma değerlerini değiştiren etmenler iki teknik için de geçerlidir. Ayrıca, kimyasal olarak eşdeğer olan çekirdekler hem ^{13}C NMR’da hem de ^1H NMR’da aynı kimyasal kayma değerine sahiptirler. Bunların yanı sıra ^{13}C NMR’da karbon atomunun hibrit yapısı da kimyasal kaymayı etkileyen ve unutulmaması gereken önemli bir noktadır.

Karbon atomu organik moleküllerin en temel yapı taşı olduğu için karbon atomu ve çevresi ile ilgili bilgi edinmek analiz edilecek numunenin yapısının aydınlatılması açısından oldukça önemlidir. Ancak NMR spektroskopisinde incelenecek olan karbon çekirdeği ^{12}C çekirdeği değil ^{13}C çekirdeğidir çünkü ^{12}C ’nin spin kuantum sayısı $I=0$ olduğu için NMR’da sinyal vermez yani gözlenmez. ^{13}C çekirdeği ise aynı ^1H çekirdeği gibi $I=1/2$ spin kuantum sayısına sahiptir ve NMR’da sinyal verir.

^1H çekirdeğinin doğal bolluğu %99.98-100 civarındadır. Bu yüksek yüzde proton NMR’da gözlenen pik yarımalarının da esas kaynağını oluşturmaktadır. ^1H çekirdeğinin doğal bolluğu dikkate alındığında, bir bileşikteki herhangi bir protonun çevresinde komşu protonların bulunması son derecede olası bir durumdur. Bu komşu

protonların oluşturduğu manyetik etki sonucunda analiz edilen protonun NMR sinyalinde spin yarılmaları olarak adlandırılan simetrik yarılmalar meydana gelir. Bu yarılmalar, n komşu eşdeğer proton sayısını ve I spin kuantum sayısını göstermek üzere $2nI+1$ formülü ile bulunur. Spin yarılmaları sonucu piklerin sayısını veren bu formül, spin kuantum sayısı $I=1/2$ olan çekirdekler için en fazla üç bağ mesafesinde bulunan komşu proton sayısının bir fazlası şeklindedir ($n+1$). Örneğin, çevresinde CH bulunan proton ikiye (dublet), CH₂ bulunan üçe (triplet) ve CH₃ bulunan ise dörde (quartet) yarılr. Pik yarılmalarının şiddeti ise Pascal üçgeni ile belirlenir.

Tablo 2.3. Komşu proton sayısı n olmak üzere piklerin sayısı ve bağlı şiddetleri

n	Piklerin sayısı	Piklerin bağlı şiddetleri (Pascal üçgeni)
0	tek pik	1
1	iki pik	1 : 1
2	üçlü pik	1 : 2 : 1
3	dörtlü pik	1 : 3 : 3 : 1
4	beşli pik	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	altılı pik	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	yedili pik	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

¹³C'ün doğal bolluğu ise çok az olduğu için (toplam karbon atomlarının % 1.1 kadar) bu çekirdeklerin aynı molekülde komşu olma olasılığını neredeyse imkansız kılar. Bunun sonucunda ¹H NMR spektrumunda gözlenen yarılmalar ¹³C NMR spektrumunda gözlenmez. Ayrıca, ¹³C çekirdeklerinin ¹H çekirdeklerine kıyasla manyetik duyarlılığı oldukça azdır çünkü hem manyetik momentleri hem de doğal bolluğunun az olmasından dolayı sinyale katkı sağlayacak çekirdek sayıları arasındaki fark çok büyüktür. ¹³C NMR'da pik şiddetinin daha zayıf olmasına sebep olan bu sorun, zayıf piklerin daha güçlü bir şekilde elde edilmesini sağlayan FT tekniği ile giderilir [61].

NMR spektrumunda gözlenen pikler yardımı ile elde edilebilecek bilgiler ise şunlardır:

- * Piklerin sayısı, molekülde bulunan farklı tür çekirdeklerin varlığını gösterir

- * Piklerin yerleri, molekülde bulunan çekirdeğin türü ve kimyasal çevresi hakkında bilgi verir
- * Piklerin bağlı alanları, çekirdeğin bağlı sayısını verir (^1H için geçerli).
- * Piklerin yarılanması, komşu protonların sayısı ve bağ özelliği ile ilgili bilgi verir (^1H için geçerli).

^1H NMR ve ^{13}C NMR arasında farklar Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. ^1H NMR ve ^{13}C NMR arasındaki bazı farklılıklar

^1H NMR	^{13}C NMR
Kimyasal kayma aralığı 0-14 ppm	Kimyasal kayma aralığı 0-240 ppm
Sürekli dalga işlemi (continuous wave, CW) ve Pulslu Fourier dönüşümü (Fourier transform, FT) kullanılır	Pulslu Fourier dönüşümü (Fourier transform, FT) kullanılır.
Süreç yavaştır	Süreç hızlıdır
TMS piki singlettir	TMS piki quartettir

Verilen bilgiler ışığında bazı yapıların ^1H ve ^{13}C NMR spektrumunda gözlenen kimyasal kayma aralıkları buldukları kimyasal çevreye göre aşağıda verilmiştir.

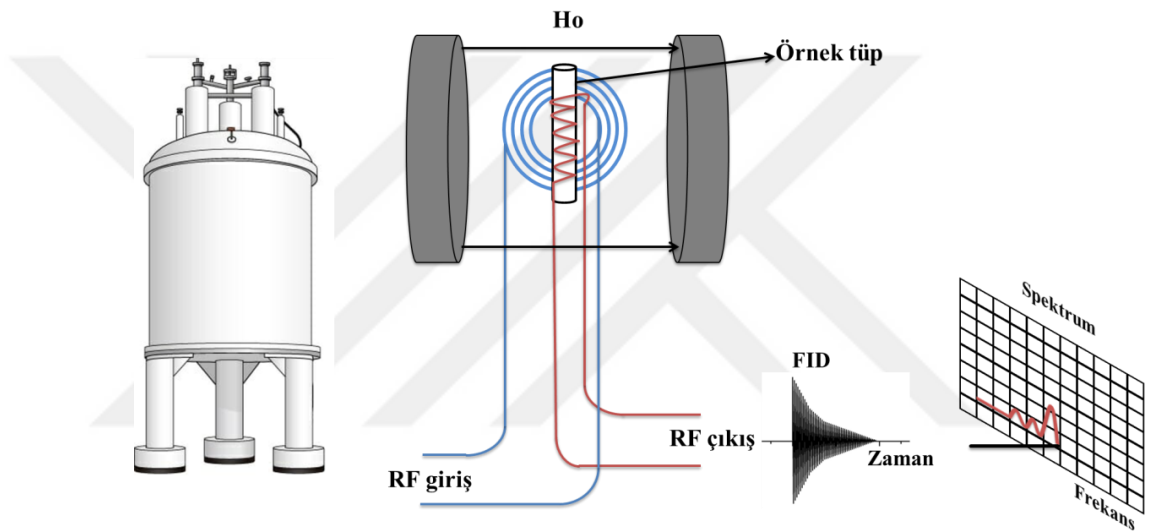
Karboksilik asit	Aldehit	Aromatik	Vinilik	X : Halojen	Allilik	Doymuş	
10-13	9-10.5	6.5-8.5	4.5-6.5	2.5-4.5	1.5-2.5	0-1.5 ppm	
190-220	165-185	120-150	100-150	80-95	55-90	35-65	0-35 ppm

Kimyasal kayma (δ)

Şekil 2.15. Bazı yapılar için ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma çizelgesi

NMR Spektrometresi

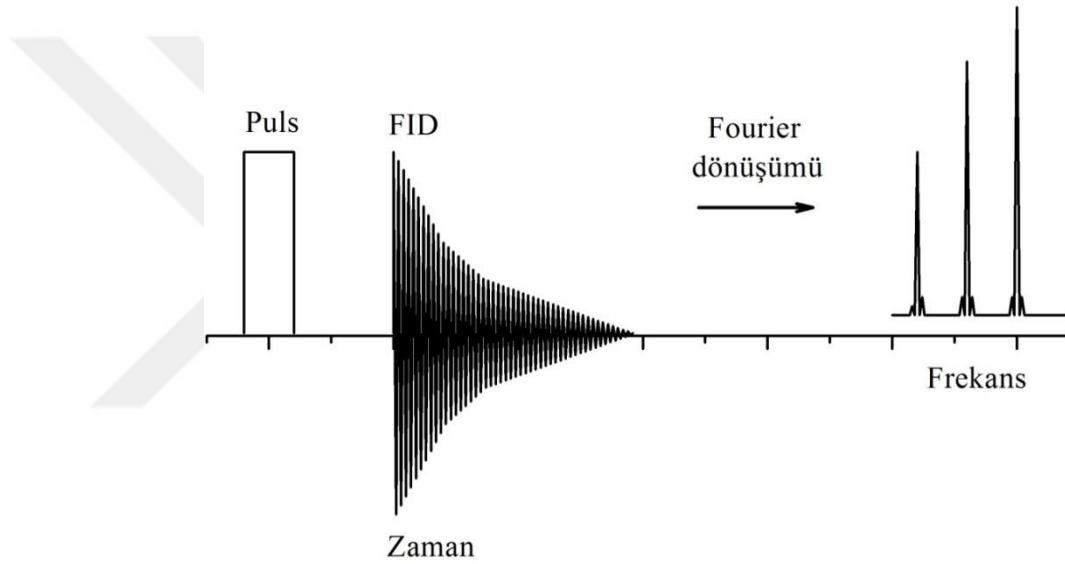
NMR spektrometre cihazı ve iç kısmını temsil eden şematik çizim Şekil 2.16'da verilmiştir. NMR spektroskopisinde ölçümü alınacak numuneye TMS eklenerek NMR tüpüne konulur. Numuneye uygulanan dış manyetik alanın homojenliğini arttırmak için numunenin olduğu tüp hızla döndürülür. Uygulanan alan ile birlikte radyo frekans vericisi tarafından numune üzerine ışın gönderilir. Gönderilen radyo frekansı çekirdeğin rezonans frekansına eşit olduğunda enerji soğrulur. Detektör rezonans sonucunda meydana gelen enerji kaybını bir sinyal olarak kaydeder. Böylece NMR spektrumu elde edilmiş olur.



Şekil 2.16. NMR spektrometresi ve iç kısmının şematik gösterimi

NMR cihazları sürekli dalga işlemi (continuous wave, CW) ya da Fourier dönüşümü (Fourier transform, FT) kullanarak spektrum elde ederler. CW tekniğinde numune üzerine gönderilen radyo frekansının soğrulan enerjisi kaydedilir ve bu işlem uygulanan alan şiddeti veya frekans değiştirilerek tekrarlanır. Tarama denen bu tekrarlama işlemi sonucunda değiştirilen alan şiddeti veya frekansa karşı soğurma şiddeti kaydedilir. Bu işlem azalan frekans değerlerine göre alınan infrared spektrumuna benzer bir işlemdir. Kısaca CW işlemi bir soğurma spektrumu verir ve yöntem ise taramalı NMR spektroskopisi olarak adlandırılır. FT tekniğinde ise numune üzerine gönderilen ışının radyo frekansını değiştirmek yerine farklı çekirdeklerin uyarılma enerjilerini kapsayan çok güçlü tek bir puls (sinyal) gönderilerek rezonans meydana getirilir. Rezonans sonrasında uyarılmış duruma geçen her bir çekirdek

kararlı duruma geçerken yaydıkları ışımaya serbest indüksiyon bozunumu (free induction decay, FID) olarak adlandırılan üstel sönümlü bir sinüs dalgası verir [61]. Farklı çekirdeklere ait bu sinüs dalgalarının üst üste çakışması ile elde edilen girişim dalgaları kaydedilir. Kaydedilen bu FID içerisinde farklı çekirdeklerin yaydığı ışımaları barındırdığı için kompleks bir dalgadır. Bu kompleks dalgayı, analiz edilecek çekirdeğe özgü yayınlamaları içerecek şekilde özelleştirmek ve anlamlı hale getirmek için FT kullanılır. FT ile zamana bağlı bu sinüs dalgası bilgisayarda frekansa bağlı spektruma dönüştürülür. Kaydedilen bu spektrum bir yayınma spektrumudur ve bu yöntemle FT-NMR spektroskopisi denir.



Şekil 2.17. NMR spektrumu için kaydedilen FID ve Fourier dönüşümü

FT tekniğinin CW tekniğine göre önemli üstünlükleri vardır. CW tekniğinde fazla miktarda malzeme gerektiği için ^1H spektrumlarında tercih edilir. FT tekniği ise hem ^1H NMR'da hem ^{13}C NMR'da kullanılır. FT-NMR spektroskopisinin sürekli dalga NMR spektroskopisine göre avantajları aşağıda verilmiştir [61].

- * FT-NMR çok hassastır ve çok zayıf sinyalleri bile ölçebilir.
- * Analiz süresi çok daha kısadır.
- * Analiz için çok az malzemeye ihtiyaç duyar.
- * Az miktarda çözünen bileşikler için geliştirilmiş spektrumlar verir.

NMR spektrumu alınacak numunenin hazırlanması aşamasında kullanılacak çözücü seçimi de oldukça önemlidir. Çözücü olarak özellikle karbontetraklorür (CCl_4) gibi hidrojen içermeyen çözücüler kullanılması uygun olsa da bu gibi çözücüler toksik oluşları nedeni ile tercih edilmezler. Bu nedenle hem çözücü sınırlamasını ortadan kaldırmak hem de numune ile çözücü arasındaki polarite farkından kaynaklanabilecek sorunları gidermek için proton içeren çözücülerin hidrojenleri döteryum (2D) (döterolanmış hidrojen) ile değiştirilir. Döterolanmış çözücüler çok az da olsa proton içerirler ve bu protonlar da NMR'da sinyale neden olurlar. Ancak bu sinyallerin kimyasal kayma değerleri bilindiği için spektrum okumasında herhangi bir karmaşaya neden olmaz.

2.7. Kuramsal Hesaplamalar ve Moleküler Modelleme Yöntemleri

Moleküler modelleme, tüm teorik yöntemleri ve hesaplama tekniklerini kullanarak bilgisayar simülasyonları aracılığıyla küçük kimyasal sistemlerden karmaşık biyolojik sistemlere kadar; moleküllerin üç boyutlu yapısını, durum ve davranışlarını incelemek için moleküler bir sistemi simüle eden yani taklit eden teknikler bütünüdür. Moleküler modelleme karmaşık sistemleri incelemek için son derece faydalı olduğunu ilk uygulamasından günümüze kadar ispat etmiş bir yöntemdir. Bu teknikler temel olarak ikiye ayrılır. Bunlardan ilki hesaplamalarında Newton mekaniğini kullanan moleküler mekanik diğeri ise kuantum fiziğini kullanan elektronik yapı yöntemleridir. İki hesaplama tekniğinin farklı fizik yasalarını kullanması hem moleküler modelleme yöntemlerinin zaman içerisinde gelişimi ile ilgili hem de hâlihazırda iki yöntemin kullanılmasını zorunlu kılan farklı sistemlerin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu zorunluluk ileriki bölümlerde bahsedileceği üzere tercih edilecek modellemenin bazı nedenlerden dolayı hesaplama yapılacak olan moleküler sisteme uygun olmasını gerektirmektedir.

2.7.1. Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik, moleküler sistemleri modellemek için klasik fizik yasalarını (Newton mekaniğini) kullanır. Bu yöntem, bir molekülü elastik yaylarla birbirine bağlanmış yüklü toplardan oluşan bir atom topluluğu olarak varsayar. Bu modelde yaylar atomlar arasındaki kimyasal bağları ifade etmektedir.

Bir molekülü oluşturan atom topluluğunu bir arada tutan kuvvetler, molekül içi (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dönme açıları (torsiyon)) ve moleküller arası (Van der

Waals ve elektrostatik) etkileşimleri kullanmak sureti ile potansiyel enerji fonksiyonu olarak yazılır. Bir sistemin enerjisini, sistemin konformasyonunun matematiksel bir fonksiyonu olarak ifade eden kuvvet alanı bu potansiyel enerji terimlerinin birleşimidir. Bu nedenle bu yöntem kuvvet alanı yöntemi olarak da ifade edilir [62].

Molekülü oluşturan atomları birbirine yaylarla bağlı noktasal kütleler olarak varsayan bu modelde elektronlar dikkate alınmaz. Bu nedenle yöntem, sistemin elektronik yapısı hakkında bilgi vermez. Ancak proteinler gibi büyük moleküllerin geometri ve enerji hesaplamalarını hızlı bir şekilde yapabilmek için oldukça kullanışlı ve tercih edilen bir yöntemdir.

2.7.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Kuantum mekaniksel yöntemler olarak da bilinen elektronik yapı yöntemleri, adından da anlaşılacağı üzere moleküler bir sistemin elektronik yapısını dikkate alan ve hesaplamalar için kuantum mekaniğini kullanan yöntemlerdir. Elektronik yapı yöntemleri yarı deneysel yöntemler ve ab-initio olmak üzere ikiye ayrılır. Kuantum mekaniğini kullanan bu yöntemlerin moleküler bir sistem ile ilgili yaptığı hesaplamalar Schrödinger denklemine ve onun çözümüne dayanır.

Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda bir sistem, koordinat ve zamana bağlı bir fonksiyon olan dalga fonksiyonu ve sistemin enerjisi ile verilen Schrödinger denklemi ile temsil edilir. Schrödinger denkleminin en genel hali Eşitlik 2.24'te verilmiştir.

$$H\psi = E\psi \quad (2.24)$$

Burada; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ , dalga fonksiyonunu simgelemektedir. Sistemin toplam enerji operatörü E, Hamilton operatörünün özdeğeri; dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Sistemin toplam enerjisini veren Hamiltonyen Eşitlik 2.25 ile verilir.

$$H = T + V \quad (2.25)$$

Burada, T ve V sırasıyla sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerini ifade etmektedir.

$$T = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.26)$$

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 |r_2 - r_1|} \quad (2.27)$$

Eşitliklerde ∇^2 , Laplace operatörü; V , potansiyel enerji operatörü; \hbar , h Planck sabitinin 2π 'ye bölümünü ($\hbar = h/2\pi$); ϵ_0 ; serbest uzayın elektriksel geçirgenliği ve $|r_2 - r_1|$, q_1 ve q_2 yükleri arasındaki uzaklığı ifade etmektedir.

Buraya kadar verilenler ile moleküler bir sistem için ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanan parçacığın Schrödinger denklemi yazılacak olursa Eşitlik 2.28 elde edilir.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} \quad (2.28)$$

Burada potansiyel enerji zamana bağlı olarak verilmiştir. Eğer zamandan bağımsız olarak verilmek istenirse dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bu durum Schrödinger denkleminin de iki ayrı parça olarak verilmesini gerektirir. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümleri molekülün kararlı veya yarı kararlı durumlarına karşılık gelir.

Moleküler enerjinin belirlenmesinde izlenen yöntem, moleküle ait tüm etkileşmelerin göz önüne alınarak molekülü oluşturan atomlar ve bu atomlardaki elektronların konumlarına bağlı olarak yazılabilecek bir toplam Hamilton operatörü için Schrödinger denkleminin çözülmesidir. Çok elektronlu sistemler için Hamilton ifadesinin yazılabilmesi dahi oldukça zor, hatta birçok durumda imkânsızdır. Bu nedenle molekülde ortaya çıkabilecek tüm etkileşmeleri en iyi şekilde tahmin edebilecek, dahası moleküle ait toplam dalga fonksiyonunu en iyi şekilde temsil edebilecek yaklaşıklıkların yapılabilmesi için birçok hesaplama metodları geliştirilmiştir.

2. 7.2.1.Yarı Deneysel Yöntemler

Elektronik yapı yöntemlerinden olan yarı deneysel yöntemler kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemin Ab-initio yöntemlerinden farkı önemli ölçüde yaklaşımların yapılması ve adından da anlaşılacağı üzere deneysel parametrelerin kullanılmasıdır. Yöntem, elektron-elektron etkileşimlerine ait iki integrali hesaba katmayıp bunun yerine yapıya benzer moleküllere ait deneysel verileri kullanarak çok büyük moleküller için bile kısa süren hesaplamalar yapmaktadır. Ancak her molekül için uygun deneysel verinin bulunamaması hesaplamalarda sorun teşkil eder çünkü yapılan hesaplamaların doğruluğu kullanılan deneysel verilerin uygunluğuna bağlıdır. Yarı deneysel yöntemler ile yapılan hesaplamalar, Ab-initio yöntemlerine kıyasla hesaplama süresinin çok daha kısa olması ve büyük moleküller için daha kullanışlı olmasına karşın Ab-initio yöntemleri kadar kesin sonuç vermez. Yarıdeneysel yöntem kullanan metodlara örnek olarak: AM1, INDO, MINDO, MINDO3, PM3 ve PM verilebilir.

2.7.2.2.Ab-initio Yöntemler

Ab-initio yöntemleri, yarı deneysel yöntemlerde olduğu gibi kuantum mekaniğini kullanır diğer bir ifadeyle hesaplamalar Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Denklem çözümlerinde ışık hızı, Planck sabiti, elektron hızı ve kütlesi gibi temel büyüklükleri kullanır ancak deneysel veri kullanmaz. Tüm elektronik yapı hesaplamalarında olduğu gibi Ab-initio hesaplamalarında da çözüm için bazı yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımların amacı sistemin dalga fonksiyonunu ve enerjisini bulmak ve buradan sistemle ilgili diğer parametrelere ulaşmaktır.

Rölativistik Olmayan Çözümler

Bir parçacığın dalga fonksiyonu olan ψ hem zaman hem de konuma bağlı olarak ifade edilir. Ancak temel elektronik yapı yöntemleri zamandan bağımsızdır. Bu nedenle zamana ve konuma bağlı dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edebileceğimiz dalga fonksiyonunun sadece uzaysal kısmını çözer. Sonuçta Schrödinger denklemi zamandan bağımsız olarak ifade edilmiş olur.

$$\psi(r,t) = \psi(r).\psi(t) \quad (2.29)$$

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.30)$$

Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemini çözebilmek için kullanılan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımda, moleküler bir sistemdeki elektronların kütleleri çekirdek kütlelerine göre çok çok küçük oldukları için elektronların hareketleri ve doğal olarak hızları çekirdeklere göre çok daha büyüktür. Bu nedenle Born-Oppenheimer yaklaşıklığı çekirdek ve elektron hareketlerini birbirinden ayırır ve çekirdekleri elektronlara kıyasladığında onları hareketsiz kabul eder. Sonuç olarak sistemin enerjisini hesaplariken çekirdeğin kinetik enerjisini ihmal eder. Bu varsayım ile moleküler bir sistem için hamiltonyen ifadesi, aşağıda verilen eşitlikte çekirdeğin kinetik enerjisini veren teriminin çıkarılması ile elde edilir.

$$\hat{H} = T_e + T_\zeta + V_{e-e} + V_{\zeta-\zeta} + V_{\zeta-e} \quad (2.31)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\nabla_\alpha^2}{m_\alpha} + \sum_i \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{\alpha\beta}} - \sum_i \sum_\alpha^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{i\alpha}} \quad (2.32)$$

Burada α ve β çekirdekleri, i ve j elektronları, N_e elektronların sayısını, N_n çekirdeklerin sayısını, m kütleyi, e birim yükü, Z atom numarasını temsil etmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımında ayrıca çekirdek hareketleri elektron hareketlerinin yanında ihmal edildiği için bir parçacığın koordinatlarını ifade eden dalga fonksiyonu çekirdek ve elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak bağımsız bir şekilde yazılabilir. Bu durum iki ayrı sistemi bağımsız olarak değerlendirme imkânı sağlayarak işlemleri kolaylaştırır.

$$\psi = \psi_N \cdot \psi_e \quad (2.33)$$

Ayrıca, ψ_N ve ψ_e nin çarpımı şeklinde yazılabilen toplam dalga fonksiyonundaki çekirdeğin konumunu veren ψ_N dalga fonksiyonu, ψ_e 'nin yanında ihmal edilebilir. Bu durumda sistemin toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olur.

$$\psi \rightarrow \psi_e \quad (2.34)$$

Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonları (LCAO)

Bu yöntem bir moleküler sistemi oluşturan atomların elektronlarının moleküler orbitaller yerine atomik orbitallerde bulduklarını varsayarak bir yaklaştırma yapar. Moleküler sisteme ait dalga fonksiyonunu, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak ifade eder.

$$\phi_i = \sum_k C_{ik} \chi_k \quad (2.35)$$

Burada, C_{ik} ayarlanabilen parametreleri, χ_k atomik orbitali (baz fonksiyonu) ve ϕ_i ise moleküler orbitali temsil etmektedir.

Varyasyon Yöntemi

Schrödinger denkleminin tam çözümü çok elektronlu sistemler için yapılamamaktadır. Bu durumda, sistem için tam çözümü yerine yaklaşımlar kullanılır. En iyi yaklaşım yöntemi ise en çok kullanılan varyasyon ilkesidir. Atomik veya moleküler sistemlerin çözümünde varyasyon hesabı, sistemin temel enerji seviyesini yani en düşük enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bunun için yaklaşık bir dalga fonksiyonu elde edilmeye çalışılır. Bu amaç doğrultusunda elde edilen çözüm fonksiyonu yaklaşık olarak,

$$\psi \cong \phi \quad (2.36)$$

olduğu kabul edilir. Ancak, keyfi olarak seçilen varyasyonel dalga fonksiyonu Φ 'nin seçimi önemlidir çünkü gerçek dalga fonksiyonu Ψ 'ye yakın bir fonksiyon olarak tanımlanmalıdır. Seçilen dalga fonksiyonu gerçek dalga fonksiyonuna ne kadar yakın olursa hesaplanan enerji de gerçek değere o derece yakın çıkacaktır. Sonrasında sistemin temel enerjisini bulmak için Schrödinger denkleminin her iki tarafı Φ^* ile çarpılır ve $-\infty, +\infty$ aralığında E değeri için çözüm aranır.

$$E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0 \quad (2.37)$$

Bu denklemin çözümünü sağlayan E değeri, katsayılar matrisinin determinantının sifıra eşitlenmesi ile bulunabilir ve bu Eşitlik 2.38 ile verilen bir seküler determinattır.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & \dots & H_{3n} - ES_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.38)$$

Eşitlik 2.35’de verilen moleküler dalga fonksiyonu ϕ , atomik orbitallerin lineer kombinasyonları şeklinde yazılmış olup düzenlenmiş hali Eşitlik 2.39 ile verilmiştir.

$$H_{ij} = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau \quad S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad (2.39)$$

Burada, χ_i ve χ_j atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarını göstermektedir. Determinanttan elde edilen polinomun kökleri ise E değerlerini verecektir. En düşük E değeri sistemin temel haline karşılık gelir. Ancak hesaplanan E değeri sistemin tam enerji değeri E_0 ’a eşit ya da ondan büyük olacaktır.

$$E \geq E_0 \quad (2.40)$$

Sonuç olarak Varyasyon yöntemi, yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanarak bir sistemin yaklaşık enerjisini bulmaya çalışır. Elde edilen sonuçların doğruluğu seçilen baz fonksiyonuna ve hamiltonyene bağlıdır. Sistemin enerji hesaplaması için tam çözüme yakın olacak şekilde ilk yaklaşım olarak varyasyon ilkesinden faydalanılır. Daha sonra pertürbasyon kuramı kullanılarak tam çözüme yaklaşılmaya çalışılır.

2.7.2.2.1. Tek Elektron Dalgafonksiyonu ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Öz uyumlu alan yöntemi olarak bilinen Hartree yöntemi, çok elektronlu atom ve molekül sistemlerinin incelenmesinde kullanılan en temel Ab-initio yöntemidir. Hartree metodu, moleküler bir sistemdeki elektronun diğer elektronların ve çekirdeklerin oluşturduğu ortalama bir potansiyel alanda hareket ettiği fikrine dayanan merkezi alan yaklaşıklığıdır. Bu yaklaşıklığa aynı zamanda bağımsız elektronlar modeli de denir. Bu yöntem, elektronların hareketleri arasındaki korelasyonu yok

saymakta ve elektron-elektron itmesini hesaba katmamaktadır. Hesaba katılmayan bu etki daha sonra bir düzeltme olarak hesaba katılır.

Hartree tarafından önerilen öz uyumlu alan yönteminin amacı çok elektronlu atom ya da molekül sistemlerinin Schrödinger denklemini tek elektronlu bir sistem için çözümü yapılabilen bir Schrödinger denklemine indirgemektir. Hartree, elektronların birbirleri ile etkileşmediğini kabul ettiği için hamiltonyen ifadesi tek bir elektron dikkate alınarak yazıldığında sadece kinetik enerji ve potansiyel enerjiden oluşur. Bu hamiltonyenden hareketle Schrödinger denklemi sadece tek bir elektron için Eşitlik 2.41’de verildiği gibidir.

$$h\phi = \varepsilon\phi \quad (2.41)$$

Çok elektronlu bir sisteme geçildiğinde ise Hartree, sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilebileceğini önermiştir [63].

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \phi(r_1)\phi(r_2)\phi(r_3), \dots, \phi(r_n) = \prod_i^n \phi(r_i) \quad (2.42)$$

Ancak bu dalga fonksiyonu Eşitlik 2.32’de verilen Hamiltonyen ifadesindeki elektron-elektron itme teriminden dolayı çözülemez. Bu nedenle, Hartree daha sonra bu terimi bir elektrona diğer elektronların konumlarından kaynaklanan ortalama itme terimi olarak (V_H) yeniden yazmıştır.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + V_H\right) \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.43)$$

Eşitliğin ilk iki terimi core hamilyonyeni (\hat{h}), son terim ise Hartree potansiyelidir.

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.44)$$

$$V_H(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(r_j)}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.45)$$

Hartree potansiyelindeki yoğunluk Eşitlik 2.46 ile verilir

$$\rho(r_j) = e|\psi_j(r_j)|^2 \quad (2.46)$$

Burada $\rho(r)$, r koordinatında bulunan elektronun dışındaki elektronların yoğunluğudur. Hartree potansiyeli yerine yazılırsa Schrödinger denklemi Eşitlik 2.47’de verilen son halini almış olur.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(r_j)}{|r - r_j|} d\tau_j\right)\phi_i = E_i \phi_i \quad (2.47)$$

Burada, sistemin enerji öz değerlerinin elde edilebilmesi için ϕ fonksiyonları kümesinin çözülmesi yerine V_H 'nin bulunması gereklidir çünkü V_H 'in kendisi ϕ fonksiyonlarına bağlıdır. Hartree denklemlerini çözmek için tekrarlı bir işlem gereklidir. İlk önce, N elektronlu bir sistem için bir dizi fonksiyon ($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$) öngörülür. Daha sonra bu fonksiyonlar bir V_H kümesi üretmek için kullanılır, ardından Hartree denklemleri bir dizi gelişmiş ϕ_i fonksiyonları üretmek için çözülür. Bu üretilen yeni (ϕ_i) fonksiyonlar yeni bir V_H potansiyel oluşturur. Bu işlem, ϕ_i fonksiyonlarının artık değişmediği ve minimum enerjiyi sağladığı sürece kadar devam eder. Sonuç olarak, süreç yöntemin adından da anlaşılacağı üzere öz uyumlu bir alan (SCF) ile sonuçlanır. Yapılan bu işlemler önce tek bir elektron için yapılır, sonra tüm elektronlar için tekrarlanır.

Hartree tarafından önerilen ve bir sistemdeki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiği varsayımına dayanan bağımsız elektron modelinde, elektronların birbirleri ile olan etkileşimleri ihmal edilir. Ayrıca Hartree'nin çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu serbest hareket eden tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımından oluşturduğunu varsaydığı yaklaşımı, ayırt edilmezlik ilkesi yani Pauli ilkesi ile örtüşmemekte, elektronların spin ve anti-simetrik dalga fonksiyonu özelliklerini içermemektedir. Hartree yönteminin bu eksikliklerinin giderilmesi için elektronların spin özelliği dikkate alınarak yöntem Fock tarafından geliştirilmiştir. Fock'un Hartree yöntemini geliştirmesi ile Hartree-Fock yöntemi olarak bilinen yöntem ortaya çıkmıştır.

Hartree-Fock Yaklaşımı ve Roothaan-Hall Eşitliği

Hartree birer fermiyon olan elektronların antisimetrik dalga fonksiyonları ile temsil edilmesi gerektiğini hesaba katmamaktaydı. Fock'un, elektronların spin özelliğini dikkate alarak antisimetrizasyonu eklemesi ile bu yöntem Pauli ilkesini de sağlayacak şekilde değiştirildi. Böylece sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi ile dalga fonksiyonu işaret değiştirecek yani antisimetrik olacaktır.

$$\psi(\dots r_i, \dots r_j, \dots) = -\psi(\dots r_j, \dots r_i, \dots) \quad (2.48)$$

Hartree modelinde sistemin dalga fonksiyonu Eşitlik 2.49'da verildiği gibi orbitallerin kombinasyonu şeklinde yazılır.

$$\psi(1,2,3,\dots N) = \phi_1(1).\phi_2(2).\phi_3(3).....\phi_N(N) \quad (2.49)$$

Hartree metodunda dikkate alınmayan elektron spinlerinin hesaba katılmasıyla dalga fonksiyonu iki elektron içeren bir sistem için Eşitlik 2.50 ile verilen şeklini alır.

$$\psi(1,2) = 1/2([\phi_1(1)\alpha_1.\phi_2(2)\beta_2] - [\phi_1(2)\alpha_2.\phi_2(1)\beta_1]) \quad (2.50)$$

Burada, Φ atomik orbitali, α ve β spin durumlarını göstermektedir

Hartree-Fock teorisinde, çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliği için Eşitlik 2.51 ile verilen bir determinant tanımlanır. Bu determinant Slater determinantı olarak adlandırılır.

$$\psi(1,2,3,\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \alpha_1 & \phi_2 \alpha_1 & \dots & \phi_N \alpha_1 \\ \phi_1 \alpha_2 & \phi_2 \alpha_2 & \dots & \phi_N \alpha_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1 \alpha_N & \phi_2 \alpha_N & \dots & \phi_N \alpha_N \end{vmatrix} \quad (2.51)$$

Slater determinantında,

- i. Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını,
- ii. Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını,

- iii. İki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işaretinin değişeceğini (bu durum dalga fonksiyonunun anti-simetrikliğine karşılık gelir),
- iv. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değerinin sıfır olacağını, (bu durum Pauli dışarlama ilkesine karşılık gelir)
- v. İşlemi basitleştirmek için, Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elamanları kullanılarak Slater determinantının kısaltılmış şeklinin elde edileceğini,

gösterir.

Sistem için varyasyon eşitliği yeniden yazılır.

$$E = \int \phi^* H \phi d\tau = \sum_{i=1}^N \int \chi_i^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \chi_i d\tau + \sum_{i<j}^N \int \chi_i^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \chi_j d\tau \quad (2.52)$$

Burada tek elektron işlemcisi,

$$h_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \quad (2.53)$$

iki elektron işlemcisi,

$$f_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.54)$$

olmak üzere iki işlemciyi daha açık bir şekilde yazarsak enerji ifadesinin son hali Eşitlik 2.55 ile elde edilmiş olur.

$$E = \int \phi^* H \phi d\tau = \sum_{i=1}^N \int \chi_i^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \chi_i d\tau + \underbrace{\sum_{i<j}^N \int \chi_i^* \chi_j^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \chi_i \chi_j d\tau_1 d\tau_2}_{J_{ij}} - \underbrace{\sum_{i<j}^N \int \chi_i^* \chi_j^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \chi_j \chi_i d\tau_1 d\tau_2}_{K_{ij}} \quad (2.55)$$

Enerji ifadesindeki birinci terim elektronların kinetik enerjisini ve elektronlarla çekirdek arasındaki etkileşim enerjisini, ikinci terim (J_{ij}) Coulomb etkileşim enerjisini

ve üçüncü terim (K_{ij}) de değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Eşitlik 2.55'te verilen terimlerin kapalı hali Fock işlemcisini verir.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N [J_j - K_j] \quad (2.56)$$

Burada, ϵ_i i. moleküler yörüngesindeki elektronların enerjisi, F ise Fock işlemcisidir. Eşitlik 2.55 Fock işlemcisi ile yeniden yazılırsa Eşitlik 2.57'de verilen Hartree-Fock eşitliği sağlanmış olur [63,64].

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.57)$$

Atomik ya da moleküler bir sistemin özelliklerinin hesaplanabilmesi için dalga fonksiyonunun analitik çözümü gereklidir. Hartree-Fock eşitliğinin analitik çözüm yerine sayısal çözüm içermesi gelinen noktada ilerlemek için yeni bir adıma daha ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Gerekli olan adım birbirinden bağımsız olarak Roothaan ve Hall tarafından atılmıştır. Roothaan moleküler orbitaller için Hartree-Fock metodu ile LCAO yaklaşımını birleştirek eşitliği yeniden düzenlemiştir. Bunu yaparken analitik ifadesi belli olan baz fonksiyonlarını kullanarak moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak yazmıştır.

$$\phi_i = \sum C_{ij}\chi_j \quad (2.58)$$

Burada C_{ij} lineer açılım katsayısı, χ_j atomik baz fonksiyonu ve ϕ_i ise moleküler orbitali temsil etmektedir. HF eşitliği ile Eşitlik 2.58 birleştirilirse,

$$F_i\phi_i = \epsilon_i \sum C_{ij}\chi_j \quad (2.59)$$

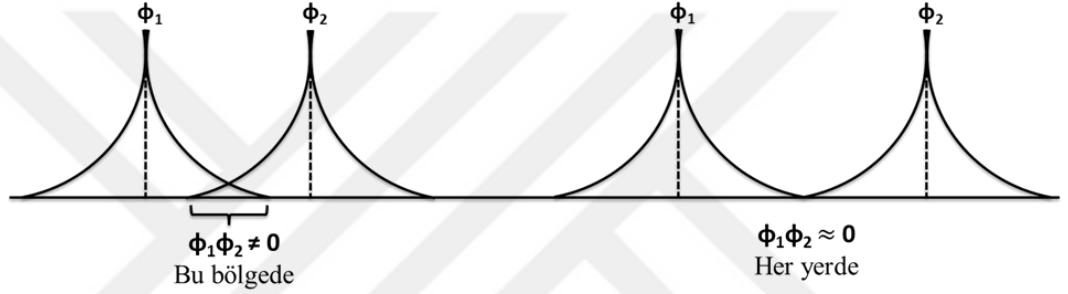
şeklini alır. Eşitliğin her iki tarafını soldan χ^* ile çarpıp integrale edilirse lineer denklem sistemi olan HFR denklemleri elde edilmiş olur.

$$\sum C_{ij}(F_{ij} - \epsilon_i S_{ij}) = 0 \quad (2.60)$$

Burada S_{ij} atomik baz fonksiyonları arasındaki örtme integralidir. Örtme integrali Eşitlik 2.61'de verildiği gibidir.

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad (2.61)$$

Örtme integrali bir atomun elektron bulutu ile diğer atomun elektron bulutunu örtme olasılığını verir. İki atom bulutunun örtüşmesi ile ilgili bilgi veren örtme integrali -1 ile +1 arasında değerler alır. Sıfırdan küçük olan durumlar karşıt bağ oluşumuna, sıfır durumu bağlanmama durumuna ve sıfırdan büyük olan durumlar ise bağlanma durumuna karşılık gelir. Eğer örtme integralinin değeri 1 ise bu durum tam örtüşmeye işaret eder. Böylesi bir durum ise aynı iki atomun elektron bulutlarının örtüştüğü anlamına gelir.



Şekil 2.18. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarının aralarındaki mesafeye bağlı olarak yörüngelerin çakışma ve çakışmama durumları

Eşitlik 2.60 matris notasyonu ile yazılırsa aşağıda verilen matris formuna ulaşılır.

$$\begin{vmatrix} (F_{11} - S_{11}\epsilon_1) & (F_{12} - S_{12}\epsilon_1) & \dots & (F_{1n} - S_{1n}\epsilon_1) \\ (F_{21} - S_{21}\epsilon_2) & (F_{22} - S_{22}\epsilon_2) & \dots & (F_{2n} - S_{2n}\epsilon_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (F_{n1} - S_{n1}\epsilon_n) & (F_{n2} - S_{n2}\epsilon_n) & \dots & (F_{nn} - S_{nn}\epsilon_n) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.62)$$

Elde edilen matris daha basit bir ifade ile yazıldığında Eşitlik 2.63 ile verilen ve Roothaan-Hall eşitliği olarak bilinen en genel hale ulaşılmış olur [65,66].

$$FC = SC\epsilon \quad (2.63)$$

2.7.2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT)

Hartree-Fock teorisinin elektron korelasyonunu dikkate almamasından kaynaklanan hataların giderilmesi adına önerilen yöntemler ‘elektron korelasyonu’ ya da ‘Hartree-Fock sonrası’ yöntemler olarak bilinmektedir. Bu yöntemler, Konfigürasyon-etkileşim (CI), Møller-Plesset (MP) pertürbasyon teorisi ve yoğunluk fonksiyon teorisi (YFT) olmak üzere üç yöntemdir.

Hartree-Fock sonrası yöntemler içerisinde en popüler olanı YFT’dir. YFT’yi HF’den ayıran temel farklılıklar vardır. Bunlardan biri HF yönteminin önemli bir eksikliğini gideren elektron korelasyonunu hesaba katmasıdır. HF yönteminde, bir sisteme ait herhangi bir elektronun sistemdeki diğer elektronlar tarafından oluşturulan ortalama bir potansiyelde hareket ettiği varsayıp sistemin hamiltonyeni bu varsayıma göre yazılır ve tüm sistem için toplam elektron sayısına eşit sayıda bir Slater determinantı oluşturulur. Ancak, varsayılan bu ortalama potansiyel etkisi, elektronların anlık durum ve etkileşimlerini hesaba katmadığı için gerçekçi bir yaklaşım değildir. YFT ise elektronlar için korelasyon etkisini hesaba katarak bu eksikliğini giderir. Bunu yaparken tek elektron için hesap yapmak yerine elektron yoğunluğunu (ρ) hesaplayarak sistemin toplam enerjisini bulmayı amaçlar. Bu amaç doğrultusunda, HF hesaplamalarında kullanılan dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanır.

Elektronik bir sistemin toplam enerjisinin elektron yoğunluğu cinsinden yazılabilmesi, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından öne sürülen bir sistemin temel hal enerjisinin elektron yoğunluğu cinsinden yazılabileceği hipotezine dayanmaktadır [67]. Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan bu hipotez daha sonra Kohn ve Sham tarafından N elektronlu bir sistem için elektron korelasyonunu da içeren farklı terimler halinde aşağıda verildiği gibi düzenlenmiştir [68].

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{\zeta-e}[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.64)$$

Burada, T_e ; elektronlar için kinetik enerji terimi, $V_{\zeta-e}$; çekirdek-elektron çekme terimi,

$$V_{\zeta-e}(r)[\rho(r)] = \sum_j^N \int \frac{Z_j}{r_{ij}} \rho(r) \quad (2.65)$$

V_{e-e} ; elektron-elektron itme terimi,

$$V_{e-e}(r)[\rho(r)] = \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.66)$$

E_{xc} ise değiş tokuş-korelasyon terimini ifade eder. Ayrıca, E_{xc} terimi genellikle “değiş-tokuş” ve “korelasyon” olmak üzere aşağıda verildiği gibi iki kısma ayrılır.

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (2.67)$$

T_e , $V_{\phi-e}$ ve V_{e-e} klasik enerjeye karşılık gelirken E_{xc} terimi, hem aynı elektron spinini hesaba katan kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisini hem de karışık elektron spinini hesaba katan dinamik korelasyon enerjisini içeren elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını ifade eder. Burada, ekirdek-çekirdek itmesi dışındaki terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Elektron yoğunluğu ise Eşitlik 2.68’de verildiği gibidir.

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.68)$$

Burada Ψ_i , Kohn-Sham orbitalidir. Elektronik bir sistemin Schrödinger denklemi Kohn-Sham kuramına göre yazılırsa Eşitlik 2.69 elde edilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_j^N \int \frac{Z_j}{r_{ij}} \rho(r) + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc} \right] \psi(r) = \varepsilon \psi(r) \quad (2.69)$$

Burada, ε Kohn-Sham orbital enerjileridir. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelini ifade eden V_{xc} ise aşağıda verildiği gibi değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir.

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta(\rho)} \quad (2.70)$$

Sonuç olarak, Kohn-Sham kuramında önemli olan değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi olan E_{xc} ’yi bulmaktır. Bunun için Eşitlik 2.68 ile verilen elektron yoğunluğundan hareketle Eşitlik 2.64’e varyasyon yöntemi kullanılarak enerji (E_{xc}), enerjiden yola çıkarak Eşitlik 2.70 ile verilen V_{xc} bulunur. Bu işlemler için de SCF

yöntemi kullanılır; ilk önce Eşitlik 2.68 ile verilen elektron yoğunluğunu hesaplamak için Kohn-Sham orbitali ya da baz seti yazılır devamında ise biraz önce bahsedilen işlemler ile E_{XC} ve V_{XC} bulunur. Bu işlemler değiş-tokuş korelasyon enerjisi için yakınsama kriteri sağlanıncaya kadar tekrar edilir.

YFT hesaplamaları, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ve hibrit (YFT-Hartree-Fock kombinasyonlarını içeren) yöntemler olmak üzere üç temel kategoriye ayrılır. YFT yöntemlerini birbirinden ayıran, E_{XC} teriminin ifade edilmesinden kaynaklanan farklardır. E_{XC} teriminin hesaplanması için öncelikle daha basit bir yol olan yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) kullanılmıştır. Bu yaklaşım elektron yoğunluğunun sistemin her noktasında sabit bir değerde olduğu varsayımına dayanmaktadır ve E_{XC} 'in hesaplanması için tüm sistem üzerinden integral alınır.

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad 2.71$$

Burada ε_{XC} , bir elektronun yoğunluğa bağlı değişim-korelasyon enerjisini simgeler. Yerel yoğunluk yaklaşımı bir modellemedir ve modelleme deneysel sonuçlarla kıyaslandığında yetersiz kalmıştır çünkü elektronik sistemde elektron yoğunluğu her noktada aynı olamayacağı için gerçekçi değildir. Bunun için elektron yoğunluğunun sistemin her noktasında stabil olmama durumu dikkate alınarak bir düzeltme yapılmıştır. Bu düzeltme değiş-tokuş korelasyon enerjisinin yerel olmayan gradyentini içerir. Gradyent düzeltmeli yaklaşımlarda kabul görmüş iki ayrı katkı söz konusudur. Bunlardan biri Becke'nin değişim enerjisi için öne sürdüğü katkı diğeri ise Lee-Young-Parr'ın korelasyon enerjisi için öne sürdüğü katkıdır [69,70]. Tüm bu katkılar sonucunda E_{XC} enerjisinin son hali Eşitlik 2.72'de verildiği gibidir.

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{TAM} - E_X^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{GC} + a_c \Delta E_c^{GC} \quad (2.72)$$

Burada, E_X^{TAM} Kohn-Sham kuramı sonucu Slater determinantından elde edilen tam değişim enerjisi, E_X^{LDA} yerel yoğunluk yaklaşımı ile elde edilen değişim enerjisi, ΔE_x^{GC} değişim için gradyent düzeltmesi ve ΔE_c^{GC} korelasyon için gradyent düzeltmesidir.

Hibrit yöntemler ise korelasyon ve değiş-tokuş fonksiyonelleri ile birlikte Hartree-Fock düzeltmelerini de içeren YFT hesaplamalarını kullanır. Bu yöntem ile amaç her bir modelin güçlü yanlarını kullanarak deneysel sonuçlara daha çok yaklaşımdır. Gerçekte de hibrit yöntemler elektronik sisteme ait parametreleri modellerin her birinden daha doğru hesaplamıştır. Hibrit yöntemlerden en sık kullanılanlardan biri Becke-tipi Yoğunluk Fonksiyonu teorisidir. Becke'nin değiş tokuş ve korelasyon enerjisi için oluşturduğu hibrit model Eşitlik 2.73'de verildiği gibidir.

$$E_{\text{Hibrit}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{X}} \quad (2.73)$$

Hibrit yöntemlerden deneysel veriler ile en iyi uyum sağlayanı ve en popüler olanı tez çalışmasında da kullandığımız B3LYP'dir. Bu yöntem Eşitlik 2.74 ile verilen Becke'nin 3 parametrelili hibrit modeli ile Lee-Yang-Parr'ın korelasyon fonksiyonundan oluşmaktadır [69–72].

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = (1-a)E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + aE_{\text{HF}}^{\text{X}} + b\Delta E_{\text{X}}^{\text{B}} + (1-c)E_{\text{LDA}}^{\text{C}} + cE_{\text{LYP}}^{\text{C}} \quad (2.74)$$

Baz (Temel) Setler

Elektronların atom çekirdeği etrafındaki yörünge olarak adlandırılan enerji seviyelerinde bulunma olasılığının en fazla olduğu bölgelere orbital denir. Kuantum kimyasal hesaplamalarda sıkça kullanılan bir ifade olan baz seti, atomik ya da moleküler orbitalleri temsil etmek için kullanılan bir dizi matematiksel fonksiyonlardır. Kuantum kimyasal hesaplamalarda bir sistemden elde edilecek sonuçların deneysel verilerle uyumlu olabilmesi için temel öneme sahip iki faktörden biri hesaplama yöntemi diğeri ise baz seti seçimidir. Kullanılan baz seti çalışılan elektronik sistemi ne kadar iyi temsil ediyorsa hesaplama sonuçları da gerçek değerlere o derece yakın çıkacaktır. Bu nedenle hesaplama başlarken baz seti seçiminde dikkatli olunması hesaplama sonuçlarının güvenilirliği açısından oldukça önemlidir.

En çok kullanılan baz fonksiyonu türleri Slater tipi (STO) ve Gaussian tipi (GTO) atom orbitalleridir. Slater tipi baz fonksiyonları hidrojen atomu ya da hidrojen atomuna benzer tek elektronlu iki atomdan oluşan ve elektron dağılımı küresel simetri

gösteren sistemler için başarılı sonuçlar verir. Slater tipi orbitaller Eşitlik 2.75 ile temsil edilir.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}, \chi = Nx^i y^j z^k e^{-\zeta r} \quad (2.75)$$

Burada, N normalizasyon sabiti; ζ atomik orbital tipi (s,p,d,f...) için bir sabit; n,l,m terimleri kuantum sayılarını ve r çekirdeğin konum vektörünü gösterir. $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ terimi ise H atomu veya bir elektronlu sistem için orbitalin şeklini belirleyen küresel harmonik fonksiyonlara karşılık gelir. Slater tipi baz fonksiyonları atomik yörüngeleri iyi temsil etmesine karşın çok elektronlu eksensel simetriye sahip moleküler sistemlerde iki elektron integralinin hesaplamasında güçlük çıkarmıştır. Bu hesaplama güçlüğü gidermek için önerilen baz fonksiyonu Gaussian tipi baz fonksiyonlarıdır. Gaussian tipi orbitallerin matematiksel temsili Eşitlik 2.76'da verildiği gibidir.

$$\chi = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha \zeta^2} \quad (2.76)$$

Burada, r kartezyen koordinatları; i,j,k pozitif tam sayıları ifade eder. Eğer i+j+k=0 ise kullanılan Gaussian fonksiyonu s-tipi, i+j+k=1 ise p-tipi, i+j+k=2 ise d-tipi ve i+j+k=3 ise f-tipi Gaussian orbitali olarak adlandırılır. s, p, d, f terimleri primitif Gaussian fonksiyonlarını ifade etmektedir. Primitif Gaussian fonksiyonları uygun simetri özelliğine sahip atomik orbitalleri tanımlamada kullanılır. Primitif Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucunda gaussian fonksiyonları elde edilir.

Gaussian tipi orbitaller STO'lara kıyasla hesaplamalar açısından kolaylık sağlasa da üstel ifadedeki r^2 terimi GTO'ları çekirdekten hemen uzakta bir yerde çok çabuk bir şekilde sıfıra yaklaştıracığı için orbitalleri tam olarak tanımlama da yetersiz kalır. Bu problemi gidermek için daha geniş baz setlerinin kullanımı önerilmiştir çünkü primitif Gaussian fonksiyonlarının sayısı ne kadar çok olursa atomik orbitaller o derece iyi tanımlanacaktır. Bu baz setleri; minimal, bölünmüş değerlik (split valans), polarize ve yaygın (diffuse) baz setleridir.

Minimal Baz Setler

Orbitallerin en temel durumlarını tanımlayan minimal baz setler STO-nG ile gösterilir. Bu ifade Slater tipi orbitalin n tane Gaussian tipi orbital kullanılarak elde edildiğini göstermektedir. Bunun nedeni Slater tipi orbitaller yörüngeleri iyi temsil etmesine karşın bu orbitalleri tek başına kullanmanın matematiksel olarak hesaplamaları zorlaştırmasıdır. Bu nedenle minimal setler oluşturulurken Gaussian fonksiyonları kullanılır. Minimal baz setler bir atomun iç kabuk ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda baz fonksiyonunu içerir. Örneğin, H ve He için, bir (1s-orbitali için); Li ve Ne için beş baz fonksiyonu içermektedir (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali için). Buradaki problem aynı periyotta bulunan H ve He, Li ve Ne için aynı minimal baz fonksiyonları tanımlansa da bu atomların elektron sayılarının birbirinden farklı olmasıdır. Minimal baz setlerin en yaygın olanları STO-3G ve STO-6G'dir. STO-3G, bir Slater orbitalinin 3 Gaussian fonksiyonunun çizgisel birleşiminden oluştuğunu; STO-6G'nin ise 6 Gaussian fonksiyonunun çizgisel birleşiminden oluştuğunu temsil etmektedir.

Bölünmüş Değerlik (Split Valans) Baz Setler

Split Valans setler, minimal baz setlerinin eksikliğini gidermek için valans orbitallerinin fonksiyon sayısının artırılması ile yapılan bir iyileştirme değildir. Bölünmüş değerlik (split valans) baz setler orbitallere ayrılan fonksiyonların sayısı ile karakterize edilir; k-mnG veya k-mn1G şeklinde temsil edilirler. Burada, k-mnG "Çift zeta" baz setlerine karşılık gelir ve valans elektronlarını tanımlamak için iki baz fonksiyonu kullanıldığını, k-mn1 "üçlü zeta" baz setlerine karşılık gelir ve valans elektronlarını tanımlamak için üç fonksiyonun kullanıldığını ifade eder. k, m ve n sırası ile iç kabuk, iç valans ve dış valans orbitalleri için kaç tane primitif Gaussian kullanıldığını ifade eder. 3-21G, 6-31G ve 6-311G en çok kullanılan split valans baz setleridir. Burada, 3-21G baz setinde; 3 rakamı, iç kabuk orbitallerinin 3 tane GTO'dan, 2 rakamı, değerlik orbitallerinin iç kısmının 2 tane GTO'dan dış kısmının ise tek bir GTO'dan oluştuğunu simgelemektedir.

Polarize Baz Setler

Bir atomdaki yük dağılımı atomun serbest olduğu durumda farklı, molekül oluşturmak için başka bir atom ya da atomlarla bağ yaptığı durumda farklı dağılım gösterir. Bir molekül oluştuğunda atomik orbitallerden bahsedilemez çünkü oluşan

yeni sistemde artık molekül orbitalleri vardır. Doğal olarak izole halde bulunan atomun yük dağılımı değişmiştir. Örneğin, bir H atomunun yük dağılımı serbest halde küresel simetriye sahipken moleküler bir sistemde çevresindeki atomların yük dağılımından etkilenecek var olan küresel simetrisi doğal olarak bozulacaktır. Bu durum moleküler orbitalleri tanımlarken yeni bir baz fonksiyonunun gerekliliğini ortaya koymaktadır. Eklenecek yeni baz fonksiyonu yük dağılımını temsil edecek bir polarizasyon fonksiyonudur. Bunun için polarizasyon fonksiyonlarına açıl momentum eklenerek orbitalin şekline esneklik kazandırılır yani moleküler orbitale uygun hale getirilir. Polarize baz setlerine 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) örnek olarak verilebilir. Burada d ve p, ağır atomlar için d polarize fonksiyonun, H ve He atomlarına ise p polarize fonksiyonun eklendiğini simgelemektedir. Polarize fonksiyonlar '*' simgesi ile de temsil edilir. Aynı örneklerden yola çıkarak, 6-31G*'deki tek yıldız ağır atomlara p fonksiyonunun; 6-31G**'deki iki yıldız H ve He atomlarına p fonksiyonunun eklendiğini göstermektedir. Geçiş metalleri için eklenen polarize fonksiyon ise f ile temsil edilir.

Yaygın (diffuse) Baz Setler

Şimdiye kadar açıklanan baz setleri moleküler orbitalleri başarılı bir şekilde açıklamış olsalar da sistemi tam olarak modellemede eksiklikleri vardır. Bu eksikliğin nedeni diğer baz setlerinde hesaba katılmayan anyonlar, uyarılmış durumlar ve ortaklanmamış elektron çiftleri içeren sistemlerin varlığıdır. Bu sistemlerde orbitaller çekirdekten çok uzaktaki uzay bölgesinde daha geniş bir yer kapladıklarından dolayı böylesi sistemleri modellemek için genişletilmiş bir baz fonksiyonuna ihtiyaç vardır. Difuze fonksiyonlar tek artı (+) ya da çift artı (++) ile temsil edilir. Tek artı ağır atomlara, çift artı ise H ve He atomlarına da difuze fonksiyonlarının eklendiğini simgelemektedir. Bu baz fonksiyonlarına 6-31+G ve 6-31++G örnek olarak verilebilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

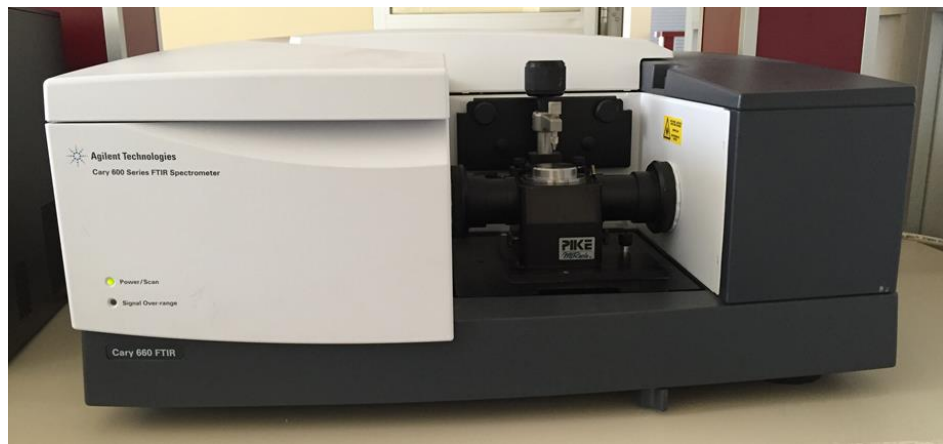
Tez çalışmasında kullanılan iyonik sıvılar TCI firmasından satın alınan ve %97 oranında saflık içeren malzemelerdir. Üç grup altında incelemeye alınan iyonik sıvıların birinci grubunu; 1-heksil-3-metilimidazolyum klorür ([Hmim][Cl]), 1-heksil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ([Hmim][BF₄]) ve 1-heksil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat ([Hmim][PF₆]) ikinci grubunu; 1-oktil-3-metilimidazolyum klorür ([Omim][Cl]), 1-oktil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ([Omim][BF₄]) ve 1-oktil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat ([Omim][PF₆]) üçüncü grubunu; 1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum klorür ([Bdmim][Cl]), 1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum tetrafloroborat ([Bdmim][BF₄]) ve 1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum heksaflorofosfat ([Bdmim][PF₆]) iyonik sıvıları oluşturmaktadır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Deneysel Yöntemler

IR Spektrumları

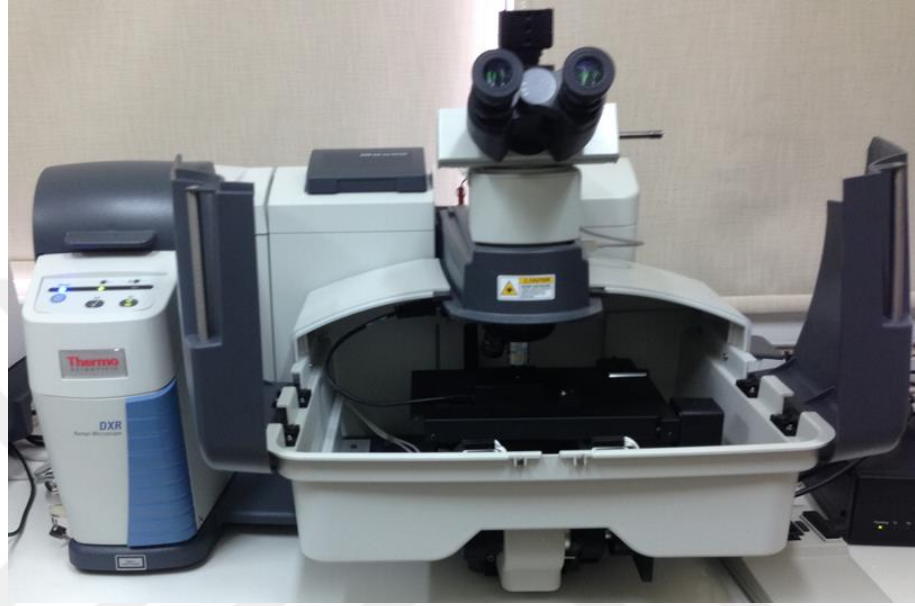
İyonik sıvıların infrared spektrumları Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM), Agilent Cary 660 FT-IR spektrometresinde ATR tekniği kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır. Spektrumların alındığı FT-IR cihazı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. İyonik sıvıların IR spektrumlarının alındığı FT-IR spektrometresi

Raman Spektrumları

İyonik sıvıların Raman spektrumları Ahi Evran Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında, Thermo Scientific/DXR-Raman Mikroskobu kullanılarak 532 nm’de 50-3500 cm^{-1} spektral aralığında alınmıştır. Spektrumların alındığı FT-Raman cihazı Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. İyonik sıvıların Raman spektrumlarının alındığı FT-Raman spektrometresi

UV Spektrumları

İyonik sıvıların UV spektrumları Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde (DEFAM), Agilent Cary 60 UV-Vis spektrometresinde etanol çözücüsünde alınmıştır. Spektrumların alındığı UV-Vis cihazı Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. İyonik sıvıların UV-Vis spektrumlarının alındığı UV-Vis spektrometresi

NMR Spektrumları

İyonik sıvıların ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde, Varian VNMRJ 400 Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresinde kloroform çözücüsünde alınmıştır. Spektrumların alındığı NMR cihazı Şekil 3.4'te verilmiştir.



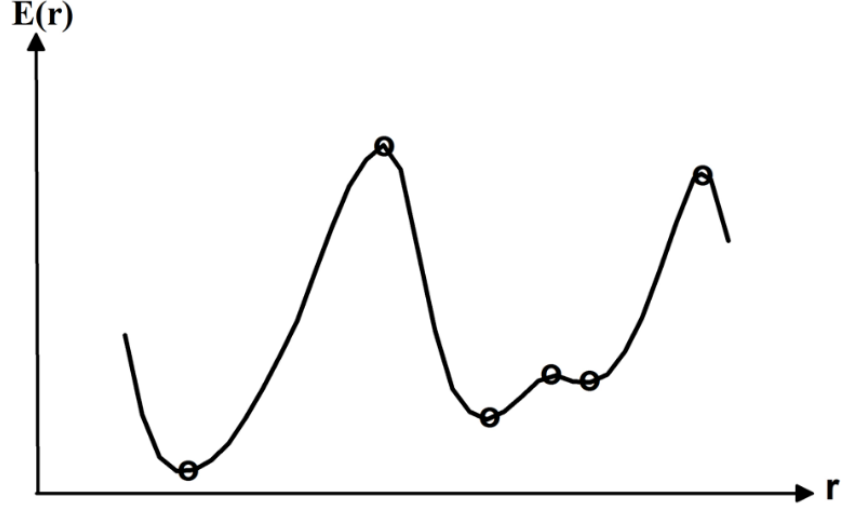
Şekil 3.4. İyonik sıvıların NMR spektrumlarının alındığı NMR spektrometresi

3.2.2. Teorik Yöntemler

Çalışmanın teorik hesaplamalarını içeren kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 16 programı kullanılarak mevcut sabit bilgisayarlarda yapıldı [73]. Hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik yapılar ve spektroskopik sonuçlar GaussView 5 kullanılarak görüntülendi [74]. Titreşim spektrumlarının çizimi için Origin programından faydalanıldı. Zayıf etkileşim analizleri Multiwfn programı kullanılarak elde edildi, VMD programı yardımı ile görselleştirildi [75,76]. Topoloji analizleri yine Multiwfn programı kullanılarak hesaplandı. Yapıların elektronik geçişleri ve elektronik seviyelerin söz konusu geçişlere katkıları Gaussum programı ile elde edildi [77].

Potansiyel Enerji Yüzeyi Taraması ve Geometri Optimizasyonu

Moleküler bir sistem için yapılacak olan kuantum kimyasal hesaplamaların ilk aşamasını geometri optimizasyonu oluşturur. Optimizasyon hesaplamalarında moleküldeki atomların küçük yer değiştirmeleri başlangıç geometrisinin bulunduğu koordinatlarda değişimlere neden olur ve bu değişimlerin herbiri farklı enerjilere karşılık gelir. Değişen koordinatlara karşılık gelen enerjiler potansiyel enerji yüzeyi (PEY) olarak adlandırılır. Bir molekülün sahip olduğu PEY Şekil 3.5'te gösterildiği gibi birçok minimum ve maksimum bölgeyi içerir. PEY üzerindeki bir yönde minimumu diğer yönde bir maksimumu gösteren bölgeler ise geçiş yapılarına karşılık gelir ve eyer noktaları olarak adlandırılır. PEY üzerinde bulunan minimumlar sistemin dengede olduğu durumları ifade eder. PEY üzerindeki farklı minimum bölgeler molekülün sahip olduğu farklı kararlı konformasyonlara karşılık gelmektedir. Geometri optimizasyonu hesaplamaları PEY üzerindeki bu minimumlara karşılık gelen kararlı konformasyonları bulmayı amaçlamaktadır. Bu amaç doğrultusunda giriş geometrisinden başlanarak bütün PEY taranır.



Şekil 3.5. Potansiyel enerji yüzeyi

Optimizasyon hesabı için kullanılan yöntem gradyent metodu ya da kuvvet metodu olarak bilinir. Yöntemde ilk önce gradyent vektörü bulunur daha sonra bu vektörü sıfır yapan noktalar tespit edilir. Eşitlik 3.1’de verilen gradyent vektörünün sıfır olduğu nokta molekülün minimum enerjili olduğu noktayı bu noktadaki geometrisi de minimum enerjili yani optimize geometrisini gösterir. Optimizasyon hesaplamaları, gradyent vektörünün sıfır olduğu ve bir sonraki adımda hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde oluncaya kadar devam eder.

$$|g\rangle \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial r_1}, \frac{\partial E}{\partial r_2}, \frac{\partial E}{\partial r_3}, \dots \right), |g\rangle = (0,0,0,\dots) \quad (3.1)$$

Çok atomlu moleküllerde molekülün optimize yapısını bulmak için kullanılan gradyent ya da kuvvet metodu Pulay’ın 1969 yılında yaptığı çalışmaya dayanır [78]. Yöntem enerjinin gradyentinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu noktada sistemin kararlı olacağını söyler. Pulay daha sonra yaptığı çalışmalarda enerjinin koordinata göre ikinci türevinin kuvvet sabitini vereceğini ve kuvvet sabitinden hareketle de molekülün titreşim frekansının bulunabileceğini bildirmiştir. Pulay birçok molekülün kuvvet sabitini bulmak için HF metodu kullanarak sistematik çalışmalar yapmıştır [79–81]. Kuvvet sabitini bulmak için yapılan hesaplamalar deneysel sonuçlarla değişen yüzdelerde hatalara neden olmuş ve bu hatalar da doğal olarak frekans hesaplamalarının sonuçlarını etkilemiştir. Pulay hesaplanan ve deneysel

değerler arasındaki hataları gidermek için bir ölçeklendirme önermiştir [82–84]. Pulay ile eş zamanlı olarak Pople ve ark. HF-SCF için ikinci türevleri geliştirdikleri çalışmada Moller-Plesset ikinci dereceden pertürbasyon teorisi (MP2) kullanarak birinci türevlerin hesaplanmasını tarif etmişlerdir[85]. Pulay ve ark. deneysel veriler ile hata oranını azaltan ölçeklemeyi daha sonra SQM (Scaled Quantum Mechanical) model olarak adlandırarak sistematik hale getirmişlerdir [86]. Başlangıçta HF için kullandıkları bu modeli daha sonra populerite kazanan DFT/B3LYP için uygulamış ve deneysel verilere oldukça yakın sonuçlar elde etmişlerdir [87].

Sözkonusu hesaplamalarda izlenecek yol aşağıda verildiği gibi özetlenebilir.

- * Hesaplama yapılacak molekülün yaklaşık geometrisi başlangıç verisi olarak girilir.
- * Geometrik optimizasyon için kullanılacak yöntem ve temel set seçilir. Seçilen yöntem ve baz setine bağlı olarak elde edilen enerjinin gradyenti hesaplanır. Gradyentin sıfır olduğu nokta tespit edilerek sistemin minimum enerjili kararlı geometrisi bulunur.
- * Optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı yapı frekans hesaplamaları için başlangıç verisi olarak girilir ve kullanılacak metod seçilir. Seçilen metod sonucunda elde edilen enerjinin ikinci türevinden kuvvet sabitleri bulunur. Kuvvet sabitleri hesaplandıktan sonra harmonik yaklaşım kullanarak titreşim frekansları hesaplanır.
- * Hesaplanan titreşim frekansları ölçekleme faktörleri kullanılarak deneysel verilere yaklaştırılır.

Kuantum kimyasal hesaplamalarda devrim niteliğinde olan enerjinin değişik mertebeden türevlerinin çözümü ile elde edilebilecek büyüklükler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Moleküler enerjiye bağlı olarak hesaplanan başlıca büyüklükler

Enerji türevi	Hesaplanan büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, infrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Not: E_e ; toplam elektronik enerji, R; atomik koordinatlar, ϵ ; elektrik alan

Moleküler bir yapı ile ilgili hesaplama yapılırken elde edilecek sonuçların güvenilirliği açısından dikkat edilmesi gereken önemli iki adım vardır. Bunlardan biri seçilen yöntem ve baz setinin çalışılacak olan molekülü iyi bir şekilde modelleyebilmesi, diğeri ise kararlı yapının doğru bir şekilde tespit edilebilmesidir. Moleküler yapı için yapılacak olan diğeri hesaplamaların güvenilirliği kararlı yapının doğru bir şekilde tespit edilebilmesi ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle iyonik sıvılar ile ilgili hesaplamaların başlangıç aşamasında kararlı yapıları tespit etmek için detaylı bir çalışma yapılmıştır. Öncelikli olarak katyonların en kararlı yapılarını bulabilmek adına molekülün geometrisine göre enerjisini ifade eden potansiyel enerji yüzeyi (PEY) taraması, seçilen grubun (alkil zinciri) 10°'lik açılar ile 360° döndürülmesi ile elde edilmiştir. PEY sonucundan elde edilen yerel minimumdaki geometri üzerinden optimizasyon işlemi yapılmıştır. Ardından optimize geometri üzerindeki elektrostatik potansiyel yüzeylerine (ESP) bakılarak anyonun etkileşim kuracağı en olası bölge (pozitif bölge) tespit edilip o bölgeye anyon yerleştirilmiş ve ikili sistem (IL) için tekrar optimizasyon işlemi yapılmıştır. Bu son optimizasyon işlemi ile iyonik sıvıların diğeri hesaplamalarının yapılabilmesi için kararlı durumlar net bir şekilde tayin edilmiştir. Moleküllerin PEY hesaplamaları için DFT/LSDA/SDD, optimizasyon hesaplamaları için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve baz seti kullanılmıştır.

Titreşimsel Spektrumların Elde Edilmesi

İyonik sıvıların titreşim hesaplamaları DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve baz seti ile hesaplanmıştır. İnfrared ve Raman spektroskopileri ve spektrum özellikleri ile ilgili bilgiler genel bilgiler kısmında detaylı bir şekilde verildiği için tekrara girilmemesi adına bu kısımda değinilmemiştir.

Elektronik ve Elektrostatik Özellikler: APT yükleri, MEP ve RDG analizleri

APT Yükleri

Atom yükü klasik ve temel bir kavramdır. Atomik yükler, moleküllerin yapı ve özelliklerini derinden etkileyen moleküler parametrelerden biridir. Dipol moment, elektriksel potansiyel, NMR kimyasal kaymalar, reaktiviteler ve elektromanyetik spektrumlar gibi birçok molekül gözlemlenebilirliği moleküldeki atom yükleriyle ilişkilendirilebilir. Atomik yüklerin böylesi bir öneme sahip olması yük atamasını zorlaştırmaktadır. Aslında atomlara yük atanması keyfi bir tanımlamadır çünkü atomik yükler deneysel olarak gözlemlenebilir değillerdir yani yük atamasının doğru veya yanlış yapıldığı deneysel olarak doğrulanamaz. Gözlenebilen tek yük ise molekülün net yüküdür.

Atomlara yük atamak için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemlerden biri APT (atomik polar tensör) yüklerdir. APT yük tayini, diğer yük tanımlayıcılarından (Mulliken, Hirshfeld, Merz-Kollman Charge vb.) farklı olarak atomik polar tensör kullanılarak yapılır [88].

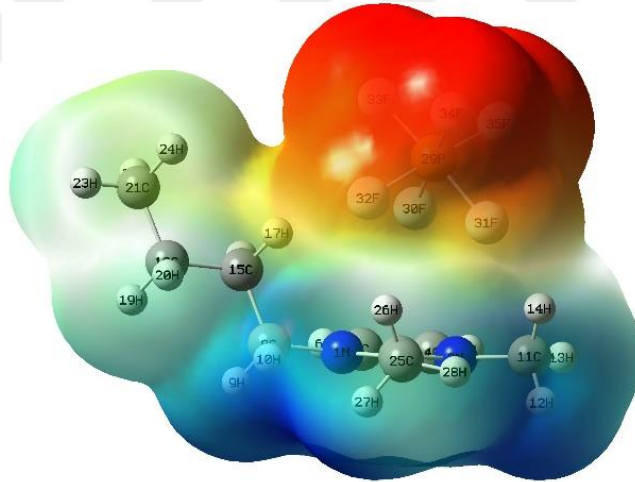
$$Q_i = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_i} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_i} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_i} \right) \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2'de μ , bir molekülün dipol momentini; x_i , y_i , z_i ise i atomunun kartezyen koordinatlarını temsil etmektedir. APT yükü, kuantum mekaniksel olarak hesaplanan dipol moment kullanılarak türetilir. Dipol moment hesaplama seviyesine duyarlı olduğu için APT yükü de hesaplama seviyesine duyarlıdır. Ancak baz seti seçiminde bir eksiklik olmadıkça APT yükü baz seti seçimi ile doğrudan ilişkili değildir [88]. APT yükünün hesaplanması, dalga fonksiyonunun ikinci dereceden türevlerinin hesaplanmasını gerektirir. Bu nedenle APT, tüm popüler atom yükleri arasında

hesaplama açısından en maliyetli olanıdır [89]. Buna rağmen molekülün çok büyük olmaması koşuluyla bir molekülün IR spektrum yoğunluğu veya NMR kimyasal kayması gibi birçok spektrum özelliğine ait deneysel verileri ilişkilendirmek için diğer yöntemler arasında öncelikli olarak düşünülmesi gereken APT yüküdür [89].

Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküllerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri moleküllerin büyüklük, şekil ve elektrostatik yük dağılımlarını ifade eder. MEP görüntüleri aynı zamanda molekülün reaktif merkezlerini göstermek adına kullanılacak faydalı bir özelliktir. MEP görüntülerinde yük dağılımları renk kodları ile temsil edilir. Yüzeyde mavi renkle gösterilen bölgeler en güçlü çekim merkezleri olan pozitif elektrofilik merkezleri temsil ederken yüzeydeki kırmızı renkle gösterilen bölgeler ise en güçlü itme merkezleri olan negatif nükleofilik merkezleri temsil etmektedir. Elektrostatik potansiyel yüzey üzerindeki yük geçişleri Şekil 3.6'da gösterildiği gibi kırmızı < turuncu < sarı < yeşil < mavi şeklinde sıralanır.



Şekil 3.6. IL'nın MEP yüzeyi

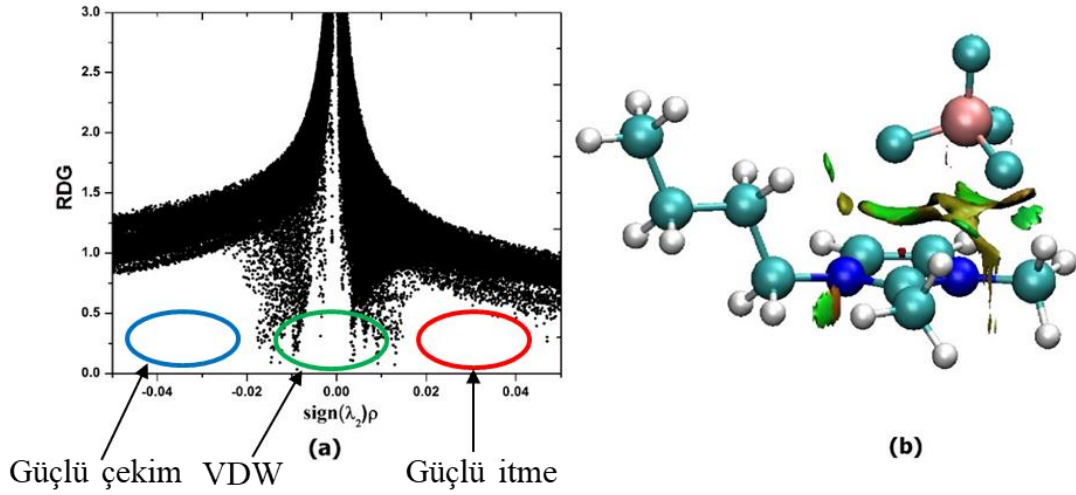
Zayıf Etkileşim Analizleri

Zayıf etkileşim analizleri başlığı altında inceleyeceğimiz etkileşimler kovalent olmayan etkileşimler olarak da isimlendirilir. Kovalent olmayan etkileşimler birçok kimyasal ve biyolojik sistemde önemli rol oynamaktadır. Bu etkileşimler iyonik ya da kovalent bağlar kadar güçlü olmamakla birlikte makromoleküllerin konformasyonu,

proteinlerin ve ligandların bağlanma modları üzerinde önemli rollere sahiptir. Johnson ve ark. gerçek uzayda zayıf etkileşimler için bir yaklaşım olarak yayımladığı RDG (Reduced density gradient) olarak bahsedeceğimiz indirgenmiş yoğunluk gradyeni, elektron yoğunluğu ve onun birinci türevinden elde edilen boyutsuz bir niceliktir [90].

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}} \quad (3.2)$$

RDG, $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 'ye göre çizildiğinde elde edilen grafikte RDG sıfıra yaklaştığında kovalent olmayan etkileşim bölgeleri tanımlanabilir. RDG grafiğinin x eksenini oluşturan $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ ifadesindeki λ_2 , Hessian matrisinin ikinci en büyük öz değeridir ve bu öz değerın işareti etkileşimin niteliğini ve şiddetini belirler. Çizilen grafikte gözlenen sivri uçlar kritik noktalardaki etkileşimleri işaret etmektedir. $\lambda_2 < 0$ bölgesinde gözlenen sivri uçlar hidrojen veya halojen gibi güçlü çekimleri, $\lambda_2 > 0$ bölgesinde gözlenen sivri uçlar sterik etki gibi itmeleri ifade eder. Sıfır bölgesinde gözlenen sivri uçlar ise Van der Waals (VDW) gibi nispeten daha zayıf etkileşimlere karşılık gelir. Bu etkileşim bölgeleri VMD gibi görselleştirme araçlarıyla üç boyutlu çizilerek görüntülenebilir. VMD görsellerinde hidrojen bağı gibi oldukça çekici etkileşimler mavi, Van der Waals gibi zayıf etkileşimler yeşil ve sterik etki gibi itici etkileşimler kırmızı renk ile temsil edilir. Zayıf etkileşim analizleri iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım Multiwfn programı yardımı ile RDG grafiğinin çizilmesi, ikinci kısım ise VMD programı yardımı ile bu etkileşimlerin molekül üzerinde görselleştirilmesidir. Zayıf etkileşim analizlerinin RDG grafiği ve VMD görselinden oluşan iki aşamalı sonuçları Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. IL için a) RDG grafiği, b) VMD görüntüsü

Topoloji Analizleri

Topoloji analizi, Bader'ın elektron yoğunluğu ve enerji yoğunluğu gibi kuantum gözlemlenebilirlerine dayanan moleküllerdeki atomların (AIM) kuantum teorisinin temel bileşenidir [91]. Elektron yoğunluğunun topolojik analizi elektron yoğunluğunun birinci ve ikinci türevleri, kritik noktalar (nükleer, bağ, halka ve kafes) vb. terimleri tanımlar ve özelliklerini açıklar. Söz konusu teknik, elektron yoğunluğu (ρ) ve elektron yoğunluğunun Laplacian'nini ($\nabla^2\rho$) kullanarak hat kritik noktalarında (line critical points (LCPs)), halka kritik noktalarda (ring critical points (RCPs)) ve kafes kritik noktalarında (cage critical points (CCPs)) bağlarının varlığı ve doğası hakkında etkili bilgiler sağlar. AIM analizleri, iki komşu atomun kimyasal olarak bağlanmış veya zayıf etkileşimlere sahip olduğu fikrine dayanarak moleküllerin kovalent olmayan etkileşimlerini analiz etmek için kullanılır. AIM'in topolojik teorisine göre, bu etkileşimler bağ kritik noktalarında (bond critical point (BCPs)) görülür.

Topoloji analizinde kritik noktalar (critical points(CPs)) gradyenin sıfır olduğu noktalardır. Kritik noktalar, gerçek uzay fonksiyonunun Hessian matrisinin negatif öz değerlerinin sayısına göre dört tipte sınıflandırılır.

(3,-3): Hessian fonksiyon matrisinin üç özdeğerinin tümünün negatif olduğu yerel maksimumu temsil eder. Elektron yoğunluk analizi ve ağır atomlar için, (3,-3)

pozisyonu nükleer pozisyonlarla neredeyse aynıdır, bu nedenle (3,-3) nükleer kritik nokta (nuclear critical point (NCP)) olarak adlandırılır.

(3,-1): Hessian fonksiyon matrisinin iki özdeğerinin negatif olduğu birinci dereceden eyer noktasıdır. Elektron yoğunluk analizi için (3, -1) genellikle çekici atom çiftleri arasında görülür ve bu nedenle yaygın olarak bağ kritik noktası (bond critical point (BCP)) olarak adlandırılır. BCP'deki gerçek uzay fonksiyonlarının değeri büyük öneme sahiptir. BCP'deki ρ 'nun değeri ve $\nabla^2\rho$ 'un işareti bağlanma kuvveti ve bağlanma tipi ile yakından ilişkilidir. Ayrıca BCP'deki potansiyel enerji yoğunluğu hidrojen bağı enerjileri ile büyük ölçüde koreledir [92].

(3,+1): Hessian fonksiyon matrisinin sadece bir öz değerinin negatif olduğu ikinci dereceden eyer noktasıdır (potansiyel enerji yüzeyindeki geçiş durumları gibi). Elektron yoğunluk analizi için (3, +1) genellikle halka sisteminin merkezinde görülür ve sterik etkiyi ifade eder. Bu nedenle (3,+1) genellikle halka kritik noktası (ring critical point (RCP)) olarak adlandırılır.

(3,+3): Hessian fonksiyon matrisinin özdeğerlerinin hiçbirinin negatif olmadığı yerel minimuma karşılık gelir. Elektron yoğunluk analizi için (3,+3) genellikle kafes sisteminin merkezinde (örneğin Piramit P₄ molekülü) görülür. Bu nedenle kafes kritik noktası (cage critical point (CCP)) olarak adlandırılır.

Kritik noktadaki bağların doğası, toplam elektron yoğunluğu $\rho(r)$, Laplacian ($\nabla^2\rho$), Lagrange kinetik enerji $G(r)$ ve potansiyel enerji yoğunluğu $V(r)$ ile tanımlanır. Toplam elektron yoğunluğunun Laplacian'ı, $G(r)$ ve $V(r)$ 'ye bağlı olacak şekilde Eşitlik 3.3'te verildiği gibi ifade edilir [93].

$$1/4\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad (3.3)$$

BCP'deki $\nabla^2\rho(r)$ 'nin pozitif değerleri kinetik enerji $G(r)$ 'nin (daima pozitif) potansiyel enerji yoğunluğu $V(r)$ 'den (daima negatif) daha büyük olduğunu ve elektronik yükün bağ yolu boyunca azaldığını gösterir. Bu durum tüm kapalı kabuk (elektrostatik) etkileşimleri için geçerli olup iyonik, hidrojen bağı ve Van der Waals gibi kapalı kabuk etkileşimlerinin varlığının bir göstergesidir. $\nabla^2\rho(r)$ 'nin negatif işareti

BCP'de potansiyel enerjideki fazlalığa karşılık gelir ve elektronik yükün nükleer gruplar arasındaki bölgede yoğunlaştığı dolayısıyla iki çekirdek tarafından paylaşıldığı anlamına gelir. Bu durum ise paylaşılan elektron etkileşimlerini (kovalent) işaret etmektedir. Kritik noktalar için diğer bir önemli parametre de Cremer ve ark. tarafından kimyasal bağın karakterizasyonunu ifade eden toplam enerji yoğunluğu ifadesi $H(r)$ 'dir ve Eşitlik 3.4 ile temsil edilir [94].

$$H(r_{BCP}) = G(r_{BCP}) + V(r_{BCP}) \quad (3.4)$$

$H(r_{BCP})$ 'nin pozitif ve negatif değerleri sırası ile elektrostatik ve kovalent dominant bağa karşılık gelir. Ancak Eşitlik 3.3 ve 3.4 birlikte değerlendirildiğinde, $\nabla^2\rho$ ve $H(r)$ 'nin işaretlerini farklı şekilde değiştirerek etkileşimin doğasını belirsizleştiren bir V potansiyel aralığı ortaya çıkmaktadır. Bu aralık, $|V| < 2G$ ve $|V| > G$ koşulunu sağlayan kısmi kovalent doğaya sahip bir etkileşim için geçerli olacaktır [95].

BCP'deki etkileşim türlerini ayırt etmek için $|V(r_{BCP})|/G(r_{BCP})$ oranı kullanılabilir. Buna göre $|V(r_{BCP})|/G(r_{BCP}) < 1$, kapalı kabuk etkileşimlerine; $|V(r_{BCP})|/G(r_{BCP}) > 2$, kovalent etkileşimlere; $1 < |V(r_{BCP})|/G(r_{BCP}) < 2$ ise orta derece etkileşimlere karşılık gelmektedir [92]. Kritik noktalardaki hidrojen bağ enerjisinin potansiyel enerji yoğunluğu ile ilişkisi ise Eşitlik 3.5'te verildiği gibidir [92].

$$E_{HB} = V(r_{BCP}) / 2 \quad (3.5)$$

Kritik noktadaki etkileşimlerin doğasını belirleyen yukarıda verilen bilgilerden sonra zayıf etkileşimler arasında en önemli etkileşim olan hidrojen bağı için Hibbert ve ark. enerjiye göre, Rozas ve ark ise $\nabla^2\rho(r)$ ve $H(r)$ 'nin işaretine bağlı olarak önerdikleri sınıflandırma aşağıda verilmiştir [96,97].

- Zayıf hidrojen bağı ($E_{HB} < 12.0$ kcal/mol):
 $\nabla^2\rho(r_{BCP}) > 0$ and $G(r_{BCP}) + V(r_{BCP}) > 0$;
- Orta derece hidrojen bağı ($12.0 < E_{HB} < 24.0$ kcal/mol):
 $\nabla^2\rho(r_{BCP}) > 0$ and $G(r_{BCP}) + V(r_{BCP}) < 0$;
- Güçlü hidrojen bağı ($E_{HB} > 24.0$ kcal/mol):

$$\nabla^2\rho(r_{BCP})<0\text{and } G(r_{BCP}) + V(r_{BCP})<0$$

UV Spektrumları, Elektronik Geçişler ve HOMO-LUMO analizi

İyonik sıvıların UV hesaplamaları TD-SCF/DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve baz seti ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar hem gaz fazında hem de etanol çözücüsünde yapılmıştır. UV spektroskopisi ve spektrum özellikleri ile teorik bilgiler detaylı bir şekilde genel bilgiler kısmında verildiği için tekrara düşmemek adına burada değinilmemiştir.

HOMO-LUMO Analizi

Moleküllerin elektronik özellikleri ile ilgili bilgi veren en önemli orbitaller sınır orbitalleridir (frontier molecular orbitals (FMOs)). Sınır orbitalleri ve bu orbitallerin enerji aralığı (highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ve the energy gaps of FMOs) bir molekülün reaktivitesini yani donör ya da akseptör özelliğini belirleyen önemli parametrelerdir. HOMO bir molekülün iyonlaşma enerjisini ifade en yüksek enerjili dolu orbitali temsil ederken, LUMO ise elektron ilgisinin bir göstergesi olan en düşük enerjili boş orbitali temsil etmektedir. Ayrıca bir molekülün sınır orbitalleri arasındaki enerji aralığı ne kadar büyük ise molekül o derece kararlı, tersi durumda yani enerji aralığı ne kadar küçük ise molekül o derece kararsız yani reaktiftir.

HOMO-LUMO enerjilerinden elde edilen kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilik indeks gibi özellikler, moleküllerin reaktivitesini ve stabilitesini açıklamak için kullanılan parametrelerdir. Bu parametreler ayrıca bir moleküle elektron eklemek veya çıkarmak için gereken enerji miktarının belirlenmesi ve kimyasal türlerin termo-fiziksel özelliklerini tahmin etmek için kullanılan temel özelliklerdir. HOMO-LUMO enerjilerinden elde edilen iyonlaşma potansiyeli (IP) ve elektron ilgisine (EA) dayanan kimyasal potansiyel (μ), elektronegativite (χ), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (σ) ve elektrofiliklik (ω) gibi kimyasal reaktivite tanımlayıcıları aşağı verilmiştir.

$$\eta = (IP - EA)/2 = (-H - (-L))/2 = (L - H)/2 \quad (3.6)$$

$$\sigma = 1/\eta \quad (3.7)$$

$$\mu = -(IP + EA)/2 = -(-H - L)/2 = (H + L)/2 \quad (3.8)$$

$$\chi = -\mu \quad (3.9)$$

$$\omega = (\mu\chi\mu)/2\eta \quad (3.10)$$

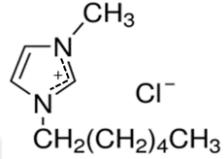
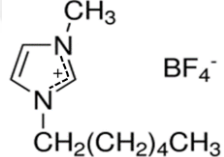
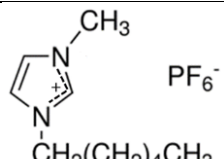
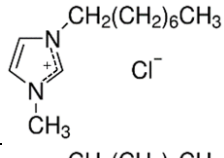
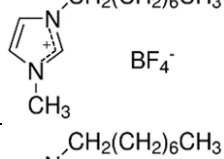
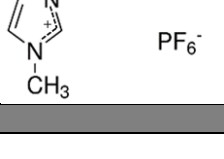
Nükleer Manyetik Rezonans ve Kimyasal Kaymalar

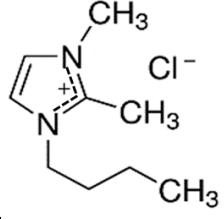
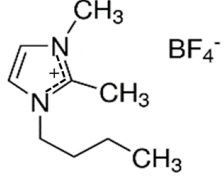
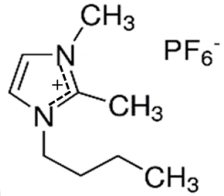
¹H ve ¹³C kimyasal kaymalar GIAO metot ve DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve baz seti ile hesaplanmıştır. NMR spektroskopisi ve spektrum özellikleri ile teorik bilgiler genel bilgiler kısmında detaylı bir şekilde verildiği için tekrara düşmemek adına bu kısımda bahsedilmemiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında hem deneysel hem de teorik incelemelerine yer verilen 9 adet iyonik sıvı 3 gruba ayrılmış ve aşağıda liste olarak sunulmuştur. Bu grupları oluşturan iyonik sıvılar, belirli bir katyon varlığında anyonların değiştirilmesi ile elde edilmiştir. Oluşturulan gruplar, anyon ve katyon değişiminin iyonik sıvıların yapısal ve spektroskopik özelliklerinin nasıl etkileneceğinin daha iyi görülebilmesi adına düzenlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar bu tabloda belirtilen gruplandırma takip edilerek sunulmuştur.

Tablo 4.1. İyonik sıvıların gruplandırması

Grup	İyonik sıvı	Kısa adı	Yapısı
I	1-heksil-3-metilimidazolyum klorür	[Hmim][Cl]	
	1-heksil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat	[Hmim][BF ₄]	
	1-heksil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat	[Hmim][PF ₆]	
II	1-oktil-3-metilimidazolyum klorür	[Omim][Cl]	
	1-oktil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat	[Omim][BF ₄]	
	1-oktil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat	[Omim][PF ₆]	

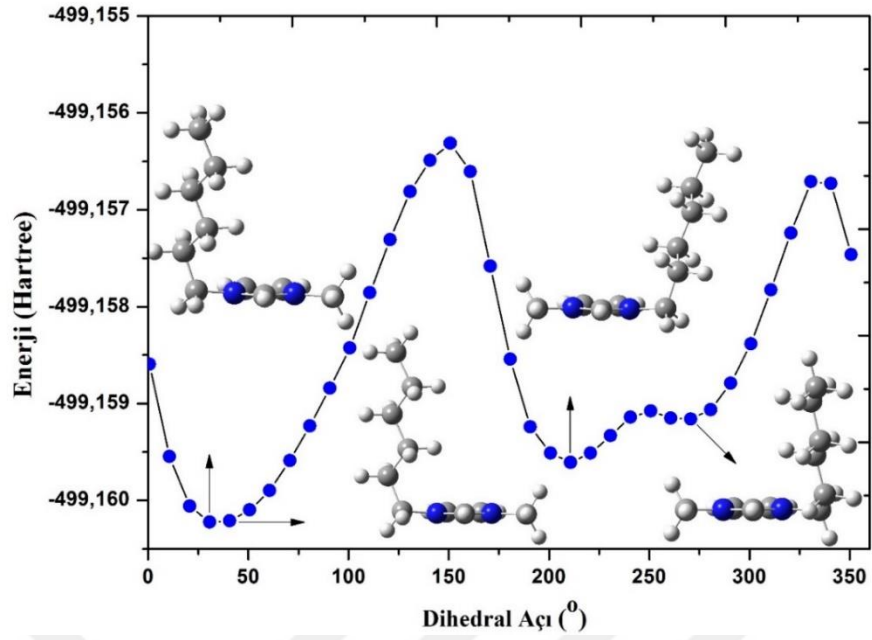
III	1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum klorür	[Bdmim][Cl]	
	1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum tetrafloroborat	[Bdmim][BF4]	
	1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum heksaflorofosfat	[Bdmim][PF6]	

4.1. Grup I İyonik Sıvılar

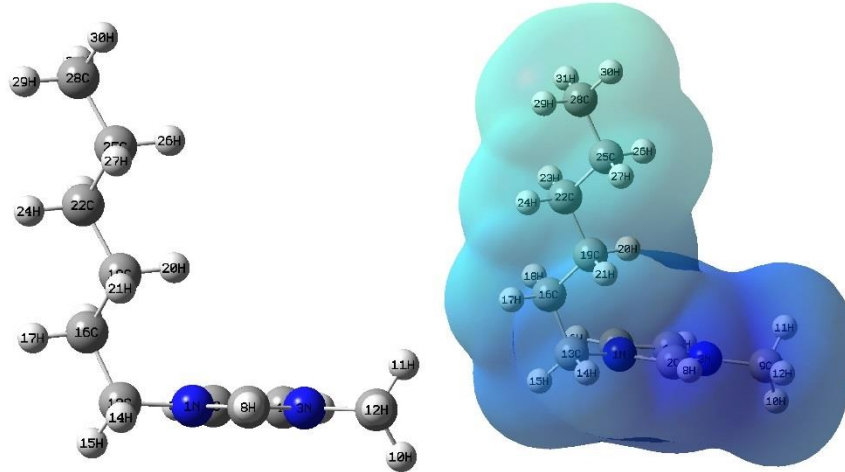
4.1.1. Optimize Yapı ve Yapısal Parametreler

Birinci grup iyonik sıvılar imidazol halkasına metil ve heksil gruplarının bağlanması ile oluşan 1-heksil-3-metilimidazolyum [Hmim]⁺ kationunun klorür [Cl]⁻, tetrafloroborat [BF₄]⁻ ve heksaflorofosfat [PF₆]⁻ anyonları ile oluşturduğu 3 farklı iyonik sıvıdan meydana gelmektedir.

İL'lerin optimize yapı hesaplamaları iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada kationun optimize yapısını bulmak için kationun scan koordinatlarına göre belirlenen PEY'i hesaplandı. PEY hesaplamaları sonucunda minimum enerjili dört yapı tespit edildi. Şekil 4.1'de PEY üzerinde verilen minimum enerjili bu dört yapıdan en düşük enerjili geometri (Şekil 4.2'de MEP yüzeyi ile birlikte verilen) optimizasyon için seçildi. Optimizasyonu yapılan kationun ESP yüzeyi üzerindeki pozitif bölge anyonla olası etkileşim bölgesi olarak tespit edildi. Daha sonra etkileşim bölgesine anyon yerleştirilerek ikili yapının (İL) optimizasyon hesabı için başlangıç geometrisi oluşturuldu. İL'lerin optimizasyon hesaplamaları sonucunda elde edilen kararlı yapıları Şekil 4.3'te verilmiş olup sonrasında yapılan diğer tüm hesaplamalar bu geometriler üzerinden elde edilmiştir.



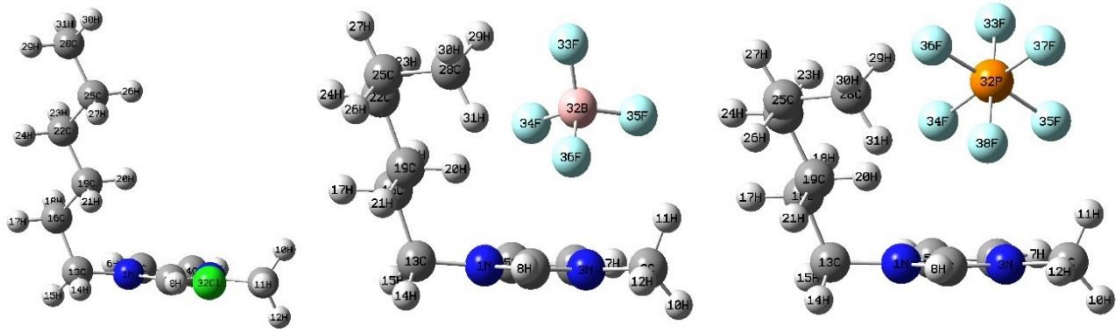
Şekil 4.1 [Hmim]⁺ katyonunun PEY yüzeyi, kararlı ve yarı kararlı yapıları



Şekil 4.2. [Hmim]⁺ katyonunun optimize yapısı ve MEP yüzeyi

Optimize yapıların verildiği Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi, [Cl]⁻ anyonu daha sonra MEP hesaplamalarında belirtileceği üzere katyonunun kuyruk (alkil) kısmına kıyasla daha pozitif bir bölge olan imidazol halkası yakınına lokalize olmuştur. [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonları ise [Cl]⁻ anyonundan oldukça farklı bir durum sergileyerek halka üzerine yerleşmiştir. Bu durumun sterik etki kaynaklı olduğunu söyleyebiliriz çünkü [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonları atomik yapıda olan [Cl]⁻ anyonundan daha hacimli yapılardır. Ayrıca, [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlarının kuvvetli elektronegatifliğe sahip F

atomlarının kuyruktaki hidrojen atomları ile etkileşerek kationun kuyruğunu halka üzerine bükükleri Şekil 4.3'ten görülebilmektedir.



Şekil 4.3. Grup I IL'lerin optimize yapıları

İyonik sıvılarda anyon ve kation arasındaki etkileşimleri gösteren bazı geometrik parametreler ve spesifik titreşimler Tablo 4.2'de verilmiştir. [Hmim][Cl] için yapılan hesaplamalar sonucunda [Cl]⁻ anyonu ile halka arasındaki açı 161° olarak bulunmuştur. Bu sonuç anyonun halka ile aynı düzlemde olmadığını yani düzlem dışı bir etkileşim içinde olduğunu göstermektedir. Tablo 4.2'de verilen geometrik parametreler incelendiğinde, [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlarının buldukları bölgede hemen hemen halka ve kuyruğun tamamıyla etkileşim içinde oldukları anlaşılmaktadır. Varılan bu sonuç [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆]'deki F atomları ile hidrojen atomları arasındaki mesafenin H-F arasındaki Van der Waals mesafesinden (2.67 Å) daha kısa olmasına dayanmaktadır [98]. Bu kısa mesafeli etkileşimin sonucu olarak [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆]'de kuyruğun dihedral açıları [Hmim][Cl]'e göre büyük farklar meydana gelmiştir. [Hmim][Cl]'de kuyruğunun dihedral açısı yaklaşık olarak 180° iken diğer iki iyonik sıvıda bu açı keskin bir şekilde 63-62°'ye kadar düşmüştür. Bu sonuçlar daha önce bahsedilen kuyruğun halka üzerine büküldüğünü teyit etmektedir.

Tablo 4.2. Grup I IL'lerin hesaplanan geometrik parametreleri

Seçilen Parametreler	[Hmim][Cl]	[Hmim][BF ₄]	[Hmim][PF ₆]
Bağ uzunlukları (Å)			
C2-H8	1,12	1,08	1,08
C4-H7	1,08	1,08	1,08
C5-H6	1,08	1,08	1,08
H8...Cl	2,01		
H11...Cl	2,65		
H8...F36		2,47	2,77
H11...F35		2,14	2,21
H18...F34		2,58	2,46
H20...F34		2,69	
H20...F36		2,46	
H20...F38			2,60
H23...F36			2,62
H29...F33		2,72	
H29...F36			2,67
Dihedral açılar (°)			
C2N1C13C16	100,73	81,39	77,97
C19C22C25C28	179,70	63,83	62,40
N1C2H8...Cl	161,51		
Titreşimler (cm⁻¹)			
vC-H	2515	3171	3161
vBF ₄		945/1002/1102	
vPF ₆			819
APT yükleri			
N1	-0,38	-0,34	-0,33
C2	0,62	0,43	0,40
N3	-0,31	-0,30	-0,29
C4	0,11	0,15	0,15
C5	0,10	0,15	0,15
C9	0,39	0,42	0,41
C13	0,36	0,35	0,36

Tablo 4.2'de verilen geometrik parametreler incelendiğinde, [Cl]⁻ anyonunun bulunduğu bölgede halka ile güçlü etkileşime girdiği anlaşılmaktadır. Bu güçlü etkileşimi ortaya koyan sonuçlardan biri C2-H8 bağında diğer iki IL'ye göre gözlenen uzamadır. C2-H8 bağındaki bu uzama diğer iki anyona kıyasla [Cl]⁻ anyonunun atomik yapıda olmasından dolayı söz konusu bağa daha çok yaklaştığı ile açıklanabilir. Varılan bu sonuç bir varsayım değildir. [Cl]⁻ anyonunun C2-H8 bağına yaklaştığını ve bunun sonucunda C2-H8...[Cl]⁻ arasında güçlü etkileşimlerin olabileceğini gösteren diğer önemli sonuç da H8...[Cl]⁻ arasındaki mesafedir. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi bu mesafe güçlü etkileşimlerin gözlenebileceği 2.01 Å kadar kısa bir

mesafedir. Atomik yapıda halojen anyonu içeren IL'ler ile ilgili yapılan daha önceki çalışmalarda söz konusu bağda meydana gelen uzama ve değişimler bildirilmiştir. Verma ve ark. imidazol ve piridin içeren IL'ler ile ilgili yaptıkları çalışmalarında bu değişimleri göstermiştir [99]. Ayrıca, Tsuzuki ve ark. katyonun farklı anyonlarla etkileşim enerjilerini incelemiş ve etkileşim enerjisinin büyüklüğünün oryantasyon ile ilişkili olmadığını, bağ mesafeleri ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Bu durumu açıklamak için halojen anyonu içeren IL'lerde, anyon boyutunun daha küçük olmasından dolayı imidazol halkası ile olan mesafenin daha kısa olduğu ve bunun sonucunda da etkileşim enerjisinin daha fazla olduğunu bildirmişlerdir[100].

[C1]⁻ anyonunun halkadaki diğer karbon atomları ile etkileşime girmeyip neden C2 ile etkileşime girdiği sorusu aydınlatılması gereken bir konudur. Bu sorunun cevabı imidazol halkasının yapısında gizlidir. İmidazol gibi heterosiklik katyonların elektronik yapısı, üç farklı elektronik organizasyonun birleşiminden meydana gelmektedir. Bunlar, π yoğunluğunun molekül düzleminin üstünde ve altında uzandığı C4 ve C5 arasındaki çift bağ; N1-C2-N3 atomları boyunca delokalize bir elektron konfigürasyonu ve halka merkezinde zayıf bir lokalizasyondur. Halkadaki diğer karbon atomları yerine [C1]⁻ anyonunun C2 ile etkileşimi, C4=C5 bağının C2 ile N atomları arasındaki bağlardan daha nötr olduğu gerçeğine dayandırılabilir çünkü homo-nükleer atomların oluşturduğu C=C bağındaki yükler eşit olarak paylaşılırken, N1-C2-N3 bölgesindeki azot atomlarının elektronegatifliği nedeniyle C2 atomunda bir elektron eksikliği meydana gelir. Bunun sonucu olarak, C2 pozitif olarak yüklenir ve C2-H8 bağındaki hidrojen atomu asidik karakter kazanır. Öngörülen bu durumu Tablo 4.2'de verilen APT yüklerinden görmek mümkündür. Tablo 4.2'de en büyük pozitif yükün C2 üzerinde olduğu hatta C4 ve C5 üzerindeki yükün C2 ile kıyaslandığında nötr sayılabileceği verilen değerlerden çıkarılabilmektedir. Bu nedenle, APT yükleri, anyonun C2-H8 ile etkileşimini anlamlı kılan sonuçlardır. Literatürde C2-H8'in C4 ve C5'ten daha asidik olduğunu gösteren deneysel çalışmalar da mevcuttur [101,102]. Bir çözücü olarak veya farklı amaçlar için kullanılacak iyonik sıvıların asitliğinin belirlenmesinin, birlikte kullanılacak olan molekülün seçiminde büyük önem arz ettiği de unutulmamalıdır. Ayrıca Hunt ve ark. [C₄C₁im][Cl]⁻'in farklı konformasyonunu içeren çalışmalarında [C1]⁻ anyonunun en olası organizasyonunun C4=C5 bölgesinden ziyade N1-C2-N3 bölgesi ile olduğunu bildirmişlerdir [103].

Diğer bir önemli konu ise $[Cl]^-$ ve C2-H8 arasında ne tür bir etkileşim olduğu sorusudur. İmidazol içeren farklı IL'lerle ilgili yapılan çalışmalarda, genel görüş bu etkileşimin bir hidrojen bağı olduğu yönündedir. Bu görüşe daha temkinli yaklaşanlar ise IL'ler gibi karmaşık sistemlerde hidrojen bağı ile ilgili kesin bir yargıya varmanın yanıltıcı olabileceği ve bu nedenle söz konusu etkileşimin daha dikkatli bir şekilde ele alınması gerektiğini savunmaktadırlar. Böylesi görüş ayrılıkları, iyonik sıvılarda önemli bir etkileşim türü olan H bağına varlığı ve etkilerinin tam olarak anlaşılmasından kaynaklanmaktadır. İyonik sıvılardaki H bağına anlamının yolu ise H bağı kavramının ve doğasının çok iyi bir şekilde anlaşılması ile mümkün olabilir.

İyonik Sıvılarda H Bağı

İyonik sıvılar gibi sistemlerin yapıları ve özellikleri anyon ve katyon arasındaki moleküller arası etkileşimlerle belirlenir. Coulomb kuvvetleri, hidrojen bağları ve dispersiyon kuvvetleri gibi moleküller arası etkileşim kuvvetleri arasındaki ince denge, iyonik sıvıların yapısını ve bunun sonucunda sahip oldukları fizikokimyasal özellikleri meydana getirmektedir. Bu nedenle söz konusu etkileşimlerin iyi anlaşılması iyonik sıvıların kendilerine has çok özel fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesi açısından büyük önem arz etmektedir. İyonik sıvılarda anyon ve katyon arasındaki etkileşimleri büyük oranda coulomb kuvvetleri oluştursa da en çok incelenen ve tartışılan hidrojen bağıdır.

İyonik sıvılarda hidrojen bağına varlığından bahseden ilk çalışma Abdul-Sada ve ark. gelmiştir [104]. Sonrasında bu görüşü destekleyen çalışmalar olduğu gibi hidrojen bağı ifadesinin dikkatli bir şekilde kullanılması gerektiğini savunanlar da olmuştur. Kempter ve ark. C2-H8 ile halojen anyonları arasındaki etkileşimin aynı düzlemde veya düzlemin üstünde olmak üzere iki farklı şekilde meydana geldiğini öne sürmüşlerdir. Düzlem içi konformasyonda, etkileşimin bir hidrojen bağı olduğunu; düzlemin üstünde ise etkileşimin hidrojen bağı olmadığını bildirilmişlerdir [105]. Tsuzuki ve ark. C2-H ve anyon arasındaki etkileşimin doğasının bilinen hidrojen bağlarından oldukça farklı olduğunu ve bu etkileşimin önemli ölçüde daha güçlü olduğunu savunmuşlardır [100]. Tüm bu farklı görüşlere rağmen IL'lerde bu etkileşimlerin nanomoleküler ölçekte organize bir yapıya yol açacak kadar güçlü olduğu da iyi bilinen bir gerçektir [106].

Yapılan tüm bu çalışmalarda ortaya konulan analizler dikkate alındığında, hidrojen bağı olarak tanımlanan etkileşimin doğasının klasik hidrojen bağı tanımına uymamasının görüş ayrılığının temel nedenini oluşturduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca söz konusu etkileşim ile klasik H bağı arasındaki benzerliklerin ve farklılıkların tam olarak sağlam bir zemine oturtulmaması da iyonik sıvılarda hidrojen bağının varlığını kabul etmede ya da hidrojen bağı tanımını yapmakta tereddütlere sebebiyet vermektedir.

H bağının sözlük anlamı “Kovalent bağla bağlı hidrojen atomu ile eşleşmemiş bir çift elektrona sahip güçlü elektronegatif bir atom arasında oluşan zayıf bir elektrostatik kimyasal bağ” olarak tanımlanır [107]. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond” adlı klasik kitabında; “hidrojen atomunun sadece F, O ve N atomları ile bir hidrojen bağı oluşturabileceği klasik görüşün dışına çıkarak, eğer bir H atomu aynı anda X ve Y'ye bağlandığına dair kanıt varsa hidrojen bağı vardır” diyerek H atomundan daha büyük bir elektronegatifliğe sahip herhangi bir atomla hidrojen bağı oluşabileceğini bildirmiştir. Ayrıca, belirli koşullar altında, bir hidrojen atomunun bir yerine iki atom tarafından oldukça güçlü kuvvetler ile çekilebileceğini, hidrojen atomunun sadece bir kararlı orbital (1s orbital) ile sadece bir kovalent bağ oluşturacağı için hidrojen bağının kimyasal (kovalent) olamayacağını ve bu nedenle elektrostatik olması gerektiğini bildirmiştir [108]. Steiner ve ark., hidrojen bağını, H'nin pozitif ve Y'nin negatif (kısmi veya tam) bir yük taşıdığı ve X üzerindeki yükün H üzerindeki yükten daha negatif olduğu $X-H...Y$ ile ifade edilen bir etkileşim olarak tanımlamışlardır [109].

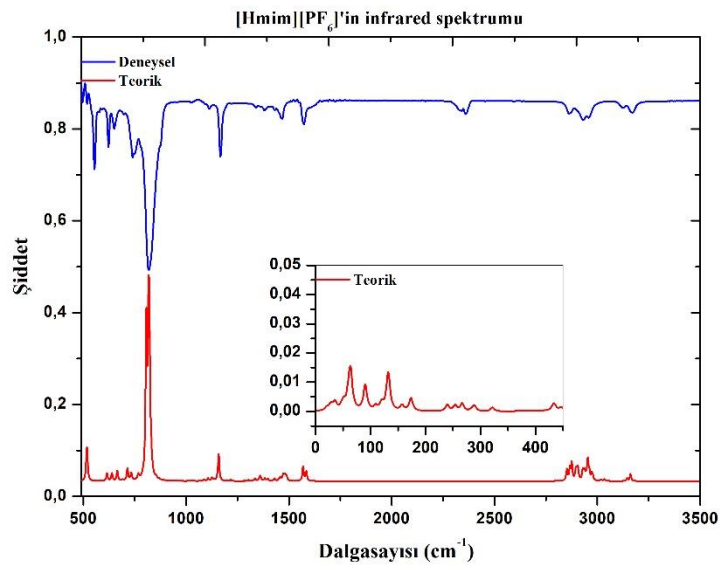
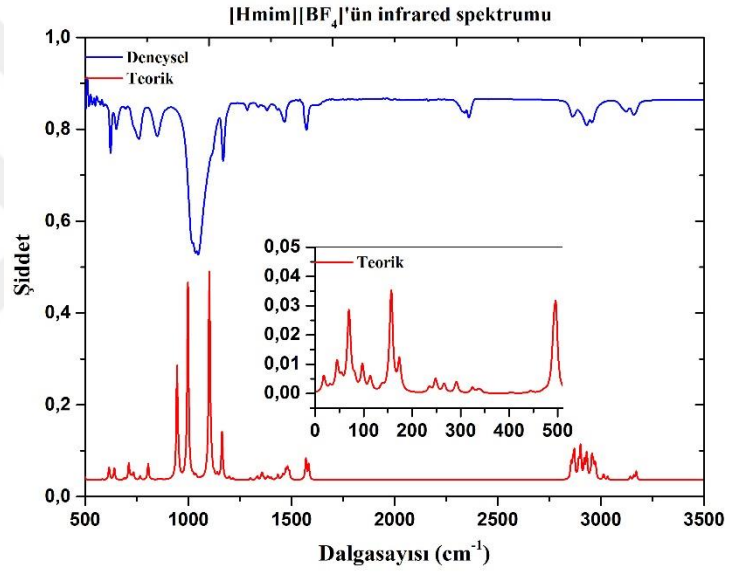
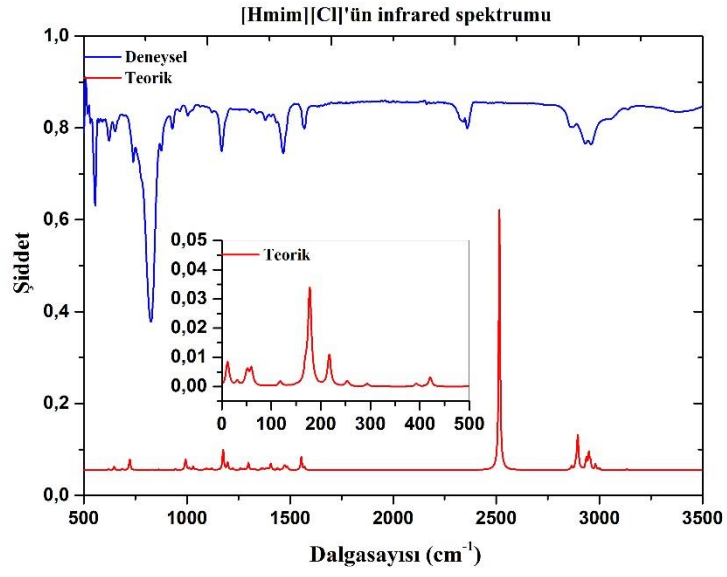
Hidrojen bağı ile ilgili tanımlamalar devam ederken IUPAC bu karmaşıklığı gidermek için kurduğu bir çalışma grubu ile daha önce yapılmış olan çalışmaları da dikkate alarak H bağı oluşumu için altı kriter ve bazı özelliklerden oluşan yeni bir tanımlama sunmuştur [110]. Bunlardan biri klasik yaklaşıma göre hidrojen bağının lineer olması şartının bir gereklilik olmadığı ve 110°'nin üzerinde olmak kaydı ile lineerlikten sapmanın hidrojen bağı tanımını ile çelişmediğini bildirmişlerdir. Söz konusu kriterleri içeren çalışmada teorik bir işaret H bağının bir karakteristiği olarak verilmiştir. Bu işaret, H bağı içeren bir sistemin elektron yoğunluğunun topoloji analizinde $H...Y$ arasında H bağına işaret eden (3,-1) bağ kritik noktasının varlığıdır.

İyonik sıvılarda hidrojen bağının varlığı ile ilgili yapılan görüşlerde en çok tartışmaya neden olan klasik görüşe göre X–H...Y bağının liner olması ve etkileşimdeki X ve Y'nin F;O ve N gibi yüksek elektronegativiteli atomlardan oluşması gerektiğidir. Yapılan çalışmalar, X-H...Y etkileşiminde X'in, H'den elektronegativitesi yüksek herhangi bir atom (F, N, O, C, P, S, Cl, Se, Br, I vb.) ve Y'nin ise bu elementlerden herhangi biri olabileceği gibi ayrıca π -elektronları da olabileceğini ortaya koymuştur[111,112].

Tez çalışması kapsamında özellikle [Cl]⁻ anyonu içeren iyonik sıvılarda elde edilen bulguların tamamı H bağının klasik tanımına uymamakla birlikte yeni tanımlara uymaktadır. C-H...Cl arasında tanımlanan H bağı için C ve Cl atomlarının varlığı klasik tanımın dışında kalsa da modern tanımda H bağı için sözkonusu etkileşimde var olan atomların H atomundan daha elektronegatif olmaları yeterli görülmektedir. X-H...Y etkileşiminde X ile H arasındaki mesafenin uzaması yine gerekli bir şart olup çalışmamızda elde edilen bağ uzunluğu bu şartı sağlamaktadır (burada X=C ve Y=Cl). Klasik H bağı tanımında X-H...Y bağının lineer olması gerektiği şartı modern tanımlamalarda gerekli şart olmayıp C-H...Cl arasındaki açı alt sınır olarak verilen 110°'nin oldukça üzerindedir.

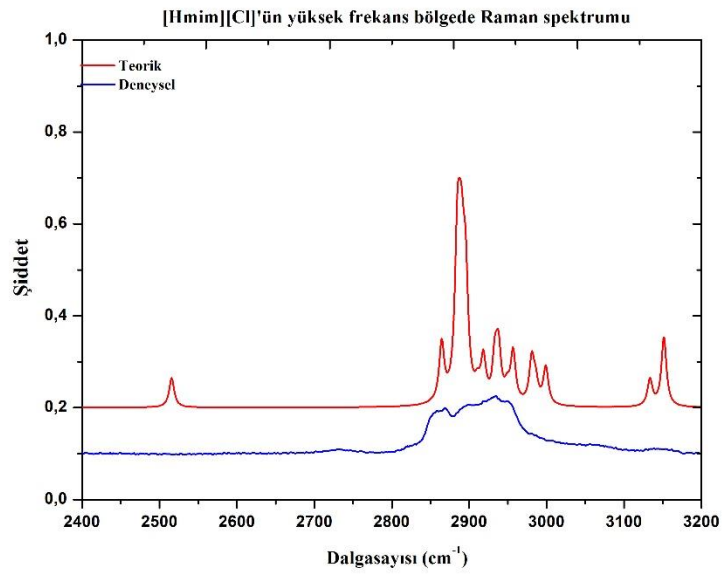
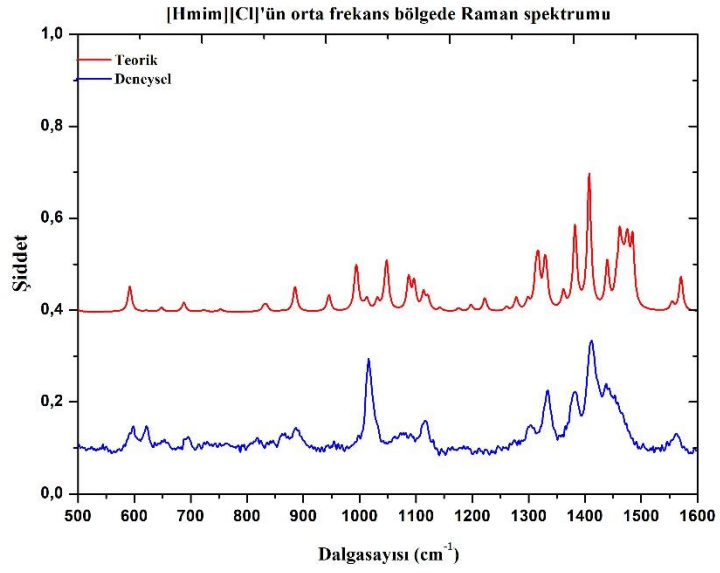
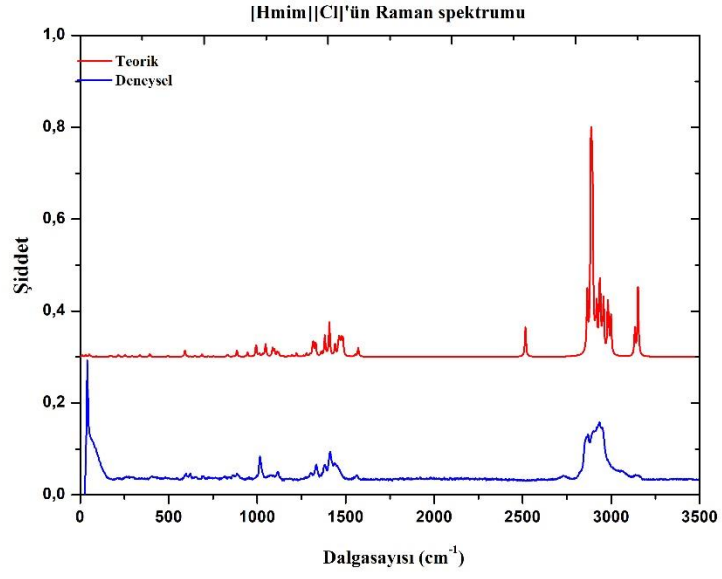
4.1.2. Titreşim Spektrumları ve Analizleri

Grup I iyonik sıvılarına ait İnfrared ve Raman spektrumları Şekil 4.4-4.7'de verilmiştir. Kıyaslamanın daha iyi görülebilmesi adına teorik ve deneysel spektrumlar birlikte çizilmiştir. Ayrıca, katyon-anyon etkileşimlerini içeren 0-500 cm⁻¹ aralığına ait titreşimler deneysel ölçümlerin alındığı spektrum aralığının dışında oldukları için teorik olarak hesaplanmış ve grafiklerde ayrıca çizilmiştir [113]. Tablolarda sunulan teorik değerler saf titreşimler olarak tanımlayabileceğimiz en belirgin piklere ait değerlerdir.

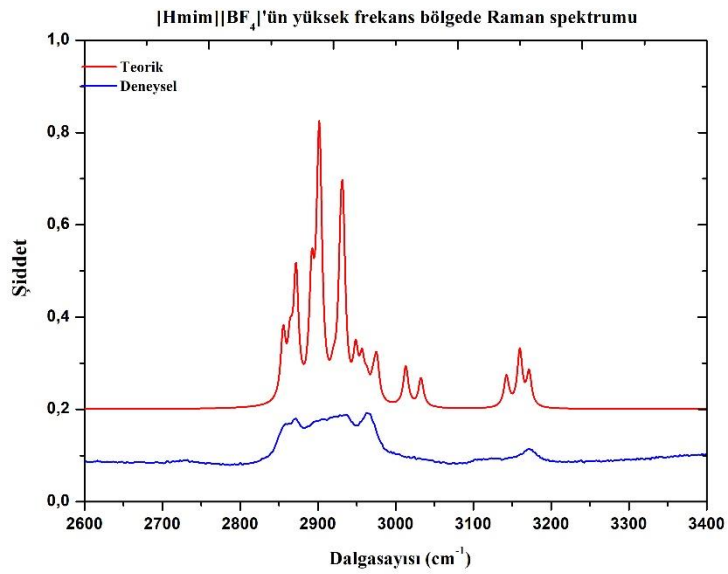
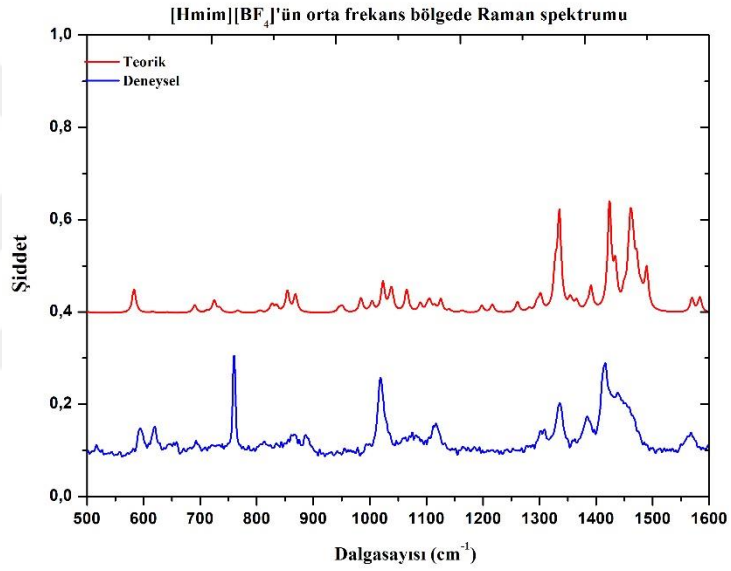
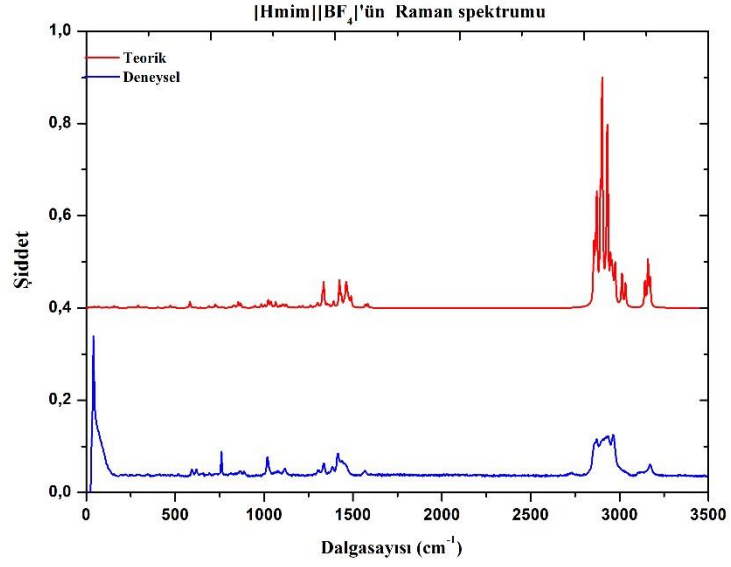


Şekil 4.4. Grup I IL'lerin teorik ve deneysel infrared spektrumları

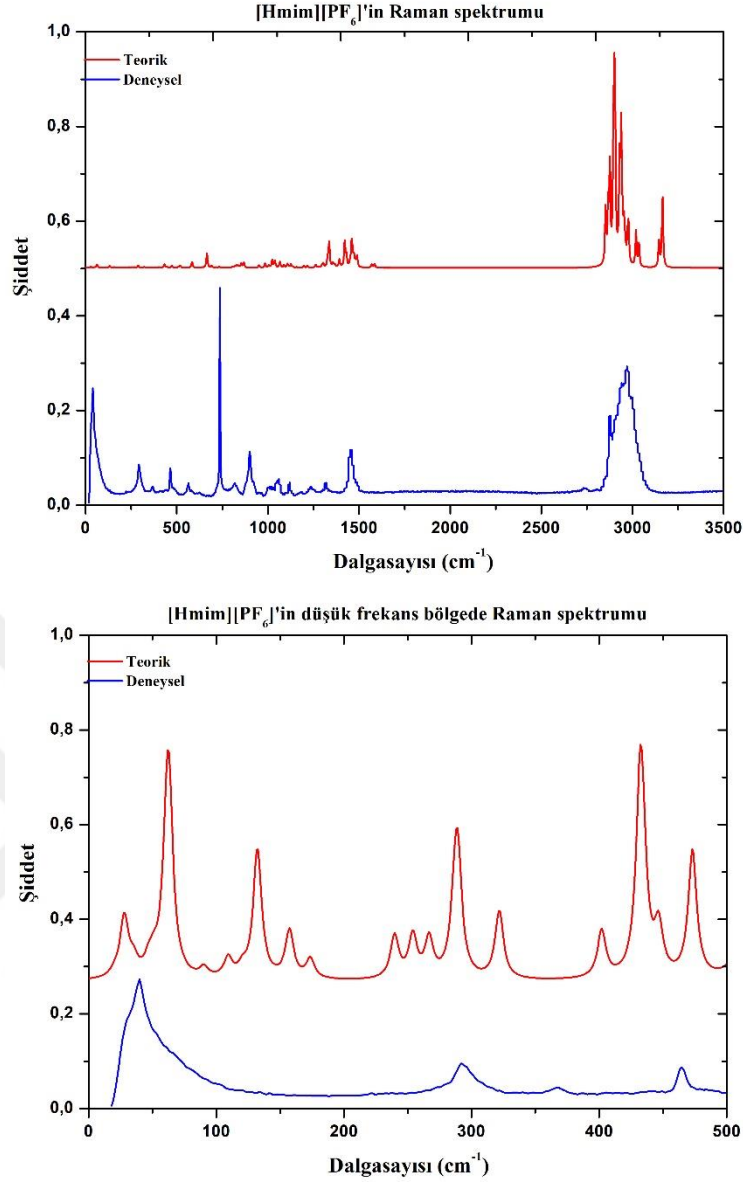
IL'lerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, [Hmim][Cl]'ün teorik spektrumunda 2515 cm⁻¹'de çok keskin bir pik görülmektedir. Teorik Raman spektrumunda da gözlenen bu pikin C2-H8 bağına ait gerilme piki olduğu teorik olarak tespit edilmiş ancak deneysel spektrumlarda bu pik gözlenmemiştir. C2-H8 titreşimi için tespit edilen bu dalgasayısı, halkadaki diğer C-H titreşimlerinin tespit edildiği aralıktan oldukça düşük dalgasayılarına karşılık gelmektedir. Optimize yapının geometrik parametre sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde bu kaymanın C2-H8...Cl arasındaki etkileşimden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Anyon etkisi nedeniyle C-H gerilme titreşiminde meydana gelen böylesi kaymaları destekleyen çalışmalar literatürde mevcuttur [99,100]. C2-H8 gerilme frekansında tespit edilen bu kayma, hem klasik hem de modern H bağı tamına göre C2-H8...Cl arasında bir H bağı oluşumunu da desteklemektedir[110,114]. Hidrojen bağı oluşturacak kadar güçlü olabilen böylesi etkileşimlerin, titreşim spektrumunda keskin kaymalara neden olabileceği imidazol halkası içeren iyonik sıvılar ile ilgili yapılan çalışmalarda da gösterilmiştir [105]. C2-H8 gerilme titreşiminde meydana gelen bu kayma FT-IR spektrumunda deneysel olarak gözlenmemiş olsa da daha sonra ¹H NMR'da gözlenen kimyasal kaymalar ile ilgili kısımda bahsedileceği üzere Wulf ve ark. halka protonlarının ¹H kimyasal kaymaları ile titreşim frekanslarının korele olduğunu göstermiştir [115]. Şekil 4.4'te [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆]'e ait spektrumlarda 1000 cm⁻¹ civarında ve 800 cm⁻¹ üzerinde teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak gözlenen şiddetli pikler anyonlara ait gerilme pikleridir. Son olarak, iyonlar arası etkileşimleri gösteren 0-500 cm⁻¹ aralığına ait grafikler deneysel olarak olmasa da teorik olarak anyon-katyon titreşimlerini görme imkânı sunmaktadır.



Şekil 4.5. [Hmim][Cl]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları



Şekil 4.6. [Hmim][BF₄]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları



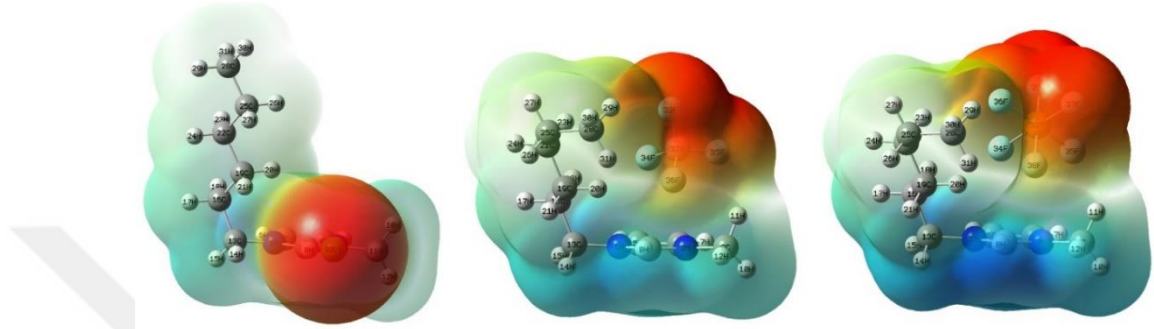
Şekil 4.7. [Hmim][PF₆]'in teorik ve deneysel Raman spektrumları

4.1.3. Elektronik ve Elektrostatik Özellikler

4.1.3.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi

Moleküllerdeki elektrostatik yük dağılımlarını görme imkânı sunan MEP analizleri, iyonik sıvılar için pozitif ve negatif yük merkezlerini, bu bölgeler arasındaki geçişleri ve aynı zamanda başka moleküllerle olası etkileşime girebilecek elektrofilik ve nükleofilik merkezleri görme imkânı sunması açısından oldukça faydalı bir araçtır.

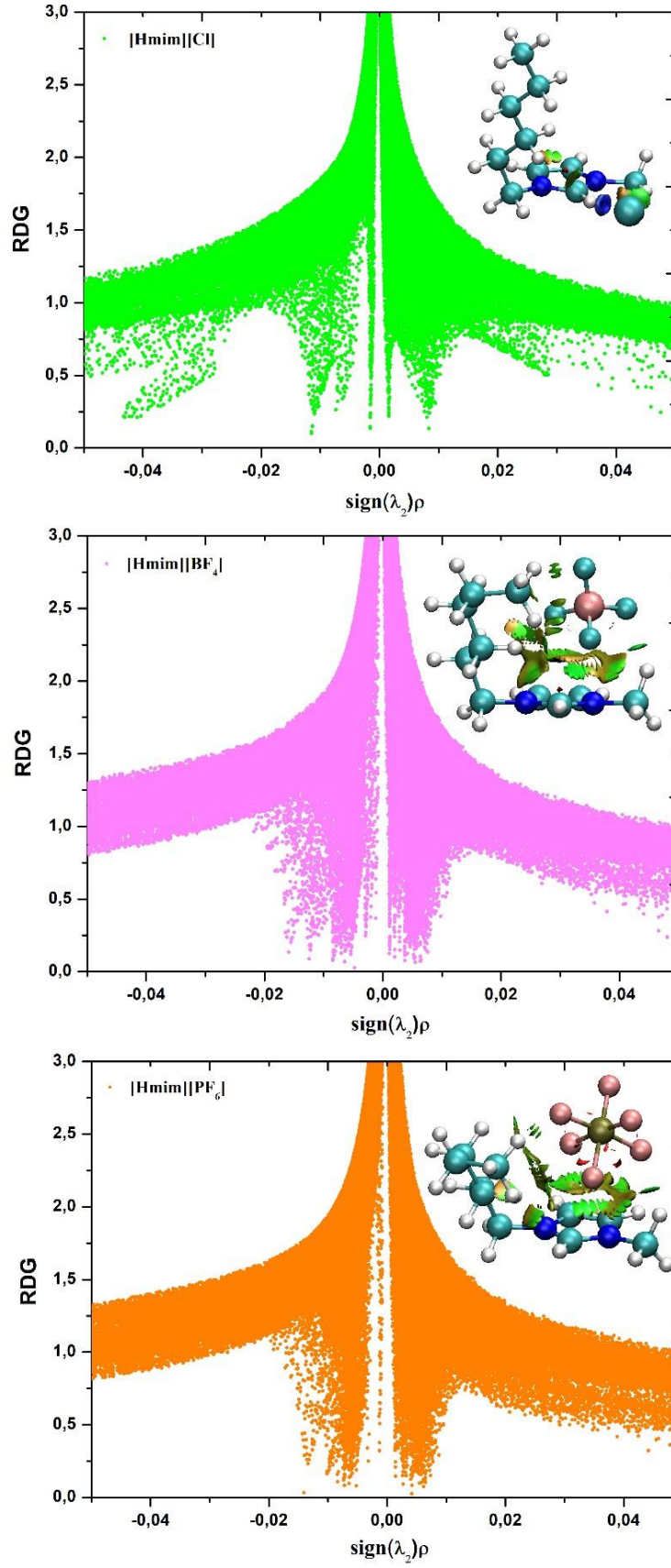
Grup I iyonik sıvılarının MEP yüzeyleri Şekil 4.8'de verilmiştir. İyonik sıvılarda, katyonlar beklendiği üzere elektrofilik pozitif yük merkezleridir ve MEP görüntüsünde mavi renkle temsil edilmektedir. Ayrıca, pozitif yükün daha önce bahsedilen nedenlerden dolayı N1-C2-N3 bölgesinde lokalize olduğu görülmektedir. Kırmızı renk ile ifade edilen nükleofilik negatif yük merkezi ise Şekil 4.8'den görüldüğü gibi negatif yüklü anyonları çevrelemiştir.



Şekil 4.8. Grup I IL'lerin MEP yüzeyleri

4.1.3.2. Zayıf Etkileşim Analizleri

Kovalent olmayan etkileşimleri tespit etme fırsatı veren RDG analizi IL'ler için oldukça önemli bir yöntemdir. RDG grafiğinde özellikle güçlü etkileşimlere karşılık gelen $\lambda_2 < 0$ bölgesi büyük öneme sahiptir. Şekil 4.9'da verilen RDG grafikleri incelendiğinde, sadece [Hmim][Cl]'ün $\lambda_2 < 0$ bölgesinde bir pik olduğu görülmektedir. Bu pikin hangi bölgede ortaya çıktığını görmek için VMD görseline bakıldığında, güçlü etkileşimlere karşılık gelen ve mavi renk ile temsil edilen bölgenin C2-H8...Cl arasında ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Önceki bölümlerde tespit edilen C2-H8...Cl arasındaki güçlü etkileşimin hem RDG grafiğinde hem de VMD görselinde tespit edilmesi elde edilen sonuçların doğruluğunu göstermesi açısından oldukça tatmin edicidir. Ayrıca diğer iki IL'nin ne RDG grafiğinde ne de VMD görselinde herhangi bir güçlü etkileşimin gözlenmemesi de önceki verileri doğrulayan başka bir sonuçtur. Bu bilgiler dışında Şekil 4.9'dan okunabilecek diğer bir bilgi de VDW etkileşimlerinin üç molekülün hepsinde de yoğun bir şekilde gözlemlendiğidir. Son olarak, anyonun büyüklüğünün artması ile sterik etkinin neden olduğu itmenin arttırdığı da Şekil 4.9'dan görülmektedir.



Şekil 4.9. Grup I IL'lerin RDG grafikleri ve zayıf etkileşim bölgeleri

4.1.4. Topoloji Analizi

AIM analizleri, iyonik sıvılardaki katyon ve anyon arasında meydana gelebilecek zayıf etkileşimleri analiz etmek için gerçekleştirilmiştir. Moleküldeki atomların (AIM) kuantum teorisinin temel bileşeni olan topoloji analizi, elektron yoğunluğu (ρ) ve elektron yoğunluğunun Laplacian'nini ($\nabla^2\rho$) kullanarak kritik noktalardaki (nükleer, bağ, halka ve kafes) bağların varlığı ve doğası hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Topoloji analizlerinde önemli bir kritik nokta olan ve genellikle çekici atom çiftleri arasında görülen CP(3,-1), bağ kritik noktası (BCP) olarak adlandırılır ve güçlü etkileşimlere karşılık gelir. X-H...Y gibi atom çiftleri arasında güçlü bir etkileşimin varlığını işaret eden CP(3,-1), IUPAC tarafından da H bağ karakteristiklerinden biri olarak kabul edilmiştir[110].

IL'lerin topoloji analizleri sonucunda elde edilen bazı parametreler ve değerleri Tablo 4.2'de, bu parametrelerin detayları ve değerlerin ait olduğu kritik noktalar Tablo EK A.1'de ve Şekil EK A.1-3'te sırası ile verilmiştir. İyonik sıvıların topoloji analizi sonuçları incelendiğinde, üç IL'nin de BCP'ye sahip olduğu Tablo EK A.1'de ve Şekil EK A.1-3'ten görülmektedir. [Hmim][Cl]'ün sahip olduğu CP(3,-1)'ler Şekil EK A.1.'den görüldüğü üzere C2-H8...Cl ve Metil...Cl bölgelerinde ortaya çıkmıştır. Tablo EK.A.1.'e bakıldığında, [Hmim][Cl]'deki iki CP(3,-1) için $\nabla^2\rho(r)$ 'nin işareti pozitifdir. Bu pozitif işaret iki BCP'de kapalı kabuk etkileşimlerini işaret etse de etkileşimin doğasını belirlemede diğer önemli parametre olan H(r)'nin işaretine bakıldığında, C2-H8...Cl arasındaki bölgeye karşılık gelen BCP'nin işaretinin negatif olduğu diğerinin ise yani Metil...Cl arasındaki BCP'nin pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum Metil...Cl arasındaki etkileşimin kapalı kabuk etkileşimini doğrularken C2-H8...Cl arasındaki etkileşimin kısmi kovalent doğaya sahip olduğunu göstermektedir [95]. $\nabla^2\rho(r)$ 'nin pozitif H(r)'nin negatif olduğu CP(3,-1)'nin sadece C2-H8...Cl arasındaki etkileşimde ortaya çıktığı Tablo EK.A.1'den görülmektedir. Ayrıca, etkileşimin doğasını temsil eden diğer bir parametre olan $|V(r_{BCP})|/G(r_{BCP})$ oranı bu CP için 1.239'dur (bu oran sadece bu CP için >1 'dir). Bu değer bağ karakterinin orta derece kısmi kovalent olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, Tablo 4.3'ten görüldüğü gibi C2-H8...Cl arasındaki etkileşim enerjisi $E_{HB}<12,0$ kcal/mol olması nedeniyle zayıf bir hidrojen bağını işaret etmektedir. Ancak [Hmim][Cl]'ün bu toplam E_{HB} değeri diğer iki IL'nin E_{HB} değerlerinden çok daha küçüktür. Diğer iki IL'nin toplam E_{HB} değerleri $12,0<E_{HB}<24,0$ kcal/mol aralığında

olmasından dolayı orta derecede bir hidrojen bağına karşılık gelmektedir. [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆]'in E_{HB} değerlerinin [Hmim][Cl]'den daha büyük olmasına rağmen, söz konusu E_{HB} değerleri tüm CP'lerin katkılarını içermektedir. Buna karşın, [Hmim][Cl]'ün E_{HB} değerine temel katkı, C-H...Cl etkileşimine karşılık gelen CP'den gelmektedir. Söz konusu katkı [Hmim][Cl]'ün RDG analizinde $\lambda_2 < 0$ bölgesinde gözlenen ve C-H...Cl arasındaki güçlü etkileşime atfedilen sonuçlar ile de uyumludur. Ayrıca, elde edilen bu E_{HB} değerleri farklı bir durumu da ortaya koymaktadır; [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆] 'in her bir CP'si tek başına büyük bir enerji değeri sağlamasa da bu iki IL'nin toplam enerjileri orta derecede bir hidrojen bağı kuvveti meydana getirmektedir ve bu enerjilerin ikisi de [Hmim][Cl]'ün toplam enerji değerinden daha büyüktür. Bu sonuç [Hmim][Cl]'e göre diğer iki IL'nin anyon-kation etkileşimlerinin toplamda daha kuvvetli olduğunu ortaya koymaktadır. Topoloji analizlerinden elde edilen diğer bir kritik nokta da kafes kritik noktası (CCP)'dir. [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆] 'de gözlenen ve CP(3,+3) ile temsil edilen bu kritik nokta Tablo 4.2 ve Tablo EK.A.1'de verilen topoloji analizi sonuçlarında görülebilmektedir. Hem [Hmim][BF₄] hem de [Hmim][PF₆]'in topoloji hesaplamalarında ortaya çıkan CCP'lerin varlığı, geometrik parametreler kısmında bahsedilen bu IL'lerin güçlü elektronegatifliğe sahip F atomlarının kationun kuyruğunu halka üzerine büktüğü sonucunu da doğrulamaktadır.

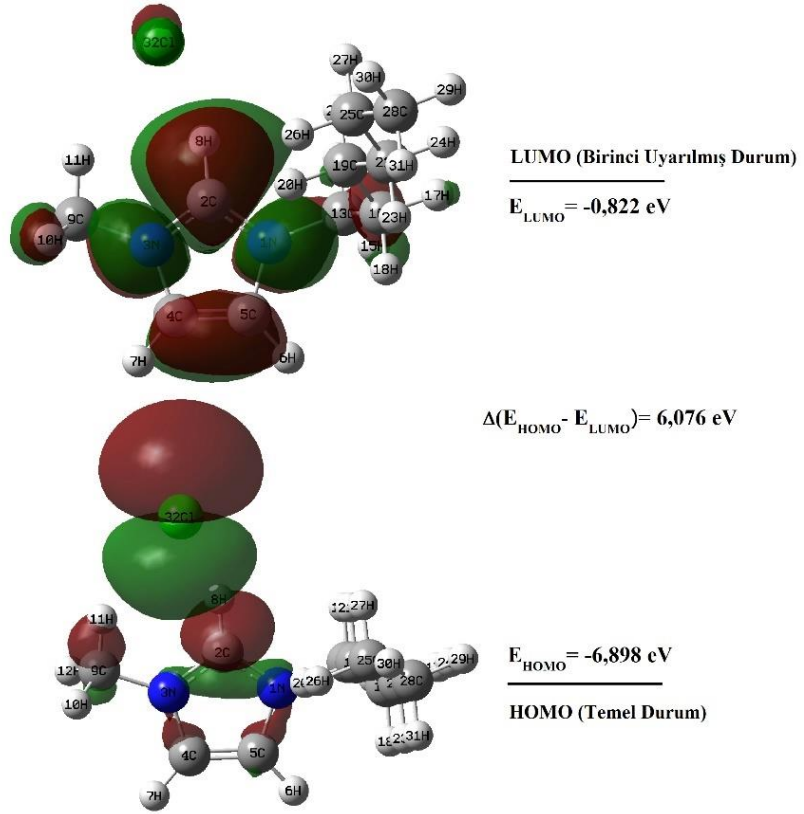
Tablo 4.3. Grup I IL'lerin bazı topoloji parametreleri

ILs	CPs	Toplam E _{HB} (kcal/mol)
[Hmim][Cl]		
	(BCP)(3,-1)	-11.701
[Hmim][BF ₄]		
	(BCP)(3,-1)	-16.9624
	(CCP)(3,+3)	-0.8118
[Hmim][PF ₆]		
	(BCP)(3,-1)	-13.7643
	(CCP)(3,+3)	-1.4685

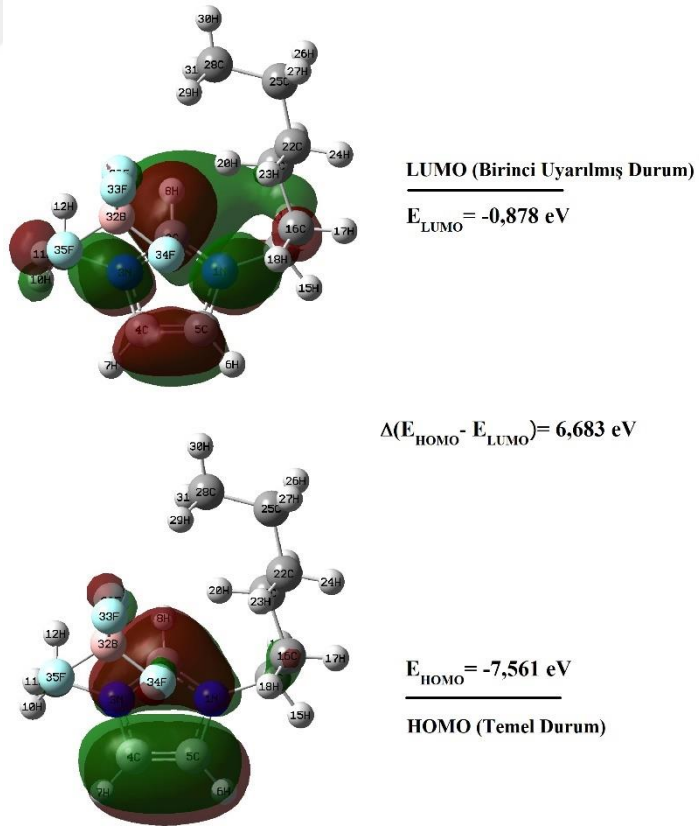
4.1.5. UV Spektrumlar ve Elektronik Geçişler

Bir molekülün sınır orbitallerini ifade eden HOMO, LUMO ve bu seviyeler arasındaki enerji aralığı (gap) kimyasal etkileşimleri yönetmede önemli rol oynayan popüler kuantum mekanik tanımlayıcılardır. Bu tanımlayıcılar molekülün reaktivitesi hakkında önemli ipuçları verir ve reaktivite merkezleri sınır orbitallerinin dağılımı ile gösterilir. İki molekül arasında oluşabilecek bir reaksiyonu belirleyen, bu moleküllerin sınır orbitallerinin birbirleri ile olan etkileşimleridir. Ayrıca HOMO-LUMO arasındaki enerji farkının büyüklüğü molekülün kimyasal reaksiyona olan eğilimini göstermektedir.

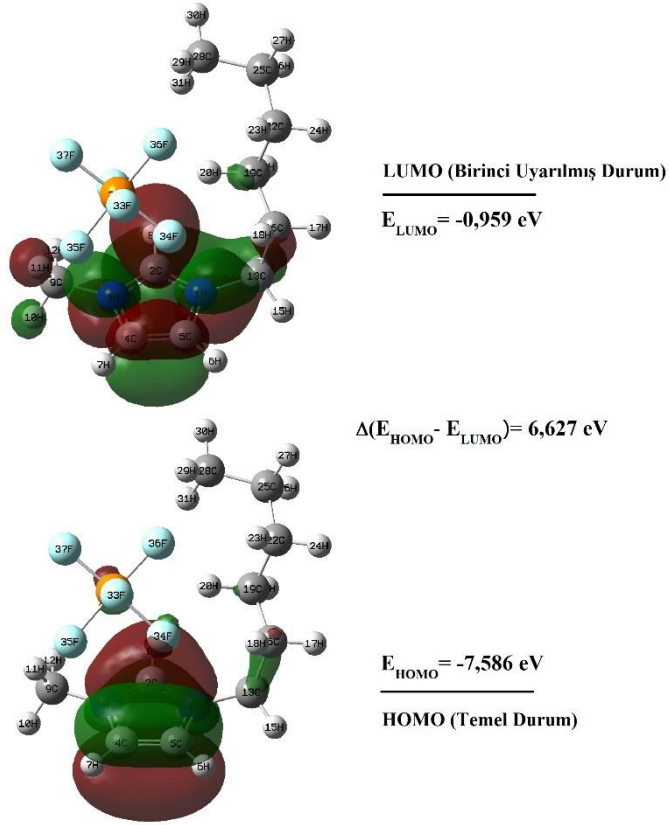
Grup I iyonik sıvılarının sınır orbitalleri ve enerjileri Şekil 4.10-4.12'de verilmiştir. Tüm IL'ler için LUMO'nun pozitif yük merkezi olan katyon üzerinde odaklandığı hatta katyonda pozitif yükün odağı olan imidazol halkası üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. HOMO seviyesinde ise [Hmim][Cl] diğer iki IL'den oldukça farklı bir görüntü sergilemektedir. [Hmim][Cl] için HOMO neredeyse tamamen anyon üzerinde bulunurken diğer iki IL'de nispeten halka üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu durum [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆] 'nın enerji aralıklarının [Hmim][Cl]'ün aksine katyonla belirlendiğini ortaya koymaktadır. [Hmim][Cl], [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆] için HOMO-LUMO enerji aralıkları sırasıyla 6.076, 6.683 ve 6.627 eV'dir. Moleküllerin sahip olduğu küçük sınır yörünge boşlukları genellikle yüksek kimyasal reaktiviteleri, düşük kinetik stabiliteleri ve yüksek polarize edilebilirlikleri ile ilişkilidir. Diğer bir ifade ile daha büyük enerji aralığı molekülü daha kararlı kılmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆] 'nın [Hmim][Cl]' den daha kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.10. [Hmim][Cl]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri



Şekil 4.11. [Hmim][BF₄]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri



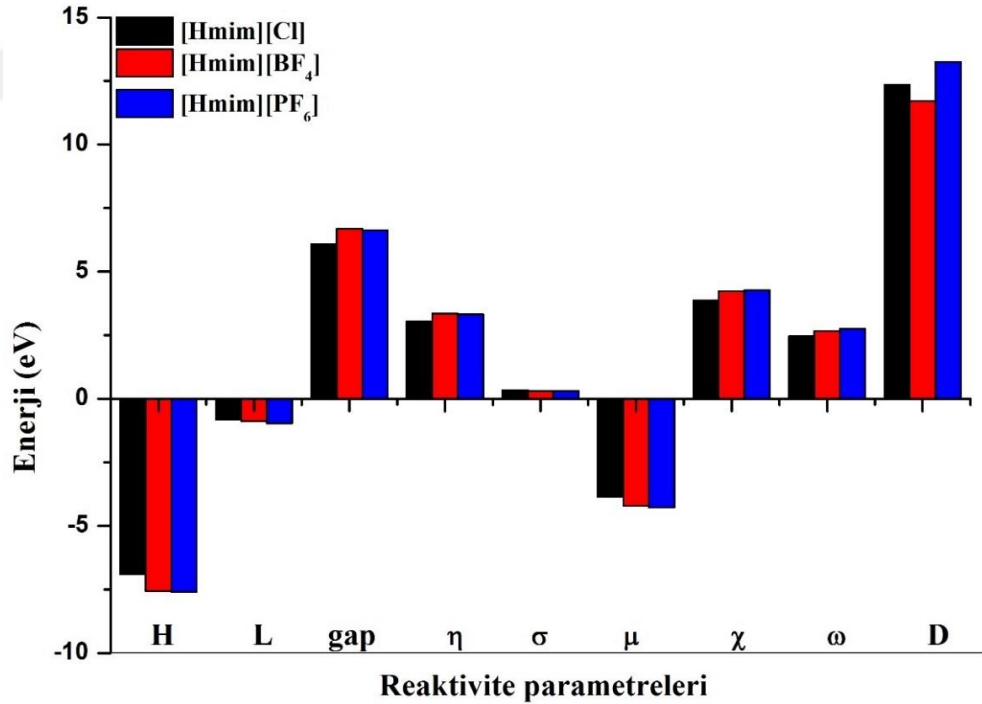
Şekil 4.12. [Hmim][PF₆]'in sınır orbitalleri ve enerjileri

İyonik sıvıların Tablo 4.4'te verilen kimyasal reaktivite değerleri incelendiğinde, [Hmim][Cl]'ün HOMO-LUMO enerji aralığının diğer iki IL'den daha küçük olması ve aynı doğrultuda diğer iki IL'nin kimyasal sertliklerinin [Hmim][Cl]'den nisbeten daha büyük olması nedeniyle [Hmim][Cl]'ün diğer iki IL'den daha reaktif bir yapı olduğu söylenebilir. Varılan bu sonucu destekleyen bir parametre de kimyasal reaksiyona eğilimin bir göstergesi olan kimyasal yumuşaklık parametresidir. Reaktivite açısından önemli bir gösterge olan kimyasal yumuşaklık, kimyasal sertlik ile ters bir etkiye sahip olduğu için tahmin edildiği üzere [Hmim][Cl]'de diğer iki IL'den nispeten daha büyük bir değere sahiptir. Bir molekülün sahip olduğu dipol moment değeri bir diğer önemli elektronik özelliktir. Tablo 4.4'te verilen dipol moment değerleri oldukça polar yapılar oldukları bilinen iyonik sıvıların bu özelliklerini ortaya koymaktadır. İyonik sıvılar gibi kutupsal sistemler için dipol moment büyüdükçe moleküller arası etkileşimler daha da güçlenmektedir.

Tablo 4.4. Grup I IL'lerin hesaplanan elektronik indeksleri

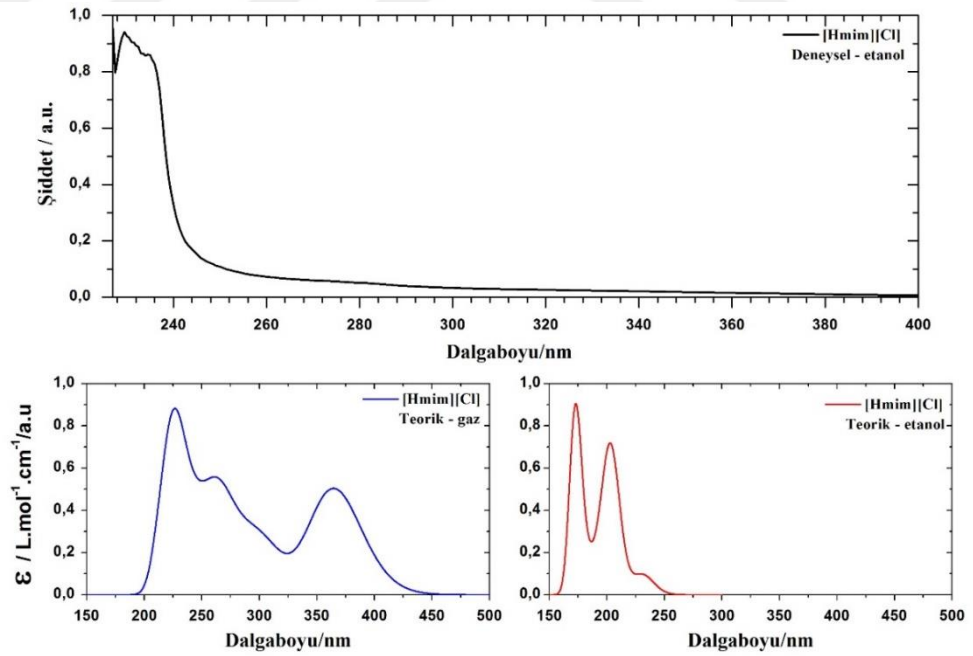
Elektronik indeksler	[Hmim][Cl]	[Hmim][BF ₄]	[Hmim][PF ₆]
Enerji (a.u.)	-962,384	-926,743	-1442,951
E _{HOMO} (eV)	-6,898	-7,561	-7,586
E _{LUMO} (eV)	-0,822	-0,878	-0,959
E _{HOMO-LUMO} (eV)	6,076	6,683	6,627
Kimyasal sertlik (η)	3,038	3,341	3,314
Kimyasal yumuşaklık (σ)	0,329	0,299	0,302
Kimyasal potensiyel (μ)	-3,860	-4,220	-4,272
Elektronegativite (χ)	3,860	4,220	4,272
Elektrofilik indeks (ω)	2,452	2,664	2,754
Dipol moment (Debye)	12,347	11,707	13,245

İyonik sıvıların HOMO, LUMO, HOMO–LUMO enerjileri ve reaktivite parametrelerinin IL'lere göre değişimlerinin daha iyi görülebilmesi adına ayrı bir grafik olarak Şekil 4.13'te sunulmuştur.

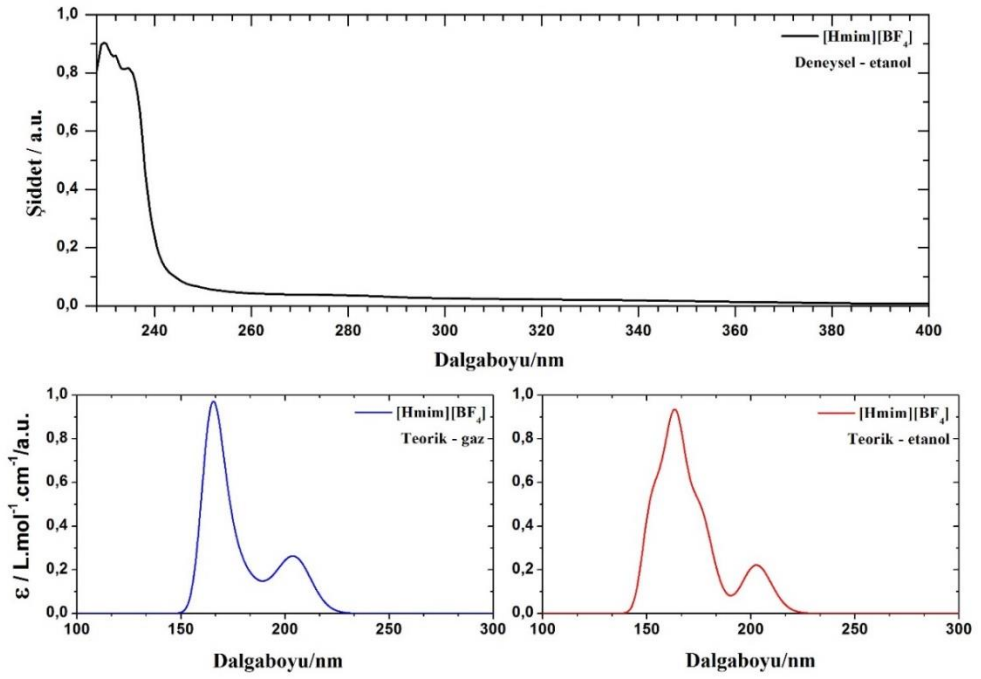


Şekil 4.13. Grup I IL'lerin reaktivite parametreleri

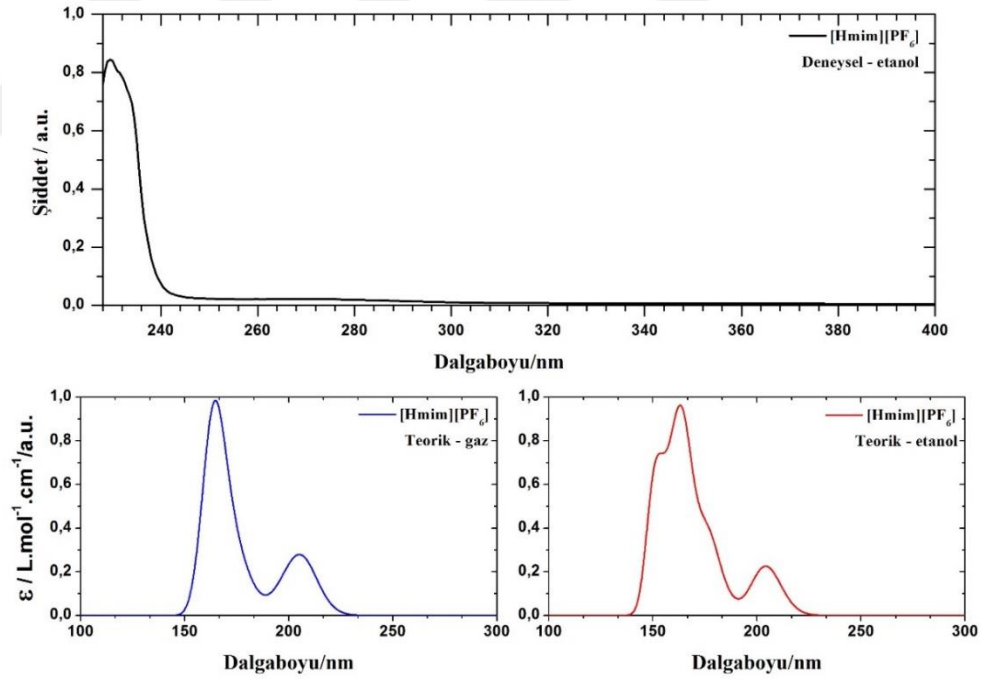
Grup I iyonik sıvılarının hem gaz fazında hem de etanol çözücüsünde hesaplanan teorik UV spektrumları, deney spektrumları ile birlikte Şekil 4.14-4.16'da verilmiştir. Hesaplanan dalga boyları, uyarılma enerjileri, osilatör frekansları ve IL'lerin elektronik geçişlerine ait ana katkılar Tablo EK A.2-4'te verilmiştir. İyonik sıvılar kromofor grup bulundurmadıkları için renksiz malzemelerdir. Bu nedenle saf iyonik sıvıların 350 nm üzerinde absorpsiyon yapmadıkları bilinmektedir [116]. Bu bilgiler doğrultusunda deneysel UV spektrumlarına bakıldığında, renksiz oldukları bilinen iyonik sıvılar için beklenen sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlar ayrıca kullanılan malzemelerin safsızlıklarının da iyi bir göstergesidir. Teorik spektrumlar incelendiğinde, meydana gelen tüm geçişlerin yine ultraviyole bölgede olduğu anlaşılmaktadır. Sadece [Hmim][Cl]'e ait piklerin diğer spektrumlara göre daha uzun dalga boylarında olduğu hatta gaz fazında yapılan hesaplamalarda görünür bölgeye yaklaştığı görülmektedir. Bu sonuç uyarılma için gereken enerjinin diğerlerine kıyasla daha az olduğunu gösterir ki sınır orbitallerinde bahsedilen [Hmim][Cl]'ün diğerlerine göre daha düşük gap değerine sahip olduğu sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.14. [Hmim][Cl]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu



Şekil 4.15. [Hmim][BF₄]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu



Şekil 4.16. [Hmim][PF₆]'in teorik ve deneysel UV spektrumu

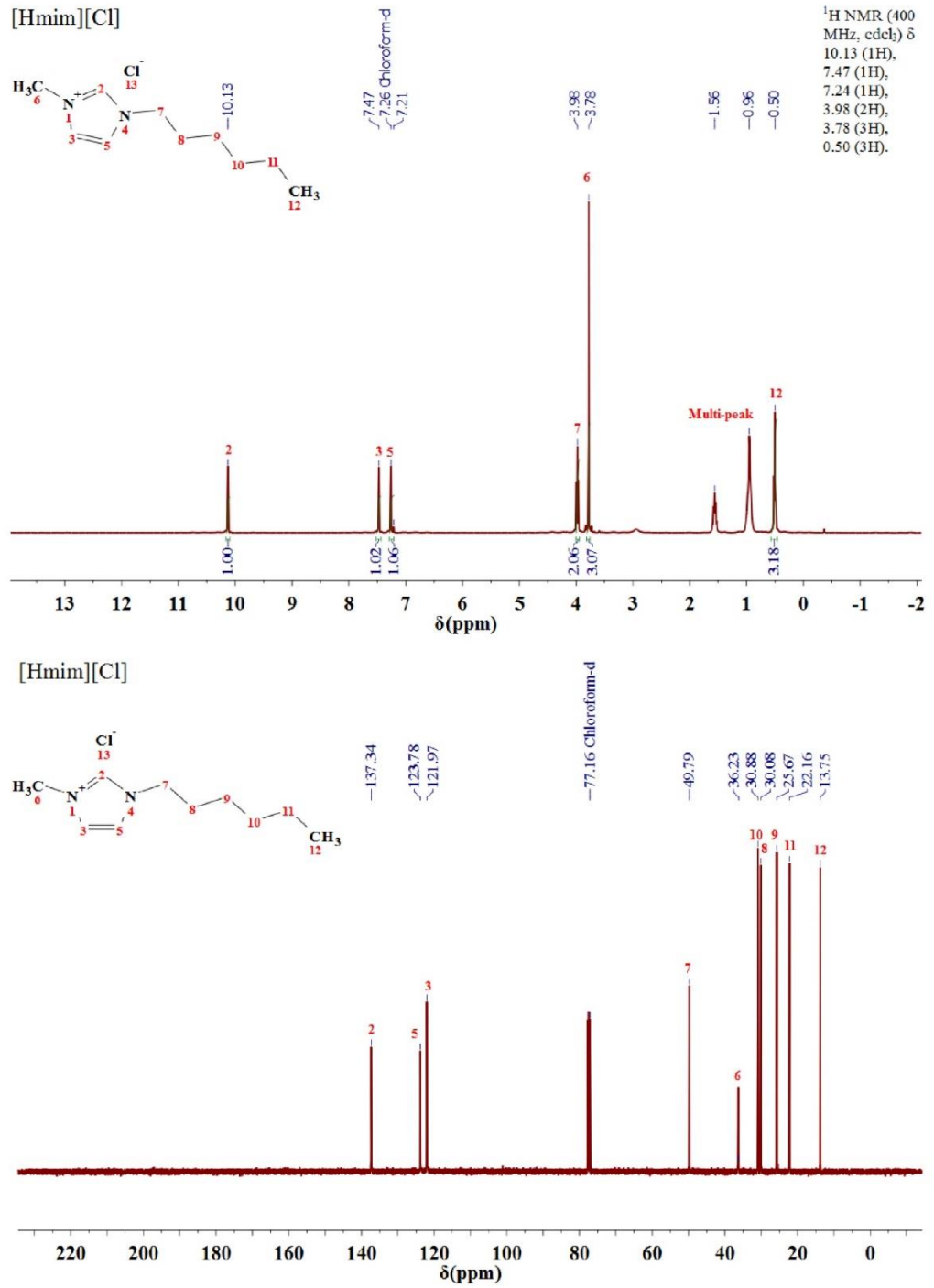
4.1.6. Nükleer Manyetik Rezonans ve Kimyasal Kaymalar

İyonik sıvıların yapısı ve dinamiği hakkında eşsiz bilgiler sağlaması açısından NMR spektroskopisi oldukça önemli bir spektroskopi tekniğidir. NMR spektroskopisinden çıkarılan yapısal bilgiler lokal katyon-anyon ve katyon-katyon konfigürasyonları ile ilgilidir. NMR spektroskopisi özellikle IL'lerde lokal yapıları anlamak için anahtar bir bileşen olan iyonlar arasındaki H-bağlanması hakkında benzersiz bilgiler sunduğu bilinmektedir.

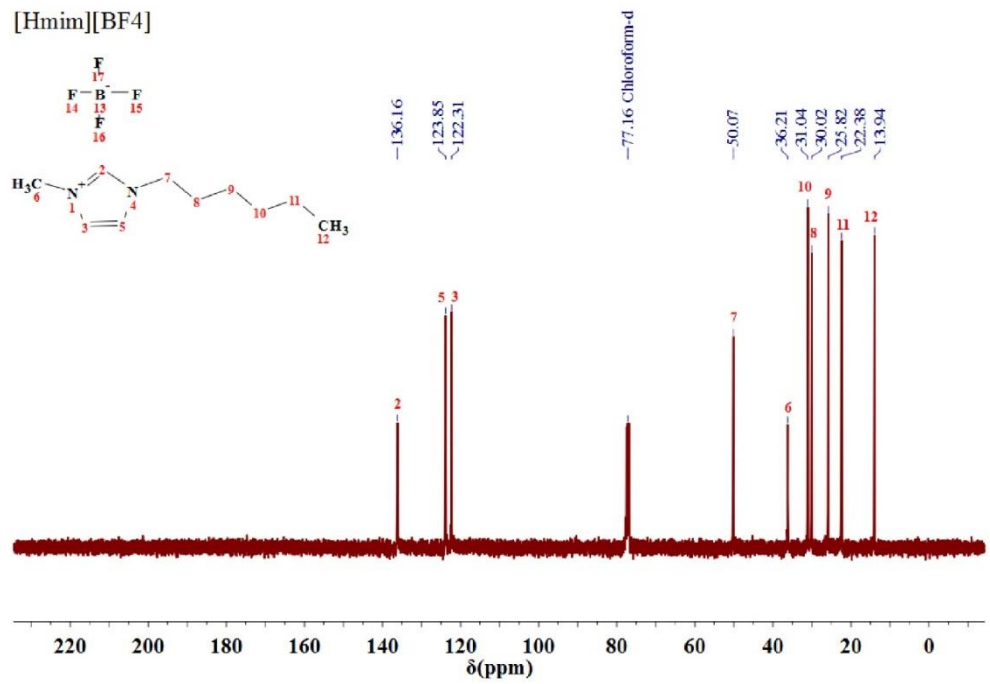
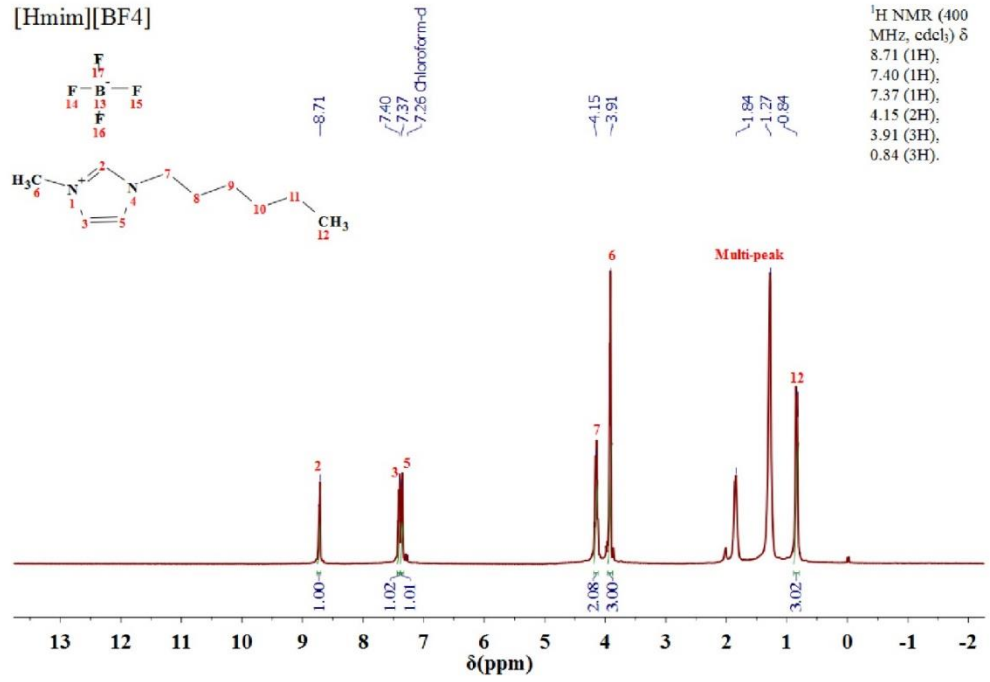
Grup I iyonik sıvılarına ait deneysel ^1H ve ^{13}C spektrumları Şekil 4.17-4.19'da, teorik spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Tablo EK A.5-6'da verilmiştir. Bu gruba ait tüm spektrumlar kloroform çözücü içerisinde alınmıştır. NMR spektrumları çizilirken pik okumalarına kolaylık sağlaması adına tüm spektrumların üzerine yapılar çizilmiş ve atomlara numara verilerek bu numaralara karşılık gelen pikler spektrum üzerinde işaretlenmiştir. Kimyasal kayma değerleri, hesaplanan integrasyon sonuçları ile birlikte ayrı bir tabloda vermek yerine yine okumanın daha kolay ve anlaşılır olması adına spektrum üzerinde verilmiştir.

İyonik sıvıların proton NMR spektrumları incelendiğinde, N1-C2-N3 bölgesindeki C2-H8 protonunun tüm IL'lerde en yüksek kimyasal kaymaya sahip olduğu görülmektedir. Sonrasında sırası ile halkada bulunan diğer hidrojenler, kuyruk kısmındaki ilk hidrojenler ve metil grubundaki hidrojenler gelmektedir. Kuyruk kısmında bulunan yani alkil zincirindeki hidrojenleri birbirinden ayırmak oldukça zor olduğu için bu protonlar multi-pik olarak işaretlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda, halkaya ait karbonlar beklenildiği üzere aromatik karbonların gözlendiği 120 ppm'in üzerinde gözlenmiştir. Kuyruktaki karbonlar ise yine beklenildiği gibi alkan karbonlarının gözlendiği 10-50 ppm aralığında tespit edilmiştir. Spektrumlarda göze çarpan en dikkat çekici sonuç, C2-H8 bağındaki protonun sadece [Hmim][Cl]⁻'de yüksek bir kimyasal kayma göstererek 10 ppm'in üzerinde gözlenmesidir. H8 protonunun bulunduğu kimyasal çevre (N1C2N3) nedeni ile diğer halka protonlarından daha yüksek bir kimyasal kayma göstermesi zaten beklenen bir durum olsa da [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆]'in spektrumlarında gözlenmeyip sadece [Hmim][Cl]⁻'de ortaya çıkan böylesi bir kaymanın [Cl]⁻ anyonu kaynaklı olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. H8'de gözlenen bu kayma, daha önceki hesaplama sonuçlarında üzerinde durulan ve C2-H8...Cl arasında H bağımlı işaret eden güçlü

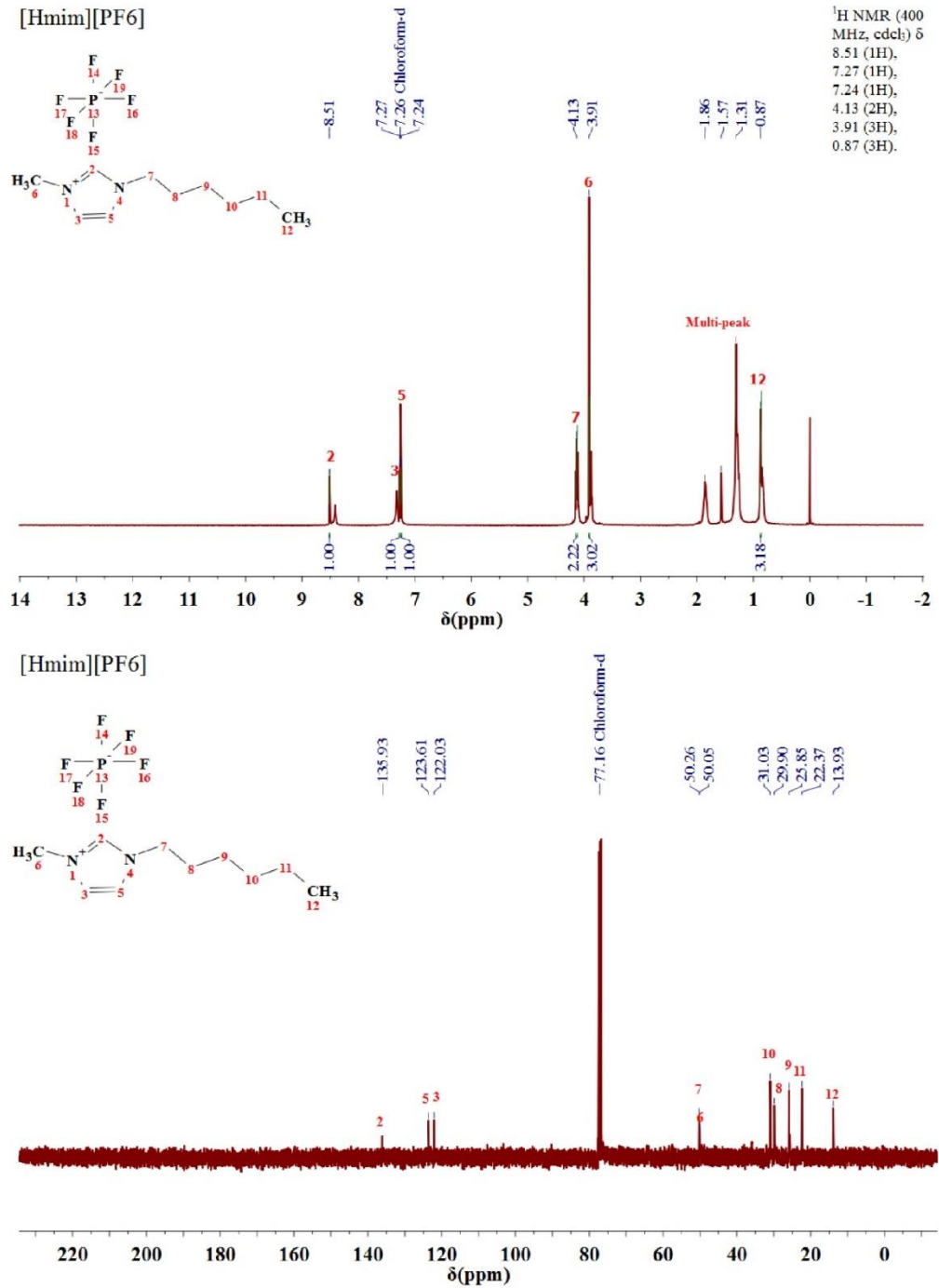
etkileşimi deneysel olarak ortaya koyması açısından oldukça önemli bir sonuçtur çünkü proton NMR’da gözlenen böylesi kaymalar H bağının en önemli karakteristiklerinden biri olarak kabul edilir [114]. Ayrıca, H bağının hem klasik hem de modern yorumuna göre X-H (burada X=C) gerilme frekansında gözlenen kırmızıya kayma ve aynı bağ için proton NMR’da ortaya çıkacak karakteristik bir sinyal H bağı oluşumunun temel işaretlerinden kabul edilir[110]. Titreşim analizlerinin deneysel kısmında gözlenmeyip teorik hesaplamalarında gözlenen kırmızıya kayma ile proton NMR’da gözlenen kimyasal kayma birleştirildiğinde, IR ve NMR sonuçları arasında beklenen korelasyon da sağlanmış bulunmaktadır [115]. Proton NMR’da H8 için gözlenen bu kayma hem titreşim hesaplamalarına ait sonuçlarla korelasyon sağlaması hem de C2-H8...Cl etkileşiminin bir H bağı oluşturduğunu gösteren diğer sonuçları doğrulaması açısından oldukça önemlidir. Bu kaymayı destekleyen bir çalışmada, Suarez ve ark. bütül zincirine sahip imidazol bazlı IL’ler ile ilgili yaptıkları çalışmada tez çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlara çok yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Aynı anyonların kullanıldığı söz konusu çalışmada [Cl]⁻ anyonu içeren IL için H8’in kimyasal kayma değeri hesaplamamız ile benzer bir sonuç ortaya koyarak 10 ppm’in üzerinde gözlenmiştir. Diğer iki anyon için de H8 kimyasal kayma değerleri çok benzer sonuçlar vermiştir [117]. C2-H8...Cl etkileşimi nedeni ile ortaya çıkan bu kimyasal kaymayı destekleyen başka bir çalışmada, Avent ve ark. imidazol bazlı katyon ve halojen anyonlarından ([Cl]⁻, [Br]⁻ ve [I]⁻) oluşan IL’lerde halka protonlarında gözlenen böylesi kaymaların H bağlarının kuvveti ve anyonların proton alma kabiliyetleri ile ilişkili olduğunu bildirmişlerdir [101]. Ayrıca söz konusu çalışmada katyon ve anyon arasında H bağı oluşumunun H8 atomunun yanı sıra H6 ve H7 atomları ile de meydana geldiği ancak en güçlü H bağının H8 ile olan etkileşimden kaynaklandığı bildirilmiştir. Bu sonuç tez çalışmamızda monomer bir yapı kullanmamızdan dolayı H6 ve H7 arasında meydana gelebilecek bir H bağına görebilmemiz açısından bir eksiklik olsa da söz konusu çalışmanın sonuçları yaptığımız optimize yapı hesaplamalarının doğruluğunu göstermesi açısından oldukça önemli ve destekleyici deneysel sonuçlardır.



Şekil 4.17. [Hmim][Cl]'ün deneysel ^1H ve ^{13}C spektrumları



Şekil 4.18. [Hmim][BF₄]'ün ¹H ve ¹³C spektrumları



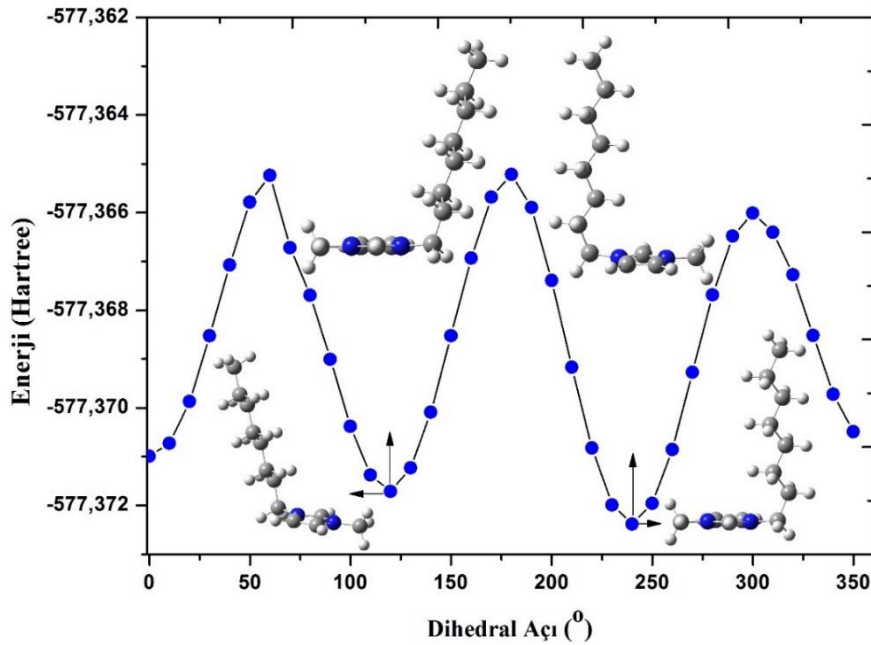
Şekil 4.19. [Hmim][PF₆]'in ¹H ve ¹³C spektrumları

4.2. Grup II İyonik Sıvılar

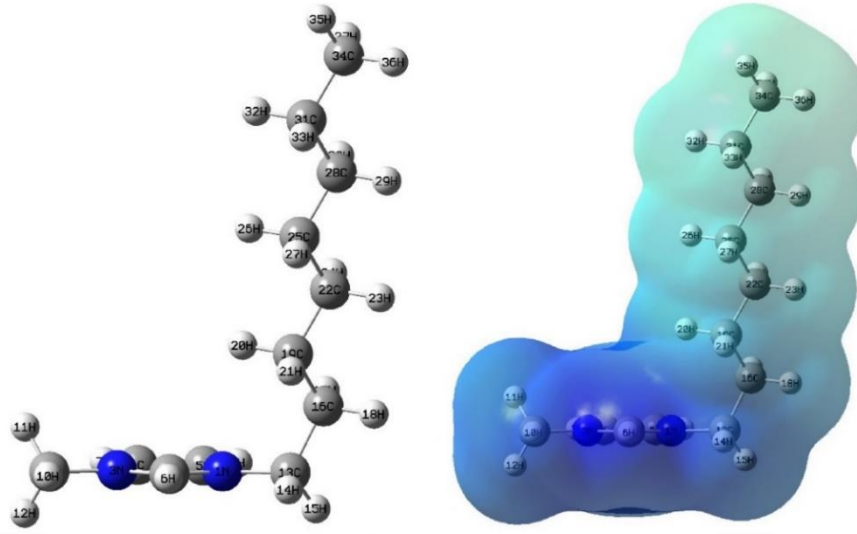
4.2.1. Optimize Yapı ve Yapısal Parametreler

İkinci grup iyonik sıvılar imidazol halkasına metil ve oktil gruplarının bağlanması ile oluşan 1-oktil-3-metilimidazolyum [Oimim]⁺ katyonunun klorür [Cl]⁻, tetrafloroborat [BF₄]⁻ ve heksaflorofosfat [PF₆]⁻ anyonları ile oluşturduğu 3 farklı iyonik sıvıdan meydana gelmektedir. Grup II IL'lerde birinci gruptan farklı olarak sadece katyonun kuyruk uzunluğu heksil boyutundan oktil boyutuna uzamıştır. Bu grup için yapılan hesaplamalarda, katyonun kuyruk uzunluğunun heksil boyutundan oktil boyutuna uzadığında anyonlarla olan mevcut etkileşimlerin ne şekilde etkileneceğinin görülmesi amaçlanmaktadır.

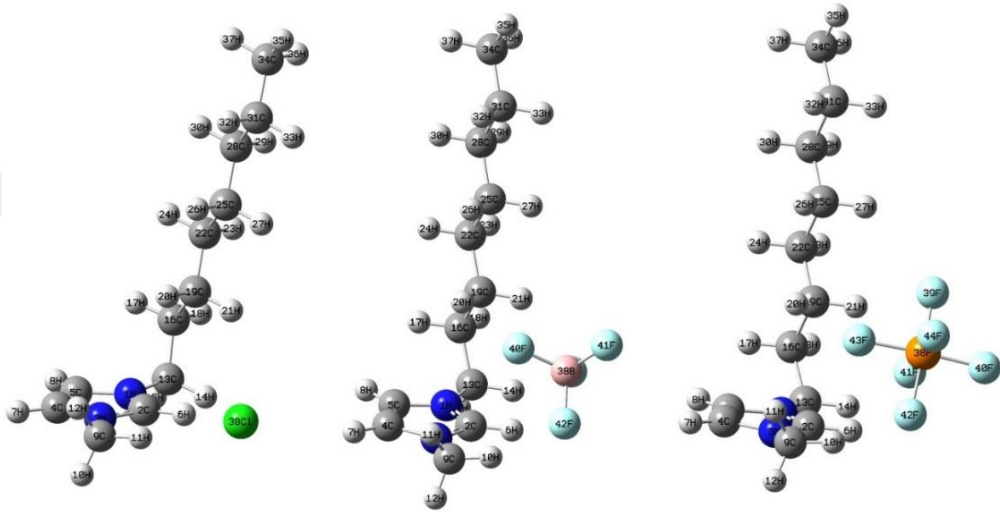
Grup II iyonik sıvılarının optimize yapı hesaplamaları Grup I için yapılan hesaplama prosedürü takip edilerek elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda [Oimim]⁺ katyonunun PEY sonucu ve minimum enerjili yapıları Şekil 4.20'de, katyonun PEY sonucuna göre en düşük enerjili yapının optimize geometrisi MEP yüzeyi ile birlikte Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20. [Oimim]⁺ katyonunun PEY yüzeyi, kararlı ve yarı kararlı yapıları



Şekil 4.21. [Omim]⁺ katyonunun optimize yapısı ve MEP yüzeyi



Şekil 4.22. Grup II IL'lerin optimize yapıları

Optimize yapıların verildiği Şekil 4.22'ye bakıldığında, [Cl]⁻ anyonunun birinci grupta olduğu gibi katyonun halka kısmında N1-C2-N3 çevresinde lokalize olduğu görülmektedir. Ancak [Cl]⁻ anyonunun aksine [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonları birinci gruptan farklı bir görüntü sergilemektedir. Birinci grupta halka üzerine yerleşen [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonları zincir uzunluğunun artması ile N1-C2-N3 bölgesine kayarak [Cl]⁻ anyonu ile nispeten benzer bir durum ortaya koymaktadır. Ayrıca bu iki anyonlu IL'de birinci grupta gözlenenin aksine zincirin halka üzerine bükülmediği de görülmektedir. İlk gruptan farklı olarak ortaya çıkan bu sonuçlar, [Omim]⁺ katyonunun [Hmim]⁺den

farkının sadece zincir uzunluğu olduğu dikkate alındığında bu durumun alkil zincirinin uzamasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç kuyruk uzunluğunun oktil boyutunda olduğunda $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ anyonlarının kuyruk ile olan etkileşimlerini heksile oranla oldukça azalttığını ortaya koymaktadır. $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ anyonlarının halka üzerinde neden C4 ve C5 karbonlarının olduğu bölgeye değil de C2 karbonunun olduğu bölgeye kaydıkları ise Grup I IL'lere ait yapısal parametreler ile ilgili kısımda detaylı bir şekilde bahsedilmiş olup bu durumun C4=C5 bağının homonükleer atomlardan oluştuğu için nötr olduğu, C2 karbonunun yaptığı bağların ise elektronegativitesi yüksek azot atomlarından dolayı daha pozitif olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştı. Anyonların bu iki katyon için ortaya koydukları eğilim, imidazol bazlı iyonik sıvılar ile ilgili daha önce yapılan çalışmalarda da tespit edilmiş bir durumdur [103].

Tablo 4.5. Grup II IL'lerin hesaplanan geometrik parametreleri

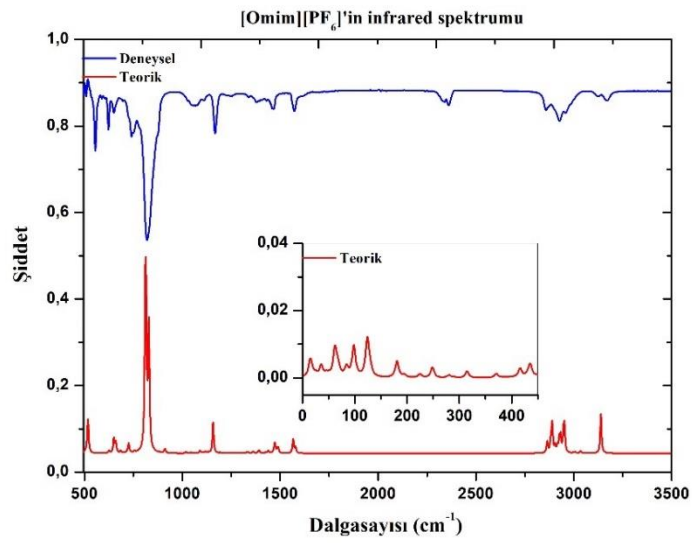
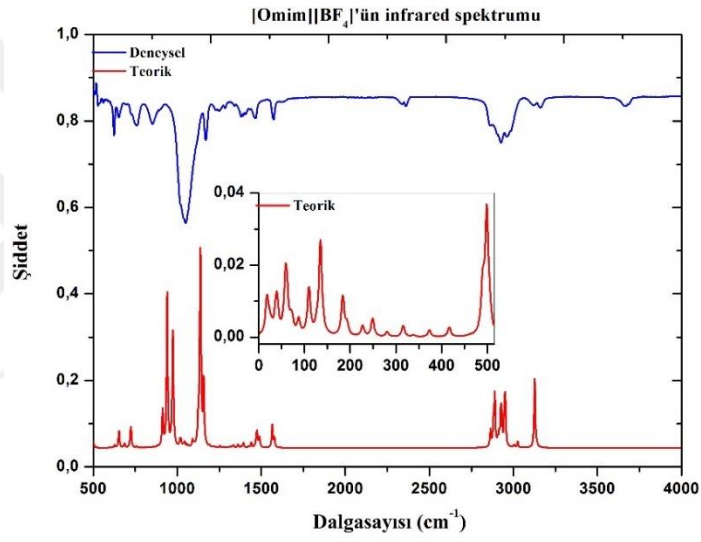
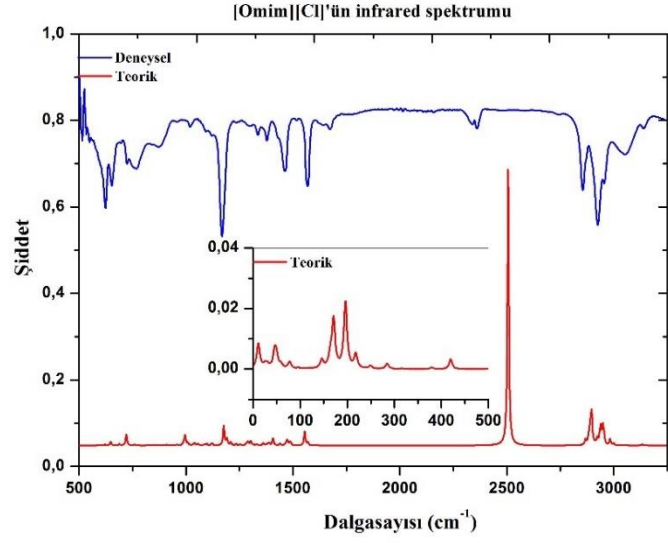
Seçilen Parametreler	[Omim][Cl]	[Omim][BF ₄]	[Omim][PF ₆]
Bağ uzunluklar (Å)			
C2-H6	1.12	1.08	1.08
H6...Cl	2.00		
H11...Cl	2.67		
H6...F39		2.18	
H6...F40		2.63	
H6...F41			2.19
H6...F42		2.15	2.14
H10...F42		2.21	2.28
H14...F39		2.55	
H14...F41			2.51
Dihedral açılar (°)			
C2N1C13C16	101.18	119.76	121.85
C25C28C31C34	179.76	179.82	179.95
N1C2H6...Cl	161.22		
Tireşimler (cm⁻¹)			
$\nu_{\text{C2-H6}}$	2505	3126	3138
ν_{CH3}	2981/2897	3024	3034
$\nu_{\text{C13-H}}$	2985	2994	2996
ν_{BF_4}		1136/973/940/722	
ν_{PF_6}			829/815/811
APT yükleri			
N1	-0.38	-0.36	-0.35
C2	0.62	0.53	0.52
N3	-0.31	-0.31	-0.31
C4	0.11	0.13	0.13
C5	0.10	0.12	0.12
C9	0.39	0.42	0.42
C13	0.36	0.36	0.36

İyonik sıvılara ait bazı geometrik parametreler ve spesifik titreşimler Tablo 4.5'te verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda üç IL'de kuyruğun dihedral açıları yaklaşık olarak 180° olarak bulunmuştur. Bu sonuç ilk gruptan farklı olarak $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ anyonlu IL'lerde kuyruğun doğrusal olduğunu yani halka üzerine bükülmediğini doğrulamaktadır. $[\text{Cl}]^-$ anyonlu IL'nin sözkonusu dihedral açı değerinde olduğu gibi birinci grupta aynı sonucun elde edildiği bir parametre de $[\text{Cl}]^-$ anyonu ile halka arasındaki açıdır. $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ 'de olduğu gibi $[\text{Omim}][\text{Cl}]$ 'de de 161° olarak hesaplanan bu açı değeri $[\text{Cl}]^-$ anyonunun $[\text{Omim}]^+$ ile düzlem dışı bir etkileşim içinde olduğunu göstermektedir. Söz konusu sonuçlar katyonun alkil zincirindeki uzamanın $[\text{Cl}]^-$ anyonunun konumunda herhangi bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Zincir uzunluğunun etkilemediği bir diğer parametre de C2-H6 bağıdır. Tablo 4.5'te verilen sonuçlardan görülebildiği gibi katyonun $[\text{Cl}]^-$ anyonu ile olan etkileşimi sonucunda söz konusu bağda olan uzama, $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ 'de hesaplanan bağ uzunluğu ile aynı olup diğer iki iyonik sıvının bağ mesafesinden daha uzundur. İlk grupta neredeyse aynı sonucun elde edildiği önemli bir diğer parametre de H6...Cl arasındaki mesafedir. Hesaplanan H6...Cl mesafesi 2.00 \AA uzunluğunda olup daha önce yapılmış deneysel çalışmalarda H bağı oluşumunda tespit edilen H...Cl uzunluğundan çok daha kısadır [118]. Bu sonuç ilk grupta olduğu gibi C2-H...Cl arasında yine güçlü bir etkileşimin olduğuna işaret etmektedir. Tablo 4.5'te verilen APT yükleri incelendiğinde en pozitif yükün yine C2 atomuna ait olduğu görülmektedir. C2 atomundaki pozitif yük anyonların bu grupta da bu bölgeyi neden tercih ettiklerini daha anlaşılır kılmaktadır.

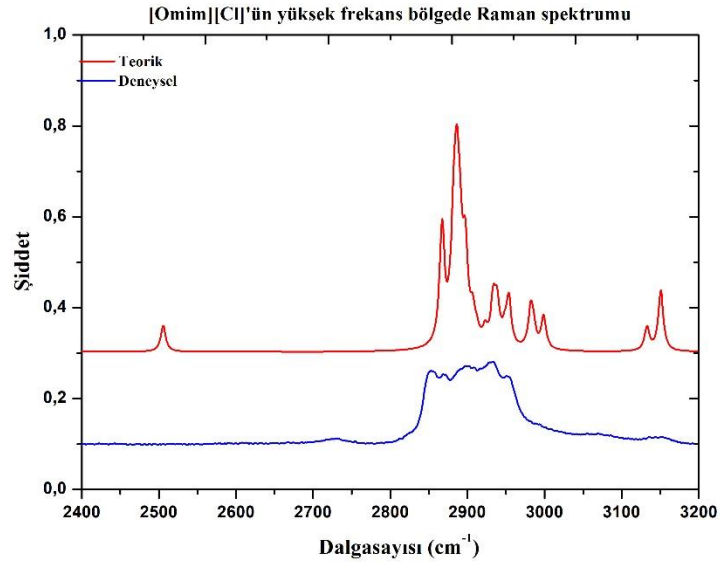
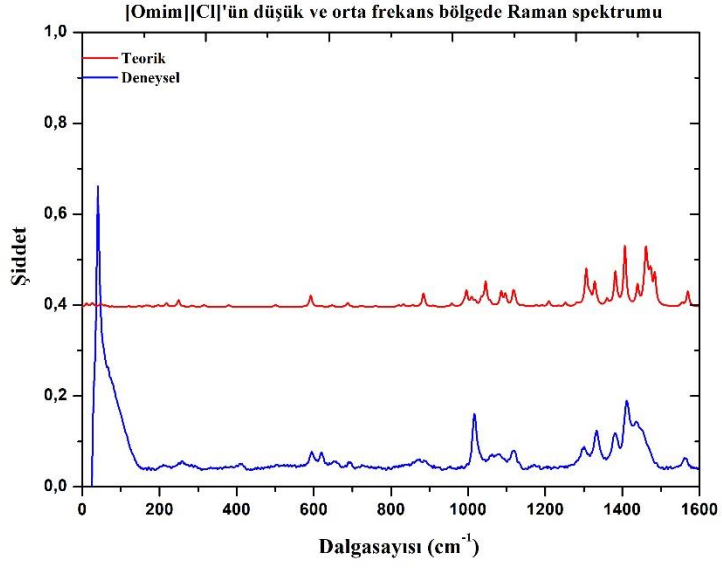
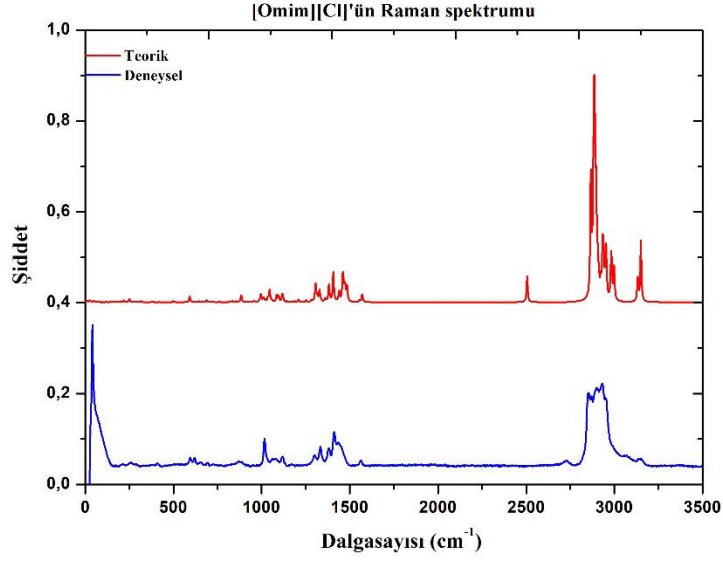
4.2.2. Titreşim Spektrumları ve Analizleri

Grup II iyonik sıvılarına ait infrared ve Raman spektrumları Şekil 4.23-4.26'da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, $[\text{Omim}][\text{Cl}]$ 'ün teorik IR spektrumunda 2505 cm^{-1} 'de çok şiddetli bir pik olduğu görülmektedir. Teorik Raman spektrumunda da gözlenen bu pik deneysel spektrumda tespit edilememiştir. $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ 'ün spektrumları ile oldukça benzerlik gösteren bu sonucun C2-H6 bağına ait gerilme piki olduğu ve söz konusu pikin $[\text{Cl}]^-$ anyonundan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Grup I ile neredeyse aynı konfigürasyon sergileyen $[\text{Cl}]^-$ anyonunun halkanın C2-H6 bölgesine diğer iki anyona kıyasla daha çok yaklaşarak ilk grupta olduğu gibi söz konusu bağı gerilme titreşiminde önemli ölçüde kaymaya neden olması beklenen bir durumdur. Önceki bölümde, C2-H frekansındaki kırmızıya kaymanın C2-H...Cl

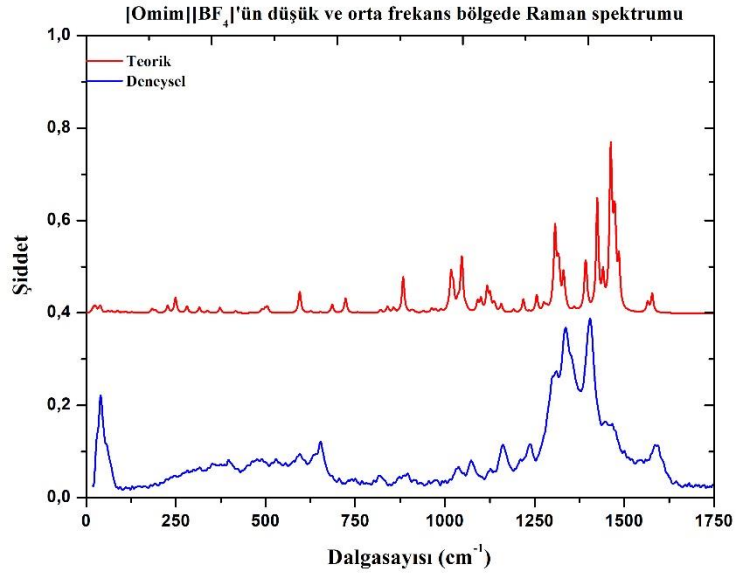
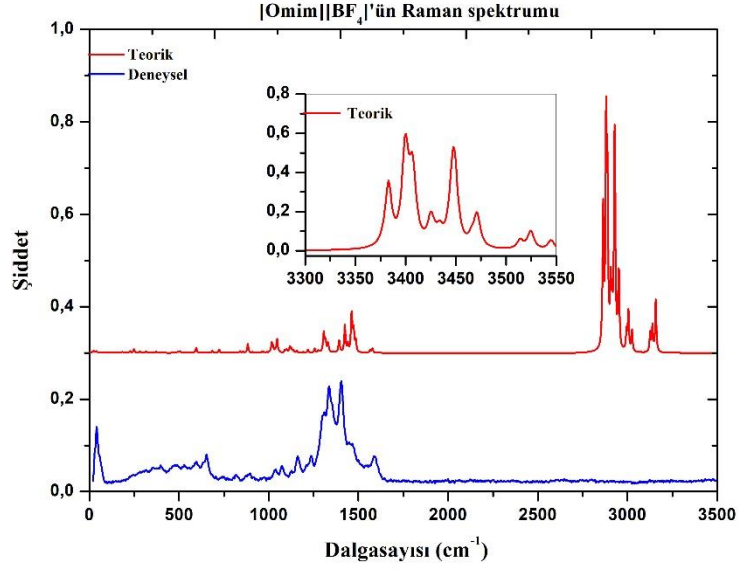
arasında meydana gelen ve H bağı olduğu düşünölen etkileşimden kaynaklandığı sonucuna varılmıştı. [Hmim][Cl]⁻'de olduğu gibi [Omim][Cl]⁻'ün teorik spektrumlarında da gözlenen bu kaymaların C2-H...Cl arasındaki H bağı etkisiyle meydana geldiğini destekleyen çalışmalar varılan bu sonuçları doğrulamaktadır. Söz konusu çalışmalarda C2-H frekansında meydana gelen kaymalar H bağıının önemli işaretlerinden biri olarak görölmektedir [119–123]. Verma ve ark. oktil uzunluğuna sahip imidazol ve pridin bazlı IL'ler ile yaptıkları çalışmalarında halojen anyonu kaynaklı C-H gerilme pikinde meydana gelen böylesi bir kaymayı oldukça düşük dalgasayılarında tespit etmişlerdir [124]. Bu grupta [Cl]⁻ anyonu ile benzer bir konfigürasyon gösteren [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlarının C2-H6 bağıının gerilme modunda [Cl]⁻ anyonunun neden olduğu kaymaya benzer bir etkiye neden olmadıkları ilgili spektrumlardan görölmektedir. Bu sonuç [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlarının birinci gruptan farklı olarak buldukları konumun C2-H6 bağıının bağı uzunluğunda olduğu gibi titreşim modunda da önemli bir değışikliğe neden olmadığını ortaya koymaktadır. Ayrıca [Omim][BF₄] ve [Omim][PF₆]'e ait spektrumlarda, 1000 cm⁻¹ civarında ve 800 cm⁻¹ üzerinde teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak gözlenen şiddetli piklerin anyonlara ait gerilme pikleri olduğu tespit edilmiştir. Teorik IR spektrumlarından okunabilecek bir diğere bilgi de 0-500 cm⁻¹ aralığında gözlenen anyon-kasyon etkileşimlerini gösteren titreşimlerdir. Bu bölgeye ait titreşimler [BF₄]⁻ anyonunun kasyon ile daha çok etkileşim içinde olduğunu göstermektedir.



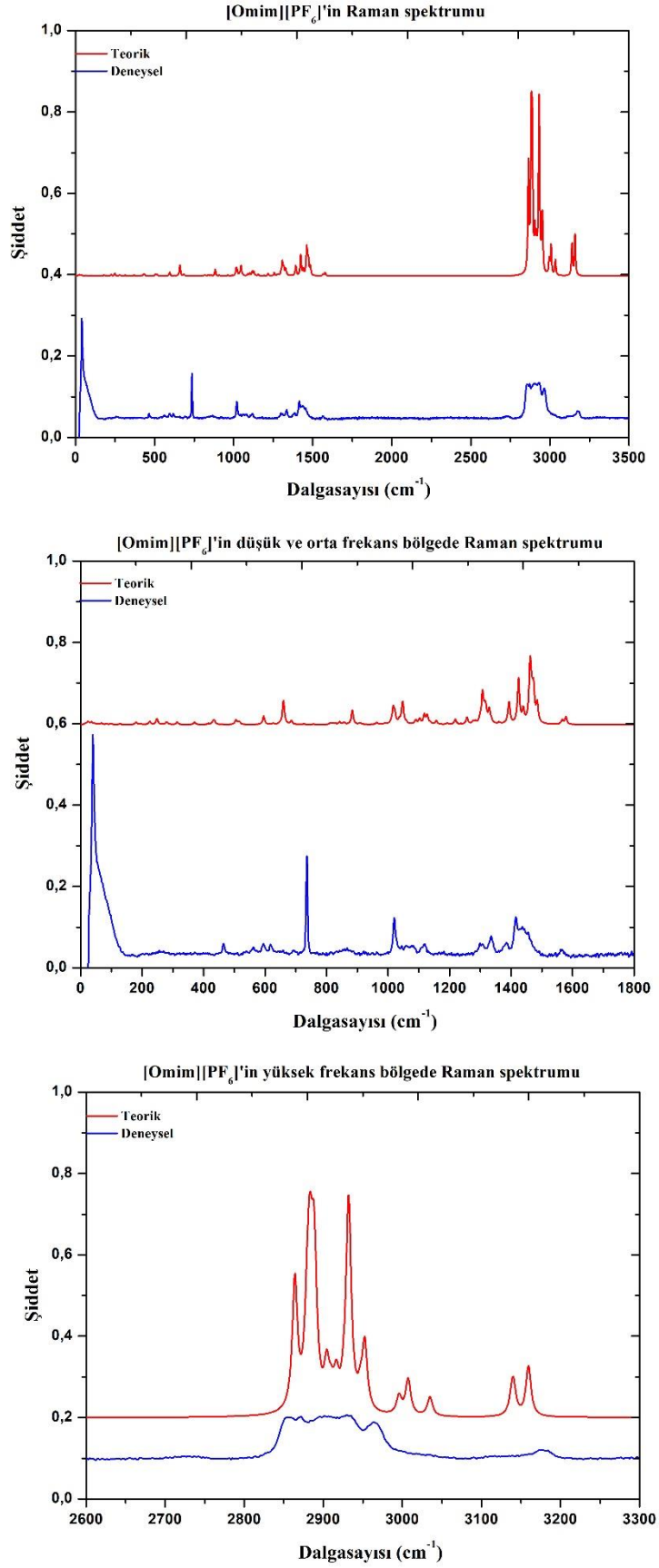
Şekil 4.23. Grup II IL'lerin teorik ve deneysel infrared spektrumları



Şekil 4.24. [Omim][Cl]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları



Şekil 4.25. [Omim][BF₄]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları

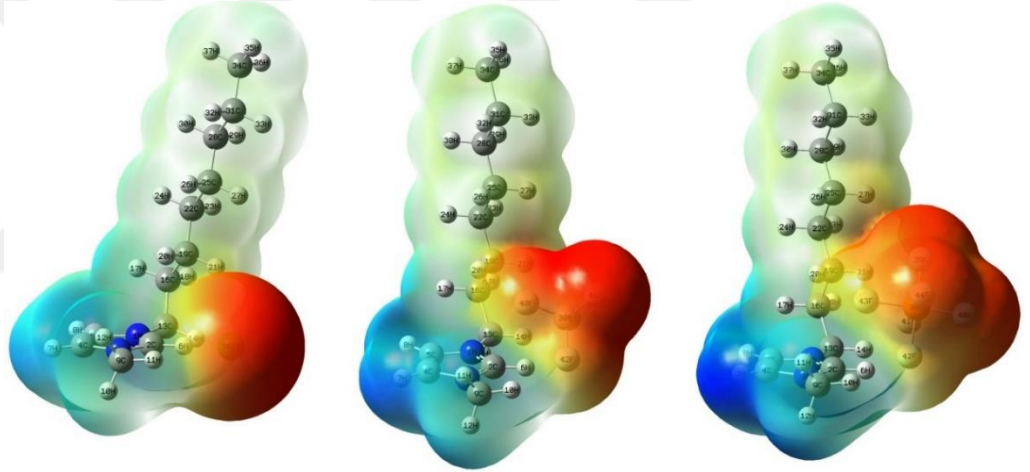


Şekil 4.26. [Oimim][PF₆]'in teorik ve deneysel Raman spektrumları

4.2.3. Elektronik ve Elektrostatik Özellikler

4.2.3.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi

Grup II iyonik sıvılarının MEP yüzeyleri Şekil 4.27’de verilmiştir. İyonik sıvılarda katyon elektrofilik pozitif yük merkezi olduğu için mavi renk ile temsil edilmiş olup pozitif yükün esas kaynağı olan halka üzerinde özellikle de N1-C2-N3 çevresinde maviliğin daha da yoğunlaştığı görülmektedir. Anyon ise bilindiği üzere nükleofilik negatif yük merkezi olup kırmızı renk ile temsil edilmiştir. $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ anyonlarının birinci grup iyonik sıvılarda buldukları konumlarının değişmesi ile birlikte pozitif ve negatif yük merkezleri arasındaki geçişlerin daha da belirginleştiği Şekil 4.27’de görülmektedir.



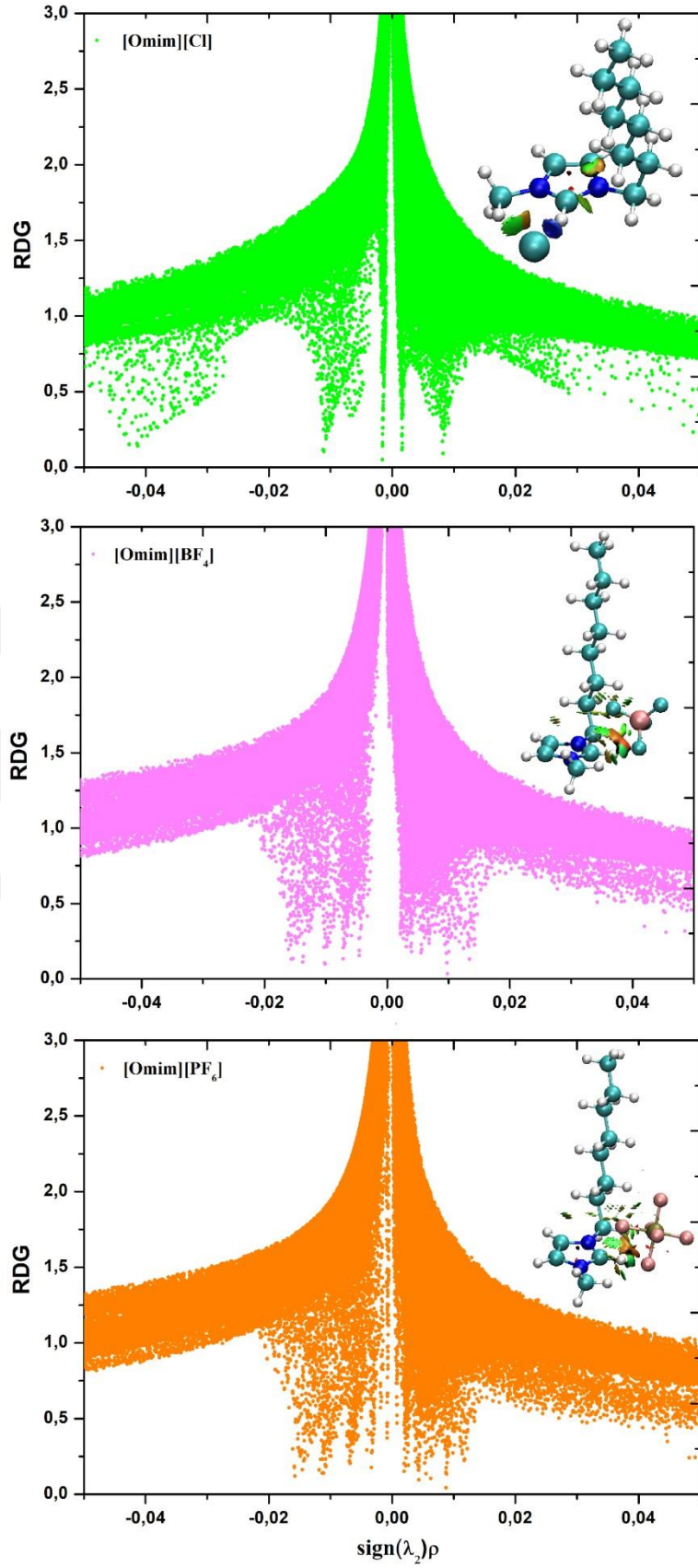
Şekil 4.27. Grup II IL’lerin MEP yüzeyleri

4.2.3.2. Zayıf etkileşim analizleri

İyonik sıvılara ait zayıf etkileşimleri görme imkânı sunan RDG grafikleri ve VMD görüntüleri Grup II IL’ler için elde edilmiş olup Şekil 4.28’de verilmiştir. Üç IL’nin RDG grafikleri incelendiğinde, güçlü etkileşimlerin varlığını gösteren $\lambda_2 < 0$ bölgesinde sadece $[\text{Omim}][\text{Cl}]$ ’de bir pik olduğu görülmektedir. $[\text{Omim}][\text{Cl}]$ ’ün VMD görselinde bu güçlü etkileşimi temsil eden mavi renkli bölgenin C2-H6...Cl arasında ortaya çıktığı dikkate alındığında RDG grafiğinin $\lambda_2 < 0$ bölgesinde ortaya çıkan pikin $[\text{Cl}]^-$ anyonu kaynaklı hidrojen bağı piki olduğu anlaşılmaktadır. Hem RDG grafiğinde

hem de VMD görselinde C2-H6...Cl arasındaki güçlü etkileşimi ortaya koyan sonuçlar, [Omim][Cl]'ün geometrik parametreler kısmında ve titreşim analizlerinde bahsedilen C2-H...Cl arasındaki H bağımlı destekleyen önemli bir teorik sonuçtur. Bu sonuç ayrıca [Omim][Cl] ile [Hmim][Cl]'den elde edilen sonuçların benzerliğini bir kez daha ortaya koyması bakımından da dikkat çekicidir. Bu güçlü etkileşim dışında üç yapının tümünde de VDW etkileşimlerinin yoğun bir şekilde bulunduğu Şekil 4.28'de görülmektedir. Siterik etki kaynaklı itmelerin ise beklenildiği üzere en fazla görüldüğü iyonik sıvı [Omim][PF₆]'dir.





Şekil 4.28. Grup II IL'lerin RDG grafikleri ve zayıf etkileşim bölgeleri

4.2.4. Topoloji Analizi

Topoloji analizleri iyonik sıvılarda katyon ve anyon arasında kritik noktalardaki bağların varlığı ve doğası hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Grup II IL'ler için topoloji analizlerinden elde edilen bazı parametreler ve değerleri Tablo 4.6'da, bu parametrelerin detayları ve değerlerin ait olduğu kritik noktalar Tablo EK.B.1 ve Şekil EK.B.1-3'te sırası ile verilmiştir.

Topoloji analizi sonuçları incelendiğinde, güçlü etkileşimlere karşılık gelen CP(3, -1) (BCP)'nin üç iyonik sıvıda da ortaya çıktığı görülmektedir. [Omim][Cl] 'ün sahip olduğu CP(3,-1)'ler, Şekil EK B.1.'den görüldüğü üzere C2-H6...Cl ve Metil...Cl bölgelerinde ortaya çıkmıştır. İki CP(3,-1) için de $\nabla^2\rho(r)$ 'nin işaretinin pozitif olduğu H(r)'nin işaretinin ise sadece C2-H6...Cl arasındaki BCP'de negatif olduğu Tablo EK.B.1.'den görülmektedir. [Omim][Cl] 'ün söz konusu topoloji parametreleri, [Hmim][Cl]'ün sonuçları ile aynı olup C2-H6...Cl ve Metil...Cl bölgelerindeki etkileşim türünün kapalı kabuk etkileşimi olduğunu, özel olarak C2-H6...Cl arasında meydana gelen etkileşimin kısmi kovalent doğaya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. C2-H6...Cl arasındaki etkileşimin $|V(rBCP)|/G(rBCP)$ oranı ise 1.248'dir. Etkileşimin doğasını temsil etmesi açısından önemli bir parametre olan $|V(rBCP)|/G(rBCP)$ oranı sadece bu etkileşim için $|V(rBCP)|/G(rBCP)>1$ 'dir. Bu sonuç söz konusu bağın orta derece kısmi kovalent karakterde olduğunu göstermektedir. Hidrojen bağı gibi güçlü etkileşimlerin varlığına işaret eden CP(3,-1)'in enerji değeri [Omim][Cl]'de -11.811 kcal/mol, [Omim][BF₄] ve [Omim][PF₆]'de sırası ile -16.506 kcal/mol ve -16.099 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların detayları için Tablo EK.B.1'e baktığımızda yine birinci grup iyonik sıvılarda gözlenen tabloya benzer bir durum ortaya çıktığı görülmektedir. [Omim][Cl]'ün E_{HB} değeri diğer iki iyonik sıvının E_{HB} değerinden küçük olsa da toplam enerjiye katkının neredeyse tümü C2-H6...Cl bölgesindeki etkileşimden gelmektedir. Bu büyük katkıyı sağlayan etkileşim [Omim][Cl]'ün RDG analizinde $\lambda_2<0$ bölgesinde gözlenen çekici etkileşimler ile de koreledir. Söz konusu etkileşimin enerji değeri E_{HB}<12,0 kcal/mol olması nedeniyle de zayıf bir hidrojen bağına işaret etmektedir. [Omim][BF₄] ve [Omim][PF₆]'in E_{HB} değerleri [Omim][Cl]'den büyük olsa da çok sayıda C-H...F katkısını içermektedir. Bu durum her bir C-H...F katkısını, tek başına C2-H6...Cl etkileşimi kadara güçlü kılmassa da toplamdaki enerjiyi orta derecede bir hidrojen bağı gücüne ulaştırmaktadır. Ayrıca kafes kritik noktasına (CCP)

karşılık gelen CP (3, +3), hem [Omim][BF₄]'ün hem de [Omim][PF₆] 'in Tablo 4.6 ve Tablo EK.B.1'de verilen topoloji analizi sonuçlarında görülebilmektedir. Bu sonuç, [Hmim][BF₄] ve [Hmim][PF₆]'in geometrik parametrelerinde belirgin bir şekilde gözlenen kafes oluşumunun [Omim][BF₄] ve [Omim][PF₆]'in yapı parametrelerinde gözlenmemiş olsa da bu iki iyonik sıvının özellikle de [Omim][PF₆]'in kafes oluşumuna eğilimli oldukları şeklinde yorumlanabilir.

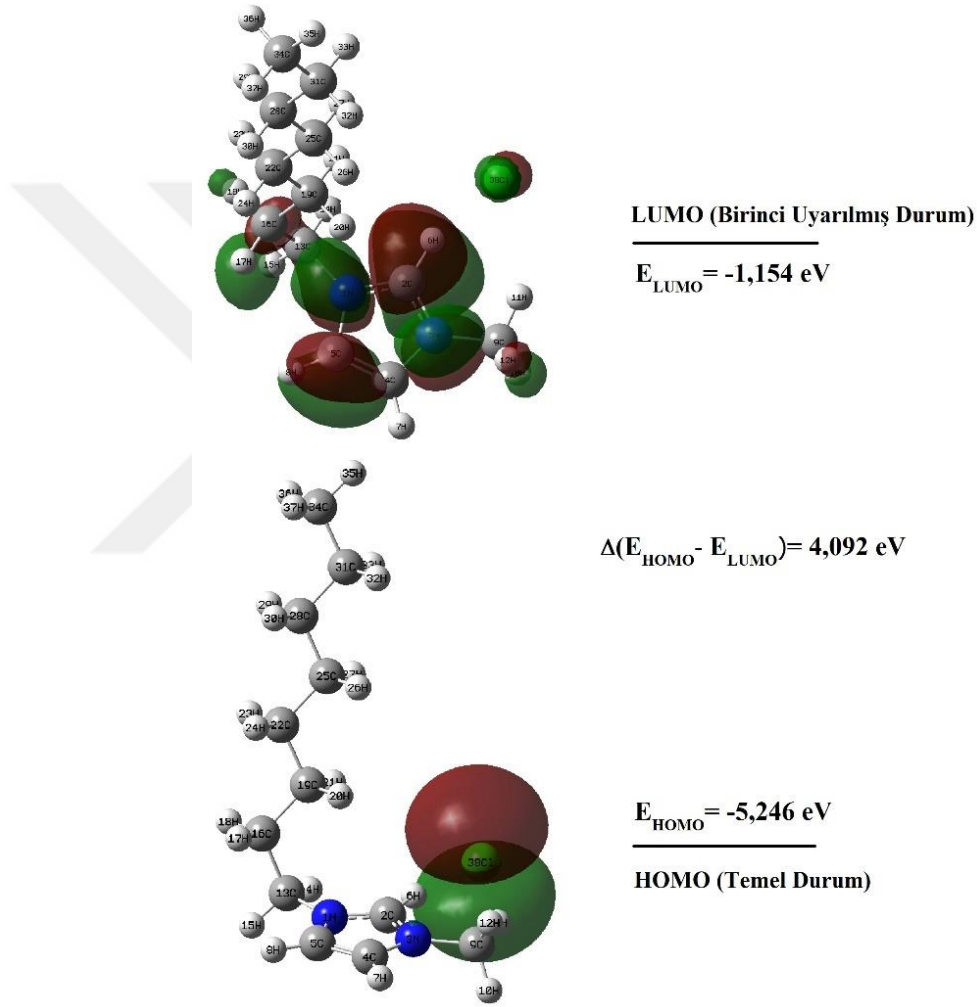
Tablo 4.6. Grup II IL'lerin bazı topoloji parametreleri

ILs	CPs	Toplam E _{HB} (kcal/mol)
[Omim][Cl]		
	(3,-1)	-11.811
	(3,+1)	-28.541
[Omim][BF ₄]		
	(3,-1)	-16.506
	(3,+3)	-0.352
[Omim][PF ₆]		
	(3,-1)	-16.099
	(3,+3)	-2.703

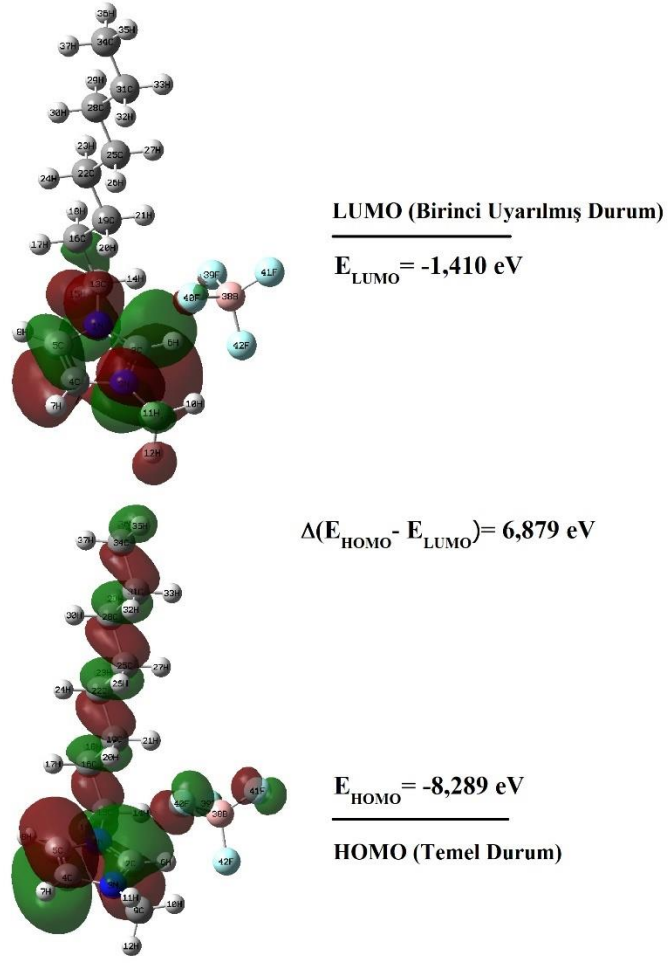
4.2.5. UV Spektrumlar ve Elektronik Geçişler

Grup II iyonik sıvılarının sınır orbitalleri ve enerjileri Şekil 4.29-4.31'de verilmiştir. [Omim][Cl] için HOMO tamamen [Cl]⁻ anyonu üzerinde iken LUMO halka üzerinde lokalize olmuştur. [Omim][BF₄] ve [Omim][PF₆]'in HOMO seviyeleri neredeyse tümüyle katyon üzerinde bulunurken LUMO ise katyonda pozitif yükünün merkezi olan halka üzerinde lokalizedir. Sınır orbitalleri üzerinde zincir uzunluğunun bir değişim meydana getirip getirmediğini anlamak için Grup I ve Grup II'nin sınır orbitalleri birlikte değerlendirildiğinde, bu uzamanın sınır orbitalleri ve doğal olarak enerjileri üzerinde önemli değişimlere neden olduğu anlaşılmaktadır. Bu değişimlerden biri HOMO seviyesinde görülmektedir. [Hmim][Cl]'de HOMO yoğun olarak anyon üzerinde bulunmakla birlikte halka üzerinde de dağılım göstermekteydi. [Omim][Cl]'nün HOMO görüntüsüne baktığımızda ise HOMO'nun tamamen anyon üzerinde lokalize olduğu görülmektedir. Bir diğer önemli fark ise hem Şekil 4.29 hem de Tablo 4.7'de verilen HOMO-LUMO enerji aralığında gözlenmektedir. Birinci grupta diğer iki iyonik sıvıya göre zaten küçük olan [Hmim][Cl]'ün HOMO-LUMO

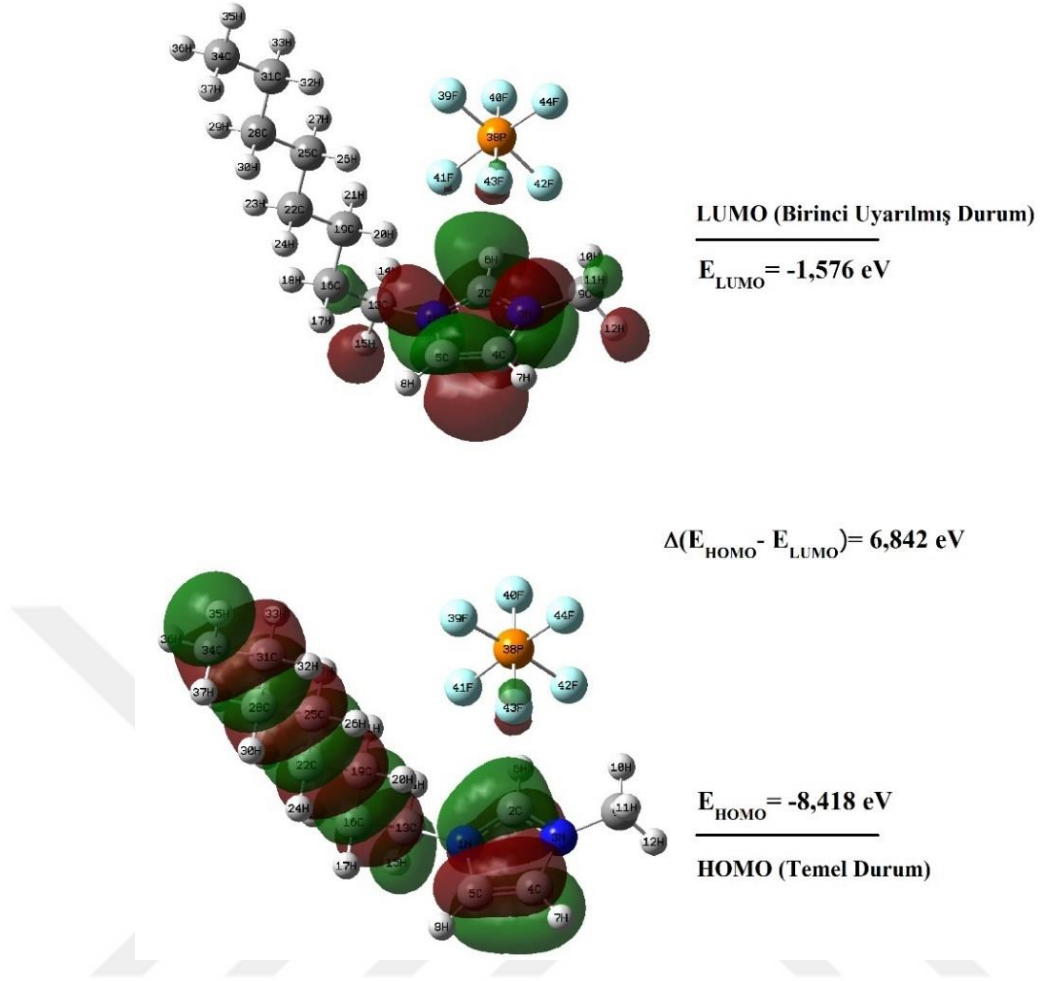
enerji aralığı zincir uzunluğunun artması ile [Omim][Cl]'de daha da küçüldüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, zincir uzunluğunun heksil boyutundan oktil boyutuna uzadığında, [Cl]⁻ anyonu içeren IL'lerin anyon-kasyon etkileşimlerinin önemli etkilerinin gözlemlendiği N1-C2-N3 bölgesindeki C2-H6 bağının uzunluğu ve titreşim frekansı üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmazken elektronik seviyelerinde önemli değişikliklere neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.29. [Omim][Cl]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri



Şekil 4.30. [Oxim][BF₄]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri



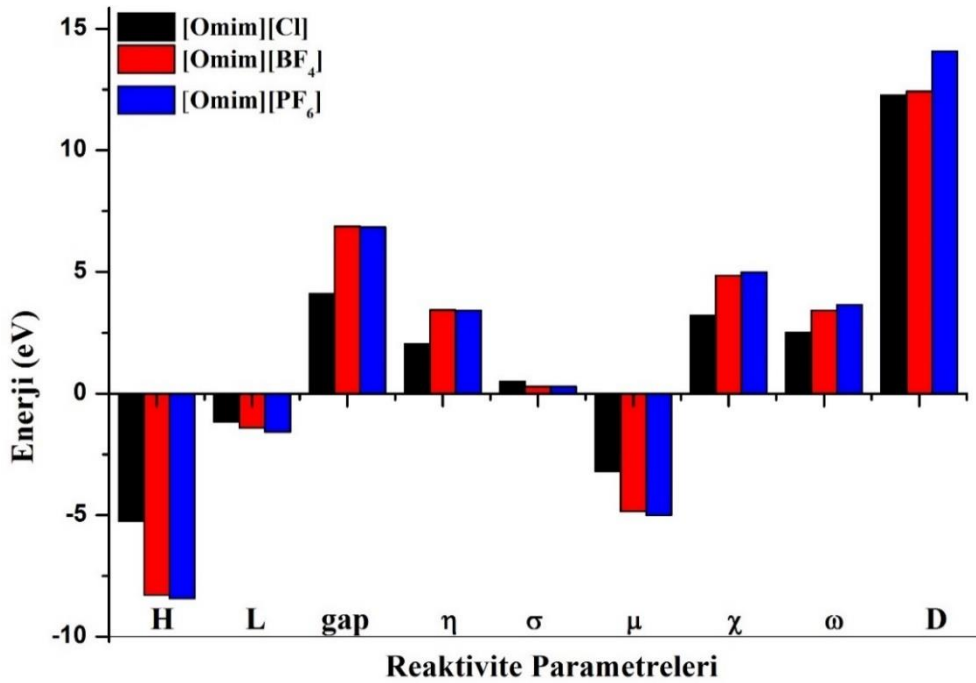
Şekil 4.31. [Omim][PF₆]'in sınır orbitalleri ve enerjileri

Sonuç olarak, [Cl]⁻ anyonu içeren IL'lerde alkil zinciri heksil boyutundan oktil boyutuna uzadığında, HOMO-LUMO enerji aralığı ile ters orantılı olarak değişen kimyasal reaktivitenin oldukça artacağı anlaşılmaktadır. Kimyasal reaktivite ile ilgili bir parametre olan ve kimyasal kararlılığı ifade eden kimyasal sertlik indeksinin [Omim][Cl] için hesaplanan değeri Tablo 4.7'de verilmiştir. [Omim][Cl]'ün kimyasal sertlik değeri [Hmim][Cl]'ün kimyasal sertlik değerinden çok daha küçüktür ve bu sonuç zincir uzunluğuna bağlı olarak reaktivite meydana gelen değişim ile ilgili varılan sonucu teyit etmektedir. [Omim][BF₄] ve [Omim][PF₆]'in sınır orbitalleri ve enerjileri de birinci grupta olduğundan farklı bir durum ortaya koymaktadır. Özellikle HOMO'nun katyonun halka kısmı ile birlikte zincirde de dağılım göstermesi zincir uzunluğuna bağlı olarak ortaya çıkan yeni bir durumdur. Ayrıca bu iki anyonlu IL'lerin HOMO-LUMO enerji aralıklarının birinci gruba kıyasla az da olsa daha da arttığı hem Şekil 4.30-31 hem de Tablo 4.7'ten görülmektedir. Bu sonuçlar zincir uzunluğunun

heksil boyutundan oktil boyutuna uzamasının $[Cl]^-$ anyonu gibi halojen içeren iyonik sıvıların reaktivitesini daha da arttırırken $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ gibi daha hacimli anyonlar içeren IL'lerin ise kararlılığını arttırdığını göstermektedir. Ayrıca, IL'lerin kimyasal reaktivite parametreleri arasındaki ilişki Şekil 4.32'de verilen grafik yardımıyla daha iyi bir şekilde görülebilmektedir.

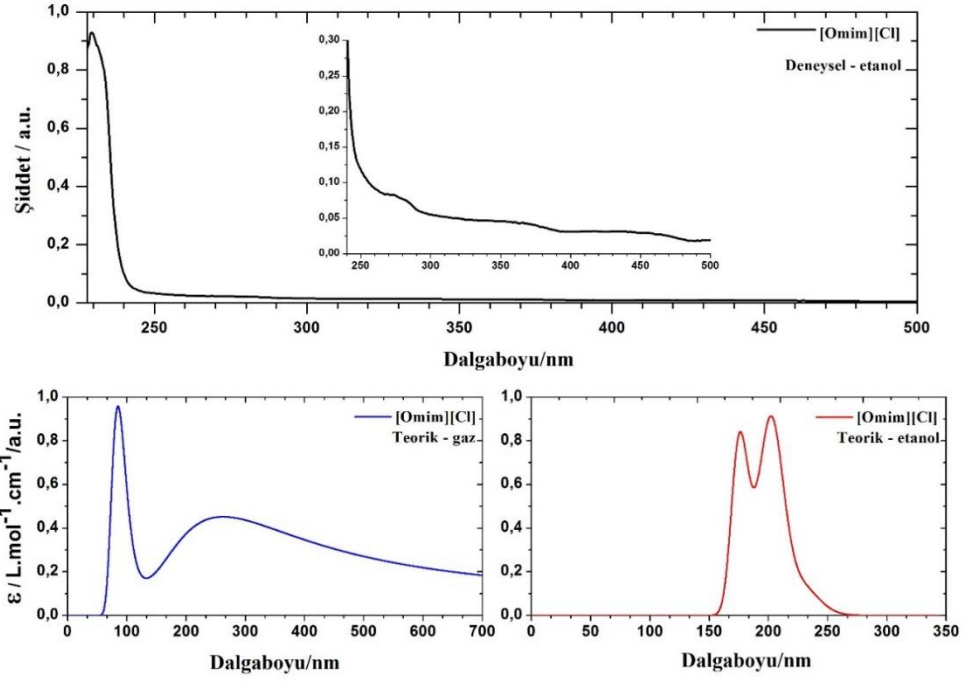
Tablo 4.7. Grup II IL'lerin hesaplanan elektronik indeksleri

Elektronik indeksler	[Omim][Cl]	[Omim][BF ₄]	[Omim][PF ₆]
Enerji (a.u.)	-1041,032	-1005,397	-1521,605
E _{HOMO} (eV)	-5,246	-8,289	-8,418
E _{LUMO} (eV)	-1,154	-1,410	-1,576
E _{HOMO-LUMO} (eV)	4,092	6,879	6,842
Kimyasal sertlik (η)	2,046	3,440	3,421
Kimyasal yumuşaklık (σ)	0,489	0,291	0,292
Kimyasal potensiyel (μ)	-3,200	-4,849	-4,997
Elektronegativite (χ)	3,200	4,849	4,997
Elektrofilik indeks (ω)	2,503	3,419	3,650
Dipol moment (Debye)	12,278	12,428	14,075

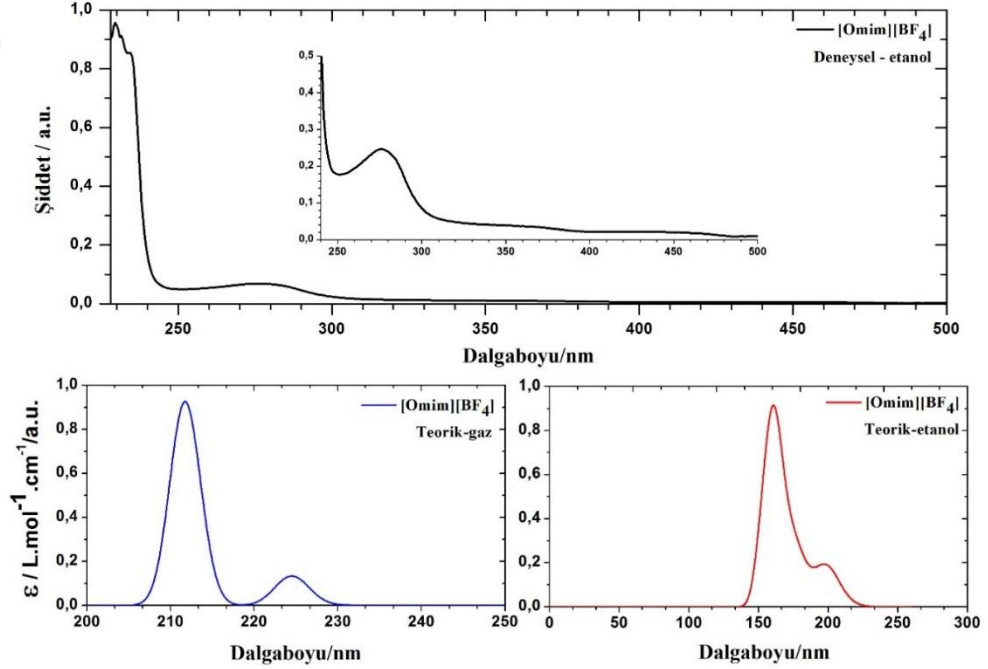


Şekil 4.32. Grup II IL'lerin reaktivite parametreleri

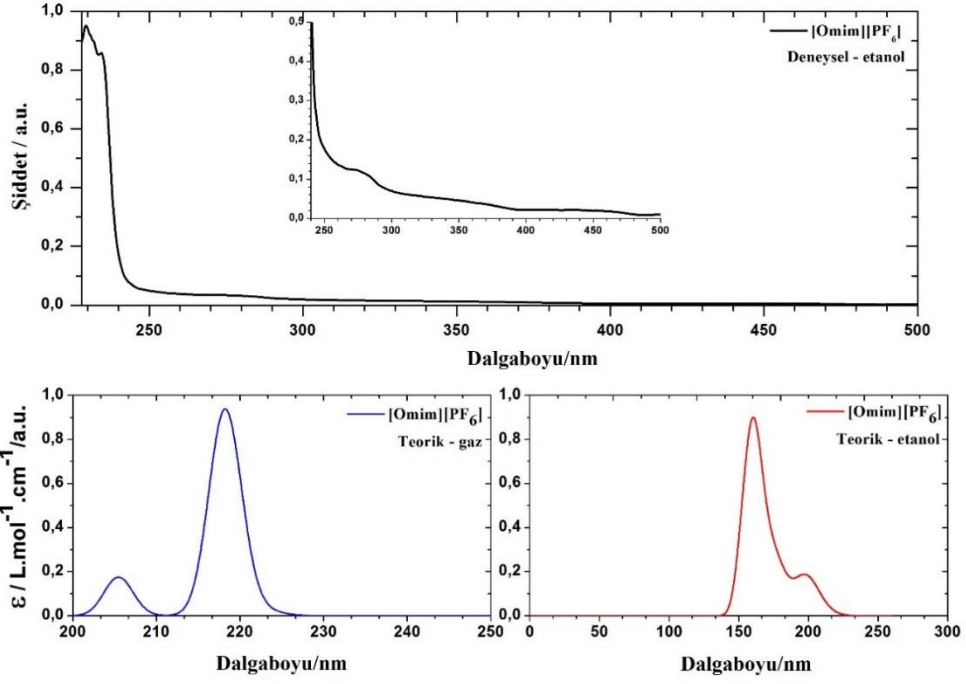
Grup II iyonik sıvılarının hem gaz fazında hem etanol çözücüsünde hesaplanan teorik UV spektrumları deneysel spektrumlar ile birlikte Şekil 4.33-35'te verilmiştir. Hesaplanan dalga boyları, uyarılma enerjileri, osilatör frekansları ve IL'lerin elektronik geçişlerine ait ana katkıları Tablo EK B.2-4'te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, tüm piklerin Grup I'de olduğu gibi ultraviyole bölgede olduğu görülmektedir. Bu durum daha önce belirtildiği gibi iyonik sıvıların renksiz olmalarından dolayı beklenen bir sonuçtur. [Omim][Cl]'e ait spektrumlara baktığımızda diğer spektrumlara kıyasla piklerin daha uzun dalga boylarında olduğu hatta görünür bölgeye yaklaştığı görülmektedir. Bu sonuç [Hmim][Cl]'ün UV spektrumunda diğer iki iyonik sıvının spektrumlarından farklı olarak ortaya çıkan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Ancak, [Hmim][Cl]'ün sadece teorik spektrumunda ortaya çıkan kayma [Omim][Cl]'ün hem deneysel hem de teorik spektrumunda gözlenmiştir. Ancak deneysel spektrumda gözlenen görünür bölgeye doğru belirgin kaymanın [Omim][Cl]'ün safsızlığı ile ilgili bir durum olabileceği unutulmamalıdır. [Omim][Cl]'ün özellikle UV spektrumlarında gözlenen kaymalar zincir uzunluğunun artması ile birlikte sınır orbitallerinde bahsedilen elektronik yapısındaki farklılığı ve yapının reaktifliğini teyit eden sonuçlardır. Bu sonuç [Omim][Cl]'ün uyarılması için gereken enerjinin hem diğer iki iyonik sıvıya hem de [Hmim][Cl]'e kıyasla daha az olduğunu göstermektedir. [Omim][BF₄] ve [Omim][PF₆]'in spektrumlarına baktığımızda ise sınır orbitallerinde meydana gelen değişimlerle uyumlu olarak deneysel spektrumlarda gözlenen piklerin daha kısa dalgaboylarında olduğunu ve Grup I'e kıyasla çok daha net bir şekilde ortaya çıktığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.33. [Omim][Cl]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu



Şekil 4.34. [Omim][BF₄]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu



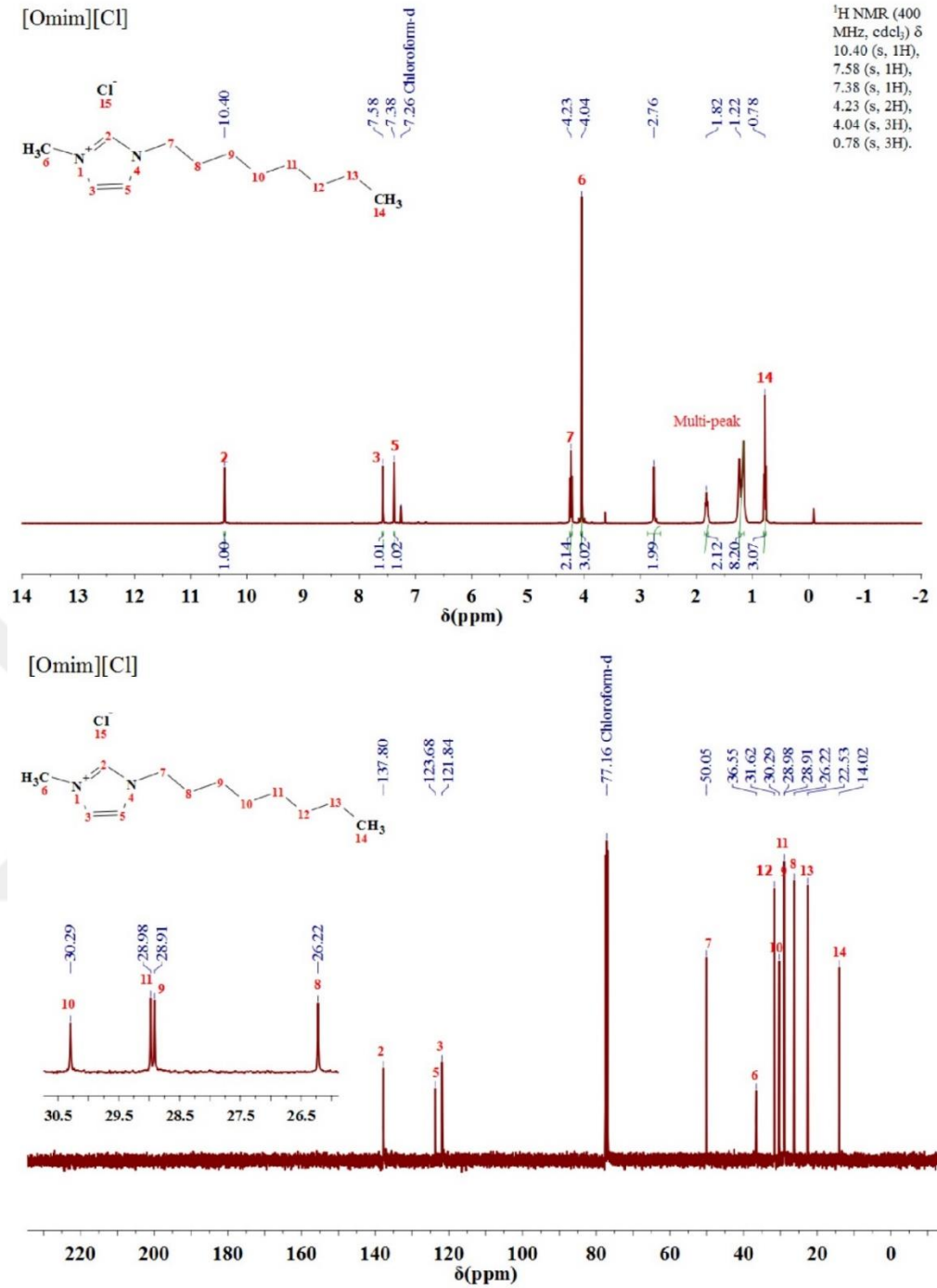
Şekil 4.35. [Omim][PF₆]'in teorik ve deneysel UV spektrumu

4.2.6. Nükleer Manyetik Rezonans ve Kimyasal Kaymalar

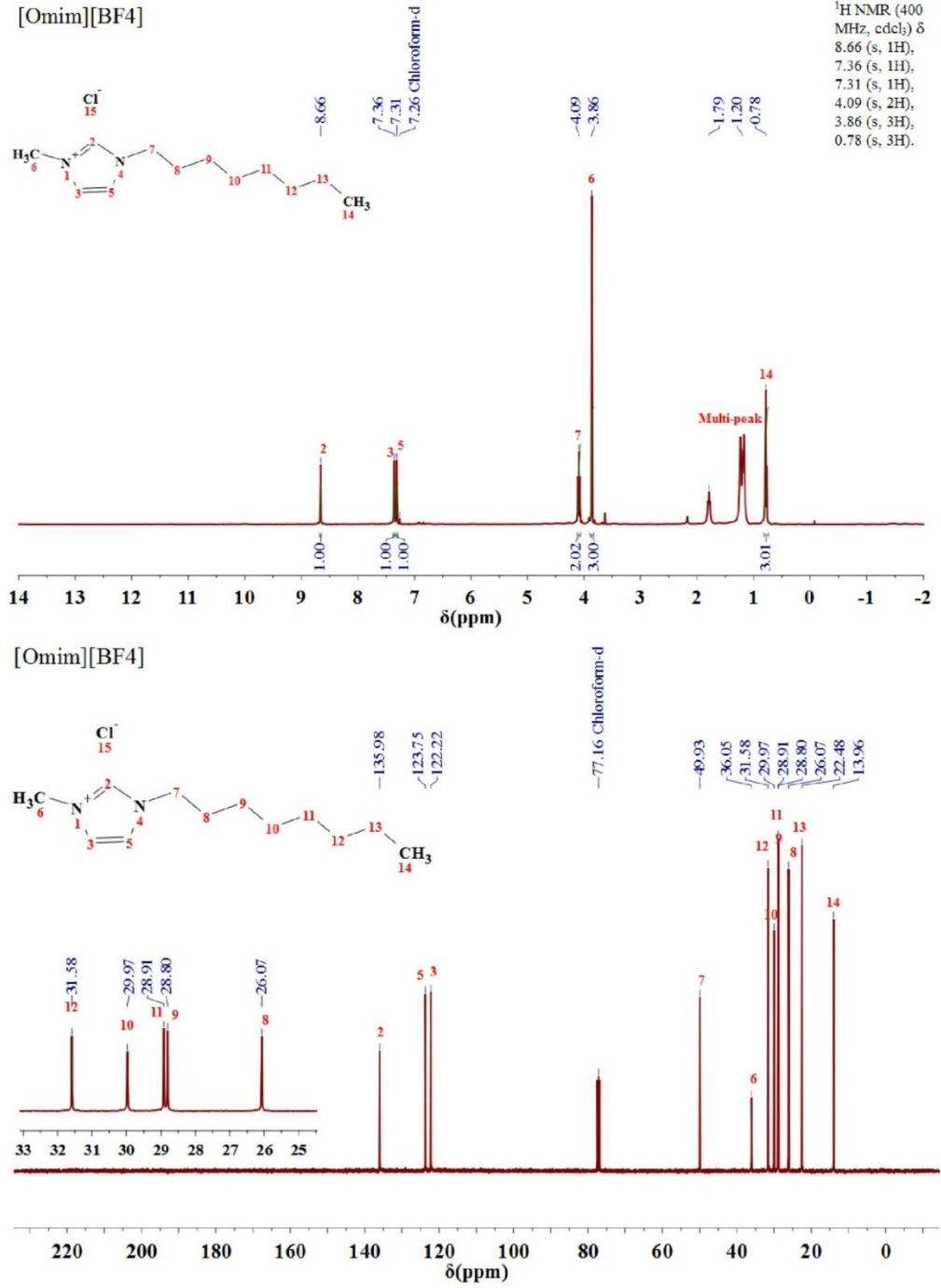
Grup II iyonik sıvılarına ait deneysel ¹H ve ¹³C spektrumları Şekil 4.36-4.38'de, teorik spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Tablo EK B.5-6'da verilmiştir. Bu gruba ait tüm spektrumlar kloroform çözücü içerisinde alınmıştır. NMR spektrumları üzerine iyonik sıvıların atomlarının numaralandırılmış yapıları çizilmiş ve bu numaralara karşılık gelen pikler spektrum üzerinde işaretlenmiştir. Kimyasal kayma değerleri ve hesaplanan integrasyon sonuçları yine spektrum üzerinde verilmiştir.

İyonik sıvıların proton NMR spektrumları incelendiğinde, beklenildiği üzere N1-C2-N3 bölgesinde bulunan C2-H6 bağındaki proton tüm IL'lerde en yüksek kimyasal kayma göstermiştir. Halkada bulunan diğer hidrojenler aromatik protonların gözlendiği 6-8,5 ppm'de, sonrasında ise kuyruk kısmındaki ilk hidrojenler ve metil grubundaki hidrojenler sahip oldukları kimyasal kaymalara göre sıralanmışlardır. Alkil zincirindeki hidrojenler ise ilk grupta olduğu gibi multi-pik olarak işaretlenmiştir. ¹³C NMR spektrumunda halkaya ait karbonlar beklenildiği üzere aromatik karbonların gözlendiği 120 ppm'in üzerinde gözlenmiştir. Kuyruktaki karbonlar ise alkan karbonlarının gözlendiği 10-50 ppm aralığındaki bölgede tespit

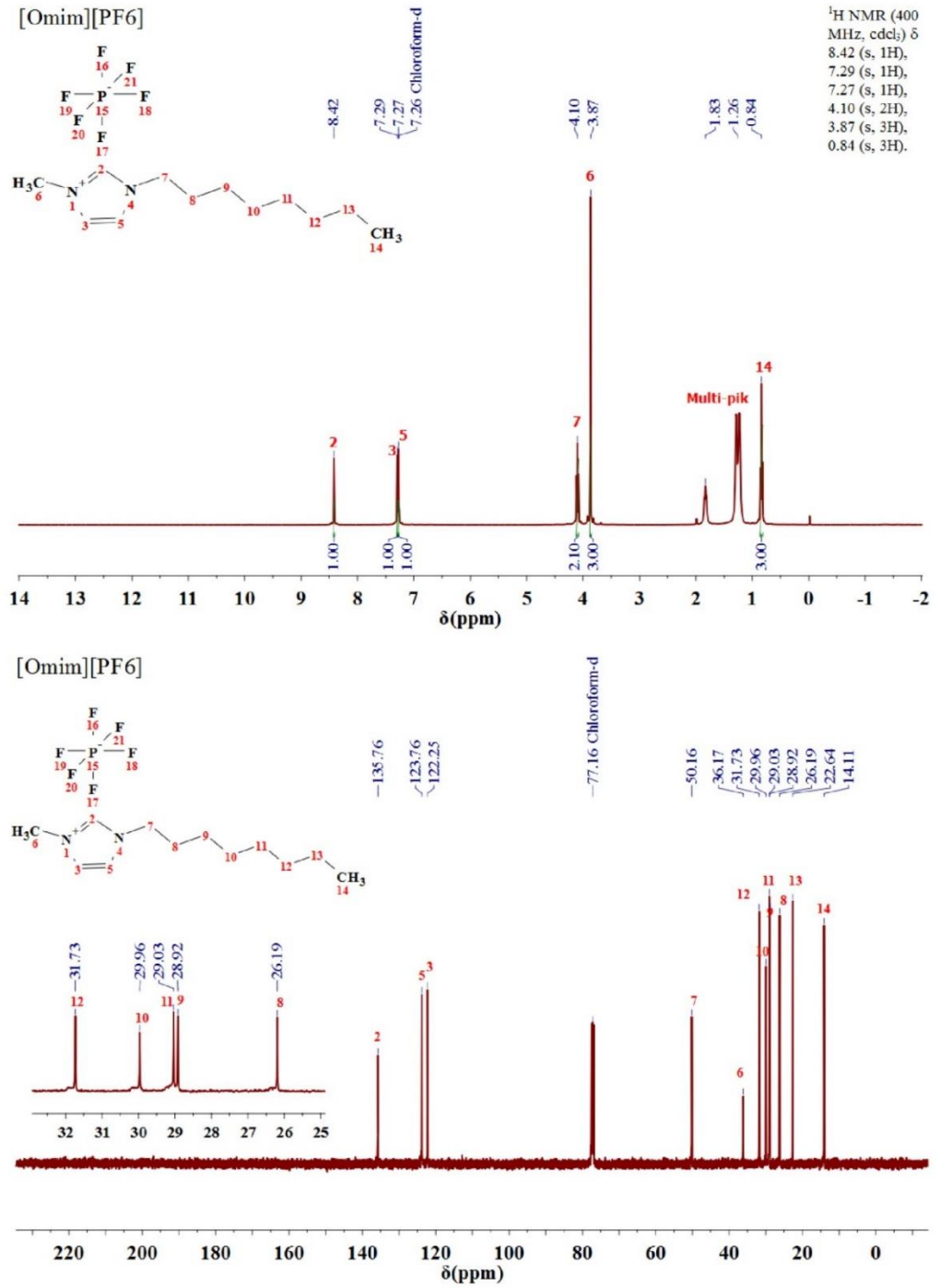
edilmiştir. Spektrumlarda gözlenen en dikkat çekici sonuç ise [Omim][Cl]⁻'ün spektrumunda 10,40 ppm'de gözlenen pikittir. Bu pikin hem bulunduğu çevre (N1C2N3) hem de [Cl]⁻ anyonunun halka ile etkileşim kurduğu C2-H6 bağından dolayı H6 protonuna ait olduğu anlaşılmaktadır. H6'da gözlenen bu kayma C2-H...Cl etkileşiminde bir H bağı oluşumuna önemli bir işaret olarak sayılmaktadır çünkü önceki bölümde de bahsedildiği gibi H bağıının proton NMR'da böylesi bir kaymaya neden olduğu bilinmektedir [125,126]. [Cl]⁻ anyonunun C2-H6 ile kurduğu yakın temasın sonucunda oluşan H bağı ve bunun sonucunda H6 protonunda meydana gelen kayma önceki sonuçları deneysel olarak doğrulaması açısından oldukça önemlidir. Bonhote ve ark. imidazol içeren IL'lerde, C-H...anyon arasında oluşan H bağıının C2-H protonunda C4-H ve C5-H protonlarına göre daha yüksek kimyasal kayma gösterdiğini bu nedenle C2-H...anyon etkileşimindeki H bağıının daha güçlü diğer ikisinin ise daha zayıf bir H bağıını işaret ettiğini bildirmişlerdir [127]. Ayrıca hem ilk grupta hem de bu grupta IR ve NMR spektrumlarında gözlenen kaymalar H bağıının karakteristikleri olan iki önemli işaretin korelasyonunu ve elde edilen sonuçların doğruluğunu da ortaya koymaktadır [115,127]. Üç iyonik sıvının NMR spektrumları incelendiğinde Grup I'e ait NMR spektrumları ile benzer oldukları ve zincir uzunluğunun kimyasal kaymalar üzerinde önemli bir değişime neden olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.36. [O_{mim}][Cl]'ün deneysel ¹H ve ¹³C spektrumları



Şekil 4.37. [Omim][BF₄]'ün deneysel ¹H ve ¹³C spektrumları



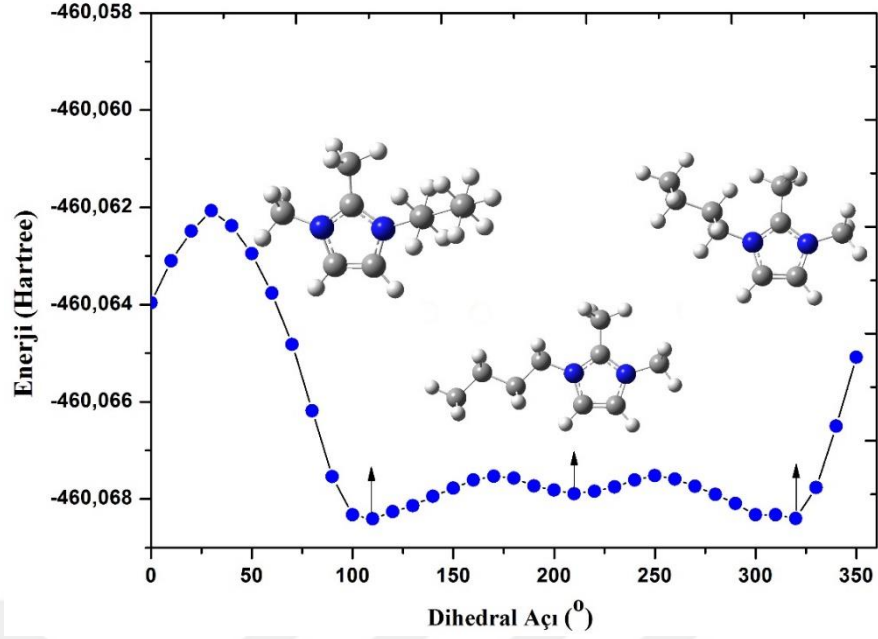
Şekil 4.38. [Omim][PF₆]'in deneysel ¹H ve ¹³C spektrumları

4.3. Grup III İyonik Sıvılar

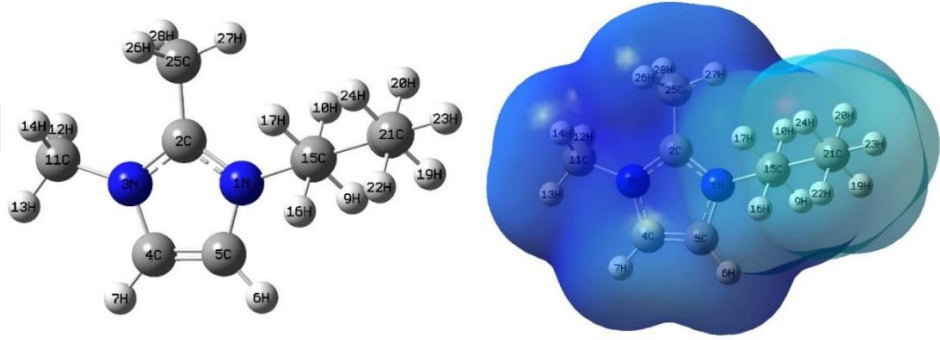
4.3.1. Optimize Yapı ve Yapısal Parametreler

Üçüncü grup iyonik sıvılar imidazol halkasına iki metil ve bir bütül grubunun bağlanması ile oluşan 1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum [Bdmim]⁺ katyonunun klorür [Cl]⁻, tetrafloroborat [BF₄]⁻ ve heksaflorofosfat [PF₆]⁻ anyonları ile oluşturduğu 3 farklı iyonik sıvıdan meydana gelmektedir. Grup III'ü oluşturan IL'lerde, imidazol halkası içeren katyonun zincir uzunluğu bütül boyutuna kısalmış ve aynı zamanda ilk iki gruptan farklı olarak C2 atomuna metil grup bağlanmıştır. Kullanılan anyonlar ise ilk iki grupta kullanılanlar ile aynıdır. Bu grup için yapılan hesaplamalardaki amaç, katyonun kuyruk uzunluğunun kısalması ile birlikte ilk iki grupta özellikle [Cl]⁻ anyonu içeren IL'lerde anyon-katyon etkileşimlerinin gözlendiği C2 atomuna metil grubunun bağlanması ile IL'lerde ne tür değişimlerin meydana geleceğini görebilmektir.

Grup III iyonik sıvılarının optimize yapı hesaplamaları Grup I ve Grup'de yapılan hesaplama yolu takip edilerek elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda [Bdmim]⁺ katyonunun PEY sonucu ve minimum enerjili yapıları Şekil 4.39'de verilmiştir. Katyonun PEY sonucuna göre en düşük enerjili yapının optimize geometrisi MEP yüzeyi ile birlikte Şekil 4.40'ta verilmiştir.

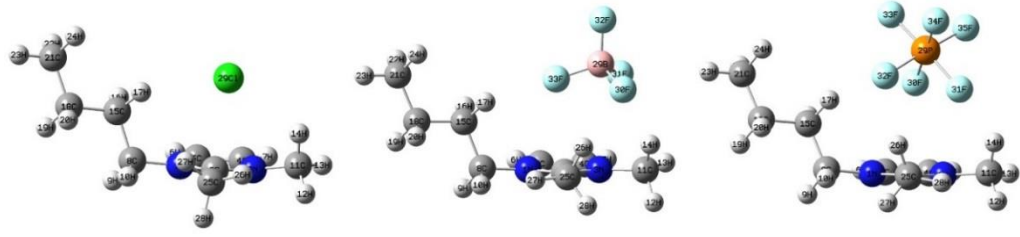


Şekil 4.39. [Bdmim]⁺ katyonunun PEY yüzeyi, kararlı ve yarı kararlı yapıları



Şekil 4.40. [Bdmim]⁺ katyonunun optimize yapısı ve ESP yüzeyi

Grup III iyonik sıvılarının Şekil 4.41’te verilen optimize yapıları incelendiğinde, C₂ atomuna metil grubunun eklenmesi ve zincir uzunluğunun bütül boyutuna kısılması ile katyonda meydana gelen değişimlerin iyonik sıvıları oluşturan anyonlar üzerindeki etkileri dikkat çekicidir. En ilginç sonuç ise ilk iki gruptan farklı olarak [Cl]⁻ anyonunun konumunda meydana gelen değişikliktir. [Cl]⁻ anyonu bu grupta diğer anyonlarla neredeyse aynı pozisyonu alarak halka düzleminin üzerinde N1-C2-N3 bölgesine yerleşmesidir. [Cl]⁻ anyonunun pozisyonunda meydana gelen bu değişiklik, C₂ atomuna metil grubunun bağlanması yani metillenmesi sonucunda ilk iki bölümde detaylı bir şekilde üzerinde durulan C₂-H...Cl arasındaki etkileşimin ortadan kalkmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.41. Grup III IL'lerin optimize yapıları

Kuyruk uzunluğunun $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ anyonları üzerindeki etkileri üç grubun optimize yapıları birlikte değerlendirildiğinde daha iyi görülmektedir. Grup I'de zincir uzunluğu heksil boyutunda iken $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ anyonlarını halka üzerinde bulduran etki Grup II'de kuyruk uzunluğunun oktil boyutuna uzaması ile ortadan kalktığı ve sözkonusu anyonların N1-C2-N3 bölgesine doğru halka dışına çıktığı gözlenmişti. Grup III'e gelindiğinde kuyruk uzunluğunun bütül boyutuna kısılması ile $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ anyonlarının yeniden halka üzerine yerleştikleri görülmektedir. Ancak, Şekil 4.41'den görüldüğü üzere anyonlar halka üzerine yerleşmiş olsalar da Grup I'de olduğu gibi kuyruğun anyonlar üzerine bükülmelerini sağlayan etkinin oluşmadığı anlaşılıyor. Tablo 4.8'de verilen geometrik parametre değerlerine bakıldığında bütül zincirinin üç iyonik sıvı için de yaklaşık 180° 'lik açı ile doğrusal olduğu yani zincirde herhangi bir bükülme meydana gelmediği aksine Şekil 4.41.'de görüldüğü gibi zincirin halka ile yaptığı açının genişlediği anlaşılmaktadır. Ayrıca, $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ anyonları buldukları konumda $[Cl]^-$ anyonuna kıyasla hem metil hem de zincirdeki hidrojenlerle daha çok etkileşim içerinde oldukları Tablo 4.8'de verilen H-F mesafelerinden anlaşılmaktadır. Bu durum $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ anyonlarının atomik yapıda olan $[Cl]^-$ anyonunun aksine daha hacimli yapıda olmalarından dolayı söz konusu hidrojenlerle etkileşim mesafelerinin daha kısa olmasından kaynaklanmaktadır.

Çalışmanın bu aşamasında, iyonik sıvıların optimize yapılarından elde edilen sonuçların çalışmanın amacı olan anyon değişimsiz farklı katyonlar varlığında iyonik sıvıların spektroskopik ve elektronik özelliklerinin nasıl değişeceğinin anlaşılmasına yönelik çabalarımıza yön verdiğini düşünmekteyiz çünkü IL'lerin sahip

oldukları özellikleri belirleyen ana etmen kararlı durum yapılarıdır. Üç grup iyonik sıvının optimize yapılarında ortaya çıkan genel tabloya bakıldığında katyon değişimlerinin iyonik sıvılar üzerinde önemli etkilere neden olabileceği anlaşılmaktadır.

Tablo 4.8. Grup III IL'lerin hesaplanan geometrik parametreleri

Seçilen Parametreler	[Bdmim][Cl]	[Bdmim][BF ₄]	[Bdmim][PF ₆]
Bağ uzunlukları (Å)			
H14....Cl	2.702		
H17....Cl	2.730		
H26....Cl	2.985		
H14....F30		2.163	
H14....F31			2.179
H17....F32			2.346
H17....F33		2.268	
H26....F30		2.184	
H26....F31			2.637
H26....F32			2.203
Dihedral açılar(°)			
C2N1C8C15	96.406	96.712	104.540
C8C15C18C21	178.253	179.031	179.620
Titreşimler (cm⁻¹)			
CH3(asym)	3034-2983	3027-3009	3033-3005
CH3(sym)	2895/2884	2932/2917	2925/2905
CH(alkil)	2979/2868	2992-2873	2986-2873
APT yükleri			
N1	-0.50	-0.39	-0.38
C2	0.71	0.46	0.45
N3	-0.48	-0.34	-0.34
C4	0.14	0.14	0.13
C5	0.13	0.10	0.12
C8	0.37	0.37	0.36
C11	0.38	0.41	0.41
C15	0.03	0.04	0.04

Grup III iyonik sıvılarını ilk iki gruptan farklı kılan yapısal özelliklerden biri katyonun zincir uzunluğu değeri ise C2 atomuna hidrojen yerine metil grubunun bağlanmış olmasıdır. Birinci grup iyonik sıvılar ile ilgili bölümde, C2'nin protonlanması durumunda meydana gelen C2-H....Cl etkileşimi ve etkileşimin doğası

detaylı bir şekilde ele alınmış, söz konusu etkileşimin bir H bağı olup olmadığı üzerine yapılmış olan görüşlerden etraflıca bahsedilmişti. Bu bölümde ise C2'nin metillenmesi ile özellikle C2-H...Cl arasındaki etkileşimin ortadan kalkması sonucunda IL'lerde meydana gelen değişimler üzerinde durulacaktır.

C2 atomunun metillenmesi sonucunda iyonik sıvıların fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimler yapılan çalışmalarda bildirilmiştir. İyonik sıvıların yapılarında meydana gelen değişimlerin sahip oldukları özellikleri değiştirmesi esasen beklenen bir durumdur. Ancak, söz konusu değişimler beklenenin aksine bir davranış sergilemiştir. C2'nin metillenmesi ile H bağı etkisinin ortadan kalkması sonucunda iyonik sıvıların viskozite ve erime noktası gibi fizikokimyasal özelliklere ait değerlerde azalma beklenirken bu değerlerin deneysel olarak arttığı gözlenmiştir. İyonik sıvılarda moleküler sıvılardan farklı olarak ortaya çıkan bu durumun nedeni üzerine farklı görüşler önerilmiştir. C2'nin metillenmesi ile iyonik sıvıların erime noktası ve viskozite gibi fizikokimyasal özelliklerinde ortaya çıkan beklenmedik sonuçları ilk bildiren çalışma Bonhote ve ark. gelmiştir [127]. Dimetilimidazolyum içeren iyonik sıvıların ilgili yaptıkları çalışmalarda C2'nin protonlanması yerine metillenmesi durumunda H bağının azalması ile birlikte iyonik sıvıların erime noktası ve viskozite değerlerinde azalma beklerken beklenmedik bir şekilde bu iki değerde de artış gözlemlenmiştir. Söz konusu çalışmada, iyonik sıvıların erime noktası 50C°'den 120C°'ye çıkarken viskozite değerlerinin 3 kat arttığı tespit edilmiştir. İlginç olan başka bir durum ise C4 veya C5 pozisyonlarındaki metillenmenin viskozitede çok az değişikliğe neden olmasıydı. Elde edilen bu sonuçlar, C2 pozisyonundaki protonlanmanın da metillenmenin de halkadaki diğer C4 ve C5 pozisyonlarından ayrı olarak iyonik sıvıların fizikokimyasal özellikleri açısından çok önemli farklar ortaya koyduğunu göstermektedir.

C2 pozisyonundaki protonlanmanın oldukça asidik bir karakter sergilediği önceki bölümlerde bahsedilmişti. Böyle bir etkinin istenmediği durumlarda C2'nin metillenmesi ile istenmeyen böylesi bir durum ortadan kalkacaktır. Ancak, C2'nin metillenmesinin erime noktası ve viskozite değerlerinde bir artışa sebep olarak başka istenmeyen durumlara neden olacağı anlaşılmaktadır. Özellikle viskozitenin artışı ile iletkenlik de azalacağı için bu durum IL'lerin kullanım alanlarını kısıtlaması açısından istenmeyen bir sonuç doğuracaktır. Bu beklenmedik ve istenmeyen sonuçların

nedenlerinin bilinmesi yeni iyonik sıvıların tasarlanması açısından oldukça önemlidir. Hunt'un, C2'deki metillenmenin neden viskozitede bir artışa neden olduğu sorusuna cevap aradığı çalışmasında 1-butyl-2,3-dimetil-imidazolyum klorür ile ilgili teorik ve deneysel veriler elde edilmiştir[128]. Bu veriler ışığında vizkozitedeki artış için iki hipotez önermiştir. Viskozitedeki artışı entropiye bağlayan ilk hipotezinde, C2'nin metillenmesi durumunda kararlı konformasyon sayısının protonlanma durumunda olandan daha az olduğunu ve bunun sonucu olarak entropinin azaldığını öne sürmüştür. İkinci hipotezinde, metillenmiş durumdaki en kararlı yapının bütül zinciri dönme bariyerinin protonlanma durumundan üç kat daha fazla olduğunu ve bunun sonucunda metil grubunun bütül zincirinin dönmesini sınırladığını savunmuştur. Bu durumun ise katyonlar arasında alkil zincir birleşimini tetikleyeceği ve sonuç olarak vizkozitenin artmasına neden olacağını bildirmiştir.

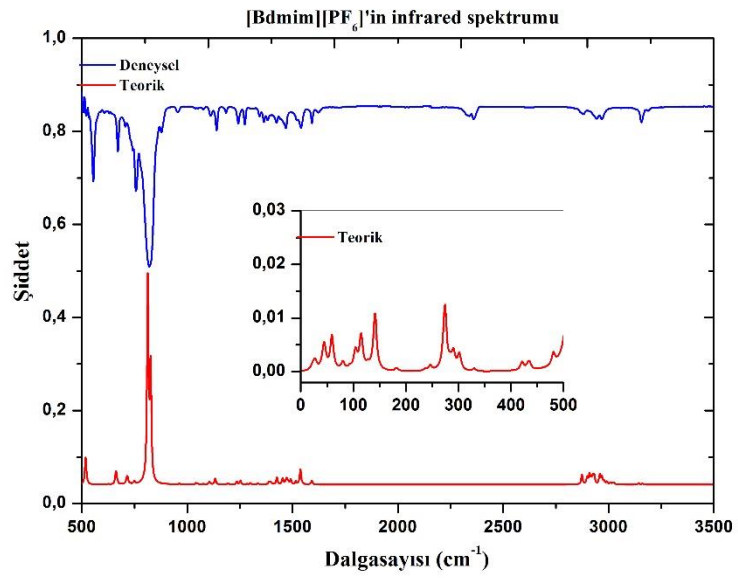
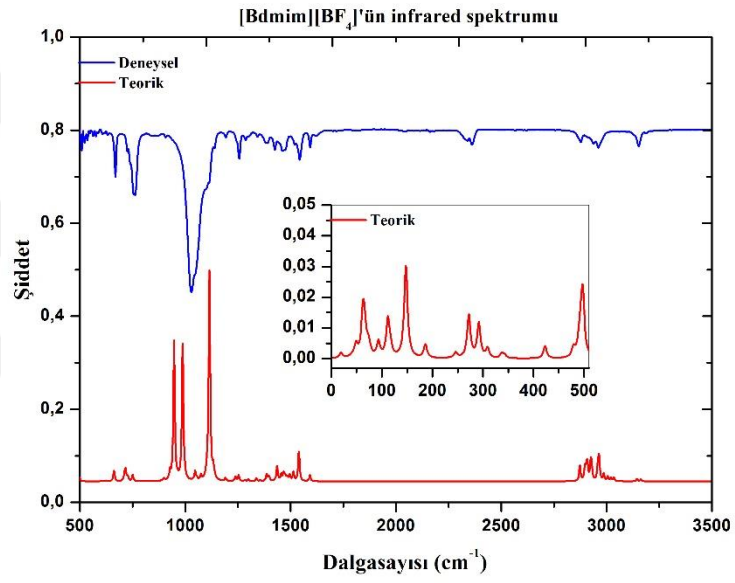
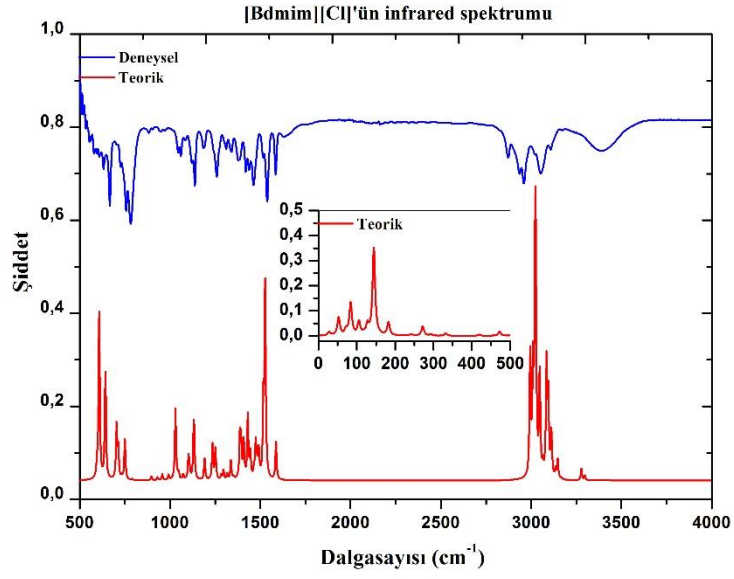
Izgorodina ve ark. benzer amaç doğrultusunda dimetilimidazolyum içeren IL'lerin sentez ve teorik hesaplamalarını içeren çalışmalarında metillenmiş iyonik sıvıların 40 kJ/mol'ü aşan potansiyel enerji bariyeri ile ayrılan sadece iki minimuma sahipken, protonlanmış iyonik sıvıların düşük potansiyel enerji bariyeri ile ayrılan bir dizi yerel minimuma sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu sonuç, anyonun serbestçe hareket etmesine izin verirken aynı zamanda katyona güçlü bir şekilde bağlı kaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Sonuç olarak metillenmiş iyonik sıvıların protonlanmış olanlara kıyasla daha yüksek viskoziteye ve iyon hareketinin kısıtlanması sonucunda daha düşük iletkenliğe sahip olacaklarını savunmuşlardır [129]. Söz konusu çalışmada ayrıca C4 ve C5'in metillenmesinin potansiyel enerji bariyerini aynı şekilde etkilemediği bildirilmiş olup buna bağlı olarak Bonhote ve ark. sonuçları ile uyumlu olarak viskozite ve iletkenlik gibi fizikokimyasal değerlerin aynı ölçüde etkilenmeyeceğini savunmuşlardır.

Fumino ve ark. yaptıkları farklı iki çalışmada C2'nin protonlanması ve metillenmesi durumunda H bağ etkisini araştırmışlardır. C2'nin protonlanması durumunda lokal ve yönlü H bağının, iyonların yük simetrisini bozduğunu ve böylece sisteme ek kusurlar ekleyerek iyonik sıvıları akışkan hale getirdiğini yani viskoziteyi azalttığını bildirmişlerdir [130]. Diğer çalışmalarında, poli-metillenmiş imidazolyum bazlı iyonik sıvılar için H bağı katkısını araştırmışlardır. Hem deneysel hem de teorik verileri içeren söz konusu çalışmada H bağ katkısının %10-16 arasında olmakla

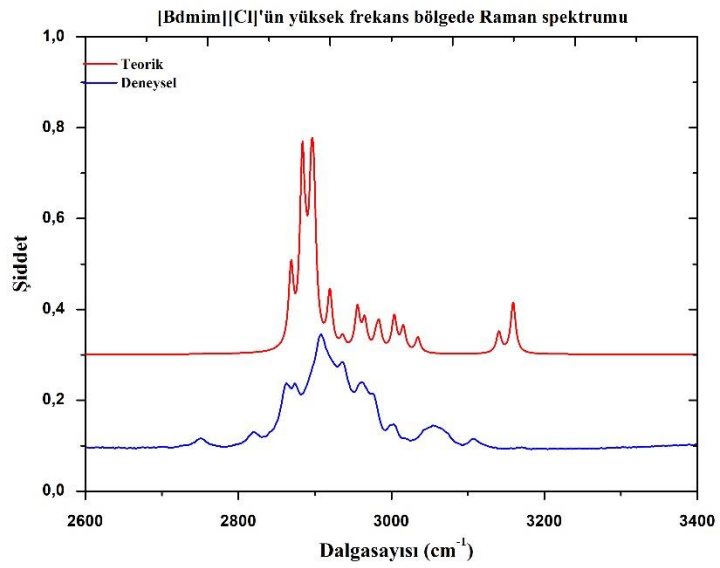
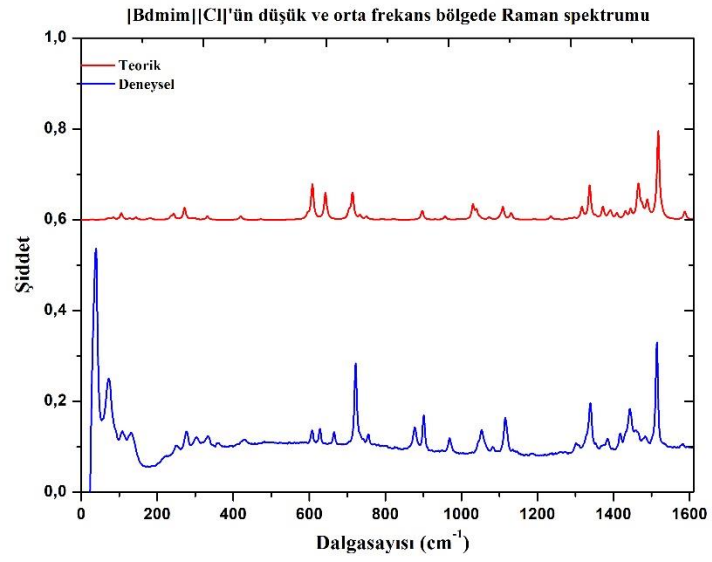
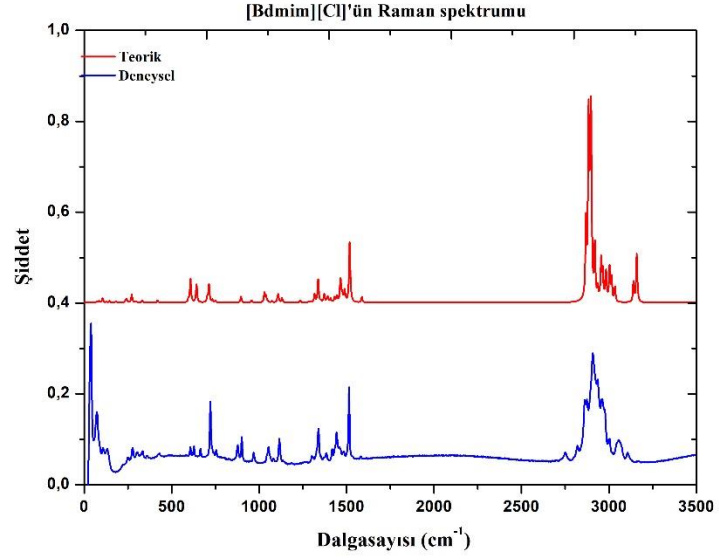
birlikte iyonik sıvıların erime noktası ve viskozite gibi fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli katkılara sahip olduklarını bildirmiştir[131]. Fumino ve ark. yaptıkları farklı iki çalışma sonucunda iyonik sıvılardaki H bağlarının moleküler sıvılardaki beklenen davranıştan zıt bir etkiye sahip oldukları sonucuna varmışlardır.

4.3.2. Titreşim Spektrumları ve Analizleri

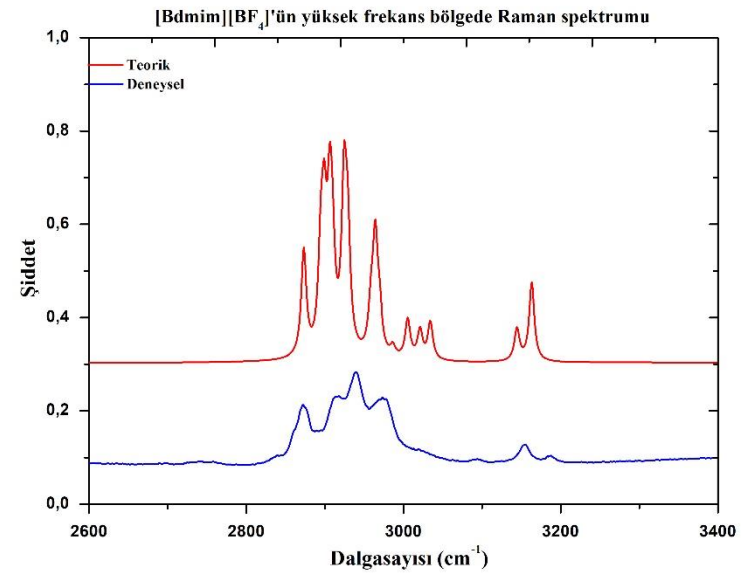
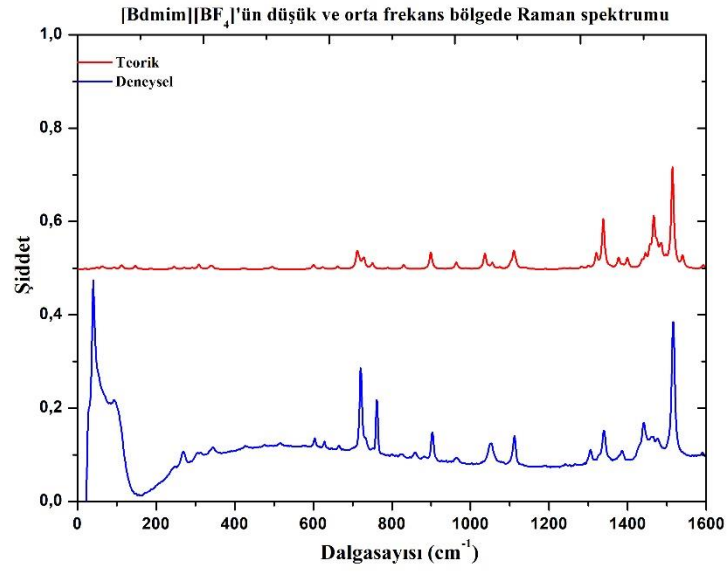
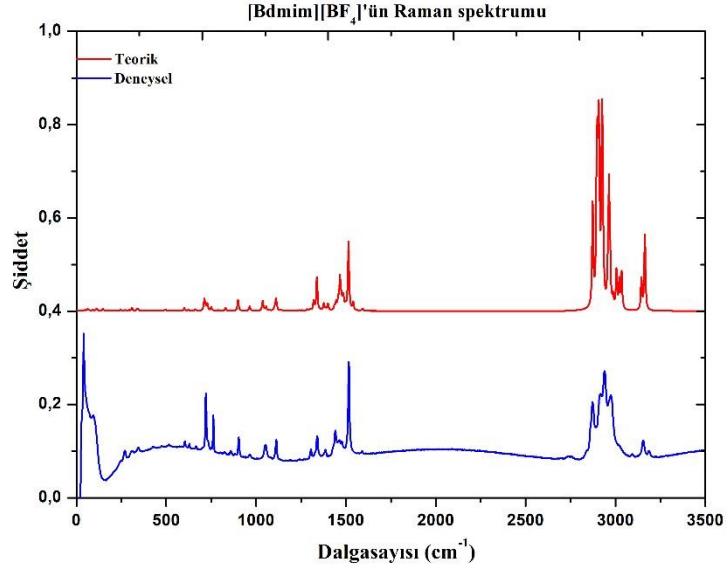
Grup III iyonik sıvılarına ait infrared ve Raman spektrumları Şekil 4.42-4.45'te verilmiştir. Spektrumlara bakıldığında, [Bdmim][Cl]⁻'ün teorik spektrumunda 3026 cm⁻¹ de şiddetli bir şekilde görülen piklerin metil grubuna ait C-H gerilme pikleri olduğu tespit edilmiş olup bu pikler nispeten aynı bölgede deneysel olarak da gözlenmiştir. Metil grubuna ait C-H gerilme titreşimlerinin yanı sıra zincire ait C-H gerilme titreşimlerinin de diğer iki spektruma kıyasla 3000 cm⁻¹ in üzerinde çok daha şiddetli bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Buna karşın söz konusu titreşimler [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻'li yapıların spektrumunda daha düşük dalga sayılarında tespit edilmiştir. Bu durum [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlarının [C]⁻ anyonuna kıyasla halka ve zincir ile daha çok etkileşim içerisinde olduklarını göstermektedir. Varılan bu sonuç geometrik parametreler kısmında bahsedilen [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlarının F atomları ile metil ve zincirde bulunan H atomları arasındaki kısa etkileşim mesafeleri ile daha anlam kazanmaktadır. [Bdmim][BF₄] ve [Bdmim][PF₆]'e ait spektrumlarda 1000 cm⁻¹ civarında ve 800 cm⁻¹ üzerinde teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak gözlenen şiddetli pikler ise anyonlara ait gerilme pikleridir. Ayrıca, anyon-katyon etkileşimlerini içeren 0-500 cm⁻¹ aralığına ait titreşimler teorik spektrumlardan görülebilmektedir.



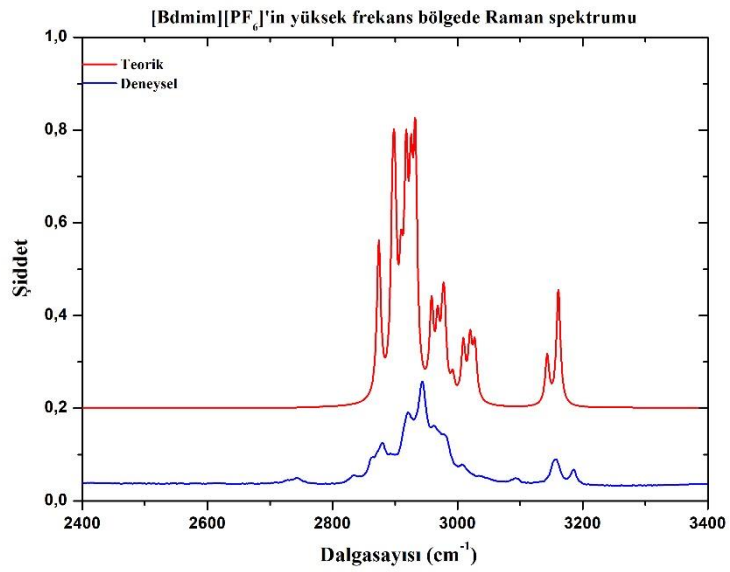
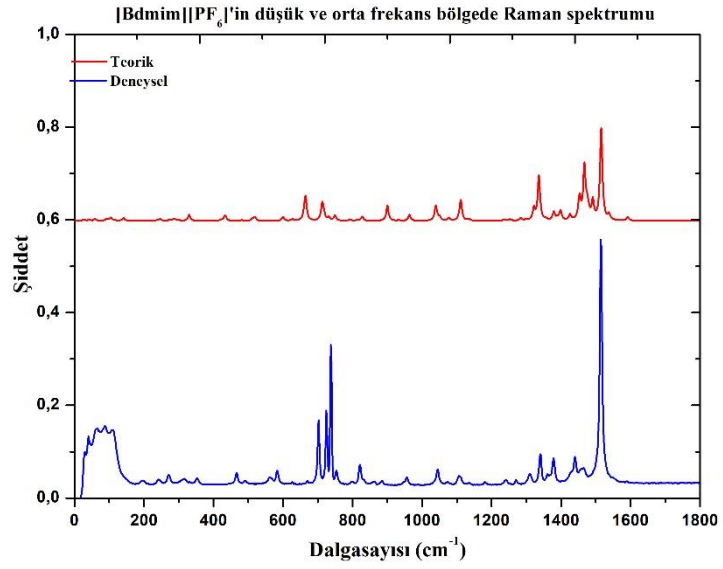
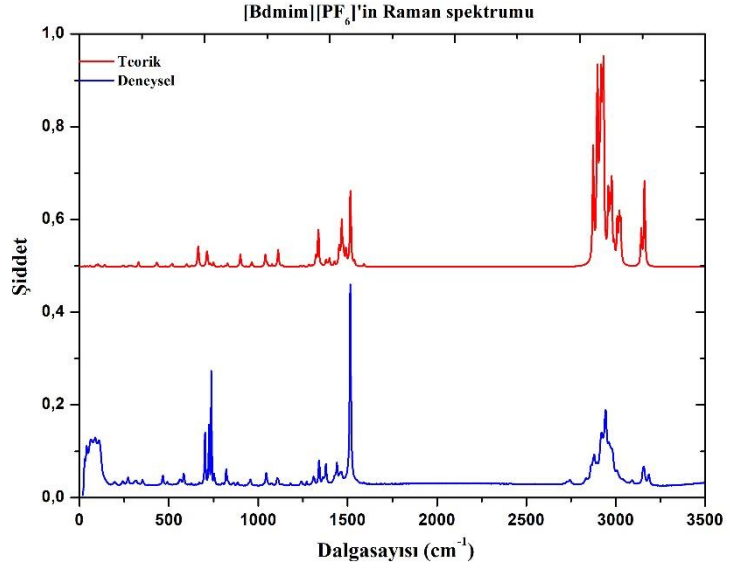
Şekil 4.42. Grup III IL'lerin teorik ve deneysel infrared spektrumları



Şekil 4.43. [Bdmim][Cl]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları



Şekil 4.44. [Bdmim][BF₄]'ün teorik ve deneysel Raman spektrumları

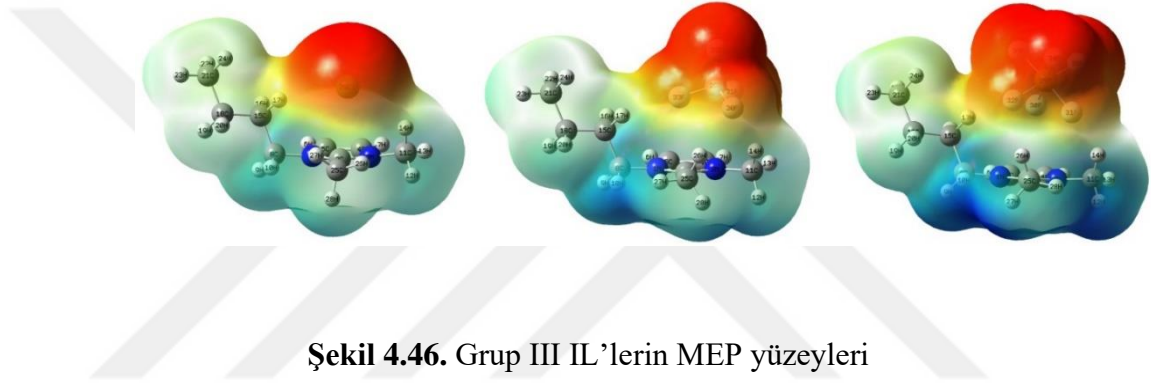


Şekil 4.45. [Bdmim][PF₆]'in teorik ve deneysel Raman spektrumları

4.3.3. Elektronik ve Elektrostatik Özellikler

4.3.3.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi

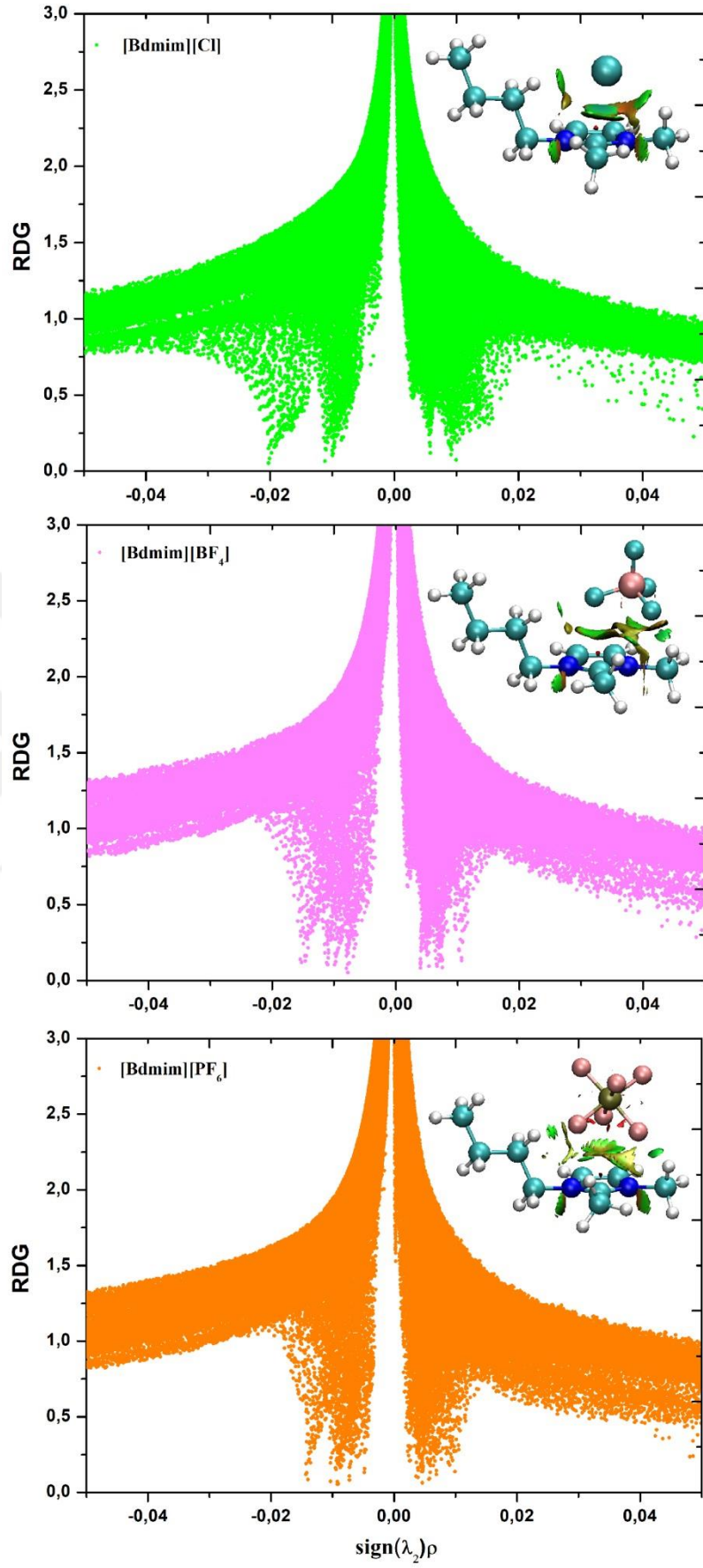
Grup III iyonik sıvılarının MEP yüzeyleri Şekil 4.46'da verilmiştir. İyonik sıvıları oluşturan katyonlar daha önce de belirtildiği gibi pozitif yükün merkezi oldukları için mavi renk ile temsil edilmiştir. Anyonlar ise negatif yük merkezi olup kırmızı renk ile temsil edilmiştir. İlk iki gruptan farklı olarak tüm anyonlar halka üzerinde buldukları için negatif yükün halka üzerinde dağıldığı Şekil 4.46'dan görülmektedir.



Şekil 4.46. Grup III IL'lerin MEP yüzeyleri

4.3.3.2. Zayıf Etkileşim Analizleri

Grup III iyonik sıvılarına ait RDG grafikleri VMD görüntüleri ile birlikte Şekil 4.47'de verilmiştir. RDG grafikleri ve VMD görselleri incelendiğinde, üç IL'de de güçlü etkileşimlerin ortaya çıkmadığı görülmektedir. İlk iki grupta, $[Cl]^-$ anyonlu IL'lerde C2-H...Cl arasındaki güçlü etkileşimlere karşılık gelen $\lambda_2 < 0$ bölgesinde gözlenen pikin bu gruba geldiğinde kaybolduğu görülmektedir. C2'nin metillenmesi sonucunda, C2-H...Cl etkileşiminden kaynaklanan H bağının ortadan kalkması ile söz konusu pikin kaybolması ilk iki grup için yapılan hesaplamaların ve analizlerin bir sağlamasını sunmaktadır. Bunun dışında üç yapının tümünde VDW etkileşimlerinin yoğun bir şekilde bulunduğunu söylenebilir. Siterik etki kaynaklı itmelerin ise anyon hacminin büyümesi ile arttığı Şekil 4.47'den görülmektedir.



Şekil 4.47. Grup III IL'lerin RDG grafikleri ve zayıf etkileşim bölgeleri

4.3.4. Topoloji Analizi

İyonik sıvılarda anyon-katyon etkileşimleri hakkında önemli bilgiler sunan topoloji analizleri Grup III iyonik sıvıları için de hesaplanmıştır. Elde edilen bazı topoloji parametreleri ve değerleri Tablo 4.9'da, bu parametrelerin detayları ve değerlerin ait olduğu kritik noktalar Tablo EK.C.1 ve Şekil EK.C.1-3'te sırası ile verilmiştir.

Topoloji analizi sonuçları incelendiğinde, güçlü etkileşimlerin varlığını işaret eden CP(3,-1)'nin üç iyonik sıvıda da gözlemlendiği anlaşılmaktadır. Tüm IL'lerin BCP'deki $\nabla^2\rho(r)$ ve $H(r)$ değerlerinin pozitif olduğu Tablo EK.C.1'den görülmektedir. Bu sonuç ilk iki gruptan farklı olarak bu gruptaki tüm iyonik sıvıların BCP'deki etkileşimlerinin kapalı kabuk etkileşimi olduğunu ortaya koymaktadır. Etkileşimin doğasını temsil eden $|V(r_{BCP})|/G(r_{BCP})$ oranı ise üç IL için de $|V(r_{BCP})|/G(r_{BCP}) < 1$ 'dir. Bu oran söz konusu etkileşimlerin kapalı kabuk etkileşimi olduğunu doğrulamaktadır.

İlk iki grupta $[Cl]^-$ anyonu içeren iyonik sıvılarda anyon-katyon etkileşimi önemli ölçüde kısmi kovalent doğaya sahiptir. Bu gruba gelindiğinde $[Bdmim][Cl]^-$ de tespit edilen kapalı kabuk etkileşimi, ilk iki gruptaki $[Cl]^-$ anyonu içeren iyonik sıvılardan farklı olarak etkileşimin doğasında değişiklik meydana geldiğini ve bu değişimin C2'nin metillenmesi sonucunda ortaya çıkan yeni bir durum olduğunu göstermektedir. Hidrojen bağı gibi güçlü etkileşimlerin varlığını işaret eden CP(3,-1)'lerin enerji değerleri için Tablo 4.9'a bakıldığında, $[Bdmim][Cl]^-$ 'ün E_{HB} değerinin diğer iki iyonik sıvıya göre oldukça küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca $[Bdmim][Cl]^-$ 'in bu E_{HB} değeri ilk iki gruptaki $[Cl]^-$ anyonu içeren iyonik sıvıların E_{HB} değerleri ile kıyaslandığında da oldukça küçük bir değer olduğu anlaşılmaktadır. $[Bdmim][BF_4]$ ve $[Bdmim][PF_6]$ 'in E_{HB} değerleri ise ilk iki grup ile benzer bir sonuç ortaya koyarak orta derece hidrojen bağına işaret etmektedir. Bu iki IL'nin ilk iki grupta benzerlik gösterdiği diğer bir sonuç da E_{HB} değerlerine olan katkının tüm CP(3,-1)'lerden gelmesidir. $[Bdmim][Cl]^-$ 'ün E_{HB} değerinin diğer iki iyonik sıvıdan çok daha küçük olması anyonun atomik yapıda olmasına atfedilebilir çünkü $[Cl]^-$ anyonunun sahip olduğu atomik yapıdan dolayı hem halkadaki hem de zincirdeki hidrojenlerle olan etkileşim mesafesi daha uzundur. Bu durum $[Cl]^-$ anyonunun hem etkileşim halinde olduğu hidrojen sayısını hem etkileşim enerjisini azaltacaktır. $[Cl]^-$

anyonundan daha hacimli yapılar olan $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ anyonları ise söz konusu hidrojenlerle etkileşim mesafeleri daha kısa olacağı için daha fazla etkileşim içinde olacaklardır. $[\text{Cl}]^-$ anyonunun ilk iki grupta halkaya daha çok yaklaşarak diğer iki anyona kıyasla daha güçlü etkileşimlere neden olan anyon boyutunun bu grupta diğer iki anyonla nispeten aynı pozisyonda bulunması nedeniyle halka ve kuyruk ile olan etkileşimlerini azaltarak ters bir etkiye neden olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak C2'nin metillenmesi, $[\text{Cl}]^-$ anyonlu IL'nin anyon-katyon etkileşiminde hem etkileşim enerjisini hem de etkileşimin doğasını değiştirdiği anlaşılmaktadır. Son olarak Tablo 4.9 ve Tablo EK.C.1'de verilen topoloji analizi sonuçları incelendiğinde, kafes kritik noktasına (CCP) karşılık gelen CP(3,+3)'ün hem $[\text{Bdmim}][\text{BF}_4]$ hem de $[\text{Bdmim}][\text{PF}_6]$ 'de ortaya çıktığı gözlenmektedir. İlk iki gruba kıyasla gözlenen nispeten küçük CP(3,+3) değerleri bu iki iyonik sıvının bir kafes oluşumuna eğilimlerinin olabileceğine işaret olarak yorumlanabilir. Geometrik parametrelerde gözlenmeyen ve bu hali ile ikinci gruba benzer bir görüntü ortaya koyan bu durum zincir uzunluğunun farklı boyutlarda ve farklı enerji değerlerinde olmasına rağmen ortaya çıkması $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ 'in geometrik yapılarına atfedilebilir.

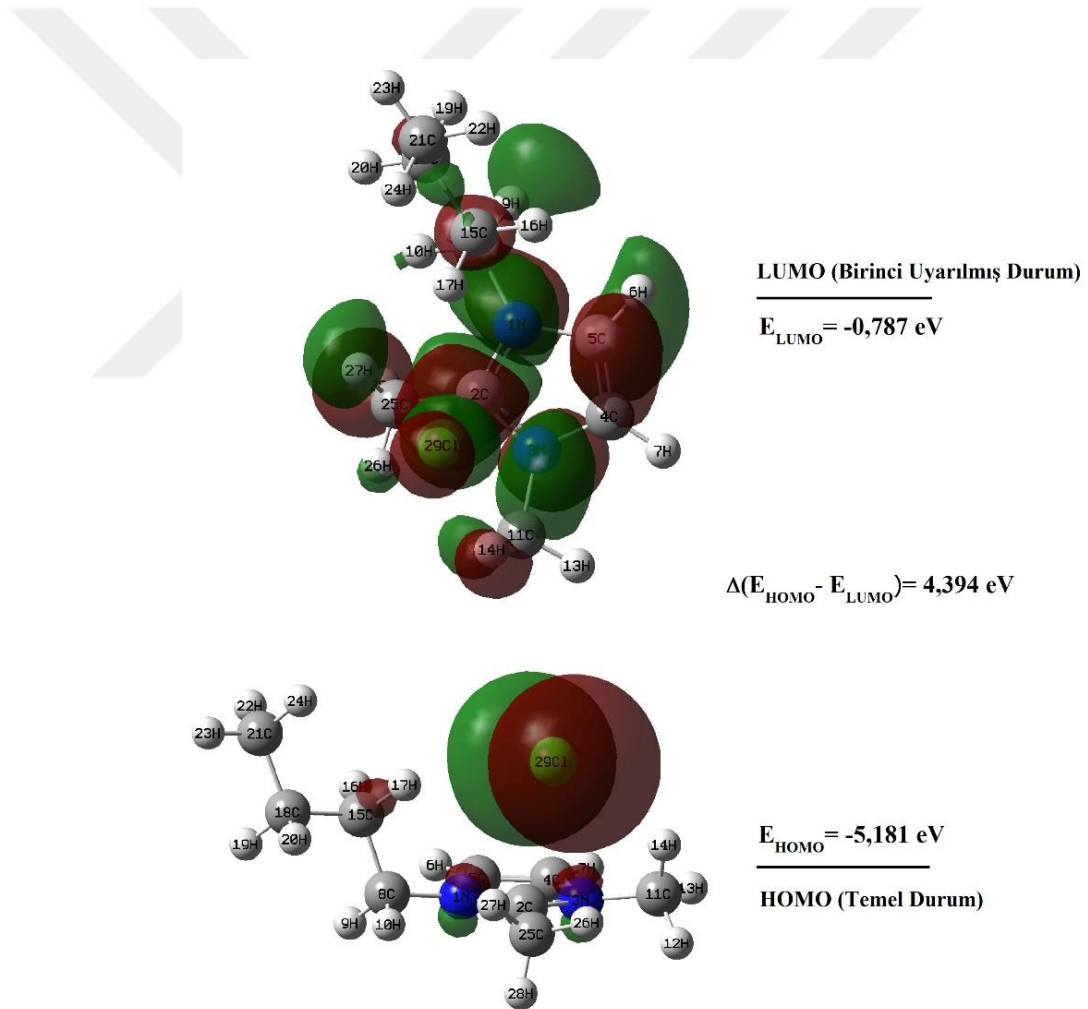
Tablo 4.9. Grup III IL'lerin bazı topoloji parametreleri

ILs	CPs	Toplam E_{HB} (kcal/mol)
$[\text{Bdmim}][\text{Cl}]$		
	(3,-1)	-3.097
	(3,+1)	23.345
$[\text{Bdmim}][\text{BF}_4]$		
	(3,-1)	-14.997
	(3,+3)	-0.846
$[\text{Bdmim}][\text{PF}_6]$		
	(3,-1)	-12.470
	(3,+1)	-31.872
	(3,+3)	-0.809

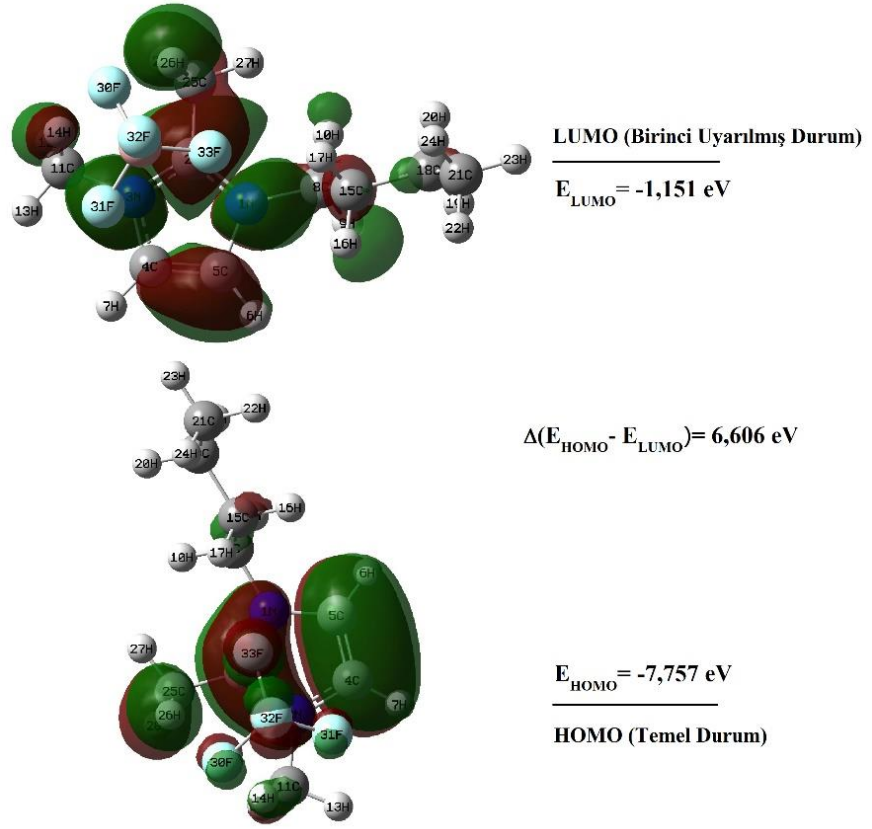
4.3.5. UV Spektrumlar ve Elektronik Geçişler

Grup III iyonik sıvılarının sınır orbitalleri ve enerjileri Şekil 4.48-4.50'de verilmiştir. LUMO seviyesinde üç iyonik sıvının da benzer bir görüntü ortaya koyduğu ve yoğun bir şekilde halka üzerinde lokalize olduğu verilen şekillerden görülmektedir. HOMO ise ilk iki grupta olduğu gibi $[\text{Cl}]^-$ anyonlu IL'de diğerlerinden farklı bir görüntü sergileyerek neredeyse tamamen anyon üzerinde bulunmaktadır. Üç grubun

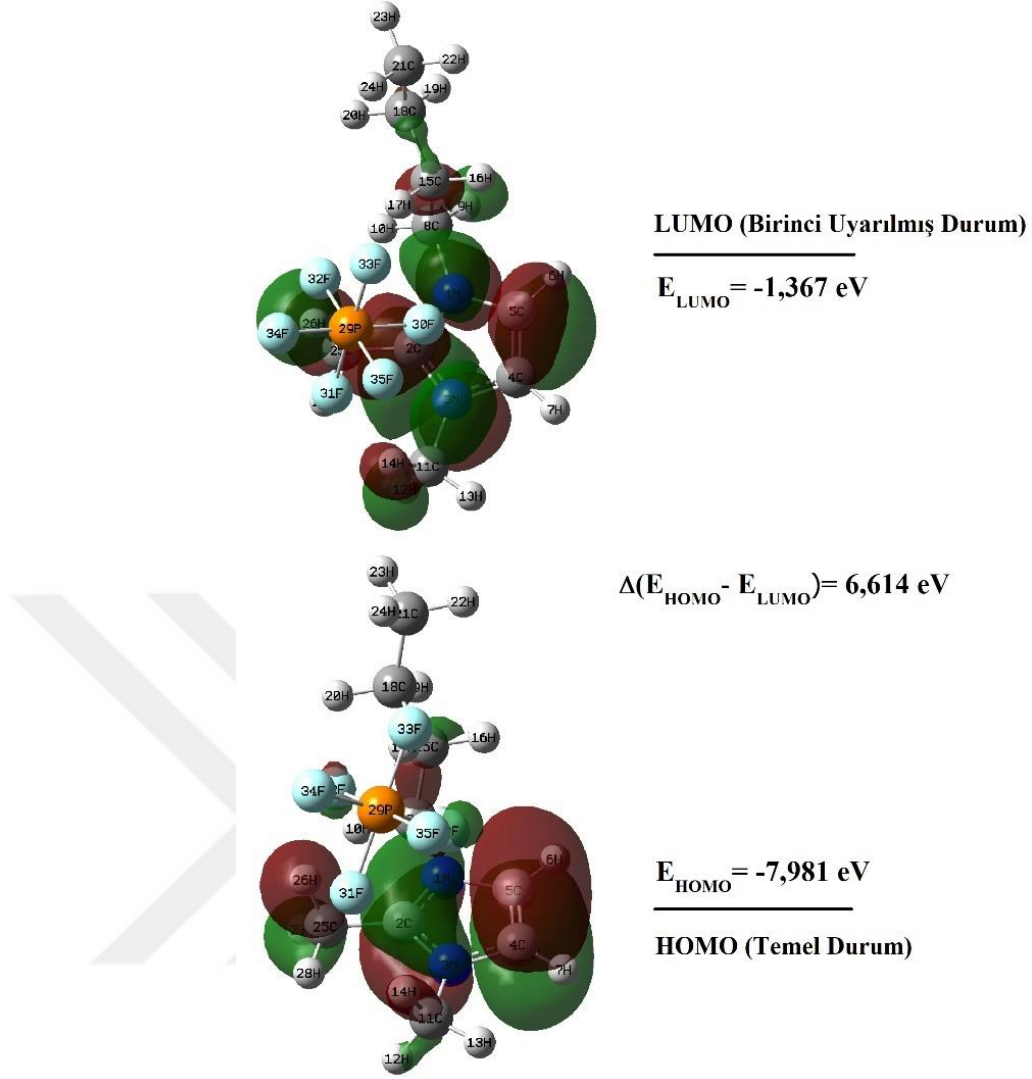
[Cl]⁻ anyonu içeren IL'lerine ait sınır orbitalleri birlikte değerlendirildiğinde, Elektron verme yeteneğinin göstergesi olan HOMO'nun halojenür anyonu üzerinde lokalize olması (ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle), elektron alma yeteneğini temsil eden LUMO'nun ise imidazolyum halkasının anti-bağ moleküler orbital üzerinde bulunması [Cl]⁻ anyonu gibi halojenür anyona sahip olan iyonik sıvılarda yük transferinin, halojenür anyonun HOMO'sundan imidazolyum kationunun LUMO'suna gerçekleştiğini göstermektedir. HOMO-LUMO enerji aralıklarına bakıldığında, [Bdmim][Cl]⁻'ün enerji aralığının diğer iki IL'nin enerji aralıklarından daha küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, ilk iki grupta olduğu gibi [Cl]⁻ anyonu içeren iyonik sıvının [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ içeren iyonik sıvılara kıyasla daha reaktif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.48. [Bdmim][Cl]⁻'ün sınır orbitalleri ve enerjileri



Şekil 4.49. [Bdmim][BF₄]'ün sınır orbitalleri ve enerjileri

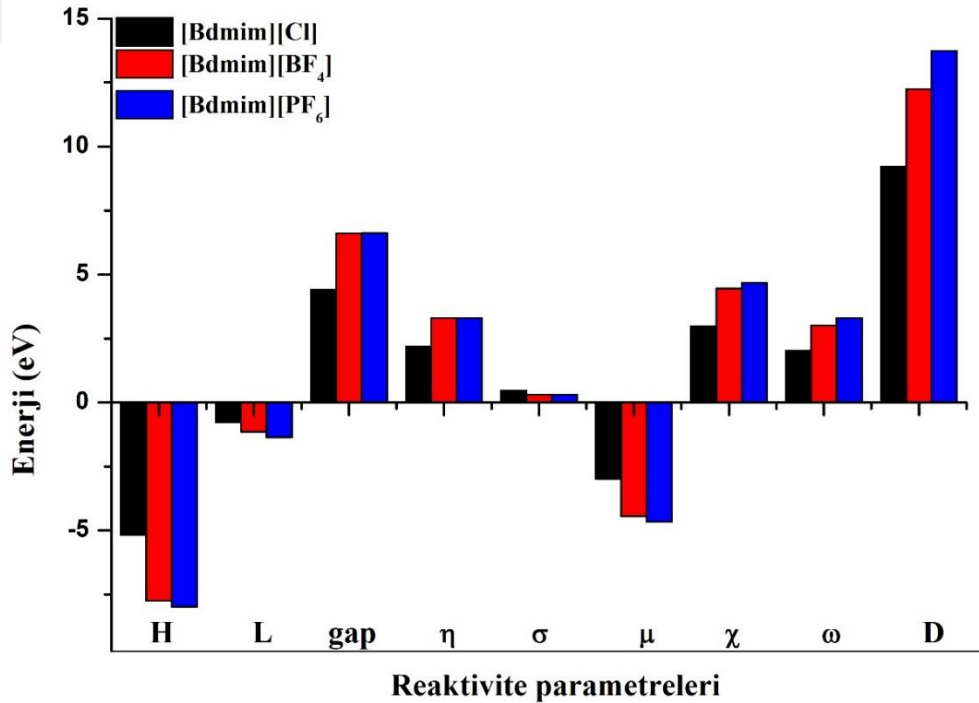


Şekil 4.50. [Bdmim][PF₆]'in sınır orbitalleri ve enerjileri

Tablo 4.10. Grup III IL'lerin hesaplanan elektronik indeksleri

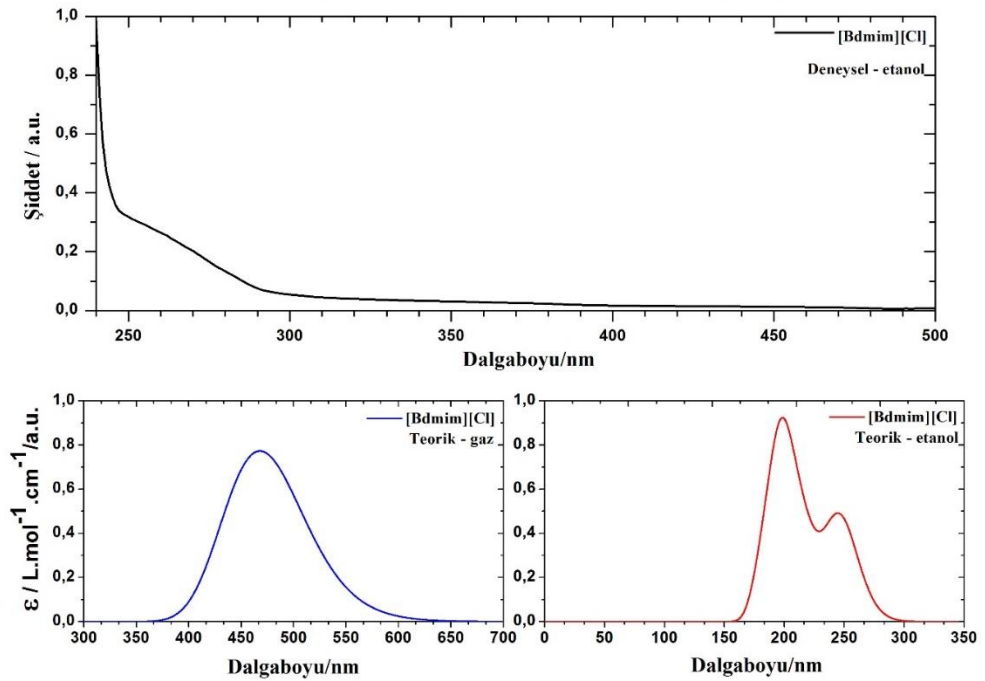
Elektronik indeksler	[Bdmim][Cl]	[Bdmim][BF ₄]	[Bdmim][PF ₆]
Enerji (a.u.)	-923,065	-887,431	-1403,640
E_{HOMO} (eV)	-5,181	-7,757	-7,981
E_{LUMO} (eV)	-0,787	-1,151	-1,367
$E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	4,394	6,606	6,614
Kimyasal sertlik (η)	2,197	3,303	3,307
Kimyasal yumuşaklık (σ)	0,455	0,303	0,302
Kimyasal potensiyel (μ)	-2,984	-4,454	-4,674
Elektronegativite (χ)	2,984	4,454	4,674
Elektrofilik indeks (ω)	2,027	3,003	3,303
Dipol moment (Debye)	9,216	12,242	13,738

Grup III iyonik sıvılarının reaktivite parametreleri Tablo 4.10’da, aralarındaki ilişkinin daha iyi bir şekilde görülebilmesi için grafik halinde Şekil 4.51’de sunulmuştur. Reaktivite değerlerinden yapının kararlılığı hakkında önemli bir parametre olan kimyasal sertlik $[Bdmim][Cl]$ için en küçük değere sahiptir ve bu sonuç enerji aralığı da dikkate alındığında $[Bdmim][Cl]$ ’ün $[Bdmim][BF_4]$ ve $[Bdmim][PF_6]$ ’den daha kararsız olduğunu doğrulamaktadır. Grup III için elde edilen sınır orbitalleri, enerjileri ve reaktivite parametreleri ilki iki grup için elde edilen verilerle birlikte değerlendirildiğinde, C2’nin metillenmesi ve zincir uzunluğunun bütöl boyutuna kısılmasının IL’lerin reaktivite değerlerindeki sıralamayı değiştirmedeği anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar üç grup için de reaktivitenin anyonlarla belirlendiğini göstermektedir. Reaktivite parametreleri dikkate alındığında anyon değişimine göre IL’lerin kararlılık sıralaması $[Cl]^- < [PF_6]^- < [BF_4]^-$ şeklindedir. Son grupta $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ içeren IL’lerin reaktivite sıralaması açısından küçük bir değişim gözlenirse de ilk iki gruba ait daha belirgin farklar verilen sıralamayı sağlamaktadır.

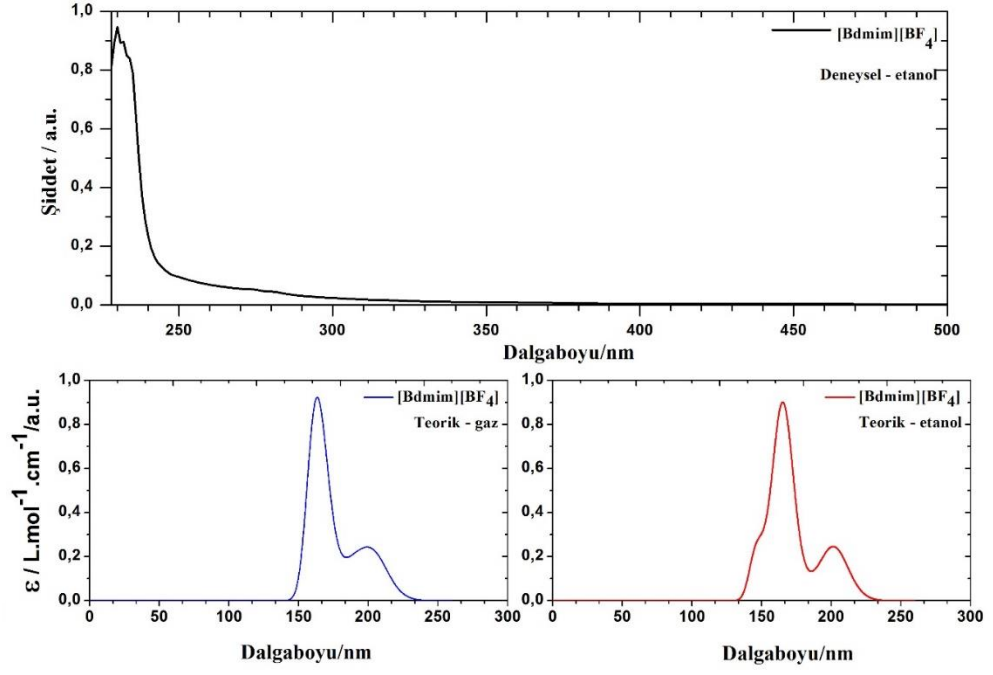


Şekil 4.51. Grup III IL’lerin reaktivite parametreleri

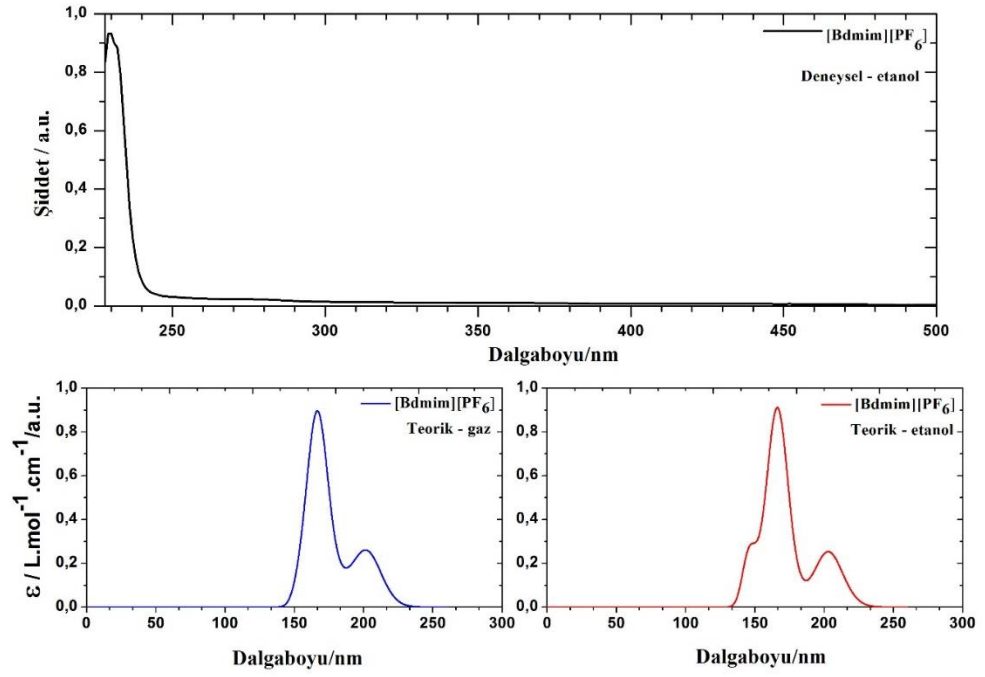
Grup III iyonik sıvılarının hem gaz fazında hem etanol çözücüsünde hesaplanan teorik UV spektrumları deneysel spektrumlar ile birlikte Şekil 4.52-54'de verilmiştir. Hesaplanan dalga boyları, uyarılma enerjileri, osilatör frekansları ve IL'lerin elektronik geçişlerine ait ana katkılar Tablo EK C.2-4'te verilmiştir. Üç IL'nin UV spektrumlarındaki tüm pikler ultraviyole bölgede görülmektedir. Sadece [Bdmim][Cl]⁻'ün UV spektrumlarındaki pikler ilk iki gruptaki [Cl]⁻ anyonu içeren IL'lerde olduğu gibi diğerlerinden daha yüksek dalga boylarında hatta gaz fazında görünür bölgeye yaklaştığı görülmektedir. UV spektrumları reaktivite parametreleri ile birlikte değerlendirildiğinde bu grup için de [Cl]⁻ anyonu içeren yapının diğerlerine kıyasla daha reaktif doğaya sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.52. [Bdmim][Cl]⁻'ün teorik ve deneysel UV spektrumu



Şekil 4.53. [Bdmim][BF₄]'ün teorik ve deneysel UV spektrumu

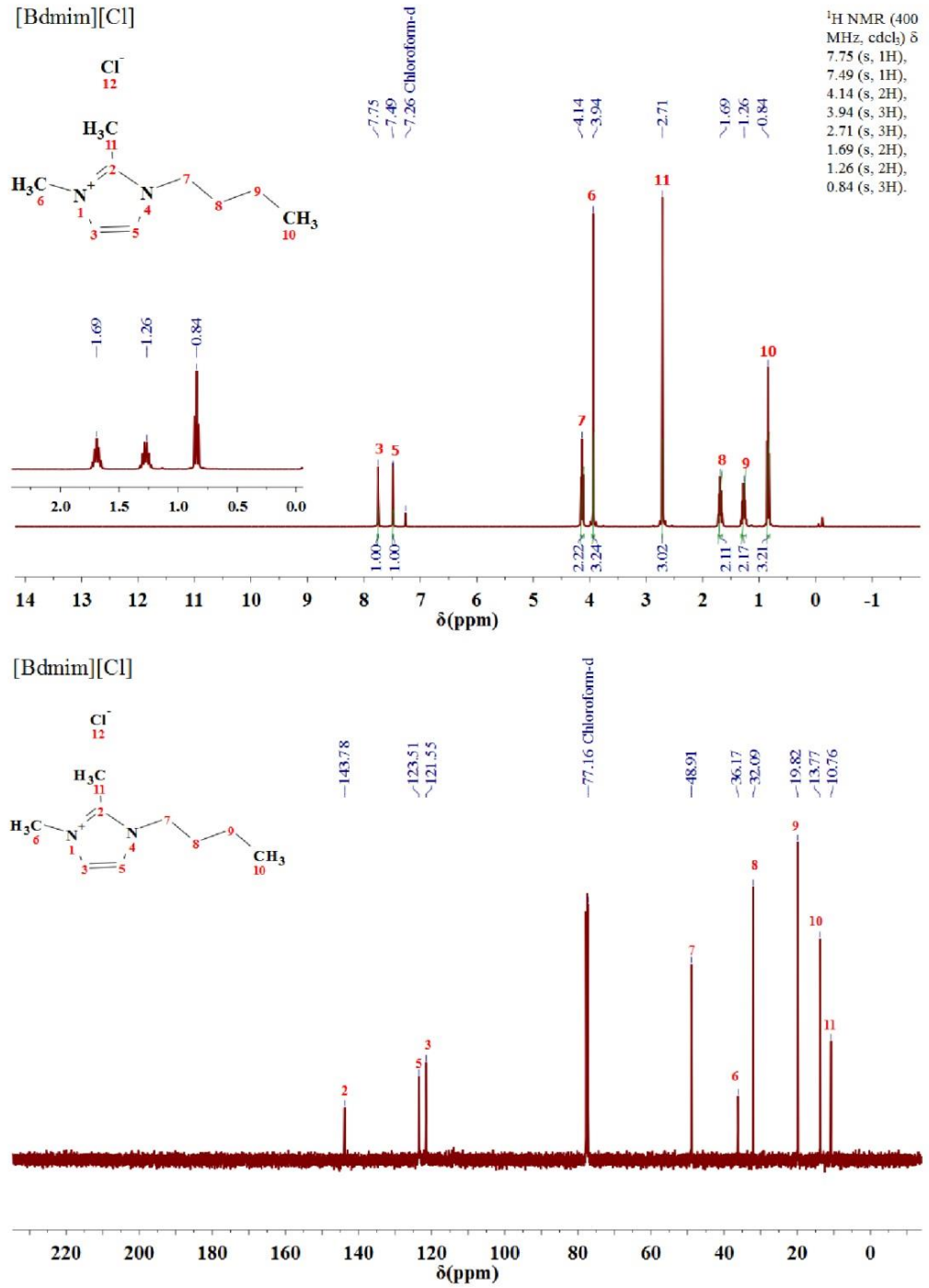


Şekil 4.54. [Bdmim][PF₆]'in teorik ve deneysel UV spektrumu

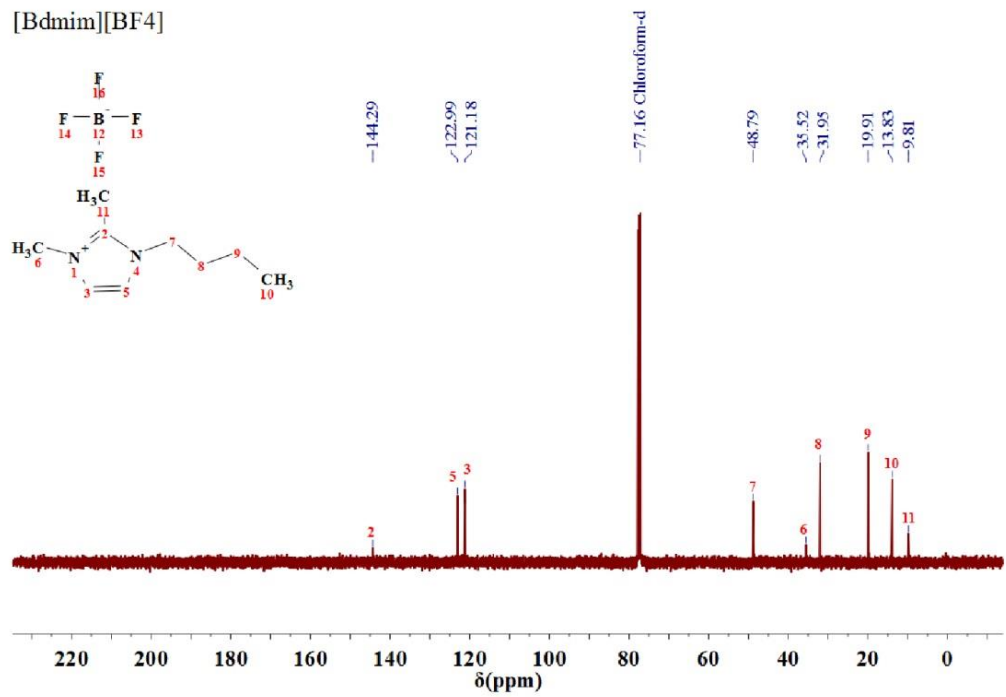
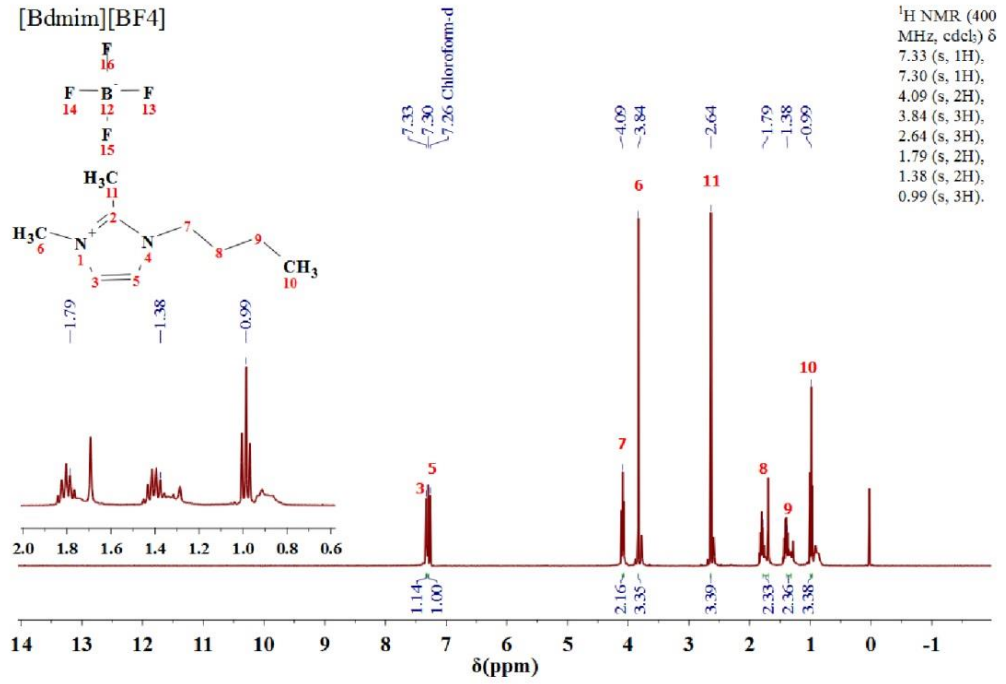
4.3.6. Nükleer Manyetik Rezonans ve Kimyasal Kaymalar

Grup III iyonik sıvılarına ait deneysel ^1H ve ^{13}C spektrumları Şekil 4.55-4.57'de, teorik spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Tablo EK C.5-6'da verilmiştir. Bu gruba ait tüm spektrumlar da kloroform çözücü içerisinde alınmıştır. İlk iki grupta olduğu gibi NMR spektrumları üzerinde atomların numaralandırıldığı IL'lere ait yapılar çizilmiştir. Atomlara verilen numaralara karşılık gelen pikler spektrum üzerinde aynı numara ile işaretlenmiş ve bu piklere karşılık gelen kimyasal kayma değerleri hesaplanan integrasyon sonuçları ile birlikte spektrum üzerinde verilmiştir.

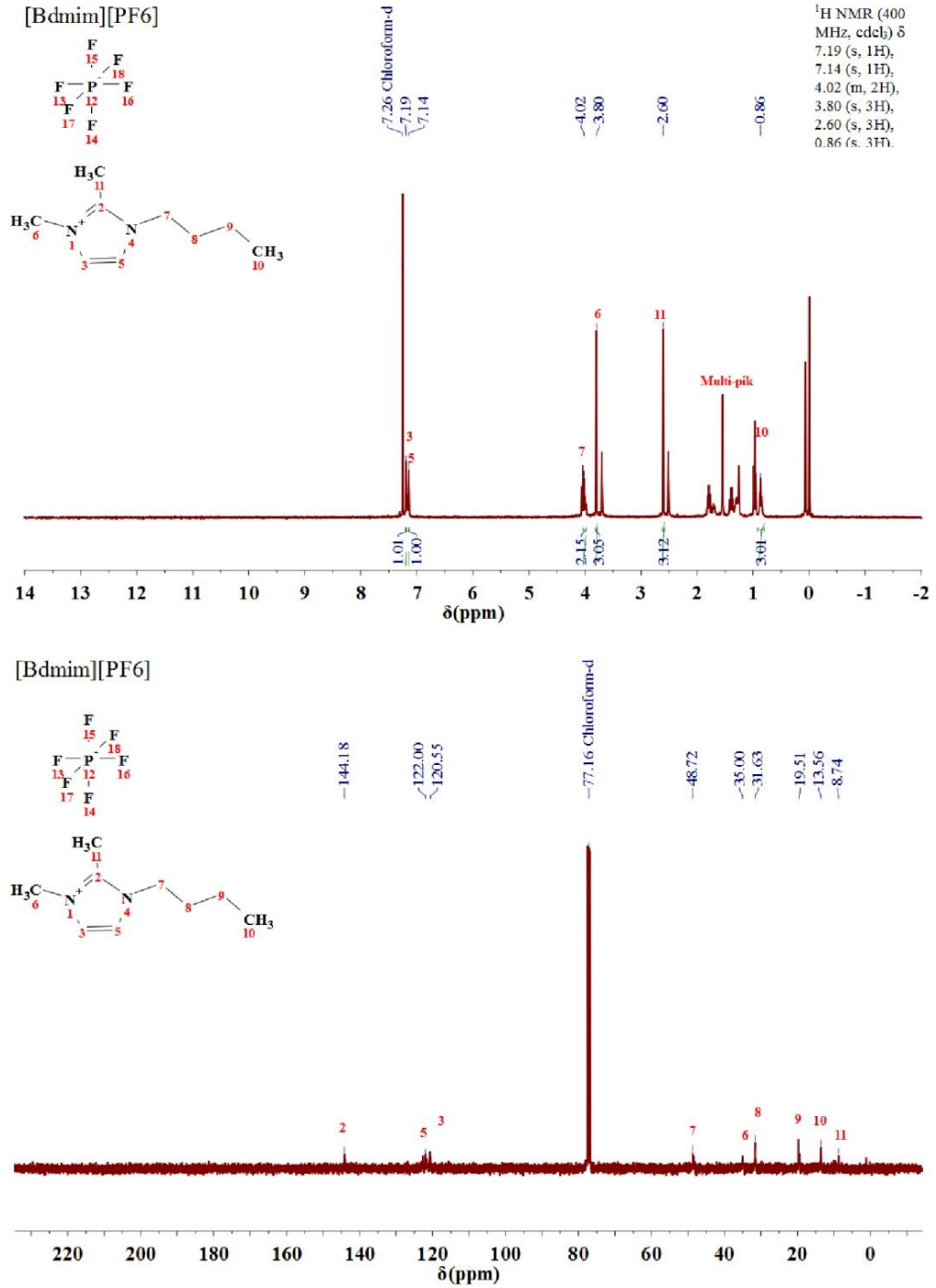
İyonik sıvıların proton NMR spektrumları incelendiğinde, IL'lerin halka protonları aromatik protonların gözlendiği 6-8,5 ppm'de, sonrasında kuyruk kısmındaki ilk hidrojenler, metil grup hidrojenleri ve diğer alkil hidrojenlerinin kimyasal kayma değerlerine göre sıralandığı tespit edilmiştir. [Bdmim][Cl] ve [Bdmim][BF₄]'de alkil protonları için işaretlemeye imkân sağlayacak bir spektrum sözü konusu iken [Bdmim][PF₆] için bu protonları ayırt etmenin zorluğu spektrumdan görülmektedir. Bu zorluktan dolayı bu pikler multi-pik olarak işaretlenmiştir. C2'nin metillenmesi sonucunda [Cl]⁻ anyonunun ilk iki gruptan farklı olarak bulunduğu konumun halkadaki protonların kimyasal kayma değerlerinde önemli bir değişime neden olmadığı ve üç IL'de de bu protonların aynı aralıkta ortaya çıktığı görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda halkaya ait karbonlar beklenildiği üzere aromatik karbonların gözlendiği 120 ppm'in üzerinde gözlenmiştir. Kuyruktaki karbonları ise alkan karbonlarının gözlendiği spektral aralıkta tespit edilmiştir ve işaretlemeler bu doğrultuda yapılmıştır.



Şekil 4.55. [Bdmim][Cl]'ün deneysel ¹H ve ¹³C spektrumları



Şekil 4.56. [Bdmim][BF₄]'ün deneysel ¹H ve ¹³C spektrumları



Şekil 4.57. [Bdmim][PF₆]'in deneysel ¹H ve ¹³C spektrumları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, üç gruba ayrılan dokuz farklı iyonik sıvının teorik ve deneysel incelemeleri yapılmıştır. Katyonun sabit tutulup anyonların değiştirilmesi ile elde edilen gruplar, anyon değişiminin iyonik sıvıların yapısal ve spektroskopik özelliklerini nasıl etkileyeceğini daha iyi görebilmek adına oluşturulmuştur. Elde edilen teorik ve deneysel veriler özelde her grup için anyon değişimine bağlı olarak genelde ise katyon değişimi dikkate alınarak analiz edilmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan iyonik sıvılar çalışmanın temel amacı olan iyonik sıvıların spektroskopik ve elektronik özelliklerindeki değişimlerin, anyon ve katyon arasındaki etkileşimlerin çok daha iyi bir şekilde görülebilmesi adına seçilmiş özel yapılardır. Çalışmada kullanılan katyonlar iyonik sıvılara has spesifik özelliklerin gözlendiği imidazol halkası içeren katyonlardan seçilmiştir. Katyonları seçerken dikkat edilen diğer bir nokta da zincir uzunluğudur. Zincir uzunluğunu belirlerken literatürde karşılığı olan ve iyonik sıvıların fizikokimyasal özelliklerinin değişime uğradığı sınır zincir uzunluğu olan heksil ile onun üst ve alt sınırı olan oktil ve bütil uzunlukları tercih edilmiştir. Anyon seçiminde ise aynı amaç doğrultusunda daha önce yapılmış olan çalışmalar dikkate alınarak iyonik sıvıların fizikokimyasal özelliklerini en çok etkileyen halojen bir anyon ($[Cl]^-$) ve daha hacimli yapılarda meydana gelebilecek değişimleri görebilmek adına $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ anyonları tercih edilmiştir.

Teorik hesaplamaların başlangıç aşamasında, ilgili bölümlerde bahsedildiği üzere kararlı yapıların tespiti için detaylı bir hesaplama yolu izlenmiştir. Çalışmanın temel amacı olan iyonik sıvıların spektroskopik ve elektronik özelliklerinin anlaşılmasına yönelik hesaplamaların güvenilirliği, kararlı yapının doğru bir şekilde tespit edilmesine bağlı olduğu için başlangıç aşamasında yapılan optimizasyon hesaplamaları hem katyon hem de ikili yapılar (katyon-anyon) için ayrıca hesaplanmıştır. Her bir IL için kararlı yapı tespit edildikten sonra diğer hesaplamalar, ilgili kısımda bahsedilen yöntem ve baz setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar daha önce yapılmış olan çalışmalar ile birlikte değerlendirilerek incelenen özellikler üzerine detaylı analizler yapılmıştır.

Katyonun zincir uzunluğunun heksil boyutunda ([Hmim]⁺) olduğu ilk grup için yapılan hesaplamalar incelendiğinde, halojen anyonu ([Cl]⁻) içeren IL'nin kararlı yapısı ile diğer iki IL'nin ([BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlu) kararlı yapıları arasında önemli farklar olduğu tespit edilmiştir. [Hmim][Cl]⁻'ün kararlı yapısında gözlenen farklılık, atomik yapıda olan [Cl]⁻ anyonunun halkanın pozitif bölgesine (N1-C2-N3) daha çok yaklaşarak C2-H8 bağı ile güçlü bir etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır. C2-H8...Cl arasında meydana gelen ve diğer iki IL'de gözlenmeyen sözkonusu etkileşimin H bağı gibi güçlü bir etkileşim olduğu geometrik parametreler, RDG hesaplamaları, topoloji analizleri ve titreşim hesaplamalarını içeren teorik kısımlardan ve proton NMR gibi deneysel sonuçlardan tespit edilmiştir. Söz konusu etkileşim ilgili kısımlarda detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Aynı katyon varlığında [Hmim][Cl]⁻'de gözlenip [Hmim][BF₄]⁻ ve [Hmim][PF₆]⁻'de gözlenmeyen böylesi bir etkileşim ve bu etkileşimin neden olduğu değişimler, atomik yapıda halojen anyonu içeren IL'lerin [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ gibi daha hacimli anyonlara sahip IL'lerden oldukça farklı özellikler gösterebileceğine önemli bir işaret olarak yorumlanmıştır. [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ içeren IL'lerin kararlı yapıları incelendiğinde ise F atomlarının etkisiyle zincirin halka üzerine büküldüğü ve bu yapıların topoloji analizlerinde de tespit edilen bir kafes oluşumuna eğilimli oldukları şeklinde yorumlanmıştır.

Katyonun zincir uzunluğunun oktil boyutunda ([Omim]⁺) olduğu ikinci grup için yapılan hesaplamalarda, zincir uzunluğunun artması ile [Cl]⁻, [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlu IL'lerin spektroskopik ve elektronik özelliklerinde meydana gelebilecek değişimler araştırılmıştır. Bu grup için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, [Cl]⁻ anyonunun katyonun halka kısmında N1-C2-N3 çevresinde lokalize olarak birinci grupta benzer bir kararlı yapı oluşturduğu gözlenmiştir. [Cl]⁻ anyonunun aksine [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonları birinci gruptan farklı bir görüntü ortaya koyarak [Cl]⁻ anyonu ile nispeten benzer bir durum sergiledikleri ve N1-C2-N3 bölgesine kaydıkları tespit edilmiştir. Ayrıca [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlarının konumlarında meydana gelen değişimle birlikte ilk grupta zincirin halka üzerine bükülmesine neden olan etkinin ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Bu sonuç kuyruk uzunluğunun oktil boyutunda olduğunda [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ anyonlarının kuyruk ile olan etkileşimlerini oldukça azalttığını göstermektedir. Birinci grupta, [Cl]⁻ anyonunun C2-H bağı ile etkileşiminden kaynaklanan ve H bağı gibi önemli bir etkileşimi işaret eden bulgular ilk grupta olduğu gibi bu grupta da geometrik parametreler, RDG hesaplamaları,

topoloji analizleri, teorik titreşimsel kaymalar ve deneysel ^1H NMR sonuçlarından tespit edilmiştir. $[\text{Cl}]^-$ anyonunun $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ ve $[\text{Omim}][\text{Cl}]$ 'de benzer bir konfigürasyonda benzer spektroskopik ve AIM sonuçları vermesine karşın $[\text{Omim}][\text{Cl}]$ 'ün elektronik özelliklerinde $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ 'e göre önemli farklar olduğu tespit edilmiştir. İlk grupta $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ diğer iki IL'ye göre daha reaktif özellik gösterirken zincir uzunluğunun oktil boyutuna uzaması ile birlikte $[\text{Omim}][\text{Cl}]$ 'de reaktivitenin belirgin bir şekilde daha da arttığı tespit edilmiştir. Alkil zincirindeki uzama $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ anyonlu IL'lerin geometrik konfigürasyonlarında olduğu gibi elektronik yapılarında da değişimlere neden olmuştur. Söz konusu değişimler çok büyük olmasa da ilk grupta $[\text{Cl}]^-$ anyonu içeren IL'ye göre zaten kararlı olan yapıların kararlılıklarının zincir uzunluğunun oktil boyutuna uzaması ile biraz daha arttığı tespit edilmiştir.

Son grubu oluşturan iyonik sıvılarda, ilk iki gruptan farklı olarak katyonun zincir uzunluğunun bütül boyutuna kısılması ve imidazol halkasının C2 atomuna metil grup bağlanması gibi katyonda iki önemli değişim meydana gelmiştir. Bu grup için yapılan hesaplamalarda, katyonda meydana gelen değişimlerin $[\text{Cl}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ anyonlu IL'lerin spektroskopik ve elektronik özelliklerini nasıl etkileyeceğinin, özellikle de C2'nin metillenmesi ile meydana gelebilecek değişimlerin araştırılması amaçlanmıştır. Yapılan hesaplama sonuçları incelendiğinde, ilk iki gruba kıyasla en dikkat çekici fark, $[\text{Cl}]^-$ anyonunun kararlı yapısında meydana gelen değişimdir. C2'nin metillenmesi ile birlikte $[\text{Cl}]^-$ anyonu diğer iki anyon gibi halka üzerine yerleşerek ilk iki gruptan oldukça farklı bir görüntü sergilemiştir. Bu yeni durum ilk iki grupta C2-H....Cl arasında gözlenen H bağı etkisini de ortadan kaldırmıştır. H bağı'nın kaybolması ile teorik hesaplamalarda ve deneysel sonuçlarda meydana gelen değişimler ilgili bölümlerde ortaya konmuştur. Katyonda meydana gelen değişimler $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{PF}_6]^-$ anyonlu IL'lerin konfigürasyonunu etkilese de elde edilen diğer parametrelerde önemli bir değişikliğe neden olmadığı yapılan hesaplamalardan ve deneysel sonuçlardan tespit edilmiştir. Üç grup için elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, zincir uzunluğu ile birlikte özellikle C2'nin protonlanması veya metillenmesi durumunda IL'lerin kararlı yapılarında meydana gelen önemli değişimler ve bunların neden olabileceği fizikokimyasal etkiler üzerinde önemle durulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Tez çalışması kapsamında yapılan hesaplama sonuçlarından ve elde edilen deneysel verilerden en dikkat çekici olanı $[Cl]^-$ anyonu içeren iyonik sıvılarda C2-H...Cl arasında tespit edilen etkileşimdir. Bu etkileşimin türünün ve doğasının anlaşılmasına yönelik elde edilen geometrik parametreler, spektroskopik sonuçlar ve AIM analizleri sözkonusu etkileşimin H bağı gibi güçlü bir etkileşime işaret ettiğini göstermekteydi. Ancak daha önce yapılan çalışmalarda H bağının varlığı ile ilgili yapılan tereddütlü yaklaşımlar elde ettiğimiz sonuçları daha titiz yorumlamamıza neden olmuştur. İlgili kısımlarda bahsedildiği gibi iyonik sıvılarda H bağının varlığına tereddütlü yaklaşılmasının nedeni daha önce yapılan analizlerin H bağı tanımının klasik ifadesinde değerlendirilmesinden kaynaklanmaktadır. Oysaki klasik tuzlar ve klasik moleküler çözücüler ile kıyaslandığında beklenenden farklı davranışlar sergiledikleri bilinen böylesi karmaşık ve gizemli sistemlerde klasik bir H bağı davranışı beklentisi yanıltıcı olacaktır. Çalışma kapsamında H bağı olarak tanımlanan C2-H...Cl arasındaki etkileşim ile ilgili elde edilen teorik ve deneysel veriler incelendiğinde, H bağının varlığı adına klasik ve modern tanımlara uyan önemli sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçlar üzerine detaylı analizler yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda söz konusu etkileşimin sahip olduğu bir kısım özelliklerin H bağının klasik tanımına uyarken tamamının ise modern tanımına uyduğu tespit edilmiştir. Hesaplamalarda H bağına işaret eden diğer bir etkileşim de $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ anyonlarındaki F atomları ile H atomları arasında meydana gelmektedir. Söz konusu etkileşim için elde edilen veriler C2-H...Cl arasındaki etkileşimde ortaya çıkan sonuçlar kadar belirleyici olmasa da modern H bağı karakteristiklerinden bir olarak kabul edilen CP(3,-1)'lerin ortaya çıkması dikkate değer bir sonuçtur. Ayrıca ilgili kısımlarda detaylı bir şekilde bahsedildiği gibi $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ içeren IL'lerdeki CP'lerin hiçbiri C2-H...Cl arasındaki etkileşime karşılık gelen tek bir kritik noktanın sahip olduğu E_B değerini sağlamasa da bu CP'lerin sahip olduğu toplam E_B değerinin, C2-H...Cl arasındaki E_B değerinden çok daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ içeren IL'lerin $[Cl]^-$ anyonu içeren IL'lerden daha kararlı olduklarını gösteren önemli bir sonuçtur. Ayrıca, $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ içeren IL'lerin $[Cl]^-$ anyonu içeren IL'lerden daha kararlı olduklarını gösteren sınır orbitalleri ve reaktivite parametrelerinden elde edilen veriler ile birlikte değerlendirildiğinde çok daha anlam kazanmaktadır. C2-H...Cl arasındaki etkileşim için H bağı oluşumunu destekleyen önemli teorik ve deneysel sonuçlar olduğu ve F atomları ile H atomları arasındaki etkileşimlerin toplam enerjisinin C2-H...Cl arasındaki etkileşim enerjisinden daha

büyük olduğu düşünüldüğünde söz konusu etkileşimleri H bağı sınıfında değerlendirilmesinin daha doğru olacağı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak iyonik sıvılar gibi sıradışı özellikler gösteren sistemler analiz edilirken kesin yargıya varmanın bu sıvıların fizikokimyasal özelliklerini belirleyen anyon-kasyon etkileşimlerinin anlaşılmasında çok yardımcı olabileceği anlaşılmaktadır.

IL'lerin benzersiz özellikleri Coulomb etkileşimleri, hidrojen bağı etkileşimleri ve dispersiyon kuvvetleri gibi farklı etkileşimler arasındaki ince dengeden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler ise IL'lerin fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. IL'lerde Coulomb etkileşimleri baskın rol oynamakla birlikte hidrojen bağı etkileşimlerinin IL'lerin yapı ve özelliklerinin değişmesinde lokal olmasına rağmen önemli ölçüde belirleyici olduğu anlaşılmaktadır. İmidazol halkası içeren üç farklı katyonun $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ anyonları ile oluşturdukları iyonik sıvılar ile ilgili yaptığımız kapsamlı teorik ve deneysel çalışmaların, bu sıvılar ve imidazol halkası içeren benzer iyonik sıvılarda meydana gelebilecek H bağı etkileşimleri ve bunun sonucunda fizikokimyasal özelliklerde gözlenecek değişimler ile ilgili faydalı bilgiler sunduğuna inanmaktayız.

Tez çalışması kapsamında yaptığımız hesaplamalardan elde edilen sonuçların, iyonik sıvılar ile ilgili çalışmalar yapan bizlere ve diğer araştırmacılara hem mevcut iyonik sıvıların sahip oldukları potansiyellerin daha iyi anlaşılması ve bu sayede yeni uygulama alanlarının sağlanması açısından hem de farklı anyon-kasyon kombinasyonu sonucunda yeni iyonik sıvıların üretilmesi açısından kıymetli teorik ve deneysel bilgiler sağladığı inancını taşımaktayız.

KAYNAKLAR

1. Weiner, S.G. und J. Ueber einige Abkiimmlinge des Propylamins. *Chem. Ber.* 1888, 21, 2669–2679.
2. Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. l'Academie Imp. des Sci. St.-petersbg.* 1914, 8, 405–422.
3. H.Hurley, F.; P.Wier, T. The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.* 1951, 98, 207–212.
4. Helena L. Chum, VR KochLL Miller, R.O. An electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3264–3267.
5. John S.Wilkes, J.A.; Levisky; Wilson, R.A.; Charles L. Hussey Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. *Inorg. Chem.* 1982, 237, 1263–1264.
6. Arnett, E.M.; Wolf, J.F. An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt. 1975, 3264, 3264–3265.
7. Gale, R.J.; Osteryoung, R.A. Potentiometric Investigation of Dialuminum Heptachloride Formation in Aluminum Chloride- 1 -Butylpyridinium Chloride Mixtures R. 1979, 1603–1605.
8. Fry, S.E.; Pienta, N.J. Effects of Molten Salts on Reactions. Nucleophilic Aromatic Substitution by Halide Ions in Molten Dodecyltributylphosphonium Salts1. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6399–6400.
9. Boon, J.A.; Levisky, J.A.; Pflug, J.L.; Wilkes, J.S. Friedel-Crafts Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 480–483.
10. Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 965–967.
11. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 1999, 99, 2071–2084.
12. H. L. Chum and R. A. Osteryoung Ionic Liquids. *Plenum Publ. Corp.* 1981, 407–423.
13. Hussey, C.L. Advances in Molten Salt Chemistry. *Elsevier* 1983, 5, 185–230.
14. Seddon, K.R. In Molten Salt Forum. *Proc. 5th Int. Conf. Molten Salt Chem. Technol.* 1998, 5–6, 53–62.
15. Ghatee, M.H.; Zolghadr, A.R. Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid-vapor equilibrium. *Fluid Phase Equilib.* 2008, 263, 168–175.
16. Klomfar, J.; Součková, M.; Pátek, J. Surface tension measurements for four 1-

- alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with hexafluorophosphate anion. *J. Chem. Eng. Data* 2009, *54*, 1389–1394.
17. Součková, M.; Klomfar, J.; Pátek, J. Surface tension of 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with trifluoromethanesulfonate and tetrafluoroborate anion. *Fluid Phase Equilib.* 2011, *303*, 184–190.
 18. Vakili Nezhaad, G.; Vatani, M.; Asghari, M.; Ashour, I. Effect of temperature on the physical properties of 1-butyl-3- methylimidazolium based ionic liquids with thiocyanate and tetrafluoroborate anions, and 1-hexyl-3-methylimidazolium with tetrafluoroborate and hexafluorophosphate anions. *J. Chem. Thermodyn.* 2012, *54*, 148–154.
 19. Rocha, M.A.A.; Ribeiro, F.M.S.; Ferreira, A.I.M.C.L.; Coutinho, J.A.P.; Santos, L.M.N.B.F. Thermophysical properties of [CN - 1C1im][PF 6] ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 2013, *188*, 196–202.
 20. Papancea, A.; Porzsolt, A. Imidazolium-Based Ionic Liquids in Aqueous Solution. 2015, 8.
 21. Simmons, B.A.; Vega, L.F. j.phys.chemb--2014--Alkylimidazolium ([CnClim]⁺) Chloride (Cl⁻), Methylsulfate ([MeSO₄]⁻),.pdf. 2014.
 22. Michael Freemantle Designer Solvents. *Chem. Eng. News* 1998, *76*, 32–37.
 23. Yang, P.; Voth, G.A.; Xiao, D.; Hines Jr., L.G.; Bartsch, R.A.; Quitevis, E.L. Nanostructural organization in carbon disulfide/ionic liquid mixtures: Molecular dynamics simulations and optical Kerr effect spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 2011, *135*.
 24. Habasaki, J.; Ngai, K.L. Heterogeneous dynamics of ionic liquids from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 2008, *129*, 194501.
 25. Shimizu, K.; Bernardes, C.E.S.; Triolo, A.; Canongia Lopes, J.N. Nano-segregation in ionic liquids: scorpions and vanishing chains. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, *15*, 16256–16262.
 26. Bardak, F.; Xiao, D.; Hines Jr., L.G.; Son, P.; Bartsch, R. a; Quitevis, E.L.; Yang, P.; Voth, G.A.; Hines, L.G.; Son, P.; et al. Nanostructural Organization in Acetonitrile/Ionic Liquid Mixtures: Molecular Dynamics Simulations and Optical Kerr Effect Spectroscopy. *CHEMPHYSCHEM* 2012, *13*, 1687–1700.
 27. Hu, Z.; Huang, X.; Annappureddy, H.V.R.; Margulis, C.J. Molecular Dynamics Study of the Temperature-Dependent Optical Kerr Effect Spectra and Intermolecular Dynamics of Room Temperature Ionic Liquid 1-Methoxyethylpyridinium Dicyanoamide. *J. Phys. Chem. B* 2008, *112*, 7837–7849.
 28. Ghatee, M.H.; Ansari, Y. Ab initio molecular dynamics simulation of ionic liquids. *J. Chem. Phys.* 2007, *126*, 154502.
 29. Roberto F De Souza, Janine C Padilha, Reinaldo S Gonçalves, J.D. Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells. *Electrochem. commun.* 2003, *5*, 728–731.
 30. A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M.M. and F.S. Ionic Liquids for Hybrid

- Supercapacitors. *Electrochem. commun.* 2004, 6, 566–570.
31. Béatrice Garcia, Serge Lavallée, Gérald Perron Christophe MichotMiche, La. Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte. *Electrochim. Acta* 2004, 49.
 32. Patrick C. Howlett, D.R.M. and A.F.H. High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, 7, A97–A101.
 33. Ryuji Kawano, Hiroshi Matsui, Chizuru Matsuyama, Akihiro Sato, Md.Abu Bin Hasan Susan, Nobuo Tanabe, M.W. High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2004, 164.
 34. Joon-Ho Shin, Wesley A. Henderson, Silvera Scaccia, Pier Paolo Prosini, S.P. Solid-state Li/LiFePO₄ polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40 °C. *J. Power Sources* 2006, 156, 560–566.
 35. MacFarlane DR, Forsyth M, Howlett PC, Pringle JM, Sun J, Annat G, Neil W, I.E. Ionic Liquids in Electrochemical Devices and Processes: Managing Interfacial Electrochemistry. *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 1165–1173.
 36. Theodore J. Abraham, D.R.M. and J.M.P. Seebeck coefficients in ionic liquids –prospects for thermo-electrochemical cells. *Chem. Commun. - R. Soc. Chem.* 2011, 47, 6260–6262.
 37. Yang, Z.-Z.; Zhao, Y.-N.; He, L.-N. CO₂ chemistry: task-specific ionic liquids for CO₂ capture/activation and subsequent conversion. *RSC Adv.* 2011, 1, 545–567.
 38. Jindaratsamee, P.; Ito, A.; Komuro, S.; Shimoyama, Y. Separation of CO₂ from the CO₂/N₂ mixed gas through ionic liquid membranes at the high feed concentration. *J. Memb. Sci.* 2012, 423, 27–32.
 39. Stahl, P.H.; Wermuth, G. Handbook of Pharmaceutical Properties , Selection , and Use Salts : Green Chemistry — the Japanese translation of the special topic issue of Pure and Applied Chemistry (Vol . 72 , No . 7 , 2000). 2002, 24, 7312.
 40. Paulekuhn, G.S.; Dressman, J.B.; Saal, C. Trends in active pharmaceutical ingredient salt selection based on analysis of the orange book database. *J. Med. Chem.* 2007, 50, 6665–6672.
 41. Kumar, V.; Malhotra, S. V. Study on the potential anti-cancer activity of phosphonium and ammonium-based ionic liquids. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 2009, 19, 4643–4646.
 42. Malhotra, S. V.; Kumar, V. A profile of the in vitro anti-tumor activity of imidazolium-based ionic liquids. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 2010, 20, 581–585.
 43. Petkovic, M.; Seddon, K.R.; Rebelo, L.P.N.; Pereira, C.S. Ionic liquids: A pathway to environmental acceptability. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1383–1403.
 44. Pavlovica, S.; Zicmanis, A.; Gzibovska, E.; Klavins, M.; Mekss, P. (2-

- Hydroxyethyl)ammonium Lactates—Highly Biodegradable and Essentially Non-Toxic Ionic Liquids. *Green Sustain. Chem.* 2011, *01*, 103–110.
45. Adawiyah, N.; Moniruzzaman, M.; Hawatulaila, S.; Goto, M. Ionic liquids as a potential tool for drug delivery systems. *Medchemcomm* 2016, *7*, 1881–1897.
 46. Benedetto, A.; Ballone, P. Room-Temperature Ionic Liquids and Biomembranes: Setting the Stage for Applications in Pharmacology, Biomedicine, and Bionanotechnology. *Langmuir* 2018, *34*, 9579–9597.
 47. Montalbán, M.G.; Bolívar, C.L.; Díaz Baños, F.G.; Villora, G. Effect of Temperature, Anion, and Alkyl Chain Length on the Density and Refractive Index of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 2015, *60*, 1986–1996.
 48. Yan, X.J.; Li, S.N.; Zhai, Q.G.; Jiang, Y.C.; Hu, M.C. Physicochemical Properties for the Binary Systems of Ionic Liquids [Cnmim]Cl + N,N-Dimethylformamide. *J. Chem. Eng. Data* 2014, *59*, 1411–1422.
 49. Miran Beigi, A.A.; Abdouss, M.; Yousefi, M.; Pourmortazavi, S.M.; Vahid, A. Investigation on physical and electrochemical properties of three imidazolium based ionic liquids (1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate). *J. Mol. Liq.* 2013, *177*, 361–368.
 50. Ning, H.; Hou, M.Q.; Mei, Q.Q.; Liu, Y.H.; Yang, D.Z.; Han, B.X. The physicochemical properties of some imidazolium-based ionic liquids and their binary mixtures. *Sci. China Chem.* 2012, *55*, 1509–1518.
 51. Li, J.G.; Hu, Y.F.; Ling, S.; Zhang, J.Z. Physicochemical Properties of [C 6 mim][PF 6] and [C 6 mim][(C 2 F 5) 3 PF 3] Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 2011, *56*, 3068–3072.
 52. Leys, J.; Wübbenhorst, M.; Preethy Menon, C.; Rajesh, R.; Thoen, J.; Glorieux, C.; Nockemann, P.; Thijs, B.; Binnemans, K.; Longuemart, S. Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids. *J. Chem. Phys.* 2008, *128*.
 53. Vila, J.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochim. Acta* 2007, *52*, 7413–7417.
 54. Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2006, *35*, 1475–1517.
 55. Gomez, E.; Gonzalez, B.; Dominguez, A.; Tojo, E.; Tojo, J. Dynamic Viscosities of a Series of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids and Their Binary Mixtures with Water at Several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 2006, *51*, 696–701.
 56. Go, E.; Domi, Ä.; Tojo, E. Dynamic Viscosities of a Series of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids and Their Binary Mixtures with Water at Several Temperatures. 2006, 696–701.
 57. B.J. Bulkin The infrared spectra of complex molecules. *J. Polym. Sci. Polym.*

- Lett. Ed.* 1981, 2(520-520), 299.
58. Krimm, S. The infrared spectra of complex molecules. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1976, 1(3rd ed), 121–121.
 59. Peter R. Griffiths, J.A.D.H. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; Wiley-VCH, 1986;
 60. Suzuki, H. *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*; Academic Press: New York, 1967;
 61. Erdik, E. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*; Gazi Kitabevi: Ankara, 2008; ISBN 979-975-7313-04-4.
 62. Guha, R. a Great Family Tradition. *Lancet* 1934, 223, 91.
 63. Hartree, D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1928, 24, 89–110.
 64. Fock, V.A. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Phys.* 1930, 61, 126–148.
 65. Roothaan, C.C.J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69–89.
 66. Hall, G.G.; A, P.R.S.L. The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1951, 205, 541–552.
 67. Pierre C. Hohenberg, W.K. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964, 136, 864–871.
 68. Walter Kohn, L.J.S. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965, 140, 289–295.
 69. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098–3100.
 70. Chengteh Lee, Weitao Yang, and R.G.P. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785–789.
 71. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648–5652.
 72. Becke, A.D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1372.
 73. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratch, D.J. Gaussian 16. *Gaussian 16, Gaussian, Inc., Wallingford CT* 2016.
 74. Frisch, Æ.; Hratchian, H.P.; II, R.D.D.; Keith, T.A.; Millam, J.; With; Nielsen, A.B.; Holder, A.J.; Hiscocks, J. GaussView 5 2009.

75. Lu, T., Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* 2012, *33*, 580–592.
76. Humphrey, W. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph* 1996, *14*, 33–38.
77. O’Boyle, N.M.; Tenderholt, A.L.; Langner, K.M. cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. *J. Comput. Chem.* 2008, *29*, 839–845.
78. Pulay, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory. *Mol. Phys.* 1969, *17*, 197–204.
79. Pulay, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules ii. Force constants of water. *Mol. Phys.* 1970, *18*, 473–480.
80. Pulay, P.; Meyer, W. Ab initio calculation of the force field of ethylene. *J. Mol. Spectrosc.* 1971, *40*, 59–70.
81. Meyer, W.; Pulay, P. Near hartree-fock calculations of the force constants and dipole moment derivatives in methane. *J. Chem. Phys.* 1972, *56*, 2109–2116.
82. Pulay, P.; Mejer, W. Comparison of the ab initio force constants of ethane, ethylene and acetylene. *Mol. Phys.* 1974, *27*, 473–490.
83. Pulay, P. Direct Use of the Gradient for Investigating Molecular Energy Surfaces. *Appl. Electron. Struct. Theory* 1977, 153–185.
84. Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J.E. Systematic AB Initio Gradient Calculation of Molecular Geometries, Force Constants, and Dipole Moment Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, *101*, 2550–2560.
85. Pople, J.A.; Krishnan, R.; Schlegel, H.B.; Binkley, J.S. Derivative studies in hartree-fock and møller-pletset theories. *Int. J. Quantum Chem.* 1979, *16*, 225–241.
86. Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J.E.; Vargha, A. Combination of Theoretical ab Initio and Experimental Information to Obtain Reliable Harmonic Force Constants. Scaled Quantum Mechanical (SQM) Force Fields for Glyoxal, Acrolein, Butadiene, Formaldehyde, and Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, *105*, 7037–7047.
87. Rauhut, G.; Pulay, P. Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields. *J. Phys. Chem.* 1995, *99*, 3093–3100.
88. Cioslowski, J. A new population analysis based on atomic polar tensors. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, *111*, 8333–8336.
89. Mao, J.X. Atomic Charges in Molecules : A Classical Concept in Modern Computational Chemistry. 2014, *2*, 15–18.
90. Johnson, E.R. S. K., S.G. S. K., S.G. 2010, 6498–6506.
91. Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; 1990; ISBN 0198558651.

92. Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.* 1998, 285, 170–173.
93. Bader, R.W.F. A bond path: an universal indicator of bonded interactions. *J. Phys. Chem.* 1998, A 102, 7314–7323.
94. Cremer, D.; Kraka, E. Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? *Angew. Chemie Int. Ed. English* 1984, 23, 627–628.
95. Jenkins, S.; Morrison, I. The chemical character of the intermolecular bonds of seven phases of ice as revealed by ab initio calculation of electron densities. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 317, 97–102.
96. Hibbert, F.; Emsley, J. *Hydrogen bonding and chemical reactivity*; 1990; Vol. 26; ISBN 0120335263.
97. Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11154–11161.
98. Bondi, A. Van der waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 441–451.
99. Verma, P.L.; Rao, S.S.; Gejji, S.P. Probing molecular interactions underlying imidazolium and pyridinium based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 2015, 212, 885–899.
100. Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Mikami, M. Theoretical analysis of the hydrogen bond of imidazolium C2-H with anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 4780–4784.
101. Anthony G. Avent, P.A.C.; Martin P. Day, Kenneth R. Seddon, T.W. Evidence for Hydrogen Bonding in Solutions of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Halides, and its Implications for. 1994, 3405–3413.
102. Crowhurst, L.; Mawdsley, P.R.; Perez-Arlandis, J.M.; Salter, P.A.; Welton, T. Solvent-solute interactions in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 2790–2794.
103. Hunt, P.A.; Kirchner, B.; Welton, T. Characterising the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair. *Chem. - A Eur. J.* 2006, 12, 6762–6775.
104. Abdul-Sada, A.K.; Greenway, A.M.; Hitchcock, P.B.; Mohammed, T.J.; Seddon, K.R.; Zora, J.A. Upon the structure of room temperature halogenoaluminate ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1753–1754.
105. Kemper, V.; Kirchner, B. The role of hydrogen atoms in interactions involving imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Struct.* 2010, 972, 22–34.
106. Hardacre, C.; Holbrey, J.D.; McMath, S.E.J.; Bowron, D.T.; Soper, A.K. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 273–278.
107. *The Penguin Dictionary of Science*; Penguin: London, 1971;

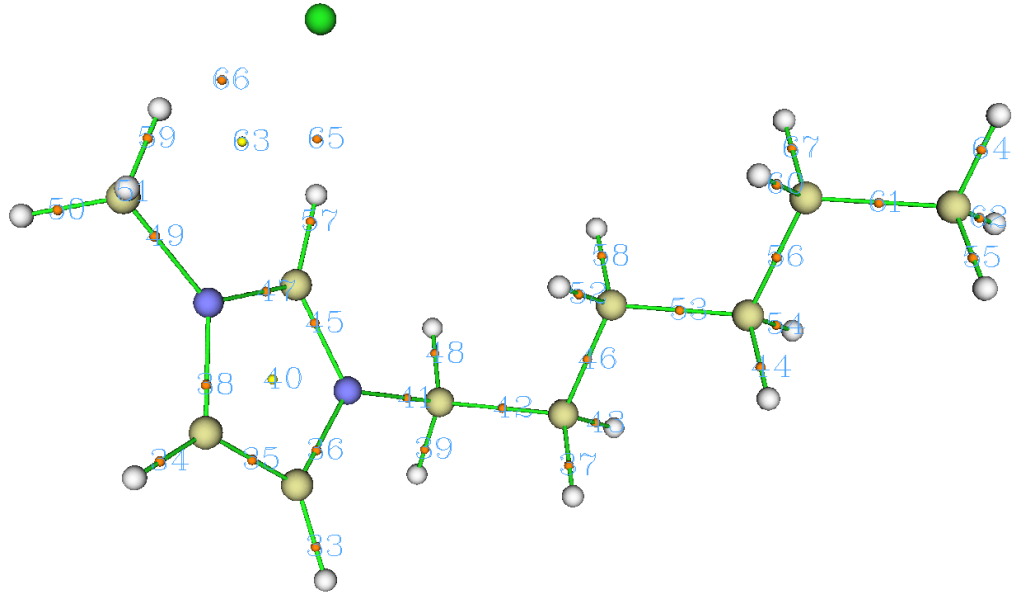
108. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; The first.; Cornell University Press, 1939;
109. Steiner, T.; Saenger, W. Role of C-H \cdots O Hydrogen Bonds in the Coordination of Water Molecules. Analysis of Neutron Diffraction Data. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, *115*, 4540–4547.
110. Arunan, E.; Desiraju, G.R.; Klein, R.A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D.C.; Crabtree, R.H.; Dannenber, J.J.; Hobza, P.; et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* 2011, *83*, 1637–1641.
111. Kollman, P.A.; Allen, L.C. The theory of the hydrogen bond. *Chem. Rev.* 1972, *72*, 283–303.
112. Kryachko, E.S.; Karpfen, A.; Remacle, F. Nonconventional hydrogen bonding between clusters of gold and hydrogen fluoride. *J. Phys. Chem. A* 2005, *109*, 7309–7318.
113. Fumino, K.; Wittler, K.; Ludwig, R. The anion dependence of the interaction strength between ions in imidazolium-based ionic liquids probed by far-infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2012, *116*, 9507–9511.
114. Pimentel, George C ; McClellan, A.L. *The hydrogen bond*; San Francisco: W. H. Freeman, 1960;
115. Wulf, A.; Fumino, K.; Michalik, D.; Ludwig, R. IR and NMR properties of ionic liquids: Do they tell us the same thing? *ChemPhysChem* 2007, *8*, 2265–2269.
116. Burrell, A.K.; Del Sesto, R.E.; Baker, S.N.; McCleskey, T.M.; Baker, G.A. The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. *Green Chem.* 2007, *9*, 449–45.
117. P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. de S. and J.D. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1 -n-butyl-3-methylimidazolium cation. 1998, *95*, 1626–1639.
118. Holbrey, J.D.; Reichert, W.M.; Nieuwenhuyzen, M.; Johnston, S.; Seddon, K.R.; Rogers, R.D. Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: Supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization. *Chem. Commun.* 2003, *9*, 1636–1637.
119. Dominguez-Vidal, A.; Kaun, N.; Ayora-Cañada, M.J.; Lendl, B. Probing intermolecular interactions in water/ionic liquid mixtures by far-infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111*, 4446–4452.
120. Köddermann, T.; Wertz, C.; Heintz, A.; Ludwig, R. Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration. *ChemPhysChem* 2006, *7*, 1944–1949.
121. Katsyuba, S. a; Zvereva, E.E.; Vidis, A.; Dyson, P.J. Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids. *J. Phys. Chem. A* 2007, *111*, 352–370.
122. Yokozeki, A.; Kasprzak, D.J.; Shiflett, M.B. Thermal effect on C-H stretching vibrations of the imidazolium ring in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*

2007, 9, 5018–5026.

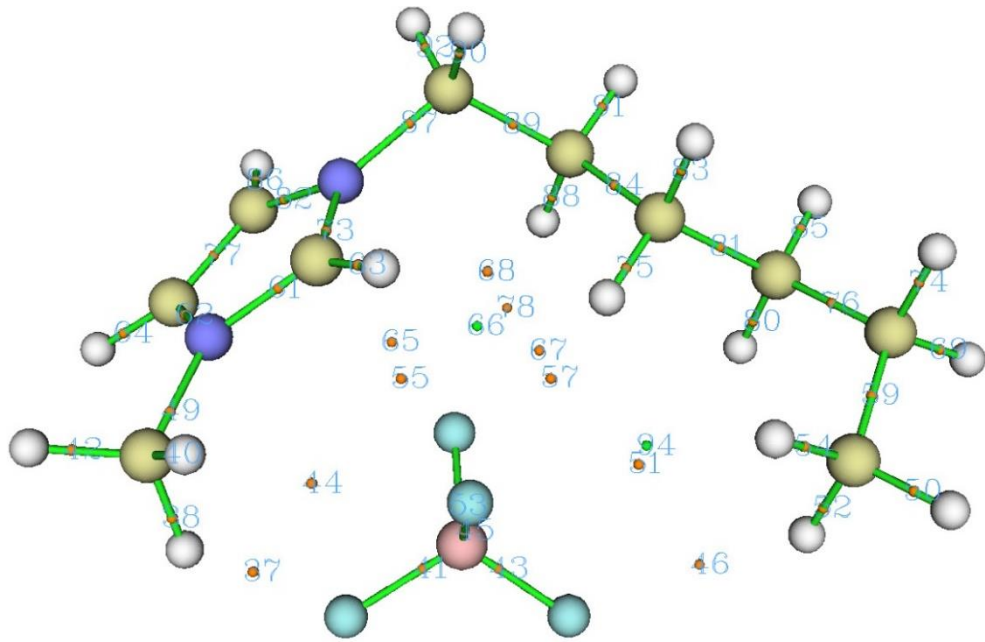
123. Berg, R.W.; Deetlefs, M.; Seddon, K.R.; Shim, I.; Thompson, J.M. Raman and ab initio studies of simple and binary 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 19018–19025.
124. Prakash L. Verma, S.S. Probing molecular interactions underlying imidazolium and pyridinium. *J. Mol. Liq.* 2015, 885–899.
125. J.W. Akitt *NMR and Chemistry: an introduction to the Fourier Transform-Multinuclear Era*; 2nd ed.; London, 1983;
126. Manfred Hesse, Herbert Meier, B.Z. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 2nd ed.; Stuttgart, Germany, 1984;
127. Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168–1178.
128. Hunt, P.A. Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 4844–4853.
129. Izgorodina, E.I.; Maganti, R.; Armel, V.; Dean, P.M.; Pringle, J.M.; Seddon, K.R.; MacFarlane, D.R. Understanding the effect of the C2 proton in promoting low viscosities and high conductivities in imidazolium-based ionic liquids: Part I. Weakly coordinating anions. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 14688–14697.
130. Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R. Strong, localized, and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008, 47, 8731–8734.
131. Fumino, K.; Peppel, T.; Geppert-Rybczyńska, M.; Zaitsau, D.H.; Lehmann, J.K.; Verevkin, S.P.; Köckerling, M.; Ludwig, R. The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 14064–14075.

EKLER

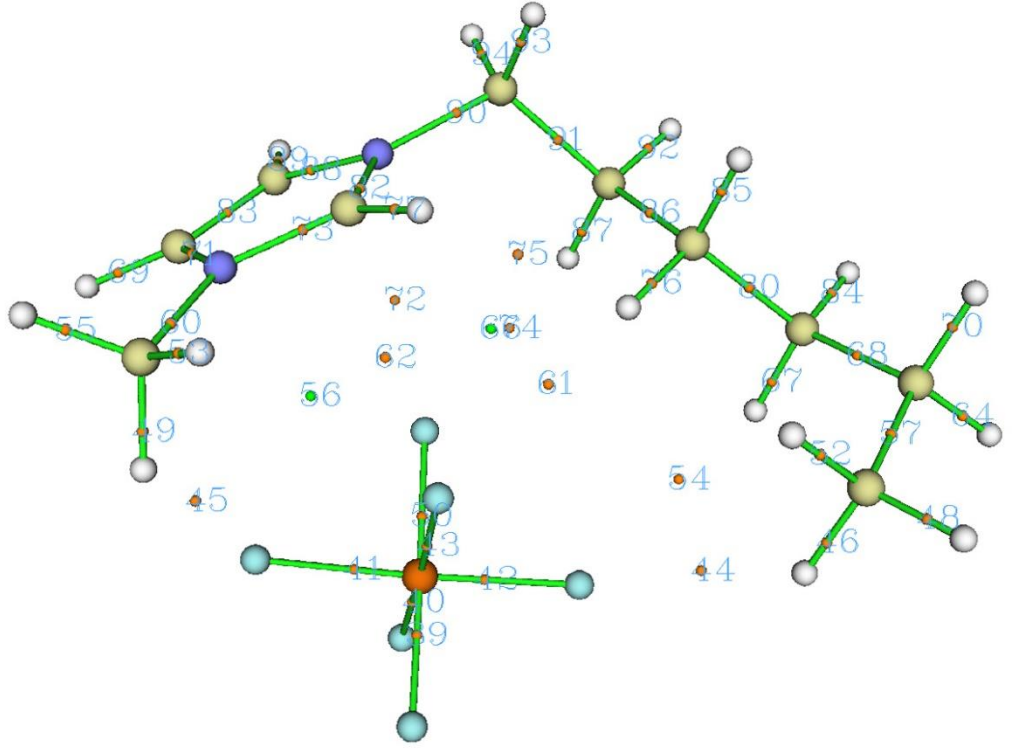
EK A. (Grup I iyonik sıvılar)



Şekil EK A.1. [Hmim][Cl]'ün kritik noktaları



Şekil EK A.2. [Hmim][BF₄]'ün kritik noktaları



Şekil EK A.3. [Hmim][PF₆]'in kritik noktaları

Tablo EK A.1. Grup I IL'lerin topoloji parametreleri

ILs	CPs	indeks	V(r)	G(r)	E _{HB} (kJ/mol)	E _{HB} (kcal/mol)	∇ ² ρ(r)	V(r) /G(r)	H _B CP
[Hmim][Cl]									
	(3,-1)								
		65	-0,032	0,026	-42,206	-10,088	0,079	1,239	-0,006
		66	-0,005	0,007	-6,749	-1,613	0,033	0,774	0,002
[Hmim][BF ₄]									
	(3,-1)								
		37	-0,012	0,013	-15,199	-3,633	0,059	0,881	0,002
		44	-0,005	0,006	-6,226	-1,488	0,030	0,772	0,001
		46	-0,003	0,004	-3,935	-0,940	0,018	0,803	0,001
		51	-0,002	0,002	-2,253	-0,538	0,013	0,703	0,001
		55	-0,009	0,011	-12,433	-2,972	0,050	0,861	0,002
		57	-0,005	0,006	-7,086	-1,694	0,029	0,862	0,001
		65	-0,006	0,007	-8,211	-1,963	0,035	0,840	0,001
		67	-0,004	0,005	-5,438	-1,300	0,025	0,804	0,001
		68	-0,003	0,004	-3,781	-0,904	0,020	0,731	0,001
		78	-0,005	0,006	-6,408	-1,532	0,028	0,822	0,001
	(3,+3)								
		66	-0,002	0,003	-2,768	-0,662	0,016	0,684	0,001
		94	0,000	0,001	-0,629	-0,150	0,006	0,515	0,000
[Hmim][PF ₆]									
	(3,-1)								
		44	-0,003	0,004	-4,526	-1,082	0,020	0,808	0,001
		45	-0,010	0,012	-13,337	-3,188	0,053	0,871	0,001
		54	-0,004	0,005	-5,244	-1,253	0,023	0,823	0,001
		61	-0,004	0,005	-5,302	-1,267	0,022	0,838	0,001
		62	-0,008	0,009	-9,868	-2,358	0,040	0,857	0,001
		72	-0,006	0,007	-7,356	-1,758	0,032	0,827	0,001
		74	-0,006	0,007	-7,731	-1,848	0,032	0,843	0,001
		75	-0,003	0,004	-4,226	-1,010	0,022	0,739	0,001
	(3,+3)	56	-0,003	0,004	-4,042	-0,966	0,021	0,733	0,001
		66	-0,002	0,002	-2,102	-0,502	0,013	0,653	0,001

Tablo EK A.2. [Hmim][Cl]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

No.	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
1	48401,67	6,00	207	0,1	HOMO->L+1 (62%), HOMO->L+2 (18%)
2	48840,43	6,06	205	0,1	H-1->L+1 (29%), H-1->L+2 (36%)
3	48970,29	6,07	204	0,1	H-2->L+1 (33%), H-2->L+2 (37%)
4	50171,26	6,22	199	0,1	H-3->LUMO (84%)
5	58072,32	7,20	172	0,2	H-4->LUMO (38%), H-3->L+1 (14%), H-3->L+2 (10%), H-3->L+3 (14%)
Gaz					
1	27433,53	3,40	365	0,02	H-2->LUMO (36%), HOMO->LUMO (60%)
2	35512,03	4,40	282	0,01	H-1->L+3 (97%)
3	37140,47	4,60	269	0,01	HOMO->L+4 (81%), HOMO->L+5 (13%)
4	37689,74	4,67	265	0,01	H-1->L+4 (79%), H-1->L+5 (15%)
5	38439,84	4,77	260	0,01	H-1->L+4 (16%), H-1->L+5 (80%)
6	41585,43	5,16	240	0,01	H-2->L+7 (64%), H-2->L+8 (26%)
7	43717,97	5,42	229	0,01	H-1->L+9 (89%)
8	43763,95	5,43	228	0,01	HOMO->L+10 (94%)
9	44405,16	5,51	225	0,01	H-2->L+9 (91%)
10	46915,98	5,82	213	0,01	HOMO->L+13 (53%), HOMO->L+14 (25%)

Tablo EK A.3. [Hmim][BF₄]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

No.	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
Etanol					
1	49322,76	6,12	203	0,1	HOMO->LUMO (94%)
2	56583,41	7,02	177	0,1	H-1->LUMO (21%), HOMO->L+1 (15%), HOMO->L+3 (13%), HOMO->L+4 (33%)
3	57003,63	7,07	175	0,1	H-1->LUMO (10%), HOMO->L+1 (13%), HOMO->L+4 (50%)
4	60341,17	7,48	166	0,1	H-4->LUMO (32%), H-1->L+1 (27%), HOMO->L+7 (16%)
5	60833,98	7,54	164	0,1	HOMO->L+6 (18%), HOMO->L+7 (47%)
6	61163,86	7,58	163	0,1	H-4->LUMO (14%), H-1->L+1 (37%), HOMO->L+5 (14%)
Gaz					
1	48554,11	6,02	206	0,07	HOMO->LUMO (93%)
2	50778,60	6,30	197	0,02	H-2->LUMO (23%), H-1->LUMO (65%)
3	53878,21	6,68	186	0,02	HOMO->L+1 (50%), HOMO->L+2 (32%)
4	54647,67	6,78	183	0,02	H-7->LUMO (13%), HOMO->L+1 (20%), HOMO->L+2 (51%)
5	56606,80	7,02	177	0,02	H-7->LUMO (21%), H-1->L+1 (18%), HOMO->L+3 (38%)
6	56747,95	7,04	176	0,02	H-7->LUMO (13%), H-2->L+1 (20%), H-1->L+1 (29%), HOMO->L+3 (20%)
7	58470,76	7,25	171	0,02	H-10->LUMO (44%), H-7->LUMO (10%), H-4->L+1 (12%)
8	58679,66	7,28	170	0,02	H-1->L+2 (72%)
9	60134,69	7,46	166	0,07	HOMO->L+5 (13%), HOMO->L+6 (33%)
10	60386,34	7,49	166	0,02	H-5->L+2 (40%), HOMO->L+6 (22%)
11	60587,98	7,51	165	0,03	H-6->L+2 (35%), H-5->L+2 (16%)
12	60800,11	7,54	164	0,06	H-6->L+2 (25%), H-2->L+3 (10%), H-1->L+4 (11%)
13	61221,13	7,59	163	0,02	HOMO->L+5 (54%)
14	61250,17	7,59	163	0,03	H-12->LUMO (60%)
15	61834,12	7,67	162	0,02	H-2->L+4 (66%)

Tablo EK A.4. [Hmim][PF₆]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

No.	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
Etanol					
1	48963,84	6,07	204	0,1	HOMO->LUMO (94%)
2	56467,27	7,00	177	0,1	H-1->LUMO (20%), HOMO->L+2 (30%), HOMO->L+4 (34%)
3	56914,10	7,06	176	0,1	H-1->LUMO (10%), HOMO->L+3 (10%), HOMO->L+4 (48%)
4	60058,07	7,45	167	0,1	H-4->LUMO (16%), HOMO->L+3 (14%), HOMO->L+6 (49%)
5	60699,29	7,53	165	0,1	H-4->LUMO (14%), H-1->L+1 (36%), HOMO->L+6 (22%)
6	61082,40	7,57	164	0,1	H-4->LUMO (15%), H-1->L+1 (47%)
7	62925,39	7,80	159	0,1	H-5->LUMO (52%), H-1->L+3 (18%)
Gaz					
1	48375,05	6,00	207	0,08	HOMO->LUMO (93%)
2	50617,29	6,28	198	0,03	H-1->LUMO (94%)
3	56794,73	7,04	176	0,03	H-7->LUMO (43%), HOMO->L+3 (44%)
4	58048,12	7,20	172	0,05	H-8->LUMO (17%), HOMO->L+4 (60%)
5	59974,19	7,44	167	0,03	H-2->L+2 (56%)
6	60043,55	7,44	167	0,03	H-2->L+2 (16%), HOMO->L+5 (50%), HOMO->L+6 (12%)
7	60336,33	7,48	166	0,09	H-9->LUMO (27%), HOMO->L+4 (13%), HOMO->L+5 (14%)
8	61057,40	7,57	164	0,03	H-9->LUMO (33%), H-5->L+1 (12%), H-4->L+1 (13%), H-1->L+3 (12%)
9	61283,24	7,60	163	0,02	H-5->L+1 (65%)
10	61329,21	7,60	163	0,03	H-4->L+1 (56%)
11	61684,10	7,65	162	0,02	H-10->LUMO (19%), H-1->L+4 (24%), HOMO->L+6 (12%)
12	63548,86	7,88	157	0,03	H-7->L+1 (23%), H-4->L+2 (47%)

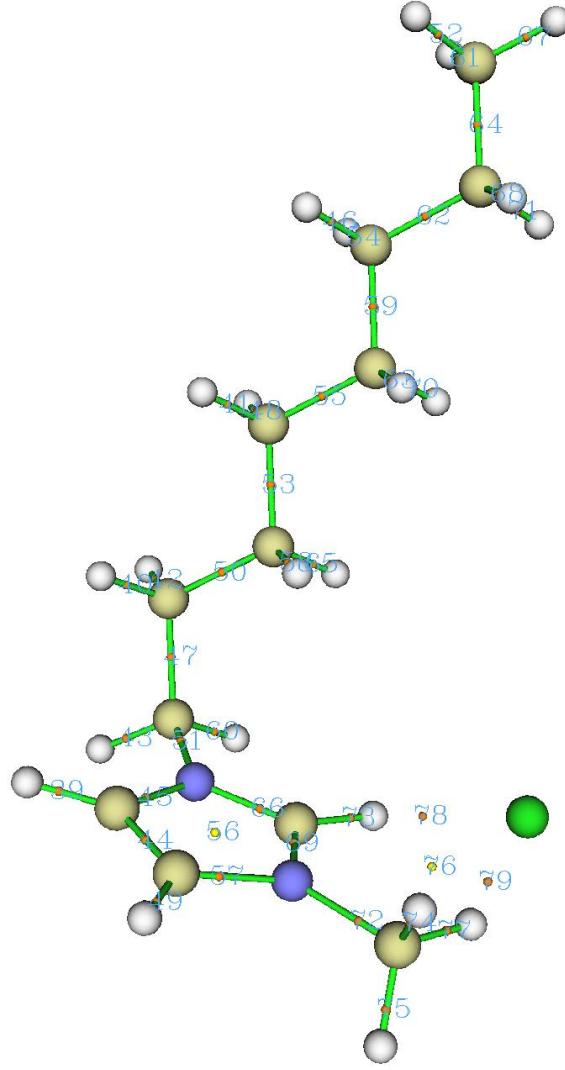
Tablo EK A.5. Grup I IL'lerin teorik ^1H kimyasal kayma değerleri

[Hmim][Cl]		[Hmim][BF ₄]		[Hmim][PF ₆]	
8-H	15,59	8-H	8,16	8-H	7,90
7-H	7,05	7-H	7,08	7-H	7,13
6-H	7,02	6-H	7,02	6-H	7,07
11-H	5,89	11-H	5,04	11-H	4,73
15-H	4,07	15-H	4,10	15-H	4,15
14-H	4,06	14-H	3,87	14-H	3,91
10-H	3,42	12-H	3,63	12-H	3,61
12-H	3,42	10-H	3,48	10-H	3,60
18-H	1,67	20-H	2,48	20-H	2,26
17-H	1,61	18-H	1,85	18-H	2,04
27-H	1,36	27-H	1,56	27-H	1,58
21-H	1,36	17-H	1,52	23-H	1,57
24-H	1,21	24-H	1,28	17-H	1,49
26-H	1,18	23-H	1,28	26-H	1,27
30-H	1,09	26-H	1,25	24-H	1,22
23-H	1,01	31-H	1,07	29-H	0,98
20-H	0,84	29-H	0,98	31-H	0,93
29-H	0,79	30-H	0,86	30-H	0,87
31-H	0,73	21-H	0,79	21-H	0,84

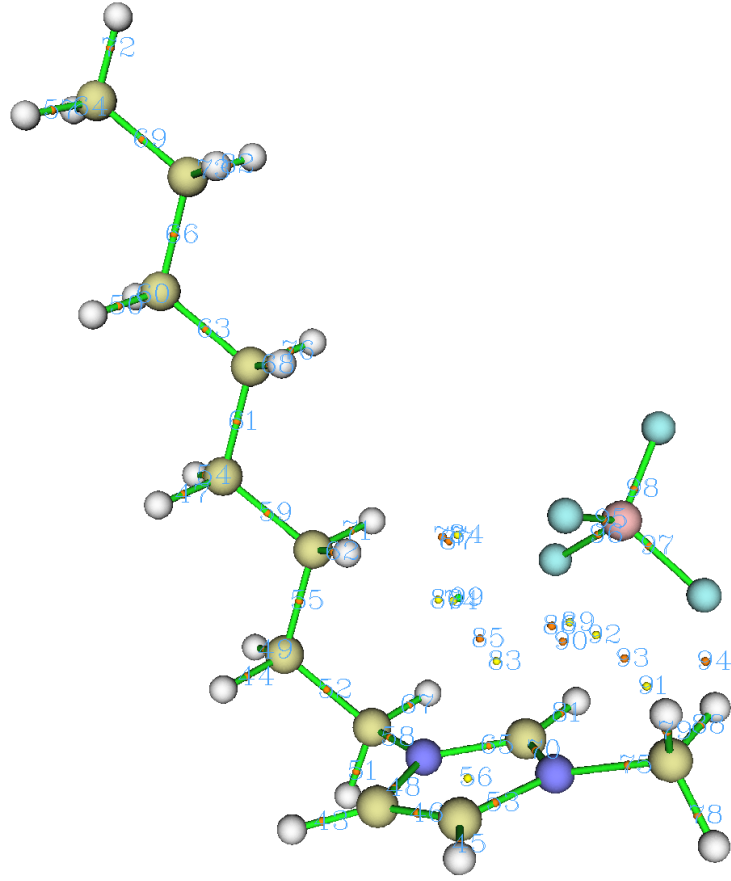
Tablo EK.A.6. Grup I IL'lerin teorik ^{13}C kimyasal kayma değerleri

[Hmim][Cl]		[Hmim][BF ₄]		[Hmim][PF ₆]	
2-C	151,13	2-C	144,13	2-C	142,35
4-C	127,65	5-C	128,13	5-C	129,23
5-C	124,98	4-C	128,08	4-C	128,85
13-C	53,77	13-C	55,83	13-C	56,11
22-C	36,51	9-C	38,64	9-C	38,35
9-C	35,88	16-C	34,77	16-C	34,33
16-C	34,84	22-C	34,13	22-C	33,24
19-C	30,34	19-C	30,29	19-C	30,55
25-C	27,35	25-C	27,22	25-C	27,16
28-C	15,05	28-C	13,08	28-C	12,31

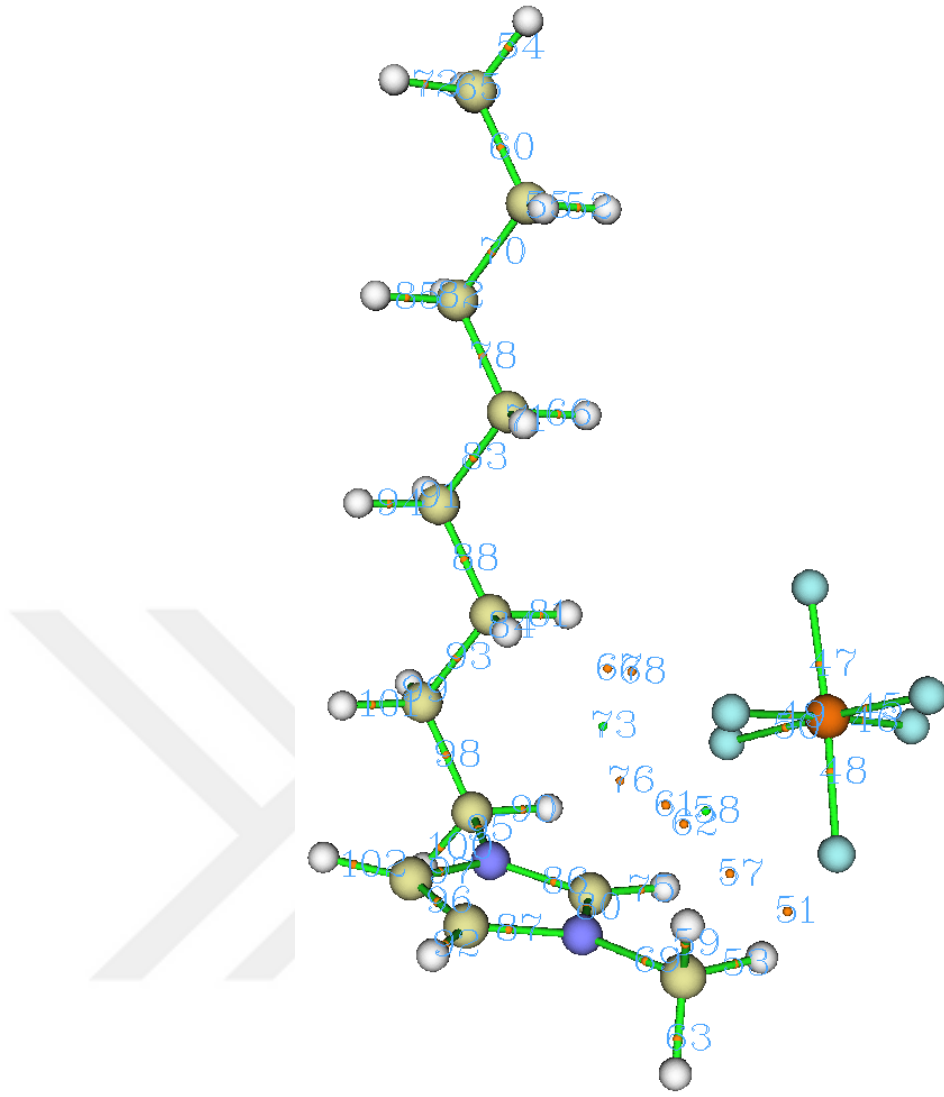
EK B. (Grup II iyonik sıvılar)



Şekil EK B. 1. [Omim][Cl]'ün kritik noktaları



Şekil EK B. 2. [Omim][BF₄]'ün kritik noktaları



Şekil EK B. 3. [Oxim][PF₆]'in kritik noktaları

Tablo EK B.1. Grup II IL'lerin topoloji parametreleri

ILs	CPs	indeks	V(r)	G(r)	E _{HВ} (kJ/mol)	E _{HВ} (kcal/mol)	∇ ² ρ(r)	V(r) /G(r)	H _{BCP}
[Omim][Cl]									
	(3,-1)	78	-0,033	0,026	-42,947	-10,265	0,079	1,248	-0,006
		79	-0,005	0,006	-6,469	-1,546	0,031	0,773	0,001
	(3,+1)	56	-0,086	0,093	-112,923	-26,989	0,401	0,923	0,007
		76	-0,005	0,006	-6,493	-1,552	0,032	0,763	0,002
[Omim][BF₄]									
	(3,-1)	77	-0,003	0,004	-3,755	-0,898	0,018	0,776	0,001
		85	-0,005	0,006	-6,143	-1,468	0,026	0,829	0,001
		86	-0,007	0,009	-9,661	-2,309	0,042	0,824	0,002
		87	-0,005	0,006	-6,193	-1,480	0,026	0,847	0,001
		90	-0,012	0,013	-15,098	-3,609	0,062	0,854	0,002
		93	-0,012	0,014	-15,632	-3,736	0,063	0,858	0,002
		94	-0,010	0,011	-12,580	-3,007	0,050	0,872	0,001
	(3,+3)	99	-0,001	0,002	-1,474	-0,352	0,010	0,613	0,001
[Omim][PF₆]									
	(3,-1)	51	-0,008	0,009	-10,575	-2,527	0,043	0,861	0,001
		57	-0,012	0,014	-15,673	-3,746	0,062	0,871	0,002
		61	-0,009	0,010	-11,266	-2,693	0,046	0,857	0,001
		62	-0,011	0,013	-14,658	-3,503	0,058	0,867	0,002
		67	-0,002	0,003	-2,682	-0,641	0,014	0,724	0,001
		68	-0,005	0,005	-5,987	-1,431	0,025	0,838	0,001
		76	-0,005	0,006	-6,517	-1,558	0,028	0,828	0,001
	(3,+3)	58	-0,008	0,010	-9,970	-2,383	0,047	0,789	0,002
		73	-0,001	0,002	-1,338	-0,320	0,010	0,592	0,001

Tablo EK B.2. [Omim][Cl]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

	No.	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
[Omim][Cl]	Etanol					
	1	48419,41	6,00	207	0,1	HOMO->L+1 (63%), HOMO->L+2 (16%)
	2	48865,44	6,06	205	0,1	H-1->L+1 (31%), H-1->L+2 (35%)
	3	48993,68	6,07	204	0,1	H-2->L+1 (34%), H-2->L+2 (35%)
	4	50189,00	6,22	199	0,1	H-3->LUMO (84%)
	5	56923,78	7,06	176	0,1	H-4->LUMO (23%), H-3->L+1 (10%), HOMO->L+10 (30%)
	6	57058,47	7,07	175	0,1	H-4->LUMO (14%), H-1->L+10 (22%), HOMO->L+10 (19%)
	Gaz					
	1	27487,56	3,41	364	0,02	H-2->LUMO (36%), HOMO->LUMO (59%)
	2	33429,49	4,14	299	0,01	H-2->L+2 (96%)
	3	35511,22	4,40	282	0,01	H-1->L+3 (97%)
	4	37210,65	4,61	269	0,01	HOMO->L+4 (73%), HOMO->L+5 (21%)
	5	37759,11	4,68	265	0,01	H-1->L+4 (71%), H-1->L+5 (23%)
	6	41828,20	5,19	239	0,01	H-2->L+6 (11%), H-2->L+8 (79%)
	7	43153,38	5,35	232	0,01	HOMO->L+10 (92%)
8	44728,59	5,55	224	0,01	H-1->L+12 (82%)	
9	45435,94	5,63	220	0,01	H-2->L+12 (81%)	

Tablo EK B.3. [Omim][BF₄]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

	No.	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
[Omim][BF ₄]	Etanol					
	1	50278,53	6,23	199	0,1	HOMO->LUMO (93%)
	2	56636,64	7,02	177	0,1	H-1->LUMO (52%), HOMO->L+1 (25%)
	3	61115,47	7,58	164	0,1	H-5->LUMO (17%), HOMO->L+7 (39%)
	4	61951,07	7,68	161	0,1	H-5->LUMO (11%), H-1->L+1 (10%), H-1->L+3 (20%), HOMO->L+7 (14%)
	5	62176,90	7,71	161	0,1	H-1->L+3 (43%)
	6	65873,37	8,17	152	0,1	H-2->L+3 (28%), H-2->L+4 (14%), H-2->L+6 (14%)
	Gaz					
	1	50761,66	6,29	197	0,1	HOMO->LUMO (85%)
	2	61026,75	7,57	164	0,1	H-8->L+1 (15%), H-6->L+2 (35%)
	3	61088,05	7,57	164	0,1	H-10->LUMO (10%), H-9->LUMO (13%), H-6->L+2 (21%)
	4	61348,57	7,61	163	0,1	H-7->L+2 (46%)
	5	61809,92	7,66	162	0,1	H-9->L+1 (17%), H-1->L+5 (22%)

Tablo EK B.4. [Omim][PF₆]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

	No.	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
[Omim][PF ₆]	Etanol					
	1	50333,38	6,24	199	0,1	HOMO->LUMO (93%)
	2	56609,22	7,02	177	0,1	H-1->LUMO (46%), HOMO->L+1 (12%), HOMO->L+2 (19%)
	3	61220,32	7,59	163	0,1	H-5->LUMO (14%), HOMO->L+7 (35%)
	4	62047,05	7,69	161	0,2	H-5->LUMO (18%), H-3->LUMO (13%), H-1->L+1 (11%), HOMO->L+7 (12%)
	Gaz					
	1	50981,85	6,32	196	0,1	H-1->LUMO (20%), HOMO->LUMO (72%)
	2	61115,47	7,58	164	0,1	H-10->LUMO (10%), H-8->L+1 (58%)
	3	61236,45	7,59	163	0,1	H-10->LUMO (20%), H-10->L+1 (10%), H-8->L+1 (27%)
	4	62005,91	7,69	161	0,1	H-9->L+1 (23%), H-2->L+3 (14%)

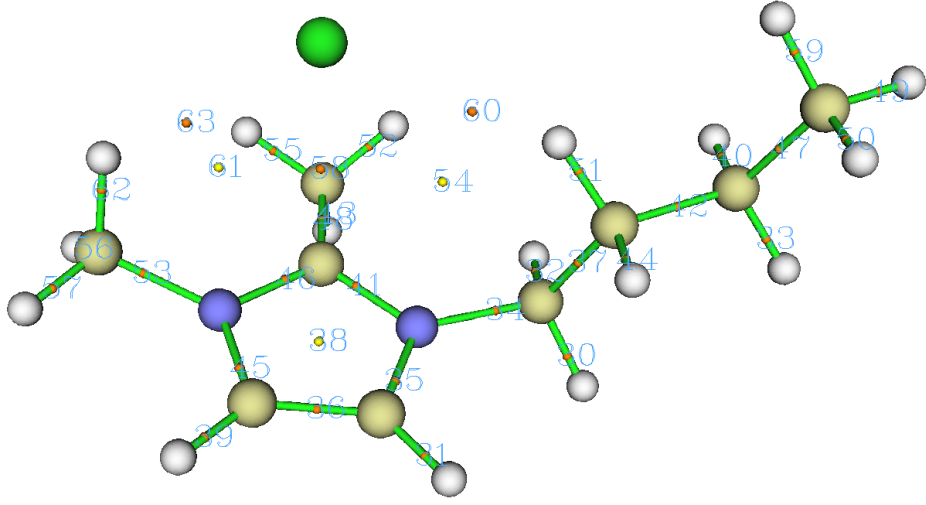
Tablo EK B.5. Grup II IL'lerin teorik ¹H kimyasal kayma değerleri

[Omim][Cl]		[Omim][BF ₄]		[Omim][PF ₆]	
8-H	15.80	8-H	9.60	8-H	9.27
7-H	6.95	7-H	7.13	7-H	7.14
6-H	6.92	6-H	7.07	6-H	7.09
10-H	5.48	10-H	4.84	10-H	4.55
14-H	4.01	15-H	4.39	14-H	4.20
15-H	3.62	14-H	3.80	15-H	3.83
12-H	3.46	11-H	3.56	12-H	3.59
11-H	3.45	12-H	3.54	11-H	3.59
17-H	2.55	18-H	2.34	17-H	2.18
18-H	1.58	17-H	1.56	18-H	1.62
24-H	1.44	21-H	1.32	24-H	1.37
20-H	1.36	23-H	1.31	20-H	1.33
32-H	1.29	33-H	1.29	32-H	1.29
26-H	1.27	27-H	1.26	26-H	1.28
33-H	1.26	32-H	1.26	33-H	1.25
30-H	1.25	20-H	1.20	30-H	1.22
23-H	1.23	29-H	1.20	21-H	1.21
27-H	1.20	26-H	1.20	23-H	1.19
21-H	1.17	24-H	1.19	27-H	1.19
29-H	1.16	30-H	1.16	29-H	1.15
35-H	1.10	35-H	1.09	35-H	1.09
37-H	0.84	36-H	0.83	37-H	0.83
36-H	0.81	37-H	0.80	36-H	0.80

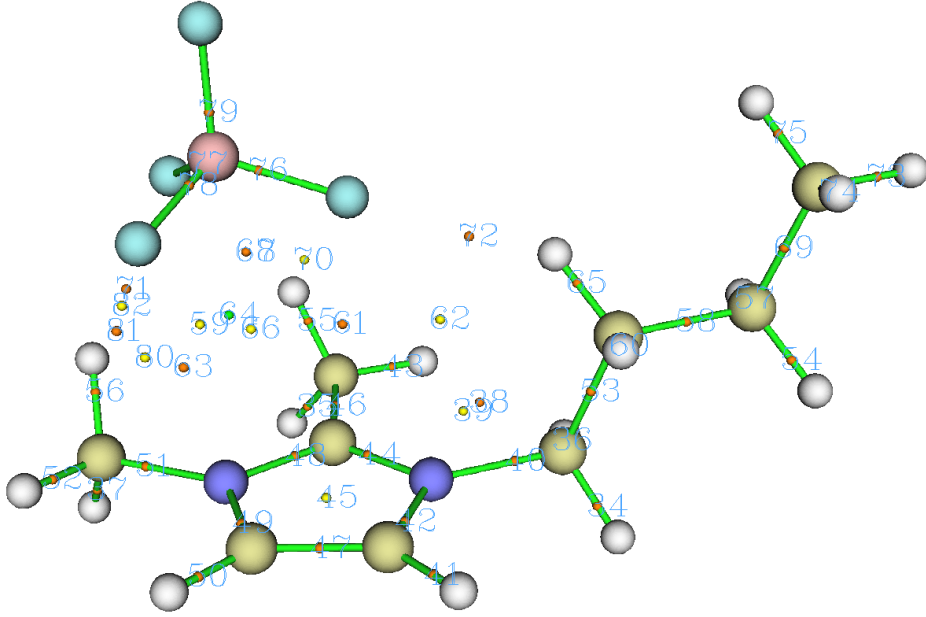
Tablo EK B.6. Grup II IL'lerin teorik ¹³C kimyasal kayma değerleri

[Omim][Cl]		[Omim][BF ₄]		[Omim][PF ₆]	
2-C	151.40	2-C	146.72	2-C	146.67
4-C	126.22	5-C	127.85	5-C	127.92
5-C	125.24	4-C	126.12	4-C	126.32
13-C	54.75	13-C	54.52	13-C	54.69
28-C	37.29	28-C	37.37	28-C	37.36
16-C	35.91	9-C	36.26	9-C	36.33
9-C	35.88	25-C	35.77	25-C	35.75
25-C	35.82	16-C	35.21	16-C	35.37
22-C	34.82	22-C	35.09	22-C	35.02
19-C	31.71	19-C	31.48	19-C	31.53
31-C	28.10	31-C	28.03	31-C	28.03
34-C	15.12	34-C	15.14	34-C	15.14

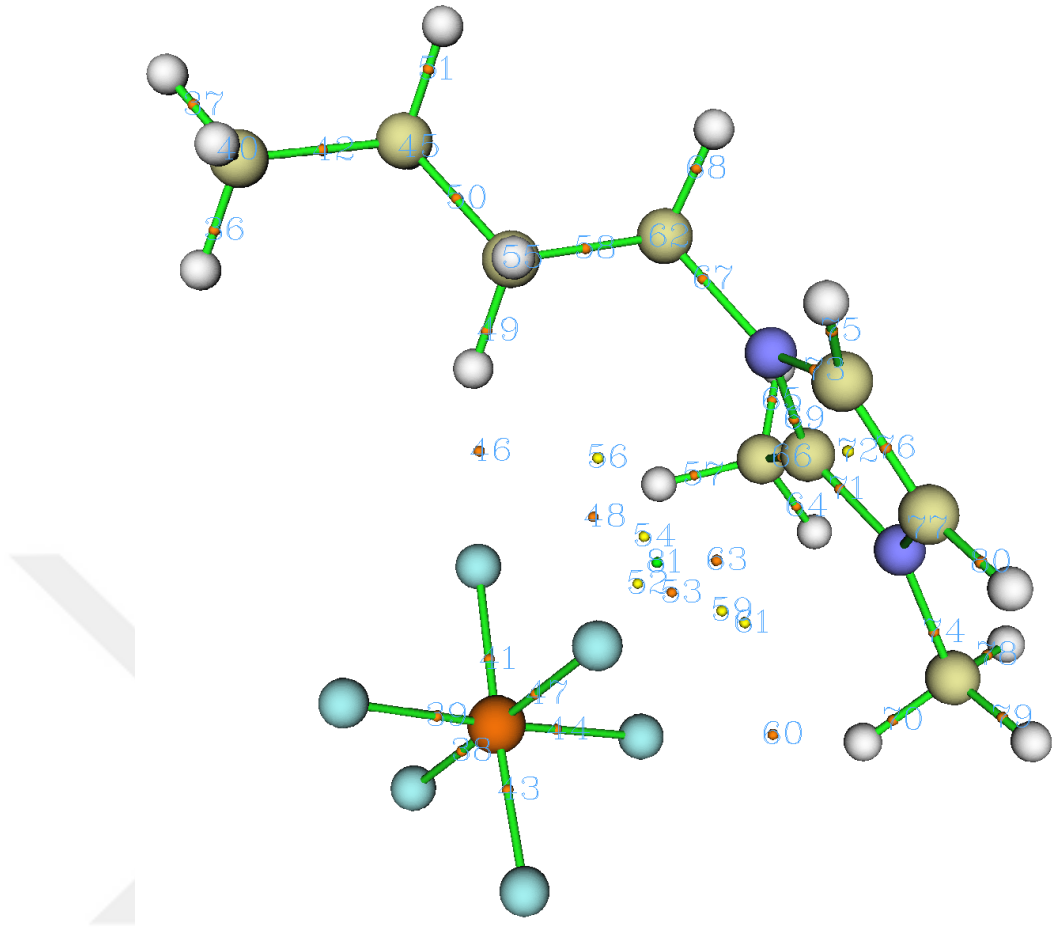
EK C. (Grup III iyonik sıvılar)



Şekil EK C.1. [Bdmim][Cl]'ün kritik noktaları



Şekil EK C.2. [Bdmim][BF₄]'ün kritik noktaları



Şekil EK C.3. [Bdmim][PF₆]'in kritik noktaları

Tablo EK C.1. Grup III IL'lerin topoloji parametreleri

ILs	CPs	indeks	V(r)	G(r)	E _{HB} (kJ/mol)	E _{HB} (kcal/mol)	∇ ² ρ(r)	V(r) /G(r)	H _{BCP}
[Bdmim][Cl]									
	(3,-1)								
		60	-0,005	0,006	-5,930	-1,417	0,028	0,788	0,001
		63	-0,005	0,007	-7,030	-1,680	0,033	0,793	0,001
	(3,+1)								
		38	0,084	0,091	109,998	26,290	1,067	-0,916	0,175
		54	-0,003	0,004	-4,452	-1,064	0,019	0,831	0,001
		61	-0,006	0,008	-7,869	-1,881	0,036	0,793	0,002
[Bdmim][BF ₄]									
	(3,-1)								
		38	-0,006	0,008	-7,991	-1,910	0,039	0,768	0,002
		63	-0,006	0,007	-7,654	-1,829	0,032	0,846	0,001
		67	-0,010	0,012	-13,630	-3,258	0,052	0,884	0,001
		68	-0,010	0,012	-13,630	-3,258	0,052	0,884	0,001
		71	-0,001	0,012	-1,440	-0,344	0,095	0,089	0,011
		72	-0,008	0,010	-10,856	-2,595	0,045	0,845	0,002
		81	-0,006	0,007	-7,544	-1,803	0,034	0,804	0,001
	(3,+3)								
		64	-0,003	0,004	-3,540	-0,846	0,021	0,689	0,001
[Bdmim][PF ₆]									
	(3,-1)								
		46	-0,007	0,008	-9,138	-2,184	0,037	0,864	0,001
		48	-0,010	0,011	-13,098	-3,130	0,051	0,878	0,001
		53	-0,005	0,007	-6,888	-1,646	0,031	0,802	0,001
		60	-0,010	0,012	-13,649	-3,262	0,054	0,868	0,002
		63	-0,007	0,009	-9,400	-2,247	0,040	0,839	0,001
	(3,+1)								
		52	-0,005	0,007	-6,966	-1,665	0,032	0,799	0,001
		54	-0,003	0,004	-3,411	-0,815	0,020	0,681	0,001
		56	-0,002	0,003	-3,137	-0,750	0,017	0,723	0,001
		59	-0,003	0,004	-4,213	-1,007	0,022	0,732	0,001
		61	-0,003	0,004	-4,351	-1,040	0,022	0,743	0,001
		72	-0,085	0,092	-111,274	-26,595	0,399	0,919	0,007
	(3,+3)								
		81	-0,003	0,004	-3,383	-0,809	0,021	0,665	0,001

Tablo EK C.2. [Bdmim][Cl]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

No.	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
Etanol					
1	50103.51	6.21	200	0.1	H-3->LUMO (88%)
2	40219.92	4.99	249	0.1	H-1->LUMO (10%), HOMO->LUMO (86%)
Gaz					
1	47808.84	5.93	209	0.03	HOMO->L+13 (67%)
2	45872.29	5.69	218	0.01	H-2->L+10 (86%)
3	45489.18	5.64	220	0.01	HOMO->L+11 (80%)
4	45270.60	5.61	221	0.01	H-1->L+10 (88%)
5	45050.41	5.59	222	0.01	H-2->L+9 (92%)
6	44491.46	5.52	225	0.01	H-1->L+9 (89%)
7	40969.22	5.08	244	0.01	H-1->L+7 (91%)
8	40788.55	5.06	245	0.01	HOMO->L+7 (92%)
9	39125.42	4.85	256	0.01	H-2->L+5 (95%)
10	34399.78	4.27	291	0.01	H-2->L+2 (77%), H-2->L+4 (11%)
11	33258.50	4.12	301	0.02	H-2->L+1 (84%)
12	32605.99	4.04	307	0.01	H-1->L+1 (86%)
13	30517.81	3.78	328	0.07	H-2->LUMO (55%), H-1->LUMO (33%)
14	28742.57	3.56	348	0.01	H-2->LUMO (39%), H-1->LUMO (50%)

Tablo EK C.3. [Bdmim][BF₄]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

[Bdmim][BF ₄]	No	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
	Etanol					
	1	62024.46	7.69	161	0.1	H-1->L+2 (59%), HOMO->L+11 (24%)
	2	61485.68	7.62	163	0.1	H-1->L+1 (64%)
	3	60285.52	7.47	166	0.2	H-1->LUMO (19%), HOMO->L+8 (26%), HOMO->L+9 (28%)
	4	59245.06	7.35	169	0.2	H-1->LUMO (23%), HOMO->L+7 (12%), HOMO->L+8 (46%)
	5	58850.65	7.30	170	0.1	H-1->LUMO (12%), HOMO->L+7 (66%)
	6	49221.94	6.10	203	0.2	HOMO->LUMO (93%)
Gaz						
	1	61937.36	7.68	161	0.1	H-4->L+1 (12%), H-4->L+2 (42%)
	2	61618.76	7.64	162	0.1	H-4->L+1 (19%), H-4->L+2 (18%), HOMO->L+8 (12%)
	3	59684.63	7.40	168	0.1	H-4->LUMO (15%), H-4->L+1 (23%), H-2->L+2 (10%), HOMO->L+7 (24%)
	4	48621.05	6.03	206	0.1	HOMO->LUMO (87%)

Tablo EK C.4. [Bdmim][PF₆]'ün gaz ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgaboyu λ (nm), uyarılma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri (f)

[Bdmim][PF ₆]	No.	Enerji (cm ⁻¹)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör frekansı	Ana katkılar
	Etanol					
	1	62126.90	7.70	161	0.1	H-1->L+2 (57%), HOMO->L+10 (28%)
	2	61116.28	7.58	164	0.1	H-1->L+1 (54%), HOMO->L+8 (19%)
	3	60650.89	7.52	165	0.1	H-1->L+1 (35%), HOMO->L+8 (43%)
	4	59065.20	7.32	169	0.4	H-1->LUMO (44%), HOMO->L+2 (12%), HOMO->L+8 (17%)
	5	48975.94	6.07	204	0.2	HOMO->LUMO (94%)
Gaz						
	1	49050.95	6.08	204	0.1	HOMO->LUMO (89%)
	2	59450.73	7.37	168	0.1	H-5->LUMO (49%), H-1->L+1 (13%)
	3	58540.12	7.26	171	0.1	H-4->LUMO (11%), HOMO->L+5 (58%)
	4	60715.42	7.53	165	0.1	H-1->L+1 (27%), H-1->L+2 (31%), HOMO->L+7 (11%)
	5	58980.51	7.31	170	0.1	H-5->LUMO (39%), H-4->LUMO (11%), HOMO->L+5 (24%)

Tablo EK C.5. Grup III IL'lerin teorik ^1H kimyasal kayma değerleri

[Bdmim][Cl]		[Bdmim][BF ₄]		[Bdmim][PF ₆]	
5-H	6.75	5-H	7.04	5-H	6.92
6-H	6.71	6-H	6.96	6-H	6.92
14-H	4.16	19-H	4.74	9-H	4.27
9-H	4.16	9-H	3.91	14-H	4.20
10-H	3.49	10-H	3.73	10-H	3.65
12-H	3.45	33-H	3.53	12-H	3.50
13-H	3.29	13-H	3.42	13-H	3.47
28-H	2.83	12-H	3.39	35-H	3.26
26-H	2.67	21-H	2.72	33-H	2.47
27-H	1.92	32-H	2.57	34-H	2.11
16-H	1.69	31-H	1.95	16-H	1.63
17-H	1.58	22-H	1.54	17-H	1.62
19-H	1.43	24-H	1.34	19-H	1.43
20-H	1.33	25-H	1.32	20-H	1.35
23-H	1.22	28-H	1.13	23-H	1.23
22-H	0.89	27-H	0.97	22-H	0.88
24-H	0.88	29-H	0.84	24-H	0.87

Tablo EK C.6. Grup III IL'lerin teorik ^{13}C kimyasal kayma değerleri

[Bdmim][Cl]		[Bdmim][BF ₄]		[Bdmim][PF ₆]	
3-C	158.26	3-C	153.71	3-C	154.02
2-C	125.51	2-C	128.36	2-C	127.40
1-C	125.27	1-C	124.66	1-C	126.55
8-C	53.90	8-C	52.29	8-C	53.11
11-C	37.02	11-C	36.57	15-C	37.05
15-C	35.58	20-C	35.41	11-C	36.23
18-C	23.76	23-C	24.25	18-C	23.78
25-C	16.18	26-C	14.38	21-C	14.46
21-C	14.54	30-C	11.16	32-C	11.49

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Sibel YILDIRIM

Doğum Yeri ve Yılı: Oltu, 1984

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta: sibel.bilgili@cbu.edu.tr

Eğitim Durumu

Lise: Açıköğretim Lisesi, 2005

Lisans: Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2010

Yüksek Lisans: Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2012

Mesleki Deneyim

Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü, Araştırma Görevlisi (2011-)

Yayımları

Bilgili, S., Ataç, A., Bardak, F., Theoretical and experimental investigation of the spectroscopic features of and interionic interactions in 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. Journal of Molecular Liquids. 2020, 301,112468.

Bardak, F., Karaca, Ç., Bilgili, S., Ataç, A., Maviş, T., Asırı, A.M., Karabacak, M., Köse, E., Conformational electronic and spectroscopic characterization of isophthalic acid monomer and dimer structures experimentally and by DFT. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016, 165, 33-46.

Karabacak, M., Bilgili, S., Ataç, A., Molecular structure spectroscopic characterization HOMO and LUMO analysis of 3,3-diaminobenzidine with DFT quantum chemical calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 150, 83-93.

Karabacak, M., Sinha, L., Prasad, O., Bilgili, S., Sachan, A. K., Asiri, A. M., Ataç, A., Spectral investigation and theoretical study of zwitterionic and neutral forms of quinolinic acid. *Journal of Molecular Structure*. 2015, 1095, 100-111.

Karabacak, M., Bilgili, S., Ataç, A., Molecular structure investigation of neutral dimer and anion forms of 3,4 pyridinedicarboxylic acid A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 135, 270-282.

Karabacak, M., Bilgili, S., Ataç, A., Theoretical study on molecular structure and vibrational analysis included FT-IR FT-Raman and UV techniques of 2-4-5 trimethylbenzoic acid monomer and dimer structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 134, 598-607.

Karabacak, M., Bilgili, S., MAVIŞ, T., ESKİCİ, M., ATAÇ, A., Molecular structure spectroscopic characterization (FT-IR FT-Raman UV and NMR), HOMO and LUMO analysis of 3-ethynylthiophene with DFT quantum chemical calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013, 115, 709-718.

Uluslararası Bildirileri

Ataç, A., Bilgili, S., Bardak, F., The investigation of the anion effect on the structure, spectroscopic and electronic features of some pyrrolidinium based ionic liquids. TFD 33-Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-10 Eylül, 2017, Bodrum, Türkiye.

Bardak, F., Bilgili, S., Ataç, A., Investigation of the interactions of Raloxifene with the estrogen receptor alpha ER(α) via quantum mechanics methods and molecular docking. TFD 33-Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-10 Eylül, 2017, Bodrum, Türkiye.

Bardak, F., Bilgili, S., Ataç, A., Investigation of the interactions of Tamoxifen with the estrogen receptor alpha via quantum mechanics methods and molecular docking. The 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, 26-29 Ağustos, 2017, Bodrum, Türkiye.

Ataç, A., Bilgili, S., Bardak, F., The exploring of the anion effect on the structure, spectroscopic and electronic features of some imidazolium based ionic liquids. The 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, 26-29 Ağustos, 2017, Bodrum, Türkiye.

Karabacak, M., Bilgili, S., Ataç, A., Spectral and Electronic Features of 2-Bromoethylbenzene. XIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, 9-13 Eylül, 2015, Wrocław, Polonya.

Çipiloğlu, M.A., Karabacak, Bilgili, S., Ataç, A., Spectroscopic and molecular structure investigation of neutral, dimer and anion forms of 3,4-pyridinedicarboxylic acid: A combined experimental (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV spectra) and theoretical study” Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry, 13-15 Kasım, Cluj-Napoca, Romanya.

Çipiloğlu, M.A., Köse, E., Bilgili, S., Karaca, Ç., Maviş, T., Ataç, A., Karabacak, M., Spectroscopic (FT-IR FT-RAMAN UV ^1H and ^{13}C NMR) structural electronic and thermodynamical properties of isophthalic acid by experimental and theoretical studies using DFT calculations. The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, 2-6 Eylül, 2014, Bologna, İtalya.

Karabacak, M., Bilgili, S., Ataç, A., Molecular structure spectroscopic characterization (FT IR FT Raman UV and NMR), HOMO and LUMO analysis of 3,3-Diaminobenzidene with DFT quantum chemical calculations. Turcmos 2013 international Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, 15-20 Eylül, 2013, İstanbul, Türkiye.

Karabacak, M., Bilgili, S., Ataç, A., Theoretical study on molecular structure and vibrational analysis included FT IR and FT RAMAN techniques of 2,4,5-trimethylbenzoic acid using density functional theory. XIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, 8-12 Eylül, 2013, Kraków-Białka Tatrzańska, Polonya.

Bilgili, S., Ataç, A., Karabacak, M., An investigation of structural spectroscopic by FT-IR, FT-RAMAN and NMR Techniques and thermodynamically features of 5-Chloro-2-Methoxyaniline by quantum chemical calculations. 30th international Physics Congress, 2-5 Eylül, 2013, İstanbul, Türkiye.

Bilgili, S., Ataç, A., Maviş, T., Karabacak, M., FT-IR, FT-Raman Spectral Investigation and Theoretical Study of 2,3-Pyridine dicarboxylic acid, 29th International Physics Congress, 5-8 Eylül, 2012, Bodrum, Türkiye.

Maviş, T., Ataç, A., Bilgili, S., Karabacak, M., Spectroscopic (FT-IR AND FT-Raman) Analysis and Theoretical Investigation of 2,4-pyridinedicarboxylic acid with Density Functional Theory, 29th International Physics Congress, 5-8 Eylül, 2012, Bodrum, Türkiye.

Bilgili, S., Ata, A., Maviş, T., Karabacak, M., Synthesis, Spectroscopic and Theoretical Study on Some Metal (II) Halide Complexes of 3,4-pyridinedicarboxylic acid, 28th international Physics Congress, 6-9 Eylül, 2011, Bodrum, Türkiye.

Maviş, T., Ata, A., Bilgili, S., Karabacak, M, Synthesis, Experimental And Theoretical FT-IR Spectroscopic Analysis of nicotinic acid N-oxide Metal (II) Halide Complexes, 28th international Physics Congress, 6-9 Eylül, 2011, Bodrum, Türkiye.

Ata, A., Bilgili, S, Kurt, M., Synthesis and Vibrational Spectroscopic Study on Metal (II) Halide Complexes of 3,4 Pyridinedicarboxylic acid” Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, 12-15 Mayıs, 2011, Antalya, Türkiye.

Ulusal Bildirileri

Bilgili, S., Ataç, Bardak, F., Oktil zincirine sahip imidazol içeren bazı iyonik sıvıların yapıları üzerinde anyon etkilerinin, spektroskopik ve elektronik özelliklerinin araştırılması”, “Adım Fizik Günleri VII”, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü 23–25 Mayıs, 2018, Aydın, Türkiye.

Bardak, F., Bilgili, S., Ataç, A., 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium katyonlu iyonik sıvılarda anyon etkileri spektroskopik ve elektronik özellikleri üzerine bir alışma”, “Adım Fizik Günleri VII”, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü 23–25 Mayıs, 2018, Aydın, Türkiye.

Bardak, F., Bilgili, S., Ataç, A., Karabacak, M., “İyonik Sıvılarda Zincir Uzunluğunun Moleküler Titreşimler ve Elektronik Yapı zerine Etkisinin Teorik İncelenmesi: 1-alkil-3- metilimidazolium triflorometansulfonatların durumu” “Adım Fizik Günleri III”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 17-18 Nisan, 2014, Isparta, Türkiye.

Bilgili, S., Ataç, A., Maviş, T., Eskici, M., Karabacak, M., Determination of structural and vibrational spectroscopic properties of 3-ethynylthiophene using FT-IR, FT-Raman, UV and NMR experimental techniques combined DFT quantum chemical calculations", 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, 25-29 Haziran, 2012, Ankara, Türkiye.

Maviş, T., Ata, A., Bilgili, S., Eskici, M., Karabacak, Spectroscopic (NMR, UV, FT-IR and FT-Raman) analysis and theoretical investigation of 2-ethynylpyridine with density functional theory ", "8th Nanoscience and Nanotechnology Congress", 25-29 Haziran,2012, Ankara, Türkiye.

Projeler

Östrojen Reseptör İnhibitörlerinin Elektronik Yapı ve Biyoaktif Doğasının Kuantum Mekanik Yöntemler ve Moleküler Kenetleme Kullanılarak İncelenmesi., CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ BAP KOMİSYONU Projesi, FEF 2017-139, Araştırmacı, 2019.

Bazı iyonik sıvıların, FT-IR, FT-Raman, NMR ve UV teknikleri kullanılarak spektroskopik ve elektronik özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi, CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ BAP KOMİSYONU Projesi, FEF 2015-147, Araştırmacı, 2018.

Bazı Moleküllerin Spektroskopik Özelliklerinin ve Moleküler Yapı Analizinin Deneysel ve Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) Yardımıyla Teorik Olarak İncelenmesi ve Komplekslerinin Deneysel Olarak Sentezlenmesi, CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ BAP KOMİSYONU Projesi, FEF 2011-070, Araştırmacı, 2014.